

# Mg, Ti 共掺 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明多晶陶瓷光谱性能研究\*

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

1) (上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

2) (中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2005 年 7 月 5 日收到, 2005 年 12 月 4 日收到修改稿)

采用传统无压烧结工艺制备 Mg, Ti 共掺透明氧化铝陶瓷, 测定了其吸收光谱、荧光光谱和激发光谱, 结果表明, 由于 Mg<sup>2+</sup> 的电荷补偿, 当 Ti 掺入量较小时, Ti 主要以 Ti<sup>4+</sup> 形式存在 (Mg, Ti):Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明陶瓷只在 250nm 的紫外波段有吸收峰, 为 O<sup>2-</sup> → Ti<sup>4+</sup> 的电荷转移跃迁产生的吸收, 并产生 Ti<sup>4+</sup> 离子在 280—290nm 和 410—420nm 的荧光发射峰; 当 Ti 掺入量较大时, 氧化铝透明陶瓷除了存在 Ti<sup>4+</sup> 的吸收峰, 还表现出 Ti<sup>3+</sup> 离子 490nm 的特征吸收峰, 即 <sup>2</sup>T<sub>2</sub> → <sup>2</sup>E 跃迁产生的宽带吸收, Ti<sup>3+</sup> 离子的发射谱线与 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的相吻合。

关键词: (Mg, Ti):Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明陶瓷, 激光陶瓷, 光谱性质, 电荷补偿

PACC: 4262A, 7820, 8120E, 0765

## 1. 引 言

Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶(钛宝石)具有增益宽、高饱和通量、大的峰值增益界面、高量子效率、高热导率、高激光破坏阈值等特点, 是目前综合性最好、应用最广泛的可调谐激光材料<sup>[1]</sup>, 是当前国际上公认的最理想的飞秒超快激光晶体。目前, 为获得更高功率和强度的激光器件, 通常采用钛宝石晶体和掺 Nd 的玻璃作为混合增益介质, 可以达到 pW 以至更高的峰值输出<sup>[2]</sup>。

但单晶存在生产成本低、生产周期长、光学激活离子掺杂不均匀等缺点。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>[3]</sup>。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>[4]</sup>。迄今为止, 把 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷作为激光介质来研究的, 有 Murotani 等<sup>[4]</sup>、曾智江等<sup>[5]</sup>和杨秋红等<sup>[6]</sup>, 他们分别对掺 Cr 和掺 Ti 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷进行了光谱分析。

近来, 研究人员开始关注 Ti<sup>4+</sup> 离子在氧化物单晶体的光谱性能<sup>[7-9]</sup>。Ti<sup>4+</sup> 具有紧密壳层电子构型 (3d<sup>0</sup>), 当 Ti<sup>4+</sup> 掺入氧化物晶体时, 唯一的电子跃迁就是氧化物 ↔ Ti<sup>4+</sup> 的电荷转移跃迁 (CT)。其吸收和发射分别位于紫外和蓝光谱区。对 Ti<sup>4+</sup>:Li<sub>4</sub>Ge<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 的研究显示, 在蓝光到绿光波段它是一种潜在的可调谐固体激光材料<sup>[8]</sup>, 可以获得从 388nm 到 524nm 的光学增益<sup>[9]</sup>。

本文通过 Mg<sup>2+</sup> 的电荷补偿, 对 Ti<sup>4+</sup> 离子在氧化铝透明陶瓷的吸收光谱、荧光光谱和激发光谱进行了初步研究。

## 2. 实验过程

本实验采用传统陶瓷烧结工艺制备 Mg, Ti 共掺氧化铝透明陶瓷。采用高纯的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.95%) 和 MgO (99.95%), TiO<sub>2</sub> (99.99%) 为原料, MgO 掺杂量为 0.1wt%, 激活离子 TiO<sub>2</sub> 掺杂量分别为 0.05wt%, 0.1wt%, 0.2wt%, 0.4wt%, 并依次标号为 T1, T2, T3, T4。混合料在球磨罐中球磨 24h, 出料并烘干, 用冷等静压在 200MPa 的压力下制成直径为 25mm, 厚度为 10—20mm 的圆片, 然后在 1700—1750℃ 下氢气氛中烧结 1—15h。烧结好的样品进行切割、粗磨、细

