

# 电子束辐照诱导 Bi:α-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 单晶 近红外宽带发光的研究\*

赵衡煜<sup>1)2)</sup> 俞平胜<sup>1)2)</sup> 郭鑫<sup>2)</sup> 苏良碧<sup>2)</sup> 李欣年<sup>3)</sup> 方晓明<sup>3)</sup> 杨秋红<sup>1)</sup> 徐军<sup>2)†</sup>

1) (上海大学材料科学与工程学院电子信息材料系, 上海 200072)

2) (中国科学院透明与光功能无机材料重点实验室, 上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

3) (上海大学射线应用研究所, 上海 201800)

(2010年9月21日收到; 2010年12月5日收到修改稿)

用提拉法技术生长出了 Bi:α-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 单晶, 并进行电子束辐照. 测定了电子束辐照前后的吸收谱和荧光发射谱. 在 808 nm 波长激光二极管的激发下, 电子束辐照后的 Bi:α-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 单晶中观测到了中心波长在 1135 nm 附近、半高宽为 52 nm 左右的近红外宽带发光现象. 近红外宽带发光的发光中心是 Bi<sup>+</sup> 离子. 电子束射线起到了将 Bi<sup>3+</sup> 和 Bi<sup>2+</sup> 还原至一价态的作用. 本文通过对比发现, 在不同的辐照剂量处理后的过程中发光中心 Bi<sup>+</sup> 离子的产生机理是不相同的, 并对其物理化学过程进行了初步的探讨.

**关键词:** 近红外宽带发光, α-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 单晶, 电子束辐照

**PACS:** 78.45.+h, 14.60.Cd, 78.40.-q, 78.30.-j

## 1. 引言

随着通信科技的不断进步, 光通信密集波分复用(WDM)系统输送的信息量日益增长<sup>[1-3]</sup>. 但是, 光通信系统所使用的激光光源却受限于光放大器带宽较窄的缺点, 无法实现多波段大容量信号的传输. 寻找一种拥有近红外宽带发光的新颖发光材料将是实现光通信 WDM 系统大容量传输的关键因素.

2001年, Fujimoto 等报道了 Bi 掺杂硅铝基玻璃在 808 nm 抽运激发下发出 1000—1700 nm 的近红外宽带发光<sup>[4]</sup>. 这一发光范围覆盖了整个光通信窗口波段, 因此迅速收到了科研人员的广泛关注. 相继有国内外科学家获得了在硅基、锗基玻璃中的近红外宽带发光<sup>[5,6]</sup>; 2005年, Dianov 在铋掺杂铝基玻璃光纤中实现 1146 nm 和 1215 nm 的激光输出<sup>[7]</sup>. 目前, 对掺铋近红外宽带发光材料的研究主要集中在两个方面: 1) 掺 Bi 激光的研究不断深入, 继首次掺 Bi 材料近红外激光输出之后, 陆续有连续高功率

激光(CW)<sup>[8]</sup>, 调 Q、锁模(Q-switched and mode-locked)激光<sup>[9,10]</sup>, 倍频(frequency-doubled)Bi 光纤激光<sup>[11]</sup>的报道; 2) 研究人员通过实验现象来探究 Bi 掺杂发光材料近红外宽带发光的机理, 现有的理论主要集中于 Bi<sup>5+</sup><sup>[6]</sup>, Bi<sup>+</sup> 离子<sup>[12-14]</sup> 或由其形成的团簇<sup>[15]</sup>, Bi 原子或原子团簇<sup>[16]</sup>. 由于 2001—2008 年之间的所有实验都是基于玻璃基质或玻璃光纤基质, 局限于玻璃体系结构的不确定性, 还没有一种理论解释可以普遍适用于玻璃基质中的观测到的实验现象. 因此, 科学家们开始尝试掺 Bi 激光晶体的研究, 并在 2008 年首次在掺 Bi 激光晶体中获得了宽带近红外发光<sup>[17]</sup>. 值得一提的是, 由于具有长程有序并且完整的晶格环境, 晶体中的发光中心的结构较为简单易读, 有关掺 Bi 激光晶体的报道对于发光中心的解释基本一致的. Peng 虽然支持 Bi<sup>0</sup> 作为发光中心, 但也无法排除 Bi<sup>+</sup> 离子的假设<sup>[18]</sup>. 除此之外的大多数掺 Bi 激光晶体中所观察到的实验现象都支持 Bi<sup>+</sup> 离子作为发光中心的观点<sup>[17, 19, 20]</sup>.

