

# 可调谐激光晶体 $S$ 因子和声子能量的估算\*

罗遵度 陈继明

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州)

## 提 要

本文采用了一种特别的多模电-声子耦合模型, 利用室温光谱数据估算可调谐激光晶体的黄昆-里斯(Huang-Rhys)  $S$  因子, 并与单模耦合模型的结果作了比较。最后, 还讨论了  $S$  因子与晶场强度及基质晶体价键特性之间的关系。

关键词: 可调谐激光晶体, 电-声子耦合。

## 一、引 言

为了得到较宽的波长调谐范围, 各类可调谐激光晶体都利用振动-电子跃迁产生的宽带发射。电-声子相互作用深刻地影响着这类激光晶体的光谱性能和激光发射性能, 因此, 在分析其光谱数据时, 人们必须从实验数据中估算出有效声子能量和表征电-声子耦合强度的黄昆-里斯  $S$  因子。已发表的文献上工作几乎毫无例外地利用低温下的光谱数据、某一  $S$  因子与  $\hbar\omega_s$  (声子能量) 值计算的理论谱形与实验得到的光谱谱形进行比较, 拟合出所研究系统的  $S$  因子和  $\hbar\omega_s$  值, 或者利用低温谱的总积分强度和零声子线的强度之间的比值, 计算  $S$  值并由斯托克斯(Stokes)位移算出  $\hbar\omega_s$  值。这类方法不仅要有低温谱, 且还须有准确的谱形和较高的分辨率, 这在实际上有时比较难于做到。在理论上, 它只能在低温的特殊近似下(平均声子数  $\bar{n} = [\exp(\hbar\omega/KT) - 1]^{-1} = 0$ ,  $\coth(\hbar\omega/2KT) = 1$ , 根据晶格弛豫理论<sup>[1]</sup> 的表示式<sup>[1]</sup>) 进行计算。显然它不能很好地描述大部分可调谐激光器却是在室温或高于室温的温度下运转的光谱性能和激光性能。另一方面, 人们在进行这类估算时通常采用简单、直观的单频率(单模)模型, 但它却与物理真实不符。

由于实际的电-声子相互作用是一种多频率的多模耦合。而且, 正如黄昆<sup>[2]</sup>所指出的, 在多声子跃迁中, 不同频率(能量)的声子是按照如下的统计分布发射。

$$S_m(n_m+1)y^m - S_m n_m y^{-m}$$

式中  $n_m = [\exp(W_m/KT) - 1]^{-1}$ ,  $S_m$  是具有能量  $W_m$  的  $m$  模  $S$  因子, 这一分布显然与温度有关。按照文献[2]的方法, 很容易计算出不同温度下声子发射的统计分布, 可以看出任何一个振动模的统计权重都随温度的变化而变化, 单模模型显然无法反映这一特点。

本文提出了一种多模电-声子耦合模型, 利用室温光谱给出的斯托克斯位移和线宽数据, 按照晶格弛豫理论公式计算平均声子能量和  $S$  因子的方法, 并与单模模型的结果作了比较。

## 二、数学表达式及近似假设

为了描述  $i, j$  两个电子态之间的光跃迁, 引入谱形函数<sup>[1]</sup>

$$F(E) = A_v \sum_n |\langle i n' | M | j n \rangle|^2 \delta [E - (E_{jn} - E_{in'})], \quad (1)$$

式中  $M$  为电子的电偶极矩,  $A_v$  代表对初态  $j$  的各声子态  $n$  按热分布作统计平均。谱形函数的傅里叶变换为

$$f(\mu) = \int_{-\infty}^{\infty} F(E) e^{-i\mu E} dE. \quad (2)$$

在线性耦合和简谐振子模型下, 不难求得  $f(\mu)$  的数学表示式为

$$f(\mu) = |M_{ij}|^2 \exp\{-i\mu W_{ji} - \sum_k \frac{\omega_k}{2\hbar} \Delta_{jik}^2 [\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_k}{2}\right) (1 - \cos \mu\hbar\omega_k) - i \sin \mu\hbar\omega_k]\}, \quad (3)$$

