

Ti : Al₂O₃ 晶体紫外及可见光谱的 浓度效应研究

刘建华 祁长鸿 邓佩珍 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 通过对不同浓度的 Ti : Al₂O₃ 晶体紫外吸收光谱, 可见偏振荧光光谱及其激发光谱的研究, 发现峰值 420 nm 的宽带可见荧光, 室温下较强的 σ 偏振光在低温 (77 K) 下变得比 π 偏振光弱。在液氮温度下 π 偏振光谱分裂成 330 nm, 420 nm, 460 nm, 560 nm 等子荧光带。研究认为, 这些发光带分别与色心 (F⁺, F 心) 及 Ti⁴⁺ 离子的电荷转移跃迁有关。并且室温下可见荧光具有的较强的浓度猝灭及现象来源于 Ti⁴⁺ 离子的浓度猝灭及 Ti³⁺ 离子的吸收增强两个因素。峰值于 266 nm 的吸收带是 Ti⁴⁺, Fe²⁺ 离子的电荷转移吸收。

关键词 Ti : Al₂O₃ 晶体光谱, 色心, 电荷转移。

1 引 言

1985年 Powell 等^[1]用高功率 Nd : YAG 倍频激光 532 nm 泵浦 Ti : Al₂O₃ 晶体时, 除了得到通常的峰值 760 nm 宽带近红外荧光外, 在短波长的可见光区, 还发现了一个较强的峰值位于 420 nm 的蓝光发射带。该荧光寿命 23 μ s, 上升时间为 8 μ s^[2]。经过进一步的研究^[2], Powell 等发现用四倍频 Nd : YAG 266 nm 激光激发经过 24 小时 1800°C 退火的 Ti : Al₂O₃ 晶体, 能同时得到 420 nm 可见和 760 nm 近红外两个荧光带, 而未退火的样品只能得到 420 nm 荧光。因而他们认为该荧光与 Ti⁴⁺ 离子有关。Bausa 等^[3]系统地研究了用 266 nm 紫外激光激发的 Ti : Al₂O₃ 晶体 420 nm 荧光在不同温度下的时间特性及其与近红外 760 nm 荧光的关系, 发现液氮温度下 420 nm 荧光寿命为 21 μ s, 而温度升高到 150 K 后出现了一个 600 μ s 的衰减尾部, 形成非单一指数的衰减曲线。Bausa 等支持 Powell 等的观点, 认为 Ti : Al₂O₃ 晶体能同时吸收双光子, 并在此基础上, 在 133 nm (9.3 eV) 处假设了一个能级 X, 该能级分别向 420 nm 及 760 nm 荧光上能级提供粒子。Lacovara 等^[4]用紫外光激发 Ti : Al₂O₃ 晶体, 发现了两个强荧光带为非偏振的 425 nm 和 π 偏振的 575 nm。其各自的激发带分别是 250 nm 和 315 nm, 并认为前者是 F 色心造成的。Blasse 等^[5]通过观察 Ti : Al₂O₃ 晶体样品经氧化和还原的不同条件处理后的可见 420 nm 和近红外 760 nm 荧光光谱变化, 确认 420 nm 荧光是由 Ti⁴⁺ 离子的电荷转移跃迁形成的。张秀荣等^[6]对高浓度样品 ($\alpha_{490} = 9 \text{ cm}^{-1}$) 用 236 nm 灯激发产生的

420 nm 荧光, 发现其 π 偏振和 σ 偏振光有几乎相同的强度 ($I_\pi \approx I_\sigma$) 和带宽 ($\Delta\lambda_\pi \approx \Delta\lambda_\sigma$)。并认为该荧光是由 Ti : Al₂O₃ 晶体中的缺陷电子中心产生的。

本文对感应温场上移法*生长的 Ti : Al₂O₃ 晶体的 420 nm 荧光的研究发现了(1)低温下光谱分裂的新现象, (2) 与文献[6]不同的偏振特性, 及(3)420 nm 荧光的浓度猝灭现象。这对 Ti : Al₂O₃ 晶体的蓝光发射的研究将会带来新的结果。即可见荧光的成因不是单一原因造成的, 而应该是一种综合因素的结果。

