

$K_5Bi_{0.9}Er_{0.1}(MoO_4)_4$ 的晶体生长和光学性质¹⁾

刘建成 唐连安 陈家平

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1983年8月29日收到

提 要

在化学计量的熔料里,用提拉法生长了 $K_5Bi_{0.9}Er_{0.1}(MoO_4)_4$ 单晶. 该晶体属于三方晶系, 空间群为 $R\bar{3}m$, $z = 1.5$, 晶胞参数为 $a = 6.029 \text{ \AA}$, $c = 20.823 \text{ \AA}$ (六方表示). 晶体具有层状结构,沿着(0001)面容易解理. 晶体在室温下的吸收光谱包括有若干条吸收带,它们是稀土离子所特有的. 其中三个主要的吸收峰分别相当于从 Er^{3+} 离子的基态 $^4I_{15/2}$ 向 $^4G_{11/2}$, $^2H_{11/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ 能级的跃迁. 本文还给出晶体中相当于 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的荧光发射光谱.

一、引 言

光纤的损耗一部分来源于材料的吸收和散射,另一部分则取决于光纤的加工和使用条件. 最近,日本电报电话公司宫哲雄等人^[1]用汽相沉积法以三氯硅烷少于0.02%的纯度为99.9999%的 $SiCl_4$ 和 $GeCl_4$ 作原料,研制成功在 $1.55 \mu m$ 处的损耗仅 $0.20 \pm 0.03 \text{ dB/km}$ 的单模光纤(图1). 显然, $1.2 \mu m$ 处的损耗要比目前常用的 $0.8 \mu m$ 附近的损耗低,而 $1.6 \mu m$ 处的损耗又低于 $1.2 \mu m$. 由此可见,光纤的损耗特性为光纤工作波段的选择提供依据. 长波光通信已成为光纤通信的发展方向,并带动光源材料研究.

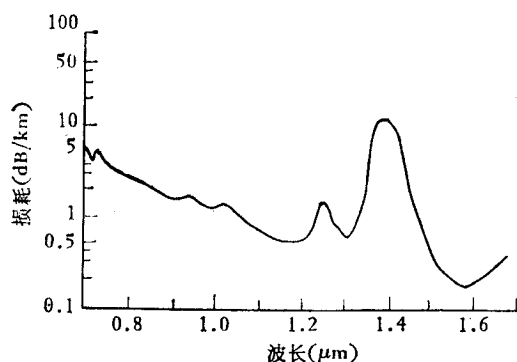
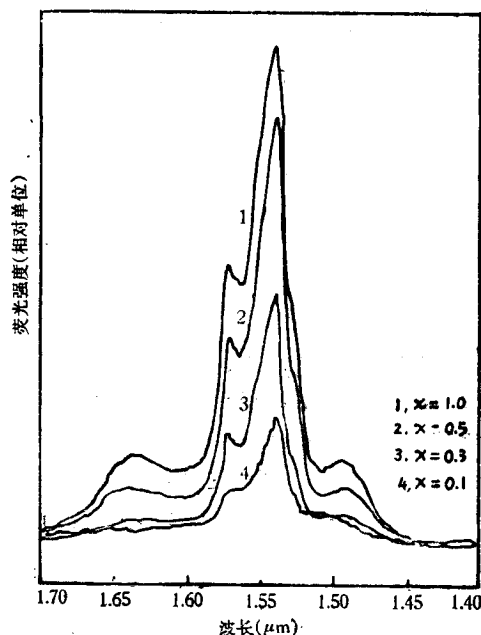
1962年 Kiss 等人^[2]研制成功 $CaWO_4:Er^{3+}$ 晶体,在 $77^\circ K$ 的温度下,观察到 Er^{3+} 离子的 $1.612 \mu m$ 波长 ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) 的脉冲激光输出. 1963和1964年以 CaF_2 和 LaF_3 为基质掺 Er^{3+} 的晶体,也得到相似的结果. 近几年 Kaminskii 等人相继生长了 $Er_3Al_5O_{12}$, $KEr(WO_4)_2$ 和 $K_5Bi_{1-x}Nd_x(MoO_4)_4$ ^[3] 激光晶体.

