

# CaBa 铝酸盐玻璃中 $\text{Cr}^{4+}$ 谱线宽度随温度的变化

黄世华<sup>1</sup>, 鄂书林<sup>1</sup>, 王有贵<sup>2</sup>, 张家骅<sup>1</sup>, 吴兴坤<sup>3</sup>, 严懋勋<sup>3</sup>

(1. 中国科学院激发态物理开放研究实验室, 吉林 长春 130021; 2. 北京师范大学 系统科学系, 北京 100875;  
3. 佐治亚大学 物理和天文系, 阿森斯 佐治亚 30602, 美国)

**摘要:** 测量了 15~ 300K 温度范围内 57.5%  $\text{Al}_{1.5}\text{O}$ -35%  $\text{CaO}$ -7.5%  $\text{BaO}$  玻璃中四价铬的发射光谱。这种材料中铬离子的能级处于 Tanabe-Sugano 图上弱场范围中, 最低的激发态是  $^3\text{T}_2$ , 发射谱是一个宽带。按照单频近似理论拟合低温下的光谱, 得到  $^3\text{T}_2$  能级的零声子线位置  $E_{zp} = 8400\text{cm}^{-1}$ , 声子能量  $\hbar\omega = 320\text{cm}^{-1}$ , 黄昆因子  $S = 3.58$ 。尽管单频近似能够较好地描述低温下的线形, 发射光谱宽度随温度的变化却与单频近似理论的结果不符。讨论了这种差别的原因, 认为可能的解释是与激发态耦合的声子能量大于与基态耦合的声子能量。

**关键词:**  $\text{Cr}^{4+}$  离子; 声子边带; 单频近似; 不等力常数模型

中图分类号: O482.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)03-0185-05

## 1 前 言

铬离子有多种稳定的价态。三价铬离子在激光发展过程中起过重要作用, 人们对含三价铬离子的固体材料已进行了大量研究。1990 年以来, 铬离子掺杂的  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  和 YAG 中可调谐近红外激光的实现<sup>[1]</sup>, 引起了  $\text{Cr}^{4+}$  光谱性质研究的一个热潮。

四价铬离子的基态是  $^3\text{A}_2$ , 最低激发态是能量相距很近的  $^1\text{E}$  和  $^3\text{T}_2$ 。四价铬离子的光谱可能随基质的变化而发生很大的变化。在 CaBa 铝酸盐玻璃中, 如果  $\text{Al}_{1.5}\text{O}$  的含量超过 55%, 能级落入 Tanabe-Sugano 图上<sup>[1]</sup>弱场区, 最低的激发态是  $^3\text{T}_2$ , 发射光谱为宽带<sup>[2]</sup>; 降低  $\text{Al}_{1.5}\text{O}$  的含量, 能级演变到对应于 Tanabe-Sugano 图中<sup>[1]</sup> $^1\text{E}$  和  $^3\text{T}_2$  交点附近的情况, 这时必须考虑 E 态和 T 态在自旋-轨道相互作用下的混杂。用混杂的波函数可以较好地解释发射线形, 选择激发下的光谱和时间分辨光谱<sup>[3,4]</sup>。

本文报道了对应于弱场环境的 CaBa 铝酸盐玻璃中四价铬离子的光谱。用单频近似理论拟合低温下的光谱, 得到  $^3\text{T}_2$  能级的零声子线位置, 声子能量和黄昆因子。在这种材料中发射光谱宽度随温度的变化小于单频近似理论的结果。我们讨论了分歧的原因, 认为比较合理的解释是与激发态耦合的声子能量大于与基态耦合的声子能量。用基态和激发态振动具有不等力常数的模型对带宽的温度的依赖关系进行了解释。

