

新型激光晶体 $\text{Yb}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ 的结构与光谱

王英伟^{1)†} 王自东¹⁾ 程灏波²⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083)

2) 北京理工大学信息科学技术学院 北京 100081)

(2006 年 2 月 25 日收到 2006 年 3 月 9 日收到修改稿)

采用顶部籽晶提拉法,以 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 为助溶剂,生长了 $\text{Yb}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ 新型激光晶体.经热重-差热分析,确定晶体熔点为 1045°C ,相变温度为 1010°C .X 射线粉末衍射测试,验证所生长的晶体为 $\beta\text{-Yb}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$.晶体结构分析确定 $\text{Yb}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ 晶体由 WO_6 八面体连接而成, WO_6 八面体是由双氧桥(WOOW)及单氧桥(WOW)构成.晶体粉末样品室温下的红外及拉曼光谱测试,确定 WO_6 原子基团、双氧桥及单氧桥的振动频率.晶体的吸收峰位于 940nm , 980nm ,发射峰位于 989nm — 1030nm .

关键词:晶体结构,光谱,晶体生长

PACC:6150C,6110

1. 引 言

随着激光二极管作为惯性约束核聚变择优抽运源的出现^[1]和掺 Yb^{3+} 激光材料在通信、军事上的应用和开发,掺 Yb^{3+} 激光材料的研究成为新的热点^[2-4].人们在对 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ^[5]、掺 Yb^{3+} 磷灰石结构晶体和掺 Yb^{3+} 激光自倍频晶体^[6-8]进行深入研究的同时,又发现一些新的掺 Yb^{3+} 的激光晶体,如 $\text{Yb}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ ^[9], $\text{Yb}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ ^[10], $\text{Yb}^{3+}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ^[11]及 $\text{Yb}^{3+}:\text{Ca}_4\text{GdB}_3\text{O}_{10}$ ^[12]等.

$\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ 晶体是一种极具前景的激光基质晶体,属于单斜晶系.在其中掺入 Yb^{3+} 离子后,它将取代 Y^{3+} 离子而成为一种新型激光晶体 $\text{Yb}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{Yb}:\text{KYW}$). $\text{Yb}:\text{KYW}$ 晶体能级结构简单,无激发态吸收、上转换及浓度猝灭等不必要的过程,量子缺陷低、吸收带宽、发射截面大、光-光转换效率高、荧光寿命长,这些特点使其成为高效、高能量激光器的首选^[13,14].本文以 $\text{Yb}:\text{KYW}$ 晶体生长为实验基础,对晶体结构及光谱特性进行研究.

2. 实 验

晶体生长设备为改装的 TDK-36AZ 型单晶炉,控

温装置为 AI 人工智能工业调节器.采用上底 $\phi 60\text{mm}$,下底 $\phi 50\text{mm}$ 高度为 45mm 的锥形铂坩埚.以 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 为助溶剂,采用顶部籽晶提拉法生长 $\text{Yb}:\text{KYW}$ 晶体.其中 Yb^{3+} 的掺杂浓度为 $5\text{at.}\%$,溶质与助溶剂之比为 $1:4$ (摩尔比),所使用的原料为 K_2CO_3 (99.9%), Y_2O_3 (99.99%), Yb_2O_3 (99.9%), WO_3 (99.99%).

在 900°C 的马弗炉中固相反应合成 $\text{Yb}:\text{KYW}$ 原料,烧结时间为 24h ; $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 固相反应温度为 600°C ,烧结时间为 18h .冷却后将两种原料分别在玛瑙研钵中研细,用电光分析天平准确称量,充分混合均匀.

将原料置于铂坩埚中,在饱和温度以上 100°C 恒温 24h ,使其充分熔化,然后以 $0.1^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率进行缓慢降温生长.生长结束后,用水清洗,分离出晶体,定向、切割作为籽晶.

