

激光晶体原料纯度的研究

物理系 张文珍

前 言

生长高光学质量的激光晶体对原料的物理性状及化学纯度都有一定独特的要求。一般认为,激光晶体对原料的要求要比非激活晶体严格得多,所以人们给激光晶体的原料规定了许多条件^[1-4]。但是,却很少有人愿意仔细地研究这项工作,因为这项工作的的工作量大,並很难得到人们的重视,也不可能得到相当准确的结论。这样,给激光晶体原料制备者带来了许多困难,对提高晶体质量也有一定的影响。

本文通过二种晶体的掺杂实验,对激光晶体原料的杂质作一个大致的分类,以便对原料纯度问题提出有目的的要求。

一、激 光 红 宝 石(火焰法)*

用于掺杂实验的红宝石原料 Al_2O_3 中的杂质含量见表一,分别加入Cu、Fe、Ti、Mn、V、K等杂质(加入原料中的氧化物含量为0.02%和0.05%两种),並与无掺杂红宝石作对比,所得结果如下:

表一 用于掺杂试验的 Al_2O_3 中杂质含量

| 杂 质 名 称 | Na_2O | K_2O | CaO | MgO | MnO_2 |
|---------|-----------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|
| 含 量 (%) | 1.2×10^{-4} | 2.2×10^{-2} | 1.3×10^{-3} | $< 1 \times 10^{-4}$ | $< 1 \times 10^{-5}$ |
| 杂 质 名 称 | CuO | NiO | Fe_2O_3 | SiO_2 | PbO |
| 含 量 (%) | $< 1 \times 10^{-5}$ | $< 1 \times 10^{-4}$ | 1.5×10^{-4} | 1.0×10^{-3} | 1.9×10^{-4} |

1. 分析了四个掺杂的红宝石样品(见表二),除了掺V样品外,並無发现晶体中杂质含量明显增加,这可能是在晶体生长过程中杂质挥发或加入量不多的原因。

* 本工作于1967年由上海市激光红宝石会战组的同志共同实验完成。

表二 加入的杂质对宝石纯度的影响

| 杂 质 名 称 | K ₂ O | MnO ₂ | V ₂ O ₅ | CuO |
|---------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 原 料 中 掺 杂 量 (%) | 0.05 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 掺 杂 晶 体 中 含 量 (%) | 1×10^{-4} | 1×10^{-4} | 1.2×10^{-3} | $2 \times 10 \times 10^{-5}$ |
| 纯 红 宝 石 中 含 量 (%) | $< 1 \times 10^{-4}$ | $< 8 \times 10^{-6}$ | 未检出 | $< 2 \times 10^{-5}$ |

2. 在Al₂O₃原料中, 如果含K₂O>0.04%时, 生长的宝石易出现气泡, 含量更高时, 于中心出现成串小气泡或散射颗粒, 影响晶体质量, 切取无气泡处的晶体对激光性能无明显影响。

