

YAG:Nd 晶体中的残余应力和退火

张守都 张克敏

(中国科学院上海光机所)

提要: 本文分析了引上法生长的 YAG:Nd³⁺ 晶体中几种应力。实验表明缺陷应力和化学应力占晶体总应力很大一部分,因此高温退火对消除应力效果不显著,有时甚至导致相反的结果。

Residual stress in YAG:Nd crystals and its annealing

Zhang Shondu Zhang Kemín

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract: Several types of stresses are analysed in YAG:Nd³⁺ crystal grown by Czochralski method. It is shown experimentally that the defect stress and chemical stress account for a considerable portion of the total stress. Therefore high temperature annealing has little effect on the illimination of stress, it even leads to the contrary results.

一、引言

晶体中的应力是晶体不完整性的一种形式,也是产生其他类型缺陷的一种根源。通过对晶体中残余应力的研究,可以提供改善晶体生长条件,减少晶体生长过程中引起应力的信息;另一方面也有助于如何来消除或减轻生长完了的晶体中的残余应力,后者一般是使用退火处理。

YAG 的熔点是 1970°C,延性到脆性的转变点 >1350°C^[1],因此退火的最佳温度应在 1900°C 左右。目前国内多采用 1100~1300°C 下退火,这样的温度对于残余应力不可能起到多大的影响。在 1900°C 下进行高温退火,迄今为止在国内外尚未见报导。本工作是通过 YAG 晶体高温退火处理来研究晶体中残余应力的情况。

二、应力的起因与分析

试验用的 YAG 晶体是用引上法生长的。晶体中的应力主要由以下四个方面所引起。

1. 热应力

热应力是在晶体生长过程中,纵向和径向温度梯度或瞬间温度变化所引起的^[2]。假设晶体是各向同性的,且与温度无关,则在生长时晶体内的温度分布是圆柱对称的。忽略沿晶体轴向温度的影响,那么很容易由弹性形变求出温度不均匀所造成的热应力^[3]

$$\begin{aligned}\sigma_r &= -\frac{\alpha E \Delta T}{4(1-\nu)} \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right) \\ \sigma_\theta &= -\frac{\alpha E \Delta T}{4(1-\nu)} \left(1 - \frac{3r^2}{a^2}\right) \\ \sigma_z &= -\frac{\alpha E \Delta T}{2(1-\nu)} \left(1 - \frac{2r^2}{a^2}\right)\end{aligned}\quad (1)$$

收稿日期: 1980年10月8日。

式中 α 为热导率; E 为弹性模量; ν 为泊松比; a 为晶体的半径; ΔT 为晶体的中心与边缘的温度差。只要实验上测出 ΔT , 就可以用(1)式求出晶体中的热应力, 得到晶体内的径向应力分布, 如图 1 所示。最大的热应力发生在晶体的中心和边缘, 大约在 $0.6a$ 处的热应力最小。对于凸固液界面生长的晶体来说(即晶体中心温度低于边缘), 晶体的中心为张应力, 边缘为压应力。如果是凹固液界面生长, 则相反。同时由于 σ_θ 和 σ_z 的合力作用, 假如产生炸裂, 则在晶体侧面应具有螺旋形特征。根据这样的应力分布, 按照压光效应可以求出它的应力双折射情况。并且能在正交偏光下看到的一组有规律干涉条纹得到验证, 考虑到压光系数的各向异性, 所看到的图象将随晶体的取向差异有明显的不同。

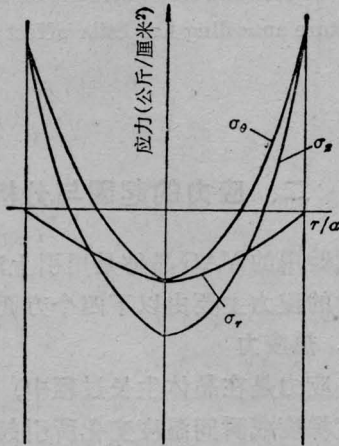


图 1 热应力引起的晶体内应力分布图

2. 化学应力

它是由晶体中化学成份不均匀, 主要是杂质原子(离子)的分布不均匀造成的。在 YAG:Nd³⁺ 晶体中, 由于离子半径不同, 杂质离子在晶体中不管是取代或间隙存在都会引起晶格局部畸变, 从而在宏观上产生应力。因为 Nd 的分配系数 $\ll 1$, 所以当晶体生长参数突变时, 掺杂浓度将会有明显的变化。可是

