

LiNbO₃: Cr: ZnO 晶体生长和光谱特性的研究

游振宇¹, 涂朝阳^{1*}, 朱昭捷¹, 李坚富¹, 位 民¹, Alain Brenier²

1. 中国科学院福建物质结构研究所, 福建 福州 350002
2. Laboratoire de Physico Chimie des Matériaux Luminescents, UMR CNRS 5620, Université Claude Bernard Lyon1, 10 rue Ampère, 69622 Villeurbanne, France

摘 要 采用提拉法从近化学计量比的熔体中生长出尺寸为 $\varnothing 20\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 的优质LiNbO₃: Cr: ZnO (CZLN)晶体, 其光学均匀度为 $7.59(10^{-5})$ 。进行了吸收和荧光光谱的测定研究。吸收谱测试表明: Cr³⁺离子在晶体中有2个宽且强的吸收带及1个微弱的吸收线, 两宽带中心波长分别为480和660 nm, 对应于 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 和 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 两个具有相同的总自旋能级之间的跃迁, 在 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 吸收宽带的长波边缘处有个很小的吸收峰, 其波长为727 nm, 对应于 $^4A_2 \rightarrow ^2E(R\text{线})$ 的跃迁。荧光测试表明: 当激发波长为660 nm时, CZLN晶体荧光宽带和1个较弱的荧光峰峰并存, 宽带范围为802~988 nm, 峰值波长为871 nm, 对应于 $^4T_2 \rightarrow ^2E$, 4A_2 的联合能级跃迁, 荧光峰峰波长约为754 nm, 其强度较弱, 相应于 $^2E \rightarrow ^4A_2$ (零声子线)能级跃迁。计算了晶场强度和Racah参数, 其 $Dq/B=2.72$, 晶体属于强场介质。研究表明, CZLN晶体具备可调谐激光晶体的基本光谱要求, 且有良好的物化性能, 可以实现宽频带可调谐激光输出。它又具有较大的倍频系数, 有望实现420 nm附近紫外的自倍频激光输出。

主题词 LiNbO₃: Cr: ZnO 晶体; 晶体生长; 光谱特性

中图分类号: O79 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)01-0001-05

引 言

近几年来, 可见光和红外波段的可调谐固体激光器在工业、军事和科研等许多领域已经得到广泛的应用, 人们越来越重视这一领域的研究工作, 尤其受到人们关注的是以Cr³⁺作为激活离子的激光晶体。

众所周知, Cr³⁺是一种优秀的可调谐激光晶体的激活离子, 由于处于近八面体配位离子的3d电子外围没有闭壳层的屏蔽, 电子运动受到晶体的晶场和晶格振动的影响很大, 导致掺杂Cr³⁺的晶体有着很宽的发射谱带, 合适基质的选择可以获得尖锐发射线或者宽带可调谐发射峰^[1]。而铌酸锂LiNbO₃晶体是一种很重要的光学晶体材料, 作为非线性光学晶体、电光晶体、声光晶体和双折射晶体, 在光电子领域有着广泛的应用。在不采用特殊生长工艺的情况下, 生长出的LiNbO₃晶体通常都是近化学计量比, 从而存在大量的缺陷。近几年各种掺杂离子在各种领域得到广泛的研究, 其中, 掺入Mg, Zn, In, Sc能够提高晶体的光损伤阈值; 掺入Fe, Mn, Rh, Ce, Cu能应用于高密度数据存储; 掺入Nd, Cr, Ho, Gd, Er时, LiNbO₃能作为一种优秀的激光基质^[2]。

由于纯的LiNbO₃晶体的激光损伤阈值比较低, 当施加较高激光强度时, 光损伤在很大程度上限制其优异激光性能, 甚至有时会导致晶体折射率的变化和晶体的变形。通常具有应用前途的LiNbO₃晶体需要掺入一定浓度的ZnO或者MgO来提高其高光损伤阈值。

