

# Cr<sup>3+</sup>:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的光谱特性\*

邱元武 章昌奕

(同济大学 Pohl 研究所, 上海 200092)

张梓华 汤永桂 刘琴 张飞华

(中国科学院安徽光机所激光光谱学实验室, 合肥 230031)

刘建成

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 分别用分光光度计和激光感生荧光技术测量了 Cr<sup>3+</sup>:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的吸收谱和荧光谱。测得晶体的晶场参数  $D_q/B=2.49$ ,  ${}^4T_2$  与  ${}^5E$  能级的能量差  $\Delta=114\text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^4T_2-{}^4A_2$  跃迁的发射截面  $\sigma_e=6.58\times 10^{-20}\text{ cm}^2$ , 荧光寿命  $\tau_f=2\mu\text{s}$ 。最后从理论上阐明了 Cr<sup>3+</sup> 在 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中的能级结构。

**关键词:** 过渡金属离子, 铬离子光谱

## Spectroscopic properties of Cr<sup>3+</sup>:LiNbO<sub>3</sub> crystals

*Qiu Yuanwu, Zhang Changyi*

(Pohl Institute, Tongji University, Shanghai)

*Zhang Zihua, Tang Yonggui, Liu Qin, Zhang Feihua*

(Laboratory of Laser Spectroscopy, AIOFM, Academia Sinica, Hefei)

*Liu Jiancheng*

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, Shanghai)

**Abstract:** The absorption and fluorescence spectra of the Cr<sup>3+</sup>:LiNbO<sub>3</sub> crystal was taken with a spectrophotometer and laser-induced fluorescence technique respectively. Following results were obtained: crystal field parameter  $D_q/B=2.49$ , energy difference of  ${}^4T_2$  and  ${}^5E$  states  $\Delta=114\text{ cm}^{-1}$ , emission cross-section of  ${}^4T_2-{}^4A_2$  transition  $\sigma_e=6.58\times 10^{-20}\text{ cm}^2$ , and fluorescence lifetime of  ${}^4T_2-{}^4A_2$  transition  $\tau_f=2\mu\text{s}$ . The energy level structure of Cr<sup>3+</sup> in LiNbO<sub>3</sub> crystals were also explained theoretically.

**Key words:** transition-metal ion, spectrum of chromium ion

### 一、引言

Nd:LiNbO<sub>3</sub> 固体激光器早在 60 年代就已经研制成功, 但是由于其光折变效应引起的光

损伤使它的实用性受到限制。近年来,发现将 MgO 掺入 LiNbO<sub>3</sub> 中可以很大地减小光折变效应<sup>[1]</sup>,从而提高了它的实用性。由于 Nd:LiNbO<sub>3</sub> 激光器具有自调 Q 和自倍频的特点,所以引起人们很大的关注。然而,对于掺过渡金属铈酸锂的研究还很少。我们测得了 Cr<sup>3+</sup>:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的吸收谱、荧光谱和荧光寿命,并分析和讨论了晶体的光谱特性。最后从理论上阐明了 Cr<sup>3+</sup> 在 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中的能级结构。

## 二、实 验

Cr<sup>3+</sup>:LiNbO<sub>3</sub> 单晶用熔体提拉法沿 *c* 轴生长,掺入 0.1 mole% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 样品垂直于 *c* 轴切成薄片,厚度  $t=1\text{ mm}$ 。

图 1 表示 Cr<sup>3+</sup>:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的吸收谱和荧光谱,荧光谱未对光电倍增管的光谱响应作修正。吸收谱是用分光光度计(Hitachi U-3410 型)测量的,仪器的光谱线宽  $\Delta\lambda=0.7\text{ nm}$ 。荧光谱是用如图 2 所示的实验装置测量的,晶体由倍频 YAG 激光器(波长  $\lambda=532\text{ nm}$ )激发,晶体吸收激光后产生的荧光由透镜聚焦在单色仪(GSD50-1.5 型)的狭缝处,狭缝前放置带通滤光片,以避免激发光的干扰。荧光经单色仪分光后由光电倍增管(EMI9684QB 型)探测,光电倍增管输出的光电信号由信号积分器(EG & G162, 165 型)处理。使单色仪扫描,则信号积分器的输出由 *x-y* 记录仪直接画出荧光谱。再使单色仪固定在荧光谱峰值波长(780 nm)处,并将光电信号直接输入示波器观察荧光衰减曲线,则可测得  ${}^4T_2-{}^4A_2$  跃迁的荧光寿命  $\tau_f=2\ \mu\text{s}$ 。

