

Cr⁴⁺ 在 Al₂O₃ 多晶体中的光谱性能研究*

杨秋红^{1)†} 曾智江¹⁾ 徐 军²⁾ 丁 君¹⁾ 苏良碧²⁾

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 11 月 29 日收到, 2006 年 4 月 21 日收到修改稿)

采用传统无压烧结工艺制备 Cr:Al₂O₃ 透明多晶陶瓷. 测定了其退火前后的吸收光谱和荧光光谱, 发现在 Al₂O₃ 六配位的八面体结构中, Cr⁴⁺ 的荧光发射也处在 1100—1600 nm 波段的红外区间, 荧光发射峰位于 1223 nm 附近, 类似 Cr⁴⁺ 在四面体中的发光行为. 同时由于氧化铝晶格常数较小, 晶体场强较强, 使 Cr⁴⁺:Al₂O₃ 荧光发射峰相对其他 Cr⁴⁺ 掺杂的晶体发生蓝移. 由于 Cr⁴⁺:Al₂O₃ 中 Cr⁴⁺ 是位于八面体配位结构中, 其荧光发射峰较窄, 半高宽 Δλ 仅为 37 nm.

关键词: Cr⁴⁺, Cr:Al₂O₃ 透明陶瓷, 光谱性质, 八面体

PACC: 4262A, 7820, 8120E

1. 引 言

Cr⁴⁺ 掺杂的固态激光器在 1100—1600 nm 的红外波段可产生很宽的可调谐相干辐射. Cr⁴⁺ 掺杂的增益介质具有以下几个特性: (1) 具有与几种商业化抽运激光源的工作波长重叠的宽吸收带; (2) 四能级结构可产生低抽运阈值的连续波及脉冲波激光; (3) Cr⁴⁺ 掺杂的增益介质, 存在可产生超短激光脉冲的很宽的放大带宽; (4) 采用非线性频率转换系统, 可用于建立宽的可调谐相干可见光源. 这些优良特性使 Cr⁴⁺ 掺杂激光器在诸如光通信、人眼安全成像、医疗和光谱技术等方面都有很重要的应用^[1].

Cr 是具有 3d 价电子构型的过渡金属元素, 它失去 s 及 d 轨道上的价电子产生不同的氧化态. d 轨道的能级分布强烈地依赖于其所处的晶体场.

最具有代表性的 Cr⁴⁺ 掺杂固体激光材料是 Cr⁴⁺:Mg₂SiO₄(Cr⁴⁺:镁橄榄石)和 Cr⁴⁺:YAG(Cr⁴⁺:钇铝石榴石), 它们具有优良的功率性能. Cr⁴⁺ 掺杂的激光材料还有如 Cr⁴⁺:Y₂SiO₄, Cr⁴⁺ 掺杂的磷灰石结构晶体材料、其他 Cr⁴⁺ 掺杂的石榴石结构晶体、Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄ 等.

在 Cr⁴⁺:Mg₂SiO₄ 中, Cr⁴⁺ 取代 [SiO₄] 四面体的

Si⁴⁺ 离子, 形成 [CrO₄]. 在 Cr⁴⁺:YAG 中, YAG 晶体具有三种多面体配位结构, 即十二面体、八面体和四面体, Cr⁴⁺ 取代 [AlO₄] 四面体的 Al³⁺ 位, 其电荷由二价离子 Mg²⁺ 或 Ca²⁺ 补偿. 在其他 Cr⁴⁺ 掺杂晶体材料中, Cr⁴⁺ 也都是处在四面体中. 迄今为止, 对 Cr⁴⁺ 掺杂晶体材料, 研究人员一致认为 Cr⁴⁺ 在红外波段的发光行为是由处在四面体中的 Cr⁴⁺ 发光中心产生的, 而在六配位的八面体中没有观察到红外波长的荧光^[1,2].

α-Al₂O₃ 属六方晶系, 在 Al₂O₃ 晶胞中, 有 3 个六配位的八面体结构, 没有别的多面体结构, 其中 2 个八面体被 Al 占据, 另一个空着. Al₂O₃ 机械强度高、热膨胀系数小、热导率高、化学组成与结构十分稳定, 是一种应用广泛的固体激光工作物质.

Cr³⁺:Al₂O₃(红宝石)是第一种被发现具有激光发射的激光晶体^[3], 并由此建立了现代激光技术的基础. 而掺 Ti³⁺ 的 Al₂O₃ 单晶(钛宝石)具有增益宽、高饱和通量、大的峰值增益截面、高量子效率、高热导率、高激光破坏阈值等特点, 是目前综合性能最好, 应用最广泛的可调谐激光材料, 可制作当前国际上公认的最理想的飞秒超快激光器^[4,5].

