

文章编号: 1001-3806(2009)06-0579-03

## CF<sub>4</sub> 气氛中生长 KMgF<sub>3</sub> 晶体的研究

那木吉拉图<sup>1</sup>, 阮永丰<sup>2</sup>, 苏小平<sup>1</sup>, 杨海<sup>1</sup>, 杨鹏<sup>1</sup>, 李楠<sup>1</sup>

(1. 北京有色金属研究总院 北京国晶辉红外光学科技有限公司, 北京 100088; 2. 天津大学 理学院 物理系, 天津 300072)

**摘要:** 为了获得高质量的 KMgF<sub>3</sub> 晶体, 采用提拉法, 在 CF<sub>4</sub> 气氛中进行了晶体生长。对生长过程中的挥发物和结晶余料进行了物相分析, 并测试了晶体红外透射光谱。由测试结果可知, 晶体生长过程中的主要挥发物为 KF, 析晶率较大时的结晶余料中出现 MgF<sub>2</sub> 相, 红外光谱中未出现 OH<sup>-</sup> 的吸收, 但 COH 的吸收比较明显。结果表明, CF<sub>4</sub> 气氛有利于 KMgF<sub>3</sub> 晶体生长过程中 H<sub>2</sub>O 等氧源的消除, 生长过程中有效地抑制 KF 的挥发并适当地补充 KF, 是 KMgF<sub>3</sub> 晶体生长中不可忽略的问题。

**关键词:** 材料; 晶体生长; 提拉法; 红外光谱; CF<sub>4</sub> 气氛; KMgF<sub>3</sub> 晶体

**中图分类号:** TQ131.1<sup>+</sup>1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2009.06.006

### KMgF<sub>3</sub> crystal grown under CF<sub>4</sub> atmosphere

NAMUJILATU<sup>1</sup>, RUAN Yong-feng<sup>2</sup>, SU Xiao-ping<sup>1</sup>, YANG Hai<sup>1</sup>, YANG Peng<sup>1</sup>, LI Nan<sup>1</sup>

(1. Beijing Guojing Infrared Optical Technology Co. Ltd, Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China; 2. Department of Physics, College of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** In order to obtain high-quality KMgF<sub>3</sub> crystal, it was grown by Czochralski method in the CF<sub>4</sub> atmosphere. The volatiles and remainders of the crystal growth were analyzed, and the infrared transmission spectrum of the crystals was measured. The main volatile matter is KF, and there is MgF<sub>2</sub> phase in the remainders while crystallization rate is high. In the infrared transmission spectrum there is no OH<sup>-</sup> absorption, but COH absorption is obvious. Above results display that CF<sub>4</sub> atmosphere is favorable for eliminating oxygen source of the growth atmosphere, such as H<sub>2</sub>O etc. To get high quality KMgF<sub>3</sub> crystal, it is not negligible to inhibit the volatility of KF effectively and to replenish KF suitably in the crystal growth.

**Key words:** materials; crystal growth; Czochralski method; infrared spectra; CF<sub>4</sub> atmosphere; KMgF<sub>3</sub> crystal

## 引言

随着光学仪器和光学技术的发展, 社会对于光学晶体(包括激光晶体)提出了更高要求, 例如, 要求光学晶体能够在更宽的波段上作为激光、分光棱镜、窗口和成像透镜材料使用。从透过率方面来看, 可应用于红外、可见光领域的材料相对较多, 但在紫外范围中可供选择的材料相对较少, 兼顾从红外到紫外的全波段的透过率, 首选材料当为氟化物晶体。

氟化物晶体由于具备透过波长范围宽、熔点低、化学稳定性好、可掺入杂质离子的跃迁能量高(波长短)、可进行高浓度掺杂等特点, 因而无论作为光学器件晶体, 或是作为激光晶体来应用, 都特别引人注目。例如, LiF, MgF<sub>2</sub>, LiYF<sub>4</sub> 类型和 LiCaAlF<sub>6</sub> 类型以及

