

2

3

Al_2O_3

纳米粉体 及透明陶瓷

米晓云 孙秀刚 著

 吉林大学出版社

Al_2O_3 纳米粉体及透明陶瓷

米晓云 孙秀刚 著

吉林大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

Al_2O_3 纳米粉体及透明陶瓷 / 米晓云, 孙秀刚著.

—长春: 吉林大学出版社, 2012. 3

ISBN 978 - 7 - 5601 - 8194 - 3

I. ①A… II. ①米… ②孙… III. ①透明陶瓷

—基本知识 IV. ①TQ174. 75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 037221 号

书 名: Al_2O_3 纳米粉体及透明陶瓷

作 者: 米晓云 孙秀刚 著

责任编辑: 沈广启 责任校对: 樊俊恒

吉林大学出版社出版、发行

开本: 787 × 1092 毫米 1/16

印张: 9 字数: 200 千字

ISBN 978 - 7 - 5601 - 8194 - 3

封面设计: 林 雪

长春市新世纪印业有限公司 印刷

2012 年 3 月 第 1 版

2012 年 3 月 第 1 次印刷

定价: 27.00 元

版权所有 翻印必究

社址: 长春市明德路 501 号 邮编: 130021

发行部电话: 0431 - 89580026/28/29

网址: <http://www.jlup.com.cn>

E-mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 概 况	1
1.2 红宝石晶体	2
1.2.1 红宝石晶体的结构	3
1.2.2 Cr^{3+} 离子的光谱特征	4
1.3 钛宝石晶体	8
1.3.1 钛宝石晶体的结构	9
1.3.2 Ti^{3+} 离子的光谱特征	9
1.4 透明陶瓷	11
1.4.1 透明陶瓷	11
1.4.2 激光陶瓷的研究概况	12
1.5 影响陶瓷透明性的因素	15
1.5.1 本征因素的影响	15
1.5.2 制备因素的影响	16
1.6 透明陶瓷的制备工艺	20
1.6.1 粉体制备	20
1.6.2 透明陶瓷的成型	27
1.6.3 陶瓷烧结	29
1.7 课题的提出及主要研究内容	30
参考文献	32
第二章 共沉淀法 Cr^{3+} : Al_2O_3 纳米粉体与表征	37

2.1 引言	37
2.2 实验试剂及仪器	38
2.2.1 实验试剂	38
2.2.2 实验仪器	39
2.3 实验	40
2.3.1 实验原理	40
2.3.2 实验步骤	41
2.3.3 实验工艺流程图	41
2.4 结果与讨论	42
2.4.1 浓度、pH 值、滴加速度的影响	42
2.4.2 粉体团聚的控制与消除	45
2.4.3 前驱体的性能分析	48
2.4.4 Cr ³⁺ ; Al ₂ O ₃ 粉体的性能分析	50
本章小结	57
参考文献	59
第三章 低温燃烧法制备 Cr³⁺ ; Al₂O₃ 纳米粉体与表征	62
3.1 引言	62
3.2 实验试剂及仪器	63
3.3 实验	64
3.3.1 实验原理	64
3.3.2 实验步骤及工艺流程	64
3.4 结果与讨论	67
3.4.1 尿素为燃料的低温燃烧法	67
3.4.2 溶胶 - 凝胶低温燃烧法	74
3.5 两种方法比较	84
3.5.1 烧结温度的比较	84

3.5.2 分散性比较	84
3.5.3 发光性能比较	85
本章小结	85
参考文献	87
第四章 Ti: Al₂O₃ 纳米粉体的制备与表征	89
4.1 实验试剂及仪器	90
4.1.1 实验试剂	90
4.1.2 实验仪器	91
4.2 实 验	91
4.2.1 实验原理	91
4.2.2 实验步骤及工艺流程图	91
4.3 结果与讨论	94
4.3.1 共沉淀法	94
4.3.2 溶胶-凝胶低温燃烧法	99
本章小结	102
参考文献	103
第五章 Cr³⁺: Al₂O₃ 透明陶瓷烧结与性能表征	105
5.1 实验试剂及仪器	105
5.1.1 主要试剂	105
5.1.2 仪器设备	106
5.2 Cr ³⁺ : Al ₂ O ₃ 陶瓷的成型	106
5.2.1 干压成型	106
5.2.2 黏结剂的用量	106
5.2.3 压力与坯体密度	107
5.2.4 成型压力时坯体形貌的影响	108
5.2.5 成型压力对陶瓷形貌的影响	108

