

# Er<sup>3+</sup>:NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 晶体的生长与性能

朱忠丽, 陈 良, 林 海, 赵立才, 武宇芳, 刘景和

(长春理工大学, 吉林 长春 130022)

**摘 要:** 采用提拉法生长出了四方晶系白钨矿结构的掺铒钨酸钪钠晶体[分子式为 Er<sup>3+</sup>:NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 简称 Er:NYW]。通过 XRD 分析得到晶体的晶胞参数  $a=b=0.5279$  nm,  $c=1.1285$  nm。讨论了 Er:NYW 晶体的生长工艺, 得出晶体生长的最佳工艺参数为: 拉速 2 mm/h, 转速 35 r/min, 冷却速率 18 °C/h, 最佳的轴向温度梯度为液面上 0.7~1 °C/mm。测试了 Er:NYW 晶体的 Raman 光谱, 讨论了晶体的振动归属。由吸收光谱和荧光光谱可知, 在 1540、978、801 nm 附近的吸收峰较强、较宽, 有利于用半导体激光二极管泵浦。

**关键词:** 提拉法; 掺铒钨酸钪钠晶体; 吸收光谱; 荧光光谱

中图分类号: O782<sup>+</sup>.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)06-1008-04

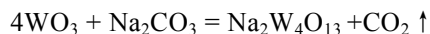
在固体激光材料中, Er<sup>3+</sup>作为中红外激光激活离子近年来受到了人们的关注。Er<sup>3+</sup>可在 2 种中红外波段(1.5 和 2.9 μm)产生激光辐射, 且产生的激光具有独特的性质<sup>[1]</sup>。Er<sup>3+</sup>的 2.9 μm 波段激光正好与水的吸收峰的光谱位置重叠, 因而水对它的吸收率特别高, 这一性质使钪激光器在生物和医学等领域有广阔的应用前景。Er<sup>3+</sup>的 1.5 μm 波段激光对人眼安全, 因此在激光加工、通讯及测距等领域应用广泛。因而对 Er<sup>3+</sup>激光跃迁的机理和性能的研究也一直受到人们的重视。

NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 晶体(简称 NYW)具有白钨矿结构, 是一种新型的激光基质材料, 其优点<sup>[2-4]</sup>在于: 由于在晶体中 Y<sup>3+</sup>和 Na<sup>+</sup>离子相互位置并不固定, 所以晶体具有无序结构, 导致晶体中掺杂稀土离子的吸收峰较宽, 这有利于泵浦光特别是二极管光源的吸收; 由于钨酸根共价键成分明显, 多面体中氧离子受到邻近高价态钨极化作用而使激活离子的浓度猝灭效应减弱, 这有利于提高掺杂离子的浓度, 使所需晶体的长度大为缩短, 有助于实现激光器的小型化和全固化<sup>[5]</sup>。

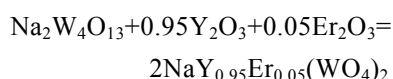
目前对 Er:NYW 晶体的研究相对较少。本研究采用提拉法生长出 Er:NYW 单晶, 确定了晶体生长的最佳工艺条件。并测试了晶体的 XRD 曲线, 分析了晶体的 Raman 光谱、吸收光谱和荧光光谱。

## 1 实 验

Er:NYW 为同成分共熔体化合物, 晶体生长所用的原料是纯度为 4 mol/L 的 WO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。原料烘干并用玛瑙研钵研细后, 按  $n(\text{WO}_3):n(\text{Na}_2\text{CO}_3):n(\text{Y}_2\text{O}_3):n(\text{Er}_2\text{O}_3)=4:1:0.95:0.05$  (摩尔比)进行配料, 经过均匀混料(用混料机混料 12 h 以上, 使原料均匀混合), 使用马弗炉在 780 °C 烧结 24 h 使碳酸盐分解, 相应的反应式为:



然后在 950~1050 °C 烧结 30 h, 进行固相反应。生成的多晶料冷却后为白色, 反应式为:



使用 φ70 mm×40 mm 的铂金坩埚, 用 DJL-400 型提拉式单晶炉加热(温度控制采用 818P 型控制柜), 在大气气氛中用提拉法生长。生长条件为: 引晶温度(1208±0.5) °C, 拉速 2 mm/h (拉速大于 4 mm/h 时晶体中会出现明显的位错), 转速 35 r/min, 冷却速率 18 °C/h。选用(110)方向的籽晶, 最后得到光学质量良好的粉色透明单晶。

采用日本理学 D/max-IIB 型 X 射线衍射仪对晶体的结构进行 XRD 分析, 辐射源为 Cu Kα 线(λ=0.154 05 nm)。采用配有电荷耦合器件(CCD)探测器的 DILORXY 组合式激光 Raman 谱仪测试样品的拉曼光谱, 谱分辨率为 1 cm<sup>-1</sup>。采用日立 U-4100 型分光光度计测试样品的吸收光谱。采用 PL9000 型光致发光荧

收到初稿日期: 2007-06-28; 收到修改稿日期: 2008-04-16

基金项目: 吉林省科技厅科技发展计划资助项目(吉科 20050501)

作者简介: 朱忠丽, 女, 1972 年生, 博士, 副教授, 长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022, 电话: 0431-85583177, E-mail: zhu0983@126.com

光光谱仪测试样品的荧光光谱, 条件是以液氮冷却样品到 77 K, 样品厚 2 mm。样品的荧光光谱和拉曼光谱均由波长 488 nm、功率 500 mW 的 Ar 激光器 (Spectra- Physics) 所激发。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生长工艺参数

生长系统中的温度分布对晶体的质量有决定性影响。温度梯度的存在将使晶体产生热应力, 无开裂晶体所允许的最大轴向温度梯度为:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{\max} \leq 2\varepsilon_b \left(\frac{2}{h}\right)^{1/2} / aR^{3/2} \quad (1)$$

式中,  $\varepsilon_b$  为晶体的断裂应变,  $h$  为热交换系数,  $a$  为热膨胀系数,  $R$  为晶体的直径<sup>[6]</sup>。对于特定的晶体, 其温场条件应根据晶体的特性、完整性要求, 作出初步判断, 通过实验加以解决。实验中测量了 NYW 晶体生长的固-液界面中心的轴向温度梯度分布曲线 (图 1), 根据图 1 所示的温度梯度分布确定的最佳轴向温度梯度是: 在液面上为 0.7~1 °C/mm。

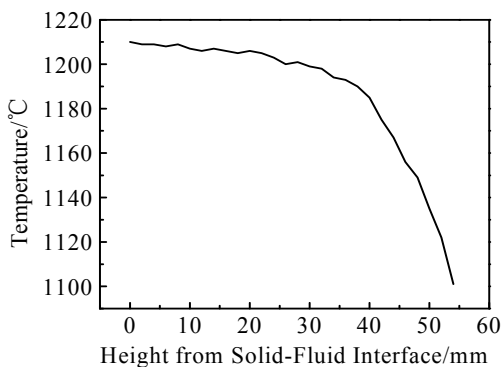


图 1 轴向温度梯度分布曲线

Fig.1 The axial temperature gradient

晶体的生长速率主要由晶体和熔体的轴向温度梯度决定。在提拉法生长中, 晶体生长的极限速率为

$$f_{\max} = \frac{k_s}{\rho_s L} G_s \quad (2)$$

式中,  $G_s$  为晶体温度梯度,  $k_s$  为晶体热导率,  $L$  为结晶潜热,  $\rho_s$  为晶体密度。

通常要求生长速率低于极限生长速率, 否则将会引起热应力过大, 晶体容易开裂<sup>[6]</sup>。在实验中, 选择晶体的最佳生长速率为 2 mm/h。

晶体的转速如果太大, 就会增加界面和液流的不稳定性, 这样就有可能使固-液界面的温度发生振荡, 从而在晶体中引入生长条纹等缺陷。而且, 在实验中观察到当晶体的转速  $\omega > 40$  r/min 时, 固-液界面为凹

界面(曲率中心在熔体), 这样就不利于晶体生长, 采用平或微凸的界面来生长晶体, 有助于晶体均匀性的改善。为保持合理的界面形状, 选择了较小的晶体转速, 经实验确定为 35 r/min。

