

Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄ 激光晶体生长及结构表征

张山丽 曾繁明[†] 王欣桐 李 春 王成伟 张 莹 林 海 秦杰明 刘景和

(长春理工大学材料科学与工程学院, 光电功能材料教育部工程研究中心, 长春 130022)

(2009 年 10 月 29 日收到; 2009 年 12 月 21 日收到修改稿)

采用助熔剂法, 以 CaCl₂ 为助熔剂, 生长 Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄ 新型近红外可调谐激光晶体. 通过 X 射线衍射 (XRD)、激光 Raman 光谱、X 射线光电子能谱 (XPS) 等方法对晶体进行结构表征. 结果表明, 得到的晶体为单斜晶系镁橄榄石结构的低温 γ -Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄ 单晶, 晶格参数为 $a = 5.3209 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), $b = 6.6648 \text{ \AA}$, $c = 11.2606 \text{ \AA}$. Raman 光谱测试证实了晶体中存在铬酸根离子, 并对其进行了振动归属. XPS 分析结果表明晶体中的 Cr 元素是以 Cr⁴⁺ 的形式存在的, 不含有其他价态的 Cr 离子.

关键词: Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄ 激光晶体, X 射线衍射, Raman 光谱, X 射线光电子能谱

PACC: 6110M

1. 引 言

掺 Cr⁴⁺ 的可调谐激光材料的出现和激光器的成功运转, 将可调谐激光器的调谐范围由原来的 $0.7\text{--}1.0 \mu\text{m}$ ^[1] 谱区扩展到 $1.0\text{--}1.8 \mu\text{m}$ 谱区^[2], 这就包含了许多十分重要的波段, 如人眼安全、光纤零损耗及零色散和光通讯波段. 因此对掺 Cr⁴⁺ 激光晶体及其器件的研究已经成为固体可调谐激光器研究的热点之一.

常见的掺杂 Cr⁴⁺ 的激光晶体主要有 Cr⁴⁺:Mg₂SiO₄、Cr⁴⁺:YAG^[3] 和 Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄ 晶体. 其中 Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄ 是一种新型近红外可调谐激光晶体^[4], 具有高增益、低损耗、无寄生震荡中心等优点, 其调谐范围为 $1.2\text{--}1.6 \mu\text{m}$, 中心波长为 $1.410 \mu\text{m}$, 许多性能优于 Cr⁴⁺:Mg₂SiO₄ 和 Cr⁴⁺:YAG 晶体, 如室温荧光淬灭、无辐射松弛、荧光寿命、掺杂浓度、晶体生长工艺、激光和光谱性能等方面^[5-7]. 其首次作为激光介质报道出现在 1996 年^[8], 2000 年在得到可调谐连续输出的基础上, 成功实现了锁模输出, 最窄脉宽为 60 ps , 输出功率为 110 mW ^[9]. 国外一般采用自发结晶法和顶部籽晶提拉法生长 Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄ 激光晶体. 2000 年, Bykov 等^[6] 采用顶部籽晶提拉法得到 $\phi 15 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 的 Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄ 晶体, 采用助熔剂法得到 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 10$

mm 的单晶, 但是所获得的晶体缺陷较多, 且含有同素异质杂质 (如 Ca₃Ge₂O₇), 影响晶体性能. 为了解决上述问题, 本文采用高温固相法和助熔剂法相结合生长 Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄ 晶体, 这种方法既可以增加晶体中 Cr 离子的含量, 还可以减少 GeO₂ 的挥发, 并抑制同素异质杂质的形成. 目前, 国外对该种晶体生长及结构的研究鲜有报道, 而国内对该晶体的研究未见公开报道. 因此, 开展 Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄ 晶体生长工艺与结构表征的研究具有一定的理论和实际意义.

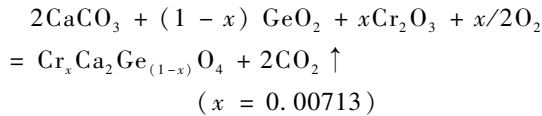
2. 实验部分

2.1. 多晶料合成

实验中所用的化学原料如下: Cr₂O₃ (纯度为 99.99%), GeO₂ (纯度为 99.999%), CaCO₃ (分析纯) 和 CaCl₂ (分析纯).

