

Mg₂SiO₄:Cr³⁺ 晶体的生长及其特性*

潘佩聪 邓佩珍 颜声辉 朱洪滨 柴 跃 王四亭 千福熹

(中国科学院上海光机所, 201800)

提要: 介绍了用提拉法生长的 Mg₂SiO₄:Cr³⁺ 单晶的生长、结构和形态特征, 测定了该晶体的吸收谱和荧光谱。荧光谱电子振动边带在 800~1400nm, 吸收谱中有一定的 Fe³⁺ 吸收。

关键词: Mg₂SiO₄:Cr³⁺, 提拉法

Growth and characterization of Mg₂SiO₄:Cr³⁺ single crystals

Pan Peicong, Deng Peizhen, Yan Shenhui, Zhu Hongbin, Chai Yao, Wang Siting, Gan Fuxi

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

Abstract: Mg₂SiO₄:Cr³⁺ single crystals were grown by Czochralski method for the first time in China. Characterization of crystal growth, its structure and morphology were described. The absorption spectrum and fluorescence spectrum of Mg₂SiO₄:Cr were measured. Vibronic side band of the fluorescence spectrum in our Cr³⁺:Mg₂SiO₄ crystals ranges from 800nm to 1400nm and the absorption band of Fe³⁺ were observed.

Key words: Mg₂SiO₄:Cr³⁺, Czochralski method

一、引 言

铬激活的镁橄榄石 Cr³⁺:Mg₂SiO₄, 是一种新型终态声子激光晶体, 近来 V. Petricvic 等人已经报道了该晶体在近红外得到可调谐激光输出^[1,2], 并认为, 如果晶体质量改善后, 则可能在 850~1400nm 范围有可调谐激光产生。国外已经在晶体生长工作方面做了大量工作, 用助熔剂法、坩埚下降法和火焰法生长的 Mg₂SiO₄ 单晶质量不理想^[3~6], 而用提拉法能生长出质量较好、尺寸较大的单晶体^[6,7]。然而, 有关 Mg₂SiO₄ 和 Mg₂SiO₄:Cr³⁺ 单晶体的研究工作在国内外未见有报道。

本文介绍了 Mg₂SiO₄:Cr³⁺ 晶体的生长和该晶体的一些特性。

二、晶体生长

MgO-SiO₂ 二元相图中有一同成份熔化化合物, 该点的化学组成是 Mg₂SiO₄, 因此可以用提拉法生长 Mg₂SiO₄ 晶体。我们采用高频感应加热单晶提拉炉生长 Mg₂SiO₄:Cr³⁺ 晶体, 生长

收稿日期: 1989年8月11日。

* 本课题得到国家自然科学基金资助。

装置如文献[6, 7],所用铍坩埚尺寸为 $\phi 55 \times 47 \text{ mm}$,保护气氛为氮气;原料配制是用光谱纯 MgO 和 SiO_2 粉末混合均匀后压块成型而得。晶体籽晶的获得是先用铍杆作籽晶,经过缩颈工艺生长而得到。再用籽晶生长出较大晶体后经定向得到 a 、 b 、 c 轴籽晶,即实现定向生长。认真改进生长工艺参数可得晶体质量很好的透明单晶体,如图1所示。经组份分析和X射线结构分析确证所得晶体为 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ 。我们也得到了光学均匀性较好的长方体样品和端面抛光的激光棒。晶体毛胚的尺寸一般在 $\phi 25 \times 100 \text{ mm}$ 左右。改进生长条件后,除晶体头部和尾部外没有观察到明显的包裹物。

沿 $[100]$ 和 $[010]$ 方向生长时易得到不开裂的晶体,而当沿 $[010]$ 方向生长时,晶体的 $[010]$ 面解理严重,需降慢生长速率、减小固液界面温度梯度并注意在晶体生长完毕后以更慢的降温速率降温,以得到完整单晶体。沿 $[100]$ 和 $[001]$ 方向生长的晶体其 $[010]$ 面很易显露,且有很明显的生长脊,这在图1中也能看到。