为了调整激活离子浓度,一般采用不具有光活性的稀土离子,如 La 或 Gd 来置换激活离子. 值得注意的是, Bi^{3+} 具有与稀土相近的离子半径,用它来置换稀土激活离子,并不改变基质晶格结构. 另一方面由于 Bi_2O_3 具有较低熔点,可使稀土化合物熔点降低,便于生长单晶. 考虑到 $K_5Nd(MoO_4)_4$ 是非一致熔化,而 $K_5Bi_{1-x}Nd_x(MoO_4)_4$ 固溶体是一致熔化,并且 x 值具有较宽范围. 本工作采用离子置换方法,用 Bi 作为稀释元素,生长长波段的 $K_5Bi_{0.9}Er_{0.1}(MoO_4)_4$ ^[3] 激光晶体.

二、 $K_5Bi_{0.9}Er_{0.1}(MoO_4)_4$ 的晶体生长

采用纯度99.99%的 K_2CO_3 , Bi_2O_3 和 MoO_3 以及纯度为99.95% Er_2O_3 为原料,按

1) 王文、乐秀宏参加了晶体生长工作.

图1 极低损耗单模光纤的损耗特性^[4]图2 $K_5Bi_{1-x}Er_x(MoO_4)_4$ 固溶体粉末在室温下 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的荧光光谱

$K_5Bi_{1-x}Er_x(MoO_4)_4$ ($x = 0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9; 1.0$) 分子式精确称量配料, 充分混合后放入铂管($\phi 5 \times 10\text{mm}$), 于自制铂铑丝灯泡炉内^[4], 800°C 熔化保温 0.5h, 然后缓慢冷却至室温. 组分 $x \geq 0.3$ 为淡红色小块料并在空气中吸潮, 随着 x 值增大, 吸潮更为严重. 用德拜-谢乐照相 ($\phi 57.3\text{mm}$) 对各组分试样进行物相鉴定. X 射线分析结果表明, $K_5Bi(MoO_4)_4$, $K_5Bi_{0.9}Er_{0.1}(MoO_4)_4$ 和 $K_5Bi_{0.9}Nd_{0.1}(MoO_4)_4$ 属三方晶系, 空间群为 $R\bar{3}m$. 以 Xe 灯为激发光源, 使用 PbS 接收, 测量这些固溶体粉末的 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 室温下荧光光谱. 当 $x = 0.1-0.5$ 浓度范围内, Er^{3+} 离子浓度增加, 峰的强度也随着变大; 当 $x = 0.5-1.0$ 时, 峰的强度不变, 也就是饱和了, 显示出浓度猝灭特性 (图 2).

我们选用 $K_5Bi_{0.9}Er_{0.1}(MoO_4)_4$ 分子式配料拉晶, 原料按 $5K_2CO_3:0.9Bi_2O_3:0.1Er_2O_3:8MoO_3$ 配制, 并将粉料在刚玉研钵中充分研后, 混合均匀. 粉料的差热分析结果表明, 在约 500°C 时, 分解出 CO_2 , 并伴之产生显著的体积膨胀. 在 725°C 时粉料熔化.

晶体由提拉法生长, 用铂坩埚盛料, 高频感应加热. 提拉速度为 $3-4\text{mm/h}$ 生长的晶体呈浅粉红色, 晶莹透明, 较易开裂示于图 3 (见图版 I). 有时在生长过程中即出现微细裂纹. 化学分析结果表明晶体的组分与原始配料的组分十分一致 (见表 1).

砸碎晶体, 挑选小粒完整晶体 ($\phi \approx 0.1\text{mm}$), 用 PW-1100 四圆衍射仪, Mo 靶 K_α 辐射 ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), 收集衍射强度数据, 晶体属于三方晶系, 空间群为 $R\bar{3}m$, $z = 1.5$, 晶胞参数为 $a = 6.029 \text{ \AA}$, $c = 20.823 \text{ \AA}$ (六方表示). 结构类型与硫钾钠铅矿 $K_2Pb(SO_4)_2$ (Palmierite) 一致.

由于层状结构, 晶体沿 (0001) 面开裂, (0001) 面背射劳厄图谱衍射斑点不多, 强度较

表 1 晶体组分与配料组分的比较

组 分	晶体中的含量(重量%) (化学分析值)	配料中的含量(重量%) (计算值)
K_2O	22.31	22.64
Bi_2O_3	20.49	20.16
Er_2O_3	1.73	1.84
MoO_3	55.48	55.36

