

Tm :Y₂SiO₅ 晶体的生长和光谱性质研究

王晓丹^{1,2)†} 徐晓东¹⁾ 赵志伟¹⁾ 徐文伟¹⁾ 吴 峰¹⁾ 徐 军¹⁾

1) 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

2) 苏州科技学院应用物理系, 苏州 215009)

(2007 年 7 月 3 日收到; 2008 年 4 月 1 日收到修改稿)

采用中频感应提拉法生长了高质量的 Tm :Y₂SiO₅(Tm :YSO)晶体, 测定了晶体的晶格常数和分凝系数. 运用劳厄照相法确定了单斜晶系 Tm :YSO 晶体的三个偏振轴 010, D₁ 和 D₂. 在室温下测量了三个偏振轴方向的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命, 计算了晶体吸收峰的吸收线宽和吸收截面. 研究发现, 相对于其他两个偏振轴方向, D₁ 方向在 790 nm 处出现较强的吸收峰, 同时在 2 μm 附近出现了一定强度的发射峰, D₁ 方向的吸收截面较大, 荧光寿命较长. Tm :YSO 晶体适用于 AlGaAs 二极管抽运固体激光器, 在 2 μm 波段固体激光器的应用上将有很大的发展潜力.

关键词: Tm :Y₂SiO₅, 单斜晶系, 吸收光谱, 荧光光谱

PACC: 4270, 6150E, 7830G, 7855

1. 引 言

2 μm 激光对组织的穿透深度浅, 对人眼安全而且可光纤传输, 故在医疗上是一种很好的外科手术光源. 另外, 由于覆盖 1.88, 1.91, 2.412 μm 三个重要的分子吸收带, 2 μm 波段固体激光器在遥感和光通信方面也有着广阔的应用前景. 同时, 它还是获得 3—5 μm 波段和 8—12 μm 波段光学参量振荡器的理想抽运源. 掺 Tm³⁺ 固体激光器是 2 μm 波段最重要的固体激光器. Tm³⁺ 在 790 nm 附近的吸收与商用二极管匹配良好, 2 μm 波段激光输出对应³F₄—³H₆ 能级之间的跃迁, 荧光寿命长、有利于高能量调 Q 输出以及可作为 Ho³⁺ 激光器和中红外光参量振荡器抽运源等特点, 使得掺 Tm³⁺ 激光器成为近年来 2 μm 激光器研究的重点方向之一^[1-5].

硅酸盐晶体一般对称性较低, 因而具有较大的声子能量, 使得能级劈裂较大, 这样有利于粒子数反转的形成, 较强的晶场使其具有较强的跃迁振子强度, 使得吸收峰和发射峰展宽, 吸收和发射截面也较大. 硅酸钇(Y₂SiO₅, 简记为 YSO)晶体是一种性能优良的光学基质材料, 具有较好的机械性能和化学稳

定性, 在晶体中掺入不同的稀土或过渡金属离子可以具有不同的功能. Ce³⁺ :YSO 是一种优良的闪烁晶体, 有高的光输出和快的衰减, 可用在高能射线探测领域^[6]; Cr⁴⁺ :YSO 作为固态可饱和吸收物质^[7], 可用作激光调 Q 开关; Eu³⁺ :YSO 晶体在光存储方面具有优良的性能^[8,9].

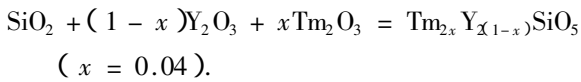
综上所述, 本文选择掺 Tm³⁺ 硅酸钇(Tm :YSO)晶体作为研究对象, 国际上对此晶体的研究很少, 而且主要集中在光谱的研究上^[10-12]. YSO 晶体为单斜二轴晶系, 空间群为 C2/c, 熔点为 1980 °C. 本文详细介绍了 Tm :YSO 晶体的生长、晶体三个偏振轴方向的确定, 对晶体结构性能和光谱参数进行了表征. 这对 Tm :YSO 晶体应用于 2 μm 固体激光器有一定的参考作用.

2. 实 验

2.1. 晶体生长

晶体生长所用的原料为 Y₂O₃(99.999%), SiO₂(99.999%), Tm₂O₃(99.999%), 整个固相反应的方程式为

† E-mail: xdwang0416@yahoo.com.cn



晶体生长采用中频感应提拉法, 坩埚加热, 采用纯 YSO 晶体作为籽晶, 高纯氮气作保护气氛, 晶体的转速为 15 r/min, 拉速为 2 mm/h. 最后得到的晶体直径为 28 mm, 长为 50 mm. Tm:YSO 晶体样品如图 1 所示.