由于 Al₂O₃ 晶体中只有 3 个六配位的八面体结构, 而 Cr⁴⁺ 在红外波段 1100—1600 nm 的发光通常

* 国家自然科学基金(批准号:60578041)资助的课题.

† E-mail: yangqiuhe@yaho.com.cn

认为是 Cr^{4+} 处在不同基质四配位四面体中的发光行为. 因此, 很少有人注意和研究 Cr^{4+} 在 Al_2O_3 中的发光行为.

本文研究了 Cr^{4+} 在 Al_2O_3 透明多晶陶瓷中的发光行为, 并且发现该发光同时也处在红外波段.

2. 实验过程

本实验采用传统无压烧结工艺制备 $\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷. 激活离子由 Cr_2O_3 引入, 电荷补偿离子由 MgO 引入. MgO 掺杂量为 0.1wt%, 激活离子 Cr_2O_3 掺杂量为 0.2wt%, 混合料在球磨罐中球磨 24 h, 出料并烘干. 用冷等静压在 200 MPa 的压力下制成直径为 25 mm, 厚度为 10—20 mm 的圆片. 然后在 1700—1750 °C 氢气气氛中烧结 3—8 h, 烧结好的部分陶瓷样品在空气中于 1300 °C 下退火 20 h. 对退火前后的样品进行切割、粗磨、细磨和双面镜面抛光, 厚度为 1 mm. 对样品进行 X 射线衍射分析, 采用日本 JASCO 公司的 V-570 型 UV/VIS/NIR 分光光度计测定了退火前后氧化铝透明陶瓷的室温吸收光谱, 分光光度计测试波长范围为 190—2500 nm, 分辨率为 1—2 nm. 采用法国 Jobin-Yvon Spex 公司生产的 TRIAX 550 型荧光光谱仪测试了其荧光光谱, 激发波长为 970 nm.

3. 结果及讨论

Cr_2O_3 和 Al_2O_3 具有相同的晶体结构, 六配位的 Cr^{3+} 离子半径 $R_{\text{Cr}^{3+}}$ 与六配位的 Al^{3+} 离子半径 $R_{\text{Al}^{3+}}$ 相差较小 ($R_{\text{Cr}^{3+}} = 0.062 \text{ nm}$, $R_{\text{Al}^{3+}} = 0.053 \text{ nm}$), 因此可以形成连续固溶体^[6]. 同时, MgO 在 Al_2O_3 中具有一定的溶解度(固溶度), 最大可固溶 0.3wt%—0.5wt%. 在 MgO 的掺杂量仅为 0.1wt% 的情况下, MgO 会固溶到 Al_2O_3 晶格中去, 一般不会形成第二相化合物. 我们对退火前后的样品做了 X 射线衍射分析, 结果如图 1 所示. 从图 1 可以看到, 无论是退火前或退火后, 样品中只有一种晶体结构, 即 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

从图 1 可以看出, 退火后样品的衍射峰有些向大角度方向位移, 说明其晶格常数略有减小. 六配位的 Cr^{3+} 离子半径 $R_{\text{Cr}^{3+}} = 0.062 \text{ nm}$, 而六配位的 Cr^{4+} 离子半径 $R_{\text{Cr}^{4+}} = 0.055 \text{ nm}$, 经退火处理后, 部分

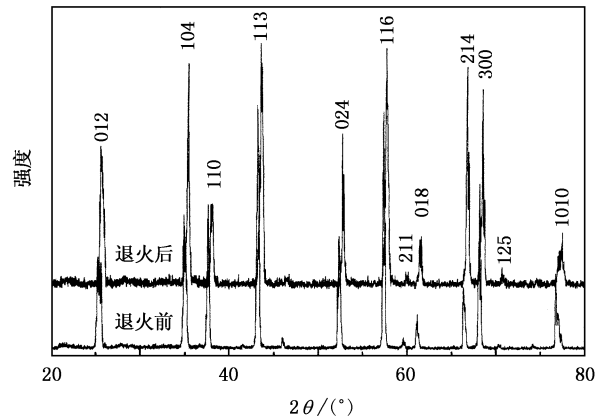


图 1 $\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷退火前后的 X 射线衍射谱

Cr^{3+} 转化为 Cr^{4+} , 同时退火可以消除烧结过程中产生的部分应力, 因此退火后样品的晶格常数有所减小. 图 2 是 $\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷实物照片, 从陶瓷上方可以清楚地看到陶瓷下面的字, 说明陶瓷具有良好的透光性.



