

ZnWO₄:Cr³⁺ 激光晶体的发光特性*

臧竞存 武少华 马跃
(北京工业大学环化系, 100022)

提要: 研究了 ZnWO₄:Cr³⁺ 激光晶体的发光特性, 其中 ⁴T₂ 能级分裂为 13550、14205、14706 cm⁻¹ 三个能级, 荧光谱的斯托克斯漂移为 3567 cm⁻¹, ZnWO₄:Cr³⁺ 晶体的最强荧光峰位于 912 nm, 最佳激发峰在 622 nm, 掺杂浓度在 0.01% 时, 荧光发射最强。用 532 nm 激发时仍有强烈的荧光发射。

关键词: ZnWO₄:Cr³⁺ 晶体, 发光, 光谱

Luminescence properties of ZnWO₄:Cr³⁺ laser crystals

Zang Jingcun, Wu Shaohua, Ma Yue

(Department of Chemical and Environment Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing)

Abstract: Luminescence properties of ZnWO₄:Cr³⁺ laser crystals were investigated. ⁴T₂ energy level of Cr³⁺ splitted to three levels, 13550, 14205 and 14706 cm⁻¹, and the Stokes-shift of luminescence spectra is 236 nm. The best intensity peak of emission is at 912 nm. If the excitation wavelength was selected as 608 nm and doping concentration was 0.01 wt%, a broad emission band would be observed at 532 nm excitation.

Key words: ZnWO₄:Cr³⁺ crystals, luminescence, spectra

近年来, 固体可调谐激光晶体有了很大发展。Cr³⁺ 离子由于电价稳定, 吸收带宽, ⁴T₂→⁴A₂ 有宽带荧光发射, 因而对以 Cr³⁺ 离子为激活剂的各种材料研究得相当广泛^[1~3]。ZnWO₄:Cr³⁺ 激光晶体可在 900~1080 nm 范围内频率连续可调地实现激光振荡, 引起了人们的重视^[4]。但是由于 ZnWO₄ 结构属于低对称性, 光谱分析仍有一些分歧, 加上完整的高质量单晶不易获得, 因此对其发光特性尚未深入研究。本文报道利用我们自己生长的位错密度低于 5×10²/cm² 的高质量单晶所作发光性能研究的结果。

一、实验结果及讨论

1.1. 吸收谱

钨酸锌单晶属 P2/O 空间群, 掺杂后经 X 射线分析, 基本结构没有变化, 晶胞参数随掺 Cr³⁺ 量的不同略有变化。当 Cr₂O₃ 的浓度为 0.05% wt 时(指配料浓度, 以下同), 晶胞体积最

小。晶胞参数为: $a=0.46835\text{ nm}$, $b=0.56910\text{ nm}$, $c=0.49211\text{ nm}$, $\beta=90.53^\circ$, 以此作为 X 射线定向的依据, 通光方向为 $[100]$ 和 $[010]$ 时的偏振吸收光谱如图 1。测试仪器为日本制造的 UV-265 型紫外可见分光光度计。从图中可以看出, ZnWO₄:Cr³⁺ 晶体有两个主吸收带, 分别对应 4T_1 和 4T_2 能级, 根据 $d^3({}^4F)$ 电子在八面体场的分裂^[5]:

$${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2 = \Delta$$

$${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 = 7.5B + 1.5\Delta - (b^-)$$

其中 $b^- = \frac{1}{2} [(9B - \Delta)^2 + 144B^2]^{1/2}$, 于是有

$$\text{则 } \frac{E_2({}^4T_1)}{E_1({}^4T_2)} = \frac{1}{\Delta/B} \left\{ 7.5 + 1.5\Delta/B - \frac{1}{2} \sqrt{(9 - (\Delta/B)^2 + 144)} \right\} = f(\Delta/B)$$

