

大尺寸氟化钙单晶的光谱特性

段安锋^{1,2}, 沈永宏¹, 刘景和³

(1.中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130031; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;
3. 长春理工大学, 长春 130022)

摘 要: 采用坩埚下降法成功生长了 $\phi 100$ mm CaF_2 晶体, 研究了不同条件生长单晶的缺陷和光谱性能。结果表明: 当晶体生长过程中引入水等含氧杂质时, 所生长的晶体不仅在 1500 nm 附近产生非常宽的 OH^- 两倍振动吸收带, 而且在可见-紫外波段也形成强烈的色心吸收带。同时, 杂质离子 Ce^{3+} 的存在也导致晶体出现 306 nm 的吸收带。

关键词: 氟化钙晶体; 下降法; 化学腐蚀; 位错

中图分类号: O781 文献标识码: A 文章编号: 0454-5648(2007)01-0085-03

SPECTRA OF LARGE-SIZED CALCIUM FLUORIDE SINGLE CRYSTALS

DUAN Anfeng^{1,2}, SHEN Yonghong¹, LIU Jinghe³

(1. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130031; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039; 3. Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: Large-sized of $\phi 100$ mm CaF_2 single crystals were grown by the Bridgman method. Growth defects and optical spectra properties of CaF_2 samples in different growing conditions were studied. The experimental results showed that water in the growing atmosphere induces several additional absorption bands. Among these, a broad one around 1500 nm is ascribed to the two-order vibration of OH^- , and two others at the visible and ultra-violet range are induced by the formation of color centers. Moreover, the presence of Ce^{3+} impurity causes an absorption band at 306 nm.

Key words: calcium fluoride crystal; Bridgman method; chemical etch; dislocation

CaF_2 是一种非常重要的光功能晶体, 具有良好的光学性能、机械性能和化学稳定性, 可以用做光学晶体、激光晶体和无机闪烁晶体。氟化钙透光范围宽(0.125~10 μm), 自真空紫外至中红外波段被广泛地用作光学介质。 CaF_2 晶体由于特殊的折射指数与相对色散值, 成为复消色差透镜理想的光学材料^[1]。目前, 深紫外准分子激光光刻, 正在由 193 nm 向 121 nm 发展^[2], CaF_2 单晶具有紫外透光性能良好, 抗激光损伤阈值高, 应力双折射低及折射率高等优点, 成为研究深紫外准分子激光光刻技术的最佳选择材料。激光应用方面, 激光二极管泵浦 Er^{3+} ^[3], Tm^{3+} ^[4], Yb^{3+} ^[5] 等 3 价稀土离子激活的 CaF_2 晶体在室温分别获得了激光。

以 CaF_2 作为对象的研究方向非常广泛, 从应用的角度分类, 除了上述的光学元件和激光晶体外, 还包括闪烁晶体^[6-7]、衬底基片^[8]、光波导^[9-10]等; 从物质结构的角度分类, 除了三维的体单晶外, 二维的 CaF_2 薄膜, 零维的 CaF_2 纳米粒子^[11-12], 温度梯度法生长 CaF_2 晶体^[13]等相关研究也受到了关注。

采用坩埚下降法成功生长了 CaF_2 晶体, 对晶体表面腐蚀形状做了分析, 同时测量了晶体的吸收光谱, 分析了导致有害吸收存在的原因。

1 实 验

1.1 原料处理

大尺寸 CaF_2 晶体的生长对于原料的纯度有更

收稿日期: 2006-07-23。 修改稿收到日期: 2006-10-06。

第一作者: 段安锋(1976~), 男, 硕士研究生, 工程师。

Received date: 2006-07-23. Approved date: 2006-10-06.

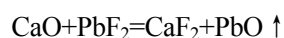
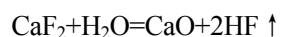
First author: DUAN Anfeng (1976~), male, graduated student for master degree, engineer.

E-mail: afduan@sohu.com

高的要求,天然萤石经过水冲洗、刷洗后,进行粗选,然后在折射率 1.4348 的折射液中进行细选。将选好的原料在 450 °C 恒温 30 min 热裂,然后在分析纯氢氟酸中浸泡 2 h 煮沸干燥,用不锈钢工具粉碎为 0.5~1 mm 的颗粒,再用分析纯的盐酸浸泡 4 h 后煮沸,用冷热蒸馏水清洗过滤,最后在真空干燥箱中 150 °C 干燥抽气冷却,然后在特制的真空炉中进行高温熔解提纯预结晶,得到多晶透明高纯原料。样品 1 的原料经过干燥抽气处理,样品 2 的原料没有经过干燥抽气处理。制得的样品尺寸均为 $\phi 100$ mm。

1.2 晶体生长及测试

采用特制的坩埚下降炉进行晶体生长,原料为经过特殊处理的多晶透明高纯原料,生长所用坩埚为石墨坩埚,保温材料为复合碳纤维材料,控温仪表为日本岛电 FP23 型 0.1 级高精度数字控温仪,在坩埚下方有一可升降的下降杆带动坩埚进行下降生长,坩埚以 1.5~3 mm/h 的速度下降,晶体生长在真空度达到 10^{-3} Pa 的环境中进行,生长结束后以 30 °C/h 的速度降至室温。为了防止生长的 CaF_2 晶体水解,装入 3%(质量分数)的 PbF_2 , PbF_2 用来防止和消除 CaF_2 的水解,即:



生成的氧化铅和过剩的氟化铅在萤石的熔化温度完全挥发掉。

生长的晶体无宏观缺陷,在 2 mW 氦氛激光器下照射没有散射亮点和光柱,经 X 射线定向(111)面切割,样品表面经粗磨、细磨和抛光后作测试与分析:(1)切割的样品经过 4 mol/L 的盐酸 50 °C 化学腐蚀 1 h 后,光学显微镜下观察位错露头;(2)用日本 JASCO 公司 V570 型 Ultraviolet/Visible/Near infrared (UV/VIS/NIR)分光光度计测试晶体的吸收光谱。

2 结果与分析

2.1 位错腐蚀坑

晶体生长过程中引入的缺陷易引起晶格畸变和应力双折射,以及热透镜现象,从而对晶体的质量和光学性能产生影响。图 1 为生长样品的表面的位错腐蚀坑。由图 1 可以看出:大部分腐蚀坑形成一条准直线,在线的两侧散布着少量的腐蚀坑。准直线上腐蚀坑的锥尖均偏向于腐蚀坑三角形的同一边,线两侧腐蚀坑的锥尖偏向与准直线上腐蚀坑的偏向相同。

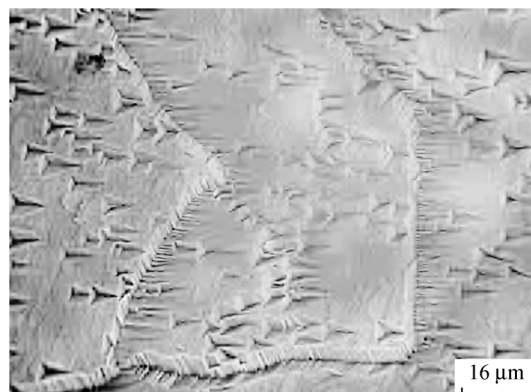


图 1 CaF_2 样品的位错腐蚀坑

Fig.1 Dislocation etching pits of CaF_2 sample

2.2 透射光谱

透射光谱曲线将直接反映晶体的光学质量,图 2 为 CaF_2 样品在 190~2 500 nm 波长范围内的透射光谱。图 2 中,样品 1(实线)在红外与可见透射率均能达到 93%,晶体透光性能良好,而在紫外区透过率有明显的下降。样品 2(虚线)透射光谱在 400, 590, 1 500 nm 波段附近有较为明显的下降。这是因为样品 2 的制备过程中原料没经过干燥抽气处理,而且在生长过程中炉子内部进入了水,这就导致了透过率的显著下降。

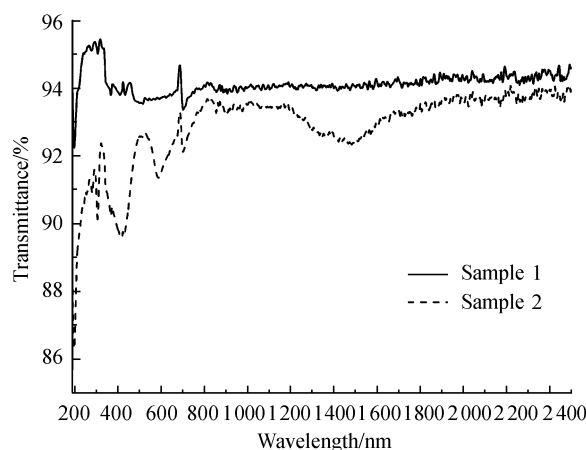
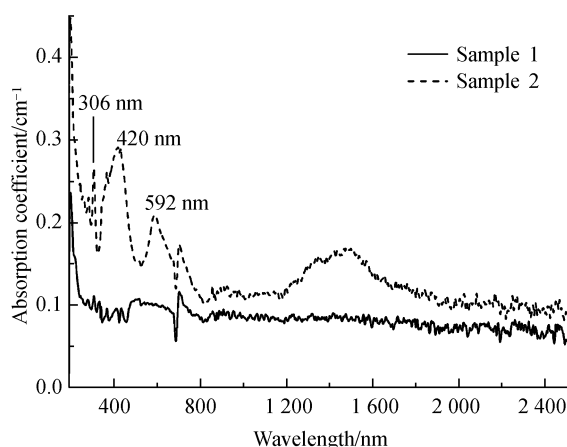


图 2 CaF_2 晶体 UV/VIS/NIR 区域的透射光谱

Fig.2 Ultraviolet/visible/near infrared (UV/VIS/NIR) transmission spectra of CaF_2 crystals

2.3 吸收光谱

图 3 为 CaF_2 样品在 190~2 500 nm 波长范围内的吸收光谱。图 3 中样品 1 在红外与可见几乎没有吸收,而在紫外区有显著的吸收。这是因为,晶体中的杂质一方面在紫外区域存在较大的吸收;另一

