

文章编号: 0258-7025(2010)10-2610-05

掺 Bi 钨酸镉单晶体的坩埚下降法生长 及近红外发光特性

虞 灿¹ 夏海平¹ 罗彩香¹ 胡 元¹ 陈红兵² 徐 军³

(¹ 宁波大学光电子功能材料重点实验室, 浙江 宁波 315211; ² 宁波大学材料与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)
³ 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050

摘要 采用坩埚下降法,成功地生长出了尺寸达 $\phi 25\text{ mm} \times 100\text{ mm}$, Bi_2O_3 初始掺杂摩尔分数为 0.5% 的 CdWO_4 单晶。生长初期下部晶体呈青黄色,而生长后期晶体的颜色则显血红色。在 808 nm 与 980 nm 光激发下,观察到弱的 1396~1550 nm(中心波长为 1504 nm)与较强的 1037~1274 nm(中心波长为 1078 nm)波段的近红外宽带发光,并测定其荧光寿命分别为 238 μs 和 294 μs 。从生长初期的青黄色到生长后期的血红色晶体,1504 nm 波段的荧光强度逐步增强,而 1078 nm 波段的荧光强度逐步减弱。根据实验结果初步探讨了红外宽带发光的机理和起因,1078 nm 波段的荧光发射与 Bi 离子的掺杂有密切关系,而弱的 1504 nm 荧光发射可能与晶体中的杂质或掺杂后形成的缺陷等因素有关。

关键词 材料; CdWO_4 单晶; 坩埚下降法; 近红外宽带发光

中图分类号 O782; O734; TN244

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL20103710.2610

Near-Infrared Emission of Bi-Doped CdWO_4 Crystals Grown by Bridgman Method

Yu Can¹ Xia Haiping¹ Luo Caixiang¹ Hu Yuan¹ Chen Hongbing² Xu Jun³

¹ Key Laboratory of Photo-Electronic Materials, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China

² Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China

³ Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

Abstract The CdWO_4 crystals with good quality in the size of $\phi 25\text{ mm} \times 100\text{ mm}$, doped Bi_2O_3 in 0.5 % molar fraction in the raw composition were grown by the bridgman method. The lower part of crystal which was grown at the initial stage appears yellow-green color, while the upper part of crystal blood-red color at final stage. The absorption spectra were recorded. The emission spectra of various parts of crystal were investigated when excited by 808 nm and 980 nm. The weak emission band at 1396~1550 nm (centered at 1504 nm) and strong band at 1037~1274 nm(centered at 1078 nm)were observed, and their lifetime were 238 μs and 294 μs , respectively. The emission intensity at 1504 nm increased as the growth direction, while the intensity at 1078 nm reduced as the growth direction. The mechanism for the band emission were discussed from the obtained spectra. The emission band at 1078 nm was probable related to Bi ion, while the weak band at 1504 nm was probable related to the defects of the crystal.

Key words materials; CdWO_4 single crystal; bridgman method; near-infrared broadband emission

收稿日期: 2010-03-08; **收到修改稿日期:** 2010-04-06

基金项目: 国家自然科学基金(50972061)、浙江省杰出青年科学自然科学基金(R4100364)、宁波市科技局(2009A610007)和宁波大学王宽诚幸福基金资助课题。

作者简介: 虞 灿(1983—),男,硕士研究生,主要从事晶体的工艺制备技术与光学性质等方面的研究。

E-mail: yucan5261@yahoo.com.cn

导师简介: 夏海平(1967—),男,博士,教授,主要从事光电子功能材料的工艺制备技术与光学性质等方面的研究。

E-mail: hpzxm@nbu.edu.cn

1 引 言

以稀土和过渡离子为发光中心的固体材料已经发展成为可实用化的激光物质^[1~5]。近期研究发现,以铋(Bi)离子为基础的固体材料在近红外具有宽带发光效应,由于其在近红外宽带激光器与光纤放大器中可能的重大应用前景,Bi 离子掺杂特种固体材料的制备与宽带发光特性的研究逐渐成为近几年国内外学者关注的热点。Bi 离子的近红外宽带发光首先在 2001 年由日本学者 Fujimoto 等^[6]报道,随后,国内外开展了有关此类材料的大量研究,大多集中于非晶体玻璃与玻璃光纤中^[7~12]。通常晶体的格子状刚性结构和高度对称特点,能够提高发光中心的效率,掺杂于晶态基质中的离子通常比在非晶态玻璃中更能理解和阐明发光中心的起源。近期,俄罗斯学者 Okhrimchuk 等^[13]与中国科学院上海硅酸盐研究所的徐军研究小组^[14]分别报道了 Bi 离子在氟化物与硼酸盐单晶中的红外宽带特性。一种新型的光学晶体要得到广泛的应用,除了具备强的光学效应外,必须具有较好的物化性能和材料稳定性。

