

# 温场对CaF<sub>2</sub>色心晶体形成的影响

赵仁宁

**摘要:** 我们采用Bridgman—Stockbarger法生长出具有黄, 紫红, 蓝, 无色四种颜色的晶体, 这些不同颜色的晶体与生长过程中的温场有关。通过辐照、吸收退火实验, 我们分析三种颜色色心晶体的形成及热稳定性。

## 一、引言

CaF<sub>2</sub>晶体是优良的光学材料, 透过波段为: 0.2~0.9 $\mu$ m, 可做透镜、棱镜和小窗口材料; CaF<sub>2</sub>:Mn可做成热释光发光体, 用于探测高能射线<sup>[1]</sup>; 近几年来, 人们发现不但CaF<sub>2</sub>掺稀土元素可做成色心激光晶体<sup>[2]</sup>, CaF<sub>2</sub>:Na、CaF<sub>2</sub>:O也可做成色心激光晶体<sup>[3]</sup>, 因此引起了人们对CaF<sub>2</sub>色心晶体的极大兴趣。

CaF<sub>2</sub>晶体色心的研究有较长一段历史了, 人们在不同温度下发现了F(F<sub>A</sub>)心、M(M<sub>A</sub>)心、R(R<sup>+</sup>)心、H心、V<sub>K</sub>心等<sup>[4]</sup>, 并从理论上对这些色心的吸收和发射, 进行了解释和结构验证。CaF<sub>2</sub>中的色心使晶体呈现许多颜色, 如: 黄、绿、蓝、紫等色, 这些颜色与那些色心对应, 其与杂质和工艺条件的关系还没有人做过具体而系统的研究。本文着重研究了温场对CaF<sub>2</sub>色心晶体颜色的影响。

## 二、CaF<sub>2</sub>颜色晶体的生长、形成及热稳定性

### I. 色心的形成

色心的形成有两种方法: 晶体生长中的附加着色法和辐照损伤法。

本文实验所用晶体都是用Bridgman—Stockbarger方法(简称B—S法)拉制而成。在生产实验中同一炉晶体中出现: 黄、紫红、蓝、无色四种颜色的晶体, 其生产工艺是: 炉内最高温度约: 1500℃, 下降速度5mm/h, 下降距离100mm, 降温到3V停电, 炉内真空度为5×10<sup>-4</sup>torr, 坩埚为柱型, 原料赤峰萤石矿。

晶体从生长炉取出后带有从下至上呈: 黄、紫红、蓝、无色四色, 颜色的变化有明显的分界面, 见示意图1。分界面为曲面, 曲面的凹向和曲率各有不同: 紫红/黄分界面向下凹, 曲面的曲率较大; 蓝/紫红的分界面凸的(上凹), 曲率也较大; 在无色和蓝色之间出现很小一块浅紫红色, 它与蓝色有明显分界面, 界面向下凹, 但曲率较小, 紫红与无色无分界面可言。色心在横断面的分布很不均匀, 晶体外围无色, 中心呈黄、紫红蓝不等。

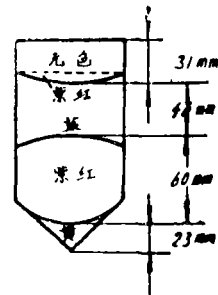


图1 多色色心晶体示意图

我们将生长出的颜色晶体用 $\gamma$ 射线(总剂量为 $10^6 \text{RAD}$ )进行再处理,黄色晶体辐照后变成紫红色,紫红色变成深紫色,蓝色变成深蓝色,颜色分界面不变。从而可以看出黄色色心辐照前存在着形成紫色色心的内因(或者说是潜在结构),蓝色色心晶体与紫、黄两色在内部结构上没有共存的迹象。