5.3 Cr³⁺ : Al₂O₃ 透明陶瓷的烧结 109

5.3.1 配方的选择 110

5.3.2 Cr³⁺ : Al₂O₃ 坯体的预烧 111

5.3.3 烧结机理 112

5.4 Cr³⁺ : Al₂O₃ 透明陶瓷烧结性能的分析 116

5.4.1 不同粉体烧结性能与烧结温度的关系 116

5.4.2 添加剂对陶瓷性能的影响 118

5.4.3 烧结温度对 Cr³⁺ : Al₂O₃ 陶瓷显微结构的影响 123

5.4.4 烧结时间对 Cr³⁺ : Al₂O₃ 陶瓷显微结构的影响 124

5.4.5 光谱性能研究 124

5.4.6 Cr³⁺ 离子掺杂浓度对陶瓷性能的影响 129

本章小结 134

参考文献 135

第六章 结束语 137

第一章 绪 论

1.1 概 况

激光器的发明是 20 世纪科学技术的一项重大成就,它使人们终于有能力驾驭尺度极小、数量极大、运动极混乱的分子和原子的发光过程,从而获得产生、放大相干的红外线、可见光线和紫外线(以至 X 射线和 γ 射线)的能力。激光科学技术的兴起使人类对光的认识和利用达到了一个崭新的水平。由于激光具有高方向性、高亮度、高单色性和高相干性的特点,因而被很快运用于精密测量和探测、通讯与信息处理、医疗、工业、农业、军事等各方面,并在许多领域引起了革命性的突破。

1960 年, T. H. Mainman 研制成功世界上第一台激光器(以红宝石为工作物质)以来,人们对激光工作物质进行了广泛深入的研究。激光材料经历了 20 世纪 60 年代的起步、70 年代的探索、80 年代的发展、90 年代的飞跃等过程。

激光器按工作物质分类,可分为固体激光器、液体激光器、半导体激光器和气体激光器。激光材料主要是凝聚态物质,以固体激光物质为主。迄今为止,对于固体激光器来说有三种重要的激光介质:单晶、玻璃和陶瓷。

晶体激光材料是最先实现激光输出的材料。目前,激光晶体的种类很多,也是研究得最多的一种材料。主要单晶种类有氟化物、氧化物、氯化物、溴化物、硫化物、氧氟化物、氧氯化物和氧硫化物等,激活离子覆盖了镧系、过渡元素和铜系的一些元素。大多数激光晶体材料采用提拉法生长。在晶体生长过程中,必须保持很高的熔化温度,一般需要 2 周或者更长的时间,毛坯中心的残余应力会产生不希望出现的波前畸变,因此限制了晶体的尺寸。若用提拉法生长制备直径大于 152.4mm 的单晶毛坯,并且

要求没有过大应力和结晶断口,则要攻克许多技术难关。

玻璃也是一种重要的激光介质^[1]。玻璃材料种类主要是氧化物玻璃系统,如硅酸盐、锗酸盐和磷酸盐玻璃等;非氧化物玻璃系统,如卤化物和硫化物玻璃。目前应用较为广泛的激光玻璃是掺钕的磷酸盐玻璃。相对单晶来说,玻璃比较容易制造,并且具有制造尺寸大、热致双折射效应低以及掺杂浓度高等优点。但是玻璃有热导率低、荧光谱线宽较宽、硬度较低以及激光振荡阈值较大等缺点。

