

文章编号: 0258-7025(2004)Supplement-0450-03

# 提拉法生长大尺寸 Nd:YLF 晶体的研究

舒俊, 马晓明, 王永国, 徐学珍, 桂尤喜

(北京奥依特科技有限责任公司, 北京 100015)

**摘要** 采用熔体提拉法生长大尺寸 Nd:YLF 晶体。通过大量实验,建立了合理的温场和生长工艺。在晶体生长的全过程中,有效地防止了水和氧的污染。生长出直径  $\phi 25\text{ mm} \sim \phi 30\text{ mm}$ , 等径长度为  $100\text{ mm} \sim 120\text{ mm}$  的 Nd:YLF 晶体毛坯,选切出  $\phi 10\text{ mm} \times 100\text{ mm}$  的 Nd:YLF 激光棒。晶体光学均匀性较好,无裂纹、气泡和夹杂物。

**关键词** 人工晶体; Nd:YLF; 提拉法; 晶体生长

中图分类号 TN244

文献标识码 A

## Study on Growth of Large-Size Nd:YLF Crystal by Czochralski Method

SHU Jun, MA Xiao-ming, WANG Yong-guo, XU Xue-zhen, GUI You-xi

(Beijing Opto-electronics Technology Co. Ltd., Beijing 100015, China)

**Abstract** The large-size Nd:YLF crystals were grown by Czochralski method. The suitable conditions for heat field system and growth procedure were founded. During the growth of Nd:YLF crystal, the pollution of water and oxygen on melt were overcome. Nd:YLF crystal boules in 25-30 mm diameter, 100-120 mm long were grown. Laser rods in 10 mm diameter, 100 mm long were cut out. Laser rods with good optical homogeneity, no cracks, bubbles and scatters can be obtained.

**Key words** synthetic crystal; Nd:YLF; Czochralski method; crystal growth

## 1 引言

氟化钇锂( $\text{YLiF}_4$ , 简称 YLF)适合各种稀土离子掺杂和敏化,能在室温下实现由紫外光、可见光到近红外光许多种波长的激光跃迁。这些新波长对于促进固体激光应用的进一步发展将有重要贡献。

掺钕氟化钇锂(Nd:YLF)能产生  $1.047\text{ }\mu\text{m}$  和  $1.053\text{ }\mu\text{m}$  波长激光,这些波长与硼酸盐及磷酸盐钕玻璃激光器的中心波长相匹配,在激光核聚变装置中用于激光振荡器和前级放大器的工作物质。由于 YLF 具有独特的热透镜效应,在单模、高稳定状态工作及超快激光系统的应用上比 YAG 具有更优越的性能。Nd:YLF 与 YAG 相比,吸收带宽,荧光寿命长,是二极管抽运小型激光器优良的工作物质。此外,Nd:YLF 还具有高储能和高增益特性。在激光技术应用中越来越为人们所重视。

Nd:YLF 是非同成分熔化的包晶固熔体,用提拉法、水平或垂直 Bridgman 法以及 Stockbargar 法等多种方法可生长单晶<sup>[1-3]</sup>。国内采用熔体提拉法已经生长出直径  $\phi 10\text{ mm} \sim 15\text{ mm}$  的晶体毛坯<sup>[4]</sup>。由于市场需要用  $\phi 10\text{ mm} \times 100\text{ mm}$  的 Nd:YLF 激光

棒,因此要求生长大尺寸的 Nd:YLF 晶体。

## 2 晶体生长

大尺寸 Nd:YLF 晶体的生长难度很大,主要体现在以下三个方面:

1) 对原材料提出很高的要求,不仅要求氟化物原材料纯度高,还要求其含水量和含氧量低。

2) 对单晶炉内的生长气氛要求严格。目前生长 Nd:YLF 晶体一般采用两种气氛:一种采用无水高纯氩气流动气体保护;另一种通入 HF 或  $\text{CF}_4$  等反应气体<sup>[5]</sup>,对防止熔体氧化有显著作用。

