

# Cr<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明多晶陶瓷光谱特性分析

曾智江<sup>1)</sup> 杨秋红<sup>1)†</sup> 徐 军<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

<sup>2)</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2005 年 2 月 4 日收到, 2005 年 3 月 21 日收到修改稿)

对透光性良好的 Cr<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明多晶陶瓷的光谱性能进行了研究, 其吸收光谱中吸收峰与单晶红宝石相一致, 按吸收光谱和 Tanabe-Sugano 能级图, 算出其晶场强度参数  $D_q$  及 Racah 参数  $B$  分别为  $1792\text{cm}^{-1}$ ,  $689\text{cm}^{-1}$ ,  $D_q/B = 2.6$ . 陶瓷中 Cr<sup>3+</sup> 离子所处格位的晶体场强比单晶弱一些, 但 Cr<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明陶瓷仍属于强场晶体材料; 当 Cr<sup>3+</sup> 掺杂浓度到达 0.8wt% 时, 陶瓷的发射谱仍保持较好的 R 线发射, 随 Cr<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增大, 激发峰位发生“红移”. 在 Cr<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明多晶陶瓷的荧光谱上, 发现一个波长为 670nm 的发射峰, 经激发谱确认为 Cr<sup>3+</sup> 的发射峰.

关键词: 氧化铝, 透明陶瓷, 离子格位, 光谱性质

PACC: 7845, 7820, 4270, 8160D

## 1. 引 言

Cr<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是第一种具有激光发射的晶体, 其机械强度高, 热膨胀系数小, 导热率高, 化学组分与结构十分稳定, 因此它是一种应用广泛的固体激光工作物质. 但是红宝石单晶的 Cr<sup>3+</sup> 掺入量较少, 一般只有 0.05—0.1wt% 左右, 这样激光输出功率受到限制, 而且红宝石单晶的生产成本高、生产周期长、光学激活离子掺杂浓度低且掺杂不均匀. 掺 Cr<sup>3+</sup> 激光玻璃虽然在成本和制备方面具有优势, 但是它同样存在不足之处, 即发光效率低, 一般不超过 15%<sup>[1]</sup>, 从而阻碍其发展. 而陶瓷激光介质研究兴起及透明陶瓷制备技术的不断发展使掺 Cr<sup>3+</sup> 氧化铝陶瓷用于激光介质成为可能, 特别是最近, 已制备出散射损耗小、高透明的多晶 YAG 陶瓷, 并且产生了高效的激光振荡, 使得陶瓷激光介质引起人们广泛关注<sup>[2]</sup>. 掺 Cr<sup>3+</sup> 氧化铝陶瓷相对于单晶激光介质有以下优点, 成本低、生产效率高、可以制造大尺寸和形状复杂的样品、激活离子掺杂浓度高等<sup>[3]</sup>. 迄今, 掺 Cr<sup>3+</sup> 氧化铝陶瓷光谱性能研究还不多, 只有 Murotani<sup>[3]</sup> 等人曾用挤压模塑法制备掺 Cr<sup>3+</sup> 氧化铝陶瓷, 指出其光谱性质与单晶相近, 并提出掺 Cr<sup>3+</sup>

氧化铝透明陶瓷用作激光介质的可能性. 本文主要是对掺 Cr<sup>3+</sup> 氧化铝透明陶瓷的吸收光谱和荧光光谱进行研究和探讨.