自从 20 世纪 60 年代开始,人们发现某些致密透明多晶陶瓷在某些性能上与同材质单晶材料相近,甚至可以取代单晶材料。与熔液生长技术相比,激光陶瓷的制备大大缩短了制备时间,易于实现批量化低成本生产。由于采用陶瓷的制备方法,不需要昂贵的装置(如拉晶设备和 Ir 坩埚),减少了经济成本,也使得陶瓷产品的尺寸只受生产设备的限制,可以制备大尺寸的激光工作物质。特别是能够根据器件应用要求较方便地实现高浓度离子的均匀掺杂,避免由于晶体生长工艺限制所造成的掺杂浓度低、分布不均匀的状况,这对材料发光性能的提高至关重要,这样可以最大限度地提高泵浦效率和有效增大激光输出功率^[2],另外,容易把多层和多功能陶瓷激光材料制作在一起,而单晶生长方法却不能实现。透明陶瓷除了制备方面有许多优点外,还具有以下特点:既具有陶瓷固有的耐高温、耐腐蚀、高绝缘、高强度等特性;又具有玻璃的光学性能,同时相对于玻璃具有热导率高、硬度高、抗热冲击能力强等优势。在一定情况下透明陶瓷的性能已经达到或超过单晶材料,有望在一些特定场合逐步替代单晶光学材料。随着照明技术、光学、特种仪器制造、无线电子学、信息探测、高温技术以及军事工业的发展,先进无机材料制备方法的不断进步和创新,需要大量高性能的光学功能材料来提供关键的物质基础。激光陶瓷材料越来越显现出其独特的优势,并日益受到人们的关注。

1.2 红宝石晶体

以 Al_2O_3 为基质的掺杂激光晶体,目前主要有掺铬红宝石($\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$)和掺钛宝石($\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$)。红宝石是以 Al_2O_3 单晶为基质,以三价过渡金

属离子为激活离子所组成的激光晶体材料。作为实现激光作用的第一种工作物质,红宝石对量子电子学、激光晶体物理学和现代激光技术的发展作出了巨大的贡献。从 1960 年获得激光输出至今有近 50 年的历史,虽然新激光材料和激光技术日新月异,但红宝石由于其特殊的性能仍有许多用途,尤其是作为产生可见光区域的激光晶体材料,迄今仍不失为一种有价值的工作物质。它在激光发展史和当今的激光应用上都占有一定的重要地位。

红宝石激光跃迁能级是典型的三能级系统,激光输出波 $\lambda = 694.3\text{nm}$ 。红宝石有很宽的激发吸收带,这有利于充分利用激发源的能量, R_1 线较宽,寿命很长,因而储能性好,而基质氧化铝强度高,热膨胀系数小,导热率大,化学成分与结构均稳定,使它能承受很高的激光功率,因而红宝石主要作为高功率激光器的工作物质被广泛应用。

1.2.1 红宝石晶体的结构

图 1.1 给出了在某个 Cr^{3+} 附近的晶体结构示意图。

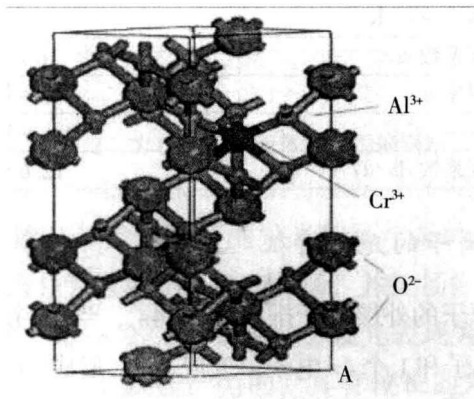


图 1.1 红宝石的晶体结构

Fig. 1.1 Crystal structure of ruby

红宝石(Cr^{3+} : Al_2O_3) 晶体是一种重要的激光材料。它属于六方晶系,空间群为 $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$, 天然产物具有复三方偏三角面体的对称形,对称要素为 $L_6^3 3L^2 3PC$, L_6^3 为六次旋转反伸轴(倒转轴), $3L^2$ 为 3 个二次轴, $3P$ 为 3 个对称面, C 为对称中心。刚玉的菱面体晶胞 R 沿 c 有一个三次倒反轴,垂直 a 方向

