

水热法祖母绿激光晶体的光谱性质研究*

陈振强¹ 沈鸿元² 张戈² 黄呈辉²

(1 暨南大学光电工程研究所, 广州 510632)

(2 中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

摘要 报道了温差水热法生长的祖母绿激光晶体($\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)的光学参量特点. 通过对祖母绿晶体的吸收光谱和荧光光谱的测量, 计算了晶体场强度 D_q 、Racah参量 B 和 C , $D_q/B \approx 2.3$, 说明了祖母绿晶体中的 Cr^{3+} 离子处于中等晶场. 室温下的荧光光谱特点显示 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 的跃迁为700~840 nm的宽带辐射跃迁. 此外该晶体的有效声子能量 $\hbar\omega = 409.6 \text{ cm}^{-1}$, Huang-Rhys因子 $S = 3.5$ 较小, 说明祖母绿的电-声子耦合作用较弱.

关键词 激光晶体; 光学特点; 荧光光谱; 吸收光谱; 祖母绿

中图分类号 O782.5 **文献标识码** A

0 引言

祖母绿($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$)是一种发现较早而研究程度较弱的优秀的宽带可调激光介质. 从20世纪80年代至今, 国外一直有人在进行光学级祖母绿激光晶体的生长研究和激光器的研制^[1-3], 对祖母绿晶体在不同的泵浦方式和腔型结构下, 均实现了祖母绿的红外激光输出, 其斜率效率最高达到64%^[3], 这一数值在众多掺 Cr^{3+} 的可调谐激光晶体中也是最高的. 随着目前高功率LD的迅速发展, 重新评价祖母绿晶体的性能和探索新的生长高质量大单晶体工艺是该晶体今后实用化的关键.

国内对祖母绿晶体的研究无论在晶体合成方面还是激光性能与激光器研究上均起步较晚. 1995年曾骥良等人在小型高压釜中用水热法成功生长祖母绿宝石晶体^[4]. 1997年至2000年作者在一种新的水热生长体系中、在较低的温度和压力下进行了祖母绿晶体的新的生长技术研究^[5], 获得了重量近30 ct、尺寸 $2.82 \times 1.65 \times 1.72 \text{ cm}^3$ 的单晶体. 本文针对在新的生长工艺下水热法合成的祖母绿晶体进一步作光谱学性质方面的研究.

1 光谱实验结果

1.1 吸收谱特征

在室温下使用 PerkinElmer UV-VIS-NIR (Lambda-35) 分光光度计测定了吸收谱, 如图1, 谱图结构主要由两个宽吸收带及R型吸收线组成.

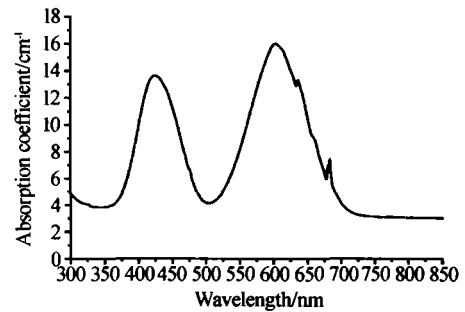


图1 绿宝石晶体的吸收谱(300 K, Cr_2O_3 0.94wt%)

Fig.1 Absorption spectrum of emerald crystal 两个宽吸收带峰值分别位于425 nm(23529 cm^{-1})和605 nm(16529 cm^{-1}), 分别对应于 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 能级跃迁. R线位于684 nm(14620 cm^{-1})处, 对应于 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ 的能级跃迁, 其强度要比振动边带(从零声子线向高频端延伸)的强度小的多.

从图1和 Cr_2O_3 的电子探针含量0.94 wt%, 计算出含 Cr^{3+} 离子的数目为 $\rho = 2.01 \times 10^{20} / \text{cm}^3$, 两个宽带吸收 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 的峰值吸收截面积分别为 $4.88 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $6.07 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 该方法合成的祖母绿晶体吸收光谱特点同文献[6]所报道的助熔剂法生长的晶体略有不同, 后者主要吸收峰在430 nm和640 nm附近, 可能是助熔剂的影响结果.