## 2 CaBa 铝酸盐玻璃中 $\text{Cr}^{4+}$ 的光谱

样品组份为 57.5%  $\text{AlO}_{1.5}$ -35%  $\text{CaO}$ -7.5%  $\text{BaO}$ -0.025%  $\text{CrO}_{1.5}$ 。用 Nd: YAG 激光器 (Quanta Ray DCR11) 1.06 $\mu\text{m}$  激光激发置于封闭循环制冷系统中的样品, 荧光通过单色仪 (Aries FF500) 后用 InGaAs 光电二极管探测, 由 Boxcar (SR250) 处理, Boxcar 的取样窗口宽度足够宽, 以得到对时间的积分光谱。样品温度在 15~ 300K 范围内变化。

图 1 是 15K 下样品的光谱。谱线形状可以用 0K 的形状近似, 即

$$g(E_{\varphi} - p\hbar\omega) = \frac{e^{-S}}{p!} S^p \quad (1)$$

或者按照 Sterling 公式

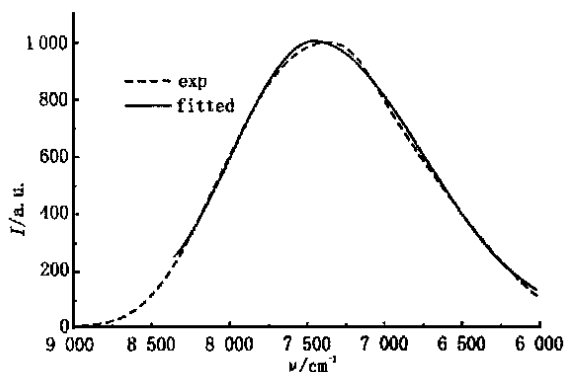


图 1 15K 下的发射光谱及单频近似拟合

Fig. 1 The emission spectrum at 15K and the single frequency model fitting.

$$g(E_{zp} - p\hbar\omega) = \frac{e^{p-S}}{\sqrt{2\pi p}} \left(\frac{S}{p}\right)^p \quad (2)$$

用(2)与图 1 拟合, 得到<sup>3</sup>T<sub>2</sub>能级的零声子线位置  $E_{zp} = 8400\text{cm}^{-1}$ , 声子能量  $\hbar\omega = 320\text{cm}^{-1}$ , 黄昆因子  $S = 3.58$ 。

玻璃基质中的光谱具有较大的非均匀宽化。实际上, 测量的光谱应是方程 (1) 或(2) 描述的声子伴带与 Gauss 函数描述的非均匀线形的卷积。低温下的光谱中, 零声子线高能侧非零的值来源于玻璃中的非均匀宽化。通过计算卷积, 我们估计该体系的非均匀线宽(半高宽)在  $300 \sim 400\text{cm}^{-1}$  范围内。

图 2 是 15~ 300K 温度范围内不同温度下的发射光谱, 由此得到的线宽随温度的变化如图 3 中的实心圆圈表示。按照单频近似理论, 声子伴带宽度随温度的变化应为<sup>[5]</sup>

$$D = D_0 \left[ \frac{1 + e^{-\hbar\omega/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \right]^{1/2} = D_0 \coth^{1/2} \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right) \quad (3)$$

这里,  $D_0$  为 0K 时的宽度。用上面得到的参数,  $D$  的变化应如图 3 中实线 ( $\omega_V/\omega_U = 1$ ) 所示, 与实验结果有所差别。我们在下一节对于这种差别的来源进行讨论。

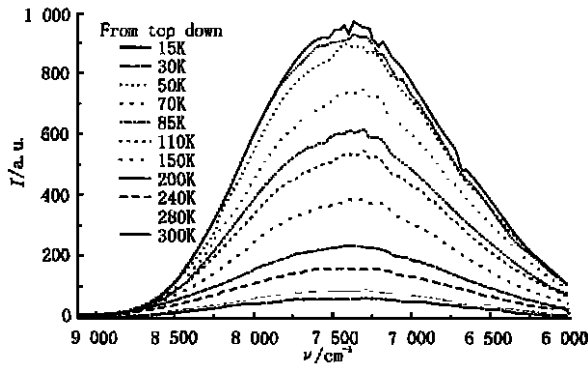


图 2 铝酸 CaBa 玻璃中  $\text{Cr}^{4+}$  在不同温度下的发射光谱  
Fig. 2 The emission spectra of  $\text{Cr}^{4+}$  in CaBa-aluminate glass at different temperatures.

