

## 面向磁光应用的 CeF<sub>3</sub> 晶体生长与性能表征

吴振<sup>1,2,3</sup>, 李慧芳<sup>3,4</sup>, 张中晗<sup>3</sup>, 张振<sup>3</sup>,  
李阳<sup>5</sup>, 蓝江河<sup>5</sup>, 苏良碧<sup>1,2,3</sup>, 武安华<sup>1,2,3</sup>

(1. 中国科学技术大学 稀土学院, 合肥 230026; 2. 中国科学院 赣江创新研究院, 赣州 341119; 3. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 201899; 4. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093; 5. 中国电子科技集团公司第九研究所, 绵阳 621000)

**摘要:** 随着高功率激光和光通信技术的迅速发展, 如何消除光学系统内部产生的反射噪声是一个至关重要的问题。磁光隔离器是依据法拉第效应设计而成的磁有源器件, 能够有效隔离大部分反射光以保证光学系统稳定工作, 而法拉第磁光材料作为磁光隔离器的核心部件, 其研究和应用推动了磁光隔离器的更新与发展。CeF<sub>3</sub> 晶体具有高透过率、宽透过区间和高 Verdet 常数等优点, 近年来获得了广泛关注, 但是其传统生长方法存在成本高、周期长等缺点。本研究通过坩埚下降生长技术, 优化温场结构和生长工艺, 采用多孔坩埚成功获得多根 CeF<sub>3</sub> 晶体。与商用 TGG(Tb<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)晶体相比, CeF<sub>3</sub> 晶体的透过率得到明显提高, 最高达到 92%, 并且在近红外波段两者的 Verdet 常数相当。CeF<sub>3</sub> 晶体的比热较高, 表明晶体拥有较强的抗热冲击能力和较高的抗激光损伤能力。本研究使用多孔坩埚技术生长 CeF<sub>3</sub> 晶体, 实现了规模化和低成本生产; 生长的 CeF<sub>3</sub> 晶体物理性能优良, 具有应用于近红外波段磁光隔离器的巨大潜力。

**关键词:** CeF<sub>3</sub>; 磁光晶体; 晶体生长; 多孔坩埚技术

中图分类号: O734 文献标志码: A

### Growth and Characterization of CeF<sub>3</sub> Crystals for Magneto-optical Application

WU Zhen<sup>1,2,3</sup>, LI Huifang<sup>3,4</sup>, ZHANG Zhonghan<sup>3</sup>, ZHANG Zhen<sup>3</sup>,  
LI Yang<sup>5</sup>, LAN Jianghe<sup>5</sup>, SU Liangbi<sup>1,2,3</sup>, WU Anhua<sup>1,2,3</sup>

(1.School of Rare Earths, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341119, China; 3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China; 4. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 5. The Ninth Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Mianyang 621000, China)

**Abstract:** With the rapid development of high power laser and optical communication technology, how to

收稿日期: 2022-10-10; 收到修改稿日期: 2022-11-17; 网络出版日期: 2022-12-30

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB360150); 上海市科技委“科技创新行动计划”国际科技合作项目(中俄)(21520711300); 中国电子科技集团公司第九研究所对外开放项目(2022SK-013); 国家自然科学基金(52272014)

The National Key Research and Development Program of China (2021YFB360150); Shanghai Science and Technology Commission “Science and Technology Innovation Action Plan” International Science and Technology Cooperation Project (China and Russia) (21520711300); Opening Project of the Ninth Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation (2022SK-013); National Natural Science Foundation of China (52272014)

作者简介: 吴振(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: WZ2422079678@163.com

WU Zhen (1997-), male, Master candidate. E-mail: WZ2422079678@163.com

通信作者: 武安华, 研究员. E-mail: wuanhua@mail.sic.ac.cn

WU Anhua, professor. E-mail: wuanhua@mail.sic.ac.cn

eliminate the reflected noise generated inside the optical system is a crucial challenge. The magneto-optical isolators are magnetically active devices designed according to the Faraday effect, which can effectively isolate most of the reflected light to ensure the stable operation of the optical system. As the core component of the magneto-optical isolator, research and application of Faraday magneto-optical materials are promoting the update and development of the magneto-optical isolators. CeF<sub>3</sub> crystals have the advantages of high transmittance, wide transmission range and high Verdet constant, and have received widespread attention in recent years for the excellent magneto-optical property. But its traditional growth methods have some disadvantages such as high cost and long cycle. In this study, multiple CeF<sub>3</sub> crystals were successfully obtained by the porous crucible technology through optimizing the temperature field structure and process of Bridgman growth technology. Compared with commercial TGG(Tb<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) crystals, CeF<sub>3</sub> crystals have a significantly high transmittance up to 92%, and a comparable Verdet constant in the near-infrared wavelength, and the thermal performance test results show that CeF<sub>3</sub> crystals have high specific heat, indicating a strong thermal shock resistance and a high laser damage resistance. Therefore, the porous crucible technology is a large-scale and low-cost production method, which can be used to grow CeF<sub>3</sub> crystals achieving with excellent physical properties, exhibits great potential to develop magneto-optical isolators in the near-infrared band.

