

# $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{YAG}$ 、 $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 近红外 荧光辐射温度特性研究

吴 涛 孙迭麓 李富铭

(复旦大学物理系, 三束材料改性国家重点联合实验室复旦分部, 上海 200433)

邓佩珍 徐 军

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘 要** 测量了  $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{YAG}$ 、 $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  晶体在室温和液氮温度下的荧光光谱、吸收光谱和激发态寿命, 讨论了温度变化时, 两种晶体中  $\text{Cr}^{4+}$  近红外辐射积分强度变化与激发态寿命变化的关系, 得出结论: 在 77 K ~ 300 K 范围内,  $\text{Cr}^{4+}$  的  $T_2$  能级荧光辐射截面本身受温度影响不大,  $\text{Cr}^{4+}$  辐射荧光的变化, 主要是由无辐射驰豫速率随温度变化而引起的。

**关键词**  $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{YAG}$ ,  $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , 荧光光谱, 温度, 辐射截面。

## 1 引 言

终端声子激光晶体因其宽带荧光辐射特性, 可以作为固体可调谐激光器、超短脉冲激光器的工作介质。 $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{YAG}$ 、 $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  是近年来出现的新型终端声子激光晶体。这两种激光晶体中,  $\text{Cr}^{4+}$  从最低激发态  $T_2$  到基态  $A_2$  的跃迁, 辐射荧光范围分别在  $1.0 \mu\text{m} \sim 1.4 \mu\text{m}^{[1]}$  和  $1.1 \mu\text{m} \sim 1.7 \mu\text{m}^{[2]}$ , 利用这两种晶体通过自锁模获得超短激光脉冲<sup>[3~5]</sup>, 对于光谱学研究、光纤通信研究, 具有重大意义。

终端声子激光晶体中, 电子态与声子强烈耦合, 所以温度变化对于它们的辐射跃迁截面和无辐射驰豫速率都有一定的影响。激光晶体的温度特性, 将影响到它们作为应用器件的性能。

作者测量了  $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{YAG}$ 、 $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  在液氮、室温下的荧光光谱、激发态寿命、吸收光谱, 通过比较不同温度下这些光谱的变化, 明确了温度变化对于  $\text{Cr}^{4+}$  的近红外辐射跃迁截面的影响程度。

## 2 实验装置及结果

在一定泵浦功率下, 晶体的荧光辐射积分强度发生变化, 主要由以下几个原因引起: 晶体对于泵浦光的吸收系数发生变化、无辐射驰豫速率发生变化或者上能级辐射截面本身发生

变化。为了明确温度变化对于  $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{YAG}$ 、 $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  两种晶体中  $\text{Cr}^{4+}$  荧光辐射的影响情况,进行了如下实验:

1) 首先测量各个晶体在温度变化时  $\text{Cr}^{4+}$  荧光辐射积分强度的变化。使用的是苏州第四光学仪器厂生产的圆盘单色仪,采用 PbS 探测器接收信号,输入 Lock-in 放大器中记录荧光光谱。为了具体比较室温(RT)和液氮温度(LN)下晶体中近红外辐射带的荧光强度变化情况,在两种温度下保证整个荧光测量系统不变,即固定单色仪狭缝不变,并用两个小孔固定光束的入射方向以保证晶体上被泵浦点的位置不变,晶体置于真空杜瓦瓶中。将晶体上被泵浦点用双透镜系统成像于单色仪狭缝上。这样,当改变泵浦光的频率时,不会改变晶体上被泵浦点的位置,亦即晶体上发射荧光的点位置不变。泵浦光选用全线输出的氩离子激光,用棱镜色散开它的五条谱线,依次选用各频率的光来激发被研究的晶体。此外,还采用了氩离子泵浦的 R6G 染料激光作为泵浦光,光束同样也被两个小孔限定在固定方向上。用一块偏振片和一块格兰棱镜作为光强衰减器。这样用同样偏振方向、同样光束方向、同样强度、不同波长的激光泵浦晶体,就能得到其它初始条件均相同的各种频率的激光激发之下的晶体的荧光光谱。