### 2.2 XRD 分析

Er:NYW 样品的粉末 XRD 图谱如图 2。从 XRD 分析中可以得出样品为四方晶系白钨矿结构。根据四方晶系面间距公式

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3)$$

计算得到 Er:NYW 晶体的晶胞参数为  $a=b=0.5279$  nm,  $c=1.1285$  nm。上式中  $d$  为面间距,  $h$ 、 $k$ 、 $l$  为晶面指数。由文献[7]可知, NYW 晶体的晶胞参数为  $a=b=0.5212$  nm,  $c=1.1268$  nm。可以看出, 由于 Er<sup>3+</sup> 掺杂浓度较小, 晶胞参数基本没有受到掺质的影响。

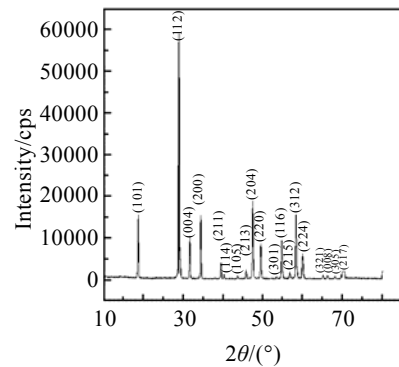


图 2 Er:NYW 晶体的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of Er:NYW crystal

### 2.3 Raman 光谱分析

在 NYW 晶体中各原子的配位(CN)和位置对称性(SS)为: CN (Na<sup>+</sup>) =8, CN (Y<sup>3+</sup>) =8, CN (W<sup>6+</sup>) =4, SS (Na<sup>+</sup>) =C<sub>2</sub>, SS (Y<sup>3+</sup>) =C<sub>2</sub>, SS (W<sup>6+</sup>) =S<sub>4</sub>。

I<sub>41/a</sub> 空间群中因素群分析给出了以下不可简化的表示, 它描述了一个四方钙钛矿的基本晶胞 (K=0) 的所有振动模式<sup>[8]</sup>:

$$\Gamma_N = 3Ag + 5Bg + 5Eg + 5Au + 3Bu + 5Eu$$

这里 (2Bg+5Eg+Au+Eu)、(Ag+Eg+Bu+Eu) 分别对应于平动、转动晶格模式, (Au+Eu) 是声学模式, (2Ag+3Bg+2Eg+3Au+2Bu+2Eu) 是四面体 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的内部振动。其中, (3Ag+5Bg+5Eg) 为拉曼活性模式, 所有 E 振动都是二度简并的。图 3 为 Er:NYW 晶体样品的 Raman 光谱 (图中虚线为 NYW 晶体的 Raman 光谱)。表 1 为晶体振动模式的归属。从表 1 中可以看出: Er:NYW 的振动频率明显高于 NYW, 这种现象可

以用阴离子基团理论解释。晶体中阳离子会影响基团的振动，钇的电负性与铈相近，所以阳离子对阴离子基团作用的大小主要由阳离子的极化力决定。由文献 [9] 可知，稀土离子的极化力为： $Er^{3+}$  (111.68)， $Y^{3+}$  (16.70)，可以看出正是  $Er^{3+}$  较大的极化力导致 Er:NYW 的振动频率明显高于 NYW。

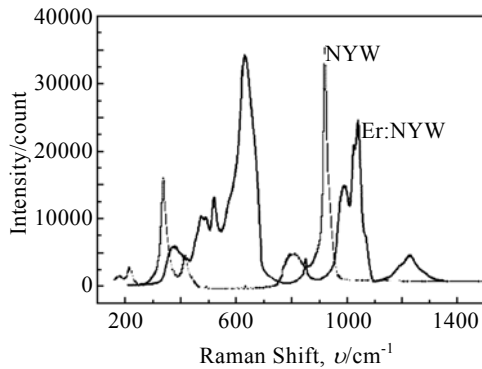


图 3 Er:NYW 晶体的 Raman 光谱  
Fig.3 Raman spectra of Er:NYW crystal

表 1 Er:NYW 和 NYW 的拉曼光谱比较

Table 1 Raman frequencies for Er:NYW and NYW crystal

$\nu_{(Er:NYW)}/cm^{-1}$	$\nu_{(NYW)}/cm^{-1}$	Assignment
1030.5	919.4	$\nu_1-\nu_s(WO_4)$
849.5	810.9	$\nu_3-\nu_{as}(WO_4)$
414.6	413.5	$\nu_4-\delta_{as}(WO_4)$
354.4	335.0	$\nu_2-\delta_s(WO_4)$
231.7	213.4	$T^-(Na^+)$ and $L(WO_4)$

