

温梯法生长的 Nd:YAG 晶体的完整性及其激光特性

邓佩珍 乔景文 胡兵 周永宗

(中国科学院上海光机所)

提要: 对温梯法生长的 Nd:YAG 单晶中缺陷形成与发展规律作了系统的研究。根据缺陷形成机理,对生长工艺参数作相应修改后,明显地扩大了晶体的优质区。高掺杂、高完整性的激光棒很容易获得单横模及单纵模激光输出,但在纵方向上生长条纹引起的干涉条纹畸变则影响片状激光器的光束质量及激光阈值还有待进一步改进。

Perfection and laser performances of Nd:YAG crystals grown by temperature gradient technique (TGT)

Deng Peizhen, Qiao Jingwen, Hu Bing, Zhou Yongzong

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

Abstract: The formation and development of defects in Nd:YAG crystals grown by TGT have been studied systematically with different methods. According to the defect formation mechanism, the high quality area within crystal boules can be enlarged notably after reasonable modification of the growth parameters. Single transverse mode and single longitudinal mode laser output have been obtained easily from high dopant (Nd₂O₃ 1wt%) and high optical homogeneous laser rods. However, the effect of interference fringe distortion due to the growth striae in the crystal on the beam quality from disk laser and the laser threshold remain to be improved.

一、引言

运用作者设计的温梯法结晶工艺,我们已成功地生长出掺杂浓度高、结晶完整性好、尺寸为 $\phi 75 \times 130$ mm Nd:YAG 单晶^[1,2],用它做成的激光棒获得了单模激光输出^[3];并在国际上首次获得激光效率为 0.6% 的 Nd:YAG 片状激光器的脉冲运转^[4]。

本文着重剖析温梯法生长的晶体中缺陷

形貌、性质及分布规律,发现缺陷的形成和分布是极有规律性的,它们的出现与晶体本身结构以及本工艺的生长参数密切相关。我们根据晶体中缺陷形成的机理不断对生长工艺参数作相应的修改后,有效地缩小了晶体中的缺陷区和扩大了晶体中的优质区。用激光数字波面干涉仪(Zygo 干涉仪)定量测定了晶体中不完整区域的光程差并计算其折射率变化值。

收稿日期:1987年5月28日。

二、实验部分

2.1 样品制备

先沿垂直生长方向切除晶体毛坯的籽晶及底部,对两端面机械研磨和抛光,观测晶体内部的应变和光学均匀性分布。然后沿毛坯的平行方向依次切片,对片的四面机械研磨和抛光,采用不同的光学方法观测其中缺陷的形貌及总分布状况;最后根据研究工作的需要切取和加工片中的特殊部位。

2.2 实验仪器

(1) 西德莱芝大视场显微镜:其中常用的透射、反射方法分辨率为 $0.2\mu\text{m}$;正交偏光下光双折射貌相法,其分辨率为数个微米;暗视场和相衬显微术,其最高分辨率为 4nm ,用以观察亚微观尺寸的缺陷。

(2) 激光光散射层貌术装置:分辨率为 10nm ,用于观测晶体中的缀饰与非缀饰位错的分布并能加以判别。

(3) X射线透射形貌术:用于显示位错的空间分布并判别位错的性质。

(4) 激光数字波面干涉仪(Zygo干涉仪):用于显示并定量测定晶体的光学均匀性。

(5) 片状Nd:YAG脉冲激光器:研究晶体中不完整区对激光特性的影响。

三、结果与分析

3.1 Nd:YAG晶体中缺陷的分布

图1是纵切片1*样品的缺陷分布示意图。图中将晶体的缺陷分布分为三个部分。第I部分:接近籽晶的部位,即晶体最初从籽晶开始生长到放肩的部位。在此部份存在的缺陷种类较多,有金属颗粒、三维点缺陷集团、小型位错环、折线状位错、蠕线位错以及裂隙等。第II部份:基本上是无位错无散射中心,是晶体中质量最好的部位;第III部