## 2. 实验过程

实验采用传统无压烧结工艺制备掺 Cr<sup>3+</sup> 氧化铝透明陶瓷, 其 Cr<sup>3+</sup> 掺杂量分别为 0.1wt%, 0.2wt%, 0.4wt%, 0.8wt%, 并依次标号为 C1, C2, C3, C4. 烧结好的样品切片、研磨、双面抛光后, 采用日本 JASCO 公司的 V-570 型 UV/VIS/NIR 分光光度计及 JASCO 公司的 FP-6500/6600 分光荧光计分别测定了氧化铝透明陶瓷样品的吸收光谱、荧光光谱和激发光谱. 分光光度计测试波长范围为 190—2500nm, 分光荧光计的光源为 150W 的 Xe 灯, 样品的荧光光谱和激发光谱分辨率均为 1—2nm.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 吸收光谱

Cr 原子的电子外壳层排布为  $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ , 可以形成 5 种  $3d^n$  ( $n = 1, 2, \dots, 5$ ) 离子, 主要有

<sup>†</sup>E-mail: yangqiu hongcn@yahoo.com.cn

$Cr^{3+}(3d^3)$ ,  $Cr^{4+}(3d^2)$  和  $Cr^{2+}(3d^4)$  3 种. 当 Cr 掺入不同基质中时很容易失掉 2 个 3d 电子和 1 个 4s 电子, 变成  $3d^3$  形成  $Cr^{3+}$ . 自由  $Cr^{3+}$  具有两个四重态 $^4P$  和 $^4F$ , 以及六个二重态 $^2P$ ,  $a^2D$ ,  $b^2D$ ,  $^2F$ ,  $^2G$  和 $^2H$ , 基态为 $^4F$ .

由于  $Cr^{3+}$  具有很高的八面体择位能, 因此  $Cr^{3+}$  将尽可能处于八面体配位场.  $Cr^{3+}$  在八面体晶体场中的能级如图 1 所示, 从基态 $^4A_2$  的吸收跃迁主要有两类, 一类是自旋允许的跃迁, 如 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ ,  $^4T_1$  等, 其特征是吸收强, 峰很宽; 另一类是自旋禁戒的跃迁, 如 $^4A_2 \rightarrow ^2E$ ,  $^2T_1$ ,  $^2T_2$  等, 其特征是吸收弱, 接近线性吸收<sup>[4]</sup>.

掺  $Cr^{3+}$  氧化铝透明陶瓷照片如图 2 所示, 样品厚度为 1mm, 并具有良好的透光性.

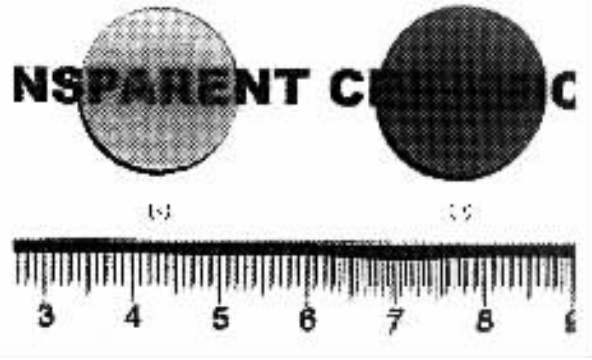


图 2 掺  $Cr^{3+}$  氧化铝透明陶瓷照片,  $Cr^{3+}$  掺入量 (a) 0.1wt%, (b) 0.8wt%

$Cr^{3+} : Al_2O_3$  透明多晶陶瓷在室温下的吸收光谱, 从图中可以看出氧化铝透明陶瓷吸收光谱与单晶吸收光谱很相似<sup>[5, 6]</sup>. 吸收峰位置在 402nm 和 558nm 处, 分别对应  $Cr^{3+}$  离子 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$  和 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  的能级跃迁. 这两个跃迁是自旋允许的, 吸收峰宽而强, 这些吸收峰位置与单晶红宝石相符合.

