

文章编号: 1001-3806(2002)06-0425-03

## 在 Ar 与 CF<sub>4</sub> 混合气氛中生长 LiYF<sub>4</sub> 晶体

袁 静 阮永丰 那木吉拉图 杜天敏

(天津大学理学院应用物理系, 天津, 300072)

摘要: 报道了在 Ar 与 CF<sub>4</sub> 混合气氛中成功地生成出高质量的 Nd:LiYF<sub>4</sub> 晶体, 并比较了在单一 Ar 气氛和 Ar 与 CF<sub>4</sub> 混合气氛中生长的 LiYF<sub>4</sub> 晶体的差别。X 射线衍射表明, 在单一 Ar 气氛中产生的不纯物质主要是氟氧化物, Ar 与 CF<sub>4</sub> 混合气氛中, 此种不纯物质能够被有效地消除。

关键词: LiYF<sub>4</sub> 晶体; 晶体生长; 生长气氛; 氟氧化物

中图分类号: TQ131.1<sup>+</sup>; TQ133.3 文献标识码: A

## The growth of LiYF<sub>4</sub> crystal in CF<sub>4</sub> atmosphere

Yuan Jing, Ruan Yongfeng, Namujilatu, Du Tianmin

(Department of Applied Physics, Tianjin University, Tianjin, 300072)

**Abstract:** LiYF<sub>4</sub> crystal with high quality was successfully grown in CF<sub>4</sub> atmosphere. The difference between the crystals grown in Ar and CF<sub>4</sub> atmosphere is reported. X ray indicates that the impurity formed in Ar growth atmosphere is mainly oxyfluoride, the impurity can be effectively eliminated in CF<sub>4</sub> atmosphere.

**Key words:** LiYF<sub>4</sub> crystal; crystal growth; growth atmosphere; oxyfluoride

### 引 言

LiYF<sub>4</sub>(氟化钇锂)晶体是一种 CaWO<sub>4</sub> 结构的晶体, 其空间群为 I4<sub>1/a</sub>, 晶格常数  $a = 0.5171\text{nm}$ ,  $C = 1.07485\text{nm}$ 。LiYF<sub>4</sub> 晶体比较适合正三价稀土离子替换 Y<sup>3+</sup> 离子的掺杂, 而没有电价不平衡的问题<sup>[1]</sup>。从 70 年代开始, 掺稀土元素的 LiYF<sub>4</sub> 晶体, 尤其是掺 Nd<sup>3+</sup> 的 LiYF<sub>4</sub> 晶体, 在激光领域得到了极大关注<sup>[2]</sup>, 从闪光灯泵浦到 LD 泵浦, 均已得到了广泛的应用。近年来, 掺 Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 等稀土元素的氟化钇锂晶体, 在近红外激光器方面引起人们的重视<sup>[3]</sup>, 而掺 Ce<sup>3+</sup> 的氟化钇锂晶体, 在紫外可调谐激光器方面的应用, 则成为研究热点之一<sup>[4]</sup>。最近, 笔者使用了提拉法在 Ar 与 CF<sub>4</sub> 混合气氛下, 成功地进行了 LiYF<sub>4</sub> 晶体生长, 取得了很好的结果, 并在此基础上, 生长了一系列掺 Gd<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup> 等稀土离子的 LiYF<sub>4</sub> 晶体。

实际上, LiYF<sub>4</sub> 晶体生长研究已有近 30 年历史, 因在原料制备及晶体生长过程中, 稀土元素较容

易和单晶炉气氛中的 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 等含氧物质反应形成氟氧化物, 要获得高质量的晶体一直是一个难题, 严重的情况下晶体变成了多晶。近 30 年来, 为了解决氟化钇锂晶体生长问题, 国际上很多学者进行了不少研究, 采取了提拉法<sup>[5~7]</sup>、坩埚下降法<sup>[1,8]</sup>、外延法<sup>[9]</sup>、区熔法<sup>[10]</sup>等一系列生长方法。不管采取哪一种方法, 涉及到共同难题还是怎样解决原材料和生长气氛中 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 等含氧物质的反应问题。

