

掺铬钛酸锶晶体的氧化还原诱导吸收及发光的退火效应和浓度效应

李运奎 陈述春 戴凤妹 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

1990年5月11日收到

摘 要

制备了纯的、掺0.005、0.01、0.2和0.5wt% Cr_2O_3 的钛酸锶单晶。测量了不同退火条件下的室温透射光谱及6.5K以上的荧光光谱。对晶体的氧化和还原热处理诱导吸收及退火和掺杂浓度对晶体发光的影响进行了较为详细的研究。

一、引 言

$\text{SrTiO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体的光子选通持久光谱烧孔效应的发现^[1] 引起了我们对其光谱特性研究的兴趣。在频域光存贮材料中, 迄今为止, 过渡族金属离子掺杂的晶体仅发现了两例^[2,3], 第一种是 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$, 其次是 $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}^{3+}$, 其中 Co^{2+} 和 Cr^{3+} 分别取代 Ga^{3+} 和 Ti^{4+} , 均具有电荷补偿缺陷。电荷补偿缺陷在持久光谱烧孔中起着重要作用。它作为一种电子俘获中心, 降低了 Co^{2+} 和 Cr^{3+} 离子的光致氧化(光电离)阈值, 使光谱烧孔变得容易。光致氧化和光致还原是频域光存贮的写入(烧孔)和擦除(消孔)的两个光化学过程。它们都涉及电子的释放(电离)和俘获。在光致氧化过程中, 以吸收中心电离的电子进入导带, 然后由俘获中心俘获, 而光致还原则是上述过程的逆过程, 即从俘获中心将电子激发到导带, 然后由被电离的吸收中心俘获。

在 $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体中, 吸收中心为 Cr^{3+} , 俘获中心为氧缺位, 其持久光谱烧孔是一种选位光致氧化效应, 它使处于与选择激发光窄线共振格位上的 Cr^{3+} 发生光电离, 从而在非均匀加宽的吸收线内形成烧孔。与此相应, 热致氧化(在氧化气氛中退火)则使各种格位上的 Cr^{3+} 离子均匀地电离, 导致晶体中总的吸收中心浓度的降低, 同时也伴随着 Cr^{4+} 浓度的增加和氧缺位含量的减少, 因而对光谱烧孔的形成有着重要的作用。另外, 直接掺入晶体中的杂质浓度的高低对晶体的光学性能和烧孔效应都有直接的影响。

Cr^{3+} 在一般晶体中的光谱特性已为人们所熟悉, 在 SrTiO_3 晶体中的发光六十年代已有一些报导^[4-6], 但关于氧化还原热处理诱导吸收及退火和浓度对发光的影响尚未见文献报导。本文拟在此方面进行较为详细的研究, 为光谱烧孔提供一些实验依据。

二、实验方法

1. 样品的制备

本实验所用的纯的和掺杂的 SrTiO_3 单晶均由熔体法生长。将光谱纯 TiO_2 和高纯 SrCO_3 按等摩尔理想配比配制，掺入 Cr 的浓度指 Cr_2O_3 与 TiO_2 和 SrCO_3 的重量百分比。配制好的粉料经研磨、压片和灼烧(1100°C, 空气中)等过程后，放入单晶炉中的铱坩埚内，充入一个大气压的高纯氮气后生长，熔点温度约2080°C。其生长细节可参阅文献〔7〕。

原生态晶体的颜色以及退火(空气中)后的颜色变化列于表1。其中轻掺杂样品的原生态颜色分布与晶体在铱坩埚内的位置有关。黄色的晶体位于上层(约1mm)，绿色的晶体位于黄色的晶体下面(约3mm)，黑色晶体所处的位置最低。

实验中用的片状样品从块状单晶中经X射线定向后沿(001)面切得，样品抛光在旋转的蜡板上进行，研磨剂为氧化铬(Cr_2O_3)和水的混合液。

表1 纯的和掺Cr的 SrTiO_3 晶体退火前后的颜色变化

Table 1 The variation of the colours of pure and Cr-doped SrTiO_3 crystals before and after annealing.

