

# SrTiO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 晶体荧光光谱及荧光寿命的热效应

李运奎 陈述春 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

## 提 要

测量了 SrTiO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 晶体 5~200K 的荧光光谱和寿命。并用单声子吸收与发射过程相关的电子振动跃迁理论较好地解释了 150K 以下荧光寿命随温度变化的规律。

关键词: SrTiO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 晶体、荧光光谱、荧光寿命、电子振动跃迁。

## 一、引 言

早在 20 年前, SrTiO<sub>3</sub> 就以其独特的光色性质引人注目, 并相继开展了一些光谱研究<sup>[1~4]</sup>。近年来, SrTiO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 晶体作为光子选通频域光存贮材料在 GaAlAs 半导体激光器波段(794 nm)实现了光谱烧孔, 又起人们新的研究兴趣<sup>[5,6]</sup>。然而到目前为止, 在为数不多的几种无机选通材料中, 光谱烧孔温度均处于超低温(~2K)。能否提高烧孔温度又有一定高的孔密度, 是目前频域光存贮材料研究中的重要问题。

关于 SrTiO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 晶体荧光光谱和寿命的温度效应详细研究尚未见报道。本文通过实验测量, 得到了 5~200K 温度下的荧光光谱和荧光寿命, 提出了荧光猝灭的物理模型, 对荧光强度和寿命随温度的变化规律给予了较为满意的解释。并运用晶场理论及共价键原理, 解释了 R 线随温度升高而蓝移的现象。

## 二、实 验

实验中所用样品为电熔体法生长的 SrTiO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 单晶, 其中所掺 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 占总氧化物(SrCO<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>)的重量百分比为 0.005 wt% 和 0.01 wt%, 呈淡黄色。样品经 EPR 波谱测量表明, 大部分 Cr 以 Cr<sup>3+</sup> 存在于晶体中。

荧光光谱的测试方法与文献[8]相同。

用 YAG:Nd<sup>3+</sup> 脉冲激光器的二次谐波(重复频率 5 pps, 脉宽~20 μs)激发样品, 由示波器或 Boxcar 积分仪观测荧光衰减曲线并确定寿命 τ。

## 三、结 果

### 1. 不同温度下的荧光光谱

荧光光谱的测量结果如图 1 和图 2 所示。测量温度从 5~200K, 波长范围为 764~890 nm。样品浓度为 0.01% (0.005% 的样品光谱与图 1 相似)。

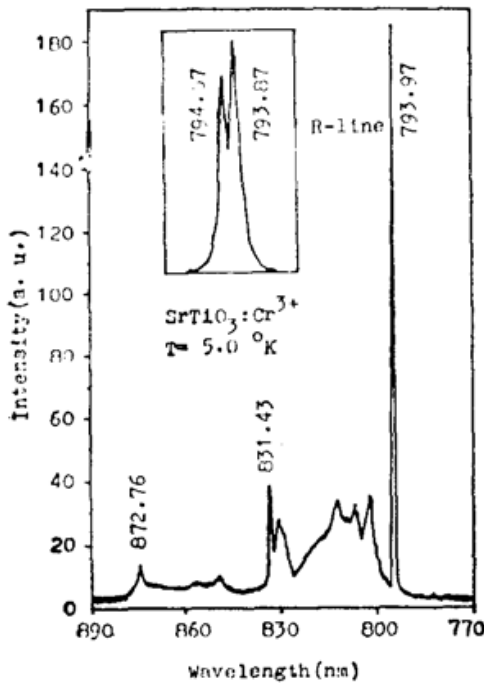


Fig. 1  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  fluorescence spectrum of  $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}^{3+}$  crystal at 5.0K

