

Na₅Sm(WO₄)₄ 发光晶体的生长及光谱特性

姚 连 增

(中国科学技术大学材料系, 合肥)

Growth and spectral properties of luminescent crystals Na₅Sm(WO₄)₄

Yao Lianseng

(China University of Science and Technology, Hefei)

提要: 本文报道了用助熔剂缓冷法生长新型发光晶体 Na₅Sm(WO₄)₄, 计算了它的晶格常数, 测定了它的红外光谱、吸收光谱、荧光光谱和激发光谱, 并确定了晶体中 Sm³⁺ 离子的能级。研究表明, 该晶体是有前途的激光晶体。

关键词: Na₅Sm(WO₄)₄ 晶体光谱

一、前 言

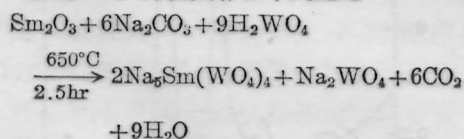
A₅Re(WO₄)₄ (A 是碱金属元素, Re 是稀土元素) 是一类高稀土浓度、高效基质发光材料, 有可能成为优良的高效激光材料^[1], 国外已有一些报道^[2-8]。但未见有该类材料的晶体生长及其晶体结构、发光特性的进一步报道。同时, 由于 A₅Re(WO₄)₄ 系列材料的晶体生长很困难, 故迄今为止, 也未见有关 Na₅Sm(WO₄)₄ 晶体方面的研究报道。

本工作在 Na₅Eu(WO₄)₄ 晶体的生长工艺基础上^[9], 对生长工艺进一步完善, 首次成功地培养出了最大尺寸为 2×2×1 mm³ 的 Na₅Sm(WO₄)₄ 单晶体。

二、晶 体 生 长

2.1 原料制备

以优级纯 H₂WO₄、基准试剂 Na₂CO₃ 和纯度为 99.95% 的 Sm₂O₃ 为原料, 按下式配比



然后将原料在玛瑙研钵中充分研细, 放入刚玉坩埚, 在箱式电阻炉中 650°C 恒温灼烧 2~3 小时后, 停炉, 自然冷却至室温取出, 用去离子水洗去其中过量的 Na₂WO₄。由于 Na₅Sm(WO₄)₄ 粉末比重较大且不溶于水, 因而沉淀在底部, 取出, 烘干, 研细备用。

Na₅Sm(WO₄)₄ 粉末呈白色。

2.2 晶体生长

鉴于 Na₅Re(WO₄)₄ 晶体结构的相似性以及稀土离子 Eu³⁺、Sm³⁺ 化学性质的相似性, 本文在生长中参考了 Na₅Eu(WO₄)₄ 晶体的生长工艺。

差热及 X 射线衍射分析表明, Na₅Sm(WO₄)₄ 在 750°C 左右为非同成分熔融, 这一性质给晶体生长带来了很大困难。然而, 对有关的相图研究表明^[2], 采用助熔剂生长法仍有可能获得所需要的晶体。

以分析纯 Na₂WO₄ 为助熔剂, 将 Na₅Sm(WO₄)₄ 粉料和助熔剂以适当配比混合、研细, 放入刚玉坩埚内。生长装置如图 1 所示。炉内温场下低上高, 生长区温度梯度为 5~10°C/cm。控温系统采用 H-851 型微电脑温度程序设定仪与 DWT-702 控温仪联机使用。实验证明, 选择合适的炉料配比, 熔料温度和ación, 对避免熔质分解有利。

一般采用快速升温至 700°C, 然后以 1°C/hr 的速率缓慢升温到 770°C, 恒温数小时, 待原料充分熔化后, 以 1°C/hr 的速率降温至 740°C, 然后再以 0.1°C/hr 的速率继续缓慢降温。在 730°C 左右可有晶核析出, 恒温两天, 待晶核继续长大, 再以 0.1°C/hr 的速率降温至 700°C, 停炉, 随炉自然冷却至室温。取出洗去助熔剂, 即可得到 Na₅Sm(WO₄)₄ 晶体。晶体为淡黄色透明。图 2 是 Na₅Sm(WO₄)₄ 单晶体的劳厄相。

显微镜下可观察到晶体中有包裹体和结构不完

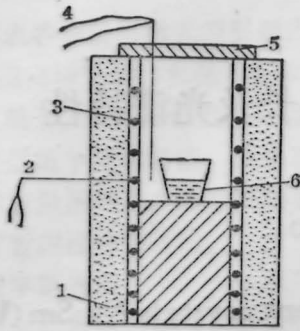


图1 实验单晶炉示意图

1—保温层;2—控温热电偶;3—电阻炉;4—测温热电偶;
5—隔热板;6—坩埚

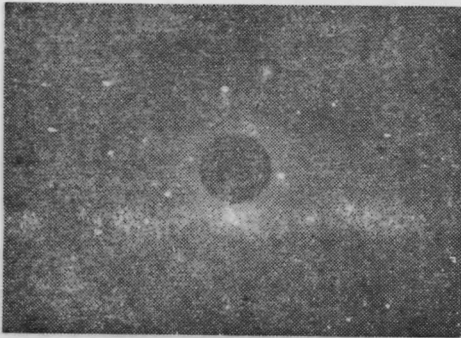


图2 $\text{Na}_5\text{Sm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体劳厄相

整等缺陷,这主要是由于 Na_2WO_4 助熔剂在较低温度时粘滞度较高,在 730°C 时为 9 厘泊[10],致使在多组分熔体中,熔质扩散困难和易产生组分过冷。