先在室温下测量各种频率的激光激发产生的荧光光谱,然后向真空杜瓦瓶中加入液氮,冷却平衡后再在低温下作一次同样的测量,比较所得的谱图,就可以知道不同温度下晶体中  $\text{Cr}^{4+}$  辐射荧光变化的趋势,综合考虑采用不同激发光所得到的液氮、室温下的荧光光谱,也可获得一些类似激发谱的信息。

为了便于讨论,以激发光波长为横坐标,把不同频率的泵浦光激发下晶体中  $\text{Cr}^{4+}$  荧光辐射的积分强度示于图 1 和图 2。从图中可以看出,在  $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{YAG}$  和  $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  中,随着温度下降,  $\text{Cr}^{4+}$  荧光辐射积分强度明显增强( $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{YAG}$ : 4~5 倍;  $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ : 7~9 倍)。但在采用波长为 514.5 nm 的激光泵浦  $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{YAG}$  晶体时,其荧光辐射积分强度在液氮温度下比室温时只增长 1.87 倍,这个现象的原因尚在进一步研究中。

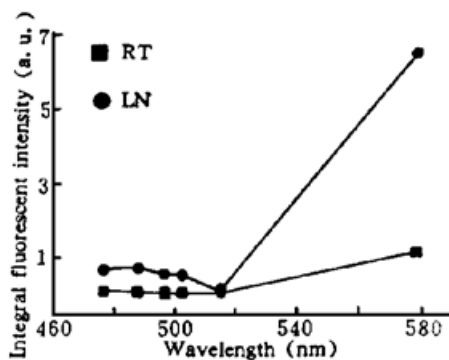


Fig. 1 The integral fluorescent intensity of  $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{YAG}$  pumped with lasers of various wavelength. The points in the figure represent the experimental results. Points were connected with straight lines

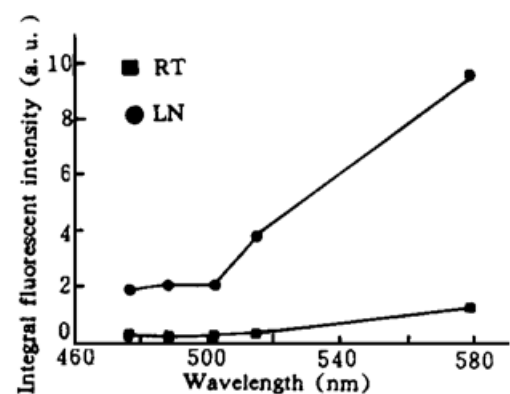


Fig. 2 The integral fluorescent intensity of  $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  pumped with lasers of various wavelength. The points in the figure represent the experimental results. Points were connected with straight lines

2) 进一步测量了两种晶体中,  $\text{Cr}^{4+}$  的  $T_2$  激发态在室温和液氮温度下的寿命, 激发光波长为  $1.06 \mu\text{m}$ 。结果示于表 1 中。

Table 1.

life time of $T_2$	$Cr^{4+} : YAG$	$Cr^{4+} : Mg_2SiO_4$
$\tau_1 (RT)$	5.6 $\mu s$	3.5 $\mu s$
$\tau_2 (LN)$	30 $\mu s$	32 $\mu s$
$\tau_2/\tau_1$	5.4	9.1

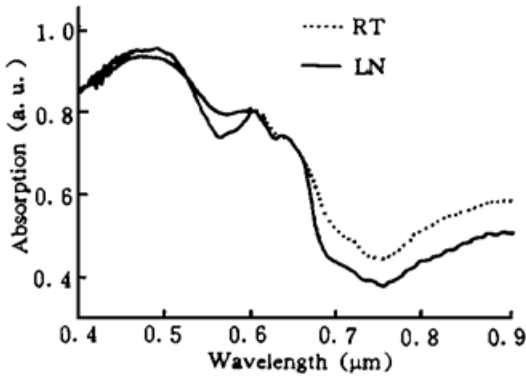


Fig. 3 The absorption spectra of  $Cr^{4+} : YAG$  crystal at room temperature (RT) and liquid nitrogen temperature (LN) respectively

