

# 钇铝石榴石单晶的生长及光学不均匀性\*

钇铝石榴石研究小组

(中国科学院物理研究所)

## 提 要

用提拉法生长了掺钕钇铝石榴石晶体。比较了从不同钕离子浓度的熔体中生长的晶体的光学不均匀性及其激光性能。在我们实验的钕浓度范围内,当生长条件大致相同时,钕离子浓度愈高,晶体的光学均匀性愈差。改变生长条件,使晶体的均匀性相近时,其脉冲激光效率随钕浓度的提高而有所改善。此外,还研究了晶体的光学不均匀性对晶体的激光性能的影响。

研究了影响晶体光学质量的两种重要缺陷,即核心和生长条纹。在倒圆锥形固液界面的顶端,(211)小面的出现,形成了核心。核心处具有较高的钕浓度、较高的位错密度和较大的应力,并使激光束产生严重的畸变。由于温度起伏形成的生长条纹对激光束产生衍射和散射作用。核心的出现与掺钕关系不大(主要取决于界面形状);而条纹的加剧则与熔体中的钕浓度有着明显的关系。

## 一、引 言

掺钕钇铝石榴石( $Y_3Al_5O_{12}:\text{Nd}^{3+}$ ,简称YAG: $\text{Nd}^{3+}$ )单晶是目前广泛应用的一种优质激光振荡晶体。近年来,激光技术的发展大大促进了YAG: $\text{Nd}^{3+}$ 晶体研究工作的进展<sup>[1-4]</sup>。

我们用提拉法生长了YAG: $\text{Nd}^{3+}$ 单晶。在本文中比较了从不同 $\text{Nd}^{3+}$ 离子浓度的熔体中生长的晶体的光学不均匀性及其激光性能。并讨论了晶体生长和光学不均匀性的一些问题。

## 二、实 验

晶体是用提拉法生长的。生长装置是由TDK-36AZ型硅单晶炉经局部改装而成。采用高频感应加热(8千瓦—250千周)。钕坩埚直径为60毫米,高为40毫米,可装料250克左右。图1为炉内装置示意图。

原料采用三种氧化物:氧化钇(纯度为99.995%),氧化钕(纯度为99.995%)和氧化铝(由指定纯硫酸铝铵分解而得)。将这些氧化物在800℃灼烧去水,按化学式 $(3-x)Y_2O_3 \cdot xNd_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 的配比称量,然后将称

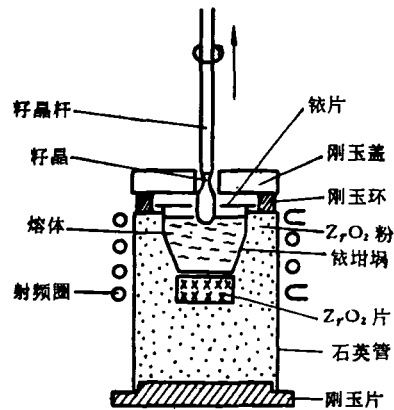


图1 炉内装置示意图

好的三种氧化物置于塑料球磨罐中混摇10小时,最后将混好的原料静压成型,即可用于晶体生长实验。生长前将炉内抽空至 $5 \times 10^{-4}$ 托以上,然后充1.5公斤/厘米<sup>2</sup>的高纯氮气。对于不同掺钕量的熔体,分别采用1.2—2.5毫米/小时的生长速率,以保证晶体的光学质量。晶体的转速一般为70转/分,籽晶的取向一般为 $\langle 111 \rangle$ 。

\* 1973年3月25日收到。

在晶体生长过程中,温度的控制是一个极为重要的条件、因为温度的不稳定会导致晶体不均匀性和缺陷的增加,损害其光学质量。我们的实验是用高频发生器工作线圈电流的信号反馈控制输入电压,进行控温,控温精度为  $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 。采用这种简易的稳压控温技术,晶体外形得到明显的改善。附加简单的程序控制装置,初步达到了半自动生长的目的。图 2 是  $\langle 111 \rangle$  取向的  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  晶体。



图 2 沿  $\langle 111 \rangle$  轴生长的  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  晶体

长出的晶体分别进行光学均匀性的观察和激光性能测试。用于激光测试的样品,首先用正交偏光检查,选取晶体中的优质部分,经机械加工后(端面不平直度  $< \lambda/10$ , 端面不平直度  $< 0.5'$ , 垂直度  $90^{\circ} \pm 2'$ ),分别在脉冲和连续激光器上测试其振荡阈值、单程损耗、输出功率(或能量)等参数。

