

Cr,Mg:GSGG 晶体生长、光谱性能及 Cr⁴⁺ 形成机理的研究*

姜大朋¹⁾²⁾ 苏良碧^{1)†} 徐军¹⁾ 唐慧丽¹⁾ 吴锋¹⁾ 郑丽和¹⁾
王庆国¹⁾²⁾ 郭鑫¹⁾²⁾ 邹宇琦¹⁾

1) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2011 年 5 月 7 日收到; 2011 年 5 月 30 日收到修改稿)

采用传统提拉法单晶生长技术成功生长出了 Cr,Mg:GSGG 晶体, 并对生长出的晶体样品进行了氧化气氛和还原气氛退火处理. 通过对比分析退火处理前后样品吸收光谱的变化, 推断出晶体中四面体配位 Cr⁴⁺ 离子的形成机理为: 晶体生长和高温氧化气氛退火的过程中, 四价 Cr⁴⁺ 离子首先在八面体格位上形成, 然后在热激发作用下与邻近四面体格位上的 Ga³⁺ 离子发生置换反应, 从而形成一定浓度的四面体配位 Cr⁴⁺ 离子. 实验结果还表明, 随着电荷补偿离子 Mg²⁺ 离子浓度的增大, 更有利于提高四面体配位 Cr⁴⁺ 离子的浓度.

关键词: Cr,Mg:GSGG 单晶, 退火处理, 四面体格位, 光谱性质

PACS: 81.10.-h, 71.35.Cc, 61.72.Bb

1 引言

调 Q 固体激光器具有输出脉冲窄、峰值功率高的优点, 因而在激光测距、激光加工、医疗及国防等方面都有广泛的应用前景. 调 Q 技术通常可以分为主动调 Q 和被动调 Q 两类. 与主动调 Q 技术相比, 被动调 Q 方式由于具有结构简单、体积小、成本低廉、稳定性较高等优点而得到广泛的应用. 现今, 具有可饱和吸收特性的被动调 Q 开关已从最初的有机染料、色心晶体, 发展到具有稳定性、耐用性及可靠性的掺有吸收离子的晶体^[1-6] 和半导体^[7,8] 等. 近年来人们已经发现以 Cr⁴⁺:YAG 晶体为代表的一系列含有四面体配位 Cr⁴⁺ 离子的晶体, 在 0.9—1.2 μm 波段具有较好的可饱和吸收特性, 可作为钕激光器的被动调 Q 开关^[9,10].

然而在一些含有高能射线或粒子 (如外太空领域、军事对抗等) 的极端环境下, 以上掺 Cr⁴⁺ 离子的晶体就显示出性能不稳定的缺点. 另一方面, Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂(GSGG) 基质晶体已被证实

具有较高的抗辐照能力^[11,12], 因而作为掺 Cr⁴⁺ 离子的被动调 Q 晶体具有更广阔的应用前景. 然而前人的工作主要集中于 Cr³⁺:GSGG 晶体、Cr³⁺,Nd³⁺:GSGG 晶体在可见波段和近红外波段光谱及激光性能的研究^[13-15], 对于 Cr⁴⁺:GSGG 光谱性能的研究却鲜有报道.

本文采用提拉法生长了不同掺杂比例的 Cr,Mg:GSGG 晶体, 并对晶体样品进行了还原气氛和氧化气氛退火处理, 发现氧化气氛退火处理后四面体配位 Cr⁴⁺ 离子的特征宽带吸收峰强度显著增强, 且随着 Mg²⁺ 离子浓度的增大, 增强的越明显. 实验还证实八面体配位 Cr³⁺ 离子向四面体配位 Cr⁴⁺ 离子转变时, 存在一个过渡阶段: Cr⁴⁺ 首先在八面体格位上形成然后向四面体格位转移.

2 实验

晶体生长以高纯 Gd₂O₃(>99.999%)、Ga₂O₃

* 国家自然科学基金 (批准号: 60938001, 60908030) 资助的课题.