那么, 这时发射光谱分布的重心(或一级矩)  $\bar{E}_e$ , 即为

$$\bar{E}_e = i \left( \frac{\partial [\ln f(\mu)]}{\partial \mu} \right) \Big|_{\mu=0} = W_{ji} - \sum_k \left[ \left( \frac{\omega_k}{2\hbar} \right) \Delta_{jik}^2 \right] (\hbar\omega_k). \quad (4)$$

平均声子能量可以定义为

$$\left. \begin{aligned} \overline{\hbar\omega_s} &= \frac{1}{S} \sum_k \left[ \left( \frac{\omega_k}{2\hbar} \right) \Delta_{jik}^2 \right] (\hbar\omega_k), \\ S &= \sum_k \left( \frac{\omega_k}{2\hbar} \right) \Delta_{jik}^2, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中  $S$  即为黄昆-里斯因子,  $\omega_k$  为  $k$  模圆频率,  $\Delta_{jik}$  为  $k$  模位形坐标位移。如果把总的  $S$  因子看成是各模相应  $S_k$  因子的和, 即

$$\left. \begin{aligned} S &= \sum_k S_k, \\ S_k &= \left( \frac{\omega_k}{2\hbar} \right) \Delta_{jik}^2. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

可以看出(5)式表示的平均声子能量是以各模对  $S$  贡献的大小为权重求出的。这时谱重心为

$$\bar{E}_e = W_{ji} - S \overline{\hbar\omega_s} \quad (7)$$

可以证明, 吸收光谱的重心  $\bar{E}_a$  为

$$\bar{E}_a = W_{ji} + S \overline{\hbar\omega_s} \quad (8)$$

一般情况下, 光谱谱形是一个近似的对称分布。 $\bar{E}$  基本上代表了光谱线的峰值, 这时斯托克斯位移  $\Delta E_s$  可由两谱峰之间的距离求出

$$\Delta E_s = \bar{E}_a - \bar{E}_e = 2S \overline{\hbar\omega_s} \quad (9)$$

为了求得可调谐激光晶体情况下的线宽公式。根据文献[1]所给出的在高温, 特别是强耦合情况下的公式

$$\left. \begin{aligned} W &= 2.3548 [S(T) \overline{(\hbar\omega_s)^2}]^{1/2}, \\ S(T) &= \sum_k \Delta_{jik}^2 \left( \frac{\omega_k}{2\hbar} \right) \coth \left( \frac{\beta\hbar\omega_k}{2} \right), \\ \overline{(\hbar\omega_s)^2} &= \frac{1}{S(T)} \sum_k \left[ \Delta_{jik}^2 \left( \frac{\omega_k}{2\hbar} \right) \coth \left( \frac{\beta\hbar\omega_k}{2} \right) \right] (\hbar\omega_k)^2, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

在室温强耦合情况(可调谐激光晶体的一般情况)下是否适合呢? 具体的估算表明, 这时  $S(T) \gg S > 1$ , 文献[1]上的光谱谱形函数用高斯函数的近似仍然可以采用, 特别是在半高宽范围内, (10)式给出的计算结果还是相当好的近似。问题是此时双曲线余切函数  $\coth(\beta\hbar\omega_k/2)$  既不能用低温极限下的 1 来代替, 也不能用高温极限下的  $(2KT/\hbar\omega_k)$  来近似。利用(9)、(10)式来估算  $S$  因子和  $\overline{\hbar\omega_s}$  的具体方法是: 测出荧光发射谱的半高宽  $W$ , 并由发射谱与吸收谱峰值(或重心)之间的距离, 确定斯托克斯位移  $\Delta E_s$ , 求出此值

$$\gamma = \frac{W^2}{(\Delta E_s/2)} \quad (11)$$

另一方面, 由(9)、(10)式又可表为

$$\gamma = 5.545 \frac{\left\{ \sum_k \left[ \Delta_{j,ik}^2 \left( \frac{\omega_k}{2\hbar} \right) \coth \left( \frac{\beta\hbar\omega_k}{2} \right) \right] (\hbar\omega_k)^2 \right\}}{\sum_k \Delta_{j,ik}^2 \left( \frac{\omega_k}{2\hbar} \right) \hbar\omega_k} \quad (12)$$

