

Abstract

21st century is the photoelectron era. Many developed countries regard the development of solid-state laser device to the height of national development strategies. The rapid developments of fiber communication, laser ranging and laser medical treatment need corresponding development of 1.5 μm wavelength lasers, which is eye-safe wavelength. People are more and more interested in the study of such lasers. As we all know, Er^{3+} is used as activation ion, and can generate near 1550 nm fluorescence through the transition of ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, such as crystal material $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3(\text{GdCOB}_4)$, $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (YCOB), YAG, YVO_4 , KGW and so on. But the absorption of Er^{3+} ion in the crystal from pump light and semiconductor laser is weak, which result in the high laser threshold of general doped Er^{3+} ion laser crystal. According to literature, Yb^{3+} ion in the crystal can be used as an effective sensitizer of Er^{3+} ion, and the absorption wavelength of Yb^{3+} ion is about 980 nm, which match with the wavelength of LD commercialization. It may improve pumping efficiency and it don't need the cooling system. So efficient, all-solid and structure-compact laser may be made. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ double-doped laser material has become one of interests in the research.

$\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ (short for KYW) crystal is an important laser host material, which is monoclinic system. The space group is $C_{2/c}$, $a = 10.61 \text{ \AA}$, $b = 10.29 \text{ \AA}$, $c = 7.49 \text{ \AA}$, $\beta = 130.65^\circ$. Crystal growth is the important branch of the materials science. In this paper, double-doped $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (the molar concentration of Er^{3+} and Yb^{3+} both are 5%) in $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ (Er / Yb: KYW) crystal was grown by Top Seeded Solvent Growth (TSSG). The complete monocrystal was obtained by optimizing crystal growth process parameters. In order to comparative study the spectrum property, Er:KYW and Yb:KYW with the same concentration as the double-doped crystal were grown by TSSG.

KYW crystal is birefringent crystal and has anisotropy. In this paper, the absorption spectra, fluorescence and up conversion spectra in main refractive index axes have been studied. The results showed that fluorescence intensity of the crystal made a great deal of difference by different direction. So the appropriate polarization direction of pumping light and crystal axes should be considered when the laser diode pumping laser is designed. The contrastive analysis between Er/Yb: KYW and Er:KYW and Yb:KYW showed that Yb^{3+} doped into Er: KYW as sensitizer was efficient and feasible.

KYW crystal with self-Raman characteristics is a potential laser crystal applied for multi-wavelength laser. In this paper, the incidence vibration and the absorbing vibration of the Raman vibration mode in different directions were experimented, and



the Raman vibration mode and anisotropy of KYW crystal were analyzed theoretically. It showed that different incident and receiving directions affected Raman spectra. The up conversion fluorescence of the double doped crystal were also studied.

The up conversion green glow and red glow were got through $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{KYW}$ crystal of 980nm LD pumping. The relative intensity of green glow was great but the red glow was low, because the concentration ratio of the crystals which was studied was 1:1. And the up conversion fluorescence in different directions were tested, the result showed that there were all clear up conversion green glow, which will provide with basic experiment data for people to look for laser medium for designing green laser.

Key words: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoping tungstate crystal, sensitization, top seeded solvent growth, flux-pulling technique, spectrum character, laser character

中文文摘

激光材料即激光工作物质,是激光器的核心部件,有固、液、气之分,其中激光晶体是固体激光材料中占主导地位的物质,是激光材料的发展重点。激光晶体主要由激光晶体基质和激活离子两者构成,其中基质材料决定了激光晶体的物理性能,激活离子的能级结构则决定了激光晶体的光谱特性,二者之间相互影响,相互联系。

Yb^{3+} 的电子构型为 $4f^{13}$, 仅有两个电子态——基态 ${}^2F_{7/2}$ 和激发态 ${}^2F_{5/2}$, 上下能级各有三个和四个子能级, 是一种能级结构最简单的激活离子。由于 Yb^{3+} 作为激活离子具有高的光-光转效率, 长的荧光寿命, 吸收峰在 970nm 附近, 能与 InGaAs 激光二极管泵浦波长 (900-1100nm) 有效耦合等优点, 因此随着 InGaAs 激光二极管泵浦源的发展, 掺 Yb^{3+} 激光晶体受到了广泛的重视, 在通讯、军事上有巨大的应用前景。 Er^{3+} 离子由于存在吸收截面小, 激光下能级寿命过长, 发光效率低、激光阈值高等缺点, 通常要掺入其它的稀土离子作为敏化剂。 Yb^{3+} 离子作为 Er^{3+} 离子的敏化剂应用的最多, 这是由于 Yb^{3+} 的 ${}^2F_{5/2}$ 能级与 Er^{3+} 离子的 ${}^4I_{11/2}$ 能级非常接近, Yb^{3+} 离子吸收了泵浦光的能量后, 将能量转移给 Er^{3+} 离子, 提高了 Er^{3+} 对泵浦光的吸收效率, 降低了激光振荡阈值; 而且 Yb^{3+} 的吸收谱带较宽, 能与商业化的 LD 泵浦带相匹配, 有利于提高对泵浦光的利用。

钨酸钾钇 ($\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, 简称 KYW) 晶体是一种重要的激光基质材料, 它属于单斜晶系, 空间群为 C_{2v} , 晶胞参数为 $a = 10.61 \text{ \AA}$, $b = 10.29 \text{ \AA}$, $c = 7.49 \text{ \AA}$, $\beta = 130.65^\circ$ 。本研究以钨酸钾钇 ($\text{KY}(\text{WO}_4)_2$) 为激光基质材料, 采用顶部籽晶 (TSSG) 熔盐提拉法生长双掺 $\text{Er}/\text{Yb}:\text{KYW}$ 晶体。通过优化晶体生长工艺参数, 得到了完整的单晶。本研究采用 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 为助熔剂, 通过固相反应生成各反应料, 反应料按照 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7:\text{KY}(\text{WO}_4)_2:\text{KYb}(\text{WO}_4)_2:\text{KEr}(\text{WO}_4)_2=80:18:1:1$ 的比例混合。采用顶部籽晶熔盐提拉法来生长双掺晶体。先通过实验获取籽晶, 经过处理后, 用于晶体的生长。实验的温场选择从液面上到坩埚底部温度梯度小于 5°C 的正梯度 (越往坩埚底部, 温度越高), 并在此轴向梯度下, 采用常规的熔盐生长炉。整个生长过程中籽晶绕垂直方向转动, 转速保持在 20-40 转/分钟, 生长过程约 30 天。生长结束后, 将晶体提离液面, 并以 $15^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的降温速率降至室温, 可以得到 b 轴方向长 40cm, 重量约为 210 克的粉红色、无包裹的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{KYW}$ 单晶。本文还用同样的方法获得了同浓度的 $\text{Er}^{3+}:\text{KYW}$ 及 $\text{Yb}^{3+}:\text{KYW}$ 晶体。

由于 KYW 晶体是双折射晶体, 具有各向异性。本文分别对沿晶体主折射率轴方向的吸收光谱、荧光光谱及荧光上转换光谱的做了较为系统的研究, 并与同浓度的 $\text{Er}^{3+}:\text{KYW}$ 及 $\text{Yb}^{3+}:\text{KYW}$ 进行对比。从吸收光谱可知 Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子具有敏化作用, 能更有效地吸收 980 nm 波长的泵浦光, 提高泵浦效率, 实现强荧光输出。从荧光光谱同样可见, 980nm 激发源时的荧光强度明显强于 522nm 为激发源时的荧光强度。从荧光衰减谱可得 Er^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子的能级寿命为 15.63ms 和 0.185ms, Er^{3+} 离子的能级寿命比文献的大。通过计算得到能量转移速率和能量转

移效率分别为 4.222ms^{-1} 、78.5%。可见在 Er^{3+} : KYW 中掺入 Yb^{3+} 作为敏化剂是可行且是有效的, 可以提高泵浦光吸收, 达到降低激光振荡阈值。

本文还从 $\text{Er}/\text{Yb}:\text{KYW}$ 晶体的结构和拉曼光谱分析了其拉曼活性振动特点, 进一步了解晶体的非线性光学特性和光谱性能。从各拉曼振动模在不同方向入射和吸收振动进行拉曼光谱测试, 实验表明, 不同入射方向和不同接受方向对拉曼光谱的影响较大。实验中发现最大声子能量是 764cm^{-1} , 这与文献报道的不同, 主要是掺入的离子量不同, 即浓度比相异, 对双氧桥 (WOOW) 的振动影响强弱不同。

本文还详细分析了上转换发光过程, 采用 980nmLD 泵浦 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{KYW}$ 晶体, 获得了上转换绿光和红光, 由于本文研究的晶体浓度比为 1: 1, 致使绿色荧光相对强度大, 而红光却相当弱。同时本文还研究了晶体的各向上转换荧光, 均有清晰的上转换绿光, 这为人们设计绿色激光器寻找激光介质提供一定的实验依据。

本文还采用平平腔结构尝试进行激光实验, 但由于晶体长度及晶体自吸收的影响, 没有取得理想的激光输出, 这些都需要通过后续工作予以进一步研究。

目 录

中文摘要	I
Abstract.....	II
中文文摘	IV
目 录	VI
绪 论	- 1 -
第一节 激光晶体概论.....	- 1 -
第二节 稀土掺杂 KYW 晶体的研究概况和意义	- 5 -
第三节 本论文的主要工作	- 6 -
第一章 稀土离子的光谱计算理论基础.....	- 7 -
第一节 光谱基础	- 7 -
第二节 Judd-Ofelt 理论.....	- 8 -
第三节 本章小结	- 13 -
第二章 晶体生长	- 14 -
第一节 晶体生长方法概述.....	- 14 -
第二节 晶体生长.....	- 18 -
第三节 本章小结	- 22 -
第三章 Er/Yb: KYW 晶体的光谱性能	- 24 -
第一节 吸收光谱及荧光光谱特性.....	- 24 -
第二节 Er/Yb:KYW 晶体的各向异性与偏振特性	- 30 -
第三节 Er/Yb:KYW 晶体的拉曼光谱	- 36 -
第四节 Er/Yb:KYW 晶体的上转换发光特性	- 42 -
第五节 本章小结	- 46 -
第四章 Er/Yb:KYW 晶体的激光性能研究	- 47 -
第一节 实验装置.....	- 47 -
第二节 实验现象与分析	- 48 -
第三节 本章小结	- 48 -
结 论	- 49 -
参考文献	- 50 -
福建师范大学硕士学位论文独创性和使用授权声明.....	- 55 -
致 谢	- 56 -

绪 论

第一节 激光晶体概论

激光 (Laser) 是由英文 Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation 的各单词第一个字母组成的缩写词。意思是“通过受激发射光扩大”。1960年, Maiman 利用一个 4cm 长的圆柱形红宝石棒 ($\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$), 在加利福尼亚的休斯空军实验室获得了人类历史上第一束激光^[2]。激光问世以来, 逐步在各个领域得到了广泛应用。如今, 激光广泛应用于激光通信、新型半导体激光器和光接收器件、激光显示、激光检测、激光加工设备、激光诊断和医疗设备、激光共聚焦扫描显微镜、激光扫描、激光打印、光学存储、激光照排、半导体芯片刻划和检测仪器等行业, 已形成一个巨大的产业, 极大地推动了当今世界经济的发展。

激光工作物质是激光器工作的三大核心部件之一。激光工作物质根据工作物质的状态不同, 可以分为: 气体、液体、固体三类。而固体激光材料又分为采用电激励方式的半导体材料和采用光泵方式的稀土离子为激活中心的介质材料。近年来随着激光二极管 (LD) 技术的迅猛发展, 固体激光器得到了迅猛的发展。固体激光器的激光工作物质包括激光晶体、半导体、玻璃和陶瓷等材料。其中激光玻璃可以有很大的体积、易于制造, 且可以很好的进行光学抛光。但是激光玻璃导热性差, 激光阈值高。而激光晶体相对于激光玻璃来说, 具有良好的导热性能、优越的光谱、物化与机械性能以及低的激光阈值及高的损伤阈值。而激光陶瓷材料的研究目前还处于起步阶段且有个主要的缺陷就是其散射损耗非常高。因此, 基于这些优缺点, 激光晶体是目前是固体激光器的主要工作物质, 是激光工作物质发展的重点。

激光晶体是由基质材料和激活离子组成。基质材料决定了激光晶体的各种物理及化学性能, 而激活离子的能级结构则决定了激光晶体的光谱特性、荧光寿命等性质。由于激活离子与基质材料之间存在相互作用, 基质材料对激光晶体的光谱性能, 激活离子对激光晶体的物理及化学性质都有一定的影响。

0.1 激光晶体基质

用做固体激光工作物质的基质晶体一般不能形成激光能级, 但基质晶体能为激活离子提供适合的晶体场, 使得激活离子产生合适的发射。一般而言, 不同的基质晶体可能选用不同的激活离子, 基质晶体对激光发射波长影响不大, 但是对阈值功率和激光输出则有非常大的影响。基质晶体相当于一个掺杂离子的支架, 它会限制发光离子的相互作用, 保证激光发射的线状谱特征, 并且基质晶体对激活离子光谱线的能量转移、分裂、位移、加宽及激光发射的辐射和无辐射过程起着重要作用。

激光晶体中大部分是稀土激光晶体。一般基质晶体具有以下要求:

- (1) 基质晶体必须具有良好的光学特性, 折射率均匀;
- (2) 基质晶体必须有良好的机械及导热性能, 能够容许在高功率条件下工作;
- (3) 基质晶体的晶格必须能够接收掺杂离子;
- (4) 能够长出大尺寸的晶体。

传统的激光晶体基质大致可分为以下 3 类:

- (1) 氧化物 如: YAG、YAP、GGG
- (2) 氧酸盐 如: YVO₄
- (3) 氟化物 如: CaF₂, YLF

0.2 激活离子

将适量的某种元素(元素化合物)添加到合适的基质晶体内, 该元素就能在基质晶体内形成有用的振荡能级, 再通过受激辐射跃迁输出激光。由于添加的元素在基质晶体中通常以离子的形式存在, 通常称之为激活离子。

0.2.1 激活离子的类型

- (1) 稀土离子: 稀土离子的 4f 壳层未填满, 4f 壳层已有的电子在吸收光后进入未填充的 4f 能级。填充的 5s 及 5p 外壳曾能很好的屏蔽 4f 能态。
- (2) 钢系离子: 钢系离子大多数是人工合成的具有放射性元素, 实际应用较少。
- (3) 过渡金属: 重要的过渡金属离子有 Cr³⁺, Ti³⁺, Ni²⁺, Co²⁺。它们的特点是具有未填满的 3dⁿ 电子壳层, 由于其几个离子的势能远大于其自选轨道的作用能, 因而过渡金属离子的能级易受其周围晶格离子的影响。

0.2.2 激活离子的发光类型

激活离子⁺发光类型主要有以下 2 种类型^[3]:

- (1) 线状光谱 4f 组态内跃迁: 5S25P6 电子的屏蔽, 使得自由离子与离子光谱很接近, 易形成锐线跃迁。4f-4f 跃迁是宇称选择禁阻的, 但是在晶体场中, 晶体场会诱导 4f 波函数和其他波函数, 使其杂化, 从而产生电偶极子跃迁。
- (2) 宽带光谱的 f-d 跃迁: 4f 壳层由于有额外的电子, 从而降低了 5d 结构的能量, 4f-5d 的跃迁是宇称选择规律所允许的组间跃迁, 其特点是跃迁强度大。由于 5d 能级易受到晶格场影响, 会产生可见光波段的宽吸收光谱和宽的荧光光谱, 因此掺有此类稀土离子的晶体常见为可调谐晶体。