图 2 $\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷实物照片(1 mm 厚的样品放在有字的白纸上)

图 3 为退火前后 $\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷样品的室温吸收光谱. 从图 3 内插图可以看到, 无论是退火前的样品还是退火后的样品都有 Cr^{3+} 的特征吸收峰, 但退火后样品的吸收峰强度有所下降, 表明有部分 Cr^{3+} 经退火后氧化成更高价态的离子. Cr^{3+} 在 Al_2O_3

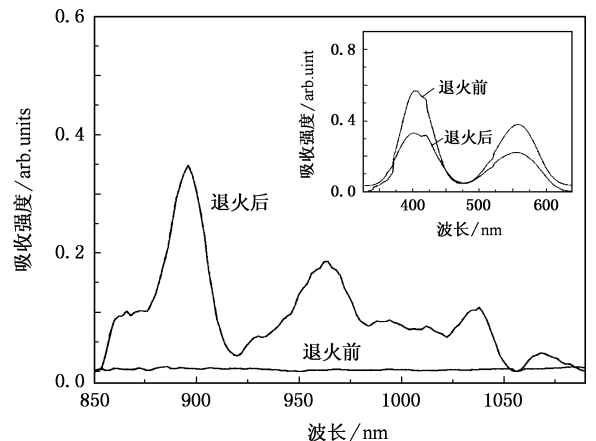


图 3 $\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷退火前后的室温吸收光谱

透明陶瓷中的发光行为, 详见文献 [7]. 在退火后样品的吸收谱中, 我们意外地发现在 850—1100 nm 波长范围有吸收峰出现, 这是 Cr^{4+} 的特征吸收峰. 而未退火的样品在这个波段则没有观察到相应的 Cr^{4+} 特征吸收峰.

为了进一步确认在 850—1100 nm 波长范围内存在 Cr^{4+} 的吸收峰, 我们采用 970 nm 的激光抽运源, 在室温下测试了退火后样品的荧光光谱, 如图 4 所示. 从图 4 可以看到, 样品在红外区有两个荧光发射峰: 一个位于 1075 nm 附近, 而最强的峰位于 1223 nm 附近. 与掺 Cr^{4+} 的 Mg_2SiO_4 晶体的相似. 最强峰的半高宽 $\Delta\lambda$ 仅为 37 nm. 相对其他 Cr^{4+} 掺杂晶体的发射峰半高宽, $\text{Cr}^{4+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 $\Delta\lambda$ 是相当窄的.

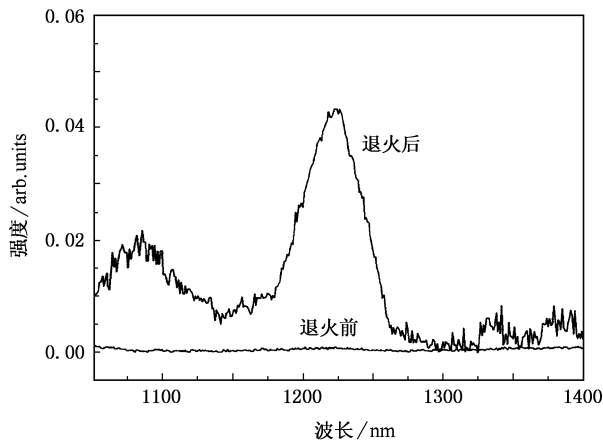
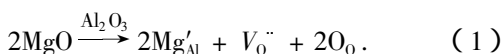


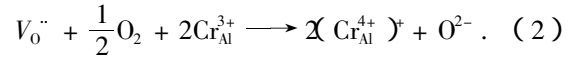
图 4 退火后 $\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的室温荧光光谱

Cr^{4+} 掺杂的石榴石和镁橄榄石的红外光谱特性与晶体场强密切相关, 即与晶格常数有关. 当晶体场强增加, 晶格常数下降时, 会导致发射谱峰位蓝移, 如表 1 所示^[2]. Al_2O_3 晶格常数较小, 晶体场强大, 因此其荧光谱峰位相对其他 Cr^{4+} 掺杂的晶体发生了蓝移. 同时由于在 $\text{Cr}^{4+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 中发光离子 Cr^{4+} 是位于八面体配位结构中, 其荧光发射峰较窄, 半高宽 $\Delta\lambda$ 仅为 37 nm. 这是与其他 Cr^{4+} 掺杂晶体的荧光谱最大的不同之处. 其他 Cr^{4+} 掺杂晶体 Cr^{4+} 发光离子是位于四面体配位结构中, 荧光发射峰较宽, 半高宽 $\Delta\lambda$ 最小的 $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 也有 150 nm.

由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 属六方晶系, 在 Al_2O_3 晶胞中, 它只有 3 个六配位的八面体结构, 没有别的多面体结构, 其中 2 个八面体被 Al^{3+} 占据, 另一个空着. Mg^{2+} 取代 Al^{3+} 格位, 电荷不平衡, 产生 O^{2-} 空位 $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$,



六配位的 Cr^{4+} 离子半径 $R_{\text{Cr}^{4+}} = 0.055 \text{ nm}$, 与 Al^{3+} 离子半径很接近. $\text{Cr}:\text{Mg}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体在氧化气氛热处理过程中, O^{2-} 空位 $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ 的存在为 Cr^{4+} 的形成创造了条件. 气氛中的 O 原子扩散进入晶格, 取代 O^{2-} 空位, 同时起到氧化 Cr^{3+} 的作用. 相关的过程可以表述为



退火后由于 Cr^{4+} 的存在, 在 $\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 多晶体中产生了 1223 nm 的荧光发射.

