

Fig. 2 Pressure effect of pulsed CO₂ laser against pulse duration

$$E=0.1\text{J}, w_0=0.2\text{cm}, \epsilon_1=4.18 \times 10^3 \text{J}^\circ\text{C} \cdot \text{kg}$$

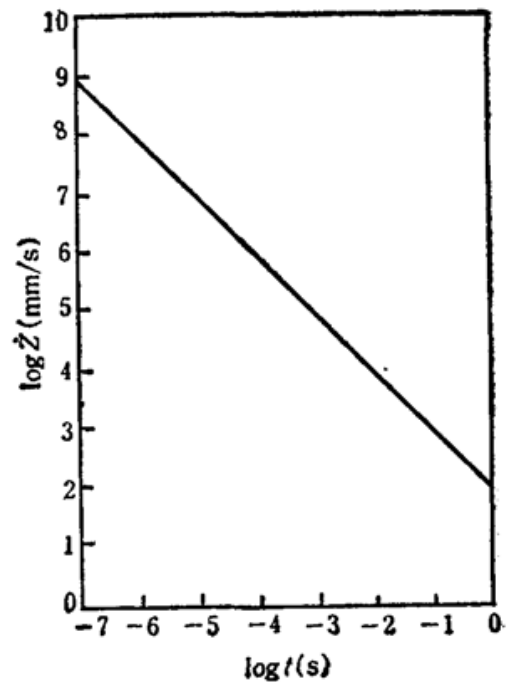


Fig. 3 Cutting velocity of pulsed CO₂ laser against pulse duration

$$E=0.1\text{J}, w_0=0.2\text{cm}, \epsilon_1=4.18 \times 10^3 \text{J}^\circ\text{C} \cdot \text{kg}$$

的切割速度 \dot{Z} , 密切相关, 因而是压强效应的一个重要物理量。

参 考 文 献

- 1 张晓天, 杨远龙, 中国激光, **16** (12), 745(1989)
- 2 Adrian D. Zweig, Heinz P. Weber, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-23**(10), 1787(1987)

(收稿日期: 1989年6月1日)

Na₅Tb(WO₄)₄ 晶体的光谱特性研究

姚 连 增

(中国科学技术大学材料系, 合肥 230026)

Studies on spectral properties of Na₅Tb(WO₄)₄ luminescent crystal

Yao Lianseng

(China University of Science and Technology, Hefei)

Abstract: In this paper, the successful growth of novel tetratungstate crystal, Na₅Tb(WO₄)₄, from a Na₂WO₄ flux is reported. The lattice parameters are calculated with the result of $a=1.1452\text{nm}$, $c=1.1364\text{nm}$, $c/a=0.9923$. Furthermore, the infrared, absorption, fluorescence and excitation spectra of Na₅Tb(WO₄)₄ crystal are measured.

Key words: luminescent crystal, spectral properties of crystal Na₅Tb(WO₄)₄

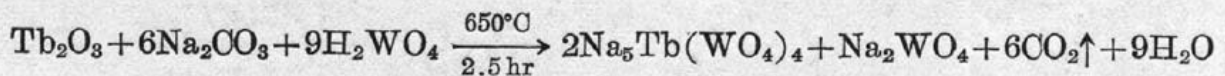
A₅Re(WO₄)₄ (A 为碱金属, Re 为稀土元素) 是一类高稀土浓度、低猝灭、高效基质发光材料, 由于发光中心浓度高, 有可能成为优良的激光材料^[1]。

本工作是在已有工作的基础上^[2,3], 继续研究不同稀土元素的 Na₅Re(WO₄)₄ 晶体的光谱特性, 旨在寻找更优良的发光晶体, 为进一步研究它们的激光性能做准备。

一、晶体生长

1. 粉末材料制备

称取一定量的 Tb₂O₃ (纯度为 99.95%) 和一定配比的 H₂WO₄ (优级纯) 及无水 Na₂CO₃, 倒入玛瑙研钵中研细至混合均匀, 倒入刚玉坩埚, 在烧料炉中恒温 650°C 灼烧 2.5 小时, 其反应可用下式表示:



关炉自然冷却至室温, 用去离子水洗去过量的 Na₂WO₄, 即可得白色粉末沉淀物, 烘干、研细, 物相分析证明, 白色粉末即 Na₅Tb(WO₄)₄。

1.2 晶体生长

采用助熔剂缓冷法生长(图 1)。控温系统由 H-851 型微电脑温度程序设定仪与 DWT-702 控温仪组成。实验发现, 在 730°C 左右即有晶核析出, 此时应停止降温, 使晶核恒温生长, 约 100 h 后再以极缓慢的速率降温至关炉, 晶体随炉冷却至室温取出, 用热水洗去助熔剂, 即可得无色透明的 Na₅Tb(WO₄)₄ 单晶体, 尺寸可达 4×4×3 mm³。图 2 是该晶体的实物照片。

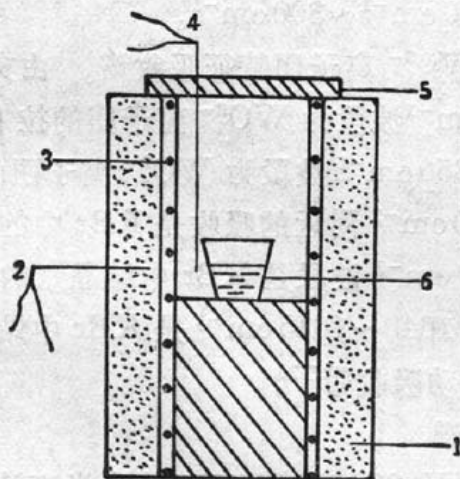


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

- 1—thermal insulation;
- 2—thermocouple for control temperature;
- 3—resistance-heated furnace;
- 4—thermocouple for measuring temperature;
- 5—insulation board;
- 6—alumina crucible

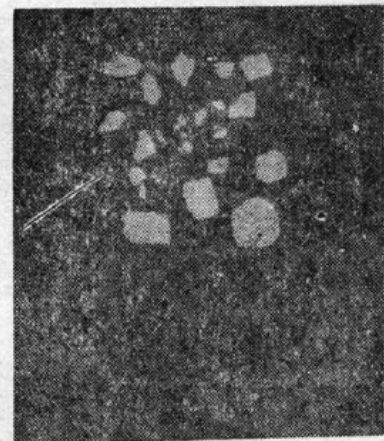


Fig. 2 A part of Na₅Tb(WO₄)₄ single crystal. Sample dimensions: 4×4×3 mm³

二、结构与光谱特性

2.1 结构

用 D/max-YA 型转靶 X 射线衍射仪, 在 2θ 角为 $10^\circ \sim 69^\circ$ 范围内扫描, 得到了 $\text{Na}_5\text{Tb}(\text{WO}_4)_4$ 晶体的 X 射线衍射图, 见图 3。

工作条件为 Cu 靶, 石墨单色器, 40 kV, 100 mA。d 值的分辨率在低角度区优于 0.001 nm, 高角度区优于 0.0001 nm。

$\text{Na}_5\text{Tb}(\text{WO}_4)_4$ 晶体属四方晶系, 空间群 $I4_1/a$ 。计算晶胞参数时, 注意到 d 值在高角度区具有较高分辨率这一事实, 根据四方晶系面间距公式计算可得, 该晶体晶胞参数为 $a = 1.1452 \text{ nm}$, $c = 1.1364 \text{ nm}$, $c/a = 0.9923$ 。与文献[4]给出的数值符合得相当好。

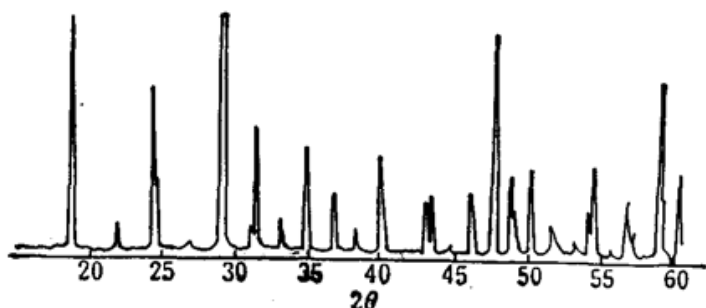


Fig. 3 XRD pattern of $\text{Na}_5\text{Tb}(\text{WO}_4)_4$ crystal
($2\theta/\text{degree } 10^\circ \sim 69^\circ$)

