

Cr³⁺ LiCaAlF₆ 晶体生长和激光特性*

张尚安 陶德节 王爱华 吴路生 魏世道 韩奇阳

(中国科学院安徽光学精密机械研究所,合肥 230031)

摘要:首次报道熔体提拉法生长 Cr LiCAF(Cr³⁺ LiCaAlF₆) 晶体的生长工艺,研制出质量较好的晶体尺寸达 $\phi 20 \sim 25 \times 90 \sim 120$ mm。测定了晶体对 809nm 红外波段的吸收系数 μ 为 10^{-2} 量级,晶体中无 OH⁻。Cr LiCAF 可调谐灯泵激光器获得的宽带能量输出 1.6J,阈值 50.5J,调谐范围为 730 ~ 848nm,用 KD*P 调 Q,单脉冲宽度 48ns,峰值功率达 1.3×10^6 W。

关键词: Cr³⁺ LiCaAlF₆, 引上法晶体生长,可调谐激光晶体,激光特性

Crystal Growth and Laser Properties of Cr³⁺ LiCaAlF₆

Zhang Shang'an Tao Dejie Wang Aihua Wu Lusheng Wei Shidao Han Qiyang

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 20 March 1997, accepted 29 October 1997)

Abstract

Single crystal of Cr³⁺ LiCaAlF₆ were grown for the first time in china by CZ technique without pure Pt growth chamber or in a flowing atmosphere of HF. the dimension of crystals were up to $\phi 20 \sim 25 \times 90 \sim 120$ mm. The absorption coefficient of crystal at 809nm was 10^{-2} cm^{-1} and no traces of OH⁻ were found in the boules by infrared spectroscopy. A flashlamp pumped Cr LiCAF tunable laser output energy of 1.6J, laser threshold 50.5J, from 730 ~ 848nm were observed, pulse width 48ns, peakpower 1.3×10^6 W were obtained by Q-switching with KD*P.

Key words: Cr³⁺ LiCaAlF₆, crystal pulling, tunable laser crystal, laser property

1 引 言

1971 年以来, Viebahn 等人^[1]相继合成了化合物 LiCaAlF₆, 并测定了其晶格结构, 发现它属于 Li₂ZrF₆ 型^[2]三方晶系, 空间群 $P31c$, 晶格常数 $a = 0.5020\text{nm}$, $c = 0.9670\text{nm}$. 1988 年, S. A. Pyane 等人^[3]首次报道了 Cr³⁺ LiCaAlF₆ (掺铬的氟化铝钙锂, 简称 Cr LiCAF) 晶体的光谱和激光特性的研究结果, 指出该晶体是继钛宝石晶体之后又一新型而优良的固体可调谐激光材料, 从而受到广泛重视。迄今, Cr LiCAF 晶体与同类型的 Cr LiSrAlF₆ (Cr LiSAF)^[4]和 Cr LiSrGaF₆ (Cr LiSGF)^[5]相比, 虽然可调谐范围较窄, 发射截面积小, 但其较长的荧光寿命(170 μ s)和极高

本文 1997 年 3 月 20 日收到, 1997 年 10 月 29 日收到修改稿。

*国家 863 资助项目。

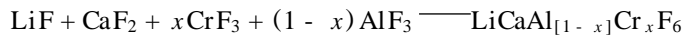
的量子效率(86%),使其仍不失为优良的可调谐激光晶体。此外,Cr:LiCAF晶体中不存在c轴负膨胀,与Cr:LiSAF相比,晶体生长相对容易些,易于得到大尺寸优质的晶体。

Cr:LiCAF晶体的生长方法有水平区熔法、温度梯度法^[6]、坩埚下降法^[7-9]、熔体提拉法^[10]和籽晶溶液法^[11]。后种方法采用HF流动气氛和铂金炉膛,不仅投资大,且实际工作中困难很多。本文在国内首次报道不用HF流动气氛和铂金炉膛的熔体提拉法生长Cr:LiCAF晶体及Cr:LiCAF可调谐灯泵激光特性的研究结果。

2 实 验

2.1 原料的配制与处理

Cr:LiCAF晶体生长所用的原料,可按如下配方配制:



其中,Cr主要是取代Al,通常掺入量为1at%~5at%。为了保证所用原料氟化完全,晶体生长前再用HF处理一次是有好处的。

由于高温下熔料有严重的挥发,用激光光谱分析这些炉内的挥发物,发现Li、Ca、Al和Cr都有挥发,其挥发程度依次为Li>>Ca>Al>>Cr。因此晶体生长中突出的问题是Li的严重挥发。为了保持熔体在晶体生长时为同成分,配料时必须予以过量。文献[11]是按分子式Li_{1.05}Ca_{1.01}Al_{0.97}Cr_{0.03}F_{6.07}进行配料,很明显正是考虑到了上述的挥发问题。但过量5at%的LiF,并不能起到助熔剂的作用,所使用的“籽晶溶液法”,实质是仍然是熔体提拉法。在我们的工作中,LiF过量5at%也是常有的。

