

大尺寸 Nd^{3+} : GGG 激光晶体的单胞参数计算 和组分分析

高进云^{1,2}, 张庆礼¹, 殷绍唐¹, 刘文鹏¹, 罗建乔¹, 王 迪^{1,2}, 江海河¹

(1 中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽省光子器件与材料重点实验室, 合肥 230031;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用提拉法生长了直径为 136 mm 的 Nd^{3+} : GGG 单晶, 通过 X 射线衍射和 X 射线荧光对晶体的结构、成分沿生长方向和径向的变化进行了测试分析。结果表明单胞晶格参数沿晶体的生长方向和径向均逐步变大, 平均变化率分别为 $3.1 \times 10^{-6} \text{ \AA/mm}$, $1.3 \times 10^{-5} \text{ \AA/mm}$; 沿着晶体的生长方向, Nd 和 Gd 组分按指数函数规律逐步增加, 而 Ga 组分则按高斯函数逐渐减小。沿晶体径向从内到外, Nd, Gd 组分按线性规律逐渐增大, 其变化率分别为 0.0014 at\%/mm , 0.00924 at\%/mm , Ga 组分则按线性规律减小, 变化率为 -0.0117 at\%/mm 。这些变化主要是由于 Nd^{3+} 的分凝效应、Ga 挥发所导致。

关键词: 晶体生长; Nd^{3+} : GGG; X 射线衍射; X 射线荧光元素分析; 结构精修

中图分类号: O 723

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2011)02-0296-08

Lattice Parameters Calculation and Component Analysis of Large-size Nd^{3+} : GGG Laser Crystal

GAO Jin-yun^{1,2}, ZHANG Qing-li¹, YIN Shao-tang¹, LIU Wen-peng¹,
LUO Jian-qiao¹, WANG Di^{1,2}, JIANG Hai-he¹

(1. Anhui Provincial Key Laboratory of Optical Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 13 December 2010, accepted 28 January 2011)

Abstract Nd^{3+} : GGG single crystal with diameter of 136 mm was grown by Czochralski method. The structure and component variation along crystal growth direction and radial direction were measured and analyzed by X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF), respectively. The results indicate that the lattice parameters increase gradually along crystal growth direction and radial direction, and mean variance ratio are $3.1 \times 10^{-6} \text{ \AA/mm}$, $1.3 \times 10^{-5} \text{ \AA/mm}$, respectively. Along the crystal growth direction, the components of Nd and Gd increase by exponential functions, and Ga decreases by Gauss function. In radial direction from interior to exterior, the components of Nd and Gd increase by linear rule, whose variance ratio are 0.0014 at\%/mm and 0.00924 at\%/mm , Ga decreases by linear rule whose variance ratio is -0.0117 at\%/mm . These variances are from the segregation effect of Nd^{3+} and volatilization of Ga.

Key words crystal growth; Nd^{3+} : GGG; X-ray diffraction; elemental analysis of X-ray fluorescence; Rietveld refinement

收稿日期: 2010-12-13 修订日期: 2011-01-28

基金项目: 国家自然科学基金 (90922003, 50772112, 50872135, 50932005); 中国科学院知识创新工程 (YYJ-1002) 资助

作者简介: 高进云 (1985-), 男, 山西省人, 博士研究生。E-mail: jgao1985@sohu.com

通讯作者: 张庆礼, 研究员, 博士生导师。E-mail: zql@aojfm.ac.cn

1 引 言

近年来, 808 nm 激光二极管 (LD) 的发展使具有优良激光和力学性能的钕镓石榴石 $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$) 引起了人们的注意, 它是全固态高功率大能量激光器中的重要工作物质^[1-3]。与 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 激光晶体相比, $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 有如下几个优点: 首先, GGG 的熔点比 YAG 的大约低 200 °C, 并可以实现平界面晶体生长, 有利于制备掺杂均匀的大直径晶体和大口径激光晶体原件, 减小贵金属和水电的消耗; 其次, Gd^{3+} 的半径与 Y^{3+} 相比更接近 Nd^{3+} , 因此 Nd^{3+} 在 GGG 中的分凝系数比其在 YAG 中大, 有利于获得掺杂更均匀的激光晶体; 再次, GGG 具有相对较宽的泵浦吸收带以及较长的荧光寿命, $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 的吸收截面大, 吸收泵浦功率阈值低和激光转换效率高, 因而能被高效泵浦, 可获得大功率激光输出^[4-7]。