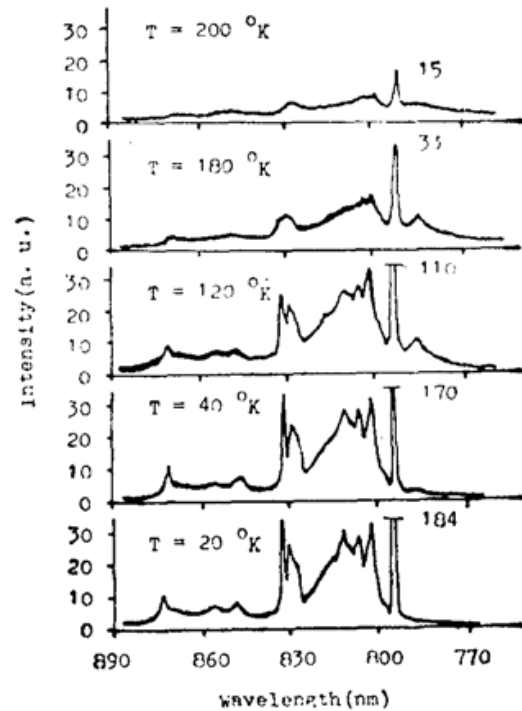


Fig. 2  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  fluorescence spectrum of  $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}^{3+}$  at various temperatures

荧光谱由强锐线及带状谱组成。794 nm 处的锐线为  $\text{Cr}^{3+}$  离子  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  跃迁的零声子线(R 线)。在  $T < 110\text{K}$  时, 由于四方畸变, R 线开始劈裂。因四方畸变很小 ( $c/a = 1.0005$ ), 一般在很低的温度下才能观测到。5.0K 时测得的 R 线裂距为 0.2 nm, 两峰波长分别为 793.87 和 794.07 nm(图 1 左上角为 R 线的精细结构。)在 R 线的长波边出现的带状谱为其电子振动边带\*, 两者的积分强度之比  $\sim 10\%$ 。波长为 831.43 nm 的锐线距 R 线  $568\text{cm}^{-1}$ , 此声子的双声子谱线出现在 872.76 nm, 距 R 线  $\sim 1136\text{cm}^{-1}$ 。

图 2 为不同温度下的荧光光谱。测量温度从 20K 开始(条件与图 1 相同), 每升高 20K 测量一次, 图中只示出了其中五条谱线。由图可见, 在很低的温度下, 仅在 R 线的长波端出现声子边带(称为斯托克斯声子谱), 当温度升到 40K 时, 在短波端出现声子边带的反斯托克斯谱, 其强度随着温度的升高逐渐增强; 零声子线强度逐渐减弱, 斯托克斯声子谱趋于平滑, 整个荧光谱强度变弱, 直到 210K 时完全猝灭。表 1 中列出了零声子线积分强度与总荧光强度之比随温度的变化。

Table 1 Ratio of integral intensity of R-line to total fluorescence, wavelength and line width of R-line of  $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}^{3+}$  crystal at various temperatures

T(K)	5	20	40	60	80	100	120	140	160	180
$\beta(\%)$	9.5	9.5	9.5	9.3	8.7	8.0	7.3	6.6	5.0	3.6
$\lambda(\text{nm})$	793.97	793.91	793.77	793.65	793.54	793.20	792.77	792.24	791.84	
$\Delta\lambda(\text{nm})$	0.22	0.24	0.27	0.30	0.33	0.50	0.65	0.78		

\* 寿命测量结果与 R 线相同, 其随温度的波长移动与 R 线一致。

除了 R 线强度随温度变化外, R 线的半宽也随温度升高而增宽并伴随着波长蓝移, 数据也列在表 1 中。其中 R 线线宽在  $T < 110\text{K}$  时表示两条零声子线的总宽度(半最大宽度), 而在  $T > 110\text{K}$  时代表了 R 线本身的宽度(仪器线宽均已扣除)。

## 2. 不同温度下的荧光寿命

不同温度下的荧光衰减曲线如图 3 所示。监测信号为 R 线, 声子边带的衰减曲线与 R 线相同。本文测量了 6.0、20.5、50.0、77.0、100.0、150.0 和 200.0K 等温度下的衰减曲线, 确定的寿命  $\tau$  如表 2 所列, 为清楚起见, 图 3 中仅给出了其中四条。由图 3 可见, 在低于 150K 的温度区域, 荧光强度衰减基本上为指数型。200K 时为双指数型, 两衰减常数分别为 3.2ms 和 625 $\mu\text{s}$ 。与 R 线荧光强度变化相应, 随着温度的升高, R 线荧光寿命  $\tau$  减小。在  $T < 150\text{K}$  的区域,  $\tau$  值变化较缓, 当  $T > 150\text{K}$ , 寿命急剧减小。