### 3 讨 论

发光中心的位形坐标如图 4 所示。一般情况下, 电子处于激发态和基态时振动的力常数并不相等, 也就是说与激发态耦合的声子能量不同于与基态耦合的声子能量。设电子处于基态(U)和激发态(V)时核的振动频率分别为  $\omega_U$  和  $\omega_V$ 。V 和 U 间的黄昆因子为  $S$ , 基态和激发态纯电子态

能量差为  $E_{zpo}$  我们用  $|u_n\rangle$  表示基态耦合  $n$  个  $\hbar\omega_U$  声子的振动态, 用  $|v_m\rangle$  表示激发态耦合  $m$  个  $\hbar\omega_V$  声子的振动态。 $|v_m\rangle$  到  $|u_n\rangle$  的辐射跃迁发射能量为

$$E_{zp} = n\hbar\omega_U + m\hbar\omega_V \quad (4)$$

的光子, 同时产生  $n$  个  $\hbar\omega_U$  声子, 湮灭  $m$  个  $\hbar\omega_V$  声子。在 Condon 近似下, 跃迁几率为  $R \langle u_{p+m} | v_m \rangle^2$ , 这里  $R$  仅与电子波函数有关, 等于任何  $|v_m\rangle$  到所有  $|u_n\rangle$  跃迁几率之和。

$$A_{r,m} = \sum_{n=0}^{\infty} R \langle u_n | v_m \rangle^2 = R \quad (5)$$

交叠积分  $\langle u_{p+m} | v_m \rangle$  可以由递推公式<sup>[6]</sup>

$$\begin{aligned} (m+1)^{1/2} \langle u_n | v_{m+1} \rangle &= -m^{1/2} \cos(2\theta) \langle u_n | v_{m-1} \rangle \\ &\quad - (2S)^{1/2} \sin(2\theta) \cos\theta \langle u_n | v_m \rangle + n^{1/2} \\ &\quad \cdot \sin(2\theta) \langle u_{n-1} | v_m \rangle, \\ (n+1)^{1/2} \langle u_{n+1} | v_m \rangle &= n^{1/2} \cos(2\theta) \langle u_{n-1} | v_m \rangle \\ &\quad + (2S)^{1/2} \sin(2\theta) \sin\theta \langle u_n | v_m \rangle + m^{1/2} \\ &\quad \cdot \sin(2\theta) \langle u_n | v_{m-1} \rangle, \end{aligned}$$

$$\langle v_0 | u_0 \rangle = \sin^{1/2}(2\theta) e^{-(S/2) \sin^2(2\theta)} \quad (6)$$

得到, 式中  $\theta$  由  $\text{tg}^2\theta = \omega_V/\omega_U$  确定,  $\theta = 45^\circ$  时  $\omega_V = \omega_U$ , 基态和激发态振动的力常数相等, 即通常的单频近似。

我们首先考虑高振动态较低的量子效率是否

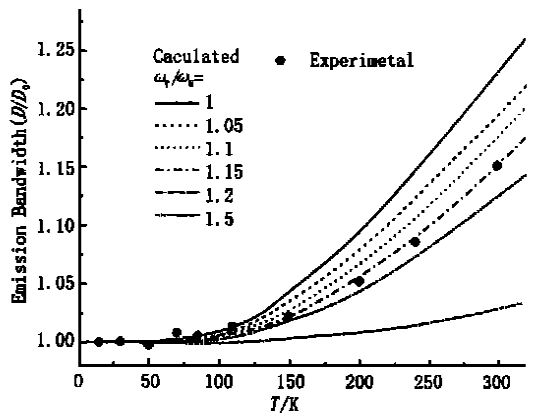


图 3 发射带宽的温度依赖关系。实心圆点: 实验结果; 实线: 用公式 (3) 计算的结果, 所用参数为  $S = 3.58$ ; 虚线: 用递推公式 (6) 及文中所述步骤计算的结果, 所用参数为  $S = 3.58$ , 比值如图中所注

Fig. 3 Temperature dependence of the emission bandwidths. closed circle: experimental results; solid line: calculated by eq. (3) with  $S = 3.58$  and  $\hbar\omega_U = \hbar\omega_V = 320\text{cm}^{-1}$ ; dashed and dotted lines: calculated with  $S = 3.58$ ,  $\hbar\omega_U = 320\text{cm}^{-1}$  and  $\omega_V/\omega_U$  as indicated.

