

$\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ 晶体的缺陷

刘晓东 邓佩珍

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 观察并分析了 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ 晶体中的缺陷, 发现其中主要包括组分过冷、不定形固体颗粒和异相微晶颗粒等三类包裹体。此外, 缺陷的宏观分布与生长方向有关。最后, 讨论了缺陷的产生机理和消除途径。

关键词 掺铬氟铝酸钙锂晶体, 缺陷。

$\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ 作为一种新型的可调谐激光晶体, 越来越受到重视^[1]。晶体生长工作者采用不同的方法均生长出 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ 单晶, 但影响晶体质量的缺陷问题一直没有彻底解决^[2,3]。本工作对 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ 晶体中的缺陷进行了观察、分析和讨论, 旨在为改进生长工艺, 提高晶体质量提供依据。

1 实 验

采用垂直布里奇曼法进行晶体生长。配合料按化学计量比。电阻加热, 石墨坩埚, 氩气保护。主要工艺参数: 生长速度 1.5 mm/hr, 温度 870 °C, 氩气压力 112 Pa。最终得到尺寸为 $\phi 25 \times 75$ mm 的 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ 晶体原胚。将由上述方法得到的晶体切片, 两面抛光后用光学显微镜观察其中缺陷的形貌及分布, 并确定缺陷位置。利用抛光方法将缺陷显露于样品表面, 再借助扫描电镜(SEM)、X射线能谱(EDS)和电子探针(EMXA)进行观察和分析。

2 实验结果

从垂直于生长方向的切片中可以观察到: 晶体内缺陷的宏观分布主要呈蜂窝状[图 1(a)]



Fig. 1 Examples of two common defect morphologies

(a) hexagon feature, (b) planar feature

和线状[图 1(b)], 并且与生长方向有关: 当生长方向与 C 轴一致时, 缺陷分布为蜂窝状; 当生长方向与 C 轴垂直时, 缺陷分布为线状; 当以任意方向生长时, 缺陷则沿生长层分布。

用光学显微镜观察, 晶体中的缺陷主要包括组分过冷液体包裹、不定形固体颗粒和少量的六角形异相微晶等。液体包裹体表现为管状、球状和蝌蚪状, 是典型的组分过冷的产物, 见图 2。由 X 射线能谱分析可知, 六角形异相微晶是 Al 的化合物, 可能是 AlF_3 , 如图 3 所示。用电子探针微区分析对不定形固体颗粒进行测定, 发现此类缺陷存在的区域 Cr 元素富集而 Al 元素缺乏(图 4)。这表明不定形物主要为铬的化合物, 且很可能是氧化铬。此外, 生长过程中熔体挥发严重。经 X 射线粉末衍射测定, 确定挥发物的主要成分为 AlF_3 和 LiCaAlF_6 。



Fig. 2 Several kinds of constitutional supercooling inclusions



Fig. 3 Optical image and EDS spectrum of heterogeneous micro-crystallites in $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ crystal

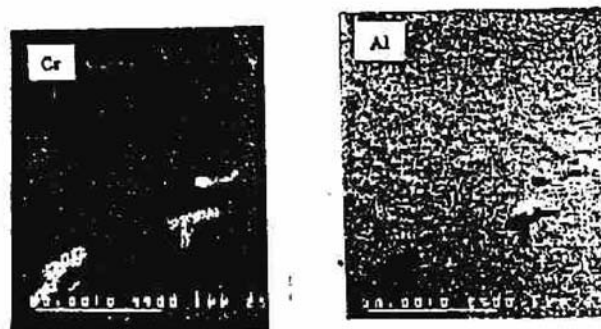


Fig. 4 The second electron image and two dimensional distribution of elements Cr and Al of solid inclusion in $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$

3 讨 论

LiCaAlF_6 是一致共熔晶体, LiF 、 CaF_2 、 AlF_3 之间按化学计量配比。但是, 在生长环境中三者的蒸汽压相差很大(由小到大依次为 $\text{CaF}_2 < \text{LiF} < \text{AlF}_3$)。因此, 随着晶体生长的继续, 组分偏离不可避免。另一方面, $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ 晶体中的 Cr^{3+} 是以 CrF_3 的形式引入配合料的, 而 CrF_3 在高于 600°C 时易分解成化学活性很强的 CrF_2 和 CrF_4 。此时若遇到 H_2O , 则相互反应

生成铬的氧化物。事实上,通过化学提纯彻底除掉原料 CrF_3 中的氧化物和在生长过程中完全避免 H_2O 的存在都很困难。以上便是 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ 晶体中缺陷的主要来源。

虽然 Cr^{3+} 在 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ 晶体的分凝系数 K 约为 1.0,但由于上述杂质的引入仍然存在组分过冷现象。在生长过程中,由于杂质的分凝效应,使得杂质浓度在固液两相中不同,这种差异在固液界面附近最大,从而导致了固液界面的“不平滑”。随着晶体生长的进行和环境的“微扰”,过剩组分的熔体最终会被晶体相“俘获”而形成组分过冷包裹体。当熔体在包裹体的内壁凝固后,便呈现出形态各异的包裹体。与此同时,由于铬的氧化物和铝的氟化物熔点高不能融化于熔体相中,则以不定形物和六角形异相微晶的形式存在于晶体中。

LiCaAlF_6 晶体属三方晶系,晶胞呈六角柱体。因此,沿 C 轴方向晶体横截面的晶界呈六角形,而沿垂直于 C 轴方向晶界则呈线状。另外,由于张力和界面能的因素,晶界是杂质富集的场所。这样便得出缺陷的宏观分布与生长方向有关的结果。此外,由于组分过冷而形成胞状组织也可能是产生如图 1(a)结果的原因。

为克服上述缺陷,可以从以下几个方面入手。首先,制备高纯原料,特别要除去其中的氧化物和水份。另外,生长前最好对配合料氟氢化处理,并且充分烘干以完全驱除其中的水分子。此外,从前面讨论可知,由于熔体挥发造成的组分偏离是产生组分过冷包裹体的主要原因。所以,采取措施抑制熔体挥发非常必要。在实验中采用了液封技术,使熔体与外界有效隔离,取得了很好效果。为了获得一个稳定、良好的生长环境,最好使温场保持正的温度梯度,并且采用尽可能低的生长速度。这样既能稳定生长界面,又能把杂质从正在生长的晶体中排除。但生长过程愈长,组分偏离将越严重,反而会产生组分过冷影响晶体质量。通过实验可知,选择 1.0 mm/hr 的生长速度较好。

参 考 文 献

- [1] S. A. Payne, L. L. Chase, H. W. Newkirk *et al.*, $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$: A promising new solid state laser material. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1988, 24(5): 2243~2252
- [2] Roger F. Belt, Robert Uhrin, Top seeded solution growth of $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ in HF atmosphere. *J. Crystal Growth*, 1991, 109(2): 334~339
- [3] J. J. De Yoreo, L. J. Atherton, D. H. Roberts, Elimination of scattering centers from $\text{Cr}:\text{LiCaAlF}_6$. *J. Crystal Growth*, 1991, 113(3): 691~697

Defects Study of $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ Crystal

Liu Xiaodong Deng Peizhen

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

(Received 1 November 1993; revised 31 August 1994)

Abstract Three kinds of defects are observed in $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ crystals, which are liquid inclusions, solid inclusions and homogeneous micro-crystallites. The relation between common defect morphologies and growth direction has been obtained. Finally, the formation mechanism and elimination of these defects are discussed.

Key words chromium doped lithium calcium aluminium fluoride, defects study.