3. 加入TiO₂杂质的样品, 经测定发现缩短了Cr³⁺离子R线的荧光寿命(由一般晶体的5毫秒左右减少到一毫秒以下), 但增强了荧光强度。

4. 把掺有K₂O、CuO、Fe₂O₃的晶体与无掺杂晶体作静态激光效率(脉冲)对比时(见表三), 并无发现它们之间有什么明显的差别。

表三 掺杂红宝石晶体的激光效率比较**

| 晶 体 编 号 | 原料中含Cr量(%) | 掺 入 杂 质 | 掺 杂 浓 度 (%) | 晶 体 尺 寸 | | 静态激光效率(%) | 光 学 质 量 |
|---------|------------|--------------------------------|-------------|---------|-------|-----------|----------------|
| | | | | Φmm | Lmm | | |
| Ⅺ—18 | 0.14 | | | 10 | 101.6 | 0.22 | 有云层, 点子 |
| Ⅺ—23 | 0.14 | | | 9.85 | 100.9 | 0.37 | 良好 |
| Ⅺ—24 | 0.14 | | | 10 | 101.7 | 0.17 | 有二云层, 二团散射点 |
| Ⅺ—29 | 0.14 | K ₂ O | 0.05 | 10.5 | 101.6 | 0.34 | 中心有成串散射点, 有聚集点 |
| Ⅺ—30 | 0.14 | K ₂ O | 0.05 | 10 | 103 | 0.24 | 有十三处聚集点 |
| Ⅺ—55 | 0.14 | K ₂ O | 0.02 | 10 | 101.9 | 0.14 | 毛坯外形差、光检一般 |
| Ⅺ—56 | 0.14 | K ₂ O | 0.02 | 10 | 103.2 | 0.30 | 质量好, 有二点子 |
| Ⅺ—46 | 0.14 | CuO | 0.02 | 9.95 | 103.2 | 0.29 | 质量好 |
| Ⅺ—52 | 0.14 | CuO | 0.02 | 9.95 | 100.8 | 0.35 | 质量优(有二个亮点) |
| Ⅺ—47 | 0.14 | Fe ₂ O ₃ | 0.02 | 10 | 102.5 | 0.31 | 质量良好, (有散射点) |
| Ⅺ—49 | 0.14 | Fe ₂ O ₃ | 0.02 | 10 | 100.5 | 0.30 | 有雾状, 色带 |

** 所有晶体的生长速度均为 10 ± 0.5 mm/小时, 生产中H₂, O₂比平均为2.95: 1。

二、掺钕钇铝石榴石 (Nd:YAG) (引上法)〔注一〕

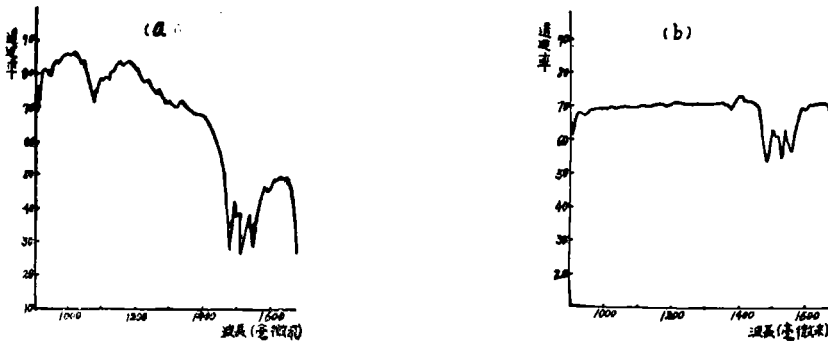
1. Dy^{3+} 、 Sm^{3+} 杂质对Nd:YAG晶体光谱性能的影响

用含 Y_2O_3 为99.95%的原料生长Nd:YAG的晶体,加工后测光谱特性时发现在 1.06μ 附近有一个较大的 Dy^{3+} 、 Sm^{3+} 吸收峰(见图一a),(Y_2O_3 中 Dy_2O_3 含量为0.018%, Sm_2O_3 为0.006%)。用经过提纯后的 Y_2O_3 为原料所生长出的晶体测定吸收光谱时,在 1.06μ 附近的吸收峰消失(见图一b),这时原料中 Dy_2O_3 含量为 $2 \times 10^{-6}\%$, Sm_2O_3 为 $1.7 \times 10^{-6}\%$ 。 Dy 和 Sm 的存在,严重影响晶体的激光效率。

2. 铈对Nd:YAG晶体光谱性能的影响^[5]

