

文章编号: 1007-5461(2005)04-0574-05

Nd:GGG 激光晶体的缺陷研究

王召兵^{1,2}, 张庆礼¹, 孙敦陆¹, 殷绍唐¹
苏静¹, 张霞¹, 邵淑芳¹, 谷长江¹(1 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031;
2 曲阜师范大学激光所, 山东 曲阜 273165)

摘要: Nd:GGG 晶体是热容固体激光器的一种重要的工作介质。采用提拉法沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长出直径为 60 mm 的 Nd:GGG 单晶, 利用应力仪、偏光显微镜和环境扫描电子显微镜及化学腐蚀等仪器和手段, 对晶体的宏观和微观缺陷进行了观察和分析, 可为改善生长工艺、生长大尺寸优质 Nd:GGG 晶体提供指导。

关键词: 材料; 缺陷; 应力双折射; Nd:GGG 晶体; 热容固体激光器; 位错

中图分类号: O734.3 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 由于大功率激光二极管泵浦技术及其支撑技术的快速发展和重大突破, 固体强激光器又重新受到特别关注, 热容固体激光器 (Solid state heat capacity laser, SSHCL) 是具有广阔应用前景的新一代激光器, 热容激光晶体是它的核心关键材料, Nd:GGG 晶体具有机械强度高、热导率和激光效率高及热容量大、密度大等许多优点, 适合于半导体激光泵浦, 可实现连续和脉冲激光运转, 是目前热容激光器首选的工作介质^[1,2]。高功率激光器需要大尺寸高质量的晶体, 研究 Nd:GGG 晶体的宏观和微观缺陷及它们成因, 可为 Nd:GGG 晶体生长工艺的改进提供方向和指导, 以提高晶体质量。

2 样品制备

样品 1: 选取质量较差的 Nd:GGG 晶体棒, 从等径部分垂直生长方向 ($\langle 111 \rangle$ 方向) 切取晶片, 对晶片两表面进行定向、粗磨、细磨和抛光, 制成 $\phi 50 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的晶片。

样品 2: 在 Nd:GGG 晶体棒的等径部分平行生长方向切取晶片, $\langle 111 \rangle$ 面和 $\langle 110 \rangle$ 面定向, 各表面进行粗磨、细磨和抛光, 制成 $\phi 5 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的晶片。

样品 3: 在 Nd:GGG 晶体棒的肩部垂直生长方向切取晶片, 对晶片两表面进行定向、粗磨、细磨和抛光, 制成 $15 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的晶片, 上表面蒸镀碳膜。

样品 4: 将样品 2 用 H_3PO_4 在 180°C 温度下腐蚀 60 分钟, 用蒸馏水冲洗, 凉干, 得到测试样品。

3 实验方法

1、用 LYY-85 数显应力仪和 XPB-01 型偏光显微镜观察样品 1 和样品 2 中的应力双折射像, 并测量应力双折射大小。

基金项目: 国家自然科学基金 (No.60478025 和 50472104)

