掺 Co 钨酸镉单晶体的坩埚下降生长及光谱特性

虞 灿^{1,3},**夏**海平^{1*},王冬杰²,陈红兵²

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. 中国人民解放军 92746 部队,浙江 宁波 315504

摘 要 应用坩埚下降法,采用 70 °C • cm⁻¹的固液界面温度梯度与 0.50 mm • h⁻¹生长速度,生长出了初 始 Co 掺杂摩尔百分浓度为 0.5 mol%、尺寸为 Φ 25 mm×120 mm 的钨酸镉单晶体。晶体呈透明深蓝色。用 XRD 表征了获得的晶体。观测到 518,564 和 655 nm 三个可见波段吸收带以及发光中心 1 863 nm(1 323~2 220 nm)的超宽吸收带。可见波段的吸收归属于 Co²⁺ 在八面晶格场中⁴ T₁(⁴F)→⁴ A₂(⁴F), ⁴ T₁(⁴F)→⁴ T₁ (⁴P)跃迁叠加,而红外波段的宽带吸收则为八面体场 Co²⁺的⁴ T₁(⁴F)→⁴ T₂(⁴F)能级跃起所致。从吸收特性 表明,Co 离子掺杂于畸变的氧八面体中,呈现+2 价态。根据吸收光谱计算出晶格场参数 D_q =990 cm⁻¹, Racah 参数 BC=726.3 cm⁻¹。在 520 nm 波长光的激发下,观察到 778 nm 波段的荧光发射,归属于八面体 晶格场中 Co²⁺的⁴ T₁(⁴P)→⁴ T₁(⁴F)能级的跃迁。从吸收与荧光强度的变化推断:沿着晶体生长方向,Co²⁺ 浓度逐渐增加,有效分凝系数小于 1。

关键词 Co离子;钨酸镉晶体;坩埚下降法;光谱 中图分类号:O782;O734;TN244 文献标识码:A

引 言

钨酸镉晶体(CWO)是一种性能稳定的氧化物材料,已 广泛应用于闪烁与激光材料中。该晶体掺入活性离子能明显 地改变其发光性能。近期,我们在 CdWO4 晶体中掺入 Bi 离 子,并发现了 Bi : CdWO4 的红外发光效应,X 光电子谱分析 表明,此效应是由于掺杂于 CdWO4 晶体中的 Bi⁵⁺ 所引起^[1], 因此该晶体可望作为近红外激光材料的新应用。

Co²⁺ 是一种重要的过渡活性发光离子, 该离子为发光中 心的固体材料能在可见与红外产生荧光发射。Co²⁺ 掺杂的 MgAl₂O₄ 等晶体已被应用于可见和近红外波段的可调谐激 光材料^[2,3]。最近, 发现 Co²⁺ 掺杂的 YAG 和 YSGG 晶体可 应用于饵激光玻璃被动调 Q 开关的新型材料^[4,5]。研制与探 索 Co 掺杂的新型功能晶体已引起了人们的广泛兴趣。

Co 离子通常有+2 与+3 二种价态, Pappalardo 与 Wood^[6,7]等系统地研究了 Co 离子掺杂的 ZnO 和 MgO 等晶 体的光谱性质。由于 ZnO 与 MgO 等晶体可提供单一的四面 DOI: 10. 3964/j. issn. 1000-0593(2011)09-2350-05

体和八面体格位,因此明确了 Co²⁺ 与 Co³⁺ 在四面体格位和 八面体格位中的吸收特性与能级结构,这些结果为 Co 掺杂 其他新功能晶体的光谱性能与微观格位研究提供了依据。

本文我们成功地生长了 Co 离子掺杂的钨酸镉晶体,分 析与研究掺杂于 CdWO₄ 晶体中 Co 离子的价态、格位以及光 谱特性。研究 Co 离子在晶体中的分布情况与荧光发射特性, 探索其可能的应用领域。

1 实 验

晶体生长的原料为 CdO, WO₃和 CoO, 其纯度均为 99.99%。由摩尔组分配比为 1:1 的 CdO 和 WO₃ 经混合、 压块, 然后在 1 150 ℃下保温 5 h 烧结成 CdWO₄ 多晶料。多 晶料与氧化钴粉末在玛瑙研钵中均匀混合后,置于 Pt 坩埚 中, 然后点焊进行封口。Co²⁺在初始总原料中的掺杂摩尔浓 度为 0.5 mol%。

