

高效激光倍频晶体 KTP 的生长 及主要性能

刘跃岗 徐斌 韩建儒 刘向阳 蒋民华

(山东大学晶体材料研究所)

提要: 简要介绍了助熔剂法生长 KTP 晶体的过程。晶体最大尺寸为 $42.5 \times 42.0 \times 13.6$ mm, 制成的器件在 Nd:YAG 锁模激光器上测得腔外倍频转换效率为 65.1%, 在准连续 Nd:YAG 激光器上获得平均绿光输出 8.7W。

Growth of KTiOPO_4 crystal for high efficiency SHG devices and its main properties

Liu Yaogang, Xu Bin, Han Jianru, Liu Xiangyang, Jiang Minhua

(Institute of Crystal Materials, Shandong University)

Abstract: The process of flux growth of KTiOPO_4 (KTP) crystals is briefly described. The largest crystal grown is $42.5 \times 42.0 \times 13.6$ mm. With the devices made by KTP crystals in the Nd:YAG mode-locked laser, frequency-doubling conversion efficiency of the extracavity device obtained is 65.1%; while in quasic-W Nd:YAG laser, the average green light output obtained is 8.7W.

一、引言

磷酸钛氧钾(KTiOPO_4 , 简称 KTP)晶体是一种新型高效激光倍频材料, 它的非线性系数大(约为 KDP 晶体的 15 倍), 光损伤阈值高, 能在 $0.35 \sim 4.5 \mu\text{m}$ 范围内透光, 失配梯度小, 热导性和化学稳定性好(不潮解, 在 900°C 以下能稳定工作), 能在较宽的温度范围内实现 I、II 类相匹配^[1]。其综合性能是

当今国际上公认的“全能”倍频材料。但该晶体生长体系复杂, 对设备、工艺条件要求苛刻。前一时期, 只有美国和西德的几个公司所属实验室, 在极其保密的情况下研制。除了会议摘要报道外^[2], 至今尚未见到有关 KTP 晶体生长方面的文章。我们用助熔剂法生长了 KTP 晶体, 测定了它的溶解度曲线、溶液组成。研究了不同助熔剂和工艺条件对 KTP 晶体生长的影响。比较稳定地生

收稿日期: 1985 年 5 月 16 日。

长出可供实用的大尺寸晶体。

二、晶体生长

鉴于 KTP 晶体是非同成分熔化的化合物,通常可采用水热法和助熔剂法两种方法生长。前者虽适于批量生长,但对设备要求苛刻,需在 $600\sim 850^{\circ}\text{C}$ 近 3000atm 下进行;相比之下,助熔剂法则是一种比较安全和经济的方法,缺点是生长条件不易掌握。我们只对后者加以讨论。

1. 溶解度曲线的测定

在高温热台上用光学法测定了 KTP 晶体在 $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 和 $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 两种助熔剂中的溶解度曲线(见图 1)。从图中不难看出, KTP 在 $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 中的溶解度温度系数较 $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 大,在高温区($>1000^{\circ}\text{C}$)溶解度均随温度升高而急剧增加。实验表明,在高温区生长晶体时,要求控温精度高,降温速度慢,否则极易产生大量杂晶,严重影响晶体的正常生长。

2. 溶液状态的分析

为了搞清溶液状态,并进一步探讨 KTP 的生长机制,我们用差热分析仪测定了用 $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 和 $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 作助熔剂时的 DTA 曲线(如图 2、图 3),从图可以看出,随温度升高,生长体系出现几个明显的吸热峰,这表明生长溶液在合成过程中成分变化是比较复杂的。我们用纸上色层分离和分光光度法测定了溶液的组成,发现在 $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 生长体系中,晶体生长初期只有正磷酸盐、偏磷酸盐、二磷酸盐和极少量三磷酸盐,不存在四磷酸盐;在 $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 生长体系中晶体生长初期也只有正磷酸盐、偏磷酸盐、二磷酸盐,不存在三磷酸盐。实验表明,使用 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 KPO_3 作助熔剂生长晶体,随着 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 比例增加, KTP 的溶解度增大。据此可以认为,上述体系中 (K_5 、 K_6) 对 KTP 晶体溶解和生长起主导作用的是 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$,而不是 $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 和 $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 。

