

$\text{ZnWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 晶体光谱与上转换发光^{*}

臧竞存 刘燕行 曹 杰

(北京工业大学化学与环境工程系, 北京 100022)

刘玉龙 张 昊

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1997 年 2 月 28 日收到)

采用 Czochralski 法生长出了 $\text{ZnWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 单晶 ($\text{Sm}_2\text{O}_3 = 0.1\text{wt}\%$), 测量了晶体的吸收光谱. 利用激光 Raman 谱仪在 He-Ne 激光器 632.8 nm 波长激光激发下, 观测到 448, 471, 505, 533 nm 的上转换锐线荧光, 对其发光机理进行了探讨.

PACC: 7820; 7860

1 引 言

近年来, 上转换材料的研究受到广泛重视^[1]. 80 年代末期, 在一些单晶材料中陆续实现了上转换激光输出, 使其成为全固化紧凑高效小型激光器的重要设计方案之一. 大功率高可靠性的半导体激光器的长足进展, 更促进了上转换材料的探索与研究. Sm^{3+} 离子在玻璃中的上转换发光已进行了较深入的研究^[2-4]. ZnWO_4 单晶中掺入 Sm_2O_3 以提高其闪烁性能早已见报道^[5], 但是作为上转换发光的研究才刚刚开始^[6]. ZnWO_4 单晶不掺杂时, 在 340—900 nm 透光性能良好, 退火后无色的晶体是优良的闪烁材料. ZnWO_4 晶体为单斜晶系, 属黑钨矿型结构, 空间群为 $P2_1/c$, 晶格常数为: $a=0.4720\text{ nm}$, $b=0.5700\text{ nm}$, $c=0.4950\text{ nm}$, $\beta=90^\circ 05'$. 结构分析表明 $[\text{WO}_6]$ 和 $[\text{ZnO}_6]$ 构成八面体形成其结构骨架. 在 $[\text{WO}_6]$ 八面体中, 有两对 W—O 键要比其余四对键约长 20%. W 为正六价, 对氧有很强的极化作用, 造成以 $[\text{ZnO}_6]$ 构造的晶体场场强很弱, 例如当 Zn^{2+} 离子被 Cr^{3+} 离子置换后, 反映 Cr^{3+} 所受场强的 $D_q/B=1.78$, 为氧化物中最低的^[7]. ZnWO_4 结构的高密度和 W^{6+} 的高原子量, 也使得电-声耦合作用显得异常强烈. 基于以上原因, $\text{ZnWO}_4:\text{Sm}$ 单晶的光谱分析较复杂, 其发光也有很多特点. 本文将对 $\text{ZnWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的光谱和上转换发光作一探讨.

2 实 验

2.1 单晶生长和样品制备

采用 Czochralski 法生长出 $\text{ZnWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 单晶. 所用原料为 ZnO , WO_3 和 Sm_2O_3 , 掺杂

^{*} 中国科学院光化学开放研究实验室基金资助的课题.

浓度为 Sm_2O_3 0.1wt%, 配好的料放入铂坩埚, 在大气气氛下生长. 生长方向为 $[100]$. 温场梯度 ΔG 大于 $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$, 提拉速度为 $3\text{--}4\text{ mm/h}$, 转速为每分钟 $35\text{--}40$ 转. 在 $\phi 55\text{ mm}$ 的坩埚中生长出尺寸约为 $\phi 10\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ 的单晶. 晶体为黄色. 经定向切割、抛光后进行光谱测试. 样品尺寸 b 轴为 2 mm , a 轴为 10 mm , c 轴为 8 mm , 采用 X 射线定向仪定向.

2.2 光谱测试

吸收光谱测试在 PERIN-ELMER 生产的 LAMBDA-17 紫外可见分光光度计上进行. 测试时在入射光处加偏振片. 红外吸收光谱采用日立 340 分光光度计, 样品为同一晶体上沿 (010) 面的解理片, 厚度约为 0.5 mm . 荧光光谱测试采用日立 850 荧光分光光度计. 上转换荧光是在法国生产的 JU1000 Raman 谱仪上测试. 激发光源为 He-Ne 激光器, 输出功率为 40 mW . 入射光垂直解理面, 即 $k\parallel b$, 偏振状态为 $E\parallel a$. 换上玻璃样品后, 信号消失, 证明所记录到的荧光信号为 $\text{ZnWO}_4\text{:Sm}^{3+}$ 单晶的上转换荧光, 排除了 He-Ne 的等离子线.