图1 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体毛坯



图2 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体中夹杂物的显微观测

和文献[7]一样,我们也发现晶体条件没有得到优化时,晶体中部容易出现一些宏观夹杂物,这些夹杂物形成一个“芯”,“芯”的大小视晶体直径大小而变化,当晶体直径在 25 mm 左右时,“芯”的直径约为 5 mm ,当晶体直径在 8 mm 以下时,“芯”很少出现。文献[6]报道说用 12 mm/h 拉速能得到较好质量单晶,可能和它的晶体直径较小有关。在我们的实验中,当直径在 15 mm 以上时,用 10 mm/h 拉速生长晶体所得样品质量很差。晶体中夹杂物的形态如图2所示,线状夹杂物的头部可能是一个气泡。在固液界面上中心区域,我们观察到了明显的小面,“芯”的形成可能和小面生长密切相关。

三、晶体结构

用四圆衍射仪测得了 Mg_2SiO_4 晶体的结构参数。由计算机控制的四圆衍射仪可以很容易得到方位矩阵 UB 和全套 Mg_2SiO_4 晶体衍射数据。根据衍射数据的消光规律可以定出空间群,晶胞参数由下式计算:

$$\begin{aligned} a &= \lambda \sqrt{(M^{-1})_{11}} & \cos \alpha &= (bc)^{-1} \lambda^2 (M^{-1})_{23} \\ b &= \lambda \sqrt{(M^{-1})_{22}} & \cos \beta &= (ac)^{-1} \lambda^2 (M^{-1})_{13} \\ c &= \lambda \sqrt{(M^{-1})_{33}} & \cos \gamma &= (ab)^{-1} \lambda^2 (M^{-1})_{12} \end{aligned}$$

其中 $M^{-1} = UB^{-1}\tilde{U}B^{-1}$, λ 为 X 射线波长值。

结果是: Mg₂SiO₄ 属正交晶系, 空间群是 P_{nma} (国际表 No. 62), $a_0 = 1.0193(2)$ nm, $b_0 = 0.59787(5)$ nm, $c = 0.47531(5)$ nm, 也可表示成: 空间群 P_{bmm} , $a_0 = 0.47531(5)$ nm, $b_0 = 1.0193(2)$ nm, $c_0 = 0.59787(5)$ nm, 一个晶胞中含 4 个分子。这些数据 and 文献[8]一致。

Mg₂SiO₄ 晶体结构是由二种类型的 [MgO₆] 八面体结构连结 [SiO₄] 四面体基团所组成的。氧原子可以看成有一定扭曲的六方密堆积构成, Si⁴⁺ 处在氧原子的互相分离的四面体格位上, 而两种类型的 Mg²⁺ (Mg1, Mg2) 处在扭曲的八面体格位。Mg1 在具有 $\bar{1}$ 对称的 4(a) 格位, Mg2 在具有 m 对称的 4(c) 格位, 而 O3 处在对称性为 1 的 8(d) 格位。已有人用 PBO 理论从化学键的角度计算了 Mg₂SiO₄ 的显露面^[9], 指出了 Mg₂SiO₄ 中最重要的显露面(即下面)是 (010) 面, 这和我们的实验中 (010) 面最易显露的结果是一致的。

四、晶体光谱

掺入 Mg₂SiO₄ 晶体中的 Cr³⁺ 离子是取代 Mg²⁺ 而处在二种不同的八面体格位。Cr³⁺ 的原子数浓度比约为 0.05%。一般说来, 如果 Cr³⁺ 占有具有 $\bar{1}$ 对称的 4(a) 格位, d^3 组态的能级间的跃迁被宇称禁戒, 所以, Mg₂SiO₄:Cr³⁺ 中的发光也是来自处于 4(c) 格位的 Cr³⁺ 原子。我们测定了晶体的荧光光谱和透射光谱示于图 3(a)、(b)。在我们的荧光光谱中没有明显的 R 线发射, 表明 Cr³⁺ 所处的晶场强度是很弱的, 有很宽的电子-振动边带, 范围在 800~1400 nm。透射光谱中有两个主要吸收峰, 中心位于 480 nm 和 680 nm, 对应于晶体中 Cr³⁺ 的 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 的吸收跃迁。在吸收谱的 850~1150 nm 之间有一定的微弱吸收, 这种吸收在文献[1]中被认为是 Fe³⁺ 的作用, 该透射谱表明, 我们的样品中的 Fe³⁺ 吸收比文献[1]中报道的情况小一些。