有一个 c 滑移面。晶格常数分别为： $a = b = 0.4759\text{nm}$ ， $c = 1.2991\text{nm}$ ， $\alpha = \beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 120^\circ$ 。红宝石是含有少量 Cr^{3+} 离子(其含量通常是 $0.05 \sim 0.1\text{wt}\%$) 的 Al_2O_3 ，室温常压下， Cr^{3+} 离子是替位型杂质，它将替代基质中 Al^{3+} 的位置，激活离子 Cr^{3+} 被位于畸变八面体顶点上的六个 O^{2-} 配体包围。不同掺杂浓度的红宝石呈现不同深浅的红色，说明掺杂浓度对其发光有影响。在高压实验中常用的红宝石，杂质含量一般为 $0.5 \text{ wt}\%$ ，这个浓度的掺杂对晶格常数的影响可以忽略不计。

红宝石有优异的物理性能，透光性好，光学均匀性好，有很高的硬度，仅次于金刚石，热导率也很高，无解离性，稳定性好，热导率约为 Nd:YAG 的三倍。表 1-1 为 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的物理化学性质。

表 1-1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的物理化学性质
Tab. 1-1 Physical and chemical properties of $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$

物理化学性质	参数
熔点/ $^\circ\text{C}$	2 046
莫氏硬度	9
密度/ (g/cm^3)	4.0
热导率/ $[\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})]$	0.348
热膨胀系数 α	6×10^{-6}
折射率 n	$N_0 = 1.736$
.....	$N_e = 1.755$
折射率温度系数 dn/dT	12.6×10^{-6}

1.2.2 Cr^{3+} 离子的光谱特征

过渡金属 Cr 原子的外层电子排布为 $3\text{d}^5 4\text{s}^1$ ，当 Cr 掺入不同基质中时很容易失掉 2 个 3d 电子和 1 个 4s 电子，变成 3d^3 ，形成 Cr^{3+} 。 Cr^{3+} 具有两个四重态 ^4P 和 ^4F ，以及六个二重态 ^2P 、 a^2D 、 b^2D 、 ^2F 、 ^2G 和 ^2H ，基态为 ^4F 。由于 Cr^{3+} 具有很高的八面体择位能，因此， Cr^{3+} 将尽可能处于八面体配位场。在配位场作用下， Cr^{3+} 的 d 电子能级发生分裂，图 1.2 为 Cr^{3+} 在八面体场中的能级图。在八面体晶场作用下，自由 Cr^{3+} 的基态 ^4F 分裂为三个能级 $^4\text{A}_2(\text{t}_2^3)$ 、 $^4\text{T}_2(\text{t}_2^2 \text{e}_g^2)$ 和 $^4\text{T}_1(\text{t}_2^2 \text{e}_g^2)$ ， $^4\text{A}_2$ 态的能量最低，因此，八面体场中 Cr^{3+} 的基态为 $^4\text{A}_2$ ；能量最低的二重态是由 ^2G 项分裂出来的 ^2E ，由于 John - Teller 效应，正多面体不稳定而发生畸变，使对称性降低，在这种晶场作用下， ^2E

能级分裂成两个能级。另外，由于晶格振动引起动力学应变，使四重态出现振动能态加宽。从基态 4A_2 的吸收跃迁主要有两类，一类是自旋允许的跃迁，如 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 、 4T_1 等，其特征是吸收强，峰很宽；另一类是自旋禁戒的跃迁，如 $^4A_2 \rightarrow ^2E$ 、 2T_1 、 2T_2 等，其特征是吸收弱，接近线性吸收。 Cr^{3+} 的发光能级为 2E 和 4T_2 ，从 Cr^{3+} 的能级图中容易发现， 4T_2 能级对晶体场强度非常敏感， 4T_2 与 2E 能级的大小顺序由掺杂介质的场强决定。因此， Cr^{3+} 的发光与掺杂介质有很大关系。