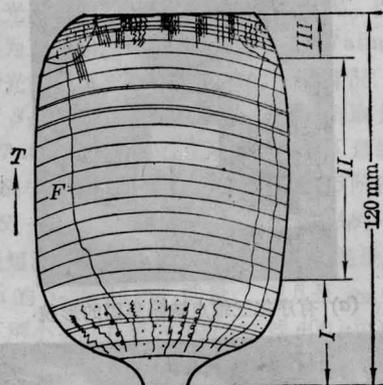
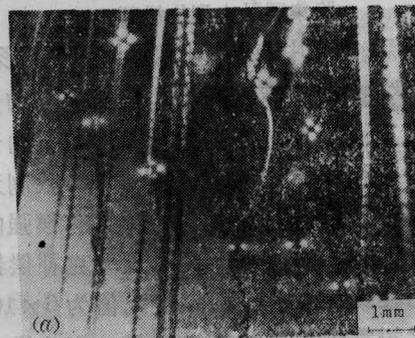


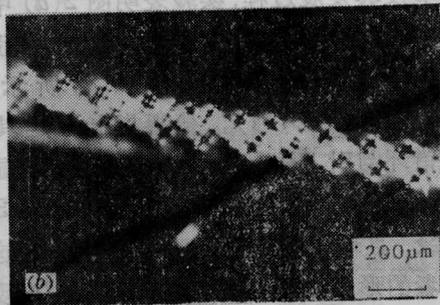
图1 温梯法生长的Nd:YAG晶体中缺陷分布示意图

份:晶体生长的后期,出现组份过冷形成的宏观缺陷和位错线等。现分别叙述如下:

1) 第I部份:在He-Ne激光束照射下,可观察到大量散射中心及“丝状物”。在正交偏光下可以看到“丝状物”及部份散射中心引起的光双折射貌相图(即光弹畸变图),见图



(a) 正交偏光下,“丝状物”及散射中心的光双折射貌相图,散射中心呈四重或二重对称花瓣应力图像



(b) 具有强应力场($\Delta n=6 \times 10^{-5}$)的“丝状物”
图2 正交偏光下“丝状物”及散射中心的光双折射貌相图



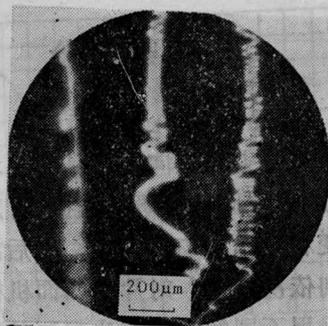
(a) 有序化三维点缺陷集团的形貌



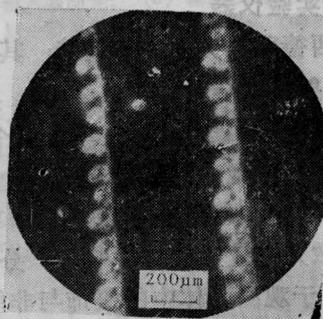
(b) 各种形态的小位错环

图3 在高分辨率($\sim 4\text{nm}$)相衬显微术下清晰显示出图2(a)中的散射中心实为点缺陷集团及小型位错环。

2(a)所示。其中有的“丝状物”呈波浪形,有的“丝状物”细节难以辨认;散射中心的光弹图呈四重或二重对称应力花瓣形状。由于受光双折棱相术的分辨率(数个微米)限制无法看清其形态。但有的“丝状物”具有很强的应力场,见图2(b)所示。经用贝瑞克补偿器测定表明在此区域的折射率变化值为 6×10^{-5} ,这显然损害了晶体的光学质量。高分辨率的暗视场及相衬显微术成功地显示了上述缺陷的细节及其发展过程,实验表明图2(a)中的散射中心(其尺寸在 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 之间)分别为有序化的三维点缺陷集团(图3(a)所示)与小型位错环(图3(b))。值得指出的是其中的位错环与引上法晶体中的位错环有明显区别^[7],其尺寸比引上法中的位错环小 $2 \sim 3$ 个数量级,且环线不如引上法中的清晰。这说明两者的形成机理不同。在此晶体中出现的位错环系由化学组份的轻微偏离而形成的空位或间隙原子位错环;而引上法晶体中的位错环是由于围绕大的沉淀粒子作攀移运动而