令 $E_2 = 20032\text{ cm}^{-1}$, $E_1 = 14124\text{ cm}^{-1}$,

作图 $f(\Delta/B) \sim \Delta/B$, 求得 $\Delta/B = 23.5$, $B = 601\text{ cm}^{-1}$, $C \approx 4B = 2404\text{ cm}^{-1}$ 。由于 ZnWO₄:Cr³⁺ 属单斜晶体, Cr³⁺-O 八面体变形严重, 引起 Cr³⁺ 离子的 4T_1 能级和 4T_2 能级的进一步分裂。其中 4T_1 分裂为 20576 cm^{-1} (487 nm), 和 19531 cm^{-1} (513 nm)。 4T_2 分裂为三个能级 $\varepsilon = 14706\text{ cm}^{-1}$, $\delta = 14205\text{ cm}^{-1}$, $\eta = 13549\text{ cm}^{-1}$ 。在图 1(b) 的 $E \parallel C$ 的偏振吸收谱图中, 810 nm 附近有一个 2E 峰, 从图 1 可以看出偏振特性很明显, 如通光方向为 $[100]$ 时, $E \parallel C$ 与 $E \parallel b$ 时的光谱差异很大。在通光方向为 $[010]$ 时, $E \parallel C$ 与 $E \parallel a$ 的光谱形状虽然相差不大, 但是吸收值在 $E \parallel a$ 时要高出许多, 这些在进行激光激发实验时都是必须考虑的。

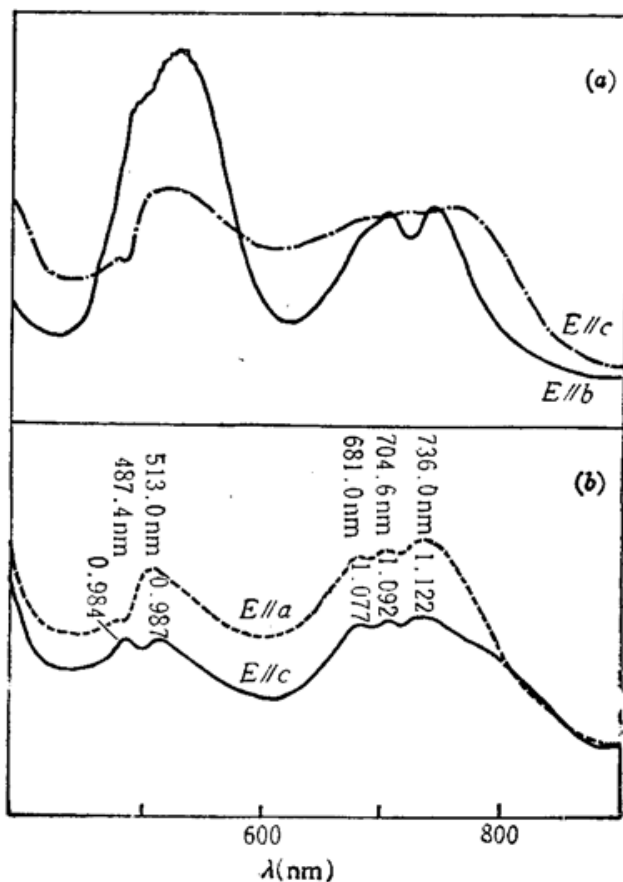


Fig. 1 Absorption spectra of ZnWO₄:Cr³⁺ crystal

(a) optical direction (100) ;
(b) optical direction (100)

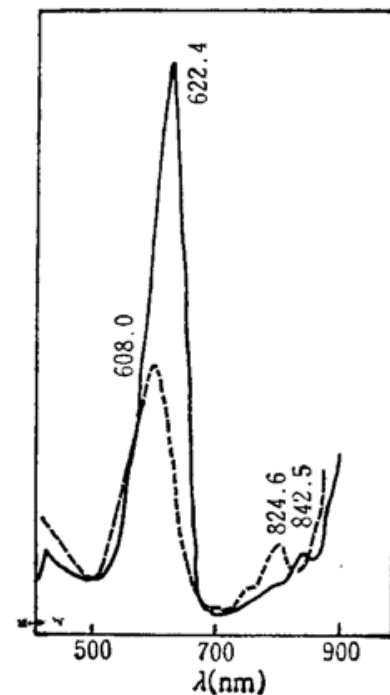


Fig. 2 Excitation spectra of ZnWO₄:Cr³⁺ crystal at room temperature ($\lambda_{em} = 920\text{ nm}$)