样品	浓度 (wt%)	原生态颜色	退火后的颜色		
			660°C 1min	660°C 10min	1100°C 24hr
1*	0.000	黑	黄	黄	黄
2*	0.005	黄、墨绿、黑	黄	红	深红
3*	0.01	黄、墨绿、黑	黄	红	深红
4*	0.2	深红、黑	黑	黑	黑
5*	0.5	深红、黑	黑	黑	黑

样品退火有的在茂福炉和管式电炉中进行，有的在煤气火焰和酒精灯火焰上进行。

2. 光谱测量

室温透射光谱用Perkin-Elmer公司产品Lamda 9分光光度计测量。

荧光光谱用75W钨灯作为激发光源。激发光经厚度为1cm CuSO_4 饱和溶液后滤去了大部分红外激发光。为了减少自吸收，激发光束与接收信号在样品的同一侧。荧光信号经1米光栅单色仪分光后，由光电倍增管接收转变成电信号，再经直流放大器放大后记录在X-Y记录仪上。

低温用氮气闭路循环制冷系统获得。样品的最低温度可达6.5K,可连续调至室温。

三、实验结果

1. 透射光谱

掺杂浓度为0.01wt%和0.2wt%的 SrTiO_3 样品的室温透射光谱如图1所示。两样品均未退火，颜色分别为黄色和深红色。0.01wt%的样品在780nm处有一不太明显的吸

收峰(此峰在退火样品中消失), 透过截止波长约为 460nm. 0.2wt% 的样品在约615nm 处有一较明显的吸收峰, 透过截止波长比0.01wt%的样品约长100nm.

不同退火条件下的浓度为 0.01wt%样品的室温透射光谱如图2所示, 退火温度的升高和退火时间的延长使透过截止波长向长波移动, 并使透过率随波长增加的上升速率变大.

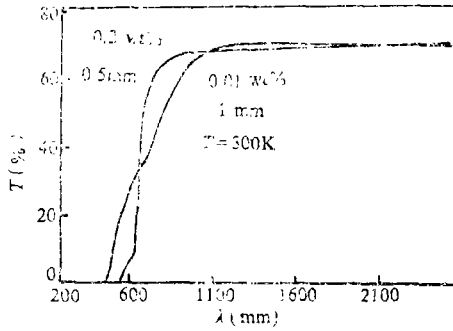


图1 SrTiO₃:Cr晶体的室温透射光谱
Fig.1 Transmission spectra of SrTiO₃:Cr crystals at room temperature.

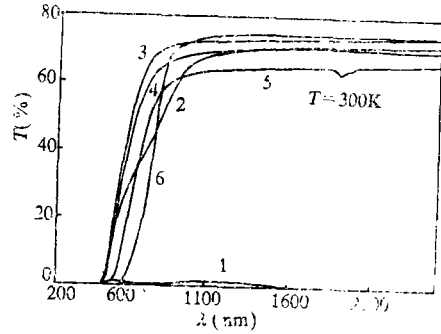


图2 不同退火条件下SrTiO₃:Cr的透射光谱
样品浓度0.01wt%, 厚度1mm, 温度300K
Fig.2 Transmission spectra of SrTiO₃:Cr under the various annealing conditions. Sample thickness:1mm; concentration:0.01 wt%; temperature 300K.

1. unannealing, dark green.
2. unannealing, yellow.
3. annealing for 1 min. at 660°C in air, yellow.
4. annealing for 2 min. at 660°C in air, yellow.
5. annealing for 10 min. at 660°C in air, red.
6. annealing for 2 hr. at 850°C in air, dark red.

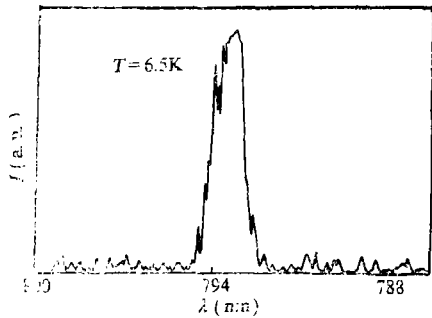


图3 名义上纯的SrTiO₃晶体的6.5K荧光光谱
Fig.3 Fluorescence spectrum of nominally pure SrTiO₃ crystal at 6.5 K.

2. 荧光光谱

纯的 SrTiO₃ 退火前的黑色样品无荧光出现. 退火后 (1100°C, 空气中, 24hr) 的黄色样品在6.5K的荧光光谱如图3所示. 在794nm附近有一很弱的锐线发射, 随温度升高而变弱, 室温下无荧光.

