

文章编号: 1000-324X(2005)04-0869-06

## 提拉法 Tm:YAG 晶体的生长缺陷研究

宋平新<sup>1,2</sup>, 赵志伟<sup>1</sup>, 徐晓东<sup>1,2</sup>, 邓佩珍<sup>1</sup>, 徐 军<sup>1</sup>

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘 要:** 采用提拉法(CZ)生长了质量优异的 Tm:YAG 晶体. 部分晶片在 1000°C 的空气气氛中退火 25h. 借助光学显微镜、扫描电子显微镜(SEM), 结合化学腐蚀法, 对 Tm:YAG 晶体退火前后(111)面的缺陷特征进行了研究. Tm:YAG 晶体(111)面的位错腐蚀坑呈三角形. 在偏光显微镜下观察了退火前后 Tm:YAG 晶体(111)面的应力双折射. 同时应用高分辨 X 射线衍射法测定了晶体的完整性. 实验结果表明, 长时间空气气氛下高温退火有效降低了晶体中总的位错密度, 提高了晶体质量.

**关 键 词:** Tm:YAG 晶体; 化学腐蚀; 位错; 退火

**中图分类号:** O 77 **文献标识码:** A

### 1 引言

人眼安全的 Tm:YAG 二极管泵浦固体激光器 2.01 $\mu$ m 波长激光在相干激光雷达、遥感、测距、环境监测、生物工程、微加工以及医疗等方面都有重要的应用前景<sup>[1,2]</sup>. 相干激光雷达等领域的应用对激光器有很严格的要求从而限制了晶体激光材料的可选择范围. Tm:YAG 晶体具有高的量子效率, 当掺 Tm<sup>3+</sup> 离子浓度 >3at% 时, 相邻 Tm<sup>3+</sup> 离子间交叉弛豫, 引起一个泵浦光子产生两个激光光子, 因而泵浦的量子效率约为 2<sup>[3]</sup>. 优异的热力学和机械性能, 长的荧光寿命( $t_f \sim 11$ ms)<sup>[4]</sup>等特点, 使 Tm:YAG 晶体在目前研究的掺 Tm<sup>3+</sup> 激光晶体中成为广泛研究、最具发展潜力的激光晶体之一, 可用作高效、高功率及 Q 调节固体激光增益介质.

对 Tm:YAG 晶体的光谱和激光性能, 国内外已进行了较全面系统的研究<sup>[5~11]</sup>, 但对其生长缺陷的研究, 就已查阅的文献结果来看还未见有关报道. 缺陷的研究对于激光晶体材料来说是非常重要的. 晶体中缺陷的存在会直接影响到激光材料的光学均匀性、光损耗、光束质量、光损伤以及激光输出功率和效率. 由此可知, Tm:YAG 晶体中缺陷的研究对改进和完善晶体生长工艺, 提高晶体质量, 改善晶体的激光性能是十分必要的.

本文采用提拉法(CZ)生长了质量优异的 Tm:YAG 晶体. 部分晶片在 1000°C 的空气气氛中退火 25h. 利用化学腐蚀、光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)相结合的方法对退火前后晶体中的缺陷特征进行了分析. 在偏光显微镜下观察了退火前后 Tm:YAG 晶体(111)面的应力双折射. 用高分辨 X 射线衍射的四圆衍射法对退火前后 Tm:YAG 的晶格完整性进行了测试.

收稿日期: 2004-05-28, 收到修改稿日期: 2004-08-12

作者简介: 宋平新(1977-), 女, 博士研究生. E-mail: songpx2003@yahoo.com.cn

通讯联系人: 赵志伟. E-mail: ZZW8006@sina.com

## 2 实验

### 2.1 晶体生长和退火处理

实验用的  $\text{Tm}^{3+}$  原子分数含量为 4% 的  $\text{Tm}:\text{YAG}$  晶体是中频感应提拉法沿  $\langle 111 \rangle$  方向生长的. 生长速率为  $1\sim 2\text{mm/h}$ , 转速为  $10\sim 25\text{r/min}$ , 生长气氛为氮气气氛. 晶体毛坯为浅绿色, 尺寸为  $\phi 25\text{mm}\times 70\text{mm}$ .

用 X 射线晶体定向仪对毛坯晶体准确定向. 在晶体的等径部位垂直于晶体生长方向切约  $2\text{mm}$  厚的晶片, 经机械研磨及双面抛光. 抛光好的样品一分为二. 其中一半样品在  $1000^\circ\text{C}$  的空气气氛中退火  $25\text{h}$ . 退火后晶片的颜色变浅.

### 2.2 化学腐蚀及显微观察

用  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液作为化学抛光剂和化学腐蚀剂. 经机械抛光好的样品 (退火与未退火) 在 85% 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中  $320^\circ\text{C}$   $15\text{min}$  进行化学抛光, 以除去表面的机械划痕. 将化学抛光后的晶片在  $250^\circ\text{C}$  的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中化学腐蚀  $15\text{min}$ . 腐蚀后的样品经蒸馏水清洗, 滤纸吸干后在德国 Leitz optical microscopy 光学显微镜下进行观察. 经超声清洗后在样品表面镀碳导电膜. 使用日本电子的 JSM6360LA 扫描电子显微镜对样品的表面蚀坑进行了观察. 在偏光显微镜下观察了退火前后  $\text{Tm}:\text{YAG}$  晶体 (111) 面的应力双折射.

### 2.3 四圆衍射实验

常温下对退火前后抛光好的  $\text{Tm}:\text{YAG}$  晶片进行了高分辨 X 射线衍射四圆衍射 (X' Pert-MRD 型号, Philips) 实验.

## 3 结果和讨论

### 3.1 晶体的腐蚀坑形貌

光学显微镜下观察到腐蚀后的  $\text{Tm}:\text{YAG}$  晶体 (111) 晶片表面分布有一定形态特征的腐

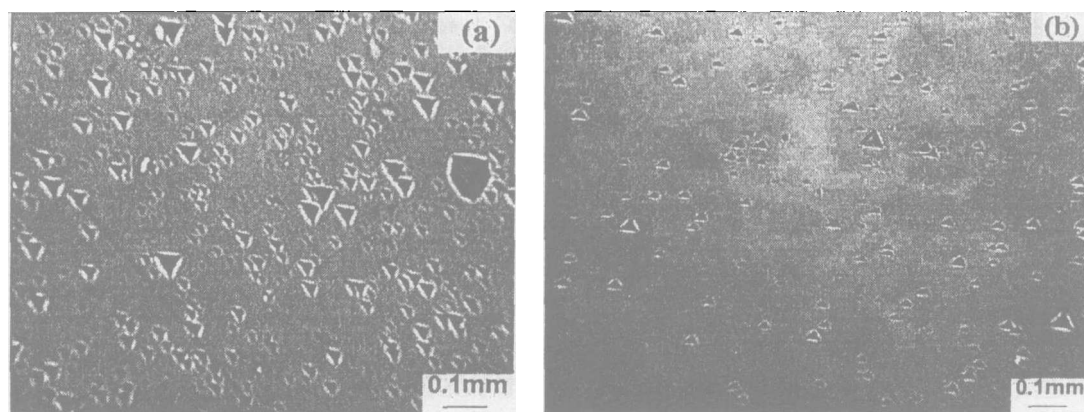


图 1  $\text{Tm}:\text{YAG}$  晶体退火前后位错蚀坑的光学显微照片

Fig. 1 Optical microscopic images of dislocation etch-pits of  $\text{Tm}:\text{YAG}$  slices

(a) As-grown; (b) After air-annealing

蚀坑. 为进一步证实观察到的腐蚀坑即为晶体中存在的位错, 根据位错不能终止在晶格中间, 但可以终止在晶体表面的特征, 将观察后的晶片重新细磨抛光, 在相同的条件下再次

化学抛光和腐蚀后得到的腐蚀形貌与先前观察到的几乎没有区别. 这表明晶片表面得到的腐蚀坑确为位错在晶体表面的露头点.

图 1(a)、(b) 分别是 Tm:YAG 晶体退火前后晶片中心部位的位错蚀坑图. 位错侵蚀坑的形状不仅与晶体结构和位错类型有关, 还和腐蚀表面和位错走向间夹角有关. 从图 1 中可以看出 Tm:YAG 晶体 (111) 面的位错侵蚀坑形状多为三角形, 这与 Tm:YAG 晶体属于立方晶系的晶体结构有密切关系. 位错蚀坑取向相同. 未经退火处理的样品 (a) 表面上出现了大、中、小三种位错腐蚀坑. 退火后样品 (b) 表面主要出现中、小两种位错蚀坑, 很少见到大的位错蚀坑, 没有蚀坑列的出现, 位错密度明显下降, 平均位错密度从  $4 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$  降到  $1 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$ , 位错密度约低一个数量级.

从多块样品的腐蚀形貌图中我们发现同一晶片的不同区域, 位错的分布是不均匀的. 靠近晶片边缘部位的位错比中间部位的要多. 图 2 中 (a)、(b) 分别是样品取自未退火晶片边缘部位和近中心部位位错蚀坑光学显微照片. 其密度在晶片的中心部位约为  $5 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$ , 离晶片中心的距离越远, 位错密度越大, 在晶片边缘部位约为  $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ .

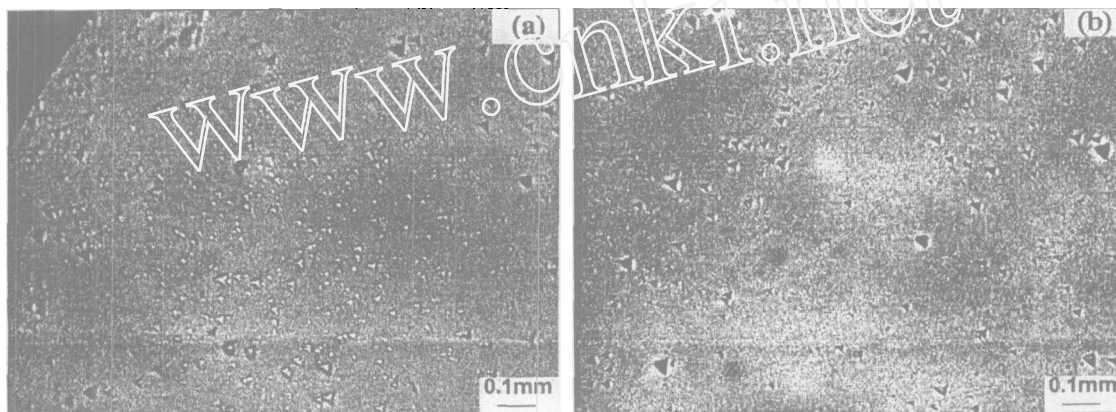


图 2 未退火样品位错蚀坑光学显微图像

Fig. 2 Optical microscopic images of etch pit patterns of the as-grown sample

(a) Brim of the sample; (b) Center of the sample

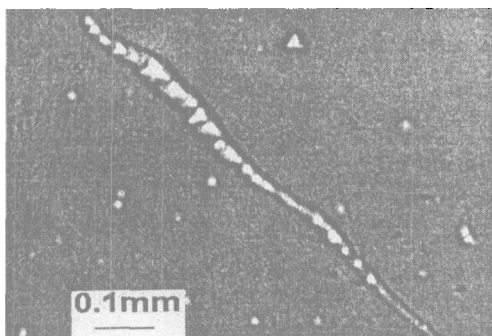


图 3 未退火样品位错墙的光学显微图像

Fig. 3 Optical microscopic image of dislocation wall of the as-grown sample

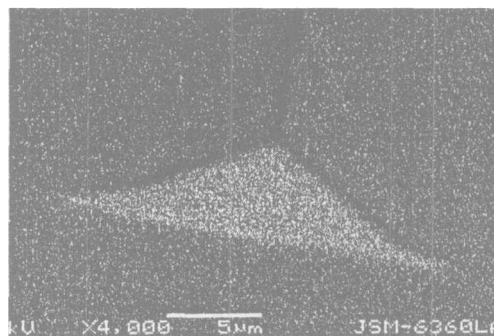


图 4 退火后 Tm:YAG 晶片腐蚀坑的形貌图

Fig. 4 SEM images of the dislocation etching pits of Tm:YAG slice after air annealing

在未退火 Tm:YAG 晶片中还观察到了一系列位错连接形成的位错墙. 如图 3 所示. 在位错墙两侧的位错密度明显下降. 位错墙的成因是晶体中的位错在冷却的过程中可获得足

够的热激发而发生移动(攀移或滑移),或在应力场的交互作用下使它们终止于平衡位置.

为确定退火处理能有效降低 Tm:YAG 晶体中的位错密度,我们将未退火的腐蚀样品置于相同的退火条件下进行退火处理.在光学显微镜下进行面观测,发现位错密度的变化与上述结果基本一致.

用扫描电子显微镜对 Tm:YAG 晶片表面蚀坑进行了细致的观察,发现从中心到外围每个蚀坑由大小和深度不同的三角锥组成.图 4 即为退火后 Tm:YAG 晶片的蚀坑形貌,放大倍数为 4000.在样品腐蚀过程中,腐蚀沿着位错线进行,然后向四周扩大.从图 4 中的蚀坑形貌可以反映出坑的中心点是位错露头的中心区域,即应力和应变能最大的地方,然后应力逐步向四周扩散,最终消失.蚀坑从表面逐渐向里深入,三角锥的其余三个面分别为 (100)、(010) 和 (001).此外,对 (111) 晶片反复腐蚀,发现位错蚀坑的位置与形貌同最初观察到的几乎没有差别,从而表明 Tm:YAG 晶体中 (111) 晶片的位错为直线位错,且位错走向与晶体生长方向平行.

### 3.2 Tm:YAG 晶体的正交偏光显微观察

图 5 为正交偏光显微镜下观察的未退火 Tm:YAG 晶片 (111) 面的应力照片.图中的亮视场相应于晶体的应力区.通常,在晶体中存在热应力、结构应力和小晶面造成的应力等.通过退火工艺可以有效消除热应力和减小结构应力,而小晶面应力无法通过退火消除. Tm:YAG 晶体经高温长时间空气气氛退火后 (111) 面在正交偏光显微镜下进行面观察,发现无亮视场的存在,说明经退火处理后晶体中存在的残余应力得到释放,同时也说明 Tm:YAG 晶体中存在的残余应力主要为热应力.退火处理消除了晶体中的热应力从而使晶体的光学均匀性和结构完整性有了显著的提高.这一结果在晶体退火前后的吸收光谱中已得到证实<sup>[12]</sup>.

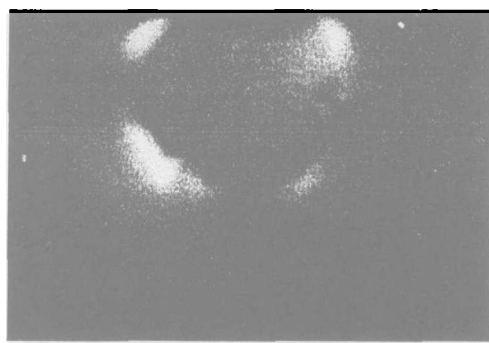


图 5 未退火 Tm:YAG 晶片应力双折射图  
Fig. 5 Stress-birefringence of Tm:YAG slice as grown in a section perpendicular to (111)

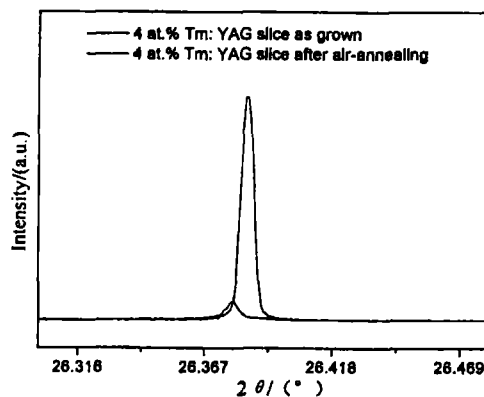


图 6 Tm:YAG 晶体的 X 射线摇摆曲线  
Fig. 6 X-ray rocking curves of 4at% Tm:YAG crystal

### 3.3 Tm:YAG 晶体高分辨 X 射线衍射四圆衍射实验

为了研究 Tm:YAG 晶体的结晶质量以及退火对于晶体质量的影响,我们对样品进行了高分辨 X 射线的四圆衍射实验.双晶摇摆曲线可以反映晶体中位错密度、晶面弯曲、大角晶界、和镶嵌结构等信息.它能够精确地测定晶体中点阵常量的微小变化,如位错周围的应力场,晶体成分或杂质分布梯度引起的点阵微小均匀变化和倾斜以及曲率半径很大的微小弹性弯曲.图 6 为 Tm:YAG 晶体的双晶摇摆曲线.该晶体的双晶摇摆曲线对称性很高,且晶体

的半峰宽值 (FWHM) 很小. 晶体在退火后的 XRC 峰位置有所变化, 从退火前的  $26.37780^\circ$  变为  $26.38450^\circ$ , 其峰值位置增加了  $0.0067^\circ$ , 同时 FWHM 值由  $23.5\text{arcsec}$  减小到  $21.8\text{arcsec}$ . Tm:YAG 晶体退火前后衍射峰位置的变化说明在晶体中有残余应力的存在. 保留在晶体中的残余应力经退火处理后应力释放<sup>[12]</sup>, 从而使衍射峰的位置发生移动. FWHM 值的减小也说明经退火处理后的晶体的结晶质量进一步提高, 晶体的晶格结构更加完整.

### 3.4 提拉法以及退火处理对位错的影响

在提拉法 Tm:YAG 晶体生长过程中, 位错形成的机制归纳起来大体有以下一些情况: 首先是籽晶中位错的延伸. 通过很好的选择籽晶以及缩颈法可以减少籽晶中位错的影响, 有效降低晶体中的位错密度. 其次晶体中存在的应力是位错增殖的重要原因. 通过退火工艺可以有效消除 Tm:YAG 晶体中热应力和减小结构应力. 在退火过程中  $\text{Tm}^{3+}$  离子以及其他的杂质离子通过位错线的攀移、滑移以及位错反应从而扩散分布均匀, 减少了晶体中的位错密度.

## 4 结论

1. 用提拉法生长出 Tm:YAG 晶体, 对部分抛光好的样品高温空气气氛长时间退火处理. 通过化学腐蚀、光学显微镜和 SEM 对  $\langle 111 \rangle$  方向退火前后样品的位错蚀坑形态进行了观察.

2. 在微米尺度下十分清晰地观察到 Tm:YAG 晶体 (111) 面上呈三角锥形的蚀坑. 退火前后样品的相同放大倍数下进行观测发现经退火的样品位错密度明显下降. 同一样品边缘部位的位错密度远大于中心部位.

3. 在偏光显微镜下观察了 Tm:YAG 晶体退火前后 (111) 面的应力双折射, 发现退火后 Tm:YAG 晶体中不存在应力双折射. 说明经退火处理后晶体中存在的残余应力得到释放, 晶体中存在的残余应力主要为热应力.

4. 利用四晶 X 射线衍射仪对退火前后晶体的晶格完整性进行了测试, 发现该晶体具有非常高的晶格完整性, 退火后晶体的晶格完整性得到了提高. 这与晶体位错蚀坑的研究结果相一致.

## 参考文献

- [1] Stoneman R C, Esterowitz L. *Optics Letters*, 1990, **15** (9): 486-488.
- [2] Paul J M, Henderson S W. *Optics Letters*, 1991, **16** (11): 817-819.
- [3] Becker T, Clausen R, Huber G, et al. In *Tunable Solid State Lasers*, Vol.5 of OSA Proceedings Series (Optical Society of America, Washington, D. C., 1989), 150.
- [4] Basiev T T, Orlovskii Yu V., Pukhov K K, et al. *Journal of Luminescence*, 1996, **68** (5): 241-253.
- [5] Gruber J B, Hills M E, Marian, et al. *Physical Review B*, 1989, **40** (14): 9464-9478.
- [6] 曹余惠, 刘福云, 黄明芳. 人工晶体学报, 1994, **23** (2): 102-105.
- [7] 李 成, 曹余惠, 刘福云, 等. 光学学报, 1996, **16** (8): 1087-1091.
- [8] 刘福云, 曹余惠. 激光与红外, 1997, **27** (4): 70-73.
- [9] Joseph F, Esterowitz Pinto and Leon. *Optics Letters*, 1992, **17** (10): 731-732.
- [10] Honea Eric C, Beach Raymond J, Sutton Steven B, et al. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1997, **33** (9): 1592-1600.
- [11] 邬承就, 王强民, 赵梅荣, 等. 量子电子学报, 1998, **15** (1): 60-65.
- [12] 宋平新, 赵志伟, 徐晓东, 等. 人工晶体学报, 2004, **33** (3): 376-379.

## Defect Study of Tm:YAG Crystal

SONG Ping-Xin<sup>1,2</sup>, ZHAO Zhi-Wei<sup>1</sup>, XU Xiao-Dong<sup>1,2</sup>, DENG Pei-Zhen<sup>1</sup>, XU Jun<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** Tm:YAG crystal with high quality was grown by the Czochralski method. Some of the samples were annealed at 1000°C for 25h in the air. Chemical corrosion was used to the slices of Tm:YAG crystal before and after air annealing. The etch pits in (111) plane were observed by Leitz optical microscope and scanning electron microscope (SEM). The shapes of etch pits located in (111) plane exhibit as a triangle structure. Stress birefringence of Tm:YAG slices as grown and after air annealing was investigated by polarization microscope. The lattice integrality of Tm:YAG crystal was investigated by high-resolution X-ray diffraction. The air annealing on slices for long time in high temperature can reduce the total density of the dislocations, and improve the quality of the crystals.

**Key words** Tm:YAG crystal; chemical etch; dislocation; annealing