

Cr³⁺ 离子掺杂对 Al₂O₃ 粉末结构及发光性能影响*

孙乃坤 高印博 杨健 柳峰 蔡宗岐 徐送宁

(沈阳理工大学理学院 沈阳 110159)

摘 要 采用球磨法制备了不同浓度 Cr₂O₃ 掺杂的 Al₂O₃ 粉体,并在 700 °C、1200 °C 空气中退火 2 h。1200 °C 退火后样品,除掺杂浓度为 1.6% 的样品中出现少量 γ -Al₂O₃ 相外,其余样品相均为纯 α -Al₂O₃。样品晶格常数随着 Cr³⁺ 离子浓度的增加而增加。采用波长为 579 nm 的激发光源对样品进行荧光光谱检测发现所有样品在 469–492 nm 波段,均出现 F⁺ 心所引起的缺陷发光峰。1200 °C 退火的所有样品都出现一个由 Cr³⁺ 离子中电子由 2 \bar{A} 能级到 ⁴A₂ 能级跃迁引起的在 694 nm 的强烈发光带,掺杂浓度为 0.3% 时发光强度最高。当掺杂浓度高于 0.3% 时,样品中 Cr³⁺ 未能完全替代 Al₂O₃ 中的 Al³⁺ 离子,出现耦合,产生浓度猝灭现象,导致该波长发光强度减弱。对比而言,700 °C 退火样品仅掺杂浓度为 0.3% 时出现 694 nm 的发光,且强度较低。

关键词 无机非金属材料, Cr³⁺ : Al₂O₃, 荧光, 纳米粉体, 球磨

分类号 TN304.2

文章编号 1005-3093(2011)05-0557-04

Effect of Cr³⁺ Doping on Structure and Photoluminescence of Al₂O₃ Powders

SUN Naikun GAO Yinbo** YANG Jian LIU Feng CAI Zongqi XU Songning

(School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159)

* Supported by Dr Research Start-up Fund of Shenyang Ligong University No.2008(20).

Manuscript received July 4, 2011.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)24681253, E-mail: gaoyinbo@163.com

ABSTRACT Cr³⁺ : Al₂O₃ nano-powders were prepared by ball milling method and annealed at 700 °C or 1200 °C for 2 h in the air. The samples annealed at 1200 °C are of single phase with the α -Al₂O₃ structure, except that there are some low-intensity peaks of γ -Al₂O₃ appearing in the Cr(1.6%)-doped sample. The samples' lattice constants increase with the increase of the doping of Cr³⁺ ions. Using the excitation source with a wavelength of 579 nm, the photoluminescence (PL) spectra of all the samples shows a strong emission band between 469 nm and 492 nm, which is ascribed to the absorption of F⁺ color center. The samples annealed at 1200 °C show a strong emission band at 694 nm caused by the transition of Cr³⁺ ions' electronics from 2 \bar{A} to ⁴A₂ and the 0.3% Cr doped sample shows the greatest fluorescence emission intensity. When the doped concentration was greater than 0.3%, too many Cr³⁺ ions can couple and lead to concentration quenching. In contrast, for the samples annealed at 700 °C, only the 0.3% Cr doped sample exhibits a low-intensity emission peak at 694 nm.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, Cr³⁺ : Al₂O₃, fluorescence, nano-powder, ball milling

Al₂O₃ 具有多种同质异晶体,已经报道的就有 α -Al₂O₃、 β -Al₂O₃、 γ -Al₂O₃ 等十余种变体。不同结构的 Al₂O₃ 经 1200 °C 以上退火后最终都将变为 α -Al₂O₃。 α -Al₂O₃ 属六方晶系,其具有熔点高、机械强度高、热稳定性好、热导率高、耐腐蚀等优良性质,广