按化学计量比使用电子天平称取 GeO₂ 和 CaCO₃ 原料 (其中 GeO₂ 过量 $8 \text{ wt}\%$ — $10 \text{ wt}\%$), Cr₂O₃ 浓度为 $0.5 \text{ wt}\%$ (相对于 Ca₂GeO₄). 将原料放入自制混料机内混合 24 h, 混合均匀后, 再放入铂金坩埚内并置于马弗炉中, 升温至 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, 在空气气氛中烧结 12 h 合成 Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄ 多晶料. 化学反应方程式如下:

[†] 通讯联系人. E-mail: zengfm@126.com



2.2. 晶体生长

采用助熔剂法,将合成的多晶料装炉生长 0.5 wt% $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体.以 CaCl_2 作为助熔剂,溶质浓度为 50 wt%.将配比好的原料放入铂金坩埚中加热至过饱和度以上 $60\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 24 h,使其充分均匀熔化.然后将温度降至过饱和度以上 $1\text{ }^\circ\text{C}$ — $2\text{ }^\circ\text{C}$ 左右引晶,提拉速率为 1 — 3 mm/d ,转速为 15 — 30 r/min ,按正转—停—反转的循环方式旋转. 10 — 15 h 后开始降温,降温速率随晶体的生长而不断加快,由生长初期的 $0.1\text{ }^\circ\text{C/h}$ 增加到后期的 2 — $10\text{ }^\circ\text{C/h}$.生长结束后,从溶液中取出晶体以 $10\text{ }^\circ\text{C/h}$ 的降温速率降至 $200\text{ }^\circ\text{C}$,然后自然冷却至室温,得到完整性较好、绿色的、尺寸为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 单晶,如图 1 所示.

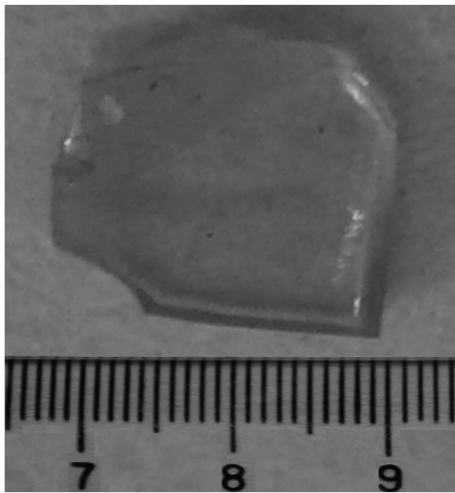


图 1 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体

锗酸钙晶体为一致熔融化合物,熔点为 $1900\text{ }^\circ\text{C}$,在 $1453\text{ }^\circ\text{C}$ 存在相转变.低温 γ 相 Ca_2GeO_4 晶体为镁橄榄石结构,是实验中要得到的晶体.为了得到所需的低温相晶体,在晶体生长过程中需要加入 CaCl_2 作为助熔剂,降低晶体生长温度.此外, CaCl_2 作为助熔剂的另外一个优点是不会将任何杂质阳离子引入到该体系中;同时,利用 Ca^{2+} 的电荷补偿作用还可以进一步增加晶体中 Cr^{4+} 的含量.

2.3. 样品表征

采用日本理学 D/max-UltimaIV 型 X 射线衍射

(XRD) 仪进行样品分析;用美国 Renishaw 公司的 MKI-1000 型 Raman 光谱仪测试样品在室温下的 Raman 光谱 (RS);采用英国 VG 公司的 VG-ESCALAB M 光电子能谱仪测试样品的 X 射线光电子能谱 (XPS).

3. 结果分析

3.1. XRD 分析

$\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 激光晶体的 XRD 图谱如图 2 所示,图 2 中 *a* 为纯 Ca_2GeO_4 相的标准卡片, *b* 为 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体的 XRD 图.掺杂离子 (Cr^{4+}) 的离子半径大于被取代离子 (Ge^{4+}) 的离子半径,导致晶体 X 射线衍射峰向小角度偏移;而样品 (026) 晶面的衍射峰强度明显强于纯 Ca_2GeO_4 相的强度,这是因为在晶体生长过程中, (026) 晶面占有明显的生长优势.导致这种现象的原因可能是晶体生长体系及生长参数不同,也可能是掺杂离子导致的.

