

Na₅Tm(WO₄)₄发光晶体的光谱特性研究

姚连增 张海峰 张淑贞* 蔡维理 宋子台**

(中国科技大学材料系 * 基础物理中心, ** 结构成分分析中心, 合肥 230026)

提要 以 Na₂WO₄ 为助熔剂, 采用缓冷法成功地生长出新型发光晶体 Na₅Tm(WO₄)₄, 晶粒尺寸为 2 mm × 2 mm × 2 mm。根据四方晶系面间距公式及最小二乘法, 可以确定晶体的晶胞参数 $a = 1.1386$ nm, $c = 1.1283$ nm, 测定并分析了该晶体室温下的红外光谱、吸收光谱、发射光谱及激发光谱。根据 Judd-Ofelt 理论计算了 Tm³⁺ 离子的吸收振子强度和配位场作用强度参数。结果表明该晶体有可能成为一类很重要的蓝色发光材料。

关键词 稀土发光, Na₅Tm(WO₄)₄ 晶体, 铥离子, Judd-Ofelt 理论, 振子强度, 强度参数

1 引言

关于 Tm³⁺ 离子作为激光材料发光中心的研究, 近年来已有不少报道^[1~3], 特别是对 Tm³⁺ 离子激活的无机玻璃的光谱和发光特性的研究更为深入与广泛^[4~6]。由于 Tm³⁺ 离子有可能作为蓝绿色激光器(0.45 μm)以及对人眼安全和透过大气窗口的红外激光器, 因此以 Tm³⁺ 离子激活的激光材料引起人们极大兴趣。目前 Tm³⁺ 离子已在三个通道上实现了激光振荡^[7]。本文作者制备了 Na₅Tm(WO₄)₄ 样品, 测定了它的光谱参数, 并研究了它的光谱特性。

2 样品制备

2.1 采用与文献[8]类似的方法, 称取一定比例的 Tm₂O₃(纯度为 99.95%)、H₂WO₄(优级纯)和无水 Na₂CO₃, 采用固相反应法得到 Na₅Tm(WO₄)₄ 粉末材料。

2.2 相图分析表明, Na₅Tm(WO₄)₄ 为非同成分熔融化合物, 以 Na₂WO₄ 为助熔剂, 在适当的原料配比下, 采用缓冷法培养出透明且略带淡绿色的 Na₅Tm(WO₄)₄ 单晶体, 晶粒尺寸 2 mm × 2 mm × 2 mm。

2.3 由于实验条件和助熔剂法本身的限制, 培养的晶粒样品尺度较小, 如以此小晶粒为籽晶, 采用泡生法(Kyropoulos method)或提拉法(Czochralski method)生长, 则有可能得到尺度更大的晶体样品。

3 结构与光谱特性

3.1 实验方法

利用日产 D/max- γA 型转靶 X 射线衍射仪在 2θ 角为 $10^\circ\sim 70^\circ$ 的范围内扫描, 工作条件为 Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射 ($\lambda_{\text{Cu}} = 0.1540562 \text{ nm}$), 石墨单色器。

红外光谱在 IR-440 型红外分光光度计上采用 KBr 压片法完成, 样品为 $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体粉末, 测试范围 $5000\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ 。

吸收光谱利用 UV-360 型紫外可见分光光度计测定, 分辨率为 0.2 nm , 测试范围为 $200\sim 900 \text{ nm}$, 样品厚度为 1 mm , 样品表面经过抛光。

荧光光谱采用日产 850 型紫外可见荧光分光光度计, 分辨率为 0.5 nm 。分别选择了 290 nm 和 360 nm 为激发波长。激发光谱在同样的仪器上完成, 监测波长为 454 nm , 样品均为 $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体粉末, 仪器经过自动能量校正。

以上各实验均在室温条件下进行。

3.2 晶体结构

图 1 给出了 $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ 单晶粉末的 X 射线衍射图。

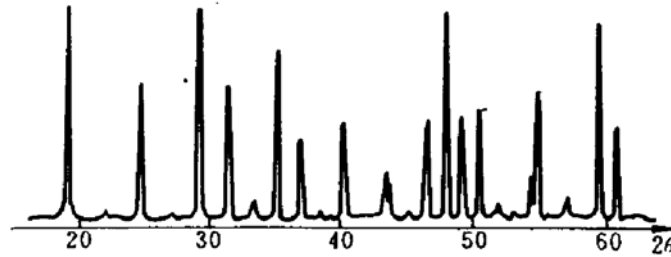


Fig. 1 XRD pattern of $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ powder (2θ / degree $10^\circ\sim 70^\circ$)