Gcusic 等^[8]在 1964 年首次运用提拉法生长出了 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 单晶。1980 年南京大学报道了助熔剂法生长 GGG 单晶^[9], 并且在随后报道了其缺陷研究^[10]。1984 年日本报道了无核心 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体的生长^[11]。1988 年报道了高平均功率的灯泵 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 板条激光器, 获得了平均功率为 45~145 W 的激光输出^[12]。1990 年日本报道了用尺寸 9.5 mm × 55 mm × 201 mm 的灯泵 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 板条激光器, 实现了平均功率 850 W 的激光输出^[13]。2006 年中国工程物理研究院报道了千瓦级的激光输出^[14]。2007 年山东大学和中科院安徽光机所分别报道了大尺寸 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体的生长^[15, 16]。本实验室现已经运用提拉法成功生长出了 $\phi 141$ mm 的无散射颗粒、无开裂、光学均匀性好的优质 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 激光晶体^[17]。

在大尺寸 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体生长中, 由于存在 Ga 组分挥发和 Nd^{3+} 杂质分凝, 会导致晶体的结构、组分在生长方向和径向逐渐变化, 同时大直径晶体在生长中较小直径晶体存在更大的温度梯度导致的应力。虽然已经通过光吸收方法确定了 Nd^{3+} 在 GGG 晶体中的分凝系数为 0.5448^[18], 但这只能估计或计算 Nd^{3+} 在晶体生长过程中的变化, 其他元素在生长过程中的浓度变化则未能通过有效分凝系数获得。研究各个元素在晶体径向和纵向中的元素变化, 对于克服晶体开裂、指导配料等晶体生长工艺是十分重要的。本文采用 X 射线粉末衍射和 X 射线荧光元素分析方法, 研究了本实验室生长的 $\phi 136$ mm $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体中的结构和组分在晶体的生长方向和径向上的变化, 为制备优质大尺寸 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体的工艺设计和改进提供了参考。

2 实 验

2.1 提拉法生长大尺寸 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体

按 Nd^{3+} 掺杂浓度为 0.6 at% 的比例, 称量高纯度的 Gd_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Nd_2O_3 (纯度 $\geq 99.99\%$), 将原料充分混合后压制成为饼状, 在 1000 °C 以上烧结 48 h 获得了 $\text{Nd}_{0.018}\text{Gd}_{0.982}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 多晶料。以此为原料, 采用上称重 JPG 70 中频感应加热单晶炉进行晶体生长, 其生长气氛为氮气, 其生长方向为 $\langle 111 \rangle$ 方向。当晶体生长结束时, 以 15~20 °C/h 的速率降温至室温。生长所得晶体如图 1 所示。

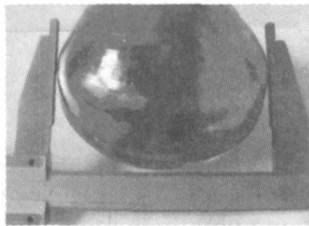


图 1 提拉法生长的大尺寸 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 单晶

Fig. 1 The large-size $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ single crystal grown by Czochralski method

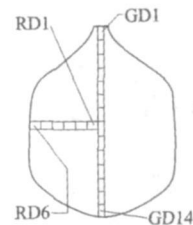


图 2 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体的取样示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ crystal sample selection

2.2 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体的 XRD 和 XRF 实验

在生长出的 $\phi 136$ mm $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体中, 沿着晶体生长的方向, 每间隔 10 mm 取一个样, 从顶端到底端

选取 14 个样, 沿晶体径向从中心到左侧每间隔 11 mm 选取一个样, 共取 6 个样 (如图 2 所示), 作为 X 射线粉末衍射和 X 射线荧光元素分析的样品。把这 20 个样品标记为 GD1、GD2 …、GD14 和 RD1、RD2 …、RD6, 把它们分别敲碎研磨成为粉末。最后, 分别用 X 射线衍射仪 (XRD) 和 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 对这 20 个样品进行 X 射线衍射分析和 X 射线荧光光谱分析。X 射线粉末衍射所使用的仪器为 X Pert Pro MPD, X 射线为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$), 2θ 角度为 110° 到 135° , 间隔为 0.00498° ; X 射线荧光元素分析所用的仪器为 XRF-1800, 所有的这些实验都是在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体的单胞晶格参数分析

对属于立方晶系的 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 而言, 采用最小二乘法来计算晶格参数, 由布拉格方程 $2d \sin\theta = \lambda$ 可得:

$$\Delta \frac{1}{d_i^2} = \frac{1}{(d_i^{\text{exp}})^2} - \frac{1}{(d_i^{\text{cal}})^2} = \frac{1}{(d_i^{\text{exp}})^2} - \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{a^2} = \frac{4 \sin^2 2\theta_i}{\lambda^2} \quad (1)$$

其中, d 为晶面间距, d_i^{exp} 、 d_i^{cal} 分别为第 i 个衍射峰的实验和计算面间距值, h_i 、 k_i 、 l_i 为相应的面指数, a 为晶格参数。如共有 N 个衍射峰, 则调节 a 值使下面的 χ^2 值取极小值:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{(d_i^{\text{exp}})^2} - \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{a^2} - \frac{4}{\lambda^2} \sin^2 2\theta_i \right)^2 \quad (2)$$

解极值条件:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a} = 0 \quad (3)$$

所得到的方程即可求出晶格参数 a [19, 20]。

通过上述方法计算得出 GD1-GD14 (沿着生长方向从顶端到底端) 和 RD1-RD6 (沿着径向从中心到左侧) 的晶格参数, 结果如表 1 所示。

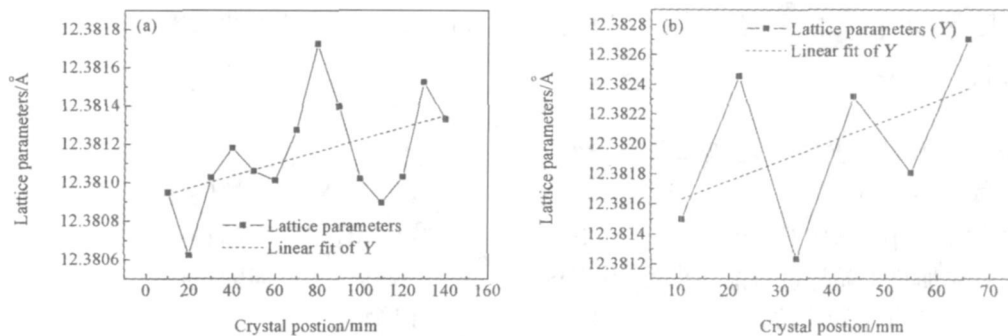


图 3 晶格参数的变化曲线和线性拟合曲线

Fig. 3 The changing curve and linear fitting curve of the lattice parameter

(a) changes with the crystal growth direction (b) changes with the radial of crystal

依据表 1 给出的数据, 选取晶体的最顶端为生长方向位置的零点, 选取晶体的中心为径向位置的零点, 可画出两个晶格参数变化, 如图 3 (a) 和 3 (b) 所示。从图中可以看出, 晶格参数沿生长方向和径向的总体趋势是增大的。以直线 $a = kx + a_0$ (a 、 a_0 分别为随位置变化的晶格和初始晶格参数, x 为生长方向或径向位置坐标), 生长方向和径向拟合结果为:

$$a(\text{生长方向}) = 12.3809 + 3.14668 \times 10^{-6} x \text{ (}\text{\AA}\text{)}$$

$$a(\text{径向}) = 12.3815 + 1.34145 \times 10^{-5} x \text{ (}\text{\AA}\text{)}$$

即生长方向和径向的晶格参数平均变化率为 $3.14668 \times 10^{-6} \text{ \AA/mm}$ 、 $1.34145 \times 10^{-5} \text{ \AA/mm}$ 。可见, 沿着晶体生长方向和径向晶格参数会越变越大, 但是变化率较小。

晶格参数变化的原因与组分变化有关。GGG 的化学式可写作 Gd₃Ga₂Ga₈O₁₂, 晶胞中的 24 个 Gd³⁺ 占据氧十二面体的中心位置、16 个 Ga³⁺ 和 24 个 Ga³⁺ 分别占据氧八面体和氧四面体的中心位置^[21]。由于在 GGG 晶体的生长过程中或多或少都会有一些 Ga³⁺ 挥发, 导致 Gd³⁺ 取代已挥发的占据氧八面体中心位置的 Ga³⁺^[22]。Gd³⁺ 的半径 (0.94 Å) 大于 Ga³⁺ 的半径 (0.62 Å), 所以 Gd³⁺ 占据原来氧八面体中心 Ga³⁺ 的位置后使得晶格参数变大。随着生长晶体长度和直径的增加, Ga³⁺ 的挥发量增加, 即取代 Ga³⁺ 的 Gd³⁺ 的总量也会增加。这就是 Nd³⁺:GGG 晶体的晶格参数沿着生长方向和径向将会越变越大的原因之一。

表 1 样品的 X 射线衍射数据

Table 1 The X-ray diffraction data of sample

Crystal direction	Sample	Lattice parameters a/Å
Growth direction	GD1	12.3809
	GD2	12.3806
	GD3	12.3810
	GD4	12.3812
	GD5	12.3811
	GD6	12.3810
	GD7	12.3813
	GD8	12.3817
	GD9	12.3814
	GD10	12.3810
	GD11	12.3808
	GD12	12.3810
	GD13	12.3815
	GD14	12.3814
Radial direction	RD1	12.3815
	RD2	12.3824
	RD3	12.3812
	RD4	12.3823
	RD5	12.3818
	RD6	12.3827

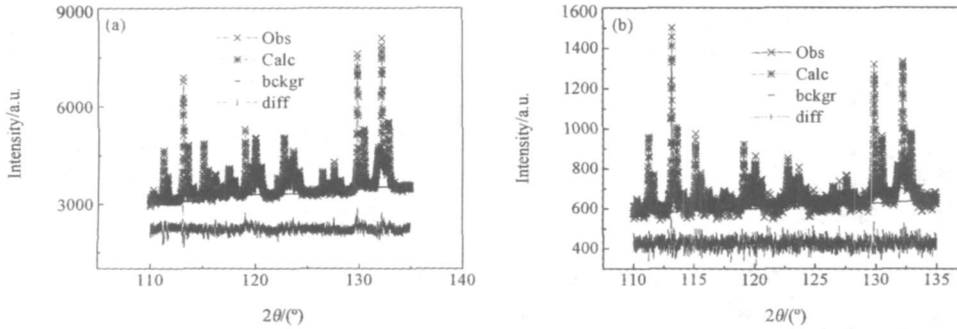
本实验室在 2008 年运用光吸收方法计算了 Nd³⁺ 在 GGG 晶体中的分凝系数, 计算结果为 0.5448 (小于 1)^[18], 所以在 Nd³⁺:GGG 生长过程中随着生长晶体的质量的增加, 熔体中的 Nd³⁺ 浓度就会逐渐变大。因此进入到晶体中 Nd³⁺ 的浓度也在渐渐地变大, 也就使得更多的 Gd³⁺ 被 Nd³⁺ 所取代。由于 Nd³⁺ 的半径 (0.99 Å) 稍大于 Gd³⁺ 的半径 (0.94 Å), 因此晶格参数会逐渐变大。这是 Nd³⁺:GGG 晶体的晶格参数沿着生长方向和径向将会越变越大的另外一个原因。

3.2 Nd³⁺:GGG 晶体的结构分析

为了进一步研究 Nd³⁺ 掺杂引起的 GGG 结构变化及 Nd³⁺ 所处格位的情况, 选取 Nd³⁺:GGG 晶体最顶端的样品 GD1 和最底端的样品 GD14 采用 Rietveld 方法分别精修了其结构。晶体结构的初始数据采用 ICSD# 9237 的结果, 其中 Nd³⁺ 的占位为 0.6 a%。

XRD 数据均是在室温下收集。采用 Rietveld 衍射峰形拟合方法对衍射数据进行修正, 从而确定晶体结构参数^[23-24]。

采用适合于 X 射线衍射峰形的 Pseudo-Voigt 函数作为峰形函数, 对 Nd³⁺:GGG 晶体进行了 Rietveld 全谱拟合, 精修结果分别如图 4(a) 和 (b) 所示, 图中 “×” 表示实验所得图谱, “*” 表示计算图谱, 最下面的曲线表示计算值和实验值之间的差值图谱。可以看出, 计算的衍射峰的峰位和峰强与实验值吻合得很好, 拟合后的 R_p 和 R_{wp} 因子都在 5% 以下, 拟合结果非常理想。表 2 列出了 Rietveld 全谱拟合计算所得样品 GD1 和 GD14 的 O(96h) 的 Wyckoff 占位以及其键长、键角以及晶格参数和 R 因子。

图 4 Nd^{3+} :GGG 晶体的 Rietveld 拟合图谱Fig. 4 Rietveld fit spectra of Nd^{3+} :GGG crystal (a) GD1; (b) GD14表 2 Rietveld 方法计算所得到的 Nd^{3+} :GGG 结构参数Table 2 Structural parameters of Nd^{3+} :GGG calculated by Rietveld method

Samples		GD1	GD14
Wyckoff site of O(96h)	x	0.02048	0.0171
	y	0.04098	0.03799
	z	0.64872	0.64845
Bond length/Å	Ga^{3+} (a)- O^{2-}	1.92621	1.96692
	Ga^{3+} (d)- O^{2-}	1.87155	1.91767
	Gd^{3+} / Nd^{3+} (c)- O^{2-}	2.61616, 2.25202	2.49559, 2.26458
	Ga^{3+} (a)- Gd^{3+} / Nd^{3+} (c)	3.45974	3.46128
Bond angle/(°)	Ga^{3+} (d)- Gd^{3+} / Nd^{3+} (c)	3.09449	3.09587
	Ga^{3+} (a)- O^{2-} - Gd^{3+} / Nd^{3+} (c)	98.072	101.062
	Ga^{3+} (a)- O^{2-} - Ga^{3+} (d)	131.281	126.001
	Ga^{3+} (d)- O^{2-} - Gd^{3+} / Nd^{3+} (c)	114.217	117.848
Lattice parameters	Gd^{3+} (c)- O^{2-} - Gd^{3+} / Nd^{3+} (c)	101.990	105.498
		$a = b = c = 12.3800 \text{ \AA}$	$a = b = c = 12.3824 \text{ \AA}$
R factor		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
		* $R_p = 1.96\%$	* $R_p = 2.78\%$
R factor (-Bknd)		** $R_{wp} = 2.58\%$	** $R_{wp} = 3.50\%$
		* $R_p = 2.69\%$	* $R_p = 3.09\%$
		** $R_{wp} = 4.0\%$	** $R_{wp} = 3.92\%$

$$\text{注: } * R_p = \frac{\sum |F_{\text{exp}} - F_{\text{calc}}|}{\sum |F_{\text{exp}}|}, \quad ** R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (F_{\text{exp}} - F_{\text{calc}})^2}{\sum w_i (F_{\text{exp}})^2} \right]^{1/2}$$

表中 R_p 表示结构振幅剩余方差因子, R_{wp} 表示加权图形方差因子, R factor 和 R factor (-Bknd) 分别表示去掉背底前和去掉背底后的 R 因子, 上面公式中 F_{exp} 和 F_{calc} 分别表示实验强度和计算强度, w_i 为权重因子。

比较 Nd^{3+} :GGG 晶体的顶端和底端的结构参数, 可见随着晶体生长的进行, 更多的 Nd^{3+} 进入了 Gd^{3+} 的 24(c) 格位, 使得 Ga^{3+} (a)- Gd^{3+} / Nd^{3+} (c) 键长和 Ga^{3+} (d)- Gd^{3+} / Nd^{3+} (c) 键长增大, 但是 Nd^{3+} 的半径稍大于 Gd^{3+} 的半径, 因此这两个键长的增大幅度很小。与前述晶格计算的结果一致。

3.3 Nd^{3+} :GGG 晶体的元素组分分析

试样受 X 射线照射后, 其中各元素原子的内壳层 (K、L 或 M 壳层) 电子被激发逐出原子而引起壳层电子跃迁, 并发射出该元素的特征 X 射线 (荧光)。每一种元素都有其特定波长 (或能量) 的特征 X 射线。通过测定试样中特征 X 射线的波长 (或能量), 便可确定试样中存在何种元素, 这便是 X 射线荧光光谱定性分析。元素特征 X 射线的强度与该元素在试样中的原子数量成正比。因此, 通过测量试样中某元素特征 X 射线的强度, 采用适当的方法进行校准与校正, 便可求出该元素在试样中的百分含量, 即为 X 射线荧光光谱定量分析 [25]。

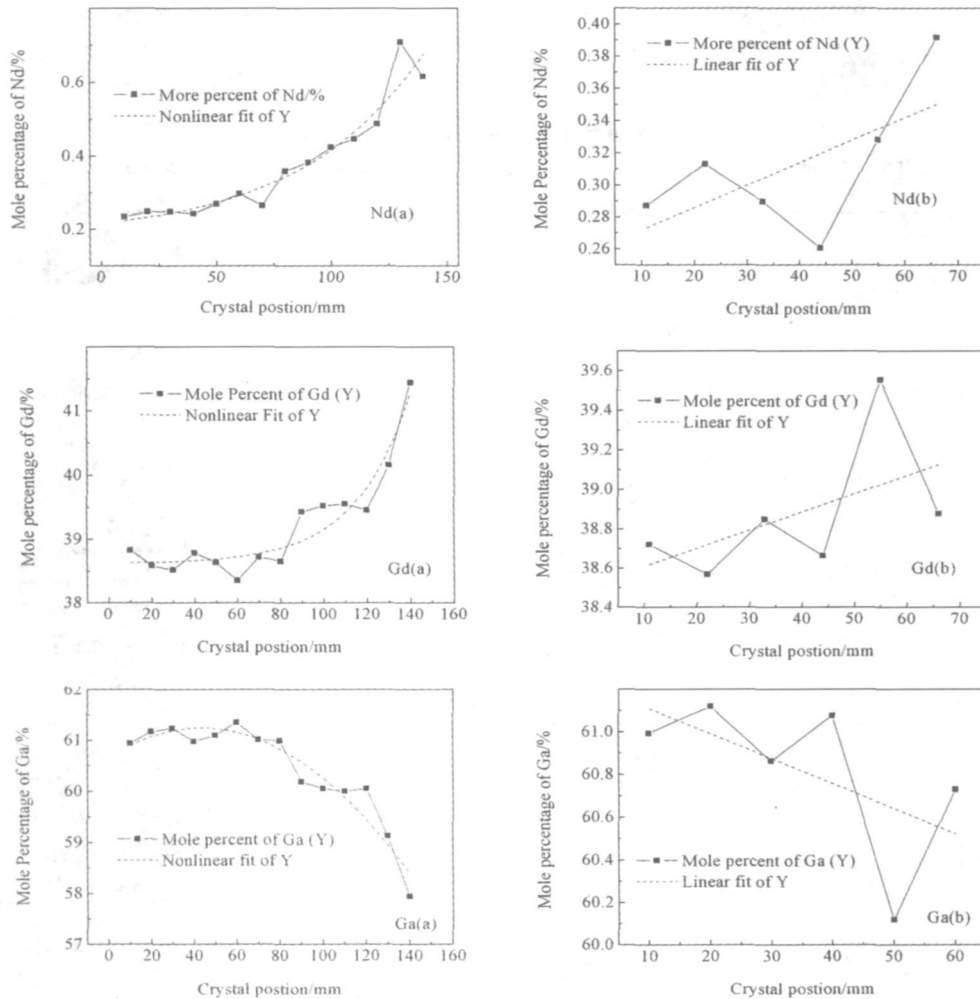


图 5 各元素组分与晶体位置的变化曲线和拟合曲线

Fig 5 The changing curve and fitting curve between elemental compositions and crystal position (a)Nd Gd Ga A long the crystal growth direction (b)Nd Gd Ga A long the radial of crystal

通过对已制备的 20 个样品进行 X 射线荧光光谱分析, 得出 GD1-GD14(沿着生长方向从顶端到底端)和 RD1-RD6(沿着径向从中心到左侧)的 Nd Gd和 Ga元素的物质的量分数。依据这些数据结果, 可以分别绘制出 Nd Gd和 Ga三种元素的物质的量分数与晶体的生长方向和径向的变化图。图 5 中的 Nd(a)和 Nd(b)分别为 Nd的组分含量与晶体生长方向和径向的曲线图。由图可知: 沿着晶体的生长方向从上到下和沿着晶体的径向从内到外, Nd的物质的量分数逐渐增多。图 5 中的 Gd(a)和 Gd(b)以及 Ga(a)和 Ga(b)分别表示 Gd以及 Ga的组分与晶体生长方向和径向的曲线图。由图可见, 沿着晶体的生长方向从上到下和沿着晶体的径向从内到外, Gd和 Ga的物质的量分数分别逐渐增多和减少。

图 5 中的虚线表示拟合的结果, 其中生长方向的 14 个点采用非线性拟合, 径向的 6 个点采用线性拟合。这是因为生长方向取样比较多, 用非线性拟合更能说明其元素组分的变化规律; 而径向取样比较少, 非线性拟合的结果不及线性拟合的结果好。其拟合函数以及各参数的值如表 3 所示。

从表 3 中可以看出, 沿晶体生长方向从顶端到底端, Nd和 Gd的浓度按指数变化规律逐渐增大, Ga的浓度按 Gauss函数变化规律逐渐减小, Nd的组分逐渐增加, 而且在顶端附近变化率不大, 随着晶体生长的进行, 越接近低端, 其变化率越大; Gd的组分也是随着晶体生长的进行, 增加的变化率越来越大; 而正好相反

Ga的组分是随着晶体生长的进行,减小的变化率越来越大。沿晶体径向从中心到左侧, Nd Gd和 Ga的浓度大约按线性规律逐渐变化,其中 Nd以 0.0014 at\%/mm 变化率逐渐增大, Gd以 0.00924 at\%/mm 变化率逐渐增大,而 Ga以 -0.0117 at\%/mm 变化率逐渐减小。

表 3 各元素组分变化的拟合函数及其参数值

Table 3 The fitting function and parameter values of the changing of elemental compositions

Elements	Fitting functions	Parameters
Nd(a)	$c = c_0 + a_1 \exp\left(\frac{x - x_0}{t_1}\right)$	$c_0 = 0.17809, a_1 = 0.07686$ $x_0 = 38.86511, t_1 = 54.11448$
Nd(b)	$c = a + b \times x$	$a = 0.25781$ $b = 0.0014$
Gd(a)	$c = c_0 + a_1 \exp\left(\frac{x - x_0}{t_1}\right)$	$c_0 = 38.61358, a_1 = 0.90648$ $x_0 = 113.01186, t_1 = 25.15221$
Gd(b)	$c = a + b \times x$	$a = 38.51644$ $b = 0.00924$
Ga(a)	$c = c_0 + \left(\frac{a}{w \sqrt{\pi/2}}\right) \exp\left[-2\left(\frac{x - x_0}{w}\right)^2\right]$	$c_0 = -19.223, w = 720.66565,$ $x_0 = 43.5225, a = 72675.56052$
Ga(b)	$c = a + bx$	$a = 61.22581, b = -0.0117$

4 结 论

本文研究了 $\phi 136 \text{ mm Nd}^{3+}$:GGG 单晶的结构、组分在生长方向和径向的变化规律。结果表明,沿晶体生长方向从上到下,晶格参数逐步变大,增长率约为 $3.14668 \times 10^6 \text{ \AA/mm}$,沿晶体径向从内到外,增长率约为 $1.34145 \times 10^5 \text{ \AA/mm}$,可见其变化率都非常小;沿着晶体生长方向从上到下,元素组分 Nd和 Gd的浓度按指数变化规律逐渐增大, Ga的浓度按 Gauss函数变化规律逐渐减小,而且其各自的变化率越来越大,沿晶体径向从内到外, Nd Gd和 Ga的浓度分别按线性规律逐渐增大、增大和减小,其变化率分别为 0.0014 at\%/mm 、 0.00924 at\%/mm 和 -0.0117 at\%/mm 。引起这些变化的主要原因是 Nd的分凝系数为 $0.5448 (< 1)$ 和晶体生长过程中 Ga的挥发。这些结果为今后制备优质大尺寸 Nd^{3+} :GGG 晶体的工艺设计和改进提供了依据。

参 考 文 献

- [1] Boudiar T, Capraro S, Rouiller T, et al. YIG Thin Films for Magneto-optical and Microwave Applications [J]. *Physica Status Solidi (c)*, 2004 (1): 3347-3349.
- [2] Asadian M, Hajiesmaeilbaigi F, Mirzaei N, et al. Composition and Dissociation Processes Analysis in Crystal Growth of Nd:GGG by the Czochralski Method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312**: 1645-1648.
- [3] Yu F P, Yuan D R, Duan X L, et al. A Simple Process to Synthesize Sphere-shaped Gadolinium Gallium Garnet Nanoparticles for Transparent Ceramic [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **465**: 567-568.
- [4] 葛传珍, 凌黎, 王牧, 等. 直拉法生长的 GGG 和 YAG 单晶体中螺型位错的双折射像 [J]. *物理学报*, 1986, **35**(2): 188.
Ge C Z, Ling L, Wang M, et al. Birefringence Images of Screw Dislocations Viewed end-on in GGG and YAG Crystals [J]. *Acta Phys. Sin.*, 1986, **35**(2): 188 (in Chinese).
- [5] Lundt H, Weidner H. Photoluminescence Properties of Cr³⁺:GGG [J]. *Optics Communication*, 1991, **82**: 484-485.
- [6] Keszei B, Paiz J, Vandik J, et al. Control of Nd and Cr Concentrations in Nd³⁺:Cr³⁺:Gd₃Ga₅O₁₂ Single Crystals Grown by the Czochralski Method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **226**: 95-100.
- [7] 姜本学, 赵志伟, 徐晓东, 等. 大尺寸高浓度掺杂 Nd:GGG 和 Nd:YAG 晶体的光谱性质 [J]. *人工晶体学报*, 2006, **35**(4): 757-760.
Jiang B X, Zhao Z W, Xu X D, et al. Spectral Properties of Large Size Highly Doped Nd:GGG and Nd:YAG Crystals [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2006, **35**(4): 757-760 (in Chinese).

- [8] Geusic J Marcos H M, Van Uitert LG. Fast Deuterons and Other Very Light Nuclei from High Energy Proton Bombardment of Matter[J]. *Physics Letters* 1964 **4**(3): 182
- [9] 刘寄浙,金通政,刘公强. GGG 单晶的助熔生长与成核温度的确定 [J]. 物理学报, 1980 **29**(1): 117.
Liu J Z, Jin T Z, Liu G Q. Flux Growth of GGG Crystals and Determination of the Nucleation Temperature[J]. *Acta Phys. Sin.*, 1980 **29**(1): 117(in Chinese).
- [10] 葛传珍,张京,冯端. 具有长程应变场的 GGG 晶体中的螺型位错的应力双折射像 [J]. 物理学报, 1987, **36**(8): 1081
Ge C Z, Zhang J, Feng D. Birefringence Images of end-on Screw Dislocations in GGG Crystals Containing a Long-range Plane Strain Field[J]. *Acta Phys. Sin.*, 1987, **36**(8): 1081(in Chinese).
- [11] Maeda K, Wada N, Umino M, et al. Concentration Dependence of Fluorescence Lifetime of Nd³⁺-doped Gd₃Ga₅O₁₂ Lasers[J]. *Jap. Journal of Applied Physics* 1984 **23**(10): L759-760.
- [12] Yoshida K, Yoshida H, Kab Y. Characterization of High Average Power Nd: GGG Slab Lasers[J]. *IEEE Journal Quantum Electronics* 1988 **24**: 1188-1192
- [13] Kazuki K, Takashi Y, Shigenori Y. Improvement of Slab-laser Beam Divergence by Using an Off-axis Unstable-stable Resonator[J]. *Optics Letters* 1990 **15**(2): 121-123
- [14] 蔡震,胡浩,蒋建锋,等. 千瓦级激光二极管抽运热容固体激光器 [J]. 中国激光, 2006 **33**(2): 153-156
Cai Z, Hu H, Jiang J F, et al. Kilowatt Class Laser Diodes-Pumped Solid State Heat Capacity Laser[J]. *Chin. J. Lasers* 2006, **33**(2): 153(in Chinese).
- [15] 贾志泰,陶绪堂,董春明,等. 5英寸 Nd:GGG 激光晶体的生长 [J]. 人工晶体学报, 2007, **36**(6): 1258.
Jia Z T, Tao X T, Dong C M, et al. Growth of 5-inch Nd: GGG Laser Crystal[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2007, **36**(6): 1258(in Chinese).
- [16] 王召兵,张庆礼,孙敦陆,等. 激光晶体 Nd³⁺:Gd₃Ga₅O₁₂中的核心和小面生长 [J]. 人工晶体学报, 2007, **36**(2): 309.
Wang Z B, Zhang Q L, Sun D L, et al. Core and Facet of Laser Crystal Nd³⁺: Gd₃Ga₅O₁₂[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2007, **36**(2): 309(in Chinese).
- [17] 张庆礼. ϕ 140mm 提拉法 Nd:GGG 晶体研制成功 [J]. 中国激光, 2009 **36**: 682
- [18] Zhang Q L, Yin S T, Sun D L, et al. Segregation during Crystal Growth from Melt and Absorption Cross Section Determination by Optical Absorption Method[J]. *Science in China Series G*, 2008, **51**(5): 487-490.
- [19] 张庆礼,邵淑芳,苏静,等. 含钪石榴石 Nd:GSGG 晶体的原料制备、晶体生长及结构研究 [J]. 量子电子学报, 2005, **22**(4): 561-563.
Zhang Q L, Shao S F, Su J, et al. Study on Raw Material Preparation Method, Crystal Growth and Structure of the Scandium-containing Garnet Nd:GSGG[J]. *Chin. J. Quantum Electronics*, 2005, **22**(4): 561(in Chinese).
- [20] Zhang Q L, Liu W P, Ding L H, et al. New-corrected Functions of X-ray Powder Diffraction[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009 **54**: 3940-3946
- [21] Hainza J, Daams J L, Jong A F, et al. Lattice-constant-adaptable Crystallographics[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1990 **102**: 1014-1034
- [22] 冯锡祺. YAG 和 LuAG 晶体中的反位缺陷 [J]. 无机材料学报, 2010, **25**(8): 785
Feng X Q. Antisite Defects in YAG and LuAG Crystals[J]. *J. Inorganic Materials* 2010 **25**(8): 785(in Chinese).
- [23] Rietveld H M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1969 **2**: 65.
- [24] Larson A C, Von Dreeke R B. General Structure Analysis System (GSAS) [M]. Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 2004: 86-748.
- [25] Pokat R, Gurol A, Budak G, et al. Elemental Composition of Cement Klinker Dust Raw Material and Cement from a Coal-fired Cement Factory Using Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy*, 2004 **83**: 377-385.