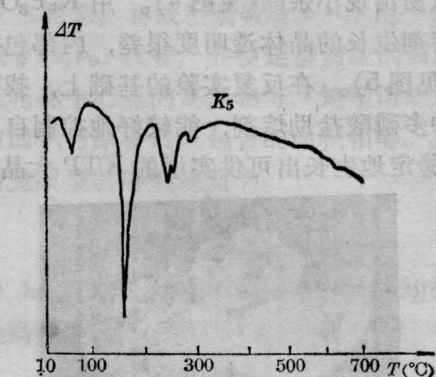


图 2 $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 差热曲线

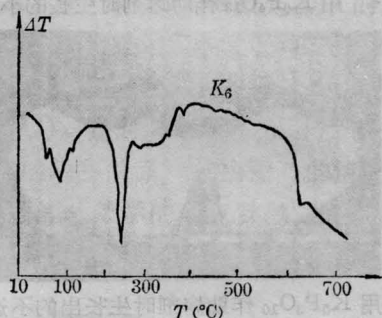


图 3 $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 差热曲线

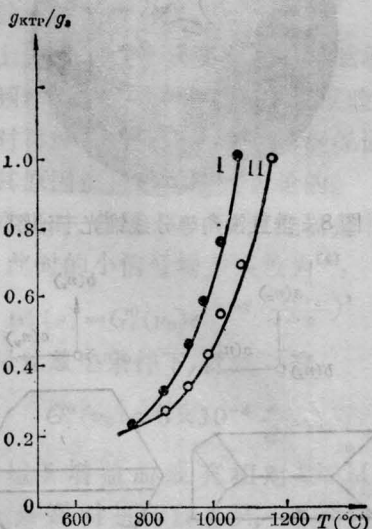


图 1 KTP 在 $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 和 $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 中的溶解度曲线

线(如图 2、图 3),从图可以看出,随温度升高,生长体系出现几个明显的吸热峰,这表明生长溶液在合成过程中成分变化是比较复杂的。我们用纸上色层分离和分光光度法测定了溶液的组成,发现在 $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 生长体系中,晶体生长初期只有正磷酸盐、偏磷酸盐、二磷酸盐和极少量三磷酸盐,不存在四磷酸盐;在 $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 生长体系中晶体生长初期也只有正磷酸盐、偏磷酸盐、二磷酸盐,不存在三磷酸盐。实验表明,使用 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 KPO_3 作助熔剂生长晶体,随着 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 比例增加, KTP 的溶解度增大。据此可以认为,上述体系中 (K_5 、 K_6) 对 KTP 晶体溶解和生长起主导作用的是 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$,而不是 $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 和 $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 。

3. 助熔剂对 KTP 晶体生长的影响

研究了 $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 KPO_3 等多种助熔剂对 KTP 晶体生长的影响,发现用 $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 作助熔剂,溶液稳定性较差,生

长时易出现小杂晶(见图4)。用 $K_5P_3O_{10}$ 作助熔剂生长的晶体透明度很差, 内部包裹严重(见图5)。在反复实验的基础上, 找到了一种多磷酸盐助熔剂, 能较好地控制自发成核, 稳定地生长出可供实用的 KTP 大晶体。



图4 用 $K_6P_4O_{13}$ 作助熔剂时生长的小晶体

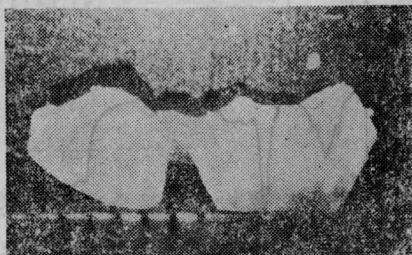


图5 用 $K_5P_3O_{10}$ 作助熔剂时生长出的不透明晶体

4. 工艺条件对 KTP 晶体生长的影响

实验了自发成核、静止和旋转籽晶、局部风冷和水冷以及溶液晃动等多种工艺对 KTP 生长的影响, 结果表明, 旋转籽晶和局部风冷、水冷, 只要掌握适当, 都能有效地减少自发成核, 使晶体长大。其中旋转籽晶法, 设备简单, 操作方便, 溶液搅拌均匀, 出炉时容易使晶体与熔体脱离, 是一种较为可取的生长方法。采用上述熔剂体系和工艺条件, 已能稳定地生长出可供实用的 KTP 大晶体, 其最大尺寸为 $42.5 \times 42.0 \times 13.6 \text{ mm}$, 如图6所示。用它加工出的器件见图7。

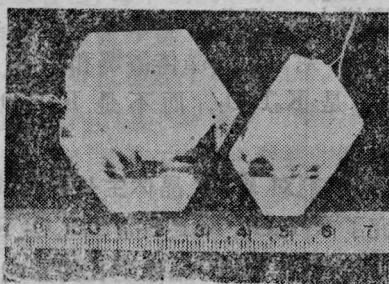


图6 KTP 大晶体

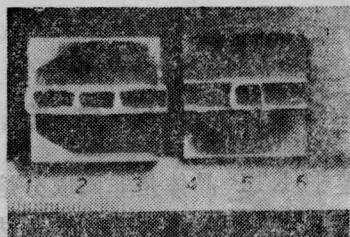


图7 KTP 晶体倍频器件

三、KTP晶体的某些性质

1. 结构: KTP 晶体是正交晶系, 点群为 $mm2$ 。其晶格常数为 $a=1.2800 \text{ nm}$, $b=0.6400 \text{ nm}$, $c=1.0580 \text{ nm}$ 。锥光干涉图观察表明(见图8), 锐角等分线的方向 n_x 与结晶学 b 轴重合, n_y 与结晶学 c 轴重合, n_z 与 a 轴重合, ($n_z - n_y > n_y - n_x$, 正双轴晶), 据此画出的晶体轴取向关系图见图9。

