

高频加热引上法生长铝酸钇单晶

中国科学院上海光机所晶体组

提 要

本文提出用白宝石片封住保温罩观察窗口的办法改进了高频加热引上法生长 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 单晶的热场条件;观察到 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 单晶的内部形态及局部的光学不均匀性;实现了 c 轴 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 激光器的连续输出,并观察到它的偏振特性。

铝酸钇(YAP)晶体属斜方晶系的钙钛矿型结构化合物,它是稀土和铁过渡族的激活和敏化离子的理想基质晶体。二种类型的离子可以分别取代进入 Y^{2+} 离子格位和 Al^{3+} 离子格位而不需要电荷补偿。在 Багдасоров^[1] 合成 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体之后, Weber^[2] 等人对它作过比较全面的研究。它的许多物理和光谱性质与激光晶体 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 相似,并且还具有一些特性,其中值得注意的是偏振输出和选择不同的结晶取向以适应不同的激光工作方式。YAP 晶体中 Y—O 键长为 2.62\AA , 较之 YAG 晶体中 Y—O 键长(2.45\AA)为大,使较大的稀土离子如 Nd^{3+} 容易掺入,在 YAP 中的分凝系数近于理想(~ 0.8)。 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体的这些优越性有可能弥补 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 在实际应用中所受到的限制。因此近年来它一直是一种引人注目的激光晶体。

为了摸索 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体付于实际应用的可能性,我们用高频加热引上法生长了 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 单晶。对它的生长条件进行了一定的探讨,初步观察了晶体中的缺陷,并测试了一些激光性能。

一、晶体生长

1. 设备及装置

本工作用上海无线电器材厂生产的 2010 型高频发生器,频率为 200 千周,板极输出功率为 8 千瓦。为了尽量维持生长条件的稳定,对输入高频发生器的三相电压及灯丝输入用电子管稳压器稳压。在改装的 TDK-36 型单晶炉中,以钽坩埚($\phi 59$ 毫米、高 43 毫米)为盛料容器和感应热源生长 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 单晶。通过调节高频发生器振荡管的板流改变输入炉内的功率,控制晶体生长。图 1 是晶体生长所用的装置。采用这种装置可以达到适合于 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 单晶生长所需要的热条件。在我们的实验中用钽筒($\phi 47$ 毫米、高 30 毫米)、钽片($\phi_{\text{外}} 60$ 毫米、 $\phi_{\text{内}} 30$ 毫米)为辅助加热器以及用白宝石片封住保温罩的观察窗口是获得 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 单晶的极为重要的条件。晶体引上速度为 3 毫米/小时,晶体旋转速度为 40~60 转/分,晶体的生长是在 1.5 公斤/厘米² 的氮气氛中进行。这些并非是最佳生长参数,只是为了把它作为一个固定的参数来适当地估计 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 单晶生长所需要的热场。

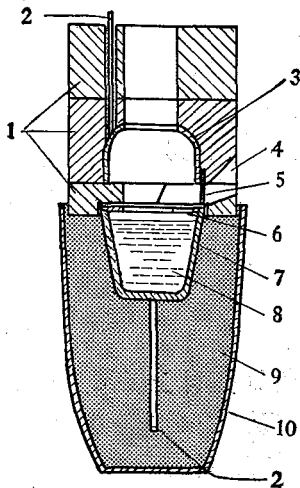


图1 生长 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ 单晶的装置

1—保温盖；2—地线；3—钽筒；
4—观察窗口；5—宝石片；6—钽
片；7—钽坩埚；8—熔体；9—氧
化锆粉；10—氧化铝坩埚

2. 原料和组分

原料纯度分别为 Y_2O_3 : 99.99%、 Al_2O_3 : 99.99%、 Nd_2O_3 : 99.85%。原料按 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$ (克分子比) 的配比制取。 Nd^{3+} 离子是以 Nd_2O_3 的形式按重量百分数加于原料中的。