电子束是一种带负电荷的高能粒子, 即 β 射

\* 国家自然科学基金(批准号: 60778036, 60938001, 61078053 和 60908030), 中国科学院百人计划和上海市科学技术委员会(批准号: 08520704400)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xujun@mail.shcnc.ac.cn

线. 在辐照材料与结构时, 电子束中的电子会与物质中的原子核以及原子中的电子发生弹性碰撞和非弹性碰撞, 同时将自身能量传递给物质. 由于电子束在与物质的相互作用的过程中会将高价态的离子还原为低价态, 因此通常利用这种还原效应来研究离子价态与发光性能之间的关系.

本文报道的是在经过电子束辐照后的 Bi:  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 单晶中发现了近红外宽带发光现象, 并在对比文献的基础上讨论了发光机理.

## 2. 实验

采用纯度为 99.99% 的 BaCO<sub>3</sub>, 99.9% 的 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 和 99.999% 的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为初始原料, Bi/Ba 的比例为 3%, BaCO<sub>3</sub> 和 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 化学剂量比 1:2.1 进行配料. 晶体生长采用提拉法, 在 N<sub>2</sub> 的氛围下进行生长, 生长的过程及参数按照文献[21]方法进行. 将生长好的晶体进行切割、抛光处理, 加工成 3 mm × 5 mm × 1 mm 样品待测. 使用氮气气氛对晶体经行退火实验, 退火温度为 400 °C, 恒温时间为 5 h.

电子束辐照在室温下进行, 所使用的电子束由 GJ-2 加速器产生, 工作电压 2 MeV, 工作电流 10 mA. 辐照分两次进行, 样品所吸收的总剂量分别为 280 kGy 和 700 kGy, 所有样品在辐照前后样品均为无色透明. 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(808 nm 激光二极管激发). 样品中 Bi 含量经 ICP - AES 测试为 0.0018 wt%, 由美国 Varian 公司的 Vista AX 的电感耦合原子发光光谱仪测得. 所有的性质测定都是在室温下进行.

## 3. 结果与分析

### 3.1. 吸收光谱分析

我们通过比较电子束辐照前后样品的吸收谱来探究电子束辐照对于 Bi:  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体的影响. 由图 1 可以看到, 经过 280 kGy 的辐照使得 295 nm 吸收峰蓝移至 284 nm. 根据文献报道, Bi:  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体中 284 nm 吸收属于 Bi 掺杂产生的色心吸收<sup>[22]</sup>. 本文作者在稍早的文章中通过吸收光谱在 Bi:  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体中确认了 Bi<sup>3+</sup>, Bi<sup>2+</sup> 离子的存在<sup>[19]</sup>. 但是在图 1 中无法识别 Bi<sup>3+</sup>, Bi<sup>2+</sup> 离子的特

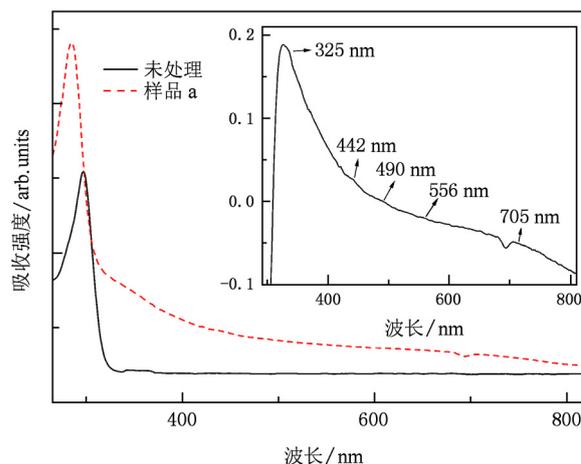


图 1 电子束辐照前后 Bi 离子掺杂  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 单晶的吸收光谱 (实线为未处理的 0.0018 wt% Bi:  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体, 虚线是经过 280 kGy 电子束辐照的样品 a, 样品 a 厚度为 7 mm. 其中内置图为两者相减的差异吸收谱)