根据 Tanabe-Sugano 理论<sup>[7]</sup>, 可以求得  $E(^4T_1)$  和  $E(^4T_2)$  能级与晶场强度参数  $D_q$  及 Racah 参数  $B$  的关系式

$$E(^4T_2) - E(^4A_2) = 10D_q, \quad (1)$$

$$E(^4T_1) - E(^4A_2) = 11D_q + 7.5B. \quad (2)$$

将晶场能级  $E(^4T_1) = 24876cm^{-1}$  (402nm),  $E(^4T_2) = 17921cm^{-1}$  (558nm) 代入方程 (1) (2), 可以得到  $D_q = 1792cm^{-1}$ ,  $B = 689cm^{-1}$ ,  $D_q/B = 2.6 > 2.3$ , 所以  $Cr^{3+} : Al_2O_3$  透明陶瓷属于强场晶体材料<sup>[8]</sup>. 强场材料表现为锐线发射, 较弱的电声耦合, 较小的非辐射跃迁概率, 斯托克斯位移小等特点.

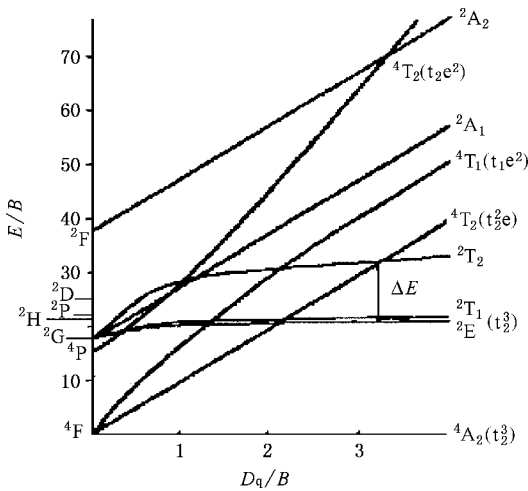


图 1 八面体晶体场中  $Cr^{3+}$  离子能级图

图 3 (a) (b) 分别为  $Cr^{3+} : Al_2O_3$  红宝石单晶和

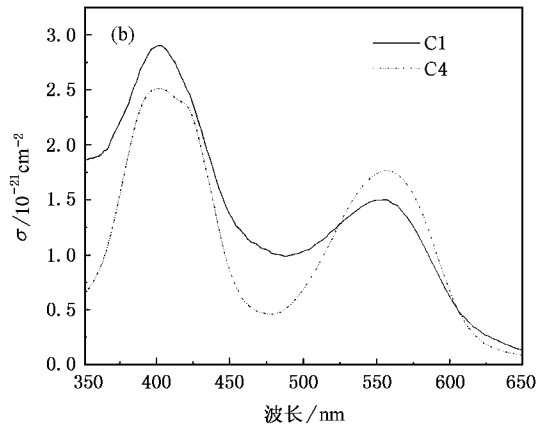
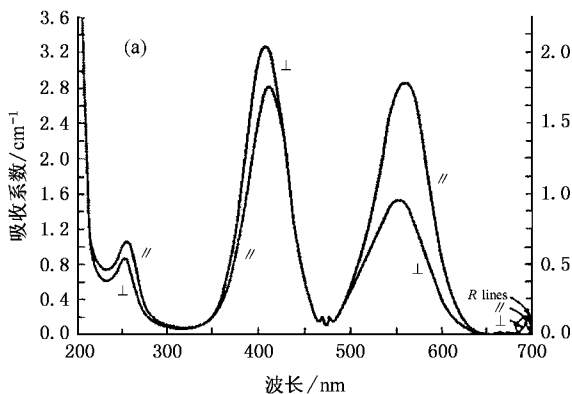


