

用激光光谱定量分析法探索 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体中 Nd^{3+} 浓度的纵向分布

京字 126 部队激光光谱分析小组

提 要

本文介绍用单脉冲红宝石激光器作为激发光谱的光源,用 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Nd_2O_3 合成样品,经 1640°C 烧结后作为分析 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 中 Nd^{3+} 浓度的标样。测定了不同尺寸 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体中 Nd^{3+} 浓度的纵向分布。发现在晶体的组分过冷(云层)处, Nd^{3+} 浓度突跃增加等现象,观察结果说明了在 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体中浓度分布的规律性。本方法分析 Nd^{3+} 浓度范围从 $0.1\sim 1.0\%$,从相对误差为 $\pm 5.4\%$ 。

一、前 言

掺钕钇铝石榴石晶体($\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$)是目前中小功率固体器件最常用的工作物质之一。 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体在泵浦照射时,靠激活离子钕的辐射跃迁作用产生激光。 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 激光器的性能首先取决于基质晶体的光学质量,其激光效率与晶体中激活离子的含量有直接关系。在一定范围内,晶体中钕含量越高,其激光效率也就越高。但对于晶体生长来讲,钕浓度高会严重限制晶体生长的速率,影响光学质量,产生较大的应力和缺陷。因此, $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体中钕的浓度测定,对于激光性能的研究和晶体生长都有很重要的意义。

目前, $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体中 Nd^{3+} 浓度测定的方法很多,经常采用的是化学分析和 X 荧光光谱分析。这些分析手段,对晶体样品均要经过破坏和处理,给被分析晶体的使用带来一定的不利因素。我们利用自制的显微激光光谱分析装置,用激光光谱定量分析方法,在不影响晶体使用的条件下测定了 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体中 Nd^{3+} 的浓度和晶体中 Nd^{3+} 浓度的纵向分布规律。本方法的主要优点是,直接在晶体上观察,对样品损耗很小,不影响晶体的正常使用。

二、分析装置

我们使用的这台激光光谱分析装置,是 1965 年我所工人、技术人员在党委领导下,贯彻独立自主、自力更生的方针,破除迷信,解放思想,自行设计试制成功的我国第一台激光光谱分析装置。几年来,我们利用这台设备,对导体、非导体材料和某些特殊元件进行了一些定性分析。最近,为使这台设备满足光谱定量分析的要求,对原设备作了些改进,采用了水冷聚光器,保证了激光输出能量的相对稳定,从而获得了较好的分析结果。

单脉冲红宝石激光器的谐振腔由全反射介质膜 1 和半透过介质膜 3 构成。激光输出经过棱镜 6 折射,通过短聚焦透镜 7 聚焦于被分析样品 10 的某一部位上,再由辅助炭电极 9 产生高压火花放电,使样品在激光蒸发的同时激发,用中型水晶摄谱仪摄取光谱。

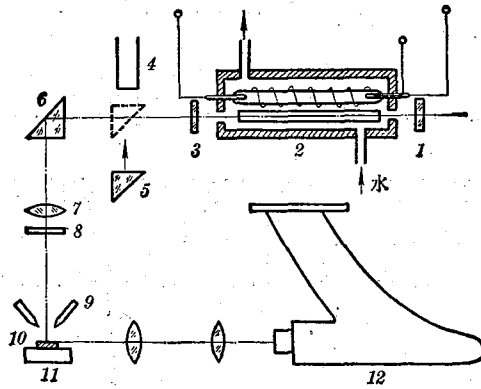


图1 激光光谱分析装置

图中：1—全反射介质膜，2—单脉冲红宝石激光器，3—半透过介质膜，4—平行光管，5、6—折射棱镜，7—聚光镜，8—保护镜片，9—辅助炭电极，10—样品，11—样品台，12—中型水晶摄谱仪及其三透镜照明系统。

三、标准样品的制备及分析条件的选择

(一) 标准样品的制备

作为光谱分析的标准样品，需要考虑到它与被分析物质的主成分及其结构的一致或相似，最好是从被分析物质中选择标样，以便防止第三种元素及其结构的影响。但作为分析 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体的标样，如果从 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体中选择，进行化学分析，获得 Nd^{3+} 浓度的数据，需要的晶体量较多。另外， $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体中 Nd^{3+} 浓度变化范围比较小，不能满足标样的要求。因此，我们采用合成法制备标样。用 Y_2O_3 、 Al_2O_3 及 Nd_2O_3 配制 Nd 浓度范围为 0.1~1.0% 的合成样品，在 1.5 吨/厘米² 的压力下压成块状，再经 1640°C 烧结，保温 24 小时，这样配制的合成标样，其主成分与 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体主成分是一致的，通过 X-射线物相分析，它已形成钇铝石榴石单一相合成标样与 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体的 X-射线物相分析结果表明二者属于同一结构，这一实验提供了选择标样的依据。

(二) 分析条件的选择

1. 分析线对 在此波段范围内，可供选择的钕线 $\text{Nd}^{3+} 4303.57\text{\AA}$ 、 $\text{Nd}^{3+} 4061.09\text{\AA}$ 、 $\text{Nd}^{3+} 4012.25\text{\AA}$ ，实验证明 $\text{Nd}^{3+} 4303.57\text{\AA}$ 因其强度最大，不适合 Nd^{3+} 浓度在 0.1% 以上的分析。 $\text{Nd}^{3+} 4061.09\text{\AA}$ 其浓度灵敏度不高，也不能选用。对于 $\text{Nd}^{3+} 4012.25\text{\AA}$ ，它虽然可能受到 $\text{Ce} 4012.38\text{\AA}$ 的干扰，但实验证明在含有 Ce 的原材料中，在所选择的分析条件下 $\text{Ce} 4012.38\text{\AA}$ 均未出现，其强度最大的 $\text{Ce} 3560.79\text{\AA}$ 也未出现，说明在此条件下 Ce 的灵敏度不高。因此，可以选用 $\text{Nd}^{3+} 4012.25\text{\AA}$ 。以背景作内标。

2. 激光器件的稳定性 红宝石的工作温度随着时间的增长而升高，这种随时间而变的热效应，引起了谱线相对强度的异常变化，从而影响分析结果的重现性。为使红宝石能保持在恒温下工作，曾采用空气循环冷却腔体，但效果不好，改用水冷腔体后可保证红宝石工作温度稳定，从而获得较好的重现性。

3. 射击部位 在样品的一个部位上，激光连续射击三次，摄谱一条，由于谱线相对强度受到“火花效应”的影响，不能获得较好的重现性，故每射击一次更换一个新的部位，保持了较好的重现性。

4. 极距与样品射击部位之间的距离 辅助电极的极距与样品射击部位之间的距离大小, 对被测元素的灵敏度、重现性及其所产生的背景都有显著的影响。实验证明, 辅助电极极距为 1.5 毫米, 炭电极与样品射击部位之间的距离为 1.0 毫米, 获得了灵敏度较高、背景小、重现性较好的结果。

5. 激光输出能量 激光输出能量的选择与分析范围有关, 输出能量的大小, 对分析线的自吸收强弱、工作曲线的斜率均有影响。在 Nd^{3+} 浓度范围为 0.1~1.0% 时, 能量为 0.91 焦耳比较理想。 Nd^{3+} 浓度范围为 0.3~3.0%, 能量为 0.51 焦耳比较适合。

6. 分析条件

标准样品 合成标样(制法如上所述)
 分析方法 三标准试样法
 分析范围 0.1~1.0%
 分析线对 Nd^{3+} 4012.25Å——背景
 输出能量 0.91 焦耳
 火花电压 1.60 千伏
 炭电极 锥形(18°)
 极距 1.5 毫米
 炭电极与样品距离 1.0 毫米
 遮光板 全圆
 狭宽 20 微米
 射击部位 每射击一次更换新的部位
 曝光 射击 3 次
 激光器件 带水冷的单脉冲红宝石激光器
 感光板 II 型(天津出产)
 显影定影 各 2 分钟
 样品处理 表面磨平

7. 制作 Nd 的工作曲线 用以上确定的分析条件, 按光谱定量分析方法的基本公式:

$$\Delta S = r b \lg c + r \lg a$$

式中 ΔS 为分析线对黑度差, $r b$ 为工作曲线的斜率, $\lg c$ 为被测元素的浓度, $r \lg a$ 为工作曲线和 ΔS 轴的交点在 ΔS 轴上的截距。

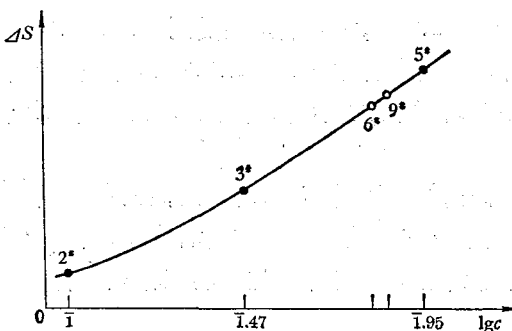


图 4. Nd 工作曲线

分析线对: Nd 4012.25——背景 $r b \approx 0.7$
 标样编号: 2#, 3#, 5#
 晶体样品编号: 6#, 9#

以 ΔS 为纵座标, 以 $\lg c$ 为横座标, 制作 Nd^{3+} 的工作曲线如图 4。为了检验这套合成标样是否适合 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体中 Nd^{3+} 的分析, 每次摄谱时代入已知 Nd^{3+} 浓度(经化学分析结果)的 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体样品, 经多次实验结果证明, 两已知个度的晶体样品的黑度值, 相应地分布在 Nd 的工作曲线上, 未发现合成标样与晶体二者之间由于密度及光洁度的不同而引起的差异。因此, 确定这样配制的合成标样, 可以用来分析 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体中 Nd^{3+} 的浓度。

8. 相对误差 测量晶体样品,以单次测量 20 次结果统计相对误差,例举表 1。

$$\text{按: } \varepsilon_i\% = \frac{\varepsilon_i}{C} \times 100 \quad \text{公式计算}$$

式中 C 为 20 次测量 Nd 浓度的平均值为 0.66%, 化学分析为 0.65%, ε_i 为单次测量误差的平均值, 相对误差: $\varepsilon_i\% = \pm 5.4\%$

表 1

单次测量 Nd%	单次测量误差	单次测量 Nd%	单次测量误差
0.71	0.05	0.67	0.01
0.68	0.02	0.60	-0.06
0.62	-0.04	0.72	0.06
0.64	-0.02	0.71	0.05
0.59	-0.07	0.67	0.01
0.59	-0.07	0.68	0.02
0.64	-0.02	0.72	0.06
0.68	0.02	0.64	-0.02
0.71	0.05	0.67	0.01
0.68	0.02	0.71	0.05

四、样品分析及 Nd³⁺:YAG 晶体中 Nd³⁺ 浓度纵向分布的观察

(一) 样品分析

测定 Nd:YAG 晶体中 Nd 浓度与化学分析结果对照列入表 2。测定结果均在本实验统计的相对误差范围内。

表 2

6 号 样 品 Nd%		9 号 样 品 Nd%	
化 学 分 析	激 光 光 谱 分 析	化 学 分 析	激 光 光 谱 分 析
0.65	0.64	0.70	0.74
	0.58		0.72
	0.65		0.76
	0.65		0.72
	0.63		0.69
	0.60		0.68
	0.66		0.71

(二) Nd³⁺:YAG 晶体中 Nd³⁺ 浓度纵向分布观察

观察的样品,有比较优质的和有明显组分过冷(云层)的不同尺寸的晶体。例举 1*、2* 晶体测量数据于表 3、表 4。实验结果表明在 Nd³⁺:YAG 晶体中, Nd³⁺ 浓度分布有以下规律:

1. 从籽晶一端至晶体终端, Nd³⁺ 浓度逐渐增加,其增量的多少与晶体长短有关。

2. 在晶体的组分过冷(云层)处, Nd^{3+} 浓度突跃增高。

3. 从晶体轴心距表层约 5 毫米, 在其相应部位测得 Nd 浓度稍有差异 (见表 4)。这给我们今后探索 Nd^{3+} 浓度的横向分布有了启发。

表 3 1* 晶体

部 位	射 击 位 置 (毫米)				
	11	31	61	95	123
	Nd%				
晶 体 表 层	0.45	0.51	0.66	0.67	0.70
晶 体 表 层	0.52	0.56	0.61	0.65	0.69
晶 体 表 层	0.48	0.58	—	0.65	0.72

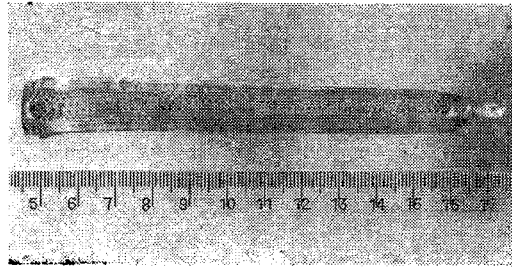


图 5 1* 晶体激光射击后图片

表 4 2* 晶体

部 位	射 击 位 置 (毫米)					
	17	35	55	*70	100	110
	Nd%					
距轴心 5 毫米	0.41	—	0.56	1.02	0.56	0.76
距轴心 5 毫米	0.45	0.52	0.52	1.04	0.53	0.76
晶 体 轴 心	0.48	0.55	0.56	1.23	0.79	0.83
晶 体 轴 心	0.48	0.52	0.56	1.14	0.73	0.82

* 晶体组分过冷(云层)处

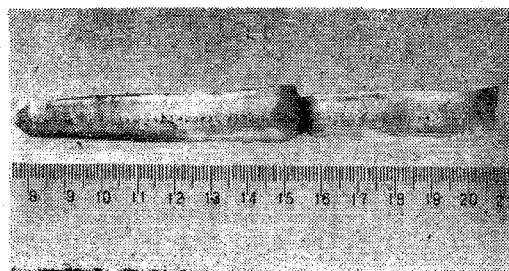


图 6 2* 晶体激光射击后图片

五、结 语

利用水冷单脉冲红宝石激光器,保证了实验条件的稳定,用合成样品经 1640°C 烧结后,可以作为分析 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体中 Nd^{3+} 浓度的标样。本方法的特点在于可以直接在晶体上测定 Nd 的分布量。但目前射击孔径还比较大,它已超过 100 微米,尚待继续改进。

文中所报导的实验结果,仅仅是探索 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体中 Nd^{3+} 浓度分布的开始,还需要继续探索其纵向与横向分布的规律;并进而计算 Nd^{3+} 的分凝系数,希望能为 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体生长及使用提供参考数据。在分析方法上,还需要提高显微分析的技能,缩小射击孔径,减少晶体表层的损耗。

* * * * *

激光在农业上应用的新动向

我国科学研究和农业生产部门广泛开展激光在农业上应用的科学实验活动,出现了可喜的苗头。特别是在批林批孔运动的推动下,不少地区基层单位的贫下中农、下乡知识青年和科研人员,以党的基本路线为纲,把开展激光农业应用的试验工作,作为贯彻“备战、备荒、为人民”的伟大战略方针,进行科学种田的一项重要措施来抓。中国科学院吉林应用化学研究所,哈尔滨仪器仪表技术研究所的科研人员,遵照毛主席“不失时机地掌握生产环节”的教导,积极支援农业,今年三、四月间分别组织了激光育种会战,为三十九个试验点用激光照射了三十种作物约十七万粒种子。广泛地掀起了激光农业应用的试验活动。

几年来,各地的试验点都取得了激光育种促进作物早熟增产的良好效果。广州、吉林、哈尔滨、重庆、上海等地分别用气体、液体、固体等多种激光器,对粮豆作物、经济作物和蔬菜种子进行了试验性激光育种。种子经激光照射后,普遍有刺激生长,促进早熟的作用,并发现对作物性状有程度不同的改变,有的具有遗传效果。广州、哈尔滨等地用激光照射水稻种子,分别经过了两代、四代的试验观察,早熟性状的遗传性比较明显,并有增产的趋势。吉林、重庆、上海等地用激光照射小麦、玉米、谷子、水稻、蔬菜种子,普遍提高了种子发芽率,作物长势茂盛,获得了早熟增产。此外,广州、吉林等地试验用激光照射蚕种,提高了蚕的吐丝量。哈尔滨市郊区民主一队的下乡知识青年、贫下中农和干部,大破“激光神秘论”,在有关部门的协助下,今年试验激光育种的西红柿作物获得了早熟增产。他们兴奋地说:“我们尝到了激光育种的甜头,明年还得继续干!”

在广泛开展实验的基础上,正在进行激光辐照效应和生物遗传机理的研究,试验确定不同作物的适宜剂量范围。与此同时,研制适于照射作物种子的专用设备和农用激光器正在积极进行。哈尔滨仪器仪表技术研究所试制的便携式农用激光器引起了广泛的注意(见封三)。

利用激光育种的科学实验活动是无产阶级文化大革命中出现的新事物。它是激光技术在农业上应用的一个新开端。各地党组织都很重视这一新事物的成长和发展。广州、吉林等地在今年六、七月间分别召开了激光育种现场会,及时总结交流经验,有力地推动了本地区激光农业应用实验工作的深入开展。