

Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄ 晶体中 Cr³⁺ 和 Cr⁴⁺ 吸收光谱特性

徐军 张强 邓佩珍 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 采用提拉法生长了掺 Cr 的 Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄ 低温石榴石结构型单晶, 测量了它的吸收光谱及其偏振特性, 系统描述了该晶体在可见和近红外波段各吸收带的特征, 指出 Cr 在此晶体晶格中主要存在两种价态 Cr³⁺ 和 Cr⁴⁺, Cr⁴⁺ 在近红外的吸收将影响到 Cr³⁺ 的发光。

关键词 Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄, 吸收谱, 三价铬, 四价铬。

1 引 言

宽带可调谐激光晶体中品种最多的是掺 Cr³⁺ 的激光晶体。根据 Cr³⁺ (3d³) 的 Tanabe-Sugano 能级图^[1], 在强场中, ²E 能级相对于基态 ⁴A₂ 的跃迁是自旋禁戒的, 而在弱晶场时, Cr³⁺ 的激光上能态是宽能带 ⁴T₂, ⁴T₂ → ⁴A₂ 跃迁将产生宽带激光。因此, 寻求弱 Cr³⁺ 八面体晶格场基质晶体是研究目标, 掺 Cr³⁺ 的 Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄ 晶体是一种新型低场可调谐激光晶体^[2], 与实用化的金绿宝石等激光晶体相比, 它具有更低的晶格场, 它的发光调谐范围达 0.81~1.25 μm 左右, 填补了一般 Cr³⁺ 发光材料在此波段的空白, 是目前输出波段最长的 Cr³⁺ 可调谐激光晶体材料之一。本文着重对 Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄ 晶体的吸收光谱进行了系统的研究, 首次报道, Cr 不仅以 Cr³⁺ 取代 Ga³⁺ 进入氧八面体格位, 而且以 Cr⁴⁺ 价铬取代 Ge⁴⁺ 进入四面体格位, 而 Cr⁴⁺ 作为一种新型激活离子和杂质离子, 具有一些新的特征。

2 晶体生长

Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄ 晶体熔点为 1370°C, 一致共融, 采用中频感应引上法、Pt-Rh 坩锅生长, 生长气氛为空气, 拉速 1~2 mm/hr, 转速 20~30 rpm, 生长方向 a 轴[100]方向, 优质晶体尺寸达 ∅15~40 mm, Cr 离子含量为 0.05 %mol, 加工成 c 片(⊥c), 样品厚 1.2 mm, a 片(⊥a) 厚 2 mm, 均两面抛光, 用于光谱测量。

3 Cr³⁺ 吸收光谱特性

用 Perkin-Elmer Lambda 9 型紫外、可见、红外分光光度计, 沿着不同偏振方向测量了 Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄ 晶体的室温吸收光谱如图 1 所示, 图中 ab 表示光沿 a 方向入射, 电场 E 平行于 b

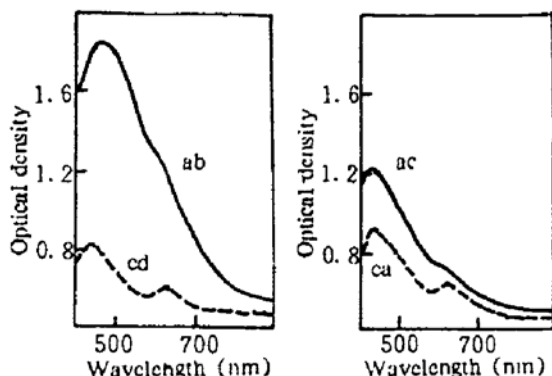


Fig. 1 Polarized absorption spectra of Cr³⁺ in Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄ at room temperature