$\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体属四方晶系, $I4_1/a$ 空间群, 根据四方晶系面间距公式并采用最小二乘法修正, 得到该晶体的晶胞参数 $a = 1.1386 \text{ nm}$, $c = 1.1283 \text{ nm}$ 。X 射线衍射图指标化的结果示于表 1。

Table 1 Results of indexing powder X-ray diffraction pattern of $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$

Angle	D (spacing)		HKL	Angle	D (spacing)		HKL
	calc.	obs.			calc.	obs.	
11.031	8.015	8.030	101	48.103	1.890	1.891	424
19.107	4.641	4.645	211	50.664	1.800	1.801	620
24.729	3.597	3.592	301	55.048	1.667	1.667	316
29.345	3.041	3.035	321	56.086	1.638	1.638	444
31.695	2.821	2.820	004	57.341	1.606	1.606	534
33.517	2.672	2.675	303	59.633	1.549	1.549	721
35.221	2.546	2.547	420	61.006	1.518	1.518	624
37.145	2.418	2.419	323	66.207	1.410	1.411	008
40.373	2.232	2.232	501	69.203	1.357	1.357	635
46.586	1.948	1.947	503				

3.3 红外光谱

$\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ 的红外光谱如图 2 所示。

这是典型的 WO_4^{2-} 离子团特征吸收谱,与稀土离子无关。由于 $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ 与 CaWO_4 同属 Scheelite 结构,故它们的红外光谱图极为相似,只是由于 WO_4^{2-} 离子团占据的位置对称性由在 CaWO_4 中的 S_4 降低到在 $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ 中的 C_1 位置,因此晶体振动模发生退简并,使位于 $700\sim 940\text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉伸振动强吸收带由 2 条劈裂为 5 条,峰位同时向高频方向延伸。

采用 KBr 压片法,不可避免地会因 KBr 吸潮而在 $3410\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ 处出现水的吸收峰。同时, KBr 中的杂质也会在 2900 cm^{-1} 附近产生微弱吸收。

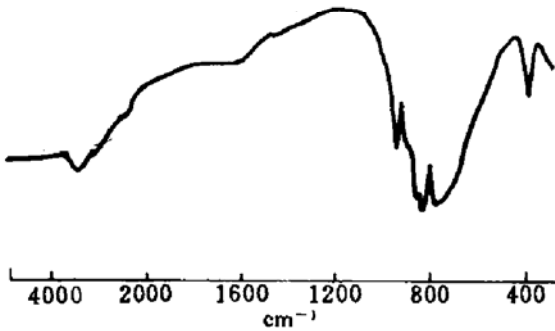


Fig. 2 IR spectra of the $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ crystal
($5000\sim 300\text{ cm}^{-1}$)

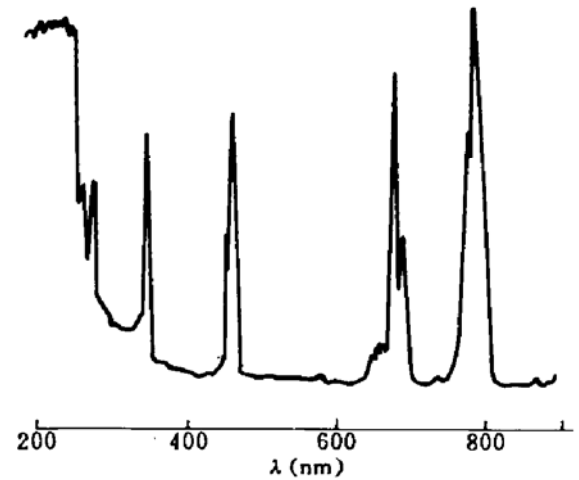


Fig. 3 Absorption spectrum of $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$
crystal at room temperature

3.4 吸收光谱

图 3 为 $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ 单晶的吸收光谱。

可见,单晶体在测试波段内吸收峰不多,根据文献[9]及其他有关报道,对各吸收峰所对应的能级跃迁作出识别,他们分别为 270 nm (${}^3H_6 - {}^1I_6$), 274 nm (${}^3H_6 - {}^3P_1$), 290 nm (${}^3H_6 - {}^3P_0$), 360 nm (${}^3H_6 - {}^1D_2$), 470 nm (${}^3H_6 - {}^1G_4$), 660 nm (${}^3H_6 - {}^3F_2$), 690 nm (${}^3H_6 - {}^3F_3$) 和 790 nm (${}^3H_6 - {}^3F_4$) 跃迁。

