

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制技术。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

高,但由于 Nd^{3+} 之间被-O-P-O-基团隔离,减弱了 Nd^{3+} 与 Nd^{3+} 之间的偶极作用,从而降低了荧光猝灭。同时, Ndpp 晶体的发射截面和线宽同 Nd:YAG 相似,而光学增益比 Nd:YAG 约高30倍。这样可以用较小样品在很小体积内获得较高的光增益。用 Ndpp 晶体制成的激光器具有增益高、泵浦阈值低、转换效率高、体积小等特点。这种高效率的 Ndpp 小型激光器将在激光测距、激光扫描、集成光学等方面有着广泛的应用前景。特别由于它的发射波长为1.051微米,作为光纤通信表现出模特性好、发散角小、吸收和发射损耗小等优点。因此,引起了国内外的重视,认为是一种有希望有前途的新型激光工作物质。

自1972年发现 Ndpp 晶体的激光特性以来,在晶体的生长、掺杂、结构以及实验室的激光性能试验等方面作了不少工作。我们研究了多聚磷酸和水的蒸发速率对晶体生长的影响,并改进了生长工艺,从而生长出1厘米左右外形完整的光学均匀性良好的 Ndpp 大单晶。

掺 MgO 铌酸锂晶体的生长及其倍频性质

中国科学院上海硅酸盐所 徐良英 朱亚男 吴惠法 方轩朗

铌酸锂是一种用途较多的铁电、压电晶体材料。随着激光技术的发展,在激光倍频、光参量振荡等方面对它的需要越来越多。 LiNbO_3 晶体可以实现临界相位匹配和非临界相位匹配,且易得到高质量、大尺寸的晶体,因此,是目前常用的非线性光学材料。将同成分熔体生长的 LiNbO_3 晶体用于 Nd:YAG 激光倍频,其相位匹配温度在 $0\sim-10^\circ\text{C}$ 左右,使用很不方便;若采用临界相位匹配,室温下找不到匹配角,不能有效地发生二次谐波。据已有文献报导,现有 LiNbO_3 晶体的倍频转换效率一般为 $4\sim14\%$ 。本文介绍在同成分熔体中分别掺入0.5、1.0、1.5%克分子 MgO 和改变熔体中 Li:Nb 比,即1.0、1.04、1.08的 LiNbO_3 晶体生长。测量了它们的相位匹配温度和对 Nd:YAG 激光倍频的转换效率,观察并讨论了晶体中的主要不完整性。结果表明,当同成分熔体掺入1%克分子 MgO 生长的晶体,其相位匹配温度在 40°C 左右;室温下可以实现临界相位匹配。以脉冲 Nd:YAG 激光作光源,腔内倍频,当基波输出能量为540毫焦耳时,二次谐波发出的能量为108毫焦耳。若将分光棱镜的损失加入在内,其倍频转换效率可达30.6%。 Li:Nb 为1.08熔体生长的晶体,其相位匹配温度高达 170°C 以上。掺 MgO 的 LiNbO_3 晶体的不完整性主要是与生长方向相垂直的生长条纹,一种是透明的与 C 轴垂直的等间距的细条纹,它们的间距约为300微米。当晶体生长时提拉速度为3毫米/小时,300微米宽度相当于5~6分钟的时间内拉出晶体的长度,这和生长时手动降温的间隔相一致,条纹的出现与降温生长时的温度波动有关。另一种条纹是云层状间距不等的条纹,这种条纹实际上是温度波动产生的溶质偏析形成的生长层,它敏感地反映出晶体生长时固液界面的形状和变化情况。改变晶体的生长速度,也就是说,当生长速度小于7克/小时,上述条纹均可消失。掺 MgO 晶体中的另一个问题是 Mg 的分布。 MgO 在 LiNbO_3 中的分配系数约为1.5,因此,随着晶体的生长,熔体中 MgO 的浓度逐步降低,分析了晶体头部和尾部中 MgO 的含量,结果证实了这个情况。因为每1%克分子 MgO 在熔体中将使0.6% Li_2O 过剩,这过剩的 Li_2O 的分配系数为0.3,由于 Li_2O 和 MgO 浓度互相补偿,保持了晶体的折射率的均匀性。因此,就其光学质量来说,并未因掺有 MgO 而下降。 $\text{Li:Nb}\geq 1$ 熔体生长的晶体,也会产生 Li_2O 过剩,过剩的 Li_2O 在 LiNbO_3 中的分配系数亦为0.3,因此,在晶体生长过程中,熔体中 Li_2O 的浓度逐渐增加,随着生长晶体长度的增加,晶体中 Li 的含量也增加,这由晶体头部和尾部的化学分析和相位匹配温度测定的结果加以证实。 Li_2O 的递增造成了晶体空间相位匹配温度的不均匀。实验表明,掺 MgO 铌酸锂晶体生长工艺简单,只要掌握晶体的生长速度,就可以长出倍频转换效率高、性能重复良好的晶体。为了提高 LiNbO_3 抗可逆光伤的能力,对掺 MgO 铌酸锂晶体进行了 600°C 的中温处理,取得了较好的效果。将此 YAG 激光倍频器件装于眼科用裂隙灯上,可以获得大于100毫焦耳的单次脉冲的绿光,将这种绿光用于临床,对眼疾患者进行治疗,获得了良好的临床效果。