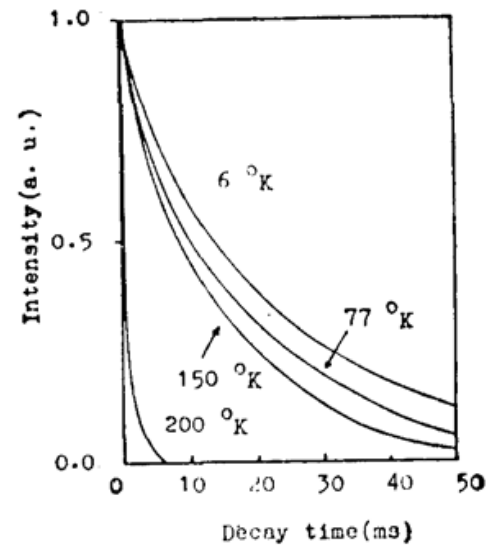


Fig. 3 Curves of fluorescence decay of SrTiO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> at various temperatures

Table 2 Fluorescence lifetime of SrTiO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> at various temperatures

T(K)	6.0	20.5	50.0	77.0	100.0	150.0	200.0
$\tau$ (ms)	20.1	20.0	19.2	17.0	16.0	12.0	3.2

## 四、理论分析

### 1. 荧光光谱的热效应

Cr<sup>3+</sup> 在晶体中的发光特性与晶场强度密切相关。在强场情形,  ${}^4T_2$  能级位于  ${}^2E$  能级上方, 且间隔远大于声子频率范围, 于是从基态激发到高能态  ${}^4T_2$  或  ${}^4T_1$  的离子大都通过无辐射途径迅速弛豫到  ${}^2E$  亚稳态, 而从  ${}^2E$  到  ${}^4T_2$  的热激发几率又很小 ( $\propto e^{-\Delta E/kT}$ ), 故荧光谱线完全由  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  跃迁产生。由于  ${}^2E$  与  ${}^4A_2$  谱项具有相同的电子组态  $t_{2g}^2$ ,  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  跃迁(与  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  相比)通常由较强的零声子线(R 线)及较弱声子边带(电子振动跃迁)组成。声子边带的强度与温度的关系, 对于单声子过程为<sup>[7]</sup>:

$$I \propto \begin{cases} n+1 & \text{单声子发射,} \\ n & \text{单声子吸收.} \end{cases} \quad (1)$$

式中  $n = 1/(e^{\hbar\omega/kT} - 1)$ ,  $\omega$  为声子频率。因此, 当  $T \rightarrow 0$  时,  $n \approx 0$ , 仅在 R 线的低能端出现声子边带(自发声子发射), 当温度升高时,  $n$  值增加, 声子吸收几率变大, 故在 R 线的高能端出现声子边带的反斯托克斯谱, 而 R 线本身的强度随之变弱, 这就是 SrTiO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 晶体荧光光谱热效应产生的基本机制之一。该晶体的晶场强度很强,  $Dq/B = 3.46$ <sup>[8]</sup>, 荧光光谱完全由  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  跃迁产生。

R 线波长随温度升高而出现的蓝移现象可能与 SrTiO<sub>3</sub> 晶体的共价键因素有关。以前分析过<sup>[8]</sup>, SrTiO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 晶体 R 线波长与其他掺 Cr<sup>3+</sup> 晶体相比向长波方向移动了约

