

可调谐激光晶体 Cr:GSGG 的光谱分析及晶场参数计算

孙敦陆, 张庆礼, 王召兵, 苏静, 张霞, 邵淑芳,

刘文鹏, 谷长江, 江海河, 殷绍唐

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

摘要:用提拉法成功生长出了优质的 $\text{Cr}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 晶体, 测定了室温下的吸收光谱和不同温度下的荧光光谱, 计算了晶场参数, 发现荧光峰值及晶场参数与以前文献报道的均不相同。吸收光谱中, 在 458.5nm 和 642.5nm 出现了较强的宽带吸收峰, 分别对应于 Cr^{3+} 的 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 的吸收跃迁, 在 678nm 处又叠加了一个非常弱的吸收峰, 对应于 ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ 的吸收跃迁。测试了晶体从 7K 到室温的荧光光谱和荧光寿命, 在 650~850nm 范围内出现了宽带荧光, 对应于 Cr^{3+} 的 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 的发射跃迁。随着温度的升高, 荧光峰向长波方向移动, 荧光峰半高宽增大, 室温下其荧光峰值在 732nm, 半高宽约为 80nm。低温(7K)下的荧光光谱中, 在 694nm 处观察到了尖而锐的 R 线(零声子线), 对应于 Cr^{3+} 的 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 的发射跃迁。由于温度猝灭效应, 随着温度升高, 晶体的荧光寿命降低, 室温下荧光寿命约为 114 μs 。计算了晶场强度参数 $Dq/B = 2.49$, 4T_2 零声子能级与 2E 能级的间距 ΔE 为 204cm^{-1} , 这些参数表明 Cr^{3+} 处在较弱的晶场中, 有利于 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 的宽带跃迁, Cr:GSGG 晶体是较为理想的可调谐激光工作物质。

关键词: Cr:GSGG 晶体; 吸收光谱; 荧光光谱; 荧光寿命

中图分类号: O782

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2006)01-0114-05

Spectral Analysis and Crystal Field Parameters Calculation of Tunable Laser Crystal Cr:GSGG

SUN Dun-lu, ZHANG Qing-li, WANG Zhao-bing, SU Jing, ZHANG Xia, SHAO Shu-fang,

LIU Wen-peng, GU Chang-jiang, JIANG Hai-he, YIN Shao-tang

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 12 December 2005)

Abstract: The Cr:GSGG crystal with high quality was successfully grown by CZ method. The absorption and fluorescence spectra were measured and the crystal field parameters were calculated. It was discovered that the fluorescence peak wavelength and crystal field strength values of our crystal are different from the ones reported in the literature. The absorption spectrum shows that there are two strong absorption wideband peaks and a weak absorption peak belonging to Cr^{3+} ions in the crystal. The peak wavelengths are 458.5, 642.5 and 678nm, which correspond to ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ and ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ transitions respectively. The fluorescence spectrum at room temperature consists of only a broad band in the range of 650-850nm, corresponding to ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ transition. The emission peak shifts toward long the wavelength and the half width of fluorescence band increases with the increasing temperature at room temperature, the fluorescence peak locates at 732nm and the half width of fluorescence band is 80nm. At 7K temperature, a sharp emission peak locates at 694nm, corresponding to ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ transition. The

收稿日期: 2005-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50472104; No. 60478025)

作者简介: 孙敦陆(1972-), 男, 安徽省人, 博士。E-mail: dlsun@aiofm.ac.cn

fluorescence lifetime decreases with the increasing temperature due to the temperature quenching effect, and the value is $114\mu\text{s}$ at room temperature. The results of crystal field parameters calculation indicate that the Cr^{3+} ions locate at a weak crystal field, which is helpful to the ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ transition with a board band, therefore, the Cr:GSGG is a very promising tunable laser medium.