仿照黄昆在估算声子发射统计分布采取的近似<sup>[2]</sup>, 本文采用五种按一定倍数增加的多频率模型, 而且令乘积  $S_k \hbar\omega_k$  (对于  $k=1, 2, 3, 4, 5$ ) 相等, 所以

$$\left. \begin{aligned} S_k (\hbar\omega_k) = \Delta_{j,ik}^2 \left( \frac{\omega_k}{2\hbar} \right) (\hbar\omega_k) = \frac{1}{5} \sum_k \Delta_{j,ik}^2 \left( \frac{\omega_k}{2\hbar} \right) \hbar\omega_k \\ \hbar\omega_k = k\hbar\omega_1, \quad k=1, 2, 3, 4, 5 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

考虑到  $\gamma$  是  $\hbar\omega_1$  的单值函数, 代入室温下  $\beta = \frac{1}{KT} \approx 0.005/\text{cm}^{-1}$ , 即得

$$\gamma = 1.109 \sum_{k=1}^5 [\coth(0.0025 k\hbar\omega_1) (k\hbar\omega_1)] \quad (14)$$

由光谱数据确定了比值  $\gamma$  之后, 就可用电子计算机对(14)式作数值求解; 也可用作图法很容易地求出  $\hbar\omega_1$  的数值, 然后按照

$$S_1 \hbar\omega_1 = \frac{1}{5} \overline{S\hbar\omega} = \frac{1}{5} \left( \frac{1}{2} \Delta E_s \right) \quad (15)$$

求出  $S_1$  和  $S = S_1 [1 + (1/2) + (1/3) + (1/4) + (1/5)] = 2.283S_1$ ; 求出  $S$  和  $\overline{\hbar\omega_s} = (1/S) \cdot (\Delta E_s/2)$ 。我们也可以求出单模近似下的  $S$  和  $\hbar\omega$  数值, 以便和多模模型下的相应数值进行比较。这时, 在利用半高宽表示式(10)式时应注意温度因子  $\coth(\beta\hbar\omega/2)$  的具体计算, 计算方法与前述多模的情况相似, 但比值  $\gamma$  应表示成

$$\gamma = \frac{W}{\Delta E_s/2} = 5.545 \hbar\omega \coth \left( \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \quad (16)$$

为求出单模情况下的  $\hbar\omega$  和多模情况下的  $\hbar\omega_1$ , 还可利用按(14)式和(16)式预先计算好的  $\gamma \sim \hbar\omega$  对照表, 表 1 和表 2 给出其中的一部分数值。

### 三、结果和讨论

表 3 列出按照上述方法计算的结果, 而大部分光谱数值取自己发表文献上的结果, 其中  $\text{Cr}^{3+}:\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  和  $\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$  的光谱数据是在作者的实验室中测量的。应该指出, 本

Table 1 Ratio  $\gamma$  versus phonon-energy in single mode approximation

$h\nu$	$\gamma$	$h\nu$	$\gamma$	$h\nu$	$\gamma$
50	2342.79	52	2352.78	54	2363.12
56	2373.83	58	2384.89	60	2396.31
62	2408.07	64	2420.18	66	2432.63
68	2445.41	70	2458.53	72	2471.98
74	2485.75	76	2499.85	78	2514.27
80	2529.00	82	2544.04	84	2559.38
86	2575.03	88	2590.98	90	2607.23
92	2623.76	94	2640.58	96	2657.68
98	2675.06	100	2692.72	102	2710.64
104	2728.83	106	2747.29	108	2766.00
110	2784.96	112	2804.18	114	2823.64
116	2843.34	118	2863.28	120	2883.46
122	2903.86	124	2924.49	126	2945.35
128	2966.42	130	2987.71	132	3009.21
134	3030.91	136	3052.82	138	3074.93
140	3097.24	142	3119.74	144	3142.43
146	3165.30	148	3188.36	150	3211.60
152	3235.01	154	3258.60	156	3282.36
158	3306.28	160	3330.36	162	3354.61
164	3379.01	166	3403.57	168	3428.27
170	3453.13	172	3478.13	174	3503.27
176	3528.56	178	3553.98	180	3579.53
182	3605.22	184	3631.03	186	3656.97
188	3683.04	190	3709.23	192	3735.53
194	3761.96	196	3788.50	198	3815.15
200	3841.91	202	3868.78	204	3895.75
206	3922.83	208	3950.01	210	3977.29
212	4004.67	214	4032.14	216	4059.71
218	4087.37	220	4115.12	222	4142.95
224	4170.88	226	4198.89	228	4226.98
230	4255.16	232	4283.41	234	4311.74
236	4340.15	238	4368.64	240	4397.20
242	4425.83	244	4454.53	246	4483.31
248	4512.15	250	4541.06	252	4570.03