**Key words:** CeF<sub>3</sub>; magneto-optical crystal; crystal growth; porous crucible technology

法拉第磁光效应是指具有磁矩的物质在外加磁场作用下,使入射线偏振光的偏振面偏转一定角度,且偏转方向只由磁场方向决定<sup>[1]</sup>。近年,随着高功率激光和光通信技术迅速发展<sup>[2-3]</sup>,隔离光学系统内部的反射噪声以保证光学系统的稳定工作愈发重要,在这一发展趋势下,根据法拉第效应设计而成的磁光隔离器得到了广泛的研究和应用,同时也对磁光隔离器的核心部件—磁光晶体提出了越来越高的要求,如高透过率和高 Verdet 常数等。

传统的磁光晶体如 TGG(Tb<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)虽然在可见—近红外波段具有良好的透过率和 Verdet 常数,但是受限于 Tb<sup>3+</sup>的本征吸收,导致 TGG 晶体不能在 400 nm 以下和 490 nm 左右的波段使用<sup>[4]</sup>,而且 TGG 在生长过程中容易产生螺旋、开裂和“核芯”结构等问题,严重限制了 TGG 晶体的使用<sup>[5]</sup>。其他含铽石榴石晶体如 TAG 和 TSAG(Tb<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)等,虽然 Verdet 常数较 TGG 均有所提高,但是 TAG 的非一致熔融特性导致其大尺寸单晶生长较难,TSAG 在生长过程中则容易产生热应力开裂等问题<sup>[6]</sup>。目前虽然使用掺杂其它离子改性的方法已经解决了 TAG 和 TSAG 的上述问题,但是同时也造成 TAG 和 TSAG 的 Verdet 常数降低,难以满足实际应用需求<sup>[7-9]</sup>。

CeF<sub>3</sub> 晶体具有高透过率、宽透过区间和高 Verdet 常数等优点,近年来凭借其优异的磁光性能获得了广泛关注。2011 年,日本 Molina 等<sup>[4]</sup>在高纯 CF<sub>4</sub> 保护气氛下使用 Czochralski 法生长 CeF<sub>3</sub> 晶体,并研究了 CeF<sub>3</sub> 晶体的磁光性能,发现在可见光波段,

CeF<sub>3</sub> 晶体具有远高于 TGG 晶体的磁光品质因子,并且 CeF<sub>3</sub> 晶体还具备在紫外波段应用的潜力。2012 年, Vasyliov 等<sup>[10]</sup>也在含氟气氛下使用 Czochralski 法生长了 CeF<sub>3</sub> 晶体并验证了 CeF<sub>3</sub> 晶体在紫外—可见—近红外全波段下的高透明度。上述报道虽然系统研究了 CeF<sub>3</sub> 晶体的磁光性能,但是所使用的 Czochralski 法只能生长单块晶体,并且报道中所生长的晶体尺寸大都较小,无法满足实际应用需求,而所使用的含氟气氛更是在高温下会腐蚀金属设备。2014 年, Yuc 等<sup>[11]</sup>通过加入聚四氟乙烯除氧剂来生长 CeF<sub>3</sub> 晶体,探索了非真空 Bridgman 法生长晶体的工艺。2020 年, Li 等<sup>[12]</sup>报道了采用 Bridgman 法生长 CeF<sub>3</sub> 晶体,得到了较大尺寸的 CeF<sub>3</sub> 晶体( $\phi$ 35 mm),研究了变磁场下晶体 Verdet 常数的变化规律。2021 年, Karimov 等<sup>[13]</sup>使用 Bridgman 法通过引入 *c* 方向籽晶实现了 *c* 轴取向大块 CeF<sub>3</sub> 晶体的生长,系统研究了 *c* 方向上晶体的力学和离子电导率等物理性能,具有较大的理论指导意义。近几年 CeF<sub>3</sub> 晶体的研究虽然进一步深入并且得到了质量较高、尺寸较大的晶体,但是每次还是只能生长一根,造成本较高,难以实现商业化生产。如果能充分利用坩埚下降法的优势,实现晶体的低成本规模化生产,必将有力推动 CeF<sub>3</sub> 晶体的应用和发展。

本研究以 CeF<sub>3</sub> 粉料为原料,使用多孔坩埚进行下降法生长,实现“一炉多根”,提高了晶体制备效率。与商用 TGG 晶体进行对比,讨论了 CeF<sub>3</sub> 晶体的紫外—可见—近红外全波段光谱性能和磁光性能,

系统研究了  $\text{CeF}_3$  晶体热学性能, 为研制基于  $\text{CeF}_3$  晶体构建的大口径磁光隔离器提供了理论指导。

## 1 实验方法

### 1.1 原料处理及晶体制备

使用的原材料有  $\text{CeF}_3$ (Aladdin, 99.99%)和  $\text{PbF}_2$ (Aladdin, 99.99%), 其中  $\text{PbF}_2$  充当除氧剂, 会在高温下与  $\text{CeF}_3$  中的氧化物杂质发生反应, 去除氧杂质, 从而有利于生长高质量  $\text{CeF}_3$  晶体。按照质量比 100:1 称取  $\text{CeF}_3$  和  $\text{PbF}_2$ , 将称取的原料放入混料机充分混合 6 h, 混合完成后将粉体放入真空烘箱中保温以去除水分。

将处理后的原料装入多孔石墨坩埚中, 密封坩埚并装入坩埚下降炉中, 炉内的气压抽至  $5 \times 10^{-3}$  Pa 以下, 以确保在真空环境下进行晶体生长, 避免原料与空气中氧气接触产生氧杂质污染。将坩埚以一定速率加热到约 1500 °C, 保存 3 h, 使坩埚中的原料完全融化, 然后以一定下降速度生长晶体。生长完成后, 以一定的降温速率降至室温, 最终得到多根高质量的  $\text{CeF}_3$  晶体。