我们还对B—S法生长的无色优质晶体进行了辐照实验,发现如下现象,并得出相应结论。

(1) 无色晶体经辐照可以产生蓝色和紫红色,但无法产生黄色。出现这种现象可能有两种原因:一是黄色和紫红色同时产生,黄色被紫色淹没在里面无法显示出来;二是辐照无法产生黄色,黄色是生长过程中独具的缺陷(色心)。

(2) 在对一块无色晶体辐照后,产生了蓝、紫红两种颜色,样品边缘呈蓝色,中心呈紫红色,在晶体生长轴向紫红/蓝有明显的分界曲面(由于样品加工后辐照,不知道那是上端所以不知何向),这一现象说明,蓝/紫红两色是不能混的,晶体辐照后颜色变化由晶体内部结构有关与晶体组成和辐照剂量没有必然联系。

## II. 色心晶体退火

我们对黄、紫红、蓝三色晶体进行了大气退火实验。发现如下现象。

1. 蓝色晶体逐渐升温至 $70^\circ\text{C}$ 时有微弱的可见荧光(蓝色)。温度继续升高时,荧光强度增加,温度升到 $110^\circ\text{C}$ 左右荧光强度最强,保温约15分钟,荧光强度逐渐减弱,加热到 $130^\circ\text{C}$ ,保温25分钟,荧光消灭(肉眼看不到),将样品从退火炉中取出,放置在空气中使之冷却至室温,样品无色。

2. 紫色样品升温过程中,在 $130^\circ\text{C}$ 之前样品颜色逐渐变淡,在 $130^\circ\text{C}$ 时保温,样品颜色不再变化后,继续升温样品继续变淡,但速度明显下降,温度升至 $230^\circ\text{C}$ 时,样品颜色完全消失,取出降至室温,样品无色。

3. 黄色样品缓慢加热至 $380^\circ\text{C}$ ,保温15分钟,样品颜色不变、缓慢加热至 $440^\circ\text{C}$ 颜色开始变淡,样品降色速度很慢,因此升温速度下降、保温时间拉长、温度升到 $720^\circ\text{C}$ 时,黄色完全消失。将一起升至 $720^\circ\text{C}$ 的三色样品,关闭电源,使其在炉堂内自动降至室温,三种样品都呈淡黄色,样品表面的颜色比内部深。

退火实验表明:蓝色色心的热稳定性最差,黄色色心热稳定性最好,黄色色心在 $230^\circ\text{C}$ 温度以下大气中降温无法形成黄色色心晶体,样品表面黄色比内部深可能原因是:黄色色心与大气气氛有关或由于表面降温速度高于内部。

## 三、温场对 $\text{CaF}_2$ 色心晶体颜色的影响

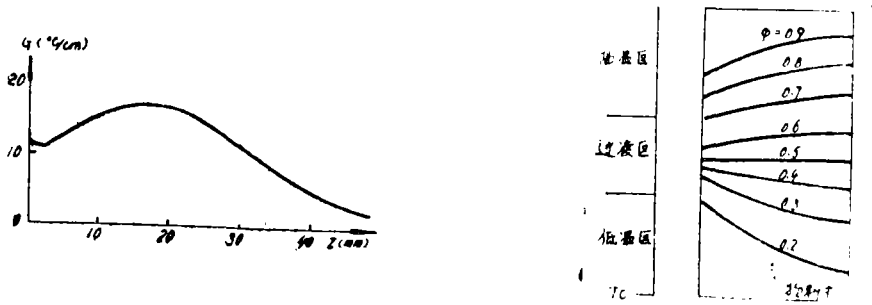
### 1. 晶体生长的温度场

晶体色心形成与晶体中杂质种类含量、晶体生长气氛和温场有关。从溶体中生长晶体,为了抑制组分过冷,得到一定的生长速度,必须在固液界面附近液体和固体一侧建立足够大的轴向温度梯度,温度梯度的存在是晶体热应力和缺陷的来源。