Table 2 Ratio  $\gamma$  versus phonon energy of "fundamental mode" in multi-mode approximation

$h\nu$	$\gamma$	$h\nu$	$\gamma$	$h\nu$	$\gamma$
100	2264.02	102	2265.87	104	2267.76
106	2269.68	108	2271.64	110	2273.63
112	2275.66	114	2277.73	116	2279.83
118	2281.97	120	2284.14	122	2286.35
124	2277.60	126	2290.88	128	2293.20
130	2295.55	132	2297.93	134	2300.36
136	2302.82	138	2305.31	140	2307.84
142	2310.40	144	2313.00	146	2315.63
148	2318.30	150	2321.01	152	2323.75
154	2326.52	156	2329.33	158	2332.17
160	2335.05	162	2337.96	164	2340.91
166	2343.89	168	2346.91	170	2349.96
172	2353.05	174	2356.17	176	2359.32
178	2362.51	180	2365.73	182	2368.99
184	2372.28	186	2375.60	188	2378.96
190	2382.36	192	2385.78	194	2389.24
196	2392.74	198	2396.26	200	2399.82
202	2403.42	204	2407.05	206	2410.71
208	2414.40	210	2418.13	212	2421.89
214	2425.68	216	2429.51	218	2433.37
220	2437.26	222	2441.19	224	2445.15
226	2449.14	228	2453.16	230	2457.22
232	2461.31	234	2465.43	236	2469.58
238	2473.77	240	2477.98	242	2482.23
244	2486.51	246	2490.83	248	2495.17
250	2499.55	252	2503.96	254	2508.40
256	2512.87	258	2517.37	260	2521.91
262	2526.48	264	2531.07	266	2535.70
268	2540.36	270	2545.05	272	2549.77
274	2554.52	276	2559.31	278	2564.12
280	2568.97	282	2573.84	284	2578.75
286	2583.68	288	2588.65	290	2593.64
292	2598.67	294	2603.72	296	2608.81
298	2613.93	300	2619.07	302	2624.25

文所采取的多模耦合模型,是在上述特殊假定下的一种近似模型。从计算所得的结果可以看出,不论是单模模型或多模模型,其声子能量均比无辐射跃迁过程中的有效声子能量低,这也是合理的。因为按照黄昆的声子发射统计规律<sup>[2]</sup>,当过程所牵涉到的总的声子能量改变是单声子能量的较大倍数(无辐射跃迁情况)时,较高能量的声子有大的统计权重,辐射跃迁(光的吸收或发射)过程中有少数几个声子发射,这时起重要作用的应是低能量的声子。

从表 3 所列的数据还可以看出这样一个规律,对于酸根盐类(如钨酸盐,硼酸盐等)以外的晶体,较强的晶场差不多总是对应着较大的  $S$  因子。所以,仍可用 Nakajima<sup>[9]</sup> 的  $S$  因子作一简单的解释

$$\left. \begin{aligned} S_{ac} &= 0.46 \frac{E_d^2}{\hbar M C_s^3} \frac{a^4}{d^3}, \\ S_{op} &= \frac{e^2}{\hbar \omega_e} \left( \frac{1}{\epsilon_\alpha} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \times 1.8 \frac{a^4}{d^3}, \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

式中  $a$  为电子分布半径,  $d$  为晶胞参数,  $S_{ac}$  为声学模声子与电子耦合的  $S$  因子,  $S_{op}$  是光学模声子与电子耦合的  $S$  因子,  $C_s$  为声速,  $\omega$  为声子模频率,  $\epsilon_\alpha$  和  $\epsilon_0$  为晶体的介电常数,显然  $S$  因子随电子分布半径的增加或晶胞参数的减小而加大。对于非酸根盐类晶体,晶场的强

**Table 3** Calculation results of Huang-Rhys factors and phonon-energy of some  $\text{Cr}^{3+}$  doped tunable laser crystals