100 nm, 主要是强共价键导致电子之间的相互作用减弱, 使得  $B$  值减小很多的缘故。共价键的强弱除了与中心离子和配体离子的电子轨道有关外, 还与它们之间的距离有关。温度升高, 由于线性膨胀, 可使晶场强度减弱, 根据 Tanabe-Sugano 能级图<sup>[9]</sup>, R 线波长应略有红移, 实验结果为蓝移, 表明共价键因素<sup>[10]</sup>随温度升高而减弱使得 Racah 参数  $B$  和  $C$  变大, 其对 R 线位置的影响, 由近似关系

$$E[2E(t_{2g}^3)] - E[{}^4A_2(t_{2g}^3)] \approx 9B + 3C \quad (2)$$

可知, 比  $Dq$  减小对 R 线位置的影响更占有优势。

零声子线的积分强度与总荧光强度之比  $\beta$  的大小与中心离子和基质晶格的电-声子耦合强度有关。对于与基态电子组态相同的  ${}^2E$  能级, 由于晶格弛豫较小,  $\beta$  值也较大。在单频近似及低温极限条件下, 根据多声子跃迁和晶格弛豫理论有:

$$\beta = e^{-S}, \quad (3)$$

式中  $S$  称为 Huang-Rhys 因子, 对于呼吸模近似,

$$S\hbar\omega = \frac{1}{2} M\omega^2 \Delta Q^2 \quad (4)$$

式中  $\omega$  为声子频率,  $M$  为配体质量总和(一级近似),  $\Delta Q$  为两跃迁电子态之间的晶格弛豫量。因此  $S$  因子是表征晶格弛豫强弱的参数。由表 1 可求得 5K 时的  $S \approx 2.4$ 。

## 2. 荧光寿命的热效应

晶体中处于激发态的磁离子的衰变过程一般包括光子自发辐射(纯电子跃迁)、声子伴随的发射(电子振动跃迁)以及无辐射跃迁。其中电子振动和无辐射跃迁与温度有关(自发声子发射相关的电子振动跃迁除外)。在浓度比较低的情况下, 离子之间的无辐射能量转移可以忽略不计, 当荧光跃迁能级与非荧光能级之间的能隙远大于德拜频率时, 以荧光能级到其他电子能级之间的无辐射跃迁几率也可以忽略不计。在这种情况下, 电子振动跃迁是荧光寿命随温度升高而减小的主要原因。

若以  $1/\tau_0$  表示与温度无关的辐射跃迁速率, 它包括纯电子跃迁及自发声子发射相关的电子振动跃迁,  $1/\tau_T$  表示与温度相关的电子振动跃迁速率, 它包括声子吸收与受激声子发射过程, 则荧光寿命  $\tau_F$  与  $\tau_0$  和  $\tau_T$  之间的关系为:

$$1/\tau_F = 1/\tau_0 + 1/\tau_T. \quad (5)$$

频率为  $\omega$  的单声子吸收和受激发射的电子振动跃迁速度与温度关系遵从玻色-爱因斯坦因子分布<sup>[7]</sup>

$$n = 1/(e^{\hbar\omega/kT} - 1). \quad (6)$$

由于声子频率一般远小于光子频率, 由微扰论可以证明, 单声子吸收和受激发射相关的电子振动跃迁几率相等, 故  $\tau_T$  可以表示为

$$1/\tau_T = (1/\tau_0) \cdot n + (1/\tau_0)n = 2(1/\tau_0)n \quad (7)$$

由(5)~(7)式可得

$$1/\tau_F = \frac{1}{\tau_0} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}. \quad (8)$$

由(8)式可知, 当温度趋于零时,  $\tau_F \rightarrow \tau_0$ , 这测量的寿命即为辐射寿命。

利用(8)式, 对  $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}^{3+}$  的荧光寿命  $\tau_F$  与温度的关系进行拟合, 发现当  $T \leq 150\text{K}$  时, 实验值与计算值  $\tau_{\text{cal}}$  符合得比较好, 如图 4 中“虚线”所示, “0”表示实验值, 其中  $\hbar\omega =$