### 三、结果和讨论

#### 1. 掺钕浓度对晶体激光性能和光学均匀性的影响

钕在晶体中的浓度直接影响晶体的激光性能和光学均匀性<sup>[1]</sup>。为了研究这种关系,我们从含钕离子分别为 1, 2, 3 和 4 原子%的熔体中生长了不同含钕量的晶体,并选取典型晶体测试激光性能和观察晶体的光学均匀性。

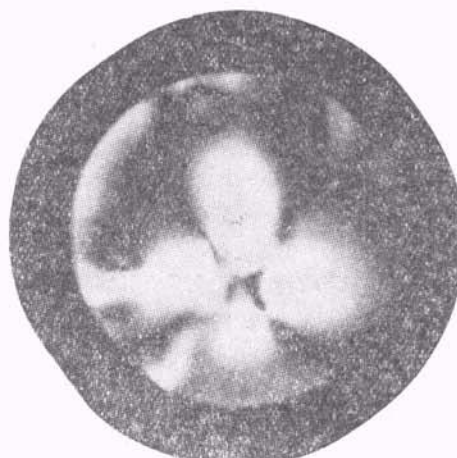
表 1 列出了熔体和晶体的钕含量与晶体激光性能的关系。从表 1 可以看出,激光效率随着钕含量的增加而明显地提高。甚至还发现,从含钕 4 原子%的熔体中生长的,即使光学均匀性较差的晶体,其激光性能仍优于光学均匀性较好的低含钕量晶体。

表 1 钕含量和晶体激光性能的关系

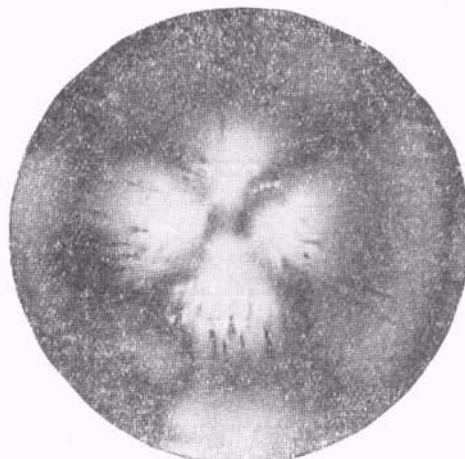
熔体的钕含量 原子%	晶体的钕含量 原子%	脉冲效率	
		第一组%	第二组%
1	0.23	0.19	
2	0.39	0.32	
3	0.69	0.39	1.3
4	0.91	0.92	1.6

在泵浦、谐振腔等条件相同的情况下,激光棒的效率取决于激光棒对泵浦能量吸收的多少和将吸收的能量转变为激光输出的比率。晶体中钕浓度愈大,对泵浦能量吸收越多,泵浦效率越高。高浓度时,单位体积内激活离子的数目多,受激辐射能量相对于低浓度时

增大。低浓度时,离子反转容易达到饱和,即使增加泵浦能量,也不能提高输出能量。



(a) 从 1 原子%钕浓度的熔体中长出的晶体



(b) 从 2 原子%钕浓度的熔体中长出的晶体



(c) 从 3 原子%钕浓度的熔体中长出的晶体

图 3  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  晶体横切片在正交偏光下观察到的不均匀性

晶体的光学观察说明,在相同的生长条件下,熔体中钕浓度越高,培育出的晶体光学均匀性愈差。因为,钕离子进入 YAG 晶体点阵取代钇离子,  $Nd^{3+}$  的离子半径(1.15 埃)较  $Y^{3+}$  的离子半径(1.06 埃)大 10% 左右,  $Nd^{3+}$  离子的掺入有其结构上的困难,容易引起晶格畸变。另外,由于钕在 YAG 中的分凝系数很小(约 0.2),在相同的生长条件下,熔体中钕浓度增大,容易形成组分过冷,由此导致晶体缺陷的增加。图 3 显示了正交偏光下,含钕量不同的晶体的光学不均匀性。

当然,熔体中的钕浓度并不是影响晶体光学均匀性的唯一因素。生长过程中温场条件、控温情况和拉速等都会明显影响晶体的均匀性。实际上,在钕浓度相同的情况下,由于生长条件不同,晶体的光学均匀性可以有很大的差别。

如上所述,在温场分布、控温精度等条件相同的情况下,当熔体的钕含量增加时,晶体的生长速率需作相应的降低,才能保持其结晶完整性。表 2 列出在不同掺钕量的情况下获得较完整的晶体所采用的提拉速率。

