

文章编号: 1000-324X(2000)05-0917-04

氟化物激光晶体 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 的坩埚下降法生长

陈红兵, 范世驰, 徐家跃, 费一汀, 孙仁英

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘要: 本文报道了氟化物激光晶体 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 的坩埚下降法生长工艺. 采用经氟化处理的无水氟化物原料, 按照 $\text{LiF}:\text{YF}_3 = 51.5:48.5$ 的比例配料, 控制炉体温度于 $920\sim 960^\circ\text{C}$, 晶体生长速度为 $0.4\sim 0.8\text{ mm/h}$, 通过密闭条件下的坩埚下降法生长出尺寸为 $\phi 25\text{mm}\times 80\text{mm}$ 的完整单晶.

关键词: 激光晶体; 氟化钪锂; 氟化处理; 晶体生长; 坩埚下降法

中图分类号: O782 **文献标识码:** A

1 引言

氟化钪锂 (LiYF_4) 是白钨矿型四方晶系结构的正光性单轴晶体, 空间群为 $C_{4h}^6-I_{41}/a$, 其掺杂镧系稀土离子的激光晶体可实现从红外到紫外波长范围内的激光振荡^[1,2]. 晶体 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 能产生波长 $1.047\mu\text{m}$ 和 $1.053\mu\text{m}$ 的激光^[3], 该晶体具有负折射率温度系数, 其热导率比 YAG 小 1/2, 热透镜效应特别低, 具有良好的热稳定性. 该晶体可作为激光核聚变主振荡器的工作物质, 并获得高质量的脉冲激光, 此外, 该晶体的吸收带宽, 荧光寿命长, 使其成为 LD 泵浦激光器的优良工作物质.

由于激光晶体 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 的基质是非同成分熔化的包晶固溶体, 在晶体 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 中 Nd^{3+} 是通过替代 Y^{3+} 而进入晶格的, 而 Nd^{3+} 与 Y^{3+} 的离子半径不尽匹配, 使晶体的内应力增大, 晶体易于开裂, 此外晶体的热导率较小, 使其生长过程需要特殊的温场条件, 增加了晶体生长的技术难度. 该晶体主要采用提拉法生长, 迄今该晶体有美、俄的数家公司小批量生产, 我国的华北光电技术研究所生长出 $\phi(4\sim 5)\text{mm}\times 60\text{mm}\sim 110\text{ mm}$ 的激光棒^[4], 但尚未见采用坩埚下降法生长该晶体的报道. 近年来我们进行了氟化物激光晶体的坩埚下降法生长工艺的研究, 获得了大尺寸的激光晶体 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$.

2 实验

2.1 原料制备

本实验采用氟化物试剂 $\text{LiF}(\text{CP})$ 、 $\text{YF}_3(\text{AR})$ 、 $\text{NdF}_3(\text{AR})$ 为初始原料. 通过高温氟化法对氟化物原料进行脱水处理, 将原料分别装入铂坩埚, 将坩埚置于电阻炉中, 通气管道采用聚四氟乙烯材料. 将炉体温度逐渐升至 $750\sim 820^\circ\text{C}$, 并同时向坩埚中通入纯氟化氢气

收稿日期: 1999-10-21, 收到修改稿日期: 2000-01-18

基金项目: 国家自然科学基金资助 (59672002)

作者简介: 陈红兵 (1964-), 男, 博士, 副研究员.

体,在高温下使原料在氟化氢气氛中烧结 8~10 h,待炉体逐渐冷却至室温,然后通入氮气以清洗原料中残留的氟化氢,最后获得脱水的氟化物原料.

采用经氟化处理的试剂为原料,按照 $\text{LiF}:\text{YF}_3 = 51.5:48.5$ 的比例计算配料的组成,并准确称量各组分试剂,在研钵中充分研磨、混合,获得晶体配料.在装填坩埚之前,将此配料再次进行氟化处理,其处理温度为 800°C 左右,将配料烧结成多晶料,以完全除去粉料中少(微)量水份,并有效避免发生再次吸潮.

2.2 晶体生长

本实验所用坩埚下降法晶体生长装置如图 1 所示.该系统由生长炉、控温仪表、测温元件和下降装置三部分组成.该生长炉采用铁铬铝合金电阻丝加热,通过 DWT-702 精密温控仪控制炉体温度,采用 Pt/Pt-10%Rh 热电偶为控、测温元件.炉体温度控制于 $920\sim 960^\circ\text{C}$,温度波动 $<0.5^\circ\text{C}$,炉膛分为高温区和低温区,其温度分布如图 2 所示,晶体的固液界面温度位于 819°C 附近,其温度梯度为 $20\sim 30^\circ\text{C}$.将铂坩埚置于陶瓷管中,并通过下降装置缓慢下降.

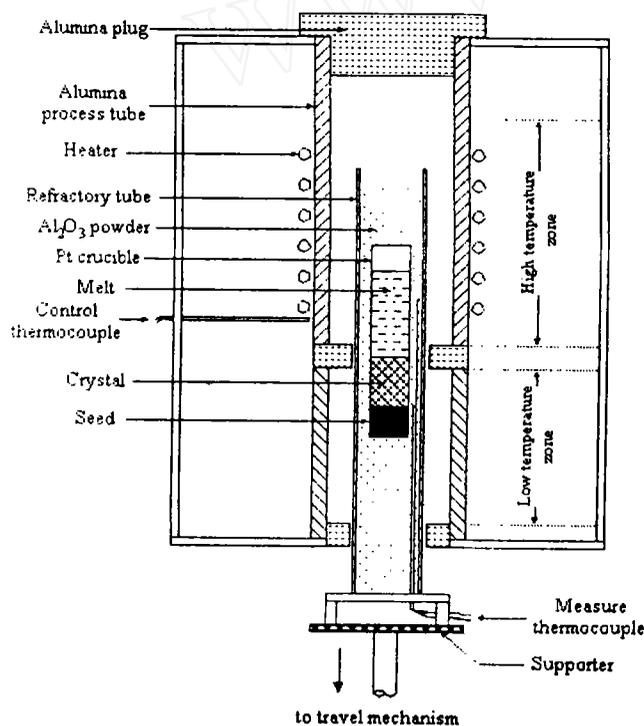


图 1 坩埚下降法晶体生长炉

Fig. 1 Scheme of vertical Bridgman furnace

2.3 晶体表征

通过 X 射线粉末衍射分析对所获得晶体进行了晶相表征,采用 Rigaku X 射线衍射仪,用 $\text{CuK}\alpha$ 靶,工作电流 80 mA,工作电压 40kV.

3 结果和讨论

由于氟化物试剂吸附环境中水蒸汽而含有一定的吸附水,这些吸附水在高温条件下

坩埚尺寸为 $\phi 28\sim 250\text{mm}$,事先将铂坩埚加以盐酸浸泡、清洗和烘干.将籽晶放置于坩埚下端并填装配料后,将坩埚两端予以焊接以隔绝空气,再将坩埚放入陶瓷管,为了实时测量晶体生长过程的温度变化,将上、下两根测温热电偶安置于陶瓷管中,使坩埚中籽晶顶部处于下偶位置,然后将陶瓷管放入炉膛并安置在下降装置上.先将炉体温度升至控制温度,再逐次将陶瓷管上移,以使坩埚中原料分段加以熔化,最终调整陶瓷管至适当高度,力求使籽晶上部与熔体融接.然后启动自动下降装置进行坩埚下降,晶体生长速度为 $0.4\sim 0.8\text{mm/h}$.晶体生长过程结束后,停止坩埚下降,缓慢降低炉体温度,待炉温降至室温后,即可取出晶体.

能导致氟化物水解而生成氧化物, 这些氧化物杂质对晶体质量影响极大. 实验表明, 若直接采用由该氟化物试剂进行晶体生长, 只能获得不透明的陶瓷状物; 若采用氟化处理不充分的原料进行晶体生长, 所获得的晶体中含有较多的白色包裹物, 因此氟化物激光晶体生长要求原料绝对无水. 为了解决晶体生长原料的纯度问题, 本实验采用高温氟化法对氟化物原料进行脱水处理, 并将原料中的少量氧化物经氟化反应而转变为氟化物, 从而提高了氟化物原料的纯度.

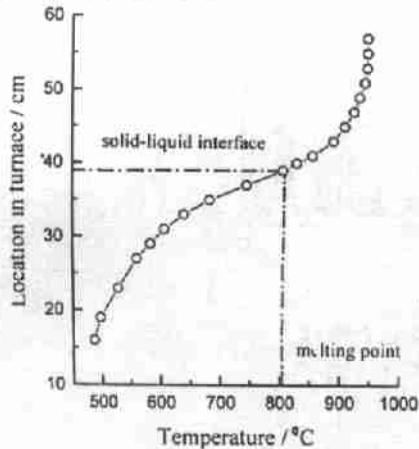


图 2 生长炉的温度分布

Fig. 2 Temperature distribution in the furnace

采用坩埚密闭法进行晶体生长, 能够有效避免空气对熔体的氧化作用, 并抑制组分的挥发. 考虑到在高温下坩埚内部的气压较高, 使固液界面的气泡难以逸出, 可能导致晶体内部气泡较多, 采取了若干措施来解决晶体生长的气氛问题, 首先, 事先将晶体配料烧结成多晶料, 并致密地填入坩埚, 使封入坩埚的空气大为减少, 其次, 先对坩埚抽真空, 再焊封坩埚. 实验表明, 这些方法都是有效的, 所获晶体内部没有气泡.

由于该晶体熔体具有一定的排杂特性, 使多次生长成为原料提纯的有效方法, 而采用经提纯的晶块料生长的晶体不易含包裹物, 晶体的内应力较小, 因而不产生裂纹. 通过设计适当的炉体温场, 使坩埚内固液界面维持微凸形状, 有利于排出杂质, 同时应将优质籽晶置于最大温度梯度处, 并实现籽晶的成功熔接, 使熔体沿着籽晶方向进行生长, 可大为提高晶体的完整性. 晶体生长过程结束后, 还应以相当缓慢的速度进行降温, 以避免因较大内应力而使晶体发生开裂.

由于基质 LiYF_4 不是一致熔融化合物, 该晶体须在 LiF 过量的熔体中生长. 随着晶体的析出, 熔体愈加富 LiF , 并不利于完整晶体的生长; 当熔体组成变化至共晶点时, 体系共晶析出固溶体, 这一析晶行为可以解释该晶体生长的结果. 由外观质量可将该晶体原胚分成三部分: 下段呈完全透明的单晶, 无气泡和包裹物, 此段约占整个晶体长度的 $1/2 \sim 2/3$, 晶体呈浅紫色; 中段呈大致透明, 出现丝状包裹物, 其颜色逐渐变深, 表明激活离子 Nd^{3+}

$\text{LiF}-\text{YF}_3$ 系统的相图表明^[5], 激光基质化合物 LiYF_4 在富 LiF 区域非同成分熔化, 熔点为 819°C , 因此晶体 LiYF_4 需在 LiF 过量的熔体中生长. 尽管在 LiF 51~81 mol% 组成范围内熔体中均可析出晶体 LiYF_4 , 经过多次实验确定晶体配料的最佳组成. 实验表明, 当 LiF 含量过高时, 晶体上部出现部分不透明现象, 当 LiF 含量过低时, 晶体下部出现部分不透明现象, 而晶体配料的最佳组成应为 LiF 51.5 mol%、 YF_3 48.5 mol%. 考虑到在晶体 $R^{3+}:\text{LiYF}_4$ 中 R^{3+} 是通过替代 Y^{3+} 而进入晶格的, 确定按化学式 $\text{Li}_{51.5}\text{Y}_{47.5}\text{R}_{1.0}\text{F}_4$ 所示组成配制晶体配料, 其中激活离子 R^{3+} 的掺杂浓度为 1 mol%.



图 3 氟化物激光晶体 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$

Fig. 3 Fluoride laser crystal $\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$

的分凝系数较小；晶体顶部则呈完全不透明的陶瓷状物。通过在配料中适当减少 LiF 的比例，可使晶体的透明区段增长。图 3 为所获得 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 晶体原胚的实物照片，其尺寸达 $\phi 25\text{mm}\times 80\text{mm}$ 。该晶体的 X 射线粉末衍射图样如图 4 所示。

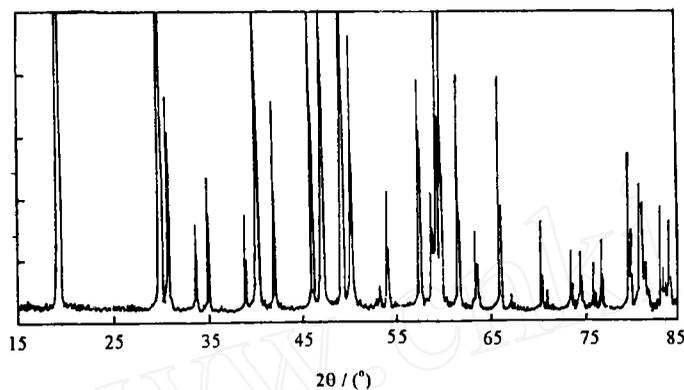


图 4 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$ 晶体的 X 射线粉末衍射图样

Fig. 4 XRD pattern of crystal $\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$

参考文献：

- [1] Yang K H . *Appl. Phys. Letters*, 1979, **35**: 301-302.
- [2] 横山武. 固体レーザー材料の最近の进步, 光学技术コンタクト, 1986, **24 (9)**: 46-54.
- [3] Harmer A L, Linz A, Gabbe D R. *J. Phys. Chem. Solids*, 1979, **30**: 1483-1485.
- [4] 邵怀宗, 张振亚, 陈广民等. 激光与红外, 1994, **24 (6)**: 38-41.
- [5] Thoma R E, Weaver C F, Friedman H A, et al. *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**: 1096-1099.

Growth of Fluoride Laser Crystal $\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$ by Bridgman Method

CHEN Hong-Bing, FAN Shi-Ji, XU Jia-Yue, FEI Yi-Ting, SUN Ren-Ying
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The growth process of fluoride laser crystal $\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$ by Bridgman method was reported. By using raw materials treated by fluoridation, and matched with the composition ratio of $\text{LiF}:\text{YF}_3=51.5:48.5$, a high quality fluoride laser crystal $\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$ with a large-size of $\phi 25\times 80\text{mm}$ was grown under nearly sealed conditions.

Key words laser crystal; LYF; fluoridation; crystal growth; Bridgman method