能够影响线宽的温度依赖关系。在单频近似下, V 到 U 的无辐射跃迁产生  $p_0 = E_0/\eta$  个声子, 因此, 通过  $|v_m\rangle$  无辐射跃迁的终态为  $|u_{m+p_0}\rangle$ , 跃迁速率为

$$A_{nr, m} = N \langle u_{p_0+m} | v_m \rangle^2,$$

这里,  $N$  仅为与电子波函数有关的常数。于是,  $|v_m\rangle$  的量子效率可以写为

$$\eta_m = \frac{1}{1 + \frac{N}{R} \langle u_{m+p_0} | v_m \rangle^2} \quad (7)$$

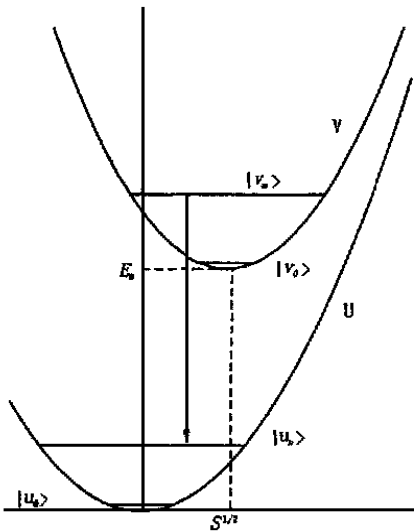


图 4 位形坐标

Fig. 4 Configurational coordinates.

设  $r = \exp(-\tau\omega/k_B T)$ , 温度  $T$  下振动态  $|v_m\rangle$  被占据的几率为  $r^m(1-r)$ , 由于达到热平衡的速率远大于辐射跃迁和无辐射跃迁的速率, 每个振动态上粒子数之比始终维持不变。振动态  $|v_m\rangle$  到基态的跃迁速率为  $R/\eta_m$ , 激发态上粒子数减少的速率为

$$\sum_{m=0}^{\infty} (1-r)r^m R/\eta_m = R + N W_{p_0}$$

振动态  $|v_m\rangle$  在跃迁中的权重为

$$w_m = \frac{(1-r)r^m R}{(R + N W_{p_0}) \eta_m} \quad (8)$$

而它在辐射跃迁中的权重为

$$w_{m,r} = \frac{\eta_m w_m}{\sum \eta_m w_m} = (1-r)r^m \quad (9)$$

与它的热权重相同。所以, 即使考虑了无辐射跃迁, 发射光谱在  $(p-p_0)\tau\omega$  处的强度仍然正比于

$$W_p = \sum_{m=\max(0,-p)}^{\infty} (1-r)r^m \langle u_{p+m} | v_m \rangle^2 \quad (10)$$

由(8)式, 振动态的量子效率越低, 它对效率的影响就越比它的热权重。激发态辐射跃迁的量子效率可以由(8)式得到

$$\eta = \frac{\sum \eta_m w_m}{1 + \frac{N}{R} W_{p_0}} \quad (11)$$

(9)和(10)表明, 尽管不同振动态的量子效率不同, 由于振动态间的热平衡, 发射谱的线形并不受影响, 受到影响的只是它的强度。考虑不同振动态的量子效率并不能解释线宽温度依赖关系的改变。

另一种可能是非均匀宽化的影响。如果我们像通常对大的  $S$  和高温下的声子边带那样用 Gauss 函数来近似声子边带, 并且设非均匀线宽为  $B$ , 则发射带的温度依赖关系应表示为

$$D^2 = B^2 + D_0 2 \coth(\tau\omega/2kT).$$

$B$  必须等于  $1000\text{cm}^{-1}$  左右才能拟合实验得到的谱带宽度随温度的变化。这样的非均匀宽化对于实际体系来说显然是太大了。因此, 这个因素也可以排除。