由于在生长Nd:YAG晶体中经常出现晶体呈黄色现象,于是我们做了掺铈试验。

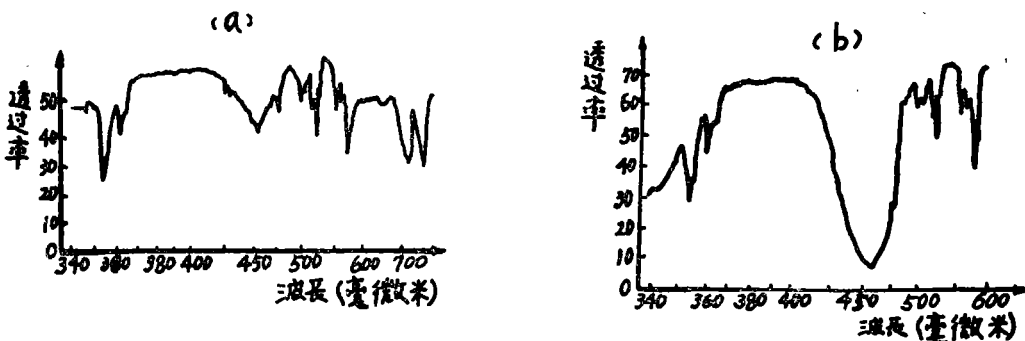
取 CeO_2 含量为0.004%,纯度为99.95%的 Y_2O_3 作原料,分别掺入0.01%和0.1%的



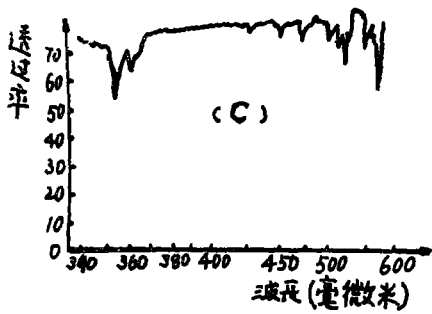
图一 原料 Y_2O_3 提纯前后晶体吸收光谱的比较

(a) 提纯前(光程7.85cm) (b) 提纯后(光程7.10cm)

CeO_2 ,按一般操作配成含 Nd_2O_3 为3%的原料,拉制晶体。观察晶体的颜色分别为黄色和深柠檬黄色,晶体抛光后所测的吸收光谱(见图二a、b)与含铈量仅为0.4PPm的 Y_2O_3 作原料所拉制的晶体(见图二c)作对比时可以明显地看到掺铈的晶体在4600埃处有一个大吸收峰,并且在短波长光谱区的吸收带也随铈含量的增加而加大,这与资料〔6〕报道的铈在3430埃和4620埃处有强吸收带的情况相吻合。



〔注一〕 本工作与上海机光所同志共同完成。



图二 掺铈Nd : YAG晶体吸收光谱的比较
(a) Y_2O_3 中 CeO_2 含量为0.014% } 样品厚度5.9mm。
(b) Y_2O_3 中 CeO_2 含量为0.104% }
(c) Y_2O_3 中 CeO_2 含量为0.00004%，样品厚度2.5mm

用含铈量较高的 Y_2O_3 作原料拉晶时，在没有改进过的一般拉晶工艺较难得到透明的晶体。这种情况，我们认为 Y_2O_3 中的铈含量应控制在4—5 PPM以下。

3. 非稀土杂质对Nd : YAG晶体散射颗粒的影响：^[7]

用于掺杂实验的原料，稀土氧化物杂质含量均低于 $1 \times 10^{-4}\%$ ，非稀土元素的典型含量见表四，我们分别选用了Ca、Si、Fe、K、Zr、C和C+Mo 等作为掺杂元素，其中除K以

表四 Nd : YAG原料中非稀土杂质含量

| 杂 质 名 称 | MgO | CaO | K ₂ O | Na ₂ O | Cu | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ |
|--|---------------------|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|
| Al ₂ O ₃ 中 (%) | $<1 \times 10^{-3}$ | $<1 \times 10^{-3}$ | 3×10^{-2} | 4×10^{-3} | | | |
| Y ₂ O ₃ 中 (%) | 5×10^{-1} | 3×10^{-2} | 1×10^{-3} | 7×10^{-3} | 4×10^{-4} | 2×10^{-2} | 2×10^{-3} |
| 纯草酸提纯后的 Y ₂ O ₃ 中 (%) | | 3.7×10^{-3} | 2.5×10^{-4} | | | 5×10^{-4} | 6×10^{-4} |

