

掺 Cr^{3+} 玻璃陶瓷光谱特性

端木庆铎 苏春辉 姜德龙

(长春光学精密机械学院光电技术研究所, 长春 130022)

摘 要 采用分析纯原料, 利用分相成核技术, 制备了透明性良好的掺 Cr^{3+} $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系透明玻璃陶瓷; 测定了材料的吸收光谱和发射光谱, 分析讨论了光谱特性。

关键词 玻璃陶瓷, 荧光光谱, 分相。

1 引 言

Cr^{3+} 已被广泛用作固体发光材料和可调谐激光材料的光学激活剂。由于它所具有的较高的八面体位置优先能和抗氧化还原能力, 降低了它对基质的依赖性; 而电子结构对晶体场强的敏感性, 又使得有可能根据需要选择合适的基质。金绿宝石作为室温可调谐激光晶体的运转成功^[1], 重新引起人们对可调谐激光材料的兴趣。人们发现, 除红宝石和金绿宝石等激光材料外, Cr^{3+} 在玻璃基质中的量子效率是非常低的^[2], 而它在玻璃陶瓷中可以大幅度提高^[3]。玻璃陶瓷是玻璃和晶体的复合体, 同时具有玻璃和陶瓷的优点。通过控制晶化过程, 可得到透明玻璃陶瓷, 它是一种很好的发光基质。掺 Cr^{3+} 玻璃陶瓷具有与金绿宝石相似的光谱特性, 可望在大功率可调谐激光器、太阳能聚光器、窗口材料等方面得到广泛应用。近年来, 它愈来愈引起人们的重视。

2 实 验

基础玻璃的化学组成(质量分数)为:

$$\begin{array}{lll} \text{SiO}_2: 0.400, & \text{Al}_2\text{O}_3: 0.260, & \text{B}_2\text{O}_3: 0.220, \\ \text{ZnO}: 0.100, & \text{K}_2\text{O}: 0.020, & \text{As}_2\text{O}_5: 0.004. \end{array}$$

其中 Al_2O_3 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 引入, B_2O_3 以 H_3BO_3 引入, K_2O 以 KNO_3 引入, 其余均以氧化物引入; Cr_2O_3 掺杂量为 0.0005~0.0020。采用刚玉坩埚和搅拌器, 在硅钼电阻炉中于 1500~1550℃熔制 3~4 小时; 玻璃熔体在钢模中成型, 并立即送入温度为 500℃的马弗炉中进行退火。采用一步热处理工艺, 使其进入晶化过程, 在 650℃处理约 2 小时, 样品的透明性非常好。

用 CR-G 高温差热仪记录了玻璃样品的差热曲线; 采用 US Beckman DU-70 紫外-可见分光光度计、日立 F-4000 荧光光度计以及 GDM-1000 高分辨荧光光谱仪, 分别测定了玻

璃和玻璃陶瓷样品的吸收光谱和发射光谱。

3 结果与讨论

基础玻璃经适当的热处理可转变为玻璃陶瓷。B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 系统存在较大的分相区, 分相产生的界面是平缓过渡的, 并可为晶相成核提供有利的成核位^[4], 使总的成核速率加快。

由图1所示的差热分析(DTA)曲线可以看出, 放热峰对应的温度为725℃。实际上分相过程在 500℃时就开始了。实验中在较低的温度和较短时间内就完成了晶化过程。X 射线衍射鉴定结果, 主晶相为莫来石固溶体, 晶粒尺度为 30~ 100 nm^[5]。由于 Cr³⁺ 具有较高的八面体位置优先能, 同时又起成核剂的作用, 它即是发光中心, 又是成核中心, 所以 Cr³⁺ 几乎全部进入晶相。玻璃陶瓷是多相体系, 材料内部的不均匀性, 使得高中低场格位共存, 因此表现出较复杂的光谱特性。

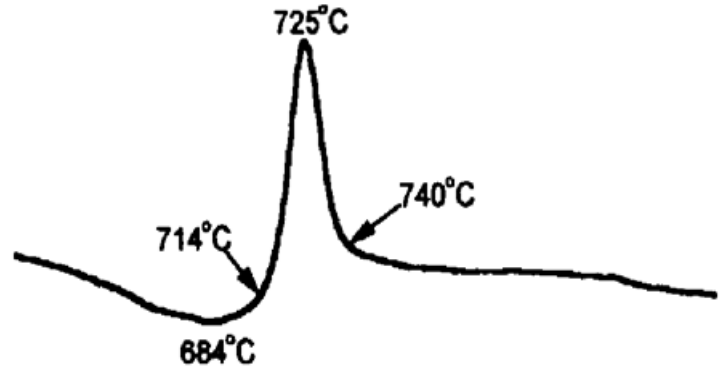


Fig. 1 Different thermal analysis curve of precursor glass

3.1 吸收光谱

图 2 是热处理前后的吸收光谱。可以看出, $A_2 \rightarrow T_1$ 和 $A_2 \rightarrow T_2$ 两个吸收带几乎覆盖了整个可见光区, 具有很宽的谱带; 陶瓷化以后的样品谱带发生明显蓝移, 使其透过率增加。

