

掺 Bi 钨酸镉单晶体发光特性的研究*

罗彩香¹⁾ 夏海平^{1)†} 虞 灿¹⁾ 徐 军²⁾

1) (宁波大学光电子功能材料重点实验室, 宁波 315211)

2) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(2010年7月25日收到; 2010年10月14日收到修改稿)

用坩埚下降法(Bridgman)生长出了 Bi 离子掺杂的 CdWO₄ 单晶. 测定了晶体不同部位的吸收光谱、发射光谱和 X 射线电子能谱(XPS). Bi 离子的掺入引起 CdWO₄ 晶体的吸收边从 345 nm 红移到 399 nm. 在 311 nm, 373 nm, 808 nm 和 980 nm 光的激发下, 分别观测到中心波长为 470 nm, 528 nm, 1078 nm 和较弱的 1504 nm 四个不同发射带. Bi: CdWO₄ 单晶的 XPS 谱分别与 Bi₂O₃ (Bi³⁺) 和 NaBiO₃ (Bi⁵⁺) 样品的进行比较, 推断 Bi³⁺ 和 Bi⁵⁺ 离子同时存在于 CdWO₄ 晶体中. 可见光波段的 470 nm 与 528 nm 荧光发射起因于 CdWO₄ 晶体基质中 WO₆⁶⁻ 与掺杂于晶格中 Bi³⁺ 离子的发光; 而 1078 nm 的发射峰则起因于 Bi⁵⁺ 离子的发光. XPS 的分析结果与荧光强度的变化一致, 沿着晶体生长方向, 1078 nm 的荧光强度逐步变弱, Bi⁵⁺ 离子的含量逐步减少; 而位于 528 nm 处的荧光强度则逐步增强, Bi³⁺ 离子的含量逐步增多.

关键词: Bi 离子, 荧光光谱, X 射线电子能谱, CdWO₄ 单晶

PACS: 78.70.En, 79.60.-i, 61.50.Ah, 79.20.Uv

1. 引言

Bi, Tl 等主族离子的发光是继稀土和过渡离子发光外的第三类离子发光, 是近期各国学者研究的热点. 2001 年 Fujimoto 等^[1] 在主族金属 Bi 离子掺杂玻璃中发现了近红外波段的宽带发光, 发光波长覆盖了 1000—1700 nm 波长范围, FWHM 超过 200 nm, 覆盖了整个通信窗口. 显然, 主族金属离子近红外超宽带发光特性的发现使得整个光通讯波段的光放大和可调谐激光输出有变成现实的可能. 事实上主族金属离子的外层 s, p 电子受到环境的强力作用, 以其为发光中心的激光材料由于具有长寿命、近红外超宽带发光的优势, 其作为超宽带光纤放大器、可调谐激光器和超快激光等方面的应用前景十分广阔.

然而对于 Bi 掺杂玻璃和光纤等固体材料的近红外宽带发光机理还未得到一致的认同. 有很多学者作出了不同的解释, 如归结为高价态 Bi⁵⁺^[2]、低

价态 Bi³⁺^[3]、Bi 原子团簇^[4]、色心缺陷^[5] 等. 近期, Fujimoto 用 Exafs, XPS, ESR, NMR 等多种分析手段结合光谱变化对 Bi 掺杂的 SiO₂ 玻璃进行了研究, 认为近红外波段的发光起源于 Bi⁵⁺ 离子^[6]. 到目前为止, 大多数的研究都集中于玻璃系统材料上^[7]. 晶体的有序周期性刚性结构有助于研究掺杂于其中的发光中心离子的机理, 同时对发光效率的提高具有重要的价值和意义.

尽管有关 Bi 掺杂氟化物与硼酸盐晶体研制和性能的报道^[8,9], 但其物化性能普遍存在一定的欠缺. 我们用坩埚下降法成功地生长出物化性能良好的 Bi 掺杂钨酸镉晶体^[10,11]. 本文作者通过分析研究晶体的发光特性, 结合样品的 XPS 谱和晶体生长习性, 推断出近红外 1078 nm 波段的发光源于 Bi⁵⁺ 离子所致.