征吸收峰, 这或许是由于 Bi 浓度只有 0.0018 wt% 的原因. 为此我们在内置图中展示了 Bi:  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体辐照前后的差异吸收光谱 (additional absorption spectra, AA 吸收谱). 由于电子束射线属于高能射线, 有与  $\gamma$  射线相类似的造成晶格损伤的作用, 而 325 nm 处吸收增强效应与  $\gamma$  辐照后的结果<sup>[19]</sup> 相类似, 应该归结于辐照产生的色心缺陷所致. 通常可见波段的吸收归因于 Bi<sup>2+</sup> 离子<sup>[23,24]</sup>, 在内置图中这一波段吸收包括了 442 nm, 490 nm 和 556 nm 三个吸收峰, 这些吸收峰都极其微弱, 只有在 AA 吸收谱中才能得到体现. 在 705 nm 处有微弱的吸收峰, 这个位置的吸收峰通常归结于 Bi<sup>+</sup> 离子的吸收<sup>[19,23]</sup>.

### 3.2. 发射光谱与发光机理

在辐射剂量为 280 kGy, 厚度为 7 mm 的样品 a 中发现了发光为如图 2(a) 的近红外发光现象, 中心波长为 1132 nm, 荧光半高宽 (FWHM) 为 52 nm. 样品 a 在室温下放置一年后, 发光无法测出, 表明发光中心非常不稳定. 在辐射剂量为 280 kGy, 厚度为 1 mm 的样品 b 中没有获得发光, 表明 280 kGy 电子辐照的 Bi:  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体的近红外发光与样品厚度有关. 之后我们将辐射剂量上升到 700 kGy, 在厚度为 1 mm 的样品 c 中获得了如图 2(b) 的近红外发光, 发光峰在 1136 nm, FWHM 为 52 nm. 样品经过一年的放置后仍能观测到近红外发光, 表明 700 kGy 电子辐照的 Bi:  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体中的发光中心相对样

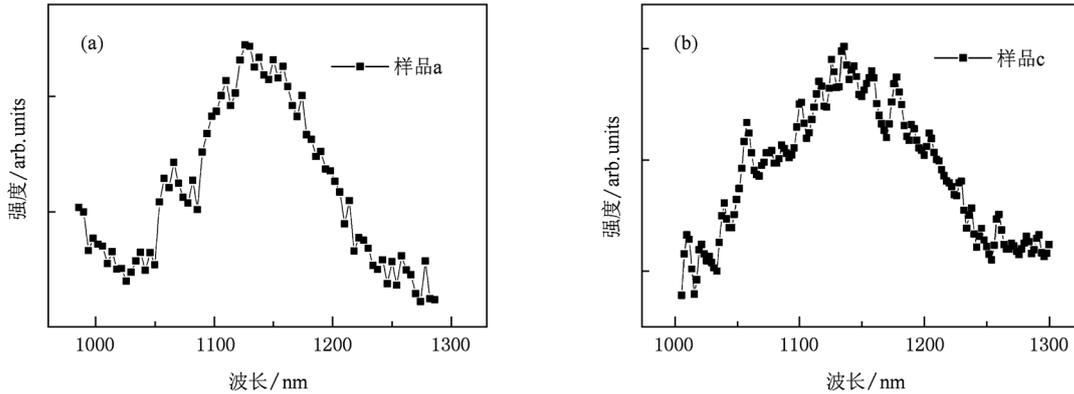


图2 样品 a 如图(a)与样品 c 如图(b)的发射谱. 样品 a 厚度为 7 mm, 电子束辐照剂量为 280 kGy 和样品 c 厚度为 1 mm, 电子束辐照剂量为 700 kGy 的 Bi:α-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体. 激发光源为 808 nm 激光二极管抽运

品 a 中的发光中心更为稳定并且是否发光与样品厚度无关. 样品 c 在 400℃ 氮气气氛退火 5 h 后近红外发光消失, 表明退火改变了发光中心周围的晶格环境.