† E-mail: su_lb@163.com

($>99.995\%$), Sc_2O_3 ($>99.999\%$), Cr_2O_3 (分析纯), MgO ($>99.99\%$) 粉末作为初始原料. 激活离子和电荷补偿离子分别由 Cr_2O_3 和 MgO 引入. 掺杂 Cr 离子浓度为 0.1 at.%, Cr 与 Mg 离子的掺杂摩尔比分别为 1:1, 1:2, 1:3. 将按所需掺杂浓度称量好的原料装入行星式混料机内混合 20 h, 然后将混合均匀的原料在 200 MPa 的压力下压制成块后放入马弗炉内进行高温固相烧结. 为得到充分反应的 GSGG 多晶原料, 对原料进行了两次高温烧结. 具体做法如下: 首先在 1200 °C 下高温烧结 20 h, 然后将块料研碎、混合均匀后再次压制成块, 放置在 1500 °C 下高温烧结 20 h. 经过两次高温烧结之后得到了反应较为完全的 GSGG 多晶原料. 然后将多晶原料装入铌金坩埚内, 采用传统的提拉法生长晶体, 生长气氛为高纯氮气, 生长温度约为 1875 °C, 拉速为 2—4 mm/h, 转速为 15—20 r/min. 我们成功生长出了无开裂及散射核心的不同掺杂比例的 Cr,Mg:GSGG 晶体, 晶体整体呈绿色且随着 Mg 离子浓度的增大颜色变深, 如图 1 所示.

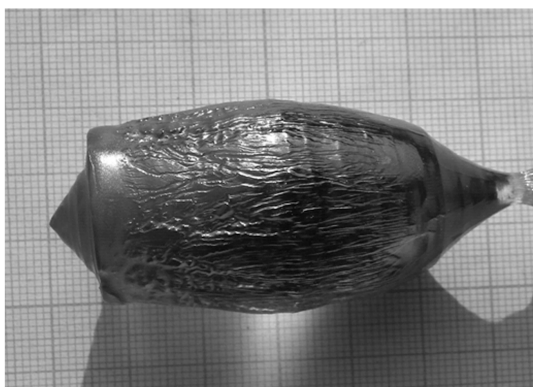


图1 Cr,Mg:GSGG 晶体照片 (Cr, 0.1 at.%; Cr:Mg=1:3)

对不同掺杂比例的原生晶体切片、抛光制样后, 进行还原气氛和氧化气氛退火处理. 还原气氛为流动氢气, 退火温度为 800 °C, 恒温 12 h; 氧化气氛为空气, 退火温度为 600 °C—1500 °C, 恒温时间均为 20 h. 利用 Lambda 1050 UV/VIS/NIR 分光光度计分别测试了退火前后不同掺杂比例样品的室温吸收光谱.

3 结果与讨论

GSGG 晶体是石榴石系列晶体的一种, 属立方晶系, 空间群为 $Ia\bar{3}d$. 其中十二面体和四面体格

位分别由 Gd^{3+} 和 Ga^{3+} 离子占据, 而八面体格位由 Sc^{3+} 和少部分 Ga^{3+} 离子占据 [11,16]. 掺入的 Cr 离子主要是以三价态 Cr^{3+} 的形式处于八面体格位上, 而我们所关心的是四面体配位的 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子. 原生晶体样品的吸收光谱如图 2 所示. 从图中可以明显地看到随着 Mg 离子浓度增大, 归属于四面体配位 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子的 642 nm 和近红外 1.06 μm 处的宽带吸收强度明显增强, 也就是说四面体配位 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子浓度增大了. 因为当二价 Mg^{2+} 离子进入晶格后, 会产生局域电荷不平衡, 这时会有两种方式来满足电荷平衡: 1) 配位氧缺失, 产生氧空位 V_{O} ; 2) 邻近格位上的 Cr^{3+} 离子失去一个电子变成 Cr^{4+} 离子. 所以, 随着 Mg^{2+} 离子浓度的增大, 产生 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子的几率就越大, 最终导致 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子的特征宽带吸收峰强度增强. 由于晶体生长的过程中会形成氧空位, 所以我们可以通过氧化气氛退火的方式来增加晶体中四价 Cr^{4+} 离子的浓度, 进而使近红外 1.06 μm 处的吸收变得更强.