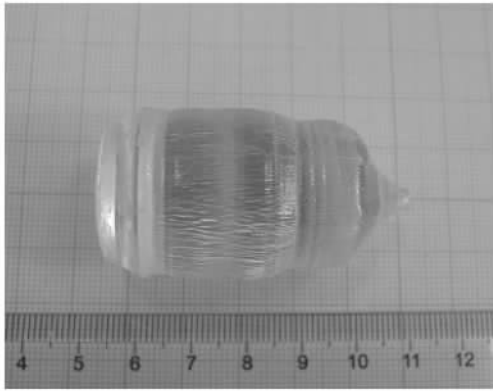


图 1 提拉法生长得到的 Tm^{3+} 掺杂量 $x = 0.04$ 的 Tm:YSO 晶体

2.2. 晶体晶胞参数和分凝系数的测试

取晶体头部靠近籽晶的部分切割晶片, 将晶片放于玛瑙研钵中研成粉末. 将粉末进行 X 射线粉末衍射扫描后, 应用 Powderx 和 Unitcell 软件对衍射数据进行处理得到晶胞参数^[13]. 将粉末选用特殊溶解液进行溶解后, 用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 测定元素的含量, 从而计算出晶体的分凝系数.

2.3. 晶体定向、晶体质量、吸收光谱和荧光光谱的测试

晶体定向是采用 X 射线背反射劳厄照相法和单色 X 射线定向仪相结合的方法. 对取向完全不知或晶向偏差较大的晶体首先采用背反射劳厄照相, 根据底片上的斑点结合 OrientExpress 软件来判断我们所需晶向的大致方向, 再用单色 X 射线定向仪按照布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ 精确定出所需样品方向. 单晶晶体质量采用 X 射线双晶摇摆曲线来表征, 采用 Philips X'Pert-MRD 型 X 射线衍射 (XRD) 仪, 衍射源为 Cu-K α . 样品偏振吸收光谱的测量使用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda 900 分光光度计, 测量精度度 $\pm 0.08\%$, 波长分辨率为 0.2 nm, 测量范围为 200—3000 nm. 荧光光谱采用 Nikon G250 光谱仪测

试, 抽运源为 790 nm AlGaAs 激光二极管, 测试范围为 1300—2200 nm, 分辨率为 0.5 nm. 荧光寿命采用 Yokogawa DL1620 型数字示波器记录荧光强度随时间的衰减曲线, 通过拟合实验数据获得荧光寿命数值.

3. 结果及讨论

3.1. 晶体晶胞参数、分凝系数的计算

对 Tm:YSO 晶体进行 XRD 分析, 得到的 XRD 谱如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 样品的衍射花样与 YSO 晶体标准衍射花样一致, 衍射角 2θ 以及相对强度与标准卡片上的数据基本符合, 因此判断所生长的晶体样品为 Tm:YSO 晶体. 我们利用 Powderx 和 Unitcell 软件对衍射数据进行计算得到了 Tm:YSO 晶体的晶胞参数, 结果如表 1 所列. Tm:YSO 晶体为单斜晶系的 $C2/c$ 空间群, 单胞分子数 $Z = 8$. 从表 1 的数据中可以看出, Tm:YSO 晶体的晶胞参数比理论上纯 YSO 晶体的晶胞参数略小一些, 而晶胞体积 V 比纯 YSO 晶体的晶胞体积的理论值小得较多, 从纯 YSO 的 0.8552 nm^3 减小到 0.85503 nm^3 . 这是由于在 Tm:YSO 晶体中, YSO 中 Y^{3+} 半径为 0.0910 nm, 而 Tm^{3+} 的半径为 0.0869 nm, 当半径小的 Tm^{3+} 掺入 YSO 晶体中, Tm^{3+} 部分取代了 Y^{3+} 的位置, 引起了晶格畸变, 使得晶胞参数相应变小. 同时还可以看出, Tm^{3+} 的掺入不会引起 YSO 基质晶体结构的改变, 仍为单斜 $C2/c$ 对称.