K₂SO₄形式加入，C和Mo以单质形式加入外，其它的元素均以氧化物形式加入，其加入量见表五。掺杂后的晶体与原料经提纯且未掺杂的晶体作了散射颗粒的对比，结果为：

表五 掺杂晶体配料中杂质加入量^{***}

| 杂 质 名 称 | CaO | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ SO ₄ | ZrO ₂ | C | C+Mo |
|-----------|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------|---------|
| 掺入量 (%) | 1.0, 0.1 | 0.5 | 0.1 | 0.5 | 0.5;0.1;0.025 | 1, 0.5 | 0.5+0.5 |

*** 每次实验只加入一种杂质，原料中钕含量均为3 %。

(1) 掺CaO (1 %) 和掺ZrO₂ (0.5 %) 的原料用于生长晶体时晶体失透，在此极端含量下，难于生长晶体。

(2) 掺有 CaO (0.1%), SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , ZrO_2 (0.1; 0.025%) 杂质的晶体在所掺杂范围内晶体的散射颗粒并没有明显增多的现象。

(3) 掺C和C+Mo的样品与正常条件生长的样品进行比较时, 其散射颗粒明显增多, 用显微镜观察其颗粒呈六角形, 正方形或长方形。

讨 论

一、根据实验, 我们认为: 生长晶体对原料杂质含量高低的要求必须分别对待, 不能盲目地去追求原料高纯度, 衡量原料中杂质允许最大含量可以从三个方面确定:

(1) 从生长工艺实践和晶体生长机制方面考虑: 如产生不溶物, 各种包裹物或其它缺陷等。

(2) 从晶体的吸收光谱上确定: 吸收带是由辐射与特殊杂质相互作用而引起的, 这里纯度是以所需的透射质量来定义的, 在晶体中产生附加吸收的波长是杂质的特性所致, 所以, 根据吸收的情况能够确定所需原料的纯度。

(3) 在掺有激活离子的晶体中, 还必须考虑杂质与激活离子的能量交换问题。

二、激光晶体原料的杂质大致可分为三类:

- | | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|--|
| 杂质 | 1. 有害杂质 | (1) 对晶体生长工艺有影响的杂质; |
| | | (2) 产生影响光学和激光性能的光谱特性杂质 (如使晶体增加有害的吸收、猝灭、发热等); |
| | | (3) 使产生晶体缺陷的杂质 (气泡、包裹物、云层、散射颗粒等)。 |
| 2. 有益杂质 | (1) 敏化剂。 | |
| | (2) 补偿剂: 离子尺寸补偿与电荷补偿。 | |
| | (3) 能改善晶体质量的杂质: 改善晶体的光学特性和机械性能。 | |
| 3. 无害杂质: 当某些杂质存在有一定含量时, 既无好处也无坏处。 | | |

三、从杂质分类的情况说明, 我们必须探讨各种杂质对晶体质量的影响程度, 然后提出对原料纯度的要求。

根据掺杂实验和晶体生长及应用的经验我们认为:

(1) 每种晶体都有它最有害的杂质, 而且生长工艺不同, 其有害杂质也可能不同。例如: 在 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 中最有害杂质是在 $1.06\ \mu$ 附近有吸收的 Dy^{3+} 和 Sm^{3+} , 据报道^[8]: Dy^{3+} 在 $1.064\ \mu$ 的吸收截面为 $7 \times 10^{-21}\text{cm}^{-1}$, 因此, 这两种杂质必须严加控制, 一般要求在 Y_2O_3 中的含量小于百万分之一; 资料^[3]指出: Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Ce^{3+} 等稀土元素; Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mo^{3+} 等杂质也是 YAG 晶体中的有害杂质, 也要给予控制。