2 实验及结果

实验所用样品是一块低浓度的均匀掺杂样品和一块长 3.1 cm 的浓度梯度分布样品。样品厚度均约为 3.7 mm。经高温还原性气氛退火处理。为了便于进行偏振光谱测量, 晶体光轴(c)方向平行于样品表面中轴。经研磨抛光处理, 样品表面具有良好的光洁度, 便于进行比较测量。吸收光谱用 Perkin-Elmer λ -9 型分光光度计测量, 偏振荧光和激发光谱是用 Hitachi 650-60 型荧光光谱仪。偏振荧光光谱测量加 UV-29 滤光片, 激发光谱测量加 UV-39 滤光片, 狭缝宽 2 nm。低温致冷设备是牛津仪器有限公司的 DN1704 可变温液氮致冷器, 由液氮致冷。样品掺杂浓度由光谱法确定^[7,8]。

图 1 是不同浓度样品的紫外非偏振吸收光谱, 实线代表掺杂样品, 虚线代表未掺杂的白宝石样品。图 2 和图 3 是低浓度均匀掺杂样品 A 在室温和低温(77 K)下的偏振 420 nm 荧光

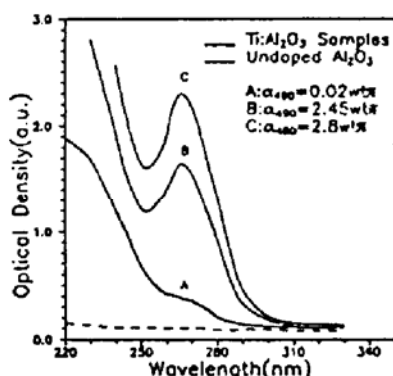


Fig. 1 Concentration dependent unpolarized ultraviolet absorption spectra of Ti : Al₂O₃ crystals at room temperature

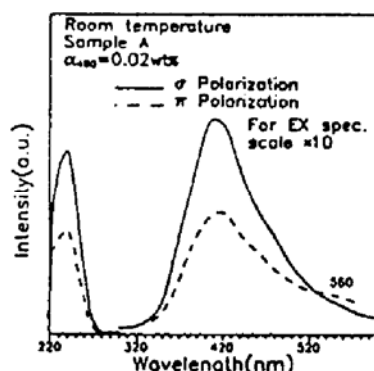


Fig. 2 Polarized visible emission spectra excited with 266 nm light (right traces) and the correspondent excitation spectra monitored at 420 nm (left traces) at room temperature for sample A, with slit width 2 nm

谱(266 nm 激发, 狭缝宽 2 nm(以下均同))及其相应激发光谱(420 nm 发射)。图 4 是高浓度样品 ($\alpha_{490} = 4.5 \text{ wt}\%$) 的低温可见区偏振荧光光谱(266 nm 激发)及其偏振激发光谱(420 nm 发射)。图 5 和图 6 室温下不同浓度样品及白宝石的 σ 偏振可见荧光光谱及其激发光谱。以下将逐一分析讨论所得到的光谱。

3 讨论与分析

从图 1 所示的紫外吸收光谱上可以看出, 在 266 nm 处出现的吸收峰, 随样品掺杂浓度

* 中国科学院上海光学精密机械研究所创立的

的升高而加强。对于高浓度的样品 ($\alpha_{490} = 4.5\%$)，吸收峰的强度已超出了仪器测量范围 ($OD = 4$)。图中虚线表示的白宝石样品却表现得比较缓和。即到 220 nm 仍未进入样品本征吸收区。掺杂样品的这种开始于 300 nm 的强烈的吸收，根据 Tippine^[9] 的分析是由于掺杂离子的电荷转移跃迁造成的，而不是晶体场分裂引起的内部 d-d 电子跃迁。Bausa 等的光谱测量发现在 240 nm 处一吸收肩，他们认为是 $O^- \rightarrow Ti^{4+}$ 的电荷转移吸收。本文的光谱结果与之相比向长波移动了 26 nm，而与 Tippins 的发现 Fe^{3+} 的电荷转移峰相近。因此，作者认为本文所观测到的吸收峰是由 Ti^{4+} 及 Fe^{3+} 的电荷转移跃迁共同作用造成的。