\* 国家自然科学基金(批准号: 60578041)资助的课题。

† E-mail: yangqiu hongcn@yahoo.com.cn

磨和双面镜面抛光 ,厚度为 1mm ,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和荧光光谱 .分光光度计测试波长范围为 190—2500nm ,分光荧光计的抽运源为 150W 的 Xe 灯和 488nm 的氩离子激光器 ,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

$\text{Ti}^{4+}$  的电子组态为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0$  ,其外壳层没有未配对的 3d 电子 ,由此决定了其唯一的电子跃迁就是氧化物  $\leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$  的电荷转移跃迁 (CT)<sup>[9]</sup> .其吸收和发射分别位于紫外和蓝光谱区 .

Mg ,Ti 共掺氧化铝透明陶瓷照片如图 1 所示 ,具有良好的透光性 .

图 2 为 Mg ,Ti 共掺氧化铝透明陶瓷的室温吸收光谱 .当 Ti 含量少时 ,如图 2(a)所示 ,只在约 250nm 处有吸收 ,而没有测出  $\text{Ti}^{3+}$  离子在 490nm 的吸收峰 .

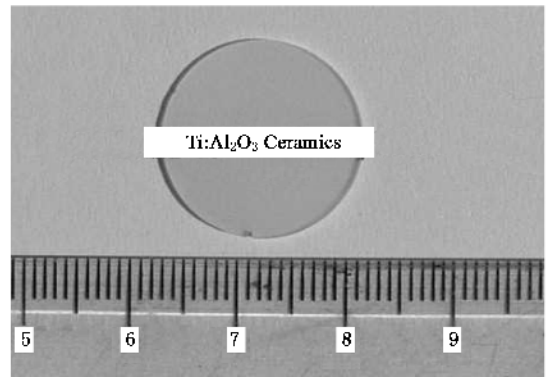


图 1 透明氧化铝陶瓷 Ti 照片

根据 Bausa 等人<sup>[10]</sup>光谱测试结果 ,250nm 处吸收是由  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  的电荷转移跃迁产生的吸收 ;当掺 Ti 量多时 ,除了有 250nm 处的吸收外 ,还测出  $\text{Ti}^{3+}$  离子在 490nm 特征吸收峰 ,即  ${}^2\text{T}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$  跃迁产生的宽带吸收 ,如图 2(b)所示 .由于大气对紫外光有较强烈的吸收 ,低于 250nm 波长的光易被空气吸收 .为了进一步证实  $\text{Ti}^{4+}$  在 250nm 左右的吸收 ,我们做了激发光谱测试 .

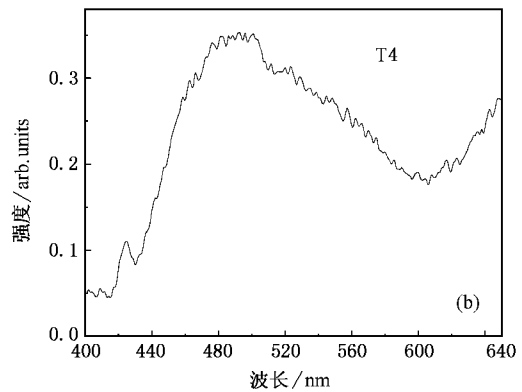
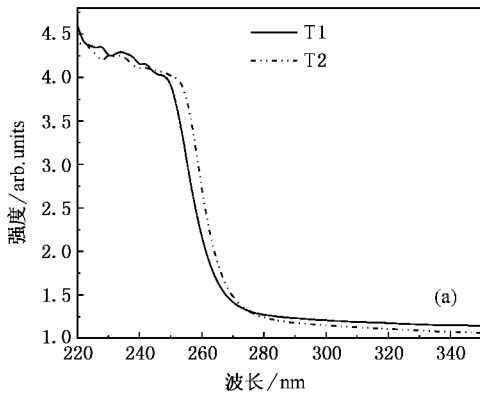