轻掺杂的 SrTiO₃ 掺杂浓度为 0.005 wt% 和 0.01wt% 的淡黄色样品有类似的荧光光谱, 如图4所示. 荧光光谱由强锐线及带谱组成. 锐线发射出现在近红外区域, 波长为 794nm. 在9K 锐线分裂成两条: 793.92 和 794.12nm. 退火后的红色

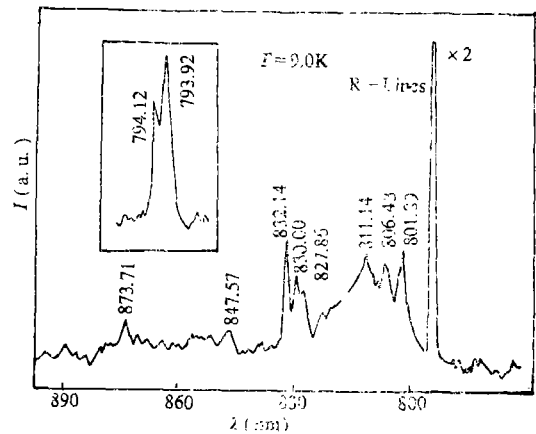


图4 轻掺杂SrTiO₃晶体的9K荧光光谱, 样品浓度为0.01wt%
Fig.4 Fluorescence spectrum of lightly doped SrTiO₃ crystal at 9K. The sample concentration is 0.01 wt%.

样品的荧光光谱结构与图4相同,但强度变弱,退火温度越高,时间越长,荧光强度越弱。荧光强度随测量温度的升高也变弱,在200K以上荧光完全猝灭。

重掺杂的 SrTiO_3 浓度为0.2和0.5wt% 的样品的荧光光谱与轻掺杂的完全不同。图5示出了未退火的红色样品的6.5K荧光光谱。这里荧光峰出现在更长的波段,结构也与轻掺杂的情形不同。原来轻掺杂样品的强锐线发射在这里已变得很弱(约小200倍)。样品测量温度升高后,荧光变弱,在约200K时荧光猝灭。退火后的黑色样品无荧光出现。

四、讨论与结论

SrTiO_3 晶体在室温下具有立方钙钛矿结构。单胞中含有一个分子式单位。锶位于单胞的顶点,氧位于面心,钛位于中心。 Cr^{3+} 在 SrTiO_3 晶体中一般占据氧八面体配位的 Ti^{4+} 格位。Müller的顺磁共振研究表明,非局域的氧缺位的电荷补偿缺陷使晶体呈电中性^[8]。Low也报导了近邻氧缺位电荷补偿的轴格位的存在^[9],立方的 Cr^{3+} 格位在107K以下发生四方畸变。

在氧化气氛中生长的或在还原气氛中生长后经氧化气氛高温退火的纯 SrTiO_3 可以认为处于理想配比状态,这种状态下样品中的氧缺位少得可以忽略不计,在0.25到3.1eV (4.96 μm —400nm) 的能量范围内吸收系数小于 10^{-1}cm^{-1} ^[10,11],几乎是透明的。其基质电子吸收起始于3.2eV ^[10] (387nm)。

在还原气氛中生长的或在还原气氛中高温退过火的纯的 SrTiO_3 , 其理想配比状态遭到破坏,晶体中出现氧缺位,使其光吸收发生相应的变化。Gandy对此进行过研究,发现在真空退火条件下, SrTiO_3 中氧缺位扩散的冻结温度约为850°C,低于此温度氧缺位不易在晶体中出现。在1040°C真空退火3小时的样品,在2 μm 以上透过率为零,并且在其他光谱区域的光透过率下降许多,在0.9eV (1.38 μm)和2.9eV (0.428 μm) 出现吸收极大值。

Gandy和其他人的研究结果表明,纯的 SrTiO_3 晶体退火前后的颜色变化(亦称热致变色)与氧缺位的光吸收有关。在还原气氛中(或惰性气氛中)生长的晶体,氧缺位较多,在可见光范围内的光吸收太大,故呈黑色,在氧化气氛中(如空气)退火后氧缺位减少,在可见光区域光吸收减少,故为透明状。

Cr的掺入使 SrTiO_3 晶体在退火中经历Cr的价态和氧缺位的增减双重变化。

原生态晶体中,Cr主要以3价态 Cr^{3+} 的形式存在。由于基态晶体含有较多的氧缺位、基质吸收较大,晶体便呈深绿色或黑色。图2中的曲线1为未退火的墨绿色样品的透射光谱,在200—2500nm的光谱区域,最大透过率仅为1%,表明氧缺位较多。在550nm处有一透过率为1%的峰,故晶体呈墨绿色。