2. 实验

CdWO₄ 晶体属单斜晶系, 空间群为 P2/c, 晶体

* 国家自然科学基金(批准号: 60777030, 50972061), 浙江省杰出青年科学基金(批准号: R4100364), 宁波市自然科学基金(批准号: 2009A610007, 2010A610185) 和宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn

属黑钨矿结构. 实验采用固相烧结法合成多晶 CdWO_4 , 由纯度分别为 99.99% 的 CdO 和 99.99% 的 WO_3 粉体原料按照 1:1 的摩尔配比, 经混合、压块、高温烧结而成. Bi_2O_3 (99.99%) 在原始晶料中的掺入含量为 0.5 mol%, 在生长前与 CdWO_4 多晶料一起加入到白金坩埚中. 坩埚下降法晶体生长的详细过程见文献[10].

图 1 为无掺杂 CdWO_4 与 Bi 掺杂 CdWO_4 、大小 $\sim 25 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的毛坯晶体照片比较图. 从图可见, Bi 掺杂后晶体的颜色发生了明显的变化. 无掺杂的 CdWO_4 晶体为淡青黄色, 这是由晶体中的少量色心所引起^[6]. 而 Bi 掺杂的 CdWO_4 晶体其生长初期下部晶体呈现深青色, 生长后期晶体的颜色则显棕黄色, 可见 Bi 的掺杂显著改变了 CdWO_4 晶体的颜色.

将获得的晶体沿垂直生长方向切割成厚度为 $\sim 2 \text{ mm}$ 的薄片, 后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.

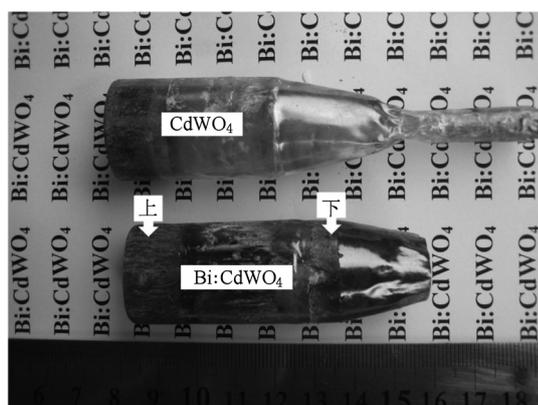


图 1 Bi: CdWO_4 与未掺杂 CdWO_4 晶体照片

吸收光谱由 Lambda 35 UV/VIS Spectrometer 分光光度计测得. X 射线光电子能谱 (XPS) 是由 X 射线光电子能谱仪 (英国 Kratos 公司) 测得. 红外波段的荧光光谱是由法国 J-Y 公司的 Fluorophog-3 荧光光谱仪测得, 荧光寿命由 Tektronix TDS 3020 数字存储示波器记录. 可见波段的激发光谱和荧光光谱由日立 F-4500 Fluorescence Spectrophotometer 荧光光谱仪测得, 所有的光谱测定都是在室温下进行.