上述原料分别先于 1300°C 焙烧 2~3 小时。再按化学反应式 $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NdAlO}_3$ 及 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{YAlO}_3$ 正确计算所需要的用量, 进行正确配料。经过 24 小时混合振荡后, 压块成型, 再于 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ 焙烧 4 小时。此料即可供生长 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 单晶使用。本工作中 Nd_2O_3 的加入量为 1.5~2.0% (重量)。也曾将 Nd_2O_3 先转变成 NdAlO_3 的形式加于原料中, 但是看不出对晶体生长有什么影响, 与 YAP 晶体的稳定性也无关。

3. 籽晶定向

YAP 晶体结构的各向异性也影响到它的光谱性质, 使得 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体的激光输出波长、偏振特性和输出能量均与结晶轴向有关。因此, 在实际工作中, 确定晶体的取向就成为首先需要解决的问题。

YAP 属于低级晶族, 是负光性的二轴晶, 光轴面即为 $a-c$ 面, 光轴角 $2v=70^\circ$, c 轴是锐角等分线。在聚敛偏光下观察二轴晶锐角等分线的干涉图象就可以定出 a 、 c 轴的方向。但是 YAP 晶体的光轴角较大, 不容易在较厚的晶体样品上同时观察到二个光轴的露头来确定 a 、 b 、 c 轴的方向。而 X 射线劳厄照相法在原理上可以测定出晶体的任何取向, 但是 YAP 晶体的晶胞常数中 $c(7.370 \text{ \AA}) > a(5.179 \text{ \AA}) \approx b(5.329 \text{ \AA})$, 用此法可以比较方便地区分 c 轴与 a 、 b 轴, 然而 a 、 b 轴之区分就不甚容易了。为此我们先用 X 射线劳厄照相法定出 YAP 晶体的 c 轴, 再用光学方法确定 a 、 b 轴方向。

第一根 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体是用 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 为籽晶引晶长成的, 晶体的生长方向称为自然生长方向, 晶体表面带有特征晶棱, 用 X 射线劳厄背反射照相测得此生长方向与 (001) 方向成 28° 夹角。

4. 热场的选择

在最初生长 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体的阶段, 我们发现该晶体在较大温度梯度的情况下容易开裂, 在环境的热变化较为剧烈的 TDK-36 型单晶炉中更是裂得粉碎, 甚至不能得到任何测试用的样品。此外, 在 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体生长过程中, 如 Geller^[3] 所指出的那种畸变型钙钛矿结构的孪晶习性容易显露。但是在实验中也观察到: 适当调节晶体生长所需要的热场条件, $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体的孪晶现象是可以克服的。

据此, 要生长出较为完整的 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 单晶首先应该对晶体生长所需要的热场作一选择。我们用

$\text{Ir}-\text{IrRh}$ (40%) 热电偶及 303 型电位差计测得炉中的相对温度。图 2 是从一组不同保温装置测得的炉内温度分布的曲线。其中曲线①代表了用钽筒及钽片为辅助加热器降低熔体界面以

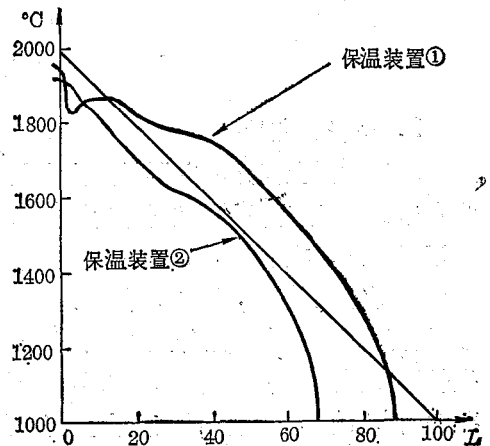


图2 不同保温装置的温度分布曲线

上的温度梯度后炉内轴向温度分布情况。由此温度分布曲线可知在熔体界面之上有温度突降区,在实验中并看到:当热电偶的测温点离开观察窗口时,所测温度就逐渐回升。这说明在高频加热引上法生长晶体的过程中,由于保温罩观察窗口与熔体界面近邻,炉膛内气体对流甚重,极易造成温度稍低的气流引入熔体界面,使界面处的温差悬殊,在这种热环境下生长的 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体极易受到热冲击而发生重开裂;也容易在 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体中产生孪晶。

