

YAG 晶体色心的 EPR 谱

孙琼丽 黄 新

(中国科学院 福建物质结构研究所, 福州)

吴建平 桂尤喜

(华北光电研究所, 北京)

提 要

本文描述了8种YAG样品的室温和77K的EPR谱。从这些谱的参数与光谱的实验数据对照,认为晶体中有三种顺磁性的色心,其中 $g \sim 2.00$ 和 $g \sim 1.98$ 两条顺磁谱相应于光谱 $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \sim 3.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收带,为YAG基质晶体中的缺陷俘获一个电子构成的电子型缺陷中心;而 $g \sim 3.60$ 的顺磁谱线与氧空位和掺杂的金属离子 Mg^{2+} 、 Cr^{3+} 有关,推测为氧空位团或氧空位与金属离子构成的 $S > 1/2$ 的复合顺磁中心缺陷。YAG晶体随着在大气氛中高温退火,氧的进入和金属离子的掺入,造成电子和空间体积的不平衡,从而使晶体色心浓度加大。

关键词: 色心; 电子顺磁共振。

一、引 言

随着激光器件的产生和运用,发现一些激光工作物质如 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$, $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 等在泵灯照射下,经一段时间的运转,晶体的颜色从淡紫色变为橙茶色或橙红色,在变色的同时,输出激光的阈值增大,输出激光的能量下降甚至达到无激光输出的程度^[1]。这种由于高能射线辐照,使晶体产生色心,导致晶体的输出激光性能变坏的情况,严重地妨碍了晶体的实际运用。为此,色心的形成和结构机理的探索,成为晶体缺陷结构-性能研究的一个重要方面。

由于晶体色心的产生表现为着色(或增色),通常可用光谱的方法来研究。同时,晶体经射线辐照,常出现未束缚的电子和空穴被晶格所俘获,有时引起化学键的破坏,出现了自由原子,分子或带有不配对的电子基团。这些基团在一定条件下稳定于晶体中,构成晶体的不完整部分-点缺陷,这种稳定的点缺陷由带有不配对的电子基团组成时,在合适的温度条件下,借助于灵敏的EPR波谱仪是较容易观察到色心的EPR谱。从谱的参数可了解色心的类型及推测其形成的原因。

Zharikov^[1]、Beruhardt^[2]和Mori^[3]等人均讨论了YAG的色心问题,他们共同的想法是:色心与激活离子无关,它形成于基质晶体中,主要有两个因素:(1)晶体中化学计量的微小偏离。(2)晶体中缺陷或位错区存在着外来的杂质离子。以上两原因所形成的色心,都有可能用EPR实验方法来进行研究。

二、实 验

在西德 Bruker 公司的 ER-420 型顺磁波谱仪(X 带, 100 kHz 小调制磁场)上, 测定了由华北光电所提供的 8 种 YAG 晶体样品的 EPR 谱, 这 8 种样品的掺杂组分和处理条件列于表 1。由于单晶样品的明显各向异性, 造成多条 EPR 谱的严重重叠, 无法分辨。本文把单晶研磨成均匀的粉末, 装在玻璃毛细管中, 制成固态样品, 分别在室温和 77 K 温度条件下测定, 得到无序的多晶粉末的 EPR 谱。

Table 1 Composition and condition annealed of specimen

No.	composition	condition annealed
1	Nd ³⁺ :YAG	no annealed
2	Nd ³⁺ :YAG	1300°C
3	Nd ³⁺ , Mg ²⁺ :YAG	annealing in atmosphere
4	Nd ³⁺ , Cr ³⁺ :YAG	no annealing
5	Nd ³⁺ , Cr ³⁺ :YAG	1300°C annealing in atmosphere
6	Nd ³⁺ , Cr ³⁺ , Mg ²⁺ :YAG	no annealing
7	Nd ³⁺ , Cr ³⁺ , Mg ²⁺ :YAG	
8	Nd ³⁺ , Cr ³⁺ (1), Mg ²⁺ (h):YAG	annealing in atmosphere