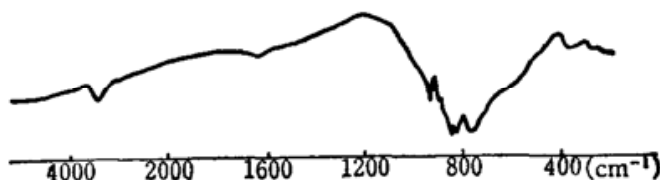


Fig. 4 Infrared spectrum of $\text{Na}_5\text{Tb}(\text{WO}_4)_4$ crystal
($5000 \text{ cm}^{-1} \sim 300 \text{ cm}^{-1}$)

2.2 红外光谱

采用 KBr 压片法, 在 IR-440 型红外分光光度计上测定了该晶体的红外光谱, 如图 4 所示。测量范围 $5000 \text{ cm}^{-1} \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ 。

这是典型的 WO_4^{2-} 离子团特征吸收谱。由文献[5]可知, $950 \sim 760 \text{ cm}^{-1}$ 波段为 WO_4^{2-} 离子团的拉伸振动强吸收带; $400 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ 波段为 WO_4^{2-} 离子团的弯曲振动吸收带。2900 cm^{-1} 附近的吸收是 KBr 中的杂质吸收^[6], $3600 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ 波段是 KBr 中结晶水的 OH 伸缩振动强吸收带, $1640 \sim 1615 \text{ cm}^{-1}$ 是 KBr 中结晶水的 H—O—H 弯曲振动吸收带^[7]。

2.3 吸收光谱

室温下, 在 UV-260 型紫外可见分光光度计上测定了该晶体的吸收谱, 测量范围 190~400 nm, 见图 5。

该晶体的吸收谱比较丰富。紫外区有强烈的基质吸收, 吸收边约在 290 nm 处, 据此可计算出该晶体能级的禁带宽度约为 4.3 eV, 属电介质型离子晶体。

对于 Tb^{3+} 离子, $Z = 6.5$ 电子组态 $4f^8$, 由洪德规则可知, Tb^{3+} 的基态应为 7F_6 。根据文献[8], 对紫外区的诸吸收峰作出识别, 这是 Tb^{3+} 离子 $4f$

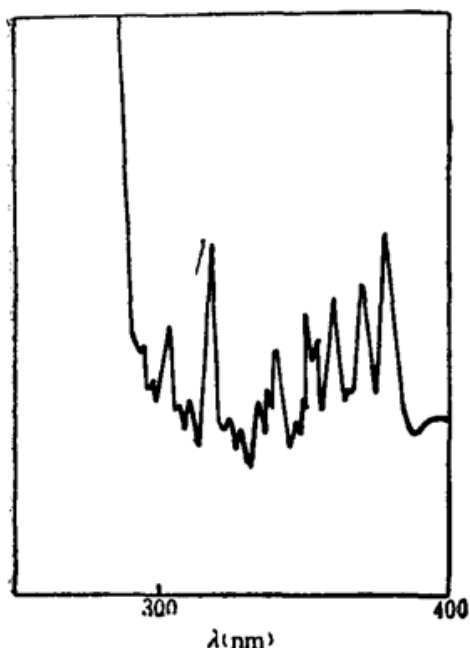


Fig. 5 Absorption spectrum of $\text{Na}_5\text{Tb}(\text{WO}_4)_4$ crystal at room temperature