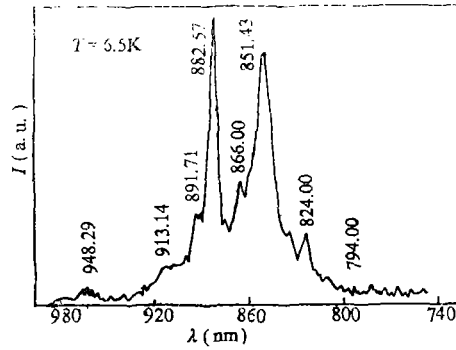


图5 重掺杂 SrTiO_3 晶体的6.5K荧光光谱
样品浓度为0.5wt%
Fig.5 Fluorescence spectrum of heavily doped SrTiO_3 crystal at 6.5K. The sample concentration is 0.5 wt%

在氧化气氛中, $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$ 晶体的氧扩散冻结温度较低。在轻掺杂的情况下, 在空气中于 650°C 左右退火一二分钟就足以使厚度为 1mm ($10 \times 10\text{mm}^2$ 见方) 的墨绿色或黑色样品变成淡黄色。图 2 中, 从曲线 1 到曲线 3 基本上是氧缺位减少的机制在起主要作用, 这时 Cr^{3+} 仍是 Cr 的主要价态形式, 光的透过率在 $460\text{--}2500\text{nm}$ 光谱区域增加到极限值。随着退火温度的继续升高或退火时间的延长, 晶体由黄色变成红色或深红色。从曲线 3 到曲线 6 基本上是 Cr^{3+} 被氧化成 Cr^{4+} 的过程在起主要作用。

图 6 为氧化热处理诱导的 Cr^{4+} 吸收曲线。曲线 1、2、3 分别用图 2 中的曲线 4、5、6 相应的吸收系数减去曲线 3 相应的吸收系数而得到, 其中已对反射损失和多次透过进行了修正(方法见附录), 折射率数据取自文献[13]。由图 6 可见, 曲线 1 在 530nm 附近区域出现了较小的吸收峰, 曲线 2 在相同区域呈现较大的吸收峰, 而曲线 3 吸收更大, 这表明, 退火温度越高, 时间越长, Cr^{4+} 的含量越高, 相应地 Cr^{4+} 的光吸收越强, 因而晶体由黄变红。

图 7 为还原热处理诱导的氧缺位吸收曲线。曲线 1 和 2 分别用图 2 中的曲线 2 和 1

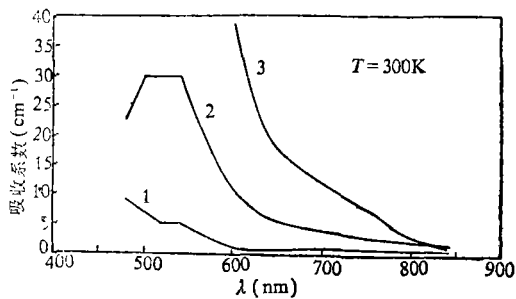


图 6 $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$ 晶体的氧化热处理诱导的 Cr^{4+} 吸收曲线

Fig.6 Curves of absorption of Cr^{4+} in $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$ crystal induced by the oxidation heat-treatment.

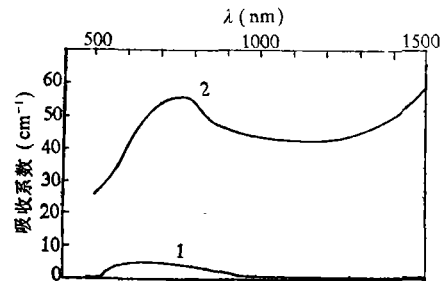


图 7 $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$ 晶体还原热处理诱导的氧缺位吸收曲线

Fig.7 Curves of absorption of the oxygen vacancy in $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$ crystal induced by the reduction heat-treatment.