与氟化物和硼酸盐晶体相比,钨酸盐单晶体具有更加优良的热稳定性、物化性能和机械可加工

性^[15]。钨酸盐已广泛地应用于闪烁晶体和激光晶体中。本文以钨酸镉(CdWO_4)单晶为基质,掺入 Bi 离子,应用坩埚下降法成功地研制成 Bi: CdWO_4 晶体。在 808 nm 与 980 nm 光的激发下获得晶体的红外发光性能,发现具有发光中心约为 1.07 μm 与 1.5 μm 的近红外宽带发光现象。

2 晶体生长

实验所用的 CdWO_4 是采用纯度为 99.99% 的 CdO 和 WO_3 作为初始原料,按照 1:1 的理论摩尔比配料,经混合、压块,然后在 1150 $^\circ\text{C}$ 下保温 5 h 烧结成 CdWO_4 多晶料,再把纯度为 99.99% 的 Bi_2O_3 粉体在装料过程中混入到 CdWO_4 中, Bi_2O_3 在原始总料中的掺入摩尔分数为 0.5%。

坩埚下降法晶体生长装置如图 1 所示。该系统由生长炉、温度控制仪、测温元件和机械下降装置等部分组成。通过精密温控仪控制炉体温度,炉体温度控制于 1360 $^\circ\text{C}$,温度波动小于 0.5 $^\circ\text{C}$ 。炉膛分为高温区、梯度区和低温区。高温区采用硅钼棒加热,低温区利用余热来调节,高温区和低温区的温度梯度均较小,生长区的温度梯度较大。

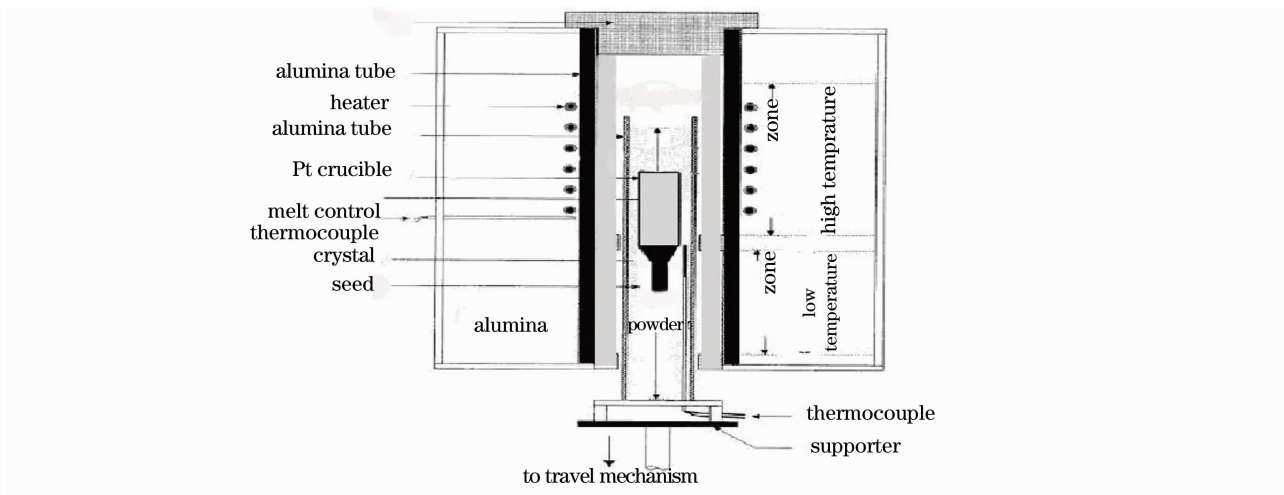


图 1 坩埚下降法晶体生长炉

Fig. 1 Scheme of bridgman furnace

将籽晶置于坩埚下端籽晶井并填装掺 Bi 原料后,将坩埚两端密封焊接,再将坩埚放入陶瓷管,其间隙填入氧化铝粉,然后将陶瓷管放入炉膛,并放置在下降装置上。将炉体温度升至控制温度,在晶体生长过程中,原料在高温区熔化,晶体在低温区保温和自退火,固液界面位于梯度区,其温度梯度保持在 40~50 $^\circ\text{C}/\text{cm}$ 。采用安置于氧化铝陶瓷管内的 Pt/Pt-10%Rh 热电偶测温,实时测量晶体生长过程的

