

Nd·YVO₄ 晶体的弹性常数

王汝菊 李凤英 吴 星 杨华光

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

提要 利用高精度高频超声技术,在室温常压下,脉冲回波重合法测定了四方晶系 YVO₄ 和分别掺质 1at-%, 2at-% Nd³⁺ 的 Nd·YVO₄ 晶体的声速,根据声波沿晶体不同对称方向传播的纵波和横波速度,得到六个独立的二阶弹性常数 C_{11} , C_{44} , C_{66} , C_{33} , C_{12} 和 C_{13} , 由此计算了热力学参数德拜温度,并比较 Nd³⁺ 掺入量对它们的影响。还报道了弹性常数 C_{66} 的异常变化,在一对(010)面上,沿[010]极化方向施加对顶挤压时,相应的横波脉冲回波强度急剧减弱,传播时间也发生明显变化。

关键词 Nd·YVO₄, 声速, 弹性常数

1 引 言

Nd·YVO₄ 是一种优良的激光晶体。它具有大的受激发射截面、适宜的亚稳态寿命、强而宽的抽运吸收带,因此特别适合制作低阈值、高效率的 LD 抽运的晶体激光器^[1]。近年来,LD 抽运 Nd·YVO₄ 激光器的研究和开发进展迅速,已有大量多种类型的激光器进入商品市场^[2,3]。晶体激光器中由于热耗散引起激光晶体内出现热应力、热应力双折射、热透镜等热效应是激光器设计时必须考虑的问题,而与这些热效应强弱直接相关的晶体弹性性能尚未见报道。我们发表 Nd·YVO₄ 的弹性常数,供激光器设计者参考。

弹性常数是与晶体点阵振动有关的基本参数,是理论研究包括多体力在内的固体中微观相互作用的重要实验依据。利用高频超声技术,通过测量超声波在晶体某些对称方向传播的声速,可以得到表示晶体动态应力—应变关系的二阶和高阶弹性常数,及提供热状态方程的重要参数。我们采用脉冲回波重合法,测定了提拉法生长的纯 YVO₄ 和掺不同 Nd³⁺ 浓度的 Nd·YVO₄ 单晶在室温常压下的声速,从而得到晶体的弹性常数,并推算出德拜温度。

2 实验方法

超声波在弹性介质中传播的速度 V (称为介质的声速),与介质本身的性质和状态有关,主要决定于介质的密度(ρ) 和有关的弹性常数。通常,固体弹性能(Φ) 对拉格朗日应变(η) 的级数展开可表示为^[4]

$$\rho_0 \Phi = (1/2) C_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + (1/6) C_{ijklmn} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} + (1/24) C_{ijklmnpq} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{pq} + \dots \quad (1)$$

其中

$$C_{ijkl} = \rho_0 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right)_{\eta_{ii} = 0, \eta_{kl} = 0} \quad (2)$$

为二阶 Brugger 有效弹性系数,只在简谐近似条件下计及,它是由 81 个分量组成的四阶对称

张量,不同晶系的晶体,独立弹性常数的个数随对称性的增高而减少。

YVO₄ 晶体属于空间群为 $I4_1/amd$ 的四方晶系,每个晶胞有 4 个化学式单元。根据晶体的无源声波方程(又称 Christoffel 方程)^[5],并对 C_{ijkl} 采用 Voigt 符号,下脚标 $ijkl$ 可做相应简化,即 $11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23 = 32 \rightarrow 4, 31 = 13 \rightarrow 5, 12 = 21 \rightarrow 6$, 不难推导四方晶系有 6 个独立的二阶弹性常数: $C_{11}, C_{44}, C_{66}, C_{33}, C_{12}$ 和 C_{13} , 方程的解可给出沿晶体不同方向传播的声速与它们的对应关系,见表 1^[6]。

表 1 四方晶系($4mm, \bar{4}2m, 422, (4/m)(2/m)(2/m)$)声速与弹性常数的关系

Table 1 Relation between velocities and elastic constants on tetragonal crystals ($4mm, \bar{4}2m, 422, (4/m)(2/m)(2/m)$)

Propagation direction	Polarization direction	ρV^2
[100]	[100]	C_{11}
[100]	[001]	C_{44}
[100]	[010]	C_{66}
[001]	[001]	C_{33}
[001]	in xy plane	C_{44}
[110]	[110]	${}^* C_A$
$[\sqrt{2}/2, 0, \sqrt{2}/2]$	$[\sqrt{2}/2, 0, \sqrt{2}/2]$	${}^* C_B$

$${}^* C_A = (1/2)(C_{11} + C_{12} + 2C_{66}), \quad {}^* C_B = (1/4) \{ (C_{33} + 2C_{44} + C_{11}) + \sqrt{(C_{11} - C_{33})^2 + 4(C_{13} + C_{44})^2} \}.$$

以高纯的 Y₂O₃, Nd₂O₃ 和 V₂O₅ 为原料,采用提拉法生长的纯 YVO₄ 单晶和含 Nd³⁺ 量分别为 1% 和 2% (at-%) 的 Nd·YVO₄ 单晶,按表 1 列出的取向要求,经 X 光定向(方向精度 < 1°),切割晶体,研磨后制成超声测试样品。根据浮力原理,利用感量为 0.01 mg 的微量分析天平,逐一对所有样品做了室温密度测量。

超声测量是在 MATEC-6600 型超声测量仪上进行的,采用脉冲回波重合法^[7](简称 PEO),测量系统框图如图 1 所示。超声波在样品中往返传播时,通过精确调整连续波振荡器的扫描频率,使得射频脉冲任意两个回波的载波处于正确的周-周重合状态(见图 2 所示),其重合频率的倒数正是两回波间声波传播所经历的时间,PEO 测量频率精度为 10⁻⁵。本文用石英换能器,室温常压和 10 MHz 工作频率,测量超声波(包括纵向和横向两种模式)在样品中的传播时间(灵敏度为 0.5 ns),得到晶体的声速和二阶弹性常数,进而推算与晶格振动频率相关的德拜温度 Θ_D 。四方晶系的德拜温度 Θ_D 和弹性常数间的关系如下^[8]

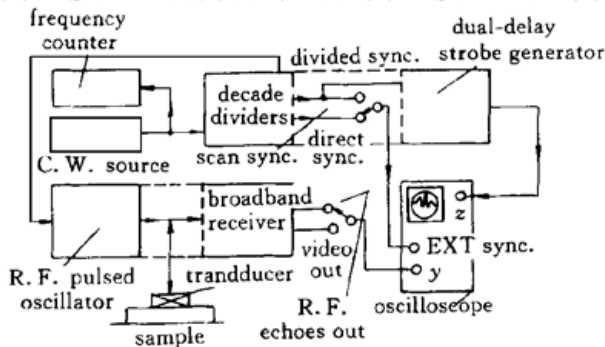


图 1 PEO 测量系统框图

Fig. 1 Block diagram for PEO electrical system

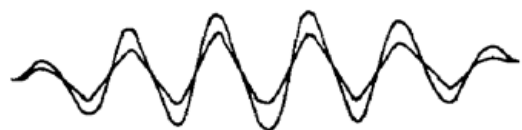


图 2 两回波正确的周-周重合示意图

Fig. 2 Typical pair of overlapped echoes

$$\Theta_D = (h/k)(9N/4\pi\tau)^{1/3}\rho^{-1/2}J^{-1/3} \quad (3)$$

$$1290J = 288f_1 + 144f_2 + 512f_3 - 125f_4 + 96f_5 + 375f_6 \quad (4)$$

其中 $f_1 \sim f_6$ 为二阶弹性常数 C_{ij} 的组合, h 和 k 分别为普朗克常数和玻耳兹曼常数, N 为晶胞中原子数, τ 表示晶胞体积。

对 1at-% Nd·YVO₄(100) 和(001) 样品, 还采用了相比较法(简称 PC)^[9] 测量相应的超声速度, 与 PEO 的结果进行比较。

3 实验结果

选用纯 YVO₄ 和两种不同 Nd³⁺ 掺量的 Nd·YVO₄ 样品, 尺寸均不相等, 其中纯 YVO₄ 和 2at-% Nd·YVO₄(100) 和(001) 样品, 在[010] 方向的长度超过 30 mm。为观测晶体声学性能均匀程度, 采用分区测量, 即在样品(100) 和(001) 晶面, 沿[010] 方向划分左、中、右三段区域(见图 3), 在同样测量条件下比较相应的声速值。

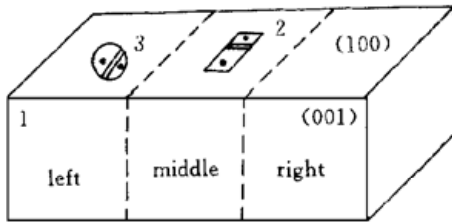


图 3 样品分区测量示意图

1: 样品; 2: 横波换能器; 3: 纵波换能器

Fig. 3 Schematic illustration of divided region for sample measurement

1: sample; 2: transducer for shear wave;

3: transducer for longitudinal wave

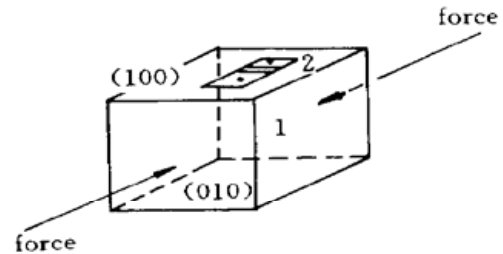


图 4 样品被施加对顶挤压示意图

1: 样品; 2: 横波换能器

Fig. 4 Schematic illustration of applied a pair of compressive force to sample

1: sample; 2: transducer for shear wave

计算德拜温度 Θ_D 时, 认为纯 YVO₄ 和 Nd·YVO₄ 的晶格常数^[10] 近似相同, 即 $a = b = 0.71192$ nm, $c = 0.62898$ nm, 晶胞中化学式单元都为 4。已知 X 射线衍射法测量纯 YVO₄ 的密度 $D_x = 4.247$ g/cm³ (25°C), 超声测量和计算结果见表 2。

引人注意的是 C_{66} 的异常变化, 表 1 所示 C_{66} 是对应于声波沿[100] 方向传播, [010] 极化方向的纯横波模式, 以 2at-% Nd·YVO₄ 为例, 在一对(010) 面的任何局部位置, 沿[010] 极化方向人为施加对顶挤压时(见图 4), 观察到来自样品的脉冲回波强度急剧减弱, 第一、二回波的幅度分别由原来的 3.7 和 2 减至 1.7 和 0.7, 相应的衰减系数 α 也同时由 2.89 dB 增加到 3.30 dB, 相对变化约为 14%。这里,

$$\alpha = (20/2L) \log(E_n/E_{n+1}) \quad (5)$$

其中 L 为声波传播方向样品的长度, E_n 和 E_{n+1} 分别为来自样品的相邻两脉冲回波的振幅。与此同时, 原来被重合的两个脉冲回波立刻错开, 样品中声波的传播时间明显增加, 约为 5 ns, 远超出本仪器的测时灵敏度 0.5 ns, 相应的声速减少约为 0.4%; 当对顶挤压撤消时, 回波强度立即复原, 错开的两回波恢复重合状态。 C_{66} 模量的这一异常现象, 在 YVO₄, 1at-% Nd·YVO₄ 和 2at-% Nd·YVO₄ 三种样品中都存在, 且回波幅度及传播时间的变化也大致相同, 而在晶体不同方向的其他声学模式, 尚未观测到类似现象。需要指出的是, 在人为施加对顶挤压时, 没有加进

表 2 纯 YVO_4 和两种不同 Nd^{3+} 掺量的 $\text{Nd} \cdot \text{YVO}_4$ 晶体在室温下的超声结果比较
Table 2 The measured results and calculated elastic constants at room temperature for pure YVO_4 and $\text{Nd} \cdot \text{YVO}_4$ crystals using ultrasonic technique

Sample	Pure YVO_4			1at-% $\text{Nd} \cdot \text{YVO}_4$	2at-% $\text{Nd} \cdot \text{YVO}_4$		
$\rho / \text{g/cm}^3$	4.243 ± 0.003 (18.5°C)			4.252 ± 0.003 (17.1°C)	4.264 ± 0.0005 (18.2°C)		
Propagate [100]							
Length/mm	10.098			11.676	11.615		
	Left	Middle	Right		Left	Middle	Right
$V_l / \text{km/s}$	7.589	7.592	7.592		7.599	7.597	7.592
V_l (Average)	7.591 ± 0.001			7.574 ± 0.003 (7.584)*	7.596 ± 0.002		
C_{11} / GPa	244.51			243.94	246.04		
$V_{s1} / \text{km/s}$	1.941	1.958	1.959		1.939	1.940	1.938
V_{s1} (Average)	1.953 ± 0.007			1.941 ± 0.037 (1.954)*	1.939 ± 0.0003		
C_{66} / GPa	16.18			16.03	16.03		
$V_{s2} / \text{km/s}$	3.376	3.375	3.368		3.360	3.368	3.364
V_{s2} (Average)	3.373 ± 0.003			3.365 ± 0.001 (3.362)*	3.364 ± 0.002		
C_{44} / GPa	48.27			48.15	48.26		
Propagate [001]							
Length/mm	10.026			14.619	13.200		
	Left	Middle	Right		Left	Middle	Right
$V_l / \text{km/s}$	8.594	8.596	8.605		8.589	8.582	8.583
V_l (Average)	8.598 ± 0.004			8.600 ± 0.002 (8.612)*	8.585 ± 0.002		
C_{33} / GPa	313.70			314.46	314.24		
$V_s / \text{km/s}$	3.367	3.369	3.373		3.368	3.361	3.363
V_s (Average)	3.370 ± 0.002			3.372 ± 0.0006 (3.365)*	3.364 ± 0.002		
C_{44} / GPa	48.18			48.36	48.26		
Propagate [110]							
Length/mm	6.052			6.176	8.143		
$V_l / \text{km/s}$	6.196 ± 0.002			6.188 ± 0.001	6.175 ± 0.002		
* C_A / GPa	162.91			162.81	162.62		
Propagate [***]							
* } Length/mm	18.887			11.090	12.546		
* } $V_l / \text{km/s}$	7.373 ± 0.0007			7.369 ± 0.001	7.346 ± 0.0005		
* } * C_B / GPa	230.64			230.88	230.11		
Calculate							
C_{12} / GPa	48.93			49.65	47.14		
C_{13} / GPa	81.09			81.55	79.07		
Θ_D / K	443			441	442		

* : The measured results using phase comparison method; [***] represents [$\sqrt{2}/2, 0, \sqrt{2}/2$].

任何外部的热传导和电场等因素的影响。

4 讨 论

从表 2 不难看出, 三种不同样品中随着 Nd^{3+} 掺入量的增多, 室温测量相应样品的密度有

少量增加, 2at-% Nd·YVO₄ 比纯 YVO₄ 的密度增加 5%。Nd·YVO₄ 中 Nd³⁺ 替代 YVO₄ 中 Y³⁺, Nd³⁺ 的摩尔质量大于 Y³⁺ 的摩尔质量, Nd³⁺ 的离子半径大于 Y³⁺ 的离子半径, 掺入 Nd³⁺ 引起晶胞体积的变化不足以抵偿摩尔质量增大, 就会引起密度少量增加。

超声测量所用的每一块样品都是经过严格的 X 光定向, 因而, 分别由晶体 [100] 和 [001] 方向传播的横波速度, 得到的相应弹性模量 C_{44} 完全自洽。

分别采用了 PEO 和 PC 方法, 测量同一块 1at-% Nd·YVO₄ 的 (100) 和 (001) 样品, 得到的相应于 C_{11} , C_{66} , C_{44} 和 C_{33} 的声速值基本吻合。

在晶体生长过程中, 从熔体中生长 Nd·YVO₄ 单晶, 由于 Nd 的分凝系数 $k < 1$, 故沿晶体生长方向 Nd 浓度有改变, 随晶体长度的延伸, 熔体中 Nd 浓度略有增加, 因此, 生长的晶体越长, 晶体的均匀程度越难以保证。对纯 YVO₄ 和 2at-% Nd·YVO₄ 长条形样品分区域测量的结果显示, 声波分别沿 [100] 和 [001] 方向传播时, 在 (100) 和 (001) 晶面左、中、右三段不同部位, 观测到的各声波模式相应的速度基本一致。可以认为, 生长较长晶体时, 由于分凝系数 $k < 1$ 引起的 Nd 浓度变化, 对晶体中声的传播速度并无影响。

超声研究结果反映了 Nd·YVO₄ 晶体中 Nd³⁺ 掺入量增多时, 对相应的声速和弹性模量有不同程度的影响, 分别用 V_d 和 C_d 表示它们的相对变化。这里

$$V_d = [(V_{\max} - V_{\min})/V_{\text{aver}}] \times 100\% \quad (6)$$

$$C_d = [(C_{\max} - C_{\min})/C_{\text{aver}}] \times 100\% \quad (7)$$

无论是纯模方向, 还是非纯模方向, 所有模式声波速度随 Nd³⁺ 掺入量的变化都 $< 1\%$, 均在 PEO 法声速测量的误差范围内, 相应的 C_d 变化也 $< 1\%$ 。可以说, 在 Nd·YVO₄ 中, Nd³⁺ 加入量由零增至 2at-% 时, 对其弹性常数的影响能被忽略。从晶体生长角度讲, 生长掺质晶体的目的是为了使其具有某种特性或改变它的某种性能^[12], YVO₄ 中掺入 Nd³⁺ 后, 产生了光受激发射的特性, 而晶体结构并没有发生变化, 当 Nd³⁺ 掺量至 2at-% 时, 实测的密度值也只有微量改变, 因此, 声波速度不会受到大的影响, 这与本文上述的结果基本一致。

德拜温度 Θ_D 是研究晶体热状态方程的重要参数, 它标志晶格振动最高频率的热能对应的温度。文中 (3) 式表明它与晶体原子体积 (τ/N), 密度和二阶弹性常数的函数 (J) 有直接关系, 由于 Nd·YVO₄ 与 YVO₄ 同属空间群为 $I4_1/amd$ 的四方晶系, 晶格常数近似不变, 计算各样品 Θ_D 时, 弹性常数将成为主要影响因素, 虽然其中的 C_{12} 和 C_{13} 变化稍大, 对 Θ_D 并未产生很大影响。

上述 C_{66} 的奇异现象, 是我们多年超声实验研究中首次观测到的。对此现象的存在、成因及研究价值等诸多问题, 还有待进一步探讨。

参 考 文 献

- 1 R. A. Fields, M. Birnbaum, C. L. Fincher. Highly efficient Nd·YVO₄ diode-laser end-pumped laser. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(23): 1885~ 1886
- 2 M. D. Selker, T. J. Tohnston, G. Frangineas. > 8.5 Watts of single frequency green from a diode pumped intra-cavity doubled ring laser. Conference on Lasers and Electro-optics, Postdeadline Papers, Anaheim, California, June 2~ 7, 1996. 21
- 3 David Hargis, Allen Earman. Diode-pumped microlasers promise portable projectors. *Laser Focus World*, 1998, (5): 243~ 246
- 4 K. Brugger. Thermodynamic definition of higher order elastic coefficients. *Phys. Rev. A*, 1964, **133**: 1611~ 1612

- 5 B. A. Auld. Acoustic Fields and Waves in Solids (Volume 1). A Wiley-Interscience Publication, John Wiley, 1973. 163~ 165
- 6 H. A. A. Sider, G. A. Saunders, B. James. The pressure and temperature dependences of the elastic behaviour of lithium tetraborate. *J. Phys. Chem. Solids*, 1990, **51**(5):457~ 465
- 7 Wang Jifang, Yuan Maosen, Li Huali. An apparatus of puls echo overlap method. *Physics* (物理), 1985, **14**(6): 372~ 373 (in Chinese)
- 8 W. P. Mason. Physical Acoustic Principles and Methods (Vol. 1, Part B.). New York and London: Academic Press, 1965. 26
- 9 H. J. McSkimin. Principles and Methods. In: W. P. Mason ed. Physical Acoustic 1 (Part A), New York: Academic Press, 1964. 315~ 317
- 10 Powder Diffraction File, Inorganic Volume, No. PDIS-18iRB; Published by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1974, p375, Number 17~ 341
- 11 J. Szilard. Ultrasonic testing, non-conventional testing techniques. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, 1982. 11~ 23
- 12 Zhang Kecong, Zhang Lehui. Condensed matter physics series-science and technique of crystal growth. Beijing: Science Press, 1997. 401~ 520 (in Chinese)

Ultrasonic Study on Nd :YVO₄ Crystals

Wang Ruju Li Fengying Wu Xing Yang Huaguang

(*Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Using the ultrasonic technique with high precision, the sound velocities of tetragonal crystal YVO₄, 1at-% Nd :YVO₄ and 2at-% Nd :YVO₄ have been measured at the ambient temperature and pressure by the pulse echo overlap method. Six independent second order elastic constants (C_{11} , C_{44} , C_{66} , C_{33} , C_{12} and C_{13}) of crystals and Debye temperature Θ_D have been obtained from longitudinal and shear velocities propagated along different orientations. The results indicate no change of these parameteres with different Nd³⁺ concentrations. An abnormal phenomena on C_{66} was observed with putting a pair of compressive force on (010) faces of the crystal along polarisation direction [010] of the transducer.

Key words Nd :YVO₄, sound velocity, elastic constants