3) 对设备提出了高要求。为了控制析晶率,采用大坩埚,晶转、提拉要求精度高,单晶炉真空度要求高。如果要通入 HF 或  $\text{CF}_4$  等腐蚀性极强的气体,炉膛必须采用防腐蚀措施。

我们采用的拉晶原材料为高纯氟化物单相多晶料  $\text{LiF}$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{NdF}_3$ ,纯度  $\geq 99.999\%$ 。从  $\text{LiF}-\text{YF}_3$  系统的平衡相图中看出,熔体中必须含稍稍过量的  $\text{LiF}$  以避免  $\text{YF}_3$  的析出,而且  $\text{LiF}$  的过量必须在整个生长阶段维持。 $\text{LiF}$  易挥发,因此选定总稀土氟化

作者简介:舒俊(1972-),女,回族,北京奥依特科技有限责任公司高级工程师,博士,主要从事晶体新材料开发和晶体生长研究。E-mail: shujun@oet.com.cn

物为 45mol.%~48 mol.%, 掺钕浓度 1.0 mol.%。

将氟化物混合料装入  $\phi 90 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$  铂金坩埚中, 再放入图 1 所示的生长装置中。电阻加热器由高纯石墨制成, 用多层钼皮保温。生长气氛采用高纯氩气+ $\text{CF}_4$  的混合气体, 炉膛内壁做了防腐处理。晶体提拉速度为 0.5~1.0 mm/h, 转速为 25 /min。

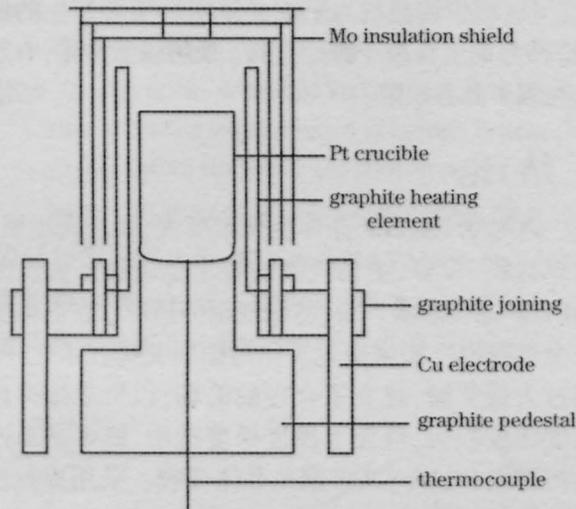


图 1 晶体生长装置简图

Fig.1 Schematic diagram of crystal growth apparatus

由于生长系统中采用了石墨, 在晶体生长过程中即使有微量水蒸汽, 也会出现碳污染。如果真空度不高, 或者气氛不纯, 熔体被氧化, 导致液面上出现漂浮物, 严重时妨碍下籽晶和放肩。晶体生长时, 在固液界面出现三相区:  $\text{LiREF}_4$ - $\text{REOF}$ -熔体, 使  $\text{REOF}$  随  $\text{LiREF}_4$  共结晶生长到晶体中。过去多采用双籽晶, 先下一个籽晶长一个小晶体将漂浮物拉干净, 之后更换籽晶, 开始晶体生长。使用纯度高、密度大、挥发性小的石墨材料制造发热体, 同时加强保温效果降低功率, 防止石墨发热体过热, 有利于减少碳的挥发。在目前的工艺条件下, 晶体生长实验中很少出现漂浮物, 因此省去了拉漂浮物这一道工序。

采用提拉法生长大尺寸 Nd:YLF 晶体, 温场的设计有相当大的难度。Nd:YLF 晶体结晶温度偏低 ( $819^\circ\text{C}$ ), 熔体粘度大, 熔体的流动性很差, 因而热对流形成的组分相互扩散效果很差, 在生长界面附近形成较大的浓度梯度, 容易产生组分过冷。而且, Nd:YLF 晶体需要在 LiF 过量的熔体中生长, 在生长过程中, 随着 Nd:YLF 的结晶, 熔体中 LiF 量不断增加。在此过程中生长温度沿着包晶-共晶之间的液相线逐渐降温, 晶体过冷趋势大。