### 3 实验结果的分析与讨论

根据实验结果,  $Cr^{4+} : YAG$  和  $Cr^{4+} : Mg_2SiO_4$  在室温和液氮温度下吸收系数基本不变, 可以认为, 一定的泵浦功率下, 粒子被泵浦到  $T_2$  能级上的速率基本不变, 晶体中  $Cr^{4+}$  的荧光辐射积分强度随温度的变化, 主要源于上能级驰豫过程本身。

上能级粒子的消激发, 可以通过辐射驰豫和无辐射驰豫两个途径。终端声子激光晶体中, 由于电-声子的强烈耦合, 多声子参与的无辐射驰豫对于上能级的消激发有着重要的作用。按照绝热近似理论, 无辐射驰豫速率可以表示为<sup>[6]</sup>:

$$w \approx \frac{2\pi}{h} \left( \frac{2\pi^2 k T}{S h \omega_s} \right)^{1/2} \left( \sum_j \left( \frac{1}{\omega_j^2} \left| \langle u_i | j \rangle \right|^2 \right) \right) \exp \left( - \frac{(2\pi W_{ji} - S \overline{h \omega})^2}{8\pi k T S h \omega_s} \right)$$

其中可以写出:

$$\Delta E = (2\psi W_{ji} - S \overline{h \omega})^2 / 8\pi S \overline{h \omega}$$

表示离子从零振动态到达位形坐标图中发生无辐射驰豫的能级交点所需要的能量。这个公式表明, 无辐射驰豫的速率随着温度的升高而升高, 随零振动态与位形坐标图中上下能级抛物线交点的距离亦即无辐射驰豫的势垒的增大而减小。

为了区分温度变化对于  $T_2$  能级无辐射驰豫和辐射驰豫过程所造成的影响, 进行了如下考虑:

将  $T_2$  能级的辐射驰豫和无辐射驰豫的寿命分别记为  $\tau_r$  与  $\tau_p$ , 总寿命记为  $\tau$ , 设荧光辐射积分强度为  $F$ , 总粒子数密度为  $N_0$ , 上能级粒子数密度为  $N_1(t)$ , 下能级粒子数密度为  $N(t)$ , 泵浦光强为  $I$ , 吸收截面为  $\sigma$ 。当光强较弱、吸收远远没有饱和时,  $N(t) \approx N_0$ 。达到平衡时有:

$$N(t) I \sigma \approx N_0 I \sigma = N_1(t) / \tau = N_1(t) (1/\tau_r + 1/\tau_p), \quad F \propto N_1(t) / \tau_r$$

假定上能级荧光辐射截面基本不随温度而变化, 即  $\tau_r$  与温度无关, 则测量得到的激发态寿命

3) 为了明确温度变化时晶体吸收系数发生的变化及其对荧光辐射积分强度造成的影响, 测量了室温和液氮温度下  $Cr^{4+} : YAG$  和  $Cr^{4+} : Mg_2SiO_4$  的吸收光谱。如图 3、图 4 所示。从这些吸收谱图中可以看到, 在两种温度之下晶体的吸收系数基本不变。

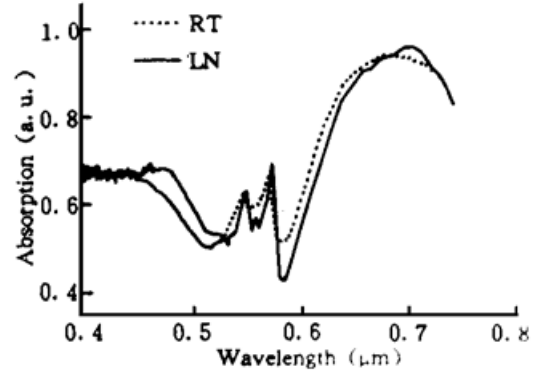


Fig. 4 The absorption spectra of  $Cr^{4+} : Mg_2SiO_4$  crystal at room temperature (RT) and liquid nitrogen temperature (LN) respectively

