

文章编号: 0253-2239(2001)05-0630-04

Cr³⁺ 离子激活的 YAG 外延单晶荧光层

饶海波 戚建波 黄宗琳 李军建 方官久

(电子科技大学光电子技术系, 成都 610054)

摘要: Cr³⁺ 离子掺杂 YAG 外延层(Cr³⁺:YAG)的发光呈宽带谱特征, 荧光色度坐标为 $x = 0.6551, y = 0.2949$, 在 CIE1931 色度图上相当于主波长 $\lambda \approx 638$ nm 的红色光, 并且具有较高的色饱和度, 其发光谱中引人注目之处还在于荧光主峰的位置均在波长较长的 $\lambda_{max} \approx 689$ nm 和 709 nm 附近, 是一种能够实现长波长($\lambda \approx 700$ nm)红色光输出的单晶荧光体, 可用作非晶硅液晶光阀投影机的高分辨率写入光源。

关键词: 单晶荧光层; 外延荧光层; YAG; Cr³⁺:YAG; 液晶光阀

中图分类号: O734⁺.3 文献标识码: A

1 引 言

在 Al₂O₃ 晶体的立方晶场作用下, 三价 Cr³⁺ 离子能够发出红色荧光(即红宝石中著名的 R 谱线)^[1]。而石榴石相单晶(特别是 YAG)又是具有立方对称性(属于空间群 O_h¹⁰)的优良荧光基质材料, 而且, YAG 是 Y、Al 的正三价氧化物晶体, 所以三价 Cr³⁺ 离子可以直接地掺杂到 YAG 晶格中而无需任何形式的电荷补偿。因此, Cr³⁺ 离子掺杂 YAG (Cr³⁺:YAG)的荧光特性就很自然地引起了我们的注意。

2 YAG 晶格中 Cr³⁺ 离子能级的晶场分裂

根据外延生长过程中能量极值定律的要求, 掺杂到 YAG 晶格中的杂质离子应趋向于替代与其大小相接近的本征离子(指 Y³⁺ 或不同格位上的 Al³⁺ 离子)并占据相应的晶格位置, 由此可知在 YAG 晶格中, 三价 Cr³⁺ 离子($R_{Cr} \approx 0.0612$ nm)主要是替代晶格中有六个氧离子配位的八面体中心格位上的 Al³⁺ 离子($R_{Al}(O_2) \approx 0.0539$ nm)。

根据 YAG 晶格中八面体中心格位的对称性及其配位数, 占据此格位的 Cr³⁺ 离子所处配位体场的分布应与 Cr³⁺:Al₂O₃(红宝石)晶体基本一致, 只不过两类晶格中, 六个配位氧离子所构成的八面体在扭曲畸变方向(即畸变场)上会有所不同。

如果只考虑晶体场中的立方场成份, 而忽略晶

格场中低对称性微扰项不同所带来的影响, 对于在 YAG 晶格中处于八面体中心格位的三价 Cr³⁺ 离子而言, 其 3d³ 电子组态谱项能级的晶场分裂状况应该与处于 Al₂O₃ 晶格中的 Cr³⁺ 离子完全一致, 只是能级分裂程度会因两种基质立方场强弱的不同而有所区别。于是, 可以类似 Al₂O₃ 晶格中 Cr³⁺ 离子能级晶场分裂的确定过程, 此处引用 Tanabe, Sugano^[1] 关于 3d³ 电子组态在八面体立方场中能级分布计算的经典结果。Cr³⁺ 离子 3d³ 电子组态在立方场中谱项能量随着晶格场参量 D_q/B 变化的关系曲线如图 1 所示[其中 D_q 为立方场参数, 是 d 轨道立方场分裂能量 Δ 的十分之一, 参数 B 是与自由态 Cr³⁺ 离子内电子间相互作用能相关的斯莱特 (Slater) 积分项], 图中虚线 a 对应于 Al₂O₃ 晶格中 Cr³⁺ 离子谱项能级的分布状态, 由 YAG 的晶格参数 $\alpha_{YAG} = 1.200$ nm 可推知, YAG 晶格中八面体中心格位上 Cr³⁺ 离子到其周围六个氧离子的距离(相当于 Al-O 键长)应大于 Al₂O₃ 晶格 Al-O 键长 0.189 nm 的水平, 这就意味着 YAG 晶格中 Cr³⁺ 离子所受到的立