0.2.3 常用的掺杂离子

- a. Nd^{3+} : Nd^{3+} 离子是最早也是最广泛应用在激光晶体中的稀土离子,它目前被应用在 100 多种不同的基质材料中。它可以通过 ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁产生 900nm, 1064nm, 1350nm 附近的激光,这是目前普遍应用的 3 种激光波长。
- b. Ho^{3+} : Ho^{3+} 离子由于 ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ 能级跃迁会产生 2.08 μm 的激光。它的特点是其激光能级在室温下就有相对高的热离子数,因此一般只能工作在较低温度下。
- c. Tm^{3+} : Tm^{3+} 离子能够吸收 785nm 波长的二极管泵浦光,实现 ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 的跃迁,从而输出 2.014 μm 的激光波长。
- d. Er^{3+} : Er^{3+} 离子的能级结构丰富,有六个亚稳态,可在十六个通道产生受激辐射,可以产生多种波长的光跃迁。最为重要的是 Er^{3+} 离子可以产生对人眼安全的 1550nm 波长的激光,因此它一直是人们研究的重点,被广泛应用在光通信、医学、激光测距等领域。但由于 Er^{3+} 离子存在吸收截面小,激光下能级寿命过长,发光效率低、激光阈值高等缺点。为了提高它的发光效率,通常要掺入其它的稀土离子作为敏化剂。 Yb^{3+} 离子作为 Er^{3+} 离子的敏化剂应用的最多,这是由于:(1) Yb^{3+} 的 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 能级与 Er^{3+} 离子的 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级非常接近,在掺杂 Er^{3+} 离子的激光材料中掺入敏化剂 Yb^{3+} 离子后, Yb^{3+} 离子吸收了泵浦光的能量后,将能量转移给 Er^{3+} 离子,提高了对泵浦光的吸收效率,降低了激光振荡阈值;(2) Yb^{3+} 的吸收谱带较宽,能与商业化的 LD 泵浦带相匹配,有利于提高对泵浦光的利用。
- e. Yb^{3+} : Yb^{3+} 的电子构型为 4f13,仅有两个电子态——基态 ${}^2\text{F}_{7/2}$ 和激发态 ${}^2\text{F}_{5/2}$,上下能级各有三个和四个子能级。 Yb^{3+} 作为能级结构最简单的激活离子,具有如下优点:具有很高的光-光转换效率,这是由于 Yb^{3+} 不存在其它的激发态能级,也就是没有上转换、激发态吸收和弛豫振荡等激光能量损耗,从而提高了效率;荧光寿命长有利于储能和减少吸收和发射间的量子缺陷;吸收峰在 970nm 附近,能与 InGaAs 激光二极管泵浦波长(900-1100nm)有效耦合。因此随着 InGaAs 激光二极管泵浦源的发展,掺 Yb^{3+} 激光晶体受到了重视^[4,5]。如掺 Yb^{3+} :YAG 晶体具有较长的上能级荧光寿命、大的吸收线宽和发射线宽,在一定范围内调谐和实现飞秒脉冲。因此该晶体可作为全固态固体激光器的小型化和集成化的微片增益介质^[6,7]。掺 Yb^{3+} :FAP 是一种连续输出波长 1043nm 的新型激光晶体,效率为 78%,具有阈值低、增益大、效率高、成本低等优点。此类晶体还包括 Yb^{3+} :SFAP, Yb^{3+} :SVAP 等。但是这类晶体存在热力学性能和机械性能不好等缺陷,且生长过程中由于组分的挥发而难以获得高质量大尺寸单晶^[8-10],没有得到广泛的应用。 Yb^{3+} 掺杂晶体还可以作为自倍频激光晶体,如 $\text{Yb}:\text{GdCOB}$, $\text{Yb}:\text{YAB}$ 等,这些晶体具有高机械强度、高热导率、稳定的化学特性等优点^[11-12]。 Yb^{3+} 还有掺杂钨酸盐激光晶体,如 KYW, KGW 等,此类晶体大多具有较大的吸收截面和发射截面,可以作为

微片激光器的工作物质^[13]。此外 Yb³⁺离子作为 Er³⁺离子的敏化剂应用的最多,这是由于:(1) Yb³⁺的 ²F_{5/2}能级与 Er³⁺离子的 ⁴I_{11/2}能级非常接近,在掺杂 Er³⁺离子的激光材料中掺入敏化剂 Yb³⁺离子后, Yb³⁺离子吸收了泵浦光的能量后,将能量转移给 Er³⁺离子,提高了对泵浦光的吸收效率,降低了激光振荡阈值;(2) Yb³⁺的吸收谱带较宽,能与商业化的 LD 泵浦带相匹配,有利于提高对泵浦光的利用。总的来说掺 Yb³⁺离子的激光晶体,量子效率高,适宜于 InGaAs 激光二极管泵浦,可产生自倍频可见激光等。

0.3 对激光晶体的要求

激光晶体是激光器的重要组成部分,它在很大程度上决定了激光的性能,为了获得较小的激光振荡阈值和尽可能大的激光输出能量,对于激光晶体主要有以下几点要求:

- (1) 要求晶体有尽可能大的荧光量子效率、宽而多的激光吸收带以及对于泵浦光波长有较高的吸收系数,此外为了充分利用泵浦光能量,充分吸收泵浦光能量还要求吸收光谱带和泵浦光源的辐射谱带尽可能重叠。
- (2) 晶体应具有高的能量转换效率和高的激发线的荧光分支比,这样有利于使的吸收的泵浦能量尽可能多地转化为激光输出能量。
- (3) 晶体的荧光线宽 $\Delta\nu$ 应尽可能窄, $\Delta\nu$ 越窄则光泵阈值越小,这样对与连续输出有利。但对大能量大功率输出的激光,则要求晶体的荧光线宽宽,这样可以减小自振,以利于增加储能。
- (4) 不同情况下要求不同的晶体荧光寿命 τ , 减小荧光寿命 τ 可以使泵浦阈值变小,但这却会限制提高振荡能量,这需要根据不同应用条件来选择不同荧光寿命的激光晶体。对于三能级系统,较长的荧光寿命 τ 可以降低激光的阈值以实现连续运转,但对于连续运转的四能级系统及脉冲运转的三能级系统, τ 与阈值没有较大的关系。
- (5) 从降低激光阈值以及提高输出效率的角度来衡量晶体能级机构的话,三能级系统差于四能级系统。
- (6) 要求晶体的非辐射驰豫快,且内部损耗尤其是对于激光输出波长的损耗要小。
- (7) 容易长出大尺寸的晶体,要能切出足够的长度 [14], 且晶体的光学均匀性要高。
- (8) 晶体的折射率随温度的变化、热膨胀等引起的热透镜效应要小,应有良好的热光稳定性。
- (9) 晶体材料应具有良好的物理,如热膨胀系数小、弹性模量大、热导率高,且其化学价态和结构组分等化学性能要稳定等。

0.4 激光晶体的发展趋势

很多人把二十一世纪成为光电子时代,越来越多的发达国家都把发展全固态激光器作为国家发展战略,全固态激光器的核心之一就是发展激光晶体。目前人们对激光晶体的探索主要集中在以下 3 个方面:

- (1) 能够产生新波长激光晶体的探索, 现在的激光晶体产生的主要波长是 946nm, 973nm, 1053nm, 1064nm, 人们希望通过新的激光晶体获得更多的激光波长输出。此外研究的重点还集中在能够产生中红外波长以及能够直接产生蓝绿光的激光晶体为主;
- (2) 可调谐激光晶体;
- (3) 探索直接适合 LD 泵浦的激光晶体, 如 808nm, 980nm 等。

根据固体激光器的现状及发展前景, 现阶段对于激光晶体迫切需要发展以下 4 个方面:

- a. 面向激光焊接、切割等先进加工技术、激光武器等应用的大能量、高功率激光晶体;
- b. 面向人眼安全、激光测距、光通讯、医疗等用途的激光晶体;
- c. 面向光显示 (主要是绿光晶体)、光刻等应用激光晶体;
- d. 采用 LD 泵浦的超快激光增益晶体。

目前市面上直接发射的激光波长主要集中在近红外波段, 蓝激光波段尤其是绿光波段均采用倍频方式予以实现。由于在激光医学、激光显示、激光数据存储、激光光谱学与通讯等领域广泛应用的是全固态蓝光激光器, 目前各国科研人员对此表现了很大的研究热潮。而绿光具有相对人眼敏感等众多优点, 特别是其是 RGB 激光显示不可缺少的激光光源, 可被广泛用于激光医学、信息存储、激光娱乐、激光测量等方面, 因此也引起了大家的倾注。所以目前有很多科研人员希望探索出能够直接发出蓝绿波长的激光晶体。

第二节 稀土掺杂 KYW 晶体的研究概况和意义

Nd:YAG 激光晶体是目前最为成熟的激光晶体, 已被广泛应用于科研、工业、国防、医疗各多方面。但它由于存在吸收线窄^[15], 泵浦效率低及热透镜效应等缺点, 以及 YAG 晶体存在掺杂浓度高时会产生浓度淬灭现象, 这些缺陷限制了它的应用范围。而 KYW 晶体与 YAG 晶体相比在这些方面就有它的优势, 尤其 KYW 晶体可以高掺杂, 据报道浓度最高可以掺到 50%。1972 年俄科学家 Kaminskii 就已经对该系列的钨酸盐晶体进行了研究^[16], 但是由于当时晶体长不大, 致使其没有得到广泛的研究和应用。近年来随着生长工艺的进步, 以及 LD 技术的进步, 该系列晶体引起了人们广泛的重视。

KYW 晶体是一种优异的激光晶体基质, 其中 Yb: KYW 是一种重要的固体激光晶体, 在飞秒脉冲激光领域有着广泛的应用^[17]。Yb: KYW 属于单斜低对称结构晶体, 这种各向异性使其吸收及发射光谱表现出很强的各向异性, 且其折射率随温度变化小, 量子效率高, 可实现超快脉冲的高功率激光输出。KYW 晶体的低对称

性使其可实现最高达50% (mol) 浓度 Yb^{3+} 离子的掺杂, 且可用于薄片或微片激光器, 对实现LD泵浦的固体激光器的集成化、小型化具有极其重要的意义^[18-20]。

目前, 人们对红外(1.5 μm 附近) 激光有着极大的兴趣。这是因为它在光通讯、医疗和测距等生产及生活领域有着重要应用, 更为有利的是, 它对人眼是安全的。 Er^{3+} 离子在可见光波段和红外波段分别发射0.55 μm , 1.54 μm 和2.94 μm 激光, 其中1.54 μm 对人眼安全, 操作方便, 在激光医疗、激光测距、激光通信等领域有着广泛应用。但是 Er^{3+} 离子对LD(或灯泵浦)的吸收较弱, 致使掺 Er^{3+} 的激光晶体一般具有较高的激光振荡阈值^[21]。据报道, Yb^{3+} 离子可以作为 Er^{3+} 离子的有效敏化离子, 提高激光效率^[22]。敏化离子可以吸收更多的光泵能量并转移给激活离子, 扩大和强化激活离子的吸收光谱, 使原来不能被激活离子吸收的光泵能量通过敏化离子的作用得到利用。此外 Yb^{3+} 的吸收波长约为1000 nm, 与InGaAs 半导体激光器波长相匹配, 有利于提高泵浦效率, 使得设计制造高效、全固态、结构紧凑的激光器成为可能。由于980 nm左右的LD非常普遍, 所以用 Yb^{3+} 进行敏化具有更实际的意义, 可以达到提高对泵浦光的吸收效率和降低激光振荡阈值的目的。因此, $\text{Er}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$ 双掺的激光材料引起人们的广泛兴趣^[23]。

第三节 本论文的主要工作

1. 首先选用合适的助溶剂, 优化了晶体生长工艺参数, 采用顶部籽晶熔盐提拉法(TSSG) 研制生长双掺 Er^{3+} , Yb^{3+} 的 $\text{Y}(\text{WO}_4)_2(\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{KYW})$ 晶体
2. 由于KYW晶体是双折射晶体, 具有各向异性。本文对沿晶体主折射率轴方向的吸收光谱、荧光光谱进行系统的研究。研究晶体吸收光谱、荧光强度等光谱性质对于晶体的入射方向及偏振方向依赖性, 从而为设计激光器时, 选择合适的晶体切向及泵浦光偏振方向提供理论依据。
3. 采用拉曼光谱对晶体各拉曼振动模在不同方向入射和吸收的振动情况进行实验, 从理论上分析 KYW 晶体的拉曼振动模式和各方向的差异。
4. 分析了上转换发光过程, 通过测试 980nmLD 泵浦的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{KYW}$ 晶体, 分析获得上转换绿光的可能性, 为设计绿色激光器寻找激光介质提供实验依据。
5. 采用平平腔的结构, 进行相关激光实验, 期望获得理想的激光输出。

第一章 稀土离子的光谱计算理论基础

化学元素周期表中镧系族共有 15 个元素——镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)，加上和镧系密切相关的 2 个元素——钪(Sc)和钇(Y)，总共 17 种元素，称为稀土元素(Rare Earth)。除钪和钇之外，稀土元素的二价和三价离子都具有未填满的电子壳层 $4f^q$ ($q=1 \rightarrow 13$)，由于受到最外层 $5s^2$ 及 $5p^6$ 电子的屏蔽，受外界晶体场影响不大，所以即使添加到在介质中，稀土离子很大程度上仍保持了自由离子能级和光谱的特征。

第一节 光谱基础

1.1.1 原子能级概述

一般用不同量子数来表征电子的不同能态，具体包括主量子数 n ，轨道角动量量子数 l ，角动量矢量量子数的取向 m 和自旋量子数 s 。其中主量子数 n 用数字直接表示，轨道角动量量子数 $l=0, 1, 2, 3$ 分别用字母 s, p, d, f 表示。早期人们采用电子轨道用数字（主量子数 n ）后加字母（轨道角动量量子数 l ）来表示，如： $4f$ 电子为 $n=4, l=3$ 的轨道中的电子。习惯上，原子的谱项也可以用带有上、下标的大写字母来表示，即为 $^{2S+1}L_J$ 。其中大写字母 S, P, D, F, G, H, I 分别对应轨道量子数 $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ；左上标 $(2S+1)$ 表示由于自旋 S 可能的取向而引起的多重性，例如单电子系统 ($S=1/2$) 的自旋多重性为 2；右下标 J 表示总角动量量子数，是 L 和 s 的组合。例如，符号 $^4I_{9/2}$ 表示轨道量子数 $L=6$ 、自旋量子 $s=3/2$ ，总角动量子数 $J=9/2$ 的能级。

当一个原子有很多电子时，可以不考虑形成闭合壳层的电子，只需用闭合壳层之外的电子来计算原子中与跃迁有关的能量差。在描述多电子的原子状态时，由具有 L, S, J 能态集合的谱项来表示，其中 L 为总轨道角动量， S 为总自旋， J 为 L 和 S 的矢量和。

1.1.2 稀土离子能级

具有 54 个原子数氙的电子排列为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ，其第一二三壳层，第四壳层的 s, p, d 次壳层及第五壳层的 s, p 是满的，而能够填充 14 个电子的 $4f$ 次壳层却无一个电子。稀土原子基态电子排列的中心与氙相同，但其高轨道还有额外的电子，并首先填充空的 $4f$ 轨道。当形成三价离子时，原子释放出最外层的 $6s$ 及 $5d$ 上的电子，若 $5d$ 轨道上无电子，则 $4f$ 将失去一个电子。例如三价 Nd 的电子排列为 $\cdots 4f^3 5s^2 5p^6$ 。

对 Nd^{3+} 离子的能级分析如下：次壳层的三个电子按照泡利不相容原理和能量最低原理进行电子分布。总角动量 $L=3+2+1=6$ ，由字母 I 表示；3 个电子自旋相互平行，并提供额外的 $3/2$ 个单位的角动量，因此自旋多重态 $2S+1=4$ ，其谱项

写作 4I 。由于电子之间的相互作用，光谱项将产生分裂，可能产生下述 4 种总角动量： $6-3/2=9/2$ 、 $6-1/2=11/2$ 、 $6+1/2=13/2$ 和 $6+3/2=15/2$ ，谱项 4I 分裂为 ${}^4I_{9/2}$ 、 ${}^4I_{11/2}$ 、 ${}^4I_{13/2}$ 和 ${}^4I_{15/2}$ 四个光谱支项。再根据洪特定则即可确定能量最低的谱项，即基态。洪德定则的基本点是：1. S 最大的能量最低；在 S 最大的谱项中，L 最大的能量最低；2. 组态电子数等于或超过半满时，J 值越大的能级其能量越低，反之 J 值越小的则能级越低，由此很可确定 Nd^{3+} 离子的基态为 ${}^4I_{9/2}$ 。而对 Er^{3+} 离子，其电子组态为 $4f^{11}$ ，具有与 $4f^3$ 组态相同的谱项和能态，但它的电子超过半满，J 越大能量越低，因而它的基态为 ${}^4I_{15/2}$ 。

稀土离子的吸收和荧光光谱来自部分填充 4f 壳层能级之间的电子跃迁。电子在吸收光后进入未填满的 4f 能级。而外层填满的 5s 和 5p 次壳层很好地保护了 4f 能态，因此发射谱线较窄。正常情况下，晶体场对自由离子能级有一扰动。与自旋轨道和 4f 电子中的静电作用相比，这种扰动作用很小。但受其影响，晶体场内由于斯塔克效应将引起自由离子能级分裂成多个子能级，形成多重态。基质材料不同，这种能级的变化有所不同。

第二节 Judd-Ofelt 理论

稀土离子具有尖锐的谱线，且其谱线覆盖了可见光和近红外部分的每一个区域，因此稀土离子适合做固体激光材料的激活离子，研究稀土离子在固体激光材料中的光谱性能逐步引起了人们的兴趣，人们不断地提出了各种理论对稀土离子的光谱参数进行计算。1968 年，Moos, Riseberg 等人讨论了多声子驰豫效应在量子电子装置上的应用的可能性^[37-42]，并将三参量模型用来计算非辐射跃迁速率。70 年代初，Judd 和 Ofelt 建立了 J-O 模型，并利用三参数方法计算了稀土发光材料的辐射跃迁几率。虽然这个方法包含了许多近似，但却可以很有效地用于估算稀土发光材料的几个重要光谱参数，如辐射几率，辐射寿命，辐射分支比等。

实验发现，晶体中稀土离子的光谱绝大部分来自 $4f^n$ 组态内电子的跃迁，且大多数有电偶极跃迁的特性。而对于自由离子而言，宇称选择定则将电偶极跃迁的发生限制在不同宇称的能级之间。因此 $4f^n$ 组态内的电偶极跃迁一定是由于某种非中心对称之间的相互作用，使 $4f^n$ 组态及具有相反宇称的态混合而产生的，否则必定是禁戒的。晶体场的晶格振动奇振动模式、非中心对称成分等产生了这种混杂的非中心相互作用。Judd 和 Ofelt 基于以上假设，将由于奇宇称晶体场和奇晶格振动引起的具有相反宇称组态的波函数混入 $4f^n$ 组态和终态波函数，由此推导了跃迁几率表达式，被称为 J-O 理论。

