(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107740186 A
(43)申请公布日 2018.02.27

(21)申请号 201711034484.1

(22)申请日 2017.10.30

(71)申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所
地址 200050 上海市长宁区定西路1295号

(72)发明人 姜大朋 苏良碧 唐飞 吴庆辉
王静雅 钱小波 马凤凯

(74)专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所
(普通合伙) 31261
代理人 曹芳玲 熊子君

(51)Int.Cl.
C30B 29/12(2006.01)
C30B 11/00(2006.01)
H01S 3/16(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

一种大尺寸Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种大尺寸Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体及其制备方法,包括:(1)将特定方向的籽晶和晶体生长原料装入晶体生长装置的坩埚中,所述晶体生长装置包括上发热体、下发热体、以及位于上发热体和下发热体之间的隔热板,所述隔热板以上为高温区,所述隔热板以下为低温区,所述隔热板附近为梯度区,所述晶体生长原料位于高温区中;(2)将所述晶体生长装置的炉腔密闭,抽真空后升温化料,然后恒温接种,待所述晶体生长原料充分熔化后下降坩埚使晶体生长原料从高温区经过梯度区向低温区运动,以进行晶体生长;(3)晶体生长结束后停止下降坩埚,将高温区的温度降低至与低温区温度相等,然后使高温区和低温区同步分阶段降温至室温。



CN 107740186 A

1.一种Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体的制备方法,其中R为稀土元素,优选为Y、Sc、La、Gd、Lu中的至少一种,其特征在于,包括以下步骤:

(1)将特定方向的籽晶和晶体生长原料装入晶体生长装置的坩埚中,所述晶体生长装置包括上发热体、下发热体、以及位于上发热体和下发热体之间的隔热板,所述隔热板以上为高温区,所述隔热板以下为低温区,所述隔热板附近为梯度区,所述晶体生长原料位于高温区中;

(2)将所述晶体生长装置的炉腔密闭,抽真空后升温化料,然后恒温接种,待所述晶体生长原料充分熔化后下降坩埚使晶体生长原料从高温区经过梯度区向低温区运动,以进行晶体生长;

(3)晶体生长结束后停止下降坩埚,将高温区的温度降低至与低温区温度相等,然后使高温区和低温区同步分阶段降温至室温。

2.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述晶体生长原料由YbF_3、RF_3和CaF_2按摩尔比(0.001～0.1):(0.001～0.3):1进行配料充分混合均匀而得,优选地,还加入0.5wt%～2wt%比例的PbF_2作为除氧剂。

3.根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述隔热板是可拆卸的,所述隔热板的厚度为20～100mm,优选40～60mm;所述隔热板的材质为中粗石墨或石墨毡。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的制备方法,其特征在于,高温区与低温区的轴向高度比为1:1～1:2;所述上发热体与所述下发热体的内径一致,所述坩埚的直径与所述上发热体的内径的比例为0.6～0.9,优选0.65～0.8。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,升温速度为40～100℃/h,优选50～70℃/h,升温至1360～1380℃或1440～1460℃后恒温接种5～50h,优选10～20h。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的制备方法,其特征在于,坩埚下降速度为0.1～1.5mm/h,优选0.3～1mm/h。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述梯度区的轴向梯度大小为15～40℃/cm。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,降温速度为5～30℃/h、优选10～20℃/h。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,降温过程中,当温度降至800℃、600℃、400℃和200℃时各恒温2～15h,优选5～10h。

10.一种由权利要求1至9中任一项所述的制备方法制备的Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体,优选地,所述激光晶体的直径≥4英寸。

一种大尺寸Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种大口径Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体及其生长装置与方法,具体的说是涉及采用一种改进型高真空Bridgman法生长装置制备大尺寸(直径≥4英寸)Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体的方法,属于晶体生长技术领域。

背景技术

[0002] 全固态激光器正向高功率、多波长、宽调谐、长寿命、高稳定性等实用化方向快速发展,其中适合于二极管激光(LD)泵浦的超快飞秒激光增益介质和放大激光晶体成为发展的主流方向之一。飞秒激光具备超短脉冲、高重复频率、高峰值功率和宽光谱等四大特性,推动着信息科学、物理、化学、生物和材料科学等朝更深层次发展,广泛应用于科学研究和工业技术的多个领域。

[0003] 从目前全固态超快飞秒激光技术发展趋势来看,LD直接泵浦的掺镱(Yb^{3+})晶体材料已成为开发新一代紧凑型、高效率、低成本的全固态超快飞秒激光关键之一。掺Yb^{3+}晶体相对于传统Nd^{3+}激活的Nd:YAG和Nd:Glass等材料,具有下列优点:1)吸收带较宽,与高性能的商业化InGaAs激光二极管输出波长吻合;2)能级结构简单,可避免浓度猝灭、上转换和激发态吸收;3)Stokes位移小,泵浦量子效率高(>90%),有利于高激光效率和低热载荷;4)上能级寿命长(ms量级),有利于储能等。近年来,具有宽光谱性能的稀土镱(Yb^{3+})离子掺杂CaF_2激光晶体在全LD泵浦超强超短激光领域备受关注,并已在大科学装置上得到应用,最为典型的应用代表为德国Jena大学建设的全固态拍瓦激光工程(POLARIS)。2008年,POLARIS工程采用Yb:CaF_2晶体(Φ28mm×20mm)实现了全LD泵浦的脉宽为192fs、峰值功率为1TW的激光输出,被认为"对激光聚变领域具有里程碑的意义"(Opticas Letters,2008,33(23),2770)。2016年,POLARIS工程采用德国Hellma Materials公司提供的尺寸为Φ65mm×34mm的Yb:CaF_2晶体进一步实现了脉冲能量为16.7J、脉宽为98fs的超强超短激光输出,峰值功率达到了170TW(Opticas Letters,2016,42(22),5413)。随着全固态重频高功率超快激光系统输出能量的进一步提升,对Yb:CaF_2激光晶体的光学质量和尺寸提出更高的要求。

