

纳米 Al_2O_3 块体材料在可见光范围的荧光现象*

牟季美 张立德¹⁾ 赵铁男²⁾ 姚晓晖

中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026

1) 中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031

2) 中国科学院物理研究所, 北京 100080

1993 年 6 月 14 日收到

对不同温度退火未掺 Cr 的纳米结构 Al_2O_3 块体的荧光谱进行了系统的研究。结果表明, 在纳米级勃母石, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 试样中均观察到两个宽的荧光带 (p_1 和 p_2 带), 它们的波数范围分别为 20000—14500 和 14500—11500 cm^{-1} 。 p_1 带可归结为纳米 Al_2O_3 本身所含的微量 Cr^{3+} 离子产生的荧光, 这与前人报道的掺 Cr 的 Al_2O_3 结果一致, p_2 带为未曾见报道的新的荧光带。本文重点对 p_2 带出现的条件及其机制进行了比较详细的讨论。

PACC: 7155; 3250; 7830

一、引言

关于加 Cr 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶(红宝石)的荧光现象已有许多作者作了系统的研究^[1,2]。他们观察到在波数约为 14400 cm^{-1} 附近出现两条发射峰 (R_1 和 R_2)。80 年代中期开始, 许多作者把注意力转向含 Cr 超微 Al_2O_3 粉的荧光现象的研究^[3,4]。对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 χ , $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 他们同样观察到在约 14400 cm^{-1} 附近出现荧光。他们把荧光出现的机制归结为八面体晶场中 Cr^{3+} 离子的荧光。对于纳米 Al_2O_3 块体材料的荧光现象至今未曾见报道。本文详细讨论了纳米结构 Al_2O_3 块体在波数为 20000 至 11500 cm^{-1} 范围的荧光现象及其与纳米块体材料微结构的关系。

二、试样制备与实验

纳米结构块体是通过原始粉(纳米勃母石)在 380MPa 压力下压制成块, 经不同温度退火后获得。本实验用块体和粉体的相、平均粒径和热处理如表 1 所示。

荧光谱的测量是在 SPEX/403 Raman 谱仪上进行。用氢离子激光器进行激发, 激发波长为 488nm, 步进为 5 cm^{-1} 。

X 射线相分析在一自动衍射仪 (Philips PW1700) 上进行。

* 攀登计划纳米材料科学项目。

表 1 热处理、相和电子显微镜测量的平均粒径

编号		热 处 理	相	平均粒径 d (nm)
粉 体	块 体	原 始 粉	勃母石 AlOOH	50—60nm + 少量 15nm
	A_1			
B_1	A_2	600℃, 2h	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 勃母石	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 15nm + 少量 50—60nm AlOOH (勃母石)
B_2	A_3	800℃, 2h	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	15nm
	A_4	1000℃, 2h	$\alpha + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	~15nm
	A_5	1200℃, 2h	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	84nm