根据上述测温结果,我们采用白宝石片封住保温罩的观察窗口,阻止了温度稍低气流引入界面,改进了 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体生长的热场环境。图中曲线②就是曲线①的装置经用白宝石片封住观察窗口后测量得到的炉内轴向温度分布情况。由曲线②可知,界面的温差已减小到 $\sim 10^\circ\text{C}/\text{毫米}$,消除了界面之上 5 毫米内所出现的温度分布起伏的现象,并且较为稳定。我们在 $\sim 10^\circ\text{C}/\text{毫米}$ 温度梯度的条件下,克服了 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体的严重开裂,也初步克服了 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体的孪晶现象,成功地生长了 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 单晶。这种条件下生长的晶体表面有回熔的痕迹。

在具备了合适的热场之后,由于熔融 YAP 晶体的过冷度较大,高温熔接生长晶体有利于避免孪晶的形成。这样一种热参量的调节在整个晶体的生长过程中应该始终注意,才可以避免 YAP 晶体中孪晶习性的随时显露。

此外,选择良种的籽晶可以避免籽晶中的孪晶延伸到生长的晶体中去。如果选用了含有孪晶的籽晶时,上述高温熔接工艺过程也能便于在引晶时,经过收颈的过程来消除一些孪晶。实验证明采用了收颈的过程可以淘汰籽晶中的孪晶部分,使生长的晶体中少含孪晶或不含孪晶,提高了晶体生长的成品率。

二、缺陷观察

1. 开裂

晶体生长时,晶体内部容易产生应力。这种应力主要是由于热和化学的因素加上由于结构变化引起的因素形成的。在 YAP 晶体中控制热应力引起的开裂是特别重要的。一般讲,材料的应力超过屈服强度,并且使材料超越了范性形变时即发生材料的开裂。YAP 晶体由于结构上的各向异性导致了它热性质的各向异性, a 、 b 、 c 三个轴向的膨胀系数分别为 9.5、4.3、10.8 ($10^{-6}/^\circ\text{C}$),容易在晶体内部形成较大的应力,以致许多晶体在降至低温时严重开裂。表 1 列出了二种界面温差情况下晶体生长后开裂情况的比较。

由表 1 可以看出,通过降低界面温差,减小热冲击,克服了严重开裂。对某些严重开裂的样品用 X 射线衍射法进行分析,并没有发现 YAP 晶体的分解产物 YAG 或 YAM。据 Wilker 所述,YAP 的晶相变化在它的熔点之上。因此,我们认为 YAP 的严重开裂主要是由于在较大温度梯度之下,晶体热性质的各向异性,在受到热冲击发生非自由膨胀或收缩后产生的热应力而引起的。

在晶体生长过程中,即使已处于合适的温度梯度,在晶体的直径几经调整的部位或留下稍明显的直径突变都会在该部位或在此之后引起横向开裂。所以在晶体生长过程中切忌通过停止引晶或下放来调整晶体的直径。晶体直径的变化应控制得较为缓慢,方能避免晶体的横向开裂。

表 1 二种界面温差晶体开裂情况

开裂情况 实验编号	界面温差		备 注
	77°C/毫米	10~20°C/毫米	
A ₃ -03	严重开裂		
A ₃ -04	严重开裂		
A ₃ -05		晶体没有开裂,并且孪晶现象减轻。	
A ₃ -06		晶体没有开裂,仅在末端有一轻微孪晶界面	晶体生长后,曾受快速降温的影响
A ₃ -07		晶体较粗(φ18毫米),仅在末端失透处有一小裂口	实验因高压突然停止后快速降温
A ₃ -08		晶体没有严重开裂,但孪晶严重	所用高~15毫米的保温盖已裂成六块,增加了温差
A ₃ -011		得全长 94 毫米 φ13 毫米 c 轴毛坯一根	制得二根 φ5×70~80 毫米的 c 轴 Nd:YAP 激光棒
A ₃ -013		得全长 115 毫米 φ14 毫米 c 轴毛坯一根	制得二根 φ6×60 毫米的 c 轴 Nd:YAP 激光棒