Key words: Cr:GSGG crystal; absorption spectra; fluorescence spectra; fluorescence lifetime

1 引言

GSGG 单晶是以 Sc^{3+} (离子半径 0.073nm) 置换八面体中的 Ga^{3+} (离子半径 0.062nm), 导致八面体平均键长的增大, 保证了 Cr^{3+} 离子周围的晶场变弱, 使得 ΔE 变小, 有利于 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 的宽带跃迁。因此 Cr:GSGG 晶体在室温下连续可调谐, 是一种性能优良的可调谐激光晶体^[1]。1982 年 Struve^[2] 等演示了 Cr:GSGG 激光器。

Cr:GSGG 在可见光波段具有较宽的吸收带, 因此, Cr:GSGG 不仅可以用闪光灯泵浦实现高效激光运转, 而且随着 AlGaInP 激光二极管的成熟, 可以发展成为 LD 泵浦的高效可调谐激光器, 除在科学研究和民用方面有重要应用外, 由于这种激光器具有体积小、寿命长、可调谐等优点, 因而能作为紧凑型全固化器件, 可以成为理想的光电对抗武器的可调谐激光光源。

20 世纪, 由于原料 Sc 价格十分昂贵, 人们试图以其它元素来取代它, 期望获得和含钽石榴石具有同样优越性能的激光晶体^[3-6], 但这些取代研究都未取得实用性的进展。近年来, 随着 Sc_2O_3 提纯技术的进步, 它的价格有了大幅度的降低。目前国内每公斤激光级 Sc_2O_3 的价格已经下降到 1 万多元。因此, 近些年来, 国外含钽石榴石晶体的研究又重新兴起, 并取得了很大进展^[7]。但国内尚未见有关含钽石榴石 GSGG、YSGG、GSAG、YSAG 晶体生长的研究报道。

本文采用提拉法成功生长出了 Cr:GSGG 激光晶体, 对晶体样品进行了光谱测试, 并计算了其光谱参数, 这些参数对于激光器的设计具有重要的指导意义。此外, 我们发现其中荧光发射峰及晶场强度参数值不同于文献报道的结果。

2 实验

用固相法制备的 GSGG 多晶原料, 按一定量称取 0.1% 质量分数的 Cr_2O_3 作为掺杂, 和 GSGG 一起装入铈坩埚, 在采用中频感应加热的 SJ78—3 单晶炉上用提拉法生长单晶。生长过程中采用下称重自动控制方法来控制晶体的直径。所生长出的 Cr:GSGG 晶体如图 1 所示, 晶体无开裂、气泡、云层。用 He-Ne 激光观察结果表明无散射颗粒。

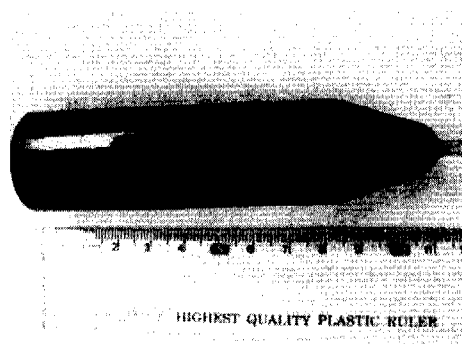


图1 Cr:GSGG 晶体

Fig.1 A as-grown Cr:GSGG crystal

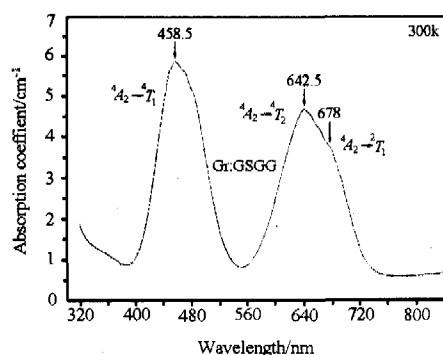


图2 Cr:GSGG 晶体室温下的吸收光谱

Fig.2 Room temperature absorption spectrum of the Cr:GSGG crystal

垂直于晶体生长方向切割并加工出端面为(111)面,尺寸 $\phi 20\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的样品,双面抛光。在室温下使用 PE lambda 900 分光光度计测量其 300 ~ 900nm 的吸收光谱。用 459nm 波长激发,使用 Fluorolog-3-Tan 光谱仪测量了晶体在室温下的激发光谱及 7K 至室温的荧光光谱和荧光寿命。