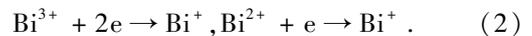
在晶体中, Bi<sup>3+</sup> 的荧光带的中心在 430 nm 附近<sup>[25,26]</sup>, Bi<sup>2+</sup> 的发光峰位于 600 nm 左右<sup>[27]</sup>, 并且都没有近红外波段发光峰. 此外, 在未处理的 Bi:α-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体观察到了 Bi<sup>3+,2+</sup> 的特征吸收, 但却没有表现出近红外发光性能, 因此排除 Bi<sup>3+,2+</sup> 作为近红外发光中心的可能. Dvoyrin 等在硅铝基光纤中确认了 1050 nm 附近的 Bi 团簇的特征吸收峰<sup>[28]</sup>, 但是该波段吸收峰并没有在 Bi:α-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体中出现; Peng 等在 Bi, Ta 共掺的锗基玻璃中实现了 514 nm 激发下 741 nm 的 Bi<sub>4</sub> 团簇发光<sup>[15]</sup>, 但我们在 Bi:α-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体中没有观测到类似的发光. 因此, 我们排除 Bi 团簇在 Bi:α-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体中存在的可能. 此外, Bi:α-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体中 Ba<sup>2+</sup> 离子半径为 149 pm, Bi<sup>0</sup> 原子的半径为 160 pm<sup>[29]</sup>, 存在取代 Ba<sup>2+</sup> 离子进入晶格的可能. 我们既没有寻找到任何 Bi<sup>0</sup> 存在于 Bi:α-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体中的证据, 也无法排除 Bi<sup>0</sup> 发光的可能. 但是基于电子束射线具有弱还原作用的事实, 以及形成 Bi<sup>+</sup> 离子和 Bi<sup>0</sup> 原子的难易程度, 可以推断出晶体中的 Bi 离子更倾向于形成 Bi<sup>+</sup> 离子.

此外, 通过与文献[19]的实验结果比较, 图 2(a), (b) 的发光与 γ 辐照 Bi:α-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的发光峰位相同, 并且热处理都不利于发光中心的形成, 因此我们认为图 2(a), (b) 的发光来源于 Bi<sup>+</sup> 离子.

在较低辐照剂量下是否有发光与样品厚度有关, 是因为 280 kGy 的辐照剂量不足以改变晶格环

境, 所产生的 Bi<sup>+</sup> 离子的浓度取决于样品从电子束中俘获电子的能量. 样品厚度越大则俘获的电子束中电子越多, 根据附录中的计算, 本文实验所使用的能量为 2 MeV 的电子束射线而 Bi:α-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体中的射程与密度之比 ( $R/\rho$ ) 为 3.9—4.2 mm, 厚度为 7 mm 的样品 a 可以全部吸收电子束中电子, 电子束中电子直接作用于晶格中的 Bi<sup>3+</sup> 或 Bi<sup>2+</sup> 离子, 并还原至低价态 Bi<sup>+</sup>. 而样品 b 的厚度为 1 mm, 电子束穿透样品却没有将能量沉积到样品中去, 所以无力改变 Bi 离子价态, 无法生成近红外发光中心.