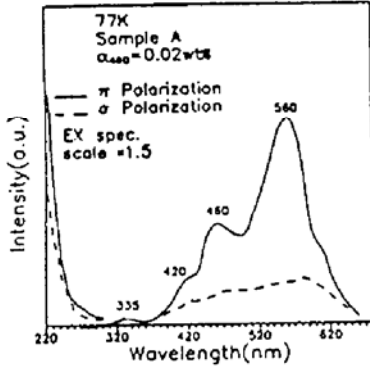


Fig. 3 Polarized visible emission spectra excited with 266 nm light (right traces) and the correspondent excitation spectra monitored at 420 nm (left traces) at 77 K for Sample A, with slit width 2 nm

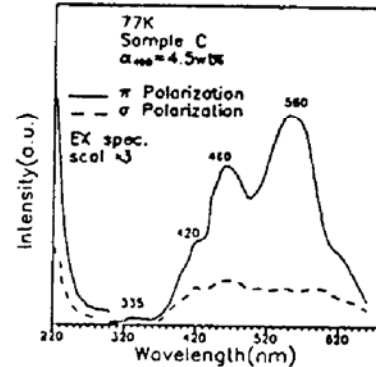


Fig. 4 Polarized visible emission spectra excited with 266 nm light (right traces) and the correspondent excitation spectra monitored at 420 nm (left traces) at 77 K for a high concentration sample, with slit width 2 nm

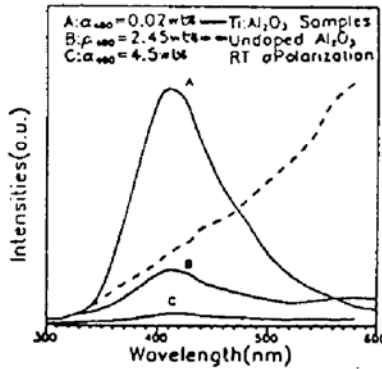


Fig. 5 Concentration dependent σ polarized visible emission spectra of Ti : Al₂O₃ and undoped Al₂O₃ crystals excited with 266 nm light at room temperature

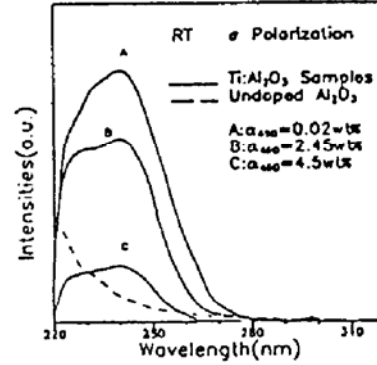


Fig. 6 Concentration dependent σ polarized excitation spectra of Ti : Al₂O₃ and undoped Al₂O₃ crystals monitored at 420 nm at room temperature

用宽带光源 266 nm 激发的低浓度样品 A 在室温下得到的可见区荧光谱与 Powell, Bausa, Blasse 及张秀荣等所观测到的结果类似。但本文所得到的荧光偏振特性却与以往文献结果不同。由图 2 可以看出， σ 偏振的荧光及其激发光均比 π 偏振光要强，荧光峰值强度比 $(I_{\sigma} : I_{\pi})_{EM}$ 约为 1.8，激发光峰值强度比 $(I_{\sigma} : I_{\pi})_{EX}$ 也约 1.8。激发光谱峰值约位于 240 nm。从图 2 中还可以看到在约 560 nm 处， π 偏振光出现一小包(hump)，此时 π 偏振光强于 σ 偏振光。

对比图 2 和图 3，发现低温下 266 nm 激发的荧光出现了光谱分裂。分别在 330 nm, 420 nm, 460 nm 和 560 nm 出现子发光峰，并且强度逐渐向长波方向增强。室温下在 420 nm 处的

荧光峰,在低温下变得难于分辨,而室温下不明显的 560 nm 的小峰在低温下却最为突出。两个主要的子荧光峰强度比 $I_{560} : I_{460} \approx 2.0$ (600 nm 以后出现的肩是由仪器校正边引起的)。这种现象在 Bausa 的液氮温度下的荧光谱中没有出现,只有 Lacovara 等^[4]提到了他们看到的 425 nm 和 575 nm 处的较强荧光。而本文低温下的激发光谱也与文献[5]等有所不同。峰位紫移到仪器分辨之外,即在 220 nm 以内没有看到象文献[4]所分辨的 250 nm 和 313 nm 的两个 425 nm 和 575 nm 的荧光激发峰。

