

文章编号: 0253-2239(2007)01-0116-3

Mn²⁺:BeAl₂O₄ 晶体的光谱特性*

夏海平 张新民 徐铁峰 张约品 章践立 王金浩

(宁波大学光电子功能材料重点实验室, 宁波 315211)

摘要: 应用提拉法技术, 采用 BeO:Al₂O₃:MnO 摩尔比为 100:99.85:0.30 的化学组分配比和二次化料过程, 选用约 60 °C 的固液界面温度梯度与 1 mm/h 生长速度等工艺参量, 成功地生长出了 Mn²⁺ 离子掺杂、无气泡、无云层和核心、尺寸约 $\phi 45$ mm×80 mm 的粉红色 Mn²⁺:BeAl₂O₄ 晶体。测定了不同部位晶体的激发光谱与荧光光谱。沿着晶体生长方向, 晶体颜色逐步变深。在 Mn²⁺:BeAl₂O₄ 荧光光谱中观测到发光中心为 543 nm 的荧光带, 这归属于 Mn²⁺ 的 ⁴T₁(⁴G)→⁶A₁(⁶S) 能级跃迁所产生。在其激发光谱中观测到 218 nm 的激发峰, 这归属于电子从 Mn²⁺ 基态到导带的电荷转移跃迁所致。从 Mn²⁺ 离子的绿色发射情况可以推断 Mn²⁺ 处于晶体中四面体场中, 它取代晶体中 Be²⁺ 离子的格位。从不同部位晶体的激发峰强度与颜色变化可以得到 Mn²⁺ 在 BeAl₂O₄ 晶体中的有效分凝系数小于 1。

关键词: 光学材料; 锰掺杂铝酸铍晶体; 提拉法; Mn²⁺ 离子; 光谱

中图分类号: TB381 文献标识码: A

Spectral Characteristics of Mn²⁺:BeAl₂O₄ Crystals

Xia Haiping Zhang Xinmin Xu Tiefeng Zhang Yuepin Zhang Jianli Wang Jinhao

(Key Laboratory of Photo-Electronic Materials, Ningbo University, Ningbo 315211)

Abstract: The pink Mn²⁺-doped BeAl₂O₄ crystals in the size of $\phi 45$ mm×80 mm without bubble, cloud and cores have been grown by Czochralski (CZ) technique under the technical conditions of choosing BeO:Al₂O₃:MnO raw chemical compositions in molar ratio of 100:99.85:0.3, taking twice melting process of the raw materials and using ~60 °C temperature gradient of solid-liquid interface and 1 mm/h growth rate. The excitation and absorption spectra of the Mn²⁺:BeAl₂O₄ from different parts were recorded. It is found that the pink color of the crystal becomes deeper along the Mn²⁺ growing direction. An emission band at 543 nm is observed in the emission spectra of Mn²⁺:BeAl₂O₄ crystal, which attributes to the electron transition of ⁴T₁(⁴G)→⁶A₁(⁶S) level. An excitation band at 218 nm is also observed in the excitation spectra, which corresponds to the electron transition from the ground state to the conduction band (CB). It can be deduced from the green emission that the Mn²⁺ substitutes Be²⁺ in BeAl₂O₄ crystal to form the tetrahedron. From the excitation intensity and color of different parts, it can be convinced that the effective distribution coefficient of Mn²⁺ ion in BeAl₂O₄ crystal is less than 1.

Key words: optical materials; Mn²⁺ doped BeAl₂O₄ crystal; Czochralski method; Mn²⁺ ion; spectra

1 引 言

过渡 Mn²⁺ 离子掺杂的氧化物固体材料, 如硅酸锌、铝酸盐, 已经在绿色平面显示、阴极射线管、绿色照明与激光等领域得到了较多的应用^[1~4]。各国学者通过不同的工艺手段, 如高温粉末烧结法、水压法、溶胶-凝胶法等制备成微晶态的粉体与薄膜^[1,2], 或通过提拉法工艺合成 Mn²⁺ 离子掺杂的单晶。研究新型的具有高发光效率的 Mn²⁺ 掺杂材料, 对于

其在蓝绿光波段的激光以及绿色照明等领域中的应用极其重要。

基质材料及 Mn²⁺ 离子的配位场结构决定了 Mn²⁺ 离子的发光效率。BeAl₂O₄ 是一种性能优良的终端声子激光基质晶体, Cr³⁺:BeAl₂O₄ 激光晶体在固体可调谐激光器中得到了广泛的商业应用^[5]。由于过渡离子具有可比拟的离子大小和相似的物理化学性能, 因此激励人们研究其它 3d 过渡发光离