3 结果与讨论

3.1 光谱分析

室温下晶体的吸收光谱如图 2 所示,图中出现了两个较宽的吸收带,峰值分别在 458.5nm 和 642.5nm 处,对应于 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 和 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 的总自旋能级之间吸收跃迁。此外,在 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 的宽带吸收峰上,还叠加了一个较弱的吸收峰 678nm,对应于 $^4A_2 \rightarrow ^2T_1$ 的吸收跃迁。

用 459nm 激发得到晶体在不同温度下的荧光光谱如图 3 所示,在 650 ~ 850nm 范围内出现了宽带荧光,对应于 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 的发射跃迁。在 7K 温度下,在 694nm 出现了较为尖锐的 R 线荧光,对应于 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 的发射跃迁,随着温度的升高,R 线越来越弱,133K 时,强度较弱,225K 以上时,已观察不到。随着温度的升高,宽带荧光的荧光强度有所减弱,但半高宽逐渐增大,室温时其半高宽约为 80nm。此外,我们还可观察到,随着温度的升高,荧光峰的波长逐渐向长波方向移动。出现这些现象的原因是在不同温度下,由于热激发,引起 2E 和 4T_2 能级的位置及粒子的分布发生变化造成的,随着温度的升高, 2E 能级上的粒子会由热激发跃迁到较高的 4T_2 能级上,而发射宽带荧光,同时 R 线发光也逐渐减弱。

室温下的激发光谱如图 4 所示。图中出现了两个较强的激发带一个弱的激发峰,其峰值分别对应于 459nm、642nm 和 678nm,其中 459nm 处的激发峰最强。激发光谱与吸收光谱是一致的,较强的吸收峰对应较强的激发峰。

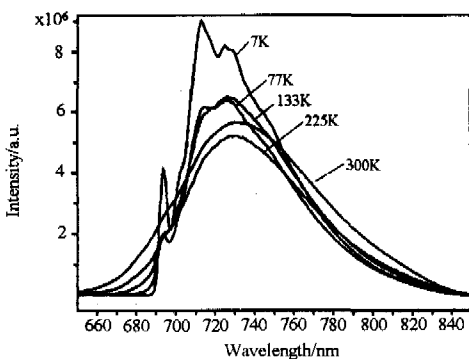


图 3 Cr:GSGG 晶体在不同温度下的荧光光谱
Fig. 3 The emission spectra of Cr:GSGG crystal at different temperatures ($\lambda_{ex} = 459\text{nm}$)

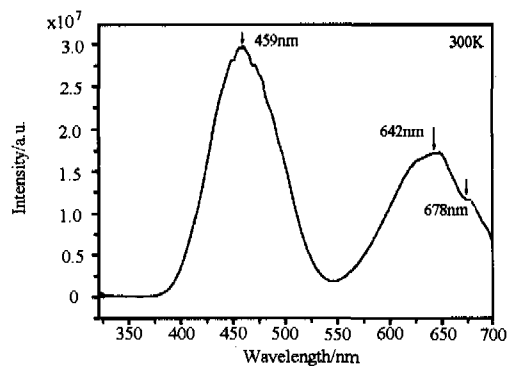


图 4 Cr:GSGG 晶体室温下的激发光谱
Fig. 4 The excitation spectrum of Cr:GSGG at room temperature ($\lambda_{em} = 732\text{nm}$)

表 1 为在不同温度下测量晶体的荧光衰减曲线经拟合后所得到的荧光寿命,其在 7K、77K、133K、225K 和 300K 的荧光寿命分别为 209 μs 、189 μs 、158 μs 、123 μs 和 114 μs 。室温下的荧光寿命与文献报道^[8]的 115 μs 符合的较好。随着温度的升高,由于温度猝灭效应,其荧光寿命降低。因此在 Cr:GSGG 激光系统工作期间,将晶体有效冷却,对于减弱温度猝灭效应的影响,提高激光输出的光束质量及功率都是非常有帮助的。