温度变化。待实测温度为 1265 $^\circ\text{C}$ 时进行晶体生长前的籽晶熔接,启动自动机械下降装置,使坩埚以 0.5 mm/h 速率缓慢平稳下降,晶体逐渐自下而上从熔体中析出。晶体生长结束后,以 30~60 $^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降低炉温,待炉温降至室温后,将晶体从坩埚中剥离,即获得掺 Bi 的 CdWO_4 单晶。

实验采用特制的铂坩埚进行钨酸镉单晶生长,合成理论化学计量组成掺 Bi 的 CdWO_4 多晶料,将

多晶料填入铂坩埚后,将坩埚顶部加以完全焊封,晶体生长处于全密封状态,可阻止化学组分的挥发损失。采用取向[001]的籽晶引导晶体生长,有效避免钨酸镉单晶发生开裂。多次实验表明,当坩埚下降速度为0.5 mm/h,温度梯度为40~50 °C/cm,熔接温度为1265 °C时,能成功地生长出光学性能良好的Bi: CdWO₄单晶。晶体照片如图2所示。与氟化物和硼酸盐晶体相比,CdWO₄晶体具有更好的机械加工性能、热稳定性和物化性能,是一种广泛应用的激光和闪烁晶体。图2中,生长初期切片标记 lower,生长中期标记 middle,后期切片标记 upper。生长初期下部晶体呈现青黄色,而生长后期晶体的颜色则显血红色。将生长好的晶体进行切割,抛光处理成10 mm×10 mm×2 mm 的样品。

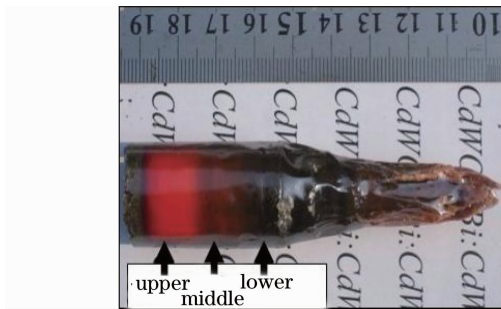


图2 Bi: CdWO₄ 样品图

Fig. 2 Bi: CdWO₄ sample

晶体的 X 射线衍射 (XRD) 图谱由 XD-3 的 X 射线衍射仪 (Cu K α 1 靶, $\lambda = 0.15406$ nm) 测定; 吸收光谱由 V-570 UV/VIS/NIR 吸收光谱仪测得; 荧光光谱由法国 J-Y 公司的 Fluorophog-3 荧光光谱仪测得, 激光二极管 (808 nm, 980 nm) 激发, 荧光寿命由 Tektronix TDS 3020 数字存储示波器记录。所有的性质测定都在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 晶体的 XRD 与吸收特性

图3为Bi离子掺杂CdWO₄晶体的上部、中部和下部的X射线衍射(XRD)图谱。通过与标准卡片JCPDS20-0631的比较,三块样品都未出现附加的衍射峰。说明了按照理论摩尔计量比配料引入Bi离子,并没有改变基质晶体的单斜相的晶相结构。不同部位的衍射强度略有区别,与不同晶体部位化学成分的微小差异有关。

对加工的样品进行吸收光谱测试。为了便于对比,测定了未掺杂的CdWO₄的吸收光谱。图4为Bi离子掺杂CdWO₄晶体和未掺Bi的CdWO₄晶体的吸

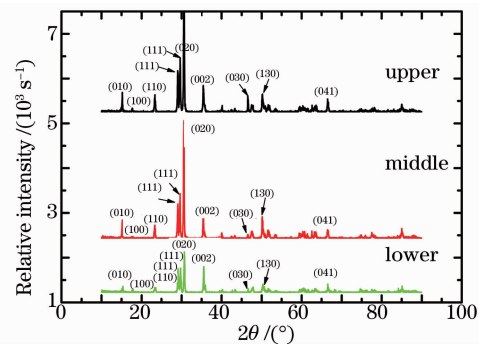


图3 样品上部、中部和下部的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns for upper, middle, lower sample