图 3 CaF_2 晶体 UV/VIS/NIR 区域的吸收光谱Fig.3 UV/VIS/NIR absorption spectra of CaF_2

方面在晶体中形成尺寸与紫外波长相当的散射中心,对紫外光产生严重的散射作用。样品 2 的吸收光谱在 1 500 nm 波段附近存在明显的吸收峰,同时样品 2 在 400, 590 nm 附近仍有吸收峰的存在,当水进入炉内,水中的氧离子就会扩散进入晶体内部, O^{2-} 取代 F^- 的位置。由于晶体呈现出电中性,当氧离子取代氟离子的位置后为了保持电荷平衡,其邻近的一个氟离子就会脱离原来的位置进入晶格中,在原来的位置留下一个氟离子空位,束缚自由电子后即形成 F 心。由文献[14]可知: F 心的吸收峰恰好位于 400 nm 附近。而 306 nm 的吸收带属于 Ce^{3+} 在 CaF_2 晶体中 $f \rightarrow d$ 跃迁,可能是由于原料中存在 Ce^{3+} 杂质而引起的^[15]。

3 结 论

通过控制合适的工艺参数,采用坩埚下降法可以生长出 $\phi 100$ mm 大尺寸 CaF_2 晶体。当晶体生长过程中引入水等含氧杂质时,所生长的 CaF_2 晶体易形成 F 色心,在可见-紫外波段造成强烈的吸收带(400~590 nm),同时发现,水等含氧杂质的存在使得 CaF_2 晶体在 1 500 nm 附近产生宽带吸收。另外杂质离子 Ce^{3+} 的存在也导致晶体出现 306 nm 的吸收带,因此,必须尽可能地纯化原料和提高真空度,

以去除可能形成有害吸收的杂质离子。

参考文献:

- [1] DRESSLER L, RSUCH R, REIMANN R. On the inhomogeneity of refractive index of CaF_2 crystal or high performance optics [J]. *Cryst Res Technol*, 1992, 27(3): 413–420.
- [2] MOUCHANOY A, HIBURGER U, DRIEDRICH J, *et al.* Experimental verification of the numerical model for a CaF_2 crystal growth process [J]. *Cryst Res Tech*, 2002, 37(1): 77–82.
- [3] LABBE C, DOUALAN J L, CAMY P, *et al.* The 2.8 μm laser properties of Er^{3+} doped CaF_2 crystals [J]. *Opt Comm*, 2002, 209: 193–199.
- [4] CAMY P, DOUALAN J L, RENARD S, *et al.* Tm^{3+} : CaF_2 for 1.9 μm laser operation [J]. *Opt Commun*, 2004, 236: 395–402.
- [5] PETIT V, DOUALAN J L, CAMY P, *et al.* CW and tunable laser operation of Yb^{3+} doped CaF_2 [J]. *Appl Phys*, 2004, B78: 681.
- [6] COLMENARES C, SHAPIRO E G, BARRY P E, *et al.* A europium-doped, calcium-fluoride scintillator system for low-level tritium detection [J]. *Nucl Instrum Methods*, 1974, 114: 277–289.
- [7] TOVEYA D R, KUDRYAVTSEVA V, LEHNERA M, *et al.* Measurement of scintillation efficiencies and pulse-shapes for nuclear recoils in NaI(Tl) and $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ at low energies for dark matter experiments [J]. *Phys Lett*, 1998, B 433: 150–155.
- [8] MA Y, DU G T, WANG X, *et al.* Growth and characteristics of ZnO thin film on CaF_2 (11–21) substrate by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *Appl Surf Sci*, 2005, 243: 24–29.
- [9] BAUSA L E, LIFANTE G, DARAN E. $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ molecular beam epitaxial layers as optical waveguides [J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 3 242.
- [10] LAHOZ F, DARAN E, LIFANTE G, *et al.* $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}+\text{Pr}^{3+}$ codoped waveguides grown by molecular beam epitaxy for 1.3 μm applications [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 1 060.
- [11] WANG F, FANA X P, PI D B, *et al.* Synthesis and luminescence behavior of Eu^{3+} -doped CaF_2 nanoparticles [J]. *Solid State Commun*, 2005, 133: 775–779.
- [12] QIAO X S, FAN X P, WANG J, *et al.* Luminescence behavior of Er^{3+} ions in glass – ceramics containing CaF_2 nanocrystals [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351: 357–363.
- [13] SU Liangbi, DONG Yongjun, YANG Weiqiao, *et al.* Growth characterization and optical quality of CaF_2 single crystals grown by the temperature gradient technique [J]. *Mater Res Bull*, 2005, 40: 619–628.
- [14] SCOULER W J, SMAKULA A. Coloration of pure and doped calcium fluoride crystals at 20 $^\circ\text{C}$ and -190 $^\circ\text{C}$ [J]. *Phys Rev*, 1960, 120: 1 154–1 161.
- [15] POGATSHNIK G J, HAMILTON D S. Excited-state photoionization of Ce^{3+} ions in $\text{Ce}^{3+}:\text{CaF}_2$ [J]. *Phys Rev*, 1987, B36: 8 251–8 257.