

# Yb:YAG 晶体的晶胞参量及 Yb<sup>3+</sup> 分凝系数的研究\*

徐晓东 赵志伟 宋平新 李抒智 周国清 邓佩珍 徐军

(中国科学院上海光学精密机械研究所,上海,201800)

**摘要** 应用提拉法生长出不同Yb<sup>3+</sup>浓度的Yb<sub>3x</sub>Y<sub>3(1-x)</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>晶体.Yb<sup>3+</sup>离子的分凝系数 $k_m$ 是 $1.08 \pm 0.01$ ,与Yb<sup>3+</sup>离子掺杂浓度无关.研究了Yb<sub>3x</sub>Y<sub>3(1-x)</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>晶体的晶胞参量,推导出联系晶胞参量、密度与Yb<sup>3+</sup>离子掺杂浓度的关系方程式.

**关键词** Yb:YAG 晶体;YbAG 晶体;提拉法;分凝系数;晶胞参量

**中图分类号** O782 **文献标识码** A

## 0 引言

90年代以来,随着泵浦源 InGaAs 二极管(发射波长为0.9~1.1 μm)的输出功率和其稳定性升高且价格下降以及人们对激光器的高效、高功率、小型化、集成化的追求,兴起了掺 Yb<sup>3+</sup> 激光材料的研究<sup>[1-3]</sup>. 尤其是掺 Yb<sup>3+</sup> 激光材料在惯性约束核聚变以及通信、军事上的巨大应用潜力,更将掺 Yb<sup>3+</sup> 激光材料的研究推向了高潮. 在目前研究的掺 Yb<sup>3+</sup> 激光晶体中,Yb:YAG 晶体由于具有良好的光谱性能、优异的光学、热力学和机械性能而成为掺 Yb<sup>3+</sup> 激光晶体的佼佼者<sup>[4]</sup>.

Yb:YAG 泵浦光子与激光辐射之间非常小的能量差,使得 Yb:YAG 的热负载仅为 Nd:YAG 的 1/3. 其量子效率高达 90% 以上. Yb:YAG 的吸收带较宽,放松了二极管泵浦源所需的温度控制. Yb<sup>3+</sup> 离子荧光寿命长,能有效存储能量. Yb:YAG 晶体的主要问题是:室温下,Yb:YAG 晶体激光下能级的热布居数为 4.6% 的玻尔兹曼分布,是典型的准三能级系统,考虑到多重态配分函数,必须有 5.5% 的 Yb 粒子数泵浦到初始激光 Stark 能级以获得增益材料透明. 在 Yb:YAG 激光器中,对于小体积晶体材料,产生这样粒子分数的典型泵浦量为 10 kW/cm<sup>2</sup>.

本文采用提拉法生长了不同掺杂浓度的 Yb<sub>3x</sub>Y<sub>3(1-x)</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 晶体. 研究了不同掺杂浓度 Yb:YAG 晶体晶胞参量和 Yb<sup>3+</sup> 离子的分凝系数.

## 1 实验

YAG,Yb:YAG 和 YbAG 晶体由中频感应提拉法沿<111>方向生长,晶体生长时采用氮气氮保护,晶体杆的转速为 10~20 rpm,等径生长时提拉速度

为 1~2 mm/h. 在 Yb:YAG 晶体中,Yb<sup>3+</sup> 的掺杂浓度分别为 5 at. %、10 at. %、15 at. %、20 at. %、25 at. %、50 at. %. 用于测试的样品取于晶体的头部,然后在玛瑙研钵中研成粉末,即可用于测试.

采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)对粉末中的 Yb<sup>3+</sup> 离子浓度进行了测试. 运用 JUINER HÄJJ 相机测量了晶体的结构,由计算机收集和分析数据.

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 Yb<sup>3+</sup> 的分凝系数

掺杂离子由熔体相进入晶体相时,由于分凝系数  $k_m \neq 1$ ,其浓度有一个变化,如果  $k_m > 1$ ,则晶体内杂质浓度大于熔体内杂质浓度,随着晶体生长过程的进行,晶体从顶部到底部杂质离子浓度逐渐减少,晶体内出现了一个浓度梯度,这种组分的不均匀性对晶体的光学性能产生不良影响,分凝系数  $k_m$  偏离 1 越大,这种不均匀性就越严重.