泛应用于粉末陶瓷、光学器件、电子工程材料等工业医疗诸多领域^[1,2]。作为激光介质 Cr³⁺ : Al₂O₃(红宝石,掺杂浓度一般为 0.5%,质量分数,下同)是第一种被人们实用化的激光器工作材料,成为现代激光技术的基础,至今仍为固体激光器主要材料之一,用以制造大功率激光器。其发光波长为 694 nm,是由 Cr³⁺ 离子由 2 \bar{A} 能级跃迁到 ⁴A₂ 能级所引起的发光峰^[3,4]。但由于 Al₂O₃ 单晶熔点高,掺杂浓度低且掺杂不均匀等缺点,限制了其在生产中的应用。

* 沈阳理工大学博士启动专项基金 2008(20) 资助项目。

2011 年 7 月 4 日收到初稿。

本文联系人:高印博

1962年, Coble首次制成 Al_2O_3 透明陶瓷, 透明陶瓷制造技术及应用研究飞速发展。作为激光介质, 透明陶瓷相对于单晶不仅能在某些功能上实现替代, 并具有一些单晶没有的特点。其烧结温度低, 制造速率高, 可实现大浓度掺杂等优点, 也为透明陶瓷的应用增添了重要砝码^[5]。制造透明陶瓷的原料粉要求^[6]: (1) 具有较高纯度及分散性; (2) 具有较高烧结活性; (3) 颗粒比较均匀并呈球形; (4) 不能凝聚, 随时间推移也不会出现新相。相比传统固相烧结与溶胶凝胶等方法, 高能球磨法具有制备温度要求低, 效率高, 可以准确控制掺杂成分等特点, 是制备高掺杂 Al_2O_3 粉体最理想方法之一。

1 实验方法

以高纯 Al_2O_3 粉末(99.99%)为原料, 分别均匀掺入0.3%, 0.6%, 1%, 1.6%高纯 Cr_2O_3 粉末(99.99%)。在研钵中均匀混合后采用GN-2型高能球磨机以600 r/min高速球磨5 h(每次2.5 h, 分两次进行)^[7]。球磨后样品在空气条件下在Furnace47900型箱式高温炉内分别以700℃、1200℃退火2 h, 炉温冷却。采用Rigaku D/max-2500PC衍射仪对1200℃退火样品结构进行X射线衍射(XRD)扫描, 确定样品结构并分析不同掺杂浓度对样品结构的影响, 工作电压50 kV, 工作电流30 mA, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.150456$ nm。采用日立F-4500型荧光光谱仪对退火后样品进行荧光光谱(PL谱)检测, 579 nm激励光源。

2 结果与讨论

不同掺杂浓度 Al_2O_3 粉体在空气条件下分别以

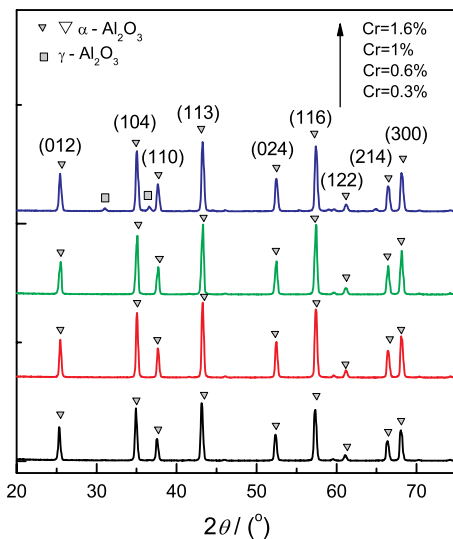


图1 1200℃退火2 h $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体XRD图
Fig.1 XRD patterns of the $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ powders annealed at 1200℃ for 2 h

700℃、1200℃退火2 h。700℃退火后样品应为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[8]。1200℃退火后样品的X射线衍射(XRD)结果如图1所示。经与10-0173号PDF卡片对比表明, 所制样品为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在掺杂样品中, 由于掺杂含量较低, 未发现其他物质衍射峰存在。 Cr^{3+} 离子与 Al_2O_3 粉末中的 Al^{3+} 离子实现了原位替代, 并未对原粉体结构造成破坏。掺杂量提高至1.6%时, 晶体结构虽仍为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 但出现了较低强度的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰。说明随着掺杂浓度的提高, Al_2O_3 粉体形成 α 相所需温度提高。