收稿日期: 2005-05-08; **修改日期:** 2005-05-12

E-mail: zhbwang@aiofm.ac.cn

2、用显微镜观察样品 3 中的包裹物,并用 XT30 ESEM-TMP 环境扫描电镜进行 ESEM 分析。

3、用 INCA300 X 射线电子能谱仪对样品 3 中的包裹物及完整区进行 XPS 分析,测定不同区域各元素百分含量。

4、用显微镜观察样品 4 的 $\langle 111 \rangle$ 面和 $\langle 110 \rangle$ 面上的位错形貌及分布。

4 结果和讨论

4.1 晶体的应力双折射

采用全波片方法,在应力仪上对样品 1 进行观察,应力双折射像如图 1(a) 所示,可以看到整个晶片截面上都有应力存在,并有一大的三角形核心,与生长的晶体棒尾部端面形状相似,三角形的三个顶角处与晶体棒尾部端面上的三个小平面的位置相对应。图 1(b) 是在样品 2 中沿 $\langle 111 \rangle$ 方向观察到的规则的四叶花瓣形双折射像,既不同于立方晶体中刃形位错的六叶花瓣双折射像,也不同于螺形位错的两叶花瓣双折射像^[3,4]。转动样品,双折射像的形状基本不变,也不随样品转动,说明双折射像的对称轴是正交偏振镜光轴。从腐蚀的结果来看,在样品 $\langle 111 \rangle$ 面的该位置处并没有大的蚀坑,因此不属于圆形位错区形成的四叶花瓣像^[5]。垂直 $\langle 111 \rangle$ 方向观察,发现与四叶花瓣双折射像相对应的位置是柱状应力条纹,贯穿整个晶片。用 He-Ne 激光照射,该位置没有出现明显的散射现象,因此也不应是包裹体形成的四叶花瓣像^[4],而与 Yb:YAG 晶体核心的双折射像相似,判断为由小面生长而形成的核心。

图 1(c) 是样品 1 中心位置在正交偏光显微镜下的双折射图,图示表明晶体的应力分布无规则且大小并不均匀,通过测量得晶体的最大应力 Δn 为 350 nm/cm。退火 72 小时后,晶体中的应力明显得到改善,说明合适的退火程序可消除晶体中的应力,提高晶体质量。

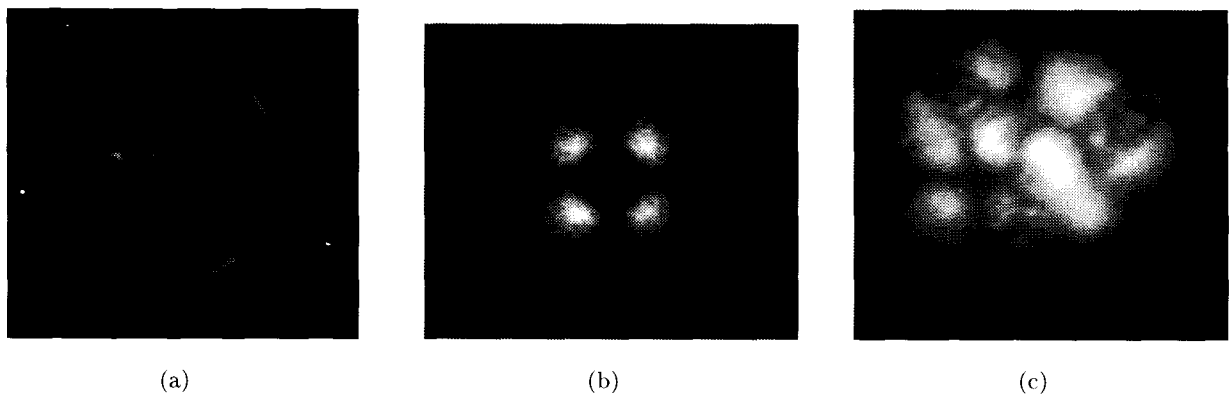


Fig.1 Birefringence images in Nd:GGG crystal

4.2 晶体中的包裹物

对样品 3 进行显微观察,发现有如图 2(a)、(b)、(c) 和 (d) 所示的枝状、球状、管状和片状包裹。图 2(b) 是单个球状包裹放大 315 倍得到的,调节显微镜的焦距,发现大多数该类包裹体在晶体生长的纵向有沿伸的趋势,用 XT30 ESEM-TMP 环境扫描电镜进行 ESEM 分析,如图 2(d) 所示,也可以看到这种沿伸趋势,这可能是晶体生长过程中出现的溶质尾迹^[6]。即由于掺杂离子的分凝和晶体生长过程中的排杂作用,在生长界面处溶质和杂质的浓度较高,在温度起伏的影响下,这些浓度较高、凝固点较低的溶液就可能被封闭在晶体中,随着晶体的生长,被包裹的溶液在晶体内进行再分布,从而会出现溶质尾迹现象。