(a) 图中右边两条螺线为弹簧状,其环面中心无大的沉积粒子,左边一条螺线因不在同一焦平面上而不清晰



(b) 为图(a)中左边的螺线位错形貌,其环面中心有大的沉积粒子

图4 温梯法晶体中存在的两种螺线位错

形成的。晶体中的“丝状物”在相衬显微镜下显示为经过割解、滑移、攀移等运动所形成的折线状、波浪状及螺线位错。图4为其中的螺线位错。图5是晶体中的折线状位错。综上所述,点缺陷集团、位错环以及各种形态位错线的出现均由于在初始生长阶段存在大量过饱和点缺陷所致。由于在此部份未观察到第二相化合物,推测过饱和点缺陷是由于化学组成的轻微偏离产生的。而点缺陷集团、位错环等的出现则容纳了组份的偏离使之不产生第二相化合物。

晶体中的金属颗粒呈四方或六角形,经分析为钼颗粒,系由坩埚材料的挥发所致。提高生长系统的真空度后,其含量明显减少。

在此部份晶体中还观察到裂隙的存在。有的裂隙还出现在位错线的起始或结束阶段(见图6)。产生裂隙所必备的条件是在晶体

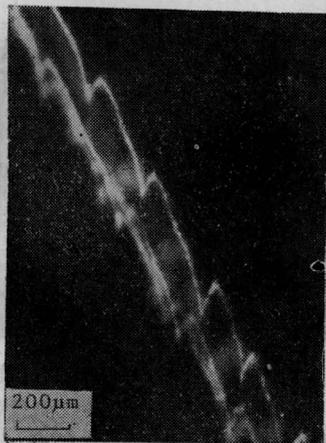


图5 直的位错线经过割界和滑移运动形成的混合位错



(a) 裂隙产生在由直线位错攀移成蜷线的初始部位



(b) 裂隙产生在蜷线位错的尾部

图6 在蜷线位错上产生的裂隙
(用分辨率为4nm的暗视场显微镜观察)

中有较高的局部应力集中区。晶体生长区的局部过冷、沉淀体、位错塞积群、亚晶界等都能产生局部的应力集中。当产生裂隙的临界应力值达到方程式(1)的要求时,即



图7 晶体生长近结束部份所出现的大量非级饰为位错及折线状混合型位错
(激光光散射层貌照片)

$$\sigma' \approx 2 \frac{r}{b} \approx \frac{1}{5} \mu \quad (1)$$

式中 r ——表面能, μ ——切变模量, b ——柏格氏矢量, σ' ——应力的临界值。表明应力 σ' 已超过了滑移的理论弹性极限值 σ_0 ($\sigma_0 \approx \frac{1}{10} \mu$), 且加上 Nd:YAG 晶体是脆性材料而避免了范性弛豫过程, 因而会产生裂隙。应力的来源一是籽晶连接处的过冷以及冷的气流; 二是位错在攀移过程中所形成的局部应力引起的。

(2) 第 II 部分: 晶体生长进行到此部份时, 由于熔体经过充分熔化已达到平衡状态, 所生长的晶体可达到无位错 (位错密度 $< 10 \text{ cm}^{-2}$) 无散射中心, 是整个晶体中质量最佳的部位, 优质激光棒和片均从此处切取。