采用顶部籽晶提拉法生长晶体:当原料充分熔化后,用尝试籽晶法测定熔体的饱和温度,在饱和温度以上 5 — 10°C 开始引晶,经 2h 后降至饱和温度.晶体生长初期若降温速率过快,则易产生大量包裹物,所以在开始生长的 48 — 72h 内不降温,进行恒温生长,以后再以 $0.05^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温生长.籽晶转动速率为 10 — $15\text{r}/\text{min}$,生长周期约为 20 天,将晶体脱离液面,然后以 15 — $20^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降至室温,得到 $20\text{mm} \times 15\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的 $\text{Yb}:\text{KYW}$ 晶体,如图 1.

† E-mail: wangwei@yahoo.com.cn

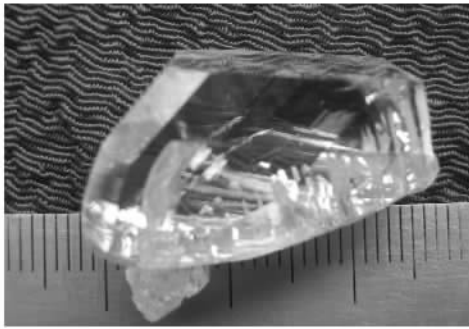


图 1 Yb:KYW 晶体

利用 NET-ZSCHSTA449C 测试仪,对晶体粉末样品进行 TG-DTA 测试.用日本理学 D/max-II B 型 X 射线衍射仪,辐射源为 Cu-K α 线($\lambda = 0.15405\text{nm}$),测试 Yb:KYW 晶体的 XRD 图谱.使用 BIO-RAD 公司 FTS135 傅里叶变换红外光谱仪测试晶体红外吸收光谱,分辨率为 4cm^{-1} .晶体粉末样品的室温拉曼光谱使用美国 Renishaw 公司的配有电荷耦合器件 (CCD)探测器的 DILORXY 组合式激光 Raman 谱仪,由波长为 488nm 、功率为 500mW 的 Ar 激光器所激发,谱分辨率为 1cm^{-1} .采用 Perkin-Elmer UV-VIS-NIR 型分光仪测试晶体吸收光谱.

3. 实验结果与分析

3.1. TG-DTA 分析

Yb:KYW 晶体 TG-DTA 曲线如图 2.在室温到 800°C 间晶体的 TG-DTA 曲线无变化.由 DTA 曲线分析表明,晶体在 1010°C 、 1045°C 有两个明显的吸收峰, 1045°C 较宽峰是 Yb:KYW 晶体熔点峰,在 1010°C 处的吸收峰是 Yb:KYW 从四方晶系向单斜晶

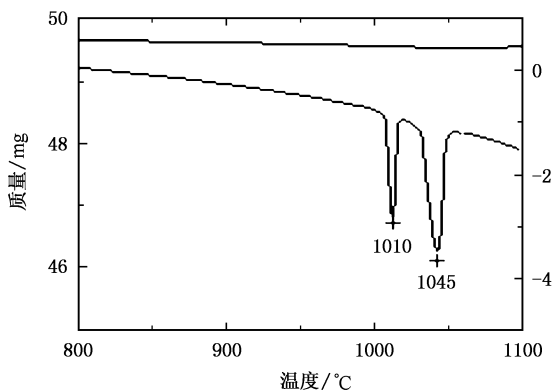


图 2 Yb:KYW 晶体 TG-DTA 曲线

系的相转变峰.TG 曲线没有明显变化.由图可知,在 1100°C 以下,除熔化及相变外无其他变化,故适于用顶部籽晶提拉法在相变温度下生长低温相 Yb:KYW 晶体.

3.2. 晶体结构

Yb:KYW 晶体属于单斜晶系,空间群为 $C_{2h}^6 = C2/c$ ($Z = 4$),晶胞参数 $a = 1.064\text{nm}$, $b = 1.035\text{nm}$, $c = 0.754\text{nm}$, $\beta = 130.5^\circ$. Yb:KYW 晶体的空间群还有一种表述方式 $a = 8.05\text{nm}$, $b = 1.035\text{nm}$, $c = 0.754\text{nm}$, $\beta = 94^\circ$, $Z = 4$,空间群为 $I2/a$.这会导致在一些文献中晶体的物理性质特别是光学性质和结构产生混乱,两种结构对应关系如图 3^[10].由图可知,第二种结构就是取第一种结构的 $[101]$ 方向为 a 方向.