电子束射线对基质具有电离作用并产生新的缺陷  $V''_{Ba}$ , 改变 Bi 离子周围的环境. 当辐照剂量达到 700 kGy 时, 由于所经历的辐照时间更长, 晶体中产生了更多的  $V''_{Ba}$  缺陷.  $V''_{Ba}$  缺陷在晶格中是不稳定的, 电子从缺陷中逸出后将 Bi<sup>3+</sup> 或 Bi<sup>2+</sup> 还原为 Bi<sup>+</sup>, 从而达到电荷平衡. 该物理过程与 γ 射线辐照的 Bi:α-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体的机理相似<sup>[19]</sup>:



通过这种方式所形成的 Bi<sup>+</sup> 中心相对于直接俘获电子束中电子来说更为稳定, 因此在室温条件下放置一年后发光没有变化. 使用氢气气氛在 800℃ 的高温条件下退火会产生强烈的还原作用产生 Bi<sup>+</sup> 离子<sup>[30]</sup>, 为了避免这一现象的发生我们使用弱还原性的氮气气氛在 400℃ 的条件下进行退火. 400℃ 氮气退火对于发光中心的作用与高剂量电子束辐照的作用完全相反: 一方面, 被束缚的电子受热激发从 Bi<sup>+</sup> 中心中逸出, Bi<sup>+</sup> 失去电子变为二价态或者三价态, 电子进入晶格自由迁移并被  $V_{Ba}$  俘获; 另一方面, 晶格中的缺陷被热效应所消除, 晶格内再次

达到电荷平衡,发光中心消失.

$$\sum_{i=1}^N w_i = 1. \quad (A3)$$

#### 4. 结 论

本文成功生长出 Bi 掺入量为 0.0018 at% 的 Bi:  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体. 经过电子束辐照后在 Bi:  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中观察到了近红外发光, 发光峰位于 1135 nm 附近, 荧光 FWHM 为 52 nm 左右. 研究发现了辐照剂量为 280 kGy 与 700 kGy 下, 近红外宽带发光归因于 Bi<sup>+</sup> 离子, 但发光中心的生成机理不同. 辐照剂量为 280 kGy 时, 晶体 Bi<sup>3+</sup> 或 Bi<sup>2+</sup> 离子直接俘获电子束中电子还原 Bi<sup>+</sup>, 所形成的发光中心不稳定. 而经过 700 kGy 辐照后, 晶格产生缺陷并释放自由电子, 从而产生 Bi<sup>+</sup> 离子. 在 400°C 氮气退火后, Bi<sup>+</sup> 离子中心消失.

#### 附 录 电子束射线在 $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体中作用范围的计算<sup>[31]</sup>

首先要计算出  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的等效原子序数.

能量一定的电子束射线在物质中的作用范围, 与受辐照的物质的原子重量有关系. 需要说明的是, 由于 Bi 的掺入量只有 0.0018 wt%, 对于晶体的等效原子序数的贡献小于 0.3%, 因此 Bi 元素在此忽略不计,

$$Z_e = \frac{\sum_{i=1}^N w_i A_i Z_i}{\sum_{i=1}^N w_i A_i}, \quad (A1)$$

其中,  $Z_i$  和  $A_i$  分别是 Ba, B, O 的原子序数和原子相对质量.  $w_i$  是 Ba, B, O 元素的重量百分比, 需要由公式计算得到

$$w_i = n_i A_i / \sum_{i=1}^N n_i A_i, \quad (A2)$$

计算得出  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体的等效原子序数为 52.93, 取值  $Z_e = 53$ .

其次, 计算出电子束在  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体中的射程

$$R = \rho \int_E^0 \left[ \left( \frac{dE}{dx} \right)_{col} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{rad} \right]^{-1} dE, \quad (A4)$$

其中, 射程  $R$  的物理定义为入射电子在物质内静止后所经历的质量路径.  $\rho$  是物质的密度,  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{rad}$  和  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{col}$  分别是关于电子束在辐照物质后的碰撞损失和辐射损失. 对于低能射线来说, 碰撞损失是主要的, 对于高能射线来说, 辐射损失是主要的能损. 两者达到平衡时的临界能量

$$E_c \approx \frac{800}{Z_e + 1.2} (\text{MeV}). \quad (A5)$$

对于  $Z_e = 53$  的  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体来说,  $E_c = 14.8$  MeV, 远大于本文所用的 2 MeV. 当电子束射线小于 1 MeV 时, 几乎不存在辐射损失.  $E < 1$  MeV 的通用简化公式为

$$R = K_1 E^{K_2 - K_3 \ln E} (\text{g/cm}^2), \quad (A6)$$

其中  $K_1, K_2$  和  $K_3$  是物质常数,  $E$  以 MeV 为单位. 2 MeV 射线仅仅比 1 MeV 射线多造成的约 10% 的辐射损失, 因此, 可以忽略辐射损失, 并沿用 (A6) 式进行计算.