用 Z-3 型大型石英光谱仪分析的化学成分如表 2 所示。

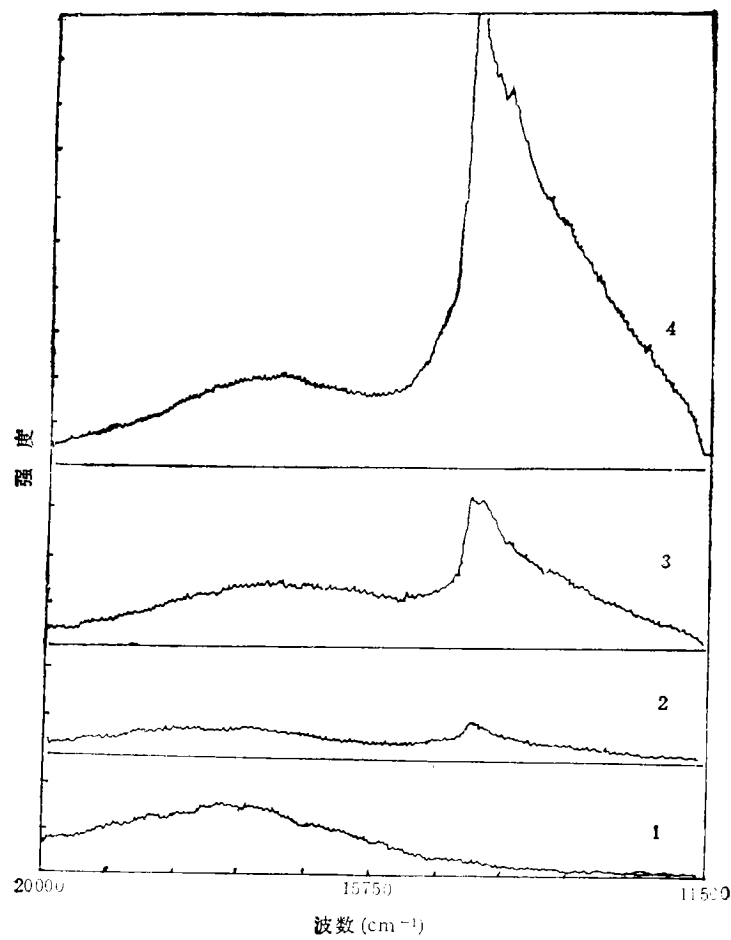


图 1 不同热处理纳米 Al_2O_3 块体试样的荧光谱 曲线 1——原始试样； 曲线 2——600℃, 2h； 曲线 3——800℃, 2h； 曲线 4——1000℃, 2h

表 2 纳米结构 Al₂O₃ 块体的杂质含量(%)

Fe	Ca	Cr	Mg	Ti	B	Mn	Cu	K	Na	Si
0.142	0.015	0.015	0.0056	0.011	0.031	0.0061	0.0016	0.044	0.0045	0.057

三、实验结果

1. 纳米 Al₂O₃ 块体的荧光谱

图 1 给出不同温度退火试样 (*A*₁—*A*₄) 在波数为 20000 至 11500cm⁻¹ 范围内的荧光谱。图 2 为 1200℃ 退火试样 (*A*₅) 的荧光谱。不同退火处理的结果见表 3。由上述图和表看出,在 20000 至 11500cm⁻¹ 内出现的两个荧光带 (*p*₁ 和 *p*₂) 的宽度、强度和峰位随退火温度的改变(相结构和粒径的变化)而变化。