(3) 第 III 部份是晶体生长的后部份, 即接近结束的部份。在此部位出现组份过冷形成的气泡、溶质尾迹、第二相化合物, 同时也出现大量的直的或扭折状位错线 (图 1 所示)。用激光光散射层貌术观测了其形貌及分布 (图 7), 并结合 X 射线形貌术判明其中直的位错线束为非级饰刃位错^[9]。根据组份过冷产生的临界条件, 即当满足

$$\frac{G}{v} < \frac{mC_L(K_0 - 1)}{DK_0} \quad (2)$$

(式中 G ——熔体中界面处的温度梯度; v ——生长速率; D ——溶质扩散速率; m ——液相线斜率; K_0 ——溶质的平衡分配系数; C_L ——溶液中溶质的平衡浓度)时会产生组份过冷。因为在晶体中 Nd^{3+} 的分配系数小, 随着大部份结晶过程的结束, 熔体中 Nd^{3+} 浓度 C_L 值明显增高, 根据方程式(2), 很容易满足形成组份过冷的条件。但若根据组份与温度的关系即方程式(3), 不断调整生长过程中的温度梯度值, 就可使组份过冷的过程推迟。

$$\Delta T = \frac{RT_m^2}{(\Delta H_m)_A} (1 - K^*) x_i^L \quad (3)$$

式中 K^* ——溶质的有效分配系数; x_i^L ——溶质在溶体中的浓度; $\frac{RT_m^2}{(\Delta H_m)_A}$ —— A 点的凝固点降低常数; ΔT ——在熔体界面处的温度梯度。

根据方程式(3), 因 x_i^L 的增高而相应调整和加大 ΔT 值, 可使晶体下部产生组份过冷的范围缩至最小, 即在离晶体生长结束的 20 mm 范围内。

3.2 Nd:YAG 晶体中光学均匀性的分布

(1) 垂直于晶体生长方向的光学均匀性

图 8 是切除晶体缺陷区的截面样品中的干涉条纹图及程差计算值。从中看出其大部份区域有很高的光学均匀性, 经计算其折射率变化为 0.7×10^{-5} 。从中切出的激光棒(3#

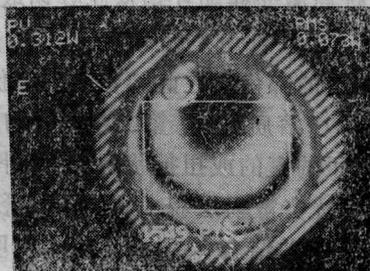


图 8 温梯法生长的 Nd:YAG 晶体横截面的光学均匀性。2#样品($\phi 50 \times 25 \text{mm}$)由于小晶面位于晶体边棱, 因而其中具有大面积高度光学均匀区域

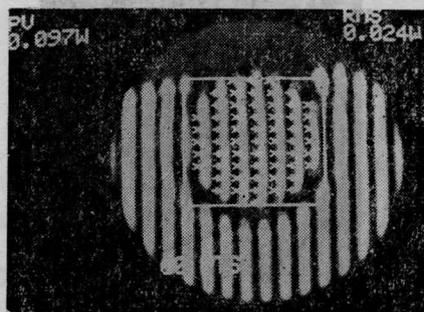


图 9 高度光学均匀的激光棒, 3# 样品($\phi 5 \times 50 \text{mm}$), 用 Zygo 干涉仪中的条纹测量(即 ZAPP)其 $PV=0.097\lambda$, $RMS=0.024\lambda$, 经计算其 $\Delta n=1 \times 10^{-6}$

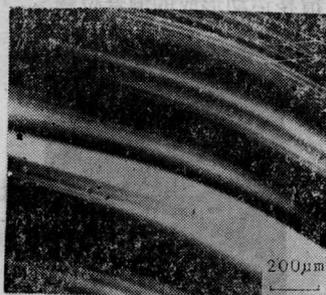


图 10 正交偏光下, 生长条纹的不均匀所引起的应力双折射效应

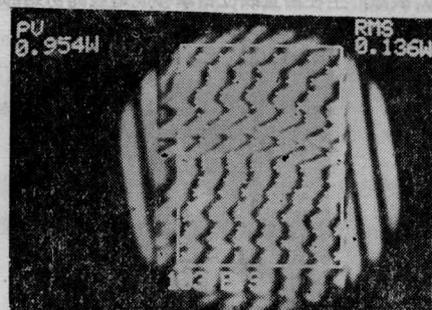


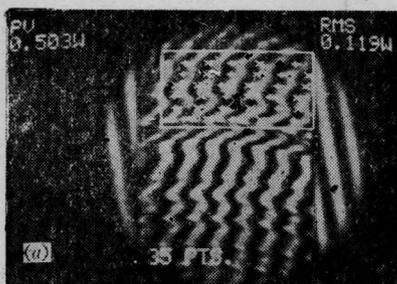
图 11 具有严重生长条纹的纵切片, 4# 样品($6 \times 40 \times 80 \text{mm}$)中干涉条纹发生畸变而引起光学均匀性的下降