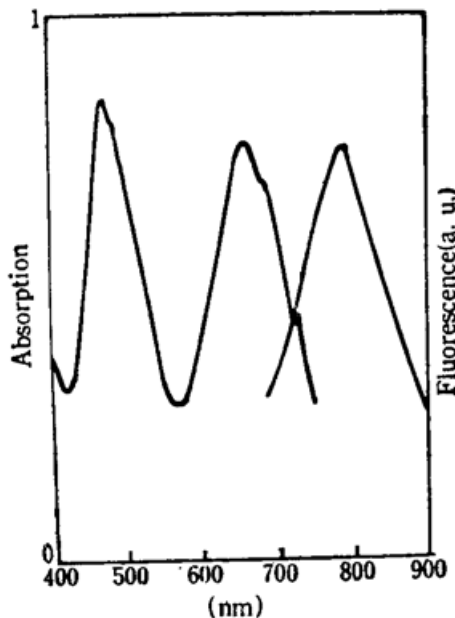


Fig. 1 Absorption and fluorescence spectra of Cr<sup>3+</sup>:LiNbO<sub>3</sub> crystal

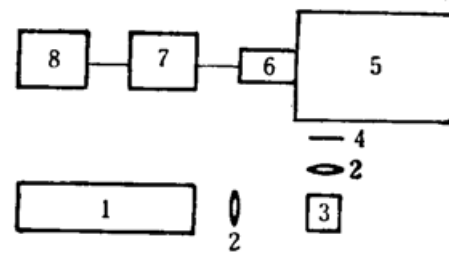


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental set-up

1—frequency doubled YAG laser; 2—focusing lens; 3—Cr<sup>3+</sup>:LiNbO<sub>3</sub> crystal; 4—optical filter; 5—monochromator; 6—photomultiplier; 7—Boxcar; 8—*x-y* recorder

## 三、分析和讨论

Cr<sup>3+</sup> 的电子组态为  $d^3$ , 在  $O_h$  晶格场中基态为  ${}^4A_2$ , 根据吸收谱可以确定其最低的 5 个激发态的能量。吸收截面计算公式为

$$\sigma(\nu) = 2.3 \log_{10} \frac{I_0}{I_\nu} / t \cdot N \quad (1)$$

式中  $I_0/I_\nu$  为入射光强与透射光强之比,  $t$  为晶体的吸收光程,  $N$  为晶体中的离子浓度。激发态的能量及其峰值吸收截面的计算结果列于表 1, 计算时已扣除晶体的基线吸收, 用光谱分析法测得晶体中  $\text{Cr}^{3+}$  的浓度  $N = 3.96 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 。

Table 1 Energies and absorption cross sections of the five lowest excited states

Energy level	${}^2E$	${}^2T_1$	${}^4T_2$	${}^2T_2$	${}^4T_1$
Wavelength (nm)	726	714	660	522	472
Energy ( $\text{cm}^{-1}$ )	13774	14005	11150	19157	21230
Absorption section ( $\text{cm}^2$ )	$2.12 \times 10^{-20}$	$2.76 \times 10^{-20}$	$6.68 \times 10^{-20}$	$2.94 \times 10^{-20}$	$8.06 \times 10^{-20}$

晶场参量  $D_q$  和 Racah 参量  $B$  可以根据下式计算<sup>[2]</sup>

$$10D_q = E_a({}^4T_2) \quad (2)$$

$$D_q/B = \frac{15(x-8)}{x^2-10x} \quad (3)$$

其中

$$D_q \cdot x = E_a({}^4T_1) - E_a({}^4T_2)$$

由表 1 中  $E_a({}^4T_1)$  和  $E_a({}^4T_2)$  的值, 算得  $D_q/B = 2.49$ , 略大于 GSGG 晶体的  $D_q/B$  值(2.45), 说明  $\text{Cr}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  属于中场晶体<sup>[3]</sup>。

从图 1 可见, 荧光谱相对于吸收谱的斯托克斯位移  $\Delta E_s = 2330 \text{ cm}^{-1}$ , 说明  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  跃迁具有较强的电子与声子耦合。 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  零声子跃迁能量  $E_0({}^4T_2)$  可以由吸收和荧光谱线形状的对称性确定为  $720 \text{ nm}$  ( $13888 \text{ cm}^{-1}$ ), 从而可确定  ${}^4T_2$  与  ${}^2E$  能级的能量差  $\Delta = E_0({}^4T_2) - E_0({}^2E) = 114 \text{ cm}^{-1}$ , 也略大于 GSGG 晶体的  $\Delta$  值( $50 \text{ cm}^{-1}$ )。说明从吸收和荧光谱线形状对称性得到的  $\Delta$  值是与从吸收谱得到的  $D_q/B$  值所对应的  $\Delta$  值( $\sim 162 \text{ cm}^{-1}$ )基本一致。误差来自荧光谱未经光电倍增管光谱响应的校正和确定宽带荧光峰值波长的不精确性。

根据终端声子激光理论<sup>[4]</sup>, 吸收截面与发射截面和发射截面与荧光强度的关系分别为

$$\sigma_a(\nu) = \sigma_e(\nu) \exp[h(\nu - \nu_0) / KT] \quad (4)$$

和

$$\sigma_e(\nu) = \frac{I(\nu)}{I(\nu_0)} \left( \frac{\nu_0}{\nu} \right)^2 \sigma_e(\nu_0) \quad (5)$$