方向, 其余类推。根据八面体晶场中 3d³ 离子的 Tanabe-Sugano 能级图, 可以解释 Cr³⁺ 离子在不同晶场的基质中显示出不同光谱特性, 掺 Cr³⁺ 晶体的吸收光谱主要为两个宽吸收带, 跃迁为 ⁴T₂ → ⁴A₂ (中心波长为 620 nm) 和 ⁴A₂ → ⁴T₁ (中心波长为 433.6 nm)。晶场强度参数用 D_q 表示:

$$10D_q = E(^4T_2) - E(^4A_2), \quad (1)$$

即 ⁴T₂ 与 ⁴A₂ 能级的间隔为 10 D_q, 因此根据吸收谱中 ⁴T₂ 能级位置, 即可求得 D_q = 1612.9 cm⁻¹。电子相互作用参

数用 Racah 参数 B 和 C 表示, 可根据 ⁴T₁ 和 ⁴T₂ 能级间隔 ΔE 和 D_q 值求得:

$$B/D_q = [(\Delta E/D_q)^2 - 10(\Delta E/D_q)]/15(\Delta E/E_q - 8) \quad (2)$$

从(2)式得 B = 712.3 cm⁻¹, D_q/B = 2.26 < 2.3, 属低场^[3]。

Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄ 晶体属四方晶系^[4], 空间群 D_{3h}³ = P₃₂₁, 其结构如图 2 所示。Sr²⁺ 占据畸变的十二面体格位; 0.4 Ga³⁺ + 0.6 Ge⁴⁺ 占据八面体 1a 格位, 对称点群 32, 平均键长 0.1924 nm, Ge⁴⁺ 占据四面体 2d 格位(对称点群 3), 平均键长 0.1735 nm; 1.6 Ga + 1.4 Ge 占据 3f 四面体格位(对称点群 2), 平均键长 0.1812 nm。Cr³⁺ 在此结构中占据 1a 八面体格位, Ge 和 Ga 的统计分布增加了 1a 八面体的无序性, 其低场特性可以得到解释, 反映在吸收光谱性能上, 与 YAG 的晶体相比, 其两个吸收峰均向红光方向移动。(Cr³⁺: YAG 两个主要吸收峰为 430 nm、590 nm)。

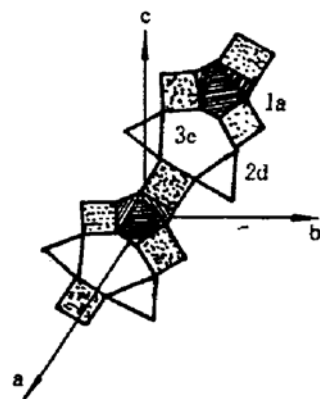


Fig. 2 Fragments of the Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄ trigonal crystal structure^[4]

Cr³⁺ 的吸收谱沿不同晶轴有不同的特性 a 片的 ac、ab 谱的两主要吸收峰相互重叠程度较之 c 片的 ca、cb 谱更为严重, 且吸收强度高。

4 Cr⁴⁺ 吸收光谱特性

该晶体在 1000 nm 以外的近红外波段发现一弱吸收峰, 峰值位置为 1056.8 nm, 吸收系数为 0.38 cm⁻¹, 光束沿 c 轴入射, 将同一样品在空气中退火, 退火温度为 1000°C, 退火时间 10 hr, 1056.8 nm 处的峰值强度明显增加(这是因为在氧气氛下退火导致 Cr⁴⁺ 浓度增加), 吸收系数为 0.77 cm⁻¹, 而其它位置峰值强度几乎没有变化, 如图 3 所示。

Table 1 The main energy levels of Cr³⁺, Cr⁴⁺ in SGGO with reference to the ground state

states	energy levels(nm)	maximum absorption coefficienty (cm ⁻¹)
Cr ³⁺	⁴ A ₂ → ⁴ T ₂	620
	⁴ A ₂ → ⁴ T ₁	433.6
Cr ⁴⁺	³ A ₂ → ³ T ₂	1056.8

通过与 Cr⁴⁺: Mg₂SiO₄^[5]、Cr⁴⁺: YAG^[6] 等晶体的吸收谱比较, 不难看出, 1056.8 处的吸收峰是 Cr⁴⁺ 的典型吸收峰, 对应 ³A₂ → ³T₂ 跃迁表 1 是 Cr³⁺ 和 Cr⁴⁺ 主要吸收峰位置、对应的跃迁能级及其相应最大吸收系数。

