

BeAl₆O₁₀ 晶体中的 Cr³⁺ 发光中心

吴光照 马笑山 沈雅芳 张秀荣 徐 军* 张新民

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

铬激活的 BeAl₆O₁₀(BHA) 晶体中 Cr³⁺ 离子形成多种发光中心, 给出复杂的发光。发光谱中包含着荧光寿命为几十微秒至几毫秒不同的光谱成分, 本文用 Chrono 光谱法分离这些重迭的成分, 辨认出三种铬中心——两种强场中心, Cr(I) 和 Cr(II), 一种低场中心, Cr(III)。并且给出了它们占据的格位。一个单胞里可能的铬格位共有 40 个。其中, 24 个畸变了八面体格位属于 Cr(I) 型中心; 8 个畸变较小近乎正八面体的格位属于 Cr(II) 型中心; 另外 8 个格位具有次近邻微扰结构, 属于 Cr(III) 型中心。Cr(III) 给出宽带发射。
关键词: BeAl₆O₁₀(BHA) 晶体, Chrono-光谱。

一、引 言

不同基质中三价铬离子的发射谱有几种类型。一种以红宝石为代表, 发射谱由双 R-线及其边带组成。另一种以 Mg₂SiO₄:Cr 为代表, 发射谱是个宽带。还有一种, 以紫翠宝石为代表, 发射谱中既有窄的双 R-线, 又有宽带; 而且双 R-线和宽带具有相同的室温荧光寿命。

掺铬的六铝酸铍单晶 (BeAl₆O₁₀:Cr 或 BHA:Cr) 首次生长于 1986 年^[1], 由于缺少研究, 它的发射谱的主要景象还没有被充分地理解。其中有窄线也有宽带, 所不同的是主 R-线不是两条而是三条。而且, 无论是低温还是室温, 它们的荧光寿命均不同于宽带的荧光寿命。例如, 室温下, 三条主线的荧光寿命为 2~4 ms, 而宽带的寿命是 30 μs。吸收线严重非均匀加宽。这些现象表明, Cr³⁺ 离子在 BHA 晶体中可能是形成了多种类型的发光中心, 导致了光谱的复杂性。作为多中心的一个结果, 光谱成分的重迭在所难免, 荧光寿命的准确测量有些困难。在这种情况下, 可以应用 Chrono 光谱法^[2,3], 以准确地区分不同衰减时间的、波长重迭的光谱成分。所以, Chrono 光谱能够区分不同的发光中心, 有助于光谱的辨认。再加上晶体结构的数据, 就可以给出各种发光中心的结构。

二、Cr³⁺ 中心的类型

Chrono 光谱法^[2,3]基于相敏检波技术。如果样品含有多种寿命不同的发光中心, 那末, 当激发光被调制时, 荧光信号将有不等的相位滞后, 原则上就可用锁相放大器将它们分离。实验中会看到, 适当选择锁相放大器的参考相位, 某个光谱成分会被完全压制掉, 在荧光谱上“消失”。这个相位叫做该光谱成分的“压制点相位”。

BeAl₆O₁₀:Cr 晶体样品的 Chrono 实验测量是在 300 K 和 77 K 下做的。激发光的调

制频率为 69.9 Hz。本文中给出的是 77 K 时的结果。样品的铬浓度为 0.1wt%。

图 1(a~g)显示了参考相位以刚好等于各压制点相位之间间隔为步长改变时的 Chrono 光谱图。当相对相位置于零度时,测得大体上完整的荧光谱(图中曲线 a),长波方向直到 900 nm。在 25° 压制点,宽带发光首先“消失”(图 1, b),表明它的衰减时间较短。结果,锐线和边带从宽带发光的掩蔽中清楚地显露了出来。接着 L_5 线(7352Å)在 45° 时被压制掉(图 1, c)。

这时宽带已经指向了正方向。 L_4 线(7163 Å)的压制点相位是 50°, L_3 线的压制点相位是 54°。 L_1 和 L_2 (6875 Å 和 6900 Å)在同一个相位 83° 的(f)曲线上消失。

