

Nd:YVO₄ 晶体 *a* 向生长研究

徐子颀, 张国春, 赵宗源

(中国科学院理化技术研究所, 北京 100080)

摘要:采用固-液两相混合,使 Nd₂O₃、Y₂O₃ 和 V₂O₅ 在近常温条件下初步合成 Nd:YVO₄ 多晶原料,降低固相合成反应温度,减少 V₂O₅ 在多晶原料制备过程中的挥发。讨论了 *a* 方向 Nd:YVO₄ 单晶生长条件,采用提拉法,以(100)方向进行单晶生长,得到一系列掺杂浓度的 Nd:YVO₄ 单晶。

关键词: Nd:YVO₄; 晶体生长; 提拉法

中图分类号: O782.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2004)06-1015-03

Study on the Crystal Growth of Nd:YVO₄ along (100) Direction

XU Zi-jie, ZHANG Guo-chun, ZHAO Zong-yuan

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 9 February 2004)

Abstract: The Nd:YVO₄ multi-crystal was synthesized by Nd₂O₃, Y₂O₃ and V₂O₅ at a lower temperature, which decreased the volatilization of V₂O₅. Conditions of Nd:YVO₄ crystal growth along (100) direction were investigated and crystals doped different Nd ratios were grown by Czochralski method.

Key words: Nd:YVO₄; crystal growth; Czochralski method

1 引言

掺钕钒酸钇(Nd:YVO₄)是一种性能优良的激光基质晶体,适合于制造激光二极管,特别是中低频率的激光器。与 Nd:YAG 相比,它对泵浦光具有较高的吸收系数和更大的受激发射截面。激光二极管泵浦的 Nd:YVO₄ 晶体,与 LBO、BBO、KTP 等高 NLO 系数的晶体配合使用,能够达到较好的倍频转换效率,可以制成输出红外、绿色、蓝色到紫外等类型的全固态激光器。现在,钒酸钇激光器已在机械、材料加工、波谱学、晶片检验、显示器、医学检测、激光印刷、数据储存等多个领域得到广泛的应用。

Nd:YVO₄ 晶体属四方锆石结构,空间群 D_{4h} , $a = b = 0.712\text{nm}$, $c = 0.629\text{nm}$ 。对 *c* 方向生长的 Nd:YVO₄ 晶体的单晶生长研究,目前已有比较多的报道,但是,关于在 *a* 方向进行单晶生长的相关报道较少。由于 *a* 方向生长的 Nd:YVO₄ 晶体在出光质量和器件加工方面优于 *c* 方向生长的晶体,目前, Nd:YVO₄ 晶体的器件应用厂家对 *a* 方向生长的单晶需求增强。由于受到在晶体生长界面内对称性因素的影响,因此采用 *a* 方向进行单晶生长要比 *c* 向单晶生长困难。*a* 向生长的 Nd:YVO₄ 晶体非常容易产生色差、小角晶界和散射颗粒等缺陷,而且不容易得到大尺寸晶体,众多使用提拉法进行单晶生长的晶体中属于比较难生长的晶体。

作者通过对晶体生长原料配制方法进行改进,采用固-液两相混合,以水作混合介质,使 Y₂O₃ 和 V₂O₅ 在近常温条件下初步合成,然后再在高温条件下进行烧结,进一步提高原料中 YVO₄ 的含量,减少了组分挥发对单晶生长带来的不利影响,另外,选择合适的温场条件、降温速率和转动速率,得到具有较大晶体尺寸、

晶体无色差、无小角晶界和无散射颗粒的 a 方向生长的 Nd:YVO₄ 晶体。

2 实 验

2.1 晶体生长原料的配制

组成 Nd:YVO₄ 晶体生长的基本原料是 Y₂O₃、V₂O₅ 和少量的 Nd₂O₃, 按 Nd 在晶体内的掺杂浓度从 0.1 ~ 3% 配制, 分凝系数约为 0.61, 并按 Nd 原子取代 YVO₄ 中 Y 原子后所得化学式比例称量, 将原料置于有玛瑙球的容器内, 加入 70℃ 适量的水, 然后在球磨机中进行充分研磨混合, 研磨结束后将混合液倾倒入容器中, 在 110℃ 下烘干, 最后在 1000℃ 烧结 3h, 即可得到单晶生长所需原料。