3. 测试结果

3.1. X 射线光电子能谱 (XPS)

取 Bi: CdWO_4 晶体的上中下三部分样品进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试. 另外, 我们测定了 Bi_2O_3 (Bi^{3+}) 的 XPS, 以及采用文献[7]中 NaBiO_3 (Bi^{5+}) 的 XPS 数据来作为对比, 结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出, NaBiO_3 样品中, 其 $\text{Bi}(4f_{5/2}, 4f_{7/2})$ 结合能具有比较高的峰值, 分别位于 163.8 eV, 158.5 eV, 以及两个弱的峰值分别位于 165.9 eV 和 160.6 eV; 而 Bi_2O_3 中, 其 $\text{Bi}(4f_{5/2}, 4f_{7/2})$ 的结合能峰值则位于 163.8 eV 和 158.5 eV. 它们与 NaBiO_3 的两个强峰位置一致. 从图 2 又可以看出, Bi: CdWO_4 晶体的中部和下部的 XPS 所对应的峰值位分别是 159.2 eV 和 164.5 eV, 而上部晶体的峰值则略偏向能量低的位置, 分别位于 159.0 eV, 164.3 eV, 更靠近 Bi^{3+} 的峰位. 总体比较峰位, 可以看到上中下三个测试样品的峰位移向了结合能高于 Bi_2O_3 和 NaBiO_3 样品中 Bi^{3+} 峰位的位置.

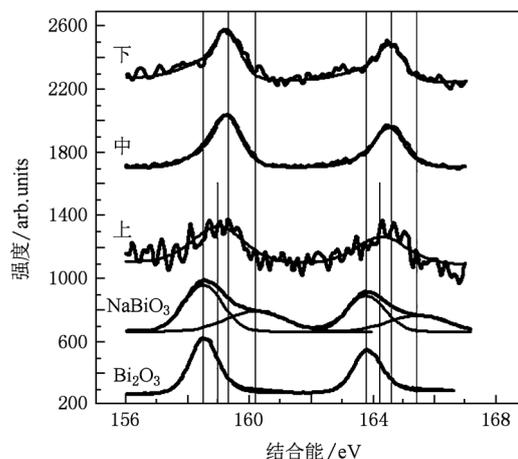


图 2 NaBiO_3 , Bi_2O_3 和 Bi: CdWO_4 上、中、下三部分晶体的 X 射线光电子能谱

3.2. 吸收光谱

图 3 为 Bi: CdWO_4 样品上中下不同部位与基质 CdWO_4 晶体的吸收光谱图. 从图 3 可以看出 CdWO_4 和 Bi: CdWO_4 的吸收边分别位于 $\sim 345 \text{ nm}$ 和 $\sim 399 \text{ nm}$. 可见, Bi 离子的掺杂导致了 CdWO_4 的吸收边向长波方向红移了 54 nm. 另外从图 3 可以看出 Bi 掺

杂导致晶体在 400—700 nm 的吸收明显增强,且生长初期的下部晶体比生长后期的上部晶体吸收增强.

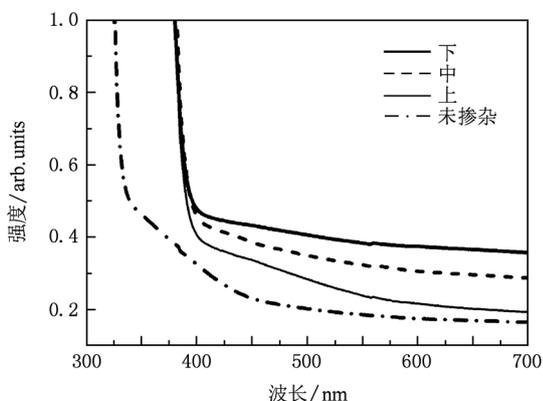


图3 Bi: CdWO₄ 的上、中、下三部分晶体与未掺杂 CdWO₄ 晶体的吸收光谱

3.3. 发射光谱与荧光寿命

图4是检测波长为470 nm荧光的未掺杂 CdWO₄ 和检测波长分别为470 nm与528 nm荧光的 Bi: CdWO₄ 上部晶体的室温激发光谱. 从图4可以看到当检测波长为470 nm时,观察到 Bi: CdWO₄ 晶体存在311 nm与373 nm两激发峰,而未掺杂 CdWO₄ 晶体只观察到311 nm的激发峰. 当检测波长为528 nm时,在 Bi: CdWO₄ 晶体中仍观察到311 nm和373 nm两激发峰,但两峰的相对强度发生了很大的变化,373 nm峰的相对强度明显增强,然而未掺杂 CdWO₄ 晶体也只观察到311 nm的激发峰.