在同一炉晶体中,样品杂质相同,所处气氛相同,不同的是晶体在有限的生长区域内由于传热,工艺控制误差很容易出现温度波动,使晶体在同一生长阶段产生了不同的温度梯度和等温面。因此说同一炉晶体出现不同颜色是温场引起的。

B—S法生长晶体的温场分布。从实验上很难确定,目前的理论计算也是在假想的理想状态上进行的,尤其我们使用了坩埚,使生长中传热更为复杂,为了定性的说明问题,我

们利用王绍平<sup>[5]</sup>应用数值算法给出的  $\text{CaF}_2$  晶体生长中的温场，见图 2 等温线在冷区是凹的，在高温区是凸的，在过渡区趋于平坦、温度梯度在纵向有一个极大值。



(a) 生长体系等温曲线 (b) 轴向温度梯度

图 2  $\text{CaF}_2$  晶体 B-S 法生长温场

我们生长的  $\text{CaF}_2$  颜色晶体，颜色分界面的形状很象样品生长过程中的等温面。对于同一种色心其形成温度有一定温度区间，表现在颜色晶体上每种颜色沿纵轴都有一定持续长度，两种色心形成温度的上限和下限如果是同一个温度（或短的温度段），这个温度就是两种色心形成的转变温度，对应转变温度的等温面就是两种颜色色心的分界面。

根据上面结论，我们可以粗略推断不同颜色色心形成温度区：紫红/黄两色的分界面的形状是下凹的，两种颜色可能是在低温区分化的，蓝/紫红分界面为凸的，这与高温区等温线形状更接近（也可能为过渡区），接近样品顶端，无色晶体处的分界不能用理论计算结果解释，因为理论以无限长圆柱体为前提，忽略了边界效应。

晶体颜色与温度梯度的关系不能完全参照理论结果，还要结合坩埚形状解释，在坩埚底部为圆锥体、散热面积大，此处的温度梯度比理论值大得多，即黄色色心形成时降温速度最快，黄色与紫红色相接，如此说紫红色的温度梯温与黄色的温度梯度相近，样品顶端出现无色晶体并不说明此处温度梯度不大，我们推断在顶端生长晶体的初期样品呈紫红色，在炉内降温过程中，由于热源对上部晶体仍有贡献，使上端晶体在降温阶段的降温速度相对减慢了许多，使原处于过饱和状态的色心形成新的平衡态，降温过程逐渐消失，因此紫红与无色晶体无分界面。

## 2. 颜色晶体的吸收

我们用 UV-240 型分光光度计测试了生长的颜色晶体的透射谱。样品由梯形生长晶体沿纵轴切成厚度为 12mm 的晶体（共 12 块），样品的吸收峰位见表 1，样品编号由下至上。C<sub>1</sub>\*—

表 1  $\text{CaF}_2$  颜色晶体吸收峰 (nm)

|                   |     |     |     |     |     |      |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| C <sub>1</sub> *  | 555 | 452 | 510 | 365 | 320 | 210- |
| C <sub>2</sub> *  | 567 | 452 |     | 380 | 320 | 210- |
| C <sub>3</sub> *  | 567 | 452 | 510 | 380 | 318 | 210- |
| C <sub>4</sub> *  | 575 |     |     | 380 | 320 | 218  |
| C <sub>5</sub> *  | 550 | 452 |     | 382 | 322 | 220- |
| C <sub>6</sub> *  | 570 |     |     | 395 | 320 |      |
| C <sub>7</sub> *  | 572 |     |     | 395 | 320 |      |
| C <sub>8</sub> *  | 572 |     |     | 392 |     |      |
| C <sub>9</sub> *  | 565 |     |     | 390 | 320 |      |
| C <sub>10</sub> * |     |     |     | 385 |     |      |

$C_8^*$ 样品呈紫红色但这五块样品的吸收峰位却彼此相差很大,  $C_6^* - C_9^*$ 样品呈蓝色,  $C_5^*$ 与前  
 三块样品吸收峰有一定的差异, 其它三块样品的吸收峰位相差不大。 $C_{10}^*$ 只有一个弱吸收峰,  
 $C_{11}^* - C_{12}^*$ 无吸收峰。