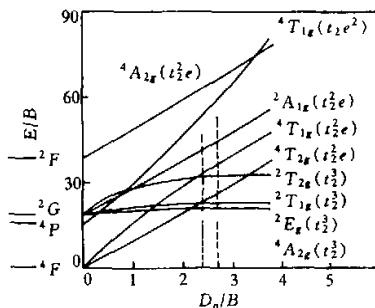


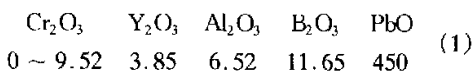
Fig. 1 The energy diagram for d³

方场作用相对较弱,故其谱项能级状态应当对应于图1中D_q/B值较小处,例如虚线b所示位置。

类似于红宝石晶体中,畸变三角场微扰的存在会使Cr³⁺离子的立方场谱项进一步分裂、展宽,在YAG晶格中,八面体中心位上存在的低对称性场以及电子自旋-轨道相互作用的影响也会导致Cr³⁺离子3d³电子组态立方场谱项能级的分裂与展宽,例如⁴T_{2g}、⁴T_{1g}谱项能级会进一步分裂为宽能级,而²E_g能级将分裂成两个子能级,²T_{1g}、²T_{2g}则各自分裂成三个子能级,从而使YAG晶格中Cr³⁺离子表现出特有的荧光性能。

3 Cr³⁺:YAG外延层的制备

在YAG外延熔料配方中加入Cr₂O₃成份作为Cr³⁺离子源,即可以实现YAG外延层中三价Cr³⁺离子的掺杂,如下所示(单位为克):



熔料中的Cr₂O₃成份是分批逐次加入的,由此得到Cr³⁺离子掺杂浓度有所不同的一组Cr³⁺:YAG单晶荧光层外延片。由于在YAG晶格中三价Cr³⁺离子趋向于替位Al³⁺离子,与此相应的熔料参数——相关成份浓度为[Cr]/[Al]在0~0.98之间(文中将以熔料配比[Cr]/[Al]值来标识不同Cr³⁺离子掺杂浓度的外延片),经外延片的电子微探针成份分析,可计算出Cr³⁺离子的离析系数K为0.022左右。

4 Cr³⁺:YAG外延层的荧光特性

实验测试了不同熔料配比([Cr]/[Al]值)下Cr³⁺:YAG外延片的吸收谱和荧光光谱,除了谱峰相对强度的变化外,不同掺杂浓度Cr³⁺:YAG外延片的光谱特性没有本质上的区别。

4.1 Cr³⁺:YAG外延层的吸收光谱

Cr³⁺:YAG外延层的吸收光谱示于图2,除基质YAG晶格自身的光学吸收带边界之外(λ≈200 nm附近),在λ_{max}≈400 nm和630 nm处有两个明显的带状吸收峰存在,可以将这两个吸收带归结为Cr³⁺离子由基态⁴A_{2g}到⁴T_{2g}、⁴T_{1g}两个准连续能级间的受激跃迁过程(参见图1)。其中,对应于λ_{max}≈630 nm吸收峰的⁴A_{2g}→⁴T_{2g}受激跃迁的峰值能量为:ΔE≈15.9×10³ cm⁻¹,明显低于Al₂O₃晶格中相

关过程18.0×10³ cm⁻¹的能量值^[2],从而验证了YAG晶格中八面体中心位立方晶场强度较Al₂O₃晶格弱的观点。因此,YAG晶格中Cr³⁺离子3d³电子组态谱项能级的晶场分裂程度就相对较低,图1中虚线a、b所标识的正是这两种晶格场中Cr³⁺离子能级分布的差别。

