

文章编号: 0258-702X(2002)03-0233-03

Ce:LiM(M = Ca, Sr)AlF₆ 晶体生长 与性能研究

那木吉拉图^{1,2}, 李京民³, 袁静¹, 阮永丰¹

(¹天津大学理学院物理系, 天津 300072; ²华北光电技术研究所, 北京 100015; ³河北建筑科技学院电子系, 邯郸 056038)

摘要 报道了在 CF₄ 气氛中生长的掺 Ce³⁺ 的 LiM(M = Ca, Sr)AlF₆ 晶体和掺 Ce³⁺ 的 LiSr_{0.8}Ca_{0.2}AlF₆ 混晶, 以及 Ce³⁺ 在这些晶体中的紫外吸收光谱及有效分凝系数。Ce³⁺:LiSr_{0.8}Ca_{0.2}AlF₆ 在 240~280 nm 波长范围内有连续展宽的吸收带, 它的有效分凝系数为 0.037。Ce³⁺ 的吸收带展宽是由于 Ce³⁺ 替代晶体中二价离子位引起的, 表明 Ce³⁺ 在 Colquiriite 结构的晶体中替代的是二价位。

关键词 LiM(M = Ca, Sr)AlF₆, Colquiriite 结构晶体, 紫外吸收光谱, 有效分凝系数

中图分类号 O 782 文献标识码 A

Study on Crystal Growth and Properties of Ce:LiM(M = Ca, Sr)AlF₆ Crystals

NA Mujilatu^{1,2}, LI Jing-min³, YUAN Jing¹, RUAN Yong-feng¹

¹Physics Department of Tianjin University, Tianjin 300072

²North China Research Institute of Electro-optics, Beijing 100015

³Electronics Department, Institute of Architectural Science and Technology of Hebei, Handan 056038

Abstract Crystal growth of Ce³⁺ doped LiM(M = Ca, Sr)AlF₆ mixed crystal were successfully carried out in CF₄ atmosphere. The UV absorption spectra and the effective segregation coefficients of Ce³⁺ ions in these crystals were measured and reported. Ce:LiSr_{0.8}Ca_{0.2}AlF₆ crystal shows a broaden absorption band in the wavelength range of 240~280 nm, and the effective segregation coefficient of Ce³⁺ ions in the mixed crystals is 0.037. It is believed that the broadening of the absorption band in the Ce:LiSr_{0.8}Ca_{0.2}AlF₆ crystal was caused by substitution of Ce³⁺ ions for divalent ions in the Colquiriite structure crystals.

Key words LiM(M = Ca, Sr)AlF₆, Colquiriite structure crystals, UV absorption spectra, effective segregation coefficient

1 引言

自 1971 年 Viebahn^[1]首先报道了 LiM^{II}N^{III}F₆(其中 M^{II} = Ca, Sr, Cd; N^{III} = Al, Ga, Ti; V, Cr, Fe)系列晶体以来, Colquiriite 结构的晶体(如 LiCaAlF₆, LiSrAlF₆ 晶体等, 以下分别简称为 LiCAF, LiSAF)得到了广泛的研究和应用。目前掺 Cr³⁺ 的 LiCAF, LiSAF 晶体已广泛应用在 780~1010 nm 波长范围内的可调谐激光器的研究与开发中^[2]。与此对应, 近年来掺 Ce³⁺ 的 LiCAF, LiSAF 晶体的研究也得到了大家的关注, 并进行了广泛的研究。由于掺 Ce³⁺ 的 LiCAF, LiSAF 晶体的吸收波段对应于现有 Nd:YAG 激光 4 倍

频的波长处, 故这种晶体在全固体化紫外可调谐激光器的研制中得到了重视, 并期待着在医疗、环境监测等领域的应用开发。

另一方面, 掺杂离子的占位问题是学术界普遍关心的问题。由于 Cr³⁺ 离子的半径和电荷数都和 Al³⁺ 离子类似, Cr³⁺ 在 LiCAF, LiSAF 晶体中替代 Al³⁺ 离子的位置是大家公认的。目前正在研究的掺 Ce³⁺ 的 Colquiriite 结构的晶体有 LiSAF, LiCAF, LiSr_{0.8}Ca_{0.2}AlF₆(以下简称为 LiSCAF), LiCaGaF₆, LiSrGaF₆ 等较多的种类, 学术界对于在这些晶体中掺入 Ce³⁺ 时, Ce³⁺ 离子究竟是替代三价离子(如 Al³⁺)位, 还