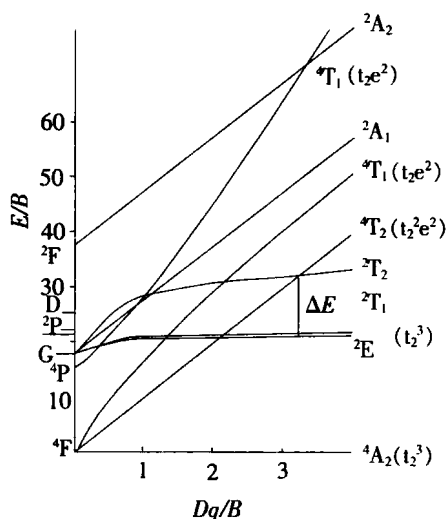


图 1.2 为 Cr^{3+} 在八面体场中的能级图

Fig. 1.2 Energy levels of Cr^{3+} in octahedron field

Kenyon 等^[3]对掺 Cr^{3+} 发光材料的发光特征与晶体场强度的关系进行了研究，他们将场强分为强场、中场和弱场，并按场强的大小把材料分为三类：1) 强场材料， $Dq > 2.3$ ， $\Delta > 0$ ，发光表现为锐线发射。锐线发光是由自旋禁戒的 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 跃迁产生的，具有较长的寿命，在毫秒范围。2) 中场材料， $Dq \approx 2.3$ ， $\Delta \approx 0$ ，锐线和宽带发光并存。3) 弱场材料， $Dq < 2.3$ ， $\Delta < 0$ ，只有宽带发光(荧光)。宽带发光是由自旋允许的 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 跃迁产生，所以寿命较短，一般在几十微秒范围。以上 Δ 表示 2E 和 4T_2 能级的能量差， Dq 为晶体场强度， B 为电子相互作用常数，称为 Racah 参数。

红宝石是刚玉 Al_2O_3 中部分 Al^{3+} 被 Cr^{3+} 取代而形成的。红宝石中 Cr^{3+} 的配位体沿 $\langle 111 \rangle$ 方向畸变，畸变场为三角场。由 d^3 的田边 - 营野图^[4],

$Dq/B=0$ 。即自由离子 Cr^{3+} 的谱项，依次为 4F 、 4P 、 2G 、 2H 、 2P 、 2D 、 2F ， $Dq/B \rightarrow \infty$ ，即完全忽略电子之间的相互作用。红宝石中 Cr^{3+} 属于强场情况，晶格场对激活离子电子的作用与离子内部其他相互作用比较很强。立方晶格场中的谱项符号为 $^4A_{2g}$ 、 2E_g 、 $^2T_{1g}$ 、 $^2T_{2g}$ 、 $^4T_{1g}$ 、 $^4T_{2g}$ 等。红宝石的吸收光谱如图 1.3 所示，它有两个吸收带 400nm 和 588nm，其波数分别为 25000cm^{-1} 和 17000cm^{-1} 。

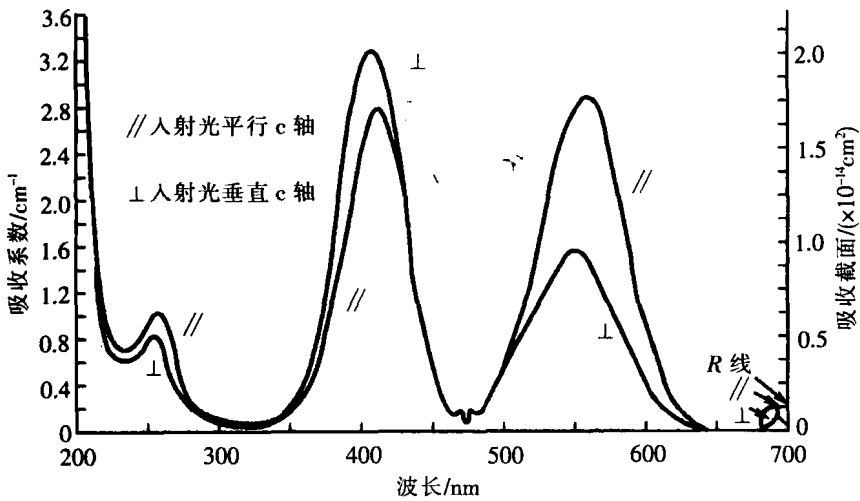
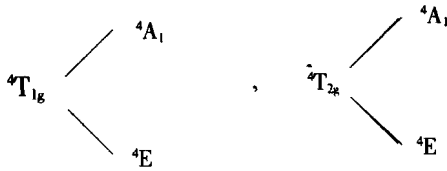


