

Cr³⁺ 离子在 Na₂MgAlF₇ 中的发光

吴光照 张顺兴 张秀荣
(中国科学院上海光学精密机械研究所)

A. Lupei
(罗马尼亚中央物理所)

提 要

实验考查了 Cr³⁺ 离子在 Na₂MgAlF₇ 多晶粉末中的发光特性。⁴T₂ 能级的发光复盖近红外的 700 nm 至 1050 nm 的宽阔谱域。77 K 时, 荧光寿命为 310 μs, 荧光衰减曲线稍偏离单指数式。在 200 K 以上发生较严重的温度猝灭。荧光谱表现出一些结构, 对此做了讨论。

关键词: Cr³⁺ 离子, Na₂MgAlF₇ 的光谱。

一、引 言

三价铬离子, 不仅能够以 ²E 能级、⁴T₂ 能级, 而且能够以 ²E 与 ⁴T₂ 的“组合能级”^[1] 三种不同方式产生有实用意义的激光发射。此外, 三价铬离子的 ⁴T₂ 能级已经被证实有极佳的敏化效果^[2]。所以, 时至今日, 人们还特别关注 Cr³⁺ 离子。

近几年, 在一些氧化物中, ²E 和 ⁴E_g 组合能级的研究取得了明显的成功^[3,4], 铬的敏化作用也被列为用来改善钕激光器效率的基本措施之一。尽管有了一些成绩^[5,6], 然而, 低场氟化物中 Cr³⁺ 离子的受接发射和敏化作用的研究, 还没有取得满意的实用结果。

由于掺铬或双掺钕和铬的氟化物晶体为数不多, 故任何掺铬氟化物晶体及其发光特性的研究都值得十分珍视。Na₂MgAlF₇ 是可掺铬的氟化物之一。这个材料中 Cr³⁺ 离子的发光特征还未曾见过报道。本文用粉末样品做了这方面的考查。

二、实验和结果

本实验中用的多晶粉末样品是在石墨坩埚中真空烧结的。烧结温度为 1300°C。得到的多晶体做过 X-射线衍射分析。样品中的铬浓度为 1 Wt%。

荧光谱测量装置由 44-W 型光栅单色仪、S-1 阴极光电倍增管和 FS-1 型锁相放大器组成。Oxford 低温杜瓦瓶控制样品的温度。在激发系统中, 还用 500 W 氙灯和 10 cm 厚的硫酸铜滤光液。此外, 采用脉冲闪光灯(脉宽小于 10 μs) 和示波器测定荧光寿命和温度的关系。并用 Quantel 激光器和 Boxcar 积分器仔细地测量了在 77 K 和 300 K 温度上的荧光谱和荧光寿命。

在 Na₂MgAlF₇ 的低场环境中, Cr³⁺ 的 ⁴T₂ 能级是最低的一个激发态能级。⁴T₂ → ⁴A₂

收稿日期: 1986年5月29日

的跃迁在近红外区给出一个很宽的荧光带。象在其它化合物中一样, $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7:\text{Cr}^{3+}$ 的

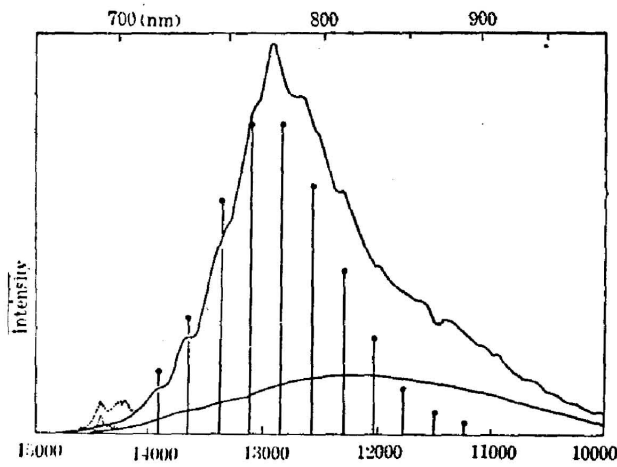


Fig. 1 Fluorescence spectra

宽带荧光可以被可见到近紫外的光激发。图1展示了在 Quantel 激光器的 578 nm 激光激发下, $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7:\text{Cr}^{3+}$ 的荧光谱; 所用的探测器是 S-1 阴极的光电倍增管。这里给出的谱保持着记录时的原样, 没有经过相对强度校正。