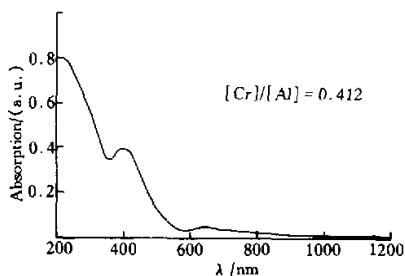


Fig. 2 The absorption spectra of Cr³⁺:YAG

4.2 Cr³⁺:YAG外延层的荧光光谱

在电子束激发下,Cr³⁺:YAG外延层的荧光光谱(CL谱)由多组谱线组成,一个锐利的线状峰(λ≈689 nm)以及三个幅度较宽峰值明显的谱峰(λ_{max}≈679 nm, 709 nm, 726 nm)叠加在另一个主峰位于λ_{max}≈700 nm附近、宽度(FWHM)大于100 nm的宽带峰之上,如图3所示。

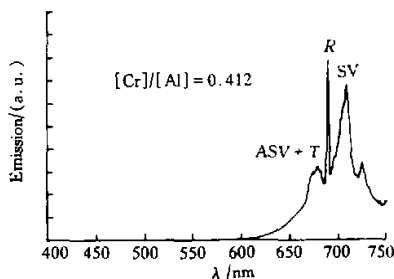


Fig. 3 The emission spectrum of Cr³⁺:YAG (CL)

对于λ≈689 nm的锐峰而言,根据Cr³⁺离子在YAG、Al₂O₃晶格中能级分布的相似性,应该将之归结为t₂³组态间²E_g→⁴A_{2g}跃迁的R荧光谱线。

实际上,晶体的每个格点总是在它的平衡位置附近振动,因而晶格与激活离子间的相互作用(晶格场)并不是静止的,而是动态的。在晶格与激活离子间存在紧密耦合的情况下(即强晶格场作用时),激活离子晶场能级间的受激吸收与辐射跃迁过程都必然要受到晶格振动的调制,图3中λ_{max}≈679 nm, 709 nm的谱峰就是Cr³⁺离子²E_g→⁴A_{2g}跃迁(R荧光谱线)的单声子反斯托克斯(ASV)和斯托克斯(SV)振动喇曼谱。至于λ_{max}≈679 nm处谱峰头部

明显的展宽,则是由于 R 荧光的反斯托克斯谱线与 ${}^2T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 辐射跃迁的 T 组(T_1, T_2, T_3)荧光谱线在此处相互叠加的结果。