图 1.3 红宝石的吸收光谱

Fig. 1.3 Absorption spectra of ruby

红宝石中，三角场对 Cr^{3+} 的作用要比自旋 - 轨道相互作用强，红宝石 694.3nm 激光就是这种作用的结果。讨论如下：

(1) 对 $^4T_{1g}$ 和 $^4T_{2g}$ 的影响。在三角场作用下，对 $^4T_{1g}$ 和 $^4T_{2g}$ 作用， K 由实验确定。 $^4T_{1g}$ 和 $^4T_{2g}$ 分裂成裂距 $\Delta = -3K/2$ 的两个谱项 $^4A_1 \rightarrow ^4A_1$ ， $^4A_{2g} \rightarrow ^4E$ ，两个跃迁分别吸收电场平行于 C_3 轴的人射光和电场垂直于 C_3 轴的人射光。



由图 1.3 所示，两吸收谱线中心相距 500cm^{-1} ，即 $\Delta = -3K/2 = 500\text{cm}^{-1}$ ， $K \approx -350\text{cm}^{-1}$ 。

(2) 对 2E 的影响。 E 除受三角场的作用外，还受自旋 - 轨道相互作用

的影响, 实验测得: $A = 140 \text{ cm}^{-1}$,

$${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E, {}^2T \quad 14400 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_2 \quad 21000 \text{ cm}^{-1}$$

$$21000 - 14400 = 6600 \text{ cm}^{-1}$$

$$K = -350 \text{ cm}^{-1}$$

$$A = 140 \text{ cm}^{-1}$$

红宝石晶体中 Cr^{3+} 的亚稳态 2E 能级, 实际由 $2\bar{A}({}^2A)$ 和 $\bar{E}(E)$ 两能级组成。 2E 分裂, 裂距为 29 cm^{-1} , 每个能级的简并度为 2, $2\bar{A} \rightarrow {}^4A_2$ 和 $\bar{E} \rightarrow {}^4A_2$ 两个跃迁的能级图如图 1.4 所示。在强光照射下有两条荧光谱线 R_1 和 R_2 , R_1 和 R_2 分别对应于 $E \rightarrow {}^4A_2$ 、 ${}^2A \rightarrow {}^4A_2$ 的跃迁。 R_1 和 R_2 对应的谱线波长为 694.3 nm 和 692.9 nm , 相对强度 7:5, 线宽都为 11 cm^{-1} 。红宝石晶体在光泵激励下, 处于基态 4A_2 的 Cr^{3+} 吸收能量后跃迁到激发态 4F_1 和 4F_2 上, 粒子在

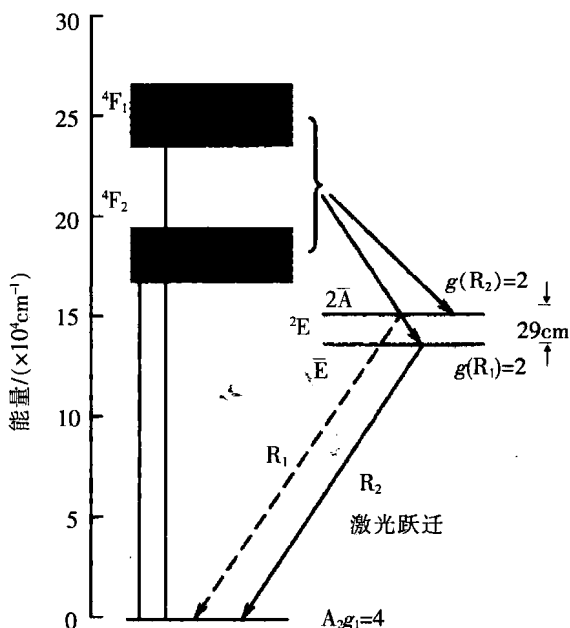


图 1.4 红宝石的发射谱能级图

Fig. 1.4 Energy levels of ruby

4F_1 和 4F_2 上的寿命很短, 约为 10^{-9} s 。由于晶体内部晶格振动, 大部分粒子通过无辐射跃迁, 到达亚稳态能级 2E 上, 因其能级寿命较长, 约为 $3 \times 10^{-3} \text{ s}$ 。因此, 2E 上积累大量粒子, 在 2E 与 4A_2 (基态) 间形成粒子数反转