2. 孪晶

畸变钙钛矿型结构中的孪晶现象严重存在于我们最初生长的 c 轴 Nd³⁺:YAP 晶体中。可直观地看到孪晶接合缝。孪晶接合缝有时贯穿于整根晶体中,有时断续出现。在 c 轴晶体中并能看到约为互相垂直的孪晶接合缝。X 射线劳厄照相法确定此孪晶接合缝的取向为 <110> 及 <110>, 即此孪晶面属于 {110} 面系。这与 Geller^[3] 等人论述的孪晶面相符合。沿孪晶接合缝有时表现为裂缝,有时则不表现为裂缝,前者在裂缝处可见明显的干涉色。在显微镜下观察 YAP 晶体的孪晶是 ABA 型。孪晶带的宽度为 0.36 毫米。图 3 为用 H₃PO₄ 腐蚀后孪晶带的图象。



图 3 经 H₃PO₄ 腐蚀后孪晶带的图象

孪晶接合缝有时表现为裂缝,有时则不表现为裂缝,前者在裂缝处可见明显的干涉色。在显微镜下观察 YAP 晶体的孪晶是 ABA 型。孪晶带的宽度为 0.36 毫米。图 3 为用 H₃PO₄ 腐蚀后孪晶带的图象。



图 4 在正交偏光下观察孪晶的结果
(a) 斜切面 (b) 垂直切面

为了进一步证实孪晶,在正交偏光显微镜下检定了孪晶现象:从 Nd³⁺:YAP 晶体毛坯中分别切取样品切面垂直于孪晶接合缝和样品切面与孪晶接合缝斜交的二块样品。按正交偏光下观察孪晶的方法,从斜切面的样品观察到图 4(a) 的现象,二单体亮度不同;从垂直切面样品观察到图 4(b) 的现象,二单体对称消光。因此可认为沿接合缝的二边确实互为孪生。

YAP 晶体中孪晶的数目和位置, 会严重地影响晶体有用截面的尺寸。Keig^[4] 认为, YAP 晶体中存在有生长型的孪晶和畸变型的孪晶, 我们看到的孪晶均为生长之后就已有的, 在晶体加工过程中并没有产生新的畸变型孪晶。而在生长的晶体的中心却还可以看到与 $\langle 110 \rangle$ 与 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 取向一致的断续出现的“裂口群”, 如图 5 所示。如按上述的热场条件, 这种与生长型孪晶有关的“裂口群”也随之而消失。所以, 我们目前已能较好地控制孪晶的形成。能较稳定地生长出供激光试验用的 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 单晶。

3. 核心

在 c 轴 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体的中心, 可以明显地看到一贯穿于整根晶体的核心, 核心的直径约为 1 毫米, 此核心所占体积较小, 核心区与周围部分有明显的折射率差别, 它是 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体的缺陷之一。将含有核心的 c 轴激光棒, 以 He-Ne 激光器为光源, 放置于沙敏干涉仪之后可以看到如图 6 所示的干涉条纹。据初步观察, 这种干涉条纹说明整个晶体在核心的二侧存在有一对称分布的折射率不均匀区域。这种折射率分布的成因还有待于进一步研究。

