

砷酸二氢铯单晶的生长

罗楚华 古开惠

(五机部二〇九所)

Growth of cesium dihydrogen arsenate single crystals

Luo Chuhua Gu Kaihui

(Institute 209, Fifth Ministry of Machine Building)

Abstract

Growth of nonlinear optical material—cesium dihydrogen arsenate single crystals from aqueous solution by modified falling temperature method is reported. It involves synthesis of cesium dihydrogen arsenate, preparation of seed crystals, conditions and parameters for crystal growth, growth of large cesium dihydrogen arsenate single crystals and the effect of pH value for CsH_2AsO_4 solution on taper angle (ϕ) of crystals.

一、引言

砷酸二氢铯 CsH_2AsO_4 (简称 CDA) 单晶属于四方晶系, 空间群为 $42m$ 。它是具有电光、倍频等效应的非线性晶体。

目前, 用于高功率钕激光器二次谐波发生的非线性晶体有: 铌酸钡钠、铌酸锂、碘酸锂、磷酸二氘钾、砷酸二氢铯、砷酸二氘铯等。其中最成功的是 CDA 和 DCDA^[1~4]。这是由于在高功率下, 它们的倍频转换效率高^[5], 能承受较高的功率密度, 光损伤阈值大于 500 兆瓦/厘米²^[6]。此外, CDA 不仅能够实现 90° 的相位匹配, 而且还有较大的接收角 (约为 2.2°)。此值比其它非线性晶体的接收角都大。因而, CDA 是高功率钕激光器的二次谐波发生器和光参量振荡器上的一种很有

实用价值的非线性晶体^[1, 3, 4, 7, 8]。

近十年来, 关于 CDA 晶体生长的研究报导极少。鉴于 CDA 适宜作高功率 YAG:Nd 激光器的倍频器, 我们开展了 CDA 晶体的研制工作, 所生长的光学质量较好的大单晶, 已用作高功率 YAG:Nd 激光器的二次谐波发生器。本文将在 CDA 的合成、晶体的培育、晶体生长条件、大单晶的培育以及晶体楔化等方面加以概略的叙述和讨论。关于 CDA 在水中溶解度的问题, 文献 [9] 中已有介绍, 故在此不加讨论。

二、实验部分

1. 砷酸二氢铯的合成

我们采用比较易购而又较为便宜的化学

收稿日期: 1979年4月3日。

纯氯化铯和化学纯砷酸作原料，首先将氯化铯转化为碳酸铯，再与砷酸合成出砷酸二氢铯，经四次重结晶后，所得较纯的砷酸二氢铯即可供晶体生长用。具体步骤如下：

(1) 碳酸铯的制备：将化学纯的氯化铯溶于水后，加入过量的硝酸，蒸发去 $\text{HCl}\uparrow$ 和 $\text{N}_2\text{O}_5\uparrow$ 转变成硝酸铯，蒸发至干。放入铂金蒸发皿中，加入四倍重量的草酸，最后在 550°C 灼烧 1 小时，转化为碳酸铯，将该固体溶解后，用双层慢速定量滤纸过滤，浓缩其溶液即得碳酸铯。

(2) CDA 的合成：将碳酸铯溶液慢慢滴入砷酸中，调节 pH 值为 3~4 后，将溶液蒸发浓缩到过饱和，在室温下放置析晶，所得 CDA 晶体，经四次重结晶提纯后，即可供晶体生长用。

2. CDA 晶种的培育

将 pH 从 3~6.5 间的砷酸二氢铯溶液分别蒸发至过饱和，静置、冷却析晶，通常都能生长出截面积为 3×4 平方毫米、长为 10~15 毫米的小晶体，磨去双锥后，放入 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 、pH 值约为 5.7 的 CDA 溶液中生长单晶，通过控制较大的过饱和度增大截面积，然后切磨成 Z 切片做种。图 1 示出晶种扩大过程。



图 1 CDA 晶种扩大过程

3. CDA 晶体的生长条件

CDA 晶体是采用降温法来生长的。将装有砷酸二氢铯的饱和溶液和晶种的生长容器置于温度控制装置上，通过水银导电表来控制溶液的温度（即控制溶液的过饱和度）。晶体转速为 15~45 转/分。为了克服晶种单向转动时迎液面和背液面所引起的溶质供应差