其 $PV=0.95\lambda$, $RMS=0.136\lambda$, 经计算其 $\Delta n=1 \times 10^{-4}$

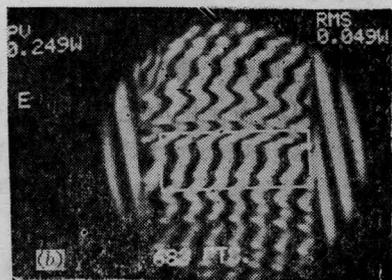
样品)其折射率变化值为 1×10^{-6} (见图 9 所示), 质量达到了钎玻璃的水平。

(2) 平行于晶体生长方向的光学均匀性分布

在此方向的纵切片中常出现不均匀的生



(a) 纵切片晶体(4# 样品)上部(即接近籽晶部位)所测得 $PV=0.503\lambda$, $RMS=0.119\lambda$



(b) 4# 样品中间部位 $PV=0.249\lambda$, $RMS=0.049\lambda$

图 12 用 Zygo 干涉仪测量 4# 样品中不同区域的光学均匀性

长条纹,图 10 是在正交偏光下所显示的生长条纹不均匀引起的应力双折射效应。图 11 是纵切片 4# 样品的干涉图像及程差测定值,它表明生长条纹的不均匀已明显引起干涉条纹的畸变及光学质量的下降,根据计算其折射率变化值为 1×10^{-4} 。图 12 是 4# 样品中分区测定的光程差值。

晶体纵方向上不均匀生长条纹的形成与循环水流的不稳定性有关,因为循环水的不稳定必将导致温度的波动而使 Nd^{3+} 分布不均匀,为此必须改进循环水系统以改善晶体在纵方向上的光学均匀性。

四、讨 论

1. 高温熔体生长复合氧化物 $Nd:YAG$ 晶体的过程中,由于多种复杂因素的影响,上述缺陷的产生与 $Nd:YAG$ 晶体本身的结构和温梯法生长的工艺参数密切相关。而晶体生长的初期即第 I 部份是控制晶体质量的

最关键部份。在此部份已发现有三种情况:① 出现大量组份过冷所形成的缺陷如气泡、溶质尾迹及第二相化合物 $YAlO_3$ 等,② 由于热应力而引起的大量位错线,③ 出现点缺陷集团、位错环及蜷线位错、裂隙等。在生长过程中首先要避免第一种情况的出现,因为组份过冷的出现严重破坏晶体生长过程中的热力学平衡状态,带来大量宏观及微观缺陷并影响到以后的结晶过程。第二种情况也要设法避免或使之减少。因为晶体以接近平的固液界面形状生长,一旦大量位错线束产生,就会延伸到生长结束^[10]。第三种情况是因组份偏离及局部过冷所产生的过饱和点缺陷引起的。充分的熔化及过冷区的改善可有效地降低熔体生长时的点缺陷过饱和度和局部应力集中。从而减少蜷线等位错及裂隙的形成。晶体生长的第 III 部份可根据公式(3)调整而使绝大部分熔体都能结晶成单晶,组份过冷仅产生在结束部份。经过晶体内部缺陷形成机理的研究并结合工艺参数的改进,有效地缩小了晶体中的缺陷区,扩大了其中的优质区。

2. 温梯法生长的 $Nd:YAG$ 晶体最突出的优点有二,一是在横截面上具有大面积光学质量高的部份,容易从中切出高度光学均匀的激光棒;另一是掺杂浓度高, Nd^{3+} 浓度掺入量为 $0.7 \sim 2.3\text{wt}\%$,容易实现低阈值和高的激光效率,符合单横模及单纵模激光器对工作物质的要求,因而成功地获得单模及单纵模激光输出。

