

新型 GYSGG($Gd_xY_{3-x}Sc_2Ga_3O_{12}$)晶体的生长、 结构及透过光谱研究

程毛杰¹, 孙敦陆¹, 罗建乔¹, 张会丽^{1,2}, 陈家康^{1,2}, 张庆礼¹, 殷绍唐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. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘要: 采用提拉法成功生长出高质量的 GYSGG($Gd_{0.63}Y_{2.37}Sc_2Ga_3O_{12}$)晶体, 对其结构及透过光谱进行了研究。GYSGG 晶体的晶格常数大于目前常用的 GGG 和 CaMgZr:GGG, 介于 YSGG 与 GSGG 之间。可通过改变晶体中 Gd 与 Y 的比例, 获得应用中所需不同晶格常数的晶体基片。另外, 晶体三个结晶面的摇摆曲线有对称的形状和较小的半高宽, 表明晶体有较好的结晶完整性。观察分析了晶体三个结晶面的位错腐蚀图。透过光谱分析表明晶体有宽的透光波段, 将计算得到的折射率曲线拟合得到了折射率塞米尔方程系数。因此, GYSGG 不仅是一种优良的激光基质晶体, 也是一种宽波段窗口材料和潜在的具有较大晶格常数, 并且晶格常数可调的新型磁泡应用衬底材料。

关键词: GYSGG 晶体; 晶格常数; 摇摆曲线; 位错; 透过光谱

中图分类号: O786 文献标识码: A

Growth, Structure and Transmission Spectrum of A New Type GYSGG($Gd_xY_{3-x}Sc_2Ga_3O_{12}$) Crystal

CHENG Mao-Jie¹, SUN Dun-Lu¹, LUO Jian-Qiao¹, ZHANG Hui-Li^{1,2},
CHEN Jia-Kang^{1,2}, ZHANG Qing-Li¹, YIN Shao-Tang¹

(1. The Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Province, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: A new GYSGG ($Gd_{0.63}Y_{2.37}Sc_2Ga_3O_{12}$) crystal with high quality was successfully grown by Czochralski method. The structure and transmission spectrum were investigated. The lattice constant of GYSGG was larger than those of the currently used crystals GGG and CaMgZr:GGG, ranging in YSGG and GSGG. The crystal substrate with various lattice constants can be obtained for applications by adjusting the proportions of Gd and Y in the GYSGG crystal. Further, the rocking curves of three different crystalline faces exhibit symmetric shape and small full width at half maximum (FWHM), suggesting that the crystal has good crystalline integrity. The dislocation etching pits of three different crystalline faces were also investigated. The transmission spectrum indicates that the crystal has a wide band in transmission, from which the refractive index curve is calculated and sellmeier equation coefficients are fitted. Therefore, the GYSGG is not only an excellent laser host crystal, but also a window material with wide wave band, suggesting that it has potential applications as new magnetic bubble substrate with an adjustable and larger lattice constant.

Key words: GYSGG crystal; lattice constant; rocking curve; dislocation; transmission spectrum

收稿日期: 2014-01-03; 收到修改稿日期: 2014-02-28

基金项目: 国家自然科学基金(91122021, 51272254, 61205173, 51172236, 50932005)

National Natural Science Foundation of China(91122021, 51272254, 61205173, 51172236, 50932005)

作者简介: 程毛杰(1982-), 男, 硕士, 工程师. E-mail: agcrystal@aiofm.ac.cn

通讯作者: 孙敦陆, 研究员. E-mail: dlsun@aiofm.ac.cn

磁光器件是激光通讯系统中的核心和关键器件之一,目前常用的磁光单晶薄膜材料是以 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG)晶体基片作为磁泡衬底的^[1],但是由于 Ga 的熔点低,容易挥发,而且在 GGG 晶体的分子式中含有 Ga 的原子数为 5,因此给晶体生长带来了一定的困难。用一部分 Sc 替代 GGG 晶体的 Ga,不仅可以增大晶格常数,而且由于晶体中 Ga 含量的减少,也更容易生长出高质量的晶体。上世纪八十年代,由于 Sc 原料昂贵,人们用 Ca、Mg、Zr 取代 Sc 得到 CaMgZr:GGG 大晶格常数晶体^[2],但是 CaMgZr:GGG 晶体的生长极易导致开裂。近年来,由于提纯技术的进步,Sc 原料的价格有了较大幅度下降,因此含石榴石晶体的研究和应用又重新得到重视^[3-4]。GYSGG ($\text{Gd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$)是 GSGG ($\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$)与 YSGG ($\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$)的混晶共溶体, x 可以取 0~3 之间的任意值。不掺杂的 GYSGG 可以用做基片衬底; GYSGG 在掺入激活离子后可以用于激光工作物质。掺 Nd^{3+} 的 GYSGG 晶体中显示出优良的双波长激光特性^[5-8],钟凯等^[8]已在 Nd:GYSGG 晶体中实现了 1052.8 和 1058.4 nm 的调 Q 双波长激光输出,通过差频效应,还有可能获得约 1.53 THz 的太赫兹光源,在通信、雷达、电子对抗等诸多领域有重要的应用前景。另外,掺 Er^{3+} 的 GYSGG 晶体也显示出优良的抗辐射性能和激光特性^[9-11]。由于 Gd 与 Y 的混合可使晶体无序度增加,晶场变弱,使一些激光晶体的荧光谱加宽,因而有利于超短脉冲激光的产生。

本工作采用提拉法生长优质的 GYSGG 晶体,对晶体的晶格常数、摇摆曲线及位错等结构特性进行了分析和讨论。另外,测量了晶体的透光光谱,计算了折射率并拟合出了折射率塞米尔方程系数。

1 实验方法

1.1 晶体生长

晶体生长使用的初始原料是纯度为 99.999% 的氧化物 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 和 99.99% 的 Sc_2O_3 、 Ga_2O_3 , 按下式进行反应:



称取原料 750 g,其中 Ga_2O_3 过量 2wt% 以补偿晶体生长过程中的镓挥发,将原料均匀混合并在 1250 °C 烧结 24 h 得到 GYSGG 多晶,装入 $\phi 60$ mm 的铱坩锅中,在 JGD-60 型上称重感应加热炉中,用提拉法生长出了优质的 GYSGG 晶体,尺寸为 $\phi 32$ mm \times 60 mm,如图 1 所示。将晶体在空气气氛下 1500 °C 恒温 72 h 退火以



图 1 生长的 GYSGG($\text{Gd}_{0.63}\text{Y}_{2.37}\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$)晶体
Fig. 1 As-grown GYSGG($\text{Gd}_{0.63}\text{Y}_{2.37}\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$) crystal

消除应力,垂直于生长方向切割加工出端面为(111)面,尺寸为 $\phi 30$ mm \times 2 mm 的样品,双面抛光。此外,还加工出了(110)和(100)两个方向的晶片。

1.2 材料表征

在室温下使用 PE lambda 950 分光光度计测量晶体在 250~3000 nm 的透过光谱。在 Philips χ' pert 型 X 射线衍射仪上获得粉末衍射(XRD)和摇摆曲线(XRC)数据。将双面抛光的 GYSGG 薄片用磷酸(85%,比重 1.68)在 150 °C 侵蚀 20 min 左右,利用光学显微镜观察腐蚀坑形貌。常用的晶体基片主要有(111)、(110)和(100)三个结晶面,因此实验分别测试了上述三个晶面的摇摆曲线和位错形貌。

2 结果与讨论

2.1 结构

2.1.1 晶格常数

图 2 是 GYSGG 晶体和含镓石榴石晶体的粉末 X 射线衍射曲线,在 GYSGG 中标注了各衍射峰对应的衍射指数(hkl),从图中可看出, GYSGG 晶体与其它晶体的衍射峰位基本一致,表明这种 GSGG 与 YSGG 的混晶 GYSGG 结构没有发生变化,仍为石榴石立方晶系,空间群 I_{a3d} , $Z=8$, Gd 与 Y 混合占据氧十二面体的中心位置, Sc 占据氧八面体的中心位置, Ga 占据氧四面体的中心位置^[9],图 3 为 GYSGG 晶体结构示意图。表 1 是用图 2 中各晶体的粉末衍射数据计算得到的晶格常数。GYSGG 晶体的晶格常数为 1.2507 nm,远大于 GGG 的 1.2373 nm,稍大于 CaMgZr:GGG 的 1.2480 nm。经多次晶体生长实验证明, CaMgZr:GGG 晶体在生长过程中很容易开裂,而 GYSGG 一般不开裂,并且很容易生长出高光学质量

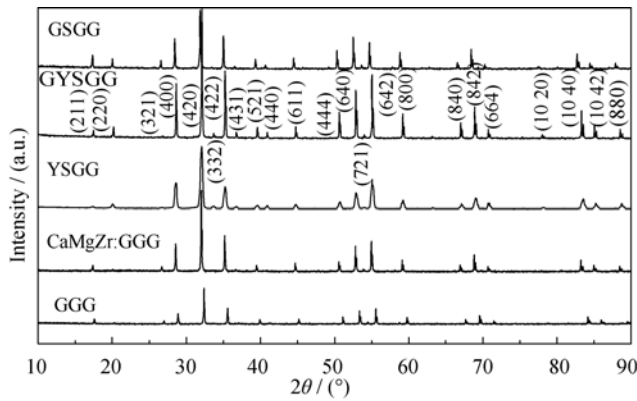


图 2 GYSGG 与含镓石榴石晶体的 X 射线粉末衍射图谱
Fig. 2 X-ray powder diffractive patterns of GYSGG and other containing gallium garnet crystals

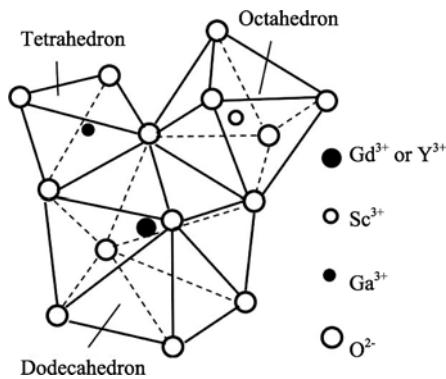


图 3 GYSGG 晶体结构示意图
Fig. 3 Structure schematic of the GYSGG crystal

表 1 几种含镓石榴石晶体的晶格常数
Table 1 Lattice parameters of some containing gallium garnet crystals

Crystal	GGG	YSGG	CaMgZr:GGG	GYSGG	GSGG
Lattice constant /nm	1.2373	1.2426	1.2480	1.2507	1.2554
(444) diffractive angle (2θ)	$51^\circ 7'$	$50^\circ 44'$	$50^\circ 43'$	$50^\circ 40'$	$50^\circ 22'$

的晶体。GYSGG 的晶格常数介于 YSGG (1.2426 nm) 与 GSGG(1.2554 nm)之间, 可通过改变晶体中 Gd 与 Y 的比例, 获得应用所需不同晶格常数的晶体基片, 为晶格匹配提供保障。表 1 中还列出各晶体(444)晶面的衍射角, 从表中可看出, 晶格常数越大, 衍射角越小, 对应图中的衍射峰往左移动。

2.1.2 摇摆曲线

图 4 为 GYSGG 晶体三个不同结晶面的 X 射线摇摆曲线, 选用的晶体基片为通常使用的(111)、(110)和(100)三个结晶面。从图 4 可看出三条曲线均为单一衍射峰, 表明晶体为单晶, 没有孪晶成分; 另外, 衍射曲线形状较为对称, 而且衍射强度半高宽仅分别为 $1.1'$ 、 $0.8'$ 和 $0.9'$, 表明 GYSGG 晶体具有

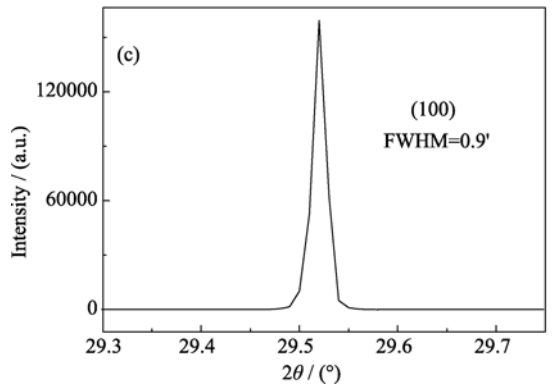
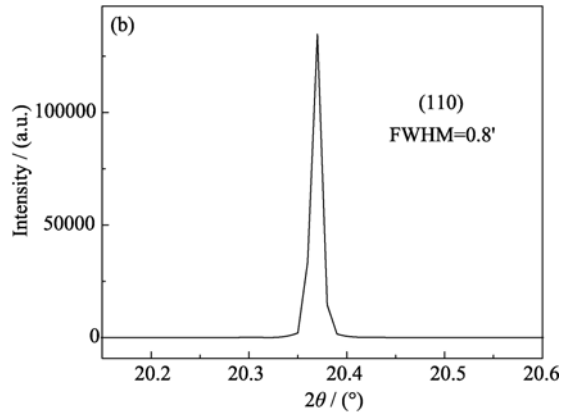
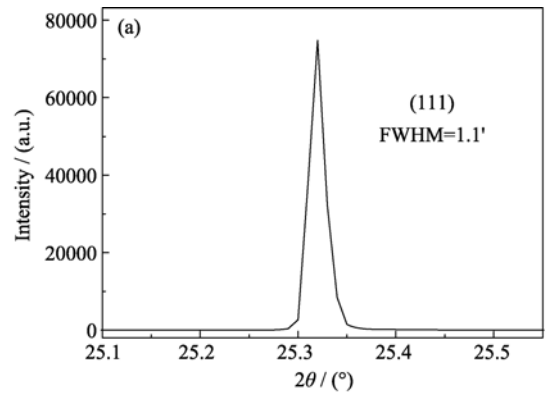


图 4 GYSGG 晶体三个不同结晶面的 X 射线摇摆曲线
Fig. 4 Rocking curves of GYSGG crystal at three different crystalline faces

良好的结晶完整性, 适合用做磁泡衬底的晶体基片。

2.1.3 位错

图 5 是 GYSGG 晶体三个不同结晶面的位错腐蚀形貌, 可以看出不同晶面位错腐蚀坑的大小和形状是不同的, (111)、(110)和(100)结晶面的位错形状分别为三角形漏斗状、菱形漏斗状和正方形漏斗状, 与 Nd:GGG 晶体的位错腐蚀坑形状相同^[12]。使用 Crystlmaker 2.3 软件可以得到从 GYSGG 晶体三个结晶方向观察的原子排列示意图, 如图 6(a)、(b)和 (c)所示。可以看出 (111)、(110)和(100)面位错腐蚀坑的形状与晶体结构对称性是一致的。多次重复实验表明, (111)和(110)的位错腐蚀坑很容易观察到, 而 (100)面的位错腐蚀坑不容易观察到。

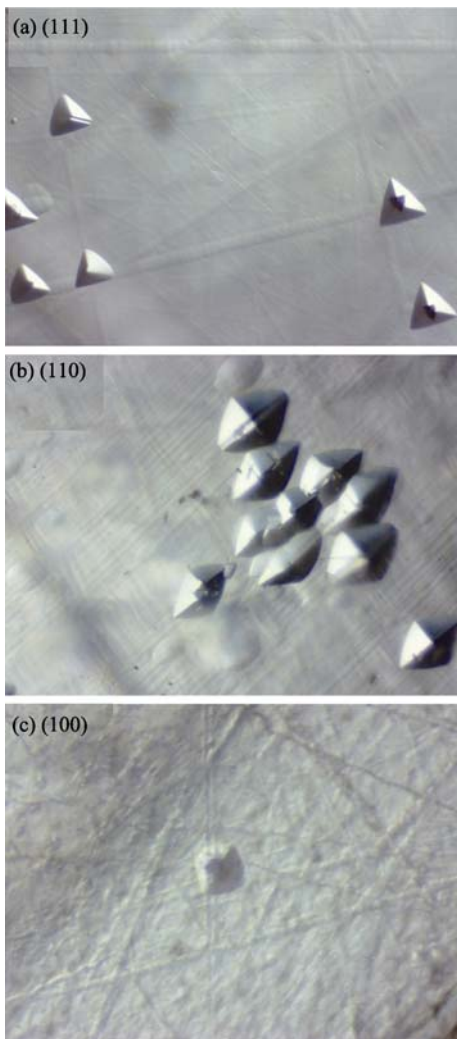


图 5 GYSGG 晶体三个不同结晶面的位错腐蚀形貌
Fig. 5 Dislocation etch pits of GYSGG crystal at three different crystalline faces

2.2 透过光谱

图 7 是 GYSGG 晶体在 250~3000 nm 波段内的透过率曲线。吸收系数 α 与透过率 T 的关系为:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2)$$

d 是晶体厚度, R 是入射光垂直通过界面的反射率,

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (3)$$

n 为折射率。在晶体的透光波段, 吸收系数为 $\alpha=0$, 公式(2)简化为:

$$T = \frac{(1-R)^2}{1-R^2} = \frac{1-R}{1+R} \quad (4)$$

由公式(3)和(4)可得到:

$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}}, \quad \text{其中 } R = \frac{1-T}{1+T} \quad (5)$$

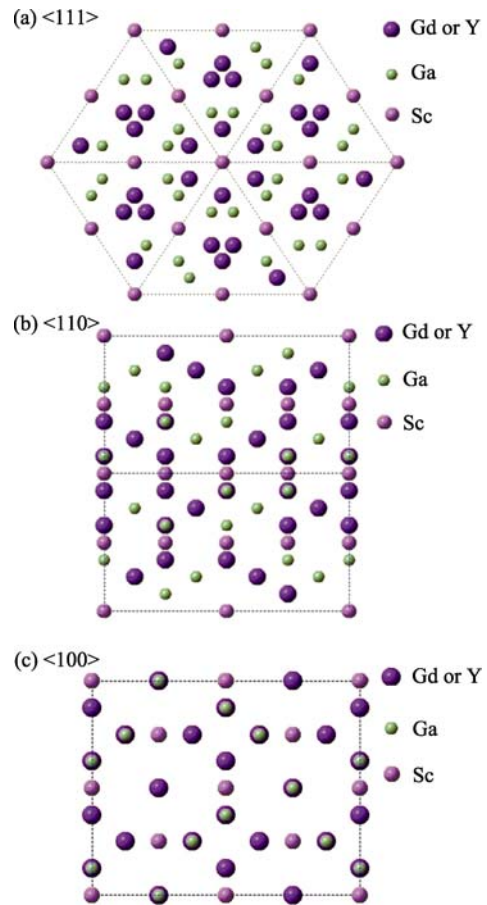


图 6 GYSGG 晶体沿不同结晶方向观察的原子分布示意图
Fig. 6 Atomic arrangement schematics viewed at different crystalline directions for the GYSGG crystal

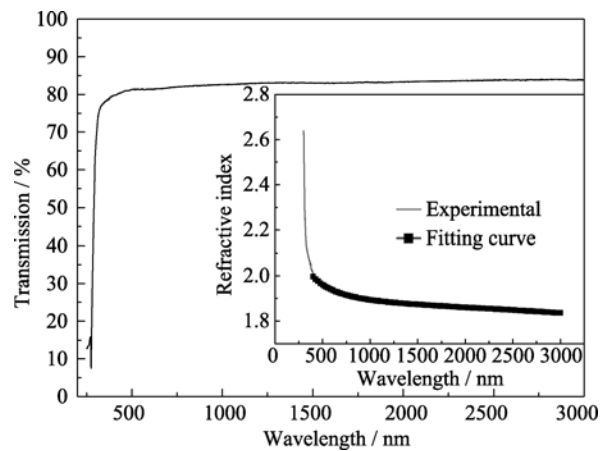


图 7 GYSGG 晶体的透过率曲线
Fig. 7 Transmission spectrum of GYSGG crystal
Inset is the refractive index curve of GYSGG crystal

从图 7 可看到 GYSGG 晶体在 300~3000 nm 应为透光波段, 由此可以计算得到晶体在此波段的折射率, 如图 7 中的插图所示。通过折射率塞米尔方程(6), 可以拟合得到塞米尔系数 A 、 B 、 C 和 D , 如表 2 所示。

表 2 GYSGG 晶体的折射率塞米尔方程系数

Table 2 Sellmeier equation coefficients of refractive index of GYSGG crystal

A	$B/\mu\text{m}^2$	$C/\mu\text{m}^2$	$D/\mu\text{m}^2$
3.49189	0.11634	0.07578	0.01498

$$n^2(\lambda, T) = A(T) + \frac{B(T)}{\lambda^2 + C(T)} - D(T)\lambda^2 \quad (6)$$

3 结论

1) 提拉法可以生长出高质量的 GYSGG ($Gd_{0.63}Y_{2.37}Sc_2Ga_3O_{12}$) 晶体, 晶格常数为 1.2507 nm, 远大于 GGG 的 1.2373 nm, 介于 YSGG (1.2426 nm) 与 GSGG (1.2554 nm) 之间, 可通过改变晶体中 Gd 与 Y 的比例, 获得应用中所需不同晶格常数的晶体基片, 为晶格匹配提供保障。

2) GYSGG 晶体(111)、(110)和(100)三个结晶面的摇摆曲线半高宽分别为 1.1'、0.8'、0.9', 对称的曲线形状和较小的半高宽表明晶体有良好的结晶完整性。

3) 三个不同结晶面的位错腐蚀观察结果表明, 位错腐蚀坑的形状与晶体结构对称性是一致的。

4) 晶体在 250~3000 nm 波段内透过光谱分析表明具有较宽的透光范围, 计算得到折射率曲线并拟合出了折射率塞米尔方程系数。

由此可见, GYSGG 不仅是一种优良的激光基质晶体, 也是一种宽波段的窗口材料和潜在的具有较大晶格常数和晶格常数可调的新型磁泡应用衬底晶体。

参考文献:

[1] WOOD D L, NASSU K. Optical properties gadolinium gallium

garnet. *Appl. Opt.*, 1990, **29**: 3704–3707.

- [2] 张乐德, 刘海润, 林成天, 等. 激光新晶体大晶格替代型 GGG 的生长及研究. *硅酸盐学报*, 1986, **14**(1): 104–109.
- [3] SUN D L, LUO J Q, ZHANG Q L, *et al.* Growth and radiation resistant properties of 2.7–2.8 μm Yb, Er: GSGG laser crystal. *J Crystal Growth*, 2011, **318**(3): 669–673.
- [4] GAO J Y, ZHANG Q L, SUN D L, *et al.* Energy levels fitting and crystal-field calculations of Nd^{3+} doped in GYSGG crystal. *Opt. Commun.*, 2012, **285**(21): 4420–4426.
- [5] ZHANG B Y, XU J L, WANG G J, *et al.* Continuous-wave and passively Q-switched laser performance of a disordered Nd: GYSGG crystal. *Opt. Commun.*, 2011, **284**(24): 5734–5737.
- [6] ZHONG K, YAO J Q, SUN C L, *et al.* Efficient diode-end-pumped dual-wavelength Nd, Gd: YSGG laser. *Opt. Lett.*, 2011, **36**(19): 3813–3815.
- [7] ZHANG B Y, XU J L, WANG G J, *et al.* Diode-pumped passively mode-locked Nd:GYSGG laser. *Laser Phys. Lett.*, 2011, **8**(11): 787–790.
- [8] ZHONG K, SUN C L, YAO J Q, *et al.* Efficient continuous-wave 1053 nm Nd: GYSGG laser with passively Q-Switched dual-wavelength operation for terahertz generation. *IEEE J. Quan. Elect.*, 2013, **49**(3): 375–379.
- [9] CHEN J K, SUN D L, LUO J Q, *et al.* Spectroscopic, diode-pumped laser properties and gamma irradiation effect on Yb, Er, Ho: GYSGG crystals. *Opt. Lett.*, 2013, **38**(8): 1218–1220.
- [10] CHEN J K, SUN D L, LUO J Q, *et al.* Er^{3+} doped GYSGG crystal as a new laser material resistant to ionizing radiation. *Opt. Commun.*, 2013, **301–302**: 84–87.
- [11] CHEN J K, SUN D L, LUO J Q, *et al.* Spectroscopic properties and diode end-pumped 2.79 μm laser performance of Er, Pr: GYSGG crystal. *Opt. Express*, 2013, **21**(20): 23425–23432.
- [12] 王召兵, 张庆礼, 孙敦陆, 等. Nd:GGG 晶体的缺陷研究. *量子电子学报*, 2005, **22**(4): 574–578.