相应的吸收系数减去曲线 3 相应的吸收系数而获得。数据处理方法同图 6。由图 7 可见氧缺位吸收峰为 780nm , 且在可见光范围内有较大的吸收系数。

由图 6 和图 7 我们可以对晶体的退火对其发光的影响进行定性的分析。

在轻掺杂情况下, 黄色样品有较强的荧光, 其原因是 Cr^{3+} 的含量相对较高且氧缺位较少; 墨绿色的样品无荧光乃是氧缺位吸收太大所致; 红色样品荧光较弱主要是 Cr^{3+} 的含量在氧化热处理后变少的缘故。

在重掺杂情况下, 氧缺位较少的深红色样品 ($1 \times 10 \times 5\text{mm}^3$) 在 660°C 空气中退火一分钟左右即可由红变黑。这主要是掺杂较重时, 氧化热处理使较多的 Cr^{3+} 氧化成 Cr^{4+} , Cr^{4+} 的含量较高导致晶体呈黑色。在 900°C 流动氮气中退火数小时未使晶体的黑色退掉, 表明 Cr^{4+} 的还原需要更强的还原气氛(如通入适量的 H_2) 或更高的退火温度。黑色样品无荧光出现与 Cr^{4+} 的强吸收有关。

轻掺杂样品的红外区域发射来源于 Cr^{3+} 的荧光。由于晶场强度较强 $Dq/B = 3.46$ [14], 荧光完全由 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 跃迁产生, 具有较强的零声子线(R线) 和较弱的声子边

带。相对于其它掺 Cr^{3+} 晶体而言，R线红移近100nm，主要原因是 SrTiO_3 晶体的共价键较强，导致电子相互作用减弱，从而使Rach参数B和C变小。关于荧光光谱的热效应我们先前已研究过^[15]，这里不再讨论。

名义上未掺杂的样品在R线处(794nm)出现微弱的锐线荧光与 Cr^{3+} 有关。因为晶体即使未掺 Cr^{3+} 仍含有ppm量级的Cr，而 Cr^{3+} 又具有较高的荧光量子效率，故其发光仍可观测到。

重掺杂样品在近红外区域的发射归因于浓度较高时形成的铬对的发光。这种现象在其它掺 Cr^{3+} 晶体中被观测到过，如 Al_2O_3 ^[16]、 ZnGa_2O_4 ^[17]等。在 SrTiO_3 晶体中这还是首次。Grabner在掺0.1% Cr的 SrTiO_3 中观测到的荧光光谱与掺0.005% Cr的相同，只是强度要小200倍，且荧光寿命从原来的20ms(0.005% Cr的样品)减少为5ms，并未报导有新的谱线出现。我们在0.2%的样品中观测到了 Cr^{3+} 对谱，表明开始形成铬对的浓度在0.1—0.2%之间。

在8K，我们测量了0.2%样品的荧光寿命，发现在852和883nm处的寿命为128 μs ，在823nm处的寿命为160 μs ，R线处的荧光强度太弱，其寿命未测出。这些寿命比0.01%样品的寿命(20ms)要小许多倍，表明这些谱线确系 Cr^{3+} 对谱^[17]。在低温下从单 Cr^{3+} 向 Cr^{3+} 对的单向能量转移是R线强度很弱的主要原因。

致谢 感谢安徽光机所陈信智工程师在样品制备方面所提供的方便。

附 录

设一厚度为 d 的介质板的折射率为 n ，当入射光垂直入射时，两界面的反射率 R 为

$$R = \left(\frac{n - n'}{n + n'} \right)^2$$

其中 n' 为空气的折射率。入射光 I_0 在第一界面的反射损失为 RI_0 ，透过光强为 $I_0(1-R)$ ，在第一和第二界面之间受到介质吸收，达到第二界面的光强为 $I_0(1-R)e^{-\alpha d}$ ，其中 α 为介质吸收系数。在第二界面的反射光强为 $I_0(1-R)e^{-\alpha d}R$ ，而透过光强为

$$I_1 = I_0(1-R)^2e^{-\alpha d}$$

由第二界面反射的光经介质吸收后，由第一界面反射，再次经介质吸收后，从第二界面透过，其光强为

$$I_2 = I_0(1-R)^2e^{-\alpha d}R^2e^{-2\alpha d}$$

从第二界面多次透过的总光强度为

$$\begin{aligned} I &= \sum_{i=1}^{\infty} I_i \\ &= I_0(1-R)^2e^{-\alpha d}(1 + R^2e^{-2\alpha d} + R^4e^{-4\alpha d} + \dots) \\ &= I_0e^{-\alpha d} \frac{(1-R)^2}{1 - R^2e^{-2\alpha d}} \end{aligned}$$

透过率定义为

$$T = I/I_0$$

即

$$T = e^{-\alpha d} \frac{(1-R)^2}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}$$