图 3 (a) 红宝石单晶和 (b) 掺  $Cr^{3+}$  氧化铝透明陶瓷的室温吸收光谱

### 3.2. 荧光光谱和激发光谱

$\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  透明多晶陶瓷的室温荧光光谱如图 4 所示,发射峰在  $670\text{nm}(14925\text{cm}^{-1})$  和  $697\text{nm}(14347\text{cm}^{-1})$  左右。 $697\text{nm}$  处的发射峰为  $R$  线发射,在红宝石单晶中  $\text{Cr}^{3+}$  的  $R$  线由单独的  $R_1, R_2$  线组成,其发射峰位于  $694\text{nm}$  和  $693\text{nm}$ ,二者峰位相差仅为  $1\text{nm}$ 。因实验分光荧光计的分辨率为  $1\text{—}2\text{nm}$ ,因而  $R_1, R_2$  无法单独分辨。另外  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为六方晶系结构,其光学性能表现为各向异性,因而红宝石单晶发射谱表现出偏振特性,而氧化铝陶瓷宏观上表现为各向同性,它是由许多取向各异的小晶粒组成,因此各个小晶粒的发射谱峰位会有所差别。图 4 中  $697\text{nm}$  处的荧光发射是由这些小晶粒发射峰的叠加,形成一个较宽的发射谱带。此外,陶瓷中各个小晶粒之间还存在晶界,晶界上存在许多空位、位错等缺陷,使得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶格畸变较大,其离子排布构成不规则多面体。当  $\text{Cr}^{3+}$  处于这些不规则多面体格位当中时,因这些  $\text{Cr}^{3+}$  的晶体场强都有所差别,使得  $\text{Cr}^{3+}$  的跃迁所需能量稍有不同,从而引起谱峰变宽,形成一个较宽的发射带。因此  $697\text{nm}$  处的荧光发射是由发射峰叠加而成的一个复合谱带。除发射峰强度外,陶瓷荧光光谱并没有随掺  $\text{Cr}^{3+}$  浓度增加而出现畸异结构,特别是当  $\text{Cr}^{3+}$  浓度到达  $0.8\text{wt}\%$  ( $C_4$  样品),陶瓷的发射谱仍保持较好的  $R$  线发射,这表明  $\text{Cr}^{3+}$  在氧化铝陶瓷中分布很均匀,且大都处于未畸变的八面体格位当中。

$\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  透明多晶陶瓷在波长为  $670\text{nm}$  附近的另一发射峰,这在  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  单晶中和其他掺  $\text{Cr}^{3+}$  氧化铝陶瓷中从未出现过。对该波长所做的激发谱如图 5(a)所示,由图可知,其峰位仍表现出

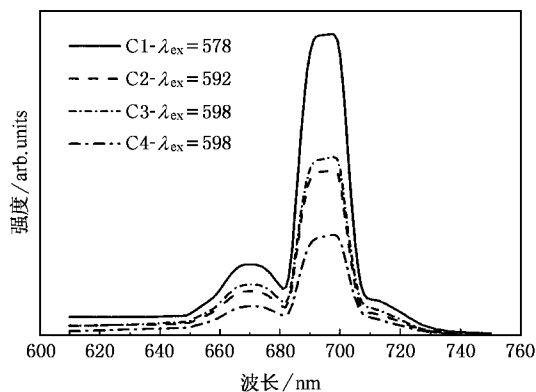


图 4 掺  $\text{Cr}^{3+}$  氧化铝透明陶瓷的室温荧光光谱

$\text{Cr}^{3+}$  离子激发谱,因此  $670\text{nm}$  处的发射峰应该是“蓝移”的另一组  $R$  线,造成  $R$  线蓝移,可能是由于氧化铝透明陶瓷的烧结过程中引入的烧结助剂如  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  等使得  $\text{Cr}^{3+}$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  八面体中所在格位位置发生变化所造成。这组  $R$  线也应该是  $R_1, R_2$  线两个峰的叠加,从而使得发射峰较宽,其宽化原因与  $697\text{nm}$  处的峰相一致。从以上实验结果可以看出  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  透明多晶陶瓷在波长  $670\text{nm}$  和  $697\text{nm}$  两处都有可能实现激光输出。