应与总的荧光积分强度相联系。假设当温度下降时, 激发态寿命增长到原来的  $n$  倍, 则有:

$$\tau' = n\tau, \quad N_0 I \sigma = N_1(t)/\tau = N_1'(t)/n\tau, \quad F' \propto N_1'(t)/\tau = nN_1(t)/\tau = nF$$

这意味着如果温度下降引起激发态寿命的增长主要是源于无辐射弛豫的减弱, 并且泵浦速率是一个常数时, 则若测量得到的激发态寿命增大  $n$  倍, 相应地荧光辐射积分强度也要增强相同的倍数。从实验结果可以知道  $\text{Cr}^{4+}$ ·YAG 及  $\text{Cr}^{4+}$ · $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  晶体基本符合这种规律, 反过来也可以说明两种晶体中,  $\text{Cr}^{4+}$  的  $T_2$  能级荧光辐射截面在液氮温度至室温的范围内基本不变。

**结 论** 温度变化使得  $\text{Cr}^{4+}$ ·YAG 及  $\text{Cr}^{4+}$ · $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  两种晶体中  $\text{Cr}^{4+}$  的荧光辐射积分强度发生了很大的变化。温度变化的影响, 主要是改变了晶体中无辐射弛豫的速率,  $T_2$  能级荧光辐射截面本身随温度的变化在 77 K~ 300 K 之间并不显著。

### 参 考 文 献

- [1] V. Petricevic, S. K. Gayen, R. R. Alfano, Laser action in chromium-doped forsterite. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **52**(13): 1040~ 1042
- [2] H. Eilers, W. M. Dennis, W. M. Yen *et al.*, Performance of a  $\text{Cr}^{4+}$ ·YAG laser. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1993, **QE-29**(9): 2508~ 2512
- [3] P. M. W. French, N. H. Rizvi, J. R. Taylor *et al.*, Continuous-wave mode-locked  $\text{Cr}^{4+}$ ·YAG laser. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(1): 39~ 41
- [4] P. J. Conlon, Y. P. Tong, P. M. W. French *et al.*, Passive mode locking and dispersion measurement of a sub-100-fs  $\text{Cr}^{4+}$ ·YAG laser. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(18): 1468~ 1470
- [5] Alphan Sennaroglu, C. R. Pollock, Howard Nathel, Continuous-wave self-mode-locked operation of a femtosecond  $\text{Cr}^{4+}$ ·YAG laser. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(6): 390~ 392
- [6] 黄 昆, 晶格弛豫和多声子跃迁理论. 物理学进展, 1981, **1**(1): 31~ 85

## Temperature Character of the Near Infrared Fluorescent Emission of $\text{Cr}^{4+}$ ·YAG and $\text{Cr}^{4+}$ · $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ Crystals

Wu Tao Sun Diechi Li Fuming

(State Key Joint Laboratory for Material Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Fudan Branch, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Deng Peizhen Xu Jun

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 27 July 1996; revised 18 December 1996)

**Abstract** We measured the emission spectra, absorption spectra and the excited state life time of  $\text{Cr}^{4+}$ ·YAG and  $\text{Cr}^{4+}$ · $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  crystals at room temperature and liquid nitrogen temperature respectively. The variation of the integral fluorescent intensities at the two different temperature was obtained. Considering it with the variation of the excited state life time, we could draw a conclusion that in the range of 77 K to 300 K, the influence of temperature on the emission cross section of  $\text{Cr}^{4+}$  is relatively small. The change of the fluorescent intensity is mainly because of the change of non-emissive relaxation rate with temperature.

**Key words**  $\text{Cr}^{4+}$ ·YAG,  $\text{Cr}^{4+}$ · $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , fluorescent spectrum, temperature, emission cross section.