

KTiOPO₄ 晶体中 Cr 离子的光谱特性

郭祥义 杨宝成 沈国土 林远齐

马长勤 蒋德华 王绪宁

(华东师范大学物理系, 上海 200062)

(山东大学化学系, 济南 250100)

提要 通过实验测得 KTiOPO₄: Cr 晶体的室温吸收谱、激发谱, 室温和液氮温度下激光诱导荧光谱及各发射带的荧光寿命, 进而计算得到了 Cr 离子的晶场参数、吸收截面、发射截面及量子效率。结果表明 Cr 离子受晶场的影响较弱, 但具有较强的电子-声子耦合。室温下较大的无辐射跃迁几率导致了较低的量子效率。实验上没有观察到四配位 Cr 离子的光谱特征。最后, 对上述结果结合 Cr 离子配位情况进行了讨论。

关键词 铬离子光谱, KTiOPO₄ 晶体

1 引 言

自从第一台红宝石激光器出现以后, 人们对激光晶体进行了大量的研究, 随后出现的终端声子激光晶体和掺铬离子晶体也一直是这方面令人感兴趣的课题。特别是最近研究发现的 Mg₂SiO₄: Cr⁴⁺, YAG: Cr⁴⁺ 等^[1~4]可调谐激光晶体, 输出波长已超过 1.3 μm。但这类能形成 Cr⁴⁺ 的基质材料极为有限。我们对 KTiOPO₄(KTP)非线性晶体的结构研究发现, 其中存在类似于 Mg₂SiO₄ 的四面体和八面体配位^[5]。而人们虽对 KTP 的非线性效应作了大量的研究, 但把它作为掺杂基质材料的研究却极少。因此, 掺铬 KTP 晶体能否出现预期的四配位 Cr⁴⁺ 光谱特性, 显示出不同于其他基质材料的非线性效应, 对这些方面的研究都具有重大意义。本文测得 Cr: KTP 晶体的吸收谱、激发谱, 室温和液氮温度下荧光谱和荧光寿命, 计算得到了铬离子的晶场参数、吸收截面、发射截面和量子效率。结果发现铬离子受晶场影响较弱, 但具有较强的电子-声子耦合, 室温下存在较大的无辐射跃迁几率。实验还发现荧光谱结构及强度与激发光的波矢、偏振方向不敏感, 荧光本身也不呈偏振性, 同时四配位铬离子光谱特征并未出现。最后, 结合 KTP 晶体的特殊结构对上述结果作了讨论。

2 晶体生长

Cr: KTP 单晶采用助熔剂法制备^[6]。在铂坩锅中加入一定的 KPO₃, K₄P₂O₇ · 3H₂O, TiO₂ 和 Cr₂O₃, 在 1050 °C 化料后, 用籽晶试探法, 测出结晶温度(约 920 °C)。在高于结晶温度 100 °C 左右下籽晶, 以 1~6 °C/d 降温, 其中籽晶以 30 r/min 转动, 生长结束后, 晶体提高出液面, 然后降至室温。整个生长过程一直在氧气保护气氛下进行。实验中所用单晶尺寸为 7×7×7

mm³ 样品表面按晶轴方向切割、抛光,各面外观皆呈黄绿色,其中铬离子掺杂浓度为 $2.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

3 实验结果

Cr : KTP 晶体的室温吸收谱、激发谱如图 1,图 2 所示。实验在岛津 UV-365 型紫外-可见-近红外分光光度计上进行。由图 1 可见吸收谱呈双峰结构,其峰值波长分别为 457 nm (21882 cm^{-1})和 668 nm (14970 cm^{-1}),谱中并未出现锐线结构。在 800 nm 处监测得到的激发谱结构与吸收谱相似,亦存在双峰。明显可见峰值位于 685 nm 的长波宽峰更有利于近红外发光。