* 浙江省科技厅与中国科学院高功率激光物理实验室(2006076)资助课题。

作者简介: 夏海平(1967-), 男, 浙江舟山人, 教授, 博士, 主要从事人工晶体、发光玻璃与溶胶-凝胶的制备技术及其光学性质的研究。E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn

收稿日期: 2006-02-28; 收到修改稿日期: 2006-06-13

子在 $BeAl_2O_4$ 晶体中的光学与光谱性质,以探索其在光学领域中的新应用。有学者曾用提拉法把 Ni^{2+} 、 Ti^{3+} 离子掺杂到 $BeAl_2O_4$ 晶体中^[6,7]。但在诸文献报道中,罕见 Mn^{2+} 离子掺杂 $BeAl_2O_4$ 晶体的生长工艺与光谱性质的研究报道。由于 $BeAl_2O_4$ 晶体具有很高的熔制温度(1870 °C)以及 BeO 与 Al_2O_3 可产生其他高温异相物,导致 $BeAl_2O_4$ 晶体中存在很多的缺陷^[8],对获得较高质量的晶体产生很大的难度。最近我们把 Mn^{2+} 掺入到 $BeAl_2O_4$ 晶体中,获得无云层和核心的大尺寸晶体,并研究了晶体的光谱性质,以及确定 Mn^{2+} 在晶体中所处的格位状态。

2 晶体制备

$BeAl_2O_4$ 晶体属一致共熔化合物,熔点 1870 °C,采用中频引上法生长。原料采用 Al_2O_3 晶块、 BeO 粉体(指定纯度,由湖南水口山矿务局生产)和 MnO 粉末(光谱纯)。原料中 $BeO : Al_2O_3 : MnO$ 摩尔比为 100:99.85:0.30。首先单独将 BeO 粉料压块,在密闭操作箱内进行,然后将块状的 BeO 放入刚玉坩埚中,在通风炉中焙烧至 1200 °C,并保温 8 h,以去除原料中的 OH 和水分。生长参量为:1)沿 c 轴;2)固液界面的温度梯度为约 60 °C/cm;3)拉速 1 mm/h;4)转速为 10~15 r/min;5) N_2 保护气氛。为了有效地防止高温相 $BeO \cdot 3Al_2O_3$ 的生成^[8],采用二次化料工艺。在第一次化料时,选用相对过量的 BeO 与 Al_2O_3 相混合,同时在料熔化后,使液体维持长的时间而不立即降温。图 1 为生长获得的优质 $\phi 45 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ 的 $Mn^{2+} : BeAl_2O_4$ 晶体。晶体显现粉红色。由于高价态的 Mn 离子显示蓝色,因此初步断定 Mn 离子以 +2 价形式存在于晶体中。生长初期的上部晶体的颜色比生长后期的下部

晶体颜色浅。可以推断 Mn^{2+} 在 $BeAl_2O_4$ 晶体中的有效分凝系数 k 小于 1。经 He-Ne 激光照射无散射颗粒。获得的晶体经切割与抛光用于光谱测试,上部与下部的取样晶体样品厚度一样。室温吸收光谱由型号为 Perkin Elmer Lambda 35 光谱仪测得。波长范围为 200~1100 nm。荧光光谱与激发光谱由日立 F-4500 荧光光谱仪测得。

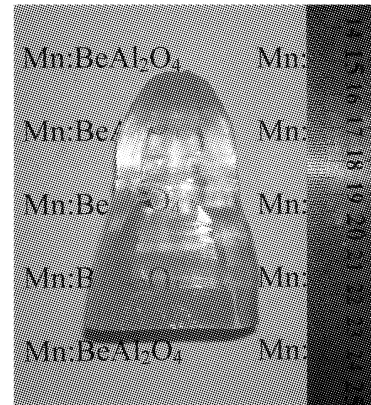


图 1 样品的照片图

Fig. 1 Photo of Mn^{2+} -doped $BeAl_2O_4$ crystal

3 结果与讨论

图 2(a)、图 2(b)分别为晶体的上部与下部的激发与发射光谱。激发光谱的检测波长为 545 nm。晶体样品的激发与发射光谱与诸多 Mn^{2+} 离子掺杂晶体的光谱很相似。可以进一步断定 Mn^{2+} 离子在晶体中主要以 +2 价的形式存在。在晶体生长过程中,所采用的 N_2 气氛保护的工艺也有利于初始态的 Mn^{2+} 离子的价态稳定,不容易氧化成高价态。

