

CdWO₄:Cr³⁺ 晶体的吸收光谱特性

徐 军 马笑山 吴光照 张秀荣

(中国科学院上海光机所, 201800)

提要: 采用提拉法生长了 CdWO₄:Cr³⁺ 单晶, 测量了它的吸收光谱及其退火效应, 认为 Cr³⁺ 吸收峰降低的原因是色心和杂质引起的自吸收。并根据吸收谱, 确定了 Cr³⁺ 的几个主要能级 ⁴T₁、⁴T₂ 和 ²E 位置, 以及 ²E 和 ⁴T₂ 能级差 $\Delta E = -1430.1 \text{ cm}^{-1}$ 。

关键词: 吸收谱, 色心, 低场, 可调谐

Absorption spectroscopic characteristic of CdWO₄:Cr³⁺ crystals

Xu Jun, Ma Xiaoshan, Wu Guangzhao, Zhang Xiurong

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

Abstract: Cadmium tungstate single crystals doped with Cr³⁺ are grown by Czochralski technique. The absorption spectra are measured. The low peaks of Cr³⁺ are due to the self absorption induced by the colour centers and the impurities. The positions of the major energy levels ⁴T₁, ⁴T₂ and ²E of Cr³⁺ and the energy level difference $E = -1430 \text{ cm}^{-1}$ between ²E and ⁴T₂ are determined.

Key words: absorption spectra, colour center, low-field, tunable laser

一、引 言

近年来, 将 ZnWO₄:Cr³⁺ 用作可调谐激光基质材料, 具有低场、高吸收截面、高增益等优点, 引起人们极大兴趣^[1]。CdWO₄ 单晶与 ZnWO₄ 一样, 同属黑钨矿结构, 空间群都为 P₂/c, 对称点群同为 2。我们生长了掺 Cr³⁺ 的 CdWO₄ 单晶, 测量了吸收谱, 确定了 Cr³⁺ 的几个主要能级位置, 以及 ²E 和 ⁴T₂ 能级差 ΔE , 初步结果表明, 跟 ZnWO₄ 类似, Cr³⁺:CdWO₄ 也是一种低场材料, 有希望作为可调谐激光晶体。

二、CdWO₄:Cr³⁺ 的吸收谱和 Cr³⁺ 能级

CdWO₄ 单晶选择高频感应引上法生长^[2,3], 测量吸收谱的样品除两面磨平抛光外, 选择无气泡、无明显亚结构和第二相的透明单晶。

用 PERKIN-ELMER, LAMBOA9 型紫外、可见、红外分光光度计, 对 Cr³⁺ 离子浓度为 0.05 wt%、厚 1.3 mm、(010) 面的 CdWO₄:Cr³⁺ 晶体, 测量了其吸收谱(见图 1)。Cr³⁺ 的吸

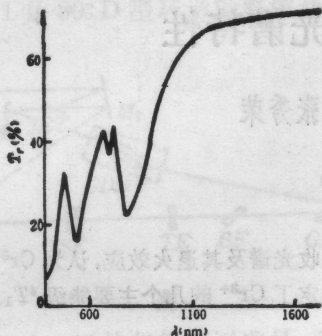


图1 CdWO₄:Cr³⁺晶体的吸收谱
T=300K, d=1.3mm, Cr³⁺ 0.05 wt%

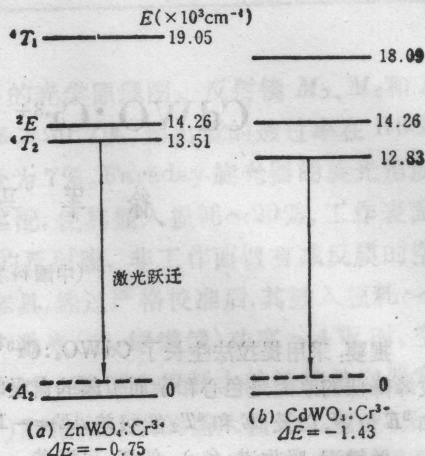


图2 ZnWO₄:Cr³⁺(a)和CdWO₄:Cr³⁺(b)中Cr³⁺的能级图

收曲线出现了三个强吸收峰,中心波长分别为779.6nm、701.4nm和552.8nm。两个比较高的吸收峰779.6nm和552.8nm分别对应⁴T₂和⁴T₁能级,而701.4nm对应于²E能级,能级图见图2。