对于图 1 中未能显示的弱线,也做了强度扩展的测量,结果一并列入表 1 中。

以上实验结果提供了区分铬中心的依据。看来, L_1 和 L_2 线属于同一种类型铬中心的发射,所

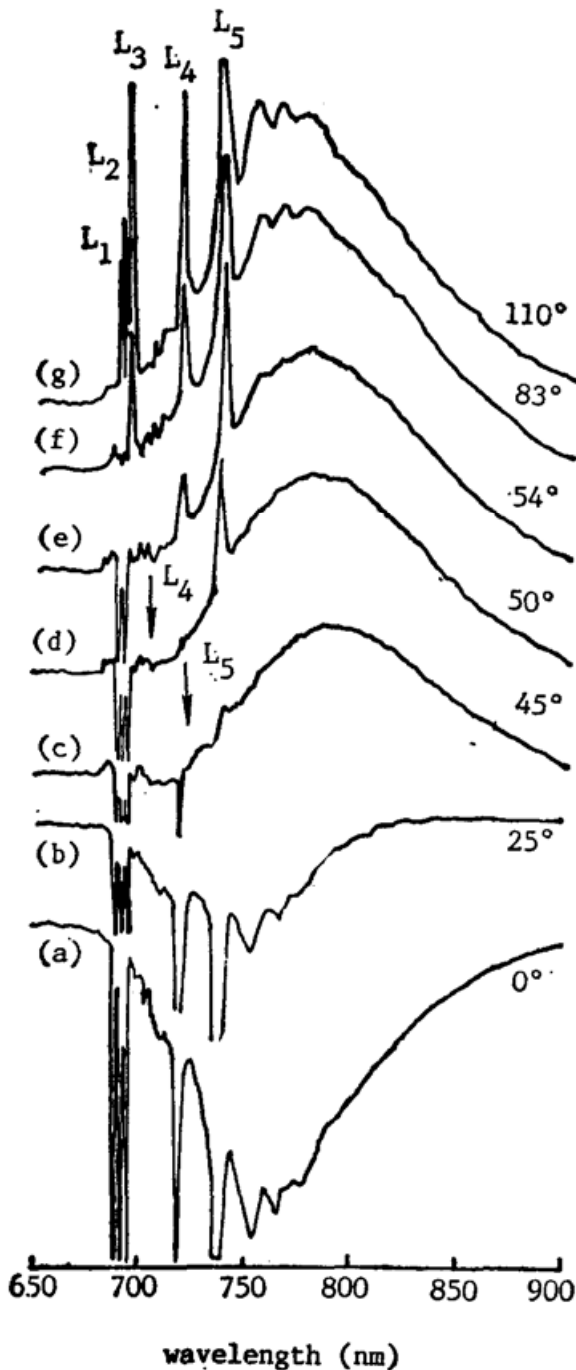


Fig.1 Chronospectrum of BHA:Cr at 69.9 Hz and 77 K. Null point phase angles are given relative to an arbitrary zero

Table 1 Null point phase ϕ relative to an arbitrary zero and identification of the emission from BHA:Cr at 77 K

| emission | λ (Å) | ϕ (deg) | Cr - centre |
|----------|---------------|--------------|-------------------------|
| band | 7900 | 25 ± 1 | Cr (III) |
| L_5 | 7353 | 49 ± 0.5 | 1st I-II pair |
| L_4 | 7163 | 50 ± 0.5 | 1st I-I pair |
| - | 7120 | 65 ± 1 | ----- |
| - | 7097 | 57 ± 1 | ----- |
| - | 7073 | 32 ± 1 | ----- |
| - | 7050 | 28 ± 1 | ----- |
| - | 7018 | 25 ± 0.5 | Cr (III) nonphonon line |
| - | 6990 | 23 ± 1 | ----- |
| - | 6966 | 83 ± 1 | ----- |
| L_3 | 6930 | 54 ± 0.5 | Cr (II) |
| L_2 | 6900 | 83 ± 0.5 | Cr (I) |
| L_1 | 6875 | 83 ± 0.5 | ----- |
| - | 6858 | 25 ± 1 | ----- |
| - | 6837 | 23 ± 1 | ----- |
| - | 6812 | 32 ± 1 | ----- |
| - | 7654 | 50 ± 1 | ----- |
| - | 7503 | 50 ± 1 | ----- |
| - | 7700 | 50 ± 1 | ----- |

