

钨酸锌晶体的受激拉曼散射和光致发光研究*

臧竞存¹⁾ 谢丽艳¹⁾ 李 晓¹⁾ 张东香²⁾ 冯宝华²⁾

1) 北京工业大学材料科学与工程学院 北京 100022)

2) 中国科学院物理研究所光物理实验室 北京 100080)

(2006 年 7 月 12 日收到, 2006 年 8 月 19 日收到修改稿)

采用皮秒 532 nm 激光激发, 研究了 ZnWO_4 晶体的受激拉曼散射和本征荧光发射. 在 SRS 光谱中观察到一级 (558.7 nm) 和二级 (588.6 nm) 斯托克斯光, 线宽分别为 130 和 77 cm^{-1} , 一级斯托克斯光的抽运阈值为 6.8 mJ. 在 532 nm 激光抽运下 ZnWO_4 晶体的荧光光谱呈现出由能量为 2.30, 2.45 和 2.83 eV 的 3 个高斯分量组成的独特结构. 光致发光表明晶体具有从 400 nm 到 650 nm 的宽带本征发光, 其峰值波长为 472.0 nm, 相应于钨氧之间的辐射跃迁.

关键词: 晶体, 钨酸锌, 受激拉曼散射, 闪烁体

PACC: 4265C, 3250

1. 引 言

拉曼散射是光与晶格振动之间的一种非弹性相互作用. 在强抽运光的作用下, 当介质的三阶非线性系数足够大, 拉曼散射光的增益足以克服损耗而形成拉曼激光. 喻运琴等研究了甲烷分子的 SRS^[1]. 利用晶体的受激拉曼散射效应将激光频率位移, 成为一系列相隔声子能量的新波长激光. 这种技术对于超短脉冲, 即纳秒或皮秒激光技术具有结构简单, 转换效率高, 性能稳定等优点, 甚至有净化效应, 使受激散射光束质量比入射光光束质量还要好. 因而, 在精密测距、化学反应过程研究等领域有着广阔的应用前景^[2]. 寻找具有高拉曼增益的晶体成为研究的热点^[3]. 钨酸锌单晶 (ZnWO_4) 是一种优良的闪烁晶体, 它属于一致熔融材料, 熔点在 1205 °C, 易于生长和获得光学质量的单晶, 它化学性能稳定, 抗辐射和强光损伤能力强. 近年来掺杂钨酸锌作为激光基质, 实现了室温可调谐激光输出, 并成为研究上转换发光的基质材料^[4-6]. 本文采用 532 nm 激光激发, 在 ZnWO_4 晶体中, 观察到一级和二级 Stokes 光, 同时观察到其本征荧光, 这对于研究光与物质相互作用提供一种新方法. 以往闪烁晶体都是通过高能射线来研究的, 这会产生色心、辐照损伤等, 干扰发光中心研究, 而采用皮秒脉冲激光激发钨酸锌晶体, 在观测

到受激拉曼效应的同时, 观察到荧光发射. 本文将报道有关 ZnWO_4 晶体的受激拉曼散射的实验研究.

2. 实 验

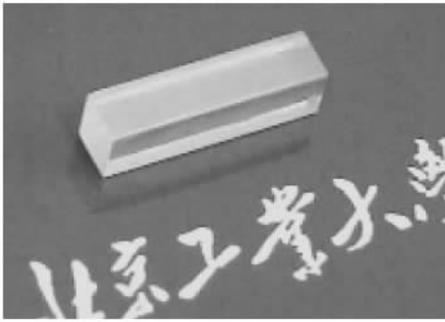
ZnWO_4 晶体采用 Czochralski 法生长, 为了消除晶体色心掺杂微量 Sb_2O_3 . 晶体经退火处理后为近乎无色, 定向切割成 $b \times c \times a = 7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 29 \text{ mm}$ 晶棒, 两个端面 (100) 抛光. 图 1 是 ZnWO_4 :Sb 单晶照片. Raman 光谱测试实验的抽运光源为立陶宛生产的 PL2143B 型 Nd:YAG 激光器, 它采用闪光灯抽运 Nd:YAG 晶体, 产生 1.064 μm 基频光, 倍频后波长变为 532 nm, 脉冲宽度为 25 ps, 重复频率为 10 Hz, 高斯线型, 最大输出能量为 40 mJ, 光束直径为 10 mm. 抽运光 E 矢量与晶体 c 轴平行. 利用光阑使光束直径减小, 以配合晶体大小. 光束经过光阑后直径减小到 5 mm. 光谱测试采用了美国海洋光学公司生产的 HR2000 微型光纤光谱仪. 荧光光谱测试采用日立 F-4500 型荧光光谱仪.