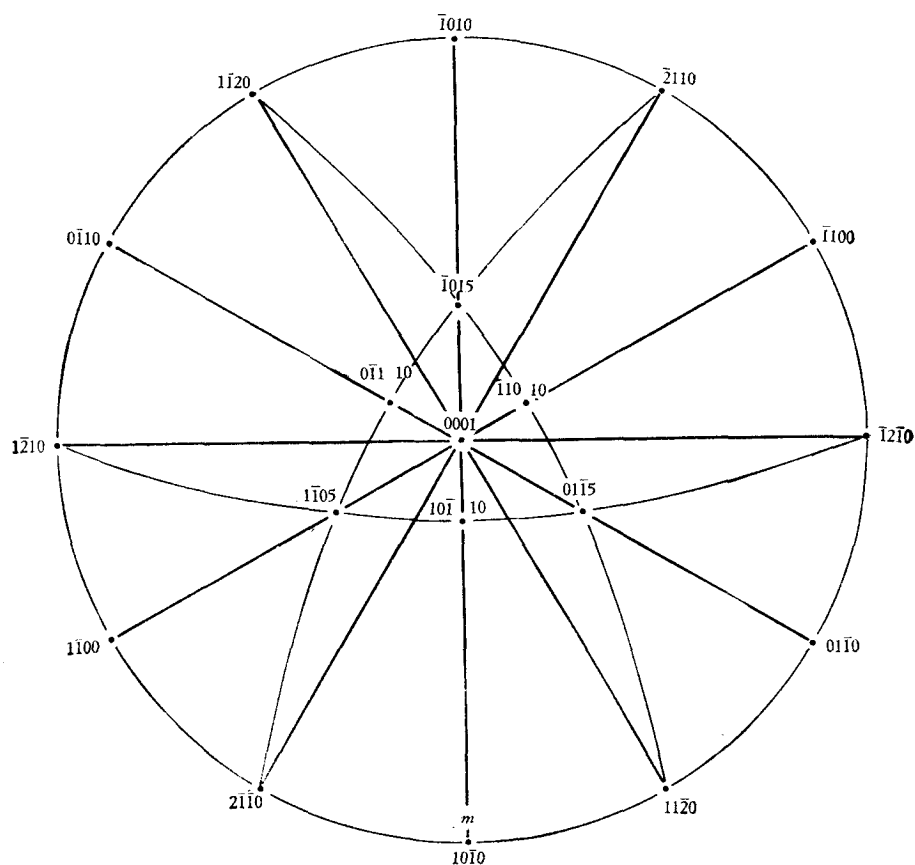


图 4 晶体的(0001)面背射劳厄图谱的极射投影

为接近,并显示出 3 次轴对称. 通过底片中心有六根直线晶带,其中有三根是对称线,相邻二根之间夹角为 60° . 按 3 次轴对称,有三根曲线晶带,相邻二根之间夹角为 120° . 晶体劳厄点群为 $D_{3d}-\bar{3}m$. 按六方取向,衍射指标满足 $-h + k + l \neq 3n$ 的消光规则. 选取九根晶带作出它的极射投影图(见图 4).

三、晶体的光学性质

采用奥林帕斯光学显微镜观察了晶体的结晶习性和光性. 取 (0001) 解理面可清楚地看到典型的一轴晶负光性锥光图示于图 5(见图版 I), 解理面平整光滑, 锥光图黑十字

无畸变,表明晶体内轴向应力较小,然而在晶体中可观察到各种生长缺陷. 常见的是在垂直于生长方向有密集的生长条纹和双晶等缺陷,分别示于图 6,7 (见图版 I).

借助弗氏台,根据晶体的双折射效应用双折射法^[5]测量 $K_3Bi_{0.9}Er_{0.1}(MoO_4)_4$ 单晶体的折光指数 ($\lambda = 0.589\mu m$, $22^\circ C$), 测得结果为 $n_o = 1.88_6$, $n_e = 1.80_9$.

由于生长缺陷的存在,一定程度上影响了晶体的透过率,该晶体的理想透过率应为 85% 左右,而实测晶体的透过率仅为 50% 左右. 图 8,9 分别表示晶体在 $0.19\text{--}2.5\mu m$ 波长范围内的透光和吸收曲线. 它们是由 710 分光光度计和 Beckman 光度计测得的. 从图中可以看到在测试范围内有三个吸收峰: 0.3785 , 0.5191 和 $1.511\mu m$. 当 $\lambda < 0.3\mu m$ 时,几乎全部被晶体吸收.