对比X射线衍射(XRD)峰位置, 以(113)(116)晶面衍射峰为例(图2), 随着 Cr_2O_3 掺杂量的增加,

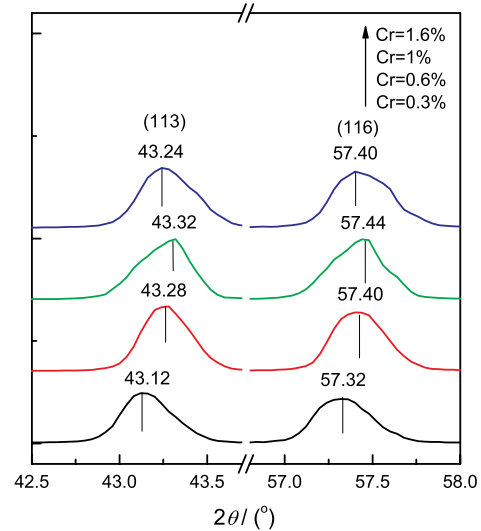


图2 1200℃退火2 h $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末XRD局部放大图

Fig.2 Enlarged XRD patterns of the $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ powders annealed at 1200℃ for 2 h

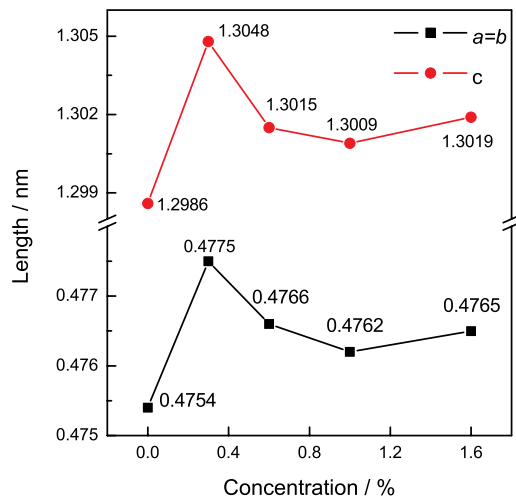


图3 1200℃退火2 h的 $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末晶格常数
Fig.3 Lattice constants of $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ powders annealed at 1200℃ for 2 h

样品衍射峰逐渐向高角度偏移,在 1% 掺杂处达到最大。1.6% 浓度掺杂样品由于未能完全形成 α -Al₂O₃, 因此衍射峰角度相对于其它样品有所减小。

经计算得到的 Cr³⁺:Al₂O₃ 粉末的晶格常数如图 3 所示。与 Al₂O₃ 粉末比较,掺杂后样品的晶格常数有所增大。但与米晓云^[8]“随着 Cr³⁺ 离子掺杂量增加,样品晶格尺寸逐渐增大”的实验现象不同,0.3% 浓度掺杂样品晶格常数为最大值,随着掺杂量的提高,样品晶格常数呈减小趋势。这说明随着掺杂含量的进一步提高,样品中 Cr³⁺ 离子未能完全与 Al₂O₃ 粉末中的 Al³⁺ 离子实现原位替代。

采用 Scherrer 公式 $d = K\lambda / (B \cos\theta)$ 估算 (d 为晶格尺寸, $K=0.89$, $\lambda=0.150456$ nm, B 为半峰宽弧度值, θ 为半衍射角),得到粉末的晶粒尺寸在 22 nm 至 25 nm 之间。结果如表 1 所示。

样品的荧光光谱检测结果如图 4 所示。700 °C 退火后样品均在 469–492 nm 处出现较强发光峰,但在 694 nm 附近只有 0.3% 掺杂有较弱荧光峰出现。据文献报道^[5,9,10], Al₂O₃ 内部存在氧空位,而氧空位在俘获了 1 个或 2 个电子后可形成 F⁺ 心与 F 心。F⁺ 心与 F 心会为八面体及缺陷八面体中 O²⁻ 离子和中心离子间转换提供跃迁能级,从而使 Al₂O₃ 在 470 nm 附近出现荧光。样品在 469–492 nm 出现的 3 个连续发光峰应为样品中的氧空位俘获了一个电子形成 F⁺

