

钇铝石榴石译文集

(内部资料·注意保存)

激 光 情 报 编 辑 组

一 九 七 一 年 十 月

前 言

遵照伟大领袖毛主席关于“洋为中用”的教导，为了迅速发展我国激光事业，尽量满足大革命读者对激光工作物质资料的要求，我们编印了《钇铝石榴石译文集》一书，供从事和关心这一工作的读者参考。

掺钕钇铝石榴石单晶的优点主要是振荡阈值低、导热率高、物理和化学性能稳定。因为其阈值低，对泵浦光源的要求不高；因为输入能量较低，而且晶体的高热导率使变为热能的部分能很快传递给周围的冷却剂，从而使激光棒受热的作用而发生畸变和使工作物质破裂的可能性较小，激光输出的功率和质量（主要是方向性）所受的影响也就比较小，所以它特别适用于连续工作和高重复率脉冲激光器。

这种工作物质也有其不足之处。首先是其生长工艺比一般熟悉的激光晶体（如红宝石、氟化钙、钨酸钙等）要困难一些。钕离子掺入浓度稍高，晶体的光学质量也会变坏。其次，当平均输入功率增加时，由热效应引起的双折射很难补偿，导致输出功率下降，方向性变坏。这些，有的可以通过对原有晶体的改善来得到部分的克服，有的则要另外寻找合适的工作物质来解决。

钇铝石榴石是一种优良的激光工作物质，得到人们普遍的重视，因而发展迅速，成效显著。在国外经过几年来的研制，已制出连续输出为1千瓦的连续波激光器。如果采用连续泵浦的调Q技术，峰值功率可以增加500倍，脉冲重复频率为5千周/秒时，峰值功率尚未明显下降。它对离阈值不太远的高重复频率运转（每秒数十次）也很合适。至于功率较大的器件，则已有输出功率为100兆瓦、重复频率为每秒30次的商品出售。目前，这种器件已在许多中小型应用中使用。由于这种工作物质的激光发射波长在1.06微米红外波段，因而保密性也较好。此外，它还可以作为高效率的谐波发生器，产生可见绿光，其用途就更加广泛。

本译文集分为下列几个部分：

第一部分，简单地介绍掺钕钇铝石榴石的物理、化学性能，包括综合评述、铁族光谱、晶体结构和电子顺磁共振、X荧光光谱、相图等。还有一些数据未收入，读者可参阅《国外激光》1971年第4期的译文——“钇铝石榴石——一种多用途的基质。”在稀土光谱方面，只介绍了 Nd^{3+} 离子的光谱，这是因为它是最有用的稀土离子。其它的稀土离子，因为用处不大，并且和在别的基质中的光谱大体相同（4f电子屏蔽得很好，受周围晶格场的影响不大），所以不再收入。

第二部分，为本译文集的主体，收入了有关引上法生长钇铝石榴石的工艺、晶体缺陷（如应变、核心、组分过冷引起的不均匀性和应力、网络结构、热应力、化学应力和色心等）的起因和克服的方法，及晶体质量的检验，这是因为引上法是目前生长尺寸大、质量好的钇铝石榴石的最好的方法。这部分共有12篇文章，按时间顺序排列，以便弄清问题的提出、分析及解决方法等的来龙去脉。

第三部分，简单地介绍几种其它的生长工艺：熔剂法、区熔法、水热法。

第四部分，介绍以掺 Lu 和 Gd 来提高 Nd^{3+} 离子的浓度和通过掺 Cr^{3+} 来敏化 Nd^{3+} 发光的尝试。

本集内的各篇译文，原是有关同志因工作需要陆续译出，供内部参考之用。由于我们对毛主席著作学得不好，分析和批判能力较低，实际工作经验不多，希望读者发现缺点和错误时，能及时提出意见，批评指正，帮助我们改进工作。

最后，关于译名问题。钕铝石榴石的英文缩写是 YAG 或 YAlG。在大部分文章中，我们都采用中文译名，使之和日常用语一致，但有少数文章，由于这个词频繁出现，我们也借用英文简写，以求读写方便。

激光情报编辑组

1971.10.

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

学习有两种态度。一种是教条主义的态度，不管我国情况，适用的和不适用的，一起搬来。这种态度不好。另一种态度，学习的时候用脑筋想一下，学那些和我国情况相适合的东西，即吸取对我们有益的经验，我们需要的是这样一种态度。

8-22-63/004

目 录

1. 固体激光工作物质的物理性质.....	(1)
2. 氧化钕-氧化铝系统的相平衡.....	(10)
3. 石榴石的晶体结构和电子自旋共振.....	(16)
4. 掺铁系离子的钕铝石榴石晶体的吸收光谱.....	(19)
5. 钕铝石榴石晶体中稀土元素离子的 X 荧光.....	(21)
6. 石榴石激光晶体的生长.....	(24)
7. 钕铝石榴石单晶中杂质分布的不均匀性.....	(26)
8. 钕铝石榴石晶体的光学检验.....	(30)
9. 在生长混合氧化物单晶中克分子组成偏差的观察和控制.....	(35)
10. 稀土铝石榴石单晶的生长和光学研究.....	(39)
11. 高熔点氧化物的生长和完整性.....	(43)
12. 钕镱石榴石和钕铝石榴石中的色心.....	(47)
13. 激光晶体中缺陷的控制与评价.....	(49)
14. 用各种光学方法研究晶体生长的不均匀性.....	(53)
15. 熔融法生长的钕铝石榴石单晶的 X 射线衍射形貌图研究.....	(57)
16. 熔融生长氧化物晶体的进展.....	(63)
17. 钕铝石榴石晶体的生长与光学均匀性.....	(72)
18. 掺钕钕铝石榴石单晶的生长.....	(77)
19. 钕铝石榴石单晶的位错结构及光学不均匀性的研究.....	(79)
20. 用浮区区熔技术生长稀土石榴石单晶.....	(84)
21. 铝和镱石榴石的水热合成.....	(88)
22. 大块光学质量的钕和稀土铝石榴石的生长.....	(91)
23. 大块钕(稀土)铝(铁)石榴石的生长.....	(95)
24. $Y_3Al_5O_{12}$ 在 $PbO_3-B_2O_3$ 和 $PbO_3-B_2O_3-PbF_2$ 熔化溶液中的结晶及其溶解度..	(98)
25. 激光单晶的生长.....	(103)
26. 用空心阴极浮区区熔法生长铝酸钕和钕铝石榴石.....	(113)
27. 交叉泵浦的 Cr^{3+} - Nd^{3+} 钕铝石榴石激光系统.....	(117)
28. 钕铝石榴石中 Cr^{3+} 和 Nd^{3+} 离子间光能转移效率的实验研究	(120)
29. 光学质量的钕铝石榴石单晶中高浓度稀土激活离子的掺入.....	(125)
30. 钕铝石榴石单晶的生长和激光特性.....	(127)

固体激光工作物质的物理性质

1. 引言

自激光出现以来, 将要整整十年了。在此期间, 关于这方面的研究非常活跃。已报导的振荡物质有气体(原子、分子、离子)、液体、绝缘体和半导体、晶体、玻璃等, 种类繁多。仅就用掺有过渡金属、稀土金属、钨系金属等杂质的晶体及玻璃作主体的固体激光器来说, 证明有激光振荡的物质即达一百多种。但从实用的观点来看, 人们感兴趣的只限于几种工作物质^[1]。例如, 红宝石是最早报导的、有代表性的激光工作物质, 它是在可见光区域振荡的少数固体激光工作物质之一, 它能在室温下实现连续振荡, 而且能得到输出能量大的或峰值功率极高的振荡光, 所以在实用上是很重要的。

在 Nd^{3+} 离子的 1.06 微米光谱线上实现四能级运转时, 即使在室温下, 也只要较小的激发功率就可以得到振荡, 所以在许多基质中能够比较容易地实现振荡。在固体激光器中, 这条谱线是最常用的激光谱线。例如, 掺 Nd^{3+} 离子的玻璃和红宝石一样, 在室温下工作时, 能够得到大的输出和高的峰值功率, 而且可以将玻璃做成比晶体大得多的棒(比如做成直径约 10 厘米, 长 2 米的棒), 而制成用于热核反应和其他方面的特大功率激光器。此外, 用很细的玻璃纤维进行光放大和光振荡, 也是很有价值的。在激光器中采用锁模技术, 可以得到时间宽度小于 10^{-9} 秒的非常窄的脉冲振荡。由于一般固体的光谱线宽比气体的大, 所以可以把许多模合在一起, 而使时间宽度变得非常窄。特别是用线宽大于 100 埃的玻璃, 可以得到时间宽度小于 10^{-12} 秒的脉冲振荡。

另外, 钇铝石榴石($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), 通常称为 YAG 或略记为 YAG^[2], 作为三价稀土离子基质材料, 它有许多极为优良的特性。用 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 等作激活离子可以实现激光振荡。特别是在 YAG : Nd 与直管钨丝灯一起组成的容易调准的长寿命装置中, 可以得到输出 1 瓦左右稳定性好的连续振荡光。所以目前它是实用上最重要的固体激光工作物质。例如, $\phi 3 \times 30$ 毫米的棒, 以输入 1 千瓦的钨丝灯激发, 可得到 2 瓦的多模输出(阈值 75 瓦)。利用光圈并调整晶体在谐振腔内的

位置, 使横模单一化时, 可以得到 0.5 瓦的 TEM₀₀ 模输出。将稍大的棒与两支钨丝灯组合, 可得到几十瓦的输出。当使用氙电弧灯(输入 10 千瓦)时, 得到了 200 瓦的连续输出。已经做过把这种激光器用于加工集成电路的试验, 得到了很好的结果。另外 Geusic 等人成功地进行了以 100% 的效率将这种红外振荡光转换为绿色相干光的试验, 从而使这种激光器变得更加重要。他们把耐强光的非线性光学晶体铌酸钡钠($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{16}$)放入激光谐振器内, 使 1.06 微米的振荡光转变成二次谐波, 可以产生功率约 1 瓦的 0.53 微米的相干光, 它与不加倍频晶体时所得到的红外振荡光功率几乎相等^[3]。他们还用锁模的方法, 使 YAG : Nd 激光器产生宽度 8×10^{-11} 秒、周期 3.3×10^{-9} 秒的重复光脉冲(用这样的脉冲可以进行 10^{10} 位的脉码调制光通讯)。采用有频率选择性的谐振器, 还成功地使包括 1.3 微米的几条谱线在室温下连续振荡^[4,5]。已有连续输出为 100 瓦的 YAG : Nd 激光器出售, 而且不仅能得到绿光, 也能得到 1.3 微米振荡光的高次谐波的红色相干光。

据报导最近发现了掺 Nd 离子的氟磷酸钙($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)(通常简称为 FAP : Nd), 其单位激发能量的放大增益比掺钕钇铝石榴石约大 4 倍。用 $\phi 6 \times 25$ 毫米的棒, 以 250 焦耳输入能量的闪光灯激励, 可以得到 6.5% 的效率。关于红宝石与钕玻璃已了解得比较清楚, 并已有比较详细的论述^[7,8]。所以这里主要论述 YAG : Nd 和 FAP : Nd, 特别是讨论与激光有关的物理性质。

2. 单晶的生长方法与物理性质

已经试验过许多种生长掺钕钇铝石榴石和氟磷酸钙晶体的方法, 但是由于激光棒要求光学均匀的较大尺寸的晶体, 所以专门采用了恰克拉斯基方法(即引上法)。这个方法是将原料装入钨坩埚内, 在惰性气体中感应加热熔化, 然后把插入熔体的晶体向上拉引。通常以 20~100 转/分的转速边旋转边以几毫米/小时的速度向上拉引, 如果太快, 会使晶体中的缺陷增多。在 FAP 中, 对于 Nd 的分配系数较大(为 0.52), 所以, 如果放宽对光学均匀性的要求, 则可用较快的速度生长晶体, 并且容易得到大的

晶体。YAG 中分配系数较小(为 0.2)，所以生长掺 Nd 的均匀晶体比较困难，因此 Nd 的掺入量只能达到 2%。但是当 Nd 与离子半径小的 Lu、Gd 离子一起掺入时，可以增加 Nd 的掺入量。不管怎样，只有在整个生长过程中严格控制温度，才能得到光学均匀的晶体。美国林德公司等已能长出质量与 Nd 玻璃棒无差别的 YAG : Nd 棒(几毫米粗，几厘米长)。

YAG, FAP 分别属于立方晶系和六角晶系的复杂晶体结构^[11,12]。YAG 中的 Y³⁺ 离子处在十二面体的格位上，其旋转对称性为 D₂。由于 Y³⁺ 的离子半径与三价稀土离子半径几乎相同，而且不需要电荷补偿，所以 Y³⁺ 容易被三价稀土离子取代。Al³⁺ 离子的格位有八面体、四面体两种，把少量离子半径接近的 Cr³⁺、V³⁺、Mn³⁺、Fe³⁺ 等掺入时，它们就进入八面体格位。已经知道用 Cr³⁺ 作 Nd³⁺ 的敏化剂，效果是相当好的。FAP 中的

Ca²⁺ 离子，有 40% 是在 C₃ 对称的 Ca_I 格位上，另外 60% 是在 C_{1h} 对称的 Ca_{II} 格位上，不过根据光谱及电子自旋共振的测定，认为 Nd³⁺ 进入格位 Ca_{II}。Ca²⁺ 的半径与三价稀土离子的半径差不多相等，但原子价不等，所以需要电荷补偿。加入碱金属可以实现电荷补偿，但是即使什么都不加，也会在格位 Ca 上形成空位，或者由 O²⁻ 取代 F⁻，从而使晶体保持电中性。

激光工作物质好不好，不仅与光谱学特性有关，而且与晶体的机械性质、热学性质和光学性质等有很大的关系。表 1 中把几种主要工作物质的性质进行了比较。对于激光工作物质成为问题的主要是硬度、导热率，它们和熔点的数值在表中越靠左面的越大。特别是在连续振荡和高重复率工作时，导热率将成为问题，玻璃导热率比红宝石和 YAG 小一个数量级以上，而 FAP 的导热率、硬度都比 YAG 小得多。

表 1 主要激光工作物质的物理性质

a. 主要是 M. A. Karr 的测定 d. 资料(6)
c. 主要是美国光学公司的数据 b. 资料(14)、(15)

	红 宝 石	YAG ^a	FAP ^b	玻 璃 ^c
成分	Al ₂ O ₃ (: Cr ³⁺)	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Ca ₅ (PO ₄)F	
晶系	六方晶系	立方晶系	六方晶系	
密度(克/厘米 ³)	3.9~4.0	4.18, 4.55 ^d	3.20	2.6
熔点(℃)	2040	1950	1705	~600 徐冷点
硬度(莫氏)	9	8.5	5~5.5	
折射率(NaD线)	寻常光 1.768 非常光 1.760	1.836	寻常光 1.634 非常光 1.631	1.52
热膨胀系数(℃ ⁻¹ 室温)	6×10 ⁻⁶	7×10 ⁻⁶	9×10 ⁻⁶	10×10 ⁻⁶
导热率(卡/厘米·秒·℃ 室温)	0.077	0.03	0.005	0.002

关于 YAG 晶体的声速和弹性常数^[14]、热学性质^[15]、折射率^[16]，已作过详细的测定，并发表在有关的文献中。本文只介绍贝尔研究所 M. A. Karr 测定的 YAG 几个与激光有关的特性。

图 1 表示在 77~500°K 导热率的测定结果。这个导热率是将 YAG 棒夹在两根导热率已知的刚玉棒之间，在恒定状态下测定各棒的温度分布，再根据此温度分布求得的。YAG 的导热率约为白宝石的一半，两者对温度的依赖关系非常相似，而且都比 FAP 和 CaWO₄ (在室温 0.007 卡/厘米·秒·℃) 大得多。所以用它们作激光工作物质可以得到好的

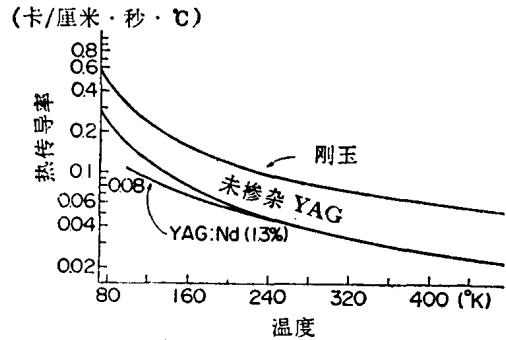


图 1 YAG 和刚玉导热率的温度特性

性质。下面叙述由外力产生的光学各向异性的测定结果。YAG 是立方晶体，所以在无外力时，光学上是各向同性的，由外力产生的各向异性，可用三个独立的光弹性常数 π_{11} 、 π_{12} 、 π_{44} (或 q_{11} 、 q_{12} 、 q_{44}) 来描述^[17]。于是当晶体沿(110)方向压缩并测定了对于垂直这个方向前进的光的双折射时，就得到如下关系式：

$$\pi_{11} - \pi_{12} = \frac{-2(n_{||} - n_{\perp})}{(n_0)^3 T}$$

$n_{||}$ 、 $n_{\perp}$ 分别为对平行或垂直于压力方向的偏振光的折射率， n_0 为无外力时的折射率， T 为外力 (压缩时为负)。沿(111)方向压缩时，在与此成直角的方向上测定的双折射率由上式给出 π_{44} 。实际上将加压力的 YAG 晶体放在起偏镜和检偏镜之间，用 He-Ne 激光测定两个偏振方向上的相位差，在室温下得到如下结果：

$$\pi_{11} - \pi_{12} = -1.61 \times 10^{-14} \text{ 厘米}^2/\text{达因}$$

$$\pi_{44} = -5.11 \times 10^{-14} \text{ 厘米}^2/\text{达因}$$

这个系数的数值非常小，这表明在晶体生长过程中造成的晶体弯曲使折射率变化的效应是小的，因此容易得到光学均匀的晶体作为激光工作物质具有优良的特性。他还测定了密度 (用二甲苯的标准溶液置换法求得 4.183 ± 0.003 克/厘米³)、比热 (用冰量热器在 10°C 测定为 0.140 ± 0.001 卡/克·度，又在 100°C、300°C 测定，分别为 0.18、0.22 卡/克·度)，热膨胀系数 (在室温附近为 $7 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，随着温度降低，近似线性地减小，在 80°K 时为 $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)、硬度 (约 1600 韦氏硬度 $\approx$ 莫氏硬度 8.5)、折射率 (在 1 微米附近为 1.82)、介电常数 (在 1 千周为 1.06) 等，详细测定方法从略。

3. 光谱学性质

对激光工作物质来说，最重要的是知道吸收光谱的位置和强度，荧光量子效率，激光线峰值上的发光截面，与激光跃迁有关的能级寿命等光谱学特性。

如图 2 所示，不含杂质的 YAG 晶体，在 0.3~5 微米的波长范围内是透明的，但掺入 Nd 离子以后，在紫外到 0.9 微米附近的近红外区域内，出现许多 $4f \sim 4f$ 跃迁引起的细吸收线。

由化学分析已知含百分之一 1.0 ± 0.1 克原子的 Nd 离子的标准样品，室温下在 0.869 微米、0.796 微米线峰值上的吸收系数分别为 2.4、7.4、及 4.9 厘米⁻¹。使含有 Nd 这些吸收波长的光射入 YAG : Nd

时，可以看到在 0.9 微米，1.1 微米，1.3 微米附近的三个谱线 (在 1.9 微米附近也可能发光，但由于太弱而观察不到)，在室温下各个谱线的荧光分支比 (放出的光子数之比) 分别为 0.25、0.60、0.15。这与铍玻璃的测定结果几乎一致^[18]。荧光

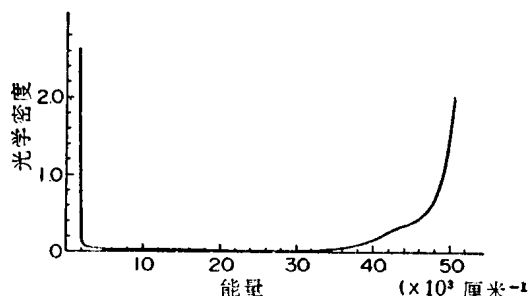


图 2 YAG 单晶的吸收光谱
(晶片厚度 1 厘米)

的激发光谱与吸收光谱非常相似，这表明量子效率不是与波长有关，而几乎是常数 (~ 1)^[19]。

如图 3 所示，最强的激发带在 0.75、0.81、0.88 微米附近，所以，用黑体辐射作激发光源在 3400°K 左右效率最高。例如美国西耳伐尼亚公司的太阳枪 (Sun gun) 等，用色温大于 3000°K 的充卤气的钨丝灯作 Nd 激光器的激发光源。

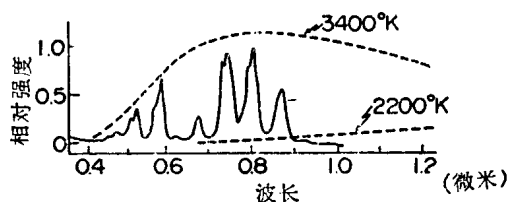


图 3 YAG : Nd 的激发光谱
虚线表示 3400°K 及 2,200°K 的黑体辐射
的光谱分布

在此波长范围内用的聚光器镀金的比较好，金的反射率比铝高，且不象银那样会变黑。FAP : Nd 的吸收光谱，激发光谱与 YAG : Nd 几乎相同，但在可见部分稍宽和强。这对用氙灯来激发是有利的。在立方晶体 YAG 中，不管是吸收或发光均无偏振特性，但在六角晶系的 FAP 中，寻常光和非寻常光的光谱就不一样。

1.06 微米附近的荧光对应于 Nd³⁺ 离子的 $^4F_{3/2} \sim ^4I_{11/2}$ 跃迁，但是在 YAG 和 FAP 中由于晶格场的低对称性，因此这些多重项，分别分成两个及六个 Kramers 二重项 (图 4)。在这个波长附近共发现 12 条荧光线。实际上在 YAG : Nd 中除看到的

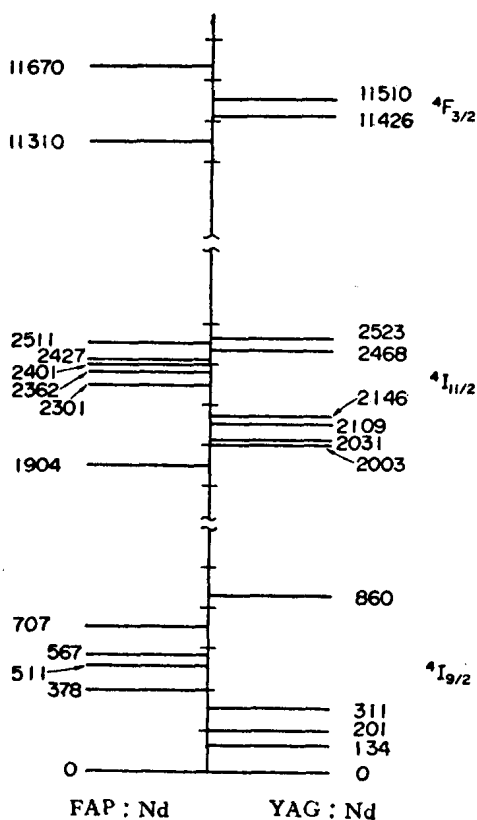


图4 FAP:Nd 及 YAG:Nd 的三个多重项的能级^[20](能量为 77°K 时的实验值, 能量单位为厘米⁻¹)

12 条强的谱线之外还有许多强度小二二个数量级的细线没有被看见, 但在 FAP:Nd 中, 强谱线发现更多的, 这些谱线可能是电荷补偿不同格位上的 Nd 或取代两个不同的 Ca 格位的 Nd 所发出的光混合而成, 也可能是振动的耦合线产生的, 其原因还不很清楚。对于 Nd³⁺ 离子, 多重项 $^4F_{3/2}$ 、 $^4I_{11/2}$ 、 $^4I_{9/2}$ 分别用 R、Y、Z 表示, 通常从能级低的开始, 附加数字 1、2、3、... 来标明各个能级。

图 5 表示 YAG:Nd, FAP:Nd 荧光衰减时间常数。在低浓度区域内, 差不多都是 250 微秒, 但从 1%Nd 浓度开始, 随着 Nd 浓度的增加急剧减少。在 Nd 浓度低时, 荧光衰减时间常数几乎只由辐射过程决定, 当浓度增高时, 由于 Nd-Nd 相互作用, (例如在 $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, $4I_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ 同时跃迁时)造成了能量损失, 因而使这一常数急剧下降。

在 YAG:Nd 中, 室温下最容易振荡的谱线为 1.06 微米, 如图 6 所示, 该谱线具有半宽度为 6.8 埃的稍微不对称的形状, 而且可以分成 $I_1(R_1 \rightarrow Y_1)$,

$I_2(R_2 \rightarrow Y_2)$ 两条洛伦兹线。已经测得在主要谱线 I_2 峰值上的跃迁截面为 8×10^{-19} 厘米²^[18] (也有测得数值为 7×10^{-19} 厘米²^[21]), 谱线 I_2 的半宽度为 5.2 厘米⁻¹, 所以计算出对应于这条谱线的振子强度为 4.3×10^{-6} 。由于已知即在激光振荡的时候, $R_1 R_2$ 能级之间的粒子数之比也遵从波尔兹曼分布, 所以激光线 I_2 峰值上的放大增益约等于 I_2 线的 10%。

如果使用在 1.06 微米附近具有高 Q 值的谐振腔, 则在室温下在该线峰值上 (1.0641 微米) 就产生振荡。但是如果在谐振腔内插入棱镜, 而造成频率选择性, 那么也能够其他的一些线上实现振荡^[6]。对于这样形成的振荡各条谱线的阈值和输出功率之比, 与根据荧光强度之比所推出的基本上一致。对相应于 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 跃迁的 1.3 微米附近的谱线, 波长是分开的, 所以可以不用棱镜而用对 1.3 微米反射率大的, 而对 1.06 微米反射率小的

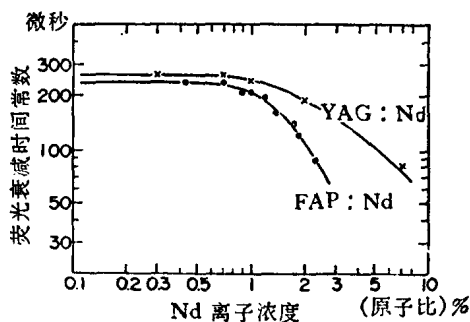


图 5 荧光衰减时间常数与 Nd 浓度的关系

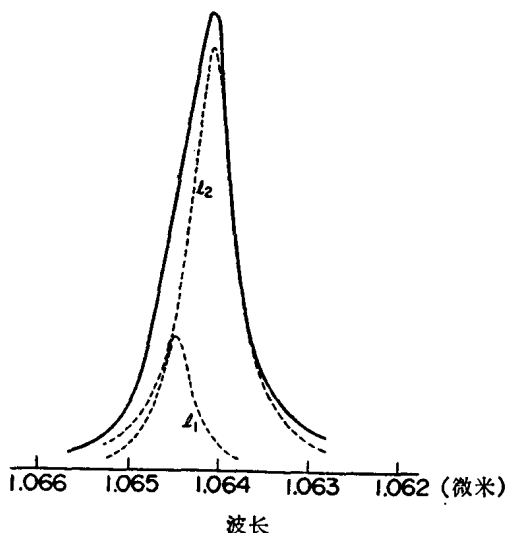


图 6 YAG:Nd 在 1.06 微米激光线处的发光光谱^[18]

镜子将波长分开, 就能够得到较大输出的连续振荡光。另一方面, 对应于 $^4I_{9/2}$ 跃迁的 0.9 微米附近的谱线, 由于荧光跃迁的终态能级与基态能级之间的间隔小, 所以在室温下难于振荡, 如将晶体冷却, 可以观测到 0.946 微米线的振荡 ($R_1 \rightarrow Z_0$)。分别对谱线 1.3 微米、1.06 微米、0.95 微米作二次谐波, 可得到红光、绿光、蓝光。此外, 1.064 微米线是由能级 R_2 的跃迁产生的。而在室温下次强的 1.061 微米线, 相应于能级 R_1 的跃迁, 所以在低温下后者最容易振荡(参看图 7)。

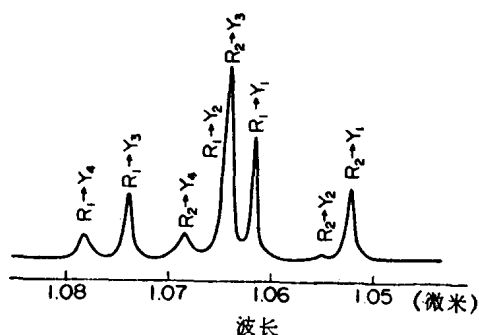


图 7 YAG : Nd 在 1.06 微米附近的
发光光谱

FAP : Nd 在 1.06 微米附近的荧光中, 1.063 微米线与其他比起来特别强。因而只在这条谱线上报导过有激光振荡。对于 σ 光谱 ($E \perp C$ 轴), π 光谱 ($E \parallel C$ 轴), 这条谱线的宽度不变, 在室温下约为 6 埃, 但 π 的强度比 σ 的强 2.6 倍。因而在激光器中使用希望把棒轴作成与晶体的 C 轴垂直。据报导, 在室温下, 这条线在峰值 (1.0629 微米) 上的跃迁截面 (π 分量) 为 5×10^{-19} 厘米² 与作者测定结果是一致的。激光谱线在室温下的荧光分支比在 YAG : Nd 中为 0.16, 而对于 FAP : Nd 的 π 分量实际上则达到 0.33。一条谱线有如此大的分支比是罕见的, 这也许是由于 R_1 、 R_2 能级的能量间隔非常大, 强的跃迁是从它下面能级 R_1 开始的。以及有比较强的偏光特性等原因所致。

激光的谱线宽度和峰值位置的温度移动与光的放大增益、激光的振荡频率稳定性、热调谐等有关。图 8、9 中示出了 YAG : Nd、FAP : Nd 在 1.06 微米附近的荧光线宽及峰值位置对温度的依赖关系的测定结果。实线是考虑了与声速一定的声子相互作用所得到的理论的线^[20], 它是由有效德拜温度和喇曼系数使之同实验相符合而求出的。从得出的结果很一致这点来看, 这些谱线的宽度和位置的温

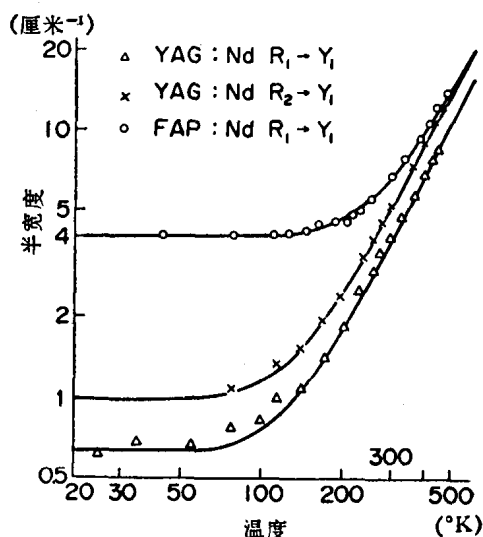


图 8 YAG : Nd 及 FAP : Nd 1.06 微米线
的光谱线宽与温度的依赖关系^[20]

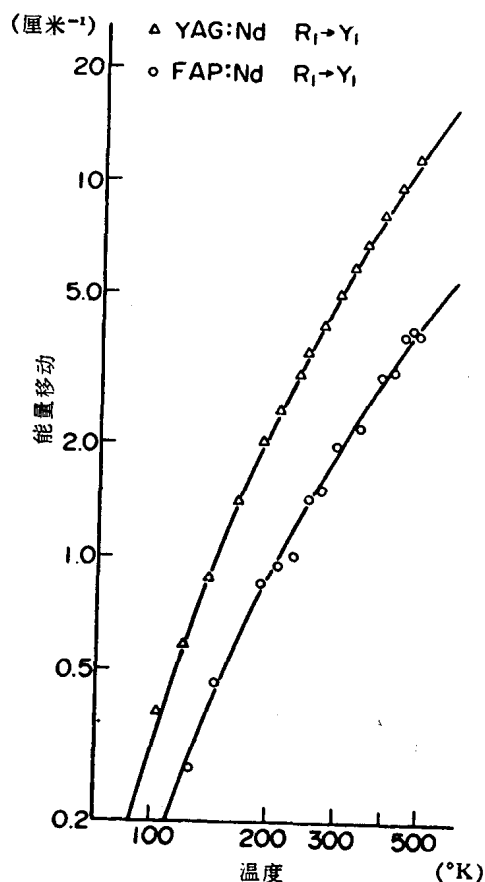


图 9 YAG : Nd 及 FAP : Nd 1.06 微米线
峰值位置随温度的移动^[20]

变化原因,是由于杂质离子与晶格振动相互作用造成的。

YAG:Nd 的 1.06 微米线及 FAP:Nd 的 1.063 微米线,这两个激光线的峰值位置的温度变化率,在室温下分别为 $0.04 \text{ 厘米}^{-1}/\text{度}$ 、 $0.01 \text{ 厘米}^{-1}/\text{度}$ 。除了与跃迁有关的能级以下数百厘米⁻¹处有能级的情况以外,在多数情况下,谱线在极低温度下的宽度是由于晶体畸变,使作用于离子的晶格场大小波动而引起的。YAG:Nd 1.06 微米附近的谱线在极低温度下的线宽度一般小于 1 厘米^{-1} 。这可能是由于需要电荷补偿而容易出现晶格场的波动的缘故。与 YAG:Nd 1.06 微米附近的谱线在低温下的宽度进行比较,可以推测,晶格场的波动可能主要是最容易变动的二次晶体场参数的变动所作的贡献。

4. 讨论

YAG 与 FAP 是激光用的优良的基质晶体,从物理性质方面来看,究竟是什么原因呢?这是一个在实际上和材料研究上都是很有兴趣的问题。根据作者的意见它与基质晶体的声子有着最密切的关系,优良的固体激光工作物质要求具备的条件为:(i) 激发光谱强,谱线宽,激发效率高。(ii) 激光跃迁终端能级的寿命应比起始能级短得多。(iii) 激光光线峰值的跃迁截面要大。(iv) 无辐射跃迁对激光跃迁起始能级寿命影响要小,而对于激光光线的荧光分支比要大。(v) 在激光线的波长范围内吸收、散射等光的损失要小。(vi) 质地要硬,机械性能要好,导热率要大。(vii) 要坚固耐用,不变质,价格要低廉,并易长成大的晶体。而这当中多数与基质晶体的弹性性质及声子杂质的相互作用有关。

例如就 (i) (ii) 来说,在图 10 中要求 $4 \rightarrow 3$ 、 $2 \rightarrow 1$ 的无辐射跃迁进行得非常快。无辐射跃迁的几率在中心浓度低的情况下受同时放出多少个声子影响很大,把 $(m+1)$ 个声子过程同 m 个声子过程相比的几分之一减小到几十分之一^[28]。因而为了使 $4 \rightarrow 3$ 、 $2 \rightarrow 1$ 的无辐射跃迁的几率增大,希望基质的声子截止能量高。实际上,在 YAG 和 FAP 等声子截

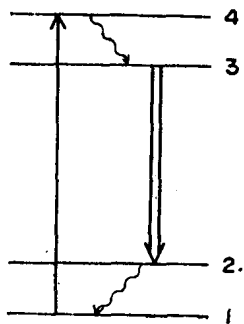


图 10 激光的四能级运转

止能量高的基质中,掺入 Nd 离子向能量比多重态 $^4F_{3/2}$ 高的能级激发时,通过无辐射跃迁以几乎 100% 的效率使粒子数聚集到能级 R,在可见部分没有看到荧光,反之在截止能量低的 LaBr₃、LaCl₃ 的情况下无辐射跃迁的几率小,大部分能量在跃迁到能级 R 之前以荧光放出,在可见光部分出现许多荧光。同样,在声子截止能量高的基质中,激光跃迁的终态能级 2 的寿命短。而从无辐射跃迁的几率来看,在以 LaBr₃、LaCl₃ 为基质的情况下,Nd 多重态 $^4I_{11/2}$ 的寿命大于几百毫秒,是非常长的,但是 YAG 与 FAP 可能比 1 微秒短得多,因此从 (i)、(ii) 的条件来看,作激光工作物质的基质,声子截止能量高的晶体最好。

关于 (iii) 也一样,譬如考虑 Nd³⁺ 离子不是在对称中心的情况时,相应 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 跃迁的振子强度,不怎么随基质变化。因而光谱线宽度越窄,在峰值上的跃迁截面就越大,在 1.06 微米线这样的四能级运转时,振荡所需要的激发功率大致与激光线的宽度成比例。如图 8 中已看到的,除了晶体畸变引起的部分晶体中离子的光谱宽度,是由杂质离子和光子的相互作用造成的,特别是在室温附近声子的喇曼散射有大的贡献。在这样的过程中具有 KT 能量的声子起作用最大,在声子杂质相互作用小的,有关的声子密度小的,也即声速大的,或德拜温度高的物质中光谱线宽度变窄。实际上可以证明在多数的晶体中,在室温下 Nd³⁺ 离子在 1.06 微米附近的荧光宽度,主要决定于声子杂质相互作用的大小与基质的声子频谱分布^[20]。在 YAG:Nd 和 FAP:Nd 中,激光在室温下的光谱线宽很窄,峰值上的跃迁截面比红宝石及钕玻璃的 $3 \times 10^{-20} \text{ 厘米}^2$ 大一个数量级以上。毫无疑问这对激光工作物质的特性十分不利。可以认为在发出细荧光的物质中,吸收谱线的宽度是窄的,但是使用低浓度的细棒,用具有宽光谱带的光源激发时,激发强度由吸收曲线下的面积决定,几乎与光谱线宽无关,所以并不造成损失。实际上在 YAG:Nd 中,室温附近的吸收谱线比较宽,峰值吸收截面在 8100 埃附近的最大线上达到 $1.2 \times 10^{-19} \text{ 厘米}^2$,比激光谱线的截面小得多。这可能是由于在基态能级之上几百厘米⁻¹处存在能级,就发生声子的共振,因而在室温下基态能级宽度大大加宽。对于 (iv) 则与 (i) (ii) 相同考虑,为了使由能级 3 跃迁的辐射过程起支配作用,基质的声子截止能量以小为宜。但对 Nd³⁺ 离子的情况, R₂ 能级与它下面的能

级 $^1I_{5/2}$ 之间的能量间隔约为 4700 厘米^{-1} , 即使在 YAG 这样的声子截止能量大的基质中, 多声子跃迁在发光能级的寿命中所占的比例不到 1%。如上所述, 良好的激光工作物质所要求的光谱学条件是用作基质的应是声子截止能量大, 德拜温度高的晶体, 而且要求这样的晶体硬度大, 熔点高, 导热率大。从这样角度考虑在 AlO_3 、YAG、FAP 等为优良的激光基质晶体中, 单位晶胞内的原子量平均值都在 30 以下, 这决不是偶然的。就激光工作物质来说, (v) 与 (vii) 的光损耗要小, 在强的激发光和振荡光作用下不变劣或不造成光破坏等是非常重要的。关于这些问题还有很多是不清楚的。

下面考虑 YAG : Nd 和 FAP : Nd 的优点。首先从光谱学特性来看, 可以说后者是比较好的。这主要是由于激光跃迁的起始能级是 R_2 (YAG) 与 R_1 (FAP) 以及在可见光部分吸收带的强度是不同的, 如果只看激光谱线峰值上的发光截面, YAG : Nd 较大, 但是放大增益是由发光截面和粒子数之差的乘积决定的, 在 YAG : Nd 中多重态 $^4F_{5/2}$ 的全部粒子数的 40% 在起始能级上, 而在 FAP : Nd 为 85%, 因而对相同的光吸收, 后者的放大增益较高。此外就吸收来说, 在可见光部分 FAP : Nd 较强。所以用氙闪光灯激发时, 单位输入能量的放大增益比 YAG : Nd 高得多, 实际上, 把 $\phi 6.4 \text{ 毫米} \times 38 \text{ 毫米}$ 两相同尺寸的 FAP : Nd 与 YAG : Nd 棒进行比较时, 前者的单位输入能量的放大增益比后者的大四倍, 因此据报导在输出端的镜子反射率为 35% 的条件下, 阈值相差 2~3 倍。但是就是在脉冲工作时, 高反射率的阈值没有多大变化, 而在连续工作时 YAG : Nd 可得到较大的输出。这样由谐振器的输出耦合度的不同所引起的大变化, 是由于晶体的光学均匀性有差别, 在使用钨丝灯进行连续工作时, 可见光范围激发带的强度已不起大的作用。在 YAG : Nd 中由散射等引起的光损耗可能为 $0.1\% \text{ 厘米}^{-1}$, 也有测得比这个值小的, 但在 FAP : Nd 中即使好的晶体损耗系数也要大一个数量级以上。这是因为 YAG 是立方晶体, 由晶体的变型引起的双折射效应小, 而 FAP 是单轴晶体, 对寻常光和非常光折射率不同、C 轴偏离等的晶体的不完整性, 对光学的均匀性产生大的影响。正如表 I 所看到的, FAP 的导热率比 YAG 差得多, 由于硬度较差而使棒的研磨较困难。FAP 比较容易获得大的晶体, 而且价格也较便宜, 但容易变劣, 很早就知道是荧光材料, 但是由于清楚地知道受紫

外线照射会生成色心而使晶体变劣^[26], 所以在激光器中使用时必须用 NaNO_2 水溶液等将紫外线去掉, 以防止棒的变色。从以上这些情况来看, 一般为了得到相干性良好的振荡光及在用小的输出耦合度的连续振荡中, 以采用光学均匀性良好的 YAG : Nd 为宜。而在用大的输出耦合度的脉冲工作时需要高的效率, 则采用 FAP : Nd 较好。自从报导 FAP : Nd 是一种良好激光工作物质以来, 对巨脉冲等十分强的光是否能经受得住, 尚没有报导。根据上述观点, 它虽是可用作大尺寸高效率的高脉冲大输出激光的工作物质, 但从它的硬度不大, 导热率低, 容易变劣等缺点来看, 这种材料是否有前途还有待于实践加以证实。

到这里为止, 着重论述了激光基质的问题, 下面简单谈一下影响激光特性的有害杂质的消除和能量传递的利用问题。如上所述, 在光学均匀性好的 YAG : Nd 中, 对光损耗非常小, 据报导损耗系数小于 0.001 厘米^{-1} 。对于这种材料, 极少杂质引起的吸收就成为问题。已经知道在 1.06 微米附近具有吸收的离子有 Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 等, 但在 YAG : Nd 中 Dy^{3+} 特别有害, YAG : Dy 在 1.0641 微米的吸收截面约为 $7 \times 10^{-21} \text{ 厘米}^2$, 要得到良好的激光特性必须尽量避免混入 Dy^{3+} 。例如为了使阈值功率小于 100 瓦或在最容易振荡的线以外得到连续振荡, 要求使用损耗较小的棒, Dy^{3+} 的浓度必须控制在百万分之一以下。

一般三价的稀土离子有细的荧光线, 所以适于作激光的激活离子, 但同时吸收线也细, 几乎无吸收波长范围也相当多, 所以激发光之中有相当多的部分是无效的。因此利用敏化剂来吸收无用的激发光, 并把能量高效率地传递给激活离子, 可以大大提高激光的效率。例如对 YAG : Ho^{3+} 激光器 (2.1 微米) 利用 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 等有效的敏化剂, 在最合适的浓度下, 这种激光器在低温下的效率可达 30%, 已经知道对于 Nd^{3+} 的 1.06 微米线的敏化剂, 有 Ce、Cr、Mn、Ag、 UO_2^{2+} 等, 特别是在 YAG : Nd, Cr^{3+} 容易加入, 而且在可见光部分 Cr^{3+} 有宽的吸收带, 所以敏化的效果是高的。取代了 YAG 八面体 Al 格位的 Cr^{3+} , 显示出与红宝石很相似的光谱, 它有两个几乎覆盖整个可见区域的宽而强的吸收带。由于这些带的光吸收可使 Cr^{3+} 高效率地激发到 3E 状态, 同时掺入 Nd^{3+} 时, 从 Cr 离子的 3E 状态将能量传递给能量接近的 Nd 离子的一些 4F 能级, 接着迅速地弛豫到 $^4F_{5/2}$ 能级上。因此利用

Cr^{3+} 离子的吸收可以激发出 Nd 的激光。实际上在使用汞灯激发时, 利用这样的敏化, 阈值可以降低一半左右。不过这种敏化过程的时间常数比较慢, 所以对短时间的脉冲激发效果不大, 而在连续振荡时它又是在振荡中出现尖峰的原因。此外, 如果少许提高 Cr 的浓度, 则作成均匀的晶体比较困难, 而且在强激发下产生大量的热, 引起晶体破坏等缺点出现。其原因是 Cr 离子的无辐射跃迁的比例增大, 不过详细的原因还不清楚。

光源的改进对激光器的输出和效率的提高起很大的作用。作为激光器用的光源不仅要求电-光转换效率高, 发光光谱与激光工作物质的激发光谱很好重合, 而且亮度也必须充分高。譬如将 Na 灯用于 Nd 激光器时, 在激发效率方面是很好的, 但在功率及亮度方面不是令人满意的。由于灯丝的温度升得很高, 所以钨丝灯的亮度是受限制的。为了克服这个缺点, 试验过使用氩和氙弧光灯等等离子体, 得到了大的输出, 可是用这样的灯不能避免输出的波动。用加碘钨丝灯激发时, YAG : Nd 激光器的效率是不高的(为 0.1%), 但据报导, 使用钾-汞灯时得到 1.5% 的效率(输入 550 瓦, 输出 8.2 瓦)。

最后, 关于今后的发展问题, 利用轻原子来做晶体是一个方向(当然必须能掺入适当的激活离子和能生成一定大小的光学均匀性的晶体)。另外探索更好的基质材料, 是作者的迫切愿望, 然而这并不是轻而易举的。不管怎样, 利用能量传递与改进光源是提高激光器效率的有效途径。用半导体元件激发固体激光器^[10], 不仅可以得到高的效率, 而且它有小型、低电压、长寿命等优点, 可以扩大固体激

光器的应用范围。目前, 从光通讯等系统的要求看, YAG : Nd 是最合乎要求的固体激光工作物质。此外以 YAG : Nd 为基础的连续可见相干光的发生^[9], 连续参量振荡^[20]等实验的成功更加提高了这种激光器的重要性。当然在这些实验中, 基波强度的微小变动也被大大扩大, 而且在用 YAG : Nd 激光器的二次谐波作激发光源的参量振荡中, 即使基波的输出是稳定的, 振荡输出也是尖峰状。为了得到稳定的高次谐波光与参量振荡, 不仅必须使基波的强度稳定, 而且需要控制模式(模耦合或分离是高次谐波输出变动的原因)和控制频率(激发光频率与参量振荡器谐振频率的关系出现偏离时会造成参变振荡输出变动的原因)。在 YAG 激光器的激光棒外面加上套筒, 可使温度梯度稳定, 而使激光输出稳定。在谐振腔内放入厚度 2 毫米的平行平面石英玻璃, 得到了 0.5 瓦的单一频率输出(由于在室温下 YAG : Nd 激光谱线几乎是均匀加宽的, 所以可使振荡频率单一, 而得到与单横模振荡和不变化的输出)。对于固体中的稀土离子, 如果起作用的晶格场的波动非常小, 那么在极低温下便得到比气体多普勒线宽还窄的极细的光谱线。

实际上, $\text{CaF}_2 : \text{Tm}^{2+}$ 和 $\text{CaF}_2 : \text{Dy}^{2+}$ 等的激光线宽度, 在低温下小于分光器的分辨本领, 据了解其数量级为 0.01 厘米^{-1} 或更小。通过利用极低温下的这样细的光谱谱线, 也许能使固体激光的频率高度稳定。随着研究的深入, 对于系统的要求越来越高, 为了适应这样的要求, 必须使技术高度发展, 而且对于工作物质希望有较深的知识。

参 考 资 料

- [1] 关于固体激光器有许多解说, 有关材料的光物性参看日本物理学会编: 量子エレクトロニクス (朝仓书店, 1965) 中的「レーザー物質の光物性」(盐谷繁雄), 有关材料的实用性部分参看内田等; 应用物理, 38 (1969) 467.
- [2] J. E. Geusic, H. M. Marcos, L. G. Van Uitert; *Appl. Phys. Letters*, 4, (1964), 182.
- [3] J. E. Geusic, H. J. Levinstein, S. Singh, R. G. Smith, L. G. Van Uitert; *Appl. Phys. Letters*, 12, (1968), 306.
- [4] M. DiDomenico, Jr., J. E. Geusic, H. M. Marcos, R. G. Smith; *Appl. Phys. Letters*, 8, (1966), 180.
- [5] R. G. Smith; *J. Quantum Electronics*, QE-4, (1968), 505.
- [6] R. C. Ohlmann, K. B. Steinbruegge, R. Mazelsky; *Appl. Optics*, 7, (1968), 905; K. B. Steinbruegge, R. Mazelsky, R. C. Ohlmann; *International Quantum Electronics Conference*, May 1968, 1A-6.
- [7] 三须明; 物性, 3, (1962), 179.

- [8] F. Snitzer; 应用物理, **34**, (1965), 164.
- [9] 白木健一; 应用物理, **38**, (1969), 177.
- [10] R. Mazelsky, R. C. Ohlmann, K. B. Steinbruegge; *J. Electrochem. Soc.*, **115**, (1968), 68.
- [11] S. Geller; *Z. Krist.*, **125**, (1967), 1.
- [12] St. Naray-Szabo; *Z. Krist.*, **75**, (1930), 387.
- [13] Z. J. Kiss, R. C. Duncan, Jr.; *Appl. Phys. Letters*, **5**, (1964), 200.
- [14] E. G. Spencer, R. T. Denton, T. B. Bateman, W. B. Snow, L. G. Van Uitert; *J. Appl. Phys.*, **34**, (1963), 3059.
- [15] P. H. Klein, W. J. Croft; *J. Appl. Phys.*, **38**, (1967), 1603.
- [16] W. L. Bond; *J. Appl. Phys.*, **36**, (1965), 1674.
- [17] 例如 M. Born and E. Wolf; *Principles of Optics* (Pergamon Press, 1959), p. 700.
- [18] T. Kushida, H. M. Marcos, J. F. Geusic; *Phys. Rev.*, **167**, (1968), 289.
- [19] R. A. Brandewie, C. L. Telk; *J. Opt. Soc. Amer.*, **57**, (1967), 1221.
- [20] T. Kushida; (to be published in *Phys. Rev.*)
- [21] J. K. Neeland, V. Evtuhov; *Phys. Rev.*, **156**, (1967), 244; *Phys. Rev.*, **164**, (1967), 878.
- [22] D. E. McCumber, M. D. Sturge; *J. Appl. Phys.*, **34**, (1963), 1682.
- [23] L. A. Riseberg, H. W. Moos; *Phys. Rev.*, **174**, (1968), 429.
- [24] T. Kushida, J. E. Geusic; *Phys. Rev. Letters*, **21**, (1968), 1172.
- [25] P. D. Johnson; *J. Appl. Phys.*, **32**, (1961), 127.
- [26] L. F. Johnson, J. F. Geusic, L. G. Van Uitert; *Appl. Phys. Letters*, **8**, (1966), 200.
- [27] I. Liberman, D. A. Larson, C. H. Church; *International Quantum Electronics Conference*, May, 1968, 1A-10.
- [28] R. B. Allen, S. J. Scalise; *Appl. Phys. Letters*, **14**, (1969), 188.
- [29] R. G. Smith, J. E. Geusic, et. al.; *Appl. Phys. Letters*, **12**, (1968), 308.

译自 栢田孝司; «应用物理», 1969, **38**, No. 10, 985~994.

氧化钇-氧化铝系统的相平衡

稀有元素和稀土元素的铝酸盐在高频陶瓷和半导体技术上得到了很广泛的应用。我们过去已指出过,在高温下氧化铝和稀土元素氧化物系统中相的相互关系研究得还不够。第一篇报导的是氧化钇-氧化铝系统^[1],现在将报导氧化钇-氧化铝二元系统。

Goldschmidt 和他的同事^[2]很早就指出关于存在两种类型的铝酸钇—— $3Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 和 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 的事实。Yoder 和 Keith^[3]研究了通式为 $A_3^{3+}B_2^{3+}C_3^{3+}O_{12}$ 的石榴石类型化合物的结晶化学,指出了在 $3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 - 3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 系统中用钇取代锰和用铝取代硅的可能性。钇石榴石的展开式为 $Y_3Al_2(AlO_4)_3$ 。作者认为钇石榴石在 1970° 时会变成具有四方结构的、称作钇酸盐的变体。Keith 和 Roy^[4]研究了一系列稀土元素铝酸盐,铁酸盐、镓酸盐、硼酸盐的石榴石型(3:5)和钙钛矿(1:1)型化合物的性质,为获得的一系列相找到了磁性。Gilleo 和 Geller^[5]做了一些实验而没有得到具有石榴石结构的化合物,但观察到生成 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 。Warshaw 和 Roy^[6]在 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系统中得到化合物之间某些相的相互关系。但液相线仅仅用虚线来表示,作者指出了稳定地存在着两种化合物: $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 和 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$; $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 化合物被认为是亚稳的,此种状态在相图上未表示出来。Schneider、Roth 和 Waring^[7]的工作中研究了在固相中三价元素氧化物(Al、Cr、Ga、Fe、Lu)之间的反应,并按所得的化合物的结构类型进行了分类。Warshaw 和 Roy 认为 $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 具有立方晶系的特性, Schneider 和他的同事则认为这种铝酸盐的对称性较低。简单的综合这些工作表明了关于 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系统的资料是矛盾的,而且没有得到在高温下铝酸钇性质的系统研究结果。

实验部分

我们已报导过样品制备所采用的方法^[1]。用显微镜和 X 射线分析进行研究。用高温显微镜使之能够观察在不同温度下样品的析晶,并能确定独立相的多晶转变。偏光显微镜 МП-3、加热室和照明光源是高温显微镜的主要部分。加热室用止动螺丝固定在偏光显微镜的台上。加热室的构造 Welch 已报

导过^[8],我们利用它时没有太大的改变,因为它适合于我们的条件。加热室是一个黄铜匣子(65×65×10毫米),为了观察加热丝,在加热器中心留一个嵌入透明石英玻璃($\alpha=12$ 毫米)的孔洞。匣内放着环状的加热丝,其上放粉末样品。根据需要的温度,可用铂丝、含40%铱的铂丝、铱丝、钼丝、钨丝(金属丝的直径为0.3~0.5毫米)作加热丝。用钼丝、钨丝时必须真空中或在惰性气体中加热。加热丝的电用两个串接的降压变压器。电压的改变是用第三个变压器«JATP»来达到的。为了能够精密控制加热丝的温度,在第三个变压器的把手上装有游标尺。由于在高温下(1800~2000°)加热丝发出明亮的光,妨碍通过显微镜来观察样品,就要用照明光源从下面照明。用功率为300~500瓦的电影放映灯作光源,通过滤光片系统观察样品的变化。

在我们的实验中是使用铱丝加热,以纯物质的熔点或者是多晶转变温度来作为它的标度:硫酸钾——多晶转变温度为 582° , 铝酸钙—— $CaO \cdot Al_2O_3$ ——熔点为 1600° , 富铝红柱石—— $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ——熔点为 1910° , 刚玉——熔点为 2040° 。研究指出在氧化钇-氧化铝系统中存在着三种稳定的化合物: $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$, $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$, $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$, 而 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 只在很窄的温度范围内才是稳定的。

$2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 化合物

$2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 化合物在 $2020 \pm 20^\circ$ 的温度下熔化而不分解,用高温显微镜确定了这种化合物存在两种多晶型。在样品加热过程中在 1000° 时看到了干涉光颜色剧烈的变化。冷却使它恢复到起先极化时的颜色,也就是说,在这种情况下我们得到了可逆转变。高温 X 射线测量指出两种形式的结构没有什么特别的不同。但是可能是与物质个别结构组位移有关的多晶转变,这可导致物质某些性质的改变,其中也包括晶体光学性质的变化,即我们在高温显微镜下观察到的那种现象。 $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 化合物的晶体在低温形式时是二轴晶,正光性,形成复合双晶,具有斜消光,其折射率 $n_g=1.880$, $n_p=1.860$ 和双折射 $n_g-n_p=0.020$; 这种化合物的比重瓶密度

$d_{220}=4.45$ 。面间距数值和X射线照相线强度列在表1中, 为了进行比较, 这里把Warshaw和Roy Schneider的X射线照相计算数值也列了出来。

正如我们所指出的, 由于这种铝酸盐晶体是二

轴晶, 并有斜消光, 那么显然它是属于三斜晶系的。这是我们首次做出的结论, 证实了Schneider关于 $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 为较低晶系的推测。

表 1 $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 化合物的射线照相数据

本文作者的数据		Warshaw, Roy 的数据(1959)			Schneider 和其同事的数据		本文作者的数据		Warshaw, Roy 的数据(1959)			Schneider 和其同事的数据	
d/n	I/I_0	nR_l	d/n	I/I_0	d/n	I/I_0	d/n	I/I_0	nR_l	d/n	I/I_0	d/n	I/I_0
		110	7.46	10	7.41	63						1.903	16
		200	5.28	3	5.26	16				1.843	18	1.843	80
		210	4.71	22	4.69	100	1.829	42	522	1.828	20	1.830	85
					4.54	16			441				
3.73	8	220	3.71	7	3.205	19	1.819	42	522	1.816	19	1.816	81
3.35	24	310	3.33	33	3.326	100			441				
3.01	76	202	3.01	100	3.01	100	1.797	20	530	1.793	7	1.792	32
2.906	100	320	2.91	94	2.908	100			433				
2.626	21	400	2.62	17	2.615	48	1.759	6	1,732		10	1.732	32
2.551	19	410	2.56	10	2.599	64	1.721	32	610	1.722	13	1.723	61
		410	2.53	10	2.538	29				1.716	13		
					2.523	61				1.711	8		
2.477	18	411	2.46	9	2.486	21	1.628	13				1.628	27
					2.470	29						1.624	20
					2.454	39	1.613	14				1.613	23
2.287	14	421	2.29	7	2.291	43			622	1.575	9	1.575	41
		421	2.27	7	2.274	28						1.566	45
2.172	4						1.561	41	630	1.581	12	1.562	60
2.128	7				2.129	12			542				
2.068	35	500	2.07	22	2.090	13			631	1.551	7	1.550	44
		430	2.06	12	2.063	87	1.531	8					
1.981	8				2.046	41						1.506	32
					1.981	16	1.506	17					
					1.945	15	1.483	17	710	1.484	4	1.485	27
					1.916	12			550				
1.909	7				1.903	16			543			1.481	34
			1.843	18	1.843	80	1.456	9				1.454	15
							1.438	12	720	1.436		1.437	23
									641				

$3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 化合物

$3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 化合物在 $1930 \pm 20^\circ$ 温度下熔化而不分解。它具有石榴石型的结构。这种晶体是各向同性的, 它的光折射率等于1.815; 比重瓶测定

的密度(在煤油中) $d_{25}=4.65$ 。面间距数据和X射线照相强度列在表2中。Yoder和Keith指出的在 1970° 时 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 存在多晶转变的现象, 我们没有发现。

表 2 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 和 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 化合物的 X 射线照相数据

$Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$		$3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$		$3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$		$3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$	
d/n	I/I_0	d/n	I/I_0	d/n	I/I_0	d/n	I/I_0
		4.88	26	1.596	15	1.600	30
		4.72	5	1.524	14	1.520	20
		4.25	10	1.497	51	1.498	
4.09	22			1.305	31	1.306	28
3.81	22			1.102	17	1.111	22
3.69	56			0.978	13	0.972	11
3.29	29	3.32	8				
3.20	18	3.22	23	0.928	11	0.927	5
2.98	28	2.99	40			0.893	17
2.95	16					0.891	11
2.89	29			0.867	17		
2.675	43	2.687	100			0.823	14
2.610	100					0.815	12
2.577	56						
2.498	23	2.445	24				
		2.343	11				
2.213	15						
2.191	14	2.188	31				
2.151	29	2.153	11				
2.131	20						
2.115	31	2.116	12				
2.052	28	1.937	36				
1.850	72	1.842	12				
1.725	13	1.731	24				
1.655	30	1.622	45				
1.633	25						

$Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 或 $YAlO_3$ 化合物

$Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 或 $YAlO_3$ 化合物在很窄的温度范围内(1875~1835° 之间) 是稳定的。在 1875° 时, $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 熔化并分解为 $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 和液体。在 1835° 时分解成为 $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 和 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 两种邻近化合物的混合物。由于 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 稳定性的温度范围很小, 而这种化合物的生成又进行得很缓慢, 所以退火和淬火后在高温下难于得到均匀的样品。在大多数情况下, 保持时间是不够的, 或者退火是在 1:1 化合物稳定的温度场外进行的, 这时它并没有生成, 而建立了 2:1 和 3:5 之间的二相亚稳平衡。图 1 表示组成为 1:1 样品的二相结构的亚稳态, 在这里看到了 $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 和 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 晶体。图 2 表示 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 化合物



图 1 $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 化合物和 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 化合物的晶体