3. 结果与讨论

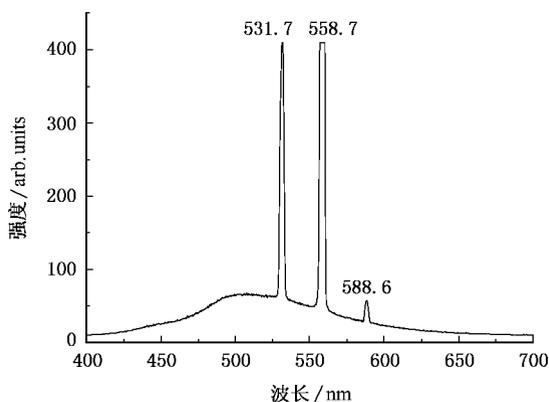
3.1. ZnWO_4 晶体的受激拉曼激光实验

采用本实验室生长的 ZnWO_4 晶体进行了受激拉曼的初步实验. 通光方向为 a 方向. 532 nm 激光

* 中国科学院物理研究所光物理重点实验室资助的课题.

图1 ZnWO₄ 样品的照片

抽运 ZnWO₄ 晶体时,产生的受激拉曼光谱,如图 2 所示.实验中并没得到像 BaWO₄ 晶体实验中呈环状结构的受激拉曼光斑图^[7],晶体在激光照射下,呈现明亮的白光.使用光纤光谱仪在光路侧向进行探测,可以观察到 558.7 和 588.6 nm 的一级和二级斯托克斯光,相对于基频光的谱移分别为单声子能量 909 cm⁻¹和双声子能量 1818 cm⁻¹.一级斯托克斯半高线宽 130 cm⁻¹.表 1 为从钨酸锌在激光抽运时的 SRS 光谱中测得的波长,频率和线宽.计算得到抽运光与相邻阶拉曼光间的间距为 909 cm⁻¹,这与 ZnWO₄ 晶体自发拉曼谱中最强的拉曼峰波数相同^[8].一级拉曼激光的抽运阈值功率为 6.8 mJ.受激拉曼光的产生均与晶体中[WO₆]八面体原子团中 W-O 内振模的作用相关.此外,532 nm 激发下,在 ZnWO₄ 晶体的受激拉曼图谱中还观察到有明显的 ZnWO₄ 本征发光,发光强度远低于受激拉曼光的强度.图 3 为 ZnWO₄ 在强激光激发时的本征荧光分解图.ZnWO₄ 晶体的发射带的非对称图形,表明它的发光中心具有复杂结构.为了便于与文献比较,谱图采用能量单位作横坐标.波数 $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, $E = 1239.77 \times$

