

研究工作报告

(內 部 資 料)

題 目： 摻 釹 鎢 酸 鈣 的 發 光 性 能

著 者： 劉 順 福 吳 金 康 伍 樹 東 王 忠 志
陳 可 心

中國科學院光學精密機械研究所上海分所

1965

掺钕钨酸钙的发光性能

刘顺福 吳金康 伍树东 王忠志 陈可心

摘 要

测定了 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 晶体的发光光谱、发光弛豫谱、发光的温度猝灭、吸收光谱、激活光谱以及中心波长为 0.9 微米和 1.06 微米的两组谱线的发光量子效率。根据测得的数据对钨酸钙晶体中三价钕离子的 $^4\text{F}_{3/2}$ 辐射能级的性质进行了分析。

一、 引 言

随同激光技术的进展，红外发光材料相应受到重视。具有线状发光的镧系离子激活的材料，是近红外器件的一类重要工作物质。目前有十一个镧系离子可以形成激光发射中心，波长大多分布在近红外区域。值得重视的是三价钕离子激活的发光材料，它的发光谱线最强者在 1.06 微米处，此谱线的终端能级离基态较高，具备易于产生激光振荡的条件。其中钕离子激活的钨酸钙（加 Na^+ 作电荷补偿的）是性能较好的一种，近来报导 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 光激光器件工作的比较多〔1-3〕，我们在进行器件工作的同时〔4〕也对材料的发光参数相应作了测定。

二、 晶体结构及发光中心

钨酸钙属于四方晶系，其结构见图1〔5〕。晶体掺钕后，三价

钕离子（其离子半径为 0.99 埃〔6〕），可以替代其中的二价钙离子（离子半径为 1.04 埃〔6〕），为了维持系统的电中性，用钠离子

(离子半径为0.98埃^[6])作电荷补偿的,其发光性能比较好。虽然钨酸钕本身是一种发光材料,用某些稀土离子掺杂,它还能起基质敏化的作用^[7]。但在 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 发光系统中,钨酸钕本身仅作为基质, Nd^{3+} 则是起分立发光作用的核心部分。^[8]认为以 Na^+ 作补偿的 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 材料,钕离子和钠离子替代了相邻的一对钙离子;从^[9]的发光光谱中观察到某些能级间跃迁还伴随着有卫星出现,其强度随样品而异,认为三价钕离子所处的晶场有多种类型。此外,^[9]从辐射的空间分布,得到 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 的发光具有受迫电偶极性质。

三、实 验 部 分

样品制备 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 样品分成粉末多晶及单晶两类。粉末多晶用 Na_2SO_4 (A. R试剂,再经三次重结晶)与 CaCl_2 (A. R试剂)的溶液反应生成 CaWO_4 沉淀,用三次蒸馏水洗至 Cl^- 消失,烘干;相应的激活剂量,则以光谱纯的氧化钕反应生成硫酸钕,取其溶液加入 CaWO_4 中;并再加入作为补偿的 NaWO_4 量。混合物经烘干,研磨后,在 1100°C 下,空气中灼烧二小时。以下粉末晶体中钕、钠的含量指灼烧前的配量,含钕量表示为钕与钠的原子数比,含钠量为钠与钕的原子数比。目前制备的粉末 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 多晶样品中,含钕量为0.05%~3%,每种含钕量样品有0, 3, 10三种含钕量。

$\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 单晶是用高频加热铂铑坩埚装置,结晶引上法制得的^[10]。晶体经过退火处理。

发光光谱 以带有闪光计的光栅强光分光计,测定样品的发光光谱及其弛豫数据^[11],目前波长测量范围限于1.1微米以下。

$\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 发光是偏振的,图2是单晶样品在二种温度下, 0.9微米及1.06微米处的发光光谱,室温时晶体沿C轴

方向的发光(σ 偏振)最强线在1.06 微米处; 而沿晶体A 轴方向发光(π 偏振)最强线在1.058 微米处; 90 °K 时, 两偏振的发光极大值同在1.065 微米处。

由于 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}, \text{Na}^+$ 的发光仅涉及钕离子的 $^4\text{F}_{3/2}$ 辐射能级(分裂成两个大能级)的跃迁, 可以根据发光光谱的谱线波长及其强度随强度变化来确定有关能级位置。表1 即是这样测得的在90 °K 时钕离子 $^4\text{F}_{3/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$ 及 $^4\text{I}_{9/2}$ 三个能级的分裂数数据, 其