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

图 1 为 $\text{ZnWO}_4\text{:Sm}^{3+}$ 单晶的偏振吸收光谱. 从吸收谱中可指出 Sm^{3+} 离子的能级, 能级图见图 2. 表 1 列出 Sm^{3+} 离子在一些基质中的能级位置. 吸收谱中 734.4 和 830.4

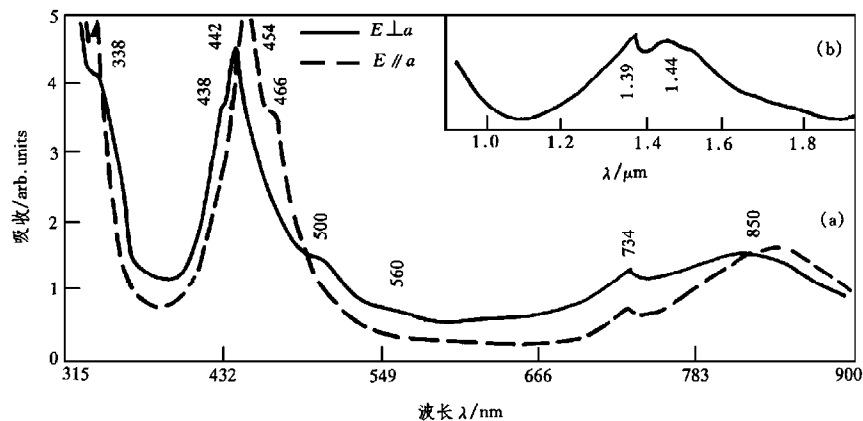


图 1 $\text{ZnWO}_4\text{:Sm}$ 单晶的吸收光谱 300 K, 通光方向为 $[010]$ (a) 为可见部分 ($\delta=2\text{ mm}$), (b) 为红外部分 ($\delta=0.5\text{ mm}$)

nm 难以指认. 前面已提及 ZnWO_4 结构特点, $[\text{ZnO}_6]$ 八面体畸变较大, 见图 3. 尽管从离子半径分析, 6 配位的 Sm^{3+} ($R_{\text{Sm}}=109.8\text{ pm}$)^[8] 替代 Zn^{2+} ($R_{\text{Zn}}=88\text{ pm}$), 已增加了晶体结构畸变, 而 Sm^{2+} 离子半径最小也有 136 pm , 此时配位数为 7, 未查到配位数为 6 的有效离

子半径,因此单从离子半径分析,Sm²⁺ 离子存在的可能性较小.如果从电中性来看,Sm²⁺ 离子替代 Zn²⁺ 离子,无需电荷补偿.因此 ZnWO₄ 单晶中有可能存在 Sm²⁺.Sm²⁺ 离子和 Sm³⁺ 离子进入晶格的缺陷反应方程分别为

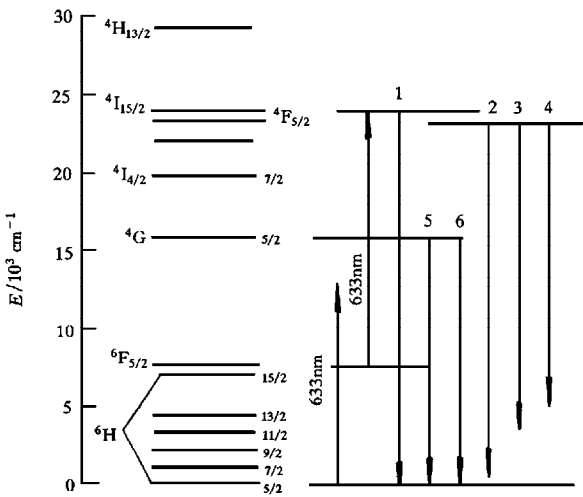
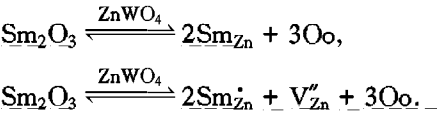