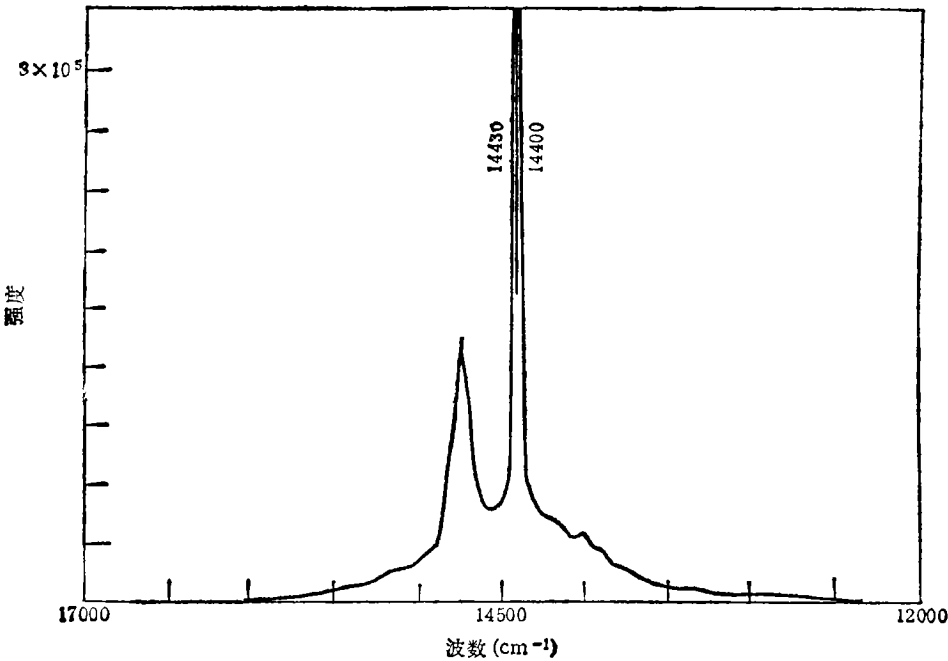


图 2 1200℃ 退火试样 (*A*₅) 的荧光谱

表 3 *p*₁ 和 *p*₂ 带的强度和峰径随热处理温度的变化

热处理温度	<i>p</i> ₁	<i>p</i> ₂	
	峰位 (cm ⁻¹)	峰位 (cm ⁻¹)	带的强度
未处理试样	—	17500	4.5×10 ³
600℃, 2h	14405	17600	1.8×10 ³
800℃, 2h	14405	16900	4.2×10 ³
1000℃, 2h	14405	17110	1.4×10 ⁵
1200℃, 2h	14430,14400		

2. 粉体与块体试样荧光谱的比较

图 3 为 600℃ 和 800℃ 退火后粉体和块体 Al_2O_3 试样的荧光谱。由图 3 表明,在相同退火条件下粉体的 p_1 带比块体的弱, p_2 带比块体的强。600℃ 退火,与块体相比较,粉体的 p_1 带未发生移动,但 p_2 带移向了长波方向(波数变小)。800℃ 退火,粉体的 p_1 和 p_2 带的峰位均未移动。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1200℃ 退火试样)粉体与块体的荧光谱相同,但粉体的荧光峰的强度(1.9×10^7)比块体(1.6×10^6)的弱。

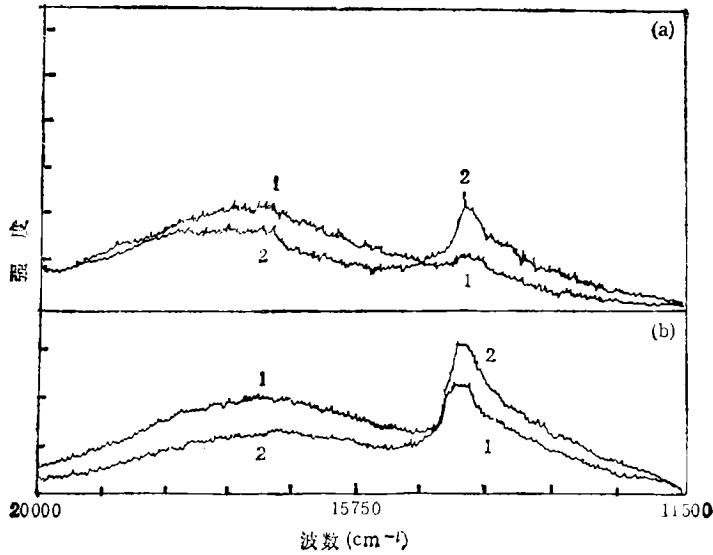


图 3 600℃ 和 800℃ 退火后块体和粉体的荧光谱
(a) ——600℃, 2h; (b) ——800℃, 2h. 曲线 1——粉体; 曲线 2——块体

四、 讨 论

1. 退火对 p_1 带强度和宽度的影响

由实验结果知,纳米 Al_2O_3 块体在 14 500 至 11 500 cm^{-1} 范围内出现荧光带 p_1 ,随热处理温度上升, p_1 带荧光强度增加,带宽减小,1200℃ 时 p_1 带分裂为两个锐峰,峰位分别为 14 400 和 14 430 cm^{-1} ,附近还有一些小的卫星峰(见图 2)。这些结果与 Carturan 等人^[4]在掺 Cr 的纳米级 Al_2O_3 粉体观察到的荧光谱基本相类似。对于掺 Cr 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (红宝石)荧光测量结果表明,在八面体晶场中 Cr^{3+} 离子的 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 电子跃迁可在 14 430 和 14 400 cm^{-1} 两处产生两个很锐的荧光峰(R_1 和 R_2)^[1,2]。这一结果恰好与 1200℃ 退火的纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 块体的结果完全一致。由表 2 知,本实验采用的试样也含有 Cr,这表明在纳米态 1200℃ 退火试样出现的两个锐峰的机制也可归结于八面体晶场中 Cr^{3+} 离子的 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 电子跃迁所致。应该指出, Hirai 等人^[3,4]在纳米 Al_2O_3 粉体中观察到与 p_1 带同样波数范围的宽荧光现象,并把这个现象归结为无序度较高的相(勃母石, δ, χ, θ 和 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$)处于八面体晶场中 Cr^{3+} 离子的 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 和 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 电子跃迁所致。这表