Table 1 Characteristic absorption of $f-f$ transition for $4f$ electron

transition	wavelength (nm)	transition	wavelength (nm)
${}^7F_6-{}^5G_6$	377 (v.s)	${}^7F_6-{}^5L_7$	340 (m)
${}^7F_6-{}^5L_{10}$	369 (s)	${}^7F_6-{}^5H_7$	318 (v.s)
${}^7F_6-{}^5G_5$	360 (s)	${}^7F_6-{}^5H_6$	304 (m)
${}^7F_6-{}^5L_9$	351 (s)	${}^7F_6-{}^5H_5$	296 (m)
	353 (s)		

Note: v.s—very strong; s—strong; m—medium

电子的 $f-f$ 受激跃迁特征吸收。见表 1。

上述跃迁中, ${}^7F_6-{}^5G_6$ (377 nm) 和 ${}^7F_6-{}^5H_7$ (318 nm) 的跃迁强度最大。室温下未观察到从 7F_5 开始的跃迁。

2.4 发射光谱

在晶体场中 Tb³⁺ 离子的发射起源于 5D_3 和 5D_4 能级分别向基态能级 7F_J ($J=0, 1\cdots 6$) 的跃迁, 通常表示成 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0, 1\cdots 6$) 和 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0, 1\cdots 6$) 的形式。

Na₅Tb(WO₄)₄ 晶体的发射光谱如图 6 所示, 激发波长 320 nm。

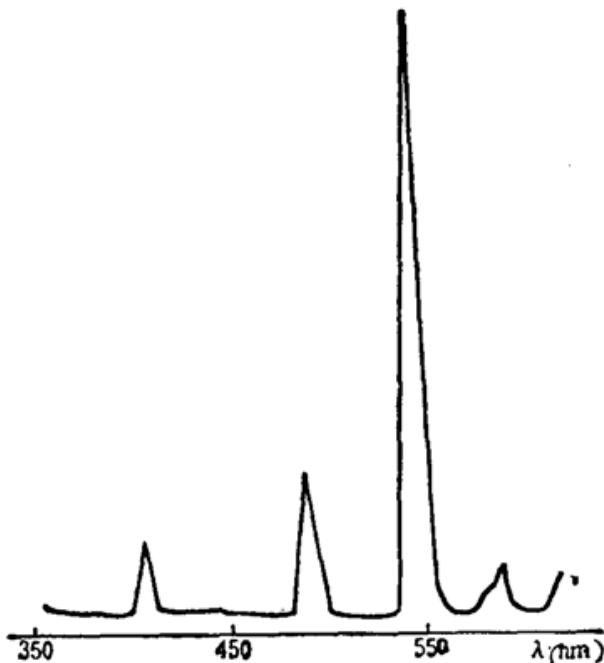


Fig. 6 Emission spectrum of Na₅Tb(WO₄)₄ crystal for 320 nm excitation at room temperature



Fig. 7 Excitation spectrum of Na₅Tb(WO₄)₄ crystal at room temperature

370~510 nm 之间的发射谱线是由 ${}^5D_3-{}^7F_J$ ($J=0, 1\cdots 3$) 跃迁引起的; 510~700 nm 之间的发射谱线则是由 ${}^5D_4-{}^7F_J$ ($J=0, 1\cdots 6$) 跃迁引起的。同样可以根据文献[8]对各发射峰对应的跃迁作出识别。

${}^5D_3-{}^7F_J$ 的跃迁中, 最强的发射谱线起源于 ${}^5D_3-{}^7F_0$ 跃迁, 对应的发光波长为 487.5 nm; 在 ${}^5D_4-{}^7F_J$ 的跃迁中, 最强的发射谱线起源于 ${}^5D_4-{}^7F_5$ 跃迁, 对应的发光波长为 545.6 nm, 谱线宽度约为 2 nm。

室温下, 一般很难观察到 ${}^5D_4-{}^7F_1, {}^7F_2$ 的跃迁^[9]。

2.5 激发光谱

Na₅Tb(WO₄)₄ 晶体的 545.6 nm 荧光发射的激发光谱如图 7 所示。测量范围 290~400

nm。

其中,以 318 nm 的激发效果最佳,它对应于 ${}^7F_6-{}^5H_7$ 的吸收跃迁;其次,377 nm, 351 nm 和 370 nm 的激发效果也相当强,它们分别对应于 7F_6 向 5G_6 、 5L_9 和 5L_0 的吸收跃迁