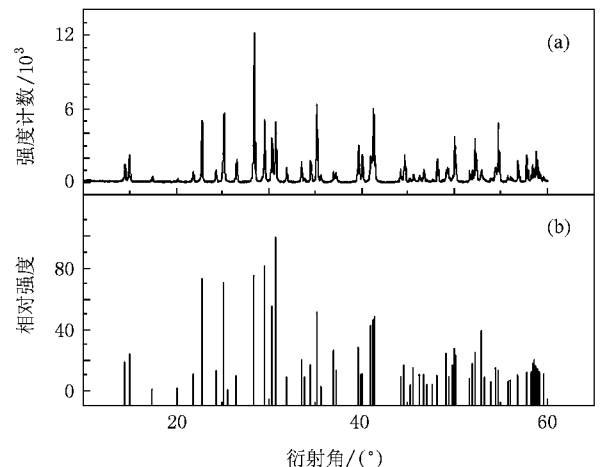


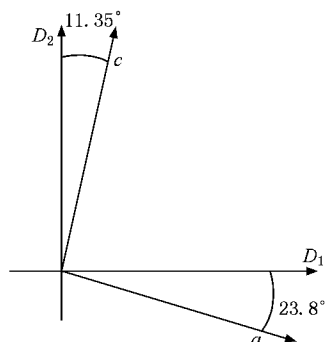
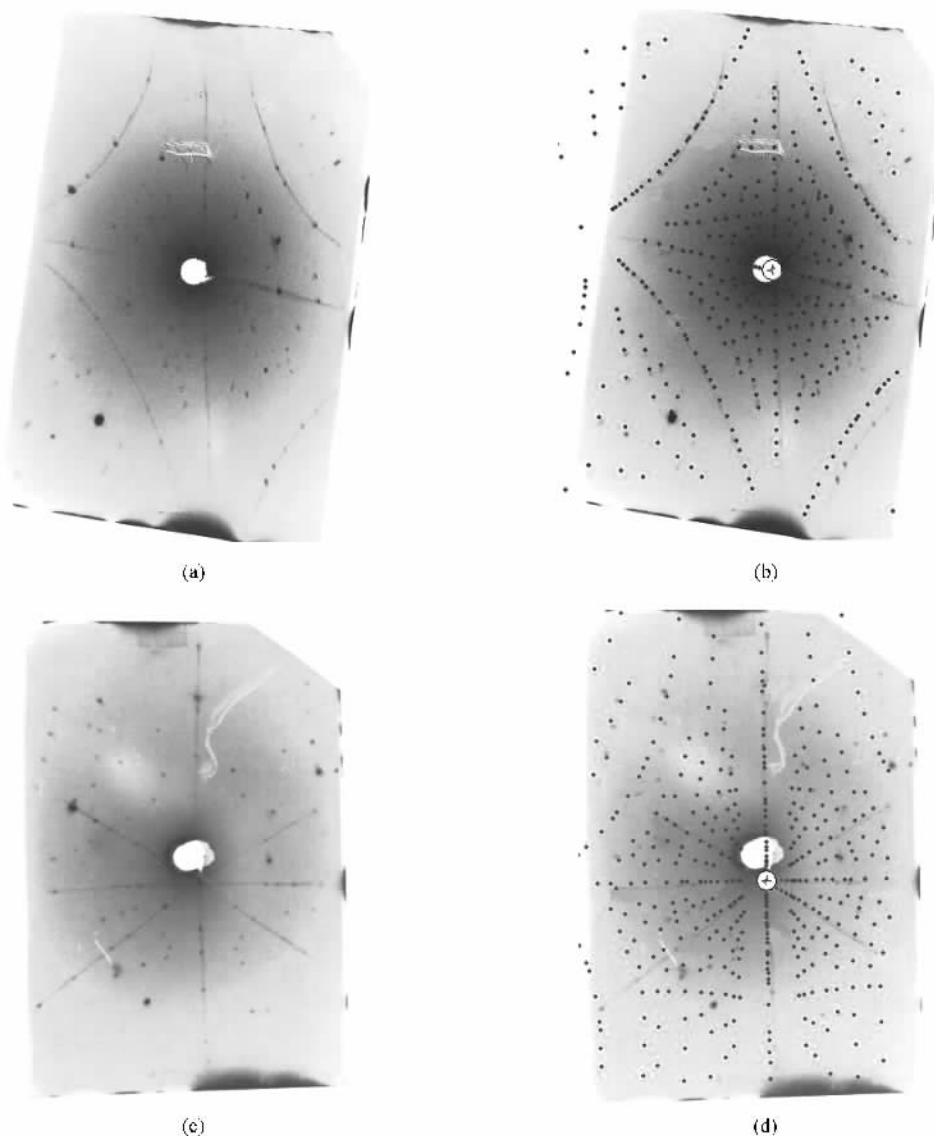
图 2 Tm:YSO 晶体的 XRD 谱 (a) 提拉法生长得到的 Tm:YSO 晶体的 XRD 谱 (b) 卡片上标准的 YSO 晶体的 XRD 谱

表 1 $\text{Tm}:\text{YSO}$ 晶体的晶胞参数

| | 理论值 | 测量值 |
|-------------------------|--------|---------------------------|
| a/nm | 1.25 | 1.25031 ± 0.00108 |
| b/nm | 0.6728 | 0.67278 ± 0.00026 |
| c/nm | 1.042 | 1.04180 ± 0.00065 |
| $\beta/(\text{^\circ})$ | 102.68 | 102.669 ± 0.0761 |
| V/nm^3 | 0.8552 | 0.8550255 ± 0.0008657 |

在激光晶体中, 激活离子的分凝现象对于晶体质量和激光性能的影响很大. 描述分凝可引入有效分凝系数 k_m , k_m 是晶体中的溶质浓度与熔体浓度之比. 由于分凝系数 $k_m \neq 1$, 掺杂离子由熔体相进入晶体相时, 浓度会有变化, 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

体出现了一个浓度梯度. 这种组分的不均匀性会对晶体的光学性能产生不良影响, 分凝系数 k_m 值偏离 1 越大, 这种不均匀性就越严重.