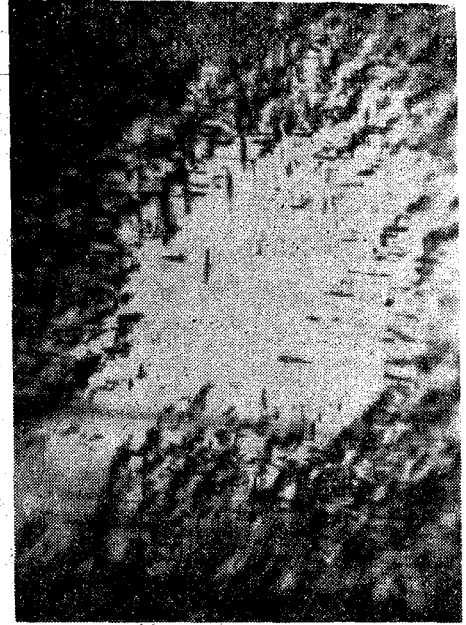


图 5 晶体中的“裂口群”

将 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体毛坯的二侧面磨平抛光, 用 He-Ne 激光器的单色光经透镜放大后射入表面, 其投影如图 7 所示, 晶体内部形态是不同折射率的连续层次, 其形状与晶体生长的固液界面形状完全一致, 此即生长条纹。它是由于温度波动, 生长速度的不同引起杂质的聚集产生的化学应力造成的。从图中也观察到了核心的侧面形态是一贯穿于整根晶体的“管道”。从正面所看到的核, 类似图中由亮条线条代表的各等温面锥顶的堆垛。

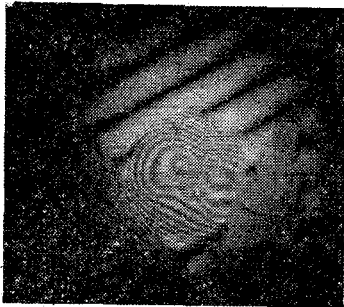


图 6 含核心晶棒的干涉条纹

在从同一根 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体毛坯上切割不同部位的样品中观察到直径约为 1 毫米的折射率不均匀的“侧心”。图 8 中的亮点即为“侧心”所处的位置。核心和“侧心”的实质

以及引起的原因都还有待于进一步探讨。

我们还观察到晶体在出炉以后有紫色变为红棕色的现象。

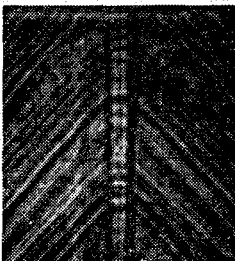


图 7 晶体的内部形态

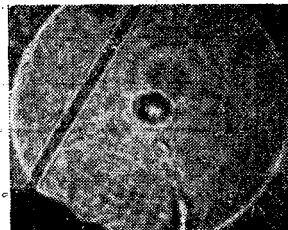


图 8 晶体中的核心和“侧心”

三、激光测试

对已生长的 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体毛坯, 经过二端面磨平抛光, 用直视法检验孪晶的存在与否。无孪晶的毛坯即切割成 $\phi 5\sim 6$ 毫米、二端面平行度为 $10''$ 、平面度为 $1/10\lambda$ 的 c 轴激光棒, 用它在不同的装置中作了脉冲、调 Q 及连续性能的测试。在这之前并没有作散射颗粒的选择和退火试验。

1. 脉冲性能

在 $\phi 30\times 300$ 毫米的圆柱腔中, 在二平板谐振腔片的反射率分别为 100% 及 32% 的条件下, 用脉冲宽度为 200 微秒、 $\phi 8\times 180$ 毫米的氙灯为激励源, 测量各根 c 轴 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 激光棒的效率。通过改变输出腔片的反射率测量阈值的方法求得了各 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 激光棒的单程损耗, 其结果列于表 2。表中 $G_4-020-1$ 代表中等水平的 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 激光棒的结果。通过比较, $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体的激光阈值和单程损耗与 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 具有同一水平, 但激光输出效率仅是 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 的一半。其主要原因可能是 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ 晶体的光学质量欠佳和 Nd^{3+} 离子浓度并不是最佳的掺入量以及色心的存在。用格兰棱镜检测, 脉冲输出激光具有偏振特性。