为了分析色心的形成和类型, 还在通用的光谱仪上测定了样品的室温吸收光谱, 与 EPR 谱的结果进行比较。

三、实验结果和讨论

对 8 种 YAG 样品分别测定了室温和 77 K 的 EPR 谱, 其谱线的磁场位置列于表 2。在室温下, 1 号样品无明显的色心 EPR 谱, 2 号样品在磁场为 1912G 处有一较弱的峰, 它的出现与样品在大气氛中 1300°C 退火时氧的进入有关。3 号样品除在磁场为 1924G 处有一线宽约 50G 的中等强度的峰外, 在 3450G ($g \sim 1.9997$) 还有一较弱的峰, 而双掺 Nd³⁺、Cr³⁺ 的

Table 2 Magnetic field values of EPR spectra in YAG polycrystalline powder

No	T(k)	(MHz)	H ₁ (G)	H ₂ (G)	H ₃ (G)	H ₄ (G)	H ₅ (G)
2	291	9655	1912	3447			
	77	9430	1853	3362			
3	291	9655	1924	3450	3484		
	77	9430	1846		3412		
4	291	9655	1916	3448	3486	5191	6025
	77	9430	1856	3369	3411	5189	5998
5	291	9655	1924	3446	3482	5191	6032
	77	9430	1852	3364	3406	5185	6010
6	291	9655	1924	3441	3481	5173	6024
	77	9430	1876	3317	3400	5201	6184
7	291	9655	1923	3440	3480	5181	6021
	77	9430	1859	3283	3400	5175	5983
8	291	9655	1923	3444	3481	5181	6015
	77	9430	1870	3362	3412	5187	5983

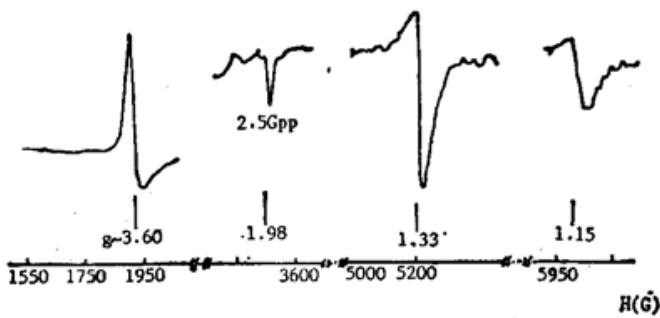


Fig. 1 EPR spectra of polycrystalline powder in 4# solid state specimen (291K; microwave power 20 mW; magnetic field modulation amplitude 1G; increase 1×10^6)

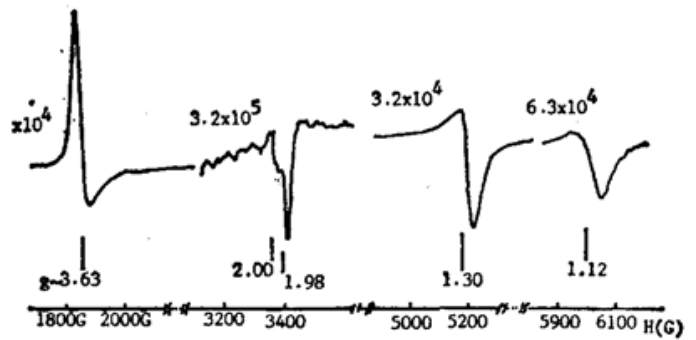


Fig. 2 EPR spectra of polycrystalline powder in 4# solid state specimen (77K; microwave power 20 mW; magnetic field modulation amplitude 1G)

4号, 5号样品除类似3号样品 $g \sim 2$ 处有一弱的窄峰外, 低场谱线明显增强, 同时在 3484G

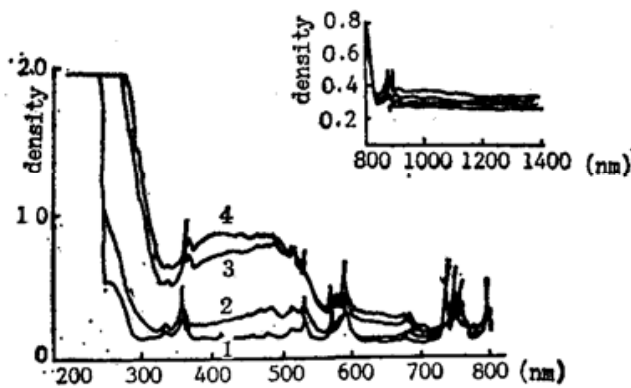


Fig. 3 Optical absorption spectra of Na, Mg: YAG crystal after 3 hours annealing in atmosphere