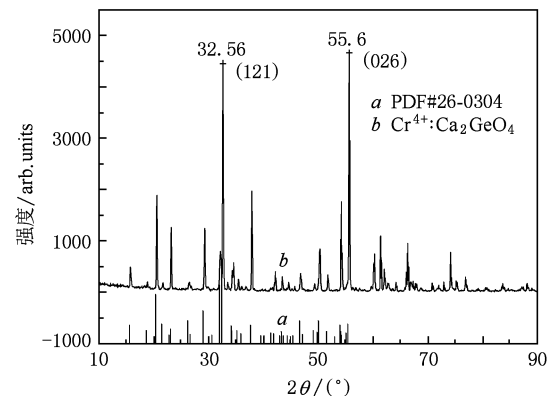


图 2 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体的 XRD 分析

根据衍射方程和 (1) 式计算 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体的晶格参数分别如下: $a = 5.3209\text{ }^\circ\text{A}$ ($1\text{ }^\circ\text{A} = 0.1\text{ nm}$), $b = 6.6648\text{ }^\circ\text{A}$, $c = 11.2606\text{ }^\circ\text{A}$, 空间群为 $Pbam$, $Z = 4 (D_{2h}^{16})$.与纯 Ca_2GeO_4 相 ($a = 5.240\text{ }^\circ\text{A}$, $b = 6.790\text{ }^\circ\text{A}$, $c = 11.40\text{ }^\circ\text{A}$) 相差微小.这表明晶体内部存在微小的晶格畸变,而导致这种晶格畸变是由于掺杂离子 (41 pm) 与被取代离子 (39 pm) 的离子半径不同造成的.

$$d = \frac{abc}{\sqrt{h^2 a^2 b^2 + k^2 b^2 c^2 + l^2 a^2 c^2}} \quad (1)$$

3.2. Raman 光谱

激光 Raman 光谱可反映分子中某些化学键或官能团振动能级的变化,根据特征振动谱带的形状、位置 and 选择定则可以检测样品的结构.图 3 为 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体和 Ca_2GeO_4 晶体的 Raman 光谱,激发波长分别为 532 nm 和 621 nm.在图 3 中 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体 738 和 760 cm^{-1} 两个强的 Raman 峰分别归因于四面体的 $(\text{GeO}_4)^{4-}$ 根的 ν_3 和 ν_1 伸缩振动模^[10],而在 Ca_2GeO_4 晶体中 $(\text{GeO}_4)^{4-}$ 根的 ν_3 和 ν_1 伸缩振动模造成的强 Raman 峰分别位于 730 和 758 cm^{-1} . $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体位于 738 cm^{-1} 处的 Raman 峰强度明显增加,这是四面体 $(\text{Cr}^{4+}\text{O}_4)^{4-}$ 基团位于 733 cm^{-1} 的伸张模式与 $(\text{GeO}_4)^{4-}$ 根的 ν_3 伸缩振动模强度相互作用造成的.而 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体位于 430 和 681 cm^{-1} 处弱的 Raman 峰与文献^[11]中描述的 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体的 Raman 光谱相符合.因此样品中含有四面体的 $(\text{GeO}_4)^{4-}$ 根离子,同时含有 Cr^{4+} 离子,这一点与 XPS 分析一致.