从图1可以看到, $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7:\text{Cr}^{3+}$ 的发光带很宽, 它复盖了近红外的 700 nm~1050 nm 的波长区。77 K 时, 荧光带上隐约地显现一些近等距离的结构 (间隔约 270 cm^{-1})。773 nm, 带的强度达到极大值。300 K

时, 荧光带变得更对称、更光滑。有些样品的荧光谱, 某些窄线出现在 14400 cm^{-1} (或 694 nm) 附近。根据我们对这些窄线的高分辨率测量和分析, 断定它们是样品中夹杂的氧化物—— $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 的 R-线和 N-线。也就是说, 出现窄线的样品在其制备过程中还没有完全避免氧化, 或者, 还没有彻底地除掉 AlF_3 原料中的结晶水。不过, 样品里 Al_2O_3 相不大于 5% (X-射线分析数据), 不会对观察 4T_2 的宽带荧光谱有什么影响。

荧光寿命的测量结果指出, 77 K 时, 773 nm 荧光带的衰减时间即 4T_2 能级的荧光寿命

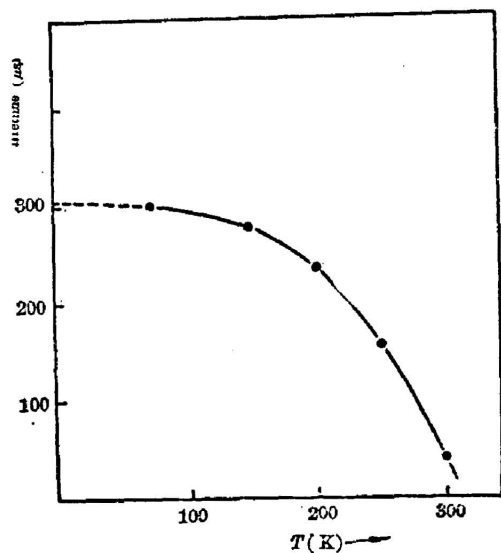


Fig. 2 The temperature dependence of the lifetime

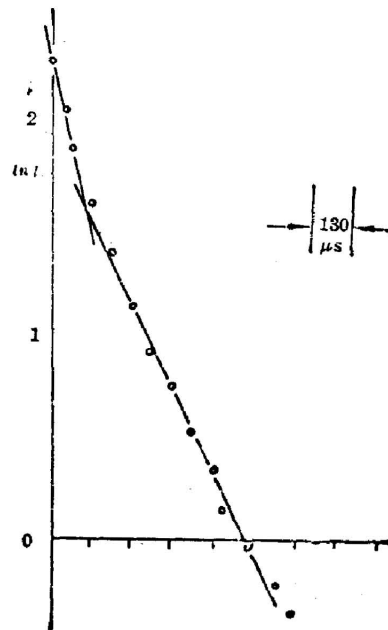


Fig. 3 The Decay time of the fluorescence

为 $310 \mu\text{s} \pm 10 \mu\text{s}$ 。当温度高于 200 K 时, 荧光寿命很快地减小, 到了室温 (300 K), 已经下降到 $40 \mu\text{s}$ 。实测的荧光寿命温度关系示于图 2 中。它代表着荧光强度的主要部分的情况。实际上, 荧光衰减曲线略偏离单指数式, 有两个衰减成分。图 3 是在 Quantel 578 nm 激光激发下由 Boxcar 记录下来的 77 K 的荧光衰减曲线取对数后的作图。

如在图 3 中所看到的, 开始有一个 $180 \mu\text{s}$ 的较快的衰减, 然后是 $310 \mu\text{s}$ 的较慢的衰减。后者是荧光总强度的主要部分。在 300 K 进行了类似的测量。这时, 荧光强度主要部分的衰减时间是 $40 \mu\text{s}$, 但 $180 \mu\text{s}$ 的次要成分却依然存在。暗示 Cr³⁺ 离子可能有两种不等价的格位。大多数 Cr³⁺ 的离子具有 $310 \mu\text{s}$ 的低温荧光寿命, 而其余的 Cr³⁺ 离子处于另一种格位, 它们有 $180 \mu\text{s}$ 的荧光寿命, 并且是温度猝灭比较小的 (直到 300 K)。

