

幅度更大,因为接收到的能量远大于侧光能量。

(2) 当激光振荡在高阶横模,或多个纵模相对于增益轮廓中心分布近似对称时,激光功率谱的结构更复杂。图4示出了激光为高阶横模输出时激光频谱(图4(a))和侧光频谱(图4(b))。可以看到,激光频谱中的一些尖峰在侧光频谱中并不出现,这是由于反常色散的进一步加剧使振荡模之间竞争激烈所致。实验表明,激光频谱中的一些附加的信号与横模阶次、纵模个数及纵模在增益线中的位置有关。

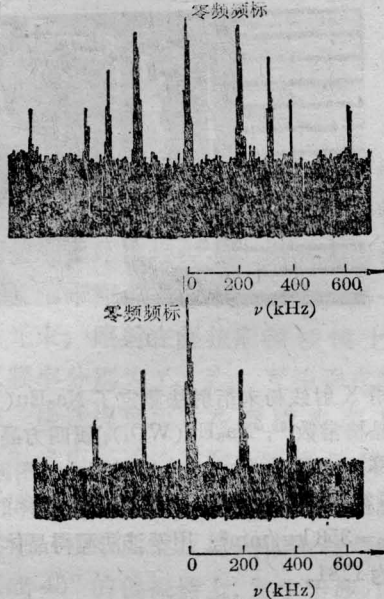


图4 同一支激光器(3号)同一运转时刻的激光频谱(a)和侧光频谱(b)

四、讨论

(1) 尽管等离子体的移动辉纹与激光混沌之间的关系相当复杂,但是在上述实验中,等离子体的辉光频谱能完全反映激光频谱的实验事实表明,在He-Ne激光器中,移动辉纹与激光的不稳定性确实存在着内在联系。从激光的发射原理考虑,最可能的物理机制是等离子体移动辉纹调制了激活介质的粒子数布居,从而使激光发射产生脉动,在一定条件下,这种脉动发展成混沌状态。可以认为,这类混沌发射与以所谓“坏腔条件”为判据的那种混沌现象是两类不同物理机制的混沌发射,因为在低增益632.8 nm He-Ne激光器中是不满足“坏腔条件”的。

(2) 激光振荡中还存在其他原因产生的自脉动和混沌发射。在弱增益的He-Ne(632.8 nm)激光器中,由于模式耦合产生的脉动和混沌也是经常出现的。

82级本科学生董建峰和陈楠鹏同学参加了实验工作。

参考文献

- 1 吕可诚. 物理学报, **34**(10), 1348(1985)
- 2 Garscadden A *et al.* *J. Appl. Phys.*, **35**(12), 3432 (1964)
- 8 Garscadden A. *Appl. Phys. Lett.*, **8**(4), 85(1966)
- 4 上原信吾, 藤井阳一. *Proc. IEEE*, **58**(4), 598(1969)

(收稿日期: 1987年5月26日)

Na₅Eu(WO₄)₄ 发光晶体的光谱特性研究

潘峻 姚连增 陈立高 郭常新 周贵恩 赵贵文

(中国科学技术大学)

Study on the spectral properties of Na₅Eu(WO₄)₄ luminescence crystals

Pan Jun, Yao Lianzhen, Chen Ligao, Guo Changxin, Zhou Guien, Zhao Guiwen

(University of Science and Technology of China, Hefei)

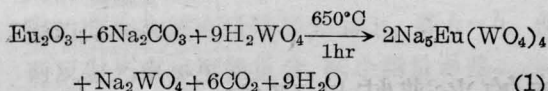
Abstract: A novel host laser crystal Na₅Eu(WO₄)₄ with a size of up to 4.5 mm grown with gluxing agent slow cooling is reported. Its infrared spectra, absorption spectra, fluorescence spectra, excited spectra and fluorescence lifetime were measured. It shows that the crystal is a promising laser crystal emitting at red spectral range.