采取坩埚下降法生长晶体,晶体的生长方向为 *c* 轴。炉 中垂直温度分布如图 1 所示。整个温度范围分三个区域,即

作者简介: 虞 灿, 1983 年生, 宁波大学光电子功能材料重点实验室硕士研究生 e-mail: yucan5261@yahoo.com.cn * 通讯联系人 e-mail: hpxcm@nbu.edu.cn

收稿日期: 2010-11-02, 修订日期: 2011-03-20

基金项目:国家自然科学基金项目(50972061),浙江省杰出青年自然科学基金项目(R4100364),宁波市自然科学基金项目(2009A610007, 2010A610185)和宁波大学王宽诚幸福基金资助

高温、生长与低温区。生长该晶体采用较大的温度梯度,约 为70 °C • cm⁻¹。在晶体生长过程中,炉体的控制温度为 1355 °C。在此炉体温度下平衡 5~6 h 后,启动马达,缓慢 下降坩埚,下降速度为 0.5 mm • h⁻¹。待晶体生长结束后, 逐步下降加热功率,缓慢冷却到室温。



Fig. 1 Temperature distribution in the furnace

图 2 为生长获得的长度 8.0 cm、直径 2.5 cm 的蓝色透 明 Co: CdWO4 单晶体毛坯照片。经 He-Ne 激光照射无散射 颗粒。生长初期的颜色比生长后期淡。将晶体沿垂直生长方 向切割成厚度为 3 mm 的薄片,经细磨并抛光成厚度相同的 晶片,用于光学测试。生长初期的下部与生长后期的上部晶 片分别标记为下与上。



Fig 2 The photo of Co²⁺ : CWO crystal

样品的 XRD 图谱由 XD-3 的 X 射线衍射仪(Cu Ka1 靶, λ =0. 154 06 nm)测定;室温吸收光谱由 Perkin Elmer Lambda 950 光谱仪器测得,波长范围为 350~2 500 nm;荧光光谱 与激发光谱由日立 F-4500 荧光光谱仪测得。所有的性质测 定都是在室温下进行。离子浓度由美国 Agilent 7500a ICP-MS 测得。

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射

图 3 是与 Co: CWO 晶体的上部、下部以及没有掺杂 CWO 晶体的 XRD 图谱。从图中可以看出,它们具有相同的 衍射峰,说明具有相同的晶体结构。通过与标准卡片 JCP-DS20-0631 的比较,说明是 CWO 晶体相。少量 Co 离子的引 入,并没有改变基质晶体的单斜晶相结构。但是晶体的上部 和下部的衍射峰强度稍有变化,与未掺杂晶体相比,峰的相 对强度有较大变化。这可能是由于 WO₃ 组份的易挥发性, 导致生长后期上部晶体中 WO₃ 量相对减少,以及由于 Co 离 子的分凝现象,使得 Co 离子在晶体中的不均匀分布,导致 衍射峰强度的一些变化。



Fig 3 XRD patterns of the upper part and lower part of Co : CWO crystal

2.2 吸收光谱与晶格场参数

图 4 为 Co 离子掺杂 CWO 晶体与未掺杂 CWO 晶体的吸 收光谱。由图 4 可见,在 Co 离子掺杂 CWO 晶体,可观察到 位于紫外波段的 518,564 和 655 nm 三个吸收峰,在红外波 段观察到从 1 323~2 220 nm 波段,吸收中心为 1 863 nm, 吸收带宽约为 900 nm 的超宽带吸收。通过与未掺杂 CWO 晶 体的比较,可见这些吸收是由于 Co 离子掺杂引起的。比较 吸收强度,可发现生长后期的上部晶体比生长初期的下部晶 体强。