由图 2 可见, SGGO 晶体结构中存在 $2d$ 、 $3f$ 两种四面体格位 $[\text{GeO}_4]$ 和 $[\text{GaO}_4]$ 。由于 Ge^{4+} 半径 (0.04 nm) 和 Cr^{4+} 半径 (0.044 nm) 相近, 且电荷匹配, 另外该晶体在含充足氧气气氛下生长, 因此 Cr 将以 Cr^{4+} 价态形成, 稳定占据 Ge-0 四面体格位。

Cr^{4+} 的吸收峰正好处于 Cr^{3+} 的发光波段 (810 nm ~ 1250 nm), 势必影响 Cr^{3+} 的发光导致激光阈值升高, Cr^{3+} 的品质因素

$$FOM = \alpha_{433.6 \text{ nm}} / \alpha_{1056.8 \text{ nm}} = 34.$$

在晶体生长、性能检测及论文写作过程中得到王四亭、朱焯、王浩炳、李如凤、汪红卫等老师和同事的帮助, 在此一并表示谢意。

参 考 文 献

- [1] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions*, New York, Academic, 1970: 171 ~ 185
- [2] A. A. Kaminskii, A. V. Butashin, A. A. Demidovich *et al.*, Broad-band tunable stimulated emission from octahedral Cr ions in new acentric crystals with Ca-gallogermanate structure. *Phys. Solid. State*, 1989, 112(1): 197~206
- [3] S. Struve, G. Huber, The effect of the crystal field strength on the optical spectra of Cr in gallium garnet laser. *Appl. Phys. B*, 1985, 36(4): 195~199
- [4] A. A. Kaminskii, E. L. Belokoneva, B. V. Mill *et al.*, Pure and Nd-doped $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ and $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ single crystals, their structure, optical, spectral, luminescence, electromechanical properties, and stimulated emission. *Phys. Solid State, A*, 1984, 86(2): 345~362
- [5] V. Petricevic, S. K. Gayen, R. R. Alfano, Laser action in chromium-activated forsterite for near-infrared excitation: Is Cr^{4+} the lasing ion? *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 52(26): 2590~2592
- [6] N. B. Anger, N. I. Borodin, V. M. Garmash *et al.*, Lasing due to impurity color centers in yttrium aluminum garnet crystals at wavelengths in the range 1.35~1.45. *Sov. J. Quant. Electron.*, 1988, 18(1): 73~75

Optical Absorption Spectra of Cr^{3+} and Cr^{4+} in $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ Garnet Crystals

Xu Jun Zhang Qiang Deng Peizhen Gan Fuxi

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

(Received 25 August 1994; revised 31 October 1994)

Abstract Single crystals of $\text{Cr}_3\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ garnets are grown by using the Czochralski method in platinum-rhodium crucible. The polarized optical absorption spectra of Cr are measured. The schematic description on the absorbed bands in visible and near-IR wavelength is presented. We suggest that Cr enters the octahedral and tetrahedral positions as Cr^{3+} and Cr^{4+} respectively. The near-IR absorption of Cr^{4+} will affect the luminescence of Cr^{3+} .

Key words $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, absorption spectra, Cr^{3+} , Cr^{4+} .

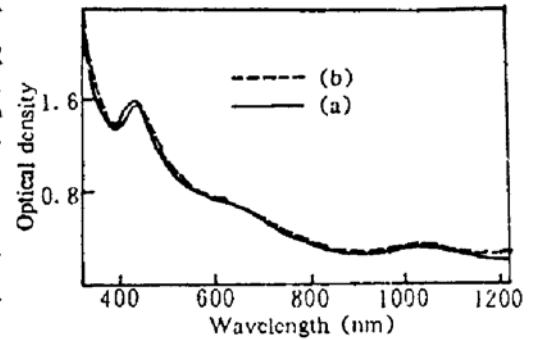


Fig. 3 Absorption spectra of Cr : $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ at room temperature, $k // c$, $E \perp c$ (a) before annealing (b) after annealing