表1 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}, \text{Na}^+$ 中 Nd^{3+} 的某些
能级分裂 (cm^{-1})

光谱项	本工作 (93 °K)	Johnson等 [2.3] (77 °K)	Kapucc等 [9] (77 °K)
$^4\text{I}_{9/2}$	0	0	0
	117±1	114	95
	163±1	161	165
	232±1	230	230
	473±1	471	472
$^4\text{I}_{11/2}$	1979±1	1977	1976
	2019±1	2016	2016
	2057±1	2056	2056
	2193±2	2189	2189
	2227±1	2227	2227
$^4\text{F}_{3/2}$	11408±2	11406	11406
	11472±2	11469	11469

右侧是液氮温度下的一些结果 [2.3.9] 可资比较。本文数据是含钕量分别为0.05%、0.3%、0.5%及3%等样品的平均结果,

含鈹量的这种变化, 对能級 尚 不 見有明显的影 响。此外, $4I_{11/2}$ 应分裂成六个次能級, 从发光数据祇得到五个, 据宋銘釗等計算結果 (見表 2), 可以认为上述 $4I_{11/2}$ 的第二个能級 (2019cm^{-1}), 实际上是两个次能級重叠結果 ($\Delta\nu=5\text{厘米}^{-1}$)。从 PbMgO_4 中的 Nd^{3+} 数据来看 [12], 这两个次能級的間距是 10厘米^{-1} , 而在 CaWO_4 晶場中还要小些, 考虑到发光譜綫具有約 10厘米^{-1} 的半值寬度 (見表 4), 此能級的簡併是可能的。

表 2 宋銘釗等計算的各光譜項分裂数据

光 譜 項	$4I_{9/2}$	$4I_{11/2}$	$4I_{13/2}$	$4I_{15/2}$
各 光 譜 項 的 分 裂	0	0	0	0
	84	42	8	13
	132	47	50	19
	193	102	55	64
	471	215	203	366
		242	248	410
			263	412
				455

表 3 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Nd}^{+}(\frac{\text{Nd}}{\text{Ca}}=0.5\%, \frac{\text{Nd}}{\text{Nd}^{+}}=3)$

樣品的主要发光譜綫的 温度 位移

温度 \ 譜綫(埃) 位移(埃)	10650	10578	9145	8892
93°K	0	0	0	0
115°K	0	+ 2	- 1	+ 1
298°K	+ 2	+ 8	- 2	+ 4

主要发光谱线的温度位移见表3。温度上升,除了谱线普遍变宽外,谱线峰值位置一般也向长波移动。9145埃谱线位移的反常现象是由其邻近的短波谱线(9093埃)交叠引起的,后者的强度随温度迅速上升,影响了前者的峰值位置,需要指出的是此处测定光谱用的仪器宽度可以不计,所以谱线交叠并非由于测量引起的。这类发光材料接近室温时其发光谱线较宽,邻近谱线交叠得利害,这里测得的位移不能真正反映出能级的变化。

四条主要发光谱线的半值宽度见表4。这是从粉末晶体样品取得的,含钠量对它们影响不明显。含钕量增加(即发光中心增加时)半值宽度也增加。单晶样品的线宽由于晶体质量及退火条件而有变化,表5为样品经1350°C退火8小时处理测得的数据,从表可见谱线的偏振发光的两半值宽度符合良好。

表4 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 主要发光谱线的半值宽度 (93 °K)

谱线(埃) 含钕量 $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	10650	10578	9145	8892
0.05 %	8	12	14	15
0.5 %	9	14	15	16
3 %	12	15	16	16

表5 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}(\sim 1\%)\text{Na}^+$ 单晶主要发光谱线的半值宽度 (90 °K)

谱线(埃) 偏振 $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	10649	10576	9145	8892
平行光轴发光	13	14	14	13
垂直光轴发光	13	14	14	14

发光弛豫 进行了样品发光弛豫时间的测定。 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ Na^+ 的发光弛豫是按指数规律变化的，0.9 及 1.06 微米处所有谱线的发光弛豫时间一致； $4F_{3/2}$ 两次能级向下面能级跃迁所辐射的谱线，