Fig 4 Optical absorption spectra of Co : CWO and CWO

 $CdWO_4$ 单晶属单斜晶系,空间群为 P2/c,晶体结构属 于黑钨矿结构, Cd^{2+} 与 W^{6+} 阳离子处于氧八面体格位中.由 于 CWO 晶体提供单一的八面体格位,因此当 Co 离子掺杂 到 CWO 晶体时,它处于八面体格位中。通常 Co 离子有 Co^{2+} 与 Co^{3+} 两种稳定的价态,从晶体场理论可以预测 Co^{3+} 的八面体具有 714(${}^{4}A_{1} \rightarrow {}^{4}T_{1}$)与 435 nm(${}^{4}A_{1} \rightarrow {}^{4}T_{2}$)^[6,7]两吸 收带。在此吸收光谱中没有观测到类似的吸收带。因此,这 些吸收可能认为主要由 Co²⁺的八面体吸收所致。另外,在生 长过程中,由于原料密封在 Pt 坩埚中,隔绝了外界的氧气, 有利于 Co²⁺ 价态的稳定。

图 5 为 $\operatorname{Co}^{2+}(3d^7)$ 八面体配位中的能级结构图,自由离 子基态⁴F 分裂成⁴T₁(⁴F),⁴T₂(⁴F)和⁴A₂(⁴F)三个子能级, 其中⁴T₁能级最低,激发态⁴P 分裂成⁴T₁(⁴P)。可产生⁴T₁ (⁴F)→4T 2(⁴F),⁴T₁(⁴F)→⁴A₂(⁴F),⁴T₁(⁴F)→⁴T₁(⁴P) 的吸收。吸收中心为 1 863 nm 的宽带与⁴T₁(⁴F)→⁴T₂(⁴F) 的跃迁吸收很相似,因此认为这个吸收带是由于 Co²⁺的八 面体中的⁴T₁(⁴F)→⁴T₂(⁴F)的跃迁所致。518,564 与 655 nm 的吸收可能归属于取代 Cd 格位(一个晶胞中有二个不同 格位的 Cd 原子)的 Co 八面体的⁴T₁(⁴F)→⁴A₂(⁴F),⁴T₁ (⁴F)→⁴T₁(⁴P)跃迁叠加所致。



Fig. 5 The energy of Co²⁺ ion in octahedral crystal field

吸收光谱与它的颜色呈对应关系。比较基质阳离子半径 Cd²⁺(97 pm),W⁶⁺(62 pm)与Co²⁺(74 pm),可发现存在一 定的差异。当Co离子取代Cd与W格位后,电荷与离子半 径的不匹配性导致畸变的八面体,产生吸收光谱的较大变 化,因此在获得的晶体呈现蓝色而不是平常的粉红色。

对比吸收强度我们可以得出,生长后期明显强于生长初 期,因此 Co²⁺ 在晶体中的浓度沿着生长方向逐渐增强,Co²⁺ 的有效分凝系数小于 1。根据吸收峰的位置,我们计算了对 应的吸收截面,如表 1 所示,计算公式为

$$\sigma_{\rm abs} = \frac{2.303 \lg(I_0/I)}{LN} \tag{1}$$

其中 $lg(I_0/I)$ 是光密度, L 为样品的厚度, N 为 Co^{2+} 在 CWO 中的离子浓度, 由电感耦合等离子体(ICP)方法测得。

Table 1	The absorption positions and their
	absorption cross sections

激发态	波长/nm	波数/ cm^{-1}	吸收截面 /(10 ⁻²⁰ cm ²)
${}^{4}T_{2}({}^{4}F)$	1 863	5 367	0.54
${}^{4}A_{2}({}^{4}F)$	655	15 267	0. 22
${}^{4}T_{1}({}^{4}P)$	518	19 305	2.5

根据晶体场和 Tanable-Sugano 理论^[8,9],我们通过以下 公式^[10]可估算 Co²⁺ 八面体晶格场参数 D_q 和 Racah 参数 $B = E({}^{4}A_2({}^{4}F)) - E({}^{4}T_2({}^{4}F)) = 10D_q$ (2)

$$E({}^{4}T_{1}({}^{4}P)) - E({}^{4}T_{1}({}^{4}F)) = \sqrt{(15B + 6D_{q})^{2} + 64D_{q}^{2}/2}$$
(3)