激光红宝石中最有害杂质是K, Na, 它不在于对输出激光 ($6943\ \text{\AA}$) 有吸收, 而是在晶体中产生气泡, 破坏了晶体的光学质量, 所以在原料铝钽铀提纯过程中要求用调节PH值至偏碱性的办法而达到去除K杂质的目的, 一般控制 Al_2O_3 中 K_2O , Na_2O 的含量小于0.001%。

(2) 对于每一种激光晶体可能有它自己的有益杂质, 其中一种是敏化剂, 如 Nd:YAG 中的 Cr^{3+} 离子^[9], 由 Cr^{3+} 的 ^2E 态发生的高效率能量转移, 使 Nd^{3+} 离子的泵浦效率得到可观的提高。另一种是能够改善晶体质量或光学特性的杂质, 例如红宝石中加入适量的 Ti 杂质后, 增加了宝石的韧性, 改善了激光红宝石的动静比^[10]。Nd:YAG 中加入一定量的 Li^[11] 和适量的 Lu 杂质^[12], 都能提高晶体的紫外透过率, 改善晶体的激光性能。

(3) 在掺杂实验中看到, 于成熟稳定的工艺条件下。原料中存在有个别杂质的浓度在较宽范围内并没有明显影响晶体的某些特性, 所以, 在原料纯度上可以适当放宽要求。但是我们还必须注意到另一种现象, 即多种杂质的复合作用, 例如在 YAG 原料中仅有微量 Ca^{2+} 存在时并不影响晶体的质量, 但同时有微量 Pr^{3+} 或 Tb^{3+} 存在时, 使晶体增大了 300—500 毫微米处的光谱吸收^[13], 使激光性能变坏, 这是因为 Pr^{3+} , Tb^{3+} 易变成四价, 有 Ca^{2+} 存在时正好符合电荷补偿的条件。

根据这些情况, 我们认为对激光晶体原料纯度的要求必须分门别类, 对于每一种晶体, 我们必须了解它哪些是有害杂质, 哪些是有益杂质, 又有哪些是影响不大的杂质。另外, 无论是那一种性质的杂质, 它都有一定的含量范围, 超过这个范围, 性质就会改变。比如, 有益杂质一般有一个最佳含量, 若超过限度就会转化为有害杂质。对于有害杂质, 只要知道了它的规律性, 规定在某一定含量范围内, 它就不起任何作用了。这样有针对性地提高原料纯度就比较容易达到了。

最后感谢上海光机所, 上海硅酸盐所有关同志对本文的热情支持, 感谢马笑山、张守都同志对本文的修改并提出宝贵的意见。

参 考 文 献

- [1] C. Garnworthy, New Scientist 34 №549 652 (1967)
- [2] Electron. Engng. 41 №501 25 (1969)
- [3] 陈庆汉, 科技专题参考资料, 《激光》(第十一集, 激光晶体专集), 科学技术文献出版社重庆分社, P95 (1978)
- [4] А.А.КАМИНСКИЙ, И. ДР. НЕОРГО. МАТЕР. 1 №12, 2049 (1965)
- [5] 上海光机所晶体化学组, “激光” 1978 №2, P28
- [6] Т.А.ПИРОГОВО, И.ДР. НЕОРГО.МАТЕР. 11 №10, 1812 (1975)
- [7] 上海光机所晶体组, “激光与红外” 1978, №9 48
- [8] 栢田孝司, 应用物理, 38 №. 10. 985 (1969)
- [9] M. J. Taylor, Proc. Phys. Soc. 90 Pt2, №568. 487 (1967)
- [10] 山东烟台氧气厂, 激光红宝石的制备. 1971, 12
- [11] Phys. Status. Solide (a) 15 №71 (1973)
- [12] J. W. Strozyk, et. al. IEEE. J. Q. E. QE-7 467 (1971)
- [13] J. Kvapil et. al. Kristall und Technik 10 №2. 161 (1975)