		$\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ [3] [4]	$\text{ZnWO}_4$ [4]	$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [5]	$\text{BeAl}_2\text{O}_4$ [6]
(a)	peak wavelength $\lambda_e(\text{cm}^{-1})$	0.82	0.97	0.74	0.71
(b)	stockes' shift $E_s(\text{cm}^{-1})$	3072	3388	3492	3672
(c)	bandwidth of fluorescence ( $\text{cm}^{-1}$ )	2100	2105	2127	2068
(d)	$(D_q)$ crystal field strength $D_q(\text{cm}^{-1})$	1522.9	1366.6	1697.7	1735.2
(e)	huang-rhys factor $S$	5.90	8.49	9.05	7.79
(f)	multi-mode average phonon-energy ( $\text{cm}^{-1}$ )	260.2	199.5	192.9	207.4
(g)	single-mode huang-rhys factor $S$	4.00	5.67	6.04	5.21
	single-mode phonon-energy ( $\text{cm}^{-1}$ )	384	299	289	310

	$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_4$ [7]	YGG [8]	GGG [8]	YSGG [8]	GSGG [8]	LGG [8]
(a)	0.89	0.73	0.745	0.75	0.77	0.85
(b)	4148	2602	2346	2796	2638	3036
(c)	2617	1900	1900	2100	2000	2100
(d)	1541.3	1629.3	1596.3	1612.8	1563.1	1479.4
(e)	6.00	5.45	5.04	4.40	4.49	5.67
(f)	345.6	238.7	252.5	317.8	293.9	267.6
(g)	4.07	3.63	3.39	2.98	3.03	3.82
	509	356	376	469	435	397

弱直接与晶胞参数相联系,晶场强总是对应于电子半径与晶胞参数两者差更小,这时静态晶场强度与电-声子耦合的  $S$  因子在大小的趋向上是一致的,这与(17)式所表明情况完全符合。对于诸如钨酸根、硼酸根、硅酸根这类盐类,激活离子  $\text{Cr}^{3+}$  处的晶场可以因酸根内部的共价特性,或高电价阳离子(例如  $\text{W}^{6+}$ )的存在而减弱。尽管在这些晶体中,  $\text{Cr}^{3+}$  与其最近邻的  $\text{O}^{2-}$  离子之间的距离( $d$ )仍然比较小,因此,在这种情况下,弱的晶场仍然可能对应着强的电-声子耦合(或较大的  $S$  因子),例如,  $\text{ZnWO}_4$ , 尽管其  $D_q$  值远小于几种石榴石晶体的相应数值,它仍然有比较大的  $S$  因子,  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  晶体与  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  相比,也有类似的情况。

## 参 考 文 献

- [1] 黄昆;《物理学进展》,1981, 1, No. 1 (Mar), 31~84.  
[2] Huang Kun; *J. Lumin.*, 1984, **31/32**, 738~743.  
[3] K. Petermann, G. Huber; *J. Lumin.*, 1984, **31/32**, 71~77.  
[4] Luo Zundu, Chen Jiming *et al.*; *Chinese Physics*, 1986, **6**, No. 4 (Oct-Dec), 991~995.  
[5] 陈维明, 罗遵度;《发光学报》, (待发表).  
[6] J. G. Walling *et al.*; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1980, **QE-16**, No. 12(Dec), 1302~1314.  
[7] S. T. Lai, B. H. T. Chai *et al.*; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1988, **QE-24**, No. 9 (Sep), 1922~1926.  
[8] B. Struve, G. Huber; *Appl. Phys. (B)*, 1985, **B36**, No. 2 (Feb), 195~201.  
[9] S. Nakajima, Y. Toyozawa *et al.*; *«The Physics of Elementary Excitation»*, (Springer-Verlag, Berlin, 1980), 280.

## Estimation of the Huang-Rhys $S$ factors and phonon energy in tunable laser crystals

LUO ZUNDU AND CHEN JIMING

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou)

(Received 30 June 1989; revised 9 August 1989)

### Abstract

A special multi-mode electron-phonon coupling model has been used in the estimation of the Huang-Rhys  $S$  factors and the phonon energy in Cr activated tunable laser crystals by means of room temperature spectroscopic data. The results are compared with those of the single mode approximation by using the same experimental data. Finally, the relationship between the  $S$  factors and the crystal field strength and valent characteristics is discussed.

**Key words:** tunable laser crystal; electron-phonon coupling.