Notes:  $\nu_1-\nu_s$  — symmetry stretching vibration;  $\nu_3-\nu_{as}$  — asymmetry stretching vibration;  $\nu_2-\delta_s$  — symmetry bending vibration;  $\nu_4-\delta_{as}$  — asymmetry bending vibration;  $T^-(Na^+)$  — translational modes of  $Na^+$ ;  $L(WO_4)$  — librational modes of  $WO_4^{2-}$

### 2.4 吸收光谱分析

Er:NYW 晶体的吸收光谱如图 4 所示。由晶体的吸收光谱及主要吸收峰（见表 2）可以明显看出，该晶体的紫外吸收边在 360 nm 左右，在 300 到 1600 nm 范围内存在一系列的吸收峰，其中在 1540、978、801 nm 附近的吸收峰较强、较宽，有利于用半导体激光二极管泵浦。

晶体的吸收截面  $\sigma_a$  为 [10]：

$$\sigma_a = \frac{1}{LN_0} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

式中  $I_0$  和  $I$  是入射光和透射光的强度， $N_0$  是晶体中掺杂离子的浓度(离子数/cm<sup>3</sup>)， $L$  是样品的厚度(单位 cm)。Er:NYW 晶体的主要吸收峰所对应的激发态和吸收截面见表 2。

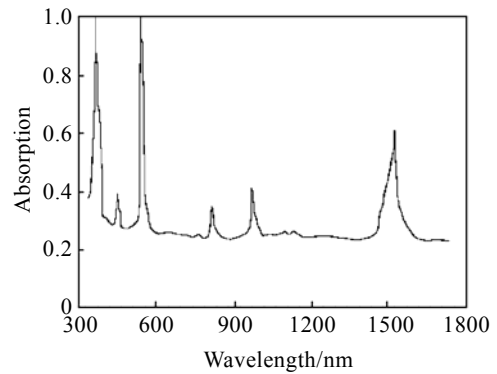


图 4 Er:NYW 晶体的吸收光谱  
Fig.4 Absorption spectrum of Er:NYW crystal

表 2 Er:NYW 晶体的主要吸收峰

Table 2 Major absorb peaks of Er:NYW crystal

Excited state	$\lambda_p/nm$	$\sigma_a/10^{-20}cm^2$
$^4I_{13/2}$	1540	2.972
$^4I_{11/2}$	978	0.587
$^4I_{9/2}$	801	0.321
$^4S_{3/2}$	541	1.135
$^4F_{5/2}$	448	0.289
$^4G_{9/2}$	361	0.306

### 2.5 荧光光谱分析

图 5 为 Er:NYW 晶体样品的低温荧光光谱。由图可以看到，在 6000 cm<sup>-1</sup> (对应波长 1666 nm) 到 14 000 cm<sup>-1</sup> (对应波长 714 nm) 范围内出现了 7 个峰，其中中心波长分别是：1621、1594、1559、1532、1501、1472、1396 nm，应该是  $^4I_{13/2}$  (1540 nm) 能级分裂引起的，其原因在于： $W^{6+}$  是大电荷离子，能有效降低稀土离子所处配位场的对称性，从而增强了稀土离子能级的 Stark 劈裂，所以出现能级分裂。