— Cr₂O₃ 0.01% wt concentration
- - - Cr₂O₃ 0.1% wt concentration

1.2. 激发光谱

图 2 为 $\text{ZnWO}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体的激发光谱。激发谱在岛津 RF-540 荧光光谱仪上测得, 在用 912 nm 作为监测波长时, 所得激发谱与掺 Cr^{3+} 浓度有关。掺入 Cr_2O_3 浓度大于 0.05% 时, 激发峰在 608 nm; 浓度小于 0.05% 时, 该峰移到 622.4 nm。这与晶格调整有关。X 射线分析表明, 在掺 Cr^{3+} 浓度在 0.05% 时, 晶胞体积最小。因而 Cr^{3+} 所占据的格位在掺杂浓度大时, 引起 Cr—O 间距变化, 引起激发吸收峰产生两种不同的位置。这一激发吸收峰, 我们认为 是由 2G 能级分裂出的 2T_1 能级造成的。

1.3. 荧光光谱

荧光光谱用 RF-540 型荧光光谱仪测得, 该仪器中监测用光电倍增管和测光用光电倍增管的种类相同, 可消除光源强度变化时的影响。图 3 是根据吸收谱能级位置, 固定激发波长所得荧光谱, 从荧光峰强度看变化不大, 可以确定这三个能级均为 4T_2 在低对称下分裂的结果, 从图 4 可以看出 4T_2 能级分裂后的斯托克斯位移很接近, 分别为 3753 cm^{-1} , 3567 cm^{-1} 和 3345 cm^{-1} , 这是由晶格振动造成的, 随波长的红移, 斯托克斯位移量也略有增大。

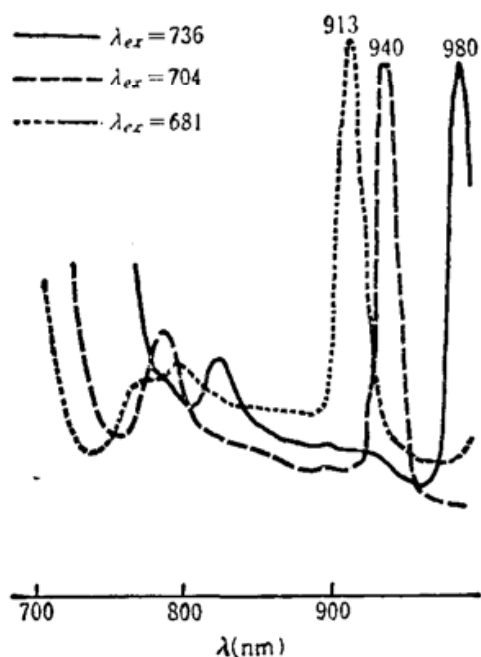


Fig. 3 Emission spectra of $\text{ZnWO}_4:\text{Cr}^{3+}$ crystal at room temperature

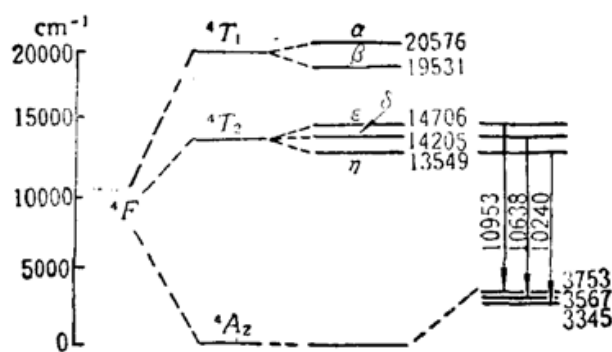


Fig. 4 Energy level diagram of Cr^{3+} in $\text{ZnWO}_4:\text{Cr}^{3+}$ crystal

掺杂浓度对 Cr^{3+} 发光也有很大影响, 图 6 表示掺杂浓度对荧光强度的影响。浓度在 0.005~0.01% wt 之间, 荧光最强, 然后随浓度的增大呈指数下降。在 0.05% wt 时荧光强度最低, 这时由于晶胞体积最小, Cr^{3+} 相对稳定, 因而发光减弱; 在浓度大于 0.05% wt 以后, 发光强度又开始增大; 但在浓度大于 0.08 wt 之后发光强度出现饱和; 而在 0.1% wt 左右产生浓度猝灭, 发光强度明显降低。

激发波长的变化对发光的影响由图 6 可以看到其差异, 用 608 nm 激发时荧光峰最强, 这可能是由于 2T_1 能级与 4T_2 能级发生能量转移所致。但 608 nm 的强激发源不易获得; 而用 532 nm 波长激发(倍频 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 激光), 虽然强度下降很多, 但是波峰位置相同, 带宽相近, 仍有足够的强度, 因而 $\text{ZnWO}_4:\text{Cr}^{3+}$ 是很有希望的一种新型激光晶体。