1.2 荧光光谱特征

我们在室温下使用 Edinburgh 公司的 FLS-920 型荧光光谱仪测定了水热祖母绿晶体的荧光光谱和荧光寿命曲线, 结果如图2和3所示. 荧光光谱由 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (宽带)和 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (锐线)跃迁组成, 荧光波长范围从675 nm到850 nm之间, 半峰宽为75 nm左右, 峰值波长为731 nm(13680 cm^{-1}), 同图1的吸收光谱相比较, 荧光峰值向长波长方向发生了移动, 相应的斯塔克频移为

*国家自然科学基金(批准号:60278025)和福建省青年创新基金(批准号:2001J014)资助项目

Tel:020-85220484 Email:tzqchen@jnu.edu.cn

收稿日期:2003-06-02

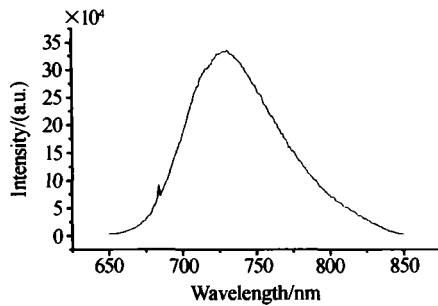
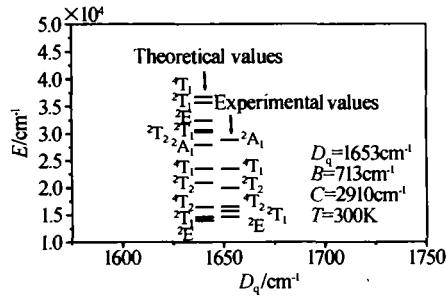


图2 绿宝石晶体的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of hydrothermal emerald crystal

图3 水热合成的祖母绿晶体中 Cr^{3+} 离子在 O_h 场下的能级图Fig. 3 Energy level diagram of Cr^{3+} -doped hydrothermal emerald under O_h crystal field (Right: experimental level; Left: theoretical level)

$$\Delta E_u = E_a(^4T_2) - E_f(^4T_2) = 2849 \text{ cm}^{-1}$$

式中 $E_a(^4T_2)$ 为 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 能级跃迁的能量; $E_f(^4T_2)$ 为 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 能级跃迁的能量. 所测荧光寿命为 $63.54 \mu\text{s}$, 计算得到在荧光峰值 731 nm 处的发射截面为 $2.86 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 该值比其它一些知名的含 Cr^{3+} 激光晶体都大, 例如它是金绿宝石发射截面的约 4 倍.

1.3 晶场参量计算

实验中对水热祖母绿晶体结构进行了精确测定, 结果表明水热祖母绿晶体中 Al-O_6 八面体在 $[0001]$ 方向是压扁的, 这是因为 Cr^{3+} 离子的半径为 0.063 nm , 大于 Al^{3+} 离子的半径 0.053 nm . 当 Cr 进入 Al-O_6 八面体中时, 使其周围的八面体晶场 (O) 发生畸变降低到 D_3 晶体场, 因此, Cr^{3+} 离子最终受到的是 D_3 点群晶体场的作用. 由群论知识可以知道, 对称性的降低意味着简并能级的分裂和晶体场强度的降低, 而能级分裂对能级参量的拟合并不重要, 故仍然作为正八面体 (O_h) 晶场处理. 另外, Cr^{3+} 离子外层 $3d$ 电子直接受到晶场的作用, 旋轨耦合对总能量的贡献比起其他作用来要小得多, 因此在解释光谱特性时可以略去.

利用 Tanabe-Sugano 的理论结果^[7], 在 O_h 晶场近似下, 通过久期方程求得 $\text{Cr}^{3+} : \text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 晶体的晶场强度参量 D_q 和电子相互作用的 Racah 参量 B, C 分别为 1653 cm^{-1} , 713 cm^{-1} , 2734 cm^{-1} .