图 2 ZnWO₄ 单晶中 Sm³⁺ 离子能级图和主要跃迁通道示意图

表 1 Sm³⁺ 离子在一些基质中吸收谱线位置

S'L'J'	⁴ G _{9/2}	⁴ G _{7/2}	⁴ G _{5/2}	⁶ F _{11/2}	⁶ F _{9/2}	⁶ F _{5/2}	⁶ H _{15/2}
ZnWO ₄ 单晶	442	500	560			1390	1440
Ba-Zr-F 玻璃 ^[3]	440	500	560	946	1086	1384	1550
ZnF ₂ -CdF ₂ -基玻璃 ^[12]	439	477		948	1082	1233	1487
SiO ₂ 玻璃			604	940	1057	1267	1485
LaCl ₃ ^[10]		500	560	956	1102		1422
Aqueous ^[10]		499	559	952	1087		1408
SmCl ₃ ·6H ₂ O 粉末	439	478	558	944	1088		

从表 1 看出 Sm³⁺ 离子在 ZnWO₄ 单晶中的吸收谱线与其他基质中相差不是很大,尤其与文献[3]相当接近,但是近红外区的 734.4 和 830.4 nm 难以指认.如前所述,Sm²⁺ 离子如果存在,必然在光谱中有所反映,即相应于⁷F₀→⁵D₁ 和⁷F₀→⁵D₀ 跃迁.这与 CaF₂:Sm²⁺ 中 Sm²⁺ 离子能级位置相当接近^[9].谱带 440—480 nm 对应 Sm³⁺ 离子从基态到⁴I_{9/2},⁴M_{15/2},⁴I_{11/2},⁴I_{13/2},⁴F_{3/2},⁴M_{17/2},⁴G_{9/2},⁴I_{15/2}的跃迁,跃迁过程中由于声子参与造成谱线加宽,众多能级相近,使其形成了一个谱带.

从吸收谱可用下式计算电子跃迁的振子强度^[10]:

$$f = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \frac{2.303 A(\nu)}{d} d\nu,$$

其中 m 和 e 分别为电子质量和电荷, c 为光速, N 为单位体积的粒子数, d 为样品厚度, ν 为光频, $A(\nu)$ 为吸光度. 上式可简化为

$$f = 4.318 \times 10^{-9} \int \epsilon_i(\nu) d\nu,$$

$\epsilon_i(\nu)$ 为克分子消光系数. ZnWO_4 单晶折射率 n 为

$$\begin{aligned} n_1^2 &= 4.46 + \frac{8.31 \times 10^6}{\lambda^2 - 4.54 \times 10^6} - 1.96 \times 10^{-10} \lambda^2, \\ n_2^2 &= 4.49 + \frac{9.67 \times 10^6}{\lambda^2 - 3.99 \times 10^6} + 2.28 \times 10^{-10} \lambda^2, \\ n_3^2 &= 5.02 + \frac{1.05 \times 10^7}{\lambda^2 - 5.67 \times 10^6} + \frac{9.57 \times 10^{-6}}{\lambda^2 + 6.81 \times 10^7}. \end{aligned}$$

在可见光区, n 通常取 2.2.

$$f_{\text{expt}} = f' n + P_{\text{ed}},$$

其中 f' 为磁偶极跃迁的振子强度计算值, P_{ed} 为电偶极跃迁的振子强度.

$\text{ZnWO}_4\text{:Sm}^{3+}$ 单晶中 Sm^{3+} 离子能级位置见表 2.

表 2 $\text{ZnWO}_4\text{:Sm}^{3+}$ 单晶中 Sm^{3+} 离子能级		
$S'L'J'$	光谱范围/ cm^{-1}	
$^6\text{H}_{15/2}, ^6\text{F}_{1/2}, ^6\text{F}_{3/2}$	6944	
$^6\text{F}_{5/2}$	7194	
$^4\text{G}_{5/2}$	17857	
$^4\text{G}_{7/2}$	20000	
$^4\text{I}_{9/2}, ^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{M}_{15/2}$	21459	
$^4\text{F}_{5/2}$	22026	
$^4\text{M}_{11/2}, ^4\text{G}_{9/2}$	22624	
$^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{M}_{19/2}$	22989	
$^4\text{H}_{13/2}$	29586	