根据文献  $Z_{Ag} = 47$  和  $Z_W = 74$  的参数, 计算得在  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体中, 能量为 2 MeV 的电子束垂直照射后的射程  $R$  的范围在 1.43—1.55 g/cm<sup>2</sup>. 这一计算结果与 2 MeV 电子束射线辐照下的 Sn ( $Z_{Sn} = 50$ ) 的射程相近, 证明了计算结果的基本正确.

最后, 计算出作用范围.

本文作者没有查到射程与密度之比 ( $R/\rho$ ) 的物理定义, 但是由于  $R/\rho$  的量纲为 cm, 可以推测出是电子束射线在辐照物质时, 将能量沉积入物质的作用范围.  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体的实测密度为 3.65 g/cm<sup>3</sup>. 在  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体中, 能量为 2 MeV 的电子束垂直照射后的  $R/\rho$  的范围在 0.39—0.42 cm.

[1] Ogoshi H, Ichino S, Kurotori K 2000 *J. Furukawa Rev.* **20** 17  
 [2] Yang J H, Dai S X, Wen L, Liu Z P, Hu L L, Jiang Z H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 514 (in Chinese) [杨建虎、戴世勋、温磊、柳祝平、胡丽丽、姜中宏 2003 物理学报 **52** 514]  
 [3] Chen B Y, Lin Y H, Chen D D, Jiang Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2374 (in Chinese) [陈炳炎、刘粤惠、陈东丹、姜中宏 2005 物理学报 **54** 2374]  
 [4] Fujimoto Y, Nakatsuka M 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L279  
 [5] Peng M Y, Qiu J R, Chen D P, Meng X G, Yang Y, Jiang X W, Zhu C S 2004 *Opt. Lett.* **29** 1998  
 [6] 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]

[7] Dianov E M, Dvoyrin V V, Mashinsky V M, Umnikov A A, Gur'yanov A N 2005 *Quantum Electron.* **35** 1083  
 [8] Razdobreev I, Bigot L, Pureur V, Bouwmans G, Douay M, Jurduc A M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **90** 031103  
 [9] Dvoyrin V V, Mashinsky V M, Dianov E M 2007 *Opt. Lett.* **32** 451  
 [10] Kivisto S, Puustinen J, Guina M, Okhotnikov O G, Dianov E M 2008 *Electron. Lett.* **44** 1456  
 [11] Rulkov A B, Ferlin A A, Popov S V, Taylor J R, Razdobreev I, Bigot I, Bouwmans G 2007 *Opt. Express.* **15** 5473  
 [12] Meng X G, Qiu J R, Peng M Y, Chen D P, Zhao Q S, Jiang X W, Zhu C S 2005 *Opt. Express* **13** 1628