表 1 各种 Cr^{4+} 掺杂晶体的主要物理和实验参数

晶体名称	晶格常数/nm	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\Delta\lambda/\text{nm}$
LuAlO_3 ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)	1.191	1370	232
YAlO_3 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)	1.201	1378	224
$\text{Y}_3\text{Sc}_{2.78}\text{Al}_{4.78}\text{O}_{12}$	1.205	1397	233
$\text{Y}_3\text{Sc}_{2.52}\text{Al}_{4.52}\text{O}_{12}$	1.209	1407	237
$\text{Y}_3\text{Sc}_{1.8}\text{Al}_{3.8}\text{O}_{12}$	1.222	1468	268
$\text{Y}_3\text{Sc}_{1.5}\text{Al}_{3.5}\text{O}_{12}$	1.227	1508	303
$\text{Y}_3\text{Sc}_{1.28}\text{Al}_{3.28}\text{O}_{12}$	1.231	1593	298
$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	1.228	1456	238
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	1.238	1442	231
$\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$	1.239	1599	276
$\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$	1.242	1561	279
$\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	1.255	1582	299
Mg_2SiO_4	$a = 0.476$ $b = 1.022$ $c = 0.599$	1235	150
Y_2SiO_5	$a = 1.041$ $b = 0.672$ $c = 1.249$	1230	250
Al_2O_3	$a = 0.4736$ $c = 1.3003$	1223*	37*

注: 带 * 者为本工作实验数据, 其余数据取自文献 [2].

4. 结 论

本文研究了 Cr^{4+} 在 Al_2O_3 透明多晶陶瓷的光谱性能, 发现在 Al_2O_3 六配位的八面体结构中, Cr^{4+} 的荧光发射也处在 1100—1600 nm 波段的红外区间, 荧光发射峰位于 1223 nm 附近, 与 Cr^{4+} 在四面体中的发光行为类似. 同时由于氧化铝晶格常数较小, 晶体场强较强, 使 $\text{Cr}^{4+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 荧光发射峰相对其他 Cr^{4+} 掺杂的晶体发生蓝移. 由于 $\text{Cr}^{4+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 中 Cr^{4+} 是位于八面体配位结构中, 其荧光发射峰较窄, 半高宽 $\Delta\lambda$ 仅为 37 nm.

- [1] Sennaroglu A 2002 *Prog. Quantum Electron.* **26** 287
- [2] Kalisky Y 2004 *Prog. Quantum Electron.* **28** 249
- [3] Maiman T H 1960 *Nature* **187** 493
- [4] Moulton P F 1986 *J. Opt. Soc. Am. B* **3** 125
- [5] Shimizu T, Sekikawa T, Kanai T *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 017401
- [6] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R 1975 *Introduction to Ceramics* (2nd ed)(New York : Wiley Interscience)
- [7] 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]

Spectroscopic characteristics of Cr⁴⁺ in transparent polycrystalline Al₂O₃^{*}

Yang Qiu-Hong^{1)†} Zeng Zhi-Jiang¹⁾ Xu Jun²⁾ Ding Jun¹⁾ Su Liang-Bi²⁾

¹ *School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China*

² *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

(Received 29 November 2005 ; revised manuscript received 21 April 2006)

Abstract

Transparent polycrystalline Cr :Al₂O₃ ceramics were synthesized by conventional pressureless synthesis processing. The absorption and emission spectra of Cr :Al₂O₃ ceramics specimens before and after annealing were measured at room temperature. It was discovered that the emission spectra of Cr⁴⁺ in Al₂O₃ octahedral coordination site is in infrared wavelength range of 1100—1600 nm. The emission peak of Cr⁴⁺ is centered at 1223 nm, which is similar to that of Cr⁴⁺ in tetrahedral site. Al₂O₃ has smaller lattice constant, resulting in the larger crystal field strength, so there is a blue shift in the peak of Cr⁴⁺ :Al₂O₃ ceramics compared to those of other Cr⁴⁺-doped crystals. And the emission band is much narrower with full width at half maximum $\Delta\lambda$ 37 nm.

Keywords : Cr⁴⁺ ion, transparent Cr :Al₂O₃ ceramics, spectroscopic characteristics, octahedron

PACC : 4262A, 7820, 8120E

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60578041).

† E-mail : yangqiu hongen@ yahoo. com. cn