根据激发谱的峰位, $C_1$  样品选择  $578\text{nm}(17301\text{cm}^{-1})$  作为激发光,这个荧光谱相对于激发谱的斯托克斯位移为  $\Delta E_s = 17301 - 14347 = 2954\text{cm}^{-1}$ 。而  $C_2, C_3$  和  $C_4$  样品的激发峰值分别在  $590\text{nm}(16949\text{cm}^{-1})$ ,  $594\text{nm}(16835\text{cm}^{-1})$  和  $598\text{nm}(16722\text{cm}^{-1})$  左右,因而  $C_2, C_3$  和  $C_4$  样品的荧光谱相对于激发谱的斯托克斯位移分别为  $2602\text{cm}^{-1}$ ,  $2488\text{cm}^{-1}$  和  $2375\text{cm}^{-1}$ 。因此,随着  $\text{Cr}^{3+}$  离子掺杂浓度的增大斯托克斯位移减小,这说明  $\text{Cr}^{3+}$  离子吸收带有所变

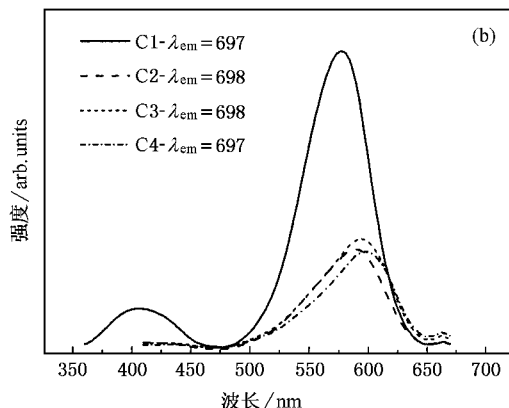
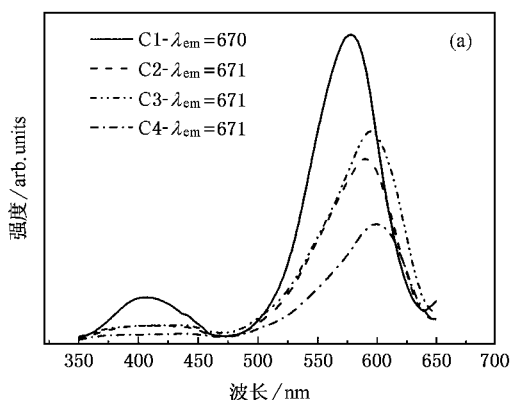


图 5 室温下掺  $\text{Cr}^{3+}$  氧化铝透明陶瓷的激发光谱 (a) 发射峰为  $670\text{nm}$ ; (b) 发射峰为  $697\text{nm}$

窄,同时  $\Delta E_S$  减小说明 ${}^4T_2(t_2e) \rightarrow {}^4A_2(t_2^3)$ 跃迁的电声耦合减弱,这样有利于获得较高的发射强度.

从图 5(b)上可以看出,随着  $Cr^{3+}$  浓度的增加,697nm 荧光的激发光谱峰值向长波扩展,由于  $Cr^{3+}$  离子与  $Al^{3+}$  离子半径的失配( $Cr^{3+}: 0.061nm, Al^{3+}: 0.053nm$ ),  $Cr^{3+}$  对  $Al^{3+}$  的取代,将会使  $Al_2O_3$  晶胞发生畸变.因此,  $Cr^{3+}$  在  $Al_2O_3$  中的格位由于掺杂浓度的增大而使八面体配位的晶胞对称性畸变程度增大,减少了配位场,即低对称性非正常格位(非八面体配位、或间隙位)的粒子数随掺杂浓度的增加导致晶格畸变程度增加,从而减弱了  $Cr^{3+}$  离子的能级分裂,使原本处于正常的能级分裂强度( $10D_q \sim 17900cm^{-1}$ )格位的产生峰位吸收的离子数减少了,因而使得峰位发生“红移”.而陶瓷中微量添加剂有可能进一步加剧这种畸变,并产生更多的晶体缺陷,晶格缺陷在光的辐照下,容易产生色心吸收,激发谱相对于吸收光谱,激发谱的峰位置发生偏移,激发谱峰位在 578nm 至 598nm 处,而吸收谱的峰位在 550nm 左右.这说明发光离子浓度增加时,从激发态

向基态跃迁,具有一定的无辐射跃迁概率.