表 2 熔体中的钕浓度与所采用的生长速率

熔体中的钕含量(原子%)	0	1	2	3	4
晶体生长速率(毫米/小时)	2.5—3.0	2.2—2.4	2.0—2.2	1.8—2.2	1.4—1.7

提高晶体的钕含量可以改善晶体的激光效率。但是,随着钕含量的提高,生长高光学质量的晶体变得困难。另外,钕离子对的无辐射跃迁加剧,使钕离子荧光量子输出减少,即产生“浓度猝灭”。因此,钕浓度的提高是有一个限度的。

## 2. 晶体的光学不均匀性对激光性能的影响

晶体的光学不均匀性是影响激光性能的一个重要因素。表 3 列出了五根激光棒的光学不均匀性和激光性能的测试结果。从表 3 可以看出,随着晶体光学质量的改善,激光棒的阈值和单程损耗降低了,而激光效率得到提高。晶体消光比的数值与晶体的激光性能有很好的对应关系,它反映了晶体中各种不完整性的综

表 3 晶体的光学不均匀性和激光性能的关系

编号	光 学 质 量				激 光 性 能		
	均匀性 (正交偏光)	均匀性 (激光干涉)	散 射 (钕离子 激光器)	消光比 分 贝	阈 值 焦 耳	单程损耗 $\times 10^{-1}$ /厘米	脉冲效率 %
1	有核心,一端生长条纹紊乱	差	一端有 散射物	3.0	4.7	10	0.11
2	边沿有一点核心,有一处生长 条纹紊乱	稍差	“	10.7	2.9	4.6	0.30
3	无核心,生长条纹淡而规则	稍差	“	24.0	2.4	3.8	—
4	无核心,生长条纹淡而规则, 有一云雾状生长层	尚可	散射轻	24.3	1.7	2.9	0.50
5	无核心,生长条纹淡而规则	尚可	一端有 散射物	25.6	1.0	1.6	0.51

合效果,是晶体光学质量优劣的一个比较全面的标志。当然,消光比的数值不能告诉我们晶体优劣的原因是什么,要改善晶体质量还要采用其他的观测手段。

由于这五根棒都存在着几种影响均匀性的缺陷,因此,无法判断某一种缺陷对激光性能的独立的影响。总的看来,核心和紊乱的生长条纹对晶体的均匀性和激光性能危害最大。为了研究晶体中的散射物的影响,从一个含钕量为 1.7 原子%的晶体上取出两根晶体棒,它们的核心和生长条纹近似相同。含有散射物的一根棒,其消光比为 10.6 分贝;而不含散射物的一根棒,其消光比为 17 分贝。由此可见,晶体中的散射物对晶体的均匀性也有较大的影响。显然,好的激光

棒不能含有核心、紊乱的生长条纹和散射物。

## 3. 晶体光学不均匀性的观测

用正交偏光法、干涉法和 X 射线形貌法对 YAG:  $Nd^{3+}$  晶体的核心、侧心和生长条纹进行观测,得出了大致相同的结果。

(1) 核心和侧心 在沿  $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 211 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 110 \rangle$  方向生长的固液界面呈倒圆锥形的晶体中,观察到严重影响晶体光学均匀性的核心和核心周围的多个侧心。图 4 显示了晶体中的核心沿  $\langle 111 \rangle$  方向生长的晶体,其核心与生长锥顶端的三个结晶小面对应(图 5)。经定向,三个小面均为  $(211)$  面,它与  $\langle 111 \rangle$

方向成  $19.47^\circ$  的夹角。而每个侧心也各自对应于一个  $(211)$  小面，这种小面与  $\langle 111 \rangle$  方向成  $61.87^\circ$  的夹角。有时  $(110)$  面也参与成心，它与  $\langle 111 \rangle$  方向成  $35.26^\circ$  的夹角。

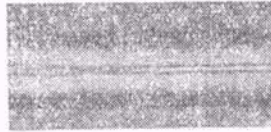


图4 晶体中的核心  
(将晶体放在折射率相近的油中，在正交偏光下观察)

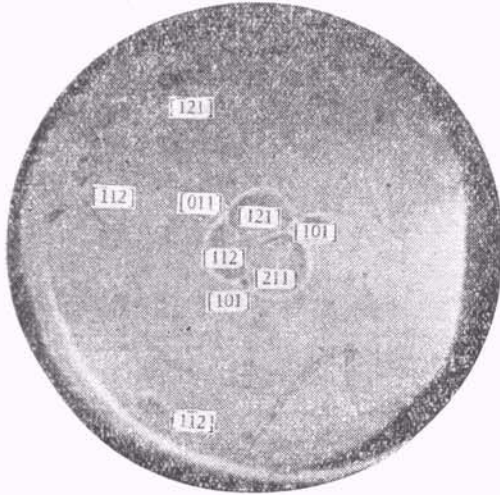


图5 核心与侧心以及它们与结晶学面对应关系(点光源照片)