明, 对退火温度 $\leq 1000^{\circ}\text{C}$ 试样, 我们观察到的 p_1 宽荧光带的来源也归结为八面体晶场中 Cr^{3+} 离子的这两种能级的电子跃迁。但是到目前为止, 对 Cr^{3+} 离子在 $14\,500$ 至 $11\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围产生的宽荧光带的强度和宽度与退火温度的变化关系一直未见系统的报道, 而我们对纳米 Al_2O_3 块体从室温至 1200°C , 从勃母石 $\rightarrow \eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 观察到了纳米态 Al_2O_3 块体由 Cr^{3+} 离子引起的荧光带的强度和宽度与纳米态结构密切相关。我们认为 p_1 带强度随热处理温度上升而增加, 与 Cr^{3+} 离子占据八面体位置的几率有关, 同时也受晶场强度的影响。纳米 Al_2O_3 在各个相中 Cr^{3+} 离子所占据的八面体位置的几率是不同的, 晶场的强弱也有差别。在 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中同时存在八面体 Al 和四面体 Al, 八面体和四面体顶角为 O 离子。由于 Cr 离子半径比 Al 离子大, 因此 Cr 离子很难占据 Al 的四面体位置而容易占据 Al 所在的八面体位置。随着热处理温度的增加, 愈来愈多的 Cr 离子占据了八面体位置, 这就使得在八面体晶场中 Cr 离子电子跃迁几率增加, 这是导致 p_1 带随热处理温度上升增强的主要原因。

退火温度 $\leq 1000^{\circ}\text{C}$ 时 p_1 带宽化的主要原因归结为: (1) η 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶胞中空

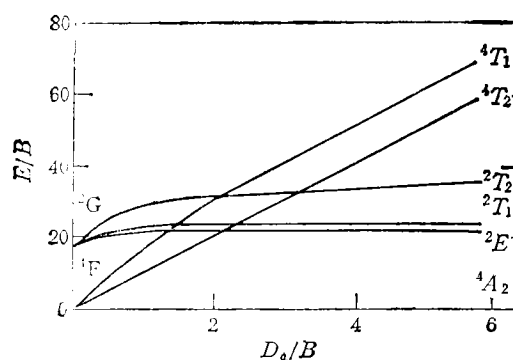


图 4 在八面体晶场中 Cr^{3+} 离子能级与晶场强度的关系

位是无序分布的^[5]; (2) 约占 20% 的体积百分数的界面本身无序程度较高。这就导致了晶场变弱, 使得 ${}^4\text{T}_2$ 能级变得低于 ${}^2\text{E}$ 能级 (见图 4)^[4,6]。结果不仅 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 电子跃迁对 p_1 带有贡献, 而且在其低波数侧 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁对 p_1 带有贡献, 这是 p_1 带宽化原因之一。由于结构的无序度较高, 晶场强度有一个分布, 由图 4 知与晶场强度密切相关的能级间隔也存在一个分布, 因此 Cr^{3+} 离子的 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 和 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 的电子跃迁可在

较宽的波数范围产生荧光, 这就是纳米 Al_2O_3 块体 p_1 带宽化的第二个原因。

1200°C 处理的试样为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 它是一种有序度高, 晶场十分强的相。这时 ${}^4\text{T}_2$ 不再低于 ${}^2\text{E}$, p_1 带仅由 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁所致, 并且界面的体积百分数急剧下降至 $\sim 3.0\%$ 。因此上述提到的 p_1 带宽化的原因不再存在, 从而导致宽的 p_1 带消失, 取而代之的是在 14430 和 14400 cm^{-1} 两处出现两个很锐的荧光峰。