LiBaF<sub>3</sub> 类型晶体的短波截止波长均低于 120nm; MgF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> 等晶体的红外截止波长达到 6μm, 有的甚至达到 10μm 以上。在激光应用方面, LiYF<sub>4</sub> 类型、LiCaAlF<sub>6</sub> 类型、BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> 类型晶体的研究和开发相对比较活跃<sup>[1-5]</sup>, 其它类型晶体的研究报道较少。对于 LiBaF<sub>3</sub>, KMgF<sub>3</sub> 类型晶体和 BaMgF<sub>4</sub> 类型的晶体, 国外有不少这方面的研究报告<sup>[5-9]</sup>, 但国内并不多见, 早期也曾有北京玻璃研究所、华北光电技术研究所和天津大学的学者开展过 KMgF<sub>3</sub> 晶体的生长及辐照缺陷方面的研究, 但随后鲜有报道<sup>[10]</sup>。KMgF<sub>3</sub> 晶体具有立方结构, 较容易制作光学元件, 它也具有闪烁性能, 在掺入一些 2 价阳离子后, 其 3d→4s 跃迁能量达到 6eV 以上。整体上说, 虽然 KMgF<sub>3</sub> 晶体具有很多特点, 但对其研究的深度远远差于 MgF<sub>2</sub>, LiYF<sub>4</sub> 类型和 LiCaAlF<sub>6</sub> 类型以及 MgF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> 等晶体。本文中报道了作者对 KMgF<sub>3</sub> 晶体生长、光谱测试方面的实验结果。

## 1 实验

研究中使用了高纯度(质量分数为 0.9999)的

作者简介: 那木吉拉图(1968-), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究领域为晶体生长。

E-mail: namujilatu@yahoo.com.cn

收稿日期: 2008-09-27; 收到修改稿日期: 2008-12-22

MgF<sub>2</sub> 和 KF 做原料,进行 KMgF<sub>3</sub> 晶体生长。晶体生长使用了提拉法电阻加热生长系统。单晶炉的结构如图 1 所示。生长 KMgF<sub>3</sub> 晶体时考虑到 KF 容易吸水导致

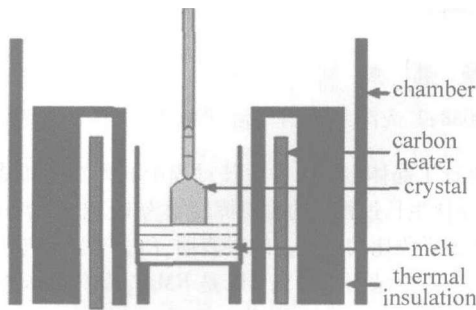


Fig. 1 Crystal grown system

称量误差及其晶体生长过程中较容易挥发特性,配料时 KF 的比率比按化学计量比摩尔分数为 0.05 多的量( $n(\text{MgF}_2):n(\text{KF}) = 50:55$ )称料( $n$  表示物质的量),在铂金坩埚中混料,装入单晶炉中进行晶体生长。

为了消除炉腔中的氧源以及原料在操作过程中的吸水问题,在常温下使炉内真空度达到大约  $2 \times 10^{-2}$  Pa 后才开始边加热边抽气,直到 700℃ 左右。这段过程大约需 12h。并充入 CF<sub>4</sub> 气体,然后加温熔料和进行晶体生长。为了制作出 KMgF<sub>3</sub> 单晶体籽晶,以 <111> 方向的 CaF<sub>2</sub> 单晶为籽晶进行了晶体生长。提拉速度为 1mm/h,转速为 15r/min ~ 20r/min。晶体生长完成后,以 20℃/h 的速度降温到室温。为了评价晶体光学质量,从生长出的晶体上切割出约 10mm 厚的样品,抛光后进行了 200nm 到红外波段的光谱测试。同时为了了解生长过程中挥发物的本质和对晶体生长过程的影响,对挥发物和剩余原料进行了外观观察和 X 光衍射物相分析。为了检测 CF<sub>4</sub> 气氛中生长的晶体内 OH<sup>-</sup> 的含量,对生长的 KMgF<sub>3</sub> 晶体样品进行了红外吸收光谱测试,测试范围在 1000cm<sup>-1</sup> 到 4500cm<sup>-1</sup>,测试温度为室温,所使用样品的厚度为 8mm。

### 2 结果与讨论

以 <111> 方向的 CaF<sub>2</sub> 单晶为籽晶生长出的 KMgF<sub>3</sub> 晶体毛坯如图 2 所示,晶体外观为无色透明,但晶体生长方向和籽晶的轴向有约 5° 的夹角。垂直于晶体方向切割后发现,切割面为 KMgF<sub>3</sub> 接近晶体的 (110) 面。

为了检验剩余料的再利用性,对余料进行了 X 射线物相分析实验。测试结果如图 3 所示。从测试结果可以看出,余料中除了 KMgF<sub>3</sub> 相以外明显出现了 MgF<sub>2</sub> 相。