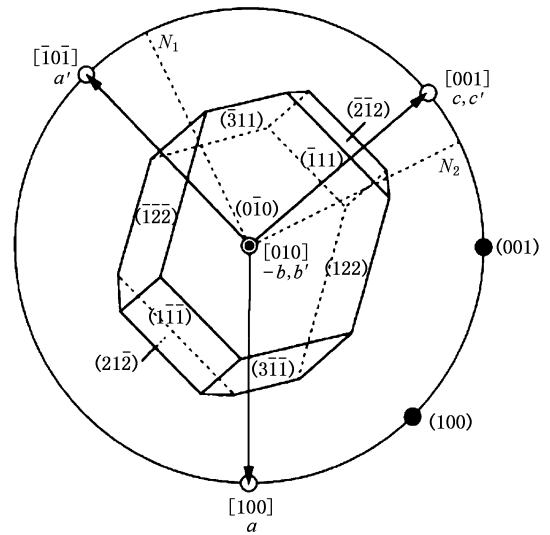
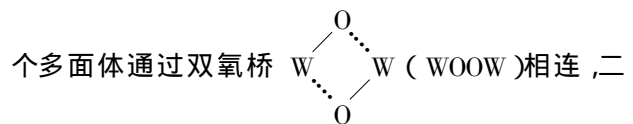


图 3 两种表示 KYW 晶体结构的关系

Yb:KYW 晶体结构投影见图 4. W 原子与六个 O 原子配位构成 WO_6 畸变八面体, W 原子占据 C_1 对称位置. W 原子间的分子内相互作用导致聚合物结构形成,二聚体 W_2O_{10} 包含两个 WO_6 多面体,这两



聚体又通过单氧桥 $\text{W} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{W}$ (WOW) 彼此相连形成 $(\text{W}_2\text{O}_8)_n$ 的双链结构. K 和 Y 原子以统计分布的方式共占据 C_2 对称位置. Y^{3+} 与八个 O 原子相连,组成一个四方反棱镜结构,如图 5(a),K 与十二个 O

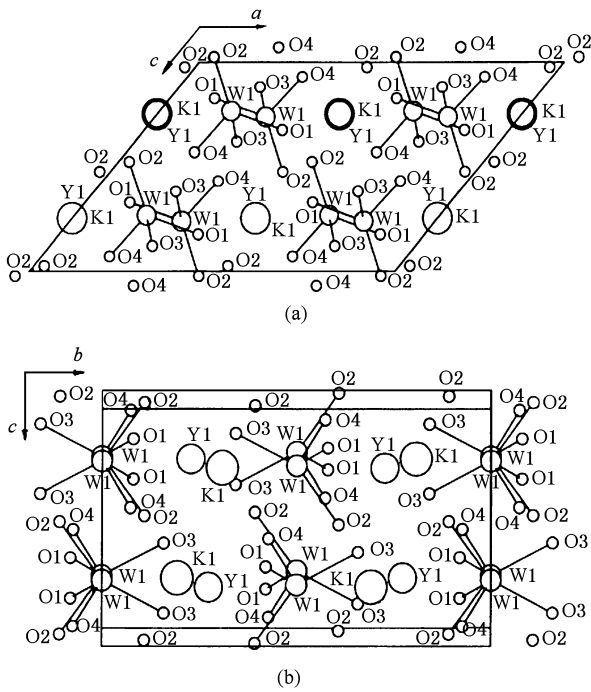


图 4 KYW 晶体结构在 ac 和 bc 方向的投影

体 c 轴方向共角顶点相连形成一个沿 [101] 方向延伸的链。

我们对 Yb:KYW 晶体粉末样品进行了 XRD 分析,如图 6 将其结果与 JCPDS 卡片(73-0057)对照表明,测得的 Yb:KYW 晶体的衍射谱与 KYW 衍射谱相比,其衍射峰的分布和相对强度基本一致.所以 Yb:KYW 晶体与 KYW 晶体一样,也属单斜晶系, C2/c 空间群。