$BeAl_2O_4$ 晶体属正交晶系,空间群为 $Pnma$,每个晶胞含有 4 个 $BeAl_2O_4$ 分子。在该晶体中,氧原子为变形六方紧密堆积, Be 处在 $[BeO_4]$ 四面体中心,占据 1/8 四面体格位, $[BeO_4]$ 四面体在三维方向相连,形成结构中的骨架。 Al 原子处在 $Al-O$

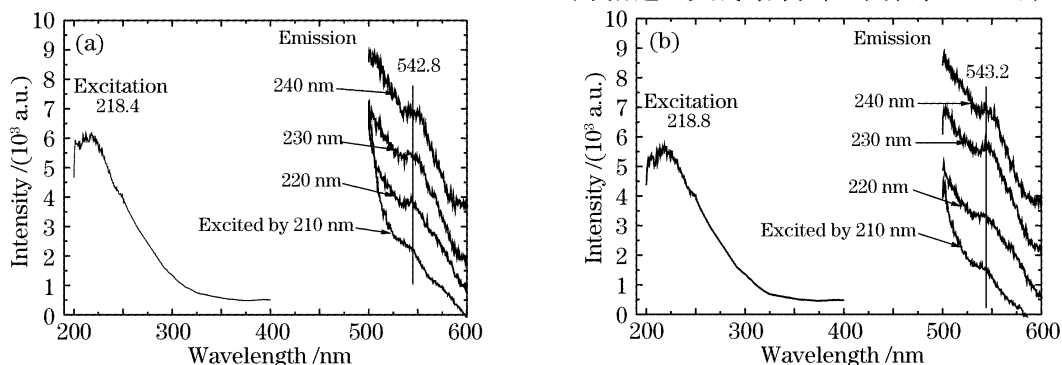


图 2 晶体上部(a)与下部(b)的激发与发射光谱。激发光谱用 545 nm 荧光作检测

Fig. 2 Excitation and emission spectra of the upper (a) and lower (b) part of the crystal. The excitation spectrum is detected by 545 nm light

的八面体中心,占据 1/2 八面体间隙格位。因此当 Mn^{2+} 掺杂到晶体时,可能取代 Be 离子,处于四面体格位中,或取代 Al^{3+} 处于八面体格位中。 Mn^{2+} 的发光与 Mn^{2+} 所处晶体场有关,当处于八面体场中时发红光,处于四面体场中时发绿光。 Mn^{2+} 在 $BeAl_2O_4$ 晶体中只观测到绿光^[9],由此可以推测 Mn^{2+} 应该处于四面体场中,它取代晶体中 Be^{2+} 的格位。

从图 2(a)、图 2(b)的激发光谱中可观测到 218 nm 波段的主要吸收带,这个吸收带是由于二价锰离子(Mn^{2+})从基态到导带的电荷迁移跃迁所致。比较激发光谱的强度,可以发现下部晶体的吸收强度比上部略强,这与晶体的颜色变化相一致,因此可进一步推断, Mn^{2+} 在晶体中的有效分凝系数小于 1。

分别在 210 nm, 220 nm, 230 nm, 240 nm 波长光的激发下,在上部与下部晶体中观测到发光中心为 543 nm 的荧光带,而且随着激发波长变长,发光带略发生红移。 Mn^{2+} 离子的绿色发光机理已经有较多的报道^[1,9,10], Mn^{2+} 离子在 $BeAl_2O_4$ 晶体中的发光机理与上述所报道的情况应该相类似。图 3 为 Mn^{2+} 离子在 $BeAl_2O_4$ 晶体中的能级示意图。这些发射带可归属于 Mn^{2+} 离子的 ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ 能级跃迁所产生。

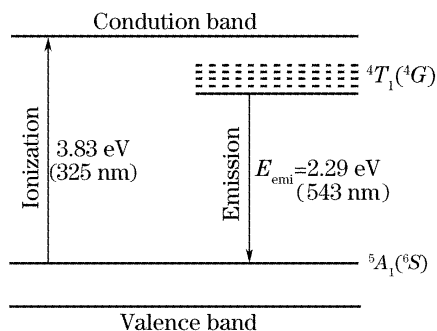


图 3 在 220 nm 光激发下, $Mn^{2+} : BeAl_2O_4$ 晶体绿光发射过程的能级示意图

Fig. 3 Energy level scheme describing the green emission process in $Mn^{2+} : BeAl_2O_4$ crystal upon excitation with 220 nm light