解决这一难题的最重要的途径之一是改进生长气氛。在较早的研究中, 一般使用了 HF, Ar, N<sub>2</sub> 等气体当作生长气氛。这些气体中, 以 HF 气体的效果最好, 但其腐蚀性比较严重, 一般使用 Pt 或 Ni 炉腔, 致使设备造价昂贵。最近, 国外在氟化物晶体的生长中使用了在低温下对炉腔腐蚀较小的 CF<sub>4</sub> 气体当作生长气氛<sup>[5]</sup>。笔者在实验工作中发现, 单一的 CF<sub>4</sub> 气体对单晶炉的辅助系统有很大的腐蚀作用: (1) CF<sub>4</sub> 气体在高温下会与钼保温系统反应; (2) CF<sub>4</sub> 气体会严重腐蚀单晶炉真空系统, 每次实验之后, 由于 CH<sub>4</sub> 的腐蚀, 机械泵每无法继续工作, 需要拆洗, 严重影响实验进行; (3) CF<sub>4</sub> 气体还会腐蚀热耦的绝缘瓷管。被腐蚀了的瓷管经稍微触碰就会破碎, 引起热耦短路, 无法控温。

笔者报道了在 Ar 与 CF<sub>4</sub> 混合气氛中成功地生

作者简介: 袁 静, 男, 1976 年出生。硕士研究生。现从事光电子材料方面的研究工作。

收稿日期: 2001-09-18; 收到修改稿日期: 2001-10-29

成出高质量 Nd: LiYF<sub>4</sub> 晶体的实验结果, 通过减少 CF<sub>4</sub> 气体的百分比有效减轻了 CF<sub>4</sub> 气体对单晶炉辅助系统的腐蚀。且比较了在 Ar 气氛和 Ar 与 CF<sub>4</sub> 混合气氛中生长的 LiYF<sub>4</sub> 晶体的差别, 讨论了生长气氛对 LiYF<sub>4</sub> 晶体生长的影响以及在生长过程中导致或消除氟氧化物形成的原因。

## 2 实验

本研究中使用高纯度(99.999%)的 YF<sub>3</sub>, ReF<sub>3</sub> (Re= 稀土元素)以及 LiF 晶体块作原料, 使用提拉

法电阻炉系统进行晶体生长, 生长系统的结构如图1所示。为了克服高温下 CF<sub>4</sub> 与钼保温屏反应, 更换保温系统为石墨保温体

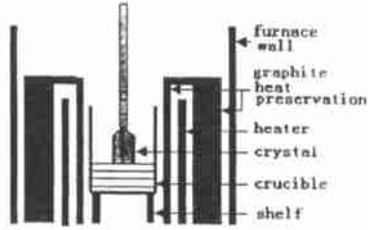


Fig. 1 The scheme of the structure of crystal growth system

系统。把原料按  $n(\text{YF}_3 + \text{NdF}_3) : n(\text{LiF}) = 48 : 52$  (摩尔比) 的比例称料后在铂金坩埚中混料, 装入生长炉中进行生长。其中 NdF<sub>3</sub> 元素的掺入浓度为 3% 或 0 (不掺入)。为了消除炉腔中氧源的存在, 加温熔料前要使炉内真空度达到大约  $2 \times 10^{-2}$  Pa。晶体生长方向为 (100) 方向, 提拉速度为 0.6 mm/h, 转速为 15 r/min。晶体生长完成后以 20 °C/h 的速度降温到室温。为了了解生长气氛对 LiYF<sub>4</sub> 晶体生长的影响, 晶体生长时分别充入了纯度为 99.999% 的 Ar 气或纯度为 99.999% CF<sub>4</sub> 气体。为了减小 CF<sub>4</sub> 对单晶炉腐蚀, 逐渐向 CF<sub>4</sub> 中混入 Ar 气体。发现在  $n(\text{Ar}) : n(\text{CF}_4) = 9 : 10$  (摩尔比) 时, 仍能得到高质量的 Nd: LiYF<sub>4</sub> 晶体。对纯 Ar 气氛和  $n(\text{Ar}) : n(\text{CF}_4) = 9 : 10$  (摩尔比) 气氛下生长的晶体进行了比较。对晶体生长过程中产生的不纯化合物(非 LiYF<sub>4</sub> 晶体)进行了粉末 X 射线分析。为了比较两种气氛中生长的晶体内 OH<sup>-</sup> 离子的含量, 对两种气氛下生长的无掺杂样品分别进行了红外吸收光谱测试, 测试范围在  $3300\text{cm}^{-1}$  到  $4000\text{cm}^{-1}$ , 测试温度为室温, 所使用样品的厚度分别是 1 mm (在 Ar 气氛下生长的晶体) 和 1.5 mm ( $n(\text{Ar}) : n(\text{CF}_4) = 9 : 10$  (摩尔比) 气氛下生长的晶体)。