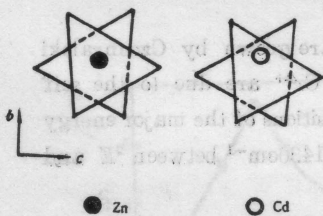


图3 ZnWO₄和CdWO₄晶体中畸变的氧八面体

⁴T₂和²E能级间隙
 $\Delta E = 12827.1 - 14257.2 = -1430.1 \text{ cm}^{-1} < 0$

低场材料以具有负的 ΔE 值为特征,它会产生Cr³⁺的⁴T₂→⁴A₂宽带发射,由此可见,CdWO₄晶体对Cr³⁺是一种低场材料。与ZnWO₄中Cr³⁺的能级图比较于图2, $\Delta E(\text{Cd}) < \Delta E(\text{Zn})$,其场比ZnWO₄尤低,这和Cr³⁺在两种晶场中的不同格位环境有关。Zn²⁺和Cd²⁺两离子所处格位的比较示于图3^[4],图中每个角顶点位置为氧离子。由图3知,Cr³⁺取代了Zn²⁺和Cd²⁺位置,Cr³⁺格位场无对称中心,均处于畸变的氧八面体格位中,这正是导致它们均为低场的原因,同时,Cd²⁺所处的氧八面体比Zn²⁺氧八面体畸变更为严重,所以Cd²⁺场尤低。⁴T₂能级寿命将短于5.5μs(300K),激光试验正在进行中。

三、CdWO₄:Cr³⁺吸收谱的退火效应

在大气气氛下,使CdWO₄:Cr³⁺单晶在1000°C左右的温度下进行退火,退火前后分别测量其吸收谱。从图4中的a、b曲线,可以看到Cr³⁺的吸收峰以同比率降低了许多。

我们认为Cr³⁺吸收峰降低的原因是晶体自身存在的吸收引起的,自吸收的起因是晶体中氧空位产生的色心以及杂质。在空气中退火,氧通过热扩散进入晶体,填补了其中的氧空位。除了Cr³⁺的吸收峰外,可以看到在460nm附近有一吸收峰,经退火此峰也明显减弱,这说明该吸收峰与晶体的氧空位是密切相关的,估计是氧空位色心引起的宽吸收带。这一点在其他钨酸盐、钼酸盐^[5]中也有类似发现。

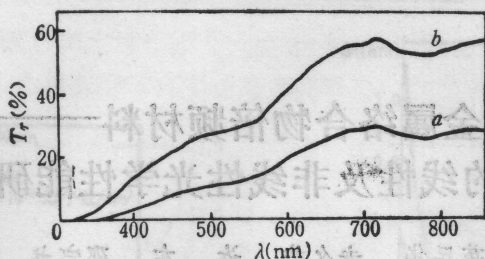


图 4 CdWO₄:Cr³⁺ 吸收谱的退火特性

a: 退火前; b: 退火后。d=1.3 mm, Cr³⁺0.05 wt%

能谱仪测量了晶体基体, 结果表明在晶体中含有 As 和 Fe, 这些杂质是晶体存在自吸收的另一重要因素。另外, 晶体的自吸收还可以从不掺杂 Cr³⁺ 的 CdWO₄ 晶体退火前后颜色变化来判断。大气中生长的晶体一般呈现玫瑰红色、淡黄色, 经大气中退火, 颜色会逐渐变浅, 乃至无色。

本组沈雅芳、张新民、朱汝德以及上海科技大学 88 届应届毕业生顾及参加了部分工作, 谨表感谢。

参 考 文 献

- 1 Wulf Kolbe *et al*; *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-21**, 1596(1985)
- 2 M. R. Farukhi, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, **29**(3), 1237(1982)
- 3 徐军 *et al.*, 硅酸盐学报, 待发表
- 4 A. W. Sleight, *Acta Crystallogr.*, **B28**, 2899(1972)
- 5 M. J. J. Lammers, *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, (a), **63**, 569(1981)

(上接第 157 页)

二、小 结

根据我们对 Er³⁺ 离子在 Er_{3a}³⁺:Y_{3-3a}Al₅O₁₂ 和 Er_a³⁺:Yb_{1-a}P₅O₁₄ 两个系列 5 个晶体的光谱强度参数计算的结果, 初步观察到下面几点规律:

1. Er³⁺ 离子的振子强度, 不管在那种基质中, 均随 Er³⁺ 离子浓度增加而降低。2. Er³⁺ 离子的唯像强度参数 Ω_λ, 不管在何种基质中, 都随浓度增加而减小, 减小程度, 随基质不同略有不同。3. 在两种基质中, Er³⁺ 的自发辐射跃迁几率均随浓度增加而降低。4. Er³⁺ 离子的荧光分支比, 在两种基质中均不随浓度变化而改变。

以上规律性对探索新晶体, 对选择最佳激活离子的掺入量, 具有一定的指导意义。

参 考 文 献

- 1 B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**, 750(1962)
- 2 G. S. Ofelt, *Chem. Phys.*, **37**, 511(1962)
- 3 王庆元 *et al.*, 光学学报, **6**(4), 307(1986)
- 4 W. T. Carnall *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **49**(10), 4424(1968)