表 1 1200 °C 退火 2 h Cr³⁺: Al₂O₃ 粉末晶粒尺寸

Table 1 The sizes of the grains of Cr³⁺: Al₂O₃ powders annealed at 1200 °C for 2 h

Cr ³⁺ : Al ₂ O ₃	0.3%	0.6%	1%	1.6%
d(XRD)/nm	23.48	24.88	23.50	22.86

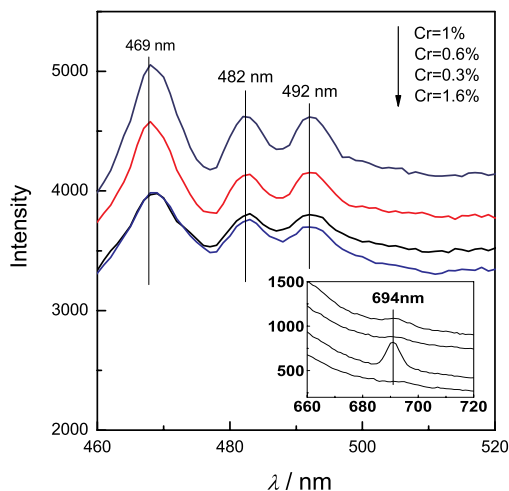


图 4 700 °C 退火 2 h Cr³⁺: Al₂O₃ 荧光光谱

Fig.4 Emission spectra of Cr³⁺: Al₂O₃ annealed at 700 °C for 2 h

心而产生的的荧光。对比 0.3%–1.6% 掺杂样品此处的发光强度发现:随着掺杂量的提高,荧光强度也逐渐提高,在 1% 浓度时达到最大值。继续提高掺杂浓度,荧光强度则会降低。说明低浓度 Cr³⁺ 离子掺杂,会促进 Al₂O₃ 内 F⁺ 心的生成,而过多的 Cr³⁺ 离子则会抑制 Al₂O₃ 内生成 F⁺ 心。

Cr 作为过渡元素,外层电子排布为 3d⁵4s¹,失去 2 个 3d 电子与 1 个 4s 电子形成 3d³ 结构的 Cr³⁺。Cr³⁺ 电子在激励光作用下,由基态 ⁴A₂ 跃迁至 ⁴F₁、⁴F₂,并迅速无辐射跃迁至 ²E 能级(²E 能级由 ²A₁ 与 ²E 能级组成)。当电子由 ²A₁ 能级和 ²E 能级跃迁至 ⁴A₂ 时,分别发出 694.3 nm 及 692.9 nm 的光^[10,11]。经 700 °C 退火后,0.3% 浓度掺杂样品在 694 nm 的较弱发光峰应为 Cr³⁺ 离子 ²A₁ 能级与 ²E 能级跃迁至基态时发出的两个发光峰的叠加。但由于退火温度较低,没有形成 α -Al₂O₃,因此不同浓度掺杂样品中,只有 0.3% 浓度掺杂样品在该波段产生强度较弱的荧光,其它样品在此处均未发现荧光产生。

1200 °C 退火后样品在 469–492 nm、694 nm 均出现了不同强度的荧光峰(图 5, 6),激发波长为 579 nm。无掺杂 Al₂O₃ 在 469 nm、482 nm、492 nm 处发光强度最高(图 5)。随着 Cr³⁺ 掺杂量的增加,样品在该波段发光强度都产生了不同程度的减弱。说明在该实验条件下, Cr³⁺ 离子会抑制样品中氧空位(F⁺ 心)的产生。样品 694 nm 附近的发光强度如图 6。与米晓云^[8]等报道最佳掺杂浓度为 1% 的结果不同的是,采用球磨法掺杂的样品 694 nm 波长范围内发光强度在 0.3% 时达到最高,为本实验最佳掺杂