从吸收光谱图 4 可以得到 $E_1 = 9 900 \text{ cm}^{-1}$, $E_2 = 19 305 \text{ cm}^{-1}$ 。计算得到晶格场参数 $D_q = 990 \text{ cm}^{-1}$, $B = 726.3 \text{ cm}^{-1}$ 。 $D_q/B = 1.36 > 1$, 说明了 Co : CWO 归属于强晶格场的晶体^[10]。表 2 列出了其他掺 Co 晶体的参数 D_q , B, D_q/B 。可以看出八面体场中晶格场参数 D_q/B 大于四面体场,我们可以得出 Co²⁺在八面体场中受较强晶格场作用。

Table 2 The D_{a} , B, D_{a}/B parameters of Co doped crystals

晶体	配位体	$D_{ m q}/{ m cm}^{-1}$	B/cm^{-1}	$D_{ m q}/B$	参考文献
$MgAl_2O_4$	四面体	499	470	0.548	[11]
ZnO	四面体	390	700	0.5571	[7]
$AgGaS_2$	四面体	359	605	0.593	[12]
$ZnGa_2S_4$	四面体	379	569	0.677	[13]
KMgF_3	八面体	740	920	0.80	[14]
MgF_2	八面体	730	920	0.79	[14]
MgO	八面体	880	780	1.13	[14]
$Mg_3B_2O_6$	八面体	943.3	821.6	1.15	[10]
CWO	八面体	1 068.9	726.3	1.47	本文

2.3 荧光光谱

图 6(a), (b)分别为 Co: CWO 晶体的上部和下部的激 发光谱和发射光谱。激发光谱的检测波长为 780 nm,发射光 谱的激发波长为 520 nm。在图 6(a)中观测到 520 nm 波长的 激发峰,归属于 Co²⁺ 八面体的⁴ T_1 (⁴ F)→⁴ T_1 (⁴ P)能级跃迁。 比较上部与下部的吸收强度,进一步推断出生长后期晶体 Co²⁺ 的浓度比生长初期高。从图 6(b)中可观测到 778 nm 的 荧光发射,在未掺杂 CWO 晶体中没有观察到类似的荧光发 射,这个荧光发射带应该归属于 Co²⁺ 在八面体晶格场中⁴ T_1 (⁴ P)→⁴ T_1 (⁴ F)^[15,16]能级的跃迁如图 5 所示。



Fig. 6 (a) Excitation spectra of Co²⁺ : CWO crystal detected by 778 nm light, (b) Emission spectra excited by 520 light

图 7 是检测波长为 480 nm 时 CWO 和 Co: CWO 的激 发光谱和激发波长为 317 nm 时的发射光谱。从中可以看出, Co: CWO 样品的发射峰位于 480 nm 附近处,激发峰位于 317 nm 附近处。与 CWO 单晶体的发射峰(490 nm)和激发峰 (325 nm)相比^[17],发生少量的蓝移。490 nm 发射峰是由钨 酸根离子团 $[WO_6](由- \wedge W^{6+}$ 和它最近邻六个 O^{2-} 组成的)的电子-空穴对复合发光所引起的。从图7可以看到Co



的掺杂对于 CWO 晶体的上下部分的晶体本征发光没有产生 很大的影响。

众多的研究表明,当低价态金属离子掺杂到 $CdWO_4$ 晶体中,由于其跟 Cd^{2+} 的电荷相匹配性,它们易于取代 Cd^{2+} 格位^[18],而当较高价态的金属离子掺杂到该晶体时,则取代 W^{6+} 格位^[19]。因此我们认为当 Co^{2+} 掺杂到 CWO 晶体时,它 取代 Cd^{2+} 格位,因此对由 $[WO_6]$ 所产生的本征发光影响较少。

3 结 论

采用坩埚下降法技术,在合适的生长条件下,生长出了 物化性能良好、尺寸较大的 Co 掺杂 CdWO₄ 蓝色单晶。Co 离子位于畸变的八面体中,显+2 价。Co²⁺ 沿着生长方向浓 度增加,在晶体中的有效纷凝系数小于 1。Co²⁺ 在 CWO 晶 体中的 D_q =990 cm⁻¹, Racah 参数 BC=726.3 cm⁻¹。在 520 nm 波长光的激发下,可观察到 Co²⁺ 八面体晶格场中⁴ T₁ (⁴ P)→⁴ T₁(⁴ F)能级跃迁所致的 778 nm 荧光发射。

