

# 紫翠宝石( $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ )晶体生长与质量

马笑山 王四亭 金宗儒 沈雅芳  
(中国科学院上海光学精密机械研究所)

## 提 要

用不同方法研究了生长晶体过程中得到的失透样品、透明晶体样品以及透明晶体中的夹杂物。研制出无散射中心的激光棒,其光学均匀性为 $0.25\lambda/\text{时}$ ,激光阈值 $34\text{j}$ ,色心晶体调Q后线宽为 $0.01\text{\AA}$ 。

## 一、引 言

紫翠宝石晶体是目前最有实用前途的可调谐激光晶体,但有关这种晶体的生长、质量与性能方面的报告不多。我们生长了这种晶体<sup>[1]</sup>,并研究了晶体的质量,测试了一些性能。

## 二、实验与结果

### 1. 晶体生长

采用铍坩埚为熔体容器及发热体,高频感应加热,用Ar作保护气氛,引上法生长晶体。主要是沿c轴方向生长的晶体,也有沿a轴或b轴方向生长的晶体。晶体生长中结晶习性的研究结果见文献[2]。生长晶体时均采用BeO预烧结块(减少BeO粉尘飞扬引起的中毒)<sup>[3]</sup>和红宝石或白宝石块及氧化铬为原料装炉熔料,待温度翻转后开始生长晶体<sup>[1]</sup>。晶体呈透明红蓝色。由于沿各晶轴方向吸收光谱稍有差异<sup>[5]</sup>,可以观察到的颜色也不同。沿a轴方向观察为带黄色色泽的红色,沿b轴方向观察为带红色色泽的蓝色,而沿c轴方向观察则为红色。这有利于初步判断样品的a、b、c晶轴。特别是在进行激光试验时,便于调整激光棒和泵浦源的向时位置。

除生长正常的透明晶体外,也出现过过白色失透或半透明乳白色晶体。以A8129晶体为例,晶体开始为半透明乳白色,底部突变为紫色如图1所示(图1照片原为彩色照片,由于印刷问题而洗印成黑白照片)。试样用ICP方法测定不同部位的组分,其结果如表1所示。同一试样用X-光荧光光谱微区扫描分析求得Cr浓度相对分布图,如图2所示。R线荧光强度扫描图也列入图2以作比较。本文用化学分析方法测定这一试样中铬含量,结果与表1列出的结果相符合。

由表1及图2可见,半透明 $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ 晶体中铬含量显著降低并不是由于熔体中铬含量降低,而是由于其分配系数降低至 $<0.17$ ,而正常晶体中铬的分配系数约为1.3,相差一个

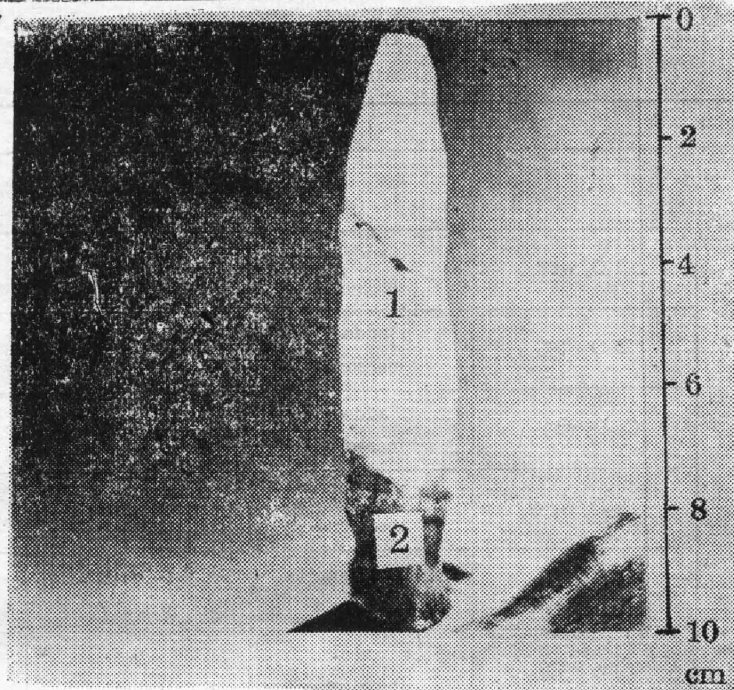


Fig. 1 Opaque crystal (AS129)

1—White section; 2—Bluish purple section

Table 1 Analytical data of a semi-transparent crystal sample

site refer to Fig. 1	component concentration					
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ wt%		$\text{BeO}$ wt%		$\text{Cr}_2\text{O}_3$ wt%	
	added	measured	added	measured	added	measured
1	80.21	76.23	19.69	23.77	0.096	0.05
2	80.21	77.23	19.69	22.48	0.096	0.29

量级。用电子探针做组分分析,测试了另一个既有正常透明区又有白色失透区的 A<sub>8402</sub> 号试样,其分析结果列于表 2。

由表 2 可见在正常区与失透区除 Cr 含量外其它杂质如 Fe、Mg、Si、Ca、S、Cl、Zr 的含量大致相同,而主成分有较大差异,失透区 BeO 含量较正常区高,而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量恰恰相反。因电子探针不能直接分析 BeO,只能用差减法求之。鉴于差减法分析会引起误差,我们用激光探针及 X-光光电子谱(ESCA)法分析了 A8408 号晶体,该晶体开始生长时在温度翻转之前<sup>[1]</sup>故头部失透,预测为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  过量,正常区与下部失透区与表 2 所分析 A8402 号晶体情况相同。激光探针较难得到定量结果,所以只列出了 ESCA 分析结果。仪器为 PHI<sub>550</sub> 多功能电子能谱仪,分析结果如表 3 所示。

其中上部失透部分 Al:Be=4.41:1,中部透明部分 Al:Be=3.86:1,下部失透部分 Al:Be=2.27:1。这一结果与用电子探针测得的结果相符合。也与文献[1]推断的结果符合。对失透试样与正常晶体进行了 X-光粉末衍射分析的多次重复测试,对 20 个样品测得 50 张衍射图,仍不能将两者差异明确区分。这表明虽然两者主要成分有差异,但至少

Table 2 Analytical data of the transparent section and opaque section in a crystal sample by electronic probe

sample No.			A 8402	A 8402
site			transparent section	opaque section
component concentration	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	added measured	80.30 77.13	80.30 73.66
	BeO wt%	added measured	19.70 22.46	19.70 25.99
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	added measured	0 0.028*	0 0
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	added measured	0 0.008	0 0.020
	MgO wt%	added measured	0 0.000	0 0.000
	SiO <sub>2</sub> wt%	added measured	0 0.036	0 0.023
	CaO wt%	added measured	0 0.034	0 0.024
	SO <sub>3</sub> wt%	added measured	0 0.023	0 0.032
	Cl wt%	added measured	0 0.28	0 0.22
	ZrO <sub>2</sub> wt%	added measured	0 0.000	0 0.000

Table 3 Analytical data of sample A 8408 by ESCA

element at%	site		
	upper opaque section	middle transparent section	lower opaque section
Al	33.8	39.0	33.5
O	52.4	50.9	47.4
Be	8.8	10.1	15.1

样生成并冷却至室温后半透明失透晶体其结晶相基本为金绿宝石相。

## 2. 晶体质量与性能

### a. X-光形貌像

拍摄了沿  $c$  轴生长晶体(0 1 0)切片及(0 0 1)切片的形貌像如图 3 及图 4 所示。由图可见晶体边缘位错密集,而中心处则位错较少。

### b. 晶体中的夹杂物

和其它晶体如 YAG 晶体中的夹杂物不同,  $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  晶体中的夹杂物主要是平行

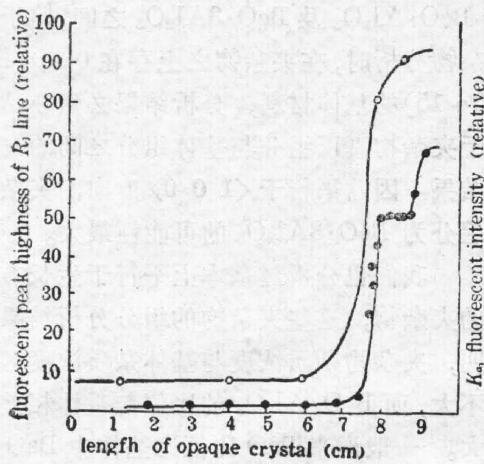


Fig. 2 Cr density distribution in the opaque crystal (A8129)

Curve 1. Cr  $K_{\alpha}$  intensity by X-ray fluouospectroscope Y-155

Curve 2.  $R_1$  intensity by fluorospectroscope

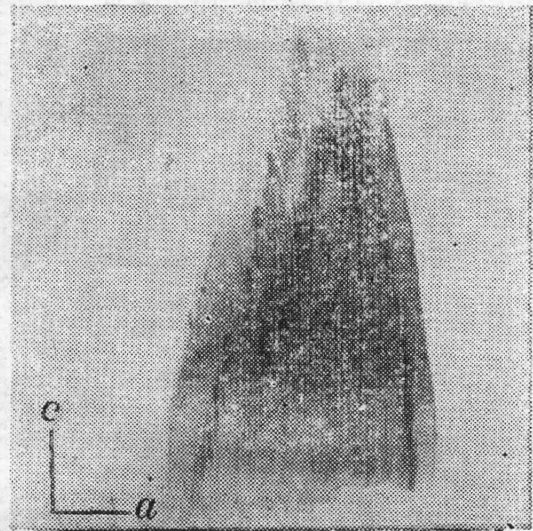


Fig. 3 X-ray topograph of *c*-axis crystal (0 1 0) wafer  $[0\ 0\ 4]$  diffraction

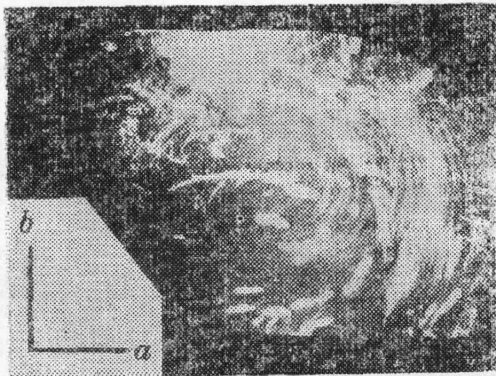


Fig. 4 X-ray topograph of *c*-axis crystal (0 0 1) wafer  $[0\ 4\ 0]$  diffraction

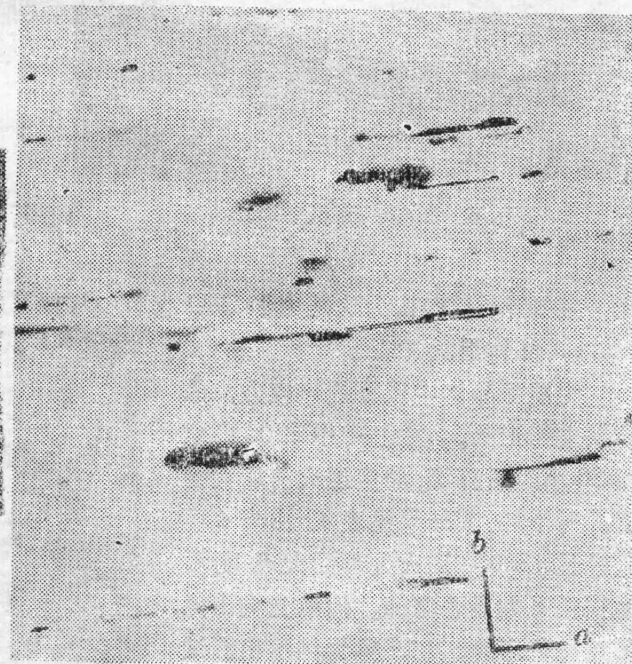


Fig. 5 Inclusion morphology in *c*-axis crystal (010) wafer 90 $\times$

于  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$  方向的夹杂物,其次才是少量大致平行于生长方向及无一定取向的夹杂物如图 5 所示。并与位错分布情况相似,晶体边缘夹杂物密集而中心处夹杂物较少如图 6 所示。对 A8340、A8412、A8415 三个晶体试样中平行于 *a* 轴的夹杂物进行分析,其中 A8340 中夹杂物反射电子成分像 (compo) 如图 7 所示。其余夹杂物 compo 像与此相似不再示出。由 compo 像得知夹杂物中原子序数高的元素含量高些。定量分析结果表明平行于  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$  方



向的夹杂物  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BeO}$  的比值高些。其组分介于  $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  之间。鉴于夹



Fig. 6 Inclusion distribution in  $c$ -axis crystal (0 0 1) wafer 90 $\times$

杂物分析时,在夹杂物之上存在  $0.x\mu$  ( $x=0\sim 15$ ) 的基体材料,分析结果必然是在介于夹杂物真正组分与基体组分之间的一些结果。因此平行于  $\langle 1\ 0\ 0\rangle$  方向的夹杂物组分为  $\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  的可能性最大。

我们也分析过基本上平行于生长方向的夹杂物,这些夹杂物的组分分析结果表明,夹杂物杂质浓度与基体杂质浓度区别不大,而  $\text{BeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的比值与基体相差甚大。一般说来  $\text{BeO}$  比值比基体中  $\text{BeO}$  比值大些(具体数据另文发表)。而其它杂质含量低且无一定规律。

总之,  $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  晶体中平行于  $\langle 1\ 0\ 0\rangle$  方向的夹杂物其主要成分之组成与基体不同,可能其组分为  $\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 。而其中  $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Zr}$  等与基体中这些杂质成分含量无显著不同。

我们也分析过平行于  $c$  轴或基本上平行于  $c$  轴(即生长方向)的夹杂物,这些夹杂物中  $\text{Be}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$  含量偏离化学比甚多且

无一定规律,我们认为这是由于  $\text{BeO}$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  偏高导致的组分过冷所致起的夹杂物。

#### 6. 晶体退火

为消除晶体中残存的热应力,晶体要进行退火。在空气中  $1300^\circ\text{C}$  恒温 30 小时后降温,测定退火前后大角度散射损耗,其结果见表 4。由表 4 可见经过  $1300^\circ\text{C}$  退火处理后大角度散射损耗系数显著增加。但激光输出能量无显著影响,以 1# 棒为例示出测试结果见表 5。此结果与以往研究所得——激光输出能量与激光棒的散射损耗系数密切相关的结论互相矛盾。这是因为在退火前后,不但大角度散射系数发生了变化,晶体的透过率和晶格常数也发生了变化,这样使各种

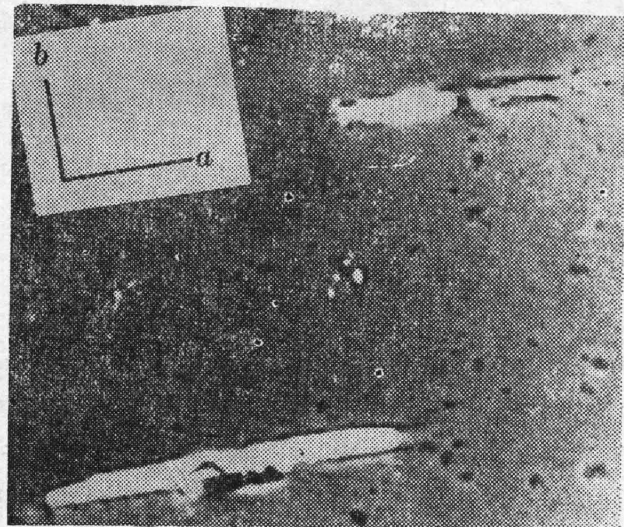


Fig. 7 Compo photo on inclusion parallel to  $\langle 1\ 0\ 0\rangle$  in  $c$ -axis crystal A8340

因素互相制约而导致了表 5 所得的结果。图 8 给出了退火前后晶体的吸收光谱。由图可见,

退火后晶体的吸收系数显著降低。退火后晶格常数也有显著变化。表 6 列出退火后晶格常数增大的结果。

#### d. R 线荧光的压力效应

红宝石 R 线荧光的压力位移广泛使用在金刚石压钻压力室测压技术中,  $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  晶体中 R 线荧光的压力效应如何呢? 它是否也可能用于测压技术中这是大家所关注的。因此测定了 R 线荧光红移的压力系数, 以 NaCl 粉末为传压介质在实验条件下  $R_1$  与  $R_2$  线波长都随压力而线性变化如图 9 所示。其压力系数分别为  $0.325 \text{ \AA}/\text{Kb}$  及  $0.350 \text{ \AA}/\text{Kb}$ 。可见这种材料有可能取代红宝石而应用于测压技术中<sup>[4]</sup>。

#### e. 生长条纹

检验所生长的晶体, 发现有些晶体中存在着生长条纹。这些条纹呈规律性排列, 如表 7 及图 10、11 所示。

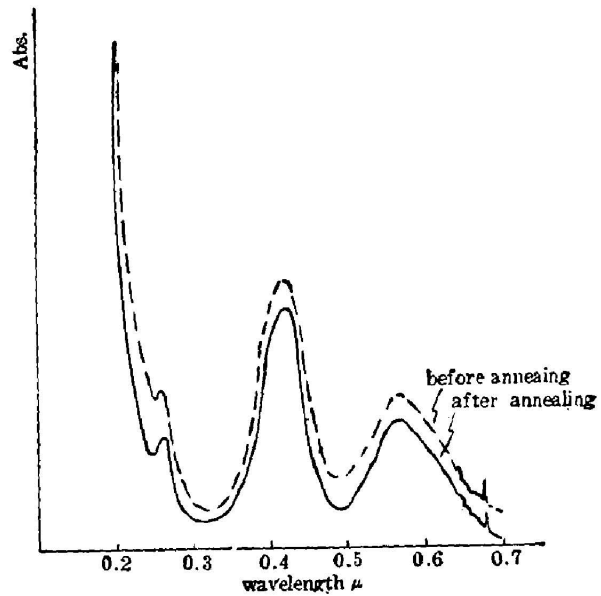


Fig. 8 Absorption curve of alexandrite wafer before and after annealing

Table 4 Scattering loss coefficients of alexandrite laser rods before and after annealing

laser rods No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9
scattering loss coefficient	before annealing	0.69	0.86	1.6	1.7	1.8	1.9	2	2	2.1
	after annealing	1.2	1.7	2.8	2.1	2.8	2.8	2.4	2.7	2.9

Table 5 Output energy of 1 alexandrite laser rod before and after annealing (experiments made on an early model of laser equipment)

input voltage		1100	1200	1300	1400
capacity $\mu\text{F}$		125	125	125	125
energy output (mJ)	before annealing	11	14	39	53
	after annealing	8	25	47	58
scattering loss coefficient (%)	before annealing	0.69	0.69	0.69	0.69
	after annealing	1.2	1.2	1.2	1.2

Table 6 Crystal lattice parameters of alexandrite before and after annealing

crystal No.	Cr concentration (at%)	lattice parameter ( $\text{\AA}$ )					
		before annealing			after annealing		
		a	b	c	a	b	c
A 8404	0.051	5.4768	9.3999	4.4248	5.5236	9.4631	4.4765

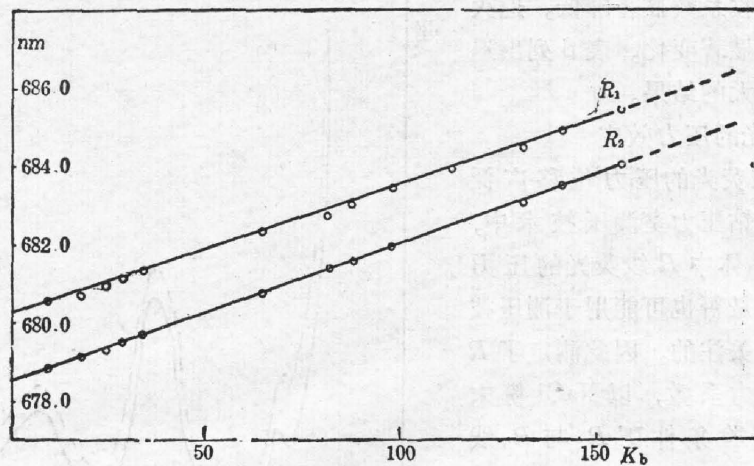


Fig. 9  $R_1$  and  $R_2$  wavelengths of alexandrite crystal vs. pressure

Table 7 Growth striations in a typical alexandrite crystal

scale (mm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	15
density of growth striation (striations/mm)	12	10	11	11	11	11	11	11	11	14	16	18	22	0
crystal diameter (mm)	15.4	16.5	18	19.2	20.0	21	22.2	23	26	27.5	28.9	30	31.2	32.3

从上述结果可以明显看出, 这些条纹呈规律性变化, 且在某些直径范围内随晶体直径增大而条纹间距减少, 这些生长条纹的间距和由晶种旋转引起的条纹间距完全不同, 也不是由于某一固定频率的温度波动或机械

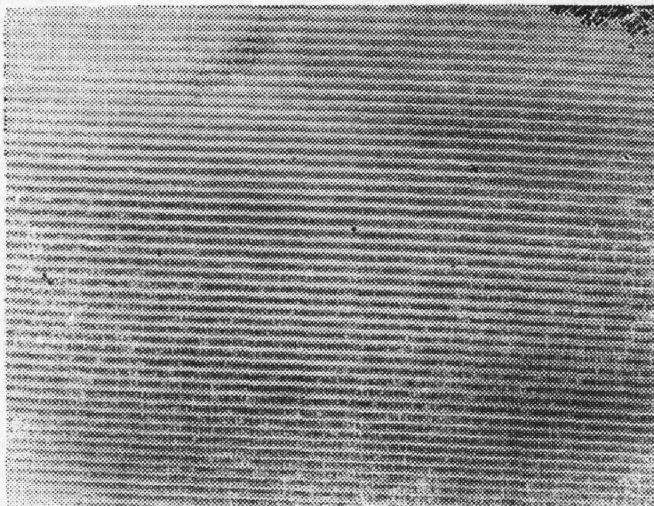


Fig. 10 Disperse striations in alexandrite crystal  
density: 12 striations/mm

震动源引起的生长条纹。因其间距和晶体直径有关, 很可能是和熔体对流状态有关的温度波动引起的。我们分析了生长条纹的组份, 其compo像如图12所示。由图12可见, 条纹上原子序数大的元素较条纹间的原子序数大的元素含量略高。其定量分析结果如表8所示。由表8可见, 生长条纹上 $Cr^{3+}$ 浓度略高于条纹间部分的铬浓度, Fe、Ca、Al均高于条纹间部分的浓度。

#### f. 晶体的光学均匀性

目前所生长的晶体, 切取激光棒, 在7mW 氩氛激光下观察无可见散射中心。用 Zygo 平面数字干涉仪检查, 其光学均匀性优于 $0.4\lambda/时$ 。具体结果见表9。取其中 $\phi 6.3 \times 50$ 棒作等光程图, 同时对晶体毛胚进行干涉仪测量, 结果未显示小面生长引起的光程差畸变。



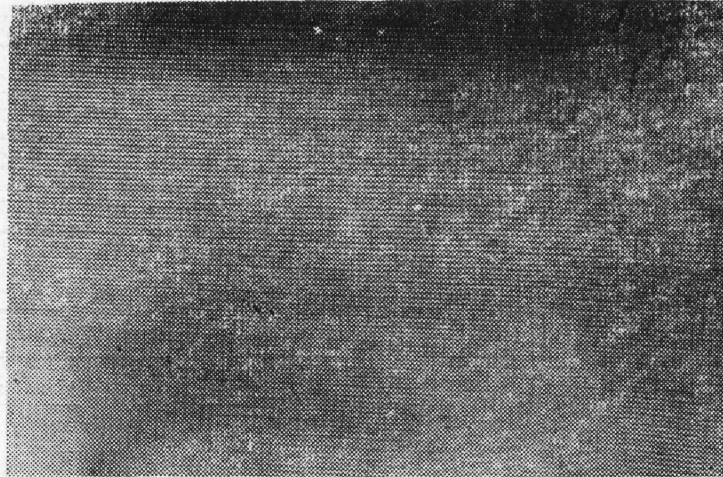


Fig. 11 Dense striations in the alexandrite crystal in Fig. 10  
density: 24 striations/mm



Fig. 12 Compo photo of growth striations

#### g. 激光棒的激光试验结果

用氙灯泵浦, 单椭圆镀银聚光腔, 氙灯以自来水冷却, 棒用  $70^\circ\text{C}$  去离子水冷却。平凹腔,  $LO$  放电回路。对激光棒进行激光试验。当输出耦合为 11% 时, 自由振荡阈值为 34.1J, 斜率效率为 0.6%。以三元双折射滤光片调谐, 氙灯谱线为基准比较后测得调谐范围为 730~794nm。线宽以 1mm 标准具测量为  $0.4\text{ \AA}$ 。激光输出为线偏振。插入  $\text{LiF}:\text{R}^-$  心色心晶体进行调  $Q$  所得激光用 10mm 标准具测量线宽  $<0.01\text{ \AA}$ 。

近期晶体质量与激光试验结果列于表 10。



Table 8 Analytical data of striation and matrix

site	component							
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeO
matrix	0.0000	0.186	0.0000	0.0049	0.0028	0.0072	78.51	21.29
striation	0.0045	0.198	0.0000	0.0050	0.0042	0.0000	79.99	19.80

Table 9 Optical homogeneity of alexandrite laser rods

dimensions (mm)	<i>P-V</i> ( $\lambda$ )	<i>P-V</i> per unit length ( $\lambda$ /inch)
$\varnothing 6.3 \times 67$	1.062	0.40
$\varnothing 6.3 \times 50$	0.761	0.38
$\varnothing 5 \times 69$	0.869	0.31
$\varnothing 5 \times 77.5$	0.762	0.25

Table 10 Crystal quality and laser performance

crystal dimensions	$\varnothing 5 \times 77.5$ mm
optical homogeneity	0.25 $\lambda$ /inch
scattering sites viewed in 7-mW He-Ne laser beam	free of imperfections visible to naked eye
laser threshold	34.1 J
max. slope efficiency	0.6%
max. output energy	0.8 J
tunable range	730~794 nm
line-width	0.4 Å
line-width ( <i>Q</i> switched by LiF:R <sup>-</sup> crystal)	<0.01 Å

### 三、几点结论

1. BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> 晶体除用于可调谐激光晶体及装饰宝石外, 尚可用于压力测试技术中。
2. 晶体生长中经常出现的半透明和白色失透晶体, 其铬分配系数较正常晶体中铬分配系数低一个数量级。其产生原因除和原料纯度有关外, 主要是和熔体中主要组分分布状况有关。
3. 晶体中主要缺陷为平行于  $\alpha$  轴的夹杂物, 夹杂物和晶体生长习性有关<sup>[5]</sup>。这种平行于  $\alpha$  轴的夹杂物中铝含量较正常晶体中高。
4. 晶体中近似平行于生长方向的夹杂物中铝铍含量和正常晶体不同, 为组分过冷引起的缺陷。
5. 在空气中 1300°C 退火使晶体散射系数增大, 晶体透过率也增大。

6. 晶体中生长条纹呈规律性变化,其产生的原因可能和熔体对流状态有关。

7. 所生长的晶体加工成激光棒,光学均匀性可达  $0.25\lambda/\text{in}$ ,自由振荡阈值  $34.1\text{J}$  (输出耦合  $11\%$ ),斜率效率  $0.6\%$ ,用三元双折射滤光片调谐,调谐范围  $730\sim 794\text{nm}$ ,LiF 色心调 Q 后,线宽  $0.01\text{\AA}$ 。

### 参 考 文 献

- [1] 马笑山等;《硅酸盐学报》,1984, 12, No. 2, 131.
- [2] 马笑山等;《物理学报》,1983, 32, No. 10 (Oct), 1302.
- [3] 马笑山等;私人通信。
- [4] 袁玉生等;待发表。
- [5] 马笑山等;《中国激光》,1985, 12, No. 6 (Jun), 353.

## Growth and characteristics of alexandrite crystals

MA XIAOSHAN, WANG SITING, JIN ZHONGRU AND SHEN YAPANG  
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 19 December 1985; revised 28 February 1986)

### Abstract

The opaque sample and transparent alexandrite crystals have been analysed by different techniques such as fluorospectrometer, X-ray fluorospectrometer, ESCA. The measured data support our previous suggestion about the formation mechanism of the 'melt aging' named by Lienard. Then transparent crystal can be grown with good reproducibility.

Inclusions and dislocations in the crystals have also been investigated. Since then high quality alexandrite crystals have been grown. The optical homogeneity of laser rods is  $0.25\lambda/\text{in}$ . to  $0.40\lambda/\text{in}$  and free from scattering centers. Laser threshold is  $34.1\text{J}$ . Line width is  $0.01\text{\AA}$  after Q-switch with a color center crystal.

Annealing effect pressure effect of  $R_1$  and  $R_2$  fluorolite and striations in alexandrite crystals have also studied.