

Yb :FAP 和 Yb :C₃S₂-FAP 晶体光谱的温度特性和选择激发*

毛艳丽¹⁾ 赵志伟²⁾ 邓佩珍²⁾ 干福熹²⁾

¹⁾ 河南大学物理与信息光电子学院, 开封 475001)

²⁾ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2003 年 1 月 14 日收到, 2003 年 9 月 1 日收到修改稿)

报导了 Yb :FAP 和 Yb :C₃S₂-FAP 晶体在不同温度下的吸收光谱和荧光光谱实验结果, 研究发现由于电子-声子近共振耦合作用, Yb :FAP 和 Yb :C₃S₂-FAP 晶体均存在有明显的振动谱, Yb :FAP 晶体的零声子线在低温下还劈裂为相差 10cm⁻¹ 的两条线. 采用激光选择激发技术研究了 Yb³⁺ 离子在 FAP 和 C₃S₂-FAP 晶体中的格位特征, 结果表明 Yb³⁺ 离子在这两种基质中都只占据 Ca(II) 格位, 但由于 CaF₂ 的挥发, 导致了 Ca(II) 格位的局部畸变.

关键词: Yb :FAP 晶体, Yb :C₃S₂-FAP 晶体, 光谱特性, 选择激发

PACC: 7630K, 7850, 7855H

1. 引 言

上世纪 90 年代以来, 随着 InGaAs 半导体激光器(输出波长为 900nm—1.1μm)的发展, 很快兴起了掺 Yb³⁺ 激光材料的研究热潮^[1-4], 美国利夫莫尔实验室的研究人员预言, 在未来几年内, 掺 Yb³⁺ 激光器的输出功率将达到 10kW^[5]. 与掺 Nd³⁺ 晶体相比, Yb³⁺ 具有宽的二极管抽运吸收带, 相对大的发射截面积, 高的转换效率和长的荧光寿命等特点, 由于其能级结构简单, 如激发态吸收和上转换等有害过程均不存在.

尽管目前已生长出许多掺 Yb³⁺ 的激光材料, 但其中的佼佼者当数 Yb :YAG 晶体和 Yb :Ca₅(PO₄)₃F (氟磷酸钙)以及 Yb :Ca_xSr_{5-x}(PO₄)₃F (氟磷酸锶钙)晶体, 其中 Yb :Ca₅(PO₄)₃F (FAP)和 Yb :Ca_xSr_{5-x}(PO₄)₃F (C_xS₂-FAP)晶体的光谱激光性能要明显优于 Yb :YAG 晶体, 它们的基质为 Yb³⁺ 离子提供较大的晶场分裂能, 它具有吸收截面和发射截面大、阈值低、增益大、成本低等特点, 因此备受人们青睐. 目前国际上对其已展开了较多的研究, 对其吸收和发射特性, 光谱性能参数已有详细的报道^[6,7]; 用钛宝石激光器抽运 Yb :FAP 晶体, 在室温下获得的激

光斜率效率高达 79%^[8]; 采用 900nm 抽运波长的 InGaAs 二极管激光器抽运 Yb :S-FAP 晶体, 斜率效率率达 53%^[9].

虽然目前国际上对 Yb :FAP 晶体和 Yb :C_xS_{5-x}-FAP 晶体的光谱和激光性能已展开了较多的研究, 但关于它们的光谱特性的温度效应以及选择激发特性尚未见详细的研究报道, 本文分析讨论了 Yb :FAP 和 Yb :C₃S₂-FAP 晶体在低温下的吸收光谱和荧光光谱, 采用激光选择激发研究了 Yb³⁺ 在 FAP 和 C₃S₂-FAP 基质中所占据的格位特征.

2. 实 验

实验中所用 Yb :FAP 和 Yb :C₃S₂-FAP 晶体采用引上法生长^[10], 以 CaHPO₄, CaCO₃, Yb₂O₃ 和 CaF₂ 为原料, Yb :C₃S₂-FAP 晶体的原料制备以 SrCO₃ 部分代替 CaCO₃, Yb³⁺ 在 FAP 和 C₃S₂-FAP 中的掺杂浓度分别为 0.25at%, 0.15at%. 样品沿平行于光轴方向(垂直于 a 方向)切割加工成 5mm × 5mm × 2mm 大小, 两大面抛光. 吸收光谱和荧光光谱均在分辨率为 4.0cm⁻¹ 的傅里叶红外光谱仪(Nexus870FT-IR)上测定, 所用光源为钛宝石可调谐激光器, 调谐范围 850—980nm, 线宽小于 1.0nm. 样品放置在杜瓦瓶

* 河南大学校内基金(批准号: XK01098)和国家高技术发展计划(批准号: 2002AA311030)资助的课题.

