

我们于1977年四季度选择几种材料开展了晶体生长研究,希望在探索蓝绿光激光晶体方面积累经验,有所发现。

1. 氟化钇锂

采用提拉法已生长出 $\text{Er}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 和 $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 透明单晶。掺 Tb^{3+} 的工作将在下一步进行。

2. CaF_2-YF_3 二元系

根据 CaF_2-YF_3 二元系相图,有两种组分可做为激光基质晶体。一种是 $9\text{CaF}_2 \cdot \text{YF}_3$; 另一种组分是接近 $\text{CaF}_2 \cdot 2.6\text{YF}_3$ 的同成分熔化的稳定化合物,属于六方晶系。我们进行了 $\text{Ca}_5\text{Y}_{13-x}\text{Tb}_x\text{F}_4$ 的晶体生长研究,用提拉法获得透明单晶。在紫外灯辐照下晶体有较强的黄绿色荧光。发现该晶体可以在高真空条件下,以很高的生长速率(每小时达40毫米)生长出透明单晶。晶体极易开裂。还发现在生长时有相当长一段“晶体”位于熔体液面以下。曾将一根晶体加工成 $\phi 6 \times 50$ 毫米激光棒,用约1500托的高压氙灯泵浦,输入达110焦耳时,未发现激光输出。

3. 钼酸钷

$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 是一种铁电晶体,近来它作为潜在的激光基质晶体受到重视。我们对 $\text{Tb}^{3+}:\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 进行了提拉法晶体生长研究,获得不开裂的透明单晶。这种晶体也很易开裂。我们设计了一种有后热器和减少观察窗口冷气对流的生长系统。生长结束后封住窗口和拉晶孔,以24小时左右时间慢速降温,克服了晶体易开裂的性质。该晶体在掺2% Tb时,用紫外灯辐照,发现荧光较弱。性能测试工作正在筹备中。

4. 钷酸钷

我们曾尝试用提拉法生长 $\text{Tb}^{3+}:\text{Ce}^{3+}:\text{GdAlO}_3$ 。由于该晶体熔点较高(2070°C),在1300°C很容易开裂形成孪晶。我们用铍籽晶夹头引出一段半透明晶体,降温时开裂。晶体在紫外灯下有黄绿色荧光。

氟化钷锂激光晶体的特性和生长

四机部一四一一研究所 104 组

固体激光工作物质的最近发展动向之一是探索能在室温下产生新的激光波长的新材料。氟化钷锂是实现这一目标的颇有希望的激光基质晶体之一。据国外报导,在氟化钷锂中掺入不同的三价稀土激活离子和敏化离子,已实现以下几种激光跃迁: ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ (Pr^{3+} , $\lambda=0.479$ 微米), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (Tb^{3+} , Gd^{3+} 敏化, $\lambda=0.5445$ 微米), ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_7$ (Ho^{3+} , $\lambda=0.7505$ 微米), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (Er^{3+} , $\lambda=0.8500$ 微米), ${}^4E_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (Nd^{3+} , $\lambda=1.0471, 1.0530\mu$) 以及 ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} 敏化, $\lambda=2.0654$ 微米)等。它们的激光性能大多较好。这种材料的主要缺点是机械性能差,生长激光晶体对原材料质量要求很高。

我们选择氟化钷锂作为开展激光晶体新材料探索研究打基础性的预先研究项目之一。1977年四季度到1978年二季度进行了提拉法晶体生长研究,生长出 $\text{Er}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 和 $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 两种透明单晶。通过实践初步获得以下几点认识:

1. 生长掺杂氟化钷锂透明单晶,要求原材料氟化钷、氟化钷及其它稀土氟化物必须具备高质量(高纯度、不含水、氧化物、 O^{2-} 及 OH^- 等)。目前使用的氟化钷已可满足要求,稀土氟化物采用干法制取,设备工艺尚不能满足要求,需要改进。原料中的氧含量尚无分析方法。

2. 生长气氛对晶体质量有显著影响。(1)由于单晶炉限制,无法采用 HF 气氛。(2)氟化钷锂在高真空下熔融,出现氟化钷大量挥发,使熔体组分改变,无法生长晶体。(3)配料先在高真空下加热到 $450 \sim 500^\circ\text{C}$,保温2小时以上进行去气处理,然后充入高纯氦气,在原料质量良好时,可以获得透明单晶。