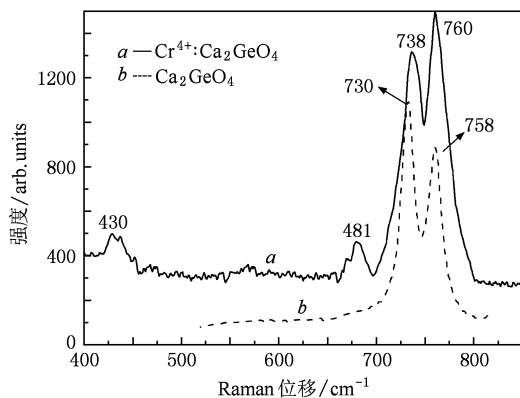


图 3 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体的 Raman 光谱

3.3. XPS 分析

$\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体的 XPS 全元素扫描结果表明: $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体中含有的主要元素为 Ca、Ge、O、Cr 以及 C.其中 C 元素不是晶体中固有的组元,而是测试过程中用来作为标准的元素,而由于样品中 Cr 元素的含量较低,因此图谱中 Cr 元素峰形不明显,如图 4 所示.

图 5 是 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体中铬元素 Cr 2p_{3/2} 峰的 XPS 窄幅扫描谱.对 Cr 2p 峰的 XPS 窄幅扫描谱采用 Gauss 方程进行拟合可以看出 Cr 2p 峰由 1

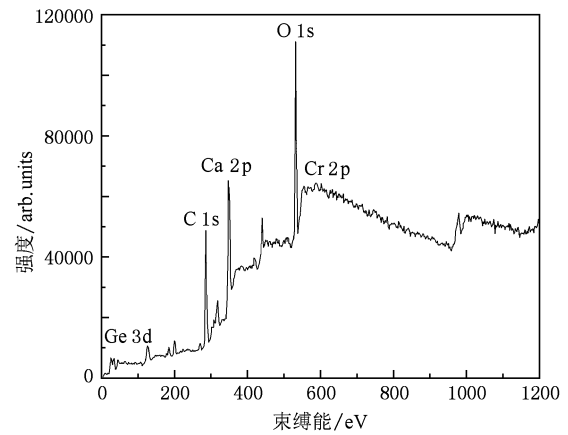


图 4 XPS 全元素扫描图谱

个峰构成,中心位于 584.5 eV,对应于 Cr^{4+} 的 2p_{3/2} 峰^[12].因此,晶体中的 Cr 元素是以 Cr^{4+} 的形式存在的.

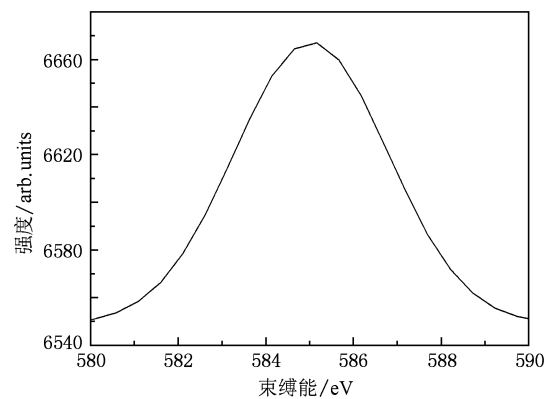


图 5 Cr 2p 光电子能谱

图 6 是 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体中其他元素的 XPS 窄幅扫描谱.图 6(a) 为 O 1s 峰的 XPS 扫描图,6(b) 为 Ge 3d 光电子能谱图,6(c) 为 Ca 2p 光电子能谱图.对 O 1s 峰的 XPS 扫描图谱采用 Gauss 方程拟合后,发现只有一个拟合峰,该峰位于 531.5 eV.对 Ge 3d 峰的 XPS 扫描图谱也采用 Gauss 方程拟合后,发现有一个完整的拟合峰,该峰位于 31.7 eV.根据 XPS 标准数据可知, GeO_2 中 Ge 3d 的结合能范围是 32.2—32.7 eV;O 1s 的结合能为 531.3 eV.而对样品 O 1s 峰拟合得到的峰位于 531.5 eV,结合 XRD 和 Raman 光谱分析结果,可以推断样品中的 Ge 和 O 元素是以 $(\text{GeO}_4)^{4-}$ 根形式存在的.