- [13] Zhou S F, Zhu B, Yang H C, Ye S, Lakshminarayana G, Hao J H, Qiu J R 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 1407
- [14] Sokolov V O, Plotnichenko V G, Dianov E M 2008 *Opt. Lett.* **33** 1488
- [15] Peng M Y, Qiu J R, Chen D P, Meng X G, Zhu C S 2005 *Opt. Lett.* **30** 2433
- [16] Kustov E F, Bulatov L I, Dvovrin V V, Mashinsky V M 2009 *Opt. Lett.* **34** 1549
- [17] Okhrimchuk A G, Btuvia L N, Dianov E M, Lichkova N V, Zagorodnev V N, Boldyrev K N 2008 *Opt. Lett.* **33** 2182
- [18] Peng M Y, Sprenger B, Schmidt M A, Schwefel H G L, Wondraczek L 2010 *Opt. Express* **18** 12852
- [19] Su L B, Yu J, Zhou P, Li H J, Zheng L H, Yang Y, Wu F, Xia H P, Xu J 2009 *Opt. Lett.* **34** 2504
- [20] Zhou P, Su L B, Li H J, Yu J, Zheng L H, Yang Q H, Xu J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2827 (in Chinese) [周朋、苏良碧、李红军、喻军、郑丽和、杨秋红、徐军 2010 物理学报 **59** 2827]
- [21] Zhou G Q, Xu J, Chen X D 1998 *J. Crystal Growth.* **191** 517
- [22] 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、吴峰、夏海平、苏良碧、徐军 2010 物理学报 **59** 3538]
- [23] Blasse G, Meijerink A, Nomes M, Zuidema J 1994 *J. Phys. Chem. Solids* **55** 171
- [24] Srivastava A M 1998 *J. Lumin.* **78** 239
- [25] Novoselov A, Yoshikawa A, Nikl M, Pejchal J, Fukuda T 2006 *J. Cryst. Growth* **292** 236
- [26] Blasse G, Bril A 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 217
- [27] Srivastava A M 1998 *J. Lumin.* **78** 239
- [28] Dvovrin V V, Kir'yanov A V, Mashinsky V M, Medvedkov O I, Umnikov A A, Guryanov A N, Dianov E M 2010 *IEEE J. Quantum Elect.* **46** 182
- [29] Shannon R D 1976 *Acta Cryst.* **A 2** 751
- [30] Xu J, Zhao H Y, Su L B, Yu J, Zhou P, Tang H L, Zheng L H, Li H J 2010 *Opt. Express.* **18** 3385
- [31] Zhou N, Qiao D J 2002 *Materials Dynamics Under Pulse Beam Radiation* (Beijing: China National Defence Industry Press) p495—498 (in Chinese) [周南、乔登江 2002 脉冲束辐照材料动力学 (北京: 国防工业出版社) 第 495—498 页]

## Near-infrared broadband emission spectroscopic properties of Bi: $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystal induced by electron irradiation\*

Zhao Heng-Yu<sup>1)2)</sup> Yu Ping-Sheng<sup>1)2)</sup> Guo Xing<sup>2)</sup> Su Liang-Bi<sup>2)</sup>  
Li Xin-Nian<sup>3)</sup> Fang Xiao-Ming<sup>3)</sup> Yang Qiu-Hong<sup>1)</sup> Xu Jun<sup>2)†</sup>

1) (Department of Electronic Information Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

2) (Key Laboratory of Transparent and Opto-functional Inorganic Materials, Chinese Academy of Sciences, Shanghai Institute of Ceramics, Shanghai 201800, China)

3) (Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

(Received 21 September 2010; revised manuscript received 5 December 2010)

### Abstract

Bi:  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal samples are grown by the traditional Czochralski method and the obtained samples are irradiated by electron beam. Absorption and emission spectra of the samples are measured at room temperature before and after their electron irradiation. Under 808 nm LD excitation, broadband (FWHM at 52 nm) near-infrared emissions centered at about 1135 nm are observed in electron-irradiated Bi:  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples. Both the emissions are believed to be due to Bi<sup>+</sup> ions. Electron beam helps to reduce Bi<sup>3+</sup> and Bi<sup>2+</sup> into univalence. The formation processes in the samples with different radiation doses are not the same, which is primarily discussed in this work.

**Keywords:** broadband near-infrared luminescence,  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal, electron-irradiation

**PACS:** 78.45.+h, 14.60.Cd, 78.40.-q, 78.30.-j

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60778036, 60938001, 61078053 and 60908030), the Hundred Talents Project of the Chinese Academy of Sciences, and the Natural Science Foundation of Shanghai Committee of Science and Technology, China (Grant No. 08520704400).

† Corresponding author. E-mail: xujun@mail.shenc.ac.cn