($g \sim 1.98$) 附近有一中等强度的谱线, 还在 5191G 和 6028G 附近分别出现了两条较强的谱, 其整个谱的形状如图 1。6号、7号、8号样品所测得的谱线与 4号、5号类同, 没有出现新的谱线, 只是在相对强度上有些差异。

77 K 温度下, 各个样品所测得的谱线情况与室温大致相似, 只是在 4~8号样品中 $g \sim 2$ 处, 峰的线宽变窄, 约为 33G, 其相对强度较室温下稍有增加。如图 2。

从吸收光谱的测定看到: 1号样品无色心的本征吸收带, 3号样品在 $3200\text{\AA} \sim 5000\text{\AA}$ 之

间 ($2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \sim 3.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) 有附加色心的吸收带。如图 3。

据文献[3]报道, 在 YAG 晶体受 UV 辐照后, 出现多种的电子型及氧空位型的缺陷形式, 这些缺陷成为 YAG 晶体中的色心, 其中在 $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \sim 3.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收光谱带是电子型的 E_2 、 E_3 缺陷, 它们是由晶体中的缺陷中心俘获一个电子组成, 这种附加着色的中心用通常的 X 带具有 100 kHz 磁场调制 EPR 谱仪, 测定得到 Gaussian 线型 34G 线宽的谱线, g 值比自由电子的 g 值稍小, 这与我们测定的 H_2 、 H_3 两条谱线的情况类似。另外从顺磁共振色心谱中电子型 F 心的分析可知^[4], 由于自旋和轨道的耦合作用, 使激发态和基态之间杂化(混合), 引起 g 因子相对自由电子 g 值有一小的改变, 其改变量

$$\Delta g \propto -\frac{\lambda}{\Delta}, \quad (1)$$

式中 λ 为旋-轨耦合系数, Δ 为激发态与基态之间的能量差。对照 8 种 YAG 样品中的 H_2 、 H_3 两条谱线, 其 g 值分别为 $g_2 \sim 1.9997$ 和 $g \sim 1.9800$ 均小于 $g_e = 2.0023$, 所以也证明是电子型的缺陷。对于 2号~8号样品, 室温下均在 1920G ($g \sim 3.6$) 附近测得一条谱, 而 77 K 温度下该谱线移到磁场为 1860G ($g \sim 3.6$) 附近, 由于它的出现与 1300°C 大气氛中退火有关, 因而这种缺陷中心与氧空位的浓度直接联系, 其强度随着掺杂其它金属离子 Mg^{2+} 、 Cr^{3+} 而

逐步增大,特别与 Cr^{3+} 的掺杂量有关,说明该缺陷中心的形成在掺入金属离子后明显加大。而从 g 值偏离 g_0 较大这点可以推测是一种 $S > \frac{1}{2}$ 的复合缺陷所致。4号~8号样品中均掺入 Cr^{3+} ,在 EPR 谱中都出现 H_1, H_4, H_5 三条谱线,这些谱线强度明显随 Cr^{3+} 掺杂量的多少而改变,可认为是金属 Cr 离子的 EPR 谱。从配位场下的能级图分析(图 4),若 $\text{Cr}^{3+}(3d^3, {}^4F, L=3, S=\frac{3}{2})$ 在外磁场作用下能级分裂,应可观察到三条谱线,而若是 $\text{Cr}^{2+}(3d^4, {}^5D, L=2, S=2)$ 在外磁场作用下其能级分裂应观察到 4 条谱,对照我们的实验结果,说明 Cr 离子仍是 Cr^{3+} 形式。 Mg^{2+} 、 Cr^{3+} 的加入促使色心的浓度加大,很可能是由于掺杂离子的半径或价态与替代离子不同所引起的体积或电子不平衡,造成晶体缺陷浓度加大。因为 Cr^{3+} 的离子半径为 0.69 \AA , Mg^{2+} 为 0.65 \AA 而 Al^{3+} 仅为 0.50 \AA ,因而掺入 Mg^{2+} 或 Cr^{3+} 均能引起体积和电子的不平衡,从而使色心浓度增大,对于 Cr^{3+} 的加入比 Mg^{2+} 的掺入更有利于形成色心的原因,尚待进一步研究。

