

文章编号: 1007-5461(2005)04-0565-05

LD 泵浦激光晶体 Nd:GGG 原料制备及结构分析

邵淑芳, 张庆礼, 孙敦陆, 苏静, 王召兵, 张霞, 殷绍唐

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要: 采用共沉淀方法, 以金属 Ga 和 Gd_2O_3 为起始原料, 以氨水为沉淀剂, 制备了 GGG 多晶。测量了共沉淀方法制备的 GGG 多晶、固相反应法制备的 Nd:GGG 多晶以及提拉法生长的 GGG、Nd:GGG 晶体的 X 射线衍射谱 (XRD), 利用图解外推法计算了晶格参数。共沉淀方法制备的 GGG 多晶原料较固相法制备的 Nd:GGG 晶格参数小, 可能是固相制备过程中 Ga 组分挥发导致 Gd^{3+} 取代了 Ga^{3+} 位以及 Nd^{3+} 占据了部分的 Gd^{3+} 位, 从而使晶格参数变大。同时就提拉法生长的 Nd:GGG 晶体和 GGG 晶体的晶格参数进行比较发现, Nd:GGG 晶体的晶格参数较纯 GGG 晶体的晶格参数大, 说明在 Nd:GGG 晶体中 Nd^{3+} 占据了部分的 Gd^{3+} 位。另外, 晶体的晶格参数较多晶粉末的晶格参数大, 分析认为这可能也是由于 Ga 组分的挥发导致 Gd^{3+} 占据了 Ga^{3+} 位所引起。这些实验结果说明 Ga 组分挥发在原料制备过程和晶体生长过程中都可能存在, 因此应在制备原料和晶体生长等各个环节中考虑 Ga 组分的挥发。采用液相共沉淀方法制备有利于抑止 Ga 组分的挥发。

关键词: 材料; Nd:GGG; 晶格参数; 共沉淀法; 晶体生长

中图分类号: O471.4

文献标识码: A

1 引言

Nd:GGG($Gd_3Ga_5O_{12}$) 晶体是优良的激光介质^[1], 它可在平界面生长, 避免小面生长引起的杂质、应力等集中的核心, 获得大尺寸、光学质量好的晶体元件, 同时它具有优良的热性能和机械性能, 所以被美国劳伦斯利夫莫尔国家实验室选为 100 kW 短程战略固体热容激光武器的激光工作介质^[2]。

在提拉法生长 Nd:GGG 晶体的过程中, Ga 组分的挥发给晶体生长带来了很大的困难。采用液相法制备的多晶原料具有组分混合均匀、结晶反应温度低等优点, 可在一定程度上减少晶体生长中 Ga 组分的挥发。文献 [3] 曾报道了以 Ga_2O_3 、 Gd_2O_3 为起始原料, 用液相共沉淀方法, 制备得到了 GGG 多晶原料, 但此实验结果似乎很难被重复。本文采用液相共沉淀方法, 以金属 Ga、 Gd_2O_3 为起始原料制备得到了 GGG 多晶原料, 用 X 射线衍射仪对不同制备方法所获得的原料、掺杂与非掺杂单晶进行了结构分析, 探讨了从原料制备到晶体生长中 Ga 挥发的一些规律。这些结果对晶体生长的原料制备和提高晶体质量具有一定的指导意义。

2 实验

将金属 Ga($\geq 99.99\%$) 溶于热的浓 HNO_3 (14mol/l) 中, 配成一定浓度的 $Ga(NO_3)_3$ 溶液。溶液中 Ga^{3+} 的浓度采用 EDTA 和 $CuSO_4$ 来进行标定。精确称量将高纯度的 Gd_2O_3 ($\geq 99.99\%$) 并将其溶解于 HNO_3 中, 以 $Ga_2O_3:Gd_2O_3=5:3$ 的摩尔比混合硝酸盐溶液。将所得硝酸盐溶液混合, 以氨水做沉淀剂, 将混合硝