LiNbO₃: Cr: ZnO (CZLN)晶体既有望产生宽带可调谐激光又可能通过自倍频产生420 nm附近紫外激光^[3], 是一种具有较高研究价值的晶体。为了研究Cr³⁺: ZLN实现可调谐激光及其自倍频和可调谐激光输出的可能性, 我们采用提拉法生长出了Cr³⁺: ZLN晶体, 并对其光学和光谱性能进行了初步的测定研究。

1 晶体生长

我们采用提拉法生长了LiNbO₃: Cr: ZnO晶体。晶体生长的设备为DIL-400的中频提拉炉, 中频电源型号为KG-PF25 0.3 2.5。采用Pt/Rh的热电偶和型号为815EPC的欧路表控温。

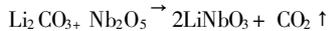
实验所采用的原料为分析纯的Li₂CO₃, Nb₂O₅, ZnO, 光

收稿日期: 2004-07-26, 修订日期: 2004-11-28

基金项目: 福建省科技资助项目(20021016)

作者简介: 涂朝阳, 1963年生, 中国科学院福建物质结构研究所研究员 * 通讯联系人

谱纯的 Cr_2O_3 、 Li_2CO_3 和 Nb_2O_5 采用近化学计量配比, Li_2CO_3 : Nb_2O_5 = 48.6 : 51.4 (物质的量比), 实验中加入 4.6 mol% 的 ZnO 。反应的化学方程式为



原料称量后, 用玛瑙研钵研磨混合均匀后在有机玻璃模具中压成直径 3 cm 的圆片, 再装入直径 60 mm 高 60 mm 的铂坩锅, 用 $30\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 的升温速率升到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以防止 Li_2CO_3 的分解所造成的挥发损失, 然后再以 $50\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 的升温速率升至 $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 48 h 后, 再取出重新压碎研磨, 通过多次反应, 直到用 X 射线粉末衍射证明原料反应完全。

生长前, 先把原料融化于直径为 50 mm 高 30 mm 的铂坩锅中, 保温介质为 ZrO_2 , 并且采用一个高为 50 mm 直径为 75 mm 的铂钨后加热器来降低径向温度梯度, 以便减小晶体生长过程中可能出现的开裂现象。初始生长用铂丝作为籽晶, 加热时升温速率为 $60\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 直至原料完全熔化, 然后恒温 1 h 以保持稳定。生长前将籽晶置于熔体上方 5 mm 处, 再用 $5\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速率下降直到籽晶接触液面, 然后继续下降籽晶使其深入溶体 1 mm。生长提拉速率为 $1\sim 2\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$, 籽晶杆的旋转速率为 $(12\sim 20)\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 生长结束后从熔体中提出, 然后以每小时 $10\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ 的降温速率降至室温。图 1 为生长出的 $\varnothing 20\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的优质 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}:\text{ZnO}$ 晶体。从晶体中切割出两份约 5 g 的单晶, 研磨成粉末, 一份在室温下进行粉末衍射实验, 所用的仪器为 Rigaku Dmax2500, 另一份作 Cr 离子和 Zn 离子的浓度测试, 检测方法为 ICP-Q100 型电感耦合等离子体发射光谱法通则。图 2 为所得的 LiNbO_3 晶体的粉末衍射图。图 3 是测得的晶体光学干涉条纹, 其均匀度为 $7.05(10^{-5})$ 。

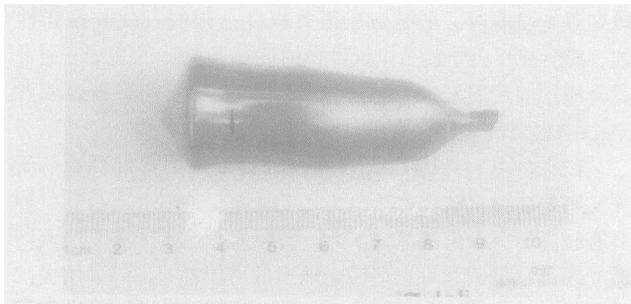


Fig 1 Single crystal of $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}:\text{ZnO}$ grown by the Czochralski method