3. 多数报导认为氟化钷锂是包晶固溶体,需要用溶液提拉法(TSSG)生长单晶。我们的生长实践发现,

除配料需要 LiF 过量外,其它生长条件与提拉法并无明显差别。近来的相图研究也认为氟化钷具有同成分熔化特性。

4. 晶体生长一次后的坩埚中余料,再加入部分配料仍可生长出透明单晶,但晶体下部往往出现一段不透明部分。第二次余料由于含氟氧化物较多,一般不再使用。

5. 生长过程中熔料有挥发,挥发量与原料质量有关。配料含氟氧化物使其熔点升高,进一步促使 LiF 成分挥发。因此,炉内挥发物多少也是原料质量的一种指示。

6. 氟化钷生长温度约 820°C , 温色暗不易观察生长情况。国外大多采用计算机自动控径技术。我们目前采用控温生长,尚需观察晶体直径变化人工改变程序。为便于观察采用外部照明,以判断晶体生长情况。

金对五磷酸钷晶体的影响

中国科学院吉林应用化学研究所 洪广言 赵淑英

五磷酸钷(简称为 Ndpp)是一种高钷浓度、低浓度猝灭的激光晶体,自 1972 年实现受激发射以来,引起国内外的重视,据报导该晶体制成微小型激光器优于 $\text{Nd}:\text{YAG}$, 在光纤通讯和集成光学等方面具有广阔的应用前景。 Ndpp 激光晶体常用黄金坩埚作容器水热法生长,由于热磷酸体系对金的腐蚀作用,使晶体质量降低。

我们用发射光谱分析的方法确定结晶母液在用水洗时出现的蓝黑色絮状沉淀是金的化合物,证明随着生长温度($500\sim 650^\circ\text{C}$)升高,晶体中金的含量增加。用激光微区光谱分析晶体中包裹的蓝黑色“颗粒”是金的化合物。由于晶体中存在着这些“颗粒”,使其荧光寿命从 100 微秒下降至 ~ 70 微秒。

晶体中包裹的蓝黑色“颗粒”有不少肉眼能够观察到,显微镜下观察“颗粒”的形态大致可分五种情况:(1)金的化合物均匀而细微地分布在整个晶体中使晶体颜色变黑、变暗,这常见于薄的平板状晶体。(2)晶体中包裹着气泡,而金的“颗粒”包含在气泡中。(3)晶体中包裹着金的“颗粒”。(4)晶体的晶面之间镶嵌着一层金的“颗粒”,特别是在晶体的边缘部分较多。(5)晶体表面或边缘附着金的“颗粒”。分析其生成的原因,我们认为金坩埚在生长过程中溶解形成金的多聚磷酸盐而进入母液,在晶体生长时包裹或夹杂在晶体中,当温度波动或冷却时析出金的“颗粒”,也由于在降温冷却时晶体裂隙弥合包裹了金的“颗粒”形成裂隙包裹体。在用水洗晶体时最初由于多聚磷酸与水剧烈反应,晶体炸裂所产生的裂缝也能渗透进去金的“颗粒”。

针对上述原因,我们认为要提高晶体质量,消除金的影响,可考虑:(1)寻找更合适的坩埚材料,如国外认为玻璃态石墨是最合适的坩埚材料,(2)在未找到更适宜的坩埚材料以前,使用金坩埚则要求维持生长温度在 500°C 左右。企图通过高温溶解和高温生长来获得线度较大的晶体,光学质量必然下降。(3)改进生长工艺如减慢生长速度,减小温度波动,保持一定的冷却速度以及采用防止坩埚腐蚀的手段。

五磷酸钷大单晶的生长

山东大学晶体生长研究室 陆宝生 陈福生 陈焕鑫

五磷酸钷晶体(分子式 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$, 简写 Ndpp)是一种光学增益高的激光材料。 Nd^{3+} 不是作为杂质进入基质,而是按一定化学计量比的化合物中的组份,即 Nd^{3+} 既是激活离子又是基质。 Ndpp 晶体中 Nd^{3+} 浓度(4×10^{21} 厘米 $^{-3}$)约为掺钷 1% 的钷铝石榴石($\text{Nd}:\text{YAG}$)中 Nd^{3+} 浓度的 30 倍。尽管 Ndpp 中 Nd^{3+} 浓度很