2.2 原料的成分分析

使用德国 BRUKER 粉末衍射仪对未经过烧结和经过烧结的单晶生长原料样品进行粉末 X 射线衍射实验, 得到样品的 X 射线粉末衍射图谱, 测试条件为: Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 40mA, 40kV。

2.3 单晶生长

使用西安理工大学工厂生产的 TDL-J75 型单晶提拉炉进行单晶生长, 选择一定的温度梯度和坩埚充满度, 充入高纯 N₂ 作为保护气体, 用铍金材质的坩埚作容器, 坩埚直径为 60mm, 以 0.2 ~ 0.5mm/h 拉速提拉, 晶体生长时间约为 26h。在晶体生长结束后, 将晶体提起脱离液面, 在当时温度下恒温 2h, 然后启动降温程序, 以 20℃/h 的速率降至室温。取出晶体后进行二次退火, 将晶体放置在专用退火炉中, 以 10 ~ 20℃/h 速率缓慢升温至 1200℃, 在此温度下恒温 10h, 再以 10℃/h 速率降至室温。

3 结果与讨论

多晶生长原料的合成是掺钕钒酸钇单晶生长中的一个重要环节, 以往的原料合成采用传统的固相合成反应技术, 烧结温度高达 1200℃ 以上, 另外, Y₂O₃ 和 V₂O₅ 二者的熔点相差甚远, 使用一般的固相反应技术将会造成 V₂O₅ 的大量挥发, 致使组分出现偏离。图 1 是晶体生长原料未经过高温烧结时样品的 X 射线粉末衍射图谱, 图谱分析结果表明, 样品中已经有部分 YVO₄ 形成, 另外还有 Y₈V₂O₁₇、VO₂、Y₂O₃ 等物相的形成。因为当 Y₂O₃、Nd₂O₃ 和 V₂O₅ 固体原料加入适量水, 经过充分研磨混合后, 氧化物中的 O 原子和水分子中的 H 原子通过氢键相连, 在氧化物固体颗粒表面将吸附大量水分子, 当固-液混合物经加热烘干, 固体颗粒之间发生脱水反应, 固体颗粒通过 —O— 键桥连接, 变得更为紧密, 有利于离子的自扩散和互扩散, 或原有化学键的断裂和新化学键的形成^[1], 即新相的生成。图 2 是上述晶体生长原料在 1000℃ 烧结 3h 所得样品的 X 射线粉末衍射图谱, 图谱分析结果表明, 只有 YVO₄ 组分, 由于 Nd³⁺ 离子在原料中的含量低于 X 射线粉末衍射仪的检出限量, 所以不能在衍射图谱中反映。

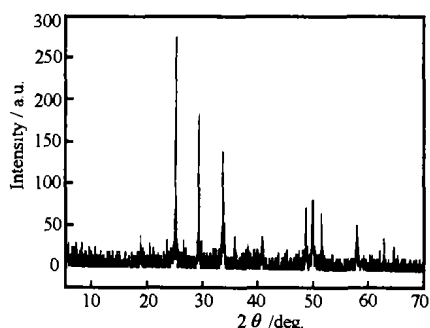


图 1 原料未经烧结的 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of unsintered sample

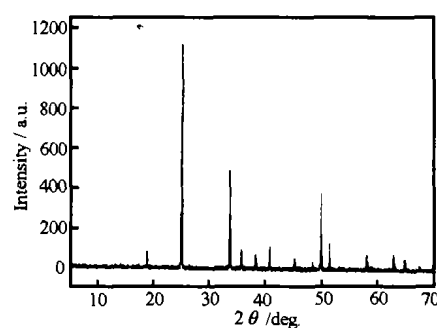
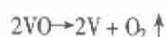
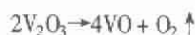
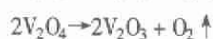
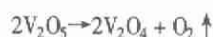


图 2 原料经过烧结后的 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of sintered sample

除了在原料配制过程中, V₂O₅ 由于熔点较低而大量挥发外, 在晶体生长过程中, V₂O₅ 通过以下反应形成低价钒的氧化物, 从而影响了单晶的质量^[2],



在单晶生长过程中, 减少 V₂O₅ 形成低价钒的化合物的有效途径就是缩短单晶生长时间, 因为上述反应随原料加热时间的延长, 变得更加剧烈。当晶体生长原料被多次使用后, 坩埚底部原料的颜色变得更深, 同时生长出的晶体出现散射颗粒的几率也相应增大。

一般来讲, 晶体的生长速率是各向异性的。当晶体生长受到人为强制时, 晶体各晶面生长速率的各向异性无法表现出来, 但有时在强制生长体系中, 晶体的顽强的生长习性也会表现出来的^[3]。以 *c* 轴籽晶生长, 晶体的生长面呈四次轴对称, 该晶面在径向对称的温场中有对称发育的环境, 但是, 当 Nd:YVO₄ 晶体以 *a* 向进行单晶生长时, 在晶体生长界面内由于 *b* 轴和 *c* 轴不等 ($a = b = 0.712\text{nm}$, $c = 0.629\text{nm}$), 即使晶体生长界面处于水平面十分对称的温场环境中, *b* 轴方向和 *c* 轴方向晶体生长速率是不完全相同的。由于 *b* 轴和 *c* 轴在生长界面内表现出的不对称性, 使得 Nd:YVO₄ 晶体以 *a* 向进行单晶生长变得比较困难。此时对晶体生长速率的控制应着重考虑生长速率较低的生长方向, 因此, 对 *a* 方向 Nd:YVO₄ 晶体生长的速率控制要比对 *c* 方向生长的低。

晶体中的散射颗粒和小角晶界是此消彼长的影响因素, 它们的存在严重影响晶体单晶质量。大的温度梯度有利于减小晶体内部的散射颗粒, 但是较大的温度梯度使得晶体内部的应力增大, 当应力增大到一定程度, 晶体结构将发生变化以释放多余的应力, 从而形成小角晶界。对 *a* 方向 Nd:YVO₄ 晶体生长同样要选择适当的径向温度梯度和纵向温度梯度。

等径控制对 *a* 方向 Nd:YVO₄ 晶体生长也十分重要。在等径生长初期的晶体界面为稍稍突起的近似平面, 但是由于该晶体热导率很小, 尤其大尺寸晶体的中心部分不易散热, 容易过早地引起界面发生翻转, 即从微凸界面变成中空的内凹界面, 导致晶体无法继续生长。采取以下措施可以解决: (1) 适当增大后热室的纵向和径向温度梯度; (2) 改进保温层结构, 使得界面温度梯度增大; (3) 采用较低的晶转速率以减弱熔体中强迫对流的速率。采用以上措施后, 晶体长度达到 40mm 以上仍然保持微凸近似平面。图 3 是 Nd:YVO₄ 单晶照片, 晶体尺寸为 20mm × 32mm × 24mm, 重量为 55g。该晶体 Nd 含量为 0.3%, 而且晶体无散射颗粒, 无小角晶界。



图3 (100)方向生长的 Nd:YVO₄ 晶体

Fig.3 Nd:YVO₄ crystal grown along (100)

4 结 论

通过对晶体生长原料配制方法进行改进, 采用固-液两相混合, 以水作混合介质, 使 Y₂O₃ 和 V₂O₅ 在近常温条件下初步合成, 减少了组分挥发对单晶生长带来的不利影响, 在适当的温度梯度条件下, 选择合适的拉速和转速, 以 *a* 方向生长出无散射颗粒、无小角晶界、Nd 掺杂浓度从 0.1 ~ 3% 的一系列 Nd:YVO₄ 晶体。

参 考 文 献

- [1] 唐小真, 等. 材料化学导论[M]. 高等教育出版社, 1997.
- [2] Erdei S, Johnson G G, Ainger F W[J]. Cryst. Res. Technol., 1994, 29(6): 815-828.
- [3] 张克从, 等. 晶体生长科学与技术[M]. 科学出版社, 1997.