这种工艺参数变化是随机的, 因此在整根晶体内杂质离子分布的不均匀性也是无规的。从而由它引起的化学应力, 在其大小和方向上也将是零乱的。

3. 缺陷应力

一般说来不同的缺陷会在晶体中引起不同程度的应力。如位错会在沿位错线周围产生应力场; 包裹物也会由于它与基体的热学性能的不同而导致应力; 又如镶嵌、孪晶、小晶面等也会出现相应的应力。同样, 因为这些缺陷形成的原因不同, 其分布也是无规律的, 故所引起的应力分布和大小亦是杂乱无章的。

4. 结构应力

由于 YAG 晶体在弹性范围内不存在相变, 所以此种因素可以排除。

已知介质的介电不渗透性张量 B_{ij} 是应力的函数。对于 YAG 晶体可写成

$$\begin{bmatrix} \Delta B_1 \\ \Delta B_2 \\ \Delta B_3 \\ \Delta B_4 \\ \Delta B_5 \\ \Delta B_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \pi_{12} & \pi_{11} & \pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \pi_{12} & \pi_{12} & \pi_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \pi_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \pi_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \pi_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (2)$$

因为有以上三种应力同时存在, 所以在所有方向上的应力对介电不渗透性的变化都有贡献。但如果采用圆柱体样品, 并沿 z 方向观测, 可简化为在 $x-y$ 平面上的二维应力。(2)式解得 B_{ij} 的本征值方程为^[4]:

$$\varepsilon_x^{-1} - \varepsilon_y^{-1} = \sqrt{(\pi_{11} - \pi_{12})^2 (\sigma_1 - \sigma_2)^2 + 4\pi_{44}^2 \sigma_6^2}$$

即

表 1

编 号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	8#	10#
样品尺寸(毫米)	$\phi 4.4 \times 31.3$	$\phi 7.1 \times 69.7$	$\phi 5.1 \times 66.5$	$\phi 5 \times 66.5$	$\phi 6.1 \times 106$	$\phi 5.5 \times 97$	$\phi 3.5 \times 107$	$\phi 5.6 \times 61$
消光比 (分贝)	退火前	4.8	13.14	12.0	25.8	24.4	2.7	13.8
		-1	11.10	9.8	20.6	14.9	1.0	10.6
	退火后	3.7	17.0	11.6	26.6	24.3	2.9	13.6
		2.6	13.6	9.6	18.9	13.8	2.2	10.8

注: 消光比的两个数值是在样品自转一周时所测到的最大和最小的消光比, 两者之差愈大也反映样品的双折射率不均匀性愈大。

$$\Delta n = n_{x'} - n_{y'}$$

$$\cong -\frac{n^3}{2} \sqrt{(\pi_{11} - \pi_{12})^2 (\sigma_1 - \sigma_2)^2 + 4\pi_{44}^2 \sigma_6^2}$$
(3)

受应力晶体所表现出的主光轴相对于晶轴的倾角 $\theta_{z'}$ 为:

$$\tan 2\theta_{z'} = (2\pi_{44}\sigma_6) / [(\pi_{11} - \pi_{12})(\sigma_1 - \sigma_2)]$$
(4)

由此可见 YAG 晶体在受力情况下, 已失去了光学各向同性的特征。(3)、(4)式表示了所出现双折射的大小和方向, 折射率椭圆的主轴大小和方向与受力的大小和方向有关。

三、实验与测试

实验样品选用八根引上法生长的 YAG: Nd³⁺ 激光棒, 其中三根是电阻加热引上生长的晶体, 其他是用高频感应加热引上生长的晶体。加工成激光棒后进行测试, 然后在电阻加热的引上法单晶炉中作高温退火。退火温度 > 1900°C, 保温时间 12 小时, 高温区降温时间 24 小时后自然冷却到室温。由于是在还原性气氛中退火, 所以部份样品产生了色心因而继之在 1200°C 下保温 24 小时, 在空气中进行低温退火, 以消除色心。再重复做了退火前的全部测试项目, 作为比较。

1. 消光比的测试

它能反映样品的整个截面整根棒长度上

总的双折射不均匀性程度。因为 YAG 晶体本性不存在自然双折射, 所以测试结果只能反映应力双折射的情况。借用 K. Sugibuh^[5] 等人对钛酸锂消光比分析的结果, 消光比 R 为:

$$R = \frac{1+h}{1-h}$$
(5)

