

文章编号: 0253-2239(2007)08-1525-4

# Yb:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 晶体晶格振动光谱的研究\*

王晓丹<sup>1,2</sup> 赵志伟<sup>1</sup> 徐晓东<sup>1</sup> 姜本学<sup>1,2</sup> 唐慧丽<sup>1,2</sup> 王静雅<sup>1</sup> 徐 军<sup>1</sup> 邓佩珍<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)  
(<sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 采用提拉法生长 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) 晶体和 Yb<sup>3+</sup> 掺杂原子数分数分别为 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50% 和 100% 的 Yb:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Yb:YAG) 晶体。系统表征和分析了 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度对拉曼光谱的影响。随着 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增加, 晶体的振动模式没有明显的变化, 晶体结构没有改变; 在 370 cm<sup>-1</sup> 和 785 cm<sup>-1</sup> 附近, 振动吸收峰的半峰全宽逐渐增大。分析得出, Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度对晶体的晶格、对称性、荧光寿命均有影响, 从而可能影响到晶体的光谱和激光性能。

**关键词:** 光学材料; 晶体; Yb:YAG; 拉曼光谱; 荧光寿命

中图分类号: TN244 文献标识码: A

## Lattice Vibrational Spectrum of Yb:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Crystals

Wang Xiaodan<sup>1,2</sup> Zhao Zhiwei<sup>1</sup> Xu Xiaodong<sup>1</sup> Jiang Benxue<sup>1,2</sup>

Tang Huili<sup>1,2</sup> Wang Jingya<sup>1</sup> Xu Jun<sup>1</sup> Deng Peizhen<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)  
(<sup>2</sup> Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

**Abstract:** Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) and Yb:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Yb:YAG) single crystals with Yb<sup>3+</sup> doping atomic number fraction of 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50%, and 100% were grown by the Czochralski method. The effects of Yb<sup>3+</sup> doping level on the Raman spectra were studied. There were little abrupt change of the vibration modes and little change of the crystal structure with the increase of Yb<sup>3+</sup> doping level in Yb:YAG crystals; but the fullwidth at half maximum of absorption peak centered at 370 cm<sup>-1</sup> and 785 cm<sup>-1</sup> increased with the increase of Yb<sup>3+</sup> doping level. The results show that Yb<sup>3+</sup> doping level influences the lattice, symmetry and fluorescence lifetime of Yb:YAG crystals and this may influence the spectrum and lasing properties of the crystals.

**Key words:** optical materials; crystal; Yb:YAG; Raman spectra; fluorescence lifetime

## 1 引 言

近年来,随着高性能铟镓砷(InGaAs)激光二极管(波长在 900~1100 nm 之间)的发展和成本的降低,掀起了研究掺镱(Yb<sup>3+</sup>)激光晶体的热潮<sup>[1]</sup>。Yb<sup>3+</sup> 作为激光晶体的激活离子由于具有以下优点<sup>[2]</sup>: 1) 强而宽的吸收谱线非常适合于红外激光二极管 InGaAs 在 900~980 nm 之间进行抽运; 2) 不存在激发态吸收, 交叉弛豫过程和上转换、可实现高

浓度掺杂; 3) 吸收和发射波长之间低的量子缺陷; 4) 荧光寿命长。

钇铝石榴石(Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, YAG) 晶体具有优异的光学、热力学、机械性能和化学稳定性。同时 YAG 能给激活离子提供良好的晶体场环境, 因而是理想的激光基质晶体<sup>[3]</sup>。Yb 掺杂的 YAG 晶体是最有潜力的激光工作物质之一<sup>[4]</sup>。

拉曼光谱技术是研究晶体微观结构、探索晶体

\* 国家 863 计划(2002AA311030)资助课题。

作者简介: 王晓丹(1980—), 女, 辽宁锦州人, 博士研究生, 主要从事激光晶体材料激光性能方面的研究工作。

E-mail: xdwang0416@yahoo.com.cn

导师简介: 徐 军(1965—), 男, 江苏泰州人, 研究员, 博士生导师, 主要从事激光和光电功能材料的设计、制备、性能和应用研究。E-mail: xujun@mail.shcnc.ac.cn