在正交偏光下，我们看到核心和侧心是巨大的应力中心，由它们引起的应力场要比它们本身的线度大好几倍。

用正磷酸，在  $280^\circ\text{C}$  的温度下，腐蚀晶体的横向切片。显微镜下观察腐蚀切片，我们看到核心和侧心处具有较高的蚀坑密度(约  $10^5/\text{厘米}^2$ )。其他地方的蚀坑密度约为  $10^2/\text{厘米}^2$ 。这说明核心和侧心处位错等缺陷要比其他地方严重的多。

化学分析指出核心区的钨含量比非核心区高19% (表4)。

表4 核心区及非核心区钨含量的对比

编号	核心区的钨含量 重量%	非核心区的钨含量 重量%
328	0.69	0.58
333	0.68	0.57

如上所述，在核心和侧心区，内应力的存在会引起应力双折射；钨含量与周围区域不同会引起折射率的不同。此外，核心区和侧心区具有较高的位错密度，与这些位错相联系的夹杂物等缺陷会使光束产生散射。因此，核心和侧心对激光束的影响是严重的。图6表明核心和侧心使激光束产生了严重的畸变，其光学均匀性是低劣的。

核心和侧心的出现是与倒圆锥形界面上  $(211)$  小

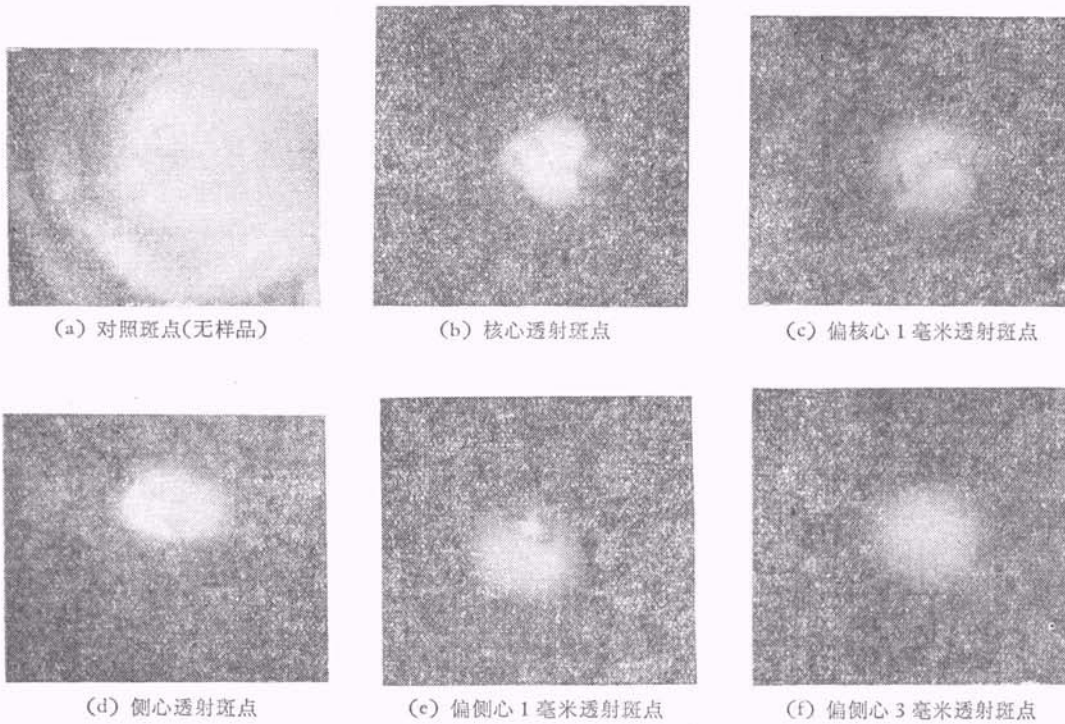


图6 晶体中核心和侧心对透射 He-Ne 激光斑点形状的影响

面的形成密切相关。因此,改变温场分布,使固液界面由凸变平,以避免(211)小面的出现就能够得到无核心的晶体。实验表明,即使在中等转速下也能够实现这一点。

(2) 生长条纹 在正交偏光下,晶体中存在着反差明显的生长条纹。条纹的间距为几十微米到几百微米。晶体的纵切片显示了呈锥形的生长条纹和核心区的生长条纹,它描绘出生长时固液界面的形状及其推进过程(图7)。生长条纹并不是均匀的倒圆锥形,

