

文章编号: 1000-324X(2002)02-0220-05

## YCOB 晶体生长与激光倍频性能研究

罗 军<sup>1</sup>, 钱世雄<sup>2</sup>, 范世骅<sup>1</sup>, 王锦昌<sup>1</sup>, 钟真武<sup>1</sup>, 徐家跃<sup>1</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 复旦大学物理系, 上海 200433)

**摘 要:** 坩埚下降法沿  $\langle 010 \rangle$  和  $\langle 001 \rangle$  方向生长了直径达到 25mm 的完整透明的  $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$  (YCOB) 晶体. 化学腐蚀结果表明, 所生长晶体无孪晶或亚晶界等缺陷, 晶体尾部的位错密度不超过  $1800/\text{cm}^2$ . 测量了 YCOB 的透射光谱, 其截止波长为 200nm. 进行了 YCOB 晶体对 Nd:YAG 激光的二次倍频实验. 通过与 KDP 晶体对比, 计算出 YCOB 晶体的有效非线性系数在 I 型相位匹配方向  $(\theta, \phi) = (66.3^\circ, 143.5^\circ)$  和  $(65.9^\circ, 36.5^\circ)$  上分别为 1.45pm/V 和 0.91pm/V, 大于 KDP 和 LBO 晶体. 在脉冲宽度 10ns 的 Nd:YAG 激光单脉冲辐射下 YCOB 晶体出现体损伤的激光损伤阈值不低于  $85\text{GW}/\text{cm}^2$ .

**关 键 词:** YCOB; 晶体生长; 坩埚下降法; 二次倍频效应; 激光损伤阈值

**中图分类号:** O 782 **文献标识码:** A

### 1 引言

1991 年, R. Norrestam 等人<sup>[1]</sup> 用固相反应的方法, 合成了包括  $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$  在内的一系列结构相同的钙-稀土硼酸盐化合物  $\text{Ca}_4\text{ReO}(\text{BO}_3)_3$  (简称 RCOB, Re-La, Nd, Sm, Gd, Er 和 Y). 结构研究表明, 它们属于非中心对称的单斜晶系, 空间群为  $C_m$ ,  $Z=2$ . 由于这一系列硼酸盐化合物均具有一致熔融的特性, 因此有希望从熔体中生长出优质的单晶. 1996 年, M. Iwai 等人<sup>[2]</sup> 首次用 Czochralski 法生长出了 YCOB 单晶. 光学性能研究表明, YCOB 晶体不仅具有优于 KDP 晶体的非线性光学性能, 而且具备稳定的化学性能和良好的机械加工性能, 非常适合用于 Nd:YAG 激光 (1064nm) 的倍频效应 (SHG) 和三倍频效应 (THG), 产生绿光和蓝光. 之后的几年里, 作为有应用前景的非线性光学晶体, YCOB 受到了广泛的关注, 其晶体生长和性能研究取得了一定的进展<sup>[3~5]</sup>.

但是在上述研究中, YCOB 晶体均采用 Czochralski 生长方法获得. 鉴于 YCOB 为一致熔融化合物, 我们采用坩埚下降法生长了 YCOB 晶体, 测量了所生长晶体的透射光谱, 与 KDP 晶体对照研究了 YCOB 晶体对 Nd:YAG 激光的倍频性能, 并首次测量了在 Nd:YAG 激光单脉冲辐射下 YCOB 晶体激光损伤阈值.

### 2 实验

#### 2.1 晶体生长

收稿日期: 2001-02-21, 收到修改稿日期: 2001-03-19

基金项目: 国家自然科学基金 (59902011)

作者简介: 罗 军 (1967-), 男, 博士, 副研究员.

坩埚下降法生长 YCOB 晶体全部采用高纯的氧化物原料. 按化学计量比称取 4N 的  $Y_2O_3$ 、CaO 和  $B_2O_3$ , 充分研磨、混合均匀后直接装入筒状的薄壁 Pt 坩埚 (坩埚的底部预先装入自发成核生长技术培育出的 YCOB 籽晶), 再将坩埚的顶部近似封闭, 以有效地防止加热和生长中  $B_2O_3$  的挥发. 晶体生长是在一个自制的竖直 Bridgman 炉中进行, 采用  $MoSi_2$  发热体加热, Pt/Rh(10%)-Pt 热电偶测温, DWT-702 精密温度控制仪控温, 控温精度达到  $\pm 0.5^\circ C$ . 将填充了籽晶和原料的 Pt 坩埚装入氧化铝陶瓷引下管中, 并填充氧化铝粉末, 以起到固定坩埚和保温匀热的作用. YCOB 的熔点为  $1510^\circ C$ , 坩埚被加热到  $1560^\circ C$ , 并保温 10h 以上, 以保证原料的充分熔化和混合均匀. 接种是通过调节坩埚的位置和改变炉温来实现的. 当籽晶的顶部熔化后, 下降坩埚开始晶体生长. 多次实验表明, 生长 YCOB 晶体合适的坩埚下降速率为  $0.2 \sim 0.6 mm/h$ , 固液界面附近的温度梯度为  $30 \sim 50^\circ C/cm$ . 用 X 射线衍射法 (XRD) 对生长的晶体进行了结构鉴定和晶胞参数精密测量. 另外, 以 4% 的 HCl 为腐蚀剂对所生长晶体的腐蚀形貌和位错密度进行了表征.

## 2.2 透过光谱测量

使用日本 Shimadzu 公司生产的 UV-3101PC 型紫外 - 可见 - 近红外扫描式光谱仪 (UV-VIS-NIR SCANNING SPECTROPHOTOMETER) 对所生长的 YCOB 晶体的透射光谱进行了测量, 波长范围  $190 \sim 1600 nm$ .

## 2.3 倍频性能测试

YCOB 晶体的激光倍频实验采用 Continuum 公司生产的 PY 系列锁模 Nd:YAG 激光器, 输出的激光波长为  $1064 nm$ 、光束直径  $4 mm$ 、脉宽  $35 ps$  的全偏振光, 满足 I 型相位匹配的要求. C. T. Chen 等人通过计算证实, YCOB 晶体在 I 型相位匹配角  $(\theta, \phi)$  分别为  $(66.3^\circ, 143.5^\circ)$  和  $(65.9^\circ, 36.5^\circ)$  时有最强的倍频绿光输出<sup>[6]</sup>, 因此, 在下降法生长的同一块高光学质量的 YCOB 晶体上, 沿上述两个相位匹配方向各切割一块厚度为  $5 mm$  的样品, 并对样品的通光面进行细磨和抛光处理. 另外, 准备了一块满足 I 型相位匹配的 KDP 晶体 (厚度为  $30 mm$ ), 用于对比实验. 实验中石英分光棱镜将  $1064 nm$  红外光和  $532 nm$  倍频绿光分离, 用功率 / 能量计测量激光能量.

## 2.4 激光损伤阈值测量

将一个脉冲宽度  $10 ns$  的 Nd:YAG 激光器输出的激光束通过凸透镜聚焦在一块抛光的 YCOB 晶体内部, 测量了单个脉冲辐射下的晶体的体激光损伤阈值. 聚焦后的激光束焦斑面积为  $9.6 \times 10^{-6} cm^2$ . 晶体的尺寸为  $10 mm \times 10 mm \times 15 mm$ , 通光方向为  $\langle 010 \rangle$ .

# 3 结果和讨论

沿  $\langle 010 \rangle$  和  $\langle 001 \rangle$  方向定向生长了完整透明的 YCOB 晶体, 直径达到  $25 mm$ . 晶体光学品质良好, 无宏观缺陷. 图 1 为坩埚下降法生长的 YCOB 晶体. X 射线衍射分析表明所生长晶体属单斜晶系, 空间群为  $C_m$ , 晶胞参数为  $a=0.8081(1) nm$ ,  $b=1.6023(3) nm$ ,  $c=0.3529(1) nm$  和  $\beta=101.16(1)^\circ$ . 测试结果与文献 [1] 报道 ( $a=0.8080(2) nm$ ,  $b=1.6016(3) nm$ ,  $c=0.3532(1) nm$  和  $\beta=101.24(1)^\circ$ ) 相一致. 化学腐蚀结果表明, 所生长晶体无孪晶或亚晶界, 晶体尾部的位错密度不超过  $1800/cm^2$ .

图 2 为 YCOB 晶体的透射光谱. 可以看出, 晶体的截止波长为  $200 nm$ ; 当波长超过  $200 nm$  后, 透射率迅速提高; 在  $300 \sim 1600 nm$  的波长范围内, 透射率达到 80% 以上. 上述结

果表明, YCOB 晶体透光波段宽, 可以应用于深紫外波段.

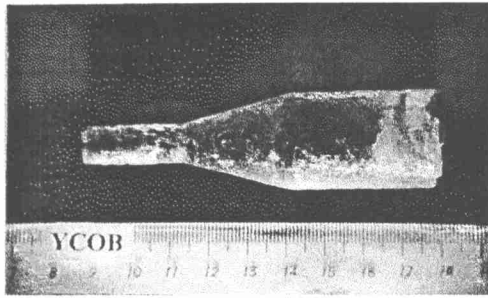


图 1 坩埚下降法生长的 YCOB 晶体

Fig. 1 YCOB crystal boule grown by the vertical Bridgman method

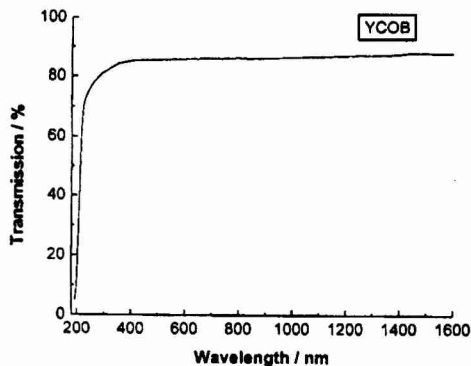


图 2 坩埚下降法生长 YCOB 晶体的透射光谱

Fig. 2 Transmission spectrum of Bridgman-grown YCOB crystals

以 KDP 晶体为标准, 计算了 YCOB 晶体在上述相位匹配方向上对 Nd:YAG 激光的二次倍频效应 (SHG) 的有效非线性系数  $d_{\text{eff}}$ . 相位匹配时, 在输入输出功率不大的情况下, 倍频光的功率与有效非线性系数的平方成正比:

$$P_{\text{SH}} \propto d_{\text{eff}}^2 L^2 / A \quad (1)$$

其中  $P_{\text{SH}}$  是倍频光的功率,  $L$  是晶体的长度,  $A$  是激光束的面积. 根据公式 (1), 通过比较在相同基频光能量下 YCOB 和 KDP 晶体的  $P_{\text{SH}}$ , 可得出 YCOB 晶体的  $d_{\text{eff}}$ . KDP 晶体在 I 型相位匹配方向  $(\theta, \phi) = (41^\circ, 45^\circ)$  上的  $d_{\text{eff}}$  通过以下公式计算得到:

$$d_{\text{eff}} = d_{36} \sin \theta \sin 2\phi \quad (2)$$

其中  $d_{36}(1064\text{nm}) = 0.39\text{pm/V}^{[7]}$ . 表 1 将 YCOB 晶体与其它重要的非线性光学晶体的有效非线性系数进行了比较. 可以看出, YCOB 晶体的倍频性能介于 LBO 和 BBO 晶体之间. 但是, BBO 和 LBO 晶体均采用助溶剂法生长, 生长速度慢且易形成溶剂包裹体, 因此难以培育大尺寸单晶. 而 YCOB 晶体可以直接从熔体中生长出大尺寸的优质晶体, 因而具有更为广阔的应用前景.

将脉冲宽度为 10ns 的 Nd:YAG 激光聚焦在 YCOB 晶体的内部, 当激光功率密度达到

图 3 将 YCOB 晶体和 KDP 晶体对脉冲宽度为 35ps 的 Nd:YAG 激光的倍频性能进行了比较. 可以看出, 虽然 YCOB 晶体样品的厚度仅为 KDP 晶体的六分之一, 但在输入基频光 (1064nm) 能量为 45mJ 时, YCOB 晶体沿 I 型相位匹配方向  $(\theta, \phi) = (66.3^\circ, 143.5^\circ)$  和  $(65.9^\circ, 36.5^\circ)$  上的倍频效率分别达到 31% 和 18%, 远大于 KDP 晶体的 12%. 另外, YCOB 晶体在  $(66.3^\circ, 143.5^\circ)$  方向的倍频效率高于  $(65.9^\circ, 36.5^\circ)$  方向, 这一实验结果与理论计算相符 [6].

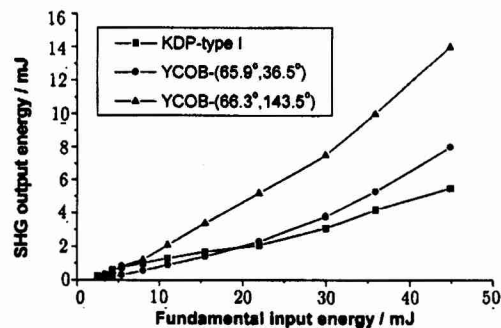


图 3 YCOB 晶体 (5mm 厚) 与 KDP 晶体 (30mm 厚) 的激光倍频效率比较

Fig. 3 SHG output energy of two 5-mm-long YCOB crystals in comparison with a 30-mm-long KDP crystal

85GW/cm<sup>2</sup> 时, 单脉冲辐射下晶体出现体损伤. 而用于对比的一块 KDP 晶体, 当激光功率密度远低于上述数值时, 便出现体损伤. YCOB 晶体不仅在 1064nm 波长具有较大的激光损伤阈值, 考虑到其在紫外波段仍具有良好的透光性能, 可以相信其在较短波长亦可能具有大的抗激光损伤能力. 这一推断已在激光倍频实验中得到了证实. 在实验中, 将脉冲宽度为 35ps 的 Nd:YAG 激光束聚焦在一片满足相位匹配条件的厚度为 1mm 的 YCOB 晶体上, 输出倍频绿光. 即使激光束的功率密度达到 200GW/cm<sup>2</sup>, 晶片的两个面均不出现激光损伤.

表 1 YCOB 晶体与其它非线性光学晶体性能比较

Table 1 Comparison of some NLO crystals

Crystal	KDP	$\beta$ -BBO	LBO	YCOB	YCOB
Direction	(41°, 45°)	(22.8°, 90°)	(90°, 11.5°)	(66.3°, 143.5°)	(65.9°, 36.5°)
$d_{\text{eff}}/\text{pmV}^{-1}$	0.26	2.2	0.83	1.45	0.91
Transmission cutoff/nm	174	189	160	200	
Hygroscopy	Yes	Yes	Yes	No	
Crystal growth	Solution growth	Flux	Flux	Bridgman/Czochralski method	

#### 4 结论

坩埚下降法沿 <010> 和 <001> 方向生长出了直径达到 25mm 的高光学质量的 YCOB 晶体. YCOB 晶体的透射波段很宽, 截止边为 200nm, 可以用于深紫外波段. YCOB 晶体对脉冲宽度为 35ps 的 Nd:YAG 激光的二次倍频可以达到 31%, 远大于 KDP 晶体. 同时, 实测的 YCOB 晶体的抗激光损伤性能亦明显优于 KDP 晶体. 由于 YCOB 晶体可以采用熔体生长技术获得, 且具有很高的抗激光损伤阈值, 因而非常适合于强激光倍频应用, 产生大功率蓝绿激光.

#### 参考文献

- [1] Norrestam R, Nygren M. *Chem. Mater.*, 1992, **4**: 737-743.
- [2] Iwai M, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**: L276-L279.
- [3] Kobayashi T, et al. *Proceedings of International Symposium on Laser and Nonlinear Optical Materials, Singapore*, 1997. 317-319.
- [4] Ye Q, Chai B H T. *J. Crystal Growth*, 1999, **197**: 228-235.
- [5] 宫 波, 等. *人工晶体学报*, 1999, **28**: 31-36.
- [6] Chen C T, et al. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2000, **17** (4): 566-571.
- [7] Dmitriev V G, Gurzadyan G G, Nikogosyan D N. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals (2nd edition)*. Berlin: Springer-Verlag, 1997. 78-85.

## Research on Growth and Second-Harmonic Generation of YCOB Crystals

LUO Jun<sup>1</sup>, QIAN Shi-Xiong<sup>2</sup>, FAN Shi-Ji<sup>1</sup>, WANG Jin-Chang<sup>1</sup>,  
ZHONG Zhen-Wu<sup>1</sup>, XU Jia-Yue<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** Crack-free and transparent  $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$  (YCOB) crystals with 25 mm diameter were grown by the vertical Bridgman method in  $\langle 010 \rangle$  and  $\langle 001 \rangle$  directions. The results of chemical etching indicate that there are no sub-boundaries or twins in the crystal, and the density of dislocations observed at top region of a crystal is less than  $1800/\text{cm}^2$ . The measured transmission spectrum shows that the crystal has wide transmission range with absorption edge at 200nm. The SHG of a Nd:YAG laser was performed for YCOB crystals in comparison with KDP crystal, the effective nonlinear coefficients ( $d_{\text{eff}}$ ) of YCOB in type I phase matching directions of  $(\theta, \phi) = (66.3^\circ, 143.5^\circ)$  and  $(65.9^\circ, 36.5^\circ)$  were estimated to be 1.45pm/V and 0.91pm/V respectively. The bulk damage threshold was observed as  $85\text{GW}/\text{cm}^2$  for single pulse of a Nd:YAG laser with 10ns pulse duration.

**Key words** YCOB; crystal growth; Bridgman method; second-harmonic generation; laser damage threshold