### 1.2 性能测试

使用阿基米德排水法测定晶体的密度。使用 XRD(Ultima IV, Japan)鉴定晶体结构。通过 VARIAN CARY 5000 测量 200~2000 nm 波段晶体的透过率。采用热膨胀分析仪(TMA 402F3)测量晶体的热膨胀系数, 采用激光导热仪(LFA467)测量晶体的热扩散系数, 采用高温比热测试仪(MHTC96)测量晶体的比热, 测试温度范围为 25~500 °C, 升温速率为 5 °C/min。针对基于  $\text{CeF}_3$  晶体开展了磁光隔离器的研制与相关测试工作, 测试设备包括光源(加拿大 EXFO/T100S), 检测器(美国 Thorlabs/PAX1000IR2)以及高斯计(瑞士 Metrolab/PT2026)等。

本研究的  $\text{CeF}_3$  晶体测试样品均为  $c$  方向晶体, 其中光学和磁光测试所用的  $\text{CeF}_3$  晶体测试样品为双面抛光的晶体。此外, 为了更好地研究  $\text{CeF}_3$  晶体的各项性能, 本工作选用商用 TGG 晶体作为对比, TGG 晶体加工处理和各项测试均和  $\text{CeF}_3$  晶体保持一致。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体生长分析与结构表征

为了获得高质量的  $\text{CeF}_3$  晶体, 对原料的处理至关重要。市售的原料中不可避免存在一定量的水分, 而这些水分会在高温下与氟化物反应, 产生的氧杂质会严重影响最终氟化物晶体的质量。根据热重差

热测试结果<sup>[14]</sup>, 在原料预处理阶段把混合均匀的原料放入 135 °C 真空烘箱中保温 48 h, 烘料前后原料失重 8.58 g(原料初始总重量为 454.52 g)。虽然烘料可以去除大部分水分, 但是随后粉体在装入坩埚的过程中, 粉体暴露在空气中仍然会吸潮, 所以在升温阶段, 除了将炉内抽至真空状态之外, 还设置了多个恒温平台, 以达到充分除水和除氧目的。其中在 200 和 500 °C 恒温进一步去除吸附水和结晶水, 在 800 °C 恒温使  $\text{PbF}_2$  除氧剂在高温下与  $\text{CeF}_3$  粉体中氧杂质充分反应, 产生的  $\text{PbO}$  和  $\text{Pb}$  等杂质会在 1000 °C 的恒温阶段充分挥发, 并被真空系统抽离坩埚, 避免铅杂质对晶体质量的影响。

多孔坩埚的孔数目和相对位置均会对晶体生长过程中温度梯度和热量传导产生影响<sup>[15]</sup>, 本研究设计了如图 1 所示的多孔坩埚, 坩埚整体呈轴对称结构, 有利于温场的均匀分布。每个孔均具有同样的尺寸和结构, 互相之间以一定角度均匀分布在坩埚基座上。由于多孔坩埚每个孔相互独立, 孔内的熔体之间无法实现热质交流, 因而保证晶体生长炉内的温场均匀十分重要。晶体生长的驱动力来自于固液两相之间的吉布斯自由能之差( $\Delta G$ )<sup>[16]</sup>:

$$\Delta G = \frac{\Delta H(T_c - T)}{T_c} \quad (1)$$

其中,  $\Delta H$  为结晶潜热,  $T_c$  为固液两相平衡时的温度即凝固点,  $T$  为系统实际温度。当  $\Delta G < 0$  即  $T_c > T$  时, 晶体才有可能开始生长。当系统温度分布不均匀时, 产生的温度波动容易导致  $\Delta G$  在  $< 0$  或  $\geq 0$  之间变化, 即晶体在生长和不生长状态之间变化。此时晶体生长极不稳定, 容易产生多晶, 而由于  $\text{CeF}_3$  晶体具有各向异性, 晶体  $a$  轴和  $c$  轴方向的热膨胀系数不同, 多晶又会导致开裂等问题(如图 2 所示), 容易导致每个孔所生长的晶体质量各不相同, 无法保证工艺的稳定性和可重复性。

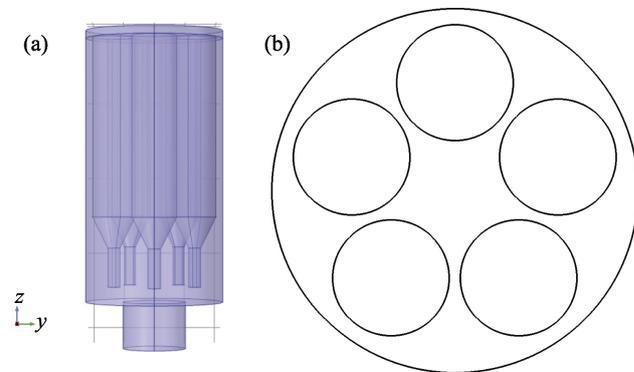
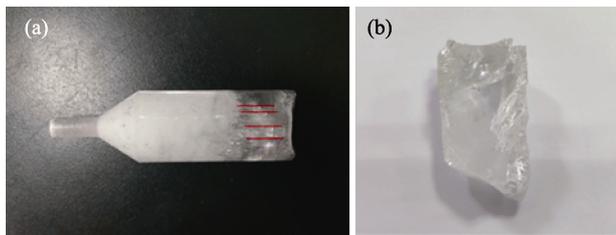