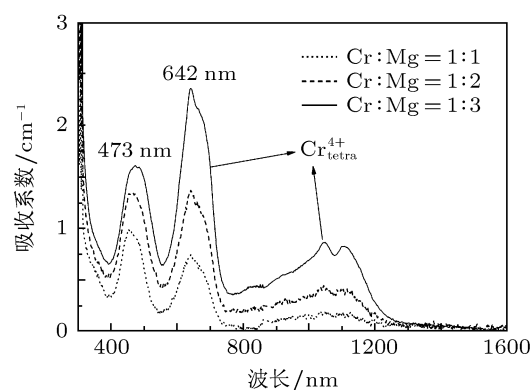


图2 原生晶体的室温吸收光谱

在进行氧化气氛退火的过程中, 我们发现了一个有趣的现象: 三种晶体样品在经过 750 °C/20 h 退火之后, 都呈现出不同程度的粉红色, 升高退火温度后粉红色消失, 样品变成比原生晶体更深的绿色. 我们测试了粉红色样品的吸收光谱, 如图 3 所示. 通过与原生晶体样品的吸收光谱 (图 2) 进行比较, 发现 750 °C/20 h 退火之后样品在蓝、绿色波段的吸收明显增强, 特别是 1:1 和 1:2 的晶体样品, 蓝、绿色波段的吸收强度明显强于红色波段. 从吸收光谱可以看出, 蓝、绿色波段的吸收占主导优势, 因而样品呈现出了粉红色. 我们认为样品在蓝、绿色波段出现的较强的宽带吸收是由八面体配位的 $\text{Cr}_{\text{octa}}^{4+}$ 离子的吸收引起的. 为了排除这一宽带吸收是由 F 类色心引起的可能性, 我们对三种晶体样

品分别进行了氢气气氛退火处理,退火之后的吸收光谱如图 4 所示.氢气退火的过程中 O 会被还原出晶体,晶体内部会产生更多的 O 空位,同时 H 原子又是电子给体,所以晶体中的 F 类色心应该呈增加的趋势.如果样品在蓝、绿色波段的吸收是由 F 类色心引起的话,那么氢气退火后吸收强度应该显著增强.但是通过对比图 3 和图 4 发现,所有样品在蓝、绿色波段的吸收强度不但没有增强,反而变弱了,所以我们可以肯定蓝、绿色波段出现的较强的宽带吸收应该是由晶体内八面体配位 $\text{Cr}_{\text{cota}}^{4+}$ 离子吸收引起的.从图 4 中可以看到,三种晶体样品经氢气退火之后都出现了两个明显的吸收带,且峰型和峰位基本上一致.我们知道在氢气退火的过程中高价态的 Cr 离子会被还原成低价态的 Cr 离子,而这两个吸收中心分别位于 457 nm 和 645 nm 的吸收带,应该是由三价态 Cr^{3+} 离子吸收引起的.由于三种晶体样品中 Cr 离子的掺杂浓度相同,所以氢气退火之后两个吸收带的吸收强度基本一致.