式中 h 为消光因子, $h = \exp\left(-\frac{m^2 r_0^2}{4}\right)$ 。

其中 r_0 是测量光束的直径。

$$m = \frac{2\pi l}{\lambda} \left[\frac{\partial(n_{x'} - n_{y'})}{\partial y} \right]$$
(6)

l 为样品长度; λ 是测量光束的波长; $\frac{\partial(n_{x'} - n_{y'})}{\partial y}$

为最大的双折射率梯度。把 (3) 式代入就可以得到应力双折射和消光比的直接关系。样品退火前后测试结果列于表 1。

从表中数据看不出经过高温退火后消光比有大的提高。也可以说, 退火处理没有使样品的应力总体状态发生显著的改善。

2. 等色线的观测

如上所述消光比值只能反映样品的总体应力效应。而实际样品中各个部位上的应力状态又是不同的, 那么经过高温退火后, 在样品的局部区域内应力是否有所改善呢? 我们观测了它们的正交干涉图, 其装置如图 2 所示。

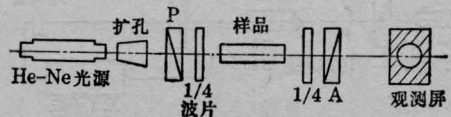


图 2 等色线的观测装置

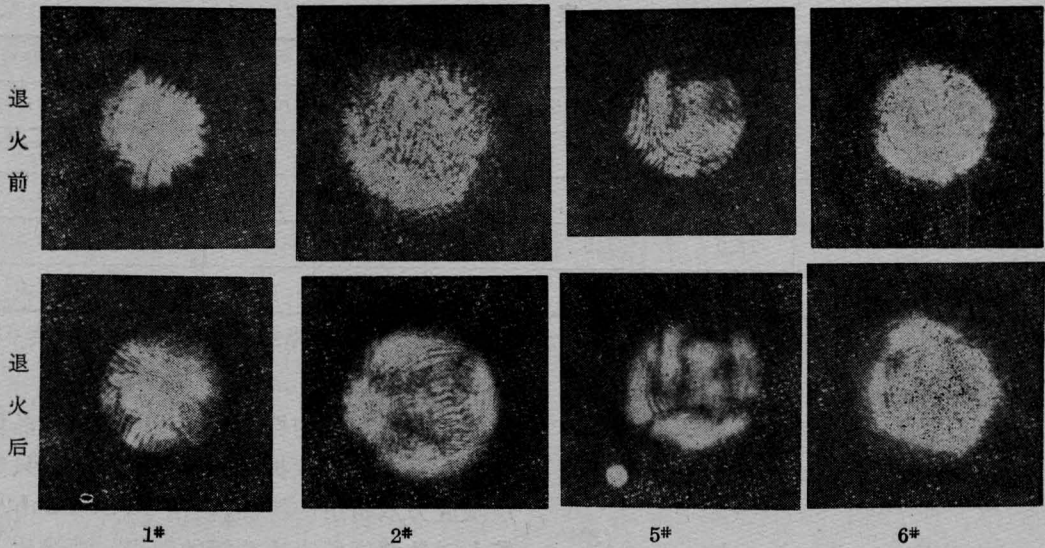


图3 退火前后等色线对比

在样品两端加上快慢光轴相对的两片1/4波片,以去掉等倾线,即如一简单的光弹仪。这时有双折射的样品就如同一延迟器^[6]。不同部位的不同应力对o光和e光将有不同的延迟,所以等色线的情况可以反映出样品端面上不同部位上的应力状态,任选四组照片示于图3。

由照片可见,高温退火对晶体中的应力起作用,等色线的花样都有很大的变化,而且暗区和亮区都有集中的趋势,但仍保持无规律的形状。这表明在高温下应力得到了调整,有的区域消除了,而有的部位应力反而加强了。但是在消光比的总体效应上可能反映不出变化来。