图 1 多孔坩埚结构示意图

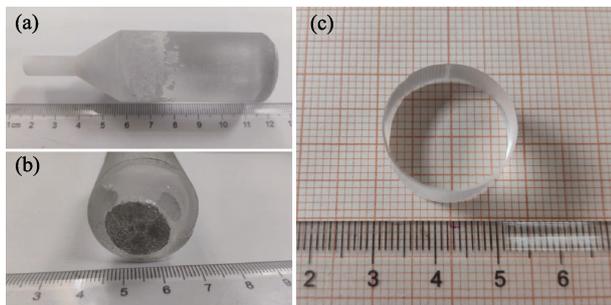
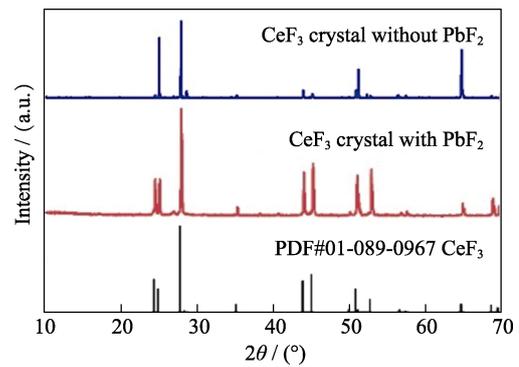
Fig. 1 Schematic diagrams of the porous crucible structure (a) Side view; (b) Vertical view

图2 原生态 CeF<sub>3</sub> 晶体的开裂形貌Fig. 2 As-grown cracked samples of CeF<sub>3</sub> crystals

前期通过改造发热体和控温设备以实现更为精准的温度调控以及优化调整温场结构,获得了较为稳定均匀的温度场,并设置了 30 °C/cm 的合适温度梯度,以 1 mm/h 的速率下降,降温阶段以 30 °C/h 的速率降温,以减少生长过程中温度变化过大引起的热应力和缺陷等问题。此外,为了使晶体在生长过程中积蓄的热应力得到充分释放,之后又在 1000 °C 进行真空退火处理。

采用坩埚下降法生长了  $\phi 30$  mm 的多根 CeF<sub>3</sub> 晶体,如图 3(a, b)所示,所有晶体均外观完整,内部无开裂和包裹体杂质,呈现高度的无色透明状,表明晶体具有良好的质量。通过定向和切割,获得了  $\phi 20$  mm 的较大尺寸高质量的 *c* 方向 CeF<sub>3</sub> 晶体磁光元件,如图 3(c)所示。通过调整改进晶体生长的各项工艺参数,本研究成功获得了多根高质量的 CeF<sub>3</sub> 晶体,为后续更大尺寸 CeF<sub>3</sub> 晶体的高质量生长提供了重要参考。

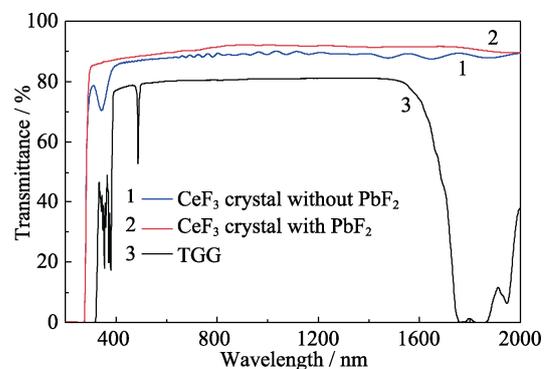
为了检验 PbF<sub>2</sub> 除氧剂对晶体质量的影响,对添加和未添加 PbF<sub>2</sub> 除氧剂的 CeF<sub>3</sub> 晶体进行粉末 XRD 测试,结果如图 4 所示。在测试角度范围内,添加 PbF<sub>2</sub> 除氧剂的 CeF<sub>3</sub> 晶体各个衍射峰与标准 PDF 卡片匹配良好,无多余杂峰,表明所生长的 CeF<sub>3</sub> 晶体为高质量单晶。而未添加 PbF<sub>2</sub> 除氧剂的 CeF<sub>3</sub> 晶体与标准衍射峰不吻合,且晶体内部光学质量较差,说明所选用的 PbF<sub>2</sub> 作为除氧剂可以发挥良好的除氧作用。

图3 (a, b)原生态 CeF<sub>3</sub> 晶体和(c)加工样品的照片Fig. 3 Pictures of (a, b) As-grown CeF<sub>3</sub> crystal and (c) the polished sample图4 CeF<sub>3</sub> 晶体粉末 XRD 谱图Fig. 4 XRD patterns of CeF<sub>3</sub> crystal powder