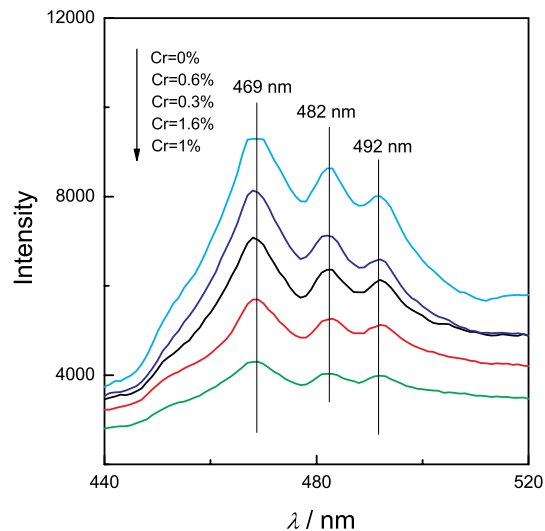


图 5 1200 °C 退火 2 h Cr³⁺: Al₂O₃ 在 440–520 nm 荧光光谱

Fig.5 Emission spectra of Cr³⁺: Al₂O₃ annealed at 1200 °C for 2 h between 440 nm and 520 nm

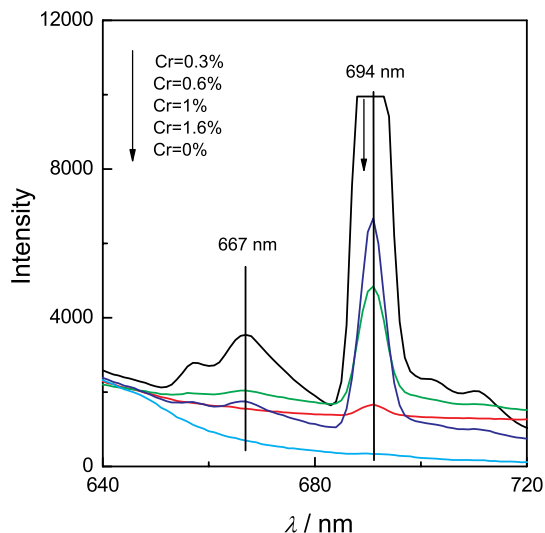


图6 1200 °C退火时 $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 640–720 nm 的荧光光谱

Fig.6 Emission spectra of $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ annealed at 1200 °C for 2 h between 640 nm and 720 nm

浓度。随着掺杂浓度的提高,发光强度逐渐减弱。结合 XRD 结果发现:当掺杂浓度大于 0.3% 时,样品中 Cr^{3+} 离子未能有效替代 Al_2O_3 中 Al^{3+} 离子,形成有效发光中心,反而由于掺杂量的提高, Al_2O_3 晶格中 Cr 距离过近,发生了耦合作用,从而产生浓度猝灭现象。

3 结 论

采用球磨法制备了 $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体,1200 °C退火后样品经 XRD 检测为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,仅掺杂浓度为 1.6% 样品出现较低强度的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。采用 579 nm 波长光源激励,样品在 469–492 nm 波段出现 F^+ 心引起的缺陷发光峰。在 694 nm 波段,掺杂浓度为 0.3%,700 °C退火样品中出现强度较弱的 Cr^{3+} 离子中电子由 $2\bar{\text{A}}$ 能级跃迁到 4A_2 能级引起的荧光峰;1200 °C退火后样品在该波段发光强度在掺杂浓度为 0.3% 时达到最高,为本实验最佳掺杂浓度。当掺杂浓度进一步增加时,样品中 Cr^{3+} 未能完全替代 Al_2O_3 中的 Al^{3+} 离子,从晶体结构中析出。过多的 Cr^{3+} 出现耦合,产生浓度猝灭现象,减弱了由 $2\bar{\text{A}}$ 能级到 4A_2 能级跃迁引起的 694 nm 的发光。