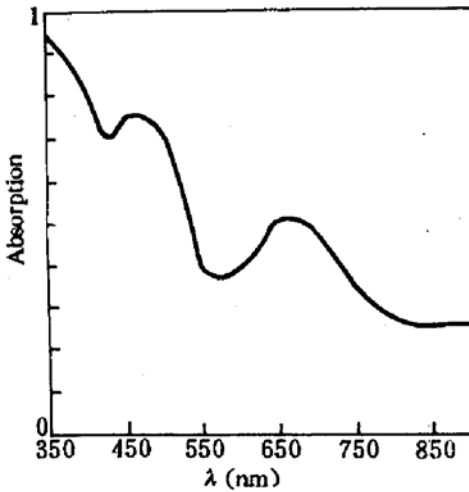


Fig. 1 Absorption spectra of the Cr : KTP crystal at room temperature

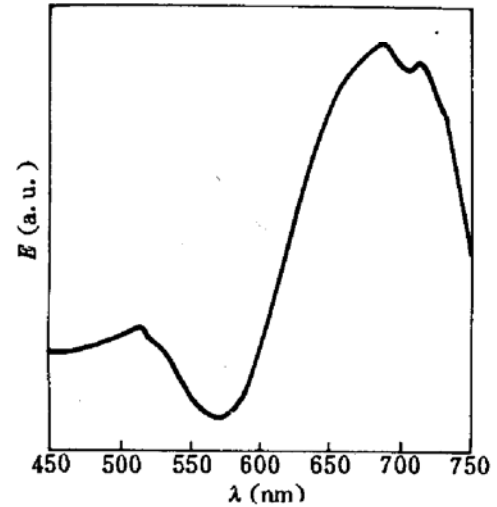


Fig. 2 Excitation spectra of the Cr : KTP crystal at room temperature. The monitored wavelength is 800 nm

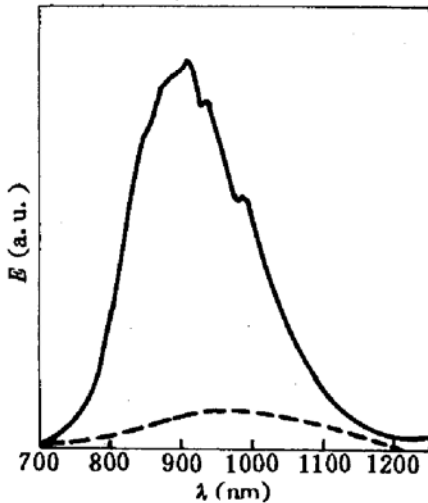


Fig. 3 Fluorescence spectra of the Cr : KTP crystal at room temperature and liquid-nitrogen temperature induced with a laser at 650 nm.
— : at liquid-nitrogen temperature;
....., at room temperature

图 3 为室温和液氮温度下用 650 nm 波长激发光激发所得的荧光谱。实验采用 $1.06 \mu\text{m}$ Nd : YAG 脉冲激光经 KTP 倍频后泵浦 DCM 染料,其输出作激发光,波长调至 650 nm。产生的荧光经 0.5 m 光栅单色仪分光后由 PbS 探测器接收。信号经 Boxcar 取样积分器处理后送至记录仪记录和示波器监测。测量荧光寿命时改用光电倍增管探测。研究偏振性质时分别对激发光起偏和荧光检偏。样品池为自制玻璃杜瓦瓶。

由图 3 可见,室温下得到的荧光谱呈单宽峰结构,峰值波长为 963 nm (10385 cm^{-1}),半峰宽为 280 nm (2946 cm^{-1})。荧光范围从 700 nm 延伸至 1300 nm,整个荧光谱图内无尖峰出现。

测得荧光寿命为 $6.0 \mu\text{s}$ 。我们曾用 532 nm 激发光激发 Cr : KTP 晶体,得到类似的荧光谱,亦无 R 线等尖峰结构,仅宽峰中心往短波方向略有移动。

液氮温度下,不改变其他实验条件,发现峰值处荧光强度比室温时明显增强,原来的宽峰

已出现不很明显的分裂,依次可辨认三个位于 907 nm (11025 cm^{-1}), 935 nm (10695 cm^{-1}) 和 987 nm (10132 cm^{-1}) 处的小峰。整个宽峰中心移至 910 nm (10989 cm^{-1}), 半峰宽减至 200 nm (2415 cm^{-1}), 荧光范围为 $727 \sim 1150 \text{ nm}$ 。在不同发射波长处测得荧光寿命都为 $85 \mu\text{s}$, 比室温时增长 10 倍以上, 与荧光强度的增强大致在同一数量级。

在室温和液氮温度下, 当改变激发光的波矢、偏振方向相对于晶轴的取向时, 得到的荧光光谱结构相同, 强度也基本相似。检测荧光的偏振特性发现各个偏振方向强度一样。实验结果表明 $\text{Cr} : \text{KTP}$ 发光具有“各向同性”的特征。同时, 从晶体各表面外观的一致性可推测其吸收对各晶轴取向而言亦无很大区别。

4 实验结果分析与计算

由上面的结果可知 $\text{Cr} : \text{KTP}$ 的吸收谱和荧光谱的总体特征与 Cr^{3+} 在其他基质中的光谱特征相似。根据晶体场理论^[7], 采用八面体 O_h 对称近似, Cr^{3+} 的电子组态 $3d^3$ 的基态为 4A_2 , 吸收谱中的双峰对应于 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 及 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, 而荧光谱中的宽带发射则来源于 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, 这与激发谱的结果也相吻合。基于以上近似, 可作如下计算。

