

用于光纤电流传感器的 掺 Bi 稀土铁石榴石单晶生长与磁光性能*

赵渭忠** 张守业 黄敏

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

张在宣

(中国计量学院光电子技术研究所, 杭州 310034)

摘 要 用熔盐法生长了两种 Bi 替代的高法拉第旋转、温度稳定的稀土铁石榴石磁光单晶 Bi-HoYbIG 和 Bi-GdYIG, 测试分析了其在近红外波段的磁光性能及其温度特性。Ho_{3-x-y}Yb_yBi_xFe₅O₁₂($x = 1.03, y = 1.20$) 单晶的比法拉第旋转角为 $-891^\circ/\text{cm}$ ($\lambda = 1.31 \mu\text{m}$) 和 $-767^\circ/\text{cm}$ ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$), Y_{3-x-y}Gd_yBi_xFe₅O₁₂($x = 0.46, y = 0.24$) 单晶的值为 $-1067^\circ/\text{cm}$ ($\lambda = 1.31 \mu\text{m}$) 和 $-882^\circ/\text{cm}$ ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$), 两者都比纯 YIG 晶体高出许多。而且这两种晶体的法拉第旋转角随温度变化较小, 在 250~400 K 范围内, 其温度灵敏度 S 分别为 $4.60 \times 10^{-4}/\text{K}$ 和 $4.20 \times 10^{-4}/\text{K}$ 。分析表明, Bi 的掺入能大大提高晶体的法拉第旋转角, 而 Yb³⁺、Gd³⁺ 等离子的掺入可以有效降低 Bi³⁺ 替代磁光单晶的法拉第旋转的温度灵敏性, Bi-HoYbIG 和 Bi-GdYIG 等磁光晶体非常适合作为高灵敏度、温度稳定的光纤电流传感器中的法拉第转子材料。

关键词 磁光晶体, 法拉第旋转, 光纤传感器, 电流传感器。

1 引 言

随着现代电力工业发展, 传统磁感应电流互感器已不能很好地满足目前电力系统大容量传输高压大电流的测量与监控的技术要求。法拉第磁光效应为电磁场和电流的测量提供了一种非常有效的方法, 此类利用法拉第效应的传感器在需要稳定、高速和方便小型的电子环境的测量中具有很大的吸引力。而基于光纤的传感器因其使用不导电的光纤材料传输信号, 故没有电磁干扰, 使传感和处理系统可以完全隔离, 因而光纤传感器在测量高压磁场的应用中有很大的优越性, 可用于监控和测量高压传输线中的电流。法拉第光纤电流传感器因其具有结构简单、安全可靠、高精度和高灵敏度等优点而受到国内外的广泛关注^[1~3]。在应用中要求传感材料具有大法拉第旋转角、低温度灵敏性等磁光特性, 所以磁光材料的研究是光纤电流传感系统中的一个重要课题。

* 国家自然科学基金资助(69890230)。

** 赵渭忠, 浙江大学材料系。

收稿日期: 1999-04-22; 收到修改稿日期: 1999-08-03

YIG 和 GdBiIG 晶体具有较大的法拉第旋转角, 但其法拉第旋转角对温度的依赖性较大, 不能很好地满足低温度灵敏性的光纤电流传感器的要求。为得到具有低温度灵敏性的大法拉第旋转的磁光材料, 一种可行的方法是将两种具有不同符号温度依赖性的稀土替代石榴石进行复合, 以相互抵消各自的温度系数, 从而得到法拉第旋转温度稳定的磁光材料。

在本文中, 用高温助熔剂熔盐法生长了两种 Bi 替代稀土石榴石磁光单晶 Bi·HoYbIG 和 Bi·GdYIG, 并研究了其在 0.9~ 1.7 μm 间的磁光性能与温度特性。

2 单晶生长

本文采用助熔剂法生长晶体 Bi·HoYbIG 和 Bi·GdYIG。助熔剂法生长单晶的关键是助熔剂的选择和各组份间的配方比例。经过多次试验, 用表 1 的配方成功地生长了这两种单晶。