Judd 和 Ofelt 认为晶体场展开式 $V = \sum B_q^k(C_q^{(k)})$ 中，如取 k 为奇数时（奇晶体场）对计算能级分裂是没有贡献的，但奇晶体场项使相反宇称的 $4f^{n-1}(n' 1')$ 组态混进了 $4f^n$ 组态，对产生不同宇称的混杂起关键作用，从而引起电偶极跃迁。若离子所在位置中心对称，奇晶体场为 0；若离子所在位置没有中心对称，奇晶体场项不为 0。

若 $|\psi' J' J' z\rangle$ 是 nl^N 组态的一个态, 由于晶体场的作用, 和 $nl^N n' l'$ 组态或 $n' l' l' l' l' l' n l^{N-1}$ 组态的态 $|\psi'' J'' J'' z\rangle$ 混杂, 产生不同宇称的态

$$|B\rangle = |\psi' J' J' z\rangle + \sum_{\psi'' J'' J'' z} \frac{\langle \psi'' J'' J'' z | V | \psi' J' J' z \rangle}{E(\psi' J' J' z) - E(\psi'' J'' J'' z)} \quad (1-1)$$

把电偶极矩写成张量算符形式:

$$P_\rho^{(1)} = -e \sum_i r_i (C_\rho^{(1)})_i \quad (1-2)$$

其中 i 表示对电子求和。

$$\rho = 0, C_\rho^{(1)} = \frac{z}{r}; \quad \rho = \pm 1, C_{\pm 1}^{(1)} = \left(\frac{x + iy}{r}\right) \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (1-3)$$

由 $P_\rho^{(1)}$ 产生的跃迁对应 π 偏振方向的吸收和发射, 而 $P_{\pm 1}^{(1)}$ 产生的跃迁对应 σ 偏振方向的吸收和发射。

由于晶体场的作用所产生宇称混杂的态 $\langle A |$ 和 $| B \rangle$ 之间的非零矩阵元 $P_\rho^{(1)}$

$$\begin{aligned} \langle A | P_\rho^{(1)} | B \rangle &= \langle \psi' J' J' z | + \sum_{\psi'' J'' J'' z} \frac{\langle \psi' J' J' z | V | \psi'' J'' J'' z \rangle \langle \psi'' J'' J'' z | P_\rho^{(1)} | \psi' J' J' z \rangle}{E(\psi' J' J' z) - E(\psi'' J'' J'' z)} \\ &+ \sum_{\psi'' J'' J'' z} \frac{\langle \psi' J' J' z | P_\rho^{(1)} | \psi'' J'' J'' z \rangle \langle \psi'' J'' J'' z | V | \psi' J' J' z \rangle}{E(\psi' J' J' z) - E(\psi'' J'' J'' z)} \end{aligned} \quad (1-4)$$

取和遍及所有具有相反宇称的扰动态 $|\psi'' J'' J'' z\rangle$ 。

若 $|\psi'' J'' J'' z\rangle = |n' l^{N-1} n' l' \psi'', J'' J'' z\rangle$, 假设 $E(\psi'' J'' J'' z)$ 不依赖 ψ'', J'' , 也就是认为 $nl^{N-1} n' l'$ 组态对给定的 $nl, n' l'$ 是完全简并, 此外我们假设电偶极跃迁的能量远小于组态之间的间距, 用 E_α 取代分母, 对所有具有相反宇称的扰动态

$|n' l^{N-1} n' l' \psi'', J'' J'' z\rangle$ 求和后得到

$$\langle A | P_\rho^{(1)} | B \rangle = \sum_{\lambda, q} Y(\lambda, q, \rho) \langle l^N \alpha SL J_z | U_{\rho+q}^{(\lambda)} l^N \alpha SL' J' J' z \rangle$$

其中:

$$Y(\lambda, q, \rho) = \frac{2}{E_\alpha} \sum_{\kappa} (-1)^{\rho+q} (2\lambda+1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & \kappa \\ \rho & -q & \rho \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l & \lambda \\ l & l & \lambda \\ 1 & \kappa & l \end{pmatrix} \times \langle l || C^{(0)} || l \rangle \langle l' || C^{(\kappa)} || l' \rangle B_q^\kappa \langle nl | r | n' l' \rangle \quad (1-5)$$

对 f 电子, $\lambda = 2, 4, 6$ 。

$|\psi' J' J'_z\rangle$ 可以是 SL 耦合的本征态 $|l^N \alpha' SL' J' J'_z\rangle$, 也可以是中间耦合的态,

$$|\psi'' J'' J''_z\rangle = \sum_{\alpha, s, l} \alpha_{\alpha' SL} |l^N \alpha' SL' J' J'_z\rangle. \quad (1-6)$$

上式即为 J—O 公式, 它将对初始态和末态间求电偶极矩阵元的问题转化成相应的零级近似态之间求张量算符矩阵元的问题。

推导中假设存在奇晶体场项, 使相反宇称的组态混杂。如果晶体场具有中心对称, 奇晶体场项将为 0, 离子周围晶格的具有奇宇称的振动仍然可以使不同宇称向组态混杂。

三参量 J—O 公式

稀土离子掺入介质后, 量子数 J 仍然是个较好的量子数, 同一 J 值的斯托克能级靠得很近, 形成一个 J 簇能级。两个 J 簇能级之间的跃迁谱线 (精细结构) 往往区别不开; 区别不开的吸收线 (或发射线) 是各个成分的锐线累加。在研究两个 J 簇能级之间的总跃迁时, 先对 J 簇的所有分量 $\langle \psi_r |$ 和 J' 簇的所有分量 $|\psi'_{r'}\rangle$ 求和。假定初态能级的子能级被占据, 则有:

$$\sum_{\psi, \psi'_{r'}} \langle \psi_r | P_{\rho}^{(l)} | \psi'_{r'} \rangle^2 = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \Psi, J \| U^{(\lambda)} \| f^N \Psi', J' \rangle \right|^2 = e^2 S_{JJ'}.$$

其中

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{\kappa, q} \frac{|A_{\kappa, q}|^2}{2\kappa + 1} 2 \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & \kappa \\ \lambda & l' & l \end{Bmatrix} \left\{ \langle l \| C^{(l)} \| l' \rangle \langle l' \| C^{(\kappa)} \| l \rangle \right\} \times \frac{\langle nl|r|n'l' \rangle \langle n'l'|r^{\kappa}|nl \rangle}{E_{\alpha}} \quad (1-7)$$

此式称为三参量公式, 其中 $A_{\kappa q}$ 为晶体展开式中的几何因子, Ω_{λ} (Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6) 为强度参量, 可通过实验数据计算得到, 是晶体场消除禁戒作用的参数, 它取决于离子本身与晶体场的性质, 与 J 无关, 即与具体的跃迁能级无关。

强度参数 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 可通过测量吸收光谱计算得到, 然后由得到的强度参量就可以计算出材料的许多重要发光参数, 其具体步骤如下:

首先通过光谱仪测量吸收光谱, 可得到横坐标为波长或波数, 纵坐标为光密度 OD (λ) (或 OD (ν)) 的曲线图。一般有若干个吸收带, 其面积代表积分光密度。按照下列关系换算成吸收系数 $k(\lambda)$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\delta k} = 10^{-OD} \quad (1-8)$$

$$\delta k = \frac{OD}{\log e} = \frac{OD}{0.43} \quad (1-9)$$

式中 δ 为样品的厚度, 由每一个吸收带的积分面积, 则可得到其相应的吸收系数 $\int k(\lambda)$, 其对应不同的 J'。若初态为基态 J, 利用下面的公式求出每一个吸收谱带的实验谱线强度 $S_{JJ'}$ 。

$$\int \kappa(\nu) d\nu = N_J \frac{8\pi^3 e^2 \bar{\nu} (2n^2 + 2)^2}{3hc} \frac{1}{9n} \frac{1}{(2J+1)} S'_{JJ'}$$

$$\text{或 } \int \kappa(\sigma) d\sigma = N_J \frac{8\pi^3 e^2 \bar{\sigma} (2n^2 + 2)^2}{3hc} \frac{1}{9n} \frac{1}{(2J+1)} S'_{JJ'} \quad (1-10)$$

$$\text{或 } \int \kappa(\lambda) d\lambda = N_J \frac{8\pi^3 e^2 \bar{\lambda} (2n^2 + 2)^2}{3hc} \frac{1}{9n} \frac{1}{(2J+1)} S'_{JJ'}$$

等式左边的 ν 、 σ 、 λ 对应频率、波数及波长，等式右边的 $\bar{\nu}$ 、 $\bar{\sigma}$ 、 $\bar{\lambda}$ 对应该波带的平均频率、平均波数及平均波长。 N_J 为粒子数，即掺杂浓度， e 为电子电量， h 为普朗克常数， c 为光速， n 为折射率， J 为基态的总角动量。

通过对实验谱线强度 $S'_{JJ'}$ 和三参量公式 (1-7) 的拟合，即可得最佳 Ω_i 参量。具体拟合过程如下：

$$S'_{JJ_1} = \Omega_2 U_{JJ_1}^{(2)} + \Omega_4 U_{JJ_1}^{(4)} + \Omega_6 U_{JJ_1}^{(6)}$$

$$S'_{JJ_2} = \Omega_2 U_{JJ_2}^{(2)} + \Omega_4 U_{JJ_2}^{(4)} + \Omega_6 U_{JJ_2}^{(6)}$$

⋮

$$S'_{JJ_n} = \Omega_2 U_{JJ_n}^{(2)} + \Omega_4 U_{JJ_n}^{(4)} + \Omega_6 U_{JJ_n}^{(6)}$$

$$\text{其中 } U_{JJ'}^{(\lambda)} = \left\langle f^N \psi_J \left\| U^{(\lambda)} \right\| f^N \psi'_{J'} \right\rangle$$

$$\text{写成矢量形式，即 } S' = U\Omega \quad (1-11)$$

由于 U 不是方阵，左乘 U^+ 再左乘 $(U^+U)^{-1}$

得到

$$\Omega = (U^+U)^{-1} U^+ S' \quad (1-12)$$

代入已知的 U 及 S' ，即可求出 Ω_i

如果光谱中两个谱带重叠较大，可算作一个谱带，对应的 $U_{JJ'}^{(\lambda)}$ 相加。所有三价稀土离子的吸收跃迁的约化矩阵元 $U_{JJ'}^{(\lambda)}$ 都已有文献^[43]报道。

从能级 αJ 到能级 $\alpha' J'$ 的自发发射跃迁几率为，

$$A(\alpha J, \alpha' J') = \frac{64\pi^4 \sigma^3 e^2}{3h(2J+1)} \frac{n(2n^2+2)^2}{9} S'_{JJ'} \quad (1-13)$$

其中 n 介质的折射率， σ 是跃迁的波数。

αJ 能级的总辐射几率为

$$A_T(\alpha J, \alpha' J') = \sum_{\alpha' J'} A(\alpha J, \alpha' J') \quad (1-14)$$

辐射跃迁决定的 αJ 能级寿命

$$\tau_R(\alpha J) = \frac{1}{A_T(\alpha J)} \quad (1-17)$$

若 αJ 能级的无辐射弛豫几率为 $W_{NR}(\alpha J)$, 则 J 能级实验上测到的实际寿命为

$$\frac{1}{\tau_T} = A_T(\alpha J) + W_{NR}(\alpha J) \quad (1-15)$$

通过计算出的 αJ 能级辐射弛豫几率 $A_T(\alpha J)$, 和实验上测到的实际寿命 τ_T 相比较, 就可以得到无辐射弛豫几率 $W_{NR}(\alpha J)$ 。

$$\text{量子效率: } \eta = \frac{\tau_T}{\tau_R} \quad (1-16)$$

$$\text{荧光分支比: } \beta(\alpha J, \alpha' J') = \frac{A(\alpha J, \alpha' J')}{A_T(\alpha J)} \quad (1-17)$$

如果样品的吸收光谱不容易测, 也可以通过测样品的不同能级辐射弛豫寿命确定强度参数。

无辐射弛豫几率 $W_{NR}(\alpha J)$ 随温度升高而增大。测量寿命随温度变化的关系, 在低温下得到寿命的饱和值, 这个饱和值就是辐射弛豫寿命

$$\tau_R = \frac{1}{A_T(\alpha J)} \quad (1-18)$$

若从 αJ 能级到几个下能级都有跃迁, 则

$$A_T(\alpha J) = \sum_{\alpha' J'} A(\alpha J, \alpha' J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\alpha' J'} \sigma_{JJ'}^3 S_{JJ'} \quad (1-19)$$

从而得到

$$\sum_{\alpha' J'} \sigma_{JJ'}^3 S_{JJ'} = \Omega_2 \sum_{\alpha' J'} \sigma_{JJ'}^3 U_{JJ'}^{(2)} + \Omega_4 \sum_{\alpha' J'} \sigma_{JJ'}^3 U_{JJ'}^{(4)} + \Omega_6 \sum_{\alpha' J'} \sigma_{JJ'}^3 U_{JJ'}^{(6)} \quad (1-20)$$

其中 $\sigma_{JJ'}$ 是从 αJ 能级到 $\alpha' J'$ 能级跃迁平均波数。如果能测出三个以上不同 αJ 能级的辐射跃迁寿命, 就可以拟合出最佳 Ω_λ 参量。

三参量 J—0 公式应用方便, 对于单晶体或者容易测得吸收谱的发光体都可使用这个公式, 误差约在 $\pm 15\%$, 实验计算不断证明了 J—0 理论的正确性并显示了它的价值。J—0 理论是目前在一定精度范围内定量计算稀土离子发光强度的一个非常重要的方法。在研发新材料时, 由于实验条件所限制, 有时很难测定, 就可以通过 J—0 理论计算确定两个能级间的跃迁几率、跃迁截面、辐射寿命、荧光分支比、量子效率等标志强度的重要发光参数。

第三节 本章小结

本章简要介绍了 J-0 理论, 推导了三参量 J-0 公式。以及如何利用 J-0 公式计算强度参量、跃迁几率、跃迁截面以及辐射寿命及荧光分支比等重要发光参数。

第二章 晶体生长

第一节 晶体生长方法概述

材料科学是现代文明的三大支柱（能源、信息、材料）之一，是人类文明的物质基础。晶体生长是一门古老的“艺术”，但随着最近几十年来，随着热力学、统计物理以及其他学科在晶体生长中的应用，晶体生长这门古老的艺术又重新成为年轻而有活力的重要学科。可以说，晶体生长已经成为材料科学的一个重要分支，并为其发展前沿。现代文明的发展清楚地说明，一些高新科学技术的发展，无一不和晶体材料密切相关。进入 21 世纪，由于社会发展的需求，会促使人们采用不同理论方法和技术来设计、合成与生长和各种新型的功能晶体材料，从而更加促使晶体科学与技术的进一步发展。

2.1.1 晶体生长方法的选择

晶体生长过程，是一个相变的动态过程。晶体生长，就是通过控制物质在一定的热力学条件，使物质（母相：生长单晶的原料）达到符合需要的状态和性质。相变的过程，根据母相的状态，晶体生长方法分为气相生长（气相→固相）、液相生长（液相→固相）和固相生长（固相→固相）三种方法^[44, 45]。

为了得到需要的单晶，需要选择合适的生长方法，这主要取决于材料的物理和化学性质、相图，设备、条件和特别是工业应用要求的成本和晶体尺寸也是考虑到因素，然后结合各种方法的优缺点来选择合适的方法。

气相法和固相法生长速度慢，通常不适合生长大尺寸的单晶。气相和固相法一般适用于薄膜单晶的生长应用，特别是半导体和光学工业上要求的精确控制掺质、组成和特殊质量要求的材料。

液相法是生长大单晶的最常用的方法，包括水溶液、有机溶剂、和其他溶剂的溶液、熔盐法以及水热条件下的溶液等。水溶液法生长 KDP 晶体的溶液法，提拉法生长 YAG 激光晶体的熔体法和添加合适助熔剂下生长 LBO、BBO 等“中国牌”晶体的高温溶液法（也称熔盐法或者助熔剂法），是晶体生长工业化的很好例子。溶液法生长方法简单、温度低，生长的晶体应力小、光学均匀性好、质量好；但是它的生长速度最慢，并且要求极高温度控制精度。熔体法特点是生长速度快，晶体的完整性好，但不适合冷却时发生相变的材料，且要求采用合适的生长工艺消除热应力（由于熔体法生长温度较高）和缺陷。与熔体法相比，熔盐法是添加了一定的助熔剂降低晶体生长的温度，生长的晶体点缺陷和位错密度都较低，化学计量和掺质均匀性较好，因此能得到热应力更小、更均匀完整的优良晶体。熔盐法主要的缺点是，生长速率慢，生长周期长，晶体尺寸较小，并易夹杂熔剂相离子。许多熔剂具有不同程度的毒性，其挥发物还常常腐蚀或污染炉体，这样就使熔剂法在实际应用上受到很大限制。