由以上方法确定的 D_q, B 和 C 值, 一般情况下 D_q 和 B 比较准确, C 有一定程度的误差, 需上机求解方程时调整, 最终求得理论能级与实验能级符合得较好的 C 值为 2910 cm^{-1} .

将求得的 B 和 C 值代入久期方程中, 求出的祖母绿晶体能级的理论值与实验值的对比列于表 1, 能级对比图如图 3.

表 1 水热合成祖母绿晶体中 Cr^{3+} 离子的理论值和实验能级对比

Level	Theory values/ cm^{-1}	Experiment values/ cm^{-1}	Relative error/%
$^2E(t_2^3)$	13937	14620	4.7
$^2T_1(t_2^3)$	14593	15699	7.0
$^2T_2(t_2^3)$	20966	19880	5.4
$^4T_2(t_2^3(^3T_1)e)$	16530	16529	0.0
$^4T_1(t_2^3(^3T_1)e)$	23519	23529	0.0
$^2A_1(t_2^3(^1E_1)e)$	28012	28902	3.1

此外, 激光晶体的质量测评中除了从实验测量得到的吸收光谱和荧光光谱中计算出有关的光谱参量如 D_q, B, C 和能级数值等之外, 往往还需要计算有效声子能量 $\hbar\omega$ 和黄昆-里斯数 S . 这种计算可以利用光谱参量之间的关系, 从比较简单的光谱测量中把本来要通过复杂计算和测量才能得到的参量估算出来, 以便从理论上预测激光晶体材料的性能特点^[8].

利用公式

$$\hbar\omega \approx 2.25E_a[0.3456/(E_a - E_c)]^{1/2} \quad (1)$$

$$E_a - E_c = 2S \hbar\omega \quad (2)$$

计算出祖母绿晶体的有效声子能量 $\hbar\omega$ 和黄昆-里斯数 S . 本次计算的祖母绿晶体的有效声子能量 $\hbar\omega = 409.6 \text{ cm}^{-1}$, Huang-Rhys 数 $S = 3.5$.

2 讨论

Kenyon 等^[9]人曾按照晶场参量 D_q/B 和 ΔE 把晶体材料分为三类: 1) $D_q/B > 2.3$, $\Delta E > 0$ 的材料属于强场, 这时只有锐线发射(磷光); 2) $D_q/B \approx 2.3$, $\Delta E \approx 0$ 的材料属于中阶场, 锐线与宽带并存(磷光和荧光); 3) $D_q/B < 2.3$, $\Delta E < 0$ 的材料属于弱场, 这时具有宽带发射(荧光). ΔE 是引进的发射带和晶场相联系的一个参量, 代表 4T_2 和 2E 态间的能量差, 或者更确切一点说, ΔE 代表 4T_2 能态的零声子线与 2E 的吸收线间的能量差, 可以从实验上直接推求出.

在简谐近似范围内, 吸收谱与发射谱 4T_2 的零声子跃迁的位置是对称的, 这样 4T_2 零声子线的位置可由式(3)求出

$$E_o(^4T_2) = \frac{1}{2}[E_a(^4T_2) + E_f(^4T_2)] \quad (3)$$

式中 $E_o(^4T_2)$ 和 $E_f(^4T_2)$ 分别表示吸收谱和发射谱中的 4T_2 带的峰值, 由式 (3) 计算出 $E_o(^4T_2)$ 为 15105 cm^{-1} , 而 $E_o(^2E)$ 可以从吸收谱的 R 线位置直接读出, 得到 ΔE 为 485 cm^{-1} . 该值同早期报道的 400 cm^{-1} 有所差别, 可能归结于新体系中营养料的复杂性, 具体原因在研究之中.