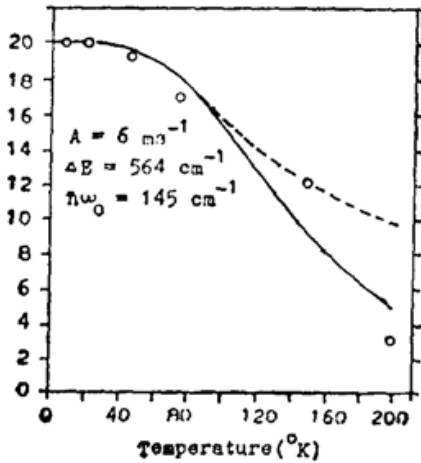


Fig. 4 Variation of fluorescence lifetime of SrTiO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> with temperature. 'o' indicates experimental values; solid and broken lines indicate calculating values with and without energy transfer process, respectively

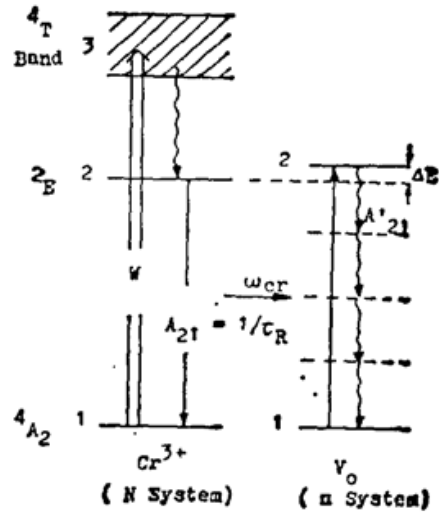


Fig. 5 Model of fluorescence quenching of SrTiO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> crystal

145 cm<sup>-1</sup>,  $\tau_0 = 20$  ms。但当  $T > 150$  K 时, 偏差很大, 表明有新的机制在起作用。结合高温时整个荧光猝灭来分析, 在 SrTiO<sub>3</sub> 中, Cr<sup>3+</sup> 离子的激发能借助于单声子过程向电荷补偿中心-氧缺位 V<sub>0</sub> 的无辐射能量转移可能是 R 线荧光寿命在高温下剧减的主要原因。图 5 为能量转移模型。Cr<sup>3+</sup> 和 V<sub>0</sub> 系统各能级的粒子数布居速率方程可建立如下:

$$\left. \begin{aligned} \dot{N}_3 &= -A_{32}N_3, \\ \dot{N}_2 &= A_{32}N_3 - A_{21}N_2 - \omega_{Cr}N_2, \\ N_1 + N_2 + N_3 &= N, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$$\left. \begin{aligned} \dot{n}_2 &= -A'_{21}n_2 + \omega_{Cr}N_2, \\ \dot{n}_1 &= -n_2, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$$\omega_{Cr} = A \exp(-\Delta E/kT), \quad (11)$$

式中  $\Delta E$  表示氧缺位激发态能级与 Cr<sup>3+</sup> 的 <sup>2</sup>E 能级的能量失配, 其值为 564 cm<sup>-1</sup>\*。在一般情况下, 从 Cr<sup>3+</sup> 的高激发态(<sup>4</sup>T<sub>1</sub> 或 <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 带)向 <sup>2</sup>E 的无辐射弛豫速率 A<sub>32</sub> 很大, 因此, <sup>2</sup>E 能级的荧光衰变规律近似为

$$N_2(t) = N_2(0)\exp(-t/\tau), \quad (12)$$

Table 3 Experimental and calculating values of fluorescence lifetime of SrTiO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> at various temperatures

T(K)	6.0	20.5	50.0	77.0	100.0	150.0	200.0
$\tau_F$ (ms)	20.1	20.0	19.2	17.0	16.0	12.0	3.2
$\tau'_{cal}$ (ms)	20.0	20.0	19.4	17.5	15.6	12.0	9.6
$\tau_{cal}$ (ms)	20.0	20.0	19.4	17.5	15.2	9.1	4.8

\* (9)、(10)式中忽略了反向能量转移。

$$\frac{1}{\tau} = A_{21} + \omega_{cr} = \frac{1}{\tau_0} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (13)$$