三、晶体结构与光谱

3.1 结构

用 D/max-r_A 型转靶 X 射线衍射仪对 $\text{Na}_5\text{Sm}(\text{WO}_4)_4$ 单晶粉末做 X 射线衍射分析。结果表明, $\text{Na}_5\text{Sm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体属四方晶系,空间群为 $I4_1/a$,用 Cu 靶 $K\alpha_1$ 线($\lambda_{\alpha_1}=0.15405\text{nm}$)对衍射面的面间距 d 值进行修正,并确定各衍射面的面指数,用自编计算机程序计算,得到 $\text{Na}_5\text{Sm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体的晶胞参数为 $a=1.1507\text{nm}$, $c=1.1424\text{nm}$,与文献[3]给出的结果基本一致。

3.2 吸收光谱

在 UV-365 型分光光度计上测得 $\text{Na}_5\text{Sm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体在室温下的吸收光谱,测量范围为 $200\sim 1800\text{nm}$ 波长,如图 3 所示。

由图 3 可以看到, $\text{Na}_5\text{Sm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体的吸收光谱非常丰富,从紫外一直延续到近红外区。在紫外区,晶体有强烈的基质吸收,吸收边在 240nm 附近,据此估计, $\text{Na}_5\text{Sm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体能级的禁带宽度约

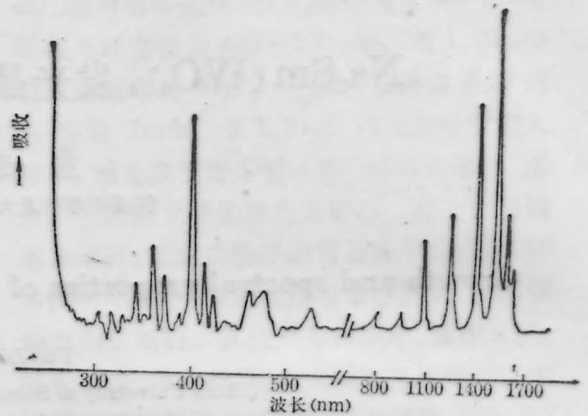


图3 $\text{Na}_5\text{Sm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体室温下的吸收光谱

为 5.2eV ,属电介质离子晶体。

该晶体在紫外可见区有大量的吸收峰,其中较强者位于 326nm 、 340nm 、 360nm 、 369nm 、 400nm 、 413nm 、 460nm 、 470nm ,它们分别属于 ${}^6H_{5/2}\sim {}^4P_{1/2}$ 、 ${}^4H_{11/2}$ 、(4D , 6P) $_{5/2}$ 、 ${}^4F_{9/2}$ 、 ${}^6P_{3/2}$ 、(${}^6P_{5/2}$, ${}^4P_{5/2}$)、 $I_{13/2}$ 和 ${}^4I_{11/2}$ 等谱项的跃迁,其中以 ${}^6H_{5/2}\sim {}^6P_{3/2}$ 的跃迁(400nm)吸收为最强。中心波长位于 942nm 、 1087nm 、 1252nm 、 1042nm 、 1515nm 和 1580nm 的近红外吸收带分别属于 ${}^6H_{5/2}\sim {}^6F_{11/2}$ 、 ${}^6F_{9/2}$ 、 ${}^6F_{7/2}$ 、 ${}^6F_{5/2}$ 、 ${}^6F_{3/2}$ 和 ${}^6F_{1/2}$ 等谱项的跃迁,其中以 ${}^6H_{5/2}\sim {}^6F_{3/2}$ (1515nm) 跃迁吸收最强。应当说此晶体如能实现激光振荡,泵浦区是比较充足的。

3.3 荧光光谱

用 850 型紫外可见荧光分光光度计测量了 $\text{Na}_5\text{Sm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体室温下的荧光光谱,测量范围为 $450\sim 730\text{nm}$ 波长,激发波长为 400nm ,参见图 4。

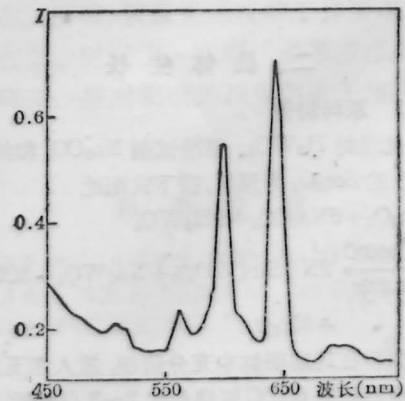


图4 $\text{Na}_5\text{Sm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体室温下的荧光光谱