## 2.2 光学性能

CeF<sub>3</sub> 晶体透过光谱如图 5 所示,测试波长为 200~2000 nm。选取添加 PbF<sub>2</sub> 除氧剂和未添加 PbF<sub>2</sub> 除氧剂的 CeF<sub>3</sub> 晶体进行测试。在测试波长范围内,添加 PbF<sub>2</sub> 除氧剂的 CeF<sub>3</sub> 晶体的透过率最高达到了 92%。在短波方向, CeF<sub>3</sub> 晶体在截止波长之前,透过率仍然保持在 80%以上,证明 CeF<sub>3</sub> 晶体的质量良好。而未添加 PbF<sub>2</sub> 除氧剂的 CeF<sub>3</sub> 晶体的透过率低于添加 PbF<sub>2</sub> 除氧剂的 CeF<sub>3</sub> 晶体,透过率在测试范围内波动。340 nm 处的吸收峰归因于电子从 O<sup>2-</sup> 的 2p 能级跃迁进入 Ce<sup>3+</sup> 的 4f 能级<sup>[17]</sup>。原料中的水分难以完全除尽,残留的水分会在高温下与氟化物反应进而引入 O<sup>2-</sup> 杂质<sup>[18-19]</sup>,这进一步说明 PbF<sub>2</sub> 除氧剂良好的除氧作用和添加 PbF<sub>2</sub> 除氧剂的必要性。

商用 TGG 晶体透过率明显低于 CeF<sub>3</sub> 晶体,在 400 nm 处就出现截止边。另外, Tb<sup>3+</sup> 的 <sup>7</sup>F<sub>6</sub>-<sup>5</sup>D<sub>4</sub> 电子跃迁在 490 nm 处出现较大吸收峰,严重影响了 TGG 晶体在可见光波段的应用<sup>[4]</sup>。CeF<sub>3</sub> 晶体在紫外-可见-近红外全波段拥有良好的透过率,具备在相应波段开发磁光隔离器的巨大潜力。

图5 CeF<sub>3</sub> 晶体和 TGG 晶体透过光谱图Fig. 5 Transmission spectra of CeF<sub>3</sub> crystal and TGG crystal  
Colorful figure is available on website

### 2.3 磁光性能

法拉第效应强度可以表达为： $\theta = VBL$ ，其中  $\theta$  为法拉第旋转角， $B$  为外加磁场强度， $L$  为通光距离即晶体厚度， $V$  即 Verdet 常数，是磁光晶体最为重要的参数之一，用于描述磁光材料的法拉第效应强度。研制了基于  $\text{CeF}_3$  晶体的磁光隔离器器件，如图 6 所示。将  $\text{CeF}_3$  晶体元件(元件厚度为 19.7 mm)放入螺线管中，并与格兰泰勒棱镜以及机械配件一起封装成磁光隔离器。通过改变施加在螺线管上的电流来改变外加磁场强度，使用高斯计测量对应电流下螺线管内产生的磁场强度，对应关系如表 1 所示。

采用自由空间线偏振光直接测量偏振角度的方法进行法拉第旋转角测试，测量了 1064 nm 波长下隔离器旋转角随磁场强度的变化，测试结果如图 7 所示。从图中看出  $\text{CeF}_3$  晶体法拉第旋转角随外加磁场强度增大而增大并呈线性变化，这与法拉第效应强度表达式相符合。通过对图 5 的数据进行拟合处理得到了  $\text{CeF}_3$  晶体的 Verdet 常数(33.48 rad/(T·m))。在 1064 nm 下，TGG 晶体的 Verdet 常数为 38.6 rad/(T·m)， $\text{CeF}_3$  晶体的 Verdet 常数与之相当，并且随着波长增加而增大，两种晶体的 Verdet 常数越来越接近<sup>[20]</sup>。尽管 TGG 晶体具有不错的磁光性能，但是受限于生长上的问题，本征吸收以及在可见-近红外波段透过率较低等缺点，使用受到限制，而  $\text{CeF}_3$  晶体具有紫外-可见-近红外全波段的宽透过区间、高透过率和高 Verdet 常数的特点，使得  $\text{CeF}_3$  晶体具有在近红外波段发展磁光隔离器的巨大潜力。

### 2.4 热学性能

磁光晶体要求应用区间具备的高透过率和高 Verdet 常数固然重要，但是热学性能也不可忽视。在高功率激光系统中，法拉第隔离器虽然能够隔离大部分反向光，但是被隔离的光会以热量的形式消耗在器件内部，导致器件温度升高，影响器件性能，

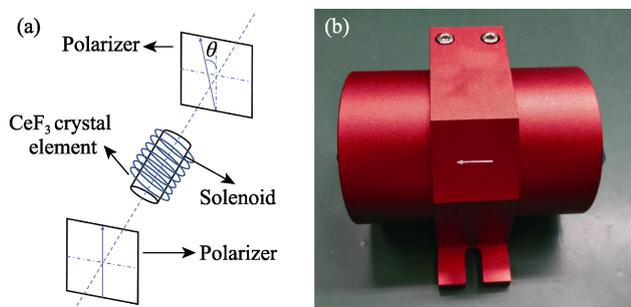


图 6 (a)实验原理示意图和(b)基于  $\text{CeF}_3$  晶体的磁光隔离器原型器件的照片

Fig. 6 (a) Schematic diagram of experimental principle and (b) picture of magneto-optical isolator based on  $\text{CeF}_3$  crystal

表 1 螺线管线圈电流与磁场强度的对应关系

Table 1 Correspondence between solenoid coil current and magnetic field intensity

I/A	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
H/mT	8.2	16.4	24.6	32.8	41.0