而图 3 中暗含的一个主峰在 $\lambda_{\max} \approx 700$ nm 附近、半高宽(FWHM)大于 100 nm 的宽带峰则是 Cr^{3+} 离子 ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 辐射跃迁的结果。在 YAG 晶格中,由于 $\text{Cr}^{3+} \cdot \text{O}^{2-}$ 离子间的静电相互作用弱于 Al_2O_3 晶格中的相关项,即晶格场参量 Dq/B 偏小,所以 Cr^{3+} 离子晶场谱项能带 ${}^4T_{2g}$ 的重心就处于相对较低的位置,如图 1 中虚线 b 所示,也就是十分接近于谱项能级 ${}^2E_g, {}^2T_{1g}$, 参见图 4。另外,当 Cr^{3+} 离子处于 ${}^4T_{2g}$ 能态时,其三个价电子构成 $t_{2g}^2 e_g$ 组态,而基态 ${}^4A_{2g}$ 却属于 t_{2g}^3 组态,即在两个能态中某个 $3d$ 电子的运动轨道有所不同,当受激 Cr^{3+} 离子通过 ${}^4T_{2g}$ 能带以辐射跃迁的形式回到基态 ${}^4A_{2g}$ 能级时,一个 $3d$ 电子会从 e_g 轨道转变到 t_{2g} 轨道上,这势必引起周围配位体(氧离子)平衡位置的改变,从而使 Cr^{3+} 离子谱项能级受到晶格振动强烈的调制,相应跃迁过程也必然伴随有声子的产生。于是 YAG 晶格中 Cr^{3+} 离子 ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 跃迁的终态不再是电子能级而是电子-振动能级(称为终端声子跃迁,又称之声子助跃迁^[1-3]),其能量低于 ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 无声子能级间的纯电子跃迁过程,相应谱线主峰则红移到了 $\lambda_{\max} \approx 700$ nm 附近,结果与 ${}^2T_{1g}, {}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ 的跃迁谱线 T, R 相互重叠。再者,正是由于 ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 跃迁过程的终态不再是电子能级而是电子-振动能级(即电子-声子能级),而声子频率较之电子跃迁频率低得多,因此可以认为跃迁的终态是准连续的能级。加之受到低对称性畸变晶场以及电子自旋-轨道相互作用的影响,晶场谱项能级 ${}^4T_{2g}$ 产生分裂、展宽,所以, YAG 晶格中 Cr^{3+} 离子 ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 辐射跃迁呈现出如图 3 中所示的半高宽大于 100 nm 的带状谱特征。

处于 YAG 晶格中八面体中心位的 Cr^{3+} 离子不存在与图 3 中 $\lambda_{\max} \approx 726$ nm 荧光谱线相对应的能级间直接跃迁过程,比较该谱线与 R 线($\lambda \approx 689$ nm)以及 R 线的单声子斯托克斯线($\lambda_{\max} \approx 709$ nm),可以发现其正好处在 R 线双声子斯托克斯谱线的位置上,具体结果尚有待验证。

从色谱学上讲, $\text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 外延层也是一种红色单晶荧光体, CL 荧光光谱的色度计算结果表明,其荧光的色坐标为 $x = 0.6551, y = 0.2949$, 在 CIE1931 色度图上相当于主波长 $\lambda \approx 638$ nm 的红色

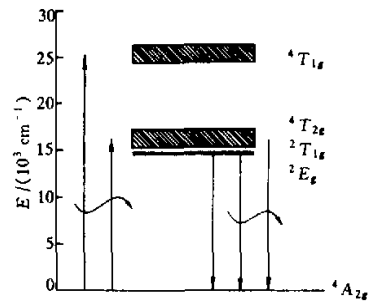


Fig. 4 The energy levels diagram of $\text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$

光,且具有较高的色饱和度。但其荧光成份中的大部分集中在波长 $\lambda \geq 650$ nm 的区域,比彩色显示中所要求的标准红色光偏长($\lambda \approx 610$ nm)^[4],因为人眼对这部分荧光的视觉感受性较低(即其 CIE 明、暗视觉光谱光效率函数值较小),因此总体上讲, $\text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 外延层发光的视觉感观亮度并不高。

4.3 其他

荧光成份主要集中在 $\lambda \approx 700$ nm 附近的 $\text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 外延层的阴极(射线致)发光(CL)荧光光谱恰恰与非晶硅($\alpha\text{-Si:H}$)材料在 $\lambda = 600$ nm ~ 800 nm 区间的特征吸收谱相匹配,在基于非晶硅光敏特性运用的元器件中,例如非晶硅液晶光阀^[5],采用 $\text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 外延层作为写入光信号源既能保证较高的耦合效率,又能避免写入光与经过光阀调制的红色输出光($\lambda \leq 630$ nm)之间的相互干扰(取用 $\text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 荧光中 $\lambda \geq 650$ nm 的长波长成份),并且 $\text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 外延层单晶荧光屏较之早期的 $\text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 以及 $\text{Cr}^{3+} : \text{YAGG}$ 粉末荧光屏能够实现更高的显示分辨率^[6,7],而高分辨率的信号输入正是高质量图像输出的根本前提。由此可以期望,在采用了 $\text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 外延单晶荧光屏的写入光源后,非晶硅液晶光阀投影系统的整体性将会有较大幅度的提高。