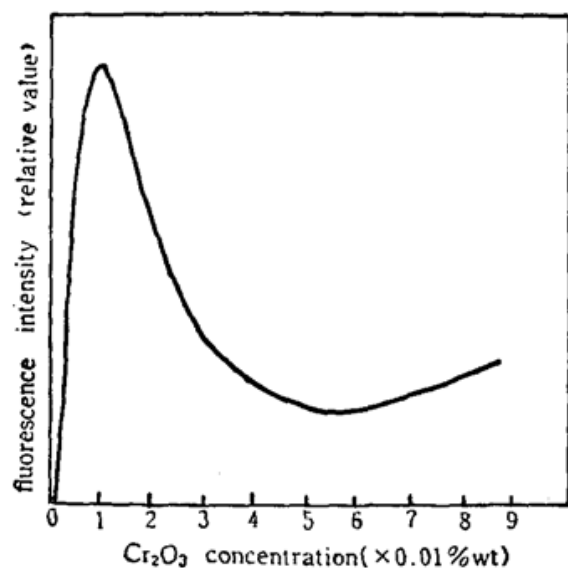


Fig. 5 Effect of Cr³⁺ ion concentration on emission intensity

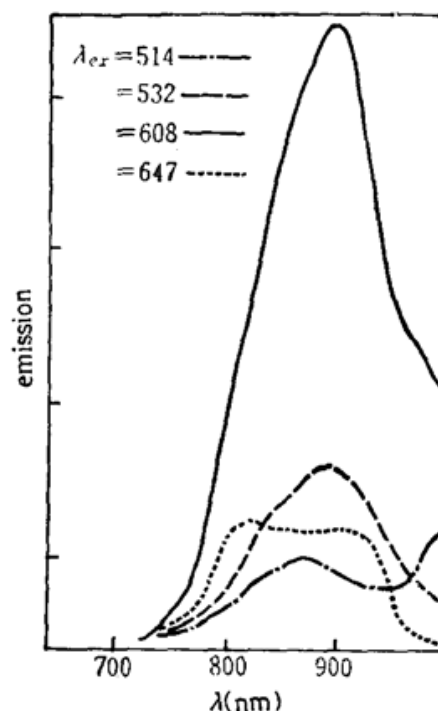


Fig. 6 Emission spectra excited by various wavelengths

汪良苗参加了晶体生长工作，中国科学院物理所许祖彦同志在激光激发实验中给予了很多帮助，在此表示感谢。作者还十分感激张克从教授对本工作的关心和指导。

参 考 文 献

- 1 G. Huber *et al.*, *J. Luminescence*, **39**, 259~268 (1988)
- 2 D. Vivien *et al.* *J. Luminescence*, **39**, 29~33 (1987)
- 3 K. Petermann *et al.*, *J. Luminescence*, **31** & **32**, 71~77 (1984)
- 4 W. Kolbe *et al.*, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-21** (10), 1596 (1985)
- 5 A. S. Marfunin, 矿物物理学导论, 地质出版社, 1984, 67

(上接第 474 页)

消光系数高，约从 420~600 nm 这样宽的吸收谱带上的消光值对数几乎均在 4 以上，其中三个吸收峰的消光系数分别为 $\lambda_{\max}(\lg \epsilon_{\max})$ 474(4.45)、539(4.07)、581(4.13) nm。这是其他光敏剂少见的，也是竹红菌素对细胞杀伤力强的主要原因。

实验还对竹红菌素粗制品进行了 HPLC 层析。从图 7 和表 1 可见，其成分比较简单，主要有 3、4 两个洗脱峰，它们的含量分别为 41% 和 47%；其次是 1、2 两个洗脱峰，它们的含量分别为 5% 和 5.5%；其余各峰总合占 1%。

参 考 文 献

- 1 J. D. Spikes, *Photochem. Photobiol.*, **43**, 691(1986)
- 2 A. M. Richer *et al.*, *JNCI*, **79**, 1327(1987)
- 4 A. R. Morgan *et al.*, *Cancer Res.*, **48**, 194(1988)
- 梁宏 *et al.*, 科学通报, **31**, 1019(1986)