和 KGW 一样, KYW 复合钨酸钾晶体在熔点以下存在固态相变, 所以只能采用添加助熔剂法降低生长温度至相变温度下生长。下面我们重点介绍一下熔盐晶体方法。

2.1.2 熔盐晶体生长方法

2.1.2.1 熔盐法简介

熔盐法也称高温溶液法或助熔剂法^[44-46]。熔剂法生长晶体的优点如下:

- (1) 生长温度低, 可以避免高熔点化合物生长时的容器材料问题。例如 MgO 要在 2800℃ 才熔化, 坩埚材料是个大问题, 而用熔剂法只需 1250℃ 就能生长, 铂坩埚完全可满足要求。
- (2) 对于非同成分熔融化合物, 由于在熔点附近要分解, 无法从其熔体中直接长出完整单晶体。熔剂法就可以在包晶温度以下进行生长, 例如 $Y_3Fe_5O_{12}$ 单晶的生长。
- (3) 在较低温度时, 某些晶体会发生固态相变, 产生严重应力甚至引起晶体碎裂, 熔剂法可在其转变温度以下生长, 避免了破坏性相变。如 ZrO_2 在 1150℃ 存在由立方晶系转变为单斜晶系的相变, 体积增加 11%, 采用熔剂法生长立方 ZrO_2 晶体, 温度可低于 1150℃, 从而避免了相变。
- (4) 有挥发性组分, 并在熔点附近分解, 例如 $GdVO_4$ 中的 V_2O_5 是挥发性的。用熔剂法就可避免了这个问题。

熔盐法是利用晶体的组分在高温下溶解于低熔点的熔剂中, 形成饱和熔体, 通过缓慢冷却或在恒定温度下蒸发熔剂, 使熔体处于过饱和状态, 以便晶体从熔体中不断析出。它的生长原理是: 一种物质(溶质), 它溶于另一种物质(溶剂), 溶解开始时由于溶液中溶质少, 溶解速率大于结晶速率; 随着溶解的进行, 溶液中溶质逐渐增多, 结晶速率逐渐增大。当溶解速率等于结晶速率时, 溶解与结晶处于平衡, 此时的溶液称为饱和溶液。溶液中溶质含量超过饱和溶液的含量时, 这类溶液称为过饱和溶液。过饱和溶液是不稳定的, 只要在溶液中投入一颗小颗粒或稍加振动, 过量的溶质就可能析出, 从而成为饱和溶液。过饱和状态是溶液生长的先决条件, 只有过饱和溶液才能形成晶核并逐渐长大。图 3-1 显示了熔盐法生长中的三个浓度区域, 溶液分成稳定区、不稳定区、介稳区。稳定区是不饱和区, 在这个区域里晶体不能生长。介稳区是过饱和区, 在这里不发生自发结晶, 若有外来颗粒(包括籽晶)投入, 晶体就围绕它生长。不稳定区也是过饱和区, 不过它的过饱和度要比介稳区大, 会自发地结晶。

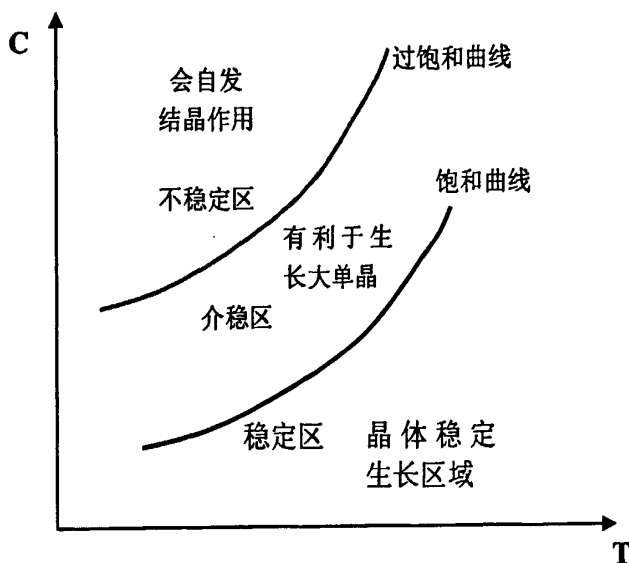


图 2-1 熔盐晶体生长三个浓度区域

Fig.2-1 Molten salt crystal growth in three concentration areas

2.1.2.2 顶部籽晶熔盐提拉法

顶部籽晶法是熔盐生长最重大的发展,已经成为实用单晶生长最常用的方法之一^[46-49]。顶部籽晶熔盐法的主要问题是晶体生长速度缓慢、周期长,而且晶体中经常出现包裹体等缺陷,成品率较低。因此,在该法的基础上,又发展了顶部籽晶熔盐提拉法^[50-52]。熔盐提拉法是改进的熔盐法,其生长过程与熔盐法相似,采用缓慢降温,使晶体长大,同时晶体向上提拉长厚。其生长过程大致可以描述为:将所需材料的原料(溶质)溶解于助熔剂中,形成溶质的饱和溶液,溶质在扩散和对流的作用下从坩埚底部的高温区流向上面的低温区,在低温区达到过饱和;让特定方向的籽晶刚好接触到液面,由于溶质在该区处于过饱和而使得熔体首先在籽晶的末端成核,然后籽晶边旋转边缓慢向上提拉,通过合适的温度控制,晶体就在籽晶末端长大长厚。它是熔盐法和提拉法的巧妙结合,结合了二者的优点:熔盐法适应性强,是工业上生长实用单晶的常用方法;提拉法也是普遍应用的晶体生长方法,其特点在生长速度快。

2.1.2.3 助熔剂的选择原则

熔剂法生长晶体的关键之一是选择适当熔剂,它直接影响到晶体的质量与生长工艺的决定。目前熔剂的选择还是以经验与试验为主,尚无详尽的理论可循。根据实践对理想熔剂提出如下要求。

- (1) 熔点低。
- (2) 对欲生长的晶体组成具有较高的溶解度 [在 3%-5% (质量分数) / 10℃]。

- (3) 在使用温度下挥发性要低(坩埚加盖、液封或焊封可放宽这一要求)。
- (4) 熔剂在晶体中的溶解度要低,并易于与晶体分离。
- (5) 熔剂黏度要低(在 $0.2-1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的范围内),与坩埚材料不易发生反应,且毒性小。

在实际使用过程中很难找到一种熔剂能同时满足以上所有条件。一般可从已发表的相图来挑出适当的熔剂。这种熔剂最好含有与欲生长晶体有一种以上相同的离子,不含能以置换形式进入晶格的离子。熔剂中的阳离子和化合物中的阴离子的离子半径、电荷数差异较大,就不易污染晶体。

2.1.2.4 生长 KYW 晶体的助熔剂

钨酸盐晶体生长常用的助熔剂有 K_2WO_4 和 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$,但更多的是采用后者^[53-55]。 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 可以满足对助熔剂的关键要求,具体有如下优点:

- (1) 对 KYW 和 KGW 等钨酸盐有足够大的溶解度,可供生长的温度区域达 100°C 以上;
- (2) 在比较大的温度和掺杂浓度范围内, KYW 或 KGW 在该熔剂体系中是唯一稳定的物相,不出现其它化合物;
- (3) 价态、阴阳离子半径等主要方面与 KYW、KGW 材料有相似之处;
- (4) 与 KYW、KGW 的酸碱度比较接近,因而比较容易形成共熔体;
- (5) 挥发少,对晶体生长的影响小,而实验发现在 K_2WO_4 熔剂体系中,由于 K_2WO_4 的挥发,容易导致体系处于过大饱和状态,从而容易引发表面的自发成核,使晶体生长失去控制;
- (6) $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 的熔点为 619°C ,远低于 K_2WO_4 的 921°C ,因此能有效地降低该体系的结晶温度,有利于晶体生长条件的控制。

综上所述, $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 是生长 KYW、KGW 等钨酸盐晶体的优良助熔剂,本工作也是采用 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 为助熔剂生长稀土掺杂的 KYW 晶体。

2.1.3 掺杂离子与浓度的选择

随着光通信技术的迅猛发展, $1.5\ \mu\text{m}$ 附近的激光由于其激光医疗、激光测距、激光通信等领域的广泛应用而成为人们研究的热点。 Er^{3+} 离子在可见光波段和红外波段分别发射 $550\ \text{nm}$, $1.54\ \mu\text{m}$ 和 $2.94\ \mu\text{m}$ 激光,而且其中 $1.54\ \mu\text{m}$ 对人眼安全,操作方便,因此理所当然成为这方面的首选激活离子之一。但是由于晶体中 Er^{3+} 离子对半导体激光器和灯泵浦源的吸收较弱,致使一般掺 Er^{3+} 离子激光晶体的激光阈值较高。据报道, Yb^{3+} 离子可以作为 Er^{3+} 离子的有效敏化离子,提高激光效率。同时 Yb^{3+} 离子的吸收波长约为 $1000\ \text{nm}$,与商业化的 InGaAs 半导体激光器的波长相匹配,既提高泵浦效率又无需冷却系统,使制成高效、全固化、结构紧凑的激光器成为可能。因此,本课题选择 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂的 KYW 为研究对象,探寻 Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 的敏化作用,以及二者共掺杂带来的激光性质

的变化。

一般而言,激活离子的掺杂浓度的适当增加会增加激光材料的荧光强度,但是随着掺杂浓度的增加,浓度荧光猝灭也增强,这就导致了强度的减弱,使得荧光寿命变短。因此,掺杂的离子必须在二者的矛盾变化中选择最佳的浓度。这个问题,我们将在后面的章节介绍。

第二节 晶体生长

晶体生长是一个多因素综合作用的过程,一般是从理论上得出各个参数的大致范围,然后在生长的实践过程中确定各个参数的最佳值。考虑到各个参数之间的相互作用,生长实践对于得到实用化的晶体特别重要,这也是人们晶体生长经常被看成“工艺”的缘故。除了上一节讲到的生长体系(助熔剂的选择,各化学成分的成分),温场分布(或称温度梯度)、转速、拉速是晶体生长中三个非常重要的参数,当然熔盐法生长中降温速度以达到适当的过饱和度是保证整个晶体生长过程顺利进行的重要因素。

2.2.1 温场设计

晶体生长中,炉腔内部的温度分布,称为其温场。严格来说,温场是时间和空间的函数,温场中的同一点在不同的时间或者同一时间的不同点,其温度一般是不同的。同一点的温度不随时间变化的温场,即与时间无关的温场,称为稳定温场,这是晶体生长的最基本要求。此外,晶体生长还需要在不同点的温度分布满足一定的要求:具体说,就是沿着熔体轴线的轴向温度梯度和沿着轴线向坩埚壁的径向温度梯度。

轴向温度梯度是晶体生长的主要驱动力,合适的梯度是生长高质量晶体的重要条件。不同的晶体的轴向温度梯度有一个合适的范围,一般是从实践中确定其最佳值。径向梯度,要求其应该是关于熔体的轴线对称分布,并且缓慢变化。晶体生长过程中,要求机械转动的轴线与径向温度梯度的轴线重合,否则出现晶体外形不对称、歪晶,以及晶体内部的生长纹等。根据文献的报道,钨酸盐晶体生长要求较小的轴向温梯。通过实验,我们发现从液面上到坩埚底部温度梯度小于 5°C 的正梯度(越往坩埚底部,温度越高)比较合适的。此轴向梯度下,采用常规的熔盐生长炉,径向梯度适合 KYW 晶体生长,我们将在后面的实验部分具体介绍。

2.2.2 转速与拉速的选择

在确定温场后,这主要是通过调节转速^[45, 56]来实现的。高质量的晶体,一般需要平坦的固液界面。溶液中温度梯度总是存在的,因而在重力场中,自然对流比如存在,熔体不同位置溶质浓度分布是不均匀的。为了加速溶质传输,往往进

行人人为的搅拌,如旋转晶体、旋转坩埚,这就是晶体生长中的强迫对流。由于实验中坩埚的位置固定,强迫对流是通过旋转晶体来实现的。

通常,随着转速的增大,界面形状是凸→平→凹的变化。晶体旋转速度慢的时候,自然对流仍起着主导作用,这时界面热交换缓慢,容易产生组分过冷和包裹物,我们称界面是凸的。当晶转速度很快时,强迫对流远远大于自然对流,液面会产生漩涡,这时界面称为凹界面。凹界面是不稳定的,易形成生长条纹。当晶转速度在上述二者之间的某个范围,使得自然对流与强迫对流各占合适的比例,我们就可以得到平坦的界面。平坦的界面是稳定的,减少了热应力和内部缺陷,可以获得没有开裂、无芯、均匀性好的高质量单晶。实验中,我们发现 20~40r/min 的转速对 KYW 生长是比较合适的。

提拉速率主要取决于晶体的生长速率。为了得到宏观完整的晶体,提拉速率不能超过一定的临界值,该临界值(或者说极限生长率)决定于材料的性质与生长参数。晶体的生长速率 v 可由下式得到:

$$v = (k_s G_s - k_l G_l) \rho_s L \quad (2-1)$$

上式中, k_s , k_l 分别为晶体和熔体的热导率; G_s , G_l 分别为晶体和熔体中的温度梯度, ρ_s 为晶体的密度, L 是材料凝固时的结晶潜热。

由上式可知,对于不同的材料,热导率高的材料有较大的生长速率;同一材料,不掺杂比掺杂的有较大的生长率,小晶体比大晶体有较高的生长率。提高晶体中的温度梯度,可以提高晶体生长速率,但是大的晶体温梯会引起晶体热应力增大、内部缺陷多,严重时会引起晶体开裂,因此晶体中温梯不能太大。当晶体中温度梯度 G_s 恒定时,熔体中温梯 G_l , 即轴向温度梯度越小,晶体生长速率越大。当 $G_l = 0$ 时,晶体生长速率达到最大值 v_{\max} :

$$v_{\max} = k_s G_s \rho_s L \quad (2-2)$$

此外,由于晶体的最大热应变与极限生长速率成正比,所以理论上应该采用尽量小的生长速率。这里需要注意的是,有提拉的晶体生长中,生长速率包括提拉速率与熔体的下降速率,而后者还与熔体和晶体的密度、晶体半径有关。实际生长中,溶质的分布均匀与否通常难于从理论确定,一般都是在某个理论值附近根据固液界面的形状来确定拉速与转速。在实践过程中,通过不断的调整,得到最佳的拉速与转速。对于钨酸盐晶体生长,我们发现转速 20~40r/min,拉速 1~2mm/day 是适合于 KYW 比较理想的参数。

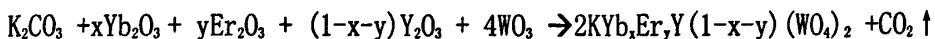
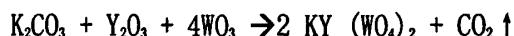
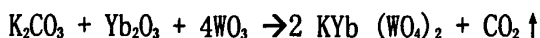
2.2.3 晶体生长

本课题中 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: KYW 晶体是采用顶部籽晶熔盐提拉法生长的,助熔剂为 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 。

2.2.3.1 原料制备

实验所选用的原料为 K_2CO_3 (优级纯, 广东光华化学厂)、 WO_3 (5N, 上海化学试剂厂)、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 (4N, 中科院长春应用化学所)。

化学反应方程式如下:



配料之前, 将各原料置于烘箱中干燥 24 小时, 以去除水分, 然后用电子天平(精确度为 0.1mg)严格按配比称量, 并混合均匀, 备用。首先, 根据上述化学反应, 通过固相反应分别合成 $K_2W_2O_7$ 、 $KY(WO_4)_2$ 、 $KYb(WO_4)_2$ 和 $KEr(WO_4)_2$ 。根据我们实验计划, 针对双掺及单掺晶体各原料比例如下:

(1) 5%Er³⁺/5%Yb³⁺: KYW:

KYW: $K_2W_2O_7$: $KY(WO_4)_2$: $KYb(WO_4)_2$: $KEr(WO_4)_2$ = 80: 18: 1: 1 (mol%)

(2) 5%Er: KYW:

$K_2W_2O_7$: $KY(WO_4)_2$: $KEr(WO_4)_2$ = 80: 19: 1 (mol%)

(3) 5%Er: KYW:

$K_2W_2O_7$: $KY(WO_4)_2$: $KY(WO_4)_2$ = 80: 19: 1 (mol%)

2.2.3.2 设备装置

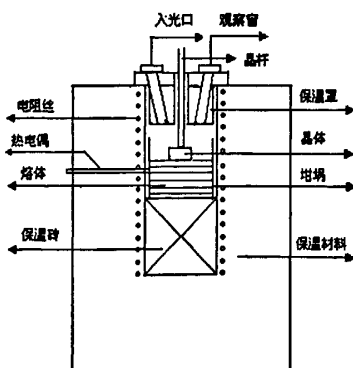


图 2-2 晶体生长炉型示意图

Fig. 2-2 Schematic diagram of growth furnace

晶体生长炉采用圆柱形竖式电阻炉, 如图 2-2 所示。用 Shimaden 公司的 FP21 数字控制器对电阻炉进行控温, 采用 Pt-Rh 热偶测温, 控温精度为 0.1℃。旋转和提拉采用精密机械传动装置。