结论 $\text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 外延层表现出类似于 $\text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体的荧光特性,源于 Cr^{3+} 离子 $3d^3$ 电子组态在两种基质晶格中具有相似的立方晶场谱项能级结构,但由于 YAG 晶格中八面体中心格位的立方场强度稍弱,因此 Cr^{3+} 离子晶场能级的分裂程度稍低,所以, YAG 晶格中 Cr^{3+} 离子的发光谱实际上是 ${}^2T_{1g}, {}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ 跃迁的 T, R 谱线与 ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 终端声子跃迁的宽带峰半宽度(FWHM 大于 100 nm)的相互叠加,而在 $\text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体的荧光谱中却观察不到与 ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 跃迁相对应的谱线成份。

$\text{Cr}^{3+} : \text{YAG}$ 外延层是一种红色单晶荧光体,其

荧光色坐标为 $x = 0.6551$ 、 $y = 0.2949$, 在 CIE1931 色度图上相当于主波长 $\lambda \approx 638 \text{ nm}$ 的红色光, 且具有较高的色饱和度。

Cr^{3+} :YAG 外延层荧光中丰富的长波长 ($\lambda \geq 650 \text{ nm}$) 红色成份, 再加之, 单晶荧光体较之荧光粉在图像显示中所具有的高分辨率优势, 使得其在高分辨率非晶硅液晶光阀的开发中具有极大的应用价值与潜力。

参 考 文 献

[1] Tanabe Y, Sugano S. On the absorption spectra of complex ions. *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, 9(5):753~779
 [2] Kisliuk P, Moore C A. Radiation from the 4T_2 state of

Cr^{3+} in ruby and emerald. *Phys. Rev.*, 1967, 160(2): 307~312

- [3] Walling J C, Peterson O G, Janssen H P *et al.*. Tunable alexandrite lasers. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1980, QE-16(12):1302~1315
 [4] 荆其诚, 焦书兰, 喻柏林 等. 色度学. 北京: 科学出版社, 1979.
 [5] Sluzky E, Lemoine M. Phosphor development for α -silicon liquid crystal light valve projection display. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141(11):3172~3176
 [6] Rao Haibo, Cheng Jianbo, Yang Kaiyu. A high luminance high-resolution blue CRT for projection display. *Chinese J. Electronics*, 1998, 7(2):143~147
 [7] 饶海波, 成建波, 杨开愚 等. 红色显示用单晶荧光体. 光学学报, 1999, 19(5):683~688

Cr^{3+} -Activated YAG Monocrystalline Luminescent Layers Grown by Liquid Phase Epitaxy

Rao Haibo Cheng Jianbo Huang Zonglin Li Junjian

(Department of Optoelectronic Technology, University of Electronic Science and Technology, Chengdu 610054)

(Received 8 December 1999; revised 13 March 2000)

Abstract: Cr^{3+} ion-doped YAG (Cr^{3+} :YAG) layers grown by LPE is a newly developed single crystalline cathodoluminescent phosphor with a broad emission in red band. The maximum intensity of Cr^{3+} emission in YAG is at $\lambda_{\text{max}} \approx 689 \text{ nm}$, 709 nm with a color point of $x = 0.6551$, $y = 0.2949$, which is of the same chromaticity with a red emission of $\lambda = 638 \text{ nm}$. The abundant red components of Cr^{3+} emission in the vicinity of $\lambda \approx 700 \text{ nm}$ give a deep impression, this made Cr^{3+} :YAG of great value in the development of high-resolution α -Si:H liquid crystal light valve projection display.

Key words: monocrystalline luminescent layers; epitaxially grown phosphor layers; YAG, Cr^{3+} :YAG; liquid crystal light valve