中,使其光轴方向平行于激发光源电场矢量方向($E // c$). 使用液氮循环制冷机降温,温度从 8K 到 300K 连续可调.

3. 结果与讨论

3.1. Yb :FAP 和 Yb :C₃S₂-FAP 晶体的低温吸收光谱和荧光光谱

图 1(a)(b)是 Yb :FAP 晶体在不同温度下的吸收光谱和荧光光谱($E // c$). Yb :FAP 晶体有三个主吸收峰,其中心波长分别为 904.978 和 983nm,带宽均较窄,其中 904nm 吸收峰的带宽约为 3nm. 主发射峰中心波长分别为 983nm 和 1.044 μ m,其中 983nm 是 Yb :FAP 晶体的零声子线. 从图 1 可以看到 Yb :FAP 晶体在不同温度下的吸收光谱和荧光光谱略有不同. 从图 1(a)可以看到,随温度升高,其吸收峰的峰位略有红移,带宽略有展宽,出现了 955.3nm 的吸收峰,它是较高能级热布居产生的. 除较强的主吸收峰外,还有一些小的吸收峰,即使在低温下也明显存在,而 Yb³⁺ 离子的²F_{5/2}能级最多分裂为 3 个子能级,在低温下应只对应三个吸收峰,这些小的吸收峰很可能是电子-声子耦合产生的振动谱. 形成强的电子-声子耦合近共振的主要条件一是有强的电子-声子耦合系数,二是在共振范围有丰富的声子振动峰. Yb³⁺ 离子的电子构型为 4f¹³,由于镧系收缩,4f 壳层的电子超过 7 个其受的屏蔽越来越小,所以与其他镧系离子相比,Yb 的 4f 电子所受屏蔽较少,因而与周围晶格产生较强的相互作用^[11],有强的电子-声子耦合系数. 另外 FAP 晶体也有较为丰富的声子

振动,对 FAP 晶体的拉曼谱的研究表明,它的外在晶格振动频率是小于 300cm⁻¹的低频振动,氟磷酸钙晶体中的磷酸盐四面体具有强的振动,振动频率分别为 473.576,601.962cm⁻¹^[12],因此在 Yb :FAP 晶体中易产生电子-声子耦合近共振作用,产生振动谱. 在图 1(b)中,Yb :FAP 晶体的荧光光谱中不只有四个发射峰,同样表明电子-声子耦合的存在. 另外,Yb :FAP 晶体的 1.044 μ m 主荧光峰,即对应的激光波长,它是一较宽的发射带,且有多峰结构. Laura 在研究了一系列的掺 Yb³⁺ 的磷灰石晶体后认为这一宽带多峰结构是 Yb-O 振动与电子能级间近共振相互作用的结果.

根据 Lupei^[13]所提出的近共振电子-声子相互作用理论,这种作用不仅产生与电子能级跃迁强度差不多的振动谱,而且可使零声子线产生劈裂. 将图 1(a)(b)中的零声子线分别在横坐标上展开,如图 2(a)(b)所示. 在 8K 时的吸收光谱中,Yb :FAP 晶体的零声子吸收线 983nm 劈裂为两条线,两条线的能量分别为 10172.83cm⁻¹(983nm)和 10182.47cm⁻¹(982nm),相差约 10cm⁻¹. 在 77K 荧光光谱中同样看到 983nm 线的劈裂,在 300K 时,983nm 线的劈裂因热展宽而无法分辨. 除零声子线的劈裂外,没有观察到其他线的劈裂.