4.1 晶场参数

根据 Tanabe-Sugano 的理论^[7], 晶场强度参数 D_9 , Racah 参数 B 由实验数据计算得到 $D_9 = 1497 \text{ cm}^{-1}$, $B = 733 \text{ cm}^{-1}$, $D_9/B = 2.04$ 。引用文献^[8]的判据可知铬离子处于弱晶格场 ($D_9/B < 2.3$)。这就是实验中 R 线未能出现的原因。

由吸收光谱和荧光光谱可得到室温下 Stokes 位移为 $\Delta E_s = 4585 \text{ cm}^{-1}$ 。若 KTP 晶体的平均声子频率 $h\nu = 500 \text{ cm}^{-1}$, 则可得 Huang-Rhys 因子^[8] $S = 5.1$, 较大的 S 说明电子-声子耦合较强, 从而导致了较大的 Stokes 位移。

4.2 吸收截面的计算

由吸收谱图 1, 根据吸收截面的计算公式

$$\sigma_a(\nu) = \frac{\ln(I_0/I_t)}{Nt}$$

式中 I_0/I_t 为入射光强与透射光强之比, t 为吸收光程, N 为铬离子浓度。计算得到, $\sigma_a({}^4T_1) = 9.43 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, $\sigma_a({}^4T_2) = 4.71 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。

4.3 发射截面的计算

吸收截面与发射截面和发射截面与荧光强度存在如下关系^[8]

$$\sigma_e(\nu_1) = \sigma_a(\nu_1) \exp\left[-\frac{h(\nu_1 - \nu_0)}{kT}\right]$$

$$\sigma_e(\nu_2) = \frac{I(\nu_2)}{I(\nu_1)} \left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)^2 \sigma_e(\nu_1)$$

式中 $\sigma_a(\nu)$, $\sigma_e(\nu)$ 和 $I(\nu)$ 分别表示频率为 ν 时的吸收截面、发射截面和荧光强度, ν_0 是零声子线频率。由谱图可测得 $\nu_0 = 12694 \text{ cm}^{-1}$, 取 $\nu_1 = 13158 \text{ cm}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $\nu_2 = 10385 \text{ cm}^{-1}$ 对应于荧光谱中的峰值, 由 (4.2) 的计算得 $\sigma_e(\nu_1)$ 后进而计算得到 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁的发射截面

$$\sigma_e({}^4T_2) = 2.67 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$$

4.4 量子效率的计算

根据 P. T. Kenyon 等人的理论^[8]:

$$\varphi = 8\pi\tau \int_0^\infty f(\nu) d\nu \frac{\sigma_e(\nu)}{(\lambda/n)^2 f(\nu)}$$

其中 φ, τ 分别为量子效率和荧光寿命, λ, ν 为发射光波长、频率, $n = 1.77$ 为 KTP 的折射率, $f(\nu)$ 为单位频率间隔内每秒发射的平均光子数。

4.4.1 室温下的量子效率

将室温荧光谱图 3 转换为频率作横坐标, 可计算得到 $\int_0^\infty f(\nu) d\nu = 1.185 \times 10^{14} \text{ Hz}$, 由测得 $\tau = 6 \times 10^{-6} \text{ s}$, 及取 $\lambda = 963 \text{ nm}$, 对应于 $f(\nu) = 1.0$, 利用 (4.3) 计算得 $\sigma_e(963 \text{ nm}) = 2.67 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 等代入上式, 求得室温下的量子效率 $\varphi = 1.6\%$ 。

4.4.2 液氮温度下的量子效率

采用液氮温度荧光谱得 $\int_0^\infty f(\nu) d\nu = 7.403 \times 10^{12} \text{ Hz}$, 此时 $\tau = 8.5 \times 10^{-5} \text{ s}$, 当 $f(\nu) = 1.0$ 时 $\lambda = 907 \text{ nm}$, 基于低温下吸收截面与室温时相比变化不大, 计算得 $\sigma_e(907 \text{ nm}) = 1.78 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 最后可得液氮温度下量子效率 $\varphi = 12.0\%$ 。考虑到低温下吸收截面略有增大, 实际量子效率比此值稍大。