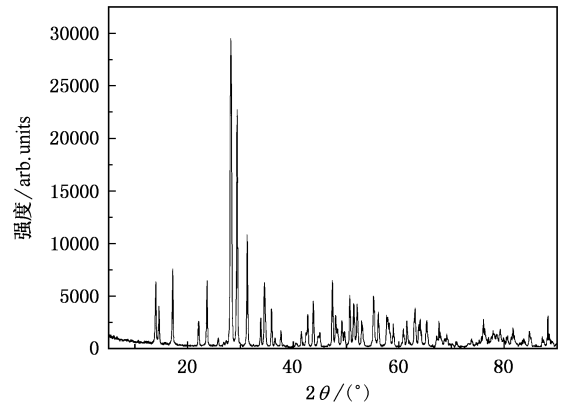


图 6 Yb:KYW 晶体 X 射线粉末衍射图

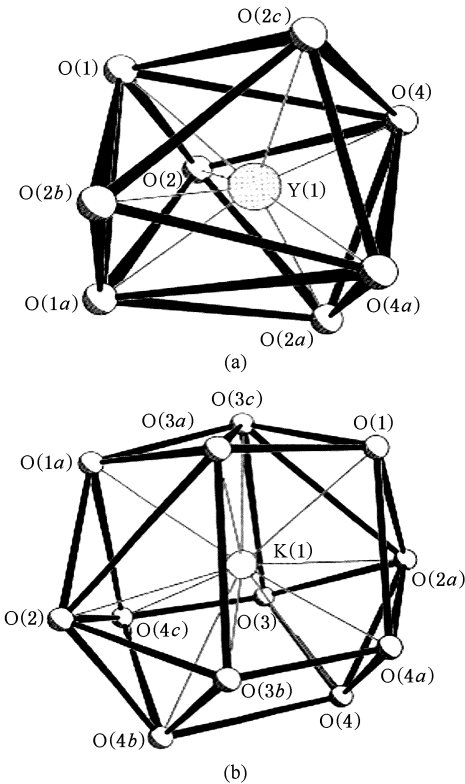


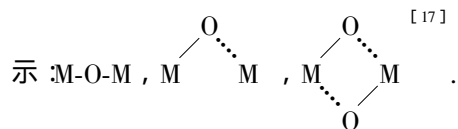
图 5 YO₈ 和 KO₁₂ 多面体配位图

原子连接,组成一个扭曲的二十面体,如图 5(b)。八配位的 YO₈ 多面体和十二配位的 KO₁₂ 多面体沿晶

3.3. 振动光谱

Yb:KYW 晶体的红外及拉曼光谱如图 7(a), (b)所示。

从红外及拉曼光谱图中可以看出,样品在 931cm⁻¹, 925cm⁻¹, 891cm⁻¹, 840cm⁻¹ 处出现的吸收峰,是 WO₆ 原子基团伸缩振动的表现.在 395cm⁻¹, 369cm⁻¹, 346cm⁻¹, 312cm⁻¹ 处所出现的吸收峰,反映了 WO₆ 原子基团的弯曲振动.83cm⁻¹ 处是 WO₆ 原子基团的平动.对于 Yb:KYW 晶体,两个 WO₆ 多面体通过双氧桥(WOOW)相连形成 W₂O₁₀ 的二聚体,二聚体又通过单氧桥(WOW)彼此相连形成(W₂O₈)_n 的双链结构.双氧桥(WOOW)及单氧桥(WOW)的这个振动模式可以用桥的相互作用的特殊模型来表示



Yb:KYW 晶体中双氧桥(WOOW)的振动有六个模式,四个平面内的振动和两个平面外的振动,可以用下面特定的图形表示(如图 8)。

通过对振动光谱的研究,可以将它们归为以下频率的振动:ν_A, 901cm⁻¹; ν_B, 759cm⁻¹; ν_C, 686cm⁻¹;

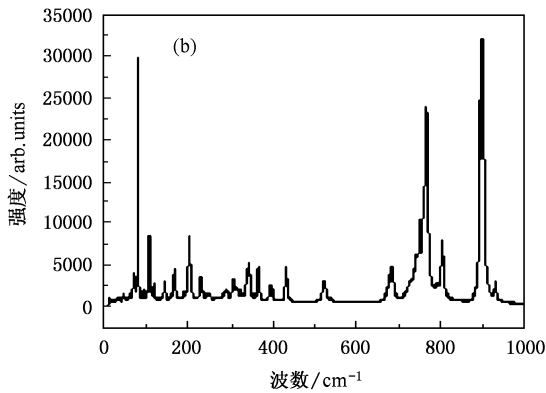
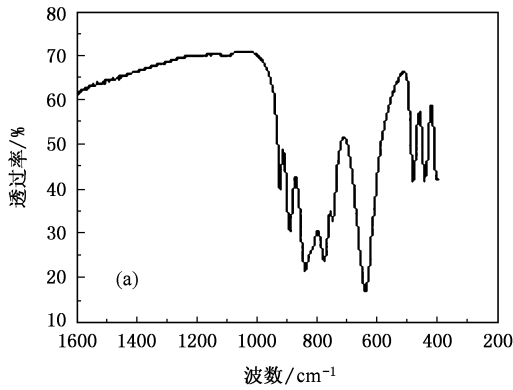


图 7 Yb:KYW 振动光谱 (a) 红外光谱 (b) 拉曼光谱

ν_D 435cm^{-1} ; ν_E 496cm^{-1} ; ν_F 298cm^{-1} .

单氧桥(WOW)的振动可以用三个振动模式来描述:两个平面内振动和一个平面外振动,可以用图 9 表示.

它们可以归为以下振动频率: ν_a 809cm^{-1} ; ν_b 525cm^{-1} ; ν_c 235cm^{-1} .

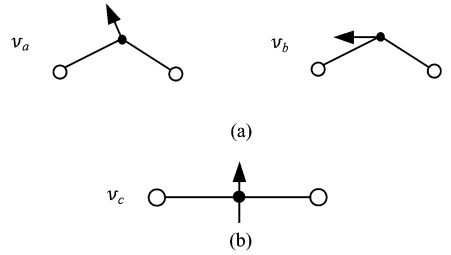


图 9 Yb:KYW 晶体中单氧桥振动模式 (a) 平面内振动 (b) 平面外振动

表 1 振动光谱归属

归 属	RS/cm ⁻¹	IR/cm ⁻¹
T(WO ₆)	83	
	109	
T(Y ³⁺)	149	
	181	
	203	
δ (WOW)弯曲振动	235	
δ (WOOW)平面外弯曲振动	298	
δ_s (WO ₆)	312	
	346	
	369	
δ_{as} (WO ₆)	395	
δ (WOOW)平面内弯曲振动	435	441
α (WOOW)平面外摆动	496	480
ν_s (WOW)	525	
(WOOW)伸缩振动	686	638
ν (WOOW)伸缩振动	759	749
		777
ν_{as} (WO ₆) + ν_{as} (WOW)	809	840
ν_s (WO ₆) + ν (WOOW)	901	891
ν_s (WO ₆)	931	925

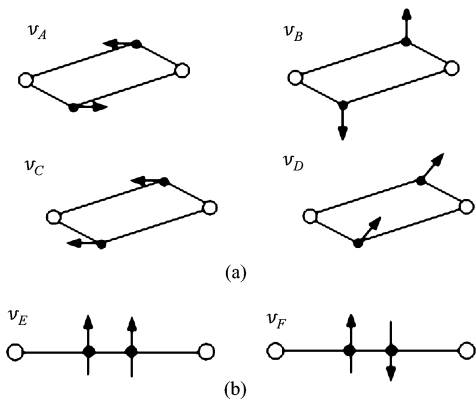


图 8 Yb:KYW 晶体中双氧桥振动模式 (a) 平面内振动 (b) 平面外振动

根据以上对 Yb:KYW 晶体红外及拉曼光谱分析,可将红外及拉曼活性做如下归属,见表 1.

3.4. 吸收及发射光谱

测试 Yb:KYW 晶体在 900nm—1100nm 范围内室温下的吸收光谱,见图 10(a),在 925nm—960nm 处有一较宽的吸收峰,峰值波长 940nm,而位于 980nm 的吸收峰强度较强,通常会采用这个波长的光源作为固体激光器的抽运源.

由于 Yb³⁺ 离子的掺杂浓度为 5at.%,可以利用吸收峰值截面计算公式 $\sigma_{abs} = \alpha/N_0$ 计算出其在 980nm 处吸收峰值截面 $\sigma_{abs} = 1.33 \times 10^{-19} \text{cm}^2$.

采用发射光波长为 980nm 的 InGaAs 激光器作为抽运源,测试晶体的激发光谱.图 10(b)为 Yb:KYW 晶体发射光谱,其荧光发射峰有三个,分别位于 989nm,1006nm 和 1030nm,对应于电子²F_{5/2} → ²F_{7/2} 能级的跃迁.

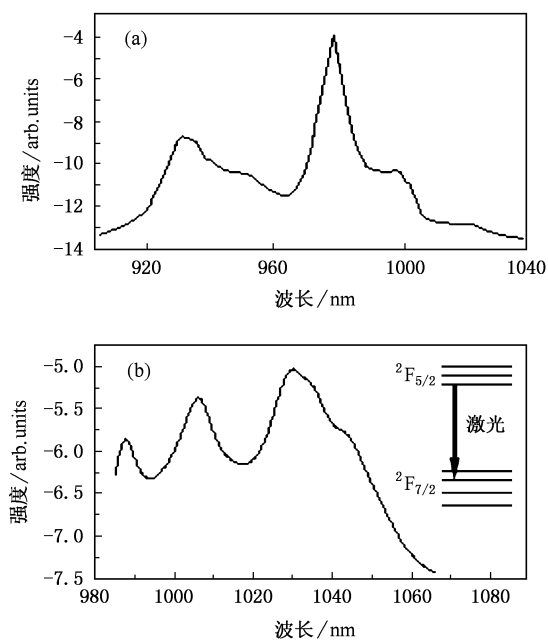


图 10 $\text{Yb}:\text{KYW}$ 晶体吸收与发射光谱 (a) 吸收光谱 (b) 发射光谱

长了 $\text{Yb}:\text{KYW}$ 新型激光晶体. 设计了合理的工艺参数: 转速 10—15 r/min, 降温速率 0.05 °C/h, 生长周期 20 天, 晶体尺寸为 20 mm × 15 mm × 10 mm. 通过热分析确定晶体熔点为 1045 °C, 1021 °C 为晶体从四方晶系向单斜晶系的相转变温度. XRD 图谱的测试分析确定所生长的晶体为 $\beta\text{-Yb}:\text{KYW}$. 根据晶体结构, 通过红外及拉曼光谱分析, 确定晶体中 WO_6 及双氧桥 (WOOW)、单氧桥 (WOW) 的存在. 晶体粉末样品在 931cm^{-1} , 925cm^{-1} , 891cm^{-1} , 840cm^{-1} 处出现的吸收峰, 是 WO_6 原子基团伸缩振动的表现. 在 395cm^{-1} , 369cm^{-1} , 346cm^{-1} , 312cm^{-1} 处出现的吸收峰, 反映了 WO_6 原子基团的弯曲振动. $\text{Yb}:\text{KYW}$ 晶体位于 901cm^{-1} , 759cm^{-1} , 686cm^{-1} , 435cm^{-1} 频率的振动为双氧桥 (WOOW) 在平面内振动. 496cm^{-1} , 298cm^{-1} 的振动为平面外振动. 809cm^{-1} , 525cm^{-1} 为单氧桥 (WOW) 在平面内的振动, 而 235cm^{-1} 处为单氧桥 (WOW) 在平面外的振动. $\text{Yb}:\text{KYW}$ 晶体在 940 nm, 980 nm 有两个很强的吸收峰, 能与 InGaAs 半导体激光器有效耦合, 其发射峰位于 989 nm—1030 nm 的范围内.