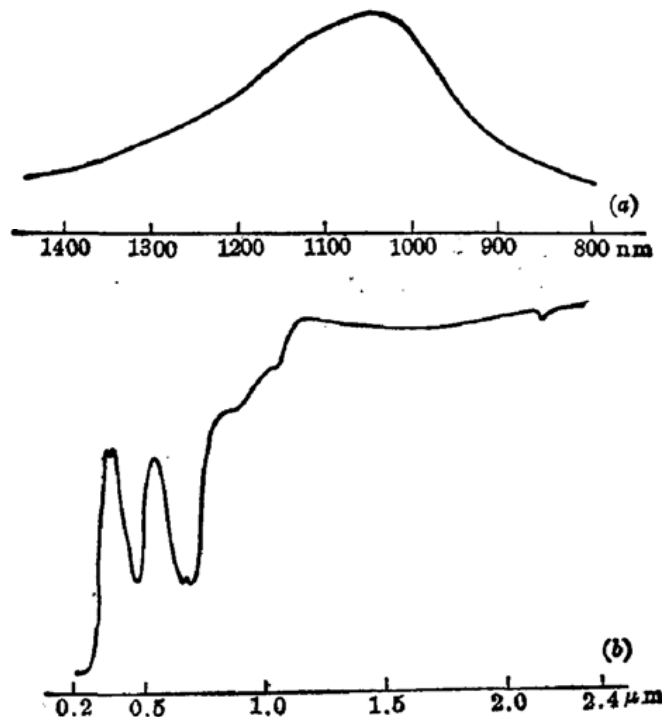


图 3 Mg₂SiO₄:Cr³⁺ 晶体的荧光光谱(a)和透射光谱(b)

五、讨 论

晶体生长中“芯”的出现是影响晶体质量的关键因素,大直径 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ 单晶的生长更是受到“芯”的限制。产生“芯”的主要原因可能是固液界面上小面的存在,其机理将进一步进行研究。我们通过改善晶体生长工艺参数,如拉速、转速、配料组份、温场梯度,可以很明显地抑制“芯”的出现。文献[7]中提及的 SiO_2 的挥发在我们的实验中并不明显,而 MgO 的挥发值得进一步证实。

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ 中 Fe^{3+} 的吸收是抑制该种晶体宽范围激光发射的重要因素。在我们生长的样品中有一定的 Fe^{3+} 吸收,我们所用的 MgO 、 SiO_2 原料纯度较高,坩埚也是用 HCl 预处理的,微量 Fe^{3+} 的引入可能和 Cr_2O_3 纯度有关,虽然 Fe^{3+} 吸收比国外同类样品稍好一些,但还是对可能的激光应用有较大危害,对我们样品中的 Fe^{3+} 含量的定量研究和 Fe^{3+} 的进一步去除正在进行之中。

本实验部分测试工作得到乔景文、胡兵、陈海燕、夏海平、李胜华和张秀荣等同志的大力协助,特此致谢。

参 考 文 献

- 1 Petricvic V. et al., *Phononics Spectra*, **22**(3), 95(1988)
- 2 *Laser and Optronics*, **7**(10), 10(1988)
- 3 Grodkiewicz W. H., Van L. G. Vitert, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 356(1963)
- 4 Jordan W., Waighton J. J., *Am. Miner.*, **48**, 200(1963)
- 5 Shankland T. J., Gordon Wackay Lab. Technical Report, No. Hp-16(1966)
- 6 Finch C. B., Clark G. M., *J. Crystal Growth*, **8**, 307(1971)
- 7 Humihiko Takei, Takaaki Kobayashi, *J. Crystal Growth*, **23**, 121(1974)
- 8 Ghose S., *Solid State Communications*, **63**(11), 1045(1987)
- 9 *J't H art Acta Crystallogr. A*, **A31**, s214(1975)