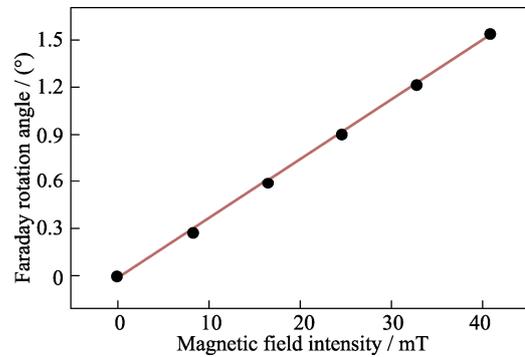


图 7 1064 nm 波长下， $\text{CeF}_3$  晶体法拉第旋转角随外加磁场强度的变化关系

Fig. 7 Faraday rotation angle of  $\text{CeF}_3$  crystal at 1064 nm wavelength as a function of the magnetic field intensity

严重时甚至会导致器件损毁<sup>[21]</sup>。Mironov 等<sup>[22]</sup>研究发现在承受相同功率激光时， $\text{CeF}_3$  晶体具有比 TGG 更低的热透镜效应，表明  $\text{CeF}_3$  晶体在开发高功率激光系统的磁光隔离器领域具有潜在应用前景。因而系统研究磁光晶体的热学性能，对指导隔离器的研制具有重要意义。

固体热容理论与固体晶格的热振动密切相关。晶体晶格当中的质点(如原子和离子)总在围绕其平衡位置作微小的热振动，物体所具有的热量即为这些质点热运动的动能总和，而比热是表征物体热量随温度变化的一个重要参数。 $\text{CeF}_3$  和 TGG 晶体的比热随温度的变化规律如图 8(a)所示， $\text{CeF}_3$  和 TGG 晶体的比热均随温度升高而增大，符合德拜热容模型。 $\text{CeF}_3$  的比热从  $0.504 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 增加到  $0.608 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$  ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ )，TGG 的比热从  $0.378 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 增大到  $0.503 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$  ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ )。

杜隆-珀替定律认为： $C_p = \frac{3R}{M}$ ，其中  $R$  是气体常数，

$M$  是摩尔质量，在测量温度范围内， $\text{CeF}_3$  的比热明显高于 TGG，这也与杜隆-珀替定律预测的结果一致<sup>[23]</sup>。由于比热越大，在吸收同等热量时，温度变化越小，因此  $\text{CeF}_3$  比 TGG 具有更宽的工作温度区间，能保持更好的热稳定性，同时  $\text{CeF}_3$  应该比 TGG 具有更高的损伤阈值<sup>[24]</sup>。

图 8(b)显示了  $\text{CeF}_3$  和 TGG 晶体的热扩散率  $\lambda$  随温度的变化关系， $\text{CeF}_3$  的热扩散率从  $0.84 \text{ mm}^2/\text{s}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 降低到  $0.49 \text{ mm}^2/\text{s}$  ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ )，热扩散率随温度

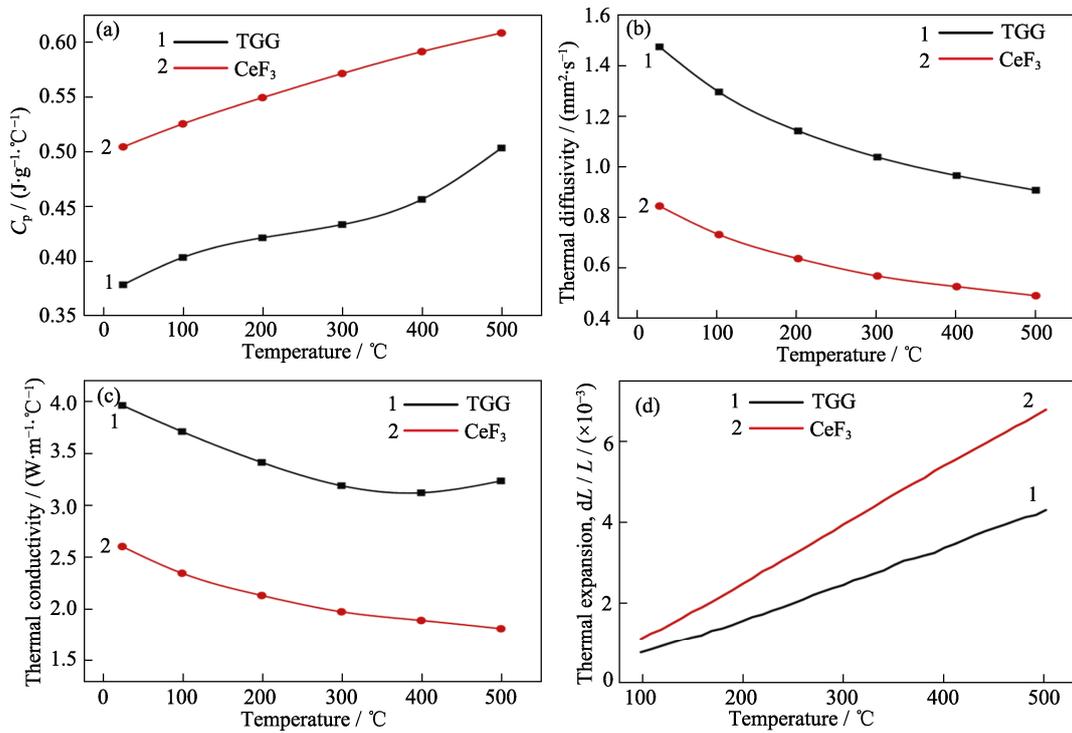


图8 晶体的热学性能随温度的变化

Fig. 8 Thermal properties of crystals as a function of temperature

(a) Specific heat; (b) Thermal diffusivity; (c) Thermal conductivity; (d) Thermal expansion