表 1 Cr:GSGG 晶体在不同温度下的荧光寿命

Table 1 The fluorescence lifetime of Cr:GSGG crystal at different temperatures

Temperature (T/K)	7	77	133	225	300
Lifetime ($\tau/\mu\text{s}$)	209	189	158	123	114

3.2 晶场参数计算

Cr^{3+} 取代位于 GSGG 石榴石八面体位上的部分 Ga^{3+} , 从前面得到的吸收和荧光光谱数据,在 O_h 晶场的

近似下,应用 Tanabe-Sugano 理论,可计算得到晶场强度参数 Dq , Racah 参数 B 、 C ^[9,10]

$$10Dq = E_a[{}^4T_2] - E_a[{}^4A_2] \quad (1)$$

$$11Dq + 15/2B = E_a[{}^4T_1] - E_a[{}^4A_2] \quad (2)$$

$$E[{}^2E_2] - E[{}^4A_2] = 9B + 3C \quad (3)$$

E_a 表示在吸收光谱中 Cr^{3+} 离子 $3d$ 电子组态对应的能级位置, 4A_2 为其基态, 4T_1 和 4T_2 为其激发态。式(1)右端表示在吸收光谱中, 4T_2 能级吸收峰的能量位置。由 $\lambda[{}^4T_2] = 642.5\text{nm}$ (15564.2cm^{-1}), 得到 $Dq = 1556.4\text{cm}^{-1}$ 。式(2)中代入 4T_1 能级吸收峰波长 $\lambda[{}^4T_1] = 458.5\text{nm}$ (21810.3cm^{-1}) 和 Dq 值, 得到 $B = 625.3\text{cm}^{-1}$ 。因而晶场强度 $Dq/B = 2.49$ 。根据 7K 下的 R 线发光, 式(3)中代入 $E[{}^2E_2] = 14409\text{cm}^{-1}$ (694nm), 得到 $C = 2927\text{cm}^{-1}$ 。

根据 Cr^{3+} 在 GSGG 中 4T_2 能级的荧光发射光谱, 如图 3 所示, 室温下其发射峰值 $E_e({}^4T_2) = 13661.2\text{cm}^{-1}$ (732nm) 以及吸收谱中 $E_a[{}^4T_2] = 15564.2\text{cm}^{-1}$, 得到 Cr^{3+} 在 GSGG 中的 Stokes 位移 $\Delta E_s = 1903\text{cm}^{-1}$ 。

在简谐近似范围内, 由吸收光谱与发射光谱关于 4T_2 零声子线位置的对称关系, 可求得 4T_2 零声子线位置

$$E_0[{}^4T_2] = 1/2(E_a[{}^4T_2] + E_e[{}^4T_2]) = 14612.7\text{cm}^{-1}$$

E_0 、 E_a 和 E_e 分别表示各电子组态的零声子线及其吸收与发射峰的能级。

可得到 4T_2 零声子能级与 2E 能级的间距 $\Delta E = E_0[{}^4T_2] - E[{}^2E_2] = 204\text{cm}^{-1}$, 表明 Cr^{3+} 处在较弱的晶场中, 电子与声子耦合较强, 有利于 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 的宽带跃迁。