图5(a),(b)分别为 Bi: CdWO₄ 上下两部分晶体在可见与红外波段的室温发射光谱图. 在311 nm

与373 nm光的激发下,从图5(a)可观察到发光范围分别是中心为470 nm的强380—630 nm 宽带发光以及中心为528 nm的较强400—700 nm 可见荧光带. 470 nm与528 nm 发光带的荧光半高宽(FWHM)大约分别达136 nm和145 nm. 同时可发现生长后期上部样品在528 nm与470 nm的发光强度大于生长初期的下部晶体;在808 nm与980 nm光的激发下,从图5(b)可观察到发光中心波长为1078 nm的较强1037—1274 nm与中心波长为1504 nm的较弱的1396—1550 nm 近红外宽带发光. 1078 nm与1504 nm 发光带的荧光半高宽大约分别达38 nm和95 nm.

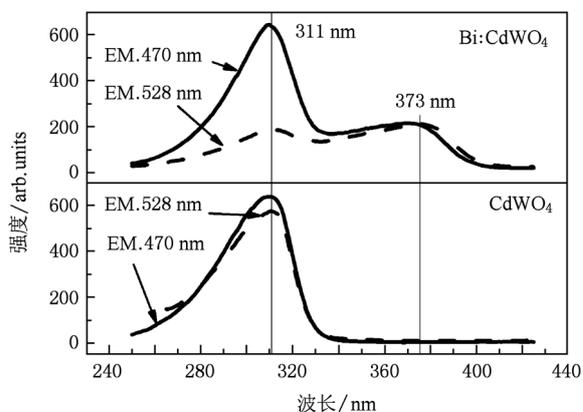


图4 CdWO₄ 与 Bi: CdWO₄ 晶体的室温激发光谱(实线和虚线分别为检测波长是470 nm和528 nm的激发光谱)

Bi: CdWO₄ 上下两部分晶体的荧光衰减曲线如图6所示,该曲线是由980 nm激光二极管激发,检测1078 nm波长得到的. 实验所得的荧光衰减曲线与一阶 e 指数拟合曲线相符. 得到上下两部分样品的荧光寿命均大致为0.24 ms.

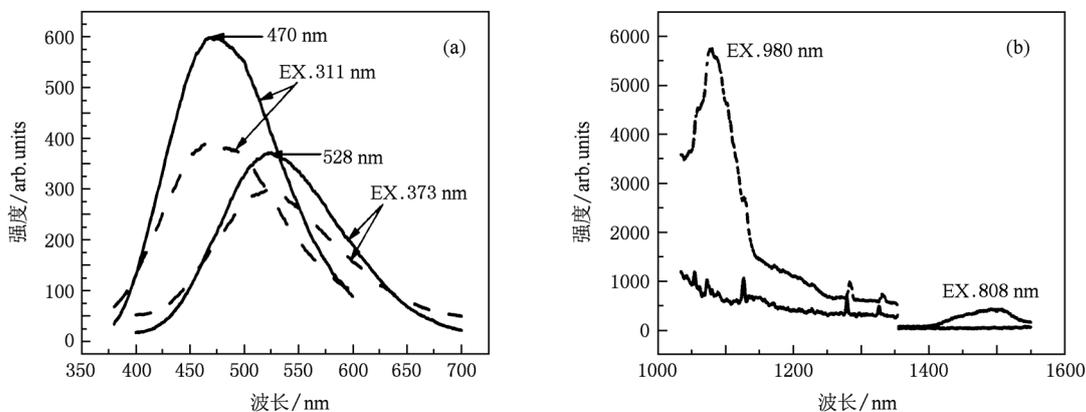


图5 Bi: CdWO₄ 在可见(a)与近红外(b)部分的室温发射光谱图(实线为上部分样品,虚线为下部分样品)