[0004] 目前国际上公开报道纯CaF_2晶体的尺寸已达到Φ440mm,该晶体由于具有透光范围宽、紫外波段透过率高等特点,在光学窗口领域已被广泛应用。如德国Hellma Materials公司、美国Corning公司、日本Nikon公司和北京首量科技股份有限公司等都有成熟商品出售,而大尺寸稀土镱(Yb^{3+})掺杂的CaF_2激光晶体的生长及应用方面却鲜有报道。2004年,徐军等人率先报道了一种共掺钠和镱氟化钙激光晶体及其生长方法(专利文献1,中国专利CN1292105C),提供了一种解决Yb离子在CaF_2激光晶体中容易形成Yb^{3+}团簇结构导致材料的发光强度弱和荧光寿命短等问题的方法,并采用温梯法和提拉法生长了Yb,Na:CaF_2晶体。但时至今日仍未有大口径(直径≥4英寸)Yb:CaF_2激光晶体生长的公开报道。这主要是由于稀土离子的掺入导致晶体热导率显著降低,大口径晶体生长时结晶潜热很难释放,导致晶体热应力较大容易开裂,从而难以获得完整的大口径、高光学均匀性的晶体。

发明内容

[0005] 本发明针对现有技术中Yb^{3+}离子在CaF_2或SrF_2晶体中容易形成团簇结构导致荧光量子效率低，并且大口径(直径≥4英寸)晶体难以制备的技术问题，目的在于提供一种新的Yb,R:CaF_2/SrF_2晶体及其制备方法。

[0006] 一方面，本发明提供一种Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体的制备方法，其中R为稀土元素，优选为Y、Sc、La、Gd、Lu中的至少一种，所述制备方法包括以下步骤：

(1)将特定方向的籽晶和晶体生长原料装入晶体生长装置的坩埚中，所述晶体生长装置包括上发热体、下发热体、以及位于上发热体和下发热体之间的隔热板，所述隔热板以上为高温区，所述隔热板以下为低温区，所述隔热板附近为梯度区，所述晶体生长原料位于高温区中；

(2)将所述晶体生长装置的炉腔密闭，抽真空后升温化料，然后恒温接种，待所述晶体生长原料充分熔化后下降坩埚使晶体生长原料从高温区经过梯度区向低温区运动，以进行晶体生长；

(3)晶体生长结束后停止下降坩埚，将高温区的温度降低至与低温区温度相等，然后使高温区和低温区同步分阶段降温至室温。

[0007] 在本发明中，高温区和低温区的高度可以根据所生长晶体的实际长度进行调整。原料在高温区融化，在梯度区完成接种、结晶生长，在低温区退火。本发明中，可以通过调节梯度区的隔热板的厚度、形状和/或材质，同时结合高温区和低温区的控温温度的调节，保证整个晶体生长环境具有最佳的温度场。晶体生长结束之后通过降低高温区温度使高温区和低温区温度相同，减小整个温度场的温度梯度；后续降温阶段高温区和低温区同步降温，实现晶体在低温区原位退火，降低晶体的热应力，有效抑制大尺寸(直径≥4英寸)晶体的开裂。根据本发明，能够得到大尺寸(直径≥4英寸)的Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体。

[0008] 较佳地，所述晶体生长原料由YbF_3、RF_3和CaF_2按摩尔比(0.001～0.1):(0.001～0.3):1进行配料充分混合均匀而得，优选地，还加入0.5wt%～2wt%比例的PbF_2作为除氧剂。

[0009] 较佳地，所述隔热板是可拆卸的，所述隔热板的厚度为20～100mm，优选40～60mm；所述隔热板的材质为中粗石墨或石墨毡。

[0010] 较佳地，高温区与低温区的轴向高度比为1:1～1:2。

[0011] 较佳地，所述上发热体与所述下发热体的内径一致，所述坩埚的直径与所述发热体(上发热体和下发热体)内径的比例为0.6～0.9，优选0.65～0.8。

[0012] 较佳地，步骤(2)中，升温速度为40～100℃/h，优选50～70℃/h，升温至1360～1380℃(制备Yb,R:CaF_2时)或1440～1460℃(制备Yb,R:SrF_2时)后恒温接种5～50h，优选10～20h。

[0013] 较佳地，坩埚下降速度为0.1～1.5mm/h，优选0.3～1mm/h。

[0014] 较佳地，所述梯度区的轴向梯度大小为15～40℃/cm。

[0015] 较佳地，步骤(3)中，降温速度为5～30℃/h、优选10～20℃/h、更优选15℃/h。

[0016] 较佳地，步骤(3)中，降温过程中，当温度降至800℃、600℃、400℃和200℃时各恒温2～15h，优选5～10h。

[0017] 另一方面，本发明提供由上述任意一种制备方法制备的Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体。

[0018] 所述激光晶体的直径可≥4英寸，具有高光学均匀性。

附图说明

[0019] 图1是本发明一实施方式中大口径Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体的生长装置的主视图，其中：1-不锈钢水冷炉腔；2-保温屏；3-上发热体、4-下发热体；5-隔热板；6-石墨坩埚；7-坩埚水冷托杆；8-坩埚升降机构；9-高温区；10-梯度区；11-低温区；12-上控温热偶；13-下控温热偶；

图2是本发明一实施方式中大口径Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体的升温降温过程示例图；

图3是本发明一实施方式中大口径Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体的生长方法生长的Yb,R:CaF_2激光晶体照片；

图4是本发明一实施方式中大口径Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体的生长方法生长的Yb,R:CaF_2激光晶体zygo测试图；

图5是本发明另一实施方式中大口径Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体的生长方法生长的Yb,R:CaF_2激光晶体照片。

具体实施方式

[0020] 以下结合附图和下述实施方式进一步说明本发明，应理解，附图及下述实施方式仅用于说明本发明，而非限制本发明。

[0021] 本发明中，Yb,R:CaF_2/SrF_2是指在CaF_2和/或SrF_2中掺杂有Yb和R。其中，Yb可以Yb^{3+}形式存在。R可以R^{3+}形式存在。R为稀土元素，优选为Y、Sc、La、Gd、Lu中的至少一种。按摩尔量计，Yb的掺杂量可为0.1％～10％，优选为2％～5％。按摩尔量计，R的掺杂量可为0.001％～30％，优选为1％～10％。