其强度随温度相关变化，这表明 $4F_{3/2}$ 能级之间存在介稳平衡（即

这两能级之间的跃迁几率远大于各自向 $4I$ 能级跃迁的几率）。样品不同含钕、钠量的弛豫时间数据见表 6，从表可见在此范围内，钕、钠量对弛豫时间的变化仅有不大的影响。

发光弛豫时间（ τ ）随温度的变化见图 3，图 4 是由图 3 取 $\lg$ $(\frac{\tau_0}{\tau}-1)$ 与 $\frac{1}{T}$ 关系曲线。由图 4 所得结果看来， $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 的发光温度猝灭适合 Mott 定律：

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + A e^{\frac{-h\Delta v}{kT}}}$$

式中 K ， h 依次为玻尔兹曼及普朗克常数。从图得到决定温度猝灭的热激活能 $h\Delta v = 1.3 \times 10^{-12}$ 尔格 = 0.81 电子伏特；常数 $A = 5 \times 10^6$ 。稀土离子发光有这种很高的热猝灭激活能，并非是个别的。从 $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ (1%) 的结果 [13] 来看，根据 2537 埃激发发光效率随温度变化的曲线推得，当高温部份的敏化效应可以不计时，亦符合 Mott 定律，并且具有大致相当的 $h\Delta v$ (1.7×10^{-12} 尔格) 及 A

(6×10^7) 值。考虑到稀土离子外壳层的屏蔽作用，电子在 $4f$ 层上层能级开始直到基态的跃迁并非全是串级发光过程，说明这模型应用于稀土离子发光中心有其局限性。

测定了 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 多晶样品的发光光和随温度变化，表明至 500 °K，1.06 微米谱线组发光光和不变（见图 5）。0.9

表6 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 的发光
弛豫时间 (93 ~ 500 °K)

样	品	$\tau \cdot 10^4$ 秒
含 鈳 量	含 鈉 量	
0.05 %	0	1.7-1.8
	3	1.8
	10	1.8-1.9
0.5 %	0	1.8
	3	1.9-2.0
	10	2.1-2.2
3 %	0	1.7-1.8
	3	1.6-1.7
	10	1.6-1.7

微米譜綫組的趋向也如此，祇是测量沒有到达这样高的温度。这点与图3 发光弛豫时间在500 °K 之前是常数相互一致。这样就对 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 中 Nd^{3+} 的 $^4\text{F}_{3/2}$ 能級的发光可用简单的位型座标模型来描述，提供了补充数据。对多晶样品而言，光和在这样大的温度范

圍内不变化，而单晶样品由于发光偏振的^{3/2}温度是随温度变化的（见图2）所以光和不变实质上反映了存在能量的空間再分配情况。另一方面，弛豫时间及光和不变，而 $^4\text{F}_{3/2}$ 两次能級上粒子数分布却随温度变化，并不得出这两次能級的輻射跃迁几率一致的結論，但是它們相差不远这点，却是可以肯定的。后者从图6的吸收光譜（基态致 $^4\text{F}_{3/2}$ ）中可以得到旁証。

激活光譜与发光效率 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 的吸收光譜是各向异性的图6是用SP-700分光光度計自动記录結果, 图上吸收峰組的光譜項参考文献[14]来表示。

为了判明各吸收帶对发光的貢獻, 我們测定了它的激活光譜(見图7)。使用700瓦白熾灯作光源, 它經過稜鏡单色仪分光后激发样品, 記录样品1.06微米处发光强度随激发波长的变化, 在样品和接收器之間放透时1.06微米的干涉滤光片。由于采用稜鏡单色仪, 所以长波段的精細結構看不到。比較图6及图7, 可以看到两者的峰值是一致的, 即是有 Nd^{3+} 吸收之处, 才能激发发光。对 CaWO_4 基質而言, Nd^{3+} 最有的激发波段在0.58微米处。

測量量子效率采用积分球的方法[15]这种方法避免了偏振发光引起的复杂性, 而取其平均值。对含鈰量約为1%的 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 单晶的发光量子效率測定結果是:

$${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2} \text{ 的绝对量子效率为 } 0.27 \pm 0.05; {}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$$