2. 光谱特性: 用紫外-可见-近红外分光光度计(日立-40型)和红外光谱仪测量了 KTP 晶体的透光曲线, 如图10所示。它在 $0.35 \sim 4.5 \mu\text{m}$ 范围内是透光的, 在 $2.8 \mu\text{m}$

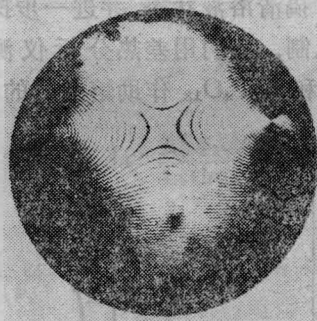


图8 垂直锐角等分线锥光干涉图

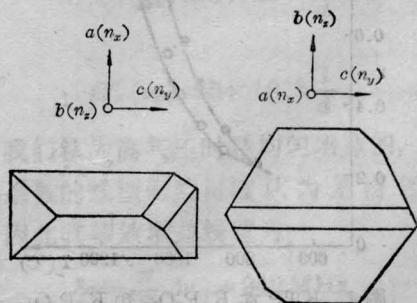


图9 结晶学轴与光率体轴之间的关系

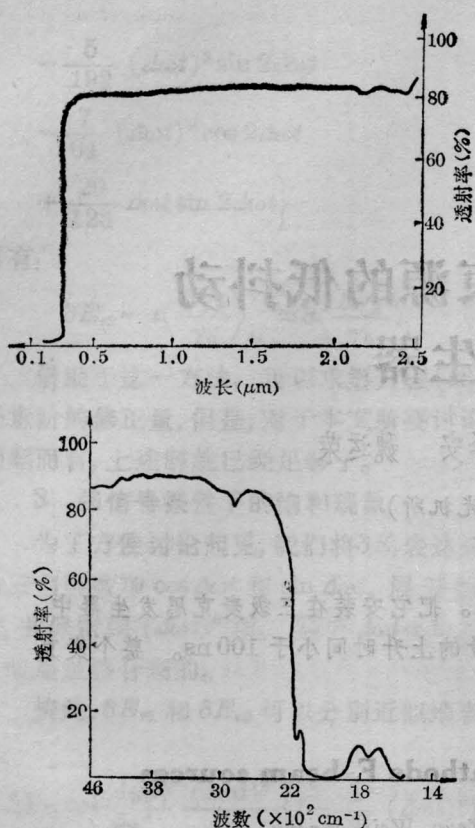


图10 KTP晶体的透光曲线(厚度2mm)

处没有发现OH键吸收峰。

3. 硬度: 在MeF₃维氏显微硬度仪上测得KTP晶体的硬度是537, 换算成莫氏硬度为5.7。

4. SHG特性: 将生长的晶体按一定方

向切割, 经加工后制成如图7所示的倍频器件(4.5×4.5×4.7 mm)。表面未镀增透膜时, 在10次/s的Nd:YAG脉冲激光器上(脉宽8 ns, 峰值功率10 MW, 光斑φ3 mm多模)测得倍频转换效率为48.4%; 同一样品在双面镀增透膜后测得转换效率为53.4%, 在单横模(TEM₀₀)主被动双锁模脉冲Nd:YAG激光器上测得倍频能量转换效率为65.1%。在以上测试中, 器件表面和内部都未见任何损伤痕迹, 所以损伤阈值>150MW/cm²。为了进一步检验这些器件的实用价值。我们与天津大学联合研制成以KTP晶体为腔内倍频的高功率倍频Nd:YAG激光器, 绿光平均输出功率为8.7 W。

晶体倍频测试数据由华北光电所张世文同志提供; DTA数据由本校化学系孙同山同志提供; 本所谭忠恪、邵宗书、刘希玲、卓洪升、程瑞平等同志在晶体物理性能测试、光谱测试、晶体加工等项工作中给以不少帮助, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] F. C. Zumsteg; *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, No. 11, 4980.
- [2] G. M. Loiacono, J. C. Jacco; Flux Growth and Characterization of KTiOPO₄ Crystals, Abstract of ICCG-7 (1983) GB/3.

明年将在中国召开国际激光会议

中国光学学会和中国电子学会将于1987年联合召开'87国际激光会议。这是继1980年在北京、上海以及1983年在广州之后, 第三次在中国举办的国际激光会议, 主要内容包括激光器件; 激光物理; 激光与物质相互作用; 激光单元技术; 激光材料、元件; 激光应用等方面。此外, 还同时举办激光技术交

流会和产品展览会。筹备工作目前已开始, 欢迎各国科学家、各国厂家来稿、送展, 并出席会议。有关事宜目前可向《中国激光》编辑部(上海市8211信箱, 电话951853, 950486-73)询问联系。

(纪 钟)