以它们有同样的压制点相位。进一步的证据是,这两条线的强度比随温度指数式地变化。我们把发射 L_1 和 L_2 线的铬中心记为 Cr(I) 或 I。

L_3 线的压制点是 54° , 此时并无其它谱线同时受到压制。故把 L_3 线归于另一种类型的铬中心, 记为 Cr(II) 或 II。没有观察到晶场引起的 L_3 线的分裂。

第三种类型的铬中心, Cr(III) 或 III, 给出宽带发射; 如上所述, 该发射带的压制点是 25° 。即使在室温下, 这个带的荧光寿命与 $L_{1,2,3}$ 线的寿命也不一致。所以, 不能将 $L_{1,2}$ 线或 L_3 线归属于 Cr(III) 中心。总之, 掺铬的 BHA 晶体中至少存在三种发光中心: 两种强场铬中心, Cr(I) 给出双 R -线 $L_{1,2}$, Cr(II) 给出单 R -线 L_3 ; 一种低场铬中心, Cr(III), 给出宽带发射。

除了单体铬中心之外, 还可能存在交换耦合的铬离子对。早先的报道中我们曾指出, 在线强度的浓度关系上, 重迭在谱带上的 L_4 线和 L_5 线具有铬离子对谱线的性质^[4]。现在根据它们不同的压制点相位, 并考虑到单体 Cr(I) 谱线($L_{1,2}$)的压制点相位大于单体 Cr(II) 谱线(L_3)的压制点相位, 可以进一步辨认 L_4 线是来自近邻的 I-I 对, 而 L_5 线来自近邻的 I-II 对。近邻是最强的微扰, 因此, 近邻铬对中心的谱线有相当可观的强度, 其压制点相位也比组成它的单体铬的低很多。

除了 L_4 和 L_5 线有证据表明它们是来自铬对中心之外, 观察到的许多弱线也可能是来自铬对。这种可能性在讨论中略有说明。

弱线 7018 \AA (25°) 和弱线 6858 \AA (25°), 有与 Cr(III) 的谱带完全相同的压制点, 其很可能是 Cr(III) 中心发射的零声子线。我们倾向于把 7018 \AA 线作为 Cr(III) 的零声子线。理由如下:

从吸收带与发射带关于零声子线对称的观点, 若假定零声子线在 7018 \AA , Cr(III) 的吸收带极大值就应该在 633 nm 。在这种情况下, 用 633 nm 激发, Cr(III) 的谱带强度相对于其它中心的谱线强度(例如 $L_{1,2,3}$ 线), 会有明显的增加。如果把 6858 \AA 线作为零声子线, 情况就不同了。这时对应的吸收极大在 605 nm , 非常接近样品的吸收极大 601 nm 。由于各种单体铬中心的吸收带宽相差不多, 一旦吸收极大重合, 选择激发现象就不会明显。 632.8 nm (He-Ne 激光) 激发实验结果见图 2; 图中显示该波长激发 Cr(III) 中心更有利, 这表明前一假定更合理。

以上谱线辨认结果列于表 1 的最后一列。

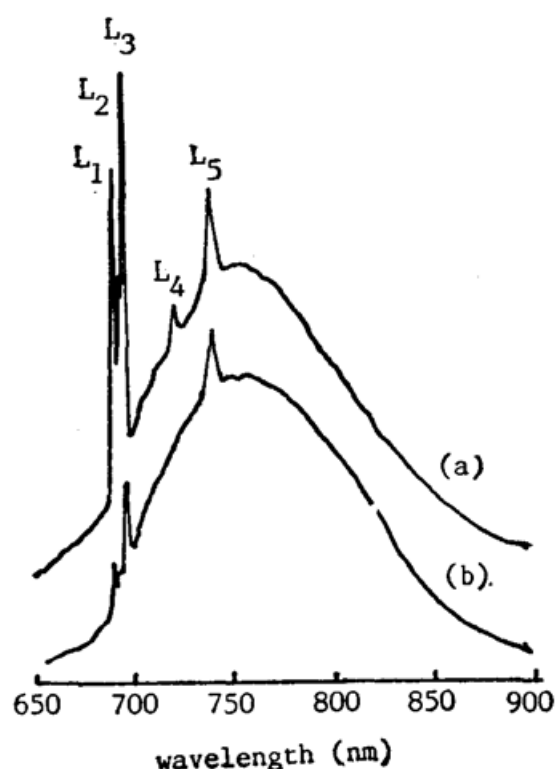


Fig. 2 Emission Spectrum excited by xenon-lamp (a), by 632.8 nm laser (b). Chromium concentration $0.1 \text{ wt}\%$. 300 K