2.2.3.3 籽晶的获取

实验中, 采用将细铂丝伸入熔体, 缓慢降温得到所需的籽晶。将装有熔好所

需原料的坩埚放入熔盐生长炉,调整坩埚中心与炉体共轴(称为坩埚对中,下同),升温至比原料熔点高 100℃ 的温度下过热 24 小时以保证原料的均匀性。将细铂金丝伸入熔体(约 3~5mm),以 1℃/h 的速率降温,铂丝上有结晶物质析出时的温度,大致为熔体的饱和温度。在该饱和温度下恒温生长一段时间(约 1 周)后,若晶体明显长大时,以 1℃-3℃/day 的速率降温。生长 2 周后,提起晶体至液面上方约 10~20mm,以 15℃/小时的降温速率降至室温。

通过上面吊取的晶体,通常是多晶体,形状不规则,有包裹物。用蒸馏水将其清洗干净,选择透明性较好质量较高的部分作为籽晶。根据 KYW 晶体的结构特点与结晶习性,b 轴作为籽晶方向是比较合适的。KYW 的 (010) 面是容易显露的晶面,通过几轮的实验淘汰,得到质量较好的晶体作为籽晶。

很多的实验表明,籽晶的质量对晶体生长有较大的影响。本课题也不例外,这是因为籽晶中的缺陷(如位错、晶界、裂纹等)会延伸到晶体中。所以,应该尽量选择完整性好、透明性好无明显缺陷的晶体做籽晶。

2.2.3.4 晶体生长

在做好上面准备工作的基础上,可以进行晶体生长。如上,按照 $K_2W_2O_7$: KY (WO_4)₃: KYb (WO_4)₃: KEr (WO_4)₃=80: 18: 1: 1(mol%) 的比例,准确称量各化学原料的重量,充分混匀。将混匀的原料置于比原料熔点高 100℃ 的马弗炉中熔化,倒入 $\phi 80\text{mm} \times 80\text{mm}$ 生长坩埚中。待坩埚冷却后转移到熔盐生长炉中,坩埚对中后升温熔化原料,在比原料熔点高 100℃ 的温度下过热 24 小时以保证原料的均匀性。待熔体稳定后,挂上测温热电偶,同样调整热偶轴线与坩埚、熔体轴线重合,从液面往坩埚底部,每隔 2mm 测温一次,得到熔体中的纵向温度梯度。通过调整炉丝的绕法与坩埚垫高位置,得到合适的温场,本实验的纵向温度梯度约为 5℃ 的正温度梯度。然后采用饱和籽晶法测定晶体生长的饱和温度。

准备就绪后,同样地,升温至比原料熔点高 100℃ 的温度,并在此温度下过热 24 小时以保证原料的均匀性并溶掉可能的浮晶。用细铂丝绑缚好籽晶,挂上籽晶杆并转动,调整籽晶杆使籽晶末端在转动过程中不偏心。以 10℃/h 的降温速率降至饱和温度以上约 20℃。缓慢下降籽晶杆,籽晶伸入液面前要充分预热,以防止籽晶的引入导致过冷引起大量结晶,另一方面也防止热冲击造成籽晶开裂。预热后,以 1℃/h 的降温速率降至饱和温度以上约 1~2℃,将定向籽晶(b 轴方向)接触液面,保温 24h 后,溶掉一小部分籽晶,避免籽晶的杂质或缺陷对晶体的影响。若籽晶 24h 不溶不长,以 1℃-3℃/天的速率降温。待晶体长出后,恒温生长一段时间,若晶体无明显生长可以 1℃-3℃/天的速率降温生长。待晶体长大至比籽晶大 1~2mm 后,以 1-2mm/天的速率向上提拉。整个生长过程中籽晶均绕垂直方向转动,转速保持在 20-40 转/分钟。生长周期约为 30 天。生长过程结束后,将晶体脱离液面,并以 15℃/小时的降温速率降至室温。通过以上生长过程,通常可以得到 b 轴方向长 40cm,重量约为 210 克的粉红色、无包裹的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: KYW 单晶。

图 2-3 是本研究生得到 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: KYW 单晶。

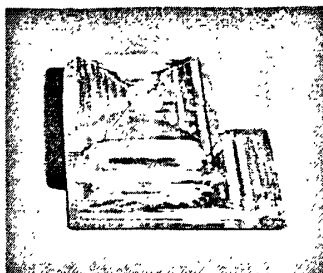


图 2-3 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: KYW 晶体

Fig. 2-3 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: KYW crystal

本文通过同样的方法得到了同浓度的 Er^{3+} :KYW 及 Yb^{3+} :KYW 晶体。晶体的外形图分别如图 2-4 和 2-5 所示。

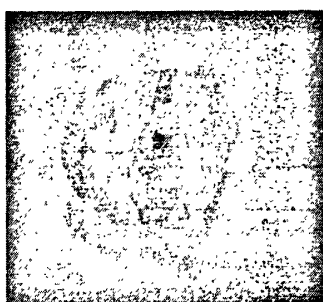


图 2-4 Er^{3+} : KYW 晶体

Fig. 2-4 Er^{3+} : KYW crystal



图 2-5 Yb^{3+} : KYW 晶体

Fig. 2-5 Yb^{3+} : KYW crystal

第三节 本章小结

本章介绍了晶体生长的几种方法,重点介绍了熔盐法以及顶部籽晶熔盐提拉法的基本原理及相关特点。在此基础上介绍了熔盐法生长时助溶剂选择的几个原则,并结合这个原则选择了本研究所采用的助熔剂 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 。通过实验确认了从液面上到坩埚底部温度梯度小于 5°C 的正梯度(越往坩埚底部,温度越高)的温场结构能够适合本文研究的晶体生长。此外通过实验确认了对于钨酸盐晶体生长,

采用转速 20~40r/min, 拉速 1~2mm/day 是适合于 KYW 晶体生长比较理想的参数。在确认的温场及生长参数下, 先通过铂金吊取了多晶体, 通过选择相对质量较好的区域, 沿 b 向切割了所需要的籽晶。利用获得的籽晶, 根据实验需要的晶体, 配比了相应原料溶解于助熔剂中, 然后通过确认的工艺参数成功得到了研究所需要的晶体。

第三章 Er/Yb: KYW 晶体的光谱性能

第一节 吸收光谱及荧光光谱特性

Er³⁺离子以其丰富的能级和多个亚稳态而倍受关注,在很多基质中的荧光已有广泛的研究和应用。由于Er³⁺离子对泵浦光的弱吸收会导致很高的激光振荡阈值,为提高激光效率,掺入激活离子Er³⁺的同时掺入敏化离子Yb³⁺。敏化离子可以吸收更多的光泵能量并转移给激活离子,扩大和强化激活离子的吸收光谱,使原来不能被激活离子吸收光泵能量通过敏化离子的作用得到利用。

目前报道较多的是Yb³⁺离子掺杂浓度高于Er³⁺离子的Er/Yb:KGW晶体的生长及性能研究^[57-59],韩秀梅等^[60]认为在KYW晶体中掺入低浓度Yb³⁺离子(Er/Yb=18.8/1.6=11.7),可以得到较强的1.5μm激光。本章基于国内外研究,首次对Er³⁺离子与Yb³⁺离子浓度比为1:1的Er/Yb:KYW晶体进行研究,首先通过吸收光谱、荧光光谱及荧光寿命进行研究,在J-O理论上,利用吸收光谱求得强度参量 Ω_{λ} ($\lambda=2, 4, 6$),并用强度参量计算了辐射跃迁几率、辐射寿命、荧光分支比等光谱参量。

3.1.1 吸收光谱

3.1.1.1 吸收光谱特性

利用第二章研制的晶体,将其按照3个折射率主轴N_p、N_g、N_m方向切割成5mm×5mm×5mm的立方型晶体。采用Perkin-Elmer Lambda 900型UV-VIS-NIR分光光度计测试晶体的吸收光谱,先沿生长方向b方向(N_p)方向测试了其吸收光谱。如图3-1。

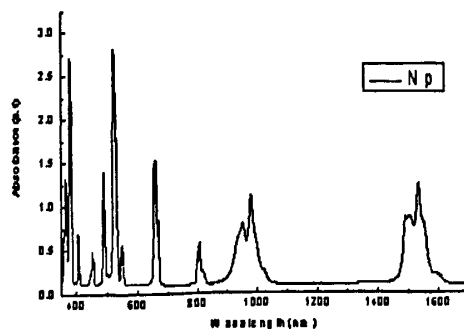


图 3-1 晶体的吸收光谱

Fig.3-1 Absorption spectra of Er/Yb:KYW crystal

从图3-1可以看出,晶体存在452nm、490nm、525nm、653 nm、802 nm、982 nm、1519nm等吸收峰,对应的能级见表3-1。其中982 nm的吸收峰,其半宽约为100 nm,主要对应着Yb³⁺离子中²F_{7/2}→²F_{5/2}的跃迁和部分的Er³⁺离子⁴I_{11/2}

$\rightarrow^4I_{15/2}$ 的跃迁。由于 Yb^{3+} 离子的能级非常简单，仅由 $^2F_{7/2}$ 基态和 $^2F_{5/2}$ 激发态两个能级组成，能态间隙 $\sim 10^4 cm^{-1}$ ，因此不会发生浓度猝灭和激发态再吸收等影响晶体荧光性能的现象。 Er^{3+} 离子 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的能级的间隙相近，可以与 Yb^{3+} 离子通过交叉驰豫交换能量，如图 3-2 所示，能量从 Yb^{3+} 离子的 $^2F_{5/2}$ 能级驰豫至 Er^{3+} 离子的 $^4I_{11/2}$ 能级，实现 Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的敏化作用，实现更有效地吸收 InGaAs LD 的 980 nm 波长的泵浦光，提高泵浦效率，实现强荧光输出。

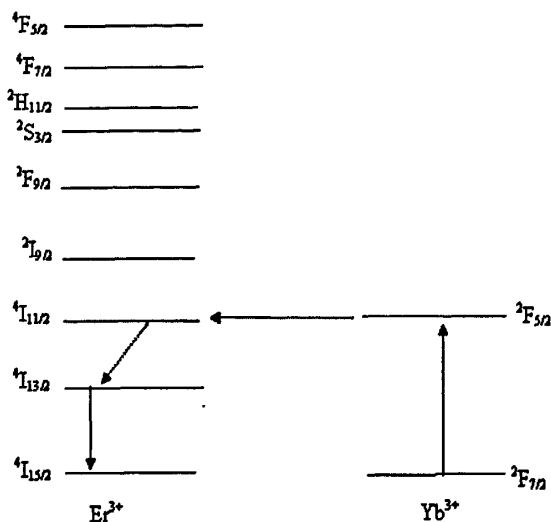


图 3-2 Er^{3+} , Yb^{3+} 能级之间的能量转移过程

Fig.3-2 Energy level diagram of Er^{3+} and Yb^{3+}

根据文献^[61-62]的研究，Er/Yb: KYW 在 950-1100 nm 的吸收峰除 980 nm 出现一个强吸收峰还有五个弱吸收峰，对应 Yb^{3+} 离子的 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 能态的分裂，将图 3-1 该波段放大见图 3-3，并未看到其它五个弱吸收峰，这可能是在 KYW 中，掺入 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 的浓度相同，绝大部分能量从 Yb^{3+} 离子的 $^2F_{5/2}$ 驰豫至 Er^{3+} 离子的 $^4I_{15/2}$ 能级上。

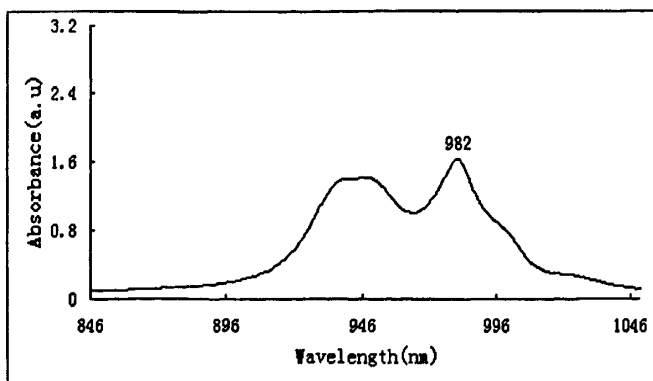


图 3-3 Er:Yb:KYW 晶体的吸收光谱 (846-1100nm)

Fig. 3-3 Absorption spectra (846-1100nm) of Er/Yb:KYW crystal

3.1.1.2 光谱参数

根据第一章的 J-O 理论, 利用公式 (1-10)、(1-11), 结合吸收光谱图, 计算了实验谱线强度 S_{expt} , 拟合出强度参量 Ω_λ ($\lambda=2、4、6$), 并得出理论谱线强度 S_{cal} , 其中约化矩阵见表 3-1^[63]:

表 3-1 Er/Yb:KYW 晶体的谱线强度

Table 4-1 The measured and calculated line strengths of Er/Yb:KYW crystal at room temperature

λ (nm)	$S_{\text{expt}}(10^{-20}\text{cm}^2)$	$S_{\text{cal}}(10^{-20}\text{cm}^2)$	Excited state
451	0.9852	0.8755	$^4F_{5/2}$
493	2.4096	2.400	$^4F_{7/2}$
526	7.5436	6.9989	$^4H_{11/2}$
553	0.8242	0.7896	$^4S_{3/2}$
660	3.2075	3.0562	$^4F_{9/2}$
812	1.2317	1.0237	$^4I_{9/2}$
958	12.5653	11.6843	$^4I_{11/2}$
1533	5.9078	5.8763	$^4I_{13/2}$
$\Omega_2=6.415 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ $\Omega_4=1.032 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ $\Omega_6=1.286 \times 10^{-20}\text{cm}^2$			
rms(ΔS)= $0.020569 \times 10^{-20}\text{cm}^2$			

最强的吸收峰在 525nm 附近, 从表 3-1 也可看到该处的谱线强度也最大, 因此可选用该波长激发晶体, 测量其荧光光谱, 其次是 1541nm。同时得出的 δ 值很小, 表明实验值和理论计算值符合得较好。

表 3-2 中, 与其他晶体的强度参量 Ω_λ 相比, 发现 Er/Yb:KYW 晶体的 Ω_λ 值较大, 主要是掺杂 Er/Yb 浓度比为 1, 加强 Yb³⁺ 离子对 Er³⁺ 离子的敏化作用, 增大了 Er³⁺ 离子的吸收跃迁。 Ω_2 值较大反映出 Er³⁺ 离子周围有相对较好的对称性^[64]。

表 3-2 Er³⁺ 离子在其他晶体中的强度参量

Table 3-2 The intensity parameters of Er³⁺ in different crystals

Crystal	$\Omega_2(10^{-20}\text{cm}^2)$	$\Omega_4(10^{-20}\text{cm}^2)$	$\Omega_6(10^{-20}\text{cm}^2)$	ref
Er/Yb:KYW(1:1)	6.415	1.032	1.286	this work
Er/Yb:KYW(11.7:1)	6.33	1.35	1.9	[6]
Er:Ti:LiNbO ₃	7.3	2.2	1.3	[11]
Er:KGW	8.90	0.89	0.82	[11]
Er:YVO ₄	1.25	1.69	0.61	[12]
Er:YAG	0.19	1.68	0.62	[13]

利用公式 (1-13) — (1-17) 计算各能级的辐射跃迁几率、荧光分支比和辐射寿命, 其中约化矩阵见表 3-3^[65]。

表 3-3 Er³⁺/Yb³⁺:KYW 晶体的辐射跃迁几率、荧光分支比和辐射寿命
Table 3-3 Radiative transition probability A, fluorescence branch ratios β and radiative lifetime τ_{rad} of Er³⁺ in Er³⁺/Yb³⁺:KYW crystal at room temperature

SLJ	S' L' J'	ν (cm ⁻¹)	A(s ⁻¹)	β	τ_{rad} (μs)
⁴ I _{13/2}	⁴ I _{15/2}	6500	510		
⁴ I _{11/2}	⁴ I _{13/2}	3600	600	0.9109	
	⁴ I _{15/2}	10100	58.7	0.0891	1.518
⁴ I _{9/2}	⁴ I _{15/2}	12250	290		
⁴ F _{9/2}	⁴ I _{9/2}	2900	170	0.0364	
	⁴ I _{11/2}	5050	4021	0.8603	
	⁴ I _{13/2}	8650	204	0.0436	
	⁴ I _{15/2}	15150	279	0.0597	2.140
⁴ S _{3/2}	⁴ F _{9/2}	3200	10	0.0015	
	⁴ I _{9/2}	6100	4475	0.6796	
	⁴ I _{11/2}	8250	1895	0.2878	
	⁴ I _{13/2}	11850	152	0.0231	
	⁴ I _{15/2}	18350	52.6	0.0080	1.520
⁴ H _{11/2}	⁴ I _{15/2}	19150	20397		
⁴ F _{7/2}	⁴ I _{15/2}	20300	9998		