的绝对量子效率为 0.20 ± 0.04 。

四、結 束 語

綜合以上的实验結果表明 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}:\text{Na}^+$ 是一种輻射能級簡單(${}^4\text{F}_{3/2}$ 的两次能級)发光效率高、激发后与晶場能量交換少(热猝灭激活能非常高)的良好发光材料。加上它的主要发光譜綫, 其終端能級离基态高 $\sim 2000 \text{ 厘米}^{-1}$, 譜綫半值寬度(液氮温度) $\sim 10 \text{ 厘米}^{-1}$; 亚稳态輻射的弛豫時間为 1.8×10^{-4} 秒, 这些发光参数

- 8 -

表明 $\text{CaWO}_4 : \text{Nd}^{3+} : \text{Na}^+$ 是激光工作物质值得注意的对象。目前使用此材料的问题在于单晶的质量较差；室温工作的热导性不够好；以及虽然激活光谱分布很广，但吸收峰较窄，吸收的振子强度不高。

*

*

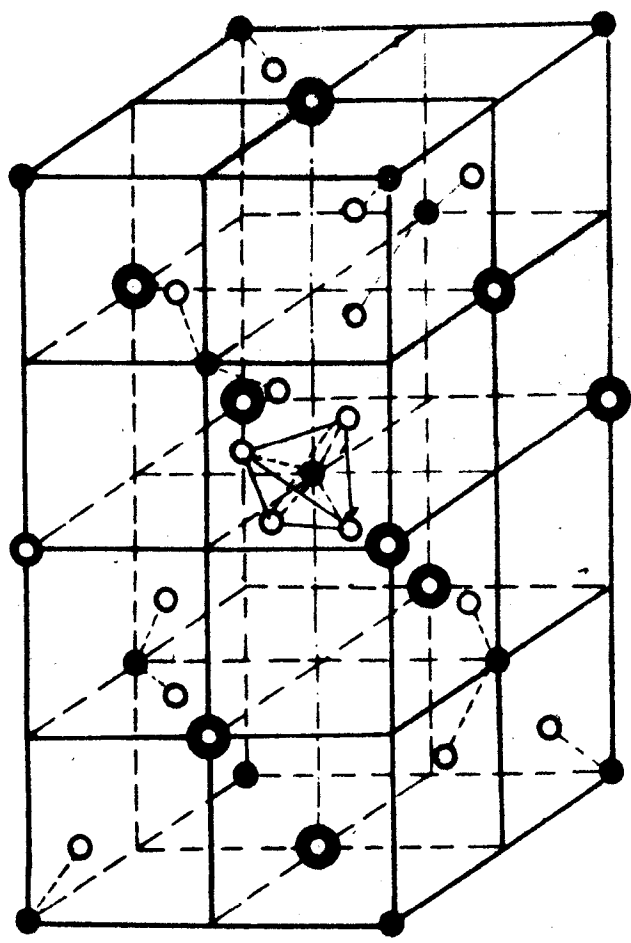
*

对魏佩环、鍾永成、何洪黎、郑淑文、陈群美同志提供样品，黄永楷、吴光照同志提供量子效率数据表示感谢。

参 考 文 献

- (1) L. F. Johnson, K. Nassau, Proc. IRE., 49(1961), 1704.
 - (2) L. F. Johnson, G.D. Boyd, K. Nassau, R. R. Soden, Phys. Rev., 126 (1962), 1406.
 - (3) L. F. Johnson, R.A. Thomas, Phys. Rev., 131(1963), 2038.
- L. F. Johnson, Quantum Electronics III., Paris, N. Y., 1964, vol 2, p 1021.
- L. F. Johnson. J. Appl. Phys., Part I.(1963), 897.

- (4) 刘順福等 科学通报 1965 年第九期, 827 .
- (5) H. Remy, Treatise on Inorganic Chemistry. V 2, P. 179, 1956.
- (6) Г. Бокий, Кристаллохимия, м, 1960
- (7) F. A. Kröger, Some Aspects of the luminescence of Solids, Amsterdam, 1948.
- (8) K. Nassau, Proceedings of the Symposium on Optical Maser, N. Y., P 451, 1963.
- (9) Я. Э. Карисс, А. М. Порозов, П. П. Теофилов, Опт. и спектр., 17 (1964), 887,
- (10) K. Nassau, A. M. Broyer J. Appl. Phys., 33(1962) 3064.
- (11) 刘順福、吳金康, 測定发光参数用的光柵强光分光計
(64 年发光會議報告)
- (12) Я. Э. Карисс, П. П. Теофилов, Опт, и спектр., 17 (1964), 718.
- (13) T. P. J. Botelen. F. A. Kröger, Physica, 15 (1949), 747.
- (14) G. H. Dieke B. Pandey. Proceedings of the Symposium on Optical Masers, N. Y. (1963), P332
- (15) 黃永椿、吳光照, 鉻酸鉍的絕對量子效率測定 (此會議報告)



