

Yb³⁺ 掺杂 KY(WO₄)₂ 激光晶体生长、 结构与光谱分析

张礼杰^{1)†} 雷鸣¹⁾ 王宇明¹⁾²⁾ 李建立¹⁾ 孙 1) 刘景和¹⁾

1) 长春理工大学材料与化工学院, 长春 130022)

2) 长春工业大学化工学院, 长春 130012)

(2005 年 9 月 26 日收到, 2005 年 12 月 21 日收到修改稿)

采用顶部籽晶提拉法(TSSG)生长出 Yb:KY(WO₄)₂(Yb:KYW)激光晶体. 对预烧后的原料及晶体进行了 XRD 分析. 结果表明, 分别在 920℃ 和 600℃ 预烧 8h 后的熔质和助熔剂基本上形成一相, 抑止了实验中的挥发问题. 所生长的晶体为 β-Yb:KYW, 计算其晶格常数为 $a = 1.063\text{nm}$, $b = 1.034\text{nm}$, $c = 0.755\text{nm}$, $\beta = 130.75^\circ$. 测得不同厚度样品的吸收光谱, 结果表明样品在 933nm 和 981nm 有较强的吸收峰, 计算出主峰 981nm 的吸收截面 $\sigma_{\text{abs}} = 5.34 \times 10^{-20}\text{cm}^2$. 测得样品的荧光光谱, 计算出主峰 1030nm 受激发射截面 $\sigma_{\text{em}} = 3.1 \times 10^{-20}\text{cm}^2$, 并估算其荧光寿命为 0.56ms, 与实测值 0.60ms 吻合. 计算出激发态最小粒子数(β), 饱和抽运强度(I_{sat})和最小抽运强度(I_{min}), 通过与其他掺 Yb³⁺ 晶体比较, 结果表明 Yb:KYW 晶体的 I_{min} (0.24kW/cm²) 很小.

关键词: Yb:KYW, TSSG 法, 晶体结构, 光谱参数

PACC: 8110, 9265H, 6110M

1. 引 言

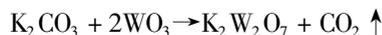
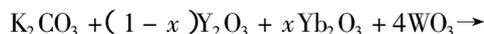
近年来, InGaAs 半导体激光二极管抽运的掺 Yb³⁺ 激光材料引起了人们的广泛关注^[1-3]. 掺铋钨酸铯钾 Yb³⁺:KY(WO₄)₂(简称 Yb:KYW) 是一种较新的激光晶体, Yb:KYW 晶体中, Yb³⁺ 离子代替 Y³⁺ 离子, 减少了离子半径失配, 可以实现高浓度掺杂. 与其它掺 Yb³⁺ 离子的晶体(如 Yb:YAG 和 Yb:YCOB)相比, 由于 Yb:KYW 具有更大的吸收系数、低的量子缺陷、高的吸收和发射截面, 对可调谐的薄片激光器的发展具有重要的意义^[4-8].

所有的实验表明 Yb:KYW 是继 Nd:YAG 之后又一种性能优良、应用前景广阔的激光晶体, 尤其对 Yb:KYW 晶体在超短脉冲激光器(如飞秒激光器)领域的应用, 近几年来研究的越来越多. 为了得到 Yb:KYW 晶体通常采用顶部籽晶提拉法(TSSG)生长^[9], 本文采用 TSSG 法生长该晶体, 对其结构和光谱特性进行了研究.

2. 实 验

2.1. 原料制备

选择 K₂W₂O₇ 作为助溶剂, 所采用的原料为优级纯的 K₂CO₃, AN 的 WO₃, Y₂O₃, Yb₂O₃. 按下列化学方程式进行配料:



其中, $x = 0.05$, 助溶剂 K₂W₂O₇ 与 KY_{1-x}Yb_x(WO₄)₂ 的摩尔比为 4:1. 先将原料放入烘箱干燥 24h, 除去水分后, 用电子天平严格按照上述配比称量后, 混匀, 研细后备用. 为了防止挥发而影响晶体生长, 把配比好的原料按助熔剂(600℃)和熔质(920℃)分别预烧 8h.

2.2. 晶体生长

采用 TSSG 法生长 Yb:KYW 晶体, 实验设备有:

国产 MCGE-III 型晶体生长提拉机(炉体用电阻丝加热),Pt 坩埚尺寸为 $\Phi 60\text{mm} \times 50\text{mm}$,Pt-Rh/Pt 热偶一支,AI-808P 控温仪控制温度.将配比好的原料放入铂坩锅中加热至过饱和度以上 80°C ,恒温 15h,使其

充分均匀熔化.然后将温度降至过饱和度以上 $1\text{—}2^\circ\text{C}$ 左右引晶.转速 $10\text{r}/\text{min}$,拉速 $1\text{—}2\text{mm}/\text{d}$,降温速率 $0.05\text{—}0.1^\circ\text{C}/\text{h}$,生长周期 $10\text{—}15\text{d}$,最终得到宏观缺陷较少的 Yb:KYW 晶体,尺寸为 $25\text{mm} \times 20\text{mm} \times 20\text{mm}$.

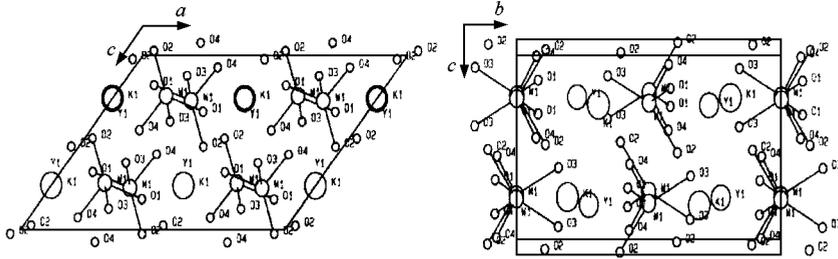


图 1 KYW 晶体的 a-c 和 b-c 面结构

2.3. 表 征

采用日本理学 D/max-rA 转靶 X 射线衍射仪(辐射源为 $\lambda = 0.15405\text{nm}$ 的 $\text{CuK}\alpha$ 线,管电压 50kV ,管电流 150mA ,石墨单色器)对晶体及预烧后原料的结构进行 XRD 分析.室温下用 UV-MINI-1240 型分光光度计测得晶体的吸收光谱.室温下用荷兰飞利浦公司 PW1404/10 型 X 射线荧光光谱仪对样品进行荧光测试.

3. 结果与讨论

KYW 晶体 a-c 面的简易结构图,图中 a, c, β 已知,通过几何关系计算得出 $a' = 0.805\text{nm}$, $c' = c = 0.754\text{nm}$, $\beta' = 94.0^\circ$.

3.2. XRD 分析

3.2.1. 原料 XRD 分析

图 3 和图 4 分别是预烧后助熔剂和熔质的 XRD 图谱.将图 3 与 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 的标准 JCPDS 卡片对比,两

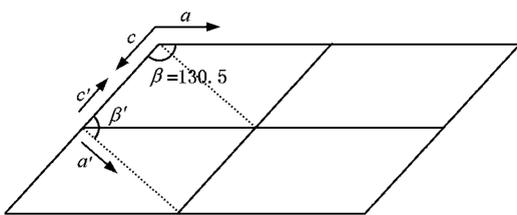


图 2 晶体 a-c 面简易结构图

3.1. KYW 晶体的结构

β -KYW 晶体属于单斜晶系, C_{2v} 空间群,晶格常数有两种^[9].第一种是 $a = 1.064\text{nm}$, $b = 1.035\text{nm}$, $c = 0.754\text{nm}$, $\beta = 130.5^\circ$, $Z = 4$;第二种 $a' = 0.805\text{nm}$, $b' = 1.035\text{nm}$, $c' = 0.754\text{nm}$, $\beta' = 94.0^\circ$, $Z = 4$.该晶体的 a-c 和 b-c 面的结构如图 1 所示^[10],通过证明可以得出这两种晶胞对应的晶体结构是相同的.因为 b 轴垂直于 a-c 面, $b' = b = 1.035\text{nm}$,所以可以只考虑 a-c 晶面来推导晶胞参数 a' , c' , β' .图 2 为

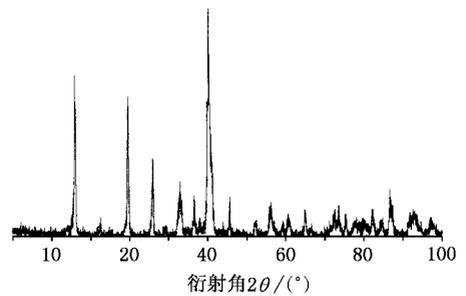


图 3 助熔剂 600°C 预烧后的 XRD 谱

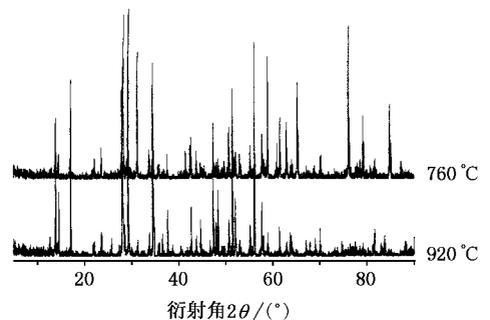


图 4 不同温度预烧后的熔质 XRD 谱

者峰值的位置及对应的强度基本吻合,说明配比好

的助熔剂原料在 600℃ 烧结 8h 后基本上已经形成 K₂W₂O₇. 同样把图 4 与 KYW 的标准卡片对比分析表明, 760℃ 烧结 8h 的熔质原料只有少量已形成 KYW, 而在 920℃ 烧 8h 后基本上已形成 KYW 相. 通

过预烧原料, 对抑止晶体生长过程中的原料(主要是 WO₃)挥发有明显的作用, 从而有效防止熔体的组分偏离, 因此对原料在合适温度下进行预烧是必要的.

表 1 Yb:KYW 晶体的吸收截面积

λ/nm	1 [#]		2 [#]		3 [#]		α/cm^{-1}	$\sigma/10^{-20}\text{cm}^2$
	α_1/cm^{-1}	$\sigma_1/10^{-20}\text{cm}^2$	α_2/cm^{-1}	$\sigma_2/10^{-20}\text{cm}^2$	α_3/cm^{-1}	$\sigma_3/10^{-20}\text{cm}^2$		
981	10.02	5.01	10.52	5.26	11.52	5.76	10.69	5.34
933	7.48	3.74	8.60	4.30	9.66	4.83	8.58	4.29

3.2.2. 晶体的 XRD 分析

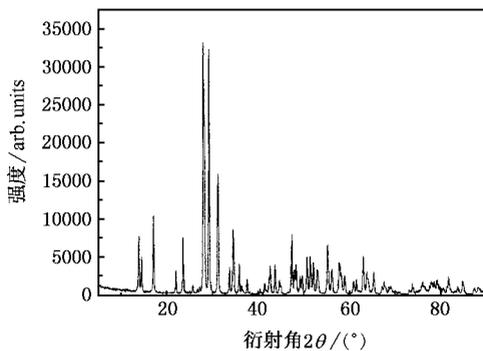


图 5 Yb:KYW 的粉末 X 射线衍射图

Yb:KYW 晶体粉末样品进行了粉末 X 射线衍射分析, 所得结果见图 5. 将测试结果对比标准卡片(73-0057)结果表明 Yb:KYW 与纯 KYW 一样, 也属于单斜晶系, C_{2v} 空间群, 这表明生长的晶体为 β -Yb:KYW. 用(1)式算出该晶体的晶格常数: $a = 1.063\text{nm}$, $b = 1.034\text{nm}$, $c = 0.755\text{nm}$, $\beta = 130.75^\circ$, $Z = 4$. 可见掺入稀土离子 Yb³⁺ 后 KY(WO₄)₂ 的结构基本不变, 晶格常数有微量变大是因为 Yb³⁺ 比 Y³⁺ 的半径大造成的. 通过换算也可以得出另一种晶格常数: $a' = 0.807\text{nm}$, $b' = 1.035\text{nm}$, $c' = 0.755\text{nm}$, $\beta' = 94.34^\circ$, $Z = 4$.

$$d = \frac{ABC \sin \beta}{\sqrt{A^2 B^2 + B^2 C^2 + A^2 C^2 \sin^2 \beta - 2AB^2 C \cos \beta}} \quad (1)$$

式中 A, B, C 为 (hkl) 晶面族离原点最近的晶面在 a, b, c 轴的截距: $A = a/h$, $B = b/k$, $C = c/l$.

3.3. 吸收光谱

沿同一方向($E//c$)把晶体制成厚度为 2.0, 1.5 和 0.8mm 三个样品, 两端面抛光, 分别记为 1[#], 2[#],

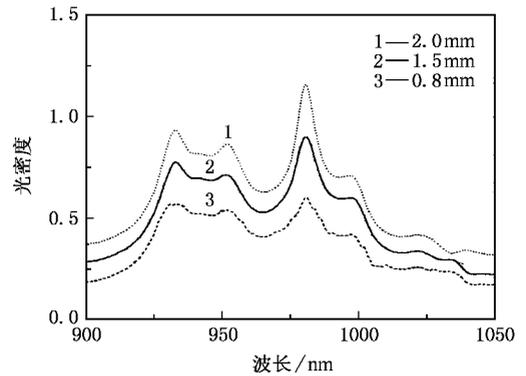


图 6 Yb:KYW 晶体的吸收光谱

3[#]. 用电子探针方法测得 Yb³⁺ 浓度为 3.2at.%($2.0 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$). 室温下, 对以上三样品进行了吸收光谱测试, 结果如图 6 所示. 从图中可以看出晶体在 933nm 和 981nm 都存在吸收峰, 在 981nm 处吸收峰较强, 3[#] 样品在 981nm 的吸收线宽(FWHM)达 8.0nm 以上, 如此大的吸收线宽使得无需严格控制其它条件就能与 LD 抽运源相匹配. 吸收光谱测试得到各波段下的光密度 D , 也就是 $\lg(I_0/I)$, 由(2)、(3)式分别计算出吸收系数及峰值吸收截面积并求出其平均值 α 和 σ , 如表 1 所示. 从表中看出随着样品厚度的减小吸收系数有微弱的变化, 分析是因为晶体在该波段存在荧光自吸收造成的. 为了测得准确吸收光谱数据样品厚度必须适当, 在 0.5—1.5mm 为宜. 所得吸收截面积比 $E//a$ 方向的 $\sigma = 1.33 \times 10^{-19}\text{cm}^2$ 小^[11], 说明晶体沿着 $E//a$ 方向吸收最强, 为激光器最佳的通光方向.

$$\alpha = 2.31 \lg [I_0(\nu)/K(\nu)]/L = 2.3D/L \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{abs}} = \frac{\alpha}{N} \quad (3)$$

式中 N 为 Yb³⁺ 离子的浓度(Yb³⁺ 离子数/ cm^3), L 为样品的厚度(cm), D 为光密度, α 为吸收系数.

3.4. 荧光光谱

室温下测得的荧光光谱如图 7 所示,在 990, 1010, 1030nm 附近都有较强的发射峰. 发射主峰位

置在 1026—1044nm 之间,对应的是 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 的最低能态之间的跃迁. 主峰 1030nm 附近发射线宽(FWHM)达 16nm,表明 Yb:KYW 晶体可用做可调谐激光增益介质. 采用下列公式计算有关光谱参数^[11-13]:

表 2 Yb³⁺ 掺杂激光晶体光谱参数比较

	Conc./10 ²⁰ 离子·cm ⁻³	$\sigma_{\text{abs}}/10^{-20}$ cm ²	$\sigma_{\text{em}}/10^{-20}$ cm ²	λ_p/nm	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$	$I_{\text{min}}/\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$
Yb:KYW	2.0	5.34	3.10	981	1030	0.60	0.24
Yb:YAG ^[15]	8.9	0.80	0.16	942	1029	0.95	> 1.0
Yb:KGW ^[16]	8.9	12.00	14.60	981	1023	0.60	0.25 ~ 0.30
Yb:LNb ^[17]	1.8	1.00	1.02	980	1060	0.54	0.80 ~ 0.85
Yb:YCOB ^[18]	8.9	1.00	0.96	976	1032	2.28	0.55 ~ 0.60
Yb:YAB ^[19]	8.9	3.40	2.99	985	1040	0.68	0.35 ~ 0.40

$$\sigma_{\text{em}}(\nu) = \sigma_{\text{abs}}(\nu) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left[\frac{E_{zl} - h\nu}{kT}\right], \quad (4)$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = 8\pi n^2 \int \frac{\sigma_{\text{em}}(\nu)}{\lambda_m^2} d\nu, \quad (5)$$

$$\beta = \frac{\sigma_{\text{abs}}(\lambda_{\text{em}})}{\sigma_{\text{em}}(\lambda_{\text{em}}) + \sigma_{\text{abs}}(\lambda_{\text{em}})}$$

$$= \left[\frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{zl} - h\nu}{kT}\right) + 1 \right]^{-1}, \quad (6)$$

$$I_{\text{sat}} = \frac{hc}{\lambda_p \sigma_{\text{abs}}(\lambda_p) \tau_{\text{rad}}}, \quad (7)$$

$$I_{\text{min}} = \beta I_{\text{sat}}, \quad (8)$$

(4)式中 Z_u, Z_l 分别为上下能级的配分函数,通过测定低温下吸收光谱和发射光谱可确定它们的比值 $Z_l/Z_u, E_{zl}$ 为零线能级,对Yb³⁺而言, E_{zl} 为上能级 $^2F_{5/2}$ 和基态 $^2F_{7/2}$ 之间最低晶场子能级的能量差.由(4)式计算得出最强发射峰 1030nm 处的受激发射截面积为 3.1×10^{-20} cm².

(5)式中 n 为晶体的折射率,从文献[14]中查到为 2.0, λ_m 为中心波长.用(5)式估算晶体的荧光寿命为 $\tau_{\text{rad}} = 0.56\text{ms}$,与实验测得荧光寿命 0.60ms 较好吻合.

(6)(7)和(8)式可分别计算出激发态最小粒子数(β),饱和抽运强度(I_{sat})和最小抽运强度(I_{min})值,式中 λ_{em} 和 λ_p 分别为发射波长和峰值吸收波长.通过计算得 $\beta = 0.036, I_{\text{sat}} = 6.77\text{kW}/\text{cm}^2$ 和 $I_{\text{min}} = 0.24\text{kW}/\text{cm}^2$.以上 3 个参数与激光材料中 Yb³⁺离子的吸收和发射特性有关,从激光性能出发, β, I_{sat} 和 I_{min} 越小越好.

以上计算出的光谱参数与其他掺 Yb³⁺激光晶

体的对比情况见表 2.由表知,Yb:KYW 的 I_{min} 最小,不到 Yb:YAG 的 1/4,说明在没有其它损耗的激光放大器中,Yb:KYW 晶体克服阈值所需的最小功率很小,是一种优秀的激光增益介质.

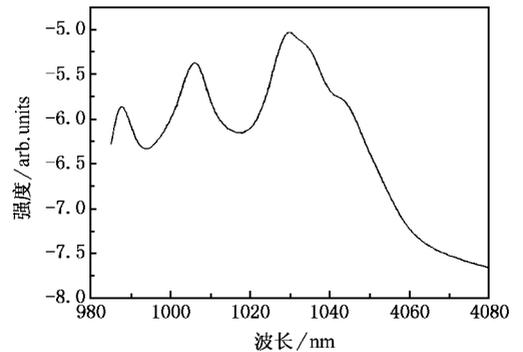


图 7 Yb:KYW 晶体的荧光光谱

4. 结 论

采用 TSSG 法生长出质量较好的 β -Yb:KYW 晶体.对 KYW 晶体的两种晶格常数($a = 1.064\text{nm}, b = 1.035\text{nm}, c = 0.754\text{nm}, \beta = 130.5^\circ, Z = 4$ 和 $a' = 0.805\text{nm}, b' = 1.035\text{nm}, c' = 0.754\text{nm}, \beta' = 94.0^\circ, Z = 4$)进行了推算,表明两者表示的晶体结构相同. XRD 分析表明,分别在 920℃和 600℃预烧 8h 后的熔质和助熔剂原料已基本已形成一相,明显抑止了实验中的挥发问题,因此预烧原料是必要的.计算出 Yb:KYW 的晶格常数为 $a = 1.063\text{nm}, b = 1.034\text{nm}, c = 0.755\text{nm}, \beta = 130.75^\circ, Z = 4$.测得同一晶向($E//c$)不同厚度(2mm, 1.5mm 和 0.8mm)的 3 个样品的吸

收光谱,结果表明 3 个样品在 933nm 和 981nm 都有较强的吸收峰,对这两个峰值吸收截面进行计算,其中主峰 981nm 的平均 $\sigma_{\text{abs}} = 5.34 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, 比 $E//a$ 方向的 $1.33 \times 10^{-19} \text{cm}^2$ 小,因此 $E//a$ 为激光器的最佳通光方向. 样品在 990, 1010 和 1030nm 存在发射

峰,计算出主峰 1030nm 的受激发射截面 $\sigma_{\text{em}} = 3.1 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, 并估算其荧光寿命为 0.56ms. 计算出激发态最小粒子数(β)、饱和抽运强度(I_{sat})和最小抽运强度(I_{min}),通过与其他掺 Yb³⁺ 晶体比较,结果表明 Yb:KYW 晶体的 I_{min} (0.24kW/cm^2) 很小.

- [1] Zhang L, Lin F Y, Hu H F 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1378 (in Chinese) [张 龙、林凤英、胡和方 2001 物理学报 **50** 1378]
- [2] Mao Y L, Zhao Z W, Deng P Z, Gan F X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1524 [毛艳丽、赵志伟、邓佩珍、干福熹 2004 物理学报 **53** 1524]
- [3] Wang G N, Dai S X, Zhang J J, Hu L L, Jiang Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1855 (in Chinese) [汪国年、戴世勋、张军杰、胡丽丽、姜中宏 2005 物理学报 **54** 1855]
- [4] Rockwell D A 1988 *IEEE J. Quantum Electron.* **24** 1124
- [5] Payne S A, Smith L K, DeLoach L D, Kway W L, Tassano J B, Krupke W F 1994 *IEEE J. Quantum Electron.* **30** 170
- [6] Payne S A, DeLoach L D, Smith L K 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 497
- [7] Bruesselbach H W, Sumida D S, Reeder R A, Byren R W 1997 *IEEE J. Selected Topics Quantum Electron.* **3** 105
- [8] Brenier A 2001 *J. Lumin.* **92** 199
- [9] Metrat G, Boudeulle M, Muhlstein N, Brenier A, Boulon G 1999 *J. Cryst. Growth.* **197** 883
- [10] Macalika L, Deren P J, Hanuzaa J, Strek W, Demidovich A A, Kuzmin A N 1998 *J. Molecular Structure.* **450** 179
- [11] Mejiti F, Kalashnikov I V L, Poloyko G, Vajidi T 2002 *Chinese Journal of Lasers.* **11** 166
- [12] Pujol M C, Bursukova M A, Guell F, Mateos X, Sole R, Gavalda J, Aguilo M, Massons J, Diaz F 2002 *Phys. Review B* **65** 165121-1
- [13] Jian C, Zeng Q J, Liu H, Zhang J Z, Deng P Z, Gan F X 1999 *Science in Chinese E* **29** 512 [姜 淳、曾庆济、刘 华、张俊洲、邓佩珍、干福熹 1999 中国科学(E 辑) **29** 512]
- [14] Lagatsky A A, Kuleshov N V, Mikhailov V P 1999 *Opt. Commun.* **165** 71
- [15] Brenier A, Boulon G 2001 *J. Alloys and Compounds.* **323** 210
- [16] Lagatsky A A, Kuleshov N V, Mikhailov V P 1999 *Advanced Solid State Lasers* (Boston : Topical Meeting of OSA) P 247
- [17] DeLoach L D, Payne S A, Smith L K, Kway W L, Krupke W L 1994 *Opt. Soc. Am. B* **11** 269
- [18] Wang P, Dawes J M, Dekker P, Knowles D S, Piper J A 1999 *J. Opt. Soc. Am. B* **16** 63
- [19] Fornasiero L, Mix E, Peters V, Petermann K K, Huber G 1999 *Cryst. Res. Technol.* **34** 255

Growth , structure and spectral properties of Yb^{3+} -doped $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ laser crystal

Zhang Li-Jie^{1)†} Lei Ming¹⁾ Wang Yu-Ming¹⁾²⁾ Li Jian-Li¹⁾ Sun Yu¹⁾ Liu Jing-He¹⁾

1) *School of Materials and Chemical Engineering , Changchun University of Science and Technology , Changchun 130022 , China)*

2) *School of Chemical Engineering , Changchun University of Technology , Changchun 130012 , China)*

(Received 26 September 2005 ; revised manuscript received 21 December 2005)

Abstract

Yb^{3+} -doped $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ (Yb :KYW) laser crystal was grown by top seeded solution growth (TSSG) method. The solute and solvent calcined at 920°C and 600°C respectively for 8h formed a single phase as shown by XRD analysis , which suppressed the volatilization in the growth process. The as-grown crystal was identified as β -Yb :KYW by XRD , and the cell parameters of Yb :KYW were calculated to be $a = 1.063\text{nm}$, $b = 1.034\text{nm}$, $c = 0.755\text{nm}$ and $\beta = 130.75^\circ$. Absorption spectrum of samples with different thickness($E//c$) were obtained , in which two intensive peaks at 933nm and 981nm were observed , and the absorption cross section is $5.34 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ at the main peak of 981nm. Fluorescence spectrum of the sample was measured and there exist three intensive emission peaks at 990 , 1010 and 1030nm. It was calculated that the peak emission cross section is $3.1 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ at 1030nm and the lifetime is 0.56ms which is closed to the measured value. The pumping parameter(β) , saturated pump intensity(I_{sat}) and minimum pump intensity(I_{min}) were calculated , and the parameter I_{min} ($24\text{kW}/\text{cm}^2$) of Yb :KYW is very low compared to other Yb^{3+} doped crystals.

Keywords : Yb :KYW crystal , TSSG method , crystal structure , spectral parameters

PACC : 8110 , 9265H , 6110M