参 考 文 献

1 ZHANG Meige, Progress in high purity alumina technologies, Journal of Functional Materials, **24**(2), 187(1993) (张美鹤,高纯氧化铝制备技术的进展,功能材料, **24**(2), 187(1993))

2 ZHANG Yonggang, YAN Pei, Change of physical and chemical properties for $\text{Al}(\text{OH})_3$ powder silt in calcination process, Inorganic Chemicals Industry, **3**(1), 23(2001) (张永刚,闫裴,纳米氧化铝的制备及应用,无机盐工业, **3**(1), 23(2001))

3 M.Birnbaum, T.L.Stocker, Power-dependent frequency shifts in ruby lasers at 77°K, J. Appl. Phys., **36**, 396(1965)

4 LU Shenzhou, YANG Qiuhong, Fluorescence characteristics of Al_2O_3 transparent ceramics, Chinese Journal of Inorganic Chemistry, **25**(9), 1642(2009) (陆神州,杨秋红,透明 Al_2O_3 陶瓷中发光性能的研究,无机化学学报, **25**(9), 1642(2009))

5 LI Xianxue, QIU Guobiao, LUO Xiaoming, SU Shijie, CHEN Yixiang, Domestic and foreign research status of transparent laser ceramics, Shandong Ceramics, **32**(1), 26(2009) (李先学,邱国彪,罗小铭,苏士杰,陈义祥,国内外透明激光陶瓷的研究现状,山东陶瓷, **32**(1), 26(2009))

6 LIU Junfang, FU Zhengyi, ZHANG Dongming, ZHANG Jinyong, The research situation and development prospect of transparent ceramics, Journal of Ceramics, **23**(4), 246(2002) (刘军芳,傅正义,张东明,张金咏,透明陶瓷的研究现状与发展展望,陶瓷学报, **23**(4), 246(2002))

7 MENG Qingxin, LI Haiyun, JIN Songzhe, Preparation of $3\text{Y}_2\text{O}_3\text{-5Al}_2\text{O}_3$ powder by mechanical alloying, Powder Metallurgy Industry, **20**(2), 17(2010) (孟庆新,李海云,金松哲,机械合金化 $3\text{Y}_2\text{O}_3\text{-5Al}_2\text{O}_3$ 粉末的研究,粉末冶金工业, **20**(2), 17(2010))

8 MI Xiaoyun, Preparation and properties of $M:\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M=\text{Cr}, \text{Ti}$) nano-powders and transparent ceramics, Doctoral Dissertation, Changchun University of Science and Technology(2009) (米晓云, $M:\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M=\text{Cr}, \text{Ti}$) 纳米粉体及透明陶瓷的制备与性能研究,博士学位论文,长春理工大学(2009))

9 ZHAI Xiang, ZHAO Shihua, ZHU Yanhua, YANG Lei, WANG Lingling, Preparation and luminescence characteristics of alumina micron-tree, Journal of Hunan University: Nature Science, **3**, 62(2010) (翟翔,赵世华,朱彦华,杨雷,王玲玲, Al_2O_3 微米树的制备及其发光性能研究,湖南大学学报(自然科学版), **3**, 62(2010))

10 LIAO Guojin, BA Dechun, WEN Lishi, LIU Siming, YAN Shaofeng, The research on light emitting properties of alumina films, Materials Review, **20**(5), 26(2006) (廖国进,巴德纯,闻立时,刘斯明,阎绍峰,氧化铝薄膜在发光方面的研究进展,材料导报, **20**(5), 26(2006))

11 XIA Haiping, WANG Jinhao, WANG Hongying, ZHANG Jianli, ZHANG Yuepin, SONG Hongwei, Optical spectroscopy and crystal field strength of Cr^{3+} in various solid matrixes, Chinese Journal of Rare Metals, **29**(2), 181(2005) (夏海平,王金浩,王洪影,章践立,张约品,宋宏伟, Cr^{3+} 离子在不同介质中的光谱特征及晶格场强度,稀有金属, **29**(2), 181(2005))