## 2 结果与讨论

在 Ar 气氛下生长的 Nd: LiYF<sub>4</sub> 晶体如图 2 所

示。从图中可以看到晶体表面上覆盖了一层不透明的化合物, 而晶体的内部是透明的。有时通过肉眼观察到此种晶体内部有水纹状的缺



Fig. 2 The photograph of the Nd: LiYF<sub>4</sub> crystal grown in Ar atmosphere



Fig. 3 The photograph of the Nd: LiYF<sub>4</sub> crystal grown in CF<sub>4</sub> atmosphere

陷。但在同一个生长系统内充入 CF<sub>4</sub> 气体后所生长的晶体的表面无不透明化合物产生, 晶体透明度较高, 且晶体内部不产生水纹状的缺陷。图 3 显示了  $n(\text{Ar}) : n(\text{CF}_4) = 9 : 10$  (摩尔比) 气氛中生长的晶体毛坯。

为了分析上述不纯物质的属性和形成的原因, 在晶体表面上采集了少量的样品进行了 X 射线粉末衍射, 结果如图 4 所示。分析结果表明, 不纯物质当中除了 LiYF<sub>4</sub> 成分以外还有较多的氟氧化钇 (YOF) 成分。

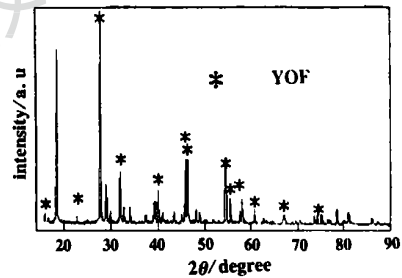


Fig. 4 The result of X ray diffraction of the impurity on the surface of Nd: LiYF<sub>4</sub> crystal grown in Ar atmosphere

晶体表面的稀土氟氧化物形成的主要原因可能有两种: (1) 原材料中原有的氧化物和氟氧化物; (2) 由于生长系统的真空度不够高, 在 Ar 气氛中和高温(600 °C以上)下, 系统中残留的 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 等氧源与原料中的稀土离子反应形成稀土氟氧化物 (ReOF):  $\text{H}_2\text{O} + \text{ReF}_3 \rightarrow \text{ReOF} + 2\text{HF} \uparrow$  (1) 由于形成的 HF 浓度较低, 此反应的逆向反应几乎不进行。反应中产生的 ReOF 几乎都粘在晶体的表面上。随着晶体的向上提拉, 晶体表面温度也降低, (1) 式的逆向反应进行的可能性更小了。但在 CF<sub>4</sub> 的气氛下生长 LiYF<sub>4</sub> 晶体时, 问题就不同了。在大约 800 °C 以上的温度下, 系统中的 H<sub>2</sub>O 和 CF<sub>4</sub> 进行如下反应:  $\text{CF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HF} + \text{CO}_2 \uparrow$  (2) 由于系统中的 CF<sub>4</sub> 浓度大, 系统中的 H<sub>2</sub>O 几乎全部

与 CF<sub>4</sub> 反应,造成 HF 的浓度较大,因此,上述(1)式的正向反应不进行,反而其逆向反应变得强烈,生长过程中不仅不会再产生氟氧化合物,而且也能消除原料中少量的氟氧化合物。

两种气氛中生长的无稀土掺杂的 LiYF<sub>4</sub> 晶体的红外吸收光谱如图 5 所示。从测试结果可以看出,虽然由于 Ar 气氛下生长的晶体样品薄,吸收小,但 3620cm<sup>-1</sup> 波数附近出现的 OH<sup>-</sup> 吸收峰明显

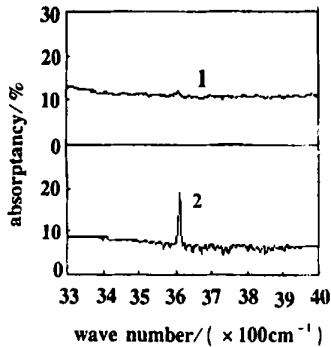


Fig. 5 The IR spectra of two kinds of LiYF<sub>4</sub> crystals  
1- grown in CF<sub>4</sub> atmosphere  
2- grown in Ar atmosphere

大,而在 CF<sub>4</sub> 气氛下生长的晶体的吸收光谱中没有出现 OH<sup>-</sup> 吸收峰。这就说明,在 CF<sub>4</sub> 气氛下生长 LiYF<sub>4</sub> 晶体,可以消除系统内 H<sub>2</sub>O 的影响。由于 CF<sub>4</sub> 的强还原性,人们不难理解,在 CF<sub>4</sub> 气氛下生长 LiYF<sub>4</sub> 晶体,还可以消除系统内残留 O<sub>2</sub> 的影响。