Ca 2p 拟合峰分别位于 347.25 和 350.65 eV,从数值上看第一个拟合峰与 CaO 中 Ca 2p 峰位 (347.1 eV) 相近,即 Ca 2p 的第一个拟合峰对应的

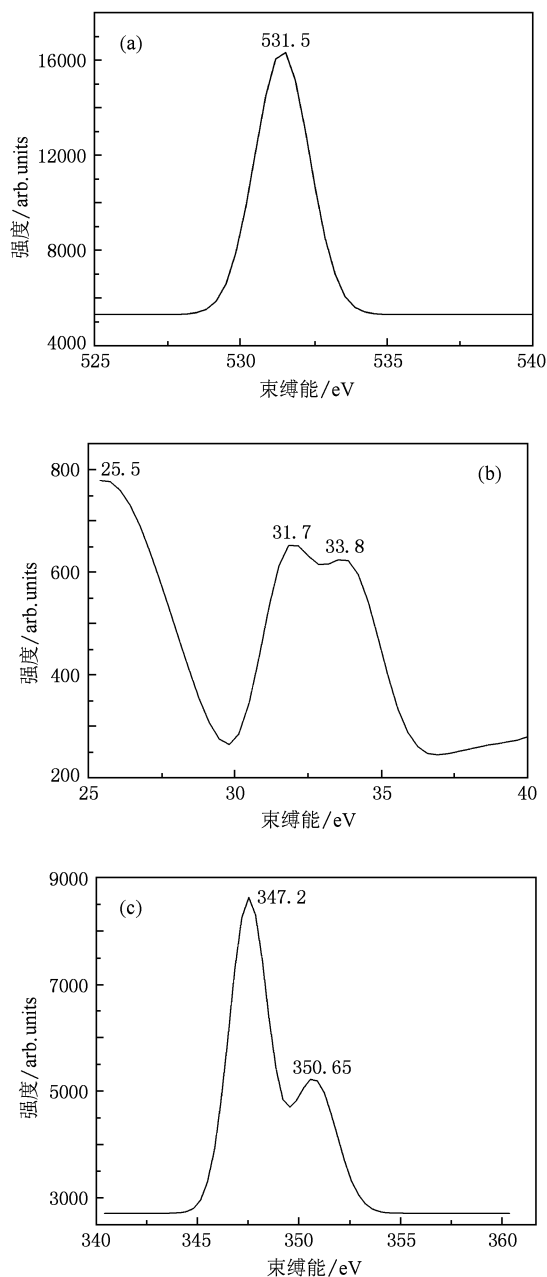


图6 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体的光电子能谱 (a) O 1s, (b) Ge 3d, (c) Ca 2p

结合状态应该与 CaO 中 Ca 的结合状态相同. 根据 XPS 标准数据可知, CaO 中 Ca—O 键的 O 的 O 1s 峰位于 529.8 eV, 而从图 6(a) 所显示的样品中 O 1s 谱在这一位置上并没有谱峰出现, 而是在 531.5 eV 的位置出现谱峰, 所以 Ca 2p 的第一个拟合峰不归属于 CaO 中的 Ca 元素. 同样结合 XRD 和 Raman 光谱分析结果, 样品中的 Ca 元素和 O 元素是以钙氧八面体方式存在的.

在掺铬的锗酸钙晶体中的锗氧四面体是孤立的, 它们之间并没有共同的氧离子, 锗氧四面体之间钙离子是按钙氧八面体的方式相连的. Cr^{4+} 替代四面体中的 Ge^{4+} 处于 O^{2-} 四配位的四面体中心, 在晶体中形成 $(\text{CrO}_4)^{4-}$.

4. 结 论

采用助熔剂法生长 $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 晶体, XRD 分析结果表明已经得到 Ca_2GeO_4 晶体, 晶格参数为 $a = 5.3209 \text{ \AA}$, $b = 6.6648 \text{ \AA}$, $c = 11.2606 \text{ \AA}$. 同时. 样品 Raman 光谱分析结果表明: $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ 单晶位于 738 和 760 cm^{-1} 处强 Raman 峰和 Ca_2GeO_4 晶体位于 730 和 758 cm^{-1} 处的 Raman 峰均归因于四面体的 $(\text{GeO}_4)^{4-}$ 根的 ν_3 和 ν_1 伸缩振动模; 其中 730 cm^{-1} 附近 Raman 峰强度的差别是四面体 $(\text{Cr}^{4+}\text{O}_4)^{4-}$ 基团位于 733 cm^{-1} 的伸张模式造成的, 从而说明晶体中含有 Cr^{4+} . XPS 分析表明: 晶体中只含有 Cr^{4+} , 不含其他价态的 Cr 离子. 在掺铬的锗酸钙晶体中, 锗氧四面体是孤立的, 它们之间并没有共同的氧离子, 锗氧四面体之间钙离子是按钙氧八面体的方式相连的. Cr^{4+} 替代四面体中的 Ge^{4+} 处于 O^{2-} 四配位的四面体中心, 在晶体中形成 $(\text{CrO}_4)^{4-}$ 离子.