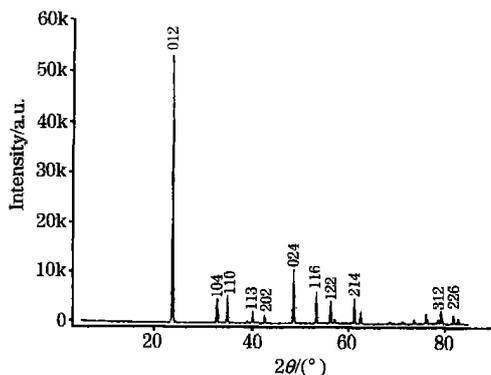


Fig 2 The X ray powder diffraction pattern of $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}:\text{ZnO}$ crystal

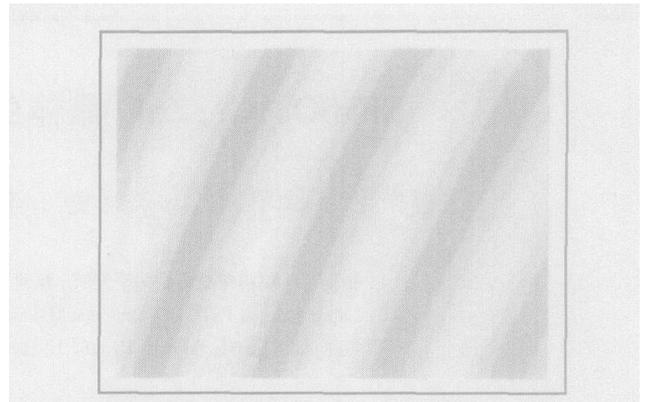


Fig 3 Optical interference stripe of $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}:\text{ZnO}$ crystal

2 光谱测试

我们采用美国 Lambda 35 紫外分光光度计, 测量了 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}:\text{Zn}$ 晶体在室温下的吸收光谱, 如图 4 所示。 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}:\text{Zn}$ 有 2 个宽的吸收峰, 峰值分别在 480 和 660 nm 处, 再从图 5 所示的 Cr^{3+} 离子在八面体配位场中的 Tanabe Sugano 能级图, 可知 480 nm 的吸收峰对应的是 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 总自旋能级之间的跃迁, 而 660 nm 的吸收峰对应的则是 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 总自旋能级之间的跃迁。同时还存在 2 个较弱的吸收峰, 峰值分别为 685 和 727 nm, 分别相应于 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ (零声子线) 能级之间的跃迁。同时我们采用

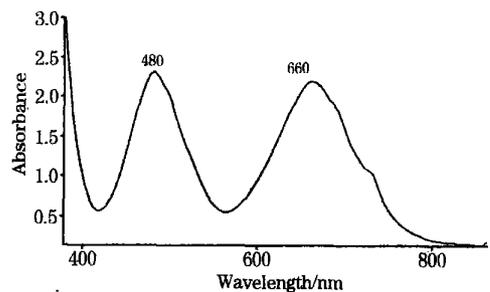


Fig 4 Room temperature absorption spectrum of $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}:\text{ZnO}$ single crystal

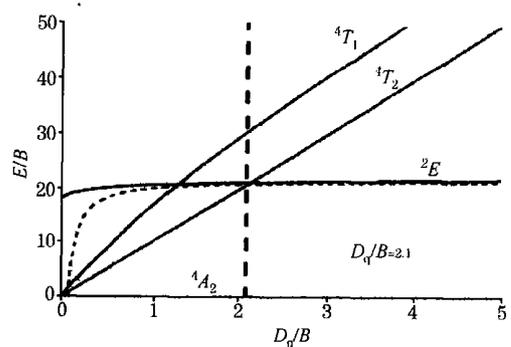


Fig 5 Tanabe Sugano's diagram for Cr^{3+} in the octahedron lattices

The solid line for 2E level corresponds to the exact diagonalization of the matrix from Ref. [4]