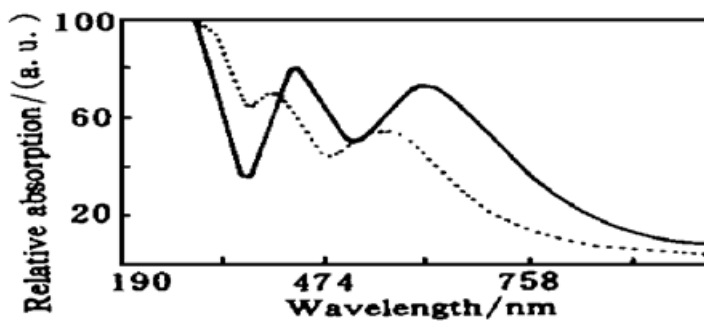


Fig. 2 Absorption spectra of precursor glass (solid curve) and heat-treated sample (dashed line) or Cr³⁺ doped glass-ceramics

掺 Cr³⁺ 基础玻璃外观呈深绿色, 热处理后变为淡紫色, 说明 Cr³⁺ 格位性质发生了变化。从表 1 的数据可算出, 玻璃中 Cr³⁺ 格位的平均晶体场强度 D_q 为 1610 cm⁻¹, 玻璃陶瓷中 D_q 为 1790 cm⁻¹。玻璃是典型低场材料, 热处理后出现的莫来石固溶体晶相, 具有 2Al₂O₃ · SiO₂ 和 3Al₂O₃ · 2SiO₂ 结构, 铝离子占据了四面体和八面体位置; Cr³⁺ 绝大多数取代八面体位置的 Al³⁺, 进入晶相中高场格位。由此导致了样品吸收光谱和外观颜色的变化。在图 2 中还可看出, 热处理后样品的紫外边吸收明显高于基础玻璃; 这是由于玻璃陶瓷的多相结构的散射所造成的。

Table 1. Spectral data from the absorption and emission

sample	absorption spectra			emission spectra	
	peak position	FWHM	$\tilde{\nu}$ emission	T_2 emission	
glass	T_1	429 nm	—	—	830 nm
	T_2	619 nm	4900 cm ⁻¹		
glass-ceramics	T_1	392 nm	—	701 nm	780 nm
	T_2	557 nm	4900 cm ⁻¹		

3.2 发射光谱

图 3~ 5 是热处理前后样品的发射光谱。基础玻璃只存在 T_2 宽带发射, 峰值位于 830 nm

附近; 玻璃陶瓷则同时存在 $E \rightarrow A_2$ 的 R 线和 $T_2 \rightarrow A_2$ 的宽带发射, 谱带从 700 nm 延伸到 1000 nm, 在低能侧形成拖尾。不同样品的 E 发射峰位变化很小, 类似于红宝石的 R 线发射。这是因为 E 与 A_2 具有相同的对称组态, 电子振动耦合作用很弱, 使 E 态能量几乎与晶体场强度无关, 大约为 14300 cm^{-1} 。通过荧光强度的相对比较, 玻璃陶瓷比基础玻璃大约提高一个数量级; 说明有序结构的出现使非辐射跃迁几率减小, 量子效率增加。从图 4 和图 5 还可看出, 短波长激发时 E 发射较强; 随激发波长增大, E 发射减弱, T_2 发射增强。选择激光对光谱线型的影响是由于不同格位对激发波长的激发几率不同造成的。