2. p_2 带的起源

由图 1 和表 1 看出, 勃母石试样在 $17\,500\text{ cm}^{-1}$ 波数附近出现一个很宽的荧光带, 其范围为 $20\,000$ 至 $\sim 14\,500\text{ cm}^{-1}$ 。前人在红宝石^[1,2], 加 Cr 的 Al_2O_3 超微粉 (包括勃母石, 晶场弱的 δ 和 $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, 以及强晶场的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)^[3,4] 及含 Cr 的其它无机玻璃^[6] 中均观察到荧光现象, 但发光范围约为 $14\,500$ 至 $12\,000\text{ cm}^{-1}$, 从未报道在 $20\,000$ 至 $\sim 14\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围有荧光现象, 因而 p_2 是未掺 Cr 纳米 Al_2O_3 在可见光范围内出现的一个新的荧光现象。为了弄清 p_2 带产生的微观机制, 我们分析不同温度退火下纳米结构 Al_2O_3 块体的微观结构变化及杂质含量与 p_2 带的关系。由表 2 知, 在我们的试样中含有大量 Fe。Weber^[6] 指

出, Fe^{3+} 离子在无序系统(例如玻璃)中由于 d^5 电子的跃迁能导致一个宽的荧光带,并把这种荧光带归结为 Fe^{3+} 离子的 d^5 电子的 ${}^6\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁所致。Tanabe 等人^[7] 计算了 Fe^{3+} 离子由 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^6\text{T}_1$ d 电子跃迁的激发能量,并推算出吸收带的峰位为 $14\,300\text{cm}^{-1}$ 。这与水状 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 复合离子的吸收带实验观测结果一致,而在我们的实验中, p_2 带(在 $20\,000$ 至 $14\,500\text{cm}^{-1}$)的峰位约为 $17\,500$ 至 $17\,600\text{cm}^{-1}$,这比 Tanabe 计算的吸收带的峰位 ($14\,300\text{cm}^{-1}$) 高约 3100cm^{-1} ,但由下面理由可以推测,Weber 所说的 Fe^{3+} 离子的 d^5 电子的 ${}^6\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 的跃迁所导致的荧光发射带很可能就是我们实验观察到的 p_2 带。与上节提到的同样道理,结构无序度的高低和晶场强度 D_q 的强弱对 Fe^{3+} 离子荧光带的峰位和宽度有很大影响。晶场愈弱,荧光带的峰位移向低波数,即电子跃迁的能级间距变小,晶场愈强,峰位则移向高波数。对于无序系统,由于各处的 D_q 大小不等,有一个分布,因此经常观察到吸收带或发射带的宽化。联系我们的实验,不同温度退火纳米 Al_2O_3 块体的微结构差别很大。勃母石由于晶化很差,晶场弱,而 600°C 退火在勃母石中形成大量 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$,晶场相对变强。 800°C 退火,试样完全变成 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$,尽管 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒内晶场比勃母石强,但由于占 20% 体积百分数的界面的无序性所导致的弱晶场,使得纳米 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 块体的平均晶场又弱于勃母石与 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的混合态。 $1\,000^\circ\text{C}$ 退火, $\alpha + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 仍为无序尖晶石结构,但其晶场比 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 强。这就解释了为什么从原始 $\rightarrow 600^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C} \rightarrow 1\,000^\circ\text{C}$ 退火试样荧光带的峰位由勃母石状态的 $17\,500\text{cm}^{-1}$ 先移向高波数 $17\,600\text{cm}^{-1}$ (勃母石与 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的混合相),然后又移向低波数 $16\,900\text{cm}^{-1}$ ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$),最后移向高波数 $17\,110\text{cm}^{-1}$ ($\gamma + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)。与水状复合离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 相比较,纳米 Al_2O_3 块体虽然含有大量无序度较高的界面,但界面毕竟是局域化有序结构^[6,9],并且纳米颗粒中的相(η , γ 或勃母石)的有序度比水状 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子高得多,从而使得平均晶场强度高得多。这就导致了纳米 Al_2O_3 块体 p_2 带的峰位较水状 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子吸收带峰位 $14\,300\text{cm}^{-1}$ 高移了约 $3\,100\text{cm}^{-1}$ 。

