

用于激光研究的钒酸钇大单晶的生长

含有三价稀土离子的钒酸钇，对于激光器及磷光体的应用是有意义的^[1,2]。它是四方晶体，具有硫酸锆的结构，空间群为 D_{4h}^{19} ，晶格常数为 $a=7.13$ 埃、 $c=6.18$ 埃，每个晶胞中含有 4 个分子。根据晶格常数来计算，其密度为 4.31 克/立方厘米，而对这里所述的晶体测得的密度为 4.23 克/立方厘米。测出的莫氏硬度在 3~4 之间。纯晶体是完全透明的，当稍为还原时，则呈黄色。过去 YVO_4 单晶是从 $NaVO_3$ 和 V_2O_5 溶剂中生成的^[1,3]，但是长出的晶体太小，以致不能应用，如果化合物能均匀地熔化，而且能够得到稳定的熔化条件，则从熔体中拉晶的恰克拉斯基法通常就用于生长大的晶体^[4,5]。对于高熔点的氧化物，通常是装在铍坩锅内，采用直接或间接加热。加热的安排是，在熔体表面中心部分温度最低。这种条件一般是有利于向晶种上面生长的。但是应该注意，钒酸盐的熔体在大气中是不稳定的。为了保持熔融状态，温度需要超过 $2,000^{\circ}C$ 。在这温度下，从熔体内部就会不断地产生氧。早在 1961 年，巴恩斯(Barns)和鲍尔曼(Ballman)就发现，让 N_2 流经熔体表面就可抑止氧的产生^[6]。在此条件下，熔物大约在 $1940^{\circ}C$ 熔化。它也是不透明的，因此通过辐射迅速散发热量，这就使它很难在传导性的热散槽上成核。但是巴恩斯和鲍尔曼仍然能够在铍丝上长出晶核，并且在盖有铂热屏的铍坩锅(直径 1/2 吋，高 1/2 吋)中用高频加热熔体，通过一个 5/8 吋的孔拉出晶体。拉出的晶体会变色，且有单晶区，可在氧中退火变成淡色晶体。

对于激光工作物质，尤其是对 $YVO_4:Eu$ 磷光体的不断研究，促使我们去发展钒酸盐光学晶体的制备方法。我们选用氢氧炉作为主要的加热源。燃烧器、燃烧室和坩锅的安置如图 1 所示。总的装置和氧化锆铸件燃烧室的设计已由林德公司的查佛特(F. Charvat)加以介绍。坩锅由 0.060 吋厚的 Ir 制成，并在其外壁镀上一层锆氧。我们发现，0.005 吋厚的、被火焰喷射的敷层可大大延长坩锅的有效寿命。火焰加热比之高频感应加热，具有某些优点，因为在后一种方法中，坩锅上薄的部分容易过热而烧坏。此外，由于温度是通过有调节的气流进行控制，所以在 $2000^{\circ}C$ 的温度下，不需要温度控制元件。

第一次拉 YVO_4 晶体时使用了 Y_2O_3 和 V_2O_5 的机械混合粉末原料。从这种混合物得到的晶体与后来西耳伐尼亚电器产品公司用沉淀原料拉出来的相比，其光学质量要差得多。下面介绍拉 YVO_4 晶体的过程。

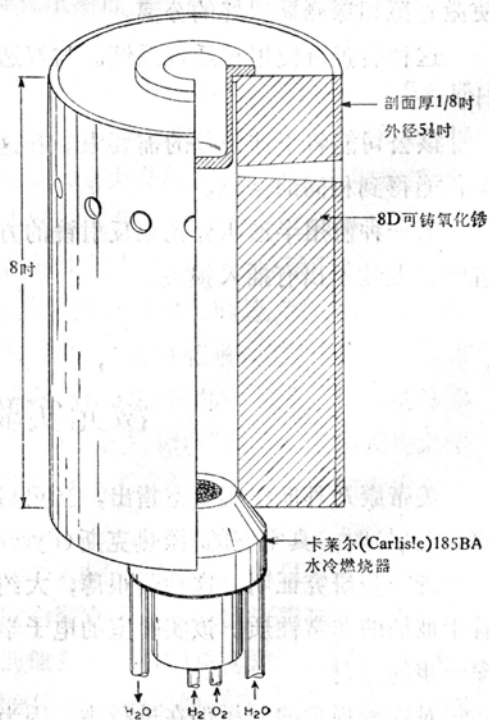


图 1 生长单晶的燃烧炉。

将空坩埚加热至 $1,900^{\circ}\text{C}$ ，同时在其表面上通氩气流。用氩气来减少熔体表面的沸腾现象比氮气有效。然后把 YVO_4 粉料加入，份量逐渐增多。一边加入一边烧结，因而使其体积大大减少。当坩埚装满时，温度升至 $2,000^{\circ}\text{C}$ 。在这一温度下，大部分原料都熔化了，但其上面一层仍然是固体，形成一层硬壳。用一根钹棒在这壳上打一个 $1/4$ 吋的洞，然后使熔融状态保持一小时或更长的时间，使上面的壳硬化，再把洞扩大至 1 吋，并再加上原料，直到熔体表面在硬壳口以下 $1/4$ 吋时为止。必须注意防止熔体和壳口的接触，否则将在壳上成核。在下种前，把温度降低到 $1,940^{\circ}\text{C}$ 。在这一条件下，通以 15 呎³/时的氩气流，便得到一个稳定的融体。

掺有三价稀土离子的 A 轴和 C 轴 YVO_4 晶体，已经生长到直径为 $1/2$ 吋。一根拉出来的晶体如图 2 所示。稀土离子是用 99.99% 纯度的氧化物加进去的，电荷补偿是加入等量的 NH_4VO_3 。 $1/4$ 吋/时的生长速度和 22 转/分的旋转速度足以产生高质量的 YVO_4 晶体。分析表明，拉出的晶体的组成为 YVO_4 。因为晶体的主切面垂直于 A 轴，所以 C 轴晶体比较容易生长。长出的晶体在纯氧中退火 12 小时，以消除其褪色现象。约翰逊和托马斯 (Thomas) 利用按上法制备的 $\text{YVO}_4:\text{Tm}^{3+}$ 晶体，已经成功地得到了 2 微米附近的激光作用。

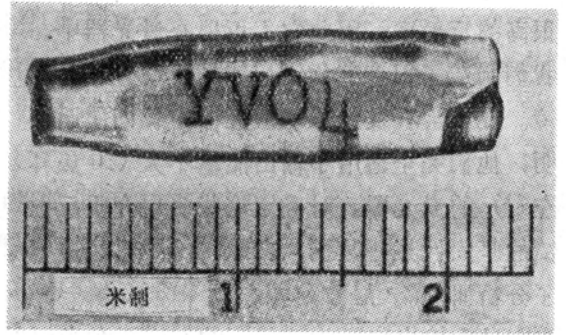


图 2 拉制的钒酸钇晶体。

参 考 文 献

- [1] L. G. Van Uitert, R. C. Linares, R. R. Soden and A. A. Ballman, *J. Chem. Phys.*, **36**, 702 (1962).
- [2] A. K. Levine and R. C. Pallia, *Appl. Phys. Letters*, **5**, 6 (1964).
- [3] L. H. Brixner and E. Abramson, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1 (1965).
- [4] K. Nassau and L. G. Van Uitert, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1508 (1960).
- [5] J. J. Rubin and R. A. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 100 (1965).
- [6] R. L. Barns and A. A. Ballman (Private Communication).
- [7] L. F. Johnson and R. A. Thomas (Private Communication).

译自 Rubin J. J., Van Uitert L. G.; *J. Appl. Phys.*, 1966, **37**, №7, 2920—2921

用氧化铅和冰晶石制成的多层介质反射镜

众所周知，在激光器中，大多用硫化锌及冰晶石或者硫化锌及氟化镁多层介质涂层制成反射面。这些反射镜具有相当高的反射率及较小的吸收系数。文献[1]中列举的十三层介质反射镜是较好的，在 $\lambda_{\text{极大}} = 1.06$ 微米范围内，它们的参数如下：反射率 $R = 98.9\%$ ，透射率 $T = 0.3\%$ ，吸收系数 $A = 0.8\%$ 。在大气中它们是相当稳定的，用作激光器的反射器时也能经受较大的能量^[2]。这些反射镜的唯一缺点是制备条件复杂：对硫化锌蒸发必须要求高真空和高温。