

文章编号: 1007-5461(2005)04-0559-06

含钕石榴石 Nd:GSGG 晶体的原料制备、 晶体生长及结构研究

张庆礼, 邵淑芳, 苏静, 孙敦陆, 谷长江
黄明芳, 李为民, 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: 提拉法生长的 Nd:GSGG 是性能优良的激光晶体, 在固体强激光领域有重要的运用前景。采用液相共沉淀法制备了 GSGG 的前驱物, 将前驱物在较低的温度下烧结, 获得了 GSGG 多晶原料, 用提拉法生长了无散射、气泡、云层、无开裂的 $\phi 26 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$ 的含钕石榴石 Nd:GSGG 晶体。用 X 射线衍射对 GSGG 的共沉淀前驱物在不同烧结温度下的相变情况进行了研究, 表明在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结温度下, GSGG 前驱物即可反应形成 GSGG 多晶, 这比固相法合成 GSGG 料的反应温度低了 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。同时, 用 X 射线衍射对 GSGG 多晶、Nd:GSGG 单晶的结构进行了研究, 采用最小二乘法, 以 $f(\theta) = \sin \theta - \sin^{1-T} \theta (T = 20)$ 为外推函数, 计算了 GSGG 多晶和 Nd:GSGG 单晶的晶格参数, 分别为 1.257547 nm 、 1.256163 nm 。它们之间的晶格参数差异可能是由于 Ga 组分的不同所引起的。

关键词: 激光技术; 提拉法; 共沉淀法; Nd:GSGG; 晶体结构; X 射线衍射

中图分类号: O471.4 **文献标识码:** A

1 引言

1975 年, Kaminskii 等首次报道了 Nd:GSGG^[1] 的荧光光谱性质。David 于 1990 年报道了激光二极管 (LD) 泵浦的 Nd:GSGG 板条和棒激光输出特性^[2], 在 Nd:GSGG 没有优化镀膜和浓度等情形下, Nd:GSGG 的激光斜效率比 Nd:YAG 略低, 阈值比 Nd:YAG 略高。由于当时及此后一段时间内, 闪光灯是占主导地位的泵浦源, 因此, Cr 敏化的 Cr:Nd:GSGG 激光介质更多地引起人们的注意。引入了敏化剂后, Nd:GSGG 的效率在灯泵浦激光器中可成倍增长^[3]。由于 Cr:Nd:GSGG 的突出优点, 美国利夫莫尔国家实验室在上世纪 80 年代在能源部的资助下, 生长了用于灯泵浦的 Nd:Cr:GSGG, 尺寸已经达到 $\phi 95 \text{ mm} \times 195 \text{ mm}$ ^[4], 用于发展灯泵浦的高功率的板条 Cr:Nd:GSGG 激光器。由于当时 GSGG 中 Sc 原料的价格十分昂贵^[5], 这一类含钕石榴石的研究、应用和发展都很有有限。

GSGG 作为激光基质的优点是突出的。例如: 1) Nd^{3+} 具有很高的分凝系数, 为 0.75。因而在 GSGG 中可实现高浓度的 Nd^{3+} 掺杂, 有利于提高泵浦效率, 同时分凝系数大有利于获得光学质量均匀的激光晶体, 提高输出光束质量。在 YAG 激光晶体中, Nd^{3+} 在 YAG 中的分凝系数仅为 0.1~0.2, 难以实现高掺杂, 光学均匀性也受到了限制。2) GSGG 易实现平界面生长, 可生长出无应力、杂质核心晶体, 晶体的整个截面都可有效利用, 从而可获得大尺寸的 Nd^{3+} :GSGG 激光晶体元件, 可用于发展 LD 泵浦固体强

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60478025, 50472104)

收稿日期: 2005-05-08; **修改日期:** 2005-05-19

E-mail: zql@aiofm.ac.cn

激光技术。而 Nd:YAG 存在生长核心, 所以难以获得掺杂浓度高、光学均匀性好、尺寸大的晶体元件。3) $\text{Nd}^{3+}:\text{GSGG}$ 有长的荧光寿命, 为 $240 \mu\text{s}^{[2]}$, 高 Nd^{3+} 掺杂浓度对荧光寿命的影响也很小。所以 $\text{Nd}^{3+}:\text{GSGG}$ 储能特性好, 有利于激光调 Q 运转。4) GSGG 有优良热性能和机械性能, 物理化学特性性能稳定。这些特点使 Nd:GSGG 非常适合用于 LD 泵浦大功率固体激光器中。

现在, 随着提纯技术的进步, Sc 原料的价格也开始下降。这使 GSGG 的发展和应用有了新的契机。本文对 GSGG 的原料制备和晶体生长进行了研究。在文献报道中, GSGG 一般都用 Ga_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Gd_2O_3 按一定的比例直接混料作为提拉法晶体生长的起始原料^[6]。采用 Ga_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Gd_2O_3 直接混料时, 在 1100°C 下, 原料才开始反应生成 GSGG, 而到 1500°C 才反应完全^[7]。

本文采用液相共沉淀法, 制备了 Ga_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Gd_2O_3 的共沉淀前驱物, 在 900°C 下, 通过烧结沉淀前驱物, 获得了 GSGG 多晶。这种原料制备方法除了具有转相温度低、时间短的特点外, 还使原料能在分子水平上混合均匀。因而是一种很理想的制料方法。本文也生长了 Nd:GSGG。并采用 X 射线粉末衍射方法, 对 GSGG、Nd:GSGG 晶体的结构进行了研究。

2 液相共沉淀法制备 GSGG 原料、相变及结构分析

2.1 液相共沉淀法制备 GSGG 原料

将金属 Ga($\geq 99.9999\%$) 溶于热的浓 HNO_3 中, 配成一定浓度的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。由于 Ga 的熔点为 29.9°C , 高于此温度时即为液态, 使得准确称量金属 Ga 比较困难。为了解决这一问题, 溶液中 Ga^{3+} 的浓度采用已二胺四乙酸二钠盐和 CuSO_4 来进行标定。同时, 将高纯度的 Gd_2O_3 ($\geq 99.9999\%$) 和 Sc_2O_3 ($\geq 99.9999\%$) 分别用过量的 HNO_3 溶解, 按 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Sc}_2\text{O}_3$ 的比例 3:3:2 配成硝酸溶液。在获得 Ga、Gd、Sc 的硝酸溶液后, 将所得硝酸盐溶液混合, 以分析纯氨水做沉淀剂, 将混合硝酸盐溶液及氨水溶液按一定速度滴加混合。在滴加过程中, 混合溶液的 PH 值保持在 8~10 之间。共沉淀反应完毕后, 用离心机对胶体溶液进行离心沉淀, 将沉淀蒸馏水清洗, 并在 110°C 烘干, 研磨后得到 GSGG 的前驱体粉末, 将前驱体分别在 800°C 、 900°C 、 1000°C 煅烧三小时, 得到实验样品, 用于分析前共沉淀前驱物在不同烧结过程下的相变过程。

2.2 GSGG 共沉淀前驱体的相变研究

在室温下, 用日本理学株式会社的 D/Max - rA 转靶 X 射线衍射仪, 测量了不同温度下烧结 GSGG 共沉淀前驱物所获得的样品粉末的 X 射线衍射, 结果如图 1 所示。其中 a、b、c 曲线分别是在 800°C 、 900°C 、 1000°C 下烧结的样品的粉末 X 射线衍射图。可以看到, 在 800°C 下, 前驱物还是非晶态。在 900°C 下, 前驱物烧结样品的衍射峰位、相对强弱已经基本和 Nd:GSGG 晶体的一致, 说明在 900°C 下,

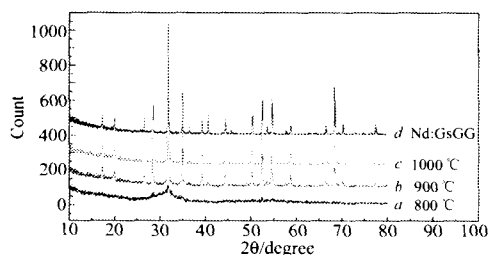


Fig.1 X-ray diffraction patterns of co-precipitated precursors a, b, and c sintered at 800°C , 900°C , 1000°C and Nd:GSGG crystal (d)



Fig.2 Nd:GSGG crystal grown by Czochralski method

前驱物已经转相为多晶。1000 °C 的衍射峰较 900 °C 衍射峰变得更加细锐, 说明 GSGG 多晶的颗粒度随着烧结温度的升高而增大。

3 Nd:GSGG 晶体生长

用固相法制备的 GSGG 原料, 按一定量称取 1wt% 的 Nd_2O_3 作为掺杂, 和 GSGG 一起装入铱坩锅, 在采用中频感应加热的 SJ78-3 单晶炉上用提拉法生长单晶。生长过程中采用下称重自动控制方法来控制晶体的直径。生长气氛为惰性气氛, 转速为 10~15 rpm, 拉速为 2~5 mm/h。所生长出的 Nd:GSGG 晶体如图 2 所示, 晶体无开裂、气泡、云层。用 He-Ne 激光观察结果表明无散射颗粒。

4 GSGG 和 Nd:GSGG 的晶体参数计算

由布拉格方程可知, 实验误差所带来的测量角 θ 的误差所引起的晶面间距误差 Δd , 它们的关系为

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta \sin^2 \theta}{2 \sin^2 \theta}, \quad (1)$$

其中 d 为晶面间距。对属于立方晶系的 GSGG 或 Nd:GSGG 有

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = -\frac{\Delta \sin^2 \theta}{2 \sin^2 \theta}, \quad (2)$$

其中 a 为晶格参数。用衍射仪测量的情况下, 影响系统误差的物理及几何因素十分复杂。在实验上发现, $\Delta d/d$ 在一定情况下与衍射角 θ 的某一函数 $f(\theta)$ (以下称为外推函数) 成线性关系, 即

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = -\frac{\Delta \sin^2 \theta}{2 \sin^2 \theta} = f(\theta), \quad (3)$$

在不同的实验仪器和实验条件下, 测量 XRD 谱时所带来的误差并不相同, 现已提出了很多的外推函数形式^[8,9]

$$\begin{aligned} f_1(\theta) &= \cos^2 \theta (1/\sin \theta + 1/\theta), & f_2(\theta) &= \text{ctg} \theta, \\ f_3(\theta) &= \sin \theta - \sin^{1-T} \theta, & f_4(\theta) &= \text{ctg}^2 \theta, \\ f_5(\theta) &= \text{ctg} \theta \cos \theta, & f_6(\theta) &= \text{tg} \theta, \\ f_7(\theta) &= \cos^2 \theta, & f_8(\theta) &= \text{tg}^T \theta, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 T 是可调节参数。在实验上, 可采用最小二乘法^[10] 以获得较精确的晶格参数。对于 $f_3(\theta)$ 、 $f_8(\theta)$, 可在一定范围内采用不同的 T 值来计算相应的晶格参数, 取剩余误差最小的 T 值作为最优的 T 值。本文中采用 2θ 角的剩余误差 σ 来度量计算晶格参数值的精度, 定义为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (2\theta_{0i} - 2\theta_{ci})^2}{n-2}}, \quad (5)$$

其中 θ_{0i} 为第 i 个实验衍射角, θ_{ci} 为用最小二乘法计算晶格参数后计算出的第 i 个衍射角。首先用 Powder X* 软件对实验数据进行平滑, 扣除实验数据背底, 再把 $\text{CuK}\alpha_2$ 线的衍射峰分离出去, 然后通过手动寻峰, 将所得的衍射峰根据布拉格方程转换为 d 值后, 对照 GSGG 的粉末衍射卡 JCPDF 88-1198 进行指标化, 结果如表 1 所示。

* 由中国科学院物理研究所董成研究员提供。

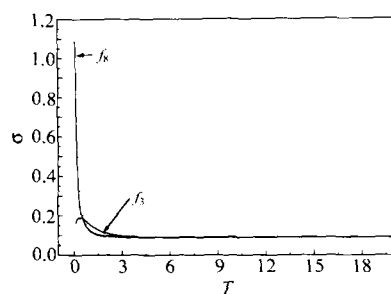


Fig.3 Residual errors of 2θ vs T when to compute lattice parameters of GSGG with the least square method

进行完衍射峰指标化后,采用最小二乘法来计算晶格参数。对于外推函数 f_3 和 f_8 , 计算晶格参数后所求出的 2θ 角误差与 T 的关系如图 3 所示。可以看到, 在 $T = 0.1$ 时, 无论对外推函数 f_3 或 f_8 来说, 剩余误差都比较大。随着 T 值的增大, 外推函数 f_3 和 f_8 基本上具有相同的剩余误差。在 $T > 4.5$ 后, 随着 T 值的增大, 剩余误差随 T 值的增大变化很慢, f_3 单调降低, 而 f_8 则在 $T = 7.1$ 时出现最小值。用 (4) 中的八个外推函数计算所得的 2θ 角剩余误差如表 1 所示。由表 1 可见, 在这八个外推函数中, 以 f_3 和 f_8 的外推函数计算出晶格参数后的剩余误差最小。从更多的剩余误差小数位上可看到 f_3 的剩余误差较 f_8 小, 故我们取 f_3 作为外推函数

用最小二乘法来进行晶格参数计算。对于 GSGG 和 Nd:GSGG, σ 分别为 0.089、0.025, 晶格参数分别为 1.257547 nm、1.256163 nm。我们同时按 GSGG 的 JCPDF 卡上的晶格参数 1.255 nm 和所给出的 d 值, 计算了 JCPDF 卡的 2θ 剩余误差, 其值为 0.1795, 说明我们的计算结果比 JCPDF 卡所给出的值更精确。

Table 1 Experimental diffraction angles, spacing θ_{obs} , d_{obs} , computed spacing d_c and facial indexes hkl of polycrystalline GSGG and single crystal Nd:GSGG

Polycrystalline GSGG prepared by coprecipitation method				Single crystal Nd:GSGG grown by Czochralski method			
$\theta_{\text{obs}}(^{\circ})$	$\theta_{\text{obs}}(\text{nm})$	$d_c(\text{nm})$	hkl	$\theta_{\text{obs}}(^{\circ})$	$\theta_{\text{obs}}(\text{nm})$	$d_c(\text{nm})$	hkl
8.633	0.51316213	0.51339131	211	8.654	0.51195568	0.51282629	211
9.960	0.44537267	0.44460992	220	9.989	0.44409266	0.44412059	220
13.261	0.33579938	0.33609351	321	13.272	0.33552605	0.33572361	321
14.181	0.31442937	0.31438669	400	14.209	0.31382246	0.31404068	400
15.918	0.28086516	0.28119600	420	15.934	0.28059042	0.28088653	420
16.517	0.27093967	0.26810987	332	16.733	0.26754030	0.26781479	332
17.455	0.25679743	0.25669566	422	17.473	0.25654113	0.25641314	422
18.192	0.24672498	0.24662521	431	18.247	0.24601302	0.24635378	431
19.575	0.22990684	0.22959557	521	19.639	0.22918705	0.22934289	521
20.259	0.22245456	0.22230496	440	20.302	0.22200322	0.22206030	440
22.173	0.20410398	0.20400102	611	22.199	0.20387699	0.20377650	611
25.103	0.18156435	0.18151124	444	22.827	0.19855575	0.19861677	620
26.206	0.17442965	0.17439036	640	24.563	0.18530021	0.18521109	631
26.789	0.17090536	0.17113044	721	25.142	0.18130098	0.18131147	444
27.297	0.16796532	0.16804675	642	26.250	0.17415797	0.17419843	640
28.810	0.15984031	0.15970860	651	26.813	0.17076666	0.17094210	721
29.366	0.15707869	0.15719334	800	27.325	0.16780360	0.16786181	642
31.339	0.14810443	0.14820331	660	28.863	0.15957199	0.15953283	651
33.221	0.14059748	0.14059800	840	29.376	0.15702998	0.15702034	800
34.142	0.13724485	0.13720960	842	31.354	0.14804079	0.14804020	660
35.083	0.13401894	0.13405493	664	33.253	0.14047770	0.14044326	840
				34.200	0.13704210	0.13705859	842
				34.651	0.13547542	0.13545551	921
				35.114	0.13391580	0.13390740	664
				38.696	0.12320921	0.12317689	1020

在一定的精度内, 外推函数 f_3 、 f_8 计算晶格参数结果的剩余误差相同。这说明, 这两个函数较为精确地描述了 X 射线衍射谱测量过程中所带来的误差。比较 1000 °C 下烧结的 GSGG 前驱物和 Nd:GSGG 晶体的 X 射线衍射图可以看到, 前驱物的衍射峰较晶体的衍射峰向低角度有移动, 这表明前驱物的晶格参数高于晶体晶格参数。从晶格参数计算结果可见, Nd:GSGG 晶体晶格参数比在 1000 °C 烧结前驱物所获得的多晶小 0.001384 nm。这可能是由于在液相法制备过程中, 对 Ga^{3+} 溶液浓度的标定结果浓度偏大, 致使在共沉淀反应前驱物中 Ga 的比例低于晶体 Nd:GSGG 中 Ga 的比例。在烧结前驱物多晶反应过程中, Gd^{3+} 占据 Ga^{3+} 的晶格格位。由于 Gd^{3+} 的离子半径为 0.0938 nm^[11], 比 Ga^{3+} 的离子半径 0.062 nm^[12] 大了很多, 从而 GSGG 的晶格参数变大。

5 结 论

本文采用液相共沉淀法制备了 GSGG 的前驱物, 将前驱物在较低的温度下烧结, 制备了 GSGG 多晶原料, 用提拉法生长了 $\phi 26 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$ 的含钽石榴石 Nd:GSGG 晶体。用 X 射线衍射对 GSGG 的共沉淀前驱物在不同烧结温度下的相变情况进行了研究, 表明在 900 °C 烧结温度下, GSGG 前驱物即可反应形成 GSGG 多晶, 这比固相法合成 GSGG 料的反应温度低了 200 °C。同时, 用 X 射线衍射对 GSGG 多晶、Nd:GSGG 单晶的结构进行了研究, 采用最小二乘法, 以 $f(\theta) = \sin \theta - \sin^{1-T} \theta$ ($T=20$) 为外推函数, 计算了 GSGG 多晶和 Nd:GSGG 单晶的晶格参数, 分别为 1.257547 nm、1.256163 nm。它们之间的晶格参数差异可能是由于 Ga 组分的不同所引起的。

致谢: 感谢中国科学院物理研究所董成研究员提供的 Powder X 软件。

参考文献:

- [1] Kaminskii A A, Kh. Bagdasarov S, et al. Luminescence and stimulated emission of Nd^{3+} ions in $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ crystals [J]. *Phys. Status Solidi (a)*, 1976, 34: K109-K114.
- [2] Caffey D P, Utano R A. Diode array side-pumped neodymium-doped gadolinium scandium gallium garnet rod and slab lasers [J]. *App. Phys. Lett.*, 1990, 56(9): 808-810.
- [3] Walter K. *Solid-State Laser Engineering* (固体激光工程) [M]. translated by Sun Wen, et al. Beijing: Science Press, 2002, 49 (in Chinese).
- [4] Stokowski S E, et al. Growth and characterization of large Nd, Cr:GSGG crystals for high-average-power slab lasers [J]. *IEEE J. Quantum Electronics* 1988, 24(6): 934-948.
- [5] Yi Xianwu, Huang Chunhui, Wang Wei. *Scandium and Rare Earths* (钽稀土元素) [M]. Beijing: Science Press, 1992. 14 (in Chinese).
- [6] Brandle C D, Barns R L. Crystal stoichiometry and growth of rare-earth garnets containing scandium [J]. *J. Crystal Growth*, 1973, 20: 1-5.

Table 2 Residual errors σ of 2θ when to compute lattice parameters of the polycrystalline GGG and single crystal Nd:GSGG with different extrapolation functions

Extrapolation function	GSGG σ	Nd:GSGG σ
f_1	0.012	0.041
f_2	0.120	0.047
f_3	0.089($T = 20$)	0.025($T = 20$)
f_4	0.096	0.031
f_5	0.112	0.041
f_6	0.122	0.051
f_7	0.197	0.099
f_8	0.089($T = 7.1$)	0.025($T = 14.9$)

- [7] Fratello V J, Brandle C D, Valentino A J. Growth of congruently melting gadolinium scandium garnet [J]. *J. Crystal Growth*, 1987, 80: 26-32.
- [8] Chu Gang, Huang Jiliang, Chen Gang. Accurate Determination of lattice constant by extension function method of X-ray diffraction [J]. *Computer and Applied Chemistry* (计算机与应用化学), 1995, 12(1): 72-75 (in Chinese).
- [9] Liu Daijun, Zhong Benhe, Zhan Yunxiang. Study on Crystal Structure with XRD [J]. *Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)* (四川大学学报(工程科学版)), 2000, 32(2): 28-31 (in Chinese).
- [10] Zhang Qingli. The Study on the preparation and luminescent properties of new-type heavy scintillators and red-emission phosphors [D]. *Ph. D Thesis of the University of Science and Technology of China* (中国科学技术大学博士学位论文), Hefei: 2000. (in Chinese).
- [11] Yi Xianwu, Huang Chunhui, Wang Wei, et al. *Scandium and Rare Earths* (钪稀土元素) [M]. Beijing: Science Press, 1992. 180 (in Chinese).
- [12] Gu Xuemin, Gong Yisheng, Zang Xiwen, et al. *Subgroups of Berillium, Alkaline earth, Boracium and Aluminium* (铍碱土金属硼铝镓分族) [M]. Beijing: Science Press, 1990. 518 (in Chinese).

Study on raw material preparation method, crystal growth and structure of the scandium-containing garnet Nd:GSGG

ZHANG Qing-li, SHAO Shu-fang, SU Jing, SUN Dun-lu, GU Chang-jiang,
HUANG Ming-fang, LI Wei-min, WANG Zhao-bing, ZHANG Xia, YIN Shao-tang

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

Abstract: Nd:GGG grown with Czochralski method is a very promising laser crystal used in the strong lasers. The precursor of GSGG was prepared by coprecipitation method, and polycrystalline material of GSGG was obtained at the lower sintered temperature. Scandium-containing garnet Nd:GSGG of $\phi 26 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$, which are free of scattering, air bubbles, cloud layer and crack, was grown by Czochralski method. The phase transition of co-precipitating precursors of GSGG sintered at the different temperatures was studied by X-ray diffraction, which indicated that the precursors were converted into the polycrystalline GSGG at $900 \text{ }^\circ\text{C}$. The phase transition temperature is $200 \text{ }^\circ\text{C}$ lower than that of solid state reaction method. Meanwhile, the structure of the polycrystalline GSGG and single crystal Nd:GSGG were studied by X-ray diffraction. Their lattice parameters were computed by the least square method with the extrapolation function $f(\theta) = \sin \theta - \sin^{1-T} \theta (T = 20)$, which are 1.257547 nm and 1.256163 nm , respectively. It is possible that the lattice parameter difference results from the difference of the ingredient Ga in the polycrystalline GSGG and single crystal Nd:GSGG.

Key words: laser techniques; Czochralski technique; co-precipitation method; Nd:GSGG; crystal structure; X-ray diffraction

作者简介: 张庆礼 (1973 -), 男, 博士, 副研究员, 云南会泽人, 主要从事晶体生长及物性研究。