3. 扫描微区消光比的测试

为了证实上面的结果,做扫描微区消光比的测试,其测试装置如图4所示。

所有样品都做上标记,故退火前、后测试部位基本上可以重复。图5就是6#棒的A

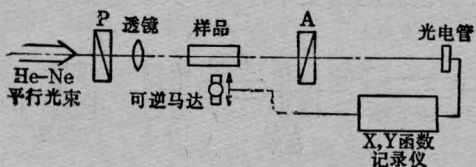
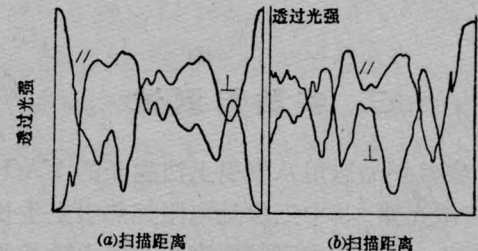
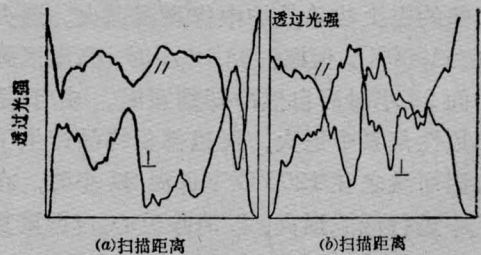


图4 扫描微区消光比的测试装置

区和B区在退火前、后微区扫描消光比的测试结果。可以按照曲线计算出每个扫描部位上的消光比值。比较同一区域在退火前、后的曲线,其结果也如上面所述。高温退火对晶体内的残余应力确有影响。对于不同晶体,不同的区域,其作用也不同,有变好的区域也有变坏的区域,故总体效果就不一定了。



(I) 退火前微区扫描光学不均匀性



(II) 退火后微区扫描光学不均匀性

图5

//—平行偏光; ⊥—正交偏光

四、结果讨论

① 从样品的正交等色线来看,其干涉图不成条纹,只是些零乱的点或块状结构。因而可以认为,这种应力图主要不是由晶体中的热应力所引起,而只能是代表缺陷应力或化学应力,或者两者迭加。可是后两种应力在退火后的冷却过程中仍会恢复,是不能借助于高温退火来消除的。因此退火后正交等色线条纹还是保持零乱的结构。我们另外选了两根样品,放在氢氧焰炉子中,于1900°C下保温12小时进行高温退火。比较退火前、后的消光比,如表2。

表 2

样品编号	R _c 156-1	R _c 156-2
尺寸(毫米)	14×7×87.2	11.8×6×89
退火前消光比(分贝)	1.56	3.63
退火后消光比(分贝)	4.46	7.03

图6是它们的正交等色线,左下方为由小晶面缺陷引起的干涉花样,形状相当零乱。但在其外围还可看到有二条模糊的干涉条纹,这可以被看作是由于热应力叠加在小晶面的缺陷应力上所产生的结果。经过高温退火后在小晶面区的干涉图形未见任何变化,说明这种应力并没有得到改善。但在它外围的二根条纹消失了,即热应力在退火过程中得到消除。至少可以认为由热应力引起的 σ 光和 e 光程差由原来的 2λ 减小到 $\lambda/2$ 。所以总体结果使消光比有所提高。

② 由于YAG晶体中的Nd浓度不均匀造成了化学应力。当存在浓度梯度grad C时,所产生粒子的扩散流密度为:

$$j = -D \text{grad } C \text{ 厘米}^2/\text{秒}$$

式中 D 为扩散系数,对于立方晶体,它是一个标量。它与温度 T 的关系为:

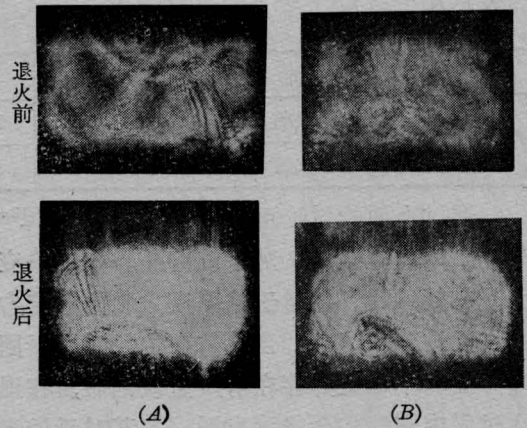


图6 退火前、后正交干涉图比较

$$D_{(T)} = D_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right)$$

ε 是与扩散过程有关的激活能。由此可见,在高温退火过程中粒子的扩散相当剧烈。但是Nd³⁺离子半径要比Y³⁺大很多,因此要使得系统的自由能最低,就得从晶格中析出,使杂质离子成核和长大,形成脱溶沉淀。可是成核所需要的能量很大,因此最容易的是在原先的缺陷上长大,也即在原先晶体生长过程中,由于固液界面的不稳定而引起组份过冷网络的结点上或在位错线附近,将有大量的溶质原子集聚并长大析出。在宏观上产生了大量的可见散射颗粒。温度愈高,这一过程愈快。这就是说YAG:Nd³⁺晶体的高温退火有可能会使晶体中的散射颗粒变大变多,因此也使缺陷应力在退火后变大,而在正交干涉图中可以看到应力区域集中化。但对在固液界面稳定的状态下生长的晶体来说这一现象可能并不显著。这时,由于扩散致均作用将会反映出高温退火的有利作用。