一、引言

对稀土四钨酸盐的研究很早就有报道,但作为发光材料的研究是近十几年才逐渐增多的。 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 作为该系列红外发光材料,近几年也有不少研究报道。陈立高、施潮淑等人^[1,2]改进了 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 的发光性能,黄京根等人^[3]指出 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 是良好的微晶激光材料。但是到目前为止,研究尚限于粉末材料。我们进行了 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 单晶制备的研究工作,已报道^[4]用助熔剂泡生法首次成功地生长出了 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 单晶,尺寸为 $2 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$,并进行了结构分析。本文报道用助熔剂缓冷法生长出长度达4.5 mm的 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 单晶,是目前已知的 $\text{Na}_5\text{R}(\text{WO}_4)_4$ (R为稀土元素)系列材料中最大的。研究了 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 的红外光谱,给出了该晶体室温下的能级,分析了 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 的发光特性。 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体的发光具有色度纯、亮度高、耐高密度激光的特点。其最强发射617.2 nm 荧光线条宽仅1.5 nm,荧光分支比为0.637,有效发射截面为 $1.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$,室温荧光寿命为1.03 ms。分析认为,该晶体是有前途的基质激光晶体。

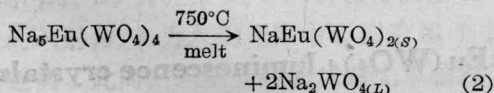
二、晶体生长

$\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 粉末材料采用固相反应法制备。使用优级纯 H_2WO_4 ,基准无水 Na_2CO_3 ,99.95%纯 Eu_2O_3 为原料,按下式配比及条件合成

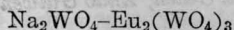


用去离子水溶洗去过量的 Na_2WO_4 ,即得所需 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 粉末材料。

$\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 为非同成份熔融化合物,在750°C熔融分解,



$\text{NaEu}(\text{WO}_4)_2$ 为同成份熔融化合物。有关的



体系相图的研究结果(另文发表)表明,以 Na_2WO_4 为助熔剂,在适当的原料配比情况下,可以获得单一 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 单晶。

本实验采用自制坩埚电炉,将 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 粉料6g, Na_2WO_4 94g。混匀装于30 ml刚玉坩埚,炉内温场上高下低,梯度约5~10°C/cm。先升温至

730°C,再缓慢升温至770°C,恒温数小时,待熔质充分溶解,然后以1°C/hr的速率降至730°C,再以0.1°C/hr的速率降至670°C。待炉料凝固后关炉,自然冷却至室温,取出坩埚,热水溶洗去 Na_2WO_4 助熔剂,即得 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体,见图1。晶体为略带浅粉色的透明体,多为片状和多面体颗粒。经X衍射定向,晶体习性面为(100)、(010)面。晶体沿[001]方向生长较快,致使(001)面经常被淹没。

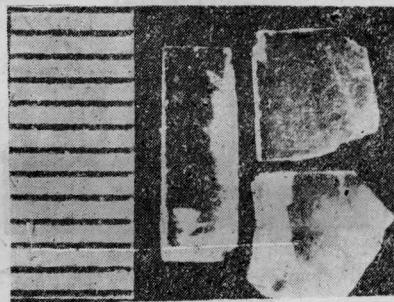


图 1

用X射线粉末衍射法测定了 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体的晶格常数^[4], $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 属四方晶系, $I4_1/a$ 空间群, $a=1.1507 \text{ nm}$, $c=1.1406 \text{ nm}$ 。用国产HX-1型显微硬度计测得 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体的显微硬度 $H_D=353 \text{ kg/mm}^2$,用干涉法测得晶体的白光折射率为1.81。

三、光谱特性分析

3.1 实验方法

用170SX型傅里叶变换红外光谱仪,采用KBr压片法制备样品,测定了 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体粉末的红外光谱,测试范围为400~4000 cm^{-1} 。

吸收光谱用UV-365型紫外可见分光光度计测定,分辨率为0.2 nm,测试范围为200~900 nm。样品为 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 单晶片,通光表面均经抛光,厚度为0.39 mm。

荧光光谱采用365 nm紫外光激发,用分辨率0.1 nm的WDG 05-II型平面光栅单色仪测定,激发光谱用分辨率为0.5 nm的850型紫外可见荧光分光光度计测定。样品均为 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体。测试范围分别为380~720 nm和200~600 nm。

荧光寿命测试实验使用YAG:Nd脉冲倍频激光激发 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体样品,脉冲宽度为6 ns。用WDG 30型光栅单色仪分光,用TCH-1000型瞬态记录仪记录 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体中 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 617.2 nm 荧光信号,由绘图仪绘制荧光衰