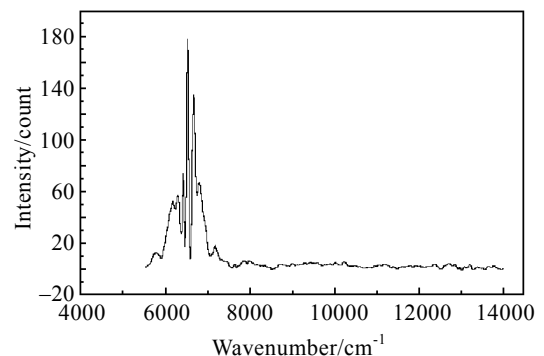


图 5 Er:NYW 晶体的荧光光谱  
Fig.5 Photoluminescence spectrum of Er:NYW crystal

## 3 结论

1) 采用提拉法可以生长出 Er:NYW 晶体, 其晶胞参数为:  $a=b=0.5279$  nm,  $c=1.1285$  nm。

2) Er:NYW 的振动频率明显高于 NYW。

3) 得到该晶体的紫外吸收边在 360 nm 左右, 其中在 1540、978、801 nm 附近的吸收峰较强、较宽, 有利于用半导体激光二极管泵浦。

4) 晶体的 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> (1540 nm) 能级在 1540 nm 附近有分裂现象, 这是由于 W<sup>6+</sup>能有效降低配位场的对称性导致的。

#### 参考文献 References

- [1] Macalika L, Derena P J, Hanuzaa J *et al.* *Journal of Molecular Structure*[J], 1998, 450: 179
- [2] Fu Kun(傅 琨), Wang Zhengping(王正平), Cheng Zhenxiang(程振祥) *et al.* *Optoelectronics Laser*(光电子激光)[J], 2001, 12(8): 848
- [3] Hanuza J, Maczka M *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 1995, 117: 177
- [4] Zhu Zhongli(朱忠丽), Lin Hai(林海), Sun Yu(孙 域) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(3): 399
- [5] Huang Yichuan(黄弈川), Qiu Minwang(丘闽旺), Chen Guang(陈 光) *et al.* *Chin J Quantum Electronics*(量子电子学报)[J], 1997, 14(3): 264
- [6] Liu Jinghe(刘景和), Yili Chengrong(易里成蓉), Sun Jing(孙晶) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2003, 31(2): 165
- [7] Zhu Zhongli(朱忠丽), Wang Yingwei(王英伟), Sun Jing(孙晶) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2004, 32(2): 205
- [8] Volkov V, Zaldo C *et al.* *J Cryst Growth*[J], 1999, 206: 60
- [9] Cheng Zhenxiang(程振祥), Lu Qingming(路庆明), Kong Yongfa(孔勇发) *et al.* *Journal of Optoelectronics Laser*(光电子激光)[J], 2001, 12(1): 98
- [10] Lan Jianming(兰建明), Chen Jianzhong(陈建中), Guo Fieyun(郭飞云) *et al.* *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2003, 32 (1): 44

## Crystal Growth and Property of Er<sup>3+</sup>:NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Zhu Zhongli, Chen Liang, Lin Hai, Zhao Licai, Wu Yufang, Liu Jinghe  
(Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

**Abstract:** The single crystal of tetragonal schelite-like sodium yttrium tungstate doped with erbium (the molecular formula: Er<sup>3+</sup>:NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, abbreviated Er:NYW) has been grown by the Czochralski method. The structure of crystal is analyzed by X-ray diffraction, and the lattice parameters are  $a=b=0.5279$  nm,  $c=1.1285$  nm, respectively. The optimal conditions for the Cz-pulling procedure are: the pulling speed of 2 mm/h, the rotation rate of 35 r/min, the cooling speed of 18 °C/h and the best axial temperature gradient of 0.7~1 °C/mm above liquid surface. The Raman spectrum of Er:NYW crystal has been measured at room temperature, and the assignation of vibrations is discussed. It can be known from the absorption spectrum and photoluminescence spectrum that the absorption peaks of crystals near 1540, 978, and 801 nm are intensive and wider, suitable for the semiconductor laser diodes.

**Key words:** czochralski method; erbium doped Sodium yttrium tungstate crystal; absorption spectrum; photoluminescence spectrum

Biography: Zhu Zhongli, Ph. D., Associate Professor, College of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, P. R. China, Tel: 0086-431-85583177, E-mail: zhu0983@126.com