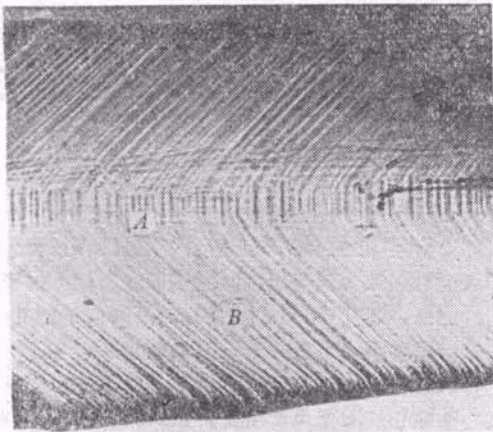


图7  $\langle 211 \rangle$  晶体中的核心与生长条纹

而是有方向性的,即有的方向不显著,有的方向显著些(图8)。在有侧心的晶体中,这种现象更为明显。生长条纹显著的方向大都在核心和侧心连结起来的平面内。这说明条纹的方向性也与(211)小面的出现有着密切的关系。



图8 晶体中生长条纹的方向性

实验证明,生长条件的任何明显的变化(如加热功率的起伏、拉速的改变等)都会引起生长条纹明显的变化。因此,可以认为温度的起伏引起生长率的变化,进而引起杂质分布的变化,形成了生长条纹。

未掺钕的晶体,仍有明显的核心,而生长条纹虽然存在,但反差很弱,几乎看不出来。在掺钕的晶体中,条纹十分明显,且随着钕含量的增加而更加显著。因此,钕离子的掺入对条纹的加剧起了很大的作用。

条纹之间,钕和其他杂质的不一致,将引起折射率的差异,而使光产生散射作用。用氩-氟激光束垂直照射到晶体纵切片上,生长条纹的作用如同衍射光栅,光

束将产生明显的衍射和散射效应(图9)。因此,生长条纹是损害晶体光学均匀性的另一种重要的缺陷。

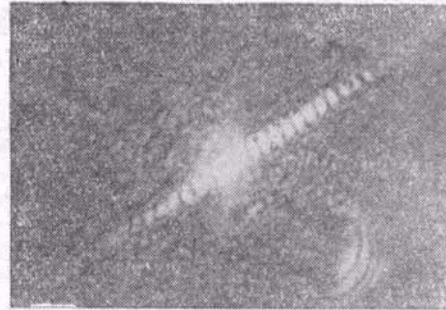


图9 生长条纹对激光束的衍射和散射

#### 四、结束语

在提拉法生长的  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  晶体中,观察到小面化的核心和侧心。晶体中应力和位错蚀坑的分布以及核心和侧心使激光束产生严重的畸变,表明核心区和侧心区的完整性比非核心区要差的多。这种严重破坏晶体光学均匀性的核心和侧心的出现,与倒圆锥形生长界面上(211)小面的形成直接相关。而与钕浓度无明显的依赖关系。

生长条纹是破坏晶体光学均匀性的另一种重要缺陷。生长条纹对激光束的衍射和散射作用,表明条纹之间的折射率是不同的。条纹显著程度与(211)小面的形成及熔体中的钕浓度密切相关。当生长条件的变化导致固液界面附近的温度发生变化时,条纹将产生相应的变化。

晶体中的钕浓度和晶体的光学质量对晶体的激光性能有显著的影响。晶体中的钕浓度还明显的影响晶体的光学均匀性。当晶体的均匀性相近时,其激光性能在钕浓度较高时为好。在相同的生长条件下,熔体中的钕浓度愈高,生长出的晶体,其光学均匀性愈差,因此,随着掺钕量的增加,生长速率需作相应的降低,才能保持其结晶完整性。

我们对  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  单晶的生长规律以及晶体的光学均匀性和激光性能与生长条件三者的联系进行了初步的研究,深入揭示它们的客观规律,尚待进一步开展科学实验。

#### 参考文献

- [1] Linares, R.C., *Solid State Commun*, **2** (1964), 229.
- [2] 白木健一,《应用物理》, **38** (1969), 177.
- [3] Belt, R.F., *J. Crystal. Growth*, **13/14** (1972), 268.
- [4] Belouet, C., *J. Crystal. Growth*, **15** (1972), 188.
- [5] 陆学善,《激光基质钕铝石榴石的发展》,科学出版社, (1972).