收光谱。两个样品位于316 nm处的吸收峰说明了晶体的内部缺陷的吸收。掺Bi的晶体样品在359 nm处也有明显的吸收峰,419 nm和680 nm处存在较弱的吸收峰,应该归因于Bi离子的吸收^[16~19]。这与掺Bi的玻璃(500,700,800和1000 nm)^[9]中观察到的不一样,这是由晶体和玻璃不同的结构所引起的。在掺杂Bi以后,由于Bi³⁺进入Cd²⁺的格位,两个Bi³⁺取代三个Cd²⁺的格位,造成了Cd²⁺的空位,所以位于359 nm处的吸收峰应该由Cd²⁺的空位缺陷所致。

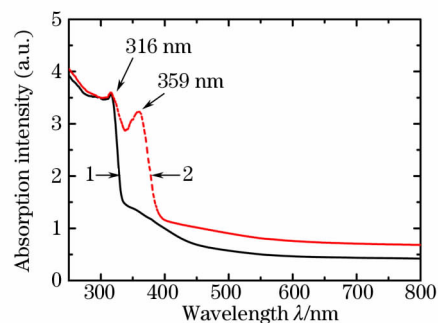


图4 未掺Bi与掺Bi的CdWO₄晶体吸收光谱

(曲线1为未掺杂Bi的CdWO₄,曲线2为Bi: CdWO₄)

Fig. 4 Absorption spectra of Bi-undoped and Bi-doped CdWO₄ (curve 1: undoped CdWO₄, curve 2: Bi-doped CdWO₄)

3.2 发射光谱和荧光衰减曲线

在808 nm与980 nm波长的激发下,观察到较弱的1396~1550 nm(中心波长为1504 nm)与较强的1037~1274 nm(中心波长为1078 nm)波段的近红外宽带发光,荧光半峰全宽(FWHM)分别为95 nm和38 nm,并测定其荧光寿命分别为238 μ s和294 μ s,如图5,6所示。从生长初期的青黄色到生长后期的血红色晶体,1504 nm波段的荧光强度逐步增强,而1078 nm波段的荧光强度逐步减弱。

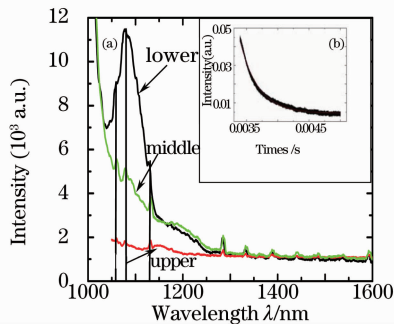


图 5 Bi: CdWO₄ 在 808 nm 激发下的发射光谱(a)和在 1078 nm 处辐射的衰减曲线($\tau=238 \mu\text{s}$) (b)

Fig. 5 NIR emission spectra of the Bi: CdWO₄ with 808 nm LD exciting (a) and decay curve of the emission at 1078 nm ($\tau=238 \mu\text{s}$) (b)

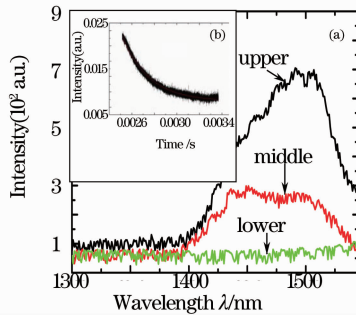


图 6 Bi: CdWO₄ 在 980 nm 激发下的发射光谱(a)和在 1504 nm 处辐射的衰减曲线($\tau=294 \mu\text{s}$) (b)

Fig. 6 Emission spectra of the Bi: CdWO₄ with 980 nm LD exciting (a) and decay curve of the emission at 1504 nm ($\tau=294 \mu\text{s}$) (b)

从图 5 可以看出, 宽带发射由 3 个荧光带组成, 分别由 3 条竖直实线标出, 分别对应于 1058, 1078 和 1129 nm 的发射峰, 在 upper, middle, lower 3 个不同部位样品中, 这 3 个尖峰逐渐加强, 其中 lower 样品发射峰值为最大。与 Bi 掺杂于氟化物与硼酸盐晶体中的发光特性进行比较, 可以看出, 掺杂于 CdWO₄ 晶体的 Bi 离子的发光波形、峰位置很相似, 其荧光寿命也很接近。为了进一步确定 1.07 μm 荧光峰是由于 Bi 离子的掺杂所引起, 测定了基质 CdWO₄ 晶体的荧光光谱, 如图 7 所示。从文献[7~12]的报道, 以及实验结果, 可以得出, 1.07 μm 宽带荧光发射是由 Bi 离子的引入所引起的。