收稿日期 2000-12-21; 收到修改稿日期 2001-03-08

作者简介 那木吉拉图(1968—), 男(内蒙古族), 博士研究生, 主要从事光电子材料研究。

是替代二价离子(如 Ca^{2+})位的问题尚有争论^[3]。本文报道 Ce^{3+} 在 LiCAF , LiSAF , LiSCAF 晶体中的紫外光谱特性和有效分凝系数的比较,并探讨 Ce^{3+} 在 Colquiriite 结构的晶体中的占位问题。

2 实验

晶体用提拉法生长。加热方式为电阻加热(石墨发热体)。晶体生长使用了高纯(99.99%)的 CeF_3 , LiF , SrF_2 , CaF_2 , AlF_3 原料。由于生长过程中 AlF_3 , LiF 的挥发较大,因此配料时 AlF_3 , LiF 的比例分别比化学计量比大 5 mol.-%, 3 mol.-%, CeF_3 的掺入浓度为 0.5 mol.-%。将配好的原料直接投入铂金坩埚并装入单晶炉,进行抽真空。为了尽量清除炉腔内 O_2 , H_2O 等含氧化合物,在炉腔内真空度大约为 10 Pa 时开始一边加热一边抽气,直到 700℃ 左右。这段过程大约需 12 h 左右。这时炉腔内的真空度一般大约为 2×10^{-2} Pa。达到上述温度和真空度时,炉腔内充入高纯 CF_4 气,充到 1 个大气压后升温熔料,然后开始晶体生长。

为了了解 Ce^{3+} 离子在这些晶体中的光谱特性,测量了这些晶体在室温下的紫外光谱,并进行比较。同时使用 ICP 方法对 Ce^{3+} 在 LiCAF , LiSAF , LiSCAF 晶体内不同位置的浓度进行分析。并计算了其有效分凝系数。

3 结果与讨论

图 1 显示了 CF_4 气氛中生长的 $\text{Ce}:\text{LiCAF}$ 晶体的典型毛坯。同样我们也成功地生长出了 $\text{Ce}:\text{LiSAF}$ 和 $\text{Ce}:\text{LiSCAF}$ 晶体。所有这些晶体外型整齐,无色透明,质量良好。这些晶体室温下的紫外吸收光谱如图 2 所示。从图 2 可以看到, $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSCAF}$ 在 240 ~ 280 nm 波长范围内有连续展宽的吸收峰,此吸收峰的宽度比 $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSAF}$, $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCAF}$ 晶体的相应吸收峰都宽。其主要原因是三价离子 Ce^{3+} 在被掺入 Colquiriite 结构的晶体时,由于其离子半径比 Al^{3+} 大得多,如果替代 Al^{3+} 位置时将造成晶格畸变较大,故较难进入,而 Ce^{3+} 进入离子半径与它接近的二价离子(如 Ca^{2+})位置则相对容易。事实上,早在文献[3]发表之前,有些学者已经报告在加入一价

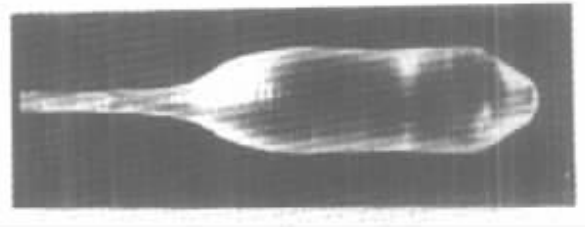


图 1 CF_4 气氛中生长的 $\text{Ce}:\text{LiCaF}_6$ 晶体的典型毛坯

Fig. 1 Photograph of $\text{Ce}:\text{LiCaAlF}_6$ crystal grown in CF_4 atmosphere