$\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体在紫外区有强烈的基质吸收,吸收峰在 260 nm 处,据此可计算出该晶体的能级禁带宽度为 4.8 eV ,属电介质离子晶体。

3.5 发射光谱与激发光谱

图 4 (a), (b) 分别为 290 nm 和 360 nm 波长激发的发射光谱,其中 350 nm , 370 nm , 454 nm , 485 nm , 508 nm 和 655 nm 的跃迁发射分别对应于 Tm^{3+} 离子的 ${}^3P_0 - {}^3H_4$, ${}^1D_2 - {}^3H_6$, ${}^3P_0 - {}^3F_4$, ${}^3P_0 - {}^3F_3$, ${}^1D_2 - {}^3H_5$ 和 ${}^1G_4 - {}^3H_4$ 跃迁,其他范围在本实验条件下未观测到有荧光发射。

图 5 为 $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ 晶体的激发光谱(监测波长为 454 nm)。在 $200\sim 400\text{ nm}$ 之间有四条激发峰,它们均对 Tm^{3+} 离子的 3P_0 能级发射有贡献,而对 Tm^{3+} 离子的 ${}^3P_0 - {}^3F_4$ 跃迁(454 nm),贡献最大的则是 360 nm 紫外激发谱带,为 ${}^3H_6 - {}^1D_2$ 跃迁强烈吸收所造成。

3.6 振子强度和强度参数

根据图 3 所示的吸收光谱,按式(1)可计算出实验吸收振子强度

$$P_{\text{exp}} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N \lambda^2} \int k(\lambda) d\lambda = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N \lambda^2} \cdot \frac{1}{0.43L} \int D(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

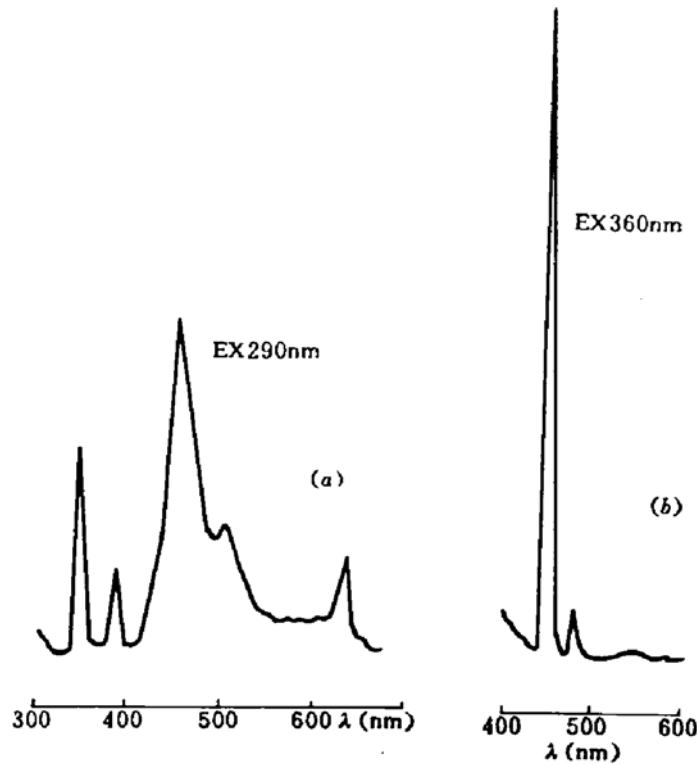


Fig. 4 Emission spectrum of Tm³⁺ in Na₅Tm(WO₄)₄ crystal
(a) excited at 290 nm; (b) excited at 360 nm

式中 m_e 为电子质量, e 为电子电荷, c 为光速, N 为 Tm³⁺ 离子浓度, $\bar{\lambda}$ 为谱线中心波长, $k(\lambda)$ 为吸收系数, $D(\lambda)$ 为光密度, L 为样品厚度。

根据 Judd-Ofelt 理论^[11,12], 4f^{*N*} 电子组态的谱线强度 S_{λ_j} 为

$$S_{\lambda} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle 4f^N(SL)J \| U^{(\lambda)} \| 4f^N(S'L')J' \rangle|^2 \quad (2)$$