上升而减小, TGG 也呈现出相同的变化规律, 且比 CeF<sub>3</sub> 的热扩散率略大。热扩散率表示物体中温度的变化速度, 在相同的加热或者冷却条件下,  $\lambda$  越大, 物体各处温差越小, 有利于物体的热稳定性, 避免温度变化导致物体内部出现较大的热应力。

热导率可以使用以下公式计算:  $\kappa = \lambda \rho C_p$ , 式中  $\kappa$ ,  $\lambda$ ,  $\rho$  和  $C_p$  分别为热导率, 热扩散率, 密度和比热<sup>[25]</sup>。CeF<sub>3</sub> 和 TGG 晶体在不同温度下的热导率如图 8(c)所示, CeF<sub>3</sub> 的热导率从 2.607 W·m<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup> (25 °C) 减小到 1.835 W·m<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup> (500 °C), 且 TGG 的热导率略大于 CeF<sub>3</sub>。这可能是由于 CeF<sub>3</sub> 属于六方晶系, 而 TGG 属于立方晶系, 因此, TGG 的晶体有序性和对称性相对较高。CeF<sub>3</sub> 的晶体结构更加复杂, 晶格振动的非线性程度更大, 其散射程度也越大, 因而其声子平均自由程较短, 热导率更低。

由于晶体晶格当中的质点只能围绕其平衡位置作微小的热振动, 无法像气体分子那样自由运动来靠分子间的运动碰撞来传递热量, 因此晶体中的导热主要靠晶格振动产生的弹性波(即声子)和热辐射来传递热量, 在温度不高时, 主要是声子导热机制。德拜模型认为声子的相互作用与气体间的相互作用类似, 因此可将气体动力学模型进行类比。晶体热导率的一般形式为  $\kappa = \frac{1}{3} C v l$ , 式中  $C$  为声子热容,

$v$  和  $l$  为声子的平均运动速率和平均自由程, 由于热容  $C$  和自由程  $l$  均为声子振动频率  $\nu$  的函数, 所以晶体热导率又可写为  $\kappa = \frac{1}{3} \int C(\nu) v d\nu$ <sup>[26]</sup>。

随着温度上升,  $C$  先增加, 当达到德拜温度之后, 热容趋于稳定。声子密度却逐渐增大, 声子之间的相互碰撞几率大大增加。加之声子在缺陷处的扩散受到限制, 导致平均自由程  $l$  缩短<sup>[27]</sup>, 最小可以到几个晶格尺寸, 所以 CeF<sub>3</sub> 的热导率先减小最后趋于稳定。TGG 的热导率在趋于稳定之后又出现上扬, 这可能是由于高温下晶体中出现了光子导热导致的<sup>[28]</sup>。通常在低温段, 热扩散由声子散射贡献, 但随着温度进一步升高, 高温下热辐射效应增强。CeF<sub>3</sub> 晶体良好的热导率可以将晶体中累积的热量及时导出, 避免热量聚集对晶体产生损害。

晶体热膨胀的本质原因是温度升高, 晶格中的质点偏离平衡位置, 宏观体现为晶体发生膨胀<sup>[29]</sup>。图 5(d)拟合得到 CeF<sub>3</sub> 和 TGG 在 100~500 °C 温度区间的膨胀系数分别为  $1.45 \times 10^{-5}$  和  $9.05 \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup>。图 8(d)中 CeF<sub>3</sub> 和 TGG 晶体热膨胀系数随温度升高呈线性变化且未出现明显的拐点, 说明 CeF<sub>3</sub> 和 TGG 晶体在测量温度范围内未发生相变或烧结<sup>[30]</sup>。热膨胀系数较大会使得晶体在生长以及应用过程中易发生开裂, CeF<sub>3</sub> 的热膨胀系数较小, 有

利于应用在高温环境。

### 3 结论

本研究在传统坩埚下降法的基础上使用多孔坩埚生长技术,通过优化温场结构和生长工艺,获得了多根较大尺寸的  $\text{CeF}_3$  晶体,晶体质量良好,内部无开裂和包裹体杂质等缺陷。在 200~2000 nm 的光谱测试区间内  $\text{CeF}_3$  晶体的最高透过率达到 92%,明显高于商用 TGG 晶体,而磁光测试也表明  $\text{CeF}_3$  晶体在长波方向具备优良的磁光性能,使得  $\text{CeF}_3$  晶体具备了在近红外波段替代 TGG 的巨大应用潜力。同时  $\text{CeF}_3$  晶体具有良好的热学性能和较高的比热,使晶体拥有较强的抗热冲击能力和较高的抗激光损伤能力,有力保障了晶体的稳定使用。