图2 532 nm 激光抽运时 ZnWO₄ 晶体的受激拉曼散射和荧光

$\bar{\nu}$ eV,由 2.30 eV(540 nm)、2.45 eV(506.0 nm)和 2.83 eV(438 nm)三个 Gauss 曲线组成.能量为 2.45 eV 的光辐射一般认为来自钨氧之间的跃迁.钨酸锌晶体结构属于黑钨矿晶型,单斜晶系,空间群为 $P2/c$,和白钨矿晶型的钨酸钡不同,它的钨氧集团组成畸变八面体,其中两个长键比其他键长 20%,易于形成缺少一个氧的钨氧集团,正是这个集团构成了一个有效发光中心.值得注意的是激发光的能量是低于 2.45 eV 和 2.83 eV 的,只有在这种超短脉冲激光,激光功率密度很高时才发生了上述现象.这恰恰给我们研究钨酸锌晶体发光提供了一种新的方法.而 2.83 eV 的高能量荧光峰还未见报道,其来源有待进一步研究.吴长锋^[9]等研究 Mo 掺杂的 TiO₂ 材料时发现在 978 nm 激光二极管的激发下,该材料显示出很强的宽带上转换发光,他们认为该发光来源于 [MoO₄]²⁻ 基团的激发态³T₁,³T₂ 能级到基态¹A₁ 能级的电子跃迁.通过研究发光强度与抽运功率的关系及上转换发光的上升时间曲线,发现 TiO₂:Mo 体系的上转换发光中存在光子雪崩.ZnWO₄ 晶体的宽带荧光应该来源于 [WO₆] 基团的吸收,532 nm 激光能量略低一些,在高通光密度的情况下,可能会出现共振能量传输和上转换发光现象.本实验对抽运激光采用光阑约束,而没有聚焦,功率密度约 50 GW/cm².刘春旭^[10]等研究了玻璃基质中 ZnS:Mn²⁺ 纳米晶的荧光瞬态行为.发现材料中的 389 nm 和 404 nm 的蓝色发射不是通常报道的 D₂-A 对自激活发光,而是 Mn²⁺ 的间隙态引起的变化的自激活发光.Chen^[11]等提出 ZnS:Mn²⁺ 中双光子吸收上转换发光,是过渡金属离子的上转换发光.本工作中的上转换发光属于强光引起 ZnWO₄ 晶体中晶格振动电荷转移跃迁,目前还未见报道.

表 1 ZnWO₄ 晶体 SRS 光谱对应参数值

	波长/nm	频率/cm ⁻¹	线宽/cm ⁻¹
Pump beam	531.7	18807.6	
一级斯托克斯光	558.7	17898.6	130
二级斯托克斯光	588.6	16989.6	77

3.2. ZnWO₄ 晶体的光致发光

图 4 是 ZnWO₄ 在 470 nm 监测下的的激发光谱,它位于 319 nm.图 5 是以 319 nm 波长作为激发光测定的荧光光谱,峰值位于 472 nm,在尝试波长从 300 nm 到 400 nm 之间的几种波长作为激发光源,其

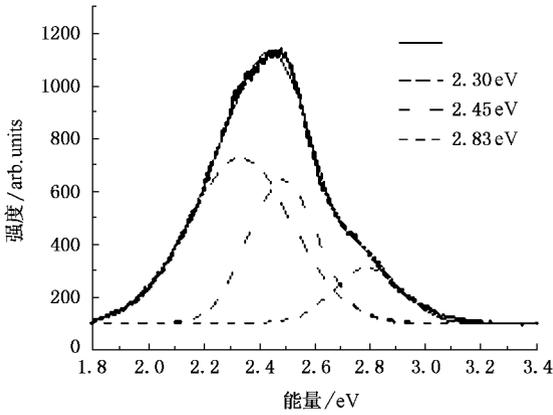


图3 ZnWO₄ 本征荧光分解图

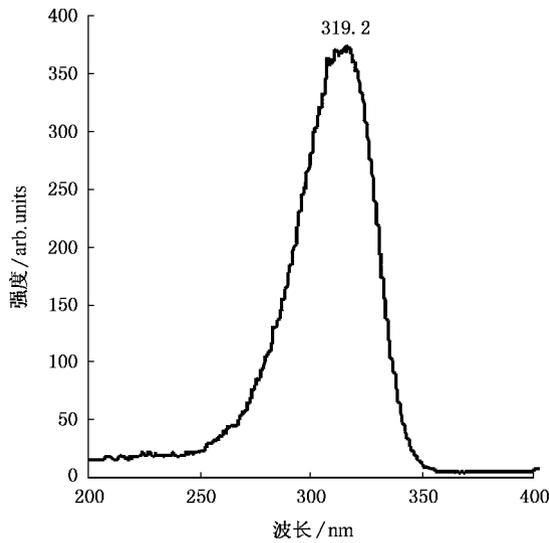


图4 ZnWO₄ 的激发光谱 (Em = 470 nm)