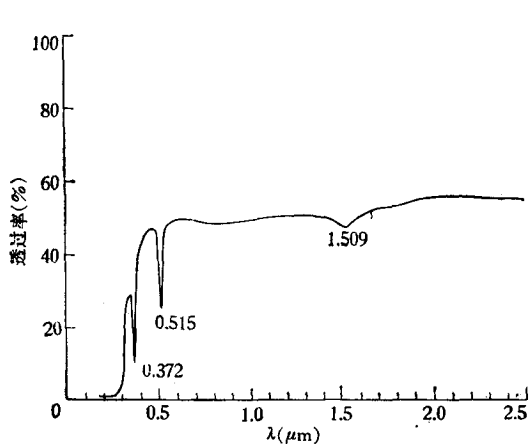


图 8 $K_3Bi_{0.9}Er_{0.1}(MoO_4)_4$ 晶体的透光曲线

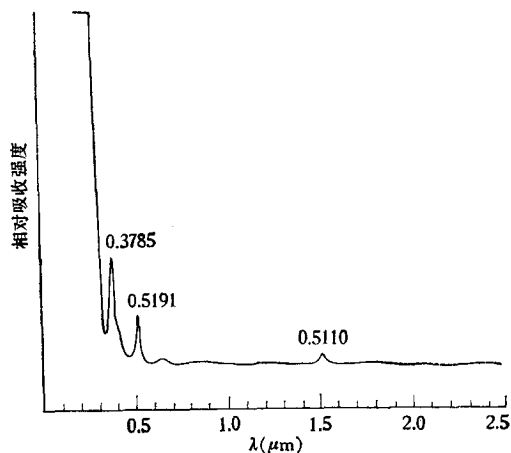


图 9 $K_3Bi_{0.9}Er_{0.1}(MoO_4)_4$ 晶体的吸收曲线

图10给出片状单晶在室温下 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的荧光光谱, 荧光强度较大, 并能明显看到晶格场能级分裂.

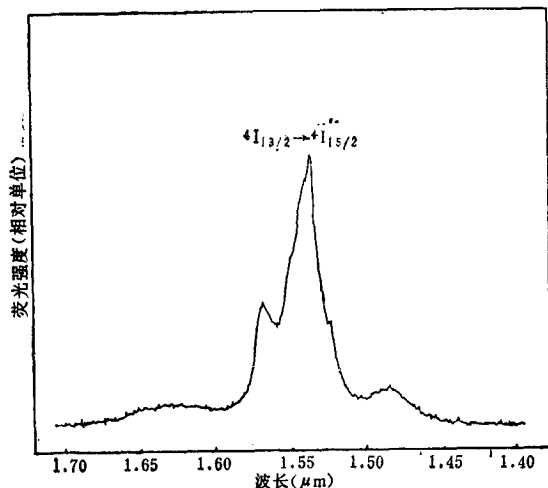


图 10 $K_3Bi_{0.9}Er_{0.1}(MoO_4)_4$ 晶体在室温下 ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁的荧光光谱

吴光照、张秀荣测定荧光光谱,谭浩然、李德宇和王锦昌对本文提供了宝贵意见,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] T. Miya *et al.*, *Elect. Lett.*, **15** (4) (1979), 107; 研究实用化报告, **28**(1979), 945.
- [2] Z. J. Kiss *et al.*, *Proc. IRE.*, **50** (1962), 1531.
- [3] A. A. Kaminskii *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **43** (1977), 71.
- [4] 王佩玲、刘建成等,硅酸盐学报, **10**(1982), 141.
- [5] 陈家平、王腊妹,硅酸盐学报, **10**(1982), 364.

GROWTH AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{K}_5\text{Bi}_{0.9}\text{Er}_{0.1}(\text{MoO}_4)_4$ SINGLE CRYSTALS

LIU JIAN-CHENG TANG LIAN-AN CHEN JIA-PING

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Single crystals of $\text{K}_5\text{Bi}_{0.9}\text{Er}_{0.1}(\text{MoO}_4)_4$ were grown from stoichiometric melts by the usual Czochralski technique. The crystal belongs to trigonal system, with space group $R\bar{3}m$, $z=1.5$, and cell parameters $a=6.029 \text{ \AA}$, $c=20.823 \text{ \AA}$ (hexagonal setting). Due to the layered structure, the crystals exhibit easy cleavage along (0001) face. The room temperature absorption spectrum of $\text{K}_5\text{Bi}_{0.9}\text{Er}_{0.1}(\text{MoO}_4)_4$ consists of several bands characteristic for the rare earth ions in crystals. The spectrum is dominated by three absorption bands associated with transition from the ground $^4\text{I}_{15/2}$ level of Er^{3+} to the $^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{I}_{13/2}$ levels. Details of room temperature emission Spectra Corresponding to the $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition are also given