3.1.2 荧光光谱

3.1.2.1 荧光光谱特性

室温下分别用 522nm、980nm 激发源激发晶体测试荧光光谱, 结果见图 3-4。

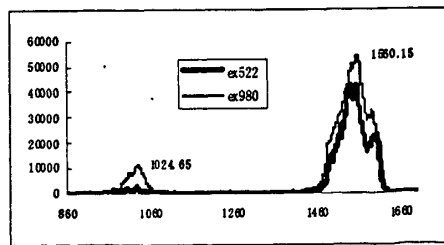


图 3-4 522nm、980nm 激发下 Er³⁺/Yb³⁺:KYW 晶体的荧光光谱

Fig. 3-4 Fluorescent spectra of Er³⁺/Yb³⁺:KYW crystal excited at 522nm、980nm

对比发现 980nm 激发源时的荧光强度明显强于 522nm 为激发源时的荧光强度。荧光谱范围 840-1100nm, 由 Er³⁺ 离子的 ⁴I_{11/2} → ⁴I_{15/2} 和 Yb³⁺ 离子的 ²F_{5/2} → ²F_{7/2} 发射叠加谱; 而 1450-1660nm 对应 Er³⁺ 离子的 ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} 跃迁。

用 522nm 为激发源时, 主要是 Er³⁺ 离子的吸收, 而 Yb³⁺ 离子对该波长光不吸

收, 在晶体中的敏化作用未发挥, Er^{3+} 离子对泵浦光的弱吸收, 致使输出荧光较弱。当用 980nm 泵浦时, Yb^{3+} 离子对该波长的强吸收, 跃迁至 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级, 将能量传递给 Er^{3+} 离子, 加强了 Er^{3+} 离子的 1560nm 荧光输出。

3.1.2.2 荧光寿命

在自发辐射过程中, 处于激发态的粒子自发地回到基态, 并发出荧光。从辐射出的荧光强度 I 衰减至初始值 I_0 的 $1/e$ 时所经历的时间称荧光寿命 τ_f 。对于一个两能级系统, 激发的强锐脉冲以 $t=0$ 产生一个集聚粒子数 N_b 的激发态。如果进一步的辐射不再介入, 那么来源于能级 b 的自发辐射速率由下式表示:

$$dN_b/dt = -N_b A_{ba} \quad (3-1)$$

通过积分得到:

$$N_b(t) = N_b(0) \exp(-A_{ba} t) \quad (3-2)$$

发射强度即每秒发光的能量, 可写为 $I(\omega)_t = A_{ba} N_b(t) h \omega$, 当 $t=0$ 时, 有 $I(\omega)_t = I(\omega)_0 \exp(-A_{ba} t)$ 。指数项通常写成 $\exp(-t/\tau_r)$, τ_r 是辐射衰减时间。则 $\tau_r^{-1} = A_{ba}$ 。 τ_r 辐射寿命是通过测量发射强度的指数减少来确定的。对于允许电偶极跃迁, 值为 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ 秒。

3.1.2.3 荧光衰减谱与荧光寿命

用 980 nm 激发源测晶体 Er^{3+} 离子的 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (1550nm) 的荧光衰减谱和 Yb^{3+} 离子的 $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (1012nm) 荧光衰减谱, 如图 3-5、3-6。同时测量了单掺 Yb^{3+} : KYW 晶体的荧光衰减谱, 如图 3-7。

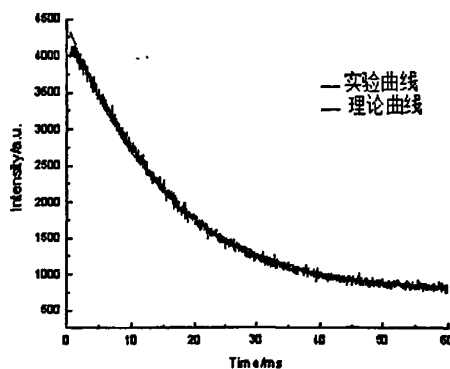


图 3-5 Er/Yb:KYW 晶体中 Er^{3+} 离子荧光衰减谱

Fig. 3-5 Fluorescence decay spectra of Er^{3+} in Er/Yb:KYW crystal

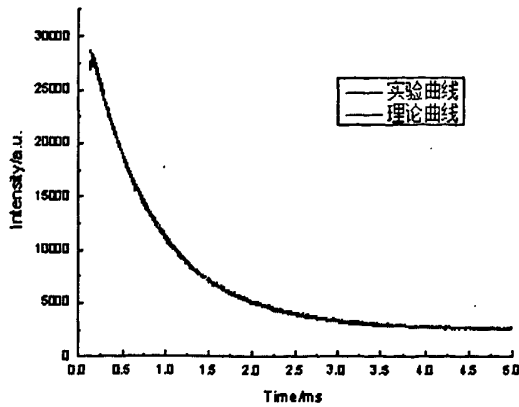


图 3-6 Er/Yb:KYW 晶体中 Yb³⁺ 离子荧光衰减谱

Fig. 3-6 Fluorescence decay spectra of Yb³⁺ in Er/Yb:KYW crystal

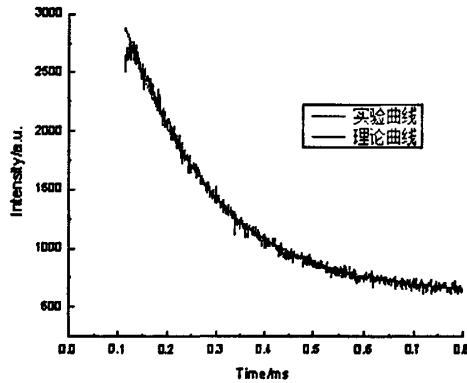


图 3-7 单掺 Yb:KYW 晶体中 Yb³⁺ 离子荧光衰减谱

Fig. 3-7 Fluorescence decay spectra of Yb³⁺ in Yb:KYW crystal

从图 3-5、3-6 可以计算 Er³⁺ 离子和 Yb³⁺ 离子的能级寿命分别为 15.63ms、0.185ms，其中 Er³⁺ 离子的能级寿命要比文献^[66]（浓度为 0.5at% 能级寿命为 3.9ms）的大得多，主要是 Yb³⁺ 离子浓度的增加，增大了 Yb³⁺ 离子的 ²F_{5/2} 能级能量弛豫至 Er³⁺ 离子的 ⁴I_{13/2} 能级，增多粒子数，荧光谱衰减慢，寿命增长。

由图 3-7 计算单掺 Yb³⁺ 的 KYW 的荧光寿命为 0.782 ms。参照文献^[67] 能量转移速率可用下式估算：

$$k = \tau_s^{-1} - \tau_{s0}^{-1} \quad (3-3)$$

式中 τ_{s0}^{-1} 是晶体中无激活离子只有敏化离子时的荧光衰减率； τ_s^{-1} 是晶体中同时含有激活离子和敏化离子时的荧光衰减率。

由能量转移速率可以计算出能量转移效率^[68]：

$$\eta = \frac{k}{k + 1/\tau_{s0}} \quad (3-4)$$

计算得出能量转移速率和能量转移效率分别为 4.222ms^{-1} 、78.5%。可见在 Er^{3+} : KYW 中掺入 Yb^{3+} 作为敏化剂是可行且是有效的, 可以达到提高泵浦光吸收, 降低激光振荡阈值的目的。

第二节 Er/Yb:KYW 晶体的各向异性与偏振特性

Er/Yb:KYW 为双轴晶体, 在 $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ 晶体中处于 C_2 对称位置, 具有各向异性与偏振特性。由于 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 的共同掺入, 以及晶体生长过程中, Yb^{3+} 在晶格中取代 Y^{3+} , 两者之间半径上的差距^[69], 导致在晶体中完全均匀分布的困难, 从而引起晶体在不同轴向上的吸收和发射的差异, 沿同轴不同偏振方向光谱性能的差别。

本节对 Er/Yb:KYW 晶体的 N_g 、 N_p 、 N_m 三个轴的吸收光谱、荧光光谱、偏振吸收光谱与荧光光谱做测试与分析, 从积分吸收截面、谱线强度、强度参量等光谱参数值研究比较它们的特点。

3.2.1 各向异性

3.2.1.1 各向吸收光谱

采用 Perkin-Elmer Lambda 900 型 UV-VIS-NIR 分光光度计测试晶体沿 N_g 、 N_p 、 N_m 三个轴方向的吸收光谱, 见图 3-8。

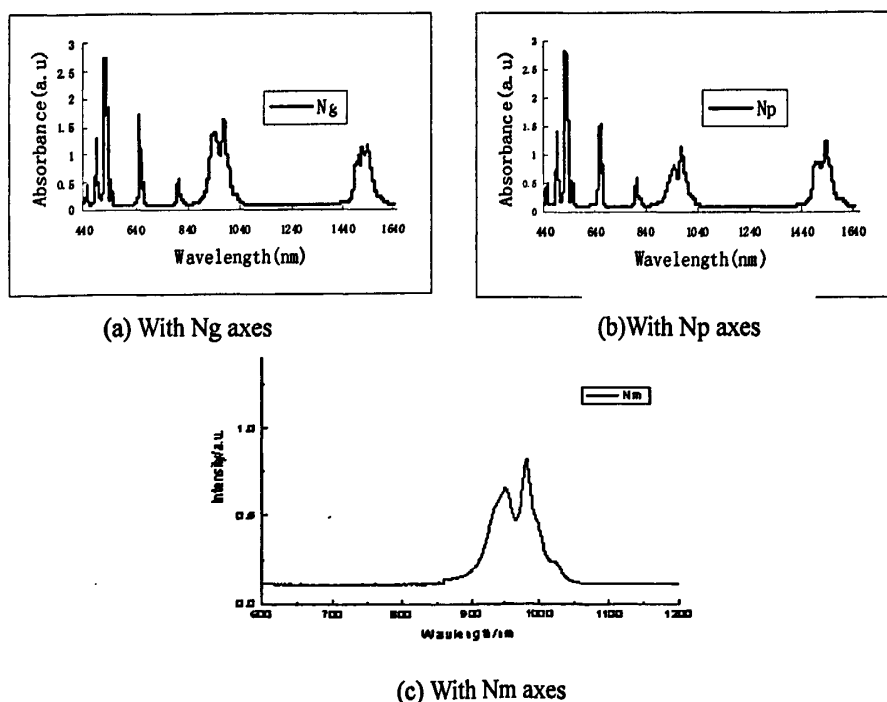


图 3-8 Er/Yb:KYW 晶体各向吸收光谱

Fig. 3-8 Nonpolarized absorption spectra of Er/Yb:KYW crystal for three crystallographic axes

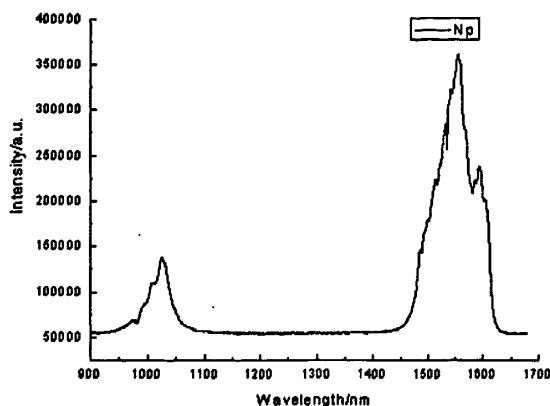


图 3-9 Yb:KYW 晶体各向吸收光谱

Fig. 3-9 Nonpolarized absorption spectra of Yb:KYW crystal for three crystallographic axes

观察图 3-8,三个轴方向的吸收峰位置的偏移甚微,最强的吸收出现在 525nm 处,但是在 440-850nm 出现的吸收峰的谱带都很窄,而在 850-1050nm 和 1440-1630nm 的吸收峰所处谱带范围较宽。沿 Ng、Np 的吸收强弱相差不大,明显比 Nm 方向上的吸收强。在 Nm 方向的 980nm 和 1537nm 波峰强弱相当,而在 Ng 方向,980nm 波峰明显强于 1537nm 波峰,这表明沿 Ng 轴比 Np、Nm 轴 Yb^{3+} 有更强的敏化作用。从图 3-9 Yb:KYW 晶体各向吸收光谱中,也可看出晶体沿 Ng 轴比 Np、Nm 轴吸收较强。

同时,发现在 Nm 方向,555nm 波峰吸收相当弱,且出现的波峰数目少于其他两个轴方向,可能是 Er^{3+} 离子的掺入占据了另外一种对称位置,引起能级分裂数目的不同。

为进一步研究比较 Ng、Np、Nm 轴方向的吸收特性,计算吸收波峰位置的积分吸收截面,见表 3-4。

从表 3-4 计算所得的积分吸收截面,同样可以看到在 475-506、878-1058、1446-1632nm 三个谱带在沿 Ng 方向的截面大于 Np、Nm 两个轴方向,特别是 878-1058nm,该谱带主要是吸收 Yb^{3+} 离子的吸收,将能量转移给 Er^{3+} 离子,提高吸收效率,以实现高效输出荧光。因此,在作为激活介质时,当选择 Ng 轴方向进行泵浦。

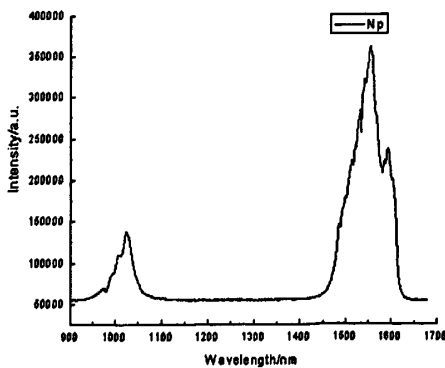
表 3-4 Er/Yb:KYW 晶体沿 Ng、Np、Nm 轴中不同波长吸收光谱中各光谱带重心及积分吸收截面

Table. 3-4 Gravity center and integrated absorption cross section of group-band in absorp spectra of different wavelength in Ng、Np and Nm axes of Er/Yb:KYW crystal

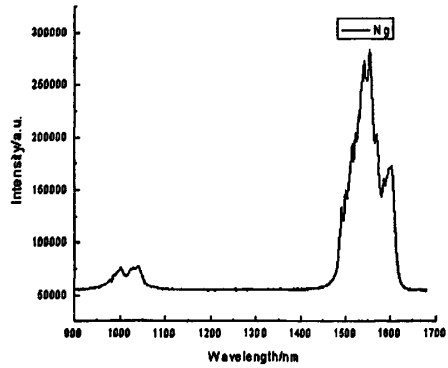
波长范围 (nm)	重心波长 (nm)	积分吸收截面 Ng 轴 ($10^{-20}\text{cm}^2\text{nm}$)	积分吸收截面 Np 轴 ($10^{-20}\text{cm}^2\text{nm}$)	积分吸收截面 Nm 轴 ($10^{-20}\text{cm}^2\text{nm}$)
440-460	451	3.2919	2.4283	1.9504
475-506	496	9.6350	8.821	6.1778
508-542	526	34.2469	37.9092	21.8656
543-558	550	4.1317	2.4670	1.2181
638-681	663	21.1494	17.461	10.3819
794-840	809	7.1569	5.5711	2.7975
878-1058	970	59.8359	103.2595	68.9318
1446-1632	1525	71.951	73.4103	53.8776

4. 2. 1. 2 各向荧光光谱

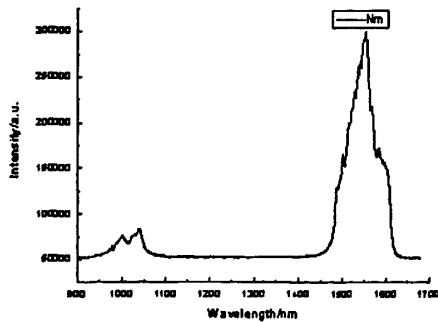
采用 980nm 波长为激发光源，沿 Np、Ng、Nm 方向激发晶体，测量得出的双掺 Er/Yb:KYW 晶体荧光光谱如图 3-9a,b,c 所示，同时测量了单掺 Yb: KYW 晶体的各向荧光光谱。如图 3-10a,b,c 所示。



(a)with Np axes



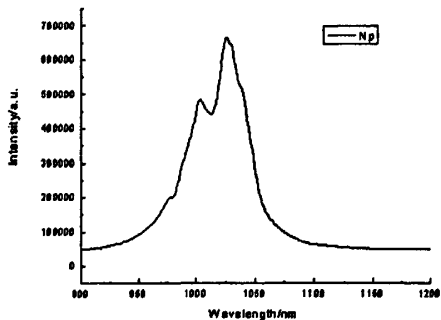
(b)with Ng axes



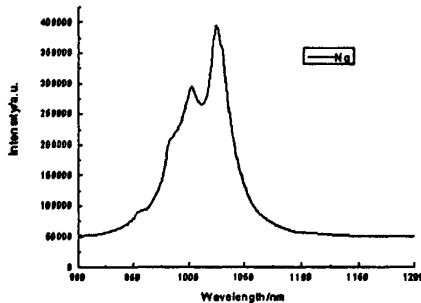
(c) with Nm axes

图 3-9 Er/Yb:KYW 晶体各向荧光谱

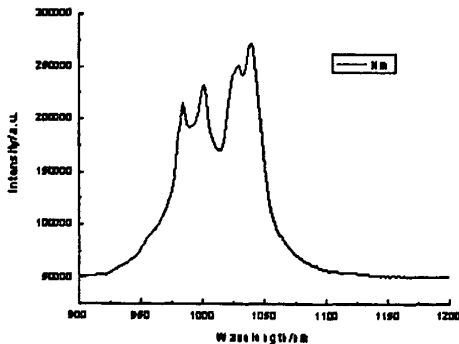
Fig.3-9 The fluorescence spectrum of Er/Yb:KYW crystal for three crystallographic axes