3. 粉体与块体的荧光谱比较

比较 600°C 退火的纳米 Al_2O_3 粉体与块体的荧光谱(图 3(a)),可以看出粉体的 p_1 带比块体弱,峰位相同,而 p_2 带比块体的强,峰位移向低波数。与块体相比较,粉体的 p_1 带强度较低,其原因可归结为 Cr^{3+} 离子择优在颗粒表面偏聚所引起的。由于 Cr^{3+} 离子的半径比 Al^{3+} 离子的大,为了使系统能量降低, Cr^{3+} 离子优先占据空隙较大的位置,对纳米粒子占庞大百分数的表面,由于原子排列松散,与颗粒内部相比,颗粒表面为 Cr^{3+} 离子偏聚提供了有利的位置。与此类似,对块体材料 Cr^{3+} 离子也优先在界面偏聚,由于粉体表面原子排列比块体界面中更加松散,因此提供了更多的间隙为 Cr^{3+} 离子占据,致使 Cr^{3+} 离子在颗粒表面偏析几率比块体界面中偏析大得多,结果使得粉体中占据颗粒内部八面体晶场的 Cr^{3+} 离子大大减少。上节已提到 p_1 带主要由 Cr^{3+} 离子在 Al_2O_3 颗粒内的八面体晶场中的电子跃迁引起的,而 p_1 带的峰位主要取决于 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁, ${}^2\text{E}$ 和 ${}^4\text{A}_2$ 能级不随晶场强度变化,因此无论是粉体还是块体峰位不变,粉体的 p_1 带弱于块体的主要是由于粉体中占据八面体晶场的 Cr^{3+} 离子减少,因此 Cr^{3+} 离子的荧光对 p_1 带贡献减少所致。粉体的 p_2 带比块体的强并移向低波数。按理说粉体比块体脱水容易,在

600℃退火试样中粉体所含的 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比块体多,晶场相对变强,这应该使 p_2 带峰位移向高波数,但实际却给出了相反的结果。这主要是小颗粒的表面效应对 p_2 带的峰位影响起决定性的作用。纳米粉体由于比表面大,表面的原子键态的分布十分混乱,致使晶场强度 D_q 变得很弱,甚至低于勃母石块体的,而极弱的晶场强度使 p_2 带移向低波数的“权重”远远大于 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的增加导致峰位高移的“权重”。这就解释了为什么粉体的 p_2 带峰位移向低波数。粉体的 p_2 带比块体的强的理由类似 p_1 带情况, Fe^{3+} 离子半径比 Al^{3+} 离子大, Fe^{3+} 离子在无序度高的颗粒表面偏析的几率比在块体中界面的偏析几率大得多,而 p_2 带是由 Fe^{3+} 离子在无序度高的系统中 d^5 电子的 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁所致, Fe^{3+} 在粉体颗粒表面的增多,导致 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 的电子跃迁几率相对增加,结果粉体的 p_2 带的荧光强度较高。

比较 800℃热处理的粉体和块体的荧光谱(图 3(b))可以看出,粉体的 p_2 带比块体的强, p_1 带比块体弱。这些现象与 600℃处理情况相同,但粉体和块体的 p_1 与 p_2 带的峰位未发生变化。 p_1 带位置不变的原因与 600℃的情况相同。 p_2 带峰位不变是因为 800℃热处理后,无论是粉体还是块体试样全部为 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。由于勃母石的消失,使得它对 p_2 带在高波数范围的贡献消失,因此峰位取决于 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和界面、表面中 Fe^{3+} 离子的贡献,而表面与界面的有序度比勃母石差,从而导致粉体和块体峰位均移向低波数,这就是粉体与块体峰位相接近的原因。 p_1 和 p_2 带强度变化的原因与 600℃热处理的相类似。

