

# 退火气氛对 $\text{GdScO}_3$ 和 $\text{Yb}:\text{GdScO}_3$ 晶体的结构和光谱性质的影响\*

李加红<sup>1)2)3)</sup> 孙贵花<sup>1)3)†</sup> 张庆礼<sup>1)3)‡</sup> 王小飞<sup>1)3)</sup> 张德明<sup>1)3)</sup> 刘文鹏<sup>1)3)</sup>  
高进云<sup>1)3)</sup> 郑丽丽<sup>1)3)</sup> 韩松<sup>1)3)</sup> 陈照<sup>1)2)3)</sup> 殷绍唐<sup>1)3)</sup>

1) (中国科学院合肥物质科学研究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) (中国科学技术大学, 合肥 230026)

3) (先进激光技术安徽省实验室, 合肥 230031)

(2022 年 1 月 27 日收到; 2022 年 4 月 10 日收到修改稿)

通过提拉法成功生长了  $\text{GdScO}_3$  及  $\text{Yb}:\text{GdScO}_3$  晶体, 分别对这两种晶体进行了空气气氛退火和氢气气氛退火, 并进行了 X 射线粉末衍射、激光拉曼光谱和透射光谱测试, 通过 Rietveld 精修给出了晶体的晶胞参数、原子坐标和温度因子等. 发现空气气氛退火使晶胞体积增大, 氢气气氛退火使晶胞体积减小, 说明氮气气氛中生长的晶体存在氧填隙缺陷, 空气气氛退火使晶体氧填隙缺陷增加, 氢气气氛退火减少了氧填隙缺陷. 退火气氛对  $\text{GdScO}_3$  和  $\text{Yb}:\text{GdScO}_3$  晶体的拉曼峰都不敏感, 掺  $\text{Yb}^{3+}$  离子后使  $155\text{ cm}^{-1}$ ,  $298\text{ cm}^{-1}$ ,  $351\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰减弱或消失. 可见,  $850\text{ nm}$  波段的  $\text{GdScO}_3$  吸收损耗可能主要来自于氧填隙引起的缺陷能级吸收;  $\text{Yb}:\text{GdScO}_3$  和  $\text{GdScO}_3$  在  $1000\text{--}3000\text{ nm}$  波段的吸收损耗则由于空气或氢气气氛退火在导带或价带附近产生了陷阱能级所致. 这些结果为进一步优化和研究稀土掺杂  $\text{GdScO}_3$  晶体的激光性能奠定了基础.

**关键词:**  $\text{GdScO}_3$ , X 射线衍射, 透射光谱, 拉曼光谱

**PACS:** 42.70.-a, 78.20.Ci, 61.72.jj, 36.20.Ng

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220196

## 1 引言

钙钛矿材料可将元素周期表中大多元素都包含在其结构系列中, 从而观察到的大量结构畸变, 使钙钛矿家族的物理性质异常丰富<sup>[1–5]</sup>. 稀土钨酸盐是近年引起人们广泛注意的钙钛矿材料, 有望成为取代硅 MOSFET 的高- $\kappa$  介电材料, 也是以高质量钙钛矿型铁电和多铁电性外延生长的最佳基质, 还是太赫兹应用薄膜钙钛矿异质结结构的衬底材料<sup>[6–15]</sup>. 钨酸钆 ( $\text{GdScO}_3$ ) 具有  $\text{GdFeO}_3$  型钙钛矿结构, 属于正交晶系, 空间群为  $Pnma$ (62 号空间

群), 其化学性质稳定, 光学禁带宽 (约  $4\text{ eV}$ ), 且具有很高的热导率和优异的机械性能<sup>[16–18]</sup>.  $\text{GdScO}_3$  晶体中 Gd 的格位对称性低, 如果稀土离子取代 Gd 格位, 对于解除稀土离子的  $4f$  组态内的跃迁禁戒和提高发光效率更为有利;  $\text{GdScO}_3$  晶体的双折射较大, 作为激光材料时, 自然双折射大于热致双折射而占主导地位, 可消除由于热致双折射带来的不利影响, 如热退偏损耗等; 与其他氧化物晶体相比,  $\text{GdScO}_3$  晶体具有较低的声子能量, 有利于减小多声子弛豫发生的几率<sup>[19,20]</sup>. 因而,  $\text{GdScO}_3$  有可能是性能优良的激光材料基质.

近年来,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51502292, 51802307) 和先进激光技术安徽省开发研究基金 (批准号: NO.AHL 20220 ZR04) 资助的课题..

† 通信作者. E-mail: ghsun@aiofm.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: zql@aiofm.ac.cn

$\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ 等稀土离子掺杂  $\text{GdScO}_3$  晶体的发光性质得到了广泛研究<sup>[21–27]</sup>. 最近, 我们也开展了  $\text{GdScO}_3$  晶体生长及掺杂激光晶体的研究, 发现空气气氛退火后晶体颜色明显加深了. 为了进一步探究导致这一现象的原因, 我们对  $\text{GdScO}_3$  和  $\text{Yb:GdScO}_3$  晶体分别进行了空气气氛退火和氢气气氛退火的处理, 对退火前后的样品进行了 X 射线粉末衍射、激光拉曼光谱和透射光谱测试, 初步解释了退火气氛对其光谱性质的影响, 为进一步优化和研究稀土掺杂  $\text{GdScO}_3$  晶体的激光性能奠定基础.

## 2 实验

$\text{GdScO}_3$  和  $\text{Yb:GdScO}_3$  晶体均采用提拉法生长获得, 将两种晶体都沿  $\langle 100 \rangle$  方向切割后分别置于  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  的空气气氛和氢气气氛下退火, 恒温时间为  $24\text{ h}$ . 取少量的晶体样品研磨成粉末, X 射线粉末衍射 (X-Ray diffraction, XRD) 测试利用荷兰飞利浦公司生产的 X'Pert PROX 射线衍射仪进行, 测试角度范围为  $10^\circ\text{--}90^\circ$ , 步进间隔为  $0.033^\circ$ . 所有晶体样品经切割、粗磨、细磨、两面抛光, 加工成厚度为  $1.5\text{ mm}$  左右的薄片. 拉曼光谱测试采用法国 JY 公司生产的 LabRamHR 拉曼光谱仪, 透射光谱用 PE Lambda 950 分光光度计测量, 测量范围为  $250\text{--}3000\text{ nm}$ . 所有测试均在室温条件下进行.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 结构表征

对实验测得的 X 射线粉末衍射数据进行 Rietveld 全谱拟合<sup>[28,29]</sup>, 拟合软件为 GSAS. 对  $\text{GdScO}_3$  和  $\text{Yb:GdScO}_3$  的晶格参数、原子位置和温度因子进行了精修, 拟合残差  $R_p$  和  $R_{wp}$  均小于  $10\%$ , 说明计算值和实验值符合很好. 样品的粉末 X 射线衍射如图 1 所示, 衍射峰与  $\text{GdScO}_3$  的标准卡片 (ICSD#65513) 中的衍射峰完全一致 (图 2). 因为掺杂激活离子  $\text{Yb}^{3+}$  与基质中的  $\text{Gd}^{3+}$  都是稀土离子, 价态相同, 都为  $+3$  价离子, 并且离子半径接近, 故认为掺杂的  $\text{Yb}^{3+}$  替代了  $\text{Gd}^{3+}$  的格位. 拟合结果结构参数如表 1, 晶胞参数及晶胞体积、计算密度  $\rho_{\text{cal}}$  如表 2 所列.

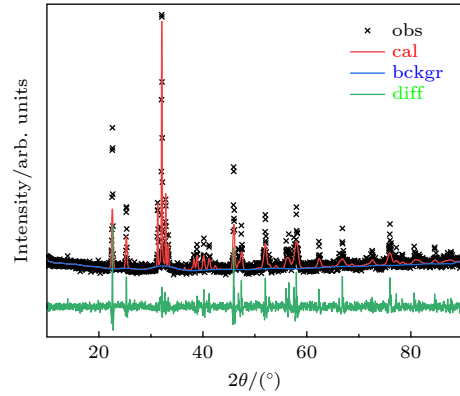


图 1  $\text{GdScO}_3$  晶体 XRD 数据 Rietveld 精修结果 (cal, obs, bckgr 和 diff 表示计算值、实验值、背底以及实验值和计算值之间的误差)

Fig. 1. Rietveld refinement results of the  $\text{GdScO}_3$  crystal obtained from the XRD data. (cal, obs, bckgr, and diff mean calculated data, observed data, background, and the difference between observed data and calculated data).

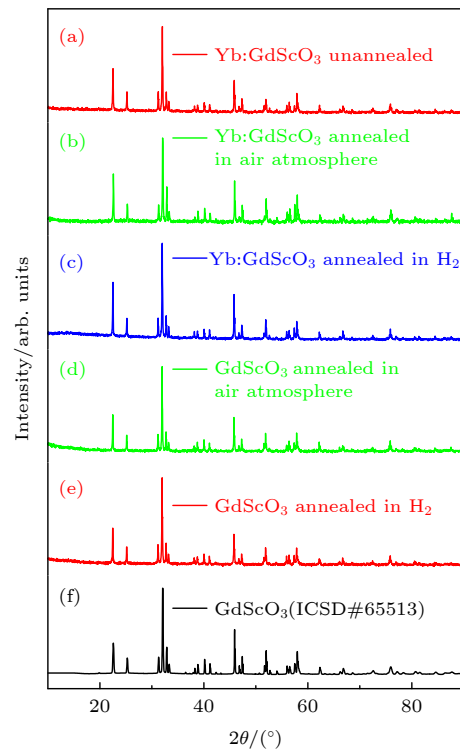


图 2 不同气氛退火  $\text{GdScO}_3$  晶体 XRD 精修结果与  $\text{GdScO}_3$  标准卡片 (ICSD#65513) (a)  $\text{Yb:GdScO}_3$  未退火; (b)  $\text{Yb:GdScO}_3$  空气气氛退火; (c)  $\text{Yb:GdScO}_3$   $\text{H}_2$  气氛退火; (d)  $\text{GdScO}_3$  空气气氛退火; (e)  $\text{GdScO}_3$   $\text{H}_2$  气氛退火; (f)  $\text{GdScO}_3$  (ICSD#65513)

Fig. 2. Rietveld refinement results of the  $\text{GdScO}_3$  crystal obtained from the XRD data annealed in different atmospheres and (ICSD#65513): (a)  $\text{Yb:GdScO}_3$  unannealed; (b)  $\text{Yb:GdScO}_3$  annealed in air atmosphere; (c)  $\text{Yb:GdScO}_3$  annealed in  $\text{H}_2$ ; (d)  $\text{GdScO}_3$  annealed in air atmosphere; (e)  $\text{GdScO}_3$  annealed in  $\text{H}_2$ ; (f)  $\text{GdScO}_3$  (ICSD#65513).

表 1 GdScO<sub>3</sub> 晶体 XRD 数据精修结构参数  
Table 1. Refined structural parameters of GdScO<sub>3</sub> crystal obtained from XRD data.

Atom	Multiplicity Wyckoff letter	$x$	$y$	$z$	Occupancy	$U_{\text{iso}}$	$R$ factor	
							$R_{\text{p}}$	$R_{\text{wp}}$
GdScO <sub>3</sub> annealed in H <sub>2</sub>								
O1	4c	0.451078	0.250000	0.112375	1.0144	0.01800	4.12%	5.19%
Sc1	4b	0.000000	0.000000	0.500000	0.9994	0.02418		
O2	8d	0.193300	0.557177	0.182774	0.9985	0.04452		
Gd1	4c	0.440567	0.750000	0.482340	0.9268	0.01880		
GdScO <sub>3</sub> annealed in air atmosphere								
O1	4c	0.468803	0.250000	0.108393	0.0298	0.01489	4.56%	5.83%
Sc1	4b	0.000000	0.000000	0.500000	0.9984	0.01157		
O2	8d	0.205347	0.561459	0.188795	1.0616	0.01910		
Gd1	4c	0.440566	0.750000	0.486551	1.0022	0.01328		
Yb:GdScO <sub>3</sub> annealed in H <sub>2</sub>								
O1	4c	0.459576	0.250000	0.103701	1.1295	0.00793	4.45%	5.66%
Sc1	4b	0.000000	0.000000	0.500000	1.0062	0.01648		
O2	8d	0.199195	0.559033	0.183212	1.0482	0.01898		
Gd1	4c	0.439748	0.750000	0.485806	0.9781	0.01645		
Yb1	4c	0.451014	0.750000	0.404342	0.0189	0.07962		
Yb:GdScO <sub>3</sub> annealed in air atmosphere								
O1	4c	0.462904	0.250000	0.092804	1.0952	0.01311	4.67%	5.99%
Sc1	4b	0.000000	0.000000	0.500000	1.0241	0.02387		
O2	8d	0.184743	0.552496	0.189058	1.0101	0.03297		
Gd1	4c	0.438027	0.750000	0.483159	0.9807	0.02051		
Yb1	4c	0.443478	0.750000	0.413392	0.0192	0.04427		
Yb:GdScO <sub>3</sub> unannealed								
O1	4c	0.465020	0.250000	0.338290	1.3635	0.01824	5.20%	7.13%
Sc1	4b	0.000000	0.000000	0.500000	0.9707	0.01780		
O2	8d	0.177886	0.573337	0.202298	1.0466	0.03207		
Gd1	4c	0.437167	0.750000	0.482011	0.9540	0.01456		
Yb 1	4c	0.459029	0.750000	0.370978	0.0181	0.09000		

表 2 不同气氛退火 GdScO<sub>3</sub> 和 Yb: GdScO<sub>3</sub> 的晶胞参数、晶胞体积和计算密度

Table 2. Refined lattice parameters, unit cell volumes and calculated densities of GdScO<sub>3</sub> and Yb:GdScO<sub>3</sub> annealed in different atmospheres.

GdScO <sub>3</sub>	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
GdScO <sub>3</sub> annealed in H <sub>2</sub>	5.750224	7.936361	5.485410	250.331367	6.6380
GdScO <sub>3</sub> annealed in air	5.750860	7.936271	5.485696	250.369268	6.6399
Yb:GdScO <sub>3</sub> annealed in H <sub>2</sub>	5.747629	7.931895	5.481167	249.884155	6.6584
Yb:GdScO <sub>3</sub> annealed in air	5.754268	7.942210	5.488072	250.843313	6.6328
Yb:GdScO <sub>3</sub> unannealed	5.748397	7.936244	5.482695	250.124281	6.6519

从表 2 可以看出, 无论是 GdScO<sub>3</sub> 还是 Yb: GdScO<sub>3</sub> 晶体, 在空气气氛退火后的晶胞体积都比氢气气氛退火后的大; 未退火的晶胞体积介于空气退火和氢气退火后样品的晶胞体积之间. 这种现

象可解释为: 晶体生长时, 在氮气气氛环境下, 保温耗材等在高温时会释放出一定的氧, 这些游离的氧向晶体内部扩散, 进入晶体间隙, 形成氧填隙<sup>[30]</sup>; 空气气氛中退火后, 氧填隙浓度进一步增加, 因而

晶胞体积增大, 晶体颜色加深; 而在氢气气氛中退火时, 晶体中的氧从晶体向外扩散, 晶体中的填隙氧减少, 因而, 晶胞体积减小, 晶体颜色变浅. 这说明  $\text{GdScO}_3$  或以  $\text{GdScO}_3$  为基质的掺杂晶体容易吸收氧产生氧填隙.

### 3.2 光谱和发光性能

#### 3.2.1 Raman 光谱

具有正交畸变钙钛矿结构的  $\text{GdScO}_3$  晶体 (空间群为  $Pnma$ ) 每个晶胞有 4 个  $\text{GdScO}_3$  分子单元 (即 20 个原子), 因子组分析所表明在区域中心产生 60 个振动模式:  $\Gamma_{Pnma(\text{opt})} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g} + 8A_u + 9B_{1u} + 7B_{2u} + 9B_{3u}$ , 其中 24 个模式为拉曼激活模式 ( $7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$ ), 25 个模式为红外激活模式 ( $9B_{1u} + 7B_{2u} + 9B_{3u}$ ), 8 个模式为非活性模式 ( $8A_u$ ) 以及 3 个声学模式:  $\Gamma_{ac} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$  [31,32]. 图 3 为不同退火气氛下  $\text{Yb:GdScO}_3$  和  $\text{GdScO}_3$  晶体的拉曼光谱. 光谱分析得出如下模式属性: 在 113, 131, 248, 321, 418, 452 和  $501 \text{ cm}^{-1}$  属于  $A_g$  模式; 在 115, 155, 298, 351, 463,  $527 \text{ cm}^{-1}$  处观察到  $B_{2g}$  对称性; 223, 373, 490 和  $573 \text{ cm}^{-1}$  的模式具有  $B_{1g}$  对称性; 450, 481 和  $639 \text{ cm}^{-1}$  具有  $B_{3g}$  对称性. 每个模式对应相应的振动模式: 在  $200 \text{ cm}^{-1}$  以下, 与 Gd 晶格振动模式相关. 在  $200\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$  之间, 归因于同相和异相  $\text{ScO}_6$  转动的不同模式的贡献. 在  $400\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$  之间是  $\text{O}(1)\text{-Sc-O}(2)$  的弯曲振动以及  $\text{Sc-O}(1)$  和/或  $\text{Sc-O}(2)$  伸缩振动模式.  $113$  和  $115 \text{ cm}^{-1}$  是 Gd 同相振动模式;  $131$  和  $155 \text{ cm}^{-1}$  是 Gd 异相振动模式;  $248$ ,  $298$ ,  $418 \text{ cm}^{-1}$  是  $\text{ScO}_6$  同相转动振动模式;  $321 \text{ cm}^{-1}$  是  $\text{O}(1)$  平面振动模式;  $452 \text{ cm}^{-1}$  是  $\text{Sc-O}(2)$  同相伸缩振动模式;  $463$  和  $501 \text{ cm}^{-1}$  是  $\text{O}(1)\text{-Sc-O}(2)$  剪式弯曲振动模式;  $223$  和  $373 \text{ cm}^{-1}$  是  $\text{ScO}_6$  异相转动振动模式;  $490 \text{ cm}^{-1}$  是  $\text{Sc-O}(2)$  异相伸缩振动模式;  $351 \text{ cm}^{-1}$  是  $\text{O}(1)$  平面振动模式;  $527 \text{ cm}^{-1}$  是  $\text{O}(2)\text{-Sc-O}(2)$  同相剪式弯曲振动模式;  $481 \text{ cm}^{-1}$  是  $\text{O}(2)\text{-Sc-O}(2)$  异相剪式弯曲振动模式;  $639 \text{ cm}^{-1}$  是  $\text{ScO}_6$  呼吸振动模式 [33–37].

图 3(a)—图 3(c) 分别为  $\text{Yb:GdScO}_3$  未退火、空气气氛退火、氢气气氛退火后的拉曼光谱. 对于  $\text{Yb:GdScO}_3$  晶体来说, 未退火、氢气和空气气氛退火的拉曼光谱几乎一致, 说明  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂后,  $\text{Yb:GdScO}_3$  晶体的拉曼光谱对退火气氛不敏感. 图 3(d)

和图 3(e) 为  $\text{GdScO}_3$  在空气气氛和氢气气氛退火的拉曼光谱. 对于  $\text{GdScO}_3$  晶体而言, 相对于氢气气氛下退火后的拉曼光谱来说, 氢气气氛退火使得  $248$  和  $501 \text{ cm}^{-1}$  处拉曼峰消失, 而空气气氛退火时该两处的拉曼峰很强. 究其原因,  $248 \text{ cm}^{-1}$  是  $\text{ScO}_6$  同相转动振动模式,  $501 \text{ cm}^{-1}$  是  $\text{O}(1)\text{-Sc-O}(2)$  剪式弯曲振动模式, 而在氧填隙情形下  $\text{ScO}_6$  基团畸变增加, 引起的电子结构变化, 从而增强了这两个拉曼峰. 与  $\text{GdScO}_3$  的拉曼光谱相比,  $\text{Yb:GdScO}_3$  的拉曼光谱中  $155$ ,  $298$ ,  $351$  和  $463 \text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰强度明显减弱, 甚至消失, 说明这些峰与  $\text{Yb}^{3+}$  离子的掺入有关,  $\text{Yb}^{3+}$  离子又是替代基质中的  $\text{Gd}^{3+}$  离子的格位, 说明这些拉曼峰与  $\text{Gd}^{3+}$  离子及  $\text{Gd}^{3+}$  离子周围的配位键  $\text{Gd-O}$  的拉曼模式有关.

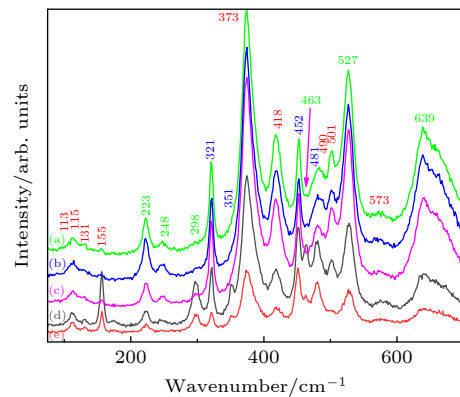


图 3 不同退火气氛下  $\text{Yb:GdScO}_3$  和  $\text{GdScO}_3$  晶体的拉曼光谱 (a)  $\text{Yb:GdScO}_3$  未退火; (b)  $\text{Yb:GdScO}_3$  空气气氛退火; (c)  $\text{Yb:GdScO}_3$   $\text{H}_2$  气氛退火; (d)  $\text{GdScO}_3$  空气气氛退火; (e)  $\text{GdScO}_3$   $\text{H}_2$  气氛退火

Fig. 3. Raman spectra of  $\text{Yb:GdScO}_3$  and  $\text{GdScO}_3$  crystals annealed in different atmospheres: (a)  $\text{Yb:GdScO}_3$  unannealed; (b)  $\text{Yb:GdScO}_3$  annealed in air atmosphere; (c)  $\text{Yb:GdScO}_3$  annealed in  $\text{H}_2$ ; (d)  $\text{GdScO}_3$  annealed in air atmosphere; (e)  $\text{GdScO}_3$  annealed in  $\text{H}_2$ .

#### 3.2.2 透射光谱

图 4 为不同退火气氛条件下  $\text{GdScO}_3$  晶体在  $250\text{--}3000 \text{ nm}$  范围内的透射光谱, 其中  $850 \text{ nm}$  处为分光光度计切换光栅导致的透过率突变. 可以看到, 在  $250\text{--}850 \text{ nm}$  波段范围内, 空气气氛中退火的透过率最低, 未退火次之, 氢气气氛退火透过率最高, 在  $850\text{--}3000 \text{ nm}$  波段范围内, 空气气氛中退火的透过率比未退火大, 低于氢气气氛退火透过率. 在  $310\text{--}3000 \text{ nm}$  整个波段内, 样品在氢气气氛退火的透过率最大. 说明用氢气气氛退火可提



高样品的透过率, 而空气退火则会降低该波段的透过率. 这是由于在空气气氛退火时, 气氛中的氧向  $\text{GdScO}_3$  晶体中扩散, 晶体中的氧填隙增加, 引起的晶体缺陷能级增多, 导致晶体的光吸收增加; 而氢气退火时, 晶体中的氧向外扩散, 氧填隙减少, 晶体的缺陷减少, 缺陷能级引起的吸收减小, 从而使晶体透过率增加. 在可见光范围内, 氢气退火导致吸收损耗减少, 空气气氛退火导致吸收损耗增加, 因而晶体在空气气氛中退火颜色加深, 氢气气氛中退火变得更为透明.

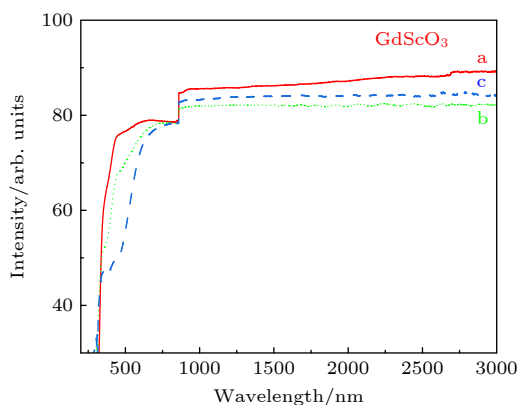


图 4 不同退火气氛条件下  $\text{GdScO}_3$  晶体在 250—3000 nm 范围内的透射光谱 (a)  $\text{GdScO}_3$   $\text{H}_2$  气氛退火 (样品厚度  $d = 1.60$  mm); (b)  $\text{GdScO}_3$  未退火 (样品厚度  $d = 1.63$  mm); (c)  $\text{GdScO}_3$  空气气氛退火 (样品厚度  $d = 1.62$  mm)

Fig. 4. Transmittance spectra of the  $\text{GdScO}_3$  crystal before and after annealed in the range of 250–3000 nm: (a)  $\text{GdScO}_3$  annealed in  $\text{H}_2$ ; (b)  $\text{GdScO}_3$  unannealed; (c)  $\text{GdScO}_3$  annealed in air atmosphere.

图 5 为不同退火气氛条件下  $\text{Yb:GdScO}_3$  晶体在 250—3000 nm 范围内的透射光谱. 其中, 987 nm 的锐峰吸收来自于  $\text{Yb}^{3+}$  的 f-f 跃迁吸收. 除  $\text{Yb}^{3+}$  离子的特征吸收外, 可以看出  $\text{Yb:GdScO}_3$  和  $\text{GdScO}_3$  的透射光谱表现出很大的差异, 一方面, 在 250—850 nm 波段范围内, 氢气气氛退火透过率最高, 未退火次之, 空气气氛中退火的透过率最低, 这和  $\text{GdScO}_3$  的规律一致. 氢气气氛退火使可见波段透过率提高的原因是: 在氢气气氛中,  $\text{Yb}^{3+}$  有可能部分变为满壳层的  $\text{Yb}^{2+}$  离子, 消耗了部分氧填隙原子, 减少了氧填隙缺陷, 从而提高了该波段透过率.

在 1075—3000 nm 范围内, 未退火的透过率最高, 氢气气氛退火使  $\text{Yb:GdScO}_3$  晶体透过率大幅度降低, 而空气气氛退火的透过率则较氢气气氛

退火又进一步降低, 这说明在 1075—3000 nm 波段, 氢气退火将使  $\text{Yb:GdScO}_3$  的损耗大幅度增加, 空气退火更甚, 说明氢气和空气气氛退火使得  $\text{Yb:GdScO}_3$  和  $\text{GdScO}_3$  的电子结构发生了变化, 空气气氛退火可能在导带附近产生了电子陷阱能级, 而氢气退火有可能在价带附近产生了空穴能级. 由于氢气气氛中的氢倾向于失去电子, 空气气氛中的氧倾向于得到电子, 因而, 在氢气气氛中,  $\text{Yb}^{3+}$  有可能部分变为满壳层的  $\text{Yb}^{2+}$  离子, 在  $\text{Yb:GdScO}_3$  中产生了局域电荷不平衡, 这种不平衡很容易被基于氧空位 [38] ( $\text{F}^+$  心) 中的一个电子或氧格位处的空穴陷阱 [39] (即  $\text{O}^-$  心) 的中心所补偿, 使得 1075—3000 nm 波段的吸收损耗大幅度增加, 透过率降低. 在空气气氛 (富氧气氛) 中退火时, 气氛中的氧向晶体内部扩散, 晶体中氧空位的数目减少.  $\text{O}^-$  心的浓度就会进一步提高, 以维持电荷平衡, 出现该波段透过率降低.  $\text{YAP}$  等钙钛矿结构晶体也有这样的变色现象 [40].

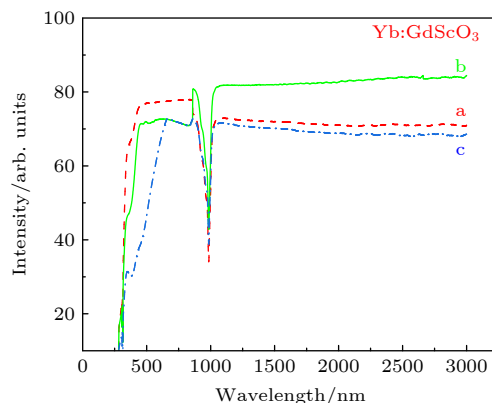


图 5 不同气氛条件下  $\text{Yb:GdScO}_3$  晶体在 250—3000 nm 范围内的透射光谱 (a)  $\text{Yb:GdScO}_3$   $\text{H}_2$  气氛退火 (样品厚度  $d = 1.65$  mm); (b)  $\text{Yb:GdScO}_3$  未退火 (样品厚度  $d = 1.60$  mm); (c)  $\text{Yb:GdScO}_3$  空气气氛退火 (样品厚度  $d = 1.66$  mm)

Fig. 5. Transmittance spectra of the  $\text{Yb:GdScO}_3$  crystal before and after annealed in the range of 250–3000 nm: (a)  $\text{Yb:GdScO}_3$  annealed in  $\text{H}_2$ ; (b)  $\text{Yb:GdScO}_3$  unannealed; (c)  $\text{Yb:GdScO}_3$  annealed in air atmosphere.

因而, 我们认为, 可见波段到 850 nm 的  $\text{GdScO}_3$  吸收损耗可能主要来自于氧填隙引起的缺陷能级吸收, 氢气气氛退火,  $\text{Yb:GdScO}_3$  中  $\text{Yb}$  离子可消耗部分氧填隙缺陷, 使得该波段透过率增加; 1000—3000 nm 的吸收损耗则来自于空气或氢气气氛退火能带隙中导带或价带附近产生了陷阱能级, 导致光学损耗增加.

## 4 结 论

本文对不同气氛退火后  $\text{GdScO}_3$  及  $\text{Yb:GdScO}_3$  晶体的结构、拉曼光谱及透射光谱特性进行了研究. 空气退火使得  $\text{GdScO}_3$  和  $\text{Yb:GdScO}_3$  的晶胞体积增大, 氢气退火使得晶胞体积减小. 退火气氛对  $\text{GdScO}_3$  晶体的拉曼光谱有一定的影响, 但对于  $\text{Yb:GdScO}_3$  来说不敏感, 而 Yb 掺杂导致 155, 298 和  $351\text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰强度明显减弱或消失. 此外, 不同气氛退火后的透射光谱也有较大差别. 对样品的变色现象作了解释, 可见波段到 850 nm 的  $\text{GdScO}_3$  吸收损耗可能主要来自于氧填隙引起的缺陷能级吸收, 氢气气氛退火,  $\text{Yb:GdScO}_3$  中 Yb 离子使氧填隙缺陷减少, 该波段透过率增加; 1000—3000 nm 的吸收损耗则来自于能带带隙中导带或价带附近产生了陷阱能级, 导致光学损耗增加.

## 参考文献

- [1] Chaix-Pluchery O, Kreisel J 2011 *Phase Transitions* **84** 542
- [2] Sheng J M, Kan X C, Ge H, Yuan P Q, Zhang L, Zhao N, Song Z M, Yao Y Y, Tang J N, Wang S M, Tian M L, Tong X, Wu L S 2020 *Chin. Phys. B* **29** 66
- [3] Jia J H, Ke Y J, Zhang X X, Wang J F, Su L, Wu Y D, Xia Z C 2019 *J. Alloys Compd.* **803** 992
- [4] Rong S S, Faheem M B, Li Y B 2021 *J. Electron. Sci. Technol.* **19** 119
- [5] Aamir M, Bibi I, Ata S, Jilani K, Majid F, Kamal S, Alwada'i N, Raza M A S, Bashir M, Iqbal S, Aadil M, Iqbal M 2021 *Ceram. Int.* **47** 16696
- [6] Lin S H, Lin Z Q, Chen C W 2021 *Ceram. Int.* **47** 16828
- [7] Rumyantsev S, Stillman W, Shur M, Heeg T, Schlom D G, Kovshnikov S, Kambhampati R, Tokranov V, Oktyabrsky S 2012 *Int. J. High Speed Electron. Syst.* **20** 105
- [8] Mizzi C A, Koirala P, Marks L D 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 025001
- [9] Schäfer A, Besmehn A, Luysberg M, Winden A, Stoica T, Schnee M, Zander W, Niu G, Schroeder T, Mantl S, Hardtdegen H, Mikulics M, Schubert J 2014 *Semicond. Sci. Technol.* **29** 075005
- [10] Schäfer A, Rahmanizadeh K, Bihlmayer G, Luysberg M, Wendt F, Besmehn A, Fox A, Schnee M, Niu G, Schroeder T, Mantl S, Hardtdegen H, Mikulics M, Schubert J 2015 *J. Alloys Compd.* **651** 514
- [11] Uecker R, Velickov B, Klimm D, Bertram R, Bernhagen M, Rabe M, Albrecht M, Fornari R, Schlom D G 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 2649
- [12] Mansley Z R, Mizzi C A, Koirala P, Wen J, Marks L D 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 045003
- [13] Paull R J, Mansley Z R, Ly T, Marks L D, Poeppelmeier K R 2018 *Inorg. Chem.* **57** 4104
- [14] Seidel S, Schmid A, Miersch C, Schubert J, Heitmann J 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 052902
- [15] Briones J, Guinto M C, Pelicano C M 2021 *Mater. Lett.* **298** 130040
- [16] Liu Y 2021 *IOP Conference Series:Earth and Environmental Science* **781** 022069
- [17] Hidde J, Gugushev C, Ganschow S, Klimm D 2018 *J. Alloys Compd.* **738** 415
- [18] Wu Y D, Chen H, Hua J Y, Qin Y L, Ma X H, Wei Y Y, Zi Z F 2019 *Ceram. Int.* **45** 13094
- [19] Peng F, Liu W, Zhang Q, Luo J, Sun D, Sun G, Zhang D, Wang X 2018 *J. Lumin.* **201** 176
- [20] Li Q, Dong J, Wang Q, Xue Y, Tang H, Xu X, Xu J 2020 *Opt. Mater.* **109** 110298
- [21] Li Q, Dong J, Wang Q, Zhao H, Xue Y, Tang H, Xu X, Xu J 2021 *J. Lumin.* **230** 117681
- [22] Hou W, Zhao H, Qin Z, Liu J, Wang D, Xue Y, Wang Q, Xie G, Xu X, Xu J 2020 *Opt. Mater. Express* **10** 2730
- [23] Wang D, Hou W, Li N, Xue Y, Wang Q, Xu X, Li D, Zhao H, Xu J 2019 *Opt. Mater. Express* **9** 4218
- [24] Peng F, Liu W, Luo J, Sun D, Chen Y, Zhang H, Ding S, Zhang Q 2018 *Crystengcomm* **20** 6291
- [25] Yamaji A, Kochurikhin V, Fujimoto Y, Futami Y, Yanagida T, Yokota Y, Kurosawa S, Yoshikawa A 2012 *Phys. Status Solidi C* **9** 2267
- [26] Gupta S K, Grover V, Shukla R, Srinivasu K, Natarajan V, Tyagi A K 2016 *Chem. Eng. J.* **283** 114
- [27] Arsenev P A, Bienert K E, Sviridova R K 1972 *Phys. Status Solidi A* **9** K103
- [28] Rietveld H 1967 *Acta Crystallogr.* **22** 151
- [29] Rietveld H 1969 *J. Appl. Crystallogr.* **2** 65
- [30] Zhang K C, Zhang L H 1997 *Crystal Growth Science and Technology* (Vol. 1) (Beijing: Science Press) p472 (in Chinese) [张克从, 张乐惠 1997 晶体生长科学与技术(上) (北京: 科学出版社) 第472页]
- [31] Chopelas A 2011 *Phys. Chem. Miner.* **38** 709
- [32] Grover V, Shukla R, Jain D, Deshpande S K, Arya A, Pillai C G S, Tyagi A K 2012 *Chem. Mater.* **24** 2186
- [33] Chaix-Pluchery O, Kreisel J 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 175901
- [34] Weber M C, Guennou M, Zhao H J, Íñiguez J, Vilarinho R, Almeida A, Moreira J A, Kreisel J 2016 *Phys. Rev. B* **94** 214103
- [35] Iliev M N, Abrashev M V, Laverdière J, Jandl S, Gospodinov M M, Wang Y Q, Sun Y Y 2006 *Phys. Rev. B* **73** 064302
- [36] Alsowayigh M M, Timco G A, Borilovic I, Alanazi A, Vitorica-Yrezabal I J, Whitehead G F S, McNaughton P D, Tuna F, O'Brien P, Winpenny R E P, Lewis D J, Collison D 2020 *Inorg. Chem.* **59** 15796
- [37] Singh M K, Jang H M, Gupta H C, Katiyar R S 2008 *J. Raman Spectrosc.* **39** 842
- [38] Ruffo A, Mozzati M C, Albini B, Galinetto P, Bini M 2020 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **31** 18263
- [39] Nikl M, Nitsch K, Hybler J, Chval J, Reiche P 1996 *Phys. Status Solidi B* **196** 7
- [40] Li T, Zhao G J, He X M, Xu J, Pan S K 2002 *J. Artif. Cryst.* **31** 456 (in Chinese) [李涛, 赵广军, 何晓明, 徐军, 潘守夔 2002 人工晶体学报 **31** 456]

# Effect of annealing atmosphere on the structure and spectral properties of $\text{GdScO}_3$ and $\text{Yb}:\text{GdScO}_3$ crystals<sup>\*</sup>

Li Jia-Hong<sup>1)2)3)</sup> Sun Gui-Hua<sup>1)3)†</sup> Zhang Qing-Li<sup>1)3)‡</sup> Wang Xiao-Fei<sup>1)3)</sup>  
 Zhang De-Ming<sup>1)3)</sup> Liu Wen-Peng<sup>1)3)</sup> Gao Jin-Yun<sup>1)3)</sup> Zheng Li-Li<sup>1)3)</sup>  
 Han Song<sup>1)3)</sup> Chen Zhao<sup>1)2)3)</sup> Yin Shao-Tang<sup>1)3)</sup>

1) (*The Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Province, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

2) (*University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

3) (*Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, Hefei 230031, China*)

( Received 27 January 2022; revised manuscript received 10 April 2022 )

## Abstract

$\text{GdScO}_3$  and  $\text{Yb}:\text{GdScO}_3$  single crystals are grown by the Czochralski method in nitrogen atmosphere, and they are characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectra and transmission spectra. Their lattice parameters, atomic coordinates and temperature factors are determined by Rietveld refinement. It is found that the cell volume of  $\text{GdScO}_3$  and  $\text{Yb}:\text{GdScO}_3$  annealed in air atmosphere increase, but after these sample are annealed in  $\text{H}_2$  atmosphere their cell volumes decrease. Based on these results, we demonstrate that the crystal grown in nitrogen atmosphere has interstitial oxygen atoms, and the number of interstitial oxygen atoms in the sample annealed in air atmosphere increases, but that annealed in  $\text{H}_2$  atmosphere decreases. The Raman peaks of  $155\text{ cm}^{-1}$ ,  $298\text{ cm}^{-1}$ ,  $351\text{ cm}^{-1}$  of  $\text{GdScO}_3$  are weakened or even disappear when  $\text{Yb}^{3+}$  ions are doped into it. The Raman spectra of the  $\text{Yb}:\text{GdScO}_3$  unannealed and annealed in  $\text{H}_2$  and air atmosphere are nearly consistent with each other, which indicates that Raman spectrum is insensitive to the defects such as oxygen interstitial caused by annealing. It is suggested that the optical loss of  $\text{GdScO}_3$  in the visible wavelength originates mainly from the defect energy level absorption of oxygen interstitial, and transmissivity of  $\text{Yb}:\text{GdScO}_3$  increases when it is annealed in hydrogen atmosphere, which results from the fact that ytterbium ion can reduce some interstitial oxygen atoms. When  $\text{GdScO}_3$  and  $\text{Yb}:\text{GdScO}_3$  are annealed in air or hydrogen atmosphere, the optical absorption loss of  $\text{GdScO}_3$  and  $\text{Yb}:\text{GdScO}_3$  in a wavelength range of 1000–3000 nm increase due to the trap level produced near the conduction or valence band. The effect on structure and spectral properties of  $\text{Yb}:\text{GdScO}_3$  and  $\text{GdScO}_3$  are explored preliminarily, which is useful for further studying and optimizing laser performance of rare earth doped  $\text{GdScO}_3$  crystal.

**Keywords:**  $\text{GdScO}_3$ , X-ray diffraction, transmission spectrum, Raman spectrum

**PACS:** 42.70.-a, 78.20.Ci, 61.72.jj, 36.20.Ng

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220196

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51502292, 51802307) and the Open Project of Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, China (Grant No. NO.AHL 20220 ZR04).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [ghsun@aiofm.ac.cn](mailto:ghsun@aiofm.ac.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [zql@aiofm.ac.cn](mailto:zql@aiofm.ac.cn)



## 退火气氛对GdScO<sub>3</sub>和Yb:GdScO<sub>3</sub>晶体的结构和光谱性质的影响

李加红 孙贵花 张庆礼 王小飞 张德明 刘文鹏 高进云 郑丽丽 韩松 陈照 殷绍唐

## Effect of annealing atmosphere on the structure and spectral properties of GdScO<sub>3</sub> and Yb:GdScO<sub>3</sub> crystals

Li Jia-Hong Sun Gui-Hua Zhang Qing-Li Wang Xiao-Fei Zhang De-Ming Liu Wen-Peng Gao Jin-Yun Zheng Li-Li Han Song Chen Zhao Yin Shao-Tang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 164206 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220196

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220196>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### SiC纤维增强Ti17合金复合材料轴向残余应力的拉曼光谱和X射线衍射法对比研究

Comparison between axial residual stresses measured by Raman spectroscopy and X-ray diffraction in SiC fiber reinforced titanium matrix composite

物理学报. 2018, 67(19): 197203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181157>

#### 电场条件下氧化锌结晶特性及极化产物的拉曼光谱分析

Crystallization characteristics of zinc oxide under electric field and Raman spectrum analysis of polarized products

物理学报. 2019, 68(7): 070701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181961>

#### 二硫化铼的原位高压偏振拉曼光谱

*In-situ* high pressure polarized Raman spectroscopy of rhenium disulfide

物理学报. 2022, 71(14): 140702 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220053>

#### 基于中值滤波和非均匀B样条的拉曼光谱基线校正算法

Baseline correction algorithm for Raman spectra based on median filtering and un-uniform B-spline

物理学报. 2020, 69(20): 200701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200552>

#### 黑磷各向异性拉曼光谱表征及电学特性

Anisotropic Raman characterization and electrical properties of black phosphorus

物理学报. 2021, 70(3): 037801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201271>

#### 拉曼光谱研究退火氧化镍中二阶磁振子散射增强

Enhancement of two-magnon scattering in annealed nickel oxide studied by Raman spectroscopy

物理学报. 2021, 70(16): 167201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210454>