氧化物中三价铬离子 4A_2 与 4T_2 之间跃迁的有效单模声子能量的估算公式为:

$$h\omega \approx 2.25E_s[0.3456/(E_a - E_e)]^{1/2} \quad (4)$$

由(4)式可计算得到声子能量 $h\omega$ 为 472cm^{-1} 。另外, 根据下面的公式:

$$E_s = E_a - E_e = (2S - 1)h\omega \quad (5)$$

可得到黄昆-里斯常数 $S = 2.52$ 。

表 2 中列出了本文的一些实验结果与文献报道^[1,2]之间的比较, 其中两个晶场参数 Dq/B 和 Δ , 文献报道分别为 2.45 和 50cm^{-1} , 均小于本文的结果。此外文献报道的晶体荧光峰位置及半高宽分别为 760nm 和 100nm , 均高于本文的结果, 这些参数表明文献报道的 $Cr:GSGG$ 晶体处于更弱的晶场中, 因而有高的荧光峰值波长和宽的荧光峰半高宽。引起这些参数不同的原因可能是由于晶体中掺铬离子浓度的不同或者晶体中存在少量 Cr^{4+} 离子造成的, 此外, 还可能由于生长、退火条件不同, 使晶体中的 Cr^{4+} 含量、缺陷等不同所致, 这些有待进一步验证, 相应的实验正在进行中, 我们将陆续报道相关实验结果。

表 2 本文结果与文献报道结果之间的比较

Table 2 Comparison of the results between this work and the literature reported

Parameters	This work	Literature reported ^[1,2]
Dq/B	2.49	2.45
$\Delta(\text{cm}^{-1})$	204	50
Fluorescence peak position (nm)	732	760
Half width of fluorescence band (nm)	80	100

4 结 论

用提拉法成功生长出了优质的 $Cr^{3+}:Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ 晶体。室温下的吸收光谱中, 在 458.5nm 和 642.5nm 出现了较强的宽带吸收峰, 分别对应于 Cr^{3+} 的 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 的吸收跃迁, 在 678nm 处又叠加了一个非常弱的吸收峰, 对应于 Cr^{3+} 的 ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ 的吸收跃迁。晶体从 7K 到室温的荧光光谱中, 在 $650 \sim 850\text{nm}$ 范围内出现了宽带荧光, 对应于 Cr^{3+} 的 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 的发射跃迁, 随着温度的升高, 荧光峰向长波方向移动, 荧光带半高宽增大, 室温下其荧光峰值在 732nm , 半高宽约为 80nm 。低温 (7K) 下, 在 694nm 处观察到了尖而锐的

R 线(零声子线),对应于 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 的发射跃迁。由于温度猝灭效应,随着温度升高,晶体的荧光寿命降低,室温下荧光寿命约为 $114\mu\text{s}$ 。晶场强度参数 Dq , Racah参数 B 、 C ,分别为 1556.4cm^{-1} 、 625.3cm^{-1} 和 2923.7cm^{-1} ,晶场强度 $Dq/B=2.49$, Stokes位移 $\Delta E_s=1903\text{cm}^{-1}$,声子能量 $h\omega$ 为 472cm^{-1} ,黄昆-里斯常数 $S=2.52$, 4T_2 零声子能级与 2E 能级的间距 ΔE 为 204cm^{-1} ,这些参数表明 Cr^{3+} 处在较弱的晶场中,有利于 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 的宽带跃迁, $\text{Cr}:\text{GSGG}$ 晶体是较为理想的可调谐激光工作物质。其中荧光发射峰及晶场强度参数不同与文献报道的结果,对其原因进行了分析,并正在通过实验进一步验证。