由于 Nd:YLF 晶体热导率很小 ( $0.06 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),

且物理特性各向异性(如热膨胀系数  $\alpha=13 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $c=8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), 前者要求在大温度梯度的温场中才能生长出好晶体, 而后者要求在小温度梯度中降温才能减少应力, 避免晶体开裂。通过调节加热器和坩埚之间气流对流量及加热器与最内层上屏蔽之间的距离来控制熔体和液面上的温度梯度。图 2 为我们电阻炉生长 Nd:YLF 晶体的温场的测试结果: 曲线 1 界面温度梯度太大, 晶体容易炸裂; 曲线 2 界面以上温度梯度太小, 晶体外形非常难控制; 曲线 3 界面温度梯度较为适中, 晶体外形得到控制, 熔体内温差较大有利于熔体对流, 有利于减小组分过冷。

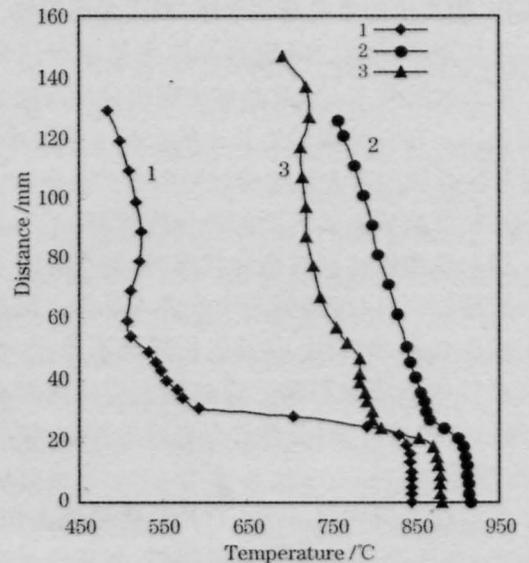


图 2 温度测试曲线

Fig.2 Measured axial temperature profiles

经过多次实验, 生长出直径  $\phi 25 \text{ mm} \sim \phi 30 \text{ mm}$  的 Nd:YLF 晶体, 等径长 100~120 mm。晶体外形见图 3。选切出  $\phi 10 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  的 Nd:YLF 激光棒, 光学均匀性较好, 无裂纹、气泡和夹杂物。

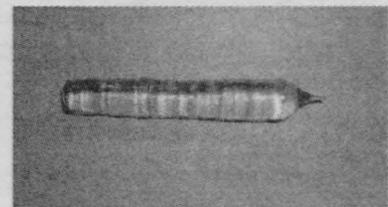


图 3 Nd:YLF 晶体外形图

Fig.3 Nd:YLF crystal boule grown by Czochralski method

### 3 晶体质量

早期生长的 Nd:YLF 晶体表面覆盖白色的氧化物, 这是因为氟化物水解、氧化作用而生成氧化物或氢氧化物、氟氧化物。氧化物的存在, 对晶体的完

整性和光学质量都将产生很大的影响。首先,在晶体中常常出现由于这些氧化物沉淀而形成的散射中心。随着氧化物含量的增加,晶体的透明度变差,吸收增大。其次,当晶体中存在 OH<sup>-</sup>时,一般在透射曲线的紫外波段或红外波段的 2.7 μm 处出现吸收峰。随着 OH<sup>-</sup>浓度的增加,吸收峰增强,同时还会影响到邻近波长的透过率。第三,氧化物会像晶体生长中被排出的其他杂质一样积蓄在固液界面上,从而引起组分过冷,导致某些亚结构和枝蔓状晶体的形成。所有这些都降低晶体的完整性。在采用了高纯 Ar+CF<sub>4</sub> 混合气体保护后,有效地防止了熔体被氧化,生长出的单晶透明干净,表面无污染物。

