

技术开发

Nd:YVO₄ 晶体的原料制备
及合成条件研究诸月梅 熊建华^{*} 林博 滕硕

(中科院福建物质结构研究所 福州 350002)

摘 要:本文详细介绍了液相法掺钕钒酸钇晶体的原料合成,并讨论了影响原料纯度的制备条件。用本方法合成出的原料已生长出 $\phi 30 \times 40\text{mm}$ 的大尺寸优质掺钕钒酸钇单晶。

关键词:掺钕钒酸钇晶体;原料合成;制备;激光器;泵浦;

中图分类号:O 612.3 文献标识码:A

Raw Material Synthesis of Nd:YVO₄ Crystal and Investigation on this Reaction

Zhu Yuemei Xiong Jianhua Lin Bo Teng Shuo

(Fu Jian Material Structure Institute of Chinese Scientific Institute)

Abstract: This paper described the raw material Synthesis of Nd:YVO₄ on liquid phase reaction. The effects of operations conditions was also discussed. With this raw material. The fine big Nd:YVO₄ single crystal ($\phi 30 \times 40\text{mm}$) have been successfully produced.

Keywords: Nd:YVO₄ crystal; Raw material synthesis

1 前言

二极管泵浦的掺钕钒酸钇绿光激光器近年在国际市场上获得了迅速发展,大尺寸掺钕钒酸钇晶体不仅可为大尺寸器件提供晶胚,而且能提高产率降低生产成本,具有巨大的经济效益。而高质量的晶体必须有高纯度的原料,我们对比了各种制备条件,确定了用液相法合成掺钕钒酸钇晶体原料的标准化方案(固相法均匀性和纯度皆较差,故不作讨论),从而进一步提高了原料的纯度。用提拉法生长出高质量的晶体,而且剩料可以反复多次使用,其中 $\phi 30 \times 40\text{mm}$ 的大尺寸优质掺钕钒酸钇晶体已批量生产。

2 原料及合成

2.1 原料组分

收稿日期:2000-04-12

作者简介:诸月梅,女,高级工程师 1978 年毕业于南京大学化学系,多年来从事催化化学和晶体材料研究工作。曾获福建省科技进步一等奖。

NH₄VO₃:分析纯(上海试剂三厂);

Y₂O₃:99.999%(长春应化所);

Nd₂O₃:99.999%(长春应化所);

2.2 合成

根据反应配比及掺钕百分比计算出原料用量,把称量好的 NH₄VO₃ 溶于定量热的稀氨水中,然后加入适量的络合剂^[1]除杂并抽滤,氧化钇及氧化钕溶于定量热硝酸中,两种溶液以细流缓慢注入装有搅拌器的容器内,在反应过程中用氨水调节 pH 值,反应结束后 pH 值应在 7.8 ± 0.1 之间。白色沉淀经离心烘干后压片,在保纯炉中以 $1250^\circ\text{C}/8\text{h}$ 烧结。

3 结果与讨论

3.1 物料配比的确定

钕钇的配比常由晶体生长工艺确定,不同的生长工艺从富钕 2~6mol% 到化学当量比不等^[2,3]。根据我们的晶体生长条件,为了确定合适的钕钇比,用液相法分别配制了富钕 0mol% 到 4mol% 的原料,对提拉法生长晶体后的剩料逐一取样,用络合

滴定法分析每个样品中钇钒组份比,其结果列于表1中。

表1 剩料中富稀土(钇、铈总量)百分比

原料富稀土百分比	0	1	2	3	4
剩料富稀土百分比	0.71	1.84	2.78	3.72	4.93

钇酸钒的同成份点为富钇 2.84mol%,为了保证晶体生长时物料比在同成份点附近,我们的掺铈钇酸钒原料采用富稀土(Y+Nd)2.1mol%的配比。

3.2 分凝系数的确定

用分光光度计扫描,从 5.0mol%Nd:YVO₄ 的原料生长出的晶体样品(厚 2mm)及参考样品(厚 1mm 的 1.0mol%Nd:YVO₄ 片)比较它们在 757nm 处的 Nd³⁺吸收峰,前者为后者的 3.12 倍。说明晶体中 Nd³⁺的浓度为 3.12mol%得出的分凝系数为 0.62,与有关报道中的 0.63 吻合^[4]。

3.3 pH 值的选择

钇酸盐在不同的 pH 值下容易缔合成不同的多钇酸盐^[5],对 YVO₄ 原料的 X 射线衍射发现,在 d 值为 2.90~3.10 区间,常有 YV₃O₉ 的相谱出现,而这种多钇酸盐在高温下分解会有大量的 V₂O₅ 挥发:



此类反应易引起原料和组份偏移导致的晶体光散射,故原料制备的关键在于防止多钇酸盐的形成。在 pH 值小于 4 和 pH 值大于 9 时都会有类似的缔合副反应发生。偏弱碱性条件可以有效的防止此类副反应的发生。故我们确定的反应 pH 值为 7.8±0.1。

3.4 灼烧温度的选择

对原料不同温度下灼烧的失重分析结果如表 2 所示。

表2 灼烧失重(350g 掺铈 2%钇酸钒原料)

温度/℃	1000	1100	1200	1300	1400
失重/g	10.23	10.69	10.72	10.73	13.97

灼烧温度在 1300℃ 以上时,原料颜色偏黄,是因为在高温下钇酸钒发生分解反应,



故失重明显增加。原料呈 V₂O₅ 的橙黄色,导致组份偏移,而温度过低,则不能有效除去有机杂质。经反复筛选,我们选用了 1250℃ 灼烧 8h,原料用 X 射线衍射分析,无多钇酸盐杂峰。

4 结论

采用本文介绍的液相沉淀法合成的原料在晶体生长中取得了很好的效果。生长出的 ϕ30 × 40mm 的大尺寸优质掺铈钇酸钒晶体呈玫瑰色,无多晶,无散射,无生长纹,已投入工业化生产并大量出口。

参 考 文 献

- [1] L.F.Audrieth 主编,申译文译,《无机合成》,科学出版社,1962(3):101.
- [2] Rubin J.J and Uiter G Van.J. Appl. Phys., 1966, 37(7):2920.
- [3] Morrison AD, Materials Science, 1973, 8:1666.
- [4] 孟宪林,等,《人工晶体学报》,vol.28, No.1 P23-28.
- [5] Pope, M.T., B.W., Quarterly, Rev., 1968, 22(40):527.

国产氯代吡啶将替代进口货

近日,天津师范大学成功地完成了该项目的研究,并与环球磁卡股份公司联合建立了以其下游产品为主要生产对象的吡啶系列产品生产基地,从而结束了我国长期依赖进口的局面。

氯代吡啶是生产某些农药、医药、染料、防霉剂、防腐剂等精细化学品和专用化学品必需的中间体,应用范围很大。天津师范大学经过 4 年的艰苦攻关,用一步法定向合成氯代吡啶,优化了整个生产工艺,无废液、废气排放,提高了产品的质量,降低了成本,同时还开发了十多种下游产品。

有关专家认为:此项目填补了国内空白,技术处于国际领先水平,国家计委将此项目列为国家高新技术产业化推进项目,天津市已将该项目列为重大高新技术产业化项目。目前环球磁卡股份公司和天津师范大学联合组建的环球精细化工公司,计划在年内建成 1000 吨氯代吡啶生产线,并使开发出的十多种下游产品形成生产能力,使之成为以氯代吡啶为中间体、拥有自主知识产权的精细化工产品基地。