

文章编号: 1000-324X(2005)04-0864-05

## 水热法生长复合钛宝石激光晶体

宋词<sup>1</sup>, 张昌龙<sup>2</sup>, 夏长泰<sup>1</sup>, 杭寅<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. 国家特种矿物材料工程技术研究中心, 桂林 541004)

**摘 要:** 水热法生长了复合钛宝石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 激光晶体. 对外层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  X 射线  $\omega$  扫描表明其晶体质量很高. 外层生长的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和内部的钛宝石激光棒结合牢固、紧密, 因而能适应高强度泵浦所带来的激光介质内部的热应力. 复合激光晶体界面层带来的光损耗很小. 就我们所知, 这是首次用水热法生长复合激光晶体.

**关 键 词:** 激光材料; 复合激光晶体; 钛宝石; 激光器冷却

**中图分类号:** TN 244 **文献标识码:** A

### 1 引言

早在 1962 年贝尔实验室的 G.E.Devlin 等人首次提出了在激光介质 (红宝石) 周围生长不掺质的白宝石复合激光棒的设想<sup>[1]</sup>, 对其进行了理论分析和实验模拟. 结果表明, 采用复合结构可以降低泵浦阈值和提高激光棒散热效率. 高功率、大能量激光技术及半导体激光二极管 (LD) 泵浦技术的发展使复合激光晶体引起了人们极大的兴趣. 1993 年 Bowman<sup>[2]</sup> 等人在对 YAG/Tm, Ho:YAG 复合激光晶体进行实验发现, 激光输出加倍而且热透镜效应减少 30%. Masaki Tsunekane 等人<sup>[3]</sup> 从理论和实验上研究了端面泵浦的复合 Nd:YAG 激光晶体. 他们发现复合激光晶体峰值温度不到传统晶体的 70%, 热应力则不到 60%. 由于复合激光棒内热应力大大减小, 因而输出功率提高到原来的 1.5 倍. Frank Hanson 等人<sup>[4]</sup>、Y.-F.Chen 等人<sup>[5]</sup>、M.P.MacDonald<sup>[6]</sup> 等人和 M.Armstrong<sup>[7]</sup> 等人的报道都显示了复合激光晶体的优越性. 在他们的报道中, 将不含激光介质的晶体复合在激光晶体上, 主要是通过两种途径实现: 一是通过光学耦合剂或者直接叠合 (光胶) 而成, 另外是用提拉法或者导模法<sup>[8]</sup> 等技术生长出复合晶体. 用光学耦合剂或者直接叠合时, 由于光学耦合剂与单晶体的失配, 且纯晶体与掺杂晶体间存在明显的分界, 使得光损耗大; 提拉法或导模法直接生长的复合单晶, 晶体质量差, 存在大量的气泡和包裹物等缺陷, 重复性低, 至今未在器件中实际应用. 本文将介绍用水热法生长的复合钛宝石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 激光晶体, 并阐述该复合晶体生长过程和晶体的特点.

收稿日期: 2004-06-14, 收到修改稿日期: 2004-07-08

基金项目: 国家自然科学基金 (60478024)

作者简介: 宋词 (1977-), 男, 博士研究生. E-mail: [soocii@126.com](mailto:soocii@126.com)

## 2 实验

用反应腔尺寸为  $\phi 38\text{mm} \times 700\text{mm}$  的高压釜生长了复合钛宝石激光晶体, 根据水热条件下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的生长机理对其外形进行了分析. 用 Philips X'pert MRD 衍射仪对外层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体进行了 X 射线  $\omega$  扫描, 以研究其完整性. 取由  $6\text{mm} \times 6\text{mm} \times 15\text{mm}$  生长得到的样品, 将外层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  轴平行的相对的两个平面按布儒斯特角切割并抛光, 然后用 Verdi-V6 激光器泵浦生长的复合钛宝石激光晶体, 研究界面部分光损耗情况.

## 3 结果和讨论

### 3.1 复合钛宝石激光晶体的生长

用水热法生长复合钛宝石激光晶体的装置如图 1 所示. 根据应用需要, 我们切取温梯法  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.06~0.50wt%, 中科院上海光机所), 并将其按所需的方向切割, 加工成激光棒, 经酸洗和超声波清洗之后 (无需抛光, 因为在生长过程中可通过控制将晶体表层部分溶解到溶液中), 将晶体用黄金丝悬挂在生长区. 用火焰法生长的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体作为培养料溶解区黄金坩埚底部. 用  $\text{KHCO}_3$  (1mol/L) 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1mol/L) 混合溶液作为溶剂.  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  和底部的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  培养料之间有带孔的隔板. 然后将坩埚焊接密封后放入高压釜内. 再将高压釜放置在含有两个温度区域的炉内. 将高压釜温度升高到  $490^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$ , 高压釜压力为  $1.2 \times 10^8 \text{Pa}$ , 生长时控制加热炉使生长区比溶解区温度低约  $30 \sim 40^\circ\text{C}$ . 6 天后将高压釜冷却, 取出生长的复合钛宝石激光晶体 (图 2).

### 3.2 复合钛宝石激光晶体的特征

从图 2 可以看到水热法生长的复合钛宝石激光晶体的主要特征. 复合晶体被  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体学面  $\{11\bar{2}0\}$ 、 $\{1\bar{1}02\}$  和  $\{0001\}$  所包围. 外形呈中心对称但轴向各向异性, 这是由水热条件下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的生长特点所决定的. 水热条件下的生长特点与晶体的生长机理和界面的行为有关, 李文军等人在文献 [9] 中报道了水热条件下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的生长特点: 不同的晶体学面晶体的生长速率不同, 它们之间的关系为  $V_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} > V_{\langle 11\bar{2}0 \rangle} > V_{\langle 01\bar{1}2 \rangle} > V_{\langle 11\bar{2}3 \rangle} > V_{\langle 0001 \rangle}$ . 另外, 在悬挂钛宝石激光棒时所用的黄金丝有部分在生长过程中被包裹到靠近末端附近的界面层内, 但这不会影响到晶体的实际使用, 因为可以根据需要悬挂较长的激光棒使其生长复合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层, 然后在使用时将含有黄金丝部分切除. 从图中看到 (0001) 表面呈云雾状, 这是晶体生长初期温场不稳定或者晶体生长后期冷却速度没有很好的控制所致. 需要指出的

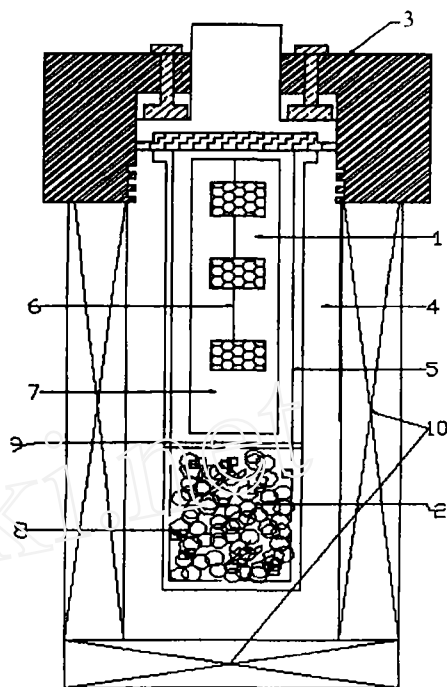


图 1 水热法生长复合钛宝石激光晶体装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of the hydrothermal growth system

1-Growth region; 2-Nutrient region; 3-Steel cap; 4-Autoclave; 5-Au crucible; 6-Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7-Solvent; 8-Nutrient; 9-Baffle; 10-Furnaces

是只有相对的 (0001) 和 (000 $\bar{1}$ ) 面有这样的瑕疵, 晶体的其他面表面光滑平整. 对复合晶体表面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行 X 射线  $\omega$  扫描来测量其晶体完整性, 所得的摇摆曲线如图 3 所示, 测试前未经抛光的 (11 $\bar{2}$ 0) 面的摇摆曲线半峰宽仅为 27 弧秒, 对于 {11 $\bar{2}$ 0} 面族其他晶面和 {1 $\bar{1}$ 02} 面族的测试的摇摆曲线半峰宽度都小于 30 弧秒. 由于 X 射线束发散角为 12 弧秒, 表明表层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体质量很好. 图 2 所示的复合激光晶体中心的  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  的截面为矩形, 但我们

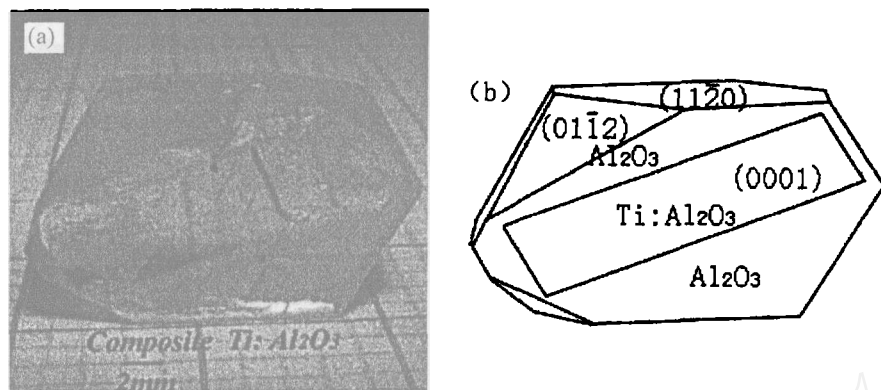


图 2 复合钛宝石激光晶体 (a) 及其示意图 (b)

Fig. 2 As grown composite sapphire/Ti:sapphire (a) and the schematic drawing of it (b)

The size of the origin Ti:sapphire is 6mm×6mm×15mm

同时也用圆柱体  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  生长出了复合激光晶体. 因为水热法生长晶体的过程是晶体在激光棒上自然生长的过程, 所以对于激光棒的形状没有特殊的要求, 此外, 正如前文所述, 也不需要前文提到的对激光棒进行抛光等表面精加工. 这样大大简化了工艺.

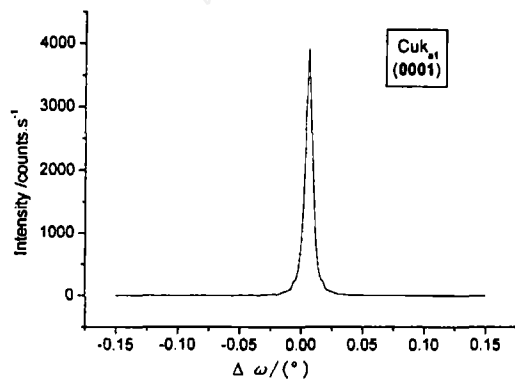


图 3 外层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 X 射线  $\omega$  扫描摇摆曲线  
Fig. 3 X-ray diffraction pattern in omega scan

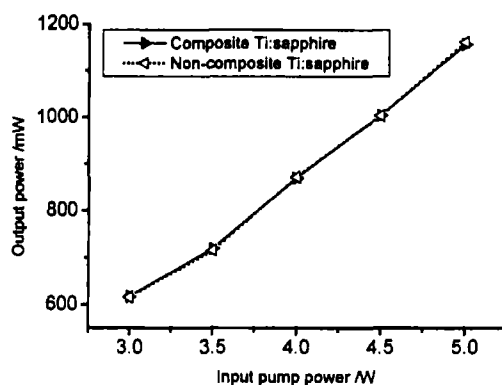


图 4 复合钛宝石激光晶体和原来钛宝石晶体的输入输出曲线

Fig. 4 Input-output characteristic of the composite and non-composite Ti:sapphire rods

### 3.3 复合钛宝石激光晶体的优点

水热法生长的复合钛宝石激光晶体能有效地冷却激光介质, 而且相比于其他方法而言, 内层激光晶体和外层不掺质晶体结合更紧密、牢固. 在冷却方面, 有更大的表面积的晶体会更好地冷却, 我们比较了复合晶体和内层钛宝石晶体的表面积, 前者的表面积是后者的 3.5 倍. 另外考虑到不掺质的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不对泵浦光和激光产生吸收, 所以热量有效地从激光介质

倍. 另外考虑到不掺质的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不对泵浦光和激光产生吸收, 所以热量有效地从激光介质通过界面传输到不掺质晶体及冷却介质中, 这样复合激光晶体升高的温度得到降低. 从而大大减小了高功率激光器中的热应力及热透镜效应. 此外, 外层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不直接受到里层  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  的影响, 所以其不会受到因热膨胀和变形引起的表面损伤, 即降低了表面损伤阈值. 需要指出的是, 由于水热条件下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生长具有各向异性的特点, 因此复合钛宝石激光晶体在冷却时会同样具有各向异性的特点. 因此需要将外层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加工成规则对称的形状, 这样将会切除部分外层多余的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 从而降低了使用率, 因而需要更长的生长周期以得到更厚的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层. 因而, 我们下一步研究工作需要找到合适的溶液系统, 使之能够调节晶体生长不同方向的生长速度. 在原来的内层激光晶体与外层不掺质  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的结合方面, 水热法生长的复合激光晶体的方法明显优于目前普遍使用的用光学耦合剂或者直接叠合的技术. 在生长初期, 通过控制生长区和溶解区的温度, 使  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  表层部分回溶到溶液中, 然后  $\text{Al}_2\text{O}_3$  再缓慢结晶到晶体上. 这其中的过程是一个物理化学过程, 生长层和原来的晶体之间通过  $\text{Al}_2\text{O}_3$  内原子间的化学键相连, 因此连接的牢固性和紧密性都高于用耦合剂或者热处理直接叠合技术处理所能达到的. 实际上, 在某种程度上说, 复合激光晶体内没有明显的界线, 而是一个  $\text{Ti}^{3+}$  离子具有浓度梯度的过渡薄层区域. 从晶体的生长温度上来看, 水热法生长的温度在  $500^\circ\text{C}$  以下, 比用导模法  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  生长  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[8]</sup> 温度 ( $2000^\circ\text{C}$  以上) 低得多, 所以生长的复合激光晶体热应力非常小. 因此, 外层的不掺质  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在高强泵浦的高功率激光器件应用中不易与内层激光晶体分离.

### 3.4 界面层的光损耗

为了测量复合钛宝石激光晶体界面层的光损耗, 我们将外层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  按布儒斯特角切割并抛光, 然后用相干公司生产的倍频 Nd:YAG 激光器 (Verdi-V6) 泵浦复合激光晶体. 将测得的输入输出曲线与同种浓度和尺寸的  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  激光棒比较, 所得结果如图 4 所示. 从图中可以看到二者的输入输出曲线几乎重合, 从而斜率效率基本相同, 这表明界面部分的光损耗非常小, 不会因界面层部分的散射和反射造成很大的光损耗.

## 4 结论

用水热法能生长出适用于大能量、高功率的复合钛宝石激光晶体. 水热法复合钛宝石激光晶体外形中心对称, 但生长速度各向异性. X 射线  $\omega$  扫描测量双晶摇摆曲线表明晶体完整性好. 由于水热法生长是一个相对较低温下的物理化学过程, 因此外层不掺质晶体和激光晶体结合牢固、紧密, 能承受高强激光泵浦所产生的热应力. 因而部分的光损耗非常小, 不会因界面层部分的散射和反射造成很大的损耗.

## 参考文献

- [1] Devlin G E, et al. *Appl. Opt.*, 1962, **1** (1): 11-15.
- [2] Bowman S R, Lynn J G, Searles S K, et al. *IEEE Lasers and Electro-Optics Society 1993 Annu. Meet., San Jose, CA*, Nov. 15-18: 1993. SSL2.2.
- [3] Masaki Tsunekane, Noboru Taguchi, Tadashi Kasamatsu, et al. *IEEE J. Sel. Top. Quant.*, 1997, **3** (1): 9-18.
- [4] Frank Hanson. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66** (26): 3549-3551.
- [5] Chen Y F. *IEEE J. Quantum Elect.*, 1999, **35** (2): 234-239.

- [6] MacDonald M P, *et al.* Thin Solid Film, 2000, **178**: 383-393.  
[7] Armstrong M, *et al.* Opt. Commun., 2000, **175**: 201-207.  
[8] Kurlov V N. J. Cryst. Growth, 1998, **1991**: 520-524.  
[9] Li W J, *et al.* J. Cryst. Growth, 2000, **208**: 546-554.

## Growth of Composite Sapphire/Ti:Sapphire by Hydrothermal Method

SONG Ci<sup>1</sup>, ZHANG Chang-Long<sup>2</sup>, XIA Chang-Tai<sup>1</sup>, HANG Yin<sup>1</sup>, XU Jun<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Guilin Tebon Superhard Material Co., Ltd, Guilin 541004, China)

**Abstract:** Composite sapphire/Ti:sapphire crystals for high power applications were grown by the hydrothermal method. The X-ray diffraction pattern of omega scan indicates that the coating  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is of high quality. The strong bonding between the coating  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Ti: $\text{Al}_2\text{O}_3$  is suitable for the strong thermal stresses present with intense pumping. The optical loss at the boundary of the composite crystal is considerably low.

**Key words** laser materials; laser cooling; optical materials; Ti:sapphire