3. 在平行晶体生长方向的纵切片中,生长条纹引起的光学不均匀比横截面方向严重,但此纵切片已实现了片状激光器的脉冲运转^[4]。生长条纹的起伏不均影响了片状激光器运转时的光束质量和激光阈值。图 13 是在不同输入电压下所得近场光斑图。从中看出纵切片(4# 样品)中生长条纹的不均匀与其近场光斑图中的不均匀是相互对应的,在生长条纹严重的部位激光阈值明显增高。

(下转第 521 页)

表 1

氦压 (Torr)	起始充 电电压 (kV)	起始管温 (°C)	电压改变 0.5 kV 后管温的 改变(°C)	$\Delta n/n$
70	4.5	1500	296	0.17
140	4.5	1703	407	0.21
190	4.7	1778	370	0.18

[°C]⁻¹。假定把铜蒸气当作理想气体, 则可用

$$\frac{\Delta n}{n} = -\frac{\Delta T}{T}$$

估计由于电压变化所引起的管温度变化率, 进而推算出铜原子密度的变化率 $\Delta n/n$ 。从表中可以看出, 虽然电压变化量相同, 由于氦压不同, 管温的改变是不尽相同的。在三种氦压下, 铜原子密度的变化百分比都在 20% 左右。所以, 充电电压的改变, 会引起铜原子密度相当大的变化。其二, 充电电压升高, 电流上升率增大, 使电子密度的变化率增大, 也

使放电等离子体的电子温度增加, 从而使铜原子激发率增加。以上这两个因素可能是导致充电电压增加、抽运时间缩短的主要原因。

从图 2 还可看到, 氦压由 70 Torr 增为 140 Torr, 电压 4.5 kV 时, 电流上升率由 $9.0 \times 10^9 \text{ A} \cdot \text{s}^{-1}$ 降为 $6.4 \times 10^9 \text{ A} \cdot \text{s}^{-1}$ 。其原因可能是由于氦压增加以后, 电子冷却得快, 电子与铜离子复合较快, 使余辉电子密度减少, 放电管阻抗增加^[4], 结果导致电流上升率随氦压的增加而减小。

参 考 文 献

- 1 Isaev A A, Kazayan M A. *Sov. J. Quant. Electr.*, 1977; **7**: 232
- 2 Karras T W. *International Conference on Laser*, 1980: 139
- 3 应锡雄 *et al.* *光学学报*, 1986; **6**: 870
- 4 Kushner M J, Culick F E. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1980; **QE-16**: 677

(上接第 527 页)



2.9 2.95 3.0 3.1 3.2 3.4 kV

图 13 片状激光器脉冲运转时, 在不同输入电压下的激光近场光斑图

十分感谢曹渭楼、张梅珍二位同志在激光实验中的热情帮助, 感谢邓锡铭教授对本工作的关怀及提出的宝贵意见。

参 考 文 献

- 1 周永宗, 邓佩珍. *硅酸盐学报*, 1983; **11** (3): 357
- 2 Zhou Yongzong. *J. Crystal Growth*, 1986; **78**: 31
- 3 张梅珍, 李成富. *中国激光*, 1984; **11**: 665
- 4 张梅珍 *et al.* *应用激光*, 1986; **6**(6): 256
- 5 梁铨廷主编. *物理光学*, 机械工业出版社, 1981: 167
- 6 邓佩珍 *et al.* *硅酸盐学报*, 1987; **15** (2): 168
- 7 邓佩珍, 张守都. *硅酸盐学报*, 1979; **7**: 183
- 8 J 弗理埃德尔. 位错, 科学出版社, 1984: 221
- 9 乔景文, 邓佩珍. *人工晶体*, 1986; **16** (1): 69
- 10 中国科学院上海光机所检验组. *物理学报*, 1976; **25** (4): 284