[0022] 本发明一实施方式提供一种晶体生长装置，该晶体生长装置能够用于生长Yb,R:CaF_2/SrF_2晶体，尤其是能够用于生长大尺寸(大口径)Yb,R:CaF_2/SrF_2晶体。

[0023] 图1示出本发明一实施方式的晶体生长装置的主视图。如图1所示，该晶体生长装置主要包括炉体系统、加热保温系统和坩埚下降系统。

[0024] 炉体系统可具有炉腔1。炉腔1可由不锈钢制成。炉腔1可为水冷结构，例如为双层结构，在中间夹层布置有冷却水道。炉腔1可密闭，可以抽高真空或者充入保护气氛。

[0025] 加热保温系统主要由上发热体3、下发热体4和保温屏2组成。上发热体3和/或下发热体4可为石墨电阻发热体。保温屏2的材质可为石墨毡或者金属钨、钼屏。两个发热体3、4可由上控温热偶12和下控温热偶13分别独立控温。两个发热体3、4之间由隔热板5隔开，形成上部的高温区9、下部的低温区11、以及隔热板5附近的梯度区(长晶梯度区间)10。两个发热体3、4可为圆筒状，以形成均匀的高温区和低温区。另外，两个发热体3、4优选为具有相同的内径。高温区9与低温区11的轴向高度比可根据所生长晶体的实际高度按比例进行调整，例如可为1:1～1:2。隔热板5可以是可拆卸的。隔热板5的厚度、形状和/或材质可调。通过调节隔热板5的厚度、形状和/或材质，可以调节隔热板5的隔热性能，进而调节梯度区10的温度梯度。进一步地，通过调节隔热板5的厚度、形状和/或材质，同时结合上发热体3和/或下发热体4的加热功率(即高温区和/或低温区的温度)的调节，可以保证整个晶体生长环境具

有最佳的温度场。

[0026] 坩埚下降系统可包括坩埚水冷托杆7和坩埚升降机构8。坩埚水冷托杆7用于承载坩埚6。坩埚水冷托杆7的材质可为不锈钢。在坩埚水冷托杆7的内部通有冷却水。冷却水的温度和流量可调。坩埚水冷托杆7的下端可与炉腔外部的坩埚升降机构8相连。由坩埚升降机构8实现承载于坩埚水冷托杆7上的坩埚6的上下移动。

[0027] 坩埚6可为石墨坩埚。坩埚6的底部可开有圆柱型籽晶槽，用于放置籽晶。籽晶槽的直径可为10～100mm，优选40～70mm。具备该直径的籽晶种可以避免晶体生长初期坩埚壁寄生成核形成多晶，同时可以增大结晶潜热通过籽晶端释放的能力，维持更为稳定的固液界面形态。坩埚6的壁厚可为5～20mm。坩埚6的直径与上发热体3和/或下发热体4的内径的比例可为0.6～0.9，优选0.65～0.8。在该比例下，坩埚内熔体流动更为稳定有利于大尺寸晶体生长。

[0028] 本发明一实施方式提供Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体(镱掺杂氟化钙/锶激光晶体)的生长方法。该生长方法中，可以采用上述生长装置。具体而言，原料在高温区9融化，在梯度区10完成接种、结晶生长，晶体生长结束之后在低温区11完成降温退火。以下，具体说明该生长方法。

[0029] 首先，准备晶体生长原料。将高纯原料YbF_3、RF_3(例如ScF_3、YF_3、LaF_3、GdF_3或LuF_3等)、以及CaF_2和/或SrF_2按化学计量比配比，充分混合均匀。这些原料的纯度优选为99.99%以上。一个示例中，YbF_3、RF_3、以及CaF_2和/或SrF_2的摩尔比为(0.001～0.1):(0.001～0.3):1。可选地，同时加入0.5wt%～2wt%比例的PbF_2作为除氧剂。

[0030] 将特定方向的籽晶和准备好的晶体生长原料装入坩埚6中，盖好坩埚盖后将坩埚6放置在坩埚水冷托杆7上。其中籽晶可以置于坩埚6的籽晶槽中。所述特定方向的籽晶可以采用经X射线衍射仪精确定向端面法线方向为[111]或[110]的CaF_2单晶体或SrF_2单晶体。籽晶的尺寸可为Φ(30～70mm)mm×(40～80)mm。

[0031] 密封炉腔后开始抽高真空，例如抽至真空度≤$5*10^{-3}$Pa。可选地，抽真空后通入保护气氛。所述保护气氛可为惰性气体、或者为惰性气体与含氟气体的混合气氛。所述惰性气体例如可为Ar等。所述含氟气体例如可为CF_4等。惰性气体和含氟气体的比例可为(99～90):(1～10)，例如为0.95:0.05。

[0032] 通过调节坩埚升降机构8使坩埚6位于梯度区间适当位置，以使晶体生长原料位于高温区9。籽晶上端面可比隔热板上表面高0～10mm。在籽晶部位可设有监测热偶以监测籽晶的温度。

[0033] 然后，开始升温化料、恒温接种。一个示例中，升温速度为40～100℃/h，优选50～70℃/h。作为升温的手段，例如可同时开启上发热体3、下发热体4，使其发热以升温。另外，在升温过程中，还可以在某一温度恒温一段时间，以充分去除原料中的氧成分。一个示例中，当籽晶部位的监测热偶温度达到800～850℃(例如800℃)后恒温10～20h。升温至接种温度时，恒温一段时间以进行接种。一个示例中，当籽晶部位的监测热偶温度达到1360～1380℃(制备Yb,R:CaF_2时)或1440～1460℃(制备Yb,R:SrF_2时)后恒温5～50h，优选10～20h，保证原料充分熔化混合。

[0034] 然后，下降坩埚，并控制坩埚下降速度和晶体生长界面的温度梯度，开始晶体生长。坩埚下降速度可为0.1～1.5mm/h，优选0.3～1mm/h。可以通过调整高温区9和低温区11