4. 结 论

以 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 为助溶剂, 采用顶部籽晶提拉法生

- [1] Payne S A, Powell H T, Krupke W F 1995 *SPIE* **2633** 256
- [2] 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]
- [3] Mao Y L, Zhao Z W, Deng P Z, Gan F X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1524 (in Chinese) [毛艳丽、赵志伟、邓佩珍、干福熹 2004 物理学报 **53** 1524]
- [4] 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]
- [5] Fan T Y 1994 *Opt. Lett.* **19** 554
- [6] Bayramian A J, Marshall C D, Schaffers K I 1999 *IEEE J. Quantum Electron* **35** 665
- [7] Tian L L, Wang J Y, Wei J Q. 1998 *Journal of Synthetic Crystals* **27** 225 (in Chinese) [田莉莉、王继扬、魏景谦 1998 人工晶体学报 **27** 225]
- [8] Chai B H, Lasing 1998 *OSA Topical Conference on Advanced Solid State Lasers Postdeadline* **11** 2
- [9] Kuleshov N V, Lagatsky A A, Shcherbitsky A G 1997 *Appl. Phys. B* **64** 409
- [10] Metrat G, Boudeulle M, Muhlstein N 1999 *J. Crystal Growth* **197** 883
- [11] Sumida D S, Fan T Y, Grutcheson R 1995 *OSA Proceedings on Advanced Solid State Lasers* 2384
- [12] Auge F, Mougell F, Balembos F 1999 Boston USA Paper TuC4-1
- [13] Brunner F, Südmeyer T, Innerhofer E 2002 *Optics Letters* **27** 1162
- [14] Demidovich A A, Kuzmin A N, Ryabtsev G I 2000 *Journal of Alloys and Compounds* **300** 238
- [15] Wang G, Luo Z 1990 *Crystal Growth* **102** 765
- [16] Klevtsov P V, Kozeeva L P, Klevtsova R F 1968 *Izv. Ak. Nauk. Neorg. Mat.* **4** 1147
- [17] Jezowska, Trzebiatowska, Hanuza J 1973 *J. J. Mol. Struct* **19** 109



Structure and spectrum of the novel laser crystal $\text{Yb}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$

Wang Ying-Wei^{1)†} Wang Zi-Dong¹⁾ Cheng Hao-Bo²⁾

¹⁾ *Materials Science and Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*

²⁾ *Beijing Institute of Technology, School of Information Science & Technology, Beijing 100081, China*

(Received 25 February 2006; revised manuscript received 9 March 2006)

Abstract

The selection of the flux and the design of the proper process are the key factors for the growth of $\text{Yb}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ laser crystal. $\text{Yb}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ crystal is grown by top seeded solvent growth (TSSG) method using $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ as a suitable flux. On the basis of TG-DTA, which has two obvious absorption peaks at 1045°C and 1010°C, the $\text{Yb}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ crystal's melting point is 1045°C, phase transition point from tetragonal system to monoclinic system is at 1040°C. Analyzing the X-ray diffraction spectrum of $\text{Yb}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ crystal powder sample, we can conclude that the β - $\text{Yb}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ crystal is of monoclinic system, and $C2/c$ space group. The $\text{Yb}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ crystals structure forms from the WO_6 octahedra joined by WOOW double oxygen bridges and WOW single bridges. The IR and Raman spectra showed, the atom group WO_6 has flex vibrations at 931cm^{-1} , 925cm^{-1} , 891cm^{-1} and 840cm^{-1} , and bend vibrations at 395cm^{-1} , 369cm^{-1} , 346cm^{-1} and 312cm^{-1} , the WOOW double oxygen bridge has vibrations at 901cm^{-1} , 759cm^{-1} , 686cm^{-1} , 435cm^{-1} , 496cm^{-1} and 298cm^{-1} , and the WOW single bridges has vibrations at 809cm^{-1} , 525cm^{-1} and 235cm^{-1} . At room temperature, the absorption peaks are at 940nm and 980nm the emission peaks are at 989nm—1030nm.

Keywords: crystal structure, spectra, crystal growth

PACC: 6150C, 6110

† E-mail: wangywei@yahoo.com.cn