- Ca离子
- 氧离子
- 钨离子

图1 钨酸钙的晶体结构

相对强度

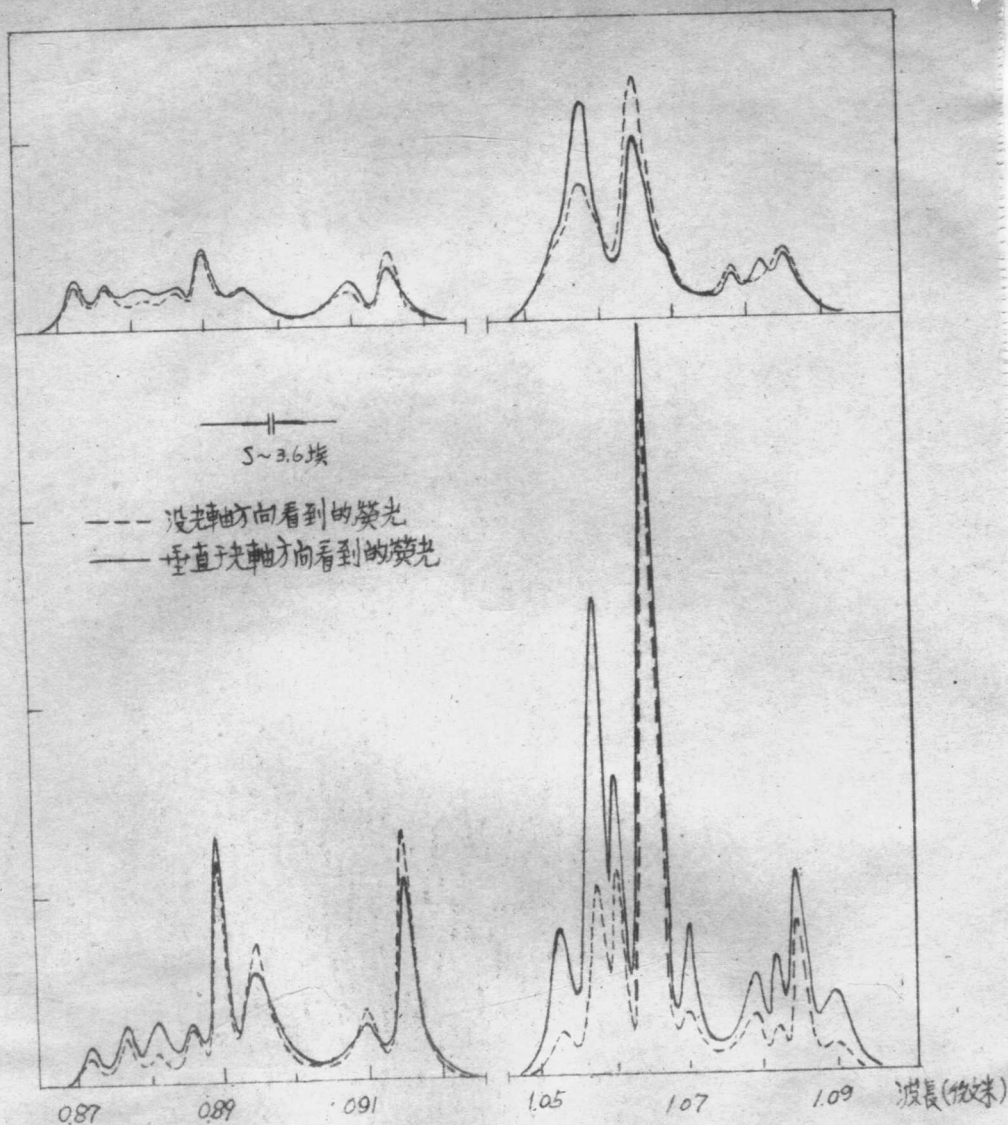


图2. $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}(\sim 1\%):\text{Na}$ 偏振荧光光谱