References

- [1] YU Can, XIA Hai-ping, LUO Cai-xiang, et al(虞 灿,夏海平,罗彩香,等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2010, 37(10): 2610.
- [2] Donegan J F, Anderson F G, Bergin F J, et al. Phys. Rev. B, 1992, 45(2): 563.
- [3] Kuleshov N V, Mikhailov V P, Scherbitsky V G, et al. J. Luminescence, 1993, 55(5-6): 265.
- [4] Camargo MB, Stultz R D, Birnbaum M, et al. Opt. Lett., 1995, 20(3): 339.
- [5] Denisov I A, Demchuk M L, Kuleshov N V, et al. Appl. Phys. Lett., 2000, 77(16): 2455.
- [6] Wood DL, Remekika J P. J. Chem. Phys., 1967, 46(9): 3595.
- [7] Pappalardo R, Wood D L, Linapes R C. J. Chem. Phys., 1961, 35(6): 2041.
- [8] LUO Zun-du, HUANG Yi-dong(罗遵度, 黄艺东). Spectra Physics of Solid State Laser Materials(固体激光材料的光谱物理学). Fuzhou: Fujian Science and Technology Publishing House(福州:福建科学技术出版社), 2003.
- [9] Tunabe Y, Sugano S. J. Phys. Soc., 1954, (9): 753.
- [10] Wang Hong-yan, Jia Guo-hua, Wang Yan, et al. Optical Materials, 2007, 29(12): 1635.
- [11] Kuleshov N V, Mikhailov V P, Scherbitsky V G, et al. J. Lumin., 1993, 55: 26.
- [12] Yongmin Park, Hidong Kim, Insun Hwang, et al. Phys. Rev. B, 1996, 53: 1560.
- [13] Hyung-Gon Kim, Wha-Tek Kim, Phys. Rev. B, 1990, 41: 854.
- [14] Manaa H, Guyot Y, Moncorage R. Phys. Rev. B, 1993, 48: 363.
- [15] Lakshminarayana G, Buddhudu S. Spectrochim. Acta Part A, 2006, 63: 295.
- [16] Zhang Si-chun, Xia Hai-ping, Wang Jin-hao, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 463: 446.
- [17] LUO Li-ming, TAO De-jie, WANG Ying-jian(罗丽明,陶德节,王英俭). Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报), 2006, 35(5): 922.
- [18] Chirila M M, Stevens K T, Murphy H J, et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000, 61: 675.
- [19] Garces N Y, Chirila M M, Murphy H J, et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003, 64: 1195.

Growth of Codoped CdWO₄ Crystals by Bridgman Method and Their Optical Spectra

YU Can^{1,3}, XIA Hai-ping^{1*}, WANG Dong-jie², CHEN Hong-bing²

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

2. Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China

3. Chinese People's Liberation Army with Number of 92746, Ningbo 315504, China

Abstract The CdWO₄ crystals with good quality in the size of $\Phi 25 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$, doped with Co in 0, 5% molar fraction in the raw composition, were grown by the Bridgman method by taking ~70 °C • cm⁻¹ of solid-liquid interface and ~0, 50 mm • h⁻¹ growth rate. The crystal presents transparence and deep blue. The X-ray diffraction (XRD) was used to characterize the crystals. Three absorption peaks at 518, 564 and 655 nm respectively, which are attributed to the overlapping of ${}^{4}T_{1}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}A_{2}({}^{4}F)$ and ${}^{4}T_{1}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}T_{2}({}^{4}F)$, was observed. The absorption results indicated that the Co ions presented +2 valence in crystal and located within the distorted oxygen octahedrons. The crystal-field parameter D_{q} and the Racah parameter B were estimated to be 990 and 726. 3 cm⁻¹ respectively based on the absorption spectra. A fluorescence emission at 778 nm (${}^{4}T_{1}({}^{4}P) \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}F)$) for codoped CdWO₄ crystals was observed under excitation by 520 nm light. It can be deduced from the changes in absorption and emission intensity of different parts of crystal that the concentration of Co²⁺ ion in crystal increased along growing direction and the effective distribution coefficient of Co²⁺ ion in CdWO₄ crystal is less than 1.

Keywords Co ion; Cadmium tungstate crystal; Bridgman method; Spectrum

(Received Nov. 2, 2010; accepted Mar. 20, 2011)

* Corresponding author