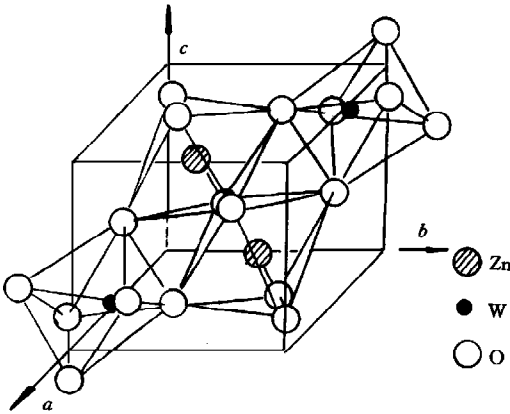


图 3 ZnWO_4 单晶中 $[\text{WO}_6]$ 八面体和 $[\text{ZnO}_6]$ 八面体

3.2 632.8 nm 激光激发的上转换荧光

用 40 mW 的 He-Ne 激光激发 $\text{ZnWO}_4\text{:Sm}^{3+}$ 单晶, 在 400—553 nm 范围获得上转换高分辨精细荧光光谱, 见图 4. 在上转换荧光峰中与激发光最近的 534 nm 相差 2924 cm^{-1} , 远离 Raman 谱线范围. ZnWO_4 单晶的 Raman 谱中, $[\text{WO}_6]$ 原子基团中与 W-O 原子伸缩有关的内振动模最大为 $909 \text{ cm}^{-1[11,12]}$, 因此, $\text{ZnWO}_4\text{:Sm}^{3+}$ 单晶中的上转换荧光来源于 Sm^{3+} 离子能级间的相互作用. 表 3 列出 $\text{ZnWO}_4\text{:Sm}^{3+}$ 单晶的上转换荧光精细结构以及跃迁通道. 上转换发光的激发过程可理解为: 632.8 nm 激光激发后, 使激发态粒子布居于 $^6\text{F}_{5/2}(7194 \text{ cm}^{-1})$, 由于在该能级停留时间较长, 可再次吸收激发光能量, 15803 cm^{-1} 跃迁至 $^4\text{I}_{15/2}$. 当从激发态返回基态时, 有三条主要路径 (见图 2): (a) 从 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$; (b) 弛豫

至⁴F_{5/2}, 从这一发光能级返回基态时, 由于 ZnWO₄ 单晶结构的低对称性, 基态能级分裂而产生精细荧光结构, 图 2 中的 2, 3, 4 为三个发射区; (c) 弛豫至⁴G_{5/2}, 从这一发光能级返回基态时, 由于是发光的最低能级, 而且由于 ZnWO₄ 单晶中声子能级的叠加, 形成了宽的发射带, 见图 5. 测试仪器为日立 850 荧光光谱仪. 图 2 中的 5, 6, 反映了这一发射的能级跃迁.

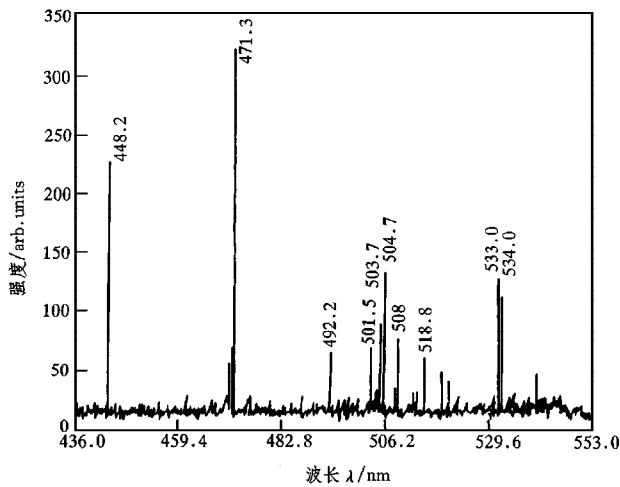


图 4 ZnWO₄:Sm³⁺ 单晶上转换荧光光谱 激发波长 λ_{ex} = 632.8 nm, 激发功率 P = 40 mW

表 3 ZnWO₄:Sm³⁺ 单晶的上转换荧光精细结构

跃迁	荧光波长 λ/nm	相对强度/%	
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$	(1) 448	70	
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$	(2) 469—472	470.4	8
		470.5	13
		471.3	100
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$	(3) 492—519	492	26
		502	15
		503.7	24
		504.7	44
		508.0	23
		518.8	25
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$	(4) 533—534	533.0	28
		534.0	22

在讨论 ZnWO₄:Sm³⁺ 单晶激发过程中, 与 632.8 nm 波长激光相应的能级产生共振吸收是一个重要条件. 在 Sm³⁺ 离子能级图中难以找到相应能级, 这里起作用的还可能有

Sm^{2+} 离子的相应能级, 存在 Sm^{2+} 离子向 Sm^{3+} 离子的能量传递过程.