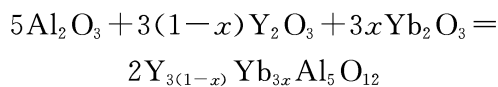
收稿日期: 2006-11-28; 收到修改稿日期: 2006-12-28

生长机理和晶格缺陷等问题的有力手段,这些领域已有大量的文献报道<sup>[5,6]</sup>。对于提拉法生长的不同 Yb 掺杂浓度的 Yb:YAG 晶体,它的吸收光谱和荧光光谱及激光性能等均有文献报道<sup>[3,7,8]</sup>。但介绍不同 Yb 掺杂浓度的 Yb:YAG 晶体的拉曼光谱的文献很少<sup>[9]</sup>,本文从实用性的角度出发,系统表征和分析了 Yb 掺杂浓度对晶体拉曼光谱的影响。

## 2 实验过程

### 2.1 晶体生长和样品的准备

晶体生长所用的原料为  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  (摩尔分数均为 99.999%), 整个固相反应的方程式如下:



$$x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.50, 1.00$$

晶体生长采用中频感应提拉法, 铈坩埚加热, 选择 [111] 方向的纯 YAG 晶体做为籽晶, 高纯氮气作为保护气体。晶体的尺寸为  $\Phi 32 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ , 晶体生长的具体过程可参考文献 [10, 11]。实验所用

的样品为经空气气氛 1600 °C、48 h 退火后, 沿 [111] 方向切割, 双面抛光的样品, 其尺寸为  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 。

### 2.2 拉曼光谱的测试

拉曼光谱是在法国 Dilor 公司生产的 LabRam-1B 型显微拉曼光谱仪上测试的, 显微镜的物镜为 100 倍长焦距, 激发光源为 He-Ne 激光器, 其波长为 632.8 nm, 测试范围为  $50 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 。光路采用背散射, 入射光垂直于晶体的 (111) 面。所有测试均在室温下进行。

## 3 结果和讨论

图 1 为室温下 YAG、Yb:YAG 和 YbAG 晶体的拉曼光谱, 从图中可以看出, 随着  $Yb^{3+}$  掺杂浓度的增加, 拉曼光谱峰形出现变化, 但是晶体振动模式没有特别明显的变化, 这意味着  $Yb^{3+}$  取代  $Y^{3+}$  的过程中, 不管浓度如何增减, 晶体的结构都没有改变。Chen 等<sup>[9]</sup>在对不同浓度 Yb:YAG 晶体拉曼光谱的研究中也有类似的报道。

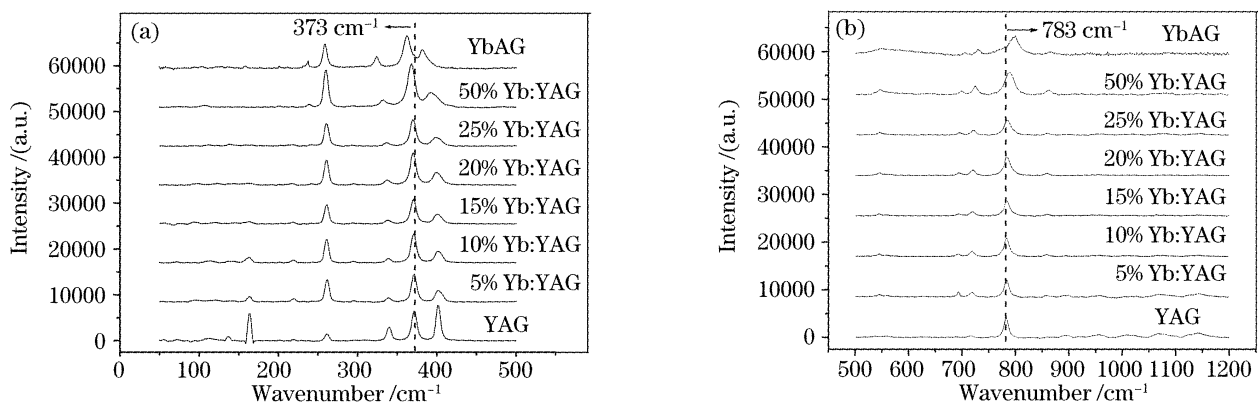


图 1 不同  $Yb^{3+}$  掺杂浓度的 Yb:YAG 晶体拉曼光谱图。(a)  $0 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ , (b)  $500 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$

Fig. 1 Raman spectra of Yb:YAG crystals with different  $Yb^{3+}$  doping concentration. (a)  $0 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ , (b)  $500 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$

观察图 1, 可以发现随着  $Yb^{3+}$  掺杂浓度的增加, 小于  $500 \text{ cm}^{-1}$  的拉曼波模式往低频率的方向位移, YAG 在  $373 \text{ cm}^{-1}$  处拉曼光谱峰在 50% 和 100% 掺杂时振动频率增加到  $368 \text{ cm}^{-1}$  和  $362 \text{ cm}^{-1}$ 。大于  $500 \text{ cm}^{-1}$  的拉曼波模式则往高频率的方向位移, YAG 晶体在  $783 \text{ cm}^{-1}$  处的拉曼光谱峰, 而对于 50% Yb:YAG 这一光谱峰位移至  $790 \text{ cm}^{-1}$ , 对于 YbAG 晶体则移至  $800 \text{ cm}^{-1}$ 。表 1 给出了不同掺杂浓度的 Yb:YAG 晶体拉曼光谱峰位值。

结合表 1 和图 1 可以看出, 主要的拉曼振动吸收峰都集中在  $0 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ , 在  $900 \text{ cm}^{-1}$  以上出现的振动吸收峰很少。这是因为纯 YAG 晶体中有 25

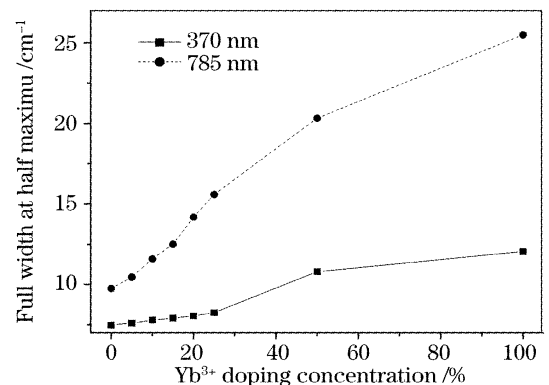
个拉曼活性的振动模, 在  $0 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$  之间可以观察到其中的 23 个振动模式<sup>[12]</sup>, 在 Yb:YAG 晶体中  $Yb^{3+}$  取代  $Y^{3+}$  基本不改变晶体结构, 拉曼活性振动模也集中在  $0 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$  之间, 在  $900 \text{ cm}^{-1}$  以上出现的少量的振动吸收峰应与  $Yb^{3+}$  有关。观察图 1 结合文献 [9] 可以得出, 小于  $500 \text{ cm}^{-1}$  的拉曼波模式对应于  $Yb^{3+}$  或  $Y^{3+}$  的晶格平动振动、转动振动以及  $(AlO_4)$  非对称伸缩振动 ( $\nu_3$ ) 的混合;  $546 \text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼波模式对应于四面体  $(AlO_4)$  的对称弯曲振动 ( $\nu_2$ ); 较高波数的峰则与四面体  $(AlO_4)$  的对称伸缩振动 ( $\nu_1$ ) 和非对称弯曲振动 ( $\nu_4$ ) 相关。

表 1 不同 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度的 Yb:YAG 晶体拉曼光谱峰位值 /cm<sup>-1</sup>Table 1 Raman spectra's peak position of Yb:YAG crystals with different Yb<sup>3+</sup> doping concentration /cm<sup>-1</sup>

YAG	5% Yb	10% Yb	15% Yb	20% Yb	25% Yb	50% Yb	100% Yb
139	118	112	94	94	112	109	103
163	163	163	163	166	166	—	157
220	220	220	220	218	214	202	202
—	—	244	245	245	245	241	239
263	263	263	263	263	263	260	260
341	341	341	341	338	338	335	326
373	371	371	371	371	371	368	362
401	403	404	404	401	401	395	383
—	548	547	545	547	547	547	550
691	693	693	695	695	695	699	705
715	719	719	721	721	721	725	731
783	783	783	785	785	785	790	800
—	859	859	859	859	859	861	865
957	957	—	—	957	957	—	—
1011	1017	—	—	—	1017	—	—
1074	1074	—	—	—	—	1080	1089
1143	1146	—	—	—	—	—	—

另外,随着掺杂浓度的增加,拉曼光谱峰的半峰全宽增加,尤其在 370 cm<sup>-1</sup> 和 785 cm<sup>-1</sup> 处表现明显。在 370 cm<sup>-1</sup> 附近从 YAG 的 7.48 cm<sup>-1</sup> 增加到 YbAG 的 12.05 cm<sup>-1</sup>,而在 785 cm<sup>-1</sup> 附近从 YAG 的 9.75 cm<sup>-1</sup> 增加到 YbAG 的 25.50 cm<sup>-1</sup>,谱峰明显展宽。图 2 为拉曼光谱图中峰位在 370 cm<sup>-1</sup> 和 785 cm<sup>-1</sup> 附近峰的半峰全宽与 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度的关系。从图中可以看出,随着 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增加,半峰全宽显著增加。研究发现,拉曼谱线的展宽主要分为均匀展宽和非均匀展宽,均匀展宽依赖于温度,是由于晶体内部离子间相互作用势的非简并性造成的;非均匀展宽主要是由于晶格位置的平移和晶格对称性的破坏造成的。随晶体中 Yb<sup>3+</sup> 浓度的增加,Yb<sup>3+</sup> 取代 Y<sup>3+</sup> 的增多[Yb<sup>3+</sup> 的半径(0.0985 nm)小于 Y<sup>3+</sup> 的半径(0.1019 nm)],晶体的晶格畸变将增大,对称性降低,拉曼振动吸收峰的宽度将明显变宽。文中,由于所有显微拉曼光谱测试均在室温下进行,所以拉曼谱线的展宽与温度无关,而只与晶格位置和晶体对称性有关。50% Yb:YAG 晶体和 YbAG 晶体中 370 cm<sup>-1</sup> 和 785 cm<sup>-1</sup> 处拉曼振动峰的半峰全宽的明显增加说明晶格畸变增大,晶格畸变导致 Yb<sup>3+</sup> 所处十二面体对称性的改变,加大了 Yb<sup>3+</sup> 的能级分裂。由此可以得出,随 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增加,晶格畸变增大,晶体的对称性降低。文献[8]中介绍了 Yb:YAG 晶体中 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度与吸收峰振荡强度的关系,振荡强度体现晶格振动,经分析也得

到随 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增加晶格的失配度增大,对称性降低的结论。

图 2 Yb:YAG 晶体中 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度与半峰全宽的关系Fig. 2 Dependence of full width at half maximum on Yb<sup>3+</sup> doping concentration for Yb:YAG crystals

一般,Yb<sup>3+</sup> 与基质相互作用的无辐射跃迁可以看作是一种多声子弛豫过程。随 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度的变化,Yb:YAG 晶体拉曼振动频率改变,可能导致无辐射跃迁概率的增大。

稀土离子荧光寿命的计算如下:

$$\tau = 1/W_{nr} + 1/W_r, \quad (1)$$

(1)式说明,无辐射跃迁概率  $W_{nr}$  的增加将导致荧光寿命( $\tau$ )的降低。这里  $W_r$  为辐射跃迁概率。虽然 Yb:YAG 晶体的荧光寿命可能还受其他杂质的影响<sup>[13,14]</sup>,无辐射跃迁概率的增加必然也影响到晶体的荧光寿命。实际测得的不同 Yb 掺杂浓度的 Yb:YAG 晶体的荧光寿命也证实了高掺杂浓度下

荧光寿命降低这一结论<sup>[8]</sup>。

## 4 结 论

采用提拉法生长 YAG 晶体和 Yb<sup>3+</sup> 掺杂原子数百分比分别为 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50% 和 100% 的 Yb:YAG 晶体, 对其进行了拉曼光谱测试。随着 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增加, 晶体的拉曼光谱峰形出现变化, 但是晶体振动模式没有特别明显的变化, 这意味着 Yb<sup>3+</sup> 取代 Y<sup>3+</sup> 的过程中, 不管浓度如何增减, 晶体的结构都没有改变。随着 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增加, 以 500 cm<sup>-1</sup> 处为分界, 拉曼光谱出现了向低频和低频移动的趋势; 在 370 cm<sup>-1</sup> 和 785 cm<sup>-1</sup> 附近, 振动吸收峰的半峰全宽也逐渐增大。由此得出, 随着 Yb<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增加, Yb:YAG 晶体的晶格畸变增大, 对称性降低, 同时也导致晶体的荧光寿命降低。因此, 对不同掺杂浓度 Yb:YAG 晶体的拉曼光谱的研究表明, 高的掺杂浓度影响到了 Yb:YAG 晶体的晶格对称性, 从而可能影响了晶体的光谱、激光性能。

## 参 考 文 献

- 1 P. Lacovara, H. K. Choi, C. A. Wang *et al.*. Room-temperature diode-pumped Yb:YAG laser[J]. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(14): 1089~1091
- 2 A. Yoshikawa, G. Boulon, L. Laversenne *et al.*. Growth and spectroscopic analysis of Yb<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> fiber single crystals[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(9): 5479~5488
- 3 Hongwei Qiu, Peizhi Yang, Jun Dong *et al.*. The influence of Yb concentration on laser crystal Yb:YAG[J]. *Mater. Lett.*, 2002, **55**(1~2): 1~7
- 4 Peizhi Yang, Peizhen Deng, Jun Xu *et al.*. Growth of high-quality single crystal of 30at% Yb:YAG and its laser performance[J]. *J. Crystal Growth*, 2000, **216**(1~4): 348~351
- 5 Shi Xianghua, Wang Xingjun, Yu Gencai *et al.*. Raman

- scattering studies of MBE-grown ZnSe/GaAs[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(5): 619~621 (in Chinese)
- 史向华, 王兴军, 俞根才 等. 分子束外延 ZnSe/GaAs 材料的拉曼散射研究[J]. *光学学报*, 2003, **23**(5): 619~621
- 6 Xu Shiqing, Yang Zhongmin, Wang Guonian *et al.*. The upconversion luminescence of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped oxyfluorosilicate glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8): 1103~1106 (in Chinese)
  - 徐时清, 杨中民, 汪国年 等. Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺杂氧氟硅酸盐玻璃的上转换发光[J]. *光学学报*, 2004, **24**(8): 1103~1106
  - 7 Wang Xiaodan, Zhao Zhiwei, Xu Xiaodong *et al.*. Spectroscopic properties of Yb:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> with Yb-doping concentration 0.5at.-%[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(5): 692~696 (in Chinese)
  - 王晓丹, 赵志伟, 徐晓东 等. Yb 掺杂原子数分数为 0.5% 的 Yb:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 晶体的光谱分析[J]. *中国激光*, 2006, **33**(5): 692~696
  - 8 Wang Xiaodan, Zhao Zhiwei, Xu Xiaodong *et al.*. Spectra analysis of Yb:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> crystals with different Yb doping concentration[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(8): 4358~4364 (in Chinese)
  - 王晓丹, 赵志伟, 徐晓东 等. 不同 Yb 掺杂量的 Yb:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 晶体的光谱分析[J]. *物理学报*, 2006, **55**(8): 4358~4364
  - 9 Y. F. Chen, P. K. Lim, S. J. Lim *et al.*. Raman scattering investigation of Yb:YAG crystals grown by the Czochralski method[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2003, **34**(11): 882~885
  - 10 Xiaodong Xu, Zhiwei Zhao, Jun Xu *et al.*. Crystal growth and spectral properties of Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>[J]. *J. Crystal Growth*, 2003, **257**(3~4): 272~275
  - 11 Xiaodong Xu, Zhiwei Zhao, Pingxin Song *et al.*. Growth of high-quality single crystal of 50 at. % Yb:YAG and its spectral properties[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2004, **364**(1~2): 311~314
  - 12 J. P. Hurrell, S. P. S. Porto, I. F. Chang *et al.*. Optical phonons of yttrium aluminum garnet[J]. *Phys. Rev.*, 1968, **173**(3): 851~856
  - 13 Yang Peizhi, Deng Peizhen, Yin Zhiwen. Concentration quenching in Yb:YAG crystal[J]. *Chin. J. Luminescence*, 1999, **20**(4): 325~329 (in Chinese)
  - 杨培志, 邓佩珍, 殷之文. Yb:YAG 晶体中的荧光浓度猝灭现象[J]. *发光学报*, 1999, **20**(4): 325~329
  - 14 D. S. Sumida, T. Y. Fan. Effect of radiation trapping on fluorescence lifetime and emission cross section measurements in solid-state laser media[J]. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(17): 1343~1345

## 重 要 勘 误

本刊于 2006 年 26 卷第 5 期 668~672 页刊出署名文章“全光纤多模速度干涉仪的研究”一文, 今收到核定的揭发文件, 指出该文确有造假、剽窃行为。

由于该文已刊出, 为免回影响, 本刊将该文从网上及目录中删除。凡今后引用该文引起的争议和后果, 本刊不再负责。并向读者致歉, 望专家和读者对本刊工作给予监督、批评和指正。