2.2 晶体生长

晶体生长时炉内结构如图1所示。通过调节坩埚口与后热器之间的距离,以调节液面上

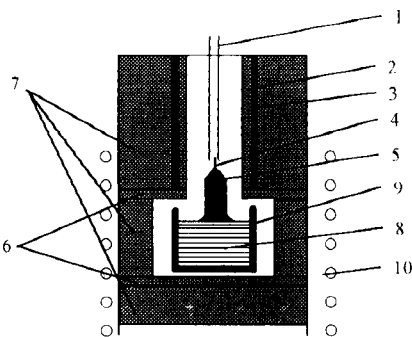


Fig. 1 Constructed figure of the furnace construction

- 1—Seed rod, 2—Al₂O₃ pipe, 3—Set-up of postheating,
4—Seed crystal, 5—Crystal, 6—Al₂O₃ rings and blocks,
7—Insulating material of Al₂O₃, 8—Melt,
9—Crucible, 10—Induction coil

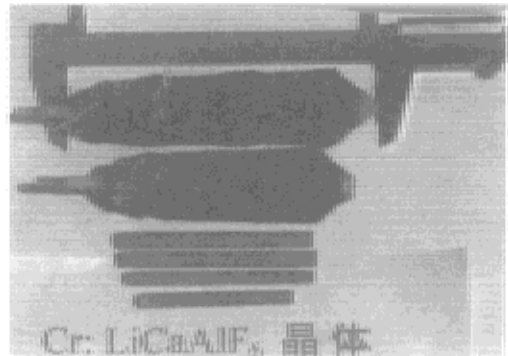


Fig. 2 Cr³⁺:LiCaAlF₆ crystal

熔体内的温度梯度。晶体的熔点为825℃,可以用铂金坩埚或石墨坩埚,电阻加热或中频感应加热。晶体生长时,采用惰性流动气氛,上称重

等径控制,实现晶体自动等径生长。提拉速度1~2mm/h。转速10~20r/min,生长方向为a轴(1010),与Cr:LiSAF晶体生长条件^[12]基本相同。

用上述工艺已成功地生长出晶体,尺寸可达φ20~25×90~120mm,晶体颜色翠绿,晶莹

透明,晶体中无明显裂纹、气泡和散射颗粒,见图 2。

2.3 Cr LiCAF 晶体红外吸收系数和红外光谱的测定

Cr LiCAF 晶体的光学质量,至今尚缺乏统一的测试标准。现阶段大多采用聚焦的强白炽灯光或其它的非 He-Ne 光激光光源,粗略地观察晶体内的气泡和散射颗粒等缺陷。由于 Cr LiCAF 的可调谐范围为 720~840nm,主发射峰波长 780nm。因此对于红外波长 809nm 的吸收,属于非本征有害吸收,这种吸收与晶体中缺陷有内在的联系。为了探讨定量地确定晶体的光学质量,我们用红外激光 809nm 作光源,测定了晶体的吸收系数,其装置如图 3,测定结果如表 1 所示。

Table 1 Cr LiCAF crystal infra-red absorpsion coefficient

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Crystal size (mm)	$\phi 7 \times 82$	$\phi 6.9 \times 80.4$	$\phi 5.8 \times 54$	$\phi 6 \times 43$	$\phi 6 \times 61.2$	$\phi 6.3 \times 62.9$	$\phi 6 \times 62.7$	$\phi 6.3 \times 44.2$	$\phi 6.1 \times 61.7$
Absorption coefficient $\mu(\text{cm}^{-1})$	0.0235	0.0333	0.0199	0.0199	0.0358	0.0218	0.0156	0.0180	0.0157

由表 1 可知 Cr LiCAF 晶体的红外吸收系数为 10^{-2} 量级。值得注意的是,用同样的条件测得的 Cr LiSAAF 晶体,吸收系数都在 10^{-3} 量级,这个问题以及吸收系数与输出能量和激光效率的对应关系,尚待进一步研究。

我们生长的 Cr LiCAF 晶体红外光谱测定结果(见图 4)表明,在波数 3700~3100 cm^{-1} 之间,并未发现典型的 OH 吸收峰。这说明在我们生长的晶体中不存在 OH 基。文献[10]的 Cr LiCAF 晶体中存在典型 OH 3620 cm^{-1} 吸收峰,这可能与晶体生长工艺有关,该工艺中采用 HF 流动气氛,OH 可能来自 HF 中含有的微量水分。

