

文章编号: 1000-324X(2006)04-0838-05

Tm:YAP 晶体生长及光谱特性研究

陆燕玲¹, 王 俊¹, 杨 扬¹, 李胜华¹, 孙宝德¹, 袁清习²

(1. 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030; 2. 中国科学院北京高能物理研究所, 北京 100039)

摘 要: 采用提拉法生长了掺杂浓度分别为 4、8 与 10at% 的 Tm:YAP 晶体. 测定了 Tm^{3+} 在 YAP 基质中的分凝系数为 0.88. 采用同步辐射的方法研究了 Tm:YAP 晶体的生长条纹和结构应力缺陷. 晶体的吸收峰位于 694 和 795nm; 荧光谱峰值在 $2.0\mu\text{m}$ 附近, 因此 Tm:YAP 晶体有望成为一种新型的适合 LD 泵浦的中红外激光材料.

关 键 词: Tm:YAP 晶体; 提拉法; 分凝系数; 光谱特性

中图分类号: O782 **文献标识码:** A

1 引言

随着大功率 InGaAs 二极管激光器的发展, 掺铥的 $2\mu\text{m}$ 波段激光晶体正日益受到人们的广泛重视. $2\mu\text{m}$ 波段激光对人眼安全, 易获得高质量的光束, 实现激光二极管 (LD) 泵浦可小型化. 由于水分子对 $2\mu\text{m}$ 波段光波有较强的吸收能力, 这使得 $2\mu\text{m}$ 波段激光在军事雷达、医疗卫生、环境保护等方面均有重要的应用价值. Tm:YAP 晶体光谱和输出特性的研究表明, Tm:YAP 晶体性能优于 Tm:YAG 和 Tm:YLF 晶体^[1~3], 具有掺杂浓度高、发射截面大、偏振激光输出及阈值低、荧光寿命长等优点, 适于 LD 泵浦, 符合固体激光器的发展趋势, 是具有潜在用途的激光材料.

本文主要介绍了用提拉法 (Czochralski) 生长不同掺杂浓度 Tm:YAP 单晶的工艺过程, 测定了晶体中 Tm^{3+} 的分凝系数, 研究了晶体的核心和生长条纹缺陷, 并对晶体的吸收光谱和荧光光谱进行了分析测试.

2 晶体生长及性能表征

2.1 晶体的生长

Tm:YAP 晶体采用中频感应加热提拉法生长. 原料为高纯 Al_2O_3 (99.995%)、 Y_2O_3 (99.999%) 和 Tm_2O_3 (99.999%). 各原料经称配、研磨混合均匀后, 压制成块, 再经 1300°C 烧结 12h, 烧结好的原料置于干燥箱内备用. 铈坩埚尺寸为 $\phi 66\text{mm} \times 45\text{mm}$, 一次投料约 590g, 选用优质 b 轴取向 YAP 晶体作籽晶. 晶体的提拉速度为 $1\sim 2\text{mm/h}$, 转速为 $15\sim 25\text{r/min}$, 控制凸界面生长, 所有晶体生长都经过缩颈、放肩、等径、收尾及降温等工艺过程, 降温速率为 $25\sim 80^\circ\text{C/h}$. 整个生长周期约需 5 天.

收稿日期: 2005-08-26, 收到修改稿日期: 2005-10-27

作者简介: 陆燕玲 (1978-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 孙宝德. E-mail: bdsun@sjtu.edu.cn

由于 YAP 晶体物理性质的各向异性, 其热膨胀系数沿不同晶轴差异相当大, 沿 a 、 b 、 c 轴热膨胀系数分别为 $4.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $11.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $5.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ^[4], 故 Tm:YAP 晶体在较大的温度梯度下极易开裂. 实验中, 为了避免晶体开裂, 采用了蓝宝石片与刚玉片相结合的方法^[5], 抑制了发生在生长腔内冷热气氛的对流, 减小了熔体表面上方的温度梯度, 避免了晶体因受到较大热冲击而发生开裂. 实践证明: 采取这一措施后, 在我们的实验中没有再出现过 Tm:YAP 晶体严重开裂的情况.

在上述生长参数条件下, 我们获得了多根 4、8 与 10at% 的 b 轴 Tm:YAP 晶体, 晶体直径 23~25mm, 总长 100~110mm, 等径部分长 60~70mm, 重量约为 220g, 占总投料量的 40% 左右, 毛坯外形如图 1 所示. 晶

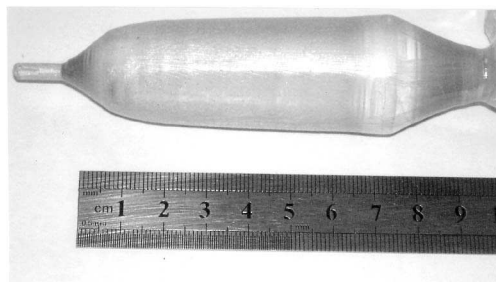


图 1 提拉法获得的 b 轴 Tm:YAP 晶体 (10at%)

Fig. 1 Photograph of as-grown Tm:YAP along the crystalline b -axis with the size of $\phi 25\text{mm} \times 105\text{mm}$

体透明, 无开裂现象, 完整性好, 晶体呈棕黄色, 随着 Tm^{3+} 掺杂浓度的增加, 晶体颜色略有加深, 通过 H_2 退火可去除该着色.

2.2 物相鉴定

人们对 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相图有不同的认识, 有人认为 YAP 只在高温区是稳定相, 低于 1820°C 要分解为 YAM 和 YAG 两相混合物^[6]; 有人认为 YAP 是一致熔融合合物, 在 $120\sim 1900^{\circ}\text{C}$ 不会发生相变^[7].

为确认所生长的晶体是否是 Tm:YAP 晶体, 我们从生长得到的完好晶体中切割下一部分, 用玛瑙钵研成粉末, 利用 X 射线粉末衍射 (XRPD) 方法对其进行了物相鉴定. 图 2 为 Tm:YAP 晶体 XRD 图谱, 与国际标准卡片中 YAP 的衍射数据相对照, 确认该粉末的主相为 YAP 相. 即使在 Tm^{3+} 掺杂浓度高达 10at% 时, 仍未发现 TmAlO_3 相和其他第二相存在, 表明所生长的晶体是 Tm:YAP, 同时也说明晶体在生长及降温过程中并没有发生相变.

2.3 分凝系数的测定

在不同掺杂浓度 Tm:YAP 晶体的籽晶连接处分别切割厚度为 2mm 的晶片, 晶片均垂直于 b 轴生长方向, 清洗后在玛瑙研钵中研成粉末, 采用 X 射线荧光光谱法对晶体内部的 Tm^{3+} 离子和 Y^{3+} 离子的浓度进行了测试, 并对 Tm^{3+} 离子在 YAP 晶体中的分凝系数进行了计算.

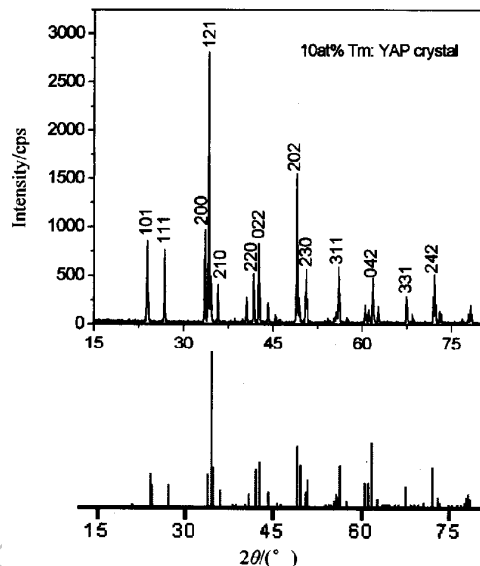


图 2 Tm:YAP 晶体 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of Tm:YAP crystal

Tm:YAP 晶体中 Tm^{3+} 离子的有效分凝系数可由下式计算:

$$K = C_A/C_O \quad (1)$$

式中 C_A 表示晶体头部 Tm^{3+} 离子的浓度, C_O 表示熔体中 Tm^{3+} 离子的初始浓度, K 为有效分凝系数. 从表 1 的结果中可以计算出 Tm:YAP 晶体中 Tm^{3+} 离子的有效分凝系数平均值为 0.88.

表 1 Tm:YAP 中 Tm^{3+} 离子的分凝系数

Table 1 Segregation coefficient of Tm^{3+} ions in YAP crystal

Samples	Tm_2O_3 weight content /wt%	Y_2O_3 weight content /wt%	Tm^{3+} concentration /at%	Tm^{3+} segregation coefficient
4at%	4.1	66.8	3.47	0.87
8at%	8.1	62.9	7.01	0.88
10at%	10.1	60.3	8.93	0.89

2.4 关于核心与生长条纹

对所生长的 Tm:YAP 毛坯的两端切割并进行严格光学抛光后, 即使在偏光显微镜下观察, 也没有发现如 Nd:YAP 晶体中肉眼可直接观察到的核心和生长条纹^[6]. 为此, 我们利用同步辐射白光形貌术作了进一步的探讨和研究.

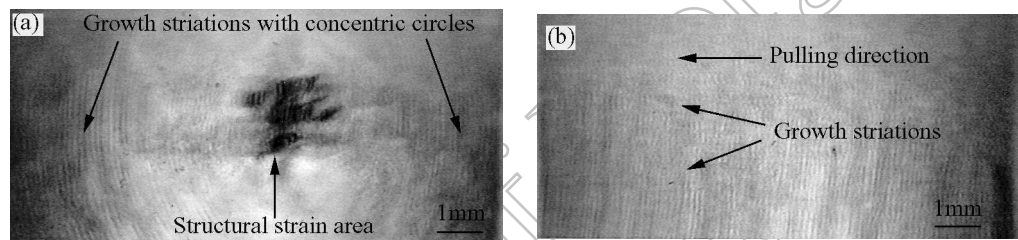


图 3 同步辐射白光形貌 (a) 横向样品 (b) 纵向样品

Fig. 3 Images of (a) a growth section sample and (b) a longitudinal section sample by SRWBT

实验在北京同步辐射国家实验室形貌站进行. 实验样品分别垂直和平行于 b 轴生长方向, 晶片厚度为 0.2mm. 实验过程中储存环的电子能量为 2.2GeV, 电子束流 60~120mA. 形貌图采用透射方式拍摄, 所用底片为 Fuji50 医用 X 光胶片, 采用单面显影技术, 样品与底片距离为 60mm, 曝光时间为 20s.

图 3(a) 为垂直于生长方向样品的白光形貌图. 图中生长条纹清晰可见, 由一系列的同心曲线组成. 中间黑色区域表明在该区域内存在结构应力, 该结构应力类似于在其他透明晶体中常常存在的“核心”缺陷. 我们知道, 生长条纹的形成主要由机械振动和温度波动造成. 在晶体生长过程中, 随着液面下降, 为保持合适的温度梯度, 维持等径生长需要不断调整加热功率, 将会引起生长速率的波动, 可能导致生长条纹的形成. 图 3(b) 为平行于生长方向样品的白光形貌图, 可明显看出生长条纹. 生长条纹和结构应力这些“隐形缺陷”的存在都会对晶体的光学均匀性造成一定的影响.

3 光谱特性

将生长获得的完整、无开裂的晶体, 经过退火、定向、切割、抛光处理后, 加工成尺

寸为 $6\text{mm} \times 6\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的试样, 试样加工过程中必须保证一对测试面的平行度 ($15''$)、平面度 ($N < 1/4$) 和光洁度 (Ⅲ级). 用 UV-2501PC 型紫外 - 近红外分光光度计测试了晶体在 $200 \sim 1000\text{nm}$ 波段区域的吸收光谱; 利用 Bruker IFS 66v/S 真空型傅立叶红外光谱仪测试了晶体在 $1.4 \sim 2.6\mu\text{m}$ 波段的荧光光谱.

3.1 吸收光谱

图 4 为室温下晶体的吸收光谱. 可以看到, 晶体的最高吸收峰位于 694nm , 而次高峰在 795nm 附近, 这两个吸收峰分别对应于 Tm^{3+} 离子能级图上从基态 3H_6 到激发态 3F_3 的跃迁和 3H_6 到激发态 3H_4 的跃迁, 光谱中最后的小分叉是由于终态的两分裂能级造成的. 我们看到, 不同掺杂浓度的 Tm:YAP 晶体吸收峰位不变, 但吸收强度随掺杂浓度的升高而增强. 尽管 694nm 处的光谱强度高于 795nm , 但 795nm 与 GaAsAl/GaAs 激光二极管的发射谱 ($792 \sim 795\text{nm}$) 有很多的重叠, 故一般选用 795nm 的激光作为 Tm:YAP 晶体的泵浦源.

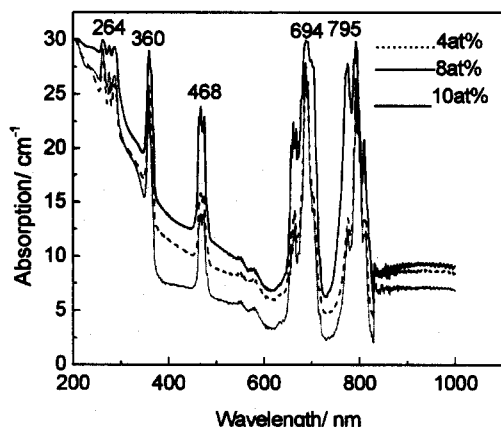


图 4 不同掺杂浓度 Tm:YAP 晶体的吸收光谱
Fig. 4 Absorption spectra of Tm:YAP single crystal

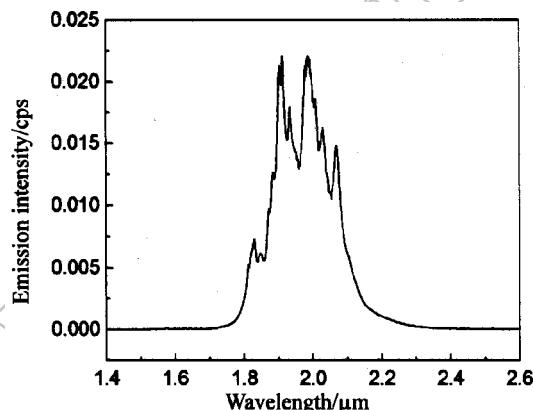


图 5 Tm:YAP 晶体的荧光光谱
Fig. 5 Fluorescence spectrum of Tm:YAP crystal

3.2 荧光光谱

采用 795nm 激光作为泵浦源, 获得 Tm:YAP 晶体的荧光光谱, 如图 5 所示. 由图可知, 荧光谱覆盖 $1.8 \sim 2.2\mu\text{m}$ 的波长范围, 基本呈带状连续分布, 其中心位于 $2.0\mu\text{m}$ 附近, FWHM 约为 200nm , 与 Tm^{3+} 的发射谱一致, 有可能获得连续可调谐激光, 且对人眼安全. 我们知道, 宽的发射带有利于实现可调谐激光输出, 因此 Tm:YAP 晶体有望成为一种新型的适合 LD 泵浦的中红外激光材料.

4 结论

1. 用中频感应加热提拉法得到了尺寸为 $\phi(23 \sim 25)\text{mm} \times (100 \sim 110)\text{mm}$ 的 Tm:YAP 单晶, 晶体无开裂, 完整性好.
2. Tm:YAP 晶体中 Tm^{3+} 离子的分凝系数为 0.88.
3. 即使在偏光显微镜下对 Tm:YAP 晶体进行观察, 也没有发现如 Nd:YAP 晶体中明显存在的核心及生长条纹, 但在同步辐射条件下可观察到结构应力区和生长条纹的存在.

4. 生长的 Tm:YAP 晶体吸收峰位于 694 和 795nm; 荧光谱峰值在 2.01 μ m 附近.

参考文献

- [1] Elder I F, Payne M J P. *Optics Communications*, 1998, **145**: 329–339.
- [2] Elder I F, Payne M J P. *Optics Communications*, 1998, **148**: 265–269.
- [3] 陆燕玲, 王 俊, 孙宝德 (LU Yan-Ling, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 513–521.
- [4] 李敢生, 施真珠, 陈 莹, 等 (LI Gan-Sheng, *et al*). 人工晶体学报 (Journal of Synthetic Crystals), 1987, **16** (1): 33–37.
- [5] 孙宝德, 陆燕玲, 王 俊, 等. 中国, 发明专利, 公开号: 1560329, 2005–01–05.
- [6] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术 (上册). 北京: 冶金工业出版社, 1997. 44–45.
- [7] Neuroth G, Wallrafen F. *J. Crystal Growth*, 1999, **198/199**: 435–439.
- [8] 中国科学院上海光机所晶体组. 激光 (J. Lasers), 1978, **5** (3): 37–43.

Czochralski Growth and Spectral Characteristics of Tm:YAP Single Crystals

LU Yan-Ling¹, WANG Jun¹, YANG Yang¹, LI Sheng-Hua¹, SUN Bao-De¹, YUAN Qing-Xi²

(1. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China; 2. Beijing Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: YAP single crystals doped with 4at%, 8at% and 10at% Tm³⁺ ions were grown by the Czochralski method with MF induction heating. The segregation coefficient of Tm³⁺ ion in YAP crystal measured by X-ray fluorescence spectrum technique is about 0.88. Growth striation and structural stress were determined by synchrotron radiation white-beam topography (SRWBT). The absorption spectrum shows two peaks with wavelength of 694nm and 795nm, and the fluorescence peak is about 2.0 μ m, which suggest that Tm:YAP is one of the most promising mid-infrared laser crystals.

Key words Tm:YAP crystal; Czochralski method; segregation coefficient; spectral characteristic