## 4. 结 论

掺  $Cr^{3+}$  氧化铝透明陶瓷其吸收峰与红宝石单晶相一致,在 402nm 和 558nm 处有较强的吸收峰;  $Cr^{3+}:Al_2O_3$  透明多晶陶瓷晶场强度参数  $D_q$  及 Racah 参数  $B$  分别为  $1792cm^{-1}$ ,  $689cm^{-1}$ ,  $D_q/B = 2.6$ ,陶瓷中  $Cr^{3+}$  离子所处格位的晶体场强比单晶弱一些,  $Cr^{3+}:Al_2O_3$  透明陶瓷仍属于强场晶体材料;陶瓷中存在  $R$  荧光谱线,并以锐线发射为主,特别是当  $Cr^{3+}$  浓度达到 0.8wt%,陶瓷的发射谱仍保持较好的  $R$  线发射;所有陶瓷样品在 670nm 处有一个新的  $Cr^{3+}$  发射峰.  $Cr^{3+}$  离子与  $Al^{3+}$  离子半径的失配和微量添加剂的存在使得  $Al_2O_3$  晶胞发生畸变,产生晶体缺陷,随  $Cr^{3+}$  掺杂浓度的增大激发谱峰位发生“红移”.从以上光谱的特性看,  $Cr^{3+}:Al_2O_3$  透明多晶陶瓷有较好的光谱性能,有可能在高掺杂浓度下,用作激光介质,实现 670nm 和 697nm 两处的激光输出.

- [1] Beall G H 1985 *J. Non-Cryst. Solids* **73** 413  
 [2] Lu J, Prabhu M, Song J *et al* 2000 *Appl. Phys.* **B 71** 469  
 [3] Murotani H, Mituda T, Wakaki M *et al* 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 2748  
 [4] Cao G X, Hu H F, Zhou S G 2002 *Acta Optica Sinica* **22** 226 (in Chinese) 曹国喜、胡和方、周世 2002 光学学报 **22** 226]

- [5] Cronemeyer D C 1956 *J. Opt. Soc. Am.* **56** 1703  
 [6] Nelson D F, Sturge M D 1965 *Phys. Rev.* **137** A1117  
 [7] Tanabe Y, Sugano S 1954 *J. Phys. Soc. Japa.* **9** 753  
 [8] Kenyon P T, Andrews L, McCollum B C *et al* 1982 *IEEE J. Quant. Electron.* **QE-18** 1189

# Spectroscopic characteristics of Cr<sup>3+</sup> :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystalline transparent alumina ceramics

Zeng Zhi-Jiang<sup>1)</sup> Yang Qiu-Hong<sup>1)</sup> Xu Jun<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China )

<sup>2)</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China )

( Received 4 February 2005 ; revised manuscript received 21 March 2005 )

## Abstract

Spectral properties of transparent polycrystalline Cr<sup>3+</sup> :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics were studied. The results indicated that the absorption peaks of polycrystalline Cr<sup>3+</sup> :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics coincide with the absorption spectrum of a ruby single crystal. The crystal field and Racah parameters were calculated according to the Tanabe-Sugano energy level diagram and absorption spectra. The crystal field intensity of Cr<sup>3+</sup> :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystalline ceramics is almost the same as that of Cr<sup>3+</sup> :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal, and the characteristics of the emission spectra still retains the R-line emission even as the Cr<sup>3+</sup> concentration increases up to 0.8wt%. In particular, one 670nm emission peak of Cr<sup>3+</sup> was first found in the polycrystalline ceramics.

**Keywords** : alumina, polycrystalline transparent ceramics, ion site, spectroscopic characteristics

**PACC** : 7845, 7820, 4270, 8160D