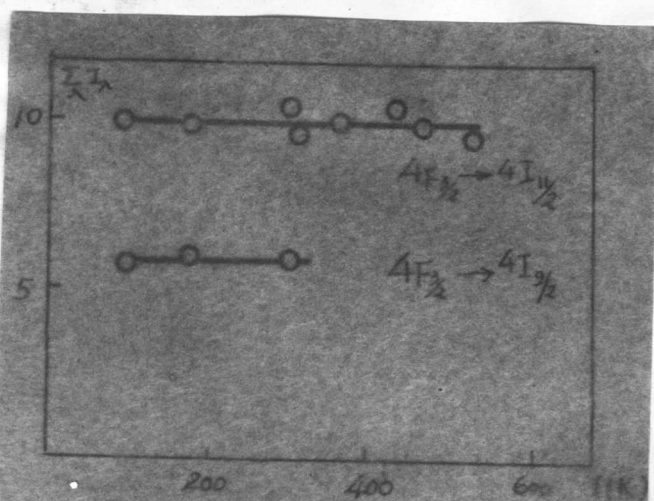


图5 光强随温度的变化

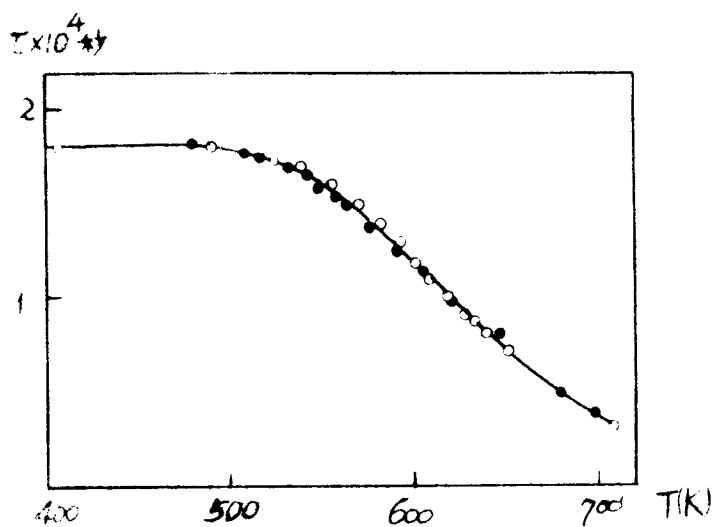


图3 $\text{CaWO}_4:\text{Na}^+(1\%)$ Na 单晶的温度猝灭效应

- 升温过程测得
- 降温过程测得

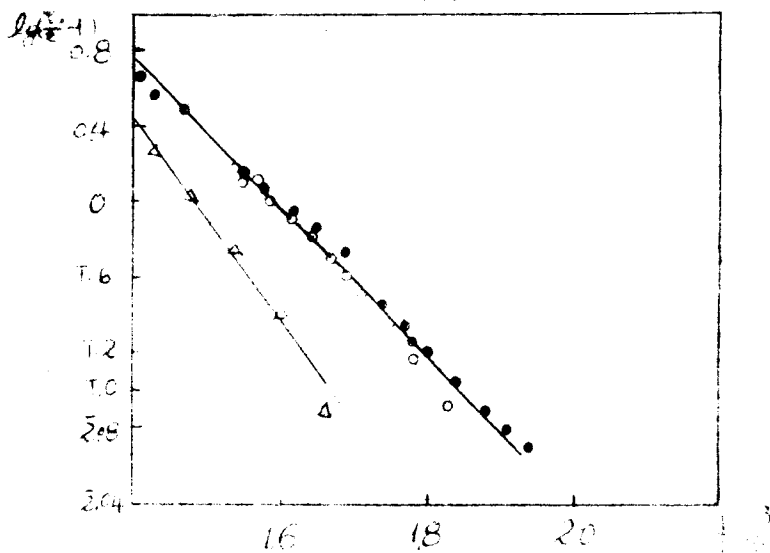


图4 $\text{CaWO}_4:\text{Na}^+(2\%)\text{Na}^+$ 及 $\text{CaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的

光致发光衰减曲线, 图中 Δ Sm^{3+} 数据

● Na^+ 数据