别，还采用了换向装置使晶体每隔 1~2 分钟换向一次。

CDA 晶体生长实验的条件如下：pH 值为 3~6.5，下种温度为 $40\sim 50^\circ\text{C}$ ，晶体生长速率为 0.1~1.5 毫米/天。一般说来，采用 Z 切晶片做种，都能生长出 CDA 单晶。为了找到生长 CDA 晶体的最佳条件，我们曾对不同的下种温度，晶种转速，降温速率，溶液的 pH 值等进行了比较实验，发现 pH=5.7 时，单晶楔化度有明显的减少。综合上述诸因素对 CDA 晶体生长的影响，得到生长 CDA 晶体的参数如表 1 所示。

表 1 生长 CDA 晶体的参数

饱和温度 ($^\circ\text{C}$)	48
密度 (克/厘米 ³)	2.3
pH	5.7~6.2
溶液体积 (升)	2.8
转速 (转/分)	15
降温速率 ($^\circ\text{C}/\text{天}$)	0.1~0.5
晶种大小 (毫米)	35×36
生长率 (毫米/天)	0.2~1

按照表 1 的参数生长的 CDA 晶体示于图 2。

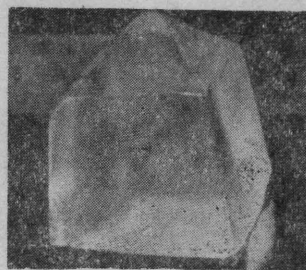


图 2 CDA 单晶

4. CDA 大单晶的生长

非线性晶体 CDA 用于钎激光器倍频时，其相位匹配角为 90° ，入射的 1.06 微米的激光与 Z 轴垂直，而与 x 、 y 轴成 45° ，因而，要求单晶的横截面积大。

由于 CDA 晶体的生长率在沿 Z 方向上较快，而在 x 、 y 方向上生长速度较慢，因此，欲生长截面大的晶体，必须要有较大体积的饱和溶液。考虑到砷酸的毒性和铯盐的昂

贵, 开展了小体积溶液中生长 CDA 大单晶的条件试验。对影响晶体柱面生长速度的因素进行比较。结果表明: 当晶体的 Z 轴与旋转晶杆平行时, 晶体的柱面处于迎液的情况下, 有利于柱面的长粗。为了克服原料的不足, 对降温法作了改进, 加上提拉装置, 改为半锥生长。将 Z 切片晶种的一面固定于有机玻璃板上, 使之不能生长; 另一面向着容器底部, 在溶液中成锥生长。当半锥晶体生长到离容器底约 3 厘米时, 为了防止晶锥周围原料供应不足, 又将晶杆上提(约 1~2 毫米/天), 一直可以控制到不透明的晶锥帽区露出液面为止。这样, 保证了原料的供应, 因而获得了在 2.8 升饱和溶液中生长出截面积为 40×40 平方毫米的晶体。用偏光显微镜观察, 晶体质量良好。用 $25 \times 25 \times 20$ 毫米的晶体, 已加工成倍频元件, 如图 3 所示。

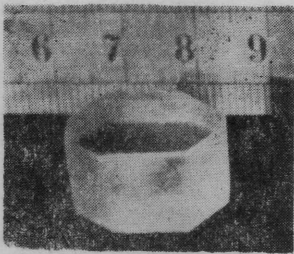


图 3 CDA 加工的倍频元件

在 YAG:Nd 激光器基波功率密度为 54.8 兆瓦/厘米² 下使用尺寸为 $\phi 20 \times 16$ 毫米的 CDA 晶体作二次谐波实验, 其转换效率为 33.9%。

三、讨 论

(1) 我们采用竖直半锥的方式来生长 CDA 时, 曾选用自然锥和 Z 切晶片作为晶种, 经多次实验证明: 采用自然锥作种子, 虽然也能透明生长, 但控制条件要求较高, 而不象用 Z 切晶片作籽晶那样较易成锥和透明生长。此外, 也可使用不透明晶片作种子, 但要注意调节溶液的过饱和度, 方能成锥和透明