对 $\text{Na}_5\text{Tb}(\text{WO}_4)_4$ 晶体的研究表明,该晶体在 545.6 nm (属黄绿带)和 487.5 nm (属蓝绿带)处均有很强的荧光发射,该波段均有很好的应用背景。对 Tb^{3+} 离子特征吸收的研究和利用,理应引起人们的注意。

参 考 文 献

- 1 黄京根, P. Porcker, 发光与显示, 4, 11(1984)
- 2 Jun PAN, Lian-zeng YAO *et al.*, *Journal of Luminescence*, 40 & 41, 856~857(1988)
- 3 姚连增, 中国激光, 16(2), 123(1989)
- 4 B. K. TPYHOB *et al.*, *Ж. неорг. химии*, 23, 2645(1978)
- 5 彭世文, 刘高魁著, 矿物红外谱图集, 224
- 6 (同上)40
- 7 董庆年, 红外光谱法, 石油化学工业出版社, 1977, 207
- 8 W. T. Carnall *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 49(10), 4448 (1968)
- 9 中国科学院吉林物理所, 中国科技大学编, 固体发光, 1976, 78

(收稿日期: 1989年8月14日)

Applied Physics B

Photo- physics and Laser Chemistry

Springer-Verlag
Berlin Heidelberg New York Tokyo

Vol. B 53 · No. 1 · July 1991

L. Holtmann, E. Krätzig, S. Odoulov
Coupling of Orthogonally Polarized Waves in BaTiO_3

1

S. Dimov, E. Peik, H. Walther
A Flashlamp-Pumped 946 nm Nd:YAG Laser 6

M. Watanabe, K. Hayasaka, H. Imajo, J. Umezu, S. Urabe
Generation of Continuous-Wave Coherent Radiation Tunable Down to 190.8 nm in $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 11

V. Nassisi
Experimental Studies of a XeCl Laser Having UV Preionization Perpendicular and Parallel to the Electrode Surfaces 14

G. C. Bhar, U. Chatterjee, P. K. Datta, S. Das, R. S. Feigelson, R. K. Route
Noncritical Detection of Tunable CO_2 Laser Radiation into the Green by Upconversion in Silver Thio-Gallate 19

M. Péalat, M. Lefebvre
Temperature Measurement by Single-Shot Dual-Line CARS in Low-Pressure Flows 23

P. M. Pramatjarov, M. S. Stefanova, M. Ganciu,

A. V. Karelin, A. M. Yancharina, J. P. Ivanova, S. I. Yakovlenko
Neon-Hydrogen Penning Plasma Laser in a Helical Hollow-Cathode Discharge 30

L. Wang, I. S. Borthwick, R. Jennings, P. T. McCombes, K. W. D. Ledingham, R. P. Singhal, C. J. McLean

Observations and Analysis Resonant Laser Ablation of GaAs 34

Y.-F. Lu, M. Takai, S. Nagamoto, S. Namba
Laser-Induced Dry Chemical Etching of Mn-Zn Ferrite in CO_2/F_2 Atmosphere 39

K. Johst
Laser Pulse Sequence Effects on Selective Ionization in Three-Level Systems Driven by Coherent Radiation Fields 46

S. N. Bagayev, A. E. Bezrodny, V. P. Chebotayev, E. A. Titov
Nonlinear Interaction of Crossing FM Waves with a Gas 52

Yu. A. Kuritsyn, G. N. Makarov, V. R. Mironenko, I. Pak
Collisionless Excitation of NH_3 Molecules Via One- and Two Photon Transitions by Multimode Radiation of TEA CO_2 -Laser 58

Forthcoming Papers A 6
Contents of *Applied Physics A*
Volume 53, Number 1, July 1991 A 5
Contents of Chinese Journal of Lasers
Volume 18, Number 5, May 1991 A 6
Indexed in *Current Contents*
Evaluated and abstracted
for *PHYS* on *STN*