

Pr³⁺ 离子及 Na₅Pr(WO₄)₄ 晶体的光谱性质

姚连增 程庭柱 阮耀钟 张裕恒

(中国科技大学材料系, 合肥 230026)

摘要: 本文报道了新型发光晶体 Na₅Pr(WO₄)₄ 的生长及 Pr³⁺ 离子的光谱性质。测定了该晶体的结构以及吸收光谱、荧光光谱和激发光谱。研究表明, 该晶体有可能成为继 Na₅Nd(WO₄)₄ 晶体之后又一激光晶体新品种。

关键词: Na₅Pr(WO₄)₄ 晶体光谱, Pr³⁺ 离子, 助熔剂法, 稀土元素

Spectroscopic properties of Pr³⁺ ion and Na₅Pr(WO₄)₄ crystal

Yao Lianseng, Cheng Tingzu, Ruan Yaoshong, Zhang Yuheng

(University of Science and Technology of China, Hefei)

Abstract: Spectroscopic properties of Pr³⁺ ion and Na₅Pr(WO₄)₄ crystal are reported. The crystal belongs to the tetragonal system, with space group I4₁/a and cell parameters $a=1.1563\text{nm}$, $c=1.1468\text{nm}$. The absorption, fluorescence, excitation and infrared spectra of such crystal were measured and analyzed at room temperature. The strong fluorescence emission of high colour purity of such crystal suggests that it would be a novel laser material.

Key words: spectrum of Na₅Pr(WO₄)₄ crystal, Pr³⁺ ion, flux growth method, rare earth

Na₅RE(WO₄)₄ (RE是稀土元素) 是一类高稀土浓度的高效基质发光材料, 在 Na₅Nd(WO₄)₄ 晶体中已实现了激光输出^[1]。因其具有低阈值、高效率等优点而引起人们的注意。为了研制新材料, 开拓新波段, 本文报道了采用助熔剂法生长 Na₅Pr(WO₄)₄ 晶体, 并对它的各项光谱性质进行分析, 为进一步研究其激光性能做好准备。

一、晶体生长

有关 Na₅Pr(WO₄)₄ 晶体生长的文献尚未见报道, 考虑到 Pr³⁺ 与 Eu³⁺、Sm³⁺ 化学性质的相似性, 我们参考了文献[2]和[3]的生长工艺, 用助熔剂缓冷法培养出 Na₅Pr(WO₄)₄ 晶体, 晶体颜色呈淡绿色, 大部分晶粒具有完整的外形, 其中最大的尺寸达 2×2×1.5 mm³。

二、结构与光谱

2.1 晶体结构

用 D/max- γ_A 型转靶 X 射线衍射仪, 在 40 kV、100 mA 条件下做了该晶体的粉末衍射图, 如图 1 所示。

由 PDF 卡片中关于 $\text{Na}_5\text{Lu}(\text{WO}_4)_4$ 的结论, 并根据 $\text{Na}_5\text{RE}(\text{WO}_4)_4$ 系列材料结构的相似性, 可以得知 $\text{Na}_5\text{Pr}(\text{WO}_4)_4$ 晶体亦属四方晶系, $I4_1/a$ 空间群, 将诸衍射峰指标化, 利用四方晶系面间距公式, 采用最小二乘法计算出该晶体的晶胞参数为 $a=1.1563 \text{ nm}$, $c=1.1468 \text{ nm}$, $c/a=0.992$ 。

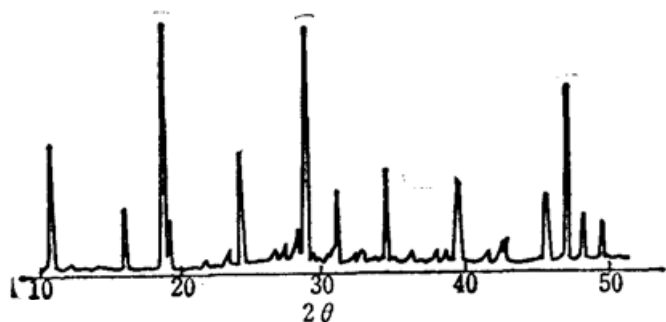


Fig. 1 X-ray diffraction diagram of $\text{Na}_5\text{Pr}(\text{WO}_4)_4$ crystal