采用完全的 CF<sub>4</sub> 气氛,导致单晶炉系统的严重腐蚀。通过向 Ar 气氛中少量掺入 CF<sub>4</sub> 气体,可以有效减轻 CF<sub>4</sub> 对单晶炉系统的腐蚀。用单一 CF<sub>4</sub> 气体时,每次实验后都要维修设备。用混合气体,维修设备次数大大减少,约实验 7~ 8 次后需要维修

设备。并且,保证晶体性能不发生变化。

## 4 结 论

实验研究证明,在 Ar 气氛下生长的 LiYF<sub>4</sub> 晶体的表面所包裹的白色不纯物质,主要是稀土氟氧化合物,在炉内真空度达到 10<sup>-2</sup>Pa 数量级的情况下,掺入 CF<sub>4</sub> 气体,所生长的 LiYF<sub>4</sub> 晶体表面不产生白色不纯物质,晶体透明,晶体内部 OH<sup>-</sup> 离子的含量很小,未能在测试范围内观察到,说明掺入 CF<sub>4</sub> 作保护气氛,是生长高质量的 LiYF<sub>4</sub> 晶体的有效措施之一。

## 参 考 文 献

- [1] Duffy S, Wells J P R, Gallagher H G. *J Crystal Growth*, 1999, 203: 405~ 411.
- [2] Rogin P, Hulliger R J. *J Crystal Growth*, 1997, 179: 551~ 558.
- [3] Ranieri I M, Boldochi S L, Santo A M E *et al.* *J Crystal Growth*, 1996, 166: 423~ 428.
- [4] Okada F, Togawa S, Ohta K *et al.* *J A P*, 1994, 75(1): 49~ 53.
- [5] Boldochi S L, Shimamura K, Nakano K *et al.* *J Crystal Growth*, 1999, 205: 537~ 542.
- [6] Uhrin R, Belt R F, Rosati V. *J Crystal Growth*, 1977, 38: 38~ 44.
- [7] Pastor R C, Robinson M, Akutagawa W M. *Mat Res Bull*, 1975, 10: 501~ 510.
- [8] Jones D A, Cockayne B. *J Crystal Growth*, 1975, 30: 21~ 26.
- [9] Rogin P, Hulliger J. *J Crystal Growth*, 1997, 179: 551~ 558.
- [10] Cockayne B, Plant J G, Clay R A. *J Crystal Growth*, 1981, 54: 407~ 413.

(上接第 412 页)

开始显现出来。这与 Brabec 等人<sup>[2]</sup>通过数值计算  $\varphi$  等于 0 和  $\pi/2$  时脉冲频谱重心变化所作的判断是一致的,但从顺序上看有些差别,因为 Brabec 等人使用的个别包络函数有误。

## 3 结 论

研究了几种具有解析包络的单周期脉冲的能量随载波相位变化的情况。根据所得的结果,脉冲归一化能量可表示为  $\{1 + F(T_p/T_0) \cos(2\varphi)\}$ 。利用导出的  $F$  函数的解析表达式,计算了脉宽下降到什么程度才开始对脉冲能量起作用的相位。大体上

讲,相位起作用开始于  $T_p \leq T_0$ ,具体地讲则是 sinc 脉冲始于  $T_p \approx T_0$ ,然后是洛仑兹和双曲正割,最后为高斯。

## 参 考 文 献

- [1] Cheng Z, Fürbach A, Sartania S *et al.* *Opt Lett*, 1999, 24 (4): 247 ~ 249.
- [2] Brabec T, Krausz F. *Phys Rev Lett*, 1997, 78 (17): 3282~ 3285.
- [3] Xu L, Spielmann Ch, Poppe A *et al.* *Opt Lett*, 1996, 21(24): 2008~ 2010.
- [4] Reichert J, Holzwarth R, Udem Th *et al.* *Opt Commun*, 1999, 172(1~ 6): 59~ 68.
- [5] Christov I P. *Opt Lett*, 1999, 24(20): 1425~ 1427.
- [6] Scrinzi A, Geissler M, Brabec T. *Phys Rev Lett*, 2001, 86(3): 412 ~ 415.
- [7] Yariv A. *Quantum Electronics*. New York: Wiley, 1988.