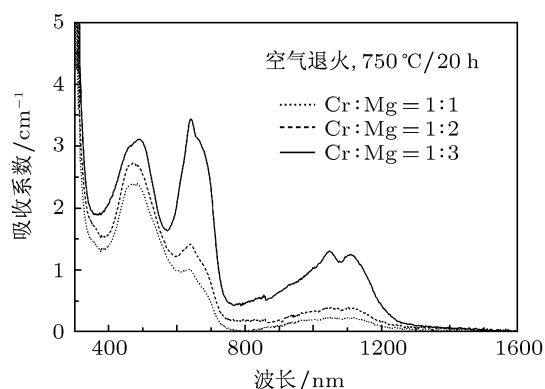


图 3 750 °C/20 h 空气气氛退火后样品的吸收光谱

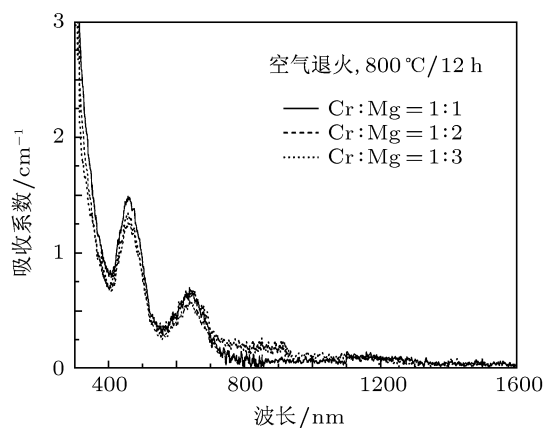


图 4 氢气气氛退火后样品的吸收光谱

确定了样品在蓝、绿色波段较强的宽带吸收是由八面体配位 $\text{Cr}_{\text{cota}}^{4+}$ 离子吸收引起的之后,我们

对样品进行了更多的氧化气氛退火实验,以便分析四面体配位 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子的形成过程.从图 3 和图 4 中可以看到八面体配位 $\text{Cr}_{\text{cota}}^{4+}$ 与 Cr^{3+} 的吸收带是部分重叠的,这对分析 $\text{Cr}_{\text{cota}}^{4+}$ 离子吸收强度的变化带来了不利的影响.因此在后面处理氧化气氛退火后样品的吸收光谱时,我们采用减法处理,即将测得的吸收系数减去相应样品氢气退火后的吸收系数,这样处理后的吸收光谱只包含四价 Cr^{4+} 离子的吸收贡献,便于分析.通过上述方法,我们对比分析了不同氧化气氛退火温度下样品吸收光谱的变化.图 5 是 1:3 样品空气气氛退火之后的部分吸收光谱,图中虚线框内标示的为八面体配位 $\text{Cr}_{\text{cota}}^{4+}$ 离子的吸收带.从图中可以看到 $\text{Cr}_{\text{cota}}^{4+}$ 离子的吸收强度,随着退火温度的升高先是增大,随后又开始降低;而四面体配位 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子的吸收先是缓慢增强,随后突然增大.1:1 与 1:2 的晶体样品在退火过程中也出现了类似的光谱变化.这两种不同格位上 Cr^{4+} 离子吸收强度的变化可以有力地说明在退火过程中,存在 $\text{Cr}_{\text{cota}}^{4+}$ 离子向 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子的转变.图 6 列出了三种不同晶体样品在氧化气氛中不同退火温度下(退火时间均为 20 h),1.06 μm 波段处吸收系数的变化.

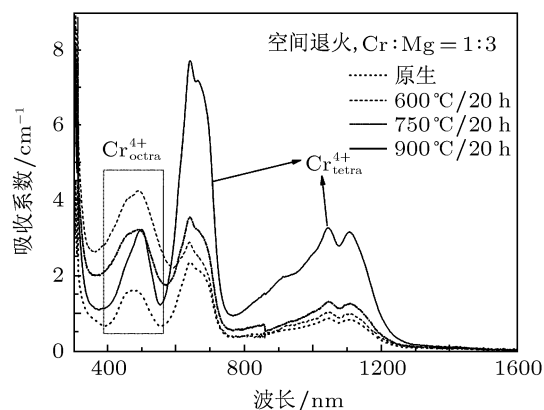


图 5 空气退火后四价 Cr^{4+} 离子吸收强度的变化

图 6 可以更为直观地反映出四面体配位 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子浓度的变化.从图中可以看到当退火温度不高于 750 °C 时,三种不同掺杂比例的样品在 1.06 μm 处的吸收系数变化都不是很明显,结合图 5 我们认为在这一温度段对应的为八面体配位 $\text{Cr}_{\text{cota}}^{4+}$ 离子形成并累积的过程.其实,其他掺 Cr^{4+} 的被动调 Q 晶体在氧化气氛退火的过程中也存在类似的过程,如 $\text{Cr}:\text{YAG}$ 晶体^[17,18].在这里我们发现当退火温度高于 750 °C 时,1.06 μm 处的吸收系数突然增大,特别是 1:2 和 1:3 的样品表现得更为显著.我们认为

这一现象是由于在退火的过程中八面体配位 $\text{Cr}_{\text{octa}}^{4+}$ 离子得到了足够的热激活能, 越过势垒快速向邻近四面体格位转移, 造成四面体格位上的 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子浓度突然增大引起的. 而随着退火温度的继续升高, 三种样品在 $1.06 \mu\text{m}$ 处的吸收系数并没有持续增大, 而是趋于稳定. 我们认为有两个原因引起了这一现象: 1) 随着退火温度的升高, 晶体内 O 空位密度减小, 八面体格位上的 Cr^{3+} 离子不会持续向四价态 Cr^{4+} 转变, 造成晶体内四价态 Cr^{4+} 离子浓度有限; 2) 八面体格位上的 $\text{Cr}_{\text{octa}}^{4+}$ 离子也不会持续向四面体格位转移, 而是两种不同格位上的离子浓度达到了动态热平衡. 从图 6 中还可以明显看到, 随着 Mg 离子掺杂浓度的增大, 样品在 $1.06 \mu\text{m}$ 处的吸收系数显著增强, 这说明随着 Mg 离子浓度的增加, 晶体生长和退火过程中会产生更多的四面体配位 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子.