低温下 π 偏振的荧光及其激发光明显强于 σ 偏振光,荧光谱的峰值强度比 $I_{\pi} : I_{\sigma} > 4$ 。这种光谱偏振行为随温度的变化现象是以往文献所不曾报道的。由图 4 低温下高浓度的样品与低浓度样品具有几乎相同的光谱结构及偏振特性,唯一差别在于 $I_{560} : I_{460}$ 比值发生变化,约 1.3。Lee 和 Evans 认为 3.8 eV (326.5 nm) 的荧光是由吸收带为 4.8 eV (258 nm) 的 F^+ 心(即由一个电子占据的一个氧离子空位)产生的^[10,11]。Springis 认为 3.0 eV (414.1 nm) 的蓝光是由 F 心和阴阳离子空穴对产生的^[12]。从图 3、图 4 作者认为低温下 330 nm 和 420 nm 的荧光峰是与 F^+ 心, F 以及离子缺陷对有关。而 460 nm 及 560 nm 的较强子荧光带应与 Ti^{4+} 相联系。

Macke 等^[13]和 Blasse 等^[14]研究发现掺 Ti^{4+} 离子的锡酸盐及锆酸盐中广泛存在两个荧光带,即蓝带和黄带,认为这两个发光带是由处于规则的钛酸盐八面体(regular titanate octahedron)和缺陷钛酸盐八面体(defect titanate octhedron)中 TiO_6 上的电荷转移跃迁产生的。应用这个理论,能很好地解释本文观测到的低温荧光谱。可以类似地把 460 nm 和 560 nm 两个带归为规则和缺陷钛八面体中的电荷转移跃迁的结果。分子轨理论所给出的反键轨道(antibonding orbitals)如 $t_{1u}(\sigma^*, \pi^*)$ 等为这些配位体 O^- 离子和中心离子 Ti^{4+} 间转换的电荷提供了跃迁的能级[9]。所谓缺陷八面体是指存在 O^- 空位的 TiO_6 八面体[13],而束缚了一个或两个电子的 O^- 空位,恰恰形成 F^+ 心和 F 心,从而产生短波的 330 nm 和 420 nm 的荧光。室温下不能很好地分辨 460 nm 和 560 nm 荧光带可能是由于 TiO_6 八面体的荧光猝灭温度较低,这正是 Ti^{4+} 在锡酸盐和锆酸盐中所表现出来的行为。

至于室温和低温下的光谱偏振行为的变化可能是由于电子跃迁的对称性选择定则的作用,即低温下由于热振动的减弱, TiO_6 八面体的对称性发生了一定的变化,从而改变了电子跃迁哈密顿的对称性。

图 5 和图 6 所表现出来的室温下可见荧光及其激发光谱的浓度猝灭现象来源于两个方面,一是随着掺杂度的提高, Ti^{4+} 的浓度增加导致的蓝光浓度猝灭,这是符合 Ti^{4+} 在其它钛酸盐中的浓度猝灭特性的^[13]。图 1 的吸收光谱所表现出的 266 nm 吸收峰浓度增加而迅速增强的现象说明了晶体中 Ti^{4+} 浓度的增加。其次, Ti^{3+} 浓度的增加造成的蓝绿吸收带(${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$)吸收的增强,在很大程度上削弱了可见荧光的发射。

结 论 上述分析表明, $Ti : Al_2O_3$ 晶体中的可见荧光是由基质晶体 Al_2O_3 中的色心 (F^+ , F 心) 及 TiO_6 八面体中配位体和中心离子之间的电荷转移跃迁共同作用形成的。 Ti^{4+} 形成的缺陷八面体有助于 F^+ 和 F 心的形成,从而增加了色心对蓝光荧光的贡献。可见荧光的浓度猝灭现象是由 Ti^{4+} 浓度增加本身造成的浓度猝灭及 Ti^{3+} 浓度增加造成的吸收增强两个因素作用的结果。而光谱偏振行为随温度的变化的原因尚不甚清楚,可能是由于晶体内部晶场的对称性随温度变化而发生了一定的改变所致。