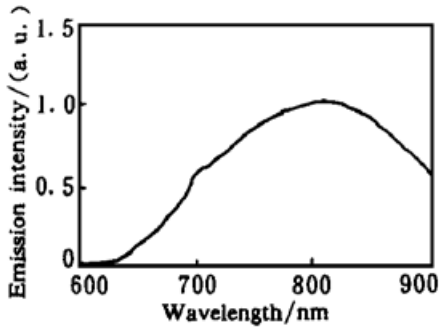


Fig. 3 Emission spectrum of Cr^{3+} doped glass excited at 600 nm

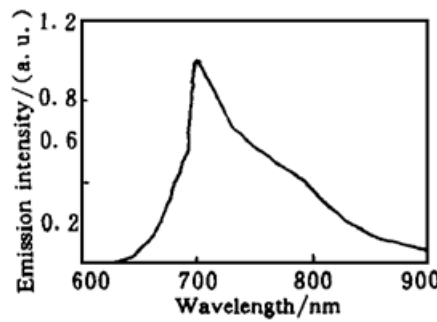


Fig. 4 Emission spectrum of Cr^{3+} doped glass ceramics excited at 566 nm

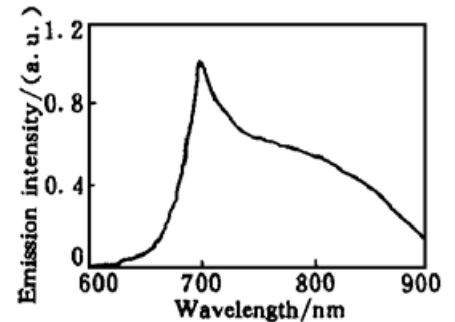


Fig. 5 Emission spectrum of Cr^{3+} doped glass ceramics excited at 610 nm

3.3 异常增宽的吸收和发射谱带

掺 Cr^{3+} 玻璃陶瓷具有异常增宽的吸收和发射谱带, 其 $A_2 \rightarrow T_2$ 吸收带宽达 4900 cm^{-1} , 632.8 nm 激发的 T_2 发射带宽为 2900 cm^{-1} , 远超过其它 Cr^{3+} 基质。这种复杂的光谱特性是由 Cr^{3+} 格位特点决定的。

玻璃陶瓷中同时存在高中低场 Cr^{3+} 格位。高场格位具有锐线发射、较弱的电声耦合、较小的非辐射跃迁几率、斯托克斯位移小等特点, 低场格位则相反。

单纯电-声子耦合不足以造成如此大的增宽^[6], 而是由于高中低场格位的混合发射。前面提到, Cr^{3+} 绝大多数存在于莫来石晶相中; 但是还有少量的 Cr^{3+} 格位处于玻璃相以及玻璃相和晶相的界面区域; 由于是分相成核, 所以这个界面区域还是很大的。高场格位主要发射 $E \rightarrow A_2$ 的 R 线, 低场格位则发射 $T_2 \rightarrow A_2$ 的宽带荧光。高场格位的 R 线发射与低场格位的宽带吸收产生光谱重叠; 随重叠区域不同, 高场和低场格位间存在不同程度的能量转移, 可以把高场格位的 R 线看作是对低场格位的二次激发。从高场格位到低场格位的复杂的能量传递过程很难从光谱上把它们分开。 E 态的振动耦合以及格位间能量转移造成了 E 和 T_2 带低能侧的拖尾, 如图 4、5 所示。玻璃陶瓷具有比基础玻璃更宽的格位分布, 因此表现出异常增宽的吸收和发射谱带。

结 论 1) 掺 Cr^{3+} 玻璃陶瓷异常增宽的吸收和发射谱带是由材料中高、中、低场格位的混合发射以及电子振动耦合引起的。

2) 掺 Cr^{3+} 玻璃陶瓷中存在高场格位到低场格位能量的辐射转移, 形成光谱低能侧的拖尾现象。

参 考 文 献

- [1] Walling J C, Alexandrite laser: physics and performance. *Laser Focus*, 1982, **18**(2) : 45~ 49
- [2] Andrews L J, McCollum B C, Lempicki A. Luminescent solar collectors based on fluorescent glasses. *J. Luminesc.*, 1981, **24/25**(6) : 877~ 880
- [3] Andrews L J, Beall G H, Lempicki A. Luminescence of Cr³⁺ in mullite transparent glass ceramics. *J. Luminesc.*, 1986, **36**(2) : 65~ 74
- [4] 邱关明, 黄良钊. 固溶体. 硅酸盐通报, 1983, **2**(1) : 60~ 65
- [5] Qiu G M, Duanmu Q D. Study of fluorescent glass-ceramics. *Proc. SPIE*, 1991, **1513** : 396~ 408
- [6] Bacci M. *Structure and Bonding*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1983. 69~ 81

Spectroscopic Characteristics of Cr³⁺ Doped Glass-Ceramics

Duanmu Qingduo Su Chunhui Jiang Delong

(*Institute of Opto-Electronics Technology,*

Changchun College of Optics and Fine Mechanics, Changchun 130022)

(Received 19 January 1998; revised 12 June 1998)

Abstract Transparent glass-ceramics doped by Cr³⁺ was prepared by the process of phase separation and the raw materials of analytical reagents in the system of B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂. The absorption and emission spectra of glass and glass-ceramics were measured respectively. The spectroscopic characteristics were studied.

Key words glass-ceramics, fluorescent spectra, phase separation.