(a) with Np axes



(b) with Ng axes



(c) with Nm axes

图 3-10 Yb:KYW 晶体各向荧光谱

Fig.3-10 The fluorescence spectrum of Yb:KYW crystal for three crystallographic axes

对比图 3-9、3-10 各向荧光谱，发现荧光强度存在如下关系：

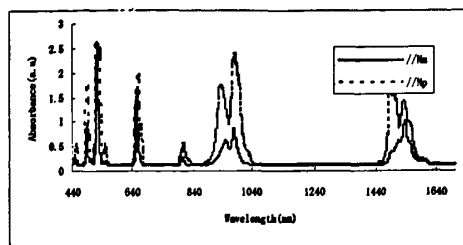
$$I_{Ng} > I_{Np} > I_{Nm}$$

这与前面各向吸收光谱结论相同。

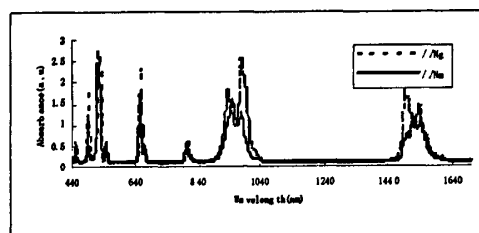
3.2.2 偏振特性

3.2.2.1 偏振吸收光谱

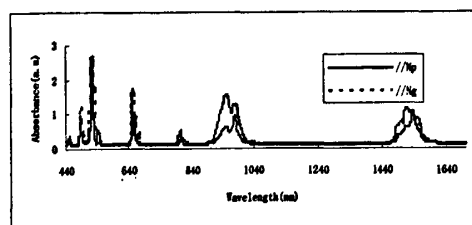
使用 Perkin-Elmer Lambda 900 型 UV-VIS-NIR 分光光度计测试晶体的偏振吸收光谱, 激发光偏振后入射晶体, 通光方向沿 Ng, E//Np、E//Nm; 沿 Np, E//Ng、Nm; 沿 Nm, E//Np、Ng, 所得谱图见图 3-11a,b,c:



(a) With Ng axes



(b) With Np axes



(c) With Nm axes

图 3-11 Er/Yb:KYW 晶体的各向偏振吸收光谱

Fig.3-11 Polarized absorption spectra of Er/Yb:KYW crystal for three axes

观察图 3-11, 发现沿三个轴方向都有明显的偏振性, 尤其是 878-1058、1446-1632nm 两个波段的吸收, 同一通光方向不同的偏振波峰位置略有偏移, 谱带宽度亦有差距。选择最强吸收峰的 525nm 和共同参与吸收的 980nm 两处计算比较它们的积分吸收截面, 见表 3-5:

表 3-5 Er/Yb:KYW 晶体在 508-542 与 878-1058 nm 波段的偏振积分吸收截面
Table. 3-5 Integrated polarization absorption cross section at 508-542nm and 878-1058 in Er/Yb:KYW crystal

波长范围 (nm)	Np 轴 ($10^{-20}\text{cm}^2\text{nm}$)		Ng 轴 ($10^{-20}\text{cm}^2\text{nm}$)		Nm 轴 ($10^{-20}\text{cm}^2\text{nm}$)	
	//Ng	//Nm	//Np	//Nm	//Ng	//Np
508-542	42.0059	24.1505	43.4013	38.5145	39.7846	24.6180
878-1058	156.6969	59.0308	158.9957	105.9226	106.3532	60.6786

从表 3-5 中所见通光方向 Ng 时的偏振 E//Np、E//Nm 的吸收截面的大小差距很大；在 Np 方向，E//Ng、E//Nm 虽然相差较小，但其值都较大；在 Nm 方向，E//Ng 比 E//Np 的大，这些都说明在 Ng 轴方向的吸收强过于轴 Np、Nm，这与各向吸收光谱所得结论是一致的。所以，选择 Ng 轴的偏振吸收光谱进行分析，计算谱线强度，并拟合出强度参量，如表 3-6：

表 3-6 通光方向沿 Ng 轴时 E//Ng、E//Nm 轴的谱线强度
Table 3-6 The measured line strengths in E//Np、E//Nm axes with Ng axes

平均波长	Sextp/ 10^{-20}cm^2 (//Np)	Sextp/ 10^{-20}cm^2 (//Nm)
451	0.5052	0.4921
493	1.1098	1.0077
526	4.5436	3.0982
553	0.5242	0.3122
660	1.4195	1.1716
812	0.7665	0.5583
958	7.3635	5.0237
1533	3.0087	2.2736
	$\Omega_2=3.2061 \times 10^{-20}\text{cm}^2$	$\Omega_4=0.5400 \times 10^{-20}\text{cm}^2$
	$\Omega_6=0.6123 \times 10^{-20}\text{cm}^2$	$\Omega_2=3.0002 \times 10^{-20}\text{cm}^2$
		$\Omega_4=0.5032 \times 10^{-20}\text{cm}^2$
		$\Omega_6=0.5099 \times 10^{-20}\text{cm}^2$

由上表看到，在 878-1058nm 谱线强度依然是比较大的，与其他掺 Er³⁺ 晶体^[70-71] 体相比，强度参量稍微大。综合偏振吸收光谱和光谱参数值可得知，在激光器设计当中，选用 Ng 轴为泵浦光方向，偏振方向选 Np 轴为佳。

3.2.2.2 偏振荧光光谱

用 980nm 波长为激发光源，激发光经偏振后激发晶体，激发光分别沿 Ng、E//Np、E//Nm；沿 Np，E//Ng、Nm；沿 Nm，E//Np、Ng，测量得到的偏振荧光光谱见图 3-12：

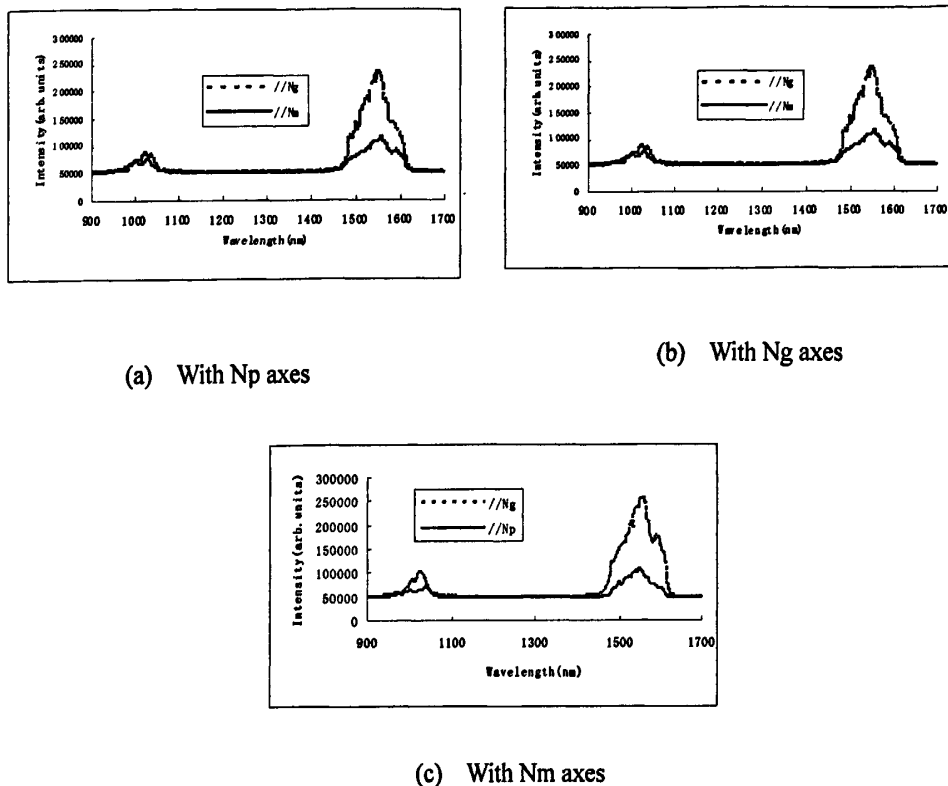


图 3-12 Er/Yb:KYW 晶体的偏振荧光光谱

Fig. 3-12 Polarized fluorescent spectra of Er/Yb:KYW crystal for three crystallographic axes

观察图 3-12, 发现偏振荧光光谱同样呈现出强烈的偏振性, 虽然光谱形状几乎没有差异, 但在相对强度的差异在 1440-1640nm 相当明显。同一泵浦方向上其中一偏振方向的荧光强度是另一偏振方向的 2 倍。在 980-1080nm 的偏振性较弱, 只是在 Ng 时, E// Nm 的荧光几乎不存在, 表明 Yb³⁺ 离子吸收的能量大部分转移到 Er³⁺ 离子上, 从而加大 Er³⁺ 离子的吸收, 实现强荧光输出。

第三节 Er/Yb:KYW 晶体的拉曼光谱

拉曼光谱是研究晶体微观结构、探索晶体生长机制和晶格缺陷的有力手段。对晶体的拉曼特性的研究为制造多波长激光器提供了有利的实验依据, 其中的拉曼频移是发展多波长输出的一个主要手段。

本章从 Er/Yb:KYW 晶体的结构出发, 结合晶格模振动理论, 通过测试拉曼光谱图, 分析了该晶体的拉曼振动特性。

3.3.1 晶体结构分析

Er/Yb:KYW 属于单斜晶系, 空间群为 $C_{2h}^6=C_{2/c}(Z=4)$, 晶胞参数位 $a=1.064$ 、 $b=1.035$ 、 $c=0.754\text{nm}$ 、 $\beta=130.5^{[72]}$ 。从图 3-13 可以看出 W 原子与六个 O 原子

配位构成畸变的八面体，其中 W 原子占据了 C_1 的对称位置，W 原子间的分子内相互作用导致聚合体结构的二聚体 W_2O_{10} 形成， W_2O_{10} 包含两个多面体，这两个多面体通过 W-O-W 相连， W_2O_{10} 又通过 W-O-W 单氧桥彼此相连形成 $(W_2O_8)_n$ 带。K、Y 原子以统计分布的方式共同占据 C_2 对称位置，八配位的 YO_8 多面体和十二配位体的 KO_{12} 多面体共角顶相连形成一个沿 $[101]$ 方向延伸的带^[73]，见图 4-14。

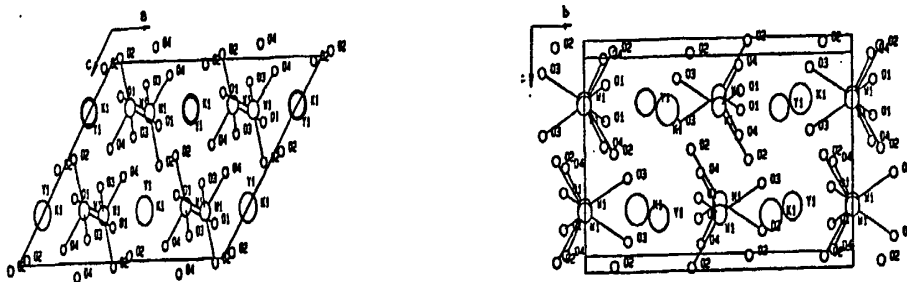


图 3-13 KYW 晶体的 a-c 和 b-c 面结构

Fig. 3-13 Crystal structure in the a-c and b-c projection of KYW

KYW 晶体按主折射率切割，三个 N_g 、 N_p 、 N_m 轴，晶体结构^[74]如下图 3-14 所示：

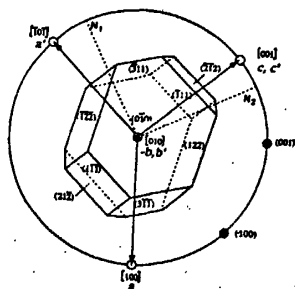


图 3-14 Er/Yb:KYW 晶体的结构

Fig. 3-14 The structure of Er/Yb:KYW crystal

3.3.2 拉曼光谱性能

3.3.2.1 拉曼光谱

采用仪器测试样品的反射拉曼光谱，如图 3-15、3-16 和 3-17。

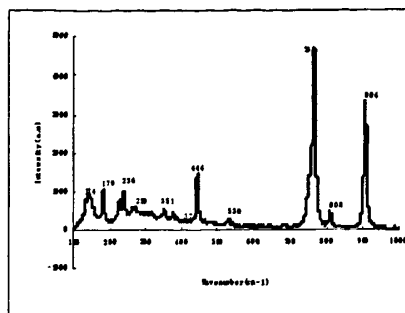


图 3-15 Er/Yb:KYW 晶体的拉曼光谱 (激发光源为 514nm)

Fig.3-15 The Raman spectrum of Er/Yb:KYW crystal(excitation light source is 514nm)

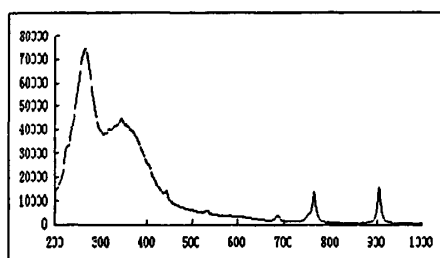


图 3-16 Yb:KYW 晶体的拉曼光谱 (激发光源为 785nm)

Fig.3-16 The Raman spectrum of Yb:KYW crystal(excitation light source is 785nm)

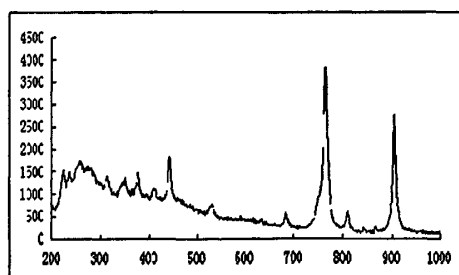


图 3-17 Er:KYW 晶体的拉曼光谱 (激发光源为 785nm)

Fig.3-17 The Raman spectrum of Er:KYW crystal(excitation light source is 785nm)

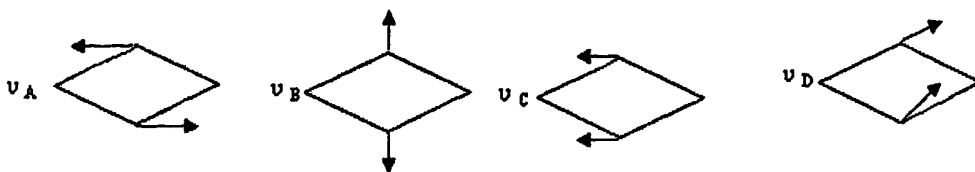
3.3.2.2 拉曼光谱结论分析

根据文献对 $(\text{WO}_4)^{2-}$ 阴离子水溶液的研究,其基本振动频率位于 928、320、833 和 405 cm^{-1} 。对固体混合物,这个阴离子团呈现单个的四面体结构,它的拉伸振动的多重谱线在 750-1000 cm^{-1} 范围,弯曲振动在 250-430 cm^{-1} 范围^[75]。

从图 3-13 看出样品有较强的拉曼谱带存在,表明晶体含有高度共价的多重键。 $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ 中双氧 (WO_2) 的振动有六个模式,四个平面内振动和两个平面外,单氧桥 (WOW) 的振动通过两个平面内振动和一个平面外振动,用图形

表示^[76-77]:

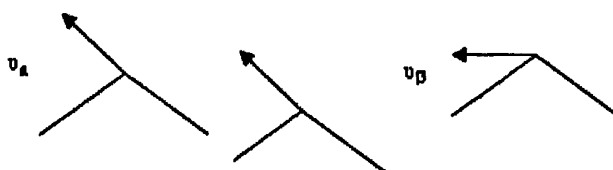
双氧 (WOOW) 的平面内振动:



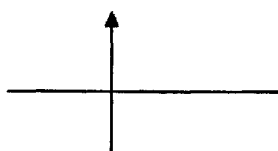
双氧 (WOOW) 的平面外振动:



单氧桥 (WOW) 的平面内振动:



单氧桥 (WOW) 的平面外振动:



可将拉曼活性做如下归属:

表 3-7 Er/Yb:KYW 晶体的拉曼光谱的振动归属

Table 3-7 Vibrational frequencies of Raman active modes for Er/Yb:KYW crystal

Assignment	RS (cm^{-1})
$T'(K^+/Y^{3+})$	134, 178
$\delta(\text{WOW})$ bending	235
$\delta(\text{WOOW})$ out-of-plane bending	297
$\delta_s(\text{WO}_6)$	320, 350, 375
$\delta_{as}(\text{WO}_6)$	405
$\delta(\text{WOOW})$ in-plane bending	442
$\omega(\text{WOOW})$ out-of-plane wagging	536
$u_s(\text{WOW})$	530
$u_s(\text{WOOW})$ in-plane stretching	689
$u(\text{WOOW})$ Stretching	764
$u_{as}(\text{WO}_6)+ u_{as}(\text{WOW})$	809
$u_s(\text{WO}_6)+ u(\text{WOOW})$	904
$T'(\text{WO}_6)$	87, 109
$T'(K^+/Y^{3+})$	145, 179
$L(\text{WO}_6)$	217
$\delta(\text{WOW})$ bending	238
$\delta(\text{WOW})$ out-of-plane bending	297
$\delta_s(\text{WO}_6)$	320, 350, 375
$\delta_{as}(\text{WO}_6)$	405
$\delta(\text{WOOW})$ in-plane bending	438

