

文章编号: 1007-4252(2003)02-0143-04

$\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ 晶体生长和基本特性

张连翰¹, 杭寅^{2,3}, 孙敦陆¹, 钱小波^{2,3}, 李世锋³, 殷绍唐¹, 李波⁴, 吴柏枚⁴

(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031;

2. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800;

3. 昆山上光富晶光电材料有限公司, 昆山 215316;

4. 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

摘要: $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ 晶体作为一种新的激光材料, 可以用中频感应加热提拉法生长。X 射线粉末衍射分析表明它的结构与 $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ 晶体结构相同, 它的晶格常数介于 YVO_4 和 NdVO_4 晶格常数之间。用 ICP 光谱法测定晶体中 Nd^{3+} 含量为 0.8at%, 分凝系数为 0.8, 与 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdVO}_4$ 晶体中 Nd^{3+} 的分凝系数 0.78 相当; 用称重法测定其密度为 $5.00\text{g}/\text{cm}^3$; 用稳态纵向热流法测出其室温热导率为 $12.5\text{W}/\text{mK}$ 。实验表明 $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ 晶体有希望作为高功率 LD 泵浦激光晶体材料。

关键词: $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ 晶体; ICP 光谱; 分凝系数; 热导率**中图分类号:** O782 **文献标识码:** A

Growth and basic properties of $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ crystal

ZHANG Lian-han¹, HANG Yin^{2,3}, SUN Dun-lu¹, QIAN Xiao-bo^{2,3},LI Shi-feng³, YIN Shao-tang¹, LI Bo⁴, WU Bai-mei⁴

- (1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
2. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;
3. Kunshan Shanguang Fujing Optoelectronic Materials Co., Ltd, Kunshan 215316, China;
4. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: New Solid-state Laser Material $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ crystal was grown by means of Czochralski. X-ray diffraction analysis shows that the structure of the crystal is as same as that of $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ crystal. Its lattice constants are between those of YVO_4 and GdVO_4 crystals. The segregation coefficient of Nd^{3+} in the crystal is 0.8, which is measured by the method of ICP spectrum. Its density and thermal conductivity is $5.00\text{g}/\text{cm}^3$ and $12.5\text{W}/\text{mK}$ (at 297K) respectively. It indicates that $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ crystal will be a possible solid-state laser materials to be used in high power LD pump.

Key words: $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ crystal; segregation coefficient; ICP spectrum; thermal conductivity

收稿日期: 2002-10-17; 修订日期: 2002-12-30

作者简介: 张连翰(1960-), 男, 博士生, 研究方向: 光学功能晶体材料的生长与性能探索。

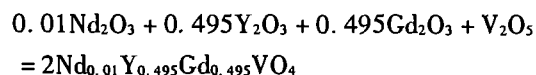
1 引言

$\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ 与 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdVO}_4$ 晶体同属于四方晶系,呈锆英石结构,空间群为 $I4_1/amd$ 。由于它们各自性能特点^[1-3],使其在 LD 泵浦固体激光材料中占有重要地位。但是 $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ 晶体导热性差,分凝系数小, Nd^{3+} 离子在晶体中的浓度一致性不好,而且 Nd^{3+} 与 Y^{3+} 离子半径相差较大,浓度超过 1.5at% 后,极易解理。而 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdVO}_4$ 晶体虽然热导性好、分凝系数大,机械性能却不够理想。这就使以上两种材料的应用具有一定的局限性。因为 Y^{3+} 与 Gd^{3+} 的离子半径仅差 3%^[4],理论分析表明它们应该是很好的固溶体,因此本工作将探索生长 $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ 晶体的可行性,测定 Nd^{3+} 在该晶体中的分凝系数,并测量该晶体的密度和热导率。

2 原料合成与晶体生长

2.1 原料合成

将纯度为 4N 的 Nd_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 V_2O_5 原料预烧后分别按以下方程称取:



用混料机混拌 48h 后再取出压成 $\phi 60\text{mm} \times 15\text{mm}$ 的料片,装入 Pt 坩内,在烧料炉中使之以 $150^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度加热升到 1200°C ,在空气的氧环境中保温 10h 后,降至室温即可供生长使用。

2.2 晶体生长

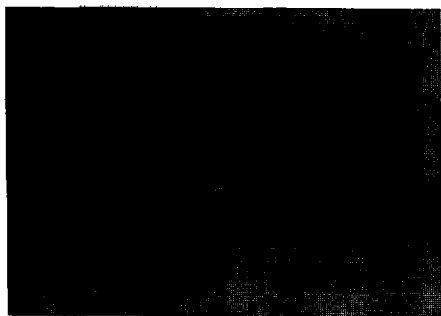


Fig. 1 $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ single crystal

图 1 $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ 单晶

将烧好的 $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ 多晶料放入 $\phi 60\text{mm} \times 45\text{mm}$ 的铱坩锅内,在合适的温场下,即气

液界面温差为 60°C ,熔体内温度梯度为 $12^\circ\text{C}/\text{mm}$,采用中频感应加热,同时为抑制 V^{5+} 的变价,保护气体氮气中要加入 2% 的氧气。用 a 向 YVO_4 单晶作为籽晶,生长拉速为 $2\text{mm}/\text{h}$,转速为 $10\text{r}/\text{min}$,在 1790°C 条件下结晶生长。长出晶体后,再以 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率降至室温。按以上工艺参数长出了等径生长为 40mm ,重为 64.5g 的单晶,如图 1 所示。

3 晶体检测

3.1 晶体质量宏观检测

按以上工艺生长的 $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ 单晶外形特征与同方向生长的 $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ 单晶完全一样,颜色呈玫瑰色,用 10mW 红色 He-Ne 激光器检测无散射颗粒,无包裹体,用 X 光定向仪检测无多晶,切割抛光后用 Tnyman-Green 干涉仪测定其光学均匀性与 $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ 单晶相同,达到光学应用级别。特别是它的机械性能较 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdVO}_4$ 得到改善,克服了 $\text{Nd}^{3+}:\text{GdVO}_4$ 晶体易解理、硬度低的弱点,给晶体加工带来方便。

3.2 单晶结构及晶格常数测定

从生长好的 $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ 单晶上切一小部分,研磨成粉末后由南京大学用 X 射线粉末衍射仪测量,其衍射谱如图 2 所示。图谱分析表明该晶体与 $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ 有完全相同的四方结构,经过数据处理可得该晶体的晶格常数为 $a_0 = b_0 = 0.7178\text{nm}$, $c_0 = 0.6332\text{nm}$,介于 YVO_4 和 GdVO_4 晶体的晶格常数之间。

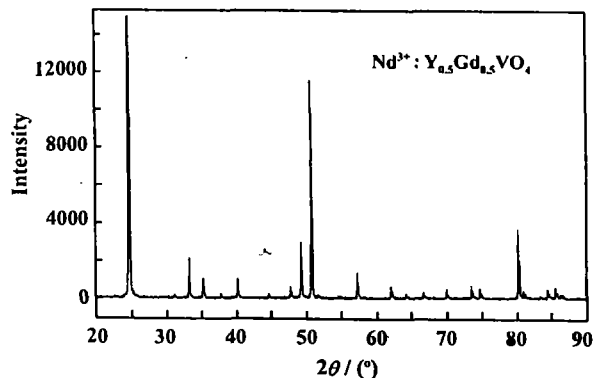


Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ crystal

图 2 $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ 晶体粉末 X 射线衍射谱

3.3 Nd³⁺ 浓度及分凝系数测定

采用型号为 AtomsScan Advantage 的 ICP 光谱仪检测晶体中的 Nd³⁺ 浓度, 取籽晶底部晶体进行测试, 由于杂质浓度低, 固液界面移动慢, 熔体有充分对流及晶体旋转的搅拌作用, 此时有 $k_e = k^* = k_o = c_s/c_l$ ^[5]。测量结果是晶体中含有 0.8at% Nd³⁺, 并由此计算出 Nd³⁺ 在此晶体中的分凝系数为 0.8。

3.4 密度测定

先用精密天平称得晶体质量 M , 再将纯水装入烧杯中称得质量 M_1 , 用细线捆系好晶体后放入烧杯中, 晶体全部浸入纯水, 但不触及杯壁和杯底, 称得质量为 M_2 , 根据公式 $\rho = M/(M_2 - M_1)$ 和多次测量结果得到该晶体密度 $\rho = 5.00\text{g/cm}^3$ 。

3.5 热导率测定

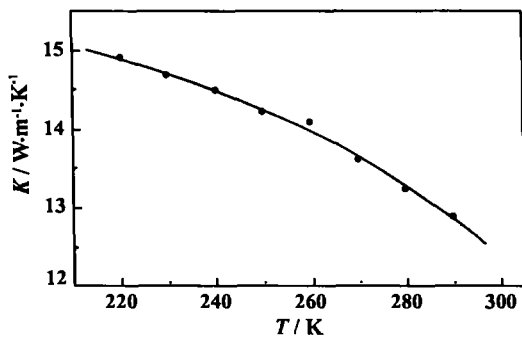


Fig. 3 c directional thermal conductivity of Nd³⁺: Y_{0.5}Gd_{0.5}VO₄ single crystal

图 3 Nd³⁺: Y_{0.5}Gd_{0.5}VO₄ 单晶的 c 向热导率

将 Nd³⁺: Y_{0.5}Gd_{0.5}VO₄ 晶体切割成 2mm × 2mm × 10mm ($a \times b \times c$) 杆状样品, 采用稳态纵向热流法^[6, 7], 测得在室温 297K 条件下, 该晶体 c 向热导率为 12.5W/mK, 如图 3 所示。

4 比较

Nd³⁺: Y_{0.5}Gd_{0.5}VO₄ 晶体是 Nd³⁺: YVO₄ 和 Nd³⁺: GdVO₄ 晶体的固熔体, 表 1 比较了它们的物理性能。从表中所列基本特性可以发现三种晶体结构相同, 生长方法相同, 熔点不同但比较接近, Nd³⁺: Y_{0.5}Gd_{0.5}VO₄ 的密度和晶格常数介于 Nd³⁺: YVO₄ 和 Nd³⁺: GdVO₄ 之间, 它的 Nd³⁺ 分凝系数及热导率在三者中最佳。

5 结论

(1) Nd³⁺: Y_{0.5}Gd_{0.5}VO₄ 晶体可以用提拉法生长, 均匀性达到光学应用级别, 这表明该材料具有一致共熔性; 晶体结构与 YVO₄ 和 GdVO₄ 相同; 晶格常数介于 YVO₄ 和 GdVO₄ 晶体的晶格常数之间, 分别为 $a_0 = b_0 = 0.7178\text{nm}$, $c_0 = 0.6332\text{nm}$; 晶体密度为 5.00g/cm³。

(2) Nd³⁺: Y_{0.5}Gd_{0.5}VO₄ 属于固熔晶体, Y 和 Gd 离子半径的微弱差别克服单元晶体的易解理弱点, 优化了机械性能。

(3) Nd³⁺ 在晶体中的分凝系数为 0.8, 具备生长高均匀性高浓度激光晶体材料所需条件。

表 1 Nd³⁺: YVO₄, Nd³⁺: GdVO₄ 和 Nd³⁺: Y_{0.5}Gd_{0.5}VO₄ 单晶基本特性

Table 1 Basic properties of Nd³⁺: YVO₄ and Nd³⁺: GdVO₄ and Nd³⁺: Y_{0.5}Gd_{0.5}VO₄

Items	Nd ³⁺ : YVO ₄ ^[8]	Nd ³⁺ : GdVO ₄ ^[8]	Nd ³⁺ : Y _{0.5} Gd _{0.5} VO ₄
Melt point / °C	1810	1780	1790
Growth method	Czochralski	Czochralski	Czochralski
Density / g · cm ⁻³	4.22	5.48	5.00
Structure	Zircon - type	Zircon - type	Zircon - type
Lattice constant / nm	$a = b = 0.7119$ $c = 0.6290$	$a = b = 0.72126$ $c = 0.63483$	$a = b = 0.7178$ $c = 0.6332$
Thermal conductivity / W · m ⁻¹ · K ⁻¹	5.1	11.7	12.5
Segregation coefficient of Nd in crystal	0.63	0.78	0.80

(4) $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$ 在室温 297K 的热导率为 12.5W/mK , 热导性能优于 YVO_4 ; 与 GdVO_4 和 YAG 相当, 可作为潜在的高功率 LD 泵浦激光晶体材料作进一步研究。

参考文献:

- [1] Tucker A W, Birnbaum M, Fincher C L, *et al.* Continuous-wave operation of Nd: YVO_4 at 1.06 and 1.34 μm [J]. *Journal of Applied Physics*, 1976, 47(1): 232 - 234.
- [2] Studenikin P A, Zagumennyi A I, Zavartsev Yu D, *et al.* GdVO_4 as a New Medium for Solid-state Lasers: Some Optical and Thermal Properties of Crystals Doped with Nd^{3+} , Tm^{3+} , and Er^{3+} ions [J]. *Quant Electron*, 1995, 25: 1162 - 1165.
- [3] Zagumennyi A I, Ostroumov V G, Shcherbakov I A, *et al.* The Nd: GdVO_4 Crystal: a New Material for Diode-pumped Lasers [J]. *Sov J Quantum Electron*, 1992, 22(12): 1071.
- [4] 苏勉曾. 固体化学导论 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1986: 23 - 27.
- [5] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术 [M]. 北京, 科学出版社, 1997: 411.
- [6] Wu Bai - mei, Yang Dong - sheng, Sheng Song, *et al.* Thermal conductivity of $\text{Cr}_{75}\text{Fe}_x\text{Mn}_{25-x}$ ($x = 16, 18$) alloys [J]. *Acta Physica Sinica*, 1999, 48(6): 1147 - 1151 (in Chinese). (吴柏枚, 杨东升, 盛松, 等. $\text{Cr}_{75}\text{Fe}_x\text{Mn}_{25-x}$ ($x = 16, 18$) 合金的热导 [J]. *物理学报*, 1999, 48(6): 1147 - 1151.)
- [7] Yang Dong - sheng, Wu Bai - mei, Sheng Song, *et al.* Thermal conductivity of superconducting $\text{Hg}_{0.5}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ [J]. *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, 1999, 21(6): 405 - 408 (in Chinese). (杨东升, 吴柏枚, 盛松, 等. 高温超导体 $\text{Hg}_{0.5}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ 的热导 [J]. *低温物理学报*, 1999, 21(6): 405 - 408.)
- [8] Zhang H J, Meng X L, Zhu L, *et al.* Investigations on the Growth and Laser Properties of Nd: GdVO_4 Single Crystal [J]. *Cryst Res Technol*, 1998, 33(5): 801 - 806.