Yb:YAG 晶体中 Yb<sup>3+</sup> 的分凝系数可由下式计算得到<sup>[5]</sup>:

$$k_m = c_{top}/c_0 \quad (1)$$

式中  $c_0$  为 Yb<sup>3+</sup> 离子的初始浓度, $c_{top}$  为生长初期晶体中 Yb<sup>3+</sup> 离子的浓度. 由 ICP-AES 分析的不同样品的 Yb<sup>3+</sup> 离子的如表 1 所示. 根据式(1)可计算出 Yb<sup>3+</sup> 离子的分凝系数列于表 1. 由表 1 可以看出,不同浓度的 Yb:YAG 晶体中 Yb<sup>3+</sup> 离子的分凝系数几乎一致,分凝系数为  $1.08 \pm 0.01$ ,由此可见,Yb<sup>3+</sup> 离

表 1 Yb:YAG 晶体中 Yb<sup>3+</sup> 离子的分凝系数

样品	$c_0/(at. \%)$	原子含量/(wt. %)		$c_{top}/(at. \%)$	$k_m$
		Y	Yb		
A	5.0	41.94	4.70	5.44	1.09
B	10.0	39.71	9.82	10.72	1.07
C	15.0	36.14	13.68	16.28	1.09
D	20.0	32.54	17.64	21.78	1.09
E	25.0	29.78	21.55	27.10	1.08
F	50.0	16.65	37.48	53.63	1.07

\*国家高技术研究发展计划(863)资助(2002AA311030)

Tel:021-69918482 Email:zzw8006@sina.com

收稿日期:2003-06-09

子的掺杂对其分凝系数几乎没什么影响. 由于  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  结构与其类似, 两者晶胞尺寸仅相差 1.5% [6], 所以  $\text{Yb}^{3+}$  离子可以轻易取代十二面体中心  $\text{Y}^{3+}$  离子格位,  $\text{Yb}^{3+}$  离子的分凝系数接近于 1.

从熔体中生长晶体的正常凝固方程式为

$$c_s = c_0 k_m (1 - g)^{k_m - 1} \quad (2)$$

式中,  $k_m$  为晶体中  $\text{Yb}^{3+}$  离子的分凝系数,  $g$  为析晶率,  $c_0$  为熔体中  $\text{Yb}^{3+}$  离子的初始浓度,  $c_s$  为当析晶率为  $g$  时晶体中  $\text{Yb}^{3+}$  离子的浓度.

图 1 示出由表 1 的测试结果按照式 (2) 作出的晶体 (5 at. %) 中  $\text{Yb}^{3+}$  离子的分布曲线. 从图中可以看出,  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度变化较缓, 晶体尾部的浓度为 5.10 at. % 仅比晶体头部浓度 (5.44 at. %) 下降了 6%.

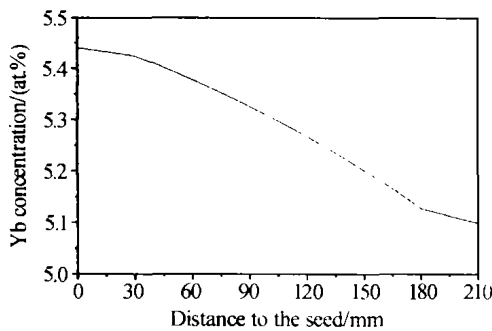


图 1 5 at. % Yb:YAG 晶体中 Yb 的分布  
Fig. 1 The distribution of Yb along 5 at. % crystal with length 210 mm and diameter 30 mm

### 2.2 Yb:YAG 晶体的晶胞参量

Yb:YAG 晶体是由三种氧化物 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) 化合而成, 在 Yb:YAG 晶体中,  $\text{Yb}^{3+}$  离子取代晶格中位于十二面体中心具有八配位的  $\text{Y}^{3+}$  离子格位. 晶胞结构分析的结果如表 2 所示, 其中  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度是由 ICP-AES 分析所得. 不同浓度的 Yb:YAG 晶体的结构和 YAG 结构相似, 属立方晶系,  $I_{h}3d$  空间群. YAG 和 YbAG 的晶格常数分别为  $1.201159 \pm 0.000034$  nm 和  $1.193799 \pm 0.000054$  nm, 他们的晶胞体积仅相差 1.8%, 数据和文献 [6] 中一致. 图 2 是晶格常数与  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的关系曲线,

表 2  $\text{Yb}_{3x}\text{Y}_{3-3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  晶体的晶胞参量

$\text{Yb}^{3+}$ 离子浓度/(at. %)	$\alpha/\text{nm}$	$\beta$	$V/\text{nm}^3$
0	$1.201159 \pm 0.000034$	90.0	1.73301
5.44	$1.200424 \pm 0.000063$	90.0	1.72983
10.72	$1.200058 \pm 0.000043$	90.0	1.72825
16.28	$1.199765 \pm 0.000058$	90.0	1.72699
21.78	$1.199439 \pm 0.000042$	90.0	1.72558
27.10	$1.199214 \pm 0.000038$	90.0	1.72461
53.63	$1.197364 \pm 0.000065$	90.0	1.71664
100	$1.193799 \pm 0.000054$	90.0	1.70135

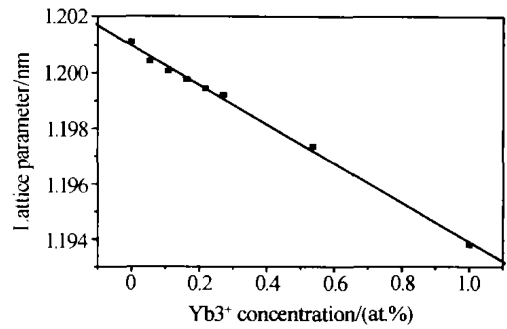


图 2 晶格常数与  $\text{Yb}^{3+}$  浓度的关系曲线  
Fig. 2 Lattice parameter as a function of  $\text{Yb}^{3+}$  concentration  
可以看出, Yb:YAG 晶体的晶格常数与  $\text{Yb}^{3+}$  离子掺杂浓度近似成线性关系. 掺杂稀土离子晶体的晶格常数要小于纯 YAG 的晶格常数, 但要大于 YbAG 的晶格常数. 在稀土掺杂钇铝石榴石晶体中, 晶格常数  $\alpha$  与离子半径的关系表达式为 [7]

$$\alpha = K_C(r_C) + K_A(r_A) + K_D(r_D) \quad (3)$$

式中  $r_C, r_A$  和  $r_D$  分别代表四面体, 八面体和十二面体中心各自的有效离子半径,  $K_C, K_A$  和  $K_D$  是常数. 我们的结果很好的满足了式 (3), 较小的  $\text{Yb}^{3+}$  (0.0985 nm) 取代较大的  $\text{Y}^{3+}$  (0.1019 nm). 从图 2 中还可以看出, 由于  $\text{Yb}^{3+}$  离子的掺杂而引起的晶格缺陷很小.

从图 2 中的拟合曲线, 获得了表征晶格常数与掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  离子的浓度的关系式

$$\alpha(x) = 1.200976 - 0.007072x \text{ (nm)}$$

根据晶体的晶胞体积和分子量以及 YAG 晶体的密度估算出不同掺杂浓度晶体的密度, 结果如图 3 所示. 通过拟合曲线, 获得了密度与  $\text{Yb}^{3+}$  离子浓度的关系式为

$$d(x) = 4.55 + 2.06x \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

我们通过排水法测量出掺杂浓度为 27 at. % 的晶体以及 YbAG 晶体的密度分别为  $5.10 \text{ g/cm}^3$  和  $6.62 \text{ g/cm}^3$ . 很好地满足了上式.

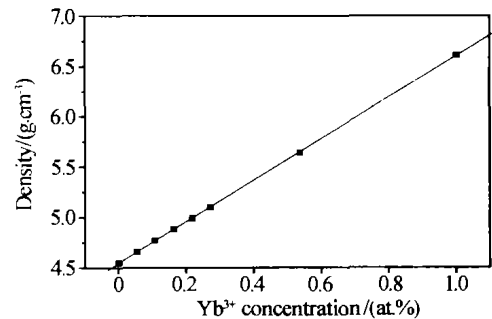


图 3 晶体密度与  $\text{Yb}^{3+}$  浓度的关系曲线  
Fig. 3 Density as a function of  $\text{Yb}^{3+}$  concentration

### 3 结论

利用提拉法生长了一系列  $\text{Yb}_{3x}\text{Y}_{3(1-x)}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  晶体, 研究了 Yb:YAG 晶体中  $\text{Yb}^{3+}$  离子的分凝系数,

Yb<sup>3+</sup> 离子的分凝系数为  $1.08 \pm 0.01$ , 与 Yb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度无关. 研究了 YAG, Yb:YAG 和 YbAG 晶体的晶胞参量, 推导出联系晶胞参量、密度与 Yb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度的关系方程式:  $\alpha(x) = 1.200976 - 0.007072x$  (nm),  $d(x) = 4.55 + 2.06x$  (g/cm<sup>3</sup>). 这对于今后的晶体生长工作有十分重要的意义.

#### 参考文献

- 1 DeLoach L D, Payne S A, Chase L L, *et al.* Evaluation of absorption and emission properties of Yb<sup>3+</sup> doped crystals for laser applications. *IEEE J Quantum Electron*, 1993, **29**(4): 1179 ~ 1191
- 2 Bruesselbach H W, Sumida D S. Low-heat high-power scaling using InGaAs-diode-pumped Yb:YAG lasers. *IEEE J Select Topics Quantum Electron*, 1997, **3**(1): 105 ~ 116
- 3 Krupke W F. Ytterbium solid-state lasers-the first decade. *IEEE J Select Topics Quantum Electron*, 2000, **6**(6): 1287 ~ 1297
- 4 Yang P Z, Deng P Z, Xu J, *et al.* Growth of high-quality single crystal of 30 at% Yb:YAG and its laser performance. *J Cryst Growth*, 2000, **216**(1-4): 328 ~ 351
- 5 李铭华, 杨春晖, 赵业权, 等. 共掺 ZnO 提高 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中 Ho<sup>3+</sup> 分凝系数的研究. *硅酸盐学报*, 1998, **26**(2): 249 ~ 252
- 6 Reinberg A R, Riseberg L A, Brown R M, *et al.* GaAs:Si LED pumped Yb-doped YAG laser. *Appl Phys Lett*, 1971, **19**(1): 11 ~ 13
- 7 Yu Y Q, Wu Z J, Zhang S Y. Concentration effects of Er<sup>3+</sup> ion in YAG:Er laser crystals. *J Alloy and Comp*, 2000, **302**(1-2): 204 ~ 208

## A Study on Lattice Parameters of Yb<sup>3+</sup>-doped Yttrium Aluminium Garnets and Distribution Coefficients of Yb<sup>3+</sup>

Xu Xiaodong, Zhao Zhiwei, Song Pingxin, Li Shuzhi, Zhou Guoqing, Deng Peizhen, Xu Jun  
Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Received date: 2003-06-09

**Abstract** Recently, Yb<sup>3+</sup> doped solid state materials are attractively used as gain media for high efficiency, high power laser. Among the numerous Yb<sup>3+</sup>-doped crystals, Yb:YAG has many other attractive characteristics such as high thermal conductivity, excellent physical and chemical properties of the host material. The trivalent ytterbium ion's simple [Xe]<sup>4f<sup>13</sup></sup> electronic structure allows for no excited state absorption, upconversion or low concentration quenching even at high doping concentration of Yb<sup>3+</sup> ions. The lattice parameters of Yb:YAG crystals with different Yb<sup>3+</sup> ion concentrations and the distribution coefficients of Yb<sup>3+</sup> were investigated. The results show that the distribution coefficient of Yb<sup>3+</sup> is a fixed numerical value, and has little relation with Yb<sup>3+</sup> concentration. The lattice parameters decrease and their densities increase with increasing of Yb concentration and the related equations were given.

**Keywords** Yb:YAG crystal; YbAG crystal; Czochralski (CZ) method; Distribution coefficient; Lattice parameter



**Xu Xiaodong** was born on January 11, 1979, in Dongtai, Jiangsu Province. He earned bachelor's in 2000 at Qingdao University of Technology. Now he is a Ph. D. candidate in Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences. His research interests include laser crystal growth and study of spectroscopy and laser performances.