Table 1. Compositions of crystals growth mol fraction/(%)

Bi·HoYbIG	H ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃
	1.5	2.25	41	53	2.25
Bi·GdYIG	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	PbO+ PbF ₂ + B ₂ O ₃
	7.64	1.04	20.78	1.74	68.80

原料按以上配比, Bi·HoYbIG 和 Bi·GdYIG 分别配料 150 g 和 250 g。原料经充分研磨混合后置于铂坩锅内, 在单晶炉中加热到 1250°C, 并在此温度上保温 10 h 以上。熔料经过充分溶解、混合后, 按 0.8~ 3°C/h 的冷却速率缓慢降温至约 980°C, 然后自然冷却到室温。在此过程中, 熔融物在过饱和状态下缓慢结晶, 最后形成块状单晶体。

用此熔盐法生长出的石榴石单晶外观品质较好, 并具有金属光泽。Bi·HoYbIG 单晶最大尺寸可达 7 mm×6 mm×4 mm; Bi·GdYIG 单晶最大尺寸为 25.5 mm×23 mm×16 mm。生长的单晶从尺寸和光学质量上基本可以满足制作光纤电流传感器等一些磁光器件对晶体材料的要求。

生长的晶体经粉末 X 射线衍射和 [110] 向 X 射线衍射测量后确定均为石榴石相单晶, 经电子扫描电镜能谱分析得到单晶的分子式分别为 H_{0.85}Yb_{1.12}Bi_{1.03}Fe₅O₁₂(Bi·HoYbIG) 和 Y_{2.3}Gd_{0.24}Bi_{0.46}Fe₅O₁₂(Bi·GdYIG)。

3 磁光性能

生长的 Bi·HoYbIG 和 Bi·GdYIG 单晶经 X 射线定向, 沿(111)面切割, 磨、抛成 200 μm 厚的薄片, 用 CGX-1 法拉第旋转谱测量装置测量了晶体的 0.9~ 1.7 μm 范围内磁光法拉第旋转谱(FR)。测试结果如图 1。图 2 给出其吸收光谱。在室温饱和磁化的情况下, 磁光单晶 Bi·HoYbIG 和 Bi·GdYIG 的比法拉第旋转分别为 -891°/cm 和 -1067°/cm ($\lambda = 1.31 \mu\text{m}$) 及 -767°/cm 和 -882°/cm ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$) (约为 YIG 晶体的 3~ 4 倍), 而光吸收系数约为 2~ 5 cm^{-1} (与 YIG 的吸收系数相近), 因而 Bi·HoYbIG 和 Bi·GdYIG 单晶较之 YIG 有更大磁光优值。磁光晶体的法拉第旋转角与光吸收损耗之比即磁光优值, 它更能反映材料的磁光性能之优劣。根据比法拉第旋转角与光吸收系数可求得材料的磁光优值, 图 3 给出了两种晶体在 0.7~ 1.8 μm 范围内的磁光优值, 图中同时给出了 YIG 的磁光优值以作比较。

为测试晶体法拉第旋转角随温度变化情况, 在测试样品架上加一调温装置, 通过电加热方式, 其温度可在室温至 400 K 间调节, 并用热电偶测量温度值。晶体 YIG、Bi·HoYbIG 和

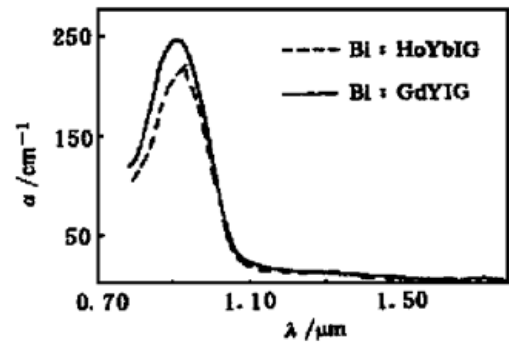
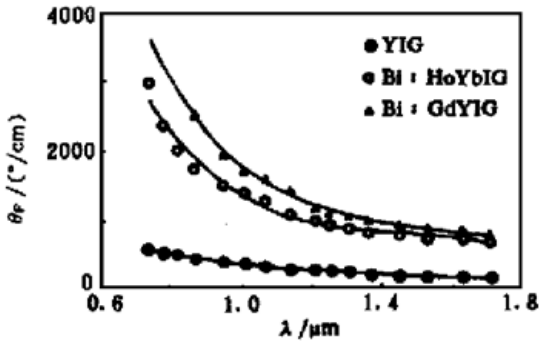


Fig. 1 Wavelength dependence of Faraday rotation for YIG, Bi·HoYbIG and Bi·GdYIG

Fig. 2 Absorption spectrum of Bi·HoYbIG and Bi·GdYIG

Bi·GdYIG 法拉第旋转角随温度变化关系如图 4 所示。根据法拉第旋转角温度系数的定义¹⁴⁾

$$S = \theta_F^{-1} (\Delta\theta_F / dT), \tag{1}$$

求得 Bi·HoYbIG 和 Bi·GdYIG 的温度系数为 $4.60 \times 10^{-4} / K$ 和 $4.20 \times 10^{-4} / K$ ($\lambda = 1.55 \mu m$)。同 YIG 晶体相比都有所减小。

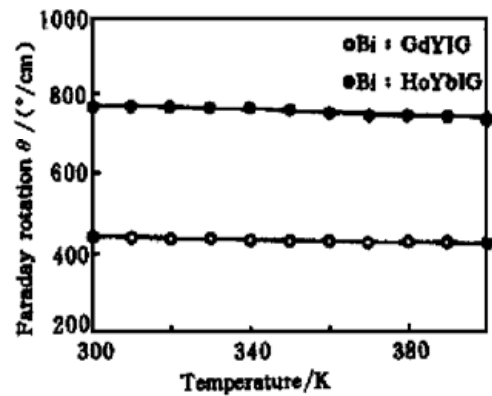
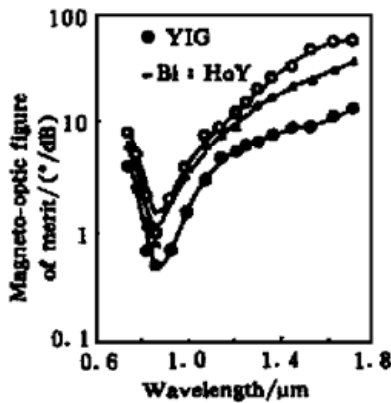


Fig. 3 Merit of YIG, Bi·HoYbIG and Bi·GdYIG

Fig. 4 Temperature dependence of specific Faraday rotation for Bi·HoYbIG and Bi·GdYIG

对石榴石系磁光晶体, 在 $\lambda > 1.0 \mu m$ 时光吸收很小。此类磁光光纤电流传感器中一般采用 $1.33 \mu m$ 和 $1.55 \mu m$ 通信光源作为传感器的信号光源。表 2 列举了晶体 YIG、Bi·HoYbIG 和 Bi·GdYIG 用同样方法生长、测试的各磁光性能参数。

Table 2. Magneto-optical properties of several rare earth iron garnets at $1.55 \mu m$ wavelength

crystals	$Y_3Fe_5O_{12}$	$Y_xGd_{3-x}Bi_yFe_5O_{12}$ ($x = 2.40, y = 0.46$)	$Ho_{3-x}Y_bBi_xFe_5O_{12}$ ($x = 1.03, y = 1.12$)
specific Faraday rotation/(°/cm)	216.0	- 441.0	- 767.0
optical absorption coefficient/ cm^{-1}	5.48	4.19	3.93
magneto-optical figure of merit/(°/dB)	9.1	24.0	45.0
Faraday rotation temperature stability/ K^{-1}	6.60×10^{-4}	4.20×10^{-3}	4.60×10^{-4}
magnetic saturation field/(A/m)	1.43×10^5	1.11×10^5	9.55×10^4

4 分析与讨论

法拉第旋转角的温度依赖性与磁光材料的内禀磁性能有关, 起源于材料饱和磁化强度的温度依赖性。对亚铁磁体石榴石晶体, 晶体净饱和磁化强度为四面体位、八面体位和十二面

体位各次晶格饱和磁化强度之和^[5-7]

$$M_s(T) = |M_d(T) - M_a(T) - M_c(T)|, \quad (2)$$

式中 d、a、c 分别代表晶体的四面体位、八面体位和十二面体位次晶格。

根据克罗斯利(Crossley)模型, $\theta_F(T)$ 的值与各次晶格的磁化强度有如下的关系^[8]

$$\theta_F(T) = AM_a(T) + DM_d(T) + CM_c(T), \quad (3)$$

式中 A、D、C 是各次晶格的磁光系数。这些磁光系数包含电偶极子与磁偶极子两种跃迁的贡献

$$D = D_e + D_m, \quad A = -A_e - A_m, \quad C = -C_e - C_m, \quad (4)$$

这里 A_e 、 D_e 、 C_e 是电偶极子跃迁系数, A_m 、 D_m 、 C_m 磁偶极子跃迁系数。

显然可以通过改变各次晶格饱和磁化强度 (M_a , M_d , M_c) 的贡献或者改变替代离子的种类与数量, 即改变晶体的磁光系数(A, C, D), 来控制法拉第旋转角对温度的依赖性。人们对各种稀土铁石榴石研究发现, 一些稀土离子铁石榴石, 如 $Gd_3Fe_5O_{12}$ 和 $Yb_3Fe_5O_{12}$ 等, 其 θ_F 具有正的温度依赖关系; 而另一些稀土离子铁石榴石, 如 $Ho_3Fe_5O_{12}$ 、 $Tb_3Fe_5O_{12}$ 、 $Er_3Fe_5O_{12}$ 和 $Y_3Fe_5O_{12}$ 等, 则具有负的温度依赖关系。若将具有相反温度依赖性的稀土铁石榴石复合, 可预期生长出法拉第旋转角随温度变化较小的晶体。

基于下述理由, 选择生长了 Bi·HoYbIG 和 Bi·GdYIG 两种单晶用于法拉第磁光光纤电流传感器的法拉第转子材料:

- 1) $Ho_3Fe_5O_{12}$ 和 $Yb_3Fe_5O_{12}$ 、 $Gd_3Fe_5O_{12}$ 和 $Y_3Fe_5O_{12}$ 法拉第旋转角具有相反温度依赖性;
- 2) Bi^{3+} 能大大提高法拉第旋转角;
- 3) $Ho_3Fe_5O_{12}$ 和 $Yb_3Fe_5O_{12}$ 、 $Gd_3Fe_5O_{12}$ 和 $Y_3Fe_5O_{12}$ 在近红外波段没有明显的吸收带。

法拉第电流传感器灵敏度与在外加磁场 H 下产生的法拉第旋转角 θ_F 有如下关系^[9]

$$S = d\theta_F/dH = \theta_F^{sat}/H_{sat}, \quad (5)$$

$$H_{sat} = N_D M_{sat}, \quad (6)$$

式中 N_D 为退磁因子, M_{sat} 是材料的饱和磁化强度。从(5)式可以看出, 磁光材料的饱和磁化强度越小则其传感器灵敏度越高。 $Bi \cdot HoYbIG$ 和 $Bi \cdot GdYIG$ 晶体的饱和磁化强度都比 YIG 要小, 因而灵敏度也比 YIG 晶体要高, 用它们来作为法拉第传感材料的光纤电流传感器也就有更高的精度和分辨率。

结 论 用高温熔盐法生长了两种质量较好的 Bi 替代稀土铁石榴石单晶 $Bi \cdot HoYbIG$ 和 $Bi \cdot GdYIG$ 。经测试分析表明, 它们具有大的法拉第旋转, 大的磁光优值和小的温度系数, 非常适宜于光纤电流传感器等一些磁光器件的应用。

参 考 文 献

- [1] Day G W, Rose A H. Faraday effect sensors: The state of art. *Proc. SPIE*, 1988, **985**: 135~ 150
- [2] Kamada O, Minemoto H, Ishizuka S. Mixed rare-earth iron garnet (TbY)IG for magnetic field sensor. *J. Appl. Phys.*, 1987, **61**(8): 3268~ 3270
- [3] Svantesson K, Sohlstrom H, Holm U. Magneto-optical garnet materials in fibre optic sensors systems for magnetic field sensing. *Proc. SPIE*, 1990, **1274**: 260~ 269
- [4] Zhang Shouye, Zhang Zhiliang, Huang Min *et al.*. Magneto-optic proerties of GdBilG bulk crystals in

- near-infrared wavelength range. *Chinese Physics*, 1992, **12**(1) : 740~ 743
- [5] Dionne G F. Molecular-field coefficients of substituted YIG. *J. Appl. Phys.*, 1970, **41**(12) : 4874~ 4881
- [6] Brandle C D, Blank S L. Magnetic moments for mixed substituted rare earth iron garnets. *IEEE Trans. Magnet.*, 1976, **MAG-12**(1) : 14~ 18
- [7] Dionne G F, Tumelty P F. Molecular-field coefficients of $Tm_3Fe_5O_{12}$. *J. Appl. Phys.*, 1979, **50**(12) : 8257~ 8258
- [8] Crossley W A, Cooper R W, Page J L *et al.*. Faraday rotation in rare-earth iron garnets. *Phys. Rev.*, 1969, **181**(2) : 896~ 904
- [9] Deeter M N, Rose A H, Day G W. Fast, sensitive magnetic-field sensors based on the faraday effect in YIG. *J. Lightwave Technol.*, 1990, **8**(12) : 1838~ 1842

Magneto-Optical Properties of Bi-Substituted Rear Earth Iron Garnets

Zhao Weizhong Zhang Shouye Huang Ming

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

Zhang Zaixuan

(Institute of Optronics Technology, China institute of meterology, Hangzhou, 310034)

(Received 22 April 1999; revised 3 August 1999)

Abstract Two magneto-optic single crystal garnets Bi-HoYbIG and BiGd·YIG with high Faraday rotation and low temperature sensibility were growth from high temperature flux. Magneto-optic properties in ear infrared range of these two crystals were measured. Magneto-optic crystal garnet $Ho_{3-x-y}Yb_yBi_xFe_5O_{12}$ ($x = 1.03$, $y = 1.20$) has the specific Faraday rotation θ_F of $-891^\circ/cm$ ($\lambda = 1.31 \mu m$) and $-767^\circ/cm$ ($\lambda = 1.55 \mu m$), and $Y_{3-x-y}Gd_yBi_xFe_5O_{12}$ ($x = 0.46$, $y = 0.24$) has $-1067^\circ/cm$ ($\lambda = 1.31 \mu m$) and $-882^\circ/cm$ ($\lambda = 1.55 \mu m$), both are much higher than pure YIG's. Their Faraday rotations have low temperature dependence also, the temperature sensibilities are $4.60 \times 10^{-4} K^{-1}$ of Bi-HoYbIG and $4.20 \times 10^{-4} K^{-1}$ of BiGd·YIG among 250~ 400 K. The results indicated that doped with Bi^{3+} can enlarged Faraday rotation greatly, and dodoped with Yb^{3+} and Gd^{3+} can effetely reduce Faraday rotation temperature sensibility of Bi-substituted magneto-optic garnets. Garnets Bi-HoYbIG and Bi-GdYIG are very suitable for using as Faraday rotation elements in high sensibility and temperature stable magneto-optic current sensors.

Key words magneto-optic crystal, Faraday rotation, fiber sensors, current sensors.