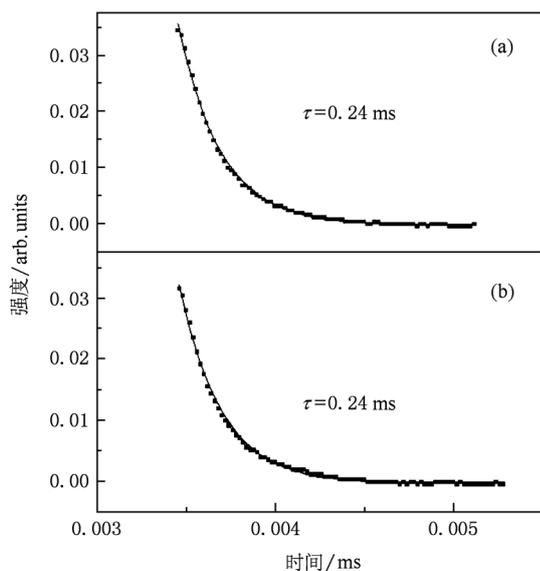


图6 Bi: CdWO₄ 晶体的上部(a)与下部(b)在 1078 nm 波段的荧光寿命(激发波长为 980 nm)

4. 发光起源的讨论

对于近几年发现的 Bi 离子掺杂固体材料的近红外宽带发光起源存在不同的解释. 近期 Fujimoto 用 Exafs, XPS 等多种分析手段结合光谱特性对 Bi 掺杂的 SiO₂ 玻璃进行了研究, 认为近红外波段的发光起源于 Bi⁵⁺ 离子的发光^[7]. 晶体的有序周期性刚性结构更有助于阐明掺杂于其中的发光中心离子的机理. XPS 是分析研究离子价态的有效手段. 一般而言, Bi 离子的价态会随着结合能升高而升高^[12]. NaBiO₃ 的 Bi (4f_{5/2}, 4f_{7/2}) 的两个强峰 (163.8 eV, 158.5 eV) 是 Bi³⁺ 离子产生的, 与 Bi₂O₃ 中 Bi (4f_{5/2}, 4f_{7/2}) 的峰值位置相一致, 而两个弱峰 (165.9 eV 和 160.6 eV) 是 Bi⁵⁺ 离子引起的. 通过比较图 2 中各样品的 XPS, Bi: CdWO₄ 上部 (159.0 eV, 164.3 eV) 和下部 (159.2 eV 和 164.5 eV) 样品峰值处于 Bi³⁺ 和 Bi⁵⁺ 峰值的中间, 所以 Bi³⁺ 和 Bi⁵⁺ 离子状态同时存在于 Bi: CdWO₄ 中, 而且峰值的移动主要是 Bi³⁺ 离子引起的. 由于上部分样品的 XPS 谱峰值更靠近 Bi³⁺ 峰, 以及中部和下部样品的 XPS 峰值结合能升高, 说明上部分样品中 Bi³⁺ 浓度比下部高, 而下部样品中含 Bi⁵⁺ 浓度高于上部样品中的.

从图 5(a) 中可观察到发光中心为 528 nm 的典型 Bi³⁺ 离子发光, 该发光的位置与形状与文献 [13, 14] 所报道的基本一致, 可见在晶体中存在

Bi³⁺ 离子. 从其激发光谱图 4 可进一步确定 Bi³⁺ 存在于 CdWO₄, 比较上下两部分的激发和发射光谱强度, 进一步推断出生长后期晶体中 Bi³⁺ 离子的浓度比生长初期高. 这些 Bi³⁺ 离子在晶体中的浓度分布情况与 XPS 的测试结果相一致. 推断出 Bi³⁺ 离子在 CdWO₄ 晶体中的分凝系数小于 1. 另外图 5 (a) 中 470 nm 的发光为 CdWO₄ 晶体的本征发光^[15], 源于 WO₆⁶⁻ 中的电子跃迁. 由于 WO₃ 极易挥发, 在晶体自下而上的生长过程中导致上部分的 WO₆⁶⁻ 浓度比较高, 所以从下到上本征发光强度增强.