1200℃热处理粉体的荧光峰强度比块体低一个数量级,其原因与上述 p_1 峰的相同。

五、结 论

1. 纳米 Al_2O_3 在可见光范围 (20 000 至 11 500 cm^{-1}) 出现两个荧光带, p_1 带位于 14 500 至 11 500 cm^{-1} 范围, p_2 带位于 20 000 至 14 500 cm^{-1} 范围,其中 p_1 带是由八面体晶场中 Cr^{3+} 离子的 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 和 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 的电子跃迁产生的。 p_2 带是由 Fe^{3+} 离子在无序度较高的勃母石及含有大量界面的纳米 Al_2O_3 亚稳相 ($\eta, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 中产生的。这个带属于 Fe^{3+} 的 d^5 电子 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁。

2. p_2 带随热处理温度增加,晶场增强,带的强度增加,带宽变窄。1 200℃退火,宽带消失,仅在 14 430 和 14 400 cm^{-1} 出现两个极强的荧光峰。这与掺 Cr 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (红宝石) 中 Cr^{3+} 离子引起的 R_1 和 R_2 峰完全一致。

p_2 带的峰位随热处理温度增加,块体微观结构变化而改变。从纳米勃母石 $\rightarrow$ 纳米 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 勃母石 $\rightarrow$ 纳米 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ 纳米 $\gamma + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, p_2 带移动的规律是先移向高波数 (勃母石 + $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$), 再移向低波数 ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$), 再移向高波数 ($\gamma + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)。

3. 纳米 Al_2O_3 粉体 p_1 带强度低于块体, p_2 带强度高于块体, p_1 带的位置不变。在 600℃热处理时,粉体的 p_2 带移向低波数 (勃母石 + $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$), 800℃时, p_2 带峰位不变。

[1] D. Lapraz, P. Zacconi, D. Daviller and B. Guilhot, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 126(1991), 521.

[2] G. F. Imbusch and R. Kopelman, "Optical Spectroscopy of Electronic Centers in Solids" in "Laser Spectroscopy of Solids, 49(1981) 1", edited by W. M. Yen and P. M. Selzer, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York (1981).

- [3] Y. Hirai, T. Fukuda, Y. Kobayashi, H. Kuwahara, Y. Kido and K. Kubota, *Solid State Commun.*, **62**(1987), 637.
- [4] G. Carturan, R. D. Maggio, M. Montagna, O. Pilla and P. Scard, *J. Mater. Sci.*, **25**(1990), 2705.
- [5] M. I. Baraton and P. Quintard, *J. Molecular Structure*, **79**(1982), 337.
- [6] M. J. Weber, "Laser Excited Fluorescence Spectroscopy in glass" in "Laser Spectroscopy of Solids, 49(1981) 189", edited by W. M. Yen and P. M. Selzer, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York (1981).
- [7] Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jap.*, **9**(1954), 766.
- [8] J. A. Eastman, M. R. Fitzsimmons, M. Müller-Stach, G. Wallner and W. T. Elam, *Nanostructured Materials*, **1**(1992), 47.
- [9] 蔡树芝、牟季美、张立德、程本培, 物理学报, **41**(1992), 1620.

FLUORESCENCE OF NANOSTRUCTURED Al_2O_3 BULKS IN VISIBLE LIGHT RANGE

MO JI-MEI ZHANG LI-DE¹⁾ ZHAO TIE-NAN²⁾ YAO XIAO-HUI

*Department of Materials Science and Engineering, University of
Science and Technology of China, Hefei 230026*

1) *Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei 230031*

2) *Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*

(Received 14 June 1993)

ABSTRACT

Fluorescence spectra of nanostructured Al_2O_3 bulks, which were not doped by Cr, were investigated systematically. The results show that for nanostructured samples of boehmite, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, two broad fluorescence bands (p_1 and p_2) appear, and p_1 and p_2 bands are located in the wavenumber ranges of 20000 to $\sim 14500\text{cm}^{-1}$ and ~ 14500 to 11500cm^{-1} , respectively. The p_1 band can be attributed to the trace impurity (Cr^{3+} ions) fluorescence. This is consistent with the previous results for Cr doped Al_2O_3 . The p_2 band is a new fluorescence band. Finally, the stress is put on the discussion of conditions and the mechanism of the appearance of the p_2 band.

PACC: 7155; 3250; 7830