三、讨 论

从粉末样品得到的一些结果已经表明, Cr³⁺ 离子在 Na₂MgAlF₇ 中的发光是有趣的。它的荧光带很宽, 对可调谐固体激光器而言, 这是个优点。另外, 它的 77 K 荧光谱表现出一些等距离的结构; 它的荧光寿命及其温度关系也有与众不同的特点。这些对于过渡金属离子发光光谱学研究者都是很有吸引力的。据我们所知, 一个有结构的谱可以引起一系列的研究。例如, 如果用 0K 温度的 Poisson 分布

$$P_{0n} = e^{-S} S^n / n!$$

去对照 77 K 时的荧光谱图 1, 就有可能得到有关 Cr³⁺ 离子在这种材料中与近邻振动模耦合的某些信息。图 1 中带有圆点的竖直线是取 $S=4$ 计算的 Poisson 分布。 S 为 Huang-Rhys 因子。对照结果暗示, 在更低的温度, 有可能用线性耦合 $S=4$ 和单一频率“呼吸模” $\hbar\omega = 270 \text{ cm}^{-1}$ 来解释光谱的结构。Na₂MgAlF₇:Cr³⁺ 为这类研究提供了一个机会。

另一方面, $3d$ 电子的无辐射跃迁问题是个困难的问题, 也是个前沿的课题。提出过一些可以跟实验比较的方法^[7,8], 但在许多情况下并不是很成功的。Struck 和 Fonger 的量子力学单位形坐标模型 (QMSCC 模型)^[9] 曾被用来估计过红宝石和翡翠 (Emerald) 中 Cr³⁺ 荧光的温度猝灭^[8]。但是, 与大多数掺铬晶体不同的是, Na₂MgAlF₇:Cr³⁺ 的 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 发射有较低的猝灭温度 (约 150 K) 和较高的室温猝灭率, 因此, 需要选取大到 1000 cm^{-1} 以上的抛物线声子进入计算。这么大的声子, 对于氟化物晶体来说是不大合理的。当然, 任何样品中的发光中心免不了要受到意外杂质的或多或少的影 响, 尤其是 OH 根的局域振动模的影响。从这个意义上讲, Na₂MgAlF₇:Cr³⁺ 在高于 200 K 时的温度猝灭还不能说是本征的。同时考虑晶格抛物线声子和局域高频振动模的影响乃是进一步研究之兴趣所在, 更深入的研究应该在单晶上进行。

感谢施振华和胡兵在样品制备和分析方面的协助。

参 考 文 献

- [1] 吴光照;《发光与显示》, 1980, No. 3 (May), 44.
- [2] В. В. Жарикев; *Квантовая Электроника*, 1982, 9, №. 3, 568.
- [3] J. C. Walling *et al.*; *IEEE J. Quantum. Electron.*, 1980, QE-16, No. 12 (Dec), 1302.

- [4] B. Struve *et al.*; *App. Phys.*, (F. E. G.), 1982, **B32**, 235.
[5] U. Brauch, U. Durr; *Opt. Comm.*, 1984, **49**, No. 1 (Feb), 61.
[6] P. T. Kenyon *et al.*; *IEEE J. Quantum. Electron.*, 1982, **QE-18**, No. 8 (Aug), 1189.
[7] M. D. Sturge; *Phys. Rev.*, 1973, **B8**, No. 1 (Jul), 6.
[8] W. H. Fonger, C. W. Struck; *Phys. Rev.*, 1985, **B11**, No. 9 (May), 3251.
[9] C. W. Struck, W. H. Fonger; *J. Lumin.*, 1975, **10**, No. 1 (Feb), 1.

Luminescence of Cr³⁺ ions in Na₂MgAlF₇

WU GUANGZHAO, ZHANG XIURANG, ZHANG SHUNXING AND
SHI ZHENHUA

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

A. LUPRI

(Central Institute of Physics, Romania)

(Received 29 May 1986)

Abstract

The luminescence properties of Cr³⁺ ions in powdered Na₂MgAlF₇ multocrystal were studied experimentally. The fluorescent emission from ⁴T₂ covers a wide region of 700 nm~1050 nm in the near-infrared. At 77 K, the fluorescence lifetime is about 310 μs and the decay curve deviates slightly from single exponential form. Temperature quenching occurs at above 200 K. Several structures on the spectra are discussed.

Key Words: Cr³⁺ ions; spectrum of Na₂MgAlF₇.