中心波长位于 1078 nm 的近红外宽带荧光 (图 5(b)), 与 Bi 掺杂于卤化物^[16] 与硼酸盐晶体^[9] 中所报道的发光波形、峰位置很相似, 同时与其荧光寿命 (图 6(a), (b)) 很接近. 我们在基质 CdWO₄ 晶体中没有观察到 1078 nm 的发光. 因此可以断定 1078 nm 的发光是由于 Bi 离子的掺杂所引起, 且生长初期下部的 1078 nm 的强度明显大于生长后期上部的强度, 可以知道 1078 nm 发光中心离子的分凝系数大于 1. 根据 XPS 与其光谱变化的结果, 我们推断该发光中心是由于 Bi⁵⁺ 离子所引起, 其发光强度与浓度变化规律相符合.

我们用坩埚下降法生长的 CdWO₄ 与 Bi: CdWO₄ 晶体的吸收边分别在 345 nm 与 399 nm 附近 (图 3), Bi 离子的掺杂导致了 CdWO₄ 的吸收边向长波方向红移 54 nm. 而用提拉法工艺技术生长的 Bi: CdWO₄ 晶体中 Bi³⁺ 的吸收边带为 ~350 nm^[15]. 因此吸收边带的差异是由于 Bi 离子的不同价态所引起, 而且不同工艺会导致 Bi 离子的价态分布差异. Bi³⁺ 与 Bi⁵⁺ 离子的吸收边带已有一定的报道. 过去的研究表明, 尽管存在着基质的影响, 随着 Bi³⁺ 与 Bi⁵⁺ 离子量的变化, 其吸收边带可从 200 nm 到 700 nm 发生变化^[17]. 图 3 中的吸收边带红移是由于 Bi⁵⁺ 量的增加所引起, 且导致晶体在 400—700 nm 的吸收明显增强, 且在 400—700 nm 波段生长初期的下部晶体比生长后期的上部晶体吸收增强. 这些变化情况与 XPS 和荧光发射光谱的结果相对应. 因此我们进一步确定, 1078 nm 荧光是 Bi⁵⁺ 离子的发光中心.

中心波长 1504 nm 的发光与掺 Bi 离子光纤中相类似^[18, 19], 在 Bi: CdWO₄ 中也有类似的发光. 我们在测定的晶体基质中, 并没有发现类似的发光. 又因为该波段的发光很弱, 所以可能与掺杂物 Bi₂O₃ 中含有微量的其他稀土元素或掺杂后引起的

缺陷等因素有关,还需要进一步的实验确定. 根据发射光谱的强度变化可以得出,发光中心在 1504 nm 的发光强度沿着生长方向逐步增强,分凝系数小

于 1.

根据发光中心所在的波段和发光强弱,总结出四个发光中心的性质如表 1 所示.

表 1 Bi 掺杂引起的发光中心、样品位置、颜色分布

激发波长/nm	荧光中心波长/nm	发光起因	棕黄色(晶体上部,生长后期)	铁青色(晶体下部,生长初期)
311	470	CdWO ₄ 本征发光(发光中心一)	强	弱
373	528	Bi ³⁺ 离子(发光中心二)	强	弱
980	1078	Bi ⁵⁺ 离子(发光中心三)	很弱	强
808	1504	杂质和缺陷(发光中心四)	弱	很弱