收稿日期: 2005-05-08; 修改日期: 2005-05-10

E-mail: shfshao@aiofm.ac.cn

酸盐溶液及氨水溶液同时慢速滴加,在滴加的同时进行搅拌,获得 GGG 沉淀前驱物。实验过程中通过调节氨水的滴定速度,使混合溶液的 PH 值保持在 8~10 之间^[3]。利用离心机对胶体溶液进行离心沉淀,将沉淀用蒸馏水清洗 6 次,并在 110 ℃ 烘干,研磨后得到 GGG 的前驱体粉末。将前驱体于空气中在 1250 ℃ 煅烧 24 小时,得到实验样品 1,实验中所用硝酸和氨水均为分析纯试剂。

本文同时采用固相法制备了 Nd:GGG 的原料,并于空气中在 1250 ℃ 下烧结 48 小时作为实验样品 2。

为了研究从原料到晶体以及掺杂引起的结构变化,我们将提拉法生长的 GGG 晶体和 Nd:GGG 晶体研成粉末,分别作为样品 3 和 4 进行测试。

在室温下使用荷兰 Philip 公司生产的 X'Pert MPD X 射线衍射仪对样品进行 XRD 测量,测量过程中采用硅作为标样。

3 结果以及讨论

3.1 XRD 图谱

图 1 为共沉淀法制备的 GGG 多晶料 1、固相法制备的 Nd:GGG 多晶料 2、提拉法生长的 GGG 晶体 3 以及 Nd:GGG 晶体 4 的 XRD 图谱,其中带“+”的衍射峰为硅标样的衍射峰。将这些样品的衍射图谱与 GGG 的粉末衍射卡^[4]相比较,除样品 2 有几条杂峰外,

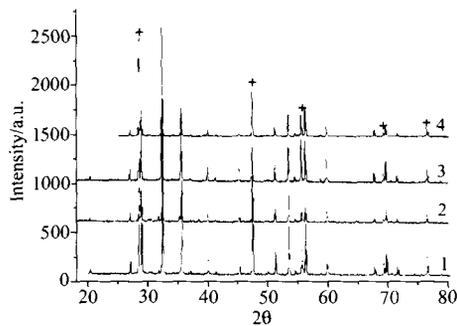


Fig.1 XRD spectra of GGG powder and Nd:GGG powder (GGG 1 prepared by co-precipitation method, Nd:GGG 2 prepared by solid-state reaction method, GGG 3 and Nd:GGG 4 crystal grown by Czochralski method.)

都能和 GGG 的衍射峰很好地符合,说明它们都属于 GGG 晶体。固相法烧结得到的样品 2 的 XRD 谱除了出现 GGG 的衍射峰外,还存在 Ga_2O_3 和 Gd_2O_3 的衍射峰^[5,6],说明固相法制备的原料过程中并不能反应完全。我们也通过在 800 ℃、900 ℃、1000 ℃ 煅烧液相法、固相法制备的 Nd:GGG 多晶原料,发现液相法制备的原料在 800 ℃ 已经反应成为 GGG 多晶^[7],而固相法制备的原料在 1000 ℃ 才开始反应成为多晶。可见,液相共沉淀法制备的多晶原料具有反应温度低、烧结时间短等优点。同时,较低的烧结温度和较少的烧结时间有利于抑制 Ga 的挥发^[8]。另外,液相法可使混料更加均匀,因而是一种制备多晶原料的理想方法。

Table 1 The values of hkl 、 2θ 、 a_{obs} of GGG and Nd:GGG

Sample	hkl	321	400	420	422	521	611	444	640	721	642	732	840	842
1	2θ	26.934	28.832	32.323	35.506	39.864	45.123	51.089	53.336	54.435	55.519	58.692	67.655	69.562
1	a_{obs}	12.376	12.376	12.376	12.376	12.376	12.376	12.376	12.376	12.376	12.376	12.376	12.376	12.376
2	2θ	26.929	28.827	32.318	35.500	39.857	45.115	51.080	53.327	54.426	55.510	59.681	67.642	69.549
2	a_{obs}	12.378	12.378	12.378	12.380	12.376	12.376	12.377	12.377	12.380	12.380	12.380	12.380	12.380
3	2θ	26.906	28.825	32.318	35.502	39.860	45.101	51.064	53.306	54.434	55.516	58.687	67.560	69.133
3	a_{obs}	12.388	12.383	12.382	12.379	12.379	12.381	12.383	12.383	12.383	12.377	12.384	12.382	12.384
4	2θ	26.919	28.816	32.305	35.486	39.812	45.097	51.060	53.305	54.404	56.516	59.690	67.614	69.520
4	a_{obs}	12.376	12.383	12.383	12.384	12.384	12.384	12.384	12.383	12.385	12.383	12.383	12.381	12.383

3.2 晶格参数的计算和讨论

根据 GGG 的粉末衍射卡^[4]对样品 1、2、3、4 的 X 射线衍射峰进行指标化,同时根据布拉格公式^[9] $2d\sin\theta = \lambda$ 计算出 d 值(其中, d 为晶面间距, θ 为衍射角, λ 为入射光波长),对于立方晶系,

$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ (其中 h, k, l 为衍射晶面指数), 根据两式之间的关系计算得到一系列实验晶格参数 a_{obs} 值, 如表 1 所示。

对于立方晶系, $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, 在测量晶体的晶胞参数时, 可以认为晶胞参数测定的相对误差与晶面间距的测量相对误差相等, 即 $\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d}$, 并在一定的角度范围内, 它们与衍射角 θ 的某一函数 $f(\theta)$ 成线性关系。且当 $\theta \rightarrow 0^\circ$ 或 $\theta \rightarrow 90^\circ$ 时, $f(\theta) \rightarrow 0$, 即 $\frac{\Delta a}{a} \rightarrow 0$, 从而消除或减小了测量中所带来的误差, 从而可以求得精确的晶胞参数^[10]。

根据剩余标准偏差大小来选择外推函数, 如果剩余标准偏差最小, 则可认为所对应的外推函数即为最佳外推函数。在本实验中, 根据文献 [11], 在下列几个外推函数中进行选择:

$$f_1(\theta) = \cos^2 \theta / (1/\sin \theta + 1/\theta), \quad f_2(\theta) = \text{ctg} \theta, \quad f_3(\theta) = \sin \theta - 1/(\sin \theta)^{1-t}, \quad f_4(\theta) = \text{ctg}^2 \theta$$

$$f_5(\theta) = \text{ctg} \theta \cos \theta, \quad f_6(\theta) = \tan \theta, \quad f_7(\theta) = \cos^2 \theta, \quad f_8(\theta) = (\tan \theta)^t.$$

表 2 比较了不同外推函数以及 JCPDS 卡片数据计算所得制备的固相法制备的 Nd:GGG 样品的剩余标准偏差。由表中可以看出, 使用 $f(\theta) = \text{ctg}^2 \theta$ 作为外推函数时, 标准偏差最小, 说明 $f(\theta) = \text{ctg}^2 \theta$ 是比较理想的外推函数, 并且使用外推函数时计算所得标准偏差均比 JCPDS 卡片的标准偏差小。

Table 2 The standard deviation of GGG prepared by coprecipitation method using different extrapolation function and JCPDS

外推函数	$f_1(\theta)$	$f_2(\theta)$	$f_3(\theta)$ $t = 0.02$	$f_4(\theta)$	$f_5(\theta)$	$f_6(\theta)$	$f_7(\theta)$	$f_8(\theta)$ $t = -0.02$	JCPDS ^[4]
标准偏差	0.00489	0.00499	0.01241	0.00475	0.00489	0.00659	0.00824	0.15270	0.82865

3.3 晶格参数的计算

采用实验晶格参数 a_{obs} 对外推函数作图, $a_{\text{obs}}-f(\theta)$ 直线外推到 $\theta = 90^\circ$ 以获得精确的晶格参数。在图 2 中, 将计算所得的晶格参数 a_{obs} 对 $f(\theta) = \text{ctg}^2 \theta$ 作图, 可见, 它们呈现良好的线性关系, 因此用 $f(\theta) = \text{ctg}^2 \theta$ 作为外推函数所获得的晶格参数较为准确。

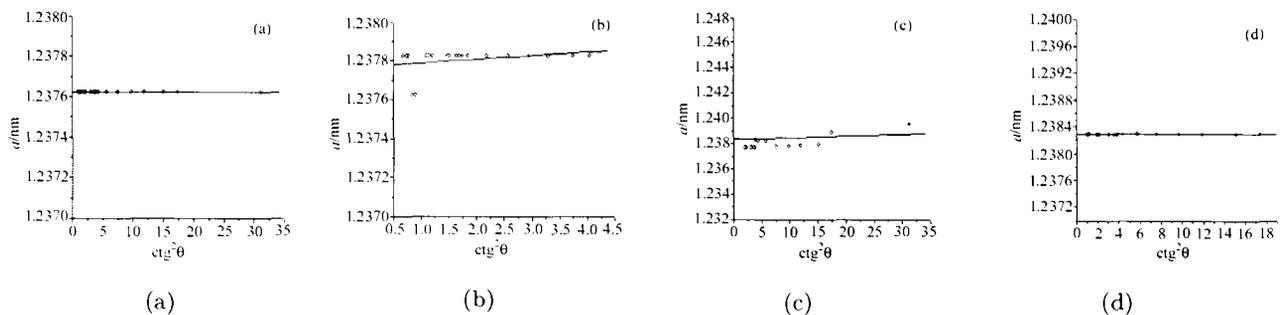


Fig.2 Lattice parameter solution of (a) GGG prepared by co-precipitation method; (b) Nd:GGG prepared by solid-state reaction method; (c) GGG crystal grown by Czochralski method; (d) Nd:GGG crystal grown by Czochralski method.

由图 2 所获得的晶格参数结果如表 3 所示。由表 3 可以看出, 固相反应方法制备的 Nd:GGG 多晶原料较共沉淀方法制备得到的 GGG 多晶原料大。我们在固相法烧结 Nd:GGG 多晶原料时, 观察到有 Ga_2O_3 挥发现象, 这种晶格参数的差异可能与 Ga 组分的挥发有关, Ga 组分挥发后, 一些 Ga^{3+} 的格位被 Gd^{3+}

占据。由于 Gd^{3+} 的半径大于 Ga^{3+} 的半径, 故使晶格参数变大, 同时可能也与离子半径较大的 Nd^{3+} 替代部分离子半径较小的 Gd^{3+} 有关。

Table 3 Results of lattice parameters of GGG and Nd:GGG

Sample	Lattice parameter(nm)
GGG(prepared by co precipitation method)	1.23762
Nd:GGG(prepared by solid state reaction method)	1.23779
GGG(grown by Czochralski method)	1.23830
Nd:GGG(grown by Czochralski method)	1.23835

提拉法生长的纯 GGG 晶体与 Nd:GGG 晶体的晶格参数相比较, Nd:GGG 晶体的晶格参数较纯 GGG 晶体的大, 这主要是由于 Nd^{3+} 部分地替代了 Gd^{3+} 所引起。由于 Nd^{3+} 的离子半径为 0.0995 nm, 比 Gd^{3+} 的离子半径 0.0938 nm 大, 晶体晶格参数变大, 说明 Nd^{3+} 替代了 Gd^{3+} 。另外还可以看到, 晶体的晶格参数比多晶粉末的晶格参数大。如前所述, 这种现象可能主要是有 Ga 组分的挥发所引起的, Gd^{3+} 占据 Ga^{3+} 格位引起晶胞变化的结果。

4 结 论

本文采用共沉淀方法制备了 GGG 多晶, 测量了共沉淀方法制备的 GGG 多晶料、固相法制备的 Nd:GGG 多晶和提拉法生长的 GGG、Nd:GGG 晶体 X 射线衍射谱 (XRD), 用图解外推法得到了它们的晶格参数。共沉淀法和固相法制备的多晶的晶格参数分别为 1.23762 nm 和 1.23779 nm, 固相法制备的晶格参数较大, 可能是固相制备过程中 Ga 组分的挥发导致 Gd^{3+} 取代 Ga^{3+} 以及 Nd^{3+} 替代了 Gd^{3+} 所引起。同时提拉法生长的 GGG 晶体和 Nd:GGG 晶体的晶格参数分别为 1.23830 nm 和 1.23835 nm, Nd:GGG 晶体的晶格参数比纯 GGG 晶体的晶格参数大, 说明在晶体中 Nd^{3+} 占据了部分的 Gd^{3+} 格位。另外, 晶体的晶格参数比原料的晶格参数大, 可能也是由于 Ga 组分挥发导致 Gd^{3+} 占据了 Ga^{3+} 位所引起。可见, Ga 挥发的抑止和克服是 GGG 晶体生长过程中需要解决的一个重要问题。

参考文献:

- [1] Keszei B, Paitz J, Vandlik J, *et al.* Control of Nd and Cr concentrations in Nd, Cr: $Gd_3Ga_5O_{12}$ single crystals grown by Czochralski method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 226: 95-100.
- [2] Zhang Qingli, Yin Shaotang, *et al.* Research progress of the laser crystal GGG species [J]. *Chineses Journal of Quantum Electronics*(量子电子学报), 2002, 19: 481-485 (in Chinese).
- [3] Zhao Guangjun, Li Tao, He Xiaoming, *et al.* Preparation of gadolinium gallium garnet polycrystalline material by Co precipitation method [J]. *Mate. Lett.*, 2002, 56: 1098-1102.
- [4] The card of "JCPDS", No: 13-0493.
- [5] The card of "JCPDS", No: 24-429.
- [6] The card of "JCPDS", No: 43-1014.
- [7] Sun Dunlun, Zhang Qingli, *et al.* Co-precipitation synthesis and sintering of nanoscaled Nd: GGG polycrystalline material [J]. *Materials Science Engineering*, 2005, A392: 278-281.

- [8] Carruthers J R, Kokta M, Barns R L, *et al.* Nonstoichiometry and crystal of gadolinium gallium garnet [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1973, 19:204-208.
- [9] Qian Yitai. *An Introduction to Crystal Chemistry* [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2002. 93.
- [10] Liang Jingkui. *Crystal Structure Determination From Powder Diffraction* [M]. Beijing: Science Press, 2003. 553-540.
- [11] Chu Gang, Huang Jiliang, Chen Gang. Accurate determination of lattice constant by extension function method of X-ray diffraction [J]. *Computers and Applied Chemistry* (计算机与应用化学), 1995, 12: 72-75 (in Chinese).

Study on raw material preparation and structure of LD-pumped Nd:GGG laser crystal

SHAO Shu-fang, ZHANG Qing-li, SUN Dun-lu, SU Jing,
WANG Zhao-bing, ZHANG Xia, YIN Shao-tang

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: GGG polycrystalline material was prepared by co-precipitation method with the metal Ga and Gd_2O_3 as the starting materials and aqueous ammonia as the preprecipitator. The X-ray diffraction spectra of GGG polycrystalline material prepared by co-precipitation method, Nd:GGG prepared by solid-state method and the crystals GGG and Nd:GGG grown by Czochralski method were measured. Their lattice parameters were computed by extrapolation method. The lattice parameter of GGG polycrystalline material is smaller than that of Nd:GGG polycrystalline material, it is probably because the Gd^{3+} substitute Ga^{3+} and Nd^{3+} substitute Gd^{3+} partly. Meanwhile, The lattice parameter of Nd:GGG crystal is larger than that of GGG crystal, from the result we know that Nd^{3+} substitute Gd^{3+} . In addition, the lattice parameters of crystals are bigger than those of polycrystalline materials, which is probably caused by Gd^{3+} substitute Ga^{3+} due to Ga component vaporization. These results show that Ga component vaporization maybe exists not only in the preparation of polycrystalline materials but also in the crystal growth, so the Ga component vaporization should be considered in polycrystalline material preparation and crystal growth. The vaporization of Ga component can be controlled by using co-precipitation method.

Key words: materials; GGG; lattice parameter; co-precipitation method; crystal growth

作者简介: 邵淑芳 (1979 -), 女, 甘肃天水人, 2003年毕业于西北师范大学, 现在中科院安徽光学精密机械研究所攻读硕士学位, 目前主要从事激光晶体生长及结构分析研究工作。