表 2 脉冲性能测试结果

编 号	样 品 尺 寸	阈 值 (焦耳)	效 率	单 程 损 耗
A ₃ -011-1	$\phi 5\times 80$ 毫米	3.10	4.3%	1.4% 厘米 ⁻¹
A ₃ -011-2	$\phi 4.8\times 74$ 毫米	2.15	3.3%	5.4% 厘米 ⁻¹
A ₃ -013-4	$\phi 5.8\times 61$ 毫米	8.50	3.3%	3.1% 厘米 ⁻¹
G ₄ -020-1	$\phi 5.5\times 61$ 毫米	2.80	7%	2.52% 厘米 ⁻¹

2. 调 Q 性能

在长轴为 41 毫米、短轴为 33 毫米、长为 84 毫米的聚光筒中, 一谐振腔片的反射率为 100%, 输出端腔片反射率为 8%, 以转速为每分钟 6 万次的马达带动转镜为 Q 开关, 转镜通过一次反射加速, 等效转速为每分钟 12 万转。在重铬酸钾溶液冷却的条件下, 用重复率为 1 次/秒的 $\phi 10\times 80$ 毫米氙灯为激励源, 测量了 A₃-011-1 晶体长脉冲(静态)和调 Q (动态)的输出, 其结果见下表:

输入能量 (焦耳)	输出能量 (毫焦耳)	脉冲宽度 (毫微秒)	输出功率	效 率
75	静 态	218		2.91%
	动 态	150	~10 兆瓦	2.00%

由表中数据可知 YAP 晶体的调 Q 输出功率和 YAG 相似。

3. 连续性能

在调 Q 器件所用的聚光筒中, 一谐振腔片的反射率为 100%, 输出端腔片的反射率为 94%,

在用水冷却的条件下,以 $\phi 7 \times 70$ 毫米的连续氩灯为激励源,实现了c轴Nd³⁺:YAP晶体的连续激光输出,其结果列于表3。

表3 连续性能测试结果

编 号	样 品 尺 寸	阈 值	输入功率	输 出 功 率
A ₃ -011-1	$\phi 5 \times 80$ 毫米	4000 瓦	5000 瓦	0.15 瓦
A ₃ -011-2	$\phi 4.8 \times 74$ 毫米	4000 瓦	5000 瓦	0.24 瓦

由表中数据可知,c轴Nd³⁺:YAP晶体连续激光的阈值较高,输出较小,除c轴Nd³⁺:YAP晶体的荧光跃迁截面较小外,其他原因还有待进一步研究。

表4例出了A₃-011-1晶体于不同输入功率时的热焦距,这些数据说明Nd³⁺:YAP激光棒在激发时的热应变也很大。

表4 c轴Nd:YAP激光棒的热焦距

输 入 功 率	750 瓦	1200 瓦	1800 瓦
焦 距(厘米)	230	100	50

用格兰棱镜检测观察到连续激光输出的偏振特性。

所以,从初步的激光测试可知目前我们生长的c轴Nd³⁺:YAP晶体的激光性能尚不能令人满意,但是从这些测量结果我们认为Nd³⁺:YAP晶体作为一种激光工作物质能以各种工作形式运转,并且它确实具有较为优越的偏振特性。预计经过对Nd³⁺:YAP晶体各生长参数、Nd³⁺离子掺入浓度和色心的研究,它的光学质量及激光性能尚可能得到进一步的提高。

参 考 资 料

- [1] Багдасоров Х. С., *Кристаллография*, **14**, 513 (1969).
- [2] Weber M. J. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **15**, 342 (1969).
- [3] Geller S., Wood E. A., *Acta Cryst.*, **9**, 563 (1956).
- [4] G. A. Keig, U. L. G. DeShazer, *Laser*, 1972, **4**, Jg., **3**, S. 45~50.

激光冲天炉料位自动检测器

由上海柴油机厂、一机部第一设计院、上海市激光试验站协作试制的这种检测器,是利用砷化镓激光报警原理,自动检测冲天炉料位。它是实现冲天炉加料自动化的一个关键环节,具有体积小、成本低、动作准确可靠、不影响熔炼过程等优点,为改善工人劳动条件,提高劳动生产率创造了有利条件。