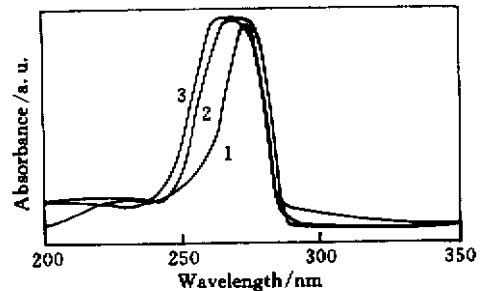


图 2 $\text{Ce}:\text{LiM}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) AlF_6 晶体紫外吸收光谱

Fig. 2 UV absorption spectra of $\text{Ce}:\text{LiM}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) AlF_6 crystals

1: LiCaAlF_6 ; 2: LiSrAlF_6 ; 3: $\text{LiSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlF}_6$

Na^+ 离子后, Ce^{3+} 在这些晶体中的有效分凝系数加大,表明 Ce^{3+} 替代的是二价离子位置,而加入一价 Na^+ 离子可以解决电荷不平衡的问题^[4]。按照 Ce^{3+} 在 Colquiriite 结构的晶体中替代二价离子的观点,它在 LiSCAF 晶体(混晶)中,替代的位置有 Ca^{2+} , Sr^{2+} 两个可能的位置,这导致了其吸收带由 $\text{Ce}:\text{LiCAF}$ 和 $\text{Ce}:\text{LiSAF}$ 二种吸收峰叠加而成,使吸收带加宽。并且在 Colquiriite 结构中,每一个二价离子周围有 6 个二价离子(但不是最近邻),因此在混晶中,被 Ce^{3+} 占据的中心二价位的周围的二价位,可以分别被 1 至 6 个异种二价离子占据,正是 Ce^{3+} 离子周围环境的多样性,造成 $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSCAF}$ 晶体(混晶)的吸收峰连续加宽。在图 2 中, $\text{Ce}:\text{LiSCAF}$ 的光谱(曲线 3)较接近于 $\text{Ce}:\text{LiSAF}$ (曲线 2)的光谱,这是因为在混晶中 LiSAF 的成分较多。所以,我们的数据从另一个侧面证实 Ce^{3+} 在 Colquiriite 结构的晶体中替代了二价位的观点。但要注意, $\text{Ce}:\text{LiSCAF}$ 和 $\text{Cr}:\text{LiSCAF}$ 有所不同,根据文献[5,6]的报道, $\text{Cr}:\text{LiSCAF}$ 晶体光谱类似于 $\text{Cr}:\text{LiSAF}$, 吸收峰只是整体平移,并未观察到连续展宽的现象,这是因为在 $\text{Cr}:\text{LiSCAF}$ 晶体中,

Cr³⁺ 替代的是三价位置,而这几乎是定论。

根据上述 Ce³⁺ 在 Colquiriite 结构的晶体中替代二价位的观点,还可以看到,由于 Ce³⁺ 在代替二价位时电价不等,且半径也较大,因此较难替代,这对晶体生长及其激光效率的提高都不利。所以在这种结构的晶体中,Ce³⁺ 的有效分凝系数是个重要的评价因素。

根据测量数据计算的有效分凝系数的平均值分别为 $K = 0.021$ (LiCAF), $K = 0.017$ (LiSAF) 和 $K = 0.037$ (LiSCAF)。有效分凝系数的详细计算方法参

见参考文献 [7],简单说来,就是将一块晶体分段切割,逐段称量各段晶体的质量,得到相应的析晶率 g ,并测量各段对应的 Ce³⁺ 离子浓度 C ,再利用 C 与析晶率 g 及有效分凝系数 K 之间的关系式

$$C = KC_0(1 - g)^{k-1} \quad (1)$$

就可计算出各段晶体的有效分凝系数,最后取平均值。表 1 列出上述三种晶体分别切成 5 段的测量结果,其中 Ce³⁺ 离子浓度是使用 ICP 方法测试的。实验中,Ce³⁺ 离子初始浓度 $C_0 = 0.5 \text{ mol.-%}$ 。