减曲线。

各实验均在室温条件下进行。

3.2 红外光谱

室温下 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 的红外光谱示于图2(a)、(b)。 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 属 $I4_1/a$ 空间群,为白钨矿结构,整个谱图与 CaWO_4 的红外光谱^[5]非常相似。但是 WO_4^{2-} 离子团拉伸振动吸收带谱线增多,并向高频方向展宽,位于 $750\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 频率范围。由于 WO_4^{2-} 占据的位置对称性由在 CaWO_4 中的 S_4 降低到在 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 中的 C_1 ,因此晶格振动模发生退简并,拉伸振动谱线由2条劈裂为分辨清楚的7条。分析认为,938.5 cm^{-1} 的锐线和910.7 cm^{-1} 的弱线属于 WO_4^{2-} 的对称拉伸振动模,其余各谱线则属于反对称拉伸振动。

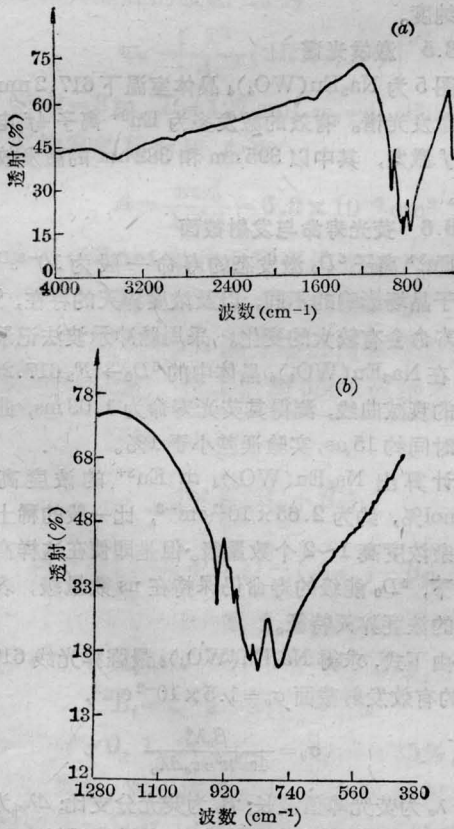


图2 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 室温下的红外光谱

2900 cm^{-1} 附近的吸收为KBr杂质吸收带^[7],1640 cm^{-1} 和3400 cm^{-1} 处的吸收带为KBr中游离水的特征吸收^[6]。

3.3 吸收光谱

图3为 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 的吸收光谱。 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体在可见光范围及近红外区为透明的,而

表1 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体室温下的能级

| 能级 | $E(\text{cm}^{-1})$ | |
|--------------|---------------------|-------|
| 7F_0 | 0 | |
| 7F_1 | 340 | |
| 7F_2 | 992 | 765 |
| | | 915 |
| | | 1018 |
| 7F_3 | 1976 | 2832 |
| | | 2955 |
| 7F_4 | 3011 | 17220 |
| | | 18997 |
| | | 21501 |
| 5D_0 | 21501 | |
| 5D_1 | 24021 | |
| 5D_2 | 25164 | |
| 5D_3 | 25361 | |
| 5L_6 | 25988 | |
| 5L_7 | 26261 | |
| 5L_8 | 26582 | |
| 5G_2 | 26738 | |
| 5G_4 | 27255 | |
| 5G_6 | 27601 | |
| ${}^5L_{10}$ | 30960 | |
| 5D_4 | 31250 | |
| 5H_4 | 32895 | |
| 5H_6 | 33467 | |
| 5F_2 | | |
| 5F_4 | | |

在紫外区有强烈的基质吸收,吸收边在290 nm处。据此可计算出 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 的能级禁带宽度为4.3eV,该晶体属于电介质离子晶体。

根据文献[7~10],对各吸收峰所对应的能级跃迁作了识别,并由此得到室温下 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体中 Eu^{3+} 离子的能级,见表1。表1中 7F_2 的三个劈裂能级和 7F_3 、 7F_4 的能级是根据荧光光谱确定的。

3.4 荧光光谱

$\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体室温下的荧光光谱(部分)示于图4。谱图已根据光谱仪系统灵敏度曲线做了修

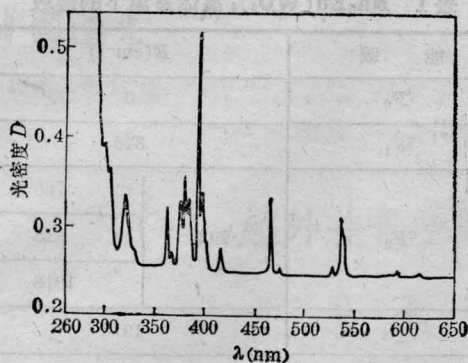


图3 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体吸收光谱
(样品厚度 0.39 mm)