分布，受激辐射将产生 694.3nm 和 692.9nm 的谱线输出。由于 R₁ 线($\lambda = 694.3\text{nm}$)比 R₂ 线($\lambda = 692.9\text{nm}$)的荧光强度大，R₁ 线先达阈值输出激光。因此，通常红宝石激光器的输出波长为 694.3nm。

红宝石晶体中发射荧光并由此形成激光的是铬离子 Cr³⁺，称为激活离子。其参与激光作用的能级结构如图 1.4 所示。从⁴A₂向⁴F₁、⁴F₂的跃迁，对应两个强吸收带，中心波长分别约为 410nm 和 560nm，吸收带宽约为 100nm^[5]。

红宝石晶体的激光性能如表 1-2 所示。

表 1-2 红宝石晶体的激光性能
Tab. 1-2 Laser properties of ruby crystal

激光性能	参数
荧光寿命/ms	3
发射波长/nm	694.3
荧光线宽/nm	0.5
量子效率	0.7

1.3 钛宝石晶体

掺钛蓝宝石(Ti³⁺: Al₂O₃，简称钛宝石)激光器是一种新型顺磁子固体可调谐激光器，是最佳宽带可调谐激光晶体，具有结构简单、增益带宽、高饱和通量、大的峰值增益面积、高热导率、高激光破坏阈值及热稳定性、调谐范围宽(660 ~ 1200nm)、转换效率高、运转方便以及可用多种不同波长光源泵浦等许多突出优点，在激光光谱、激光化学、激光遥感、激光雷达、非线性光学、大气光学等方面有着广泛的应用前景。钛宝石激光器是迄今为止输出光谱在红外和近红外波段调谐范围最宽的固体激光器之一，也是当前国际上公认的最理想的飞秒超快激光晶体。若辅之以非线性光学频率变换技术，还可大大扩展其输出光谱范围，使其特点更突出，性能更优越^[6,7]。

1.3.1 钛宝石晶体的结构

钛宝石激光晶体(Ti^{3+} ; Al_2O_3)是掺三价钛的宝石, 基质结构为 α -刚玉型, 与红宝石相同。晶胞参数 $a=b=0.512\text{nm}$, $c=1.3\text{nm}$, 平面角 $\alpha=55^\circ 17'$ 。菱面体的每个顶角及中心均有一个 Al_2O_3 “分子”。其结构可以近似看成 O^{2-} 作六方紧密堆积, $\text{ABAB}\cdots$ 。 Al^{3+} 占用三种位置, 排列组合可有三种方式, 将这三种方式排列的 Al^{3+} 离子层, 分别用 C' , C'' , C''' 表示, 依次插入 AB 氧密排层, 则 Al^{3+} 离子按组成比只能填满 $2/3$ 的八面体空隙。在晶体结构中, Ti^{3+} 位于一个正八面体的中心, 如图1.5所示。 Ti^{3+} 受到周围六个 O^{2-} 形成的立方场的作用, 由于六个 O^{2-} 形成的八面体存在三角畸变, 因而还出现三角场, 于是可认为晶格场由立方场和三角场组成, 其中立方场远大于三角场。