350—400nm 波段吸收峰曾被定义为  $\alpha$  吸收带 (由  $F$  心和  $M$  心的  $M_2$  带及多聚心叠合而  
 成),  $\alpha$  带随温度升高吸收峰向长波方向移动。500—600nm 波段吸收对应  $\beta$  吸收带, 这两个  
 吸收带沿晶体生长轴的变化见图 3。本文实验虽在室温下进行, 但色心却是晶体过冷态的产

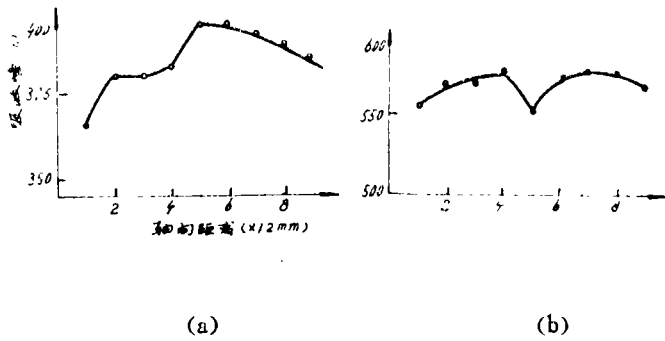


图 3 吸收峰沿晶体生长轴变化

物, 反应的是高温状态下色心的结构物性。因此  $\alpha$  带的变化实际上反应的是色心在高温形成  
 阶段的差异。根据  $\alpha$  带随温度的变化规律可知:  $C_1^* - C_5^*$ 样品中色心的  $\alpha$  带随轴向距离的增  
 加吸收峰向长波方向移动, 说明  $C_1^* - C_5^*$  色心的形成温度升高,  $C_5^*$  样色心形成温度达峰  
 值, 从  $C_6^*$  样开始至  $C_9^*$  样色心形成温度逐渐下降, 表现在  $\alpha$  吸收带向短波移动。从  $\beta$  带吸  
 收峰的变化看,  $C_5^*$  样品  $\beta$  吸收带出现突变, 可能样品中出现了不同于  $C_1^* - C_5^*$  的色心。

#### 四、结 束 语

由于实验条件的限制, 本文对  $CaF_2$  色心晶体的研究是很粗浅的, 只从理论上做了简单  
 分析, 没有得出定量的结论。但对  $CaF_2$  晶体实际生产仍有一定的指导意义:  $CaF_2$  晶体生长  
 过程中, 不要忽视生长后期降温阶段的降温速度, 尤其是  $720^\circ C$  之前的降温速度要慢,  $CaF_2$   
 晶体的退火温度要在  $720^\circ C$  以上才能消除由色心产生的颜色, 且要在真空状态下进行。对于  
 各种颜色色心的形成温度和对应温度梯度还有待做细致深入的工作。

### 参 考 文 献

- [1] 长春物理所著,《固体发光》中国科技大学印刷厂。
- [2] 黄振挥,《第一届全国色心激光学术会议论文摘要汇编》,12 (1982)
- [3] V.A.Arkhangel'skaya, A.A.Fedorov and P.P.Feofilov, *Optics Comm.*, 28, 87 (1979)
- [4] W.Hayes, A.M.Stoneham, *Colour Centres. Crystals with the Fluorite Structure*. Ed. by W.Hays. Clarendon Press. Oxford 1974

## Influence of Temperature Field on Colour Centers in $\text{CaF}_2$

Zhao Renning

### Abstract

The yellow, purplish red, blue and colourless synthetic  $\text{CaF}_2$  was grown with Bridgman—Stockbarger method, and the four colours was found in the same piece of crystal. The colour is dependent on the temperature field. We investigated the emerge and thermal stability of the three colour crystals by irradiation, optical—absorption thermal annealing.