图 2 Mg ,Ti : $\text{Al}_2\text{O}_3$  透明陶瓷的室温吸收光谱 (a)T1 和 T2 样品 ;(b)T4 样品

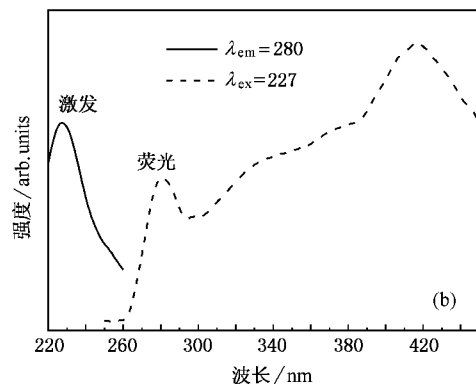
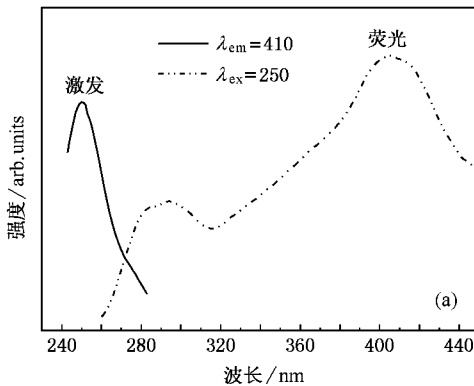


图 3 Mg ,Ti : $\text{Al}_2\text{O}_3$  透明陶瓷的室温荧光光谱和激发光谱 (a)T1 样品 ;(b)T2 样品

图 3(a) 和 (b) 分别为 Ti 含量较少时的 Mg,Ti : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明陶瓷样品 T1 和 T2 在室温下的荧光光谱和激发光谱. 由图 3(a) 可知, 采用 250nm 的抽运光, T1 样品的发射峰在 290nm 和 410nm, 对 410nm 的发射峰进行激发, 其激发峰位于 250nm; 采用 227nm 的抽运光, T2 样品的发射峰在 280nm 和 420nm, 对 280nm 的发射峰进行激发, 其激发谱峰位于 230nm 处, 如图 3(b) 所示. 说明无论是 410—420nm 左右的发射峰, 还是 280—290nm 左右的发射峰, 其吸收峰都位于 230—250nm 范围, 是 Ti<sup>4+</sup> 离子的电荷转移跃迁吸收峰.

图 4 为掺 Ti 量较多的 Mg,Ti 共掺氧化铝透明陶瓷的室温荧光光谱. 由图可知, T3, T4 陶瓷样品中有 Ti<sup>3+</sup> 离子的发射谱线, 与钛宝石单晶的发射谱线相吻合<sup>[1]</sup>. 由于 Mg<sup>2+</sup> 含量较少, 只能对部分 Ti<sup>4+</sup> 起到电荷补偿, 在还原气氛下, 多余的 Ti<sup>4+</sup> 将被还原为 Ti<sup>3+</sup>, 因此在 Ti 含量较多的 Mg,Ti 共掺氧化铝透明陶瓷中, 同时存在 Ti<sup>4+</sup> 和 Ti<sup>3+</sup> 离子.