发射谱带随温度升高而变宽的原因是激发态高振动能级的热激发。如果与激发态耦合的声子具有较高的能量, 热激发将比较困难, 发射谱带随温度的变化可能减弱。用递推公式(6), 在上节得到的声子能量附近进行调整, 考虑  $\omega_V > \omega_U$  对线宽温度依赖关系的影响。步骤如下:

(1) 对于固定的  $\theta$ , 由递推公式(6)计算交叠积分  $\langle u_n | v_m \rangle$ ;

(2) 在确定温度下, 计算  $|v_m\rangle$  的发射

$$g_m \left[ \frac{E_{zp}}{\eta} - n\omega_U + m\omega_V \right] = (1-r)r^m \langle u_n | v_m \rangle^2$$

(3) 在一定的能量范围内将  $g_m [(E_{zp}/\eta) - n\omega_U + m\omega_V]$  插值, 我们在计算中所设定的范围为  $[(E_{zp}/\eta) - 5\omega_U, (E_{zp}/\eta) + 11\omega_U]$ ;

(4) 对所有  $m$  求和得到确定温度下的线形

$$g(\omega) = \sum_m g_m(\omega)$$

从而得到该温度下的声子边带的宽度

(5) 改变温度, 重复(2) - (4)。

计算结果如图 3 所示。  $\omega_V/\omega_U = 1.15$  时发射谱带与温度的关系与实验结果一致。

我们注意到, 尽管低温下激发态布居集中在  $|v_0\rangle$ , 但声子边带的形状与单频近似仍有所不同。但当  $\omega_V/\omega_U$  在 1 附近改变时, 低温下的线形变化并不大。如果我们在  $\theta = 45^\circ$  附近将递推公

式(6)展开, 设  $m = 0$ ,  $\theta = (\pi/4) + \delta$ , 保留到  $\delta$  的 1 次项, 近似有

$$(n+1)^{1/2} \langle u_{n+1} | v_0 \rangle = (S)^{1/2} (1+\delta) \langle u_n | v_m \rangle$$

$$\langle u_0 | v_0 \rangle = e^{-S/2}.$$

这个结果和把  $S$  换为  $(1+\delta)^2 S$  后单频近似的递推公式相同。若  $\omega_V / \omega_U$  在 0.9 到 1.1 之间变化, 相应于  $S$  变化  $(+/-)$  5%, 对线形的影响并不显著。但是, 激发态高振动能级上的热激发对  $\omega_V / \omega_U$  的变化却很敏感。除了本文讨论的线宽随温度变化的规律外, 向下能级多声子弛豫引起的热猝灭也将受到很大的影响。大于 1 的  $\omega_V / \omega_U$  使这种无辐射跃迁几率显著降低。然而, 对这

个体系热猝灭的初步分析表明, 无辐射跃迁几率很大的上能级 ( $^3T_2$ ) 在热猝灭中的作用很大, 直接向下能级的多声子弛豫并不是它热猝灭的主要过程。

#### 4 结 论

57.5%  $Al_{1.5}O$ -35%  $CaO$ -7.5%  $BaO$  玻璃中四价铬的能级处于 Tanabe-Sugano 图上弱场范围中, 最低的激发态是  $^3T_2$ , 发射谱是一个宽带。单频近似能够较好地描述低温下的线形, 但声子边带的宽度随温度的变化却与单频近似理论的结果不符。我们认为比较合理的解释是与激发态耦合的声子能量大于与基态耦合的声子能量。