表 1 Ce³⁺ 在 LiCAF 结构晶体中浓度的 ICP 测试结果以及相应的析晶率

Table 1

Ce:LiCaAlF ₆		Ce:LiSrAlF ₆		LiSi _{0.8} Ca _{0.2} F ₆	
$g / \%$	$C / \text{mol.-%}$	$g / \%$	$C / \text{mol.-%}$	$g / \%$	$C / \text{mol.-%}$
0.6	0.0105	2.5	0.0087	1.1	0.0187
4.8	0.0110	13.8	0.0098	11.2	0.0207
11.4	0.0117	20.6	0.0106	28.8	0.0256
19.2	0.0129	27	0.1446	37	0.0268
23.6	0.0135	-	-	42	0.0322

图 3 显示了用这些有效分凝系数画出来的 C/C_0 与 g 的理论曲线及相应的实验结果。理论曲线和测试结果比较接近。根据这些结果可以看到,LiSCAF 晶体由于其有效分凝系数大,是提高 Ce³⁺ 浓度较好的候选材料。所以,无论从吸收峰宽度或从有效分凝系数来看,Ce:LiSCAF 晶体是紫外全固体化

可调谐激光器研究中值得探索的材料。

参 考 文 献

- 1 W. Viebahn, Z. Anorg. Allg. Untersuchungen an quaternaren Fluoriden LiMe^{II} Me^{III} F₆ Die [J]. Chem. , 1971 , 386 : 335 ~ 339 (in Germany)
- 2 Martin Stalder , Bruce H. T. Chai , Michael Bass. Flashlamp pumped Cr:LiSrAlF₆ laser [J]. Appl. Phys. Lett. , 1991 , 58 (3) 216 ~ 218
- 3 D. Klimm , P. Reiche. Nonstoichiometry of the new laser host LiCaAlF₆ [J]. Cryst. Res. Technol. , 1998 , 33 (3) 409 ~ 416
- 4 Vida K. Castillo , Gregory J. Quarles. Progress in the crystal growth of Ce:Colquiriites [J]. Journal of Crystal Growth , 1997 , 174 : 337 ~ 341
- 5 B. H. T. Chai , J. Lefaucheur , M. Stalder et al. Cr:LiSr_{0.8}Ca_{0.2}AlF₆ tunable laser [J]. Opt. Lett. , 1992 , 17 : 1584 ~ 1586
- 6 Keith Holliday , D. L. Russell , J. F. H. Nicholls et al. On the lack of influence of disorder in Cr³⁺-doped LiSr_{0.8}Ca_{0.2}AlF₆ [J]. Appl. Phys. Lett. , 1998 , 72 (18) 2232 ~ 2234
- 7 Namujilatulu , Xu Xuezheng , Yuan Jing et al. The effective segregation coefficient of rare earth ions in LiYF₄ crystal [J]. J. Chinese Silicate Society (硅酸盐学报) , 2001 , 29 (6) 584 ~ 586 (in Chinese)

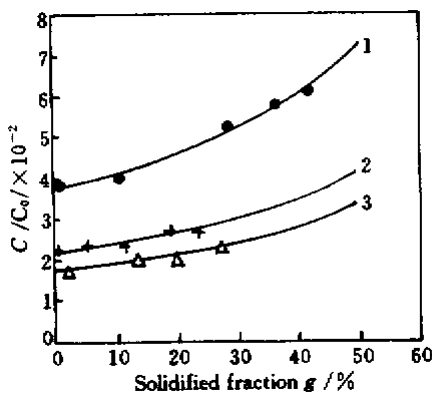


图 3 C/C_0 随析晶率 g 变化的实测结果(实验点)和理论曲线

(连续线 根据 K 值计算,参见文献 [7])

Fig.3 C/C_0 as a function of the solidified fraction g : measured value (separate points), theoretic value (continue curve, calculated according to K , see Ref. [7])

1: LiSr_{0.8}Ca_{0.2}AlF₆, $K = 0.037$; 2: LiCaAlF₆, $K = 0.021$;

3: LiSrAlF₆, $K = 0.017$