在可见光范围内得到了 5 组荧光发射峰,它们分别是: $500\sim 520\text{nm}$ 波段的 ${}^4G_{7/2}\sim {}^6H_{5/2}$ 跃迁,中

心波长在 564 nm 处的 $4G_{5/2} - 6H_{5/2}$ 跃迁, 中心波长在 600 nm 的 $4G_{5/2} - 6H_{7/2}$ 跃迁, 中心波长在 646 nm 处的 $4G_{5/2} - 6H_{9/2}$ 跃迁和 690—710 nm 波段的 $4G_{5/2} - 6H_{11/2}$ 跃迁。其中最强线为 646 nm 波长发射, $\frac{1}{e}$ 处线宽约为 2 nm, 其它波段没有明显的荧光峰。

3.4 激发光谱

用 850 型紫外可见荧光分光光度计测出范围在 300~580 nm 波长的激发光谱, 图 5 表示的就是 $\text{Na}_5\text{Sm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体室温下 646 nm 荧光发射的激发光谱。其中以 405 nm 的激发效果最佳, 它对应于 $6H_{5/2} - 6P_{3/2}$ 的吸收跃迁, 其次是 360 nm 的激发, 它对应于 $6H_{5/2} - 6P_{5/2}$ 的吸收跃迁。

对照图 3 与图 5 可以看到, $\text{Na}_5\text{Sm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体的吸收光谱与激发光谱在 300 nm~540 nm 波段内

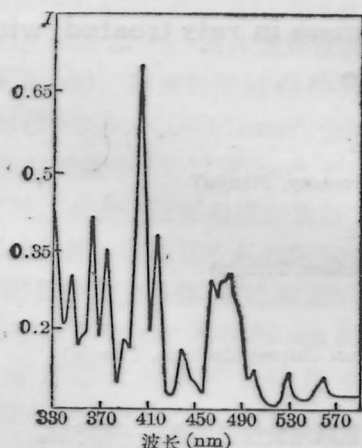


图 5 $\text{Na}_5\text{Sm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体室温下的激发光谱

(上接第 90 页)

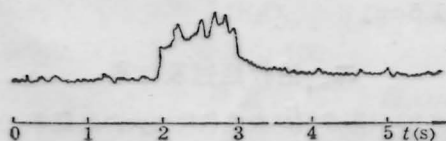


图 4 吸收率为 4×10^{-4} 的薄膜的光吸收动态信号张弛振荡的微区光程变化的过程。

本文所描述的方法, 可推广应用于更广泛的领域。本法是一种高灵敏、高衬度地检测微小光程变化的测量方法, 因而一切可以转化为微小光程变化的物理量, 都可以考虑用本法进行测量。特别重要的是, 若以可调谐激光束作为泵浦光束, 本文的装置可被

二者峰的位置完全对应。

由 $\text{Na}_5\text{Sm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体的荧光光谱和激发光谱可以看到, 对应于 646 nm 的强荧光发射, 只要能找到适当的激发光源, 在 Sm^{3+} 的发光上能级 $4G_{5/2}$ 和下能级 $6H_{9/2}$ 之间实现粒子数反转分布是完全可能的。

本工作得到了我校晶体实验室陈葆梅、徐维民和结构分析中心程庭柱等同志的大力协助, 特此致谢。

参 考 文 献

- 1 黄金根, P. Porcker, 发光与显示, **4**, 11(1984)
- 2 M. V. Mokhosoev et al., Zhur. Neorg. Khim., **14**, 596(1969)
- 3 V. N. Karlov, E. Ya. Role, Zhur. Neorg. Khim., **16**, 1713(1971)
- 4 L. M. Kovba et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **175**, 1290(1967)
- 5 V. A. Efremov et al., Kristallografiya, **25**, 254(1980)
- 6 V. K. Trunov et al., Zhur. Neorg. Khim., **23**, 2645(1978)
- 7 H. Y. -P. Hong and K. Dwight, Mat. Res. Bull., **9**, 775(1974)
- 8 S. R. Chian and H. Y. -P. Hong, Opt. Commun., **18**, 87(1976)
- 9 潘峻, 人工晶体, **16**, 15(1987)
- 10 张克从, 张乐德主编, 晶体生长(科学出版社, 北京, 1981)

(收稿日期: 1987年11月15日)

用于测量薄膜或表面样品的高灵敏度激光光谱测量。

范正修同志为本文提供测量样品, 并进行十分有益的讨论, 深表谢意。

参 考 文 献

- 1 R. L. Swofford and J. A. Morrell, J. Appl. Phys., **49**, 3667(1978)
- 2 D. M. Friedrich, in "Ultrasensitive Laser Spectroscopy", edited by D. S. Kligler (Academic Press, New York, 1983), pp. 311~342
- 3 A. C. Tam, in "Ultrasensitive Laser Spectroscopy", edited by D. S. Kligler, Academic Press, New York, 1983, pp. 1~108
- 4 徐毓光 et al., 光学学报(待发表)