

钛宝石的晶体生长与性能*

陈庆汉 周庆模 赵世平 黄晋蓉 李汉林 罗 飞

(西南技术物理研究所, 成都, 610041)

摘要: 本文采用提拉法生长出了高光学质量的 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 单晶, 讨论了生长和退火工艺对晶体质量的影响。在室温条件下, 14.8mm长的 TiAl_2O_3 激光棒, 以35mJ的Nd:YAG倍频激光泵浦, 在带有色散元件的激光腔中, 获得了6.4mJ (780nm) 激光输出, 激光效率为18%。

Crystal growth and properties of $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$

Chen Qinghan, Zhou Qingmu, Zhao Shiping, Huang Jinrong,
Li Hanlin, Luo Fei

(Southwest Institute of Technical Physics)

Abstract: In this paper, we report a high optical quality crystal $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ grown with the use of Czochralski method. The effect of growing and annealing techniques on the crystal quality has been discussed. At the room temperature, we obtain 6.4mJ laser output (at 780nm wavelength), using $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ laser rod 14.8mm long and a resonant cavity with the dispersion elements while a double frequency Nd:YAG laser (532nm wavelength, 35mJ output power) excites the laser. The laser efficiency is high up to 18%.

一、引 言

钛宝石 ($\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$) 激光器是林肯实验室的P.F. Moulton于1982年首先研制成功的^[1], 它刚一出现就引起人们的普遍关注和更广泛的研究。用钛宝石制成的激光器, 其最大特点是具有宽带可调谐特性, 调谐范围可达660nm~1200nm^[2]。钛宝石也不存在激发态吸收, 具有比其它调谐激光晶体高一个数量级的激光增益截面 (10^{-19}cm^2), 加之钛宝石具有很高的热导率, 很好的化学稳定性和机械强度, 抗光辐射强度高, 光学均匀性高等优点, 使得钛宝石激光器成为最有前途的可调谐固体激光器之一, 并已实现多种光源泵浦和多种方式运转, 部分实现商品化, 其发展之快为其它晶体材料所不可比拟。钛宝石被认为是继

*本文曾于1992年5月在中国兵工学会第三届激光新技术研讨会上宣读, 发表时略作删改。

Nd:YAG之后激光晶体领域的最重大发现,新近实现的全体化钛宝石可调谐激光器被认为将引起激光技术的革命^[3]。

由于钛宝石激光器的广泛应用前景,使得钛宝石晶体生长的研究受到了充分的重视。钛宝石的制备方法遍及各种单晶制备技术,最主要的有提拉法(Czochralski或CZ法),其次有热交换法(HEM法)和区熔法(FZ法)。

国外这方面发展较快,美国联合碳化物公司用提拉法已生长出直径4in、长12in的钛宝石晶体,其综合质量的考察指标——FOM值(Figure of Merit)——大于200^[4]。国内几家单位也先后开展钛宝石晶体生长的研究工作,已用提拉法和静态温梯法生长出Ti:Al₂O₃,并相继获得激光输出^[5]。

我所采用熔体提拉法生长了钛宝石晶体并已获得激光输出,本文报道有关的实验结果。

二、晶体生长与退火处理

1. 生长工艺

本工作采用提拉法生长Ti:Al₂O₃单晶,用高频感应加热钛坩埚熔料,实验装置如图1所示。晶体生长过程中的升降温及温度控制采用DWT-702型精密温度自动控制仪和精密毫伏设定仪。

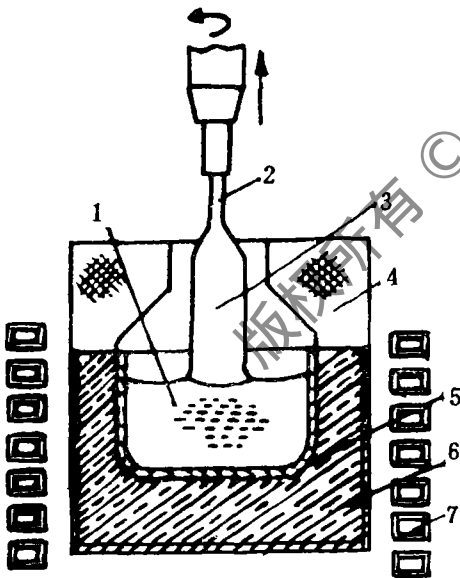


Fig. 1 Schematic diagram of CZ growth apparatus for Ti:Al₂O₃ crystal
1—Melt 2—Seed crystal 3—Ti:Al₂O₃ crystal
4—ZrO₂ thermal insulation 5—Ir crucible
6—ZrO₂ granular 7—R. F. coil

本工作中生长钛宝石的原料采用苏州钟表材料二厂生产的高纯白宝石晶块(Al₂O₃,出厂检测纯度99.99%)和天津化学试剂三厂生产的特定纯Ti₂O₃试剂。把Al₂O₃碎晶块和适量Ti₂O₃直接加入坩埚中,升温熔化后拉晶。Ti₂O₃掺入量为0.6~1.2wt.%。籽晶方向相对于c轴为0°,60°和90°。生长气氛为纯Ar,纯N₂和N₂+He。拉速1mm/h,晶转5~30rpm。

实验的基本情况如表1所列。生长气氛对晶体生长的影响是由于气体的二种性质上的不同:一是气体的电离电压,它们的顺序是Ar<N₂<He,He的电离电压比Ar高三倍。二是气体的热导率,也是Ar<N₂<He,He比Ar高9倍,比N₂高6倍。

已经报道,在电阻加热条件下Ar气氛中可生长出较好质量的钛宝石,但在感应加热条件下,纯Ar或Ar:N₂=20:1气氛中,由于感应圈之间电压差较高,生长温度下常常出现局部打火现象,因此生长的晶体质量很差。

在N₂:He=20:1的气氛中生长的钛宝石晶体质量通常要比纯N₂气氛下生长的质量好,云雾状微气泡缺陷明显减少。粗略估算,N₂:He=20:1的气体热导率是纯N₂的1.3倍,

Table 1 Growth condition and properties of Ti:Al₂O₃ crystals

Crystal	Atmosphere	Orientation (deg.)	Rotation rate (rpm)	Remarks
No 1	Pure argon	0° or 60°	15	Poor grade crystal, large bubbles present (due to sparking in argon)
No 2	pure nitrogen	60°	15	Light layers of microbubbles in crystal
No 3	pure nitrogen	90°	15	Do but less bubbles
No 4	5 percent helium in nitrogen	60°	15	Light lines of microbubbles in the centre of the crystal
No 5	5 percent helium in nitrogen	90°	15	High quality crystal light discontinuous lines of microbubbles in the centre of the crystal

所以氮氦混合气体对晶体和熔体液面的冷却作用较大,液面附近熔体中温度梯度会明显增大,这可能是氮氦混合气氛中生长钛宝石质量较好的一个重要原因。

2. 晶体退火工艺

生长出来的Ti:Al₂O₃晶体,粗选切出激光棒后,再放入单晶炉内退火处理。退火是在高真空条件下进行的,退火温度约为1950℃,真空度 $(2\sim 3)\times 10^{-3}$ MPa,恒温时间48h,退火前后采用慢速升降温,升温速度约1.3℃/min,降温速度开始阶段为0.8℃/min,1300℃后为1.6℃/min。为使退火气氛中氧分压尽可能降低,我们在退火高温区专门放置能强烈吸收氧的材料——钨。晶体经退火处理,颜色由原来的浅紫红色转变成粉红色。经吸收光谱测试表明(参见图2),晶体中Ti³⁺/Ti⁴⁺离子浓度之比已得到提高。同时晶体的光学质量也有所提高。

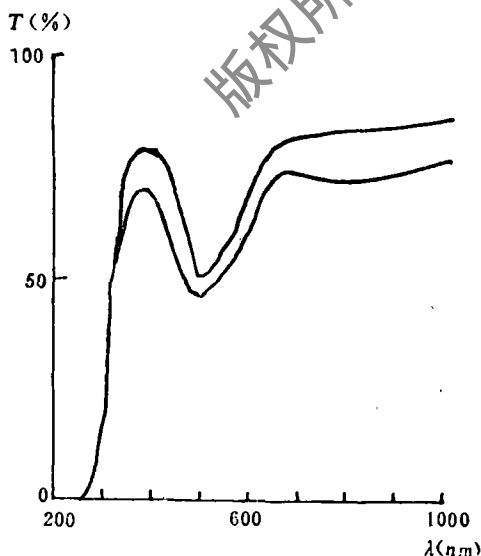


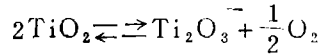
Fig. 2 The transmission spectra of Ti:Al₂O₃ crystals, before and after annealing

三、光谱及激光性能测试

1. 透射光谱分析

在岛津UV-365型分光光度计上,测量了a,b两块Ti:Al₂O₃晶体样品的250~1000nm波长范围的透射光谱,如图2所示。a样品未经退火处理,b样品作过退火处理。样品的通光方向垂直于c轴。谱图中低于340nm的吸收边是Al₂O₃基质本身的电子跃迁吸收边;在可见光区,a,b两谱线均有一个400nm~650nm的吸收带,其峰值位于490nm附近,这是Ti³⁺离子引起的主吸收,也是产生激光的最佳吸收波段,在红外区的780nm附近,a谱线还有一个较弱但很宽的吸收带,这就是所谓残余吸收。b谱线则基本上没有这一吸收带。我们这一测量结果与文献〔6〕的报道是一致的。

在Ti:Al₂O₃激光晶体中,有效的激活离子是Ti³⁺, Ti³⁺离子只有一个3d电子,不存在激发态吸收。但实际上,尽管我们采用了Ti₂O₃作掺杂剂,由于在1750℃以上, Ti₂O₃和TiO₂之间存在如下的化学平衡:



因此,在我们目前的生长条件下,熔体中依然会同时存在Ti³⁺和Ti⁴⁺离子,并进入到Ti:Al₂O₃晶体中,形成〔Ti³⁺-Ti⁴⁺〕离子对,使得Ti³⁺离子的3d电子受到邻近Ti⁴⁺离子及相连Al空位的库仑场扰动,变成可以吸收红外光子而被激发,形成残余吸收^[7]。残余吸收正好处于钛宝石的可调谐激光范围内,对激光产生十分有害的影响。图2表明,本工作中通过高真空高温退火处理的晶体中, Ti⁴⁺离子浓度已减少,即这种退火处理能部分实现Ti⁴⁺→Ti³⁺离子的转变,从而使红外残余吸收减少。

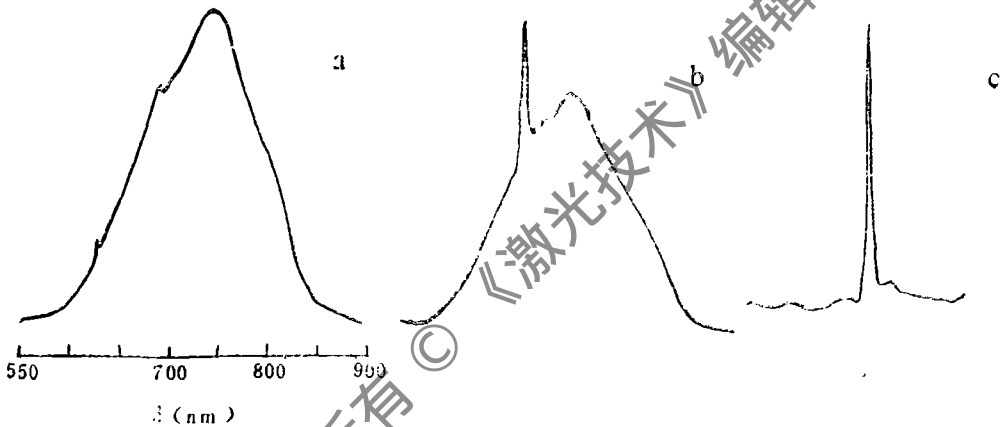


Fig. 3 The fluorescent spectra of Ti:Al₂O₃ crystal (excited by lights, which wavelengths centred on a—495nm, b—551nm, c—402nm)

对激光棒的切片,我们测试了荧光光谱。当用495nm波长的光作激发光源时,得到一条600nm~850nm的荧光带,其峰值位于742nm处(如图3所示),这与以前的文献报导一致^[8],在这段荧光光谱范围内,原则上可以实现可调谐激光输出。当用551nm或402nm波长的光作激发光源时,得到一条锐利荧光峰,峰值位于695nm处,峰的半高宽约6nm。这个荧光峰与Cr:Al₂O₃晶体中Cr³⁺离子R₁线荧光峰值恰好对应。我们推断这是我们使用的国产原料中含有杂质Cr所引起的。在Al₂O₃中,Cr离子吸收350nm~600nm范围的泵浦光,与Ti离子的泵浦光波段大致相同,但Cr离子只能产生695nm固定波长的激光。因此,钛宝石中杂质离子Cr的存在将会使695nm以外其它波长上可调谐激光效率降低。因此,进一步提高钛宝石原料的纯度也是提高钛宝石激光性能的一个重要方面。

3. 激光试验

用前述方法生长并经退火处理后的Ti:Al₂O₃晶体,加工成长方柱状,两端面按布儒斯特角切割成平行斜面,精抛光后作通光面,棒的有效长度为14.8mm。初步测量了532nm处吸收系数 $\alpha_{(532\text{nm})} = 0.8\text{cm}^{-1}$,在带有选频元件的色散腔中(参见图4)实验时,用35mJ

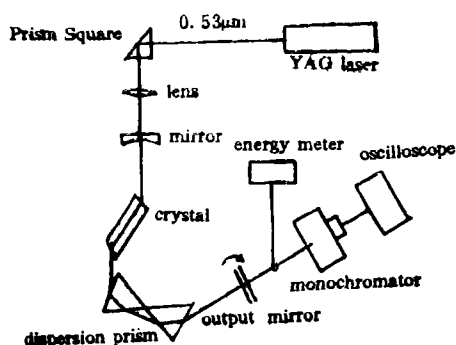


Fig. 4 The schematic diagram of Ti:Al₂O₃ laser experimental apparatus with dispersion prisms

Nd:YAG倍频激光($\lambda = 532\text{nm}$)泵浦,在780nm处初步获得了6.4mJ的激光输出,激光效率为18%。

最后,作者十分感谢北京理工大学张国威教授等人为本文提供了激光测试数据和测试装置示意图。

参 考 文 献

- [1] Moulton P F. Opt News, 1982; (6): 9
- [2] Deshazer L G. Laser Focus/Electro-Optics, Feb. 1987
- [3] 郭承就, 汤洪高. 人工晶体学报, 1991; 20(3~4): 202
- [4] Carls Y A. L F World, 1988; 25: 73
- [5] 殷绍唐, 黄秀华, 秦青海 *et al.* 人工晶体学报, 1991; 20(3~4): 235
- [6] 吴路生, 陈一斌, 赵梅荣 *et al.* 中国激光, 1989; 16(1): 4
- [7] Aggarwal R L, Satonio A, Stuppi M M *et al.* IEEE J Q E, 1988; 24(6): 1003
- [8] Севастьянов Б К. Кристаллография, 1984; 28(5): 963~964

作者简介: 陈庆汉, 男, 1943年1月出生。高级工程师。现从事激光晶体专业方面的研究工作。

收稿日期: 1992年9月8日。 收到修改稿日期: 1992年11月8日。

· 简 讯 · 一种新型机载激光测距机通过了科研试飞

航空航天部洛阳电光设备研究所研制了一种新型轻便的空对地激光测距机。该机设计新颖,布局合理,整机结构一体化,具有体积小、重量轻,电磁兼容性及可靠性和维修性好等优点。该测距机与平视仪、大气机等交联,组成了激光测距平显导航攻击系统。该机与火控系统具有部分资源共享,具有二维扫描功能,可进行同步瞄准,同时完成对地目标的测距任务,进而为平显导航攻击系统提供飞机至目标的精确距离信息,从而完成飞机对地面目标的攻击。

该小型机载激光测距机的主要性能指标如下: 1.测距范围: 300m~10000m; 2.距离精度: $\pm 5\text{m}$; 3.脉冲重复频率: 1~10Hz; 4.波束扫描角(半锥角): $\pm 12^\circ$; 5.重量: 15kg; 6.工作温度: $-55^\circ\text{C} \sim +60^\circ\text{C}$ 。该小型机载激光测距机在通过了航空例行试验及与平显系统的地面联试之后,于1992年底在航空兵×师的××型强击机上,与平视仪、大气机等一起进行了激光测距平显导航攻击系统的全系统联调试验。联试结果表明系统交联关系正确,电磁兼容性、可靠性和可维修性等都比较,顺利地完成了空中科研飞行试验,并进行了航炮对地实弹射击及训练弹对地轰炸的打靶。由飞行记录数据及打靶结果表明,小型化机载激光测距机在空中工作稳定可靠,其性能达到了设计要求,激光测距平显导航攻击系统工作良好,参试部队指战员反映很好。

小型化机载激光测距机科研试飞的成功,为激光测距平显导航攻击系统的设计提供了许多宝贵的试验数据,同时,也有力地促进了我国机载激光技术的发展。

(王茂蒲 毛振翔 供稿)