三、Cr³⁺ 中心占据的格位

BHA 晶体属正交晶系的 $P_{\infty}2_1$ 空间群 (O_{2v}^5), 晶胞参数, $a=9.534$, $b=13.789$, $c=$

8.906(Å)。每个单胞里有 8 个 $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ 分子, 共有 48 个 Al^{3+} 离子, 8 个 Be^{2+} 离子和 80 个氧离子。列在表 2 中的数据计有各个八面体 Al 格位上的平均 Al-O 键长(l_{av}), 最大键长差(Δl_{max}), 以及 O-Al-O 键角的最大偏差($\Delta\alpha_{max}$)。表 2 中头 24 个畸变了八面体格位, 有 6 种畸变方式[Al(1)~Al(6)]。它们可以被 Cr 取代而形成 Cr(I)型中心。接下来的 8 个 Al 格位[Al(9), Al(10)], 畸变很小, 接近正八面体, 属 O_h 点群, 它们能够被 Cr 取代, 而形成的是 Cr(II)型中心。后面 8 个格位[Al(11), Al(12)], 有特殊的结构, 即两个八面体与一个 Be(或 Al)的四面体共享两个面, 致使 Al-Be 距离只有 1.6Å~1.7Å 之短(见图 3)。这势必降低了这种 Al 格位上的晶场强度。所以, 把这些 Al 格位确定为 Cr(III)型低场中心的起源。还剩下 8 个 Al 格位没有列出。它们是不易为 Cr 取代的四面体格位。

Table 2 Site parameters of the octahedron aluminium in a unit cell of BHA crystal

| Al^{3+} | l_{av} (Å) | Δl_{max} (Å) | O-Al-O $\Delta\alpha_{max}$ (deg) | Cr^{3+} |
|------------------|-----------------|-------------------------|---|------------------|
| 4 Al(1) | 2.02 | 0.25 | 16 | Cr(I) |
| 4 Al(2) | 1.96 | 0.13 | 13 | Cr(I) |
| 4 Al(3) | 2.00 | 0.17 | 13 | Cr(I) |
| 4 Al(4) | 2.00 | 0.18 | 13 | Cr(I) |
| 4 Al(5) | 2.00 | 0.19 | 10 | Cr(I) |
| 4 Al(6) | 2.05 | 0.20 | 12 | Cr(I) |
| 4 Al(9) | 1.92 | 0.06 | 3 | Cr(II) |
| 4 Al(10) | 1.93 | 0.08 | 2 | Cr(II) |
| 4 Al(11) | 1.96 | 0.28 | 6 | Cr(III) |
| | 1.94 | 0.33 | 13 | Cr(III) |
| 4 Al(12) | 1.93 | 0.38 | 10 | Cr(III) |
| | 1.97 | 0.24 | 7 | Cr(III) |