图 3 YSO 晶体主要方向及偏振轴方向示意图图 4 $\text{Tm}:\text{YSO}$ 晶体两个典型方向的劳厄照片 (a) $0\bar{1}0$ 方向 (b) $0\bar{1}0$ 标准化拟合, (c) $\bar{1}00$ 方向 (d) $\bar{1}00$ 标准化拟合

根据奈斯特分配定律^[14], Tm:YSO 晶体中 Tm^{3+} 的分凝系数可由下式计算得到

$$k_m = C_{top}/C_0, \quad (1)$$

式中 C_0 为 Tm^{3+} 的初始浓度, C_{top} 为生长初期晶体中 Tm^{3+} 的浓度. 通过 ICP-AES 方法, 我们测得 $C_{top} = 3.47\text{at}\%$, $C_0 = 4\text{at}\%$, 通过(1)式可以计算出 Tm^{3+} 在 Tm:YSO 晶体中的分凝系数为 0.87.

3.2. 晶体偏振轴方向的确定和晶体质量的表征

Tm:YSO 晶体为单斜二轴晶系, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 102.68^\circ$, 存在三个偏振轴. 这三个偏振轴分别定义如下: b 轴即 010 方向为晶体的二次对称轴. D_1 和 D_2 彼此互相垂直, 而且与 010 方向垂直, 如图 3 所示^[15]. 由于 Tm:YSO 晶体为单斜晶系, 在不同方向上表现出不同的光学特性, 为了进一步研究晶体的光谱和激光性能, 准确地找出晶体的三个偏振轴方向尤为重要. 图 1 所示的晶体籽晶方向未知, 我们先选取一平整晶面进行劳厄照相, 根据底片上的斑点结合 OrientExpress 软件标准化拟合来确定平整晶面的方向及与所需的特征晶面之间的关系. 通过此方法确定出 Tm:YSO 晶体 a 轴和 b 轴的方向, 其标准劳厄照片如图 4 所示. 根据单斜晶系 a, b, c 三轴之间的夹角关系确定出 c 轴的准确方向, 根据图 3 所示的三偏振轴之间的关系, 最终得到代表三个偏振轴方向的长方体晶块, 如图 5 所示.

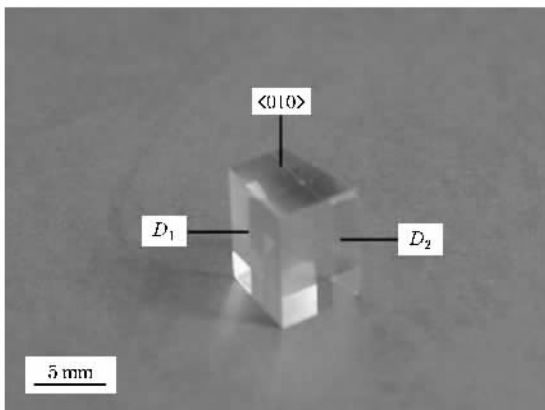


图 5 体现三偏振轴方向的 Tm:YSO 晶块

X 射线双晶摇摆曲线是表征单晶晶体质量的一个有力的表征手段. 根据测得的摇摆曲线的半高宽 (FWHM), 可以充分反映出晶体结构的完整性. 图 6

为 Tm:YSO 晶体 a, b, c 三个晶轴方向上的双晶摇摆曲线. 从图 6 可以看出, 该晶体的双晶摇摆曲线峰形尖锐而且对称性很高, 且 FWHM 相对较小, 都在 $80''$ 以下, 显示出较高的晶格完整性, 表明 Tm:YSO 晶体的光学质量较好.

3.3. 吸收光谱的分析

Tm:YSO 晶体三个偏振轴方向上的归一化偏振吸收光谱如图 7(a) 所示. 从图 7(a) 可以看出, 三个偏振轴方向上的吸收光谱在形状上大体相似, 峰位也大致出现在相同的位置. 图 7(b) 给出了三个偏振轴方向上波长和吸收系数之间的关系. 从图 7 可以清楚地看出, 在 740—840 nm 的光谱范围内, Tm:YSO 晶体在 787 和 791 nm 处都出现了强烈的吸收峰. 从偏振轴的方向上看, D_1 方向上的偏振吸收光谱的吸收系数最大, 791 nm 处达到了 8.11 cm^{-1} , 分别是 010 和 D_2 方向上吸收系数的 1.51 倍和 1.71 倍.

对 791 nm 处 010, D_1 和 D_2 三个偏振轴方向上吸收峰的吸收线宽 $\Delta\lambda$ 和吸收截面 σ_{abs} 进行了计算, 所得结果列于表 2. 从表 2 的数据可以看出, 在三个偏振轴方向中 D_1 方向有最大的吸收线宽和吸收截面, 791 nm 处强烈的吸收峰可以与 AlGaAs 二极管波长匹配, 吸收截面达到了 $2.169 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 是文献 [16] 中报道的 Tm:YAG 的吸收截面 ($7.5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$) 的 2.89 倍, 能够更加有效地吸收抽运能量. 由以上数据可以得出, Tm:YSO 晶体适用于 AlGaAs 二极管泵浦, 作为增益介质应用于固体激光器中, 采用 D_1 偏振轴方向可以得到最好的效果.

表 2 Tm:YSO 晶体 010, D_1 和 D_2 三个偏振轴方向上 791 nm 处吸收峰的吸收线宽和吸收截面

| 偏振轴方向 | 010 | D_1 | D_2 |
|---|-------|-------|-------|
| $\Delta\lambda/\text{nm}$ | 1.477 | 1.561 | 1.253 |
| $\sigma_{\text{abs}}/10^{-20} \text{ cm}^2$ | 1.439 | 2.169 | 1.263 |

3.4. 荧光光谱的分析

Tm:YSO 晶体三个偏振轴方向上的荧光光谱如图 8 所示. 从图 8 可以看出, 三个偏振轴方向上的荧光光谱在形状上大体相似, 光谱覆盖了波长为

1600—2100 nm 宽约 500 nm 的区域 ,主要荧光峰出现在 1850 nm 附近 ,主峰的 FWHM 很宽 ,达到了 200 nm 以上 ,有利于可调谐激光的输出 .我们同时也注意

到 ,不同偏振轴方向上荧光峰的强度不同 ,D₁ 方向上的荧光峰强度最强 ,在 1730 nm 附近还出现了不同强度的次峰 .

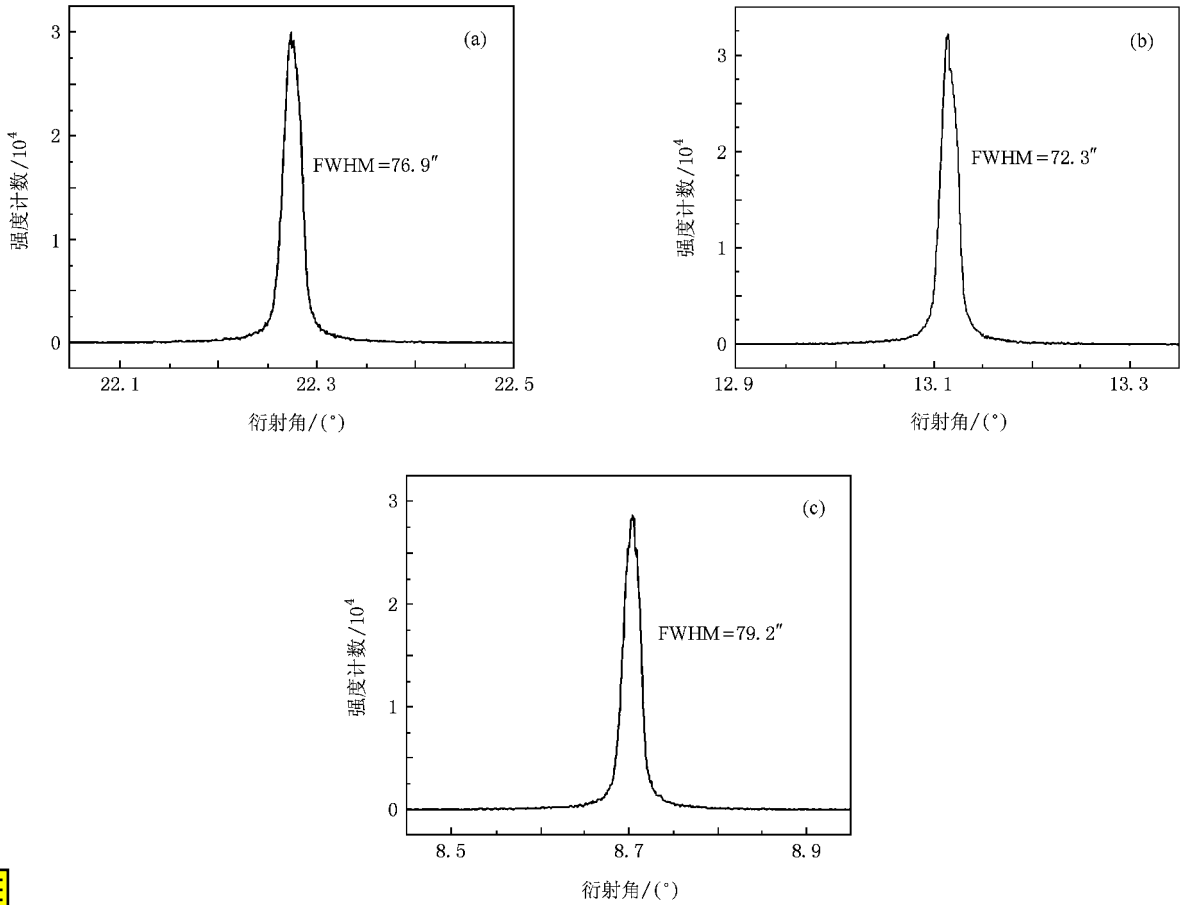


图 6 Tm :YSO 晶体双晶摇摆曲线 (a) 100 晶轴方向反射 (b) 010 晶轴方向反射 (c) 001 晶轴方向反射

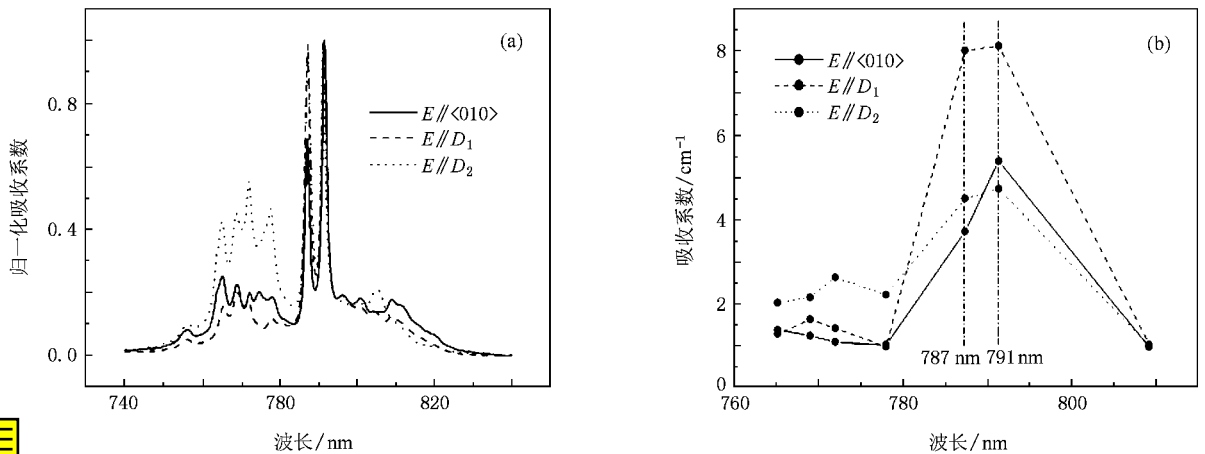


图 7 Tm :YSO 晶体的偏振吸收光谱 (a) 归一化偏振吸收光谱 , (b) 三个偏振轴方向上波长和吸收系数之间的关系

荧光寿命也是表征晶体激光性能的一个重要参数 ,荧光寿命越长 ,越有利于储能 . Tm :YSO 晶体主要研究的是³F₄ 和³H₆ 之间的能级跃迁 ,我们测量了

Tm :YSO 晶体三个偏振轴方向上³F₄ 能级荧光衰减曲线 ,通过数据拟合得到了³F₄ 能级的荧光寿命 ,结果如图 9 所示 .晶体的荧光寿命在 1.8 ms 左右 ,比文

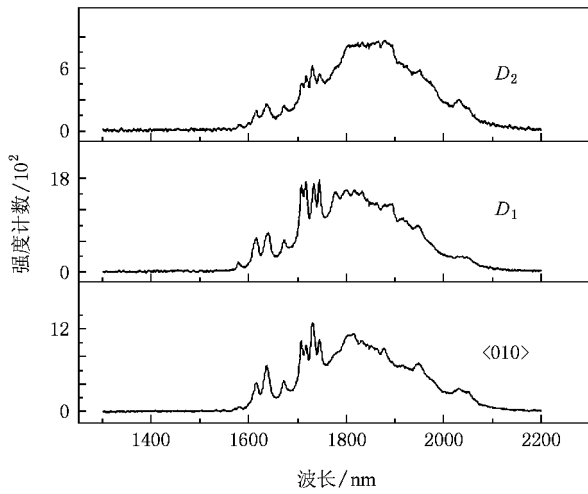


图 8 Tm :YSO 晶体 010 , D_1 和 D_2 三个偏振轴方向上的荧光光谱

觚 11 报道的荧光寿命 (1.68 ms) 稍长,分析认为,这是由于晶体的自吸收效应使得荧光寿命增长.对此,作如下解释:Tm :YSO 晶体在 1300—2000 nm 范围内三个方向上的偏振吸收光谱如图 10 所示.从图 10 可以看出,在 1800 nm 附近存在一定强度的吸收峰.吸收峰的存在使晶体在 1800 nm 附近的发射有一部分被在邻近位置处于基态的 Tm^{3+} 所吸收,从而产生了自吸收效应(荧光俘获效应).由于荧光俘获效应的存在,导致实测的荧光寿命比单个离子的荧光寿命要长.同时从图 9 (b)也可以看出,在三个偏振轴方向中, D_1 方向上的荧光寿命最长.因此,将 Tm :YSO 晶体应用于 $2 \mu m$ 波段固体激光器中,采用 D_1 偏振轴方向最合适.在对晶体吸收光谱的讨论中也得到了同样的结果.

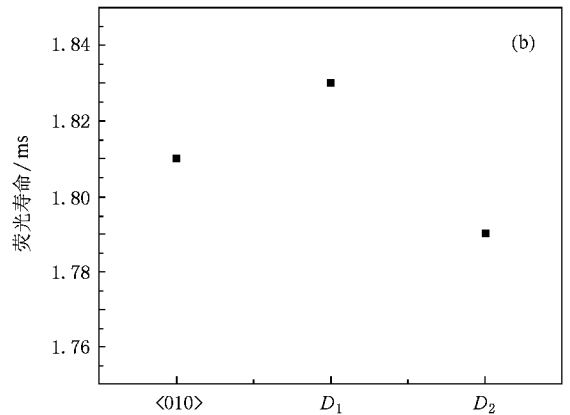
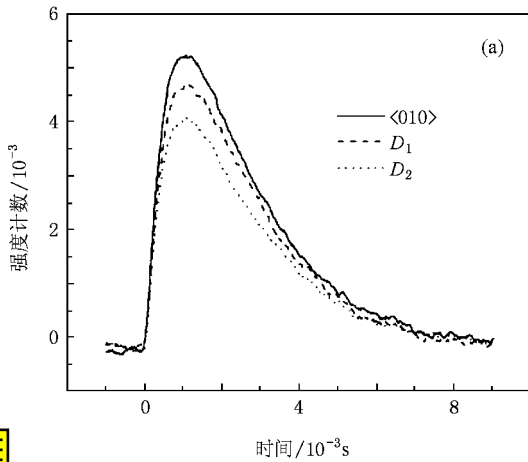


图 9 Tm :YSO 晶体三个偏振轴方向上 3F_4 能级荧光衰减曲线和荧光寿命 (a) 荧光衰减曲线,(b) 荧光寿命

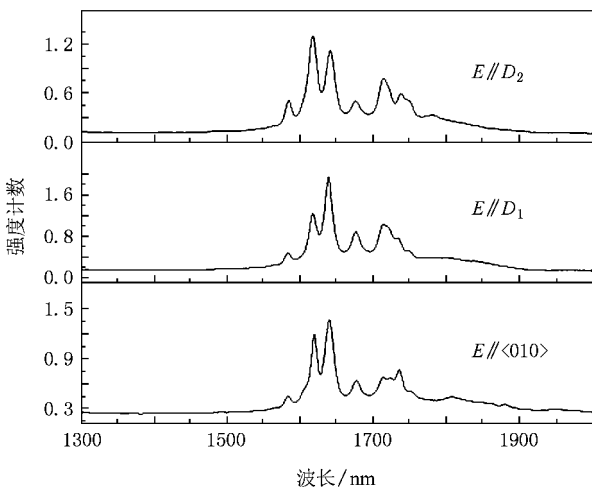


图 10 Tm :YSO 晶体 010 , D_1 和 D_2 三个偏振轴方向上偏振吸收光谱

4. 结 论

采用中频感应提拉法生长了高质量的 Tm :YSO 晶体.利用 X 射线粉末衍射法结合软件计算得到了晶体的晶格常数和晶胞参数,并确定了晶体的分凝系数为 0.87.运用劳厄照相和极图相结合的方法确定了单斜晶系 Tm :YSO 晶体的三个偏振轴 010 , D_1 和 D_2 .利用 X 射线双晶摇摆曲线表征了单晶质量.晶体摇摆曲线的 FWHM 在三个偏振轴 010 , D_1 和 D_2 方向上分别是 $76.9''$, $72.3''$ 和 $79.2''$.在室温下测量了三个偏振轴方向的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命,计算了晶体吸收峰的吸收线宽和吸收截面.研究发现,相对于其他两个偏振轴方向, D_1 方

向在 790 nm 处出现较强的吸收峰,同时在 $2\ \mu\text{m}$ 附近出现了一定强度的发射峰。 D_1 方向的吸收截面较大,荧光寿命较长。综上所述, $\text{Tm}:\text{YSO}$ 晶体适用于 AlGaAs 二极管抽运固体激光器,在 $2\ \mu\text{m}$ 波段固体激光器的应用上将具有很大的发展潜力。

对钱振英老师、郭聚平老师和李红军博士在晶体定向方面的帮助,沈 先生在晶体切割方面的帮助,日本京都大学田部副教授在荧光测试方面的帮助,谨致谢意。

-
- [1] Huber G, Duczynski E W, Petermann K 1988 *IEEE J. Quantum Electron.* **24** 920
- [2] Stoneman R C, Esterowitz L 1990 *Opt. Lett.* **15** 486
- [3] Song F, Su J, Tan H, Shang M R, Wu Z H, Tian J G, Zhang G Y, Cheng Z X, Chen H C 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3591 (in Chinese) [宋 峰、苏 静、谭 浩、商美茹、吴朝晖、田建国、张光寅、程振祥、陈焕鑫 2004 物理学报 **53** 3591]
- [4] Chen X B, He C J, Chen L, Zhuang J, Song Z F 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1371 (in Chinese) [陈晓波、何琛娟、陈 鸾、庄 健、宋增福 2001 物理学报 **50** 1371]
- [5] Tan H, Song F, Su J, Shang M R, Fu B, Zhang G Y, Cheng Z X, Chen H C 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 631 (in Chinese) [谭 浩、宋峰、苏 静、商美茹、付 博、张光寅、程振祥、陈焕鑫 2004 物理学报 **53** 631]
- [6] Tsuchida N, Ikeda M, Kamae T, Kokubun M 1997 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **385** 290
- [7] Wu X X, Zheng W C, Tang S, Zi J 2004 *Solid State Commun.* **131** 93
- [8] Xie L M, Chen L B, Xue S L, Zhao Y Y, Li F M, Zhang S D, Wang H B 1999 *Acta Opt. Sin.* **19** 127 (in Chinese) [谢黎明、陈凌冰、薛绍林、赵有源、李富铭、张守都、王浩炳 1999 光学学报 **19** 127]
- [9] Duan C K, Xia S D, Zhang W P, Yin M, Ma Y 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1427 (in Chinese) [段昌奎、夏上达、张慰萍、尹 民、马 义 1997 物理学报 **46** 1427]
- [10] Li C, Moncorgé R 1993 *Opt. Commun.* **101** 356
- [11] Li C, Lagriffoul A, Moncorgé R, Souriau J C, Borel C, Wyon C 1994 *J. Lumin.* **62** 157
- [12] Bielejec E, Kisel E, Silversmith A 1997 *J. Lumin.* **72—74** 62
- [13] Holland T J B, Redfern S A T 1997 *Mineral. Mag.* **61** 65
- [14] Lu J, Song J, Prabhu M, Xu J, Ueda K, Yagi H 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 1048
- [15] Li C, Wyon C, Moncorgé R 1992 *IEEE J. Quantum Electron.* **28** 1209
- [16] Fan T Y, Huber G, Byer R L, Mitzscherlich P 1988 *IEEE J. Quantum Electron.* **24** 924

Growth and spectral properties of Tm :Y₂SiO₅ single crystal

Wang Xiao-Dan^{1,2)†} Xu Xiao-Dong¹⁾ Zhao Zhi-Wei¹⁾ Xu Wen-Wei¹⁾ Wu Feng¹⁾ Xu Jun¹⁾

1) *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

2) *Department of Applied Physics, University of Science and Technology of Suzhou, Suzhou 215009, China*

(Received 3 July 2007 ; revised manuscript received 1 April 2008)

Abstract

High-quality Tm :Y₂SiO₅ (Tm :YSO) single crystal was grown by the Czochralski method. The lattice parameter and separation coefficient of the crystal were measured. The three polarization axis : 010 , D_1 and D_2 of this monoclinic single crystal were determined by Laue method. Absorption spectra , fluorescence spectra and fluorescent lifetime of this single crystal were measured along the three polarization axes. Its absorption line width and absorption cross section were also calculated. A stronger absorption peak at 790 nm and a fluorescence peak with enhanced emission at 2 μm were observed along the D_1 polarization axis compared with other two axes. Besides , this crystal exhibits bigger absorption cross section and longer fluorescence lifetime along D_1 polarization axis. Therefore , Tm :YSO single crystal is suitable for AlGaAs diode-pumped laser and it possesses great potentiality in the application of 2 μm solid-state laser.

Keywords : Tm :Y₂SiO₅ , monoclinic system , absorption spectra , fluorescence spectra

PACC : 4270 , 6150E , 7830G , 7855