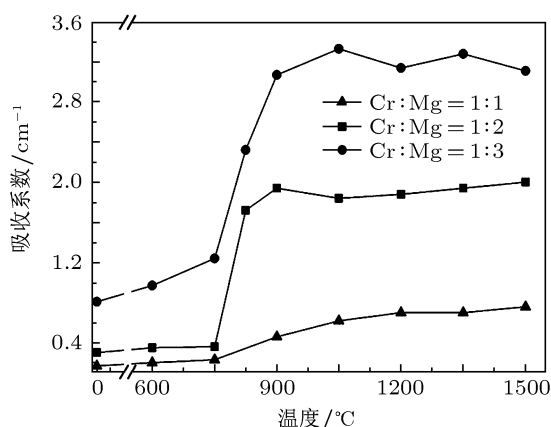
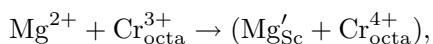


图 6 退火温度对 $1.06 \mu\text{m}$ 处吸收系数的影响

通过前面的分析, 可以确定晶体生长和后期氧化气氛退火的过程中四面体配位 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子的形成过程.

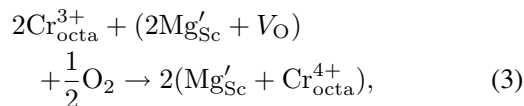
晶体生长的过程中:



晶体生长的过程中随着二价 Mg^{2+} 离子进入晶格, 占据三价 Sc^{3+} 离子格位, 产生局域电荷不平衡, 这时会有两种方式来满足电荷平衡: 1) 八面体配位

氧缺失, 产生氧空位, 其以复合体 ($2\text{Mg}'_{\text{Sc}} + \text{V}_\text{O}$) 的形式存在, 如公式 (1) 所示; 2) 邻近八面体格位上的 $\text{Cr}_{\text{octa}}^{3+}$ 离子失去一电子变为 $\text{Cr}_{\text{octa}}^{4+}$ 离子, 由于晶体生长的高温环境, $\text{Cr}_{\text{octa}}^{4+}$ 离子在热激发的形式下向邻近四面体格位转移, 如公式 (2) 所示.

后期氧化退火的过程中:



在高温氧化气氛下退火时, 空气中的氧原子会向晶体内部扩散, 最终与内部氧空位复合, 与此同时八面体格位上的 $\text{Cr}_{\text{octa}}^{3+}$ 离子会转变为 $\text{Cr}_{\text{octa}}^{4+}$ 离子, 以此来满足电中性, 如公式 (3) 所示; 另一方面, 离子在不同格位上的转换需要能量, 因此在氧化气氛退火时八面体配位的 $\text{Cr}_{\text{octa}}^{4+}$ 离子只有在获得足够的热激活能后, 才能开始快速向四面体格位转移, 与四面体格位上的 Ga^{3+} 发生置换反应, 如公式 (4) 所示. 图 6 中所示样品吸收系数只有在退火温度高于 750°C 时才会显著增大, 也可以证实这一观点.

4 结论

采用提拉法成功生长出了高光学质量的 Cr,Mg:GSGG 晶体, 晶体整体呈绿色, 且随着 Mg 离子浓度的增大颜色变深. 对不同掺杂比例的晶体样品进行了还原气氛和氧化气氛退火处理, 并比较分析了退火后样品吸收光谱的变化. 发现高温氧化退火可以有效地提高晶体内部四面体配位 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子的浓度, 且随着 Mg^{2+} 离子浓度的增大, 这种增大的趋势更为显著. 这说明 Mg 离子浓度的增加, 有助于八面体配位 $\text{Cr}_{\text{octa}}^{3+}$ 离子向四面体配位 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子的转变. 我们还分析了晶体生长和后期氧化退火过程中, 四面体配位 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子的形成过程, 发现八面体配位 $\text{Cr}_{\text{octa}}^{3+}$ 离子向四面体配位 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子转变时, 存在一个过渡阶段: Cr^{4+} 首先在八面体格位上形成然后在热激发作用下与四面体格位上的 Ga^{3+} 离子发生置换反应, 最终在四面体格位上形成一定浓度的 $\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$ 离子.