CdWO₄ 单晶属单斜晶系,空间群为 *P2/c*, 晶体结构属于黑钨矿结构, Cd²⁺ 与 W⁶⁺ 阳离子处于氧八面体格位中. 众多的研究表明, 当低价态 Bi³⁺ 离子掺杂到 CdWO₄ 晶体中, 它们取代 Cd²⁺ 格位^[15], 而当高价态的 Bi⁵⁺ 离子掺杂到该晶体时, 则取代 W⁶⁺ 格位^[20]. 上面的 XPS、发射光谱、以及吸收光谱特性分析已经明确表明, 在 CdWO₄ 晶体中存在 Bi³⁺ 与 Bi⁵⁺ 态的离子. 因此在该晶体中可以明确 Bi³⁺ 取代 Cd²⁺ 格位, Bi⁵⁺ 易于取代 W⁶⁺ 格位. 一般掺杂离子在晶体格位中易于取代离子半径相仿和电价相近的离子, 比较基质阳离子半径 Cd²⁺ (97 pm), W⁶⁺ (62 pm) 与可能存在的掺杂阳离子 Bi³⁺ (149 pm), Bi³⁺ (108 pm), Bi⁵⁺ (74 pm), 我们可知 Cd²⁺ (97 pm) 与 Bi³⁺ (108 pm) 离子半径最接近, 电价相差一价; W⁶⁺ (62 pm) 与 Bi⁵⁺ (74 pm) 离子半径最接近, 电价也相差一价. 如果 Bi³⁺ (149 pm) 存在于晶体中, 如此大的离子半径与 Bi³⁺ 离子相比, 极其难于取代 Cd²⁺ 格位. 因此从晶体生长的角度, 也可以断定, Bi³⁺, Bi⁵⁺ 比 Bi³⁺ 容易存在于晶体格位中. 这再一次与上述的

XPS 和光谱结果相符合.

5. 结 论

我们的实验证实了 Bi³⁺ 与 Bi⁵⁺ 同时存在于用坩锅下降法生长的 Bi 掺杂 CdWO₄ 晶体中. Bi³⁺ 离子掺杂于 Cd²⁺ 八面体格位中, 而 Bi⁵⁺ 离子可能取代 W⁶⁺ 八面体格位. 近红外波段的 1078 nm 的荧光发射起因于 Bi⁵⁺ 离子, 而可见光波段的 470 nm 与 528 nm 荧光发射起因于 CdWO₄ 晶体基质中 WO₆²⁻ 基团与掺杂于晶格中 Bi³⁺ 离子的发光. 沿着晶体生长方向, 1078 nm 的荧光强度随着 Bi⁵⁺ 离子的含量的减少而逐步变弱, 而 528 nm 的荧光强度则随着 Bi³⁺ 离子的含量的增多逐步增强. 这些具有近红外波段发光、长荧光寿命、良好物化性能的掺主族 Bi 离子钨酸盐晶体的成功研制, 为其在红外激光与超快激光等领域的应用提供物质基础, 可望成为激光领域的一类新材料.

- [1] Fujimoto Y, Nakatsuka M 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L279
 [2] Y Fujimoto, M Nakatsuka 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3325
 [3] Xu J, Ma X S, Gu J 1990 *J. Synth. Cryst.* **19** 283 (in Chinese)
 [徐 军, 马笑山, 顾 及 1990 人工晶体学报 **19** 283]
 [4] Peng M, Qiu J, Chen D, Meng X, Zhu C 2005 *Opt. Lett.* **30** 2433
 [5] Sharonov M Y, Bykov A B, Petricevic V, Alfano R R 2008 *Optics Letters* **33** 2131
 [6] Fujimoto Y 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 581
 [7] Wang X J, Xia H P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5263 (in Chinese)
 [王雪俊, 夏海平 2006 物理学报 **55** 5263]

- [8] Zhou P, Su L B, Yu J, Li H J, Zheng L H, Yang Y, Yang Q H, Xu J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2827 (in Chinese) [周 朋, 苏良碧, 喻 军, 李红军, 郑丽和, 杨 艳, 杨秋红, 徐 军 2010 物理学报 **59** 2827]
 [9] Yu J, Zhou P, Zhao H Y, Wu F, Xia H P, Su L B, Xu J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3538 (in Chinese) [喻 军, 周 朋, 赵衡煜, 吴 锋, 夏海平, 苏良碧, 徐 军 2010 物理学报 **59** 3538]
 [10] Xia H P, Wang J H, Yu C, Luo C X, Chen H B the state invention patent; No. 200910097707. 8 (in Chinese) [夏海平, 王金浩, 虞 灿, 罗彩香, 陈红兵 国家发明专利, 专利号: 200910097707. 8]