由上可见液氮温度下 Cr:KTP 发光的量子效率得到显著提高, 说明室温下存在不利于激活离子发光的因素。

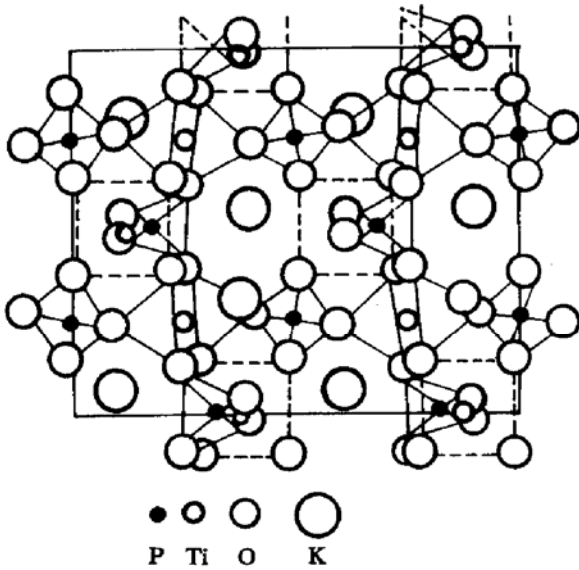


Fig. 4 Projective drawing of elementary cell of the KTP crystal along [001] direction

5 讨 论

5.1 铬离子配位与光谱特性

图 4 所示为 KTP 晶胞在 [001] 方向上的投影示意图。该晶体的基本骨架是许多 (PO_4) 四面体和 (TiO_6) 八面体在三维空间的交替连接, 并形成两种不同排列的阵列。表 1 列出了 KTP 和 Mg_2SiO_4 有关的结构参数。可看出 KTP 晶体四面体的中心离子与配位离子的平均距离比 Mg_2SiO_4 小 0.09 nm , 要在 (PO_4) 中掺入铬离子远比在 Mg_2SiO_4 中困难。我们得到的铬离子光谱没表现出 Cr^{4+} 离子的光谱特征, 说明即使采用有益于 Cr^{4+} 生成的氧气气氛, Cr 离子取代 P 离子的几率仍然极小, 这些与上述结构特征不无关系。因此, 为在 KTP 晶体中产生四配位 Cr^{4+} , 须使 (PO_4) 四面体有益于铬离子的掺入并抑制 Cr^{3+} 离子的生成。

实验中吸收光谱、发射光谱表现出的“各向同性”特征与 KTP 八面体的空间排列密切相关。由于在各晶轴方向上存在取向相反的两种位置, 而使选择定则在这些方向上的限制相互抵消, 从而使光谱的偏振特性并不明显。

5.2 发光效率与无辐射跃迁

实验计算所得的量子效率较小, 液氮温度下荧光强度、量子效率明显增强说明室温下确实存在不利于发光的因素。我们认为这可能是由于无辐射过程引起的。根据这种理论^[9]

$$\varphi = \frac{\tau}{\tau_r} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + W_{nr}$$

其中 τ_r 为辐射寿命, τ 为实测辐射寿命, W_{nr} 为无辐射跃迁几率。考虑到 τ_r 随温度变化较缓慢, 液氮温度下 τ 的急剧增大只可能是由 W_{nr} 的迅速减小引起。无辐射过程主要有两种可能, (1) Cr 离子间有能量传递; (2) 电子能级间的多声子发射。我们曾对 3 种不同掺杂的浓度 (0.2wt-%、0.5wt-% 和 2wt-%) 的 Cr:KTP 进行了实验, 发现同一温度下它们的荧光强度依次减弱, 液氮温度下它们的荧光强度的增大倍数分别为 5.1, 6.4 和 10.9 倍, 证明高浓度不利于 Cr 离子的发光。另一方面, 室温下它们的荧光寿命随着浓度的增大依次为 6.5 μs , 6.0 μs 和 5.0 μs , 由上面的关系式明显看出, 若 τ_r 不随浓度改变, 则荧光寿命越小, 意味着无辐射跃迁几率越大, 证明存在 (1) 的可能。但是低掺杂 Cr:KTP (0.2wt-%) 的量子效率仍然很小, 说明 (2) 亦存在。Huang-Rhys 因子较大表明晶格振动易于与电子能级耦合, 有利于过程 (2) 的发生。引起这种较大的无辐射多声子发射的原因与 Cr 离子的配位环境密切相关。KTP 晶体中的八面体存在相差较大的 Ti—O 键^[5], 从而使八面体遭到严重扭曲。这样, 在发生 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 的跃迁过程中, 伴随着 e 轨道转变为 t 轨道, 周围的配位体易于作相应的变化, 这种与晶格振动相耦合的结果使无辐射跃迁几率大大增强。

Table 1 The average bond-lengths between ions in different sites for KTP and Mg_2SiO_4 crystals^[5] (unit: nm)

		KTP			Mg_2SiO_4		
		P—O	O—O	Symmetry	Si—O	O—O	Symmetry
Tetrahedion	I	0.1542	0.25180	Cl	0.1634	0.2659	Cs
	II	0.1542	0.25178	Cl			
Octahedion		Ti—O	O—O	Symmetry	Mg—O	O—O	Symmetry
	I	0.1963	0.2784	Cl	0.2103	0.2964	Cl
	II	0.1969	0.2779	Cl	0.2135	0.3001	Cs

参 考 文 献

- 1 V. Petricevic *et al.*. Laser action in chromium-doped forsterite. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 52: 1040
- 2 V. Yanovsky, Y. Pang, F. Wise. Generation of 25 fs pulses from self-mode-lock Cr: forsterite laser with optimized group-delay dispersion. *Opt. Lett.*, 1993, 18: 1541
- 3 祝生祥, 杨宝成, 林远齐等. Cr: Mg_2SiO_4 晶体红外光致发光光谱的研究. *红外与毫米波学报*, 1992, 11: 339
- 4 G. M. Zverev, A. V. Shestakov. Tunable near-infrared oxide crystal lasers. *OSA Proceeding on Tunable Solid State Lasers*, 1989, 5: 66
- 5 P. I. Tordjman, R. Masse, J. C. Guitel. Structure cristalline du monophosphate KTiOP_5 . *Z. Kristallogr*, 1974, 139: 103
- 6 刘跃岗, 徐斌, 韩建儒等. 高效激光倍频晶体 KTP 的生长及主要性能. *中国激光*, 1986, 13(7): 438
- 7 S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura. Multiplets of transition metal ions in crystals. New York: Academic, 1970
- 8 P. T. Kenyon, L. Andrews *et al.*. Tunable infrared solid-state laser materials based on Cr^{3+} in low ligand fields. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1982, QE-18: 1189
- 9 R. Balda, J. Fernandez *et al.*. Luminescence thermal quenching of Cr^{3+} in zirconium-barium-based fluoride glasses investigated by time-resolved laser spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 1991, 44: 4759

Spectral Properties of Chromium Ions in KTiOPO_4 Crystal

Guo Xiangyi Yang Baocheng Shen Guotu Lin Yuanqi
(Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062)

Ma Changqin Jiang Dehua Wang Xuning
(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract The absorption spectra and excitation spectra at room temperature, the laser-induced fluorescence spectra and the fluorescence lifetime both at room temperature and liquid-nitrogen temperature of a $\text{Cr} : \text{KTP}$ crystal are measured experimentally. On the basis of the results the ligand parameters, absorption cross-section, emission cross-section and quantum efficiency (QE) of the active chromium ions are calculated. It is found that the chromium ions are in the weak ligand, but show strong electron-phonon coupling. The lower QE at room temperature is assigned to a strong nonradiative relaxation. No spectral character of the chromium ions of tetrahedron is observed.

Key words chromium ion, KTiOPO_4 crystal

高能掺钛蓝宝石脉冲激光器输出能量超过 150 mJ

我们用改进生长工艺和晶体后处理条件生长的高质量掺钛蓝宝石晶体,成功地获得了高能量、高效率的掺钛蓝宝石脉冲激光输出。泵浦源是 Q 开关腔倍频的 Nd : YAG 激光,脉冲宽度 10 ns,脉冲重复频率 1~10 Hz,可产生最大能量为 320 mJ 的 532 nm 绿光。用于单向泵浦的钛宝石棒尺寸为 $6 \times 6 \times 20 \text{ mm}^3$,泵浦光 532 nm 处晶体的吸收系数 $\alpha_{532} = 1.58 \text{ cm}^{-1}$,品质因数 $\text{FOM} = 210$;双向泵浦激光棒的尺寸为 $6 \times 7 \times 15 \text{ mm}^3$,泵浦光 532 nm 处的晶体吸收系数 $\alpha_{532} = 3.56 \text{ cm}^{-1}$,品质因数 $\text{FOM} = 120$ 。在 $\lambda = 788 \text{ nm}$ 中心波长附近最大输出能量分别为 77.3 mJ(单向泵浦)和 157.8 mJ(双向泵浦),总体转换效率(输出能量/输入能量)大于 42%,重复频率 1~10 Hz,输出能量不稳定性小于 5%(157.8 mJ 输出)。用三组腔片,一个调谐镜调谐时可调谐范围为 850~1039 nm。

(中国科学院上海光机所八室 张 强 乔景文 邓佩珍
电子部华北光电研究所激光部 方香云 周寿恒

1994 年 9 月 29 日收稿)