[1] Chen W, Xia S D, Tang H G, Liu J Q, Zang J C, Wang S K 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 851 (in Chinese) [陈伟、夏上达、汤洪高、刘竞青、藏竞存、万寿科 1994 物理学报 **43** 851]
 [2] Gan F X, Deng P Z 1996 *Laser Material* (Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers) p312 (in Chinese) [干福熹、邓佩珍 1996 激光材料 (上海: 上海科学技术出版社) 第 312 页]
 [3] Yang L, Huang W L, Qiu J L, Feng B H, Zhang Z G, Gaebler V, Liu B N, Eichler H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 10 (in Chinese) [杨林、黄维玲、丘军林、冯宝华、张治国、Gaebler V、Liu B N、Eichler H 2003 物理学报 **52** 10]

[4] Hazenkamp M F, Oetliker U, Güdel H U, Kesper U, Reinen D 1995 *Chem. Phys. Lett.* **233** 466
 [5] Brunold T C, Gudet H U, Hazenkamp M F, Huber G, Kück S 1997 *Appl. Phys. B* **650** 647
 [6] Bykov A B, Petricevic V, Steiner J, Yao D, Isaacs L L, Kokta M R, Alfano R R 2000 *J. Cryst. Growth* **211** 295
 [7] Xu J 2006 *The Front Scientific and Technology of Laser Material* (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press) p153 (in Chinese) [徐军 2006 激光材料科学与技术前沿 (上海: 上海交通大学出版社) 第 153 页]

- [8] Petričević V, Bykov A B, Evans J M, Alfano R R 1996 *Opt. Lett.* **21** 1750
- [9] Xu B, Evans J M, Petricevic V, Guo S P, Maksimov O, Tamargo M C, Alfano R R 2000 *Appl. Opt.* **39** 4975
- [10] Demos S G, Calistru D, Owen S, Bykov A, Petricevic V, Alfano R R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2556
- [11] Sharonov M Y, Bykov A B, Myint T, Petricevic V, Alfano R R 2007 *Opt. Commun.* **275** 123
- [12] Fukaya S, Adachi K, Obara M, Kumagai H 2001 *Opt. Commun.* **187** 373

Growth and structure characterization of Cr^{4+} doped Ca_2GeO_4 laser crystal

Zhang Shan-Li Zeng Fan-Ming[†] Wang Xin-Tong Li Chun Wang Cheng-Wei Zhang Ying Lin Hai
Qin Jie-Ming Liu Jing-He

(Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(Received 29 October 2009; revised manuscript received 21 December 2009)

Abstract

A new kind of $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ infrared tunable laser crystals were synthesized by flux growth method with CaCl_2 as solvent. The structure of $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ was characterized by x ray diffraction, Raman spectroscopy (RS) and x ray photoelectron spectroscopy(XPS). The results showed that the obtained crystal was $\gamma\text{-Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ single crystal with monoclinic structure belonging to olivine structure, and the lattice parameters are: $a = 5.3209 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), $b = 6.6648 \text{ \AA}$, $c = 11.2606 \text{ \AA}$. The result that $(\text{GeO}_4)^{4-}$ exists in the crystal was verified by RS measurement and its vibration was determined. We can see from the XPS measurement that Cr in the crystal is in the form of Cr^{4+} and no other valence states exist.

Keywords: $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ laser crystal, x ray diffraction, Raman spectra, x ray photoelectron spectroscopy

PACC: 6110M

[†] Corresponding author. E-mail: zengfm@126.com