根据求得的 D_q 和 B 值, 有 $D_q/B \approx 2.3$. 同时考虑到该晶体具有较小的有效声子能量和 Huang-Rhys 因子, 说明电-声子耦合作用较弱, 故综合判断在新体系下水热法生长的祖母绿晶体应属于中阶场介质. 这和荧光光谱中实际观察到的荧光宽带和荧光锐线并存现象是一致的, 因此作为中场激光介质, 有可能实现宽带激光辐射和线辐射.

3 结论

通过对水热法合成的祖母绿晶体光谱学及晶体场参量的研究可知, 祖母绿晶体中的 Cr^{3+} 离子代替 Al^{3+} 离子处于中等晶场作用之下. 此外, 对于水热法合成的祖母绿晶体而言, Cr^{3+} 离子的 2E 能级在 Tanabe-Sugano 能级图中处于 4T_2 能级的下方, 且距离较近, 能级的寿命由于宇称禁戒跃迁而较长, 故 2E 能级可作为“粒子库”, 这样易于通过热激发使 4T_2 能级的粒子受激发射, 很容易从 2E 能级获得足够数量的粒子, 从而获得较低的阈值及较高的发射强度, 这就是为什么祖母绿晶体在室温下就能够获得激光输出的原因.

参考文献

- 1 Shand M L, Walling J C. A tunable emerald laser. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1982, **QE-18**(11): 1829 ~ 1830
- 2 Antsiferov V V. Free-running emerald laser. *Technical Physics*, 2000, **45**(8): 1085 ~ 1087
- 3 Lai S T. Highly efficient emerald laser. *Journal of Opt Am B*, 1987, **4**(8): 1286 ~ 1290
- 4 Zeng J L, Ouyang C M. How to identify hydrothermal synthetic emerald from China. *Jewellery News Asia*, 1995, **130**(2): 92 ~ 94
- 5 陈振强. 激光品级祖母绿单晶体的水热生长. *无机材料学报*, 2002, **17**(6): 1129 ~ 1134
Chen Z Q, et al. Hydrothermal growth of emerald laser crystals. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17**(6): 1129 ~ 1134
- 6 Barilo S N, Bychkov G L, Kurnevich L A, et al. Controlled crystallization of emerald from the fluxed melts. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **198/199**: 716 ~ 722
- 7 Tanabe Y, Sugano S. On the absorption of complex ions. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1954, **9**(5): 753 ~ 766
- 8 罗遵度, 黄艺东. 固体激光材料的物理基础. 福州: 福建科技出版社, 2002. 236 ~ 248
Luo Z D, Huang Y D. Physics foundation of State laser materials. Fuzhou: Fujian science and technology publishing house, 2002. 236 ~ 248
- 9 Kenyon P T, Andrews L, McCollum B, et al. Tunable infrared solid-state laser materials based on Cr^{3+} in low ligand fields. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1982, **QE-18**(8): 1189 ~ 1197

Spectrum Properties of Hydrothermal Emerald Laser Crystals

Chen Zhenqiang¹, Shen Hongyuan², Zhang Ge², Huang Chenghui²

¹ Institute of Optoelectronic Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China

² Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China

Received date: 2003-06-02

Abstract The optical properties of hydrothermal laser emerald crystal (Cr -doped $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) were reported. Based on measurement of the absorption spectrum, the crystal field strength D_q , the Racah parameters B and C were calculated. The photoluminescence spectrum of $\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ via $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ transition is a broadband emission from 700 to 850 nm at room temperature. The measurements of absorption and the photoluminescence spectra showed that the Cr ions in $\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ occupied weak crystal field sites.

Keywords Laser crystal; Optical properties; Luminescence; Optical spectroscopy



Chen Zhenqiang was born in 1965, in Shangqiu, Henan Province, P. R. China. He received his Ph. D. degree from Department of Material Science and Engineer, China University of Geoscience in 2000. Between 2000 and 2002, he worked at the State Key Laboratory of Structural Chemistry as a postdoctor in Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences. His research fields include optical crystal synthesis, crystal optical-electric properties and laser device research. Now his major research interest is inorganic compound crystal growth by some new method, new wavelength laser and laser medicine.