

# BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体的生长和结构\*

潘佩聪 马笑山 胡志伟

(中国科学院上海光机所)

## BHA:Cr<sup>3+</sup> crystal growth and structure

Pan Peicong, Ma Xiaoshan, Hu Zhiwei

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

摘要: 本文报告了首次生长出较大尺寸的 BHA:Cr<sup>3+</sup>(BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>) 晶体, 介绍了该种晶体生长的工艺条件, 指出配料组份是晶体生长的关键因素, 并初步测定了部分晶体结构。

关键词: BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体, 晶体生长

### 一、引言

BHA(BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)是 BeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统中除了 BeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外的另一种一致共熔化合物。

BeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 是迄今最理想的终态声子激光晶体材料。BHA:Cr<sup>3+</sup>(BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>) 有比 BeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 宽 2 倍的声子边带<sup>[1]</sup>, 有可能获得更宽的调谐范围, 它的光谱性能也表明了 BHA:Cr<sup>3+</sup> 是一种有希望的固体激光工作物质。

### 二、BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体的提拉法生长

#### 1) 晶体生长设备及工艺条件

BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为同成份熔化, 故按分子式比例配料。

拉晶试验所用的原料: BeO 为冶炼厂生产, 纯度 >99.9%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为火焰法生长的宝石块; 配料中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原子比含量为 0.01~0.1%。

实验装置与[5]的相同。使用铍坩埚。晶体转速为 100 转/分, 拉速为 3.8 mm/h, 实验时炉内气氛为 N<sub>2</sub>。

为了简化操作手续及减少氧化铍污染, 我们采用 BeO 烧结块及宝石块置坩埚中, 先将少量宝石块置于底部, 再加入 BeO 压结块和 0.1% 的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 将剩余部分宝石块置于上部。

#### 2) BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相的形成

实验中记录功率信号的相对值  $mV_p$  和坩埚底部温度信号相对值  $mV_T$ 。如图 1 所示。

我们认为 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相的形成可用温度反转来表示。图 1 中, A 段是升温时功率和温度的变化情况, 在 B 处功率曲线保持恒定而温度曲线突然下降一定数值, 这就是温度反转。温度反转是由于熔体混合均匀后熔体对热辐射的透过率增大, 使坩埚底部温度大幅度下降所致。

实验中, 原料熔化到完全形成 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相要经历 1~4 h, 这个过程比形成 BeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相要短一些, 具体时间随着坩埚装料情况和温度场的变化而变化。在温度反转后即熔体混合均匀以后生长晶体较易。

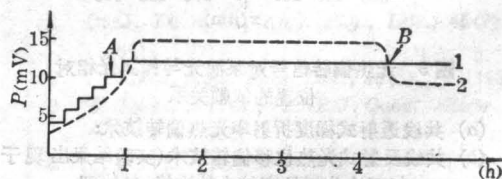


图 1 晶体生长过程中功率及坩埚底部温度变化的记录曲线

1—探测线圈电压 mV 值; 2—反映坩埚底部温度的硅光电池的 mV 值

#### 3) 配料组份对晶体生长的影响

BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 晶体生长时出现这样的现象: 当用分子式配比的新料拉晶时, 晶体头部呈红色多晶状, 以后红色转淡, 透明度增加, 在拉出物 4~5 cm 后, 才开始转向绿色透明度较好的单晶体。试验证明这并非组份分布不均匀所致。

\* 本课题得到国家科学基金资助。

多次试验表明：当拉出物刚转变成绿色透明度较好的单晶时，停止引晶，重新下种，能一开始就得到绿色透明晶体。若将按分子式配比的新料装成半坩埚后拉晶，则拉出物开始部份也呈红色多晶状。

组份分析结果是，绿色透明度较好的部分为所需要的  $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}^{3+}$  晶体，而红色多晶物其成份为铝。

实验表明配料中  $\text{BeO}$  的过量可以抑制和消除晶体头部的红色多晶析出。图 2 中晶体 *a* 是按分子式配料生长的，晶体 *b*、*c*、*d* 是配料中  $\text{BeO}$  分别过量 1g、2g、3g 条件下得到的，过量的  $\text{BeO}$  占原料总重量分别为 0.5%、1%、1.5%。当  $\text{BeO}$  过量 1.5% 时，已基本上消除了红色多晶析出物。

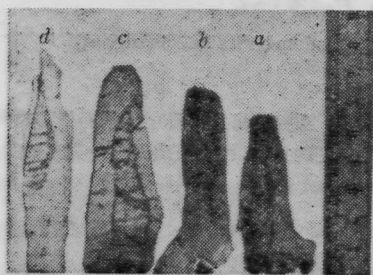


图 2 配料中  $\text{BeO}$  过量对晶体生长的影响

#### 4. 晶体生长的初步结果

我们用铍丝得到了该晶体的籽晶，在  $\text{BeO}$  过量 1.5% (占总重量) 的配料和高转速 (100 转/分) 条件下得到了外形和透明较好的大单晶。  $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}^{3+}$  ( $\text{BHA} : \text{Cr}^{3+}$ ) 单晶呈淡绿色。如图 3 所示的  $\text{BHA} : \text{Cr}^{3+}$  单晶由于掺杂铬离子含量在 0.03%，所以绿色更淡。

将所得单晶切片后用电子探针作了组份分析。  $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}^{3+}$  单晶组份中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为 92.65% (计算值为 92.4%)，  $\text{BeO}$  为 7.35% (计算值为 7.6%)。实验结果和计算值基本吻合，表明所得单晶确系  $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}^{3+}$  单晶体。

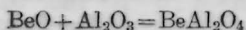
5)  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}^{3+}$  和  $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}^{3+}$  晶体生长过程的比较