最后从 EPR 谱和光谱两种实验结果,我们初步可对 YAG 晶体中色心的类型和形成原因有如下看法:

(1) 光谱 $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \sim 3.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收带与 EPR 谱中 $g \sim 2.00$ 和 $g \sim 1.98$ 的两条谱相应,其分别是由 YAG 基质晶体中的缺陷俘获一个电子所造成的电子型色心。

(2) 2号~8号样品中 $g \sim 3.60$ 的谱线与氧空位和掺杂的金属离子 Mg^{2+} 、 Cr^{3+} 有关,推测是由氧空位团或氧空位与金属离子构成 $S > \frac{1}{2}$ 的复合顺磁中心缺陷所致。

(3) 从 4号~8号掺入 Cr^{3+} 的 YAG 样品中仅得到三条 EPR 谱,且强度与 Cr^{3+} 掺入量有关,所以更类似 $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ 的 EPR 信号。

(4) YAG 晶体随着在大气氛中高温退火,氧的进入和金属离子的掺入,造成电子的空间体积的不平衡,从而使晶体缺陷浓度加大,着色严重。

参 考 文 献

- [1] E. V. Zharikov, V. I. Zhekov *et al.*; *Sov. J. Q. E.*, 1976, **6**, No. 3 (Mar), 315~318.
- [2] H. J. Bernhardt; *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1976, **34**, No. 2 (Apr), 483~487.
- [3] K. Mori; *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1977, **42**, No. 1 (Jul), 375~384.
- [4] S. A. Altshuler, B. M. Kozyrev; *«Electron Paramagnetic Resonance»*, (Academic Press. New York and London, 1964), 278.

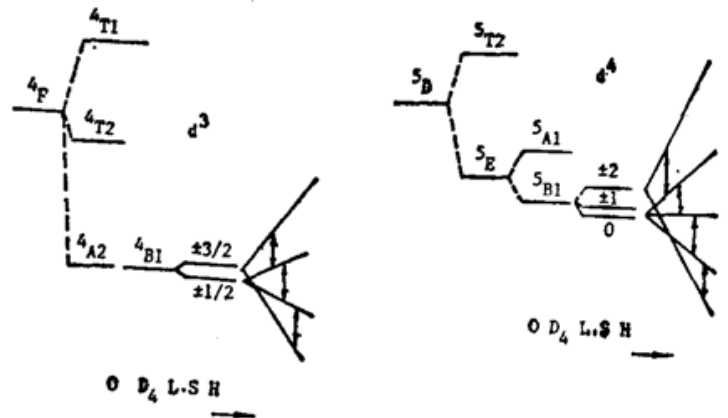


Fig. 4 Energy levels of $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$ and $\text{Cr}^{2+}(3d^4)$ in the ligand and magnetic field

EPR spectra of colour centres in YAG crystals

SUN QIONGLI AND HUANG XIN

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou)

WU JIANPING AND GUI YOUXI

(North China Research Institute of Electro-Optics)

(Received 11 March 1989)

Abstract

In this paper, EPR spectra of eight classaele YAG crystals at room temperature and 77K have been described. Based on data of EPR and optical spectra, three paramagnetic colours exoisting in crystals are suggested. Two EPR spectra with $g \sim 2$ and $g \sim 1.98$ are corresponding to $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \sim 3.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ bands of optical absorption spectra. These spectra are originated from the defect centres of electronic type when the defect capturing one electron in YAG crystals. The other EPR spectrum with $g \sim 3.6$ depends on oxygen vacacies and doped with metallic ions Mg^{2+} and Cr^{3+} . The author supposed that it is a complex paramagnetic defect centre of $S > 1/2$, consisting of an oxygen vacancy or its group and metallic ions.

When YAG crystals doped with metallic ions and annealed in high temperature atmospheric, the colour centre concentration increases, which is caused by out of balance on the electron and volume in crystals.

Key words: colour centre; electron paramagnetic resonance (EPR).