正如前面所言,Nd:YLF 晶体容易出现组分过冷,生长大尺寸 Nd:YLF 晶体出现组分过冷的情况更加突出。在一些实验生长出的大尺寸毛坯中,发现沿着生长轴向有大量组分过冷形成的包裹物。熔体的高粘度造成生长界面的边界层较厚,不利于排杂。当杂质浓度达到过饱和状态时,即在界面上成核凝成新相,并以包裹物的形式进入晶体。温度波动引起生长速率变化,以及生长界面不稳定,也易于在晶体中形成包裹物。通过增大熔体内温度梯度,降低提拉速度,对晶体外形良好地控制,消除了组分过冷。

我们在多根大尺寸 Nd:YLF 晶体毛坯上切片,经抛光,在正交偏光显微镜下观察,发现生长出的晶体经常有大量可见晶界,检测表明为小角晶界。同时,在晶体毛坯表面可见大量细小的纵向应力条纹,它反映了位错大量增生。包含有纵向应力条纹的激光棒,由于应力双折射的不均匀分布,光学均匀性变坏,消光比下降。并由于位错的随机分布导致应力双折射的宏观分布混乱,使干涉条纹模糊。

消除小角晶界最根本的途径是降低晶体中的位错密度。首先,必须排除籽晶继承下来的位错,产生这一类型位错的机理有以下几个方面:籽晶本身的位错,在籽晶加工时产生的加工应力,引晶操作时的热冲击。如果籽晶质量不好,那么其中的继承

性缺陷(如位错、晶界等),将引入晶体之中。为了消除大尺寸晶体生长的小角晶界,采用优质的定向籽晶和缩颈的生长技术。在下籽晶、缩颈、放肩阶段,避免组分过冷和生长速度的波动,以排除位错的大量增殖和生长应力线的产生。放肩后产生的位错消除的办法是建立合理的温场和降低晶体冷却的速度,可以减少因热应力引起晶体塑性变形产生的位错。凸界面生长易于排除位错。采用以上措施,有效地克服了晶界缺陷。

## 4 结 论

大尺寸 Nd:YLF 晶体生长难度大,要求大坩埚,对原材料、设备、生长气氛的要求也较高。大尺寸 Nd:YLF 晶体容易开裂,易出现组分过冷。在晶体生长全过程中,如何避免氧化污染是关键技术之一。通过大量实验,建立了合理的温场,以形成熔体内温度梯度较大,液面上温度梯度适中,既可避免产生严重组分过冷,又可避免晶体开裂。采用提拉法成功生长出直径 φ25 mm~φ30 mm,等径长 100~120 mm 的 Nd:YLF 晶体,选切出了 φ10 mm×100 mm 的 Nd:YLF 激光棒。晶体光学均匀性较好,无裂纹、气泡和夹杂物。

## 参 考 文 献

- 1 D. Gabbe, A. L. Harmer. Scheelite structure fluorides: the growth of pure and rare earth doped LiYF<sub>4</sub>[J]. *J. Crystal Growth*, 1968, 4 (3): 544-548
- 2 W. A. Shand. Single crystal growth and some properties of LiYF<sub>4</sub>[J]. *J. Crystal Growth*, 1969, 5(2): 143-146
- 3 D. A. Jones, B. Cockayne, R. A. Clay *et al.* Stockbarger crystal growth, optical assessment and laser performance of holmium-doped yttrium erbium fluoride[J]. *J. Crystal Growth*, 1975, 30(1): 21-26
- 4 Zhang Ying, Ben Shi. LiYF<sub>4</sub> laser crystal[J]. *Laser and Infrared*, 1978, 8(6):1-11  
张英,本诗.氟化钷锂激光晶体[J]. *激光与红外*, 1978, 8(6):1-11
- 5 R. Uhrin, R. F. Belt, V. Rosati. Preparation and crystal growth of Lithium Yttrium fluoride for laser applications[J]. *J. Crystal Growth*, 1977, 38(1): 38-44