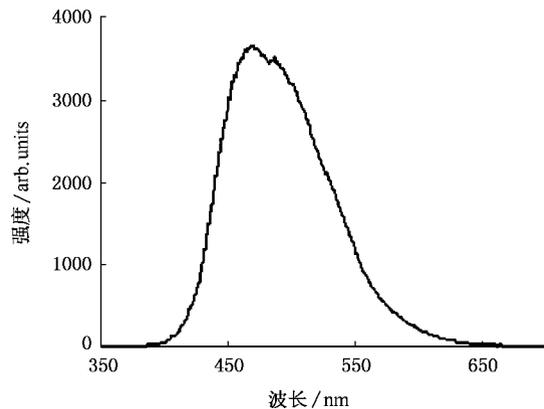


图5 ZnWO₄ 的荧光光谱

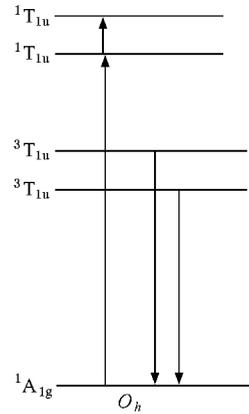


图6 黑钨矿结构中描述(WO₆)²⁻ 集团发光过程的能级示意图

钨氧八面体(WO₆)²⁻ 中钨氧间的跃迁能级示意图^[12,13].319 nm 的激发光能量使基态¹A_{1g} 电子受激跃迁至激发态高能级¹T_{1u}, 电子经弛豫落在发光能级³T_{1u}, 在返回基态的同时辐射出 472 nm 的荧光. 532 nm 强超短脉冲激光抽运时, 感生出的发射峰峰值是 512 nm, 与之相差 40 nm. 这表明强激光激发的荧光与普通光激发的荧光的发光中心可能并不相同, 在不同激发条件下, 这两种发光重叠并互有影响. 在 ZnWO₄:Ge 研究中曾发现^[14] 有不同的发光中心, 这与晶体缺陷有关. ZnWO₄ 晶体发光性能受微量掺杂影响十分敏感, 从 50 到 300 ppm 就足以改变晶体颜色, 掺 Sb³⁺, Gd³⁺, Ge⁴⁺, Nb⁵⁺ 等都可以消除原晶的浅红棕色, 提高 ZnWO₄ 的发光效率和闪烁性能.

4. 结 论

钨酸锌单晶不仅是一种优良的闪烁晶体, 而且对皮秒激光具有较强的 SRS 效应. 在脉冲宽度 25 ps 波长为 532 nm 的激光抽运下, 观测到了一级 (558.7 nm) 和二级 (588.6 nm) 斯托克斯光, 其中一级斯托克斯光抽运阈值为 6.8 mJ. 在强激光作用下, 钨酸锌有三个发光中心 2.30 eV (540.0), 2.45 eV (506.0 nm) 和 2.83 eV (438.0 nm) 被激活, 使本征发光中心从 470.0 nm 移至 512.0 nm. SRS 与材料本征发光中心的相互作用对于进一步揭示光与物质作用本质将有积极影响. 钨酸锌是优良的闪烁晶体, 但是由于很容易形成色心, 发光效率受到影响. 该晶体的受激拉曼增益由于晶体长度的原因, 并不很高, 但是, 用低能量光子获得宽带荧光, 而并不多见, 强激光在这里可能起了关键作用. 这个荧光谱与光致发

荧光峰值波长几乎没有变化. 图 6 是钨酸锌晶体中

光谱相近并不相同,这对于揭示材料发光机理提供一种新的方法.希望能引起从事闪烁晶体研究、受激

拉曼效应研究和发光学研究以及激光技术研究的读者兴趣.