式中 Ω_{λ} 为强度参数, 与 J 无关, 只含晶场参数, $|\langle \| U^{(\lambda)} \| \rangle|^2$ 为约化矩阵元, 取文献[10]文中之值, J, J' 为初末态总角动量子数, S_{λ_j} 和吸收谱振动强度关系为

$$\begin{cases} P = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h\bar{\lambda}(2J+1)} \cdot \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} \right] \cdot S_{\lambda_j} \\ \Omega_{\lambda} = 9.25 \times 10^{-12} \cdot \frac{9n}{(n^2+2)^2 \tau_{\lambda}} \end{cases} \quad (3)$$

其中 n 为折射率 ($n = 1.81$), h 为普朗克常数。

根据(1), (2), (3) 式, 以自编计算机程序, 采用最小二乘法拟合出三个强度参数 $\Omega_{\lambda} (\lambda = 2, 4, 6)$, 将拟合得到的 Ω_{λ} 再代入(3) 式即得到吸收振子强度的计算值 P_{cal} , 同时由 P_{exp} 和 P_{cal} 求出平均根方差 (rms)。所得数据列于表 2。

吸收光谱谱线的强度和拟合计算时所引用的 $|\langle \| U^{(\lambda)} \| \rangle|^2$ 约化矩阵元的数据, 对强度参数 Ω_{λ} 的计算值均有影响。



Fig. 5 Excitation spectrum of Na₅Tm(WO₄)₄ crystal for Tm³⁺ ion 454 nm emission at room temperature

Table 2 Oscillator strengths P and intensity parameters Ω_λ of Tm^{3+} ion in $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ crystal

Transition	Wavelength (nm)	$P_{\text{cal}} \times 10^{-6}$	$P_{\text{exp}} \times 10^{-6}$
${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$	359	4.96	4.97
$\rightarrow {}^1G_4$	472	4.00	3.89
$\rightarrow {}^3F_2$	690	3.24	3.36
$\rightarrow {}^3F_3$			
$\rightarrow {}^3F_4$	797	6.82	6.82

RMS = 1.65×10^{-7} , $\Omega_2 = 0.30 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\tau_2 = 0.55 \times 10^{-9} \text{ cm}$; $\Omega_4 = 2.08 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\tau_4 = 3.86 \times 10^{-9} \text{ cm}$; $\Omega_6 = 6.01 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\tau_6 = 11.13 \times 10^{-9} \text{ cm}$; $\sum \Omega_\lambda = 8.39 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\sum \tau_\lambda = 15.54 \times 10^{-9} \text{ cm}$

参 考 文 献

- 1 K. H. Yang, J. A. Deluca. *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **29**(8) : 499
- 2 R. Wallenstein. *Zeitschrift Für Physik*, 1972, **251**(1) : 57
- 3 A. Kermaoui et al. . *J. Luminescence*, 1984, **29**(3) : 295
- 4 R. Reisfeld et al. . *J. Luminescence*, 1975, **10**(3) : 193
- 5 R. Reisfeld et al. . *Solid State Communications*, 1973, **13**(3) : 265
- 6 R. Reisfeld et al. . *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**(9) : 4001
- 7 A. A. Kamiskii. *Laser Crystals; Their Physics and Properties*. New York: Springer-Verlag, 1981. 393~394
- 8 姚连增. *中国激光*, 1989, **16**(2) : 123
- 9 W. T. Carnall et al. . *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(10) : 4424
- 10 W. T. Carnall et al. . *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**(11) : 3797
- 12 B. R. Judd. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(3) : 750
- 13 G. S. Ofelt. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(3) : 511

Study on Spectral Properties of $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ Luminescence Crystal

Yao Lianzeng Zhang Haifeng Zhang Shuzhen Cai Weili Song Zitai

(University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The novel luminescence crystal, $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$, has been grown from Na_2WO_4 melt. The single crystals as large as $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ were obtained. According to formula of crystal planes space of the tetragonal system and calculation of regression analysis, the lattice parameters of $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ crystal were measured. Their values are $a = 1.1386 \text{ nm}$, $c = 1.1283 \text{ nm}$, $c/a = 0.991$. In this paper, the absorption, fluorescence, excitation and infrared spectra of such crystal at room temperature were measured and analysed at the same time, according to Judd-Ofelt theory the intensity parameters, oscillator strengths of Tm^{3+} ion were measured. From these results it is noted that the $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ crystal is a important luminescence material at blue spectral range.

Key words luminescence of rare earth, $\text{Na}_5\text{Tm}(\text{WO}_4)_4$ crystal, Tm^{3+} ion, Judd-Ofelt theory, oscillator strength, spectral intensity parameter