

5 at% Yb<sup>3+</sup>: YNbO<sub>4</sub> 的提拉法晶体生长和光谱特性\*周鹏宇<sup>1)2)†</sup> 张庆礼<sup>1)</sup> 杨华军<sup>1)2)</sup> 宁凯杰<sup>1)2)</sup> 孙敦陆<sup>1)</sup> 罗建乔<sup>1)</sup> 殷绍唐<sup>1)</sup>

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)

(2012年3月31日收到; 2012年6月13日收到修改稿)

用提拉法生长了新型激光晶体 5 at% Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub>, 测量了它的吸收和光致发光光谱, 计算了它的吸收和发射截面, 并对其激光性能进行了评估. Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 的吸收半峰全宽为 17 nm, 吸收峰位于 933, 955, 974 和 1003 nm, 相应的吸收截面分别为  $0.73 \times 10^{-20}$ ,  $1.85 \times 10^{-20}$ ,  $0.86 \times 10^{-20}$  和  $0.44 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>; 最大吸收截面值为 Yb<sup>3+</sup>:YAG 的两倍. 光致发光谱的发射带的中心位置处于 1020 nm 附近, 相应的半高宽为 41 nm, 是 Yb<sup>3+</sup>:YAG 的 3 倍; Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 在 955, 974, 1005, 1021 和 1030 nm 处都有着较大的发射截面, 截面值分别为  $0.69 \times 10^{-20}$ ,  $0.86 \times 10^{-20}$ ,  $1.81 \times 10^{-20}$ ,  $1.11 \times 10^{-20}$  和  $0.57 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>, 最大发射截面值与 Yb<sup>3+</sup>:YAG 相当. Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 晶体的宽发射带有利于实现相应波长的超短脉冲和可调谐激光输出, 表明它是在这些领域非常有希望的全固态工作物质.

关键词: Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub>, 晶体生长, 光谱性质

PACS: 81.10.-h, 71.35.Cc, 79.20.La

## 1 引言

Yb<sup>3+</sup> 的电子层构型为 4f<sup>13</sup>, 相应的只有两个电子多重态, 分别是基态 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 和激发态 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>. 上、下能级在晶场作用下会产生能级分裂, 从而可形成准三或准四能级的激光运转机理. Yb<sup>3+</sup> 独特的电子层结构使其相关掺杂的晶体材料具有以下优点<sup>[1-3]</sup>:

1) Yb<sup>3+</sup> 较小的量子缺陷使其在抽运过程中产生的废热较少.

2) Yb<sup>3+</sup> 能级结构简单, 不存在交叉弛豫、上转换和激发态吸收等过程.

3) Yb<sup>3+</sup> 在 1 μm 附近的宽发射带有利于实现相应的可调谐和超短激光脉冲输出.

4) Yb<sup>3+</sup> 在 970 和 940 nm 附近都有着宽而强的吸收带, 因此非常适合使用已经商业化的激光二极管进行抽运.

5) 同时, Yb<sup>3+</sup> 的激发态能级寿命较长 (在毫秒量级), 有利于储能, 因此其掺杂的激光材料可用作高功率、大能量、全固态的激光工作物质.

目前, 在已经发现的晶体中, 有一半以上是属于低对称性 (正交、单斜、三斜) 的, 它们为探索新型 Yb<sup>3+</sup> 掺杂晶体材料提供了丰富的资源. 低对称性晶体的物理性质表现出较强的各向异性, 可能使掺杂的激活离子的光谱更加丰富 (比如, 出现性质优异的新波长或波段) 或还可能存在其他多种功能效应<sup>[4]</sup>. 近年来, 一些关于 Yb<sup>3+</sup> 掺杂的空间群属于单斜晶系的晶体受到了关注和研究; 例如 Yb<sup>3+</sup>:GdTaO<sub>4</sub><sup>[5]</sup>, Yb<sup>3+</sup>:YTaO<sub>4</sub><sup>[6]</sup> 和 Yb<sup>3+</sup>:RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (RE = Y, Gd, Lu)<sup>[7-10]</sup> 等, 它们有着较宽的发射带和较高的激光效率, 表现出了良好的应用前景.

稀土铈酸盐具有丰富的物理 (铁电、压电、热电和电光等) 性质和良好的化学稳定性; 作为激光介质, Nd<sup>3+</sup> 激活的稀土铈酸盐晶体得到了一定的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 90922003, 50772112, 50872135, 50932005) 和中科院知识创新项目 (批准号: YYYJ-1002) 资助的课题.

† E-mail: neozpy@mail.ustc.edu.cn

研究<sup>[11]</sup>. 而且近些年来, 由于  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂的  $\text{YNbO}_4$  以及相类似体系的多晶粉末在 X 射线激发下可分别产生 610 nm 附近的红光和 540, 550 nm 附近的绿光, 使它们在显示、照明等方面具有一定的应用价值, 从而得到了相对较多的关注<sup>[12-17]</sup>. 不过从总体上来说, 关于其他三价稀土离子掺杂的稀土正铌酸盐的光谱性质的报道目前还比较少.

室温下,  $\text{YNbO}_4$  只有褐钇铌矿型 (空间群符号为  $C2/c$ ) 一种结构<sup>[18]</sup>: 晶胞参数为,  $a = 7.037 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.945 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.298 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 134.07^\circ$ ; 每个单胞中含有四个  $\text{YNbO}_4$  分子, 其中  $\text{Nb}^{5+}$  和  $\text{Y}^{3+}$  是处于具有  $C_2$  对称的格点上,  $\text{O}^{2-}$  有着两种不同的占位方式且都为  $C_1$  对称性;  $\text{Nb}^{5+}$  位于与其最近邻的四个  $\text{O}^{2-}$  所组成的畸变四面体的中心位置; 而  $\text{Y}^{3+}$  周围  $\text{O}^{2-}$  的配位数为 8, 形成畸变的立方体.  $\text{Yb}^{3+}$  掺入  $\text{YNbO}_4$  后将替代  $\text{Y}^{3+}$ , 占据  $C_2$  低对称格位, 有利于解除 f—f 发光跃迁禁戒. 本文使用提拉法生长了 5 at%  $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体, 并初步分析了它的光谱特性, 结果表明它有着比  $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$  更大的发射半峰全宽 (FWHM) 和吸收截面值, 因此它有望成为一种新型的实现可调谐和超短脉冲激光的全固态激光工作物质.

## 2 实验

按照原子数分数为 5 at%  $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  的浓度分别称取纯度为 99.999% 的氧化物原料  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  配料, 利用模具将混合均匀的粉料压块, 再将块料放入马弗炉中进行预烧结; 然后把处理好的原料块放入铱金坩锅中, 在氮气气氛下, 使用西安理工大学生产的 SJ783 提拉单晶炉进行晶体生长. 单晶生长经过了放肩、等径、收尾等过程, 相应的拉速为 0.5—1.5 mm/h, 转速为 3—7 r/min; 获得了尺寸为  $\phi 30 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$  的 5 at%  $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体; 晶体生长结束后, 将其缓慢降温至室温. 最后, 选取晶体中透明无散射部分切割、抛光成 3.07 mm 厚的晶片作为光谱测试样品.

用美国 Lambda950 紫外 - 可见 - 红外分光光度计测量了 5 at%  $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体室温 ( $T = 300 \text{ K}$ ) 和低温 ( $T = 8 \text{ K}$ ) 的条件下的透过谱; 用法国 JONIYVON YVON FLUOROLOG 3 TAU 荧光光谱仪测量了 5 at%  $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体室

温 ( $T = 300 \text{ K}$ ) 和低温 ( $T = 8 \text{ K}$ ) 的条件下的光致发光光谱, 同时还利用 918 nm 光激发测试了在室温条件下其 1020 nm 的荧光衰减情况.

## 3 结果和讨论

### 3.1 透过谱测量晶体折射率

图 1 是 5 at%  $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体 400—1800 nm 的透过谱, 从图中可以看出该晶体在相应的监测波长范围内主要存在四个明显的吸收峰: 位于 954.9 nm 的吸收峰为最强, 其次为 974, 933.3 和 1002.7 nm 的吸收峰, 与它们相对应的透过率分别为 1.53%, 12.28%, 15.89% 和 29.52%. 同时, 在长波波段, 晶体样品的最大透过率为 77%.

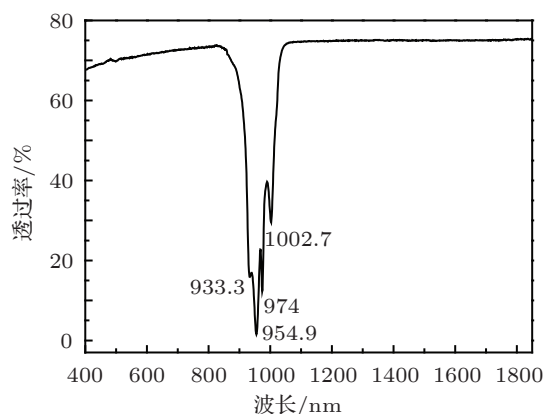


图 1 室温下 5 at%  $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体的透过谱

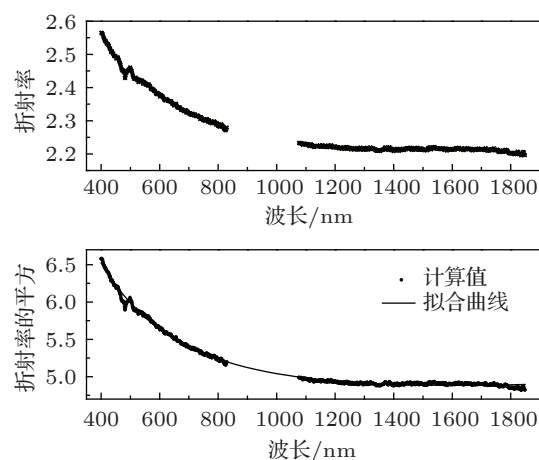


图 2 由透过谱计算的 5 at%  $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  的折射率、折射率平方值和 Sellmeier 方程拟合曲线

根据文献 [19], 依照透过光强的变化可以确定晶体样品的折射率, 并将计算所得到的折射率利用

如下形式的 Sellmeier 方程进行拟合:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2. \quad (1)$$

拟合所得到的四个常数参量值分别为:  $A = 4.5440$ ,  $B = 467665.596 \text{ nm}^2$ ,  $C = -77583.488 \text{ nm}^2$ ,  $D = -6.352 \times 10^{-8} \text{ nm}^{-2}$ . 图 2 给出了由透过谱的透明波段实验数据计算获得的折射率和折射率平方的值以及利用 Sellmeier 方程对折射率平方数据进行拟合所得的曲线.

### 3.2 发光光谱性能

图 3 中展示的是 5 at%Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 晶体在  $T = 8 \text{ K}$  和  $300 \text{ K}$  下利用  $920 \text{ nm}$  光激发所得到的发射谱, 以及该晶体在  $T = 8 \text{ K}$  时的透过谱; 图中标出了  $T = 8 \text{ K}$  的发射谱和透过谱相应的不同发射和吸收峰的峰位. 通过比较可发现,  $T = 8 \text{ K}$  时样品发射谱的各个发射峰较为锐利、清晰可辨, 其最强峰位于  $1000.7 \text{ nm}$ ; 而  $T = 300 \text{ K}$  下的 Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 晶体的光致发光谱是由一个中心位于  $1020 \text{ nm}$  附近的发射带构成, 相应的 FWHM 约为  $41 \text{ nm}$ . 在  $T = 300 \text{ K}$  时, 发射谱的整体强度比  $T=8\text{K}$  时的明显降低, 在  $1000$  和  $1005 \text{ nm}$  附近的光强变化尤为显著, 据此可大致推知当 Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 晶体处于较高温时, 相应能级跃迁的再吸收或晶格振动对与这两个波长所对应的能级跃迁的影响较为严重. 同时, 观察  $T = 8\text{K}$  时晶体样品的吸收谱可以看到相应波长范围内只有一个位于  $1003 \text{ nm}$  附近的吸收峰, 根据低温发射谱可以推测此处的吸收峰应该是由  $1000$  和  $1005 \text{ nm}$  附近的吸收相叠加所形成的. 在低温发射谱中, 除了  $973.6, 1000.7, 1005.1, 1019.4$  和  $1027.9 \text{ nm}$  处可以观察到较为明显的发射峰之外, 在其附近的  $1005.1$  和  $1015.4 \text{ nm}$  处也存在着较强的光发射, 不过该处的发射峰很可能是由  $1000.7 \text{ nm}$  处的发光与声子耦合所形成的. 对于 Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 晶体而言, 由于发射谱中的  $973.6 \text{ nm}$  发射峰与吸收谱中的  $974 \text{ nm}$  的强吸收峰的峰位相重合, 因此该波长不适合作为激光输出波长. 但 5 at%Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 晶体在  $1020$  和  $1030 \text{ nm}$  处都有着较强的发射峰, 且相应的发射带的半高全宽多达  $41 \text{ nm}$  (Yb<sup>3+</sup>:YAG 在  $1025 \text{ nm}$  处仅为  $12 \text{ nm}$ <sup>[20]</sup>), 而且它在其透过谱中与之相对应的波长附近的吸收相对较小, 因此对于

该晶体来说, 在这两个波长附近有望实现可调谐和超短脉冲激光输出.

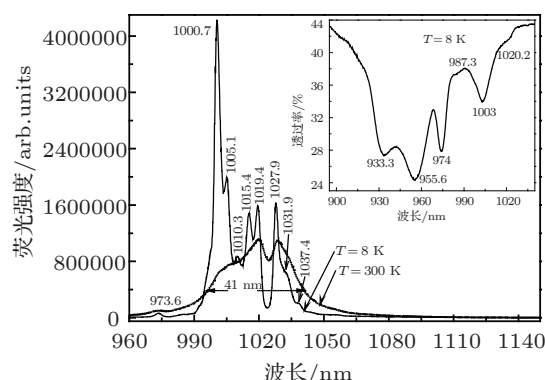


图 3 5 at%Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 晶体的低温 ( $T = 8 \text{ K}$ ) 透过谱和  $920 \text{ nm}$  光激发下的发射谱 ( $T = 8 \text{ K}, 300 \text{ K}$ )

在晶体场环境中, Yb<sup>3+</sup> 所处格位对称性为立方对称性时, Yb<sup>3+</sup> 的基态  $^2F_{7/2}$  和激发态  $^2F_{5/2}$  分别分裂成三个和二个 Stark 子能级; 当结构的对称性低于立方对称性时, Yb<sup>3+</sup> 的基态  $^2F_{7/2}$  和激发态  $^2F_{5/2}$  分别分裂成四个和三个 Stark 子能级; 由于 Yb<sup>3+</sup> 取代 Y<sup>3+</sup>, 在 YNbO<sub>4</sub> 晶格中占据  $C_2$  格位, 因此相应的  $^2F_{7/2}, ^2F_{5/2}$  能级分裂情况为<sup>[21]</sup>  $^2F_{7/2} \rightarrow 4\Gamma_{3,4}, ^2F_{5/2} \rightarrow 3\Gamma_{3,4}$ .

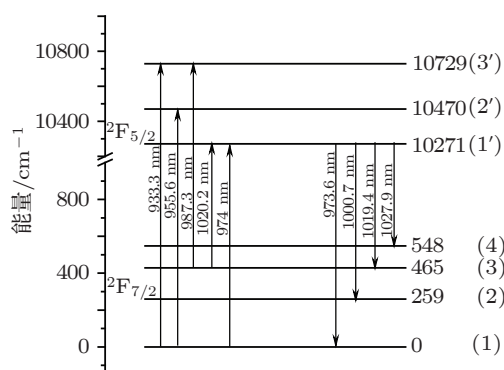


图 4 Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 晶体中 Yb<sup>3+</sup> 的基态  $^2F_{7/2}$  和激发态  $^2F_{5/2}$  的 Stark 能级分裂图

通过比对 5 at%Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 晶体处于低温时的透射谱和发射谱, 可知其中 Yb<sup>3+</sup> 的零声子线应位于  $974 \text{ nm}$  附近; 同时, 综合 5 at%Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 晶体低温下的透射和发射光谱的测试结果, 可分析得出 Yb<sup>3+</sup> 离子在 YNbO<sub>4</sub> 晶体中的上、下能级的 Stark 分裂情况. 如图 4 所示,  $^2F_{7/2}$  的能级分裂成能量分别为  $0, 259, 465$  和  $548 \text{ cm}^{-1}$  的四个 Stark 子能级, 而  $^2F_{5/2}$  的能级分裂为  $10271, 10470$  和  $10729 \text{ cm}^{-1}$  三个 Stark 子能级. 根据能

线图可知, 吸收谱中 955.6nm 处的吸收峰可能来自于  ${}^2F_{7/2}$  分裂的最低晶场能级到  ${}^2F_{5/2}$  分裂的次高晶场能级的跃迁吸收, 而 987.3nm 处的吸收峰可能来自于  ${}^2F_{7/2}$  分裂的次高晶场子能级到  ${}^2F_{5/2}$  分裂的最高晶场子能级的跃迁吸收. 计算表明,  $\text{Yb}^{3+}$  在  $\text{YNbO}_4$  晶体中的基态能级  ${}^2F_{7/2}$  的分裂值为  $548 \text{ cm}^{-1}$ , 激发态能级  ${}^2F_{5/2}$  的分裂值为  $458 \text{ cm}^{-1}$ .

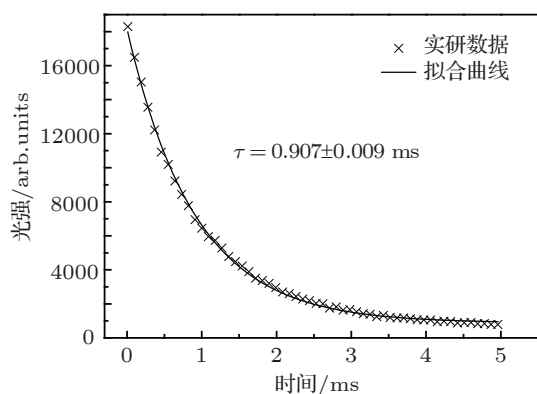


图5 室温下监测 5 at% $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体的 1020 nm 荧光衰减曲线 (918 nm 激发)

由于吸收带和发射带所对应的波段部分重合, 使得  $\text{Yb}^{3+}$  离子存在较强的再吸收效应, 因此  $\text{Yb}^{3+}$  离子掺杂的相关激光材料在与其吸收谱相重合的波段范围内的发射谱不易准确测得, 这也就给利用发射谱数据计算相应发射截面带来了不便, 所计算的结果也不能真实的反应其光谱性质. 不过, 对于  $\text{Yb}^{3+}$  离子存在强吸收的波段, 发射截面可由倒易法计算获得, 这种方法所得到的光谱反映的是没有自吸收效应影响的本征线形<sup>[22]</sup>; 具体过程如下所示:

$$\sigma_{\text{em}}(\nu) = \sigma_{\text{abs}}(\nu) \frac{Z_{\text{L}}}{Z_{\text{U}}} \exp\left[\frac{E_{\text{ZL}} - h\nu}{k_{\text{B}}T}\right], \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{abs}} = \alpha/N, \quad (3)$$

其中,  $\sigma_{\text{em}}(\nu)$  和  $\sigma_{\text{abs}}(\nu)$  分别代表某一频率  $\nu$  的发射截面和吸收截面;  $\alpha$  代表吸收系数 (根据文献 [23, 24], 由晶体样品的透过谱计算获得);  $N$  代表单位体积内的激活离子的个数;  $E_{\text{ZL}}$  代表激发态  ${}^2F_{5/2}$  和基态  ${}^2F_{7/2}$  中最低的 Stark 分裂的能量差 (即零声子线的能量值);  $k_{\text{B}}$  为 Boltzman 常数,  $T$  为温度;  $Z_{\text{L}}$  和  $Z_{\text{U}}$  分别代表下能级和上能级的配分函数, 其表达式为

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (4)$$

式中  $g_i$  为相应的 Stark 能级的简并度 (对于处在低于立方对称性格位上的  $\text{Yb}^{3+}$  离子而言, 其各个 Stark 子能级是等同的, 都为 2, 因此可以将该系数消除);  $E_i$  为  ${}^2F_J$  ( $J = 5/2, 7/2$ ) 第  $i$  个 Stark 能级的能量值, 求和包括每一个  ${}^2F_J$  的 Stark 子能级. 相应的, 根据  $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体的能结构所计算获得的  $Z_{\text{L}}/Z_{\text{U}}$  值约为 0.96.

不过倒易法也存在一定的问题: 在实际测量晶体透过谱的实验过程中, 由于晶体加工质量的好坏、测试条件的限制以及计算上的误差, 会使得一些时候算得的吸收系数在晶体无吸收的波段存在误差而不是严格为零. 这使得吸收截面的计算值会存在一定的背底, 那么由 (2) 式可知, 这将可能导致发射截面的计算值在相应波段下 (尤其在波长大于零声子线的长波段) 产生严重的发散.

若不考虑再吸收对发射光谱的影响, 就可利用 Füchtbauer-Ladenburg 方法来计算  $\text{Yb}^{3+}$  离子的发射截面<sup>[22, 25]</sup>, 具体表达式如下所示:

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

式中,  $\tau$  为上能级的荧光寿命,  $n$  为折射率,  $c$  为光速,  $I(\lambda)$  为波长  $\lambda$  处的发射光强.

首先, 利用 Füchtbauer-Ladenburg 公式计算了 5 at% $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体 940—1080 nm 的发射截面, 其中计算所用到的上能级寿命是由拟合室温下 1020 nm 的实验荧光衰减曲线获得, 如图 5 所示. 同时, 由于 5 at% $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体在波长小于 1040 nm 的一侧存在着较强的吸收, 因此对于这一波段又采用倒易法根据其吸收光谱数据对相应的发射截面进行了再计算. 它们具体的计算情况如图 6 所示, 同时该图中还给出了计算得到的室温下 5 at% $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体的吸收截面曲线.

在图 6 中, 通过比较波长范围小于 1027nm 一侧的由两种不同方法计算所得到的 5 at% $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体的发射截面曲线, 可以清楚的看到, 用 Füchtbauer-Ladenburg 公式计算的结果要比用倒易法计算的数值小得多, 尤其在波长范围小于 1100 nm 的一侧, 使用 Füchtbauer-Ladenburg 公式的计算值已经变的十分小了, 几乎为零. 同时计算结果表明, 利用倒易法计算的室温下 5 at% $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体的发射截面极值点分别位于 955, 974, 1005 和 1021 nm 处, 相应的截面值分别为  $0.69 \times 10^{-20}$ ,  $0.86 \times 10^{-20}$ ,  $1.81 \times 10^{-20}$



和  $1.11 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . 而在大于  $1027 \text{ nm}$  的一侧, 使用两种不同方法计算的发射截面曲线相对而言符合的较好. 不过, 由于  $5 \text{ at\% Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体的吸收截面曲线在  $1030 \text{ nm}$  附近不存在吸收峰, 这使得利用倒易法计算的发射截面曲线在这一区间也不能显示出相应的发射峰.

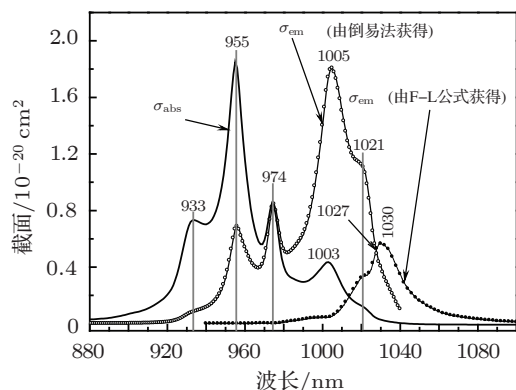


图6 室温下  $5 \text{ at\% Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体的吸收截面和发射截面光谱

由图6中  $5 \text{ at\% Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  的吸收截面曲线可以看到其吸收截面极值分别位于  $933, 955, 974$  和  $1003 \text{ nm}$  处, 相应的截面值分别为  $0.73 \times 10^{-20}, 1.85 \times 10^{-20}, 0.86 \times 10^{-20}$  和  $0.44 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . 其中,  $955 \text{ nm}$  吸收峰的截面值最大且为宽带吸收, 因此可以选择此波长利用激光二极管 (LD) 进行抽运. 虽然目前输出光在此波长附近的 LD 还尚不多见, 但是由吸收谱可知, 对于该晶体而言, 仍可选用  $940$  和  $970 \text{ nm}$  的 LD 作为合适的抽运源 ( $5 \text{ at\% Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体在  $940$  和  $970 \text{ nm}$  处的吸收截面值分别为  $0.7 \times 10^{-20}$  和  $0.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ).  $974 \text{ nm}$  零声子线附近存在较强的吸收, 使其不宜作为  $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体的激光输出波长. 不过, 使用两种不同的方法所计算的结果都表明  $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体在  $1021 \text{ nm}$  附近有着较大的发射截面值, 同时在  $1005\text{—}1030 \text{ nm}$  波段的吸收截面较小, 因而相应的  $1005, 1021$  和  $1030 \text{ nm}$  可作为适合激光的输出波长.

将上述的计算结果与  $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$  的一些相应的光谱参数<sup>[5]</sup> 进行比较, 发现  $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  的最大的吸收截面的 FWHM 和最大发射截面值都与  $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$  相当, 且有着三倍于  $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$  的发射半高宽和两倍于  $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$  的最大吸收截面值.

因此, 这会使得  $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体在实际应用中有着比  $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$  更宽的激光调谐波长范围. 另外, 激光脉冲的宽度反比于发射光谱宽度<sup>[4]</sup>, 因而,  $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  的理论超短脉冲宽度将是  $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$  的  $1/3$ .

### 3.3 激光性能评估

激光晶体的激光性能可通过其吸收和发射截面进行评估, 主要的表征参量有最小粒子数  $\beta_{\min}$ , 饱和抽运强度  $I_{\text{sat}}$  和最小抽运强度  $I_{\min}$ ; 具体表达式分别为<sup>[25]</sup>

$$I_{\min} = \beta_{\min} I_{\text{sat}}, \quad (6)$$

$$\beta_{\min}(\lambda_{\text{em}}) = \frac{\sigma_{\text{abs}}(\lambda_{\text{em}})}{\sigma_{\text{abs}}(\lambda_{\text{em}}) + \sigma_{\text{em}}(\lambda_{\text{em}})}, \quad (7)$$

$$I_{\text{sat}}(\lambda_{\text{ex}}) = \frac{h\nu_{\text{ex}}}{\sigma_{\text{abs}}(\lambda_{\text{ex}})\tau_{\text{em}}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{ex}}\sigma_{\text{abs}}(\lambda_{\text{ex}})\tau_{\text{em}}}, \quad (8)$$

其中,  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda_{\text{em}})$  和  $\sigma_{\text{em}}(\lambda_{\text{em}})$  是选择  $\lambda_{\text{em}}$  作为激光输出波长时所对应的吸收和发射截面;  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda_{\text{ex}})$  表示的是选择  $\lambda_{\text{ex}}$  作为抽运波长时所对应的吸收截面;  $h$  为普朗克常数;  $c$  为光速;  $\tau_{\text{em}}$  为荧光寿命. 由上面的公式可知,  $I_{\min}$  表示是在不考虑其他光损耗的情况下, 刚好能实现激光输出时所需的抽运光强. 由此可知, 对于某种激光材料而言, 容易实现具有较小  $I_{\min}$  值的波长的激光输出; 或者更进一步地讲, 对于特定波长而言, 有着较大的吸收和发射截面、较小的再吸收效应和较长的荧光寿命的激光材料更容易实现相应的激光运转.

根据以上所述过程, 对  $5 \text{ at\% Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体激光性能进行了评估. 由于用 Füchtbauer-Ladenburg 方法和倒易法分别计算的发射截面曲线在  $1027 \text{ nm}$  附近相互交叉, 同时又因为两种方法分别在计算晶体处于强吸收和无吸收的波段的发射截面有着其各自不同的优势和不足, 所以综合考虑, 为了能较好的反应  $5 \text{ at\% Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体的激光特性, 对其评估所使用的发射截面数据在小于  $1027 \text{ nm}$  的一侧为倒易法的计算值, 而在大于  $1027 \text{ nm}$  的一侧是 Füchtbauer-Ladenburg 方法的计算值.

表 1 室温下 5 at%Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 晶体与其他的几种 Yb<sup>3+</sup> 掺杂晶体的激光性能参数

样本	$\sigma_{\text{abs}}/10^{-20} \text{ cm}^2$	$I_{\text{sat}}/\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\sigma_{\text{em}}/10^{-20} \text{ cm}^2$	$\beta_{\text{min}}$	$I_{\text{min}}/\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$
			1.81(1005 nm)	0.24	2.76
Yb:YNbO <sub>4</sub>	1.85(955 nm)	11.5	1.11(1021 nm)	0.19	2.18
			0.57(1030 nm)	0.23	2.65
Yb:Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.16(978 nm)	19.4	0.95(1032 nm)	0.06	1.16
Yb:YAG	0.86(935 nm)	40.1	2.50(1030 nm)	0.04	1.60
Yb:Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.23(978 nm)	17.0	0.95(1034.5 nm)	0.07	1.19
			0.66(1030 nm)	0.061	1.366
Yb:GSO	0.69(925 nm)	22.397	0.38(1048 nm)	0.036	0.806
			0.41(1088 nm)	0.021	0.470
Yb:FAP	10.0(905 nm)	2.0	5.9(942 nm)	0.05	0.09

表 1 综合了一些对 5 at%Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 晶体评估的具体数据结果,同时还列出了 Yb<sup>3+</sup> 掺杂的其他几种激光晶体的数据 [5,26]. 通过比较可以发现, 5 at%Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 晶体的最小抽运强度  $I_{\text{min}}$  比其他几种晶体的要高, 一个很主要的原因是 Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 的发射带与吸收带的重叠较为严重, 且相应波段内有着较强的吸收. 为提高 Yb<sup>3+</sup> 对抽运光的吸收效率, 一般可通过较高浓度掺杂来实现 [3], 由于 Yb<sup>3+</sup> 与 Y<sup>3+</sup> 的离子半径相近 (Yb<sup>3+</sup> 为 0.86 Å, Y<sup>3+</sup> 为 0.89 Å), 且室温下 YNbO<sub>4</sub> 和 YbNbO<sub>4</sub> 的晶体结构相似 [11], 因此应能实现 YNbO<sub>4</sub> 晶体基质的 Yb<sup>3+</sup> 较高浓度掺杂; 并可同过进一步的浓度优化寻找出相对高效率的掺杂浓度 [3].

激光的增益特性可由激光晶体的增益截面来进行表征, 它具体的表达式 [25] 为

$$\sigma_g(\lambda) = \beta\sigma_{\text{em}}(\lambda) - (1 - \beta)\sigma_{\text{abs}}(\lambda). \quad (9)$$

应注意, 此处的  $\beta$  为粒子布居数反转比例, 即激光上能级反转粒子数浓度与总粒子数的比值; 在  $\beta$  一定时, 较大的发射截面和较小的自吸收效应有利于产生大的激光增益. 图 7 分别给出了 5 at%Yb:YNbO<sub>4</sub> 晶体在  $\beta = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  和 1 时激光增益特性与波长的关系图. 从图中可以看出, 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 0.25 时, 1020 nm 波长附近已经开始出现了明显的正增益, 说明 Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 晶体有望使用大功

率 LD 抽运源从而实现激光输出.

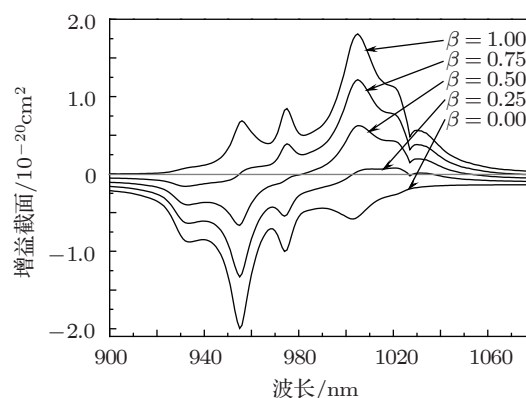


图 7 5 at%Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 在不同反转粒子数比例  $\beta$  时的增益截面光谱  $\sigma_g$

## 4 结论

用提拉法生长了 5 at%Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> 晶体. 根据其低温 ( $T = 8 \text{ K}$ ) 及室温 ( $T = 300 \text{ K}$ ) 下的吸收和发射光谱确定了 Yb<sup>3+</sup> 相应的能级结构. 室温下该晶体的吸收光谱和发射光谱表现为宽带, 它们的 FWHM 分别为 17 和 41 nm. 在 920—1030 nm 的吸收带内, 对应于 933, 955, 974 和 1003 nm 吸收峰的截面值为  $0.73 \times 10^{-20}$ ,  $1.85 \times 10^{-20}$ ,  $0.86 \times 10^{-20}$  和  $0.44 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ; 在 940—1040 nm 发射带内, 对应 955, 974, 1005, 1021 和 1030 nm 发射峰的截面为  $0.69 \times 10^{-20}$ ,  $0.86 \times 10^{-20}$ ,  $1.81 \times 10^{-20}$ ,  $1.11 \times 10^{-20}$  和  $0.57 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . 最后, 还对它的激光性能进行了评估, 它虽然有着相对较大的激光阈值, 不过可以通过进一步优化 Yb<sup>3+</sup> 离子的掺杂

浓度来实现  $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  晶体较高效率的激光运转. 综上所述, 可以看出,  $\text{Yb}^{3+}:\text{YNbO}_4$  是有望成为

适合高功率 LD 抽运, 实现超短脉冲和可调谐激光输出的新型激光晶体材料.

- [1] Qiu H W, Mao Y L, Dong J, Deng P Z, Xu J, Chen W 2002 *Chinese J. Quant. Electron.* **19** 1 (in Chinese) [邱宏伟, 毛艳丽, 董俊, 邓佩珍, 徐军, 陈伟 2002 量子电子学报 **19** 1]
- [2] 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]
- [3] Wang X D, Zhao Z W, Xu X D, Song P X, Jiang B X, Xu J, Deng P Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4558 (in Chinese) [王晓丹, 赵志伟, 晓东, 宋平新, 姜本学, 徐军, 邓佩珍 2006 物理学报 **55** 4558]
- [4] Zhang H J, Jiang M H 2008 *J. Inorg. Mater.* **23** 417 (in Chinese) [张怀金, 蒋民华 2008 无机材料学报 **23** 417]
- [5] 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]
- [6] Ding L H, Zhang Q L, Zhou W L, Liu W P, Yin S T 2009 *The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics*, ShangHai, China, 2009 pp2
- [7] Gaume R, Haumesser P H, Viana B, Vivien D, Ferrand B, Aka G 2002 *Opt. Mater.* **19** 81
- [8] Yan C, Zhao G, Zhang L, Xu J, Liang X Y, Juan D, Li W X, Pan H F, Ding L G, Zeng H P 2006 *Solid State Commun.* **137** 451
- [9] Xue Y C, Wang Q Y, Chai L, Liu Q W, Zhao G J, Su L B, Xu X D, Xu J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 457 (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** 457]
- [10] Jacquemet M, Jacquemet C, Janel N, Druon F, Balembois F 2005 *Appl. Phys.* **B 80** 171
- [11] Sych A M, Golub A M 1977 *Russian Chem. Rev.* **46** 417
- [12] Choi S H, Anoop G, Suh D W, Kim K P, Lee H J, Yoo J S 2012 *J. Rare Earths* **30** 205
- [13] Lee E Y, Kim Y J 2010 *Thin Solid Films* **518** E72
- [14] Nazarov M, Kim Y J, Lee E Y, Min K I, Jeong M S, Lee S W, Noh D Y 2010 *J. App. Phys.* **107** 103104
- [15] Zhou Y, Ma Q, Lu M, Qiu M, Zhang A 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 19901
- [16] Xiao X Z, Yan B 2008 *J. Alloys Compd.* **456** 447
- [17] Xiao X Z, Yan B 2005 *J. Non-cryst. Solids* **351** 3634
- [18] Trunov V K, Efremov V A, Velikodnyi Y A, Averina I M 1981 *Kristallografiya* **26** 67
- [19] Zhang Q L, Yin S T, Wang Z B, Sun D L, Wan S M 2007 *J. Synth. Cryst.* **136** 111 (in Chinese) [张庆礼, 殷绍唐, 王召兵, 孙敦陆, 万松明 2007 人工晶体学报 **136** 111]
- [20] Chénais S, Duron F, Balembois F, Georges P, Brenier A, Boulon G 2003 *Opt. Mater.* **22** 99
- [21] Gschneidner K A Jr., LeRoy E 1996 *Handbook on the Physics and Chemistry of Rear Earths* (Vol. 23) (Elsevier Science B. V.) p267
- [22] Payne S A, Chase L L, Smith L K 1992 *IEEE. Quant. Electron.* **28** 2619
- [23] Zhang H W, Yang Q H, Xu J, Su L B 2007 *Acta Photonica Sin.* **36** 286 (in Chinese) [张红伟, 杨秋红, 徐军, 苏良碧 2007 光子学报 **36** 286]
- [24] Song P X, Zhao Z W, Xu X D, Den P Z, Xu J 2005 *Chinese J. Lasers* **32** 1433 (in Chinese) [宋平新, 赵志伟, 徐晓东, 邓佩珍, 徐军 2005 中国激光 **32** 1433]
- [25] DeLoach L D, Payne S A, Smith L K, Kway W L, Krupke W F 1994 *J. Opt. Soc. Am. B* **11** 269
- [26] Boulon G, Collombet A, Brenier A, Cohen-Adad Marie-Thérèse, Yoshikawa A, Kheirredine Lebbou, Lee J H, Fukuda T 2001 *Adv. Funct. Mater.* **11** 263

# Growth and spectral properties of 5 at% Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> crystal\*

Zhou Peng-Yu<sup>1)2)†</sup> Zhang Qing-Li<sup>1)</sup> Yang Hua-Jun<sup>1)2)</sup> Ning Kai-Jie<sup>1)2)</sup>  
Sun Dun-Lu<sup>1)</sup> Luo Jian-Qiao<sup>1)</sup> Yin Shao-Tang<sup>1)</sup>

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 31 March 2012; revised manuscript received 13 June 2012)

## Abstract

5 at%Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> crystal is grown by Czochralski(CZ) method. Its transmission and emission spectra are measured. The absorption peaks are located at 933, 955, 974 and 1003 nm with their corresponding absorption cross section values  $0.73 \times 10^{-20}$ ,  $1.85 \times 10^{-20}$ ,  $0.86 \times 10^{-20}$  and  $0.44 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>; and the FWHM of 955 nm absorption peak is 17 nm. Its emission band centered at 1020 nm with the FWHM is 41 nm, which is over three times that of Yb<sup>3+</sup>:YAG crystal. The emission cross section values of 955, 974, 1005, 1021 and 1030 nm peaks are calculated to be  $0.69 \times 10^{-20}$ ,  $0.86 \times 10^{-20}$ ,  $1.81 \times 10^{-20}$ ,  $1.11 \times 10^{-20}$  and  $0.57 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>, respectively, and the biggest one is comparable to that of Yb<sup>3+</sup>:YAG crystal. The laser parameters of 5 at% Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> crystal are evaluated and the results suggest that it is a potential all-solid-state pumped laser crystal in tunable and ultrafast lasers field.

**Keywords:** Yb<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub>, crystal growth, spectral properties

**PACS:** 81.10.-h, 71.35.Cc, 79.20.La

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90922003, 50772112, 50872135, 50932005), and the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No.YYYJ-1002).

† E-mail: neozpy@mail.ustc.edu.cn