- [1] Yankov P 1994 *J. Phys. D* **27** 1118
- [2] Wu Z H, Song F, Liu S J, Cai H, Su J, Tian J G, Zhang G Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4659 (in Chinese) [吴朝晖, 宋峰, 刘淑静, 蔡虹, 苏静, 田建国, 张光寅 2006 物理学报 **55** 4659]
- [3] Yumashev K V, Denisov I A, Posnov N N, Kuleshov N V, Moncorge R 2000 *J. Alloys Compd.* **341** 366
- [4] Malyarevich A M, Denisov I A, Yumashev K V, Mikhailov V P, Conroy R S, Sinclair B D 1998 *Appl. Phys. B* **67** 555
- [5] Burshtein Z, Shimony Y, Feldman R, Krupkin V, Glushko A, Galun E 2001 *Opt. Mat.* **15** 285
- [6] Su L B, Zhang D, Li H J, Qian X B, Shen J, Zhou G Q, Xu J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5987 (in Chinese) [苏良碧, 张丹, 李红军, 钱小波, 沈同, 周国清, 徐军 2006 物理学报 **55** 5987]
- [7] Song Y J, Hu M L, Xie C, Chai L, Wang Q M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7105 (in Chinese) [宋有建, 胡明列, 谢辰, 柴路, 王清月 2010 物理学报 **59** 7105]
- [8] Xia P K, Yu H J, Yan P, Gong M L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 044205
- [9] Kalisky Y 2004 *Prog. Quant. Electron.* **28** 249
- [10] Lipavsky B, Kalisky Y, Burshtein Z, Shimony Y, Rotman S 1999 *Opt. Mater.* **13** 117
- [11] Xu Y N, Ching W Y, Brickeen B K 2000 *Phys. Rev. B* **61** 1817
- [12] Danileiko Yu K, Zharikov E V, Laptev V V, Minaev Yu P, Nikolaev V N, Sidorin A V, Toropkin G N, Shcherbakov I A 1985 *Sov. J. Quantum Electron.* **15** 286
- [13] Sun D L, Luo J Q, Xiao J Z, Zhang Q L, Jiang H H, Yin S T, Wang Y F, Ge X W 2008 *Appl. Phys. B* **92** 529
- [14] Sun D L, Luo J Q, Zhang Q L, Xiao J Z, Xu J Y, Jiang H H, Yin S T 2008 *J. Lumin.* **128** 1886
- [15] French S E, Browh D J W, Konwles D S, Piper J A 1998 *Appl. Opt.* **37** 536
- [16] Struve B, Huber G 1985 *Appl. Phys. B* **36** 195
- [17] Tsai C N, Huang K Y, Tsai H J, Chen J C, Lin Y S, Huang S L, Lin Y S 2008 *J. Crystal Growth.* **310** 2774
- [18] Feldman R, Shimony Y, Burshtein Z 2003 *Opt. Mater.* **24** 333

Study of growth, spectra properties and Cr⁴⁺ formation mechanism of Cr,Mg:GSGG crystal*

Jiang Da-Peng¹⁾²⁾ Su Liang-Bi^{1)†} Xu Jun¹⁾ Tang Hui-Li¹⁾ Wu Feng¹⁾
Zheng Li-He¹⁾ Wang Qing-Guo¹⁾²⁾ Guo Xin¹⁾²⁾ Zou Yu-Qi¹⁾

1) (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2) (Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 7 May 2011; revised manuscript received 30 May 2011)

Abstract

Cr,Mg:GSGG crystals are successfully grown by the Czochralski method. The influences of reducing- and oxidizing- annealing treatments on the absorption spectra of Cr,Mg:GSGG crystals are investigated. From the changes of their absorption spectra, it can be inferred that the Cr⁴⁺ ions are initially generated at octahedrally coordinated sites, and then exchange positions with tetrahedral Ga³⁺ ions in neighboring sites under heat exciting. Differences between absorption spectra also suggest that Mg²⁺ ions can improve the concentration of tetrahedral Cr⁴⁺ ions.

Keywords: Cr,Mg:GSGG crystal, annealing treatment, tetrahedral sites, spectroscopic characteristics

PACS: 81.10.-h, 71.35.Cc, 61.72.Bb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60938001, 60908030).

† E-mail: su_lb@163.com