- [1] Yu Y Q , Zou X G , Lin K , Dai J H , Liu S L , Ma X X 2006 *Acta Phys Sin.* **55** 2740 (in Chinese) [喻远琴、周晓国、林柯、戴静华、刘世林、马兴孝 2006 物理学报 **55** 2740]
- [2] Luo Z D , Huang Y D 2003 *Spectroscopic Physics of Solid Laser Materials* (Science and Technology Publishing House of Fujian) (in Chinese) [罗遵度、黄艺东 2003 固体激光材料光谱物理学 (福州:福建科学技术出版社)]
- [3] Zang J C , Shan B R , Zou Y L 2004 *Journal of The Chinese Ceramic Society* **32** 327 (in Chinese) [臧竞存、单秉锐、邹玉林 2004 硅酸盐学报 **32** 327]
- [4] Zang J C , Wu S H , Ma Y 1992 *Chinese Physics* **12** 375
- [5] Chen W , Xia S D , Tang H G , Liu J Q , Zang J C , Wan S K 1994 *Acta Phys Sin.* **43** 851 (in Chinese) [陈伟、夏上达、汤洪高、刘竞青、臧竞存、万寿科 1994 物理学报 **43** 851]
- [6] Zang J C , Liu Y H , Cao J , Liu Y L , Zhang H 1998 *Acta Phys Sin.* **47** 117 (in Chinese) [臧竞存、刘燕行、曹杰、刘玉龙、张昊 1998 物理学报 **47** 117]
- [7] Zang J C , Li X , Xie L Y , Zou Y L , Zhang D X , Feng B H 2006 <http://www.paper.edu.cn>. 1.2 (in Chinese) [臧竞存、李晓、谢丽艳、邹玉林、张东香、冯宝华 2006 中国科技论文在线 (<http://www.paper.edu.cn>). 1.2]
- [8] Wan H , Liu Y , Zhou Y D , Chen G , Hu B Q , Gu B Y 1988 *Acta Phys Sin.* **37** 43 (in Chinese) [汪泓、刘燕、周亚栋、陈纲、胡伯清、顾本源 1988 物理学报 **37** 43]
- [9] Wu C F , Qin W P , Qin G S , Huang S H , Zhang J S , Zhao D , Lü S Z , Lin H Y , Liu H Q 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1540 (in Chinese) [吴长锋、秦伟平、秦冠仕、黄世华、张继森、赵丹、吕少哲、林海燕、刘晃清 2003 物理学报 **52** 1540]
- [10] Liu C X , Liu Z Y , Li D , Xu W , Dou K , Yu J Q 1999 *Chinese Journal of Luminescence* **20** 106 (in Chinese) [刘春旭、刘俊业、李丹、许武、窦恺、虞家琪 1999 发光学报 **20** 106]
- [11] Chen W , Joly A G , Zhang J Z 2001 *Physical Review B* **64** 041202
- [12] Mikhailik V B , Kraus H , Miller G , Mykhaly M S , Wahl D 2005 *Journal of Applied Physics* **97** 83523
- [13] Nagirnyi V , Feldbach E , Jonsson L , Kirm M , Kotlov A , Lushchik A , Nefedov V A , Zadneprovski B I 2002 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **486** 395
- [14] Zang J C , Zhang K C 1989 *Journal of The Chinese Ceramic Society* **17** 359 (in Chinese) [臧竞存、张克从 1989 硅酸盐学报 **17** 359]

Investigating of SRS and luminescence of ZnWO₄ crystals^{*}

Zang Jing-Cun¹⁾ Xie Li-Yan¹⁾ Li Xiao¹⁾ Zhang Dong-Xiang²⁾ Feng Bao-Hua²⁾

1) College of Materials Science and Engineering , Beijing University of Technology , Beijing 100022 , China)

2) Key Laboratory of Optical Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 12 July 2006 ; revised manuscript received 19 August 2006)

Abstract

The stimulated Raman scattering (SRS) and luminescence spectra of ZnWO₄ crystals were investigated using 532 nm laser excitation at room temperature. It was found that the first order (558.7 nm) and second order (588.6 nm) of SRS have 130 and 77 cm⁻¹ line widths and the pump threshold at 558.7 nm is 6.8 mJ. The luminescence spectrum of ZnWO₄ crystals under 532 nm laser excitation has the peculiarity of having the band structure composed of three-Gaussian components. The photoluminescence spectrum shows broadband emission from 400 nm to 650 nm peaked about 472.0 nm , which is attributed to the radiative transitions between tungsten and oxygen.

Keywords : crystals , zinc tungstate , SRS , scintillator

PACC : 4265C , 3250

^{*} Project supported by the Key Laboratory of Optical Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences.