

Nd: GdVO₄ 晶体的生长与性能

陈庆汉 张志斌 黄晋蓉 周庆模
(西南技术物理研究所, 成都, 610041)
霍玉晶
(清华大学电子工程系, 北京, 100084)

摘要: 报道了在 N₂ + He(30% ~ 50% Vol) 气氛中用提拉法成功地生长了 Nd: GdVO₄ 晶体。激光实验中, LD 泵浦功率为 350mW, 采用端泵方式获得波长为 1060nm 的激光输出, TEM₀₀基模方式运行, 阈值泵浦功率为 95mW, 输出功率为 13mW, 斜效率为 5%。

关键词: Nd: GdVO₄ 晶体 晶体生长 提拉法 激光二极管泵浦 激光晶体

Growth and properties of Nd: GdVO₄ crystals

Chen Qinghan, Zhang Zhibing, Huang Jinrong, Zhou Qingmo
(Southwest Institute of Technical Physics, Chengdu, 610041)

Huo Yujing

(Dept. of Electro. Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084)

Abstract: Nd: GdVO₄ crystal is a laser crystal pumped by laser diodes. This paper reports the growing procedure and the properties of the crystal. We employed CZ method to grow the crystal at the condition of growing atmosphere of N₂ + He(30% ~ 50% Vol) and add 0.5% of the component V₂O₅ over the burden calculation and modify technological procedure to correct the loss of volatile of V₂O₅. Using end-pumped by laser diode of pumped power 370mW, we have achieved the 13mW CW laser output power of Nd: GdVO₄ laser, operating at TEM₀₀ mode and near 1060nm wavelength with 5% slope efficiency. The threshold pump power of the laser is 95mW.

Key words: GdVO₄ crystal crystal growth czochralski method laser diode pump laser crystal

一、引 言

80 年代后期, 激光二极管(LD)的快速发展给激光晶体的研究注入了新的活力。LD 泵浦晶体激光器具有全固化、体积小、重量轻、寿命长和效率高等优点, 其性能和可靠性大大超过传统的闪光灯泵浦晶体激光器, 这引起了学术界、产业界和军界的高度重视。近几年来, 围绕 LD 泵浦的应用要求, 兴起了一场探索新型激光晶体和评价原已发现过的激光晶体的热潮。

Nd: GdVO₄(掺钕钒酸钷)晶体, 是 1992 年由俄罗斯和德国科学家首先发明的一种 LD 泵浦用激光晶体, 性能优良^[1,2]。它与目前已广泛应用的 Nd: YVO₄(掺钕钒酸钇)晶体具有相似的晶体结构, 属于四方晶系, 类似于锆英石(ZrSiO₂)的磷钷矿结构, 空间群 D_{4h}^{19} -I4₁/amd, 稀土离子(Y, Gd 或 Nd)所在格位对称性为 D_{2d} 。但 Gd³⁺ 离子半径比 Y³⁺ 离子大, 与 Nd³⁺ 离子更接近($R(Y^{3+}) = 115.9\text{pm}$, $R(Gd^{3+}) = 119.3\text{pm}$, $R(Nd^{3+}) = 124.9\text{pm}$ ^[3])。因此, 与 Nd: YVO₄ 相比, Nd³⁺ 更易于替代 Gd³⁺ 而得到较高 Nd³⁺ 浓度和较低 Nd³⁺ 浓度梯度的 Nd: GdVO₄ 晶体。

在光谱和激光性能上,两者也十分相似。但 Nd:GdVO₄ 晶体有更高的泵浦波长吸收系数(对于 $E \parallel C$, Nd:GdVO₄ 在 808nm 处吸收系数达 74cm^{-1} [1], 而 Nd:YVO₄ 的相应数值为 40cm^{-1} [2])。Nd:GdVO₄ 晶体的另一特点是 Nd³⁺ 的激光上能级⁴F_{3/2} 存在偶然简并。众所周知, Nd³⁺ 的⁴F_{3/2}能级通常分裂成两个斯塔克能级,例如 77 °K时,对于 Nd³⁺:YAG, 这两个斯塔克能级间距 $\Delta E = 85\text{cm}^{-1}$, 对于 Nd³⁺:YVO₄, $\Delta E = 18\text{cm}^{-1}$ [4]。而对于 Nd³⁺:GdVO₄, 用分辨率为 1cm^{-1} 的仪器只测得⁴F_{3/2}能级线宽为 8.8cm^{-1} , 所以⁴F_{3/2}能级实际上几乎是简并的[2]。这是已知 Nd³⁺ 激光晶体中激光上能级⁴F_{3/2}发生偶然简并的唯一例子。据上述作者估算,这种跃迁谱线的强烈重叠将使 Nd³⁺:GdVO₄ 的有效发射截面比 Nd³⁺:YVO₄ 提高 25%。

关于 Nd³⁺:GdVO₄ 晶体生长上的问题,早期报导十分简略。直到 1995 年俄罗斯和日本学者合作生长出大块 Nd:GdVO₄ 单晶后才作了较详细的研究报导[5,6]:该晶体用提拉法生长时,直径不易控制,且易弯曲成螺旋状。为克服这个困难,上述作者采用了“加热用感应圈与液面同步下降,并根据晶体直径偏差进行程序控制”的特殊技术,以使固液界面上的温度梯度变得陡峭。但这种技术实现起来,是相当复杂的。

我们采用控制生长气氛的办法提拉生长了 Nd:GdVO₄ 晶体,并测试了有关数据,本文报导我们初步的实验结果。

二、实验方法

1. 熔体原料配比及预处理

由于稀土钒酸盐晶体生长原料的两种组分——稀土氧化物(如氧化钆和氧化钇)与五氧化二钒之间的熔点相差过大(几百度),直接采用化学计量比配料进行烧结很难获得组分偏离小的熔体原料,因此国内外均采用了液相配料法[7,8]。

我们考虑到,稀土钒酸盐的熔体原料易偏离化学计量比的主要原因是由于 V₂O₅ 易挥发造成的,所以采用使熔体配料中 V₂O₅ 适当过量,并辅以恰当的烧结工艺来解决这个问题。具体的配料实验条件如下:

生长 GdVO₄ 晶体所用的原料均为 4N 的高纯试剂 V₂O₅ 和 Gd₂O₃。配料时,使 V₂O₅ 过量 0.5% 以补充熔体原料在烧结过程中的挥发损失。同时为了减少烧结时的过量损失和均匀发生固相反应,应使熔体原料充分混匀、加压成型后在空气迅速升温到预定烧结温度,恒温一定时间后,再快速冷却到室温,烧结工艺条件如下所示:

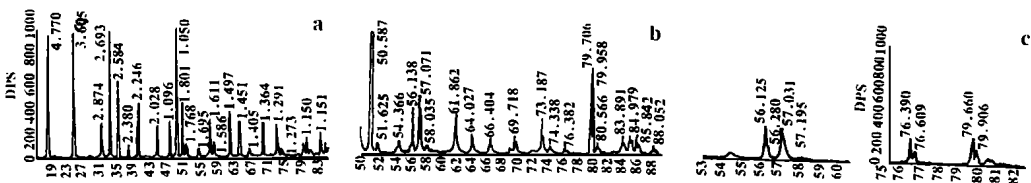


Fig. 1 X-ray powder diffraction spectrum

a—The GdVO₄ polycrystals after sintering b—GdVO₄ single crystals c—Nd:GdVO₄ single crystals

按以上工艺制备的 GdVO₄ 多晶料,经粉末 x-射线衍射方法测定均为单一的 GdVO₄ 相,而未见其它物相出现,衍射谱图见图 1a。

2. 晶体生长与退火

本工作采用提拉法生长 GdVO₄ 和 Nd:GdVO₄ 晶体,高频感应加热,钽坩埚盛放熔体。晶体生长设备为 SJ-783 型激光单晶炉,高频发生器的振荡频率为 300~450kHz,最大输出功率为 30kW。取高频发生器的输出功率信号,采用 DWT-702 型精密温度控制仪控制炉温,控温精度约为 ±0.5℃。钽坩埚尺寸为 170mm×50mm,拉速为 2mm/h,晶转为 10rpm,炉内生长气氛为 N₂+He。

对于较难生长的晶体,采用大温度梯度生长是提拉法生长技术中通常采取的一种有效办法^[9]。另外,N₂+He 的生长气氛由于热导率高可有效地冷却液面和晶体,从而造成较大的温度梯度,这在钽宝石晶体的生长中已得到证实^[10]。在本工作中,为增大熔体中晶体生长界面上的温度梯度,我们采用了 N₂+He(30%~50% Vol) 的生长气氛,得到了透明不裂的 GdVO₄ 和 Nd:GdVO₄ 晶体(晶体样品如图 2 所示)。



Fig. 2 The samples of the Nd:GdVO₄ crystal

生长出来的晶体经粗选切割后,再放到马福炉中 1200℃下空气中退火 10h,以消除缺氧造成的色心,具体工艺如下:

室温 $\xrightarrow{100^\circ\text{C/h}}$ 1200℃ $\xrightarrow{10\text{h}}$ 1200℃ $\xrightarrow{20^\circ\text{C/h}}$ 1000℃ $\xrightarrow{30^\circ\text{C/h}}$ 800℃ $\xrightarrow{50^\circ\text{C/h}}$ 300℃ \rightarrow 停电自冷
经退火处理的钽酸钷晶体,其透明度明显提高。

3. 钽酸钷晶体的性质

对生长出来的钽酸钷晶体,由中国科学院成都分院测试中心用粉末 x-射线衍射法测定其物相和晶格常数,所用仪器为日本理学 D/maxra 转靶 x-射线衍射仪,Cu 靶、石墨单色器、40kV、50mA。根据 x-射线衍射谱图(参见图 1b 和 c),生长出来的晶体均为单一的钽酸钷晶相,未见第二相物质。

对于纯钽酸钷晶体,测得晶格常数为:

$$a = 7.2126 \text{ \AA}, c = 6.3483 \text{ \AA}, c/a = 0.8801;$$

对于掺钷钽酸钷晶体,测得晶格常数为(Nd 浓度为 0.56wt.%):

$$a = 7.2161 \text{ \AA}, c = 6.3511 \text{ \AA}, c/a = 0.8801;$$

从上述数据可以看出,Nd 离子的掺入对钽酸钷晶体的晶格常数影响较小,因此,允许掺入的 Nd 离子浓度可以较高。

根据我们对晶体上下不同部位的 Nd 浓度的测量结果分析表明,Nd 在 GdVO₄ 中的分凝系数接近为 1。

钽酸钷晶体沿 a 面有明显的解理性,用锋利的刀刃对准 a 面稍加用力敲打,晶体即会沿 a 面光滑裂开。由于晶体的 c 轴平行 a 面,再根据四方晶系的晶体在偏光下沿 c 轴观察时有明显的锥光干涉图,就可以很容易地根据锥光图的对称性确定钽酸钷晶体的 c 轴。而沿 a 轴旋转观察时,则可看到明显的四次消光现象。

4. 激光实验

本实验装置如图 2 所示。采用输出功率为 0.5W 的 LD 作为泵浦光源,采用 Nd:GdVO₄

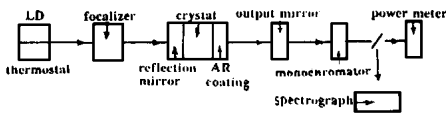


Fig. 3 A sketch of experimental setup

晶体作为激光工作介质。利用半导体制冷器控制 LD 的温度以把 LD 的工作波长调整到 Nd: GdVO₄ 晶体的吸收波长峰值(808nm), 以提高对泵浦光的吸收效率。为使泵浦光束和所产生的 1060nm 激光束在空间上更好地耦合以提高泵浦效率, 采用端面同轴泵浦方式。所用 Nd: GdVO₄ 晶体为 *a* 轴向切割的平行平面晶片, 通光方向长度为 1mm, 其一端镀有对 808nm 和 1060nm 光的增透膜(剩余反射率 < 0.3%), 另一端镀有对 808nm 光高透(剩余反射 < 0.3%)、对 1060nm 光全反射(反射率 > 99.7%)的反射镜。后者和另一面独立的 1060nm 部分反射镜(反射率为 98%, 曲率半径为 200mm)组成激光谐振腔。用小焦距的微型非球面透镜收集 LD 的激光并把它聚焦在激光晶体内的直径约为 130nm 的光斑内。所用透镜的焦距为 3mm, 对 LD 激光的耦合效率约为 70%。用光谱仪测量输出光的波长。使输出光束经过滤光镜后, 用功率计测量其输出功率。测量结果为: 在器件运行在 TEM₀₀ 基模时, 阈值泵浦功率为 95mW, 在泵浦功率为 350mW 时, 输出功率为 13mW, 斜效率为 5%。

三、结 语

本实验中采用非化学计量比配料的固相反应法制备 GdVO₄ 和 Nd: GdVO₄ 多晶料, 感应加热提拉法生长相应的晶体, 均得到了单一钷酸钆相的晶体。我们采用以 N₂+ He 混合气氛作为炉内生长期气氛来加大熔体中生长界面上的温度梯度的办法生长出了透明不裂的、可产生激光输出的 Nd: GdVO₄ 晶体, 并对 GdVO₄ 和 Nd: GdVO₄ 晶体的有关性质作了初步的测试。对于这种生长难控制的晶体, 生长工艺还有待改进。

中国科学院成都分院测试中心王龙书研究员协助测试了样品的 x-射线衍射谱图, 并根据 x-射线衍射谱图计算了样品的物相和晶格常数, 谨此致射。

参 考 文 献

- 1 Zagumennyi A I, Ostroum V G, Shcherbakov I A *et al.* Soviet J Q E, 1992; 22(12): 1071~ 1073
- 2 Jesen T, Meyn J-P, Huber G *et al.* 1995 OSA Technical Digest Series, Optical Society of America, 2010 Massachusetts Ave., NW, Washington DC., USA, 1995; 10: 590
- 3 徐光宪, 王祥云. 物质结构, 第二版. 北京: 高等教育出版社, 1987: 621~ 625
- 4 卡明斯基 A A 著, 陈长康, 林仲达译. 激光晶体, 第一版. 北京: 科学出版社, 1981: 76
- 5 Optronics, 1995; (2): 83
- 6 Kochurikhin V V, Shimamura K, Fukuda T *et al.* J Crystal Growth, 1995; 151: 393~ 395
- 7 Erdei S, Anger F W, Cross L E *et al.* Materials Letters, 1994; 21: 143~ 147
- 8 黄奕川, 邱闯旺, 赵挺浩 *et al.* 中国激光, 1994; A21: 549~ 552
- 9 陈庆汉, 黄学利, 殷绍唐 *et al.* 人工晶体, 1981; (4): 1~ 4
- 10 陈庆汉, 周庆模, 赵世平 *et al.* 激光技术, 1993; 17(2): 107~ 111

* * *

作者简介: 陈庆汉, 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: 1997-03-13 收到修改稿日期: 1997-07-21