③ 根据上面讨论,测量了退火前后样品的大角度散射损耗(见表3)。

由表可见,退火后样品的散射损耗普遍变大。同时从图5中也可看到,当平行光通过晶体后,透过也有明显的减弱。肉眼有时也能看到散射颗粒变大变多。这证明了②的结果。

表 3

样品编号		1#	2#	3#	4#	5#	6#	8#	10#
散射损耗 % 厘米 ⁻¹	退火前		0.7	1.3	0.09		0.98	0.33	
	退火后	0.3	0.9	4.6	3.8	0.4	0.85	0.59	4.9

通过上面的讨论可以看出, YAG:Nd³⁺晶体采用高温退火, 对于改善晶体中的热应力是有效果的。但对于缺陷应力和化学应力则毫无结果。相反, 当晶体在生长时由于固液界面的不稳定并存在有严重缺陷时, 在退火过程中它们将会得到发展。尤其对于激光用的 YAG:Nd³⁺ 晶体, 如果散射损耗增大, 对它的激光性能将会产生很不利的影晌。因此这类晶体的高温退火应值得考虑。

参 考 文 献

- [1] B. Cоcкаyne; *J. Crystal Growth*, 1968, **3~4**, 60.
- [2] B. Л. Инденбаш и др.; *Кристаллография*, 1973, **18**, №1, 39.
- [3] R. B. Macholek. *et al.*; *Material Reseach Bull.*, 1975, **10**, No. 12, 1355.
- [4] E. Bernal, B. G. Koepke; *J. Am. Cer. Soc.*, 1973, **56**, 634.
- [5] K. Sugibuhi *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1968, **13**, No. 3, 107.
- [6] C. S. Chen; *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**, No. 1, 303.

简 讯

多功能 YAG 激光器

四川大学物理系与成都半导体材料厂合作, 生产适合于高等学校及科研机构教学与科研用的多功能激光器, 具体规格如下:

一、教学用多功能 YAG 激光器

本器件适用于高等学校光学类专业或现代物理实验室作激光教学实验亦可用于一般激光科研, 主要性能如下:

1. YAG 激光器工作于低重复频率(最高为 1 次/秒), 每次静态输出能量约 0.5 毫瓦, 液体调 Q 后的激光脉冲功率大于 10 毫瓦(脉宽约 10 毫微秒, 功率大于 100 毫瓦), 液体 Q 开关的寿命大于 20 万次。
2. 该器件配有倍频元件碘酸锂, 倍频转换效率大于 20%。
3. 该器件配有一支 He-Ne 激光管(2 毫瓦), 其保用期为 1 年。该器件电源可同时为 YAG 激光器和 He-Ne 激光器供电。因此, 使 YAG 激光器的调整非常方便, 又用来作连续激光器的教学演示和实验。
4. 该器件还可配上一盒供激光教学表演的附件。如: 各类聚光腔(单椭圆柱、圆柱、漫反射聚光腔), 供作最佳耦合用的一套介质膜片, 以及供演示

He-Ne 激光器和 YAG 激光器特性用的附件。

不包括附件的 YAG 激光器售价暂订为每台约 4000 元, 用户若需要购置适当附件, 价格亦作相应调整。

二、科研用多功能 YAG 激光器

本器件供高等学校、科研机构和工厂作激光科研工作。主要性能如下:

1. YAG 激光器工作之重复频率可调(最高为 5 次/秒, 根据特殊需要还可增高)。每次静态输出功率大于 0.5 毫瓦, 液体调 Q 后的激光脉冲功率大于 10 毫瓦(脉宽约 10 毫微秒, 功率大于 100 毫瓦), 液体 Q 开关寿命大于 20 万次。
2. 配有倍频元件, 倍频转换效率大于 40%。
3. 该器件配有一支 He-Ne 激光管(2 毫瓦), 其保用期为 1 年, 该器件电源可同时为 YAG 激光器和 He-Ne 激光器供电, 同时还配有光电检测器电源。

该器件售价暂定为每台约 3000 元。也可根据用户特殊需要专门设计制造, 价格亦作相应调整。

(四川大学物理系 曾传相供稿)