1396~1550 nm(中心波长为 1504 nm)的发光与掺 Bi 离子光纤中相类似^[20,21], 在 Bi 掺杂的 BaF₂ 晶体中也发现了类似的发光。测定的晶体基质中没有发现类似的发光, 该波段的发光可能与掺杂物 Bi₂O₃ 中含有其他有稀土或掺杂后引起的缺陷等因

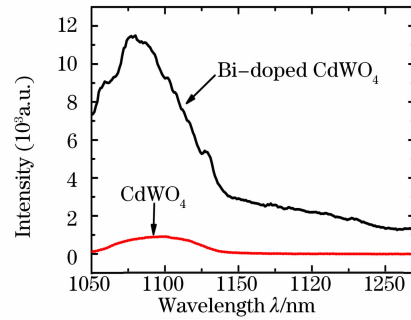


图 7 未掺 Bi 与掺 Bi 的 CdWO₄ 在 980 nm 激发下的发射光谱(lower 样品)

Fig. 7 Emission spectra of the Bi-undoped and Bi-doped CdWO₄ upon 980 nm LD exciting(lower sample)

素有关。

到目前为止对 Bi 掺杂固体发光的机理报道有: 1) Bi 离子(如 Bi⁺, Bi²⁺, Bi³⁺ 和高价态 Bi⁵⁺ 等存在形式)所引起; 2) Bi 离子的团簇; 3) 与 Bi 离子掺杂有关的缺陷。一般情况下, Bi 离子的稳定价态为 Bi³⁺。这些发光中心的稳定性跟制备的工艺条件、环境气氛、温度和离子的局域结构等诸多因素有关。

在晶体中, Bi³⁺ 的荧光带位于中心为 300~500 nm^[16,17,22], Bi²⁺ 的发光中心位于 600 nm 左右^[19]。对于所报道的发光现象可以排除 Bi³⁺ 与 Bi²⁺ 引起的宽带发光。在 Bi 掺杂的 CdWO₄ 单晶中, Bi 离子可能以 Bi³⁺, Bi⁵⁺ 等多种不同价态的混合形式存在, 而每种离子由于其价态和离子半径的差异, 在 CdWO₄ 晶体中的格位分布以及分凝情况会产生很大的差异, 这可能是导致晶体不同部位的光谱特性与颜色显著差异的主要因素。要弄清楚宽带发光机理还需要更多的实验工作, 在接下来的工作中将分析退火和辐照处理前后吸收光谱、荧光光谱以及 X 射线光电子能谱(XPS)、延展 X 射线吸收精细结构光谱(EXAFS)等的变化情况, 研究发光中心的局域结构, 确定晶体中 Bi 离子不同价态的含量, 进一步推断红外发光机理。

4 结 论

采用坩埚下降法技术, 在坩埚下降速率为 0.5 mm/h, 温度梯度为 40~50 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 的条件下, 成功地生长出了物化性能良好、尺寸达 $\phi 25 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的 Bi: CdWO₄ 单晶, 并在 808 nm 与 980 nm 激光二极管的激发下, 观察到弱的 1396~1550 nm(中心波长 1504 nm)与较强的 1037~1274 nm(中心波长 1078 nm)波段的近红外宽带发光, 并测定其荧光寿命分别为

238 μs 和 294 μs 。初步认为,1078 nm 波段的荧光发射与 Bi 离子的掺杂有密切关系,而弱的1504 nm 荧光发射跟晶体中的杂质与缺陷等因素有关。