式中  $\sigma_a(\nu)$ ,  $\sigma_e(\nu)$  和  $I(\nu)$  分别为频率为  $\nu$  时的吸收截面、发射截面和荧光强度,  $\nu_0$  是零声子线频率。根据式(4)和(5), 由吸收谱和荧光谱, 以及  ${}^4T_2$  的零声子线频率, 可求得  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  跃迁的发射截面  $\sigma_e({}^4T_2) = 6.58 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。

综上所述,  $\text{Cr}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  晶体属于中场晶体, 在室温下具有较宽的连续荧光辐射带, 荧光谱相对于吸收谱的斯托克斯位移较大,  ${}^4T_2$  与  ${}^2E$  能级的间距较小, 发射截面较大。这些性质说明, 如果做成激光器, 其调谐范围将较宽, 量子效率较大, 可以产生较大的功率输出。晶体的荧光寿命较短, 说明宜用短脉冲的泵浦源。有关晶体的非辐射弛豫和电子与声子间的耦合有待进一步研究, 这对更深入了解晶体的光谱性质和可调谐激光器的研制都有一定意义。

#### 四、理论计算

为了从理论上阐明晶体中离子的能级结构, 我们曾利用晶体实际的低对称晶场和自旋极化计算所提供的信息, 讨论了  $t_{2g}^3$  组态中二重态谱项的能量<sup>[5]</sup>, 这就使我们可以计算 Cr<sup>3+</sup> 离子在 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的晶场中时,  ${}^4T_2$  和  ${}^2E$  能级间的能量差  $\Delta$ 。

计算模型采用一级近邻近似, 通过发光中心 Cr<sup>3+</sup> 及其最近邻的 6 个 O<sup>2-</sup> 形成的离子簇 (CrO<sub>6</sub>)<sup>9-</sup> 计算。晶格常数  $a_H=0.514829$  nm 和  $c_H=1.39631$  nm。结构常数  $x=0.0492$ ,  $y=0.3446$ ,  $z=0.0647$ <sup>[6]</sup>, Cr<sup>3+</sup> 取代 Nb<sup>5+</sup>, 格位对称性为  $C_3$ , 忽略电荷补偿的影响。基组轨道对 Cr<sup>3+</sup> 取 1s-4s, 对于 O<sup>2-</sup> 取 1s-2p, 采用冻结芯模型。表 2 列出了 (CrO<sub>6</sub>)<sup>9-</sup> 的 3d 能级的单电子能量的计算结果。

Table 2 One-electron energies of the 3d energy levels of (CrO<sub>6</sub>)<sup>9-</sup>

Energy level	Energy (eV)	Energy level	Energy (eV)
20e ↑	7.9483	20e ↓	10.5923
19e ↑	7.8477	19e ↓	10.4703
18e ↑	6.2232	18e ↓	8.9872
17e ↑	6.0359	17e ↓	8.7793
9a ↑	6.0308	9a ↓	8.7202

为了计算  ${}^4T_2$  和  ${}^2E$  能级间的能量差, 用 Slater 过渡态理论<sup>[7]</sup> 计算了  $17e \uparrow \rightarrow 19e \uparrow$ ,  $18e \uparrow \rightarrow 19e \uparrow$ ,  $18e \uparrow \rightarrow 20e \uparrow$ ,  $17e \uparrow \rightarrow 9a \downarrow$  和  $18e \uparrow \rightarrow 9a \downarrow$  五个跃迁能量, 前三个跃迁能量的平均值即  ${}^4T_2$  能级的能量, 后二个跃迁能量的平均值即  ${}^2E$  能级的能量, 结果是  $E({}^4T_2)=14019$  cm<sup>-1</sup>, 和  $E({}^2E)=13836$  cm<sup>-1</sup>, 从而得到  $\Delta=183$  cm<sup>-1</sup>, 与我们的实验结果相符。

#### 参 考 文 献

- 1 G. Zhong, J. Jian *et al.*, in Proceeding of the 11th International Quantum Electronics Conference, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, 1980, 631
- 2 B. Struve, G. Huber, *Appl. Phys. B*, **36**, 195 (1985)
- 3 P. T. Kenyon L. Andrew *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-18**, 1189 (1982)
- 4 D. E. McCumber, *Phys. Rev.*, **134A**, 299 (1964)
- 5 Y. Qiu, J. K. Zhu, *Z. Phys. B-Condensed Matter*, **75**, 447 (1989)
- 6 S. C. Abrahams, J. M. Reddy *et al.*, *J. Phys. Chem. Solid*, **27**, 983 (1966)
- 7 J. C. Slater, *Advan. Quant.*, **6**, 1 (1972)