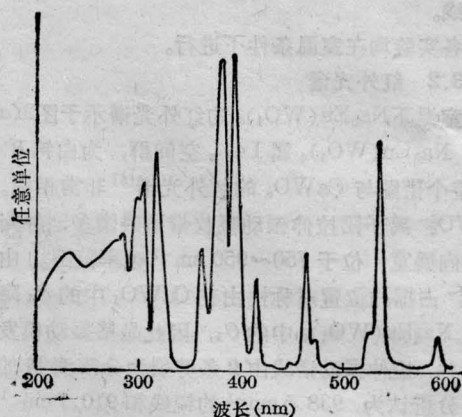


图5 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体激光谱

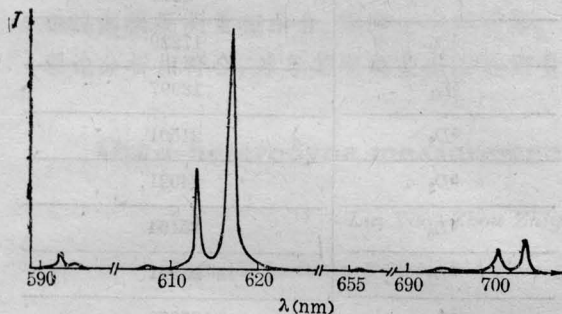


图4 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体荧光光谱(365 nm 激发)

正。激发光波长为 365 nm。整个谱图谱线少而锐, 主要分布于 580~710 nm 波段, 其它范围在本实验条件下未观测到荧光发射。

由于 Eu^{3+} 离子占据了 S_4 位置, 为非反演对称中心, 因此强烈的电偶极跃迁辐射占有明显优势, 主要发射为 Eu^{3+} 离子 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁辐射。最强线为 617.2 nm, 线宽仅为 1.5 nm, 次强线为 613.3 nm。 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 磁偶极跃迁的 593 nm 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 电偶极跃迁辐射均较弱。

测量荧光光谱, 得到 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,3,4}$ 各荧光分支比分别为

$$\beta_{01} = 0.041, \beta_{02} = 0.832,$$

$$\beta_{03} = 0.006, \beta_{04} = 0.121,$$

对应最强发射 617.2 nm 荧光, 其分支比高达

$$\beta_{\max} = 0.637.$$

对于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{5,6}$ 跃迁, 实验中均未观测到, 故认为 β_{15} 、 β_{06} 为零。文献[5]在低温下也未观测到 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{5,6}$ 的荧光, 因此上述近似是合理的。 ${}^5D_{1,2} \rightarrow {}^7F_j$ 的荧光在本实验中未观测到。文献[5]指出, 即使在 77 K 低温。它们也是很弱的。荧光光谱表明, $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体的荧光发射强度集中, 具有良好

的色纯度。

3.5 激发光谱

图5为 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体室温下 617.2 nm 荧光的激发光谱。有效的激发多为 Eu^{3+} 离子 4f 电子的 f-f 激发, 其中以 395 nm 和 382 nm 的激发效果最佳。

3.6 荧光寿命与发射截面

Eu^{3+} 离子 5D_0 激发态的寿命一般为 10^{-3} s^[11], 但由于晶场影响的不同, 以及浓度猝灭的存在, 5D_0 态的寿命会有较大的变化。采用脉冲示波法记录了 Eu^{3+} 在 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体中的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 617.2 nm 荧光的衰减曲线, 测得其荧光寿命为 1.03 ms, 曲线上升时间约 15 μs, 实验误差小于 1%。

计算出 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 中 Eu^{3+} 的浓度高达 3.8 mol%, 约为 $2.65 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$, 比一般的稀土离子掺杂浓度高 1~2 个数量级。但是即使在这样高的浓度下, 5D_0 能级的寿命仍保持在 ns 数量级, 表现出低的浓度猝灭特征。

由下式, 求得 $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 最强猝光 617.2 nm 的有效发射截面 $\sigma_e = 1.5 \times 10^{-2} \text{cm}^2$,

$$\sigma_e = \frac{\beta_e \lambda_e^4}{4\pi^2 n^2 c \tau_e \Delta\lambda_e} \quad (3)$$