本课题得到乔景文、张强、王浩炳、庄漪等先生的大力协助,在此谨表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] R. C. Powell, J. L. Caslavsky, Z. Alshaieb *et al.*, Growth, characterization, and optical spectroscopy of Al₂O₃ : Ti³⁺. *J. Appl. Phys.*, 1985, **58**(6) : 2331~2336
- [2] R. C. Powell, G. E. Vaenikouas, Li Xi, J. K. Tyminski, Thermal effects on the optical spectra of Al₂O₃ : Ti³⁺. *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**(2) : 662~665
- [3] L. E. Bausa, I. Vergara, F. Jaque, J. G. Sole, Ultraviolet laser excited luminescence of Ti-sapphire. *J. Phys. Condens. Matters*, 1990, **2** : 9919~9925
- [4] P. Lacovara, L. Esterowitz, M. Kokta, Growth, spectroscopy, and lasing of titanium-doped sapphire. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1985, **QE-21**(10) : 1614~1618
- [5] G. Blasse, J. W. M. Verweij, The luminescence of titanium in sapphire laser material. *Materials Chemistry and Physics*, 1990, **26** : 131~137
- [6] 张秀荣, 柴跃, 祁长鸿, 掺钛蓝宝石的光谱研究. *发光学报*, 1990, **11**(4) : 270~275
- [7] R. L. Aggarwal, A. Sauchez, R. E. Fahey, A. J. Strauss, Magnetic and optical measurements on Ti : Al₂O₃ crystal for laser application; Concentration and absorption cross section of Ti³⁺ ions. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**(20) : 1345~1347
- [8] 刘建华, 张强, 邓佩珍等, Ti : Al₂O₃ 晶体荧光浓度淬灭及其能量转移机理. *中国激光*, 1994, **21**(7) : 576~580
- [9] H. H. Tippins, Charge-Transfer spectra of transition-metal ions in corundum. *Phys. Rev.*, 1970, **B,1**(1) : 126~135
- [10] K. H. Lee, J. H. Crawford. Jr., Electron centers in single-crystal Al₂O₃. *Phys. Rev. (B)*, 1977, **15**(8) : 4065~4070
- [11] B. D. Evans, M. Stapelbroek, Optical properties of the F⁺ center in crystalline Al₂O₃. *Phys. Rev. (B)*, 1978, **18**(12) : 7089~7098
- [12] M. J. Springs, J. A. Valbins, Blue luminescence of color centers in sapphire. *Phys. Stat. Sol. (B)*, 1984, **125** : 165~169
- [13] A. J. H. Macke, Investigation on the luminescence of titanium activated stannates and zirconates. *J. Solid. State Chemistry*, 1976, **18** : 337~346
- [14] G. Blasse, Some considerations and experiments on concentration quenching of characteristic broad-band fluorescence. *Philips. Res. Repts.*, 1968, **23** : 344~361

Investigations on the Concentration Dependent Ultraviolet and Visible Band Spectroscopies of Ti : Al₂O₃ Crystal

Liu Jianhua Qi Changhong Deng Peizhen Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Shanghai 201800)

(Received 12 August 1994)

Abstract Concentration effect on the ultraviolet absorption spectrum, visible blue emission spectra and the correspondent excitation spectra of Ti : Al₂O₃ crystal had been investigated. At liquid nitrogen temperature, the broad 420 nm blue emission band splitted into 330 nm, 420 nm, 460 nm and 560 nm sub-bands, which were attributed respectively to the F⁺ and F centers of the host Al₂O₃ lattice and Ti⁴⁺ related charge transfer transitions among ligands and metal ions. Concentration quenching of the blue emission at room temperature was the co-effect of the emission quenching related to Ti⁴⁺ ions and the increasing of the blue-green band absorption corresponding to Ti³⁺ ions. Absorption band peaked at 266 nm in the ultraviolet absorption spectrum was constructed by charge transfer transitions of Ti⁴⁺ and Fe³⁺ ions in Ti : Al₂O₃ crystal.

Key words Ti : Al₂O₃ crystal spectroscopy, color center, charge transfer.