对图 2(b)1、2、和 3 所示的不同位置作 XPS 分析,结果如表 1 所示,在 1、3 位置处扣除了碳的组成。从表中可以看出,包裹体的浅色区 1 由富镱相组成,其含量高于完整区 3 中镱的含量;包裹体的黑

色区域 2 主要含蒸镀的碳, 说明该位置是空洞。因此, 该类包裹应属液相包裹, 是由过量 Ga_2O_3 的熔体被包裹进晶体, 并随晶体冷却而形成的。在完整区位置 3 处钽的含量为 0.21at%, 而原料配比中钽的掺杂浓度为 0.5at%, 符合 Nd:GGG 晶体生长中钽的分凝规律。图 2(e) 是在晶体中看到的片状包裹, 在 Nd:GGG 晶体生长过程中会发生如下反应^[7]: $\text{Ga}_2\text{O}_3 = \text{Ga}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$, $\text{O}_2 + \text{Ir} = \text{IrO}_2$, $\text{IrO}_2 + \text{Ga}_2\text{O} = \text{Ir}\downarrow + \text{Ga}_2\text{O}_3$, 这种反应会在熔体中形成小铱片或氧化铱, 而在晶体生长中被包裹进晶体, 我们在晶体的肩部和尾部都发现了许多的铱片, 因此, 可以判断图 2(e) 所示的片状包裹体是由小铱片被包裹进晶体形成的。

Table 1 XPS analysis of atom percentage composition in Nd:GGG crystal

| Position \ Element | 1 | 2 | 3 |
|--------------------|-------|-------|-------|
| O | 69.72 | 7.58 | 62.66 |
| Ga | 29.99 | 0.42 | 23.03 |
| Gd | 0.29 | | 14.10 |
| C | | 92.00 | |
| Nd | | | 0.21 |