为了解释余料中 MgF<sub>2</sub> 相的出现,作者注意到,每次晶体生长结束开炉取晶体时,都能看到覆盖在单晶炉内表面上的一层的吸水性比较强的挥发物,对挥发

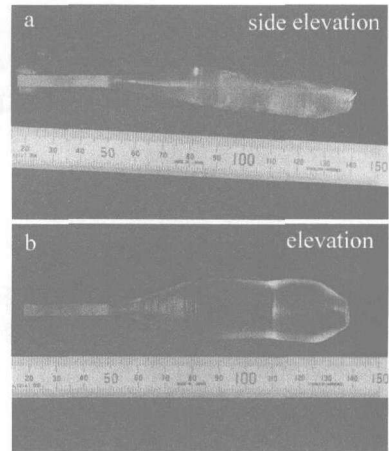


Fig. 2 As-grown KMgF<sub>3</sub> crystals

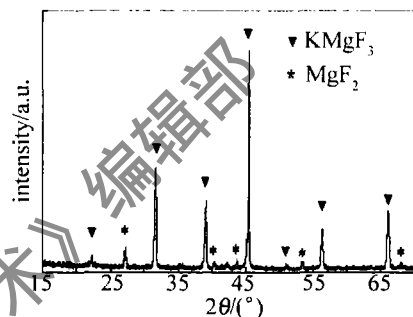


Fig. 3 X-ray diffract of remain materials after crystal grown 物进行了物相分析,其中 X 光衍射的结果如图 4 所示。结果表明,这些挥发物主要是 KF(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>。

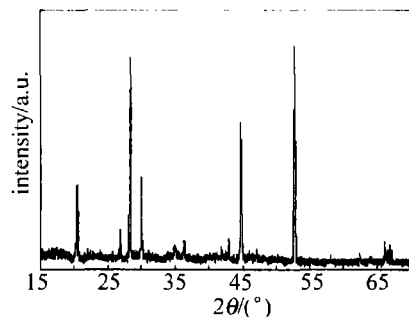


Fig. 4 X-ray diffract of evaporation materials

余料中 MgF<sub>2</sub> 相的出现显然与晶体生长过程中 KF 的挥发有关。KF-MgF<sub>2</sub> 的相图如图 5 所示。由图 5 可见,生长过程中 KF 的挥发,必然引起熔液组分中 MgF<sub>2</sub> 的含量增加,从而导致熔液组分偏离化学同成分比率 (1:1),随着晶体的提拉,剩余熔液中 MgF<sub>2</sub> 的含量也

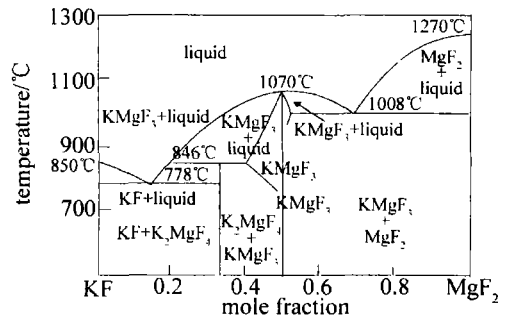


Fig. 5 Phase diagrams of KF-MgF<sub>2</sub>

不断增加,到  $\text{MgF}_2$  摩尔分数约为 0.72 时,开始析出  $\text{MgF}_2$  和  $\text{KMgF}_3$  混晶。