- [11] Yu C, Xia H P, Luo C X, Hu Y, Chen H B, Xu J 2010 *Chinese Journal of Lasers* **37** 2610 (in Chinese) [虞 灿、夏海平、罗彩香、胡 元、陈红兵、徐军 2010 中国激光 **37** 2610]
- [12] Wagner C D 1990 *Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* 2nd edition (New York: John Wiley) Vol. 1
- [13] Andrey Novoselov, Akira Yoshikawa, Martin Nikl 2006 *J. Cryst. Growth.* **292** 236
- [14] Blasse G, Bril A 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 217
- [15] Lammers M J, Blasse G, Robertson D S 1981 *J. Physics Solid State* **63** 569
- [16] Okhrimchuk A G, Butvina L N, Dianov E M 2008 *Opt. Lett.* **33** 2182
- [17] Mizoguchi H, Ueda K, Kawazoe H, Hosono H, Omata T, Fujitsu S 1997 *J. Mater. Chem.* **7** 943
- [18] Qiu Y, Shen Y 2008 *Opt. Mater.* **31** 223
- [19] Dvoyrin V V, Medvedkov O I, Mashinsky V M 2008 *Opt. Express.* **16** 16971
- [20] Garces N Y, Chiril M Ma, Murphy H J, Foise J W, Thomas E A, Wicks C, Grencewicz K, Halliburton L E, Giles N C 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 1195

Luminescence of Bi-doped CdWO₄ single crystals*

Luo Cai-Xiang¹⁾ Xia Hai-Ping^{1)†} Yu Can¹⁾ Xu Jun²⁾

1) (Key Laboratory of Photo-electronic Materials, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

2) (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 25 July 2010; revised manuscript received 14 October 2010)

Abstract

The bismuth-doped CdWO₄ single crystals are prepared by the Bridgman method. The absorption spectra, emission spectra and X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) of various parts of as-grown Bi: CdWO₄ crystal are investigated. The absorption edge of CdWO₄ crystal is red-shifted from 345nm to 399nm due to the introduction of Bi into crystal. The four emission peaks at 470, 528, and 1078 and a weak peak at 1504 nm are observed under the excitation of light beams at 311, 373, 808, and 980 nm. From the X-Ray photoelectron spectroscopic measurements of the Bi: CdWO₄ single crystals, Bi₂O₃ (Bi³⁺) and NaBiO₃ (Bi⁵⁺) samples, we infer that there coexist Bi³⁺ and Bi⁵⁺ in Bi: CdWO₄ crystals. The fluorescence emissions of visible bands at 470 and 528 nm result from both WO₆⁶⁻ in Bi: CdWO₄ and Bi³⁺ ions doped in the lattice, while the fluorescence emission of the near infrared band at 1078 nm is due to the Bi⁵⁺ luminescence. The analysis result of XPS is consistent with the change of the fluorescence intensity: along the growing direction the emission intensity at 1078 nm and the content of Bi⁵⁺ ion both decrease gradually, while the intensity at 528 nm and the number of Bi³⁺ both increase gradually.

Keywords: Bi ions, emission spectra, XPS, CdWO₄ single crystal

PACS: 78.70.En, 79.60.-I, 61.50.Ah, 79.20.Uv

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60777030, 50972061), the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scientists (Grant No. R4100364), and the Natural Science Foundation of Ningbo city (Grant Nos. 2009A610007, 2010A610185), and K. C. Wong Magna Fund in Ningbo University.

† Corresponding author. E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn