

Yb³⁺:Gd₂SiO₅ 晶体的结构和光谱性能*宁凯杰^{1)2)†} 张庆礼¹⁾ 周鹏宇¹⁾²⁾ 杨华军¹⁾²⁾ 许兰¹⁾²⁾ 孙敦陆¹⁾ 殷绍唐¹⁾

1)(中科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)(中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2011年6月26日收到; 2011年11月4日收到修改稿)

采用提拉法成功生长尺寸为 $\phi 30 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$ 的 15at.%Yb³⁺:Gd₂SiO₅ 单晶, 并用 Reitveld 全谱拟合方法确定了其晶格常数、原子坐标和温度因子等参数. 用吸收光谱计算了 Yb³⁺ 离子 $^2F_{7/2} \leftrightarrow ^2F_{5/2}$ 能级跃迁的振子强度、谱线强度、跃迁概率、能级寿命和积分发射截面等光谱参数, 并根据激光性能评估得出结论: 该晶体具有较大的阈值特性, 有望采用大功率激光二极管泵浦实现可调谐或超快激光输出.

关键词: Yb³⁺:Gd₂SiO₅ 晶体生长, 晶体结构, 吸收光谱, 发射光谱

PACS: 81.10.Fq, 61.10.Nz, 71.35.Cc, 79.20.La

1 引言

随着 900—980 nm 波段高功率 InGaAs 激光二极管的成熟和商业化, Yb³⁺ 激光材料在高效率、高能量和超短脉冲全固态激光方面的优越性能开始受到关注 [1]. Yb³⁺ 离子电子结构为 4f¹³, 可视为一个等价空穴, 其共轭电子态为 4f¹, 只有基态 $^2F_{7/2}$ 和激发态 $^2F_{5/2}$ 两个多重态, 因而不存在激发态吸收、上转换和交叉弛豫, 具有猝灭浓度高, 可实现高浓度掺杂等特点 [2]. Yb³⁺ 激光材料与 Nd³⁺ 激光材料相比, 具有相近的发射波长, 但更长的上能级寿命、高的量子效率、宽的发射光谱以及与半导体二极管匹配的宽带吸收, 是发展二极管泵浦全固态高能激光的首选材料, 美国的 MERCURY 项目、日本的 GENBU 项目、法国的 LUCIA 项目和德国 POLARIS 项目都选用了 Yb³⁺ 激光材料 [3].

在探索和研究激光晶体材料中, 具有单斜晶系的 Yb³⁺:Gd₂SiO₅(GSO) 晶体表现出强的晶场能级分裂, 其基态 $^2F_{7/2}$ 能级的 Stark 分裂值达到

了 1067 cm^{-1} , 是基态分裂最宽的 Yb³⁺ 激光材料之一, 可以实现准四能级激光运转 [4,5]; 同时, Yb³⁺:GSO 晶体具备与激光二极管相匹配的宽带吸收, 是一种新型全固态 Yb³⁺ 激光工作物质, 而且已经实现了高效连续、锁模和可调谐激光输出 [6-8], 并获得了低阈值、超快激光输出 [9-11]. 但目前, Yb³⁺:GSO 晶体的详细结构参数、振子强度、谱线强度、跃迁概率、能级寿命和发射截面等光谱参数还未见报道, 而且这些参数对于深入认识材料的光谱和激光性能、激光器件设计、晶体生长、发展新型 Yb³⁺ 激光材料等有重要的意义.

本文采用提拉法生长了 15at.%Yb³⁺:GSO 单晶, 利用 Rietveld 全谱拟合方法研究了其晶体结构, 利用其吸收光谱计算了振子强度、谱线强度、跃迁概率、能级寿命和积分发射截面等重要光谱参数, 并对其激光性能作了初步评估.

2 实验

2.1 晶体生长

采用高纯粉体 Yb₂O₃(4N), Gd₂O₃(5N) 和 SiO₂

* 国家自然科学基金 (批准号: 90922003, 50872135, 50932005) 和中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (批准号: YYYJ-1002) 资助的课题.

† E-mail: kaijie_ning@163.com

(4N) 为原料, 依照化学反应方程 $x\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Yb}_{2x}\text{Gd}_{2(1-x)}\text{SiO}_5$ (配料时取 $x = 0.15$, 15at.% Yb^{3+} :GSO) 所需的化学计量比例称取原料, 混合均匀之后压块烧结成料块, 然后放入铌金坩埚, 在氮气气氛下, 用中频感应提拉炉进行单晶生长实验. 实验经过引晶、放肩、等径、收尾和降温等流程之后, 成功获得尺寸为 $\phi 30 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$ 的 Yb^{3+} :GSO 单晶 (如图 1). 晶体在保温炉中退火后, 沿 (010) 面切割并双面抛光成晶片, 以方便测试.

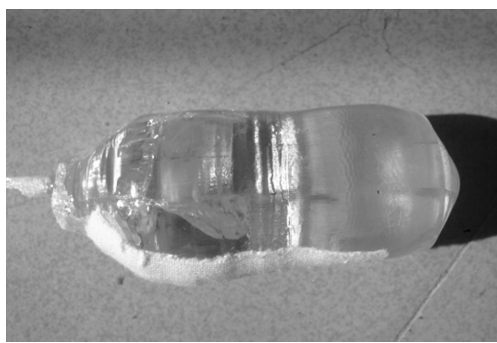


图 1 提拉法生长的 Yb^{3+} :GSO 单晶

2.2 X 射线粉末衍射谱、吸收谱和光致发光谱

X 射线粉末衍射谱采用荷兰 PANalytical 公司的 X'pert PRO XRD 衍射仪进行测试, 测试角度范围是 10° — 90° . 吸收谱采用美国 PerkinElmer 公

司的 Lambda-900 分光光度计沿晶片 [010] 方向进行测试, 测试波长范围是 300—2400 nm. 光致发光谱采用法国 Jobin Yvon 公司的 Fluorolog-3-Tau 稳态/瞬态荧光光谱仪进行测试. 所有测试在室温下进行.

3 结果和讨论

3.1 晶体结构表征

为了获取准确的结构信息, 利用 Reitveld 方法对 Yb^{3+} :GSO 的晶体粉末 X 射线衍射图谱进行了全谱精修拟合. 从 Yb^{3+} :GSO 晶体粉末 X 射线衍射图谱可以看出, 其与 GSO 图谱 (标准卡片 ICSD-27728)^[12] 峰位符合但稍有相对偏移, 表明 Yb^{3+} 掺杂 GSO 与 GSO 具有相同的结构, 属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$ (No. 14). 由于 Yb^{3+} 离子具有与 Gd^{3+} 离子相同化学价, 且相近的离子半径 (Yb^{3+} 半径为 0.86 \AA , Gd^{3+} 半径为 0.94 \AA , Si^{4+} 半径为 0.42 \AA), Yb^{3+} 离子在引入 GSO 晶格中应取代 Gd^{3+} 离子进入其所在的格位, 因此在精修时, 使用 GSO 晶胞结构数据作为初始参考数据, 按化学式 $(\text{Gd}_{0.85}\text{Yb}_{0.15})_2\text{SiO}_5$ 固定晶胞中 Gd, Yb, Si 和 O 原子的占有率, 对其晶格常数、原子位置坐标、各向同性温度因子 (U_{iso}) 进行了精修. 精修时, 使用的软件是 GSAS (General Structure Analysis System)^[13], 拟合收敛时加权剩余方差因子 wR_p 和剩余方差因子 R_p 分别为 5.07% 和 3.74%.

表 1 Rietveld 全谱拟合给出的 15at.% Yb^{3+} :GSO 晶胞中各原子位置坐标、占有率因子 (g) 和温度因子 (U_{iso})

原子	Wyckoff 位置	x	y	z	g	$U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
Gd1	4e	0.11796(16)	0.1440(11)	0.4238(10)	0.85	0.0106(14)
Yb1	4e	0.11796(16)	0.1440(11)	0.4238(10)	0.15	0.0106(14)
Gd2	4e	0.52206(28)	0.6254(17)	0.2256(10)	0.85	0.0099(16)
Yb2	4e	0.52206(28)	0.6254(17)	0.2256(10)	0.15	0.0099(16)
Si	4e	0.1981(13)	0.580(5)	0.477(4)	1.00	0.012(5)
O1	4e	0.1909(20)	0.474(6)	0.654(11)	1.00	0.051(10)
O2	4e	0.1365(12)	0.484(7)	0.328(9)	1.00	0.036(14)
O3	4e	0.3643(16)	0.606(10)	0.500(9)	1.00	0.077(14)
O4	4e	0.1186(12)	0.753(8)	0.507(8)	1.00	0.041(13)
O5	4e	0.3681(16)	0.415(8)	0.011(8)	1.00	0.044 (13)

从图 2 可知, 拟合 XRD 图谱与实验 XRD 图谱之间的差值 ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$) 表现得很小, 两者能很好符合. 从表 1 给出的各原子温度因子 (U_{iso}) 可以看出, 较重的 Gd 和 Yb 原子具有较小的温度因子, 而较轻的 Si 和 O 原子具有较大的温度因子, 因而精修给出的原子位置信息是合理的.

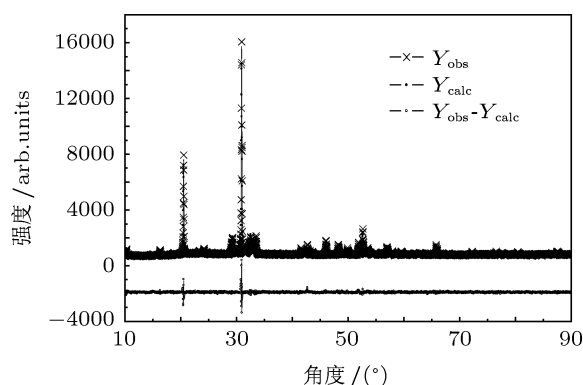


图 2 15at.%Yb³⁺:GSO 晶体粉末 X 射线衍射的 Rietveld 全谱拟合结果 (带 'x' 线是实验观测值 (Y_{obs}); 带 '.' 线是计算值 (Y_{calc}); 带 'o' 线是实验观测值和计算值的差值 ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$))

由表 2 可知, Yb³⁺:GSO 具有与 GSO 相同的空间群 ($P2_1/c$, No. 14), 但不同的晶格常数. Yb³⁺:GSO 的晶格主要是在 b 轴方向有了较大的

减小, 整体晶胞体积变小, 晶体密度变大.

Yb³⁺:GSO 晶体结构示意图, 如图 3 所示, 沿 [001] 方向看, 其三维结构 (图 3(d)) 是由 (Gd/Yb)-O₉ 配位四面体 (图 3(a)), (Gd/Yb)-O₇ 配位十面体 (图 3(b)) 和 Si-O₄ 配位四面体 (图 3(c)) 沿 a 轴方向分层堆积而成. 从三种配位体中阳离子与氧离子之间的平均键长 (表 3) 可以看出, Si-O 键的平均键长比 Gd/Yb-O 键的平均键长短许多, 因而推断, (Gd/Yb)-O₇ 配位体和 (Gd/Yb)-O₉ 配位体形成的基团容易破裂, 而 Si-O₄ 配位体则是一个稳定的基团. 这可能是单晶沿 $\langle 100 \rangle$ 面容易解理的原因. 因此, 单晶生长应尽量避免 [100] 方向生长.

3.2 由吸收光谱计算 Yb³⁺:GSO 晶体光谱参数

图 4 给出 Yb³⁺:GSO 晶体的吸收光谱. 虽然稀土 Yb³⁺ 离子是两能级系统, 但是在忽略 $2S+1L_J$ 晶场能级分裂的情况下, 可利用吸收光谱计算其光谱参数 [14]. Yb³⁺ 离子的光谱参数包含电偶极子和磁偶极子跃迁两部分, 采用文献 [15] 给出的计算方法, 可以计算跃迁振子强度 f 、谱线强度 S 、共振跃迁概率 A 、积分发射截面 Σ 和能级寿命 τ 等参数, 计算步骤如下:

表 2 Rietveld 全谱拟合给出的 15at.%Yb³⁺:GSO 晶胞参数

晶体	空间群	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/(\text{°})$	$V/\text{\AA}^3$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Yb ³⁺ :GSO	$P2_1/c$	9.11931(14)	7.0130(4)	6.73151(24)	107.485(8)	410.737(23)	6.910
GSO ^[12]	$P2_1/c$	9.12	7.06	6.73	107.58	413.09	6.793

表 3 Rietveld 全谱拟合给出 15at.%Yb³⁺:GSO 晶胞中阳离子与配位氧离子之间的键长 (C—O)

晶体	阳离子	配位数	对称性	C—O _{min} /\AA	C—O _{max} /\AA	C—O _{mean} /\AA
Yb ³⁺ :GSO	(Gd ³⁺) ₁	9	C_1	2.217	3.147	2.514
	(Gd ³⁺) ₂	7	C_1	2.141	2.681	2.476
	Si ⁴⁺	4	C_1	1.196	1.488	1.390
GSO ^[12]	(Gd ³⁺) ₁	9	C_1	2.272	2.761	2.487
	(Gd ³⁺) ₂	7	C_1	2.295	2.532	2.388
	Si ⁴⁺	4	C_1	1.600	1.669	1.632

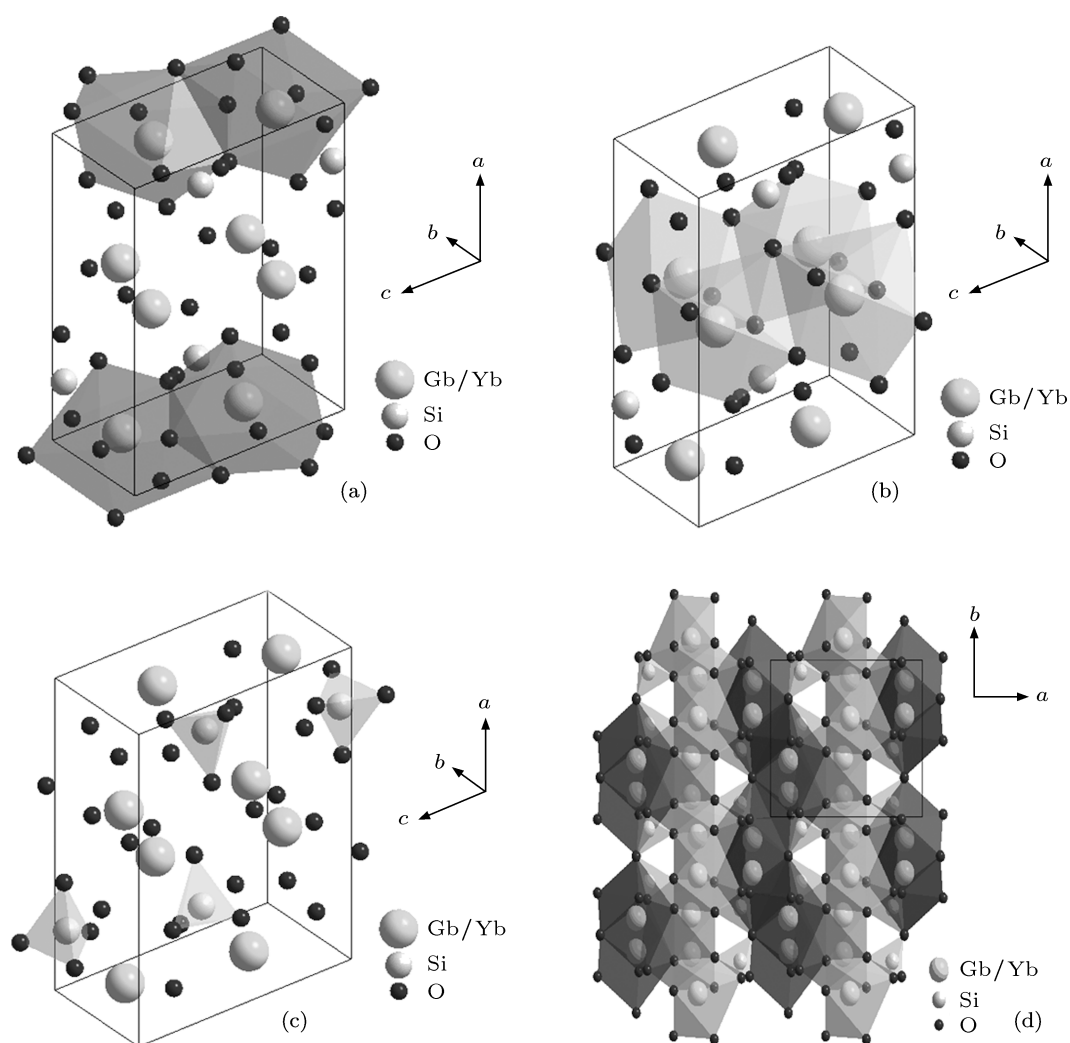


图3 $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 晶体结构示意图 (a) 晶胞中的 $(\text{Gd}/\text{Yb})\text{-O}_9$ 配位体; (b) 晶胞中的 $(\text{Gd}/\text{Yb})\text{-O}_7$ 配位体; (c) 晶胞中的 Si-O_4 配位体; (d) 沿 $[001]$ 方向看, 由 $(\text{Gd}/\text{Yb})\text{-O}_9$ 配位体, $(\text{Gd}/\text{Yb})\text{-O}_7$ 配位体和 Si-O_4 配位体沿 a 轴方向分层堆积而成的三维结构

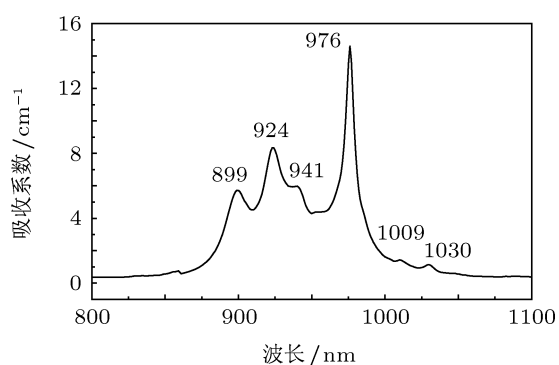


图4 室温下 15at.% $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 晶体的吸收光谱

根据 Yb^{3+} 离子的吸收光谱, 计算振子强度和

线强, 其表达式为

$$f = \frac{4m\epsilon_0 c^2}{Ne^2 \bar{\lambda}^2} \int_{\text{band}} \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{1.12958325 \times 10^{14}}{N \bar{\lambda}^2} \int_{\text{band}} \alpha(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

$$S = 10.41348659 \frac{n^2(2J+1)}{\chi N \bar{\lambda}} \int_{\text{band}} \alpha(\lambda) d\lambda. \quad (2)$$

(1) 和 (2) 式中 N 是单位体积内掺杂激活离子数; ϵ_0 是真空介电常数; $\alpha(\lambda)$ 是在波长为 λ 时的吸收系数; $\bar{\lambda}$ 是某段光谱内的重心波长, 定义为 $\bar{\lambda} = \frac{\int \lambda \alpha(\lambda) d\lambda}{\int \alpha(\lambda) d\lambda}$; e 是电荷常数; m 是电子质

量; c 是真空光速; n 是折射率; J 是能级 J 的总角动量子数; χ 是介质修正因子, 对于电偶极子是 $n(n^2 + 2)^2/9$, 对于磁偶极子是 n^3 .

Yb^{3+} 离子的多重态 ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 之间的吸收跃迁主要包含了电偶极子和磁偶极子部分, 其振子强度 f 的表达式为

$$f = f_{\text{ed}} + f_{\text{md}}, \quad (3)$$

式中磁偶极振子强度 f_{md} 可以直接计算, 因此由 (1) 式计算出 f 后, 可由 (3) 式计算电偶极子振子强度 f_{ed} , 从而计算出电偶极子线强 S_{ed} 和磁偶极子线强 S_{md} , 然后计算跃迁概率 A . 跃迁概率 A 的表达式为

$$A = \chi \frac{16\pi^3 e^2}{3h\epsilon_0(2J+1)\lambda^3} S, \quad (4)$$

式中 h 为普朗克常数.

对于 Yb^{3+} 离子 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ 之间的跃迁, 其 ${}^2F_{5/2}$ 的能级寿命 τ 和积分发射截面 Σ 可用 A 计算出来, 其表达式分别为

$$\tau = \frac{1}{A}, \quad (5)$$

$$\Sigma = \frac{\lambda^2}{8\pi n^2 c} A. \quad (6)$$

表 4 给出了计算得到的 $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 晶体的光谱参数. 可以看出 $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 晶体具有长的荧光寿命和大的积分发射截面, 是一种光谱性能比较好的激光材料. 计算得到的荧光寿命是 1.14 ms 与文献 [4] 给出的 1.11 ms 和本实验测出的 1.06 ms(图 5) 都能很好地吻合. 从文献 [16] 可知, 实现激光输出时, 通常要求具有长的荧光寿命和大的积分发射截面, $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 晶体的荧光寿命为毫秒量级且积分发射截面为 $3.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, 大于 10^{-20} m^2 , 因而有利于实现粒子数反转和激光输出.

表 4 15at.% $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 晶体的光谱参数

跃迁	光谱参数	电偶极跃迁	磁偶极跃迁
${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$	f	2.32×10^{-6}	3.32×10^{-7}
	S/m^2	9.50×10^{-25}	1.28×10^{-25}
${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	f	3.09×10^{-6}	4.42×10^{-7}
	S/m^2	9.50×10^{-25}	1.28×10^{-25}
	A/s^{-1}	770.0	110.1
	τ/ms	1.14	
	Σ/m^2	3.2×10^{-20}	

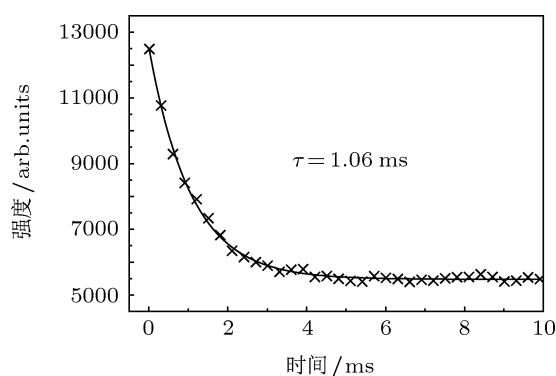


图 5 室温下 15at.% $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 晶体的荧光衰减曲线

同时用 $\sigma_{\text{abs}} = \alpha/N$ 计算了 $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 晶体的吸收截面 (α 为吸收系数, N 为 Yb^{3+} 掺杂离子浓度), 如图 6 所示. 室温下 $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 晶体的吸收峰位于 899 nm, 924 nm, 941 nm 和 976 nm, 相应

的吸收截面为 $0.20 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $0.30 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $0.21 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.52 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

3.3 发光光谱性能

由于 Yb^{3+} 离子存在较强的再吸收效应, 发射谱线不易准确测量. 但 $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 晶体发射光谱的再吸收效应主要在 976 nm 处, 其在相对宽的发射光谱中占据较小的比例, 因而此处计算的发射截面忽略了再吸收效应对发射光谱的影响. 用 Füchtbauer-Ladenburg 方法计算发射截面的公式为 [4]

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^5 A}{8\pi n^2 c} \frac{I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (7)$$

式中, A 为上能级的跃迁概率. 由于利用吸收光谱计算的荧光寿命与实验测量的很接近, 因而取计算值 $A = 880.1/\text{s}$; n 是折射率, 取 $n = 1.8$ [5]; c 是真

空光速, λ 是波长; $I(\lambda)$ 是发射光强. 由于忽略了再吸收效应, 故 $\int \lambda I(\lambda) d\lambda$ 的实验值应比真实值略小, 因此, 计算发射截面在长波段比实际略高. 图 6 给出了 $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 晶体的发射截面光谱图.

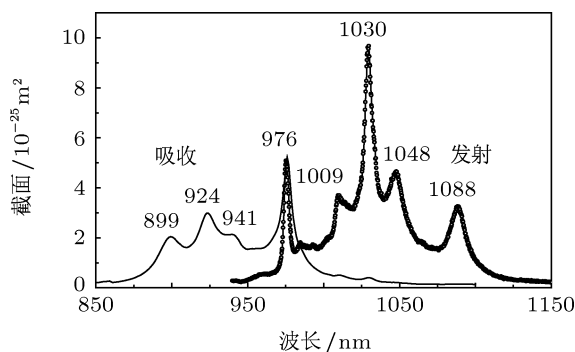


图 6 室温下 15at.% $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 晶体的吸收截面和发射截面光谱

从图 6 可以看出, 室温下 $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 晶体主发射峰位于 976 nm, 1009 nm, 1030 nm, 1048 nm 和 1088 nm, 相应的发射截面为 $0.51 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $0.37 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $0.97 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $0.46 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.33 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

发射光谱中, 976 nm 零声子线存在强烈的自吸收效应, 因而不宜作为激光输出波长; 在 1009 nm 和 1030 nm 仅有轻微的自吸收, 可以作为激光输出波长, 但可能会有较大的阈值; 而在 1048 nm 和 1088 nm 不存在自吸收效应, 有望实现低阈值激光输出. 吸收光谱中, 924 nm 吸收峰具有大吸收截面和宽带吸收, 因此可以选择该波长进行激光二极管抽运. 但目前该波长的激光二极管发展尚不多见, 从吸收谱也可以看出, 仍能选用 940 nm 的激光二

极管作为合适的抽运源. 另外, $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 晶体的发射谱带从 976 nm 延伸到 1088 nm, 共有 112 nm 的带宽, 因此适合发展可调谐激光和超短脉冲激光.

3.4 激光性能评估

根据已知吸收和发射截面, 可以进行激光性能预测, 其主要的表征参数有最小粒子数 β_{\min} 、饱和抽运强度 I_{sat} 和最小抽运强度 I_{\min} , 三者之间的关系为 $I_{\min} = \beta_{\min} I_{\text{sat}}$ 和 I_{sat} 的表达式为 [17]

$$\beta_{\min}(\lambda_{\text{em}}) = \frac{\sigma_{\text{abs}}(\lambda_{\text{em}})}{\sigma_{\text{abs}}(\lambda_{\text{em}}) + \sigma_{\text{em}}(\lambda_{\text{em}})}, \quad (8)$$

$$I_{\text{sat}}(\lambda_{\text{ex}}) = \frac{hc}{\lambda_{\text{ex}} \sigma_{\text{abs}}(\lambda_{\text{ex}}) \tau_{\text{em}}}, \quad (9)$$

(8) 式中, $\sigma_{\text{abs}}(\lambda_{\text{em}})$ 和 $\sigma_{\text{em}}(\lambda_{\text{em}})$ 是选择 λ_{em} 作为激光输出波长时对应的吸收和发射截面; (9) 式中, $\sigma_{\text{abs}}(\lambda_{\text{ex}})$ 是选择 λ_{ex} 作为抽运波长时对应的吸收截面, h 是普朗克常数, c 是真空光速, τ_{em} 是荧光寿命. I_{\min} 表示的意义是, 在不考虑其他任何光损耗的情况下, 达到激光阈值所需要的抽运功率强度. 因而, 对于某种激光材料在特定的抽运波长和输出波长时, 强的吸收截面、长的荧光寿命、大的发射截面和小的再吸收, 将会有更小的 I_{\min} 值, 更有利于激光的产生, 对应材料的激光性能也更好. 为了对比, 用同种方法计算了本实验室生长的 5at.% $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 和 10at.% $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体的激光性能参数, 并在表 5 给出了三种晶体的参数比较. 由表 5 可知, 15at.% $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 晶体的最小抽运强度 I_{\min} 比其他两种晶体的高, 表明激光运转时将会有更高的阈值, 对抽运源功率要求将会增大.

表 5 室温下 15at.% $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 晶体与 5at.% $\text{Yb}^{3+}:\text{GSO}$ 和 10at.% $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体的激光性能参数比较

晶体	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\sigma_{\text{abs}}/10^{-20} \text{ cm}^2$	$I_{\text{sat}}/\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\sigma_{\text{em}}/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\tau_{\text{em}}/\text{ms}$	β_{\min}	$I_{\min}/\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$
15at.% Yb:GSO	924	0.30	68.027	1009	0.37	1.06	0.590	40.136
				1030	0.91		0.301	20.476
				1048	0.46		0.315	21.428
				1088	0.33		0.322	21.905
				1009	0.33		0.173	4.323
5at.% Yb:GSO	925	0.69	22.397	1030	0.66	1.39	0.061	1.366
				1048	0.38		0.036	0.806
				1088	0.41		0.021	0.470
10at.% Yb:YAG	942	0.85	14.399	1029	1.62	1.71	0.499	7.185
				1048	0.21		0.821	11.822

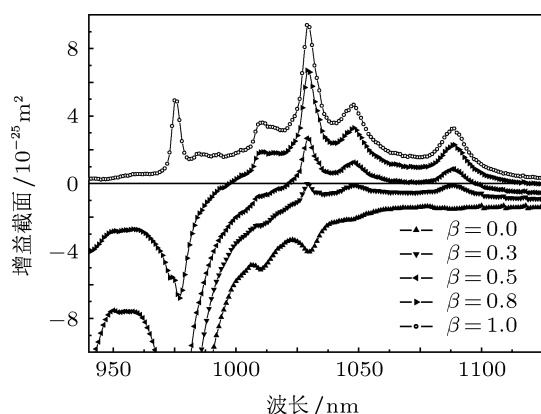


图7 15at.%Yb³⁺:GSO晶体的不同反转粒子数比例 β 对应的增益截面光谱

激光的增益特性可表示为 $\sigma_g(\lambda) = \beta\sigma_{em}(\lambda) - (1 - \beta)\sigma_{abs}(\lambda)$ ^[3], β 为粒子布居数反转比例, 是激光上能级的反转粒子数浓度与总粒子数浓度的比值; σ_{em} 和 σ_{abs} 为激光输出波长 λ 对应的发射截面和吸收截面. 当 β 一定时, 较大的发射截面和较小的自吸收效应, 有利于产生较大的激光增益. 图7给出了15at.%Yb:GSO晶体在 $\beta = 0, 0.3, 0.5, 0.8$ 和1时激光增益特性与波长的关系图, 可以看出, 随着抽运功率的增强, 反转粒子数的增加, 激光增益特性也在增强, 当反转粒子数比例达到半数以上时, 对应1030 nm, 1048 nm和1088 nm波长出现正增益, 因而该晶体有望采用大功率激光二极管抽运实

现激光输出.

4 结论

采用提拉法成功生长15at.%Yb³⁺:GSO单晶, 并用Reitveld全谱拟合确定了其晶体结构, 空间群为 $P2_1/c$ (No. 14), 晶格常数为 $a = 9.11931(14)$ Å, $b = 7.0130(4)$ Å, $c = 6.73151(24)$ Å, $\beta = 107.485(8)^\circ$, 单胞体积为 $V = 410.737(23)$ Å³, 密度 $\rho = 6.910$ g/cm³. 光谱参数计算结果表明, 其上能级寿命为1.14 ms与实验值1.06 ms接近, 积分发射截面为 3.2×10^{-20} m². 晶体的吸收光谱和发射光谱表现为带状, 且具有大的吸收截面和发射截面. 在860—990 nm吸收带内, 主要吸收峰是899 nm, 924 nm, 941 nm和976 nm, 与其对应的吸收截面是 0.20×10^{-20} cm², 0.30×10^{-20} cm², 0.21×10^{-20} cm²和 0.52×10^{-20} cm²; 在950—1150 nm发射带内, 主要发射峰是976 nm, 1009 nm, 1030 nm, 1048 nm和1088 nm, 与其对应的发射截面为 0.51×10^{-20} cm², 0.37×10^{-20} cm², 0.97×10^{-20} cm², 0.46×10^{-20} cm²和 0.33×10^{-20} cm². 激光性能评估表明, 该晶体有望采用大功率激光二极管抽运实现超短脉冲和可调谐激光输出.