由(13)式,对表2中所给的数据重新拟合,求得的结果 $\tau'_{cal}$ 列于表3中并示于图4中的“实践”其中 $A = 6 \text{ ms}^{-1}$ ,  $\Delta E = 564 \text{ cm}^{-1}$ 。由此,R线荧光在高温下的衰变行为也得到了较为满意的解释。

## 五、结 论

由以上实验结果的理论分析可以得出如下结论:

(1)  ${}^2E$ 能态的电子组态虽然与 ${}^4A_2$ 相同,但仍有一定量的晶格弛豫, $S = 2.4$ 比稀土离子情形( $S = 0$ )还是大许多,表明 $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体有较强的电-声子耦合。

(2)  $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 属强晶场、强共价晶体,荧光跃迁为 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ,R线随温度升高而蓝移,且与共价键因素减弱有关。

(3) 荧光强度随温度升高而减小是单声子吸收伴随的无辐射能量转移的结果、氧缺位是导致荧光猝灭的主要原因。

(4) 荧光寿命随温度变化的规律,可以用涉及单声子发射和吸收过程的电子振动跃迁和激发能借助于单声子吸收过程从 $\text{Cr}^{3+}$ 向氧缺位以无辐射方式单向转移,这两种过程的联合作用得到解释。

(5) 由于 $\text{Ti}^{4+}$ 格位的反演对称性, ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁为磁耦极跃迁,吸收截面较小( $\sigma = 2.0 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ),这也是在浓度较低及一般条件下很难测到R线吸收的主要原因。

## 参 文 文 献

- [1] K. A. Muller; *«Paramagnetic Resonance»*; (edited by W. Low, Academic Press Inc., New York, 1963), Vol. 1, 17.
- [2] S. E. Stokowski, A. L. Schawlow; *Phys. Rev.*, 1969, **178**, No. 2 (Feb), 457.
- [3] L. Grabner; *Phys. Rev.*, 1969, **177**, No. 3 (Jan), 1315.
- [4] B. W. Fanghnan; *Phys. Rev. (B)*, 1971, **4**, No. 10 (Nov), 3623.
- [5] A. J. Silversmith *et al.*; *«IQEC-87 Technical Digest»*, 1987, 190.
- [6] R. M. Machfarlone, J. -O. Vial; *Phys. Rev. (B)*, 1986, **34**, No. 1 (Jul), 1.
- [7] B. D. Bartolo; *«Optical Interactions in Solids»*, (John Wiley & Sons, Inc., New York. London. Sydney. Toronto, 1968), 383.
- [8] 李运奎,陈述春等;《发光学报》,1991, **12**, No. 1 (Mar), 79.
- [9] Y. Tanabe, S. Sugano; *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, **9**, No. 5 (Sep/Oct), 753.
- [10] 干福熹主编;《现代玻璃科学技术》,(上海科学技术出版社,1988年),上册,第263页。
- [11] 黄 昆;《物理学进展》,1981, **1**, No. 1 (May), 31.
- [12] 文献[7]362。
- [13] 文献[7]404。

## Thermal effects on the fluorescence spectrum and lifetime of SrTiO<sub>3</sub>Cr<sup>3+</sup> crystal

LI YUNKUI, CHEN SHUCHUN AND GAN FUXI

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800*)

(Received 10 April 1990; revised 15 April 1991)

### Abstract

The fluorescence spectrum and lifetime of SrTiO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> crystal were measured from 5K to 200K. The variation of lifetime as the temperature below 150K was well explained by the theory involved in the processes of emission and absorption of single phonon. Defects of charge compensation were considered as the main reason for the quenching of fluorescence at high temperature and the relative model of the energy transfer was built. Besides, the violet shift of R-line as the rise of temperature was discovered and explained by crystal-field and covalency bond theories reasonably. Some important spectral parameters, such as Huang-rhys factor, R-line oscillator intensity and cross section, were obtained.

**Key words:** SrTiO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>, fluorescence spectrum, lifetime, vibronic transtion.