

提拉法生长大尺寸 Ho:Tm:YLF 晶体

马晓明^{1,3} 王永国¹ 姚宝权² 崔艳军¹ 莫小刚^{1*}

¹北京雷生强式科技有限责任公司, 北京 100015
²哈尔滨工业大学光电子技术研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001
³北京工业大学激光学院, 北京 100022

摘要 分析了熔体提拉法生长 Ho:Tm:YLF 晶体过程中熔体表面漂浮物的产生原因,以及晶体中散射颗粒、孪晶和开裂的成因。通过精心设计对称性温场,并调整温场、优化生长工艺参数,有效消除了晶体中的散射颗粒,克服了晶体开裂。采取在生长气氛中加入一定量 CF₄ 等工艺措施有效减少了熔体表面上的氟氧化物漂浮物,克服了漂浮物对生长晶体的影响,生长出了尺寸为 $\phi(25\sim 30)\text{mm}\times(100\sim 120)\text{mm}$ 的高品质 Ho:Tm:YLF 晶体。Ho:Tm:YLF 晶体激光性能测试表明,在 LD 双端抽运条件下获得了超过 10 W 的 2.05 μm 激光输出,激光斜率效率达到 41.2%,光-光转换效率达到 36.4%。

关键词 材料;激光晶体;Ho:Tm:YLF 晶体;晶体生长;提拉法;激光性能

中图分类号 O782;TN244 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.s106003

Large-Size Ho:Tm:YLF Crystal Grown by the Czochralski Method

Ma Xiaoming^{1,3} Wang Yongguo¹ Yao Baoquan² Cui Yanjun¹ Mo Xiaogang¹

¹ Beijing Opto-Electronics Technology Co. Ltd., Beijing 100015, China
² Institute of Electronic Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China
³ Laser Department, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China

Abstract The causes of the floating-debris on the surface of Ho:Tm:YLF melt, the scattering particles and the crack of Ho:Tm:YLF crystal during the Czochralski growth are analyzed in this paper. Through elaborately designing of the symmetry temperature field, and adjusting temperature gradient and the crystal growth process parameters, the scattering particles and the crack of the crystal are eliminated effectively. The growth atmosphere with a certain volume CF₄ contributes to decreasing the floating-debris on the melt surface effectively, and the influence of the floating-debris on the normal crystal growth are overcome. By above technique ways, high-quality Ho:Tm:YLF crystals with the size of $\phi(25\sim 30)\text{mm}\times(100\sim 120)\text{mm}$ are grown. The laser performance test of Ho:Tm:YLF crystal shows that under LD double-end-pumped conditions more than 10 W laser at 2.05 μm is achieved, and the laser slope efficiency reaches 41.2%, optical-to-optical efficiency reaches 36.4%.

Key words materials; laser crystal; Ho:Tm:YLF crystal; crystal growth; Czochralski method; laser performance

OCIS codes 140.3380; 160.3380; 140.3480

1 引言

Ho:Tm:YLF 晶体是用三价稀土离子 Tm³⁺、Ho³⁺ 替换部分 YLF 中的 Y³⁺ 离子形成的一种性能优良的激光晶体,其主激光发射波长在 2.05 μm 左右。近 10 年来,发射波长在 2.05 μm 左右的固体激光器引起人们的很大兴趣。这种激光器被认为是人眼安全远程探测系统(如激光测距机、相干多普勒

测风雷达、差分吸收雷达等)的理想光源,并且它还是获得 3~5 μm 波段光学参量振荡器激光输出的理想抽运源^[1~3]。

但是,在 YLF 晶体生长过程中,由于原料极易在高温下与痕量的 O₂ 或 H₂O 发生反应,形成氟氧化物,进而在熔体表面形成“漂浮物”,严重干扰晶体生长的正常进行。同时,YLF 晶体为四方晶系(晶

收稿日期: 2011-08-09; 收到修改稿日期: 2011-09-05

作者简介: 马晓明(1977—),男,工程师,硕士研究生,主要从事激光晶体方面的研究。E-mail: tongtongyang@sohu.com

* 通信联系人。E-mail: moxiaogang@oet.com.cn

格常数 $a=b=0.51711\text{ nm}$, $c=1.07485\text{ nm}$), 其热膨胀系数和导热率各向异性, 使得晶体极易因热应力过大而开裂。因此 YLF 晶体生长非常困难^[4~6]。

目前仅有美国、日本、俄罗斯等国突破了 Ho:Tm:YLF 晶体生长的技术难关, 采用自动控径技术, 在 HF 气氛下成功地生长出了大尺寸高质量的不同掺杂 YLF 晶体^[7~9]。

2 实 验

2.1 晶体生长实验

晶体采用提拉法生长, 加热方式为电阻加热(石墨发热体)。晶体生长使用了高纯(99.999%)的 YF_3 , LiF , TmF_3 , HoF_3 原料。把原料按摩尔比 $(\text{YF}_3 + \text{TmF}_3 + \text{HoF}_3) : \text{LiF}$ 为 48:52 的比例称料后, 在铂金坩锅中混料, 装入生长炉中进行生长。其中 Ho 掺杂摩尔分数为 0.004, Tm 掺杂摩尔分数为 0.06。为了消除炉腔中氧源的存在, 加温熔料前要使炉内真空度达到大约 $2 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 。晶体生长方向为(100)方向, 提拉速度为 0.4~1.0 mm/h, 转速为 10~18 r/min。晶体生长完成后以 20 °C/h 的速度降温到室温。通过晶体生长温场温度梯度的优化, 结合适宜的晶体生长工艺, 生长出了尺寸达到 $\phi 30\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的 Ho:Tm:YLF 晶体, 如图 1 所示。



图 1 Tm:Ho:YLF 晶体毛坯照片

Fig. 1 Photo of Tm:Ho:YLF blank crystal

2.2 激光实验

激光实验装置如图 2 所示, 采用 L 型平凹腔; M1 为平镜, 对 790 nm 光高透, 对 2 μm 激光高反;

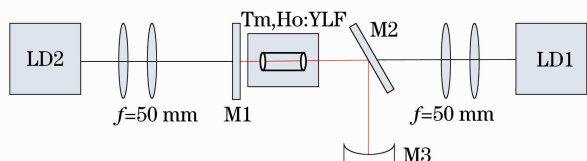


图 2 激光实验装置

Fig. 2 Device of laser experiment

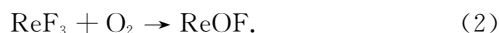
Ho:Tm:YLF 晶体尺寸为 $\phi 5\text{ mm} \times 16\text{ mm}$, 装在热沉中, 放在杜瓦瓶内用液氮制冷; M2 镜对 790 nm 光高透, 对 2 μm 激光高反; 输出镜为平凹镜, 2 μm 处透射率 60%, $f=500\text{ mm}$; LD 通过套筒和 $f=50\text{ mm}$ 的聚焦镜耦合到晶体内。整个谐振腔长为 13.5 cm。

3 结果与讨论

3.1 晶体生长结果与讨论

3.1.1 漂浮物对晶体生长的影响

高温下氟化物与 O_2 或 H_2O 会发生如下反应生成氟氧化物:



由于氟氧化物熔点较高, 比重较轻, 所以总是漂浮在熔体表面上, 呈灰白颜色。一般称之为“漂浮物”。当熔体表面的漂浮物较多时, 由于结晶温度的差异以及结晶成核中心的混乱复杂, 漂浮物会严重干扰晶体的正常生长。为了抑制漂浮物的产生及减小其对晶体生长的影响采取了以下技术措施。

晶体生长直接使用高纯 5 N 氟化物多晶原料, 其优点是化学稳定性好, 不易在保存过程中被所接触到的微量 O_2 或 H_2O 所氧化而形成氟氧化物。在此基础上, 氟化物多晶原料的运输与保存过程中使用真空包装, 可以进一步减小原料的氧化。实验证明高纯原料的使用直接减少了晶体生长过程中漂浮物的量。

晶体生长的电阻炉要求可以达到 10^{-2} Pa 高真空, 炉膛内通入一定量 CF_4 气体保护。在氟化气氛下熔料, CF_4 与水发生如下反应:



由于系统中 CF_4 浓度大, 系统中 H_2O 几乎全部与 CF_4 反应。因此, CF_4 生长气氛的使用可以大大减少熔体表面的氟氧化物^[10~12]。

采取上述工艺措施后, 熔体表面的漂浮物基本被消除。

3.1.2 温场设计对晶体开裂的影响

一般地讲, 材料的应力超过其屈服强度, 并且使材料超越了范性形变时即发生材料的开裂。提拉法生长晶体开裂的主要原因为: (1) 生长过程中造成的热应力; (2) 生长结束降温过程造成的热应力; (3) 由于晶体严重的小面效应造成的应力。

对 Ho:Tm:YLF 晶体而言, 晶体开裂最为主要的原因是在生长过程中晶体内集聚了大量的热应

力,而且这种热应力主要是由晶体中的轴向温度梯度过大所致。晶体中可接收的最大轴向温度梯度为

$$G_{\max} = \frac{2\epsilon_b}{\alpha R^{3/2}} \left(\frac{2}{h} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

式中 ϵ_b 为晶体断裂应变值, α 为热膨胀系数, h 为热交换系数。可见不开裂所允许的最大轴向温度梯度与晶体的断裂应变值和热膨胀系数有关,断裂应变值越小,热膨胀系数越大,所允许的轴向温度梯度就越小。YLF 晶体的断裂应变值较小,热膨胀系数较大(沿 a 轴 $13.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 沿 c 轴 $8.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),说明不开裂所允许的最大轴向温度梯度较小。为了防止开裂,必须减小晶体所处空间的轴向温度梯度。但是,同时还要防止过小的温度梯度造成的散射缺陷^[13]。

通过多次试验,把熔体液面以上的轴向温度梯度调整到较为合适(固液界面温度梯度 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{mm}$, 坩埚以上温度梯度 $0.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{mm}$),如图 3 所示。同时在坩埚上面加入一个大小适中的后热器。用于调整温度分布的均匀性。试验结果表明,此温场可以有效克服晶体生长开裂的问题。同时,也并未引入散射缺陷。

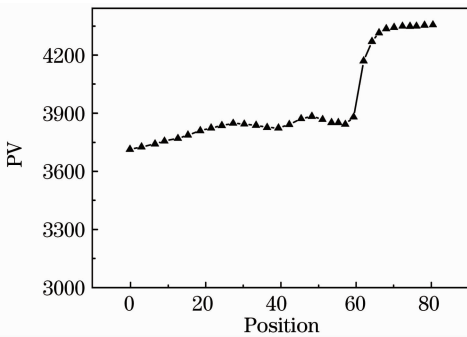


图 3 温度梯度曲线

Fig. 3 Curve of temperature gradient

3.1.3 孪晶缺陷的研究

YLF 是容易形成孪晶的晶体,在晶体生长初期,特别是下籽晶后和放肩生长过程中,若是熔体液面的冷点与晶体旋转中心不同心,或是坩埚内径向温度分布不对称,特别是在熔体液面上有漂浮物时,极易发生孪晶生长。一旦发生孪晶生长,从晶体表面上就能观察到孪晶线,用应力仪观测孪晶则更加清楚,如图 4 所示。

晶体中若产生了孪晶便极易开裂。同时,因为晶界两端晶体的折射率不同,所以晶界处不可以选切晶体棒,严重地影响了晶体的选材率。对于消除孪晶生长采取的主要措施是:

选取无晶界、位错等可继承性缺陷的晶体作为

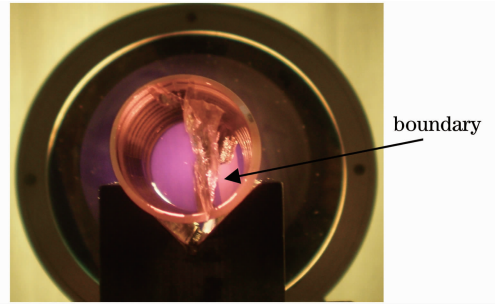


图 4 晶体孪晶缺陷图

Fig. 4 Non-infarct-related crystal defect

籽晶,方向偏差与 a 轴偏差 $< 1^\circ$,与籽晶夹头配合良好。并采用“缩颈”(籽晶直径收缩到 $1 \sim 2 \text{ mm}$)工艺。

装炉时必须保证籽晶与坩埚的同心度,为了使坩埚径向温度分布对称性好,除了尽量减小观察窗口的面积外,还采用透明晶体片盖住观察窗口,以阻挡观察窗口的气体对流对坩埚上面温度分布对称性和稳定性的影响。此外还尽可能增大固液界面处的温度梯度,同时有效消除或减少熔体表面上漂浮物^[14]。

采取上述工艺措施后,孪晶生长得到了有效消除,同时晶体开裂现象也大大减少。

3.2 激光实验结果与讨论

同时使用 LD1 和 LD2 双端抽运,已获得 10 W 的激光输出,激光斜率效率 41.2% ,光-光转换效率 36.4% ,且没有明显的饱和趋势,提高注入功率还能获得更高的输出,如图 5 所示。用波长计测得激光发射中心波长为 2051.95 nm ,如图 6 所示。

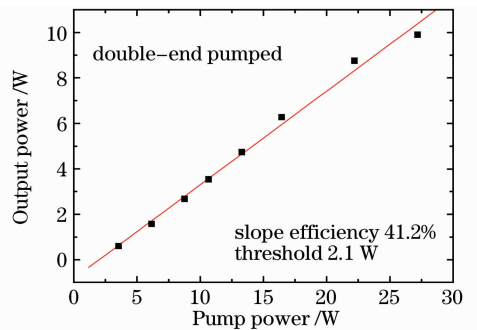


图 5 双端抽运时的输出功率曲线

Fig. 5 Output curve of pump power

4 结 论

通过采用高纯原材料、气密性高的单晶炉和反应性保护气体克服了漂浮物对晶体生长的影响。根据测量获得的生长 Ho:Tm:YLF 晶体温场的温度分布曲线,通过多次晶体生长实验将温场进行了改

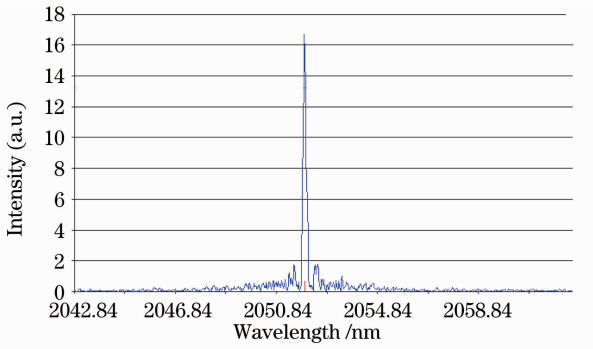


图 6 激光发射波长

Fig. 6 Laser emission wavelength

进,得到了适合Ho:Tm:YLF晶体生长的稳定的温场,制定出了与温场相适应的工艺参数,避免了Ho:Tm:YLF晶体开裂。掌握了高质量Ho:Tm:YLF晶体的生长技术,可以稳定生长Ho:Tm:YLF晶体毛坯,晶体尺寸较大、光学均匀性好、无散射颗粒、无晶界缺陷。激光性能测试采用L型腔两端抽运,获得10 W的激光输出,斜率效率41.2%,波长2.05 μm。

参 考 文 献

1 D. Gabbe, A. L. Harmer. Shelties structure fluorides: the growth of pure and rare earth doped LiYF₄ [J]. *J. Cryst. Growth*, 1968, **4**(3): 544~552
 2 W. A. Shand. Single crystal growth and some properties of LiYF₄[J]. *J. Cryst. Growth*, 1969, **5**(2): 143~146
 3 D. A. Jones, B. Cockayne. Stockbarger crystal growth, optical assessment and laser performance of holmium-doped yttrium erbium fluoride[J]. *J. Cryst. Growth*, 1975, **30**(1): 21~26
 4 Chen Hongbing, Fan Shi, Xu Jiayue *et al.*. Growth of fluoride laser crystal Nd³⁺:LiYF₄ by bridgman method[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15**(5): 917~920
 陈红兵, 范世, 徐家跃等. 氟化物激光晶体Nd³⁺:LiYF₄的坩埚下降法生长[J]. *无机材料学报*, 2000, **15**(5): 917~920

5 Shao Huaizong, Zhang Zhenya, Chen Guangmin *et al.*. The research of Nd:YLF crystal growth[J]. *Laser and Infrared*, 1994, **24**(6): 38~41
 邵怀宗, 张振亚, 陈广民等. Nd:YLF激光晶体生长研究[J]. *激光与红外*, 1994, **24**(6): 38~41
 6 Liu Jinghe, Qiao Maoyou. The analysis of crystal cracking under Czochralski method [J]. *Synthetic Crystals*, 1984, **13**(4): 281~287
 刘景和, 乔茂友. 提拉法生长晶体开裂的理论分析[J]. *人工晶体*, 1984, **13**(4): 281~287
 7 D. Steven, R. W. Jon-Paul, G. G. Hugh *et al.*. Bridgman growth and laser excitation of LiYF₄:Sm³⁺ [J]. *J. Cryst. Growth*, 1999, **203**(3): 405~441
 8 R. J. Hulliger. Liquid phase epitaxial of LiYF₄[J]. *J. Cryst. Growth*, 1997, **179**(3-4): 551~558
 9 I. M. Ranieri, S. L. Boldochi, A. M. E. Santo *et al.*. Growth of LiYF₄ crystals doped with holmium, erbium and thulium[J]. *J. Cryst. Growth*, 1996, **166**(1-4): 423~428
 10 F. Okada, S. Togawa, K. Ohta *et al.*. Solid-state ultraviolet laser: a Ce³⁺ doped LiYF₄ crystal[J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(1): 49~53
 11 Wang Dongmei, Ni Wenjun, Li Shichen. A flashlamp pumped Cr:LiSAF tunable laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 1998, **A26**(3): 209~212
 王冬梅, 倪文俊, 李世忱. 闪光灯泵浦的Cr:LiSAF激光器[J]. *中国激光*, 1998, **A26**(3): 209~212
 12 Zhang Shangan, Wei Shidao, Han Qiyang. The research of LiCaAlF₆ crystal growth under Czochralski method[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1998, **26**(2): 243~248
 张尚安, 魏世道, 韩奇阳. Cr³⁺:LiCaAlF₆晶体提拉法生长的研究[J]. *硅酸盐学报*, 1998, **26**(2): 243~248
 13 Namujilat, Xu Xuezheng, Ruan Yongfeng. Exploration of growth conditions for high quality LiCaAlF₆ crystals[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2001, **30**(3): 284~288
 那木吉拉图, 徐学珍, 阮永丰. 高质量LiCaAlF₆晶体生长条件的探索[J]. *人工晶体学报*, 2001, **30**(3): 284~288
 14 Zhang Xinlu, Ju Youlun, Wang Yuezhu. Laser-diode-pumped acoustooptic Q-switched Tm:Ho:YLF laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(8): 1072~1076
 张新陆, 鞠有伦, 王月珠. 激光二极管抽运Tm:Ho:YLF晶体声光调Q激光[J]. *光学学报*, 2005, **25**(8): 1072~1076

栏目编辑:马 沂