$\omega(\text{WOOW})$ out-of-plane wagging	
$us(\text{WOW})$	530
$us(\text{WOOW})$ in-plane stretching	689
$u(\text{WOOW})$ Stretching	750
$uas(\text{WO6})+ uas(\text{WOW})$	809
$us(\text{WO6})+ u(\text{WOOW})$	903
$us(\text{WO6})$	934

对比图 3-15、3-16 和 3-17，这 3 个图，可以看出外模振动与分子之间或离子之间的平移，摆动有关。由于 $\text{Yb}^{3+}:\text{KYW}$ 晶体采用的激发光是 785 nm，此波长靠近 Yb^{3+} 离子的吸收峰，热运动使谱线展宽，所以图 3-16 中 $\text{Yb}^{3+}:\text{KYW}$ 的外模扩展成为谱带。

同样由于 785 nm 靠近 Yb^{3+} 的一个吸收峰，引起了吸收和散射相互竞争，当吸收优于散射时，可使某些拉曼散射减弱，因此 $\text{Yb}:\text{KYW}$ 的拉曼特征峰数目较 $\text{Er}^{3+}:\text{KYW}$ 少。

实验中得到掺稀土 KYW 晶体样品的最大声子能量集中在 900cm^{-1} 附近，比 YAG（最大可能声子能量 857cm^{-1} ）基质大，说明它们具有较高声子能量，有望成为大的无辐射弛豫速率的材料。

3.3.3 各向拉曼光谱

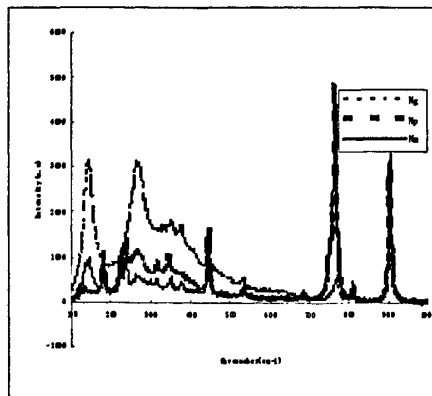


图 3-18 Er/Yb:KYW 晶体的各向拉曼光谱

Fig.3-18 The Raman spectrum of Er/Yb:KYW crystal for three crystallographic axes

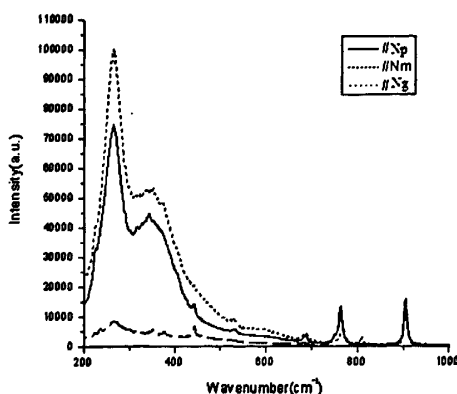


图 3-19 Yb:KYW 晶体的各向拉曼光谱

Fig. 3-19 The Raman spectrum of Yb:KYW crystal for three crystallographic axes

图 3-18、3-19 分别为双掺和单掺样品三个轴方向的反射拉曼光谱，有较明显的差异。沿 Ng 方向的拉曼峰值较明显，Np、Nm 方向在 $\nu(\text{WOO})$ Stretching 764cm^{-1} 、 $\nu_s(\text{WO}_6) + \nu(\text{WOO}) 904\text{cm}^{-1}$ 振动明显。对 Nm 方向 142cm^{-1} 振动活跃，说明了沿三个轴方向的不同特性，验证了该晶体有显著的各向异性特性。

3.3.4 不同配置下的拉曼光谱

空间群 C_{2h}^6 各个简正振动模拉曼散射张量矩阵分别为： $e_{1x} e_{2x}$

$$\text{Ag: } \begin{bmatrix} a & d \\ d & b \end{bmatrix} \quad \text{Bg: } \begin{bmatrix} e & f \\ e & f \end{bmatrix}$$

按照 理论及散射效率的计算公式^[78]，有

$$I(\text{Ag}) = A[a e_{1x} e_{2x} + d(e_{1x} e_{2y} + e_{1y} e_{2x}) + b e_{1y} e_{2y}]^2$$

$$I(\text{Bg}) = A[e(e_{1x} e_{2z} + e_{1z} e_{2x}) + f(e_{1y} e_{2z} + e_{1y} e_{2y})]^2$$

得出

$$e_1 = [100], e_2 = [100] \text{ 时, } I(\text{Ag}) = Aa^2, \quad I(\text{Bg}) = 0$$

$$e_1 = [001], e_2 = [100] \text{ 时, } I(\text{Ag}) = 0, \quad I(\text{Bg}) = A e^2$$

因此可确定实验配置如下：

$$\text{Ag: } Y (XX) Z, \quad \text{Bg: } Y (ZX) Z$$

第四节 Er/Yb:KYW 晶体的上转换发光特性

短波长固体激光器在高密度光盘存储、彩色显示和通信等方面有着重要的应用，一般可以采用倍频、和频或 OPO 得方式获得短波长激光，此外采用上转换的方式也可以获得短波长的激光。Er³⁺离子在可见光波段发射 550nm 和 650nm 左右的激光。在 Er³⁺/Yb³⁺:KYW 晶体中，Yb³⁺为敏化离子，可吸收更多的光泵浦能量并

转移给 Er^{3+} ，加强激活离子 Er^{3+} 的可见波段的上转换荧光输出。

3.4.1 上转换发光机制

上转换现象是稀土元素激光材料具有的性质^[79-81]，稀土离子的上转换发光是利用红外激光激励，通过能量传递（激发态吸收）把激活离子泵浦到高于一个泵浦光子所能达到的荧光能级，从而发射短波长光。激活离子的发光机制一般有三种方式^[82]。

3.4.1.1 激发态吸收

激发态吸收是上转换发光的最基本过程，它是在 1959 年由 Bloembergen 首先提出的。如图 3-20，处于基态能级 E_0 的电子吸收一个光子 ω_1 ，跃迁到亚稳态能级 E_1 上，如果光子 ω_1 的振动能量正好与 E_1 和更高激发态能级 E_2 的能量间隔匹配，则 E_1 能级上的离子通过吸收光子能量而跃迁至 E_2 能级形成双光子吸收， E_1 电子又吸收一个 ω_2 光子，跃迁到高能级 E_2 上，当 E_2 电子向下跃迁时，就发射一个高能光子，其频率 $\omega > \omega_1, \omega_2$ 。如果满足能量匹配要求， E_2 能级上的离子还可能向更高的激发态能级跃迁而形成三光子、四光子吸收等多光子吸收。

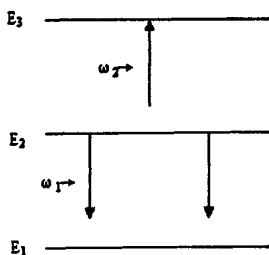


图 3-20 激发态吸收过程

Fig. 3-20 Excited state absorption process

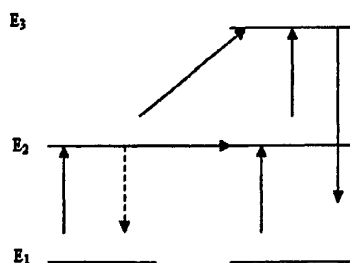


图 3-21 连续能量转移过程

Fig.3-21 Successive energy transfer process

3.4.1.2 能量转移

能量转移有三种形式：

1、连续能量转移：如图 3-21，处于基态的受主离子与处于激发态的施主离子由于满足能量匹配的要求而发生相互作用，施主离子将能量传递给受主离子，受主离子跃迁至激发态能级，施主离子则通过无辐射弛豫的方式返回基态。受主离子可能还会发生第二次能量转移而跃迁至更高的激发态能级。

2、交叉弛豫：如图 3-22，位于激发态上的两个离子，其中一个离子将能量传递给另外一个离子，使其跃迁至更高能级后，本身则无辐射弛豫至能量更低的能级。

3、合作上转换：如图 3-23，可理解为三个离子之间的相互作用，同时位于激发态的两个离子将能量同时传递给一个位于基态能级的离子使其跃迁至更高的激发态能级，而这两个离子则无辐射弛豫返回基态。

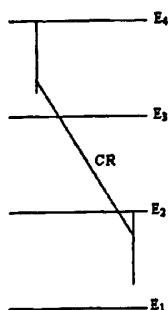


图 3-22 交叉弛豫过程

Fig. 3-22 Cross relaxation process

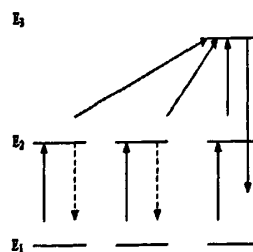


图 3-23 合作上转换过程

Fig. 3-23 Cooperative upconversion process

3.4.1.3 “光子雪崩”过程

激发态吸收和能量转移相结合的过程。如图 3-24，泵浦光能量对应离子的 E_2 和 E_3 能级， E_2 能级上的一个离子吸收该能量后激发到 E_3 能级， E_3 能级与 E_1 能级发生交叉弛豫过程，离子都被积累到 E_2 能级上，使得 E_2 能级上的粒子数像雪崩一样增加，故称为“光子雪崩”过程。

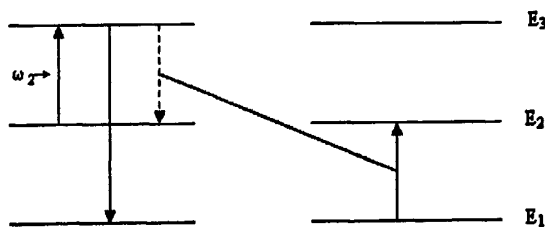


图 3-24 光子雪崩过程

Fig. 3-24 Photo avalanche process

3.4.2 上转换发光

图 3-25 和 3-26 分别为 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{KYW}$ 晶体和 $\text{Er}^{3+}:\text{KYW}$ 晶体在 980nmLD 抽运下的上转换荧光光谱，上转换荧光光谱在可见区记录了三个发射，其中心波长分别是 535nm、549 nm、671nm 和 808 nm，对应离子的 $2\text{H}_{11/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ 、 $4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ 、 $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ 和 $4\text{I}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ 的能级跃迁。

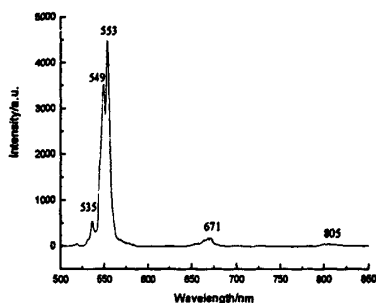

 图 3-25 980nm 激发下 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$:KYW 晶体的上转换荧光光谱

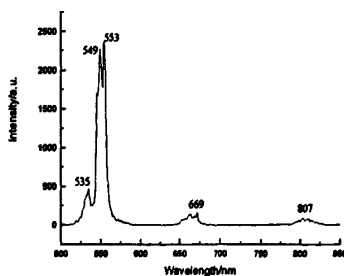
 Fig.3-25 Upconversion spectra of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$:KYWcrystal excited at 980nm

 图 3-26 980nm 激发下 Er^{3+} :KYW 晶体的上转换荧光光谱

 Fig.3-26 Up conversion spectra of Er^{3+} :KYWcrystal excited at 980nm

上转换绿光的主要发光机理是能量转移过程。 Yb^{3+} 离子由基态吸收被激发到 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级,激发态 $\text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{5/2})$ 与基态 $\text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{15/2})$ 通过能量传递: $\text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{5/2}) + \text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{7/2}) + \text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{11/2})$ 将基态 Er^{3+} 激发到 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级,这里 Er^{3+} 离子基态吸收对其 $^4\text{I}_{15/2}$ 布局仅起次要作用, $^4\text{I}_{11/2}$ 的 Er^{3+} 部分无辐射衰减到 $^4\text{I}_{13/2}$ 进而产生 $1.5 \mu\text{m}$ 辐射跃迁,另外一部份 Er^{3+} 则通过能量传递接受来自激发态 $\text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{5/2})$ 的能量进一步跃迁到 $^2\text{H}_{11/2}$; $^2\text{H}_{11/2}$ 的 Er^{3+} 一部分经 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 辐射跃迁产生533 nm的绿光,另外部分则迅速无辐射衰减到 $^4\text{S}_{3/2}$; $^4\text{S}_{3/2}$ 的 Er^{3+} 经 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 辐射跃迁产生547nm的绿色荧光。

上转换红光是 $\text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{13/2})$ 通过能量传递吸收激发态 $\text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{5/2})$ 的能量可进一步激发到 $^2\text{F}_{9/2}$, $^2\text{F}_{9/2}$ 的经辐射跃迁而产生670 nm红色荧光。 $^2\text{F}_{9/2}$ 上部分粒子通过无辐射跃迁至 $^4\text{I}_{9/2}$ 能级, $^4\text{I}_{9/2}$ 能级再经过辐射跃迁到基态产生808 nm荧光。

3.4.3 各向上转换发光

用980nm LD沿晶体的三个晶轴 Np 、 Ng 、 Nm 轴方向泵浦,测得的上转换荧光光谱如图3-27。荧光位置相差甚微,强弱区别明显, Ng 方向最强,其次是 Np 方向,最弱是 Nm 方向,与本章第二节的各向吸收的结论相一致。

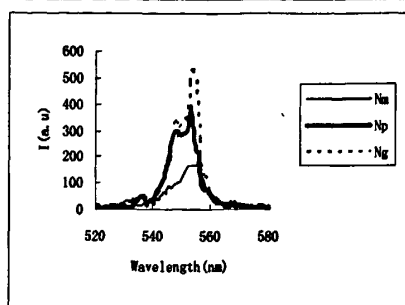


图 3-27 980nm 激发下 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{KYW}$ 晶体的各向上转换荧光光谱

Fig. 3-27 Nonpolarized Upconversion spectra of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{KYW}$ crystal excited at 980nm

第五节 本章小结

本章首先研究了 $\text{Er}/\text{Yb}:\text{KYW}$ 晶体的吸收光谱、荧光光谱和荧光衰减谱的特性, 基于 J-O 理论, 结合吸收光谱, 计算了 Er^{3+} 离子在晶体中的光谱参数, 并分析了 Yb^{3+} 离子在晶体中的特点与性能。由于掺入的离子浓度都为 5%, 通过与其他掺晶体的光学参数相比较, 发现浓度比为 1 时, 可以加大的敏化作用, 增强的吸收, 增大荧光输出。同时, 看到 Yb^{3+} 离子在晶体中有较大的受激辐射截面和荧光寿命, 有利于激光运转。荧光寿命的计算表明双掺 $\text{Er}/\text{Yb}:\text{KYW}$ 晶体样品具有很高的能量转换效率。

在此基础上, 为了与商业化应用的 LD 相匹配, 提高激光出光效率, 测量了 $\text{Er}/\text{Yb}:\text{KYW}$ 晶体的 Ng 、 Np 、 Nm 三个轴方向的吸收和荧光光谱, 在选取 $\text{Er}/\text{Yb}:\text{KYW}$ 作为激活介质时, 可选 Ng 轴方向为泵浦光方向、偏振光平行于 Np , 以提高激光输出效率。

进一步从 $\text{Er}/\text{Yb}:\text{KYW}$ 晶体的结构和拉曼光谱分析了其拉曼活性振动特点, 由测试谱图中发现最大声子能量是 764cm^{-1} , 表明本文所研究的晶体具有制造多波长激光器的激光晶体的潜力。

最后采用 980nm LD 泵浦的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{KYW}$ 晶体, 获得了上转换绿光, 这为设计绿色激光器寻找激光介质提供了实验依据。

第四章 $\text{Er}/\text{Yb}:\text{KYW}$ 晶体的激光性能研究

目前针对 KYW (KGW) 晶体激光性能的研究比较集中的是在 $1046\text{nm}^{[83]}$, $1039\text{nm}^{[84]}$ 附近的脉冲激光输出, 针对 1550nm 附近的连续激光研究的不多。本文通过 980nm 泵浦进行激光实验, 试图获得连续激光输出。

第一节 实验装置

4.1.1 采用 LD 泵浦:

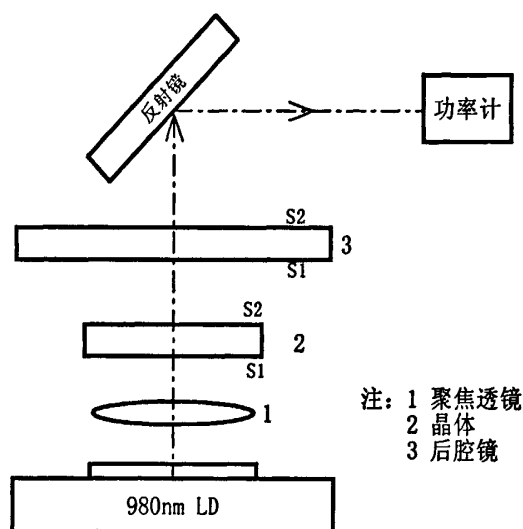