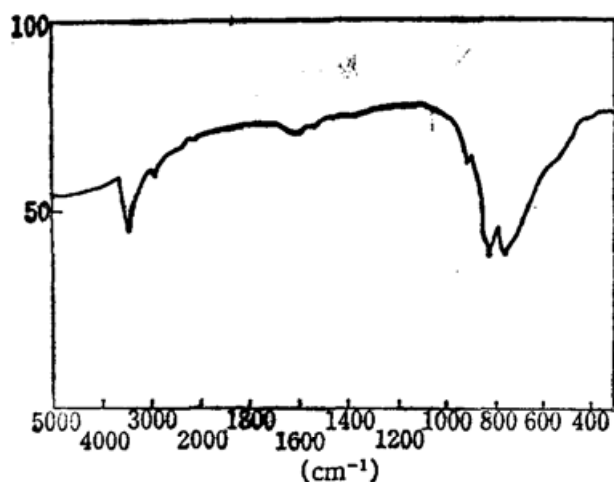


Fig. 2 Infrared spectrum of $\text{Na}_5\text{Pr}(\text{WO}_4)_4$ crystal at room temperature

2.2 红外光谱

用 KBr 粉末压片法, 在 IR-440 型红外分光光度计上测定了 $\text{Na}_5\text{Pr}(\text{WO}_4)_4$ 晶体的红外光谱(见图 2)。在 $700\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ 和 380 cm^{-1} 附近呈现出的是 WO_4^{2-} 离子团的特征吸收, 而与镧系离子 Pr^{3+} 无关。研究发现, $\text{Na}_5\text{Pr}(\text{WO}_4)_4$ 的红外光谱与 CaWO_4 的相同, 证明了它们结构的一致性, 即皆属于白钨矿(Scheelite)结构。

3500 cm^{-1} 处和 1600 cm^{-1} 处的吸收为 KBr 中游离水的吸收^[4], 而 3000 cm^{-1} 处的吸收则为杂质吸收所致^[5]。

2.3 吸收光谱

在 UV-240 型紫外可见分光光度计以及 UV-365 型紫外可见近红外分光光度计上测定了 $\text{Na}_5\text{Pr}(\text{WO}_4)_4$ 晶体于室温下的吸收光谱, 结果如图 3 所示, 样品为片状晶体, 测量范围为 $250\sim 2500 \text{ nm}$ 。由图可见, 从紫外至近红外区均有较强的吸收, 且谱带的外形与峰位与 Pr^{3+} 离子在其它基质中的很相似^[6], 这表明 360 nm 以上波长的吸收峰均为 Pr^{3+} 离子 $4f$ 电子受激吸收所特有的。根据文献[7]给出的 $\text{Pr}^{3+}(4f^2)$ 的能级表对各吸收谱跃迁可作如下鉴别: 中心吸收波长位于 $450, 457, 475, 485, 592, 1100, 1450, 1510, 2000$ 和 2300 nm 的诸峰分别对应于 $^3H_4 \rightarrow ^3P_2, ^1I_6, ^3P_1, ^3P_0, ^1D_2, ^1G_4, ^3F_4, ^3F_3, ^3F_2$ 和 3H_6 等谱项的吸收跃迁。丰富的吸收谱将为选择合适的泵浦波段提供实验依据。同时可见, 该晶体在紫外区有强烈的基质吸收, Pr^{3+} 的吸收峰全部被基质吸收所淹没, 基质吸收边在 270 nm 附近。

