

# 稀土掺杂钙钛矿型氟化物 晶体生长及其光谱

董 健

**摘要:** 用Bridgman-Stockbarger法长出了  $\text{Eu}^{2+}:\text{KMgF}_3$  和  $\text{LiBaF}_3$  单晶。用区熔法长出  $\text{Re}:\text{LiBaF}_3$  ( $\text{Re} = \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ ) 晶体。X光衍射分析表明由相图得到的原料比  $\text{BaF}_2:\text{LiF} = 40:60$  (mol%) 时生长的是多晶, 因为, 最开始析出的是  $\text{BaF}_2$ 。对掺杂晶体进行了光谱研究。氮分子激光器泵浦的  $\text{Eu}^{2+}:\text{KMgF}_3$  荧光光谱显示了多中心结构。

## 一、引 言

近些年, 人们对复合氟化物从各方面展开了研究。在一些晶体上已实现激光运转<sup>[1]</sup>。复合氟化物晶体的生长要比单一氟化物复杂, 文献报导也不多。本文主要对钙钛矿结构氟化物  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{LiBaF}_3$  的晶体生长及光谱进行了研究。 $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{LiBaF}_3$  的空间群是  $\text{O}^1_h - \text{P}_{m3m}$ , 其中  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  是 12 配位。 $\text{Mg}^{2+}\text{Li}^+$  是 6 配位。 $\text{KMgF}_3$  晶体有固定的熔点, 而  $\text{LiBaF}_3$  则具有不相合熔点, 因而, 给晶体生长带来困难。

## 二、实 验

在生长  $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$  晶体前, 先将  $\text{KF}$ 、 $\text{MgF}_2$  及掺杂物  $\text{EuF}_2$  (1% mol 百分比) 混合灼烧成  $\text{Eu}^{2+}:\text{KMgF}_3$  多晶粉末, 再用这些多晶粉末在单晶炉上, 用 Bridgman-Stockbarger 方法生长单晶。 $\text{KF}$  的蒸气压较高, 生长是在高纯氩气保护气氛中进行的。充气前预抽真空  $10^{-4}$  torr。生长结果得到  $\phi 10 \times 8$  的单晶, 经 X 线衍射分析确定为  $\text{KMgF}_3$ 。由于坩埚下降速率过快达 6 mm/h, 晶体内可观察到竖条纹。做  $\text{Eu}^{2+}$  的含量分析, 结果是 0.7%。所以 70% 的  $\text{Eu}^{2+}$  进入格位。

从  $\text{LiF}-\text{BaF}_2$  的相图<sup>[2]</sup> (图 1) 中可看出, 为在熔态中最先析出  $\text{LiBaF}_3$  晶体  $\text{LiF}$  与  $\text{BaF}_2$  的比例至少应是 60:40 因此, 熔态组分偏离  $\text{LiBaF}_3$  晶体的组分很多。结晶是沿 C-E (如图 1) 进行。按文献<sup>[2]</sup>, 在坩埚下降的同时还要缓缓降温。根据本文条件, 采用速率为  $2^\circ\text{C}/\text{h}$  的线性降温。 $\text{LiF}$  在  $850^\circ\text{C}$  的蒸气压不太高, 实验是在真空 ( $10^{-4}$  torr) 中进行的。坩埚下降速度为  $1\sim 1.5$  mm/h。取  $\text{LiF}:\text{BaF}_2 = 60:40$  mol% 时, 得到如图 2 的棒状结晶体, 这个结晶棒的 3 个区域的界面容易开解。用 X 射线衍射仪做结构分析, 得到如下结果。透明部分是  $\text{LiBaF}_3$  多晶; 3 区是  $\text{LiBaF}_3-\text{LiF}$  的低共熔混合物; 1 区的尖部是  $\text{BaF}_2$  与  $\text{LiBaF}_3$ , 而大部

注: 本文作者的导师为崔凤柱。

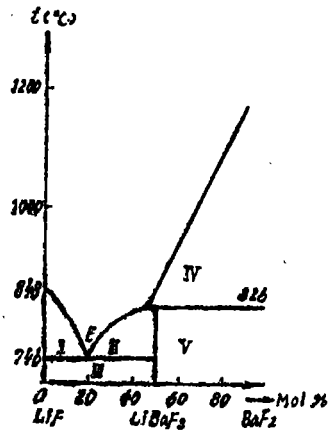


图1 LiF-BaF<sub>2</sub>相图

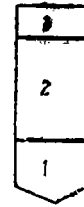


图2 结晶棒  
1.不透明 2.透明 3.不透明

分是BaF<sub>2</sub>。显然，一开始结晶的是BaF<sub>2</sub>。这与文献<sup>[2]</sup>的结果不同。如果按文献<sup>[3]</sup>所给相图取LiF : BaF<sub>2</sub> = 67:33，就会得到LiBaF<sub>3</sub>最先结晶的LiBaF<sub>3</sub>晶体。

本文运用高频区域提纯设备试长LiBaF<sub>3</sub>，结果得到透明多晶。高频线圈引上速率为2~3.5mm/h。掺1%~0.5%的稀土(Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>)后，透明度大大降低。

用日立MPF-4型荧光分光光度计测量了Eu<sup>2+</sup>:KMgF<sub>3</sub>, Re:LiBaF<sub>3</sub>(Re = Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>)的荧光光谱和激发光谱。用氮分子激光器作激发源，在77K温度下测量了Eu<sup>2+</sup>:KMgF<sub>3</sub>的高分辨荧光光谱。

### 三、结果讨论

Eu<sup>2+</sup>在KMgF<sub>3</sub>和LiBaF<sub>3</sub>中将取代K<sup>+</sup>和Ba<sup>2+</sup>离子，因此，都可实现f→f锐线发射<sup>[4]</sup>。在室温下的发射光谱中得到360nm的锐线发射峰。激发谱是4f→5d带状谱。KMgF<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>单晶的激发峰为321nm，而KMgF<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>多晶粉末的激发峰为312nm<sup>[5]</sup>。用波长为337的N<sub>2</sub>激光器激发的发射光谱如图3。

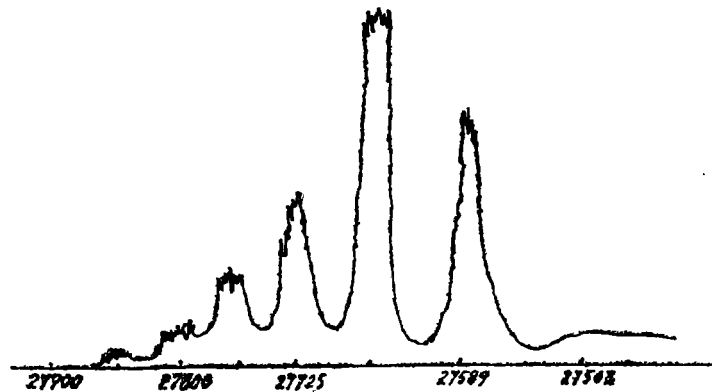


图3 KMgF<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>的荧光光谱 (激发:337nm77K)

光谱由六组线峰和一个宽带组成。峰值在 $2750.8\text{cm}^{-1}$ 的宽带显然是 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁带,强度较弱。波长最短的一组线峰( $27848\text{cm}^{-1}$ )与文献<sup>[6]</sup>中的 ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 跃迁是同一线组。它是由 $\text{Eu}^{2+}$ 取代 $\text{K}^+$ 后的立方对称中心发出的。在 $337\text{nm}$ 激发下强度较弱。由于 $\text{Eu}^{2+}$ 与 $\text{K}^+$ 的不同价态,在价补偿时可能形成多中心结构。对这些低对称中心由于晶场强度变强, $5d$ 激发带下移,在激发波长较长时也可能有效激发。余下的五组线峰可能是低对称的几个发光中心所发,且都对应 ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 跃迁。用图3很难判定有几个中心或对称性。

$\text{LiBaF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 的荧光光谱是有两个峰 $332\text{nm}$ ,  $348\text{nm}$ 的带状谱,它们分别对应 $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 、 $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 激发峰在 $302\text{nm}$ 。按一般规律 $\text{Ce}^{3+}$ 将取代 $\text{Ba}^{2+}$ ,处在 $\text{F}^-$ 高配位的 $\text{Ce}^{3+}$ 在紫外区发光。 $\text{LiBaF}_3:\text{Ce}^{3+}$ 及 $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ 有可能在紫外实现激光运转。它们的激发谱都是 $4f \rightarrow 5d$ 宽带。

$\text{LiBaF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 在紫外有二个激发峰 $223\text{nm}$ 、 $264\text{nm}$ 。其中 $223\text{nm}$ 很强。荧光光谱主要有四个峰,最强峰为 ${}^6D_4 \rightarrow {}^7F_6$ 的 $542\text{nm}$ 发射。与 $\text{Tb}^{3+}$ 在其基质中的发光差别不大,只是 $223\text{nm}$ 激发的波长较短、宽度较窄。

### 参 考 文 献

- [1] Brauch, U. et al., Optics Commun., 55 (1985), 1:35~40
- [2] R. Leckebusch et al., J. Crystal Growth, 16 (1972) 10~16
- [3] G. A. Bukhalova, IZV. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater., 3 (1967) 1096
- [4] 石春山等, 中国稀土学报, 1 (1983) 1:84
- [5] 石春山等, 发光与显示, 3, 54 (1982)
- [6] Н. С. Альмулер, Опт. и Спектр., 36(1)(1974) 127

## Crystal Growth and Spectra of Rare Earth Doped Perovskite Fluorides

Dong Jian

### abstract

Single Crystals of  $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{LiBaF}_3$  have been grown by Bridgman-Stockbarger technique. Polycrystalline samples of  $\text{LiBaF}_3:\text{Re}$  ( $\text{Re} = \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ ) have been prepared by zone melting method. X-ray analysis on the grown  $\text{LiBaF}_3$  shows that polycrystalline samples have been yielded from the ratio  $\text{BaF}_2:\text{LiF} = 40:60$  (mol%) which is taken from the phase diagram. Spectroscopic investigation of the grown crystals has been done.  $\text{N}_2$  laser pumped luminescence of  $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$  displays many center structure.