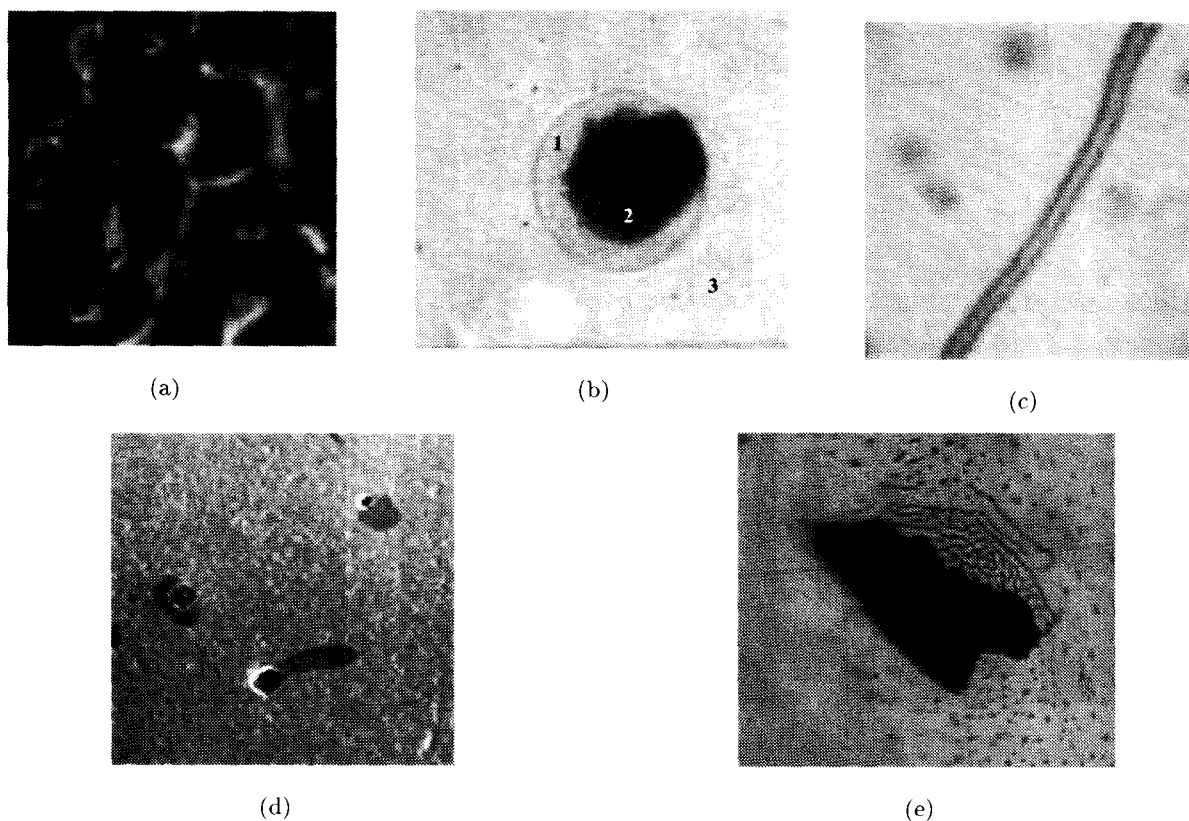


Fig.2 Inclusion in Nd:GGG crystal

4.3 晶体中的位错

对样品 4 进行多次实验, 确定出最佳腐蚀条件: 用 H_3PO_4 在 180°C 温度下腐蚀 60 分钟。将腐蚀后的晶片放在显微镜下观察, 发现 Nd:GGG 晶体中有大量位错存在, 相应位置多次腐蚀结果相同, 如图 3 所示。从图中可见不同晶面的位错蚀坑的大小和形状是不同的, $\langle 111 \rangle$ 面上的错蚀坑多为三角形或六方形, 锥尖沿同一方向, 如图 3(a)、(b) 所示, 与 YAG 系列晶体的位错蚀坑形状相同^[8]; $\langle 110 \rangle$ 面上的位错蚀坑为菱形, 如图 3(c)、(d) 所示。Nd:GGG 晶体中 Gd 和 Ga 原子在 $\langle 111 \rangle$ 面和 $\langle 110 \rangle$ 面排列分别如图 4(a)、(b) 所示, 可以看到位错蚀坑的形状及对称性与晶体的结构的对称性一致, 在合适的时间和腐蚀剂的腐蚀

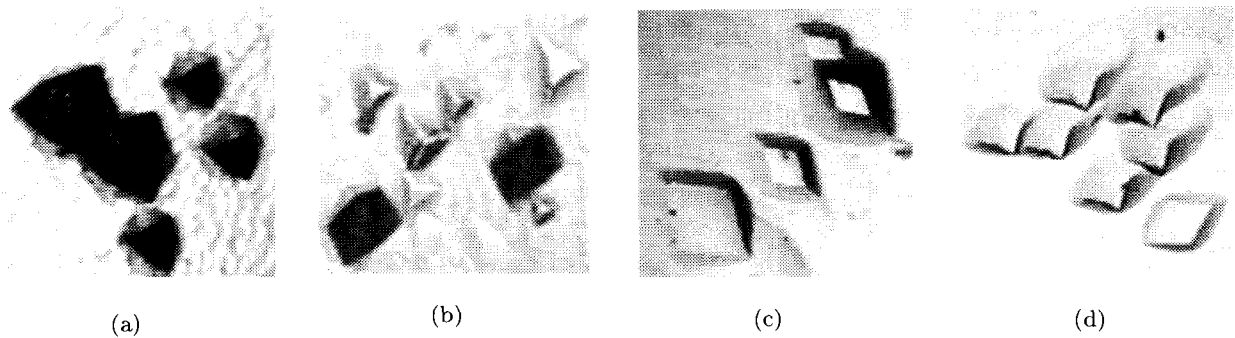


Fig.3 Dislocation etch pit in Nd:GGG crystal



Fig.4 Gd(big) and Ga(small) atomic arrangement in Nd:GGG crystal.

下, 位错处较弱的化学键被破坏, 从而形成了规则的腐蚀坑。图 3(b) 中看到的两个规则的深色位错蚀坑未曾见过报导, 正在作进一步的分析和研究。Nd:GGG 晶体中的位错, 除了来自于籽晶以及晶体从籽晶开始生长的起始处外, 还有由于熔体中自然、强迫对流边界层内的液流不稳引起了生长界面的局部不稳而产生的, 晶体中热应变和包裹的存在也会导致位错的产生^[9]。

5 结 论

利用提拉法生长出直径 60 mm、长 80 mm 的 Nd:GGG 单晶, 通过应力仪、偏光显微镜、环境扫描电镜等仪器和化学腐蚀等手段对晶体进行了观察和研究。研究得出: 晶体中应力的存在使立方 Nd:GGG 晶体具有了应力双折射现象, 应力最大达 350 nm/cm; 晶体中存在的包裹物主要是由于温度波动造成生长界面不稳引起的, 液体包裹由富镓相组成, 随着温度的下降在晶体内形成空洞; 晶体经化学腐蚀后, 不同晶面显露的位错的形貌不同, 与晶体的结构和位错的类型有关。通过改进炉内结构和生长工艺、控制升温、降温程序以及退火等处理, 可得到高质量的晶体。

参考文献:

- [1] Zhu Huanan. Solid state heat capacity laser [J]. *Antiaircraft Weapon on Ground*(地面防空武器), 2003, 305(1): 48-53 (in Chinese).
- [2] Zhang Qingli, Yin Shaotang. Research progress of the laser crystal GGG species [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*(量子电子学报), 2002, 19(6): 481-484 (in Chinese).

- [3] Ge Chuanzhen, Ling Li. Birefringence images of screw dislocations viewed end-on in GGG and YAG crystals [J]. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1986, 35(2): 1081-1086 (in Chinese).
- [4] Ge Chuanzhen, Zhang Jing. Birefringence images of end-on screw dislocations in GGG crystals containing a long-range plane strain field [J]. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1987, 36(8): 188-195 (in Chinese).
- [5] Sun Hongjian, Liang Zerong, et al. Stress birefringence of dislocation bundle in Nd:YAG single crystal [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报), 1987, 15(1): 69-78 (in Chinese).
- [6] Min Naiben. *Physical Fundamental of Crystal Growth* (晶体生长的物理基础) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technology Press, 1982. 200-201 (in Chinese).
- [7] Zhao Guangjun, Li Tao, Xu Jun. Growth investigations of large size magneto-optic film substrate $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) single crystals for optical communications [J]. *Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 2001, 30(4): 341-347 (in Chinese).
- [8] Zeng Guiping, Cao Yuhui, Yin Shaotang. Defects in doped YAG crystal [J]. *Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 1999, 28(4): 354-358 (in Chinese).
- [9] Gong Bo, Shen Dingzhong, Zhang Haibin. Observation of the etching morphology of $PbWO_4$ crystal grown by Bridgman method [J]. *Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 2002, 31(4): 376-379 (in Chinese).

Study on defects of Nd:GGG laser crystal

WANG Zhao-bing^{1,2}, ZHANG Qing-li¹, SUN Dun-lu¹, YIN Shao-tang¹
SU Jing¹, ZHANG Xia¹, SHAO Shu-fang¹, GU Chang-jiang¹

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

2 Laser Research Institute, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

Abstract: Nd:GGG laser crystal is one kind of important active material of solid state heat capacity laser. Nd:GGG laser crystals grown by using the Czochralski method were about 60mm in diameter. The macroscopical and microcosmic defects were studied with stress meter, polarization microscope, ESEM and chemical etching method. Reference could be afforded to improve growth technological parameter and grow good large diameter Nd:GGG laser crystals.

Key words: materials; material defect; stress birefringence; Nd:GGG crystal; SSHCL; dislocation

作者简介: 王召兵 (1972 -), 男, 汉族, 山东沂水人, 博士研究生, 曲阜师范大学副教授, 从事晶体生长及光学测试研究, 发表论文十余篇。