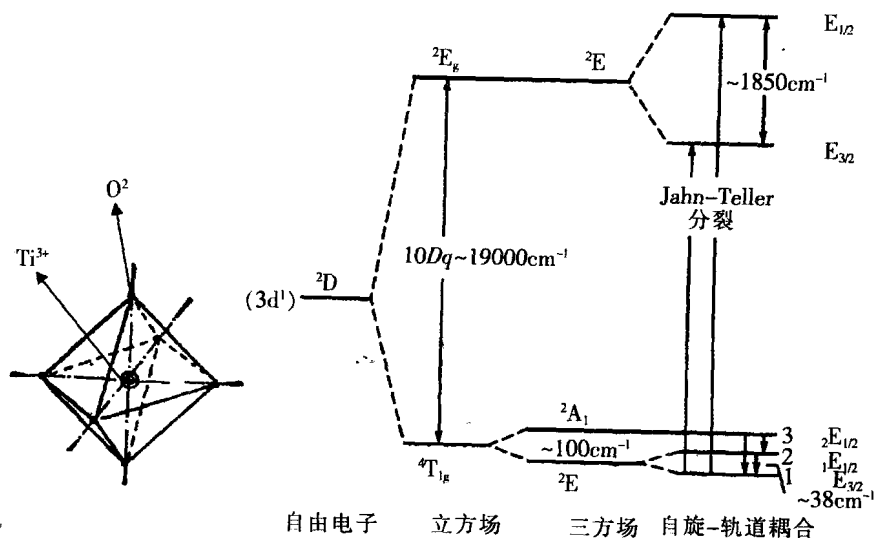


图 1.5 掺钛蓝宝石晶体的结构

图 1.6 掺钛蓝宝石晶体的能级分裂情况

Fig. 1.5 Structure of sapphire crystal doped with Ti

Fig. 1.6 Stark levels of sapphire crystal doped with Ti

钛宝石有优异的物理性能，它的物化性质与红宝石相似，参见表 1-1。

1.3.2 Ti^{3+} 离子的光谱特征

Ti³⁺ 的电子组态为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹，它仅有一个未配对的 3d 电子，

除 3d 电子外是完满壳层(原子实), 这样, 3d 轨道唯一价电子的行为决定了 Ti³⁺ 的吸收和发射光谱特性。在 Ti³⁺: Al₂O₃ 中, Ti³⁺ 离子替代 Al³⁺ 离子进入晶格, Ti³⁺ 离子周围有六个最近邻氧离子配位, 六个氧离子形成的八面体发生三角畸变, Ti³⁺ 离子所受晶体场可看成立方和三角对称分量的和, 图 1.6 中给出被立方和三角晶场分量以及自旋-轨道耦合作用所微扰的 Ti³⁺ 离子的能级分裂

图 1.7 是钛宝石的偏振吸收谱。在短光波区(400 ~ 600nm) 范围有宽带吸收, 在 488nm 处有一个主吸收峰, 此峰长波侧有一个 535nm 的肩峰, 这个蓝绿吸收谱带是 Jahn - Teller 效应把激发态²E_g 分裂成两个能级引起的。由吸收光谱可以得出基态和激发态之间的间隔约为 20500cm⁻¹。而从基态²T_{2g} 激发到两个分裂的激发态能量的光谱差值约为 1730cm⁻¹。

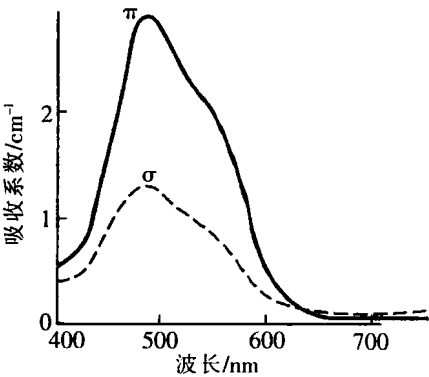


图 1.7 钛宝石的偏振吸收谱

Fig. 1.7 Polarization absorption spectra of sapphire

钛离子室温发射为 650 ~ 1300nm。分得很开的宽的吸收谱和荧光谱是由于钛离子和基质晶格之间有很强的耦合造成的。钛宝石晶体红外残余吸收对激光性能影响很大。定义优值：

$$FOM = \frac{\alpha_{490}}{\alpha_{790}} \tag{1.1}$$

式(1.1)中, α_{490} , α_{790} 分别为钛宝石在吸收带 490nm 的最大吸收系数和在发射带 790nm 残余吸收系数。优值越大, 则钛宝石质量越高。残余吸收系数与 Ti⁴⁺ 的存在有关。

1982 年, Moulton 证实 Ti³⁺: Al₂O₃ 激光以 808nm 为中心有 200nm 的调