解之可得

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2} + (1-R)^2}{2T}$$

这就是所要求的结果。注意当 R 很小时,

$$\alpha \rightarrow \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$$

化为通常的吸收定律。

参 考 文 献

- [1] A. J. Silversmith, W. Lenth, R. M. Macfarlane, *IQE-87 Technical Digest*, 190(1987).
 [2] R. M. Macfarlane, J. -C. Vial, *Phys. Rev.*, B 34, 1, 1(1986).
 [3] R. M. Macfarlane, *J. Lumin.*, 38, 1-6, 20(1987).
 [4] S. E. Stokowski, A. L. Schawlow, *Phys. Rev.*, 178, 2, 457(1969).
 [5] L. Grabner, *Phys. Rev.*, 77, 3, 1315(1969).
 [6] W. J. Burke, R. J. Pressley, *Phys. Rev.*, 182, 2, 395(1969).
 [7] 李运奎、陈述春、陈信智、戴凤妹、干福熹, *人工晶体学报*(1990年,待发表).
 [8] K. A. Muller, "Paramagnetic Resonance", 17(Academic Press Inc., New York, 1963).
 [9] W. Low, E. L. Offenbacher, "Solid State Physics", (Academic Press Inc., New York, 1965). Vol.17.
 [10] J. A. Noland, *Phys. Rev.*, 94, 3, 724(1954).
 [11] Levin, Field, Plock, Merker, *J. Opt. Soc. Am.*, 45, 6, 737(1955).
 [12] H. W. Gandy, *Phys. Rev.*, 113, 3, 795(1959).
 [13] 饭田修一、大野和郎等著, *物理学常用数表*, 张质贤等译, 116(科学出版社出版, 1979).
 [14] 李运奎、陈述春、干福熹, *发光学报*(待发表).
 [15] 李运奎、陈述春、戴凤妹、干福熹, *光学学报*(待发表).
 [16] R. C. Powell, "Optical Properties of Ions in Crystals", (Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1967), 207.
 [17] G. G. P. Van Gorkon et al., *Phys. Rev. B*, 8, 3, 955(1973).

OXIDIZATION- AND REDUCTION-INDUCED ABSORPTIONS AND EFFECTS OF ANNEALING AND CONCENTRATION ON THE LUMINESCENCE FROM CHROMIUM-DOPED STRONTIUM TITANATE CRYSTAL

Li Yunkui Chen Shuchun Dai Fengmei Gan Fuxi
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Received 11 May 1990

Abstract

The pure, 0.005, 0.01, 0.2 and 0.5 wt% Cr₂O₃-doped strontium

titanate single crystals were prepared using melt method in a reduction atmosphere (N_2). The transmission spectra at room temperature and the fluorescence spectra above 6.5 K were measured under various annealing conditions for these crystals. The oxidation-heating-induced absorption and the effects of annealing and concentration on the luminescence from the crystals were studied in detail.

The pure as-grown $SrTiO_3$ crystal is dark in colour because of the absorption of oxygen vacancy, and no fluorescence occurs from it. After annealing in air atmosphere, most of oxygen vacancies are removed from the crystal and it turns a yellow colour. The yellow sample has a weak sharp line emission near 794 nm which is attributed to the ppm Cr in the crystal.

The lightly doped as-grown $SrTiO_3$ crystals (0.005 and 0.01 wt%) have three colours: yellow, dark green and dark, in which the yellow sample has an intense emission in near infrared region consisting of sharp line at 794 nm and its sidebands and being ascribed to the vibronic transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ of Cr^{3+} ion. The dark green and dark ones have no fluorescence to be seen at any temperature, and after annealing in air atmosphere above 660°C they can turn yellow or red (dark red) colour determined by whether the time of annealing is short or long and the temperature of annealing is low or high. The red sample has a weaker fluorescence than the yellow one. It is mainly due to the oxidation from Cr^{3+} to Cr^{4+} ion. The oxidation-heating-induced absorption peak appears near 530 nm and is attributed to the absorption of Cr^{4+} ions in the crystal.

The heavily doped as-grown samples (0.2 and 0.5 wt%) have dark red and dark colours and after annealing above 660°C they turn dark. The dark red samples have a different emission from the lightly doped samples in which the sharp line emission of Cr^{3+} ion is much weakened and a new emission spectrum occurs in the longer wavelength region which is attributed to the Cr^{3+} -pair emission. No fluorescence occurs from the dark samples, which is mainly due to the intense absorption of Cr^{4+} ions.