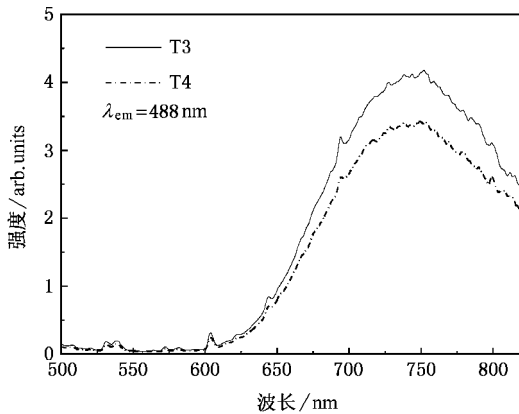
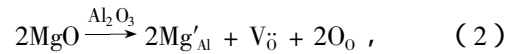


图 4 Mg,Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明陶瓷 T3, T4 的室温荧光光谱

Powell 等<sup>[11]</sup> 和 Yamaga 等<sup>[12]</sup> 人的研究表明, 410nm 荧光的发光中心是孤立的 Ti<sup>4+</sup> 离子. Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体在氧化气氛中热处理, 随着晶体中 Ti<sup>3+</sup> 离子的氧化, 由于 O<sup>2-</sup> 离子的间隙位形成能很高, Al<sup>3+</sup> 空位将是主要的电荷补偿途径<sup>[13]</sup>. 另外, 由于 O<sup>2-</sup> 空位的形成能很低, 所以电中性条件可以表述为

$$(V_{\text{O}})^{\cdot\cdot} + (Ti_{\text{Al}})^{\cdot} + (V_{\text{Al}}^{\prime\prime})^{-} = 0, \quad (1)$$

Yamaga<sup>[12]</sup> 等人在氧化气氛中生长, 并且没有进行 H<sub>2</sub> 气氛退火处理的 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶样品表现出 Ti<sup>4+</sup> 离子发光, 而经过 H<sub>2</sub> 气氛退火处理的单晶样品则没有 Ti<sup>4+</sup> 离子发光. 而本文的样品是在 H<sub>2</sub> 气氛下烧结, 其在荧光光谱中仍有 410nm 的 Ti<sup>4+</sup> 离子发光. 这主要是因为陶瓷中加入了 MgO, MgO 的存在产生了 O<sup>2-</sup> 空位:



O<sup>2-</sup> 空位使得 Ti<sup>4+</sup> 离子稳定存在, 并产生 410nm 的荧光发射. 因此 Mg<sup>2+</sup> 在 Ti 掺杂的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明陶瓷中对 Ti<sup>4+</sup> 起到电荷补偿的作用. T1 和 T2 样品因其 Ti 含量较小, 只在约 250nm 处存在 Ti<sup>4+</sup> 离子的电荷转移跃迁吸收和在 280—290nm 及 410—420nm 处存在 Ti<sup>4+</sup> 离子的荧光峰.

Macke 等<sup>[14]</sup> 和 Blasse 等<sup>[15]</sup> 研究发现掺 Ti<sup>4+</sup> 离子的锡酸盐及钨酸盐中广泛存在两个荧光带, 即蓝带和黄带, 认为这两个发光带是由处于规则的钛酸盐八面体和缺陷钛酸盐八面体中 TiO<sub>6</sub> 上的电荷转移跃迁产生的. 分子轨道理论所给出的反键轨道如 t<sub>2g</sub> (σ\*, π\*) 等为这些配位体 O<sup>2-</sup> 离子和中心离子 Ti<sup>4+</sup> 间转换的电荷提供了跃迁的能级<sup>[16]</sup>. 实际上, 直到目前为止, 有关 Ti<sup>4+</sup> 发光的能级跃迁都还不清楚, 有待进一步更深入的研究探讨.

## 4. 结 论

Mg,Ti 共掺氧化铝透明陶瓷, 当 Ti 含量较小时, 由于 Mg<sup>2+</sup> 的电荷补偿, 使得 Ti 主要以 Ti<sup>4+</sup> 形式存在. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷吸收光谱中只有 250nm 的吸收峰, 为 O<sup>2-</sup> → Ti<sup>4+</sup> 的电荷转移跃迁吸收, 并产生 280—290nm 和 410—420nm 的 Ti<sup>4+</sup> 离子荧光发射; 当 Ti 含量较大时, 氧化铝透明陶瓷除了存在 250nm 处 Ti<sup>4+</sup> 的电荷转移跃迁吸收峰外, 还表现出 Ti<sup>3+</sup> 离子的 490nm 特征吸收峰, 即 <sup>2</sup>T<sub>2</sub> → <sup>2</sup>E 跃迁产生的宽带吸收. Ti<sup>3+</sup> 离子的发射谱线与 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶的发射谱线相吻合.