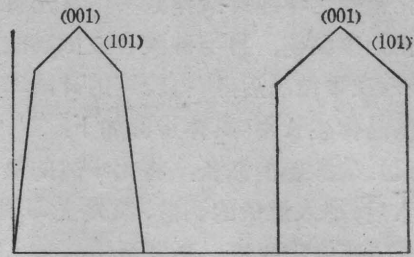


图 4 楔化晶体的示意图

生长。

(2) 在 CDA 的生长过程中, 随着晶体沿 Z 向生长, xy 截面逐渐变小的现象称为“楔化”。图 4 用示意图表示楔化明显的晶体。用 ϕ 角表示楔化度。显然楔化度大的晶体, 不仅切割加工麻烦, 而且利用率相应也降低。通常引起楔化的因素较多, 一般与溶液中的杂质、溶液的 pH 值及晶体的生长温度等有关。在我们的实验中观察到 pH 值影响晶体的楔化比较明显。pH 值越小楔化度越大, pH 值在 5.7~6.2 时楔化较小。当然酸度的改变, 使溶液中的有关杂质的活度也改变, 即是改变杂质对楔化度的影响。我们没有对各种杂质的影响进行对比试验。另外, 由于晶种质量较差, 成锥时帽区较长的晶体, 其楔化现象也较严重。

(3) 在 CDA 的生长中, 我们发现在晶体锥面上有“隧道”宏观缺陷产生, 如图 5 所示。产生这种现象的主要原因在于锥面离生长容器底部较近。没有及时上提晶体, 锥面没有足够的原料供应所致。与此相反的另一



图 5 CDA 的锥面产生“隧道”及晶面发白的晶体

(下转第 56 页)

理所副所长傅承义说过: 1979年3月14日墨西哥发生强震后, 根据前兆模式可预言, 我国南部(已经震过)和菲律宾将发生地震。菲律宾地震的发震时间由墨西哥地震前后的突跳的二倍来确定。结果: 在由突跳的二倍所确定的日期前后(1979年4月10日)菲律宾发生了6.7级地震。

我们对以上三者中的每者均只报过一次, 每次都报准了。

此外, 我们还成功地预报过我国新疆及日本、南太平洋等地区的地震。例如, 预报: 1977年10月18日零点左右南太平洋可能发生7级左右地震。结

果: 1977年10月18日1时26分南太平洋发生了6.9级地震。

诚然, 我们已经在实践中摸索出了一些方法, 但在现阶段只能够尽量地减少, 还不足以完全消除虚报和误报。然而这些并不是属于方法本身所固有的缺陷。随着资料的进一步积累, 识别能力的进一步加强, 仪器和设备的进一步完善, 预报效果一定会更为改观。

我们相信, 今后激光技术在地震预报中将起到更大的作用。

(中国科学院物理研究所 吕大炯)

YAG 快速激光打孔机

苏州钟表元件厂在华北光电所协助下研制成的YAG快速激光打孔机, 经过鉴定, 该机在国内同类型设备中, 主要技术指标有很大的提高, 其中打孔速率、一次脉冲打孔成形和八小时连续工作等项指标达到了较先进的水平。

由于打孔机采用钷铝石榴石棒, 在激光器谐振腔内装有伽里略望远镜, 实现自孔径选模, 获得了小光束角、高亮度激光输出, 因而具有整机长度短, 氙灯负荷低, 有利于延长氙灯寿命等突出优点。主要技术指标和测试结果见表所示。

	指 标	测 试 结 果
总体效率	$\leq 0.2\%$	0.264%
生产效率	3~4万粒/小时	4.8万粒/小时
孔径合格率	96%	98.9%
激光器效率	$\leq 0.8\%$	0.32%
光束发散角	1~1.5毫弧度	1毫弧度
重复频率	16次/秒	16次/秒
连续工作时间	8小时	
氙灯寿命	200万次	>200万次(实用3只)

(沈建洪)

(上接第54页)

现象, 则是晶体上提时速度过快, 使晶体锥面一瞬间得到较多的原料供应, 从而使锥面生长速度快而使锥面发白, 或棉絮状生长。

参 考 文 献

- [1] K. Kato; *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-10** (1974), 616.
 [2] K. Kato; *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-12** (1976), 443.
 [3] J. H. Boyden *et al.*; AD-733050 (October 1971).

- [4] Frederick C. Way *et al.*; AD-776071 (March 1974).
 [5] Yu. D. Golyaev; *Soviet J. Quantum Electronics*, **3**(1973), 72.
 [6] T. A. Rabson *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, **20**(1972), 282.
 [7] R. S. Adhav *et al.*; *Laser Focus*, **10**(1974), 47~48.
 [8] G.A. Massey *et al.*; *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-10**(1974), 899.
 [9] Р. М. Ткловская, С. М. Архинов; *Ж. неорг. хим.*, **12**(1967), 2340~2344.