Yb :C₃S₂-FAP 晶体在不同温度下的吸收光谱和荧光光谱($E // c$)如图 3(a)(b)所示,两个强吸收峰分别位于 983nm 和 903nm,比 Yb :FAP 晶体的吸收带宽增加,其中 903nm 在常温下的带宽约为 7nm,这对半导体激光器的抽运将是有利的. 随温度升高,吸收峰带宽略有增加,但峰位基本没有移动,954.6nm 处的吸收峰是随温度升高,较高能级粒子数增加所

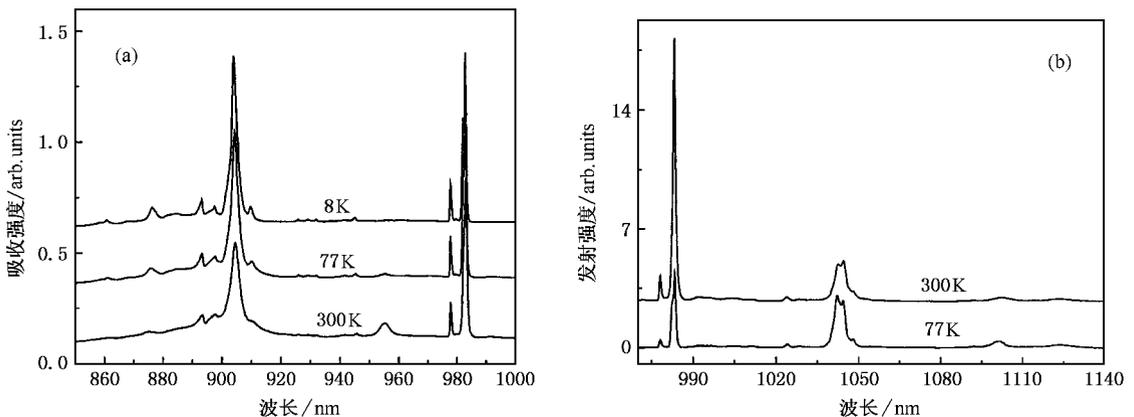


图 1 (a)Yb :FAP 晶体在不同温度下的吸收光谱($E // c$);(b)Yb :FAP 晶体在不同温度下的荧光光谱($E // c$)

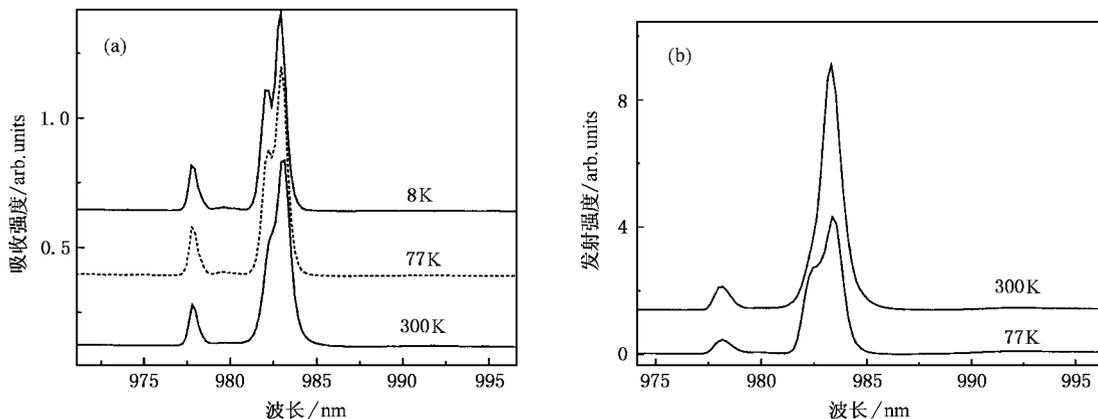


图2 (a)Yb:FAP 晶体在不同温度的零声子吸收线;(b)Yb:FAP 晶体在不同温度的零声子荧光线

致. Yb :C₃S₂-FAP 晶体在不同温度下的荧光光谱基本相同,主荧光峰是 983nm 和 1.044 μ m. 从吸收光谱和荧光光谱可以看出,Yb :C₃S₂-FAP 晶体不存在零声子线的劈裂,存在一些小的不太明显的振动谱,较为明显的是 903nm 吸收线短波边的振动峰,另外 1.044 μ m 的发射峰没有多峰结构. 我们认为一个原因是由于 Yb :C₃S₂-FAP 晶体中 Yb³⁺ 离子的掺杂浓度非常低,吸收光谱和荧光光谱的强度非常小,一些小的峰位不易观察到. 另一个原因可能与基质材料的共价性有关,以前的研究发现,在镧系离子掺杂的晶体中,较强的电子-声子耦合出现在具有较高共价性的基质中^[14]. 在 Yb :C₃S₂-FAP 和 Yb :FAP 中,铈与钙相比,铈的半径较大,电负性略小,导致 C₃S₂-FAP 的共价性较低,所以在 Yb :C₃S₂-FAP 中的电子-声子耦合作用与 Yb :FAP 相比就较弱,由此产生的特征谱较少.

3.2. Yb:FAP 和 Yb :C₃S₂-FAP 晶体的选择激发荧光光谱

为研究 Yb³⁺ 离子在 FAP 和 C₃S₂-FAP 晶体中所占据的格位特征,我们采用激光窄线选择激发技术,以 Yb:FAP 和 Yb :C₃S₂-FAP 晶体不同的吸收线作为激发波长,观察它们的荧光谱线的变化. 对于 Yb:FAP 晶体,分别以 983nm 和 978nm 作选择激发,获得的荧光光谱基本上是相同的,又以每个小的振动峰为激发波长,获得的荧光光谱也是相同的. 当以 Yb:FAP 晶体 904nm 主吸收峰内的吸收波长作选择激发时,观察到荧光峰位的移动. 图 4 所示是在 77K 时分别以 904nm 和 906nm 激发时的荧光光谱,没有明显的其他峰位的出现,但各个主荧光峰随波长改变而略有改变. 在 Yb :C₃S₂-FAP 晶体中出现了类似的情况,以主吸收峰 983nm 和 903nm 作为激发波长,

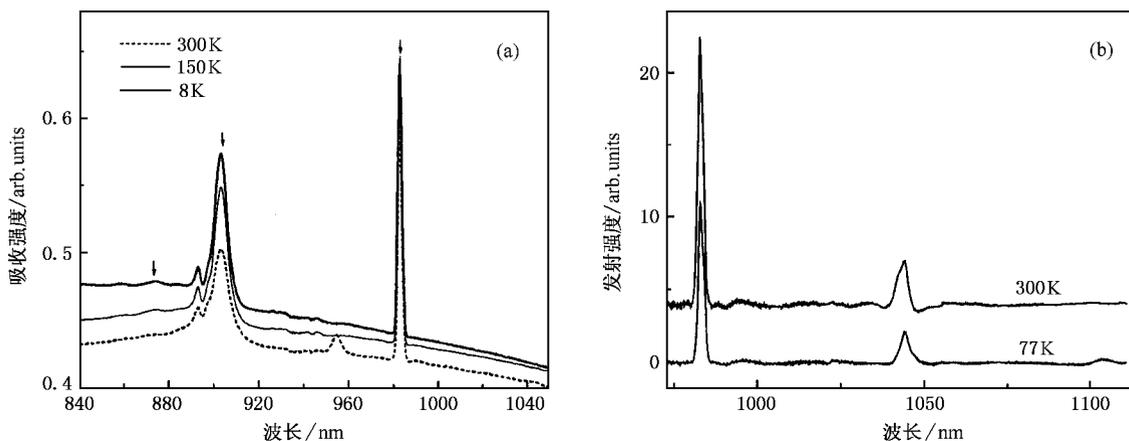


图3 (a)Yb :C₃S₂-FAP 晶体在不同温度下的吸收光谱($E // c$);(b)Yb :C₃S₂-FAP 晶体在不同温度下的荧光光谱($E // c$)

获得的荧光光谱相同,对比 903nm 和 893nm 激发的荧光光谱也基本相同.但在 903nm 主吸收峰内选择

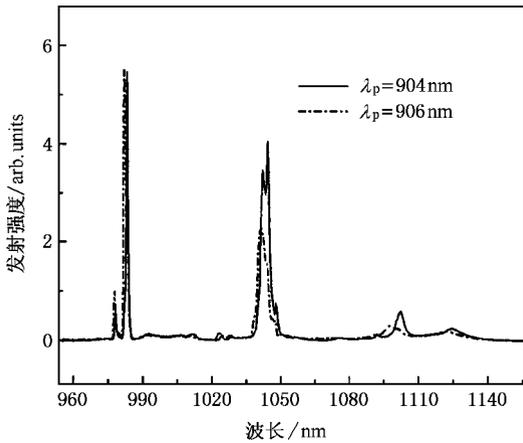


图4 Yb:FAP 晶体在 77K 时的选择激发荧光光谱

激发波长时,荧光峰随激发波长改变.如图 5 所示是 Yb :C₃S₂-FAP 晶体在不同激发波长下低温 77K 时的荧光光谱,激发波长分别是 901、903 和 906nm.

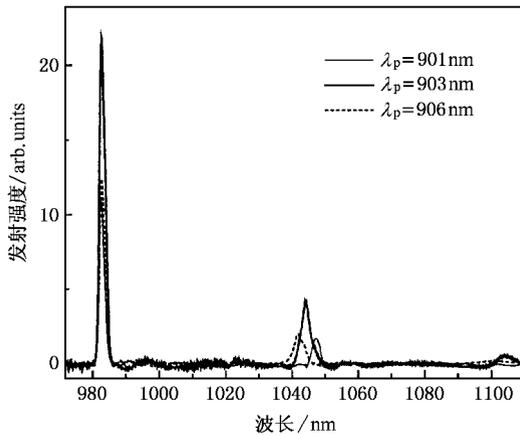


图5 Yb :C₃S₂-FAP 晶体 77K 时的选择激发荧光光谱

FAP 晶体和 C₃S₂-FAP 晶体都属磷灰石结构,属六方晶系,一个单胞包含两个 Ca₅(PO₄)₃F 分子,10 个 Ca²⁺ 离子占据两种不同的格位,其中四个占据九个氧配位的具有 C₃ 对称性的 Ca(I) 格位,另外六个钙离子被六个氧和一个氟包围,具有 C_{1h} 对称性,称为 Ca(II) 格位. Ca(II) 结点与 F⁻ 离子邻近, F⁻ 离子位于 Ca²⁺ 的等边三角形中心,此等边三角形平面垂直于 c 轴, F⁻ 离子沿平行于 c 轴的方向排列. C₃S₂-FAP 晶体结构与 FAP 晶体结构相同,只是以 Sr 部分代替 Ca 的位置.对很多掺杂在磷灰石晶体中的稀土离子发光特性的研究表明,稀土离子如

Nd³⁺, Eu³⁺ 等在这些晶体中都优先占据 Ca(II) 格位,我们的 Yb:FAP 和 Yb:C₃S₂-FAP 晶体选择激发的结果也表明, Yb³⁺ 离子在这两种晶体中只占据 Ca(II) 格位,如果占据有 Ca(I) 格位,选择激发荧光光谱的特征应该有很大差别,因为其格位对称性不同, Yb³⁺ 离子的晶场劈裂应该有很大的差异,选择激发荧光光谱只表现出略微的峰位移动,而没有明显的其他峰位出现,证明 Yb³⁺ 离子在 FAP 和 C₃S₂-FAP 中只占据 Ca(II) 格位,略微的峰值移动反应了 Ca(II) 格位的局部畸变.我们认为这可能与三价稀土离子代替二价阳离子间的电荷补偿有关.不等价的 Yb³⁺ 替代 Ca²⁺ 的格位,靠引入 O²⁻ 代替 F⁻ 进行电价补偿,形成如图 6(a) 所示的结构模式,称为 Yb(I) 中心.但在晶体生长过程中, CaF₂ 在高温下具有很强的挥发性, Ca²⁺ 的缺失容易产生 Ca²⁺ 空位,形成如图 6(b) 所示的结构模式,称为 Yb(II) 中心, Ca²⁺ 空位可在镜面上也可以在远处来补偿. Yb³⁺ 离

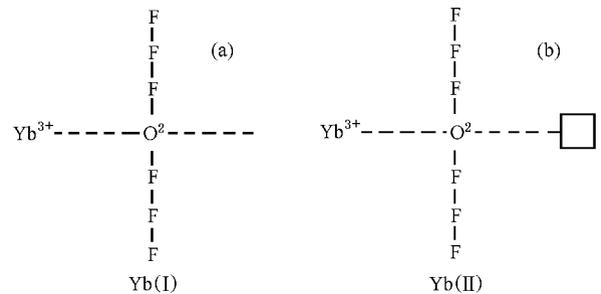


图6 Yb³⁺ 离子在 FAP 和 C₃S₂-FAP 中所占据的 Ca(II) 格位的两种结构模型

子在两种结构模式中仍具有 C_{1h} 的对称性,只是配位离子有变化,因此其晶场劈裂应该基本相同,只是处于不同结构模式的 Yb³⁺ 离子的发光略有不同.

在 Yb :C₃S₂-FAP 晶体中, Yb³⁺ 离子仍然是进入 Ca(II) 格位,具有 C_{1h} 对称性,但 Yb³⁺ 离子可以替代 Sr,也可以替代 Ca,而且同样存在 CaF₂ 挥发导致的 Ca²⁺ 空位,形成 Yb(I) 和 Yb(II) 的结构模式,多格位结构使得光谱线形展宽,表现出较明显的非均匀展宽特征,其吸收谱线随温度升高而表现的较小的展宽也说明了这一点.

4. 结 论

Yb:FAP 晶体的低温吸收光谱和荧光光谱均存在较明显的振动谱,这主要是由于 Yb³⁺ 离子有大的

电子-声子耦合系数, FAP 晶体有较为丰富的声子振动, 所以易导致电子-声子耦合作用而产生振动谱. 同时这种作用还导致 Yb :FAP 晶体零声子线的劈裂, 983nm 线在低温下劈裂为两条线, 相差 10cm^{-1} . 相对来说, Yb :C₃S₂-FAP 晶体的振动谱特征不太明显, 零声子线未产生劈裂, 这一个可能的原因是由于与 FAP 相比, C₃S₂-FAP 共价性略低, 电子-声子耦合

作用相对较小. Yb :FAP 和 Yb :C₃S₂-FAP 晶体的选择激发荧光光谱表明 Yb³⁺ 离子在这两种基质中都只占据 Ca(II) 格位, 但随激发波长的改变而表现出的略微的峰位移动可能是由于高温下 CaF₂ 的挥发而产生了 Ca²⁺ 空位, 从而在 Yb³⁺ 离子周围形成了两种类型的配位模式所致.

- [1] Hironmichi Takebe , Takahiro Murata , Kenji Morinaga 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 681
- [2] Chen X B , Song Z F and Sawanobori N 2001 *Chin. Phys.* **10** 564
- [3] Feng Y *et al* 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2454 [冯衍等 1997 物理学报 **46** 2454]
- [4] Liu Z P *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2629 [柳祝平等 2002 物理学报 **51** 2629]
- [5] Payne S A and Krupke W F 1996 *Optice & Photoniss News* **7**(8) 31
- [6] Laura D D *et al* 1993 *IEEE J. Quantum Electron.* **29** 1179
- [7] Yang P Z *et al* 1999 *Acta Phot. Sin.* **28** 634 [杨培志等 1999 光子学报 **28** 634]
- [8] Paysne S A *et al* 1994 *IEEE J. Quantum Electron.* **30** 170
- [9] Gloster L A W *et al* 1998 *Opt. Commun.* **146** 177
- [10] Yang P Z *et al* 1999 *Journal of the Chinese Ceramic Society* **27** 219 (in Chinese) [杨培志等 1999 硅酸盐学报 **27** 219]
- [11] Ellens A *et al* 1996 *J. Lumin.* **66&67** 240
- [12] Laura D D *et al* 1994 *J. Lumin.* **62** 85
- [13] Lupei A *et al* 1999 *Spectrochimica Acta Part A* **55** 773
- [14] Vink A P and Meijerink A 2000 *J. Lumin.* **87 - 89** 601

Temperature and selective excitation properties of the spectra for Yb :FAP and Yb :C₃S₂-FAP crystals *

Mao Yan-Li¹⁾ Zhao Zhi-Wei²⁾ Deng Pei-Zhen²⁾ Gan Fu-Xi²⁾

¹⁾ *Department of Physics , Henan University , Kaifeng 475001 , China)*

²⁾ *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)*

(Received 14 January 2003 ; revised manuscript received 1 September 2003)

Abstract

Experimental results of the absorption and fluorescence spectra of Yb :FAP and Yb :C₃S₂-FAP crystals at different temperatures have been reported in the paper. Due to the near resonance effects of electron-phonon coupling , there are obvious vibronic peaks in the spectra of Yb :FAP and Yb :C₃S₂-FAP crystals , and the zero-phonon line is split into two lines separated by 10cm^{-1} . The site variation of Yb³⁺ in Yb :FAP and Yb :C₃S₂-FAP has been studied by means of laser selective excitation technique. The results show that Yb³⁺ ions only occupied Ca(II) sites in the FAP and C₃S₂-FAP crystals , and there are local distortions of Ca(II) sites , resulting from the volatilization of CaF₂ .

Keywords : Yb :FAP crystal , Yb :C₃S₂-FAP crystal , spectroscopic properties , selective excitation

PACC : 7630K , 7850 , 7855H

* Project supported by the Foundation of Henan University , Henan Province , China (Grant No. XK01098) and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2002AA311030).