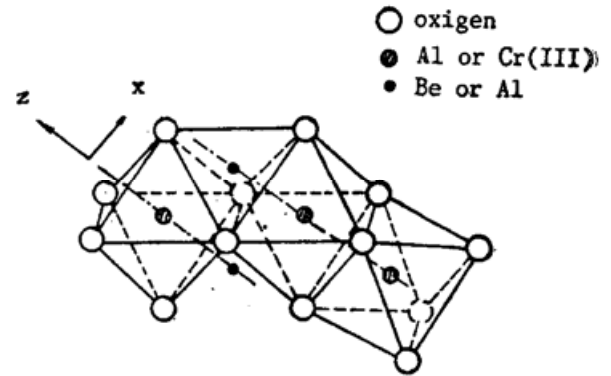


Fig. 3 Structure of Cr(III)-type centers in BHA crystal

四、讨 论

首先讨论表 1 中那些弱线的起源问题。正如前面所述, 一个单胞里有 24 个可能的 Cr(I) 格位($L_{1,2}$, 83°)和 8 个可能的 Cr(II) 格位(L_3 , 54°), 所以, 容易形成最近邻的 I-I 对 (1st I-I pair) 和最近邻的 I-II 对 (1st I-II pair), 并且, 压制点分别降至 50° (L_4) 和 45° (L_5)。那末, 如果一些弱线的压制点相位处在 83° 和 50° 之间, 就有理由设想它们是来自次近邻的 I-I 对或 I-II 对 (2nd I-I pair 或 2nd I-II pair), 甚至更远距的铬对 (Far I-I pair)。例如, 7120Å 线 (65°) 可归属于 2nd I-I 对; 7097Å 线 (57°) 可归属于 2nd I-II 对; 6996Å 线 (83°) 可归属于 Far I-I 对。如果某些弱线的压制点相位处在 50° 和 25° 之间, 即比 1st I-I 对压制点还低, 那末, 它们很可能也是来自铬对。这时, 为了解释它们的低压制点相位, 可以设想从它们到 Cr(III) (25°) 有能量传递存在, 故而降低了其压制点相位。例如, 7073Å 线 (32°), 7050Å 线 (28°), 6812Å 线 (32°)。

另外一个与 Cr:BHA 多中心性质有关的问题是吸收线的非均匀加宽。在通常为 $^4A_2 \rightarrow ^2E$ 跃迁的区域, 我们观察到的不是可分辨的吸收线, 而是严重非均匀加宽的“一堆”吸收。即使在 77K 和足够仪器分辨率下也是如此。表 2 的数据能够解释严重非均匀加宽的原因,

那就是头 24 个八面体格位严重畸变,并且有多种畸变方式。可是,发射的共振线, $L_{1,2}$ 和 L_3 是能够很好地被分辨的(见图 1),这可能是由于铬中心之间有激发态能量传递存在,减少了有效发射中心的数目。

Cr:BHA 含有二种强场中心和一种低场中心。强场中心和低场中心共存。容易形成铬离子对。本文给出了铬中心的结构,辨认了发射谱的主要景象,并从结构上解释了吸收线加宽的原因。

感谢复旦大学陈民勤博士提供了晶体结构参数。

参 考 文 献

- [1] Ma Xiaoshan, Pan Peicong *et al.*; 《中国激光》, 1988, **15**, No. 7 (Jul), 403.
Hu Zhiwei, Wu Guangzhao *et al.*; 《中国激光》, 1988, **15**, No. 9 (Sep), 528.
- [2] H. Engstrom, L. F. Mollenauer; *Phys. Rev.*, 1973, **B7**, No. 4 (Feb), 1616.
- [3] S. Georgescu, H. Totia *et al.*; *J. Phys. E. Sci. Instrm.*, 1979, **12**, No. 5 (May), 473.
- [4] Hu Zhiwei, Ma Xiaoshan *et al.*; 《中国激光》, 1988, **15**, No. 4 (Apr), 250.

Chromium center in BeAl₆O₁₀:Cr crystal

WU GUANGZHAO, MA XIAOSHAN, SHEN YAFANG, ZHANG XIURONG, XU JUNA AND ZHANG XINMIN
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 21 March 1990; revised 18 May 1990)

Abstract

Cr³⁺ ions in the BeAl₆O₁₀ (BHA) crystal give complicated luminescence spectrum with different fluorescence lifetimes from several milliseconds to several ten microseconds. "Null point phases" of these components measured by using chrono-spectroscopic technique indicate that the spectrum is due to two high-field single Cr³⁺-centers, Cr(I), Cr(II), and a low-field single Cr³⁺-center, Cr(III). The crystal structure shows that, in an unit cell the possible chromium sites are 24 Cr(I) with six distortion manners and 8 Cr(II), responsible for the main line emission, and 8 Cr(III) with a particular structure responsible for the broad band emission. At 77K, some lines have been identified as the transitions of Cr(I), Cr(II) and the Cr-pairs of the I-I and I-II types.

Key words: Cr:BeAl₆O₁₀; chronospectra.