式中 λ_e 为荧光峰值波长; β_e 为荧光分支比; $\Delta\lambda_e$ 为荧光谱线半宽度; τ_e 为荧光寿命; n 为材料折射率; c 为真空中光速。结果表明, $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 617.2 nm 荧光的发射截面较大, 比 $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ 617.6 nm 最强荧光发射截面^[12] 大了一个数量级。

由上述结果可以看出, $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$ 晶体的发光具有色纯度好、主要荧光谱线发射截面大、寿命长和浓度猝灭低等良好的特性, 有可能成为新的基质激光晶体。

参 考 文 献

- 1 陈立高 *et al.* 全国第三次发光学术会议论文摘要汇编, 第三册(1983), p. 1
- 2 施潮淑 *et al.* 全国第三次发光学术会议论文摘要汇编, 第三册(1983), p. 30
- 3 黄京根, Porcker P. 发光与显示, **4**, 11(1984)
- 4 潘 峻 *et al.* 人工晶体, **16**(1), 15(1987)
- 5 彭文世 *et al.* 矿物红外光谱图集, p. 224
- 6 董庆年 *et al.* 红外光谱法, p. 207
- 7 Blasse G *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, **83**, 449 (1981)
- 8 Ofelt G S, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2171 (1963)
- 9 Carnall W T *et al.* *J. Chem. Phys.*, **49**, 4412(1968)
- 10 Carnall W T *et al.* *J. Chem. Phys.*, **49**, 4450 (1968)
- 11 Blasse G. *Analysis and Application of Rare Earth Materials*, Ed. Michelsen O B, Universitetsforlaget, 1973, p. 213
- 12 Huber G *et al.* *J. Lumin.*, **16**, 353 (1978)

(收稿日期: 1987年7月13日)

用导波光谱学方法研究 Ag^+ 交换玻璃 波导的波导层色散性质

浦 远 赖祖猷 盛虞琴

(上海交通大学应用物理系)

Study on dispersion of guiding film of a Ag^+ exchanged glass waveguide by means of guided-wave optical spectroscopy

Pu Yuan, Lai Zhuyou, Sheng Yuqin

(Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai)

Abstract: Refractive index profile of an Ag^+ exchanged glass waveguide at more than 10 wavelengths are obtained by means of guided-wave optical spectroscopy and white method. Analysis of these data leads to a preliminary result about its dispersion.

1. 引言

折射率渐变波导的波导层通常是用扩散或交换的方法将不同原子或离子扩散或交换入波导衬底表面一薄层中而获得的,其折射率可表示为

$$n(d, \lambda) = n_s(\lambda) + \Delta n \cdot f(d, \lambda) \quad (1)$$

$$f(\infty, \lambda) = 0 \quad (2)$$

其中 $n_s(\lambda)$ 为衬底折射率, Δn 为常数, $\Delta n f(d, \lambda)$ 是扩散或交换造成的折射率增量。严格地说只有当 $d \rightarrow \infty$ 时,波导层的折射率才与衬底折射率相同,同时波导层的色散才与衬底色散相同。然而许多文章在涉及波导色散时,为了便于计算,常将衬底色散代替波导层色散^[1,2],即假设 $f(d, \lambda) = f(\infty, \lambda)$ 。理由是 Δn 一般很小,故 $\Delta n f(d, \lambda)$ 部分的色散贡献也很小;此外,在红外区域($\lambda > 0.8 \mu\text{m}$),由于其远离反常色散区,扩散或交换入其他原子所造成的色散变化很小。

尽管如此,这种假设是过于简单的。本文通过对 Ag^+ 交换玻璃波导在多个波长下的折射率轮廓的实验测量和计算比较,得出了一个关于 $f(d, \lambda)$ 的初步结论。

在波导色散性质的实验研究中,若采用激光作为光源,尽管能精确地测量模式同步角,但波长只能限定在某几个特定值上。导波光谱学采用白炽灯经单色仪分光方法,克服了这方面的不足。

2. 实验

把经表面抛光的普通钠玻璃置于 290°C 的 AgNO_3 溶液中进行 50 分钟的离子交换,便获得了在 $0.6328 \mu\text{m}$ 下有 12 模式的渐变波导。

导模同步角测量装置如图 1。其中 He-Ne 激光器用来测量起始角度和校准基准位置; S 叉丝用来测量模线的基准位置;单色仪线宽 $< 1.0 \text{ nm}$, 度盘精