当晶体受到紫外光的照射时,处于 Mn^{2+} 离子基态 ${}^6A_1({}^6S)$ 的电子在光子的作用下被激发到导带(CB)。从图 2(a)、图 2(b)的激发光谱可以看出,光子激发的截至波长大约为 325 nm (3.83 eV),这与文献^[9,10]所报道的情况相一致。被激发到导带上的自由电子通过无辐射跃迁弛豫到激发态

${}^4T_1({}^4G)$, 然后电子从激发态 ${}^4T_1({}^4G)$ 通过辐射跃迁到基态 ${}^6A_1({}^6S)$, 发射 543 nm (2.29 eV) 的绿光。 Mn^{2+} 在 $BeAl_2O_4$ 中的导带与激发态 ${}^4T_1({}^4G)$ 的能级大小分别为 3.83 eV, 2.29 eV。

4 结 论

报道了 $Mn^{2+} : BeAl_2O_4$ 的提拉法生长工艺与光谱性质。下一步工作将进一步改善晶体的质量与增加掺杂浓度,并把晶体加工成激光棒进行初步的激光输出实验。获得约 540 nm 蓝色波段的激光输出是我们的研究目标之一。

参 考 文 献

- 1 R. Selomulya, S. Ski, K. Pita *et al.*. Luminescence properties of $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ thin-films by a sol-gel process [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2003, **100**(2): 136~141
- 2 Haifeng Wang, Yunqi Ma, Guangshun Yi *et al.*. Synthesis of Mn-doped Zn_2SiO_4 rodlike nanoparticles through hydrothermal method [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **82**(2): 414~418
- 3 Zhu Wenqing, Zhang Buxin, Zhao Weiming *et al.*. Luminescence properties of nanocrystalline $ZnS : Mn$ in SiO_2 aerogels [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(2): 215~218 (in Chinese)
朱文清, 张步新, 赵伟明等. SiO_2 气凝胶中 $ZnS : Mn$ 纳米微晶的发光性质 [J]. *光学学报*, 2001, **21**(2): 215~218
- 4 Liu Dean, Liu Liren, Liu Youwen *et al.*. Experimental study on self-diffraction effect during photochromic nonvolatile holographic storage in $(Fe, Mn) : LiNbO_3$ crystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(10): 1190~1194 (in Chinese)
刘德安, 刘立人, 刘友人等. 光色效应 $(Fe, Mn) : LiNbO_3$ 晶体非挥发性全息存储中自衍射效应的试验研究 [J]. *光学学报*, 2001, **21**(10): 1190~1194
- 5 John C. Walling, Otis G. Peterson, Hens P. Jenssen *et al.*. Tunable alexandrite lasers [J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1980, **QE-16**(12): 1302~1314
- 6 Chen Xinzhi, Li Kuinian, Tu Qiang *et al.*. Growth of $Ni^{2+} : BeAl_2O_4$ crystals by CZ technique [J]. *J. Synthetic Crystals*, 1989, **18**(2): 111~113 (in Chinese)
陈信智, 李奎年, 涂强等. $Ni^{2+} : BeAl_2O_4$ 晶体的提拉法生长 [J]. *人工晶体学报*, 1989, **18**(2): 111~113
- 7 Tu Qiang, Guo Xingan, Chen Xinzhi *et al.*. Growth and spectroscopy of $BeAl_2O_4 : Ti^{3+}$ single crystals [J]. *J. Synthetic Crystals*, 1990, **19**(3): 188~192 (in Chinese)
涂强, 郭行安, 陈信智等. $BeAl_2O_4 : Ti^{3+}$ 单晶的生长及光谱 [J]. *人工晶体学报*, 1990, **19**(3): 188~192
- 8 Richard Scheps, Bernard M. Gately, Joseph F. Myers *et al.*. Alexandrite laser pumped by semiconductor lasers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**(23): 2288~2290
- 9 Junying Zhang, Zhongtai Zhang, Zilong Tang *et al.*. Luminescence in $(Ce, Tb) MgAl_{11}O_{19}$ phosphors [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2001, **72**(1): 81~84
- 10 Kee-See Sohn, Bonghyun Cho, Hee Dong Park. Photoluminescence behavior of manganese doped zinc silicate phosphors [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(10): 2779~2784