的温度使得温度梯度区10的轴向梯度大小为15～40℃/cm。

[0035] 如上所述，梯度区10的隔热板5是可拆卸的，通过调整隔热板5的厚度、形状和/或材质，并结合上、下两个发热体3、4的温度调节可灵活改变梯度区间10的轴向及径向梯度的大小，为晶体生长提供合适的温度梯度，同时还可保证整个温度场的稳定，减小坩埚移动对温度场的影响，特别是对梯度区间10的温度场的影响，从而保证晶体生长过程中固液界面的稳定。

[0036] 另外，晶体生长过程中还可以调节坩埚水冷托杆7中的冷却水的温度和流量来调节籽晶端的热量释放速度，从而控制固液界面推进速度。

[0037] 晶体生长结束之后停止下降坩埚(此时晶体可全部处于低温区)并进行降温退火。一个实施方式中，降低高温区9温度使高温区9和低温区11控温温度相同(第一降温阶段)。这样可以减小整个温度场的温度梯度利于晶体退火。同时还可以减小坩埚水冷托杆7的水流量、升高冷却水温度，实现近零温度梯度退火。第一降温阶段降温速度可为10～30℃/h。后续降温阶段高温区9和低温区11同步分阶段缓慢降温至室温(第二降温阶段)，实现晶体在低温区11原位退火。第二降温阶段降温速度可为10～30℃/h。第一降温阶段和第二降温阶段的降温速度可以相同，也可以不同。一个示例中，降温过程中(例如，高温区9和低温区11同步分阶段缓慢降温至室温的过程中)当温度降至800℃、600℃、400℃和200℃时各恒温2～20h，优选5～10h。

[0038] 晶体降至室温后，打开真空室取出晶体。本发明所制备的Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体可为大尺寸(直径≥4英寸)，且具有高光学均匀性。

[0039] 本发明提供了一种改进的高真空Bridgman法，该改进型Bridgman法的特点在于可通过调整梯度区隔热板的厚度、形状及材质，同时结合高温区和低温区的控温温度的调节，保证整个晶体生长环境具有最佳的温度场。本发明还可以实现晶体在低温区原位退火，降低晶体热应力，提高光学均匀性。

[0040] 与现有生长Yb:CaF_2激光晶体的生长装置与方法相比，本发明提供了一种通过共掺三价阳离子R^{3+}作为调控离子，以调控Yb^{3+}离子的局域配位结构提高其荧光量子效率的方案。同时提供一种生长大尺寸(直径≥4英寸)Yb,R:CaF_2/SrF_2激光晶体的生长装置，该装置特点在于：高温区和低温区的高度可以根据所生长晶体的实际长度进行调整；梯度区的隔热板为方便更换是可拆卸的，可通过调整梯度区隔热板的厚度、形状及材质并结合高、低温区温度的调整来改变梯度区间轴向及径向梯度的大小；高温区和低温区各自独立的控温方式可保证整个温度场的稳定，减小坩埚移动对温度场的影响，特别是对梯度区间温度场影响，从而保证晶体生长过程中固液界面的稳定；晶体生长结束之后通过降低高温区温度使高温区和低温区温度相同，减小整个温度场的温度梯度利于晶体退火；后续降温阶段高温区和低温区同步分阶段降温，实现晶体在低温区原位退火。本发明所述的生长方法可显著降低晶体的热应力，有效抑制大尺寸(直径≥4英寸)晶体的开裂。

[0041] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解，以下实施例只用于对本发明进行进一步说明，不能理解为对本发明保护范围的限制，本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的工艺参数等也仅是合适范围中的一个示例，即本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择，而并非要限定于下文示例的具体数值。

[0042] 实施例1

生长Yb,Y:CaF_2激光晶体,具体制备方法如下:

选取高纯(99.99%)YbF_3、YF_3和CaF_2作为原料,按摩尔比0.03:0.05:1配料12kg,同时加入0.5wt%比例的PbF_2作为除氧剂后充分混合均匀;选择Φ35mm×40mm[111]方向的CaF_2晶体作为籽晶,30mm厚的石墨毡作为隔热板。将籽晶和原料一同放入石墨坩埚中之后再放置到坩埚水冷托杆上固定,然后将坩埚升至梯度区适当位置(籽晶上端面与隔热板上表面平行),密闭炉腔开始抽真空,当真空度≤5×10^{-3}pa之后开始以50℃/h的速率升温化料;当籽晶部位的监测热偶温度达到800℃后恒温10h,以充分去除原料中的氧成分。然后继续以50℃/h的速率升温,通过调整高温区和低温区的温度使得温度梯度区的温度梯度大小为25℃/cm,当籽晶部位的监测热偶温度达到1360~1380℃后恒温10h,保证原料充分熔化混合之后以0.5mm/h的速度下降坩埚开始晶体生长。晶体生长过程中还可以调节坩埚水冷托杆中的冷却水的温度和流量来调节籽晶端的热量释放速度,从而控制固液界面推进速度。晶体生长结束之后晶体全部处于低温区,这时以15℃/h的降温速率降低高温区的控温温度使其与低温区温度相等,并同时减小坩埚水冷托杆的水流量、升高冷却水温度,实现近零温度梯度退火。降温退火阶段高温区和低温区同步以15℃/h的速率降温,当温度降至800℃、600℃、400℃、200℃时分别恒温5h。整个生长过程的升温降温过程如图2所示。晶体降至室温后,打开真空室取出晶体。该晶体的照片如图3所示,该晶体的直径为6英寸。加工25mm×25mm×20mm晶体样品测试该晶体的光学均匀性如图4所示,该晶体具有较高的光学均匀性,达到1.74×10^{-6}。

[0043] 实施例2

生长Yb,La:CaF_2激光晶体,具体制备方法如下:

选取高纯YbF_3、LaF_3和CaF_2作为原料,按摩尔比0.02:0.05:1配料15kg,同时加入0.8wt%比例的PbF_2作为除氧剂后充分混合均匀;选择Φ40mm×40mm[111]方向的CaF_2晶体作为籽晶,50mm厚的中粗石墨作为隔热板。将籽晶和原料一同放入石墨坩埚中之后再放置到坩埚水冷托杆上固定,然后将坩埚升至梯度区适当位置(籽晶上端面比隔热板上表面高10mm),密闭炉腔开始抽真空,当真空度≤5×10^{-3}pa之后充入高纯Ar和CF_4的混合气体(比例为0.95:0.05)作为保护气氛,开始以50℃/h的速率升温化料;当籽晶部位的监测热偶温度达到800℃后恒温15h,以充分去除原料中的氧成分。然后继续以50℃/h的速率升温,通过调整高温区和低温区的温度使得温度梯度区的温度梯度大小为35℃/cm,当籽晶部位的监测热偶温度达到1360~1380℃后恒温15h,保证原料充分熔化混合之后以0.6mm/h的速度下降坩埚开始晶体生长。晶体生长过程中还可以调节坩埚水冷托杆中的冷却水的温度和流量来调节籽晶端的热量释放速度,从而控制固液界面推进速度。晶体生长结束之后晶体全部处于低温区,这时以10℃/h的降温速率降低高温区的控温温度使其与低温区温度相等,并同时减小坩埚水冷托杆的水流量、升高冷却水温度,实现近零温度梯度退火。降温退火阶段高温区和低温区同步以10℃/h的速率降温,当温度降至800℃、600℃、400℃、200℃时分别恒温8h。晶体降至室温后,打开真空室取出晶体。晶体照片如图5所示,直径大于8英寸。

[0044] 实施例3

生长Yb,Gd:CaF_2激光晶体,具体制备方法如下:

选取高纯YbF_3、GdF_3和CaF_2作为原料,按摩尔比0.05:0.05:1配料15kg,同时加入

0.5wt%比例的PbF_2作为除氧剂后充分混合均匀;选择Φ50mm×40mm[111]方向的CaF_2晶体作为籽晶,40mm厚的中粗石墨作为隔热板。将籽晶和原料一同放入石墨坩埚中之后再放置到坩埚水冷托杆上固定,然后将坩埚升至梯度区适当位置(籽晶上端面比隔热板上表面高10mm),密闭炉腔开始抽真空,当真空度≤5×10^{-3}pa之后充入高纯Ar和CF_4的混合气体(比例为0.95:0.05)作为保护气氛,开始以50℃/h的速率升温化料;当籽晶部位的监测热偶温度达到800℃后恒温15h,以充分去除原料中的氧成分。然后继续以50℃/h的速率升温,通过调整高温区和低温区的温度使得温度梯度区的温度梯度大小为25℃/cm,当籽晶部位的监测热偶温度达到1360～1380℃后恒温15h,保证原料充分熔化混合之后以0.6mm/h的速度下降坩埚开始晶体生长。晶体生长过程中还可以调节坩埚水冷托杆中的冷却水的温度和流量来调节籽晶端的热量释放速度,从而控制固液界面推进速度。晶体生长结束之后晶体全部处于低温区,这时以10℃/h的降温速率降低高温区的控温温度使其与低温区温度相等,并同时减小坩埚水冷托杆的水流量、升高冷却水温度,实现近零温度梯度退火。降温退火阶段高温区和低温区同步以10℃/h的速率降温,当温度降至800℃、600℃、400℃、200℃时分别恒温10h。晶体降至室温后,打开真空室取出晶体。该晶体的直径为5英寸,光学均匀性为5.6×10^{-6}。

[0045] 实施例4

生长Yb,Lu:CaF_2激光晶体,具体制备方法如下:

选取高纯YbF_3、LuF_3和CaF_2作为原料,按摩尔比0.05:0.08:1配料20kg,同时加入0.5wt%比例的PbF_2作为除氧剂后充分混合均匀;选择Φ80mm×40mm[111]方向的CaF_2晶体作为籽晶,60mm厚的中粗石墨作为隔热板。将籽晶和原料一同放入石墨坩埚中之后再放置到坩埚水冷托杆上固定,然后将坩埚升至梯度区适当位置(籽晶上端面比隔热板上表面高10mm),密闭炉腔开始抽真空,当真空度≤5×10^{-3}pa开始以50℃/h的速率升温化料;当籽晶部位的监测热偶温度达到800℃后恒温12h,以充分去除原料中的氧成分。然后继续以40℃/h的速率升温,通过调整高温区和低温区的温度使得温度梯度区的温度梯度大小为25℃/cm,当籽晶部位的监测热偶温度达到1360～1380℃后恒温15h,保证原料充分熔化混合之后以0.3mm/h的速度下降坩埚开始晶体生长。晶体生长过程中还可以调节坩埚水冷托杆中的冷却水的温度和流量来调节籽晶端的热量释放速度,从而控制固液界面推进速度。晶体生长结束之后晶体全部处于低温区,这时以10℃/h的降温速率降低高温区的控温温度使其与低温区温度相等,并同时减小坩埚水冷托杆的水流量、升高冷却水温度,实现近零温度梯度退火。降温退火阶段高温区和低温区同步以12℃/h的速率降温,当温度降至800℃、600℃、400℃、200℃时分别恒温10h。晶体降至室温后,打开真空室取出晶体。该晶体的直径为5英寸,光学均匀性为6.1×10^{-6}。

[0046] 实施例5

生长Yb,Y:SrF_2激光晶体,具体制备方法如下:

选取高纯YbF_3、YF_3和SrF_2作为原料,按摩尔比0.05:0.03:1配料20kg,同时加入1wt%比例的PbF_2作为除氧剂后充分混合均匀;选择Φ60mm×40mm[110]方向的SrF_2晶体作为籽晶,60mm厚的中粗石墨作为隔热板。将籽晶和原料一同放入石墨坩埚中之后再放置到坩埚水冷托杆上固定,然后将坩埚升至梯度区适当位置(籽晶上端面比隔热板上表面高10mm),密闭炉腔开始抽真空,当真空度≤5×10^{-3}pa之后充入高纯Ar和CF_4的混合气体(比例为0.9:0.1)

作为保护气氛，开始以60℃/h的速率升温化料；当籽晶部位的监测热偶温度达到800℃后恒温20h，以充分去除原料中的氧成分。然后继续以50℃/h的速率升温，通过调整高温区和低温区的温度使得温度梯度区的温度梯度大小为25℃/cm，当籽晶部位的监测热偶温度达到1440～1460℃后恒温25h，保证原料充分熔化混合之后以0.8mm/h的速度下降坩埚开始晶体生长。晶体生长过程中还可以调节坩埚水冷托杆中的冷却水的温度和流量来调节籽晶端的热量释放速度，从而控制固液界面推进速度。晶体生长结束之后晶体全部处于低温区，这时以10℃/h的降温速率降低高温区的控温温度使其与低温区温度相等，并同时减小坩埚水冷托杆的水流量、升高冷却水温度，实现近零温度梯度退火。降温退火阶段高温区和低温区同步以10℃/h的速率降温，当温度降至800℃、600℃、400℃、200℃时分别恒温10h。晶体降至室温后，打开真空室取出晶体。该晶体的直径为5英寸，光学均匀性为4.3×10^{-6}。

[0047] 实施例6

生长Yb,Gd:SrF_2激光晶体，具体制备方法如下：

选取高纯YbF_3、GdF_3和SrF_2作为原料，按摩尔比0.03:0.01:1配料20kg，同时加入0.5wt%比例的PbF_2作为除氧剂后充分混合均匀；选择Φ80mm×40mm[111]方向的SrF_2晶体作为籽晶，50mm厚的中粗石墨作为隔热板。将籽晶和原料一同放入石墨坩埚中之后再放置到坩埚水冷托杆上固定，然后将坩埚升至梯度区适当位置(籽晶上端面比隔热板上表面高10mm)，密闭炉腔开始抽真空，当真空度≤5×10^{-3}pa开始以50℃/h的速率升温化料；当籽晶部位的监测热偶温度达到800℃后恒温15h，以充分去除原料中的氧成分。然后继续以40℃/h的速率升温，通过调整高温区和低温区的温度使得温度梯度区的温度梯度大小为25℃/cm，当籽晶部位的监测热偶温度达到1440～1460℃后恒温20h，保证原料充分熔化混合之后以0.5mm/h的速度下降坩埚开始晶体生长。晶体生长过程中还可以调节坩埚水冷托杆中的冷却水的温度和流量来调节籽晶端的热量释放速度，从而控制固液界面推进速度。晶体生长结束之后晶体全部处于低温区，这时以10℃/h的降温速率降低高温区的控温温度使其与低温区温度相等，并同时减小坩埚水冷托杆的水流量、升高冷却水温度，实现近零温度梯度退火。降温退火阶段高温区和低温区同步以12℃/h的速率降温，当温度降至800℃、600℃、400℃、200℃时分别恒温10h。晶体降至室温后，打开真空室取出晶体。该晶体的直径为5英寸，光学均匀性为3.4×10^{-6}。

[0048] 实施例7

生长Yb,Sc:SrF_2激光晶体，具体制备方法如下：

选取高纯YbF_3、ScF_3和SrF_2作为原料，按摩尔比0.023:0.005:1配料20kg，同时加入0.5wt%比例的PbF_2作为除氧剂后充分混合均匀；选择Φ40mm×40mm[111]方向的SrF_2晶体作为籽晶，70mm厚的中粗石墨作为隔热板。将籽晶和原料一同放入石墨坩埚中之后再放置到坩埚水冷托杆上固定，然后将坩埚升至梯度区适当位置(籽晶上端面比隔热板上表面高10mm)，密闭炉腔开始抽真空，当真空度≤5×10^{-3}pa开始以50℃/h的速率升温化料；当籽晶部位的监测热偶温度达到800℃后恒温15h，以充分去除原料中的氧成分。然后继续以40℃/h的速率升温，通过调整高温区和低温区的温度使得温度梯度区的温度梯度大小为20℃/cm，当籽晶部位的监测热偶温度达到1440～1460℃后恒温20h，保证原料充分熔化混合之后以0.5mm/h的速度下降坩埚开始晶体生长。晶体生长过程中还可以调节坩埚水冷托杆中的冷却水的温度和流量来调节籽晶端的热量释放速度，从而控制固液界面推进速度。晶体生

长结束之后晶体全部处于低温区，这时以10℃/h的降温速率降低高温区的控温温度使其与低温区温度相等，并同时减小坩埚水冷托杆的水流量、升高冷却水温度，实现近零温度梯度退火。降温退火阶段高温区和低温区同步以10℃/h的速率降温，当温度降至800℃、600℃、400℃、200℃时分别恒温10h。晶体降至室温后，打开真空室取出晶体。该晶体的直径为5英寸，光学均匀性为3.1×10^{-6}。

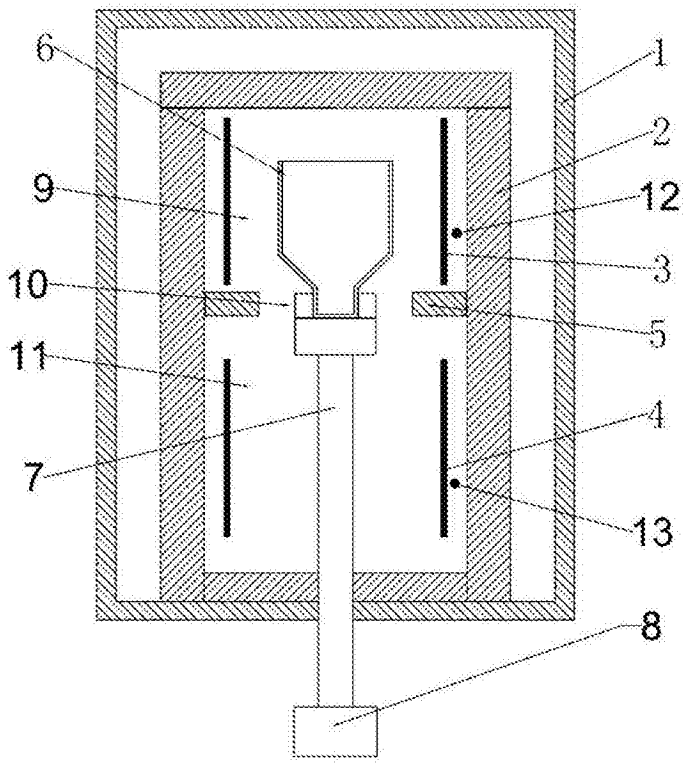

6
1
2
9
12
3
10
5
11
4
7
13
8

图 1

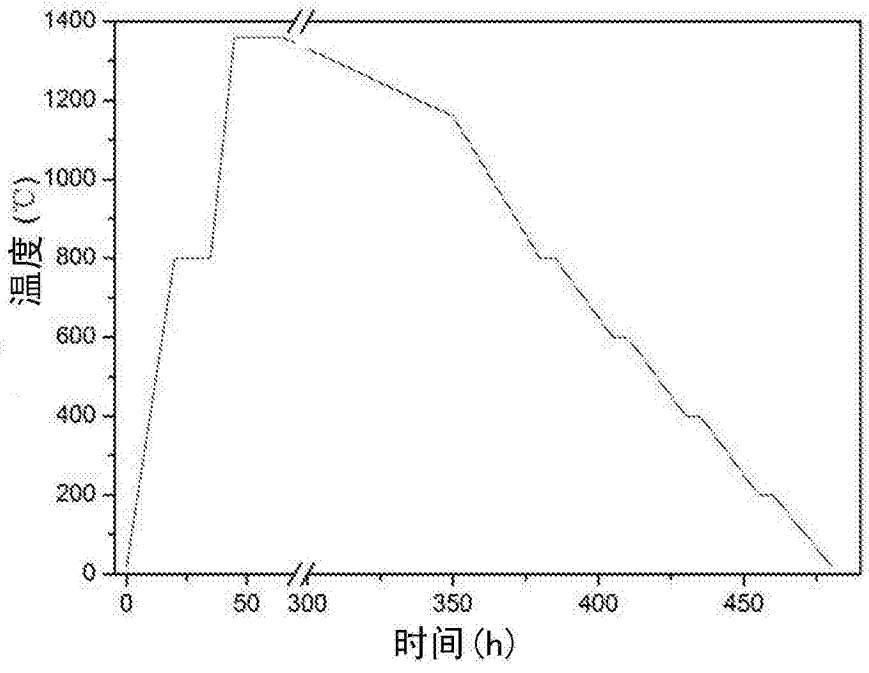

1400
1200
1000
800
600
400
200
0
温度(℃)
0
50
300
350
400
450
时间(h)

图 2

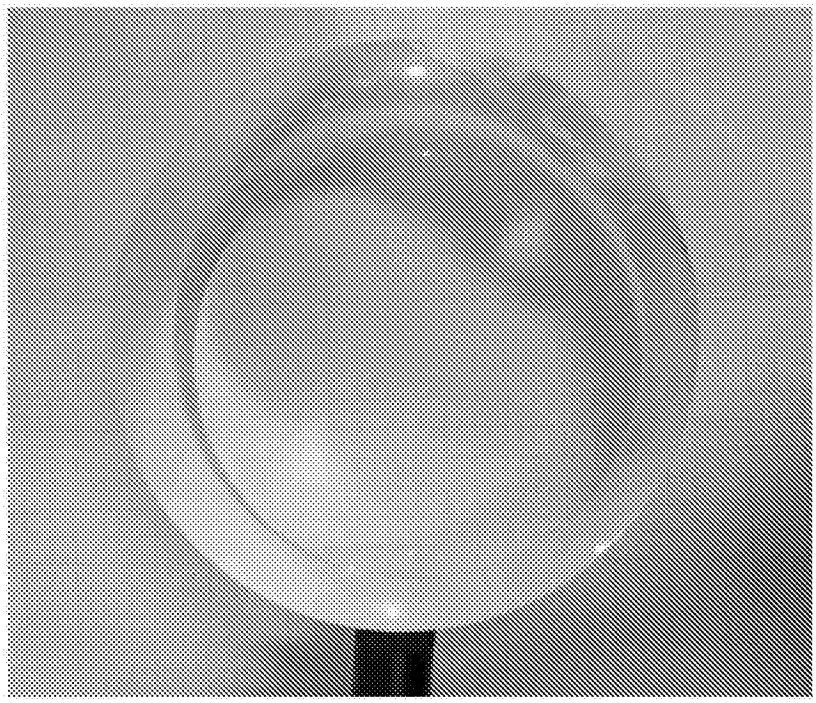


图 3

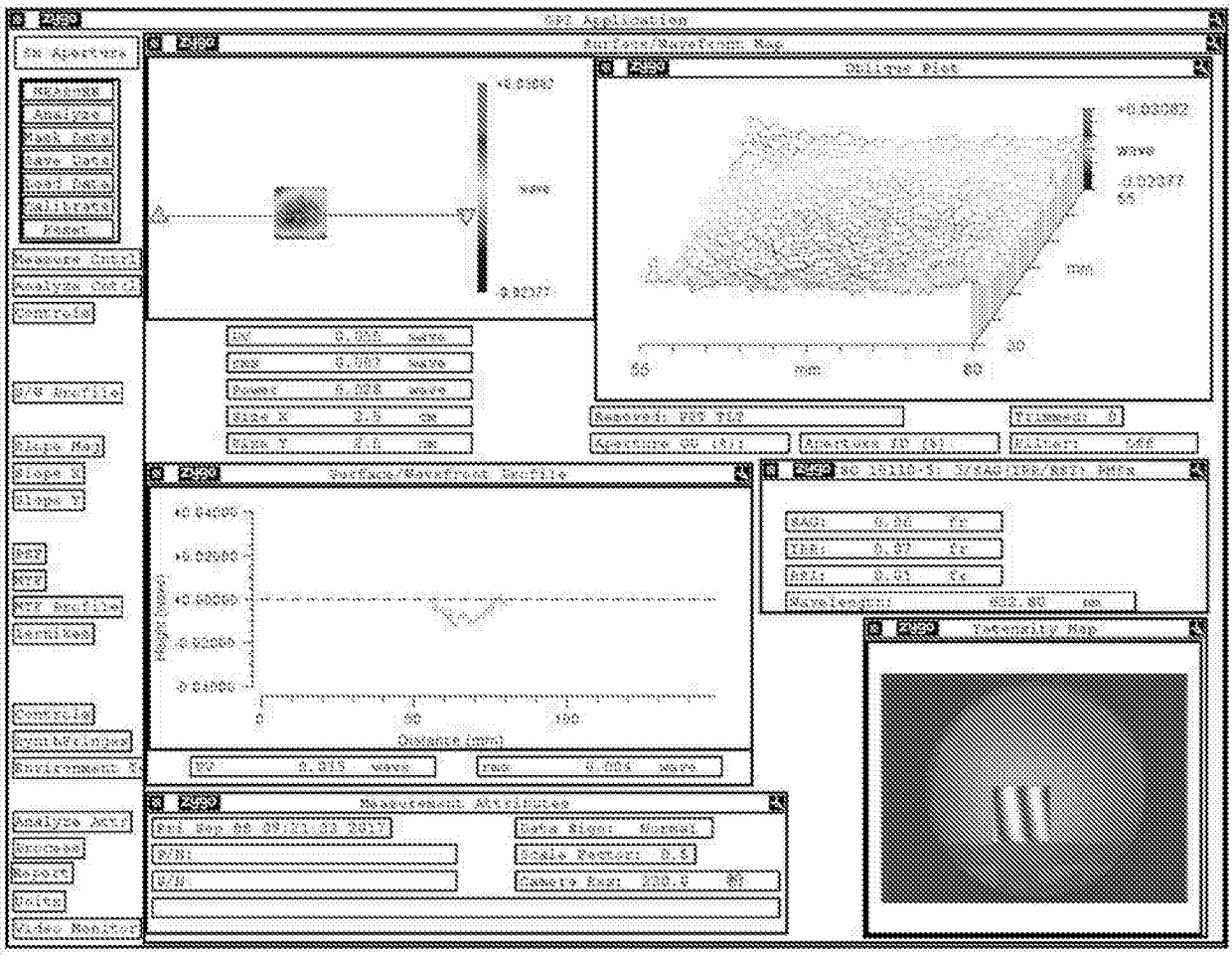


图 4

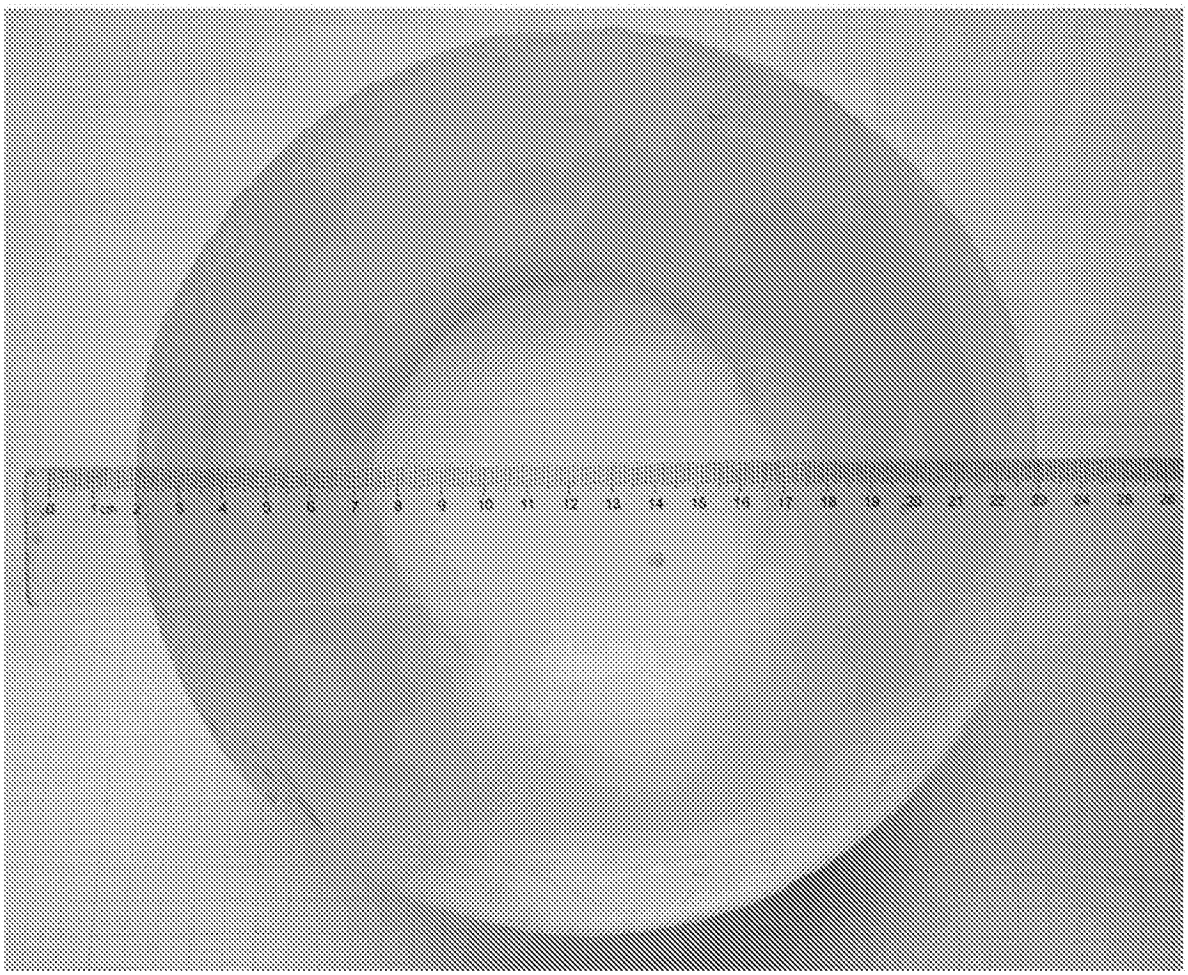


图 5