$\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}^{3+}$  晶体生长与  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}^{3+}$  晶体生长的一个较大区别是，  $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}^{3+}$  没有“熔体老化”现象<sup>[2]</sup>，生长实验表明，在  $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}^{3+}$  熔体温度反转以前下种，不能得到满意的结果，这和  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}^{3+}$  的生长情况相同。在熔体温度反转以后很长时间 (10 h 以上) 下种生长的晶体和熔体刚刚温度反转下种生长的晶体比较，前者晶体质量更好。



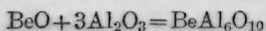
图 3 外形和透明度较好的  $\text{BHA} : \text{Cr}^{3+}$  大单晶

对于固相反应有如下的关系式<sup>[3]</sup>：



$$\Delta H_{968} = -4.0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{1673} = -4.3 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H_{968} = +2.9 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{1673} = +3.9 \text{ kcal/mol}$$

可以得出这样的结论，  $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$  相的形成过程是吸热过程，是高温稳定相，即温度愈高，持续时间愈长，愈利于  $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$  生成，而  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  相的形成过程是放热过程，相对来说是高温不稳定的。

如将这种观点推广到熔体中，可理解  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  熔体相形成以后，温度过高，持续时间过长，高温不稳定性导致“熔体老化”，生成新相。然而  $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  相形成以后处于高温稳定相，在高温和长时间下不会产生新相。

### 三、 $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体结构的初步测定

我们测定了  $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体的结构，该晶体属于正交晶系，晶胞参数是：

$$a = 0.953436 \pm 0.000238 \text{ nm}$$

$$b = 1.378944 \pm 0.000452 \text{ nm}$$

$$c = 0.890557 \pm 0.000238 \text{ nm}$$

利用消光规律得到该晶体可能的空间群是  $P_{cas}$  或  $P_{bcm}$ ，利用实验测得的比重为  $3.738/\text{cm}^3$ ，可以确定一个晶胞中有 8 个  $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  分子。这个结果和国外文献完全符合<sup>[4]</sup>。

### 参 考 文 献

- 1 马笑山 *et al.*, 激光与红外, (9), 43(1986)
- 2 Linares R. C., AD-611, 177(1964)
- 3 Altman R. L., *J. Chemical and Engineering DATA*, 8 (4), 534(1963)

## BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体中红色析晶物的研究\*

潘佩聪 马笑山 胡志伟

(中国科学院上海光机所)

### Research of red inclusion in ABH:Cr<sup>3+</sup> crystals

*Pan Peicong, Ma Xiaoshan, Hu Zhiwei*

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

提要: 发现并证实 BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体中的红色析晶物是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>, 从相图出发解释了红色析晶物的产生原因和用 BeO 过量有效地抑制该种析晶物的出现的机制。根据此机制拟定的措施, 已生长出无红色夹杂物的晶体。

关键词: BHA:Cr<sup>3+</sup>晶体, 析晶物

#### 一、引言

BHA:Cr<sup>3+</sup> 是一种有可能成为终端声子激光晶体的固体材料, 我们用提拉法生长了较大尺寸的 BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体<sup>[1]</sup>。BHA(BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 在相图上是处于一致共熔点, 但如按分子式配料生长晶体时, 晶体头部出现一种红色析晶物。在头部以下的部位, 红色析晶物逐渐减少, 后部就完全消失, 晶体呈绿色, 透明度增加。实验表明如果原料中 BeO 过量 1.5% (占总重量), 一开始就能有效地抑制红色析晶物的出现, 晶体质量大为提高。这些析晶物是什么? 它为什么会出现在? 为何 BeO 过量 1.5% 可以抑制它的产生? 这些都是本文所要讨论的问题。

#### 二、实验

##### 1. 光学显微镜下观察 BHA:Cr<sup>3+</sup> 红色试样

在光学显微镜下观察 BHA:Cr<sup>3+</sup> 红色试样, 观察到一些枝蔓状图形, 主干沿生长方向。这种枝蔓状物在偏光显微镜下消光, 所以它是一种析晶物。红色析晶物的干涉色和基质晶体形成了鲜明的对比, 这种干涉色是由抛光表面的红色析晶物的高低不平及析晶与基质的不同折射率造成。

##### 2. 电子探针组份分析

用电子探针针对红色析晶相进行组份分析, 其结果列于表 1。电子探针分析表明红色析晶相的主要

成份是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

##### 3. X 射线衍射分析

为了进一步确定红色析晶相的性质, 用 X 射线衍射法对 BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体(绿色试样和红色试样)作了观测。从所获得的绿色试样、红色试样和微红试样的 X 射线衍射数据, 结合文献[2~4]给出的 BeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\beta$ -BeO 和 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末衍射数据进行分析。绿色试样最强和较强的衍射峰都是 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 的特征峰, 也有一些其它衍射峰, 强度一般很弱, 它们一般是由微量的 BeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 BeO 和其它杂质引起。红色试样最强的衍射峰都是  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征峰, 较强的峰值为 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰兼有, 也存在一些很弱的 BeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BeO 和其它杂质的衍射线。微红试样的最强峰值是 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰, 较强的峰值为 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征峰和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征峰兼有。所以我们认为绿色试样基本上是属于 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相, 而红色试样是 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相的混合物, 且 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相占了较大的比例, 微红试样中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相所占的比例相应地减少。

##### 4. 荧光光谱分析

红色试样在 77 K 时的荧光光谱如图 1。BHA:Cr<sup>3+</sup> 中由于不同的 Cr<sup>3+</sup> 中心造成了 2E→4A<sub>2</sub>(即 R 线) 跃迁四条特征谱线 14538 cm<sup>-1</sup>、14531 cm<sup>-1</sup>、

\* 本课题得到国家自然科学基金资助。