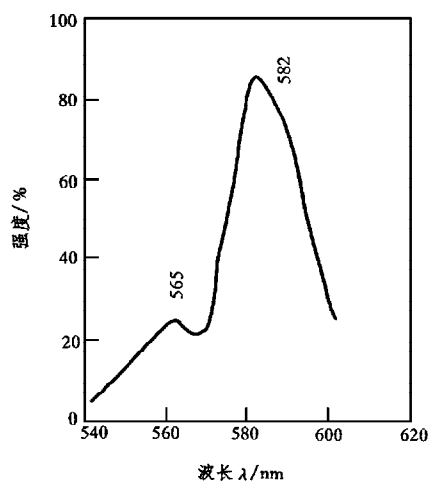


图 5 $\text{ZnWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 单晶上转换宽带荧光 $\lambda_{\text{ex}} = 628 \text{ nm}$

4 结 论

ZnWO_4 掺 Sm 单晶中, Sm 离子有两种价态, 即 Sm^{2+} 和 Sm^{3+} 离子, 主要为 Sm^{3+} 离子. 在 632.8 nm 激光激发下, 观察到 Sm^{3+} 离子的上转换荧光精细结构. 上转换过程为两步吸收上转换, 吸收一个光子后处于激发态 ${}^6\text{F}_{5/2}$ 的离子再吸收一个光子, 激发到更高的激发态 ${}^4\text{I}_{15/2}$. 上转换荧光的精细结构反映了 $\text{ZnWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 单晶的基态在低对称晶场中分裂的情况, W^{6+} 离子的强极化作用是 Sm^{3+} 离子能级结构解除简并产生精细荧光的重要原因之一. 在 582 nm 还观察到 ${}^4\text{G}_{5/2} - {}^6\text{H}_{5/2}$ 的宽带上转换荧光, Sm^{2+} 离子主要造成 $750 - 850 \text{ nm}$ 的吸收, 其对发光的影响, 尚待进一步研究.

- [1] 臧竞存、刘燕行, 高技术通讯, **6**(3)(1996), 58.
- [2] 陈金铠、陈晓波, 发光学报, **13**(1992), 111.
- [3] X. Chen, J. Chen, *Opt. Commun.*, **97**(1993), 69.
- [4] 陈晓波、张光寅、陈金铠, 红外与毫米波学报, **12**(1993), 149.
- [5] 田玉金、汪良苗、张克从, 人工晶体学报, **20**(1991), 202.
- [6] J. Zang, X. Chen, Y. Liu *et al.*, *Proceeding of XVII International Congress on Glass (1995)*, p. 231.
- [7] 陈 伟、夏上达、汤洪高等, 人工晶体学报, **23**(1994), 130.
- [8] 徐光宪、王祥云, 物质结构, 第二版(高等教育出版社, 北京 1987).
- [9] 徐光宪, 稀土(下册), 第二版(冶金工业出版社, 北京, 1995), 第 192 页.
- [10] W. T. Carnall, P. R. Felds, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, **49**(1968), 4412.
- [11] 汪 泓、刘 燕、周亚栋等, 物理学报, **37**(1988), 43.
- [12] V. D. Rodriguez I. R. Martin, R. Alcalá *et al.*, *J. Lumin.*, **54**(1992), 231.

ABSORPTION SPECTRA AND UPCONVERSION OF $\text{ZnWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ CRYSTAL

ZANG JING-CUN LIU YAN-HANG CAO JIE

(*Department of Chemistry and Environmental Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022*)

LIU YU-LONG ZHANG HAO

(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

(Received 28 February 1997)

ABSTRACT

The $\text{ZnWO}_4:\text{Sm}^{3+}$ single crystal ($\text{Sm}_2\text{O}_3 = 0.1\text{wt}\%$) has been grown by the Czochralski technique. Absorption spectra were measured. The up-conversions at 448, 471, 505 and 533 nm were observed by exciting with a He-Ne laser at 632.8 nm wavelength, using a laser Raman spectrometer.

PACC: 7820; 7860