参 考 文 献

- [1] Struve B, Huber G, Laptev V V, et al. Tunable Room-temperature CW Laser Action in $\text{Cr}^{3+}:\text{GdScGa-Garnet}$ [J]. *Appl. Phys. B*, 1983, **30**:117-120.
- [2] Struve B, Huber G, et al. Laser Action and Broad Band Fluorescence in $\text{Cr}^{3+}:\text{GaScGa-Garnet}$ [J]. *Appl. Phys. B*, 1982, **28**:235-236.
- [3] 李运奎,汤洪高,等. 新型激光晶体 $\text{Cd}_3(\text{In,Ga})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 的发光[J]. 中国激光,1990, **17**: 236-238.
- [4] Li Yunkui, Yin Shaotang, et al. Czochralski Growth and Optical Spectral Properties of $\text{GlnGG}:\text{Cr}^{3+}$ Single Crystal [J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2000:201-209.
- [5] Li Yunkui, Kai Gabel, Yuan Yiqian, Yin Shaotang. Luminescence and Color Centers from $\text{CNGG}:\text{Cr}^{3+}$ Crystal Grown by Czochralski Method [J]. *J. Crystal Growth*, 2000, **209**:867-873.
- [6] 刘琳,林成天,等. $\text{GGG}(\text{Ca,Mg,Zr}):\text{Cr}$ 可调谐激光晶体的研制[J]. 人工晶体学报,1989, **18**:279-281.
- [7] Bass M, Weichman L S, et al. The Temperature Dependence of Nd^{3+} Doped Solid-state Lasers [J]. *IEEE J. Quantum Electronics*, 2003, **39**: 741-748.
- [8] Struve B, Huber G. The Effect of the Crystal Field Strength on the Optical Spectra of Cr^{3+} in Gallium Garnet Laser Crystals [J]. *Appl. Phys. B*, 1985, **36**:195-201.
- [9] 袁剑辉,程玉民,张振华. $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 的光谱性质及晶场参数计算[J]. 物理化学学报,2005, **21**(9):1059-1062.
- [10] Ryba-Romanowski W, Golab S, Dominiak-Dzik G, Sokolska I, Berkowski M. Optical Study of Chromium Doped LaGaO_3 Single Crystal [J]. *J. Alloys and Compounds*, 1999, **284**:22-26.

(上接第126页)

在波长小于 280nm 的紫外区有强烈的吸收,在可见光区-紫光范围有一个强的发光峰,而且随着 Mg 含量的增加,强度增加,吸收边和发光峰的蓝移也增加。蓝移说明了带隙的展宽,其禁带宽度大约从 3.6eV 增至 4.4eV 。较高的结晶质量和发光特性充分说明其作为短波光电材料和紫外探测材料的可发展性,而且该多晶薄膜同样具有分子束外延制作的单晶薄膜良好的紫外吸收、光致发光等特性。

参 考 文 献

- [1] Symposium E. Properties of II-VI Semiconductor: Bulk Crystals, Epitaxial Films, Quantum Well Structures and Dilute Magnetic Systems [J]. *American Material Research Society*, 1989, Nov. 27-Pec. 1.
- [2] Haase M A, Qiu J, Depuydt J M, Cheng H. Blue-green Laser Diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(110): 1272-1274.
- [3] Akimoto K, okuyama H, Ikeda M, Mori Y. Isoelectronic Oxygen in II-VI Semiconductors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **1**:91-93.
- [4] Taguchi T, Onodera C, Yamada Y, Masumoto Y. Band Offsets in CdZnS/ZnS Strained-layer Quantum Well and Its Application to Laser Diode [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**: L1308-1311.
- [5] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, et al. ZnMgO as a Wide Gap Semiconductor Alloy [J]. *Apply. Phys. Lett.*, 1998, **72**:2466.
- [6] Ryo Inoue, Masahiko Kitagawa, Takayoshi Nishigki, et al. Growth and Luminescence of $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{S}:\text{Mn}$ Ternary Compound Crystal Films [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **198/199**: 1196-1204.
- [7] Sou I K, Marcus C W Wu, Sun T, et al. Molecular-beam-epitaxy-grown ZnMgS Ultraviolet Photodetectors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**:13.
- [8] Sallet V, Lusson A, Rommeluere M, et al. MOCVD Growth and Characterization of ZnS and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}$ Alloys [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **220**:209-215.
- [9] Ryo Inoue, Masahiko Kitagawa, Takayoshi Nishigki, et al. Optical Band Gap of $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{S}$ Thin Films with Composition x between 0.14 and 1.0 [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, **185**:1076-1080.
- [10] 刘恩科,等. 半导体物理学 [M]. 北京:国防工业出版社,1994:260.