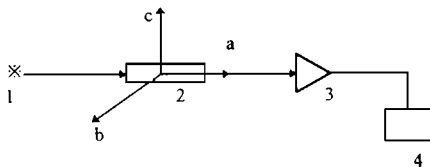


Fig. 3 Set-up for measurement of infra-red absorpsion coefficient
1—Diode laser (809nm), 2—Cr LiCAF crystal rod, 3—Silicon cell, 4—Galvanometer

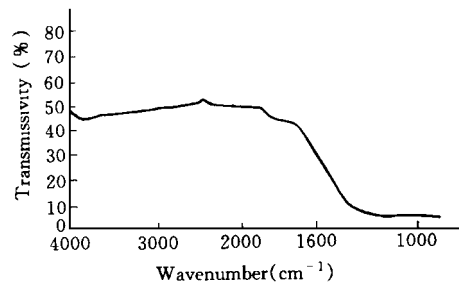


Fig. 4 Cr LiCAF crystal infra red absorpsion spectroscopy

2.4 Cr LiCAF 晶体激光特性的研究

提供激光性能研究的 Cr LiCAF 晶体棒尺寸为 $\phi 6.8 \times 80\text{mm}$,有效长度 74mm,晶体掺 Cr 量约为 3at%。单灯泵浦铈玻璃闪光灯尺寸 $\phi 6 \times 70\text{mm}$,平凹镜组成椭圆谐振腔,输出镜的反射率为 66.5%,用 ZF-3 等边棱镜作为调谐元件,单片机控制步进电机实现自动调谐;KD*P

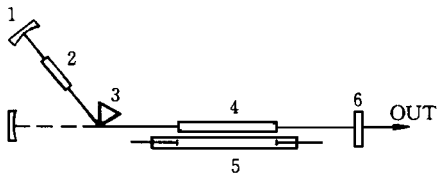


Fig. 5 Set up of the Cr LiCAF laser

- 1—Full reflection mirror 2—KD*P Q-switch cell
3—ZF-prism 4—Cr LiCAF rod 5—Xe flash lamp
6—Output coupling mirror

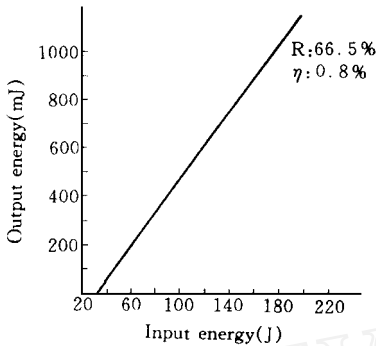


Fig. 6 Output energy curve of the Cr LiCAF laser

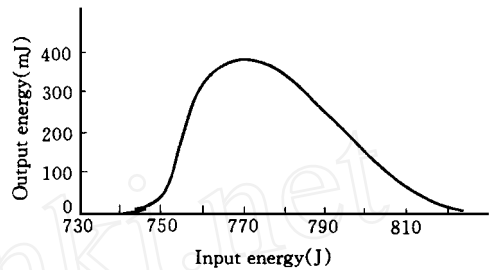


Fig. 7 Tuning curve of the Cr LiCAF laser

求。

3 结 论

用熔体提拉法生长出大尺寸优质的 Cr LiCAF 晶体,工艺中不用 HF 流动气氛和铂金炉膛。起始原料组分的适当过量以克服熔体的组分挥发。晶体的红外吸收系数为 10^{-2} 量级,晶体中不存在 OH^- 。研制出的 Cr LiCAF 可调谐灯泵激光器,已达到实用水平。

参 考 文 献

- [1] Viebahn V W. *Anorg Z. Allg. Chem.*, 1971, **386**:335 - 339
- [2] Brunton G. *Acta. Cryst.*, 1973, **B29**:2249
- [3] Panye S A, et al. *IEEE. J. Quantumn Electrics*, 1988, **24**(11):2243 - 2252
- [4] Chase L L, et al. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1988, **1**(1):71 - 76
- [5] Smith L K, et al. *IEEE. J. Quantumn Electrics*, 1992, **28**(11):2612 - 2618
- [6] Panye S A, et al. *SPIE. Proc*, 1990, **1223**:84 - 93
- [7] Atherton L J, et al. Eighth American Conference on Crystal Growth, 1990, 16b
- [8] 刘晓东等. *硅酸盐学报*, 1993, **21**(6):513 - 518
- [9] 王英才等. *人工晶体学报*, 1995, **24**(1):10 - 14
- [10] Tsi D, et al. Eighth American Conference on Crystal Growth, 1990, 17b
- [11] Belt R F, et al. *J. Crystal Growth*, 1991, **109**:340 - 334
- [12] 张尚安等. *量子电子学*, 1995, **12**(3):236 - 240