$\text{CF}_4$  气氛中生长的  $\text{KMgF}_3$  晶体的红外透过光谱如图 6 所示,样品厚度为 10mm。从测试结果可以看

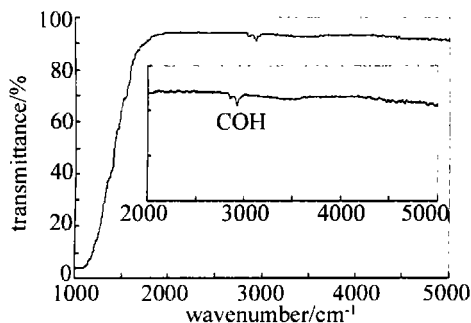


Fig. 6 Absorption spectrum of  $\text{KMgF}_3$  crystals

出,  $\text{CF}_4$  气氛下生长的晶体在  $3620\text{cm}^{-1}$  波数附近未出现  $\text{OH}^-$  吸收,而在更长波段  $2890\text{cm}^{-1}$  和  $2930\text{cm}^{-1}$  附近的红外光谱可以清楚看到  $\text{CF}_4$  气体中生长的  $\text{KMgF}_3$  晶体内 COH 的吸收比较明显。其主要原因为在高温下生长环境中的微量的水分和  $\text{CF}_4$  进行如下反应:  
 $\text{CF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HF} + \text{CO}_2 \uparrow$ 。反应的产物  $\text{CO}_2$  和水分进一步形成 COH 键的形式进入晶体内部。晶体中产生  $\text{OH}^-$  键、COH 键的根源来自于原料中氧源(如氟氧化物、氧化物等)、生长环境中氧源(如水、氧气)未得到彻底消除,在高温下和晶体原料反应的结果。因此,(1)原材料的彻底氟化;(2)生长环境中氧源( $\text{H}_2\text{O}$  和环境中氧气)的充分消除;(3)配料、装炉过程中避免 KF 潮湿也是避免晶体内部出现  $\text{OH}^-$  键、COH 键的很重要的工艺过程。

另外,从晶体红外波段透过率曲线看,其透过率比较高,未镀增透膜条件下透过率可达 90%。同时在 He-Ne 激光照射下未发现任何散射颗粒。这些数据表明,所生长的  $\text{KMgF}_3$  晶体质量良好。

### 3 结论

作者以实验研究证明,在  $\text{CF}_4$  气氛中生长的

$\text{KMgF}_3$  晶体内部  $\text{OH}^-$  的含量小, $\text{CF}_4$  气氛有利于消除生长环境中微量  $\text{H}_2\text{O}$  和氧气,但存在反应后产生的  $\text{CO}_2$  气体和微量水分以 COH 键的形式进入晶体内的现象。要得到更高质量的  $\text{KMgF}_3$  晶体,原材料的彻底氟化,生长环境中氧源( $\text{H}_2\text{O}$  和环境中氧气)的充分消除,以及在配料、装炉过程中避免 KF 的潮湿,都是不可忽视的重要的技术保障。

### 参 考 文 献

- [1] DUFFY S, WELLS J P R, GALLAGHER H G, *et al.* Bridgman growth and laser excitation of  $\text{LiYF}_4:\text{Sm}^{3+}$  [J]. *J Crystal Growth*, 1999, 203 (3):405-411.
- [2] SHIMAMURA K, SATO H, BENSALAH A, *et al.* Growth of Ce-doped colquirite-and scheelite-type single crystals for UV laser applications [J]. *Optical Materials*, 2002, 19(1):109-116.
- [3] BURKHALTER R, DOHNKE I, HULLIGER J. Growing of bulk crystals and structuring waveguides of fluoride materials for laser applications [J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2001, 42(1/2):1-64.
- [4] LI G H, RUAN Y R, ZHANG Sh Ch, *et al.* Growth of  $\text{BaY}_2\text{F}_8$  crystal by temperature gradient technique [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, 36(18):1093-1097 (in Chinese).
- [5] YUAN J, RUAN Y F, NAMUJILATU, *et al.* Growth of  $\text{LiYF}_4$  crystal in  $\text{CF}_4$  atmosphere [J]. *Laser Technology*, 2002, 26(6):425-427 (in Chinese).
- [6] BALDOCHI S L, SHIMAMURA K, NAKANO K, *et al.* Growth and optical characteristics of Ce-doped and e; Na-codoped  $\text{BaLiF}_3$  single crystals [J]. *J Crystal Growth*, 1999, 200(3):521-526.
- [7] JACKSON R A, VALERIO M E G. A computational study of the influence of oxygen incorporation on crystal growth and contamination in  $\text{BaLiF}_3$  [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2002, B191(1/4):32-36.
- [8] DARABONT A, NEAMTU C, FARCAS S I, *et al.* Growth of pure and doped  $\text{KMgF}_3$  single crystals [J]. *J Crystal Growth*, 1996, 169(1):89-93.
- [9] SHIMAMURA K, VILLORA E G, MURAMITSU K, *et al.* Advantageous growth characteristics and properties of  $\text{SrAlF}_5$  compared with  $\text{BaMgF}_4$  for UV/VUV nonlinear optical applications [J]. *J Crystal Growth*, 2005, 275(42):128-134.
- [10] JIA Zh H, YU L H, SHI Ch Sh. Growth and vibrational spectra of doped  $\text{KMgF}_3$  single crystal [J]. *Spectrochimica Acta*, 2003, A59 (13):2943-2948.