参 考 文 献

- Chen Yujin, Lin Yanfu, Gong Xinghong *et al.*. Laser performance of $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal at 1.5~1.6 μm [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(4): 597~600
- 陈雨金, 林炎富, 龚兴红 等. $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 晶体 1.5~1.6 μm 波段激光性能[J]. *中国激光*, 2008, **35**(4): 597~600
- Zhang Sichun, Xia Haiping, Wang Jinhao *et al.*. Growth and optical properties of near-stoichiometric Ni^{2+} -doped lithium niobate crystal[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(1): 138~142
- 张嗣春, 夏海平, 王金浩 等. Ni^{2+} 掺杂近化学计量比铌酸锂晶体的生长及光谱特性[J]. *光学学报*, 2008, **28**(1): 138~142
- Lin Qiongfai, Xia Haiping, Wang Jinhao *et al.*. Spectral properties of Tm^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-AlF}_3$ glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(2): 305~310
- 林琼斐, 夏海平, 王金浩 等. Tm^{3+} 掺杂 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-AlF}_3$ 玻璃的光谱特性[J]. *光学学报*, 2008, **28**(2): 305~310
- Ning Jiping, Zhang Weiyi, Shang Lianju *et al.*. All-fiber Q-switched ytterbium-doped double-clad laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(4): 483~487
- 宁继平, 张伟毅, 尚连聚 等. 掺铒包层光纤激光器的全光纤调 Q 技术[J]. *中国激光*, 2008, **35**(4): 483~487
- Sun Xinpeng, Zhao Changming, Yang Suhui. Frequency-upconversion luminescence in high-power Yb^{3+} -doped fiber amplifiers[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(8): 1441~1444
- 孙鑫鹏, 赵长明, 杨苏辉. 高功率掺铒光纤放大器中频率上转换发光现象的研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(8): 1441~1444
- Y. Fujimoto, M. Nakatsuka. Infrared luminescence from bismuth-doped silica glass [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**(3B): 279~281
- Meng Xiangeng, Peng Mingying, Chen Danping *et al.*. Broadband infrared luminescence of bismuth-doped borosilicate glasses[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2005, **22**(3): 615~617
- Peng Mingying, Qiu Jianrong, Chen Danping *et al.*. Broadband infrared luminescence from $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$ glasses doped with Bi_2O_3 [J]. *Opt. Express*, 2005, **13**(18): 6892~6898
- Peng Mingying, Qiu Jianrong, Chen Danping *et al.*. Bismuth- and aluminum-co-doped germanium oxide glasses for super-broadband optical amplification[J]. *Opt. Lett.*, 2004, **29**(17): 1998~2000
- Peng Mingying, Meng Xiangeng, Qiu Jianrong *et al.*. $\text{GeO}_2:\text{Bi}$, $\text{M}(\text{M}=\text{Ga},\text{B})$ glasses with super-wide infrared luminescence [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **403**: 410~414
- Peng Mingying, Wang Chen, Chen Danping *et al.*. Investigations on bismuth and aluminum co-doped germanium oxide glasses for ultra-broadband optical amplification[J]. *J. Non-Cryst. Solids.*, 2005, **351**(30-32): 2388~2393
- Meng Xiangeng, Qiu Jianrong, Peng Mingying *et al.*. Infrared broadband emission of bismuth-doped barium-aluminum-borate glass[J]. *Opt. Express*, 2005, **13**(5): 1635~1642
- Andrey G. Okhrimchuk, Leonid N. Butvina, Evgueni M. Dianov *et al.*. Near-infrared luminescence of $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Bi}$ crystals[J]. *Opt. Lett.*, 2008, **33**(19): 2182~2184.
- Su Liangbi, Yu Jun, Zhou Peng *et al.*. Broadband near-infrared luminescence in γ -irradiated Bi-doped $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ single crystals [J]. *Opt Lett.*, 2009, **34**(16): 2504~2506
- Zang Jingcun. Research and development of tungstate scintillator single crystal materials[J]. *Materials Review*, 1995, (6): 35~38
- 臧竞存. 钨酸盐闪烁单晶材料的现状和发展[J]. *材料导报*, 1995, (6): 35~38
- G. Blasse, A. Brill. Investigations on Bi^{3+} -activated phosphors [J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**(1): 217~222
- Andrey Novoselov, Akira Yoshikawa, Martin Nikl *et al.*. Study on crystal growth and scintillating properties of Bi-doped $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, **292**: 236~238
- G. Blasse, A. Meijerink, M. Nomes *et al.*. Unusual bismuth luminescence in strontium tetraborate ($\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Bi}$) [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1994, **55**(2): 171~174
- A. M. Srivastava. Luminescence of divalent bismuth in $\text{M}^{2+}\text{BPO}_5$ ($\text{M} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ and Ca^{2+}) [J]. *J. Lumin.*, 1998, **78**(4): 239~243
- Y. Qiu, Y. Shen. Investigation on the spectral characteristics of bismuth doped silica fibers [J]. *Opt. Mater.*, 2008, **31**(2): 223~228
- V. V. Dvoyrin, O. I. Medvedkov, V. M. Mashinsky *et al.*. Optical amplification in 1430-1495 nm range and laser action in Bi-doped fibers [J]. *Opt. Express*, 2008, **16**(21): 16971~16976
- M. M. Chirila, K. T. Stevens, H. J. Murphy *et al.*. Photoluminescence study of cadmium tungstate crystals [J]. *J. Phys. Chem.*, 2000, **61**: 675~681