[1] Moulton P F 1986 *J. Opt. Soc. Am.* **B 3** 125

[2] Perry M D, Pennington D, Stuart B C et al 1999 *Opt. Lett.* **24** 160

[3] Lu J, Prabhu M, Song J et al 2000 *Appl. Phys.* **B 71** 469

[4] Murotani H, Mituda T, Wakaki M et al 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 2748

[5] Zeng Z J, Yang Q H, Xu J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5445 (in

- Chinese)[曾智江、杨秋红、徐 军 2005 物理学报 **54** 5445]
- [ 6 ] Yang Q H , Zeng Z J , Xu J , Su L B 2005 *J. Synthetic Crystals* **34** 856 ( in Chinese )[ 杨秋红、曾智江、徐 军、苏良碧 2005 人工晶体学报 **34** 856 ]
- [ 7 ] Blasse G 1980 *Structure and Bonding , Luminescence and Energy Transfer* **42** 1 ( Beijing : Springer )
- [ 8 ] Loiacono G M , Shone M F , Mizell G *et al* 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 622
- [ 9 ] Wong W C , Danger T , Huber G *et al* 1997 *J. Lumin.* **72** 208
- [ 10 ] Bausa L E , Vergara I , Jaque F *et al* 1990 *J. Phys. : Condens. Matter* , **2** 9919
- [ 11 ] Powell R C , Caslavsky J L , Bowen J M *et al* 1985 *J. Appl. Phys.* **58** 2331
- [ 12 ] Yamaga M , Yosida T , Hara S *et al* 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1111
- [ 13 ] Mohapatra S K , Kroger F A 1977 *J. Amer. Ceram. Soc.* **60** 381
- [ 14 ] Macke A J H 1976 *J. Solid. State Chemistry* **18** 337
- [ 15 ] Blasse G 1968 *Philips. Res. Reps.* **23** 344
- [ 16 ] Tippins H H 1970 *Phys. Rev. B* **1** 126

## Spectroscopic characteristics of transparent polycrystalline MgO and TiO<sub>2</sub> codoped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics<sup>\*</sup>

Yang Qiu-Hong<sup>1)†</sup> Zeng Zhi-Jiang<sup>1)</sup> Xu Jun<sup>2)</sup> Su Liang-Bi<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 5 July 2005 ; revised manuscript received 4 December 2005 )

### Abstract

Transparent polycrystalline MgO and TiO<sub>2</sub> codoped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics were fabricated by conventional solid-state pressureless processing. The absorption , emission and excitation spectra of ( Mg , Ti ) : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics were measured. Owing to charge compensation of Mg<sup>2+</sup> , only UV absorption around 250nm was observed due to O<sup>2-</sup> → Ti<sup>4+</sup> charge transfer transitions ( CT ) when Ti content was low. As a result , the emission peaks of isolated Ti<sup>4+</sup> ion located at 280—290nm and 410—420nm were observed. Besides absorption peak of Ti<sup>4+</sup> ion , the characteristic absorption peak of Ti<sup>3+</sup> ion centered at 490nm was observed in ( Mg , Ti ) : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics when Ti content was high. The emission spectra of Ti<sup>3+</sup> ion in polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics coincide with that of Ti : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal.

**Keywords :** transparent ( Mg , Ti ) : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics , laser ceramics , spectroscopic characteristics , charge compensation

**PACC :** 4262A , 7820 , 8120E , 0765

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60578041 ).

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