2.4 荧光光谱

用 850 型紫外可见荧光分光光度计测量了 $\text{Na}_5\text{Pr}(\text{WO}_4)_4$ 晶体在室温下的荧光光谱, 如图

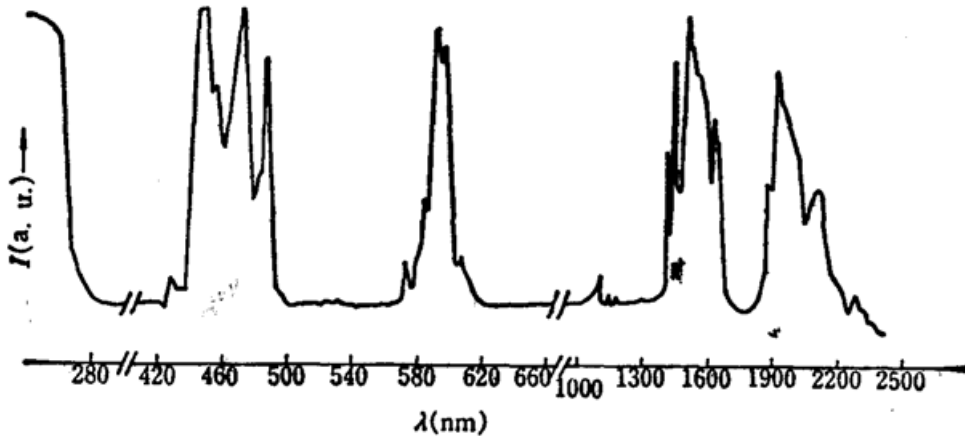


Fig. 3 Absorption spectrum of Na₅Pr(WO₄)₄ crystal at room temperature

4 所示, 测量范围为 470~770 nm, 激发波长 445 nm。

在可见光区范围内共测得了 Na₅Pr(WO₄)₄ 晶体中 Pr³⁺ 离子的 7 组荧光发射峰, 分别是: 485~490 nm 波段的 ³P₀—³H₄ 跃迁; 中心波长在 530 nm 处的 ³P₁—³H₅ 跃迁; 中心波长在 560 nm 处的 ³P₀—³H₅ 跃迁; 中心波长在 615 nm 处的 ³P₀—³H₆ 跃迁; 中心波长在 645 nm 处的 ³P₀—³F₂ 跃迁; 中心波长在 680 nm 处的 ³P₀—³F₃ 跃迁以及中心波长在 735 nm 处的 ³P₀—³F₄ 跃迁。其中最强发射为 645 nm 波长的红光, 属 Pr³⁺ 离子的 ³P₀—³F₂ 电偶极跃迁辐射, 1/e 处线宽约为 5 nm, 且强度远远大于其它波段的跃迁。表明该晶体荧光发射强度集中, 有较高的色纯度, 有可能成为 Na₅Nd(WO₄)₄ 晶体^[1]之后又一激光晶体新品种。

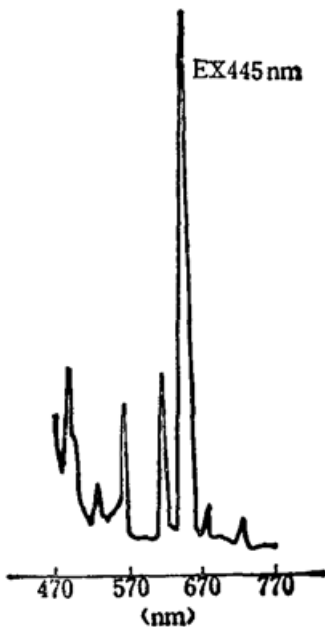


Fig. 4 Fluorescence spectrum of Na₅Pr(WO₄)₄ crystal at room temperature

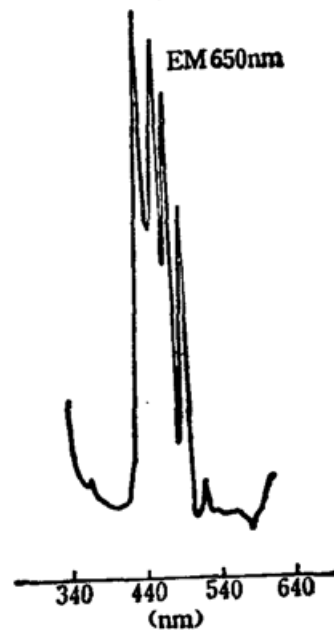


Fig. 5 Excitation spectrum of Na₅Pr(WO₄)₄ crystal at room temperature

2.5 激发光谱

用与测荧光光谱同样的仪器, 室温下测量了 Na₅Pr(WO₄)₄ 晶体 650 nm 荧光发射的激发光谱, 测量范围 340~590 nm, 如图 5 所示。

可见, Pr³⁺ 离子的激发光谱与此波段内吸收光谱的位置完全一致, 判定有效的激发多为 Pr³⁺ 离子 4f 电子的 f—f 跃迁, 最佳激发波长应为 450 nm, 对应于 ³H₄—³P₂ 吸收跃迁, 其次

则是 476 nm 的激发, 它则对应于 ${}^3H_4-{}^3P_1$ 的吸收跃迁。

总之, 我们在化学计量的熔料里, 培养出新型发光晶体 $\text{Na}_5\text{Pr}(\text{WO}_4)_4$ 。最大尺寸 $2 \times 2 \times 1.5 \text{ mm}^3$ 。该晶体属 Scheelite 型结构 $I4_1/a$ 空间群, 测定了该晶体的晶胞参数及室温下的红外光谱、吸收光谱、荧光光谱和激发光谱。它的强荧光发射和高色纯度, 显示了良好的发光性能, 具有不可忽视的应用前景, 是又一个有前途的激光晶体。

参 考 文 献

- 1 S. Geckeler *et al.*, *Optisch Gepumpter Nd-Miniatur Laser Sender*, Siemens AG Forschung Laboratorien Munchen FRG, 1981, July, BMFT-FB-T81-095
- 2 姚连增, 中国激光, **16**(2), 123(1989)
- 3 姚连增, 崔伟, 中国科学技术大学学报, **18**(2), 245(1988)
- 4 董庆年著, 红外光谱法, 石油化学工业出版社, 207(1977)
- 5 彭文世, 刘高魁著, 矿物红外光谱图集, 224
- 6 王庆元 *et al.*, 发光与显示, **5**(2), 46(1984)
- 7 H. M. Crosswhite, G. H. Dieka *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2047(1965)