#### 参 考 文 献:

- [ 1 ] Sugano S, Tanabe Y, Kamimura H. *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals* [M]. Academic Press., 1970.
- [ 2 ] Wu X, Yuan H, Yen W M, *et al.* Compositional dependence of the luminescence from  $Cr^{4+}$ -doped calcium aluminate glass [J]. *J. Lumin.*, 1996, **66/67**: 258-289.
- [ 3 ] Wu X, Huang S, Hommerich V, *et al.* Spectroscopy of  $Cr^{4+}$  in MgCaBa aluminate glass: the coupling of  $^3T_2$  and  $^1E$  States [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **233**: 28-32.
- [ 4 ] Wu X, Huang S, Yen W M, *et al.* The temperature and excitation wavelength dependence of the luminescence from  $Cr^{4+}$  in MgCaBa aluminate glass [J]. *J. Non-Cryst. Sol.*, 1996, **203**: 120-126.
- [ 5 ] Fonger W H. Franck-Condon aspects of multiphonon transition [J]. *Luminescence and Display Devices*, 1985, **6**(4): 263-268.
- [ 6 ] Struck W, Fonger W H. Unified model of the temperature quenching of narrow line and broad band emissions [J]. *J. Luminescence*, 1975, **10**: 1-30.

## Temperature Dependence of the Emission Band Width of $Cr^{4+}$ in CaBa-Aluminate Glass

HUANG Shi-hua<sup>1</sup>, YE Shi-lin<sup>1</sup>, WANG You-gui<sup>2</sup>, ZHANG Jia-hua<sup>1</sup>, WU Xing-kun<sup>3</sup>, YEN W. M.<sup>3</sup>

(1. Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China;

2. Department of System Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

3. Department of Physics And Astronomy, University of Georgia, Athens, GA 30602, USA)

**Abstract:** The emission spectra of  $Cr^{4+}$  in 57.5%  $AlO_{1.5}$ -35%  $CaO$ -7.5%  $BaO$  glass were measured at different temperature from 15K to 300K. The energy levels of  $Cr^{4+}$  in this host fall into the weak field regime on the Tanabe-Sugano diagram, the lowest excited state is  $^3T_2$ , and the emission spectrum is a broad band (Fig. 2).

The spectrum at 15K (Fig. 1) can be approximated by a Pekarion<sup>[5]</sup>

$$g(E_{zp} - p \hbar \omega) = \frac{e^{-S} S^p}{p!}$$

By fitting the spectrum with this function we have got  $E_{zp} = 8400 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\hbar \omega = 320 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $S =$

3.58 ± 0.08.

Strictly speaking, the spectrum should be the convolution of the phonon sideband and an inhomogeneous lineshape, which is usually expressed by a Gaussian. By calculating the convolution and comparing with Fig. 1, we estimated that the inhomogeneous line width is within 300~400 cm<sup>-1</sup> (FWHM).

The emission band widths obtained from Fig. 2 are shown in Fig. 3 as solid circles. According to the single frequency approximation, its temperature dependence would be<sup>[5]</sup>

$$D = D_0 \left[ \frac{1 + e^{-\hbar\omega/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \right]^{1/2} = D_0 \coth^{1/2} \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right),$$

where  $D_0$  is the band width at 0 K. With the parameters obtained above,  $D$  should be as shown by the solid line in Fig. 3 (labeled by  $\omega_V/\omega_U = 1$ ). Evidently, it does not agree with the experimental result.

The temperature dependence of the width of the phonon sideband originates from the thermal excitation of higher vibronic states. Transition from these states covers larger energy range. If the high vibrational states coupled to the excited electronic state are less populated, the temperature dependence of the bandshape would be weaker. This will happen if the phonon coupled to the excited electronic state possesses energy larger than that coupled to the ground state. Thus it makes us apply the model where the ground state and the excited state couple unequal frequency phonons<sup>[6]</sup>. Keeping  $S$ ,  $E_{zp}$  and  $\hbar\omega_U$  obtained from the single frequency approximation fitting and taking  $\omega_V/\omega_U$  as a new parameter, we calculated the temperature dependence of the emission bandwidths. The calculated results are shown in Fig. 3,  $\omega_V/\omega_U = 1.15$  results in the best fitting.

**Key words:** Cr<sup>4+</sup> ions; phonon sideband; single frequency approximation; unequal force constants model