感谢中国科学院上海光学精密机械研究所赵广军研究员在Yb³⁺:Gd₂SiO₅晶体生长中提供的籽晶.

- [1] Krupke W F 2000 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron* **6** 1287
- [2] Georges B 2008 *J. Alloys and Compd.* **451** 1
- [3] Siebold M, Bock S, Schramm U, Xu B, Doualan J L, Camy P, Moncorgé R 2009 *Appl. Phys. B* **97** 327
- [4] Yan C F, Zhao G J, Su L B, Xu X D, Zhang L H, Jun X 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 1325
- [5] Xue Y H, Wang Q Y, Chai Lu, Liu Q W, Zhao G J, Su L B, Xu X D, Xu J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 456 (in Chinese) [薛迎红, 王清月, 柴路, 刘庆文, 赵广军, 苏良碧, 徐晓东, 徐军 2006 物理学报 **55** 456]
- [6] Li W X, Hao Q, Zhai H, Zeng H P, Lu W, Zhao G J, Yan C F, Su L B, Xu J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 101125
- [7] Li W X, Pan H F, Ding L E, Zeng H P, Lu W, Zhao G J, Yan C F, Su L B, Xu J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 221117
- [8] Hao Q, Li W X, Zeng H P 2007 *Opt. Express* **15** 16754
- [9] Xue Y H, Wang C Y, Liu Q W, Li Y F, Chai Lu, Yan C F, Zhao G J, Su L B, Xu X D, Xu J 2006 *IEEE J. Quantum Elect.* **42** 517
- [10] Hao Q, Li W X, Wu E, Zeng H P 2009 *IEEE J. Quantum Elect.* **45** 86
- [11] Li W X, Hao Q, Zhai H, Zeng H P, Lu W, Zhao G J, Zheng L H, Su L B, Xu J 2007 *Opt. Express* **15** 2354
- [12] Smolin Y I, Tkachev S P 1969 *Kristallogr.* **14** 14; ICSD No.27728
- [13] Larson A C, Von Dreele R B 2004 *Los Alamos National Laboratory Report No. LAUR* 86
- [14] Zhang Q L, Xiao J Z, Sun D L, Wang A H, Yin S T 2004 *Spectrosc. Spect. Anal.* **24** 1157 (in Chinese) [张庆礼, 肖敬忠, 孙敦陆, 王爱华, 殷绍唐 2004 光谱学与光谱分析 **24** 1157]
- [15] Zhang Q L, Zhou W L, Liu W P, Ding L H, Luo J Q, Yin S T, Jiang H H 2010 *Acta Opt. Sin.* **30** 849 (in Chinese) [张庆礼, 周文龙, 刘文鹏, 丁丽华, 罗建乔, 殷绍唐, 江海河 2010 光学学报 **30** 849]
- [16] Zang J C, Li X, Shan B R, Liu Y H, Liu Y L 2006 *Chin. J. Lasers* **33** 565 (in Chinese) [臧竞存, 李晓, 单秉锐, 刘燕行, 刘玉龙 2006 中国激光 **33** 565]
- [17] Deloach L D, Stephen A. Payne, Larry K. Smith, Wayne L. Kway, William F. Krupke 1994 *J. Opt. Soc. Am. B* **11** 269

Structure and spectral properties of $\text{Yb}^{3+}:\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ crystal*

Ning Kai-Jie^{1)2)†} Zhang Qing-Li¹⁾ Zhou Peng-Yu¹⁾²⁾ Yang Hua-Jun¹⁾²⁾
Xu Lan¹⁾²⁾ Sun Dun-Lu¹⁾ Yin Shao-Tang¹⁾

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

2) (*Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 26 June 2011; revised manuscript received 14 November 2011)

Abstract

15at.% $\text{Yb}^{3+}:\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ crystal with a size of $\phi 30 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$ is grown by the Czochralski method, and its lattice parameters, atom coordinates and temperature factors are determined by the full-profile Rietveld refinement method. Its spectral parameters of oscillator strength, line strength, transition probability, energy lifetime and integral emission cross-section for $\text{Yb}^{3+} F_{7/2}^{3+2} \leftrightarrow F_{5/2}^{2+}$ transition are calculated using the absorption spectrum. And the laser performance evaluation shows that this crystal is a potential laser crystal with relatively high threshold, and could be used as a medium of tunable or ultra-fast laser pumped by high-power laser diode.

Keywords: crystal growth of $\text{Yb}^{3+}:\text{Gd}_2\text{SiO}_5$, crystal structure, absorption spectra, emission spectra

PACS: 81.10.Fq, 61.10.Nz, 71.35.Cc, 79.20.La

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90922003, 50872135, 50932005), and the Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No.YYYY-1002).

† E-mail: kaijie_ning@163.com