Edinburgh Instrument FLS920 荧光谱仪在室温下对 LiNbO₃: Cr: Zn 晶体样品进行了荧光测试研究, 如图 6 所示, 光源为 Xe 灯, 为了激发 Cr³⁺ (Nb⁵⁺), 采用 660 nm 的激发光激发, 检测器为光电倍增管, LiNbO₃: Cr: Zn 晶体的荧光宽带范围为 802 ~ 988 nm, 波长峰值为 874 nm, 对应于⁴T₂ → ²E, ⁴A₂ 的联合能级跃迁, 荧光峰波长约为 754 nm, 相应于²E → ⁴A₂ (零声子线) 能级跃迁。

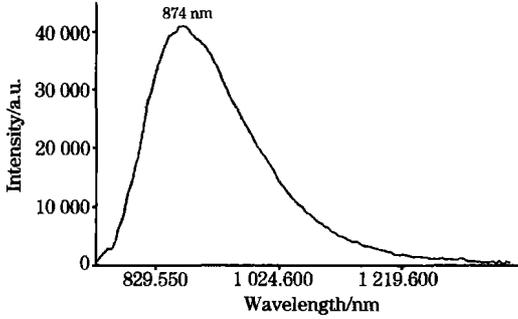


Fig 6 The fluorescence spectrum of LiNbO₃: Cr: ZnO crystal
The excitation wavelength was 660 nm

3 光谱参数的计算

Cr³⁺ 离子在晶体中占据八面体格位, 计算其晶场参数可以采用近似正八面体 O_h 晶场处理。八面体的晶场强度 D_q 可以直接从⁴A₂ → ⁴T₂ 的吸收峰中得到, 计算公式为

$$D_q = [E(^4T_2) - E(^4A_2)] / 10$$

Racah 参数 B 可以从吸收光谱中的 2 个强吸收峰算得, 令 ΔE 为⁴T₂ 和⁴T₁ 的能级差, 计算公式为

$$\frac{B}{D_q} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{D_q}\right)^2 - 10\left(\frac{\Delta E}{D_q}\right)}{15\left(\frac{\Delta E}{D_q} - 8\right)}$$

另一个 Racah 参数 C 可以从 Henderson 等^[5] 的近似表达式中

$$C = [E(^2E) - 7.9B + 1.58B^2/D_q] / 3.05$$
 得到, 而确切的 C 值则要通过文献[6] 的²E 能级对应的 4 × 4 的对角矩阵求得。

从图 2 中可以获得²E 能级的对应能量, E(²E) = 727 nm (13 755 cm⁻¹), 再代入先前算得的 D_q 和 B 从而得到 C。可得 D_q = 1515.2 cm⁻¹, B = 557.0 cm⁻¹, C = 3187.8 cm⁻¹, D_qB = 2.72。

通过上面计算得到的 Racah 参数, 我们可以计算对应的相关能级, 令⁴A₂ 能级为零, 从以上的公式可以得到

$$\begin{cases} E(^4A_2)/B = 0 \\ E(^4T_2)/B = 10a \\ E(^4T_1)/B = \{20 + 15a - [(10 + 15a)^2 - 480a]^{1/2}\} / 2a \\ E(^2E)/B = 3.05C/B + 7.90 - 1.80a \\ \text{Where } a = B/D_q \end{cases}$$

把 D_q, B 和 C 参数代入能量久期方程, 计算得到 Cr³⁺ 在晶体中的能级列于表 1。而表 2 给出了 Cr³⁺ 在 LiNbO₃: ZnO 晶体中能级的理论和实验值, 从表中可以看出, 理论值与实验值非常吻合。氧化物中三价铬离子⁴A₂ 与⁴T₂ 之间跃迁的有效单模声子能量的估算公式为⁷

$$\eta\bar{\omega} \approx 2.25E_a[0.345\theta(E_a - E_e)]^{1/2}$$

通过上式我们可以计算得到声子能量 ηω̄ 为 329 cm⁻¹, 相应的斯托克斯位移计算公式为 E_s = 2Sηω̄ = E_a - E_e, 其中 S 为黄昆-里斯常数。代入 E_a 和 E_e, 可以求得 S 为 5.64。

Table 1 Energy levels of LiNbO₃: Cr: ZnO crystal

O _h group show ^{2s+1} Γ _i	Level	Energy/cm ⁻¹	Energy of related to ground state/cm ⁻¹
	^t 3 ₂	- 6 003	20 534
² T ₂ (^a 2D, ^b 2D, ² F, ² G, ² H)	^t 2 ₂ (³ T ₁)e	2 203	28 740
	^t 2 ₂ (¹ T ₂)e	10 372	36 909
	^t 2e ² (¹ A ₁)	18 813	45 350
	^t 2e ² (E ₁)	36 299	62 836
	^t 2 ₂	- 12 343	14 193
² T ₁ (² P, ² F, ² G, ² H)	^t 2 ₂ (³ T ₁)e	2 501	29 038
	^t 2 ₂ (¹ T ₂)e	6 474	33 011
	^t 2e ² (³ A ₂)	17 319	43 856
	^t 2e ² (¹ E)	22 727	49 264
	^t 2 ₂	- 12 800	13 737
² E(^a 2D, ^b 2D, ² G, ² H)	^t 2 ₂ (¹ A ₁)e	19 620	46 157
	^t 2 ₂ (E ₁)e	4 106	30 643
	e ³	39 210	65 747
	^t 2 ₂ (³ T ₁)e	- 5 704	20 833
⁴ T ₁ (⁴ P, ⁴ F)	^t 2e ² (³ A ₂)	6 440	32 977
	^t 2 ₂ (³ T ₁)e	- 11 385	15 152
⁴ T ₂ (⁴ F)	^t 2 ₂ (³ T ₁)e	- 11 385	15 152
² A ₁ (² G)	^t 2 ₂ (¹ E)e	406	26 943
² A ₂ (² F)	^t 2 ₂ (¹ E)e	11 546	38 083
⁴ A ₂ (⁴ F)	^t 2 ₂	- 26 537	0

Table 2 Theoretical and experimental values of energy levels of Cr³⁺ in LiNbO₃: ZnO crystal

Level	Theory values/cm ⁻¹	Experiment values/cm ⁻¹	Relative error/%
² E(<i>t</i> ₂ ³)	13 737	13 755	0.13
² T ₁ (<i>t</i> ₂ ³)	14 193	14 620	2.92
⁴ T ₂ [<i>t</i> ₂ ³ (³ T ₁) <i>e</i>]	15 152	15 221	0.45
⁴ T ₁ [<i>t</i> ₂ ³ (³ T ₁) <i>e</i>]	20 833	20 790	0.21

Table 3 The Huang Rhys parameter and the phonon energy of Cr³⁺ in several crystals

	<i>T</i> /K	<i>E</i> _a /cm ⁻¹	<i>E</i> _e /cm ⁻¹	<i>S</i>	$\bar{\eta}\bar{\omega}$ /cm ⁻¹
LiNbO ₃ : ZnO (4.6 mol%)	295	15 152	11 441	5.64	329
LiNbO ₃	295	15 221	11 494	5.52	331
Al ₂ (WO ₄) ₃	295	16 821	13 514	4.27	387
K ₂ NaScF ₆	295	15 600	13 100	3.30	379
K ₂ NaGaF ₆	295	160 00	13 600	3.03	396
Na ₃ Ga ₂ Li ₃ F ₁₂	18	16 069	13 313	3.7	372
ScF ₃	14	14 280	12 028	3.0	367

表 3 给出了计算得到的 LiNbO₃: Cr: ZnO 晶体和几种其他晶体中 Cr³⁺ 离子⁴T₂ → ⁴A₂ 跃迁的黄昆-里斯数和声子能量计算值的比较。我们从中可以看出, 氟化物的黄昆-里斯常数一般比氧化物的小, 说明 Cr³⁺ 离子在氟化物中的晶场耦合要小于氧化物。而 LiNbO₃: Cr: ZnO 晶体的黄昆-里斯常数比 LiNbO₃: Cr 晶体的大, 则是由于 Zn 离子的掺入增强了晶场的耦合。

4 讨论

CZLN 晶体在生长的过程中出现了部分开裂现象, 尤其在放肩到等径交界处比较容易开裂, 采取 *C* 轴方向的籽晶以及降低提拉速度, 提高籽晶旋转速度可以提高晶体的生长质量, 从而避免晶体的开裂, 同时要采取缓慢放肩与等径的方法。

通过电耦合等离子体发射光谱法通测, 发现在 CZLN 晶体中的 Cr 离子的分凝系数为 5.12, Zn 离子的分凝系数为 0.8。由于 Cr 离子的分凝系数很大, 因此要适当控制原料中的 Cr 含量, 否则会导致晶体中的 Cr 浓度过高而产生猝灭。Cr 过高的分凝系数也会导致晶体的不同部位 Cr 浓度也不相同, 因此在生长大尺寸晶体的时候, 控制掺杂浓度的均匀性显得十分重要, 实验表明通过降低提拉速率可以适当减

少前后端浓度的差异。

在图 5 中可以得知, 这个系统中的 ²E 和 ²T₁ 能级的能量基本上不随晶场强度而改变。这种能级受到晶格振动的影响自然是很小的, 而且其自旋状态与基态不同, 受自旋禁戒跃迁选择定则的限制, 辐射跃迁的概率也很小。当晶体处于强晶场的情况下, 晶体吸收带的 ⁴T₁ 和 ⁴T₂ 能级都在 ²E 能级上方, 吸收带的粒子到 ²E 能级有比较大的无辐射跃迁, ²E 能级上的粒子在一般温度下又不可能靠热分布到 ⁴T₂ 能级上, 所以强晶场晶体只有光谱线宽很窄的 *R* 线发光。⁴T₂ 能级的位置随晶场强度的变化而有很大的变化, 当 *D*_q/*B* = 2 附近时, 晶体处于中阶晶场情况, ⁴T₂ 能级靠近 ²E 能级的上方, 这时寿命比较长的 ²E 能级形成一个“粒子库”, 它可以“留住”来自吸收带 ⁴T₁ 的粒子, 随时供给 ⁴T₂ 能级。

在 LiNbO₃ 晶体中, 由于在八面体配位 Li⁺—O²⁻ 和 Nb⁵⁺—O²⁻ 有着不同的键长和键强, 当掺入 Cr³⁺ 时会产生大量的晶格畸变。晶体中混掺 ZnO 或者 MgO 时表现出有趣的光学现象, 当晶体中 MgO 或 ZnO 浓度低于 4.5 mol% 时, 晶体呈现均匀的墨绿色, 而当 MgO 或 ZnO 浓度高于 4.5 mol% 时, 晶体呈现出粉红色。在化学计量比和近化学计量比的 LiNbO₃ 晶体中存在 2 种可接受的阳离子空位模式: Li⁺ 空隙和 Nb⁵⁺ 空隙模式, 从而形成 Li⁺ 空位([V]_{Li}) 和反锆位([Nb]_{Li})。在 ZnO 含量低于 4.6 mol% 时, Cr³⁺ 进入形成 [Cr]_{Li}, 因此在吸收光谱中能观察到 [Cr]_{Li} 的 ⁴A₂ → ⁴T₁ 和 ⁴A₂ → ⁴T₂ 跃迁的电子振动辐射造成的 2 个宽吸收峰。当 ZnO 含量高于 4.5 mol% 时, 能同时形成 [Cr]_{Li} 和 [Cr]_{Nb}, [Cr]_{Nb} 的形成会导致吸收光谱的一些变化^[8]。除了这 2 个宽吸收峰以外, 还有 1 个窄的吸收线峰, 主要由于 ⁴A₂ → ²E 的能级跃迁造成。

从荧光光谱图上可以看到, 晶体对 420 nm 附近紫外区虽然有一定的吸收, 但是, 我们所用的晶体未曾镀增透膜, 而且所用于测试荧光的光分光度计也并未考虑到晶体 2 个表面的反射损失, 如果考虑到这些因素, 则晶体在 420 nm 附近的吸收应该扣除 4.1% (晶体在这波长附近的折射率大约为 2.2), 因此, 晶体在 420 nm 附近的透光率就很大了, 其在 840 nm 附近产生的激光, 完全有可能通过自身的倍频产生 420 nm 附近的紫色激光输出。

研究结果表明: LiNbO₃: Cr: ZnO 晶体具备可调谐激光晶体的基本光谱要求, 而且它具有良好的机械性能、导热性能和化学稳定性, 是完全有可能实现宽频带可调谐激光输出的。同时它又具有较大的非线性倍频系数, 有可能实现 420 nm 附近紫外的自倍频激光输出。目前, 有关晶体的激光性能测试研究正在进行中。

参 考 文 献

- [1] Nikolov I, Mateos X, Guell F, et al. *Optical Materials*, 2004, 25: 53.
- [2] Bhatt Rajeev, Kar S, Bartwal K S. *Solid State Communications*, 2003, 127: 457.
- [3] Saira Karvinen and Ralf Johan Lamminmäki. *Solid State Sciences*. Volume 5, August Issue, 2003, 5: 1159.
- [4] Torchia G A, Sanz Garcia J A, Diaz caro J, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 288: 65.
- [5] Henderson B, Imbush G F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Oxford Science Publications, 1989.
- [6] Sugano S J, Tanabe Y, Kamkura H. *Multiplets of Transition Metals Ions in Crystals*. New York: Academic Press, 1970.
- [7] Luo Zundu, Huang Yidong. *Spectrum Physics of Solid State Laser Materials*. Science and Technology Publishing Company of Fujian Province, 2003. 120.
- [8] Diaz Caro J, Garcia Sole J, Bravo D, et al. *Phys. Rev.*, B, 1996, 54: 27.

Study on the Growth and Spectral Characteristics of LiNbO₃:Cr:ZnO Crystal

YOU Zhenyu¹, TU Chaoyang^{1*}, ZHU Zhaojie¹, LI Jianguo¹, WEI Min¹, Alain Brenier²

1. Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China

2. Laboratoire de Physico Chimie des Matériaux Luminescents, UMR CNRS 5620, Université Claude Bernard Lyon1, 10 rue Ampère, 69622 Villeurbanne, France

Abstract The LiNbO₃:Cr:ZnO crystals with the size up to $\varnothing 20 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ were grown by the Czochralski technique. The absorption spectrum shows that there are two strong absorption wideband peaks and one weak absorption peak of to Cr³⁺ ion in the crystal. The peak values of the two strong absorption wideband peaks are 480 and 660 nm, which correspond to $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ and $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ transitions, respectively. The weak absorption peak at 727 nm corresponds to $^4A_2 \rightarrow ^2E$ (*R* line) transition; The fluorescence spectrum shows that one emission wideband peak ranging from 802 to 988 nm coexists with one weak emission peak at 754 nm corresponding to $^4T_2 \rightarrow ^2E$ transition. The peak value of emission wideband is at 871 nm, which corresponds to $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ transition. The crystal field and Racah parameters were calculated, and $D_q/B = 2.72$ indicates that it has a stronger crystal field. The result shows that the wideband tunable laser can be obtained from this crystal because it not only has the necessary spectral characteristics required for tunable laser crystal but also has good physical chemical properties. Furthermore, the UV laser at about 420 nm can also be obtained from the crystal by its self frequency doubling because it has a higher frequency doubling coefficient.

Keywords LiNbO₃:Cr:ZnO(CZLN) crystal; Crystal growth; Spectral characteristic

(Received Jul. 26, 2004; accepted Nov. 28, 2004)

* Corresponding author