### 参考文献:

- [1] 刘公强. 磁光学. 上海: 上海科学技术出版社, 2001: 29–30.
- [2] ZOU S, HE X Y, ZENG X, *et al.* Microstructure and properties of Bi-doped yttrium iron garnet magneto-optical ceramics prepared by hot-pressing sintering process. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(7)**: 773.
- [3] MIRONOV E A, ZHELEZNOV D S, STAROBOR A V, *et al.* Large-aperture Faraday isolator based on a terbium gallium garnet crystal. *Optics Letters*, 2015, **40(12)**: 2794.
- [4] MOLINA P, VASYLIEV V, EG VÍLLORA, *et al.*  $\text{CeF}_3$  and  $\text{PrF}_3$  as UV-visible Faraday rotators. *Optics Express*, 2011, **19(12)**: 11786.
- [5] LONG Y, SHI Z B, DING Y C, *et al.* Growth and characterization of large-size terbium gallium garnet single crystal. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2016, **38(3)**: 433.
- [6] ZHANG H T, DOU R Q, ZHANG Q L, *et al.* Research progress and applications of magneto-optical crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, **49(2)**: 346.
- [7] CHANI V I, YOSHIKAWA A, MACHIDA H, *et al.* Melt growth of  $(\text{Tb}, \text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  mixed garnet fiber crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **212(3)**: 469.
- [8] SATO H, CHANI V I, YOSHIKAWA A, *et al.* Micro-pulling-down growth and characterization of  $\text{Tb}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  fiber crystals for Faraday rotator applications. *Journal of Crystal growth*, 2004, **264(1/2/3)**: 253.
- [9] SHIMAMURA K, KITO T, CASTEL E, *et al.* Growth of  $\{\text{Tb}_3\}[\text{Sc}_{2-x}\text{Lu}_x](\text{Al}_3)\text{O}_{12}$  single crystals for visible-infrared optical isolators. *Crystal Growth & Design*, 2010, **10(8)**: 3466.
- [10] VASYLIEV, VALENTYN, VILLORA, *et al.* UV-visible Faraday rotators based on rare-earth fluoride single crystals:  $\text{LiREF}_4$  (RE = Tb, Dy, Ho, Er and Yb),  $\text{PrF}_3$  and  $\text{CeF}_3$ . *Optics Express*, 2012, **20(13)**: 14460.
- [11] YUE S H. Crystal Growth and Properties of Cerium Fluoride. Shanghai: Master Dissertation of Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2014.
- [12] LI H F, WANG J Y, CHEN J F, *et al.* Bridgman growth and magneto-optical properties of  $\text{CeF}_3$  crystal as Faraday rotator. *Optical Materials*, 2020, **100**: 109675.
- [13] KARIMOV D N, LISOVENKO D S, IVANOVA A G, *et al.* Bridgman growth and physical properties anisotropy of  $\text{CeF}_3$  single crystals. *Crystals*, 2021, **11(7)**: 793.
- [14] LU J J, WANG J B. Thermal stability of cerium trifluoride at high temperature and effects of its decomposition products on friction and wear properties. *Tribology*, 1996, **16(4)**: 330.
- [15] ZHANG Q H, ZHEN X H, REN S X, *et al.* Growth of high-quality fluoride crystals with porous crucible. *Journal of Synthetic Crystals*, 2013, **42(12)**: 2732.
- [16] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术, 2 版, 上册. 北京: 科学出版社, 1997: 405–407.
- [17] LI W. Preparation and Characterization of the Transparent  $\text{CeF}_3$  Scintillation Ceramics. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences(PhD Dissertation), 2014.
- [18] ROSSI R C, FULRATH R M. Final stage densification in vacuum hot-pressing of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*. 1965, **48(11)**: 558.
- [19] SOROKIN N I, KARIMOV D N, KOMAR'KOVA O N, *et al.* Effect of heat treatment in HF atmosphere on the optical and electrical properties of  $\text{BaF}_2$  ceramics. *Inorganic Materials*. 2009, **45(10)**: 1188.
- [20] ZHAO G, ZHAO C, YANG Y, *et al.* Magneto-optical performances of novel neodymium-doped  $\text{CeF}_3$  crystal. *Materials Letters*, 2021, **300**: 130134.
- [21] MA Y L, SI X, XU C L, *et al.* Factors affecting isolation ration and isolation power of high power fiber optical isolators. *Optical Fiber & Electric Cable and Their Applications*, 2020(4): 1.
- [22] MIRONOV E A, STAROBOR A V, SNETKOV I L, *et al.* Thermo-optical and magneto-optical characteristics of  $\text{CeF}_3$  crystal. *Optical Materials*, 2017, **69**: 196.
- [23] FAN J D, ZHANG H J, WANG J Y, *et al.* Growth and thermal properties of  $\text{SrWO}_4$  single crystal. *Journal of Applied Physics*, 2006, **100(6)**: 063513.
- [24] SHEN H, XU J Y, WU A H, *et al.* Growth and thermal properties of  $\text{Sr}_5\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2011, **318(1)**: 836.
- [25] WU A, ZHOU J, LU B, *et al.* Thermal properties of  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  single crystals grown by the vertical Bridgman method. *Materials Science and Engineering: B*, 2007, **137(1/2/3)**: 180.
- [26] 田蔚. 材料物理性能. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2004: 262–263.
- [27] ZHANG H S, LI X C, LI G, *et al.* Preparation, characterization and thermophysical properties of  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  solid solutions. *Ceramics International*, 2014, **40(3)**: 4567.
- [28] FEI Y, XI T G, CAI Z L, *et al.* Study on the thermophysical properties of bismuth germinate ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) single crystal. *Journal of Inorganic Materials*, 1989, **4(4)**: 357.
- [29] CHEN L, FENG J. Thermophysical properties research progress of ferroelastic  $\text{RETaO}_4$  ceramics. *Journal of Experiments in Fluid Mechanics*, 2022, **36(4)**: 56.
- [30] LI R Y, XIE M, ZHANG Y H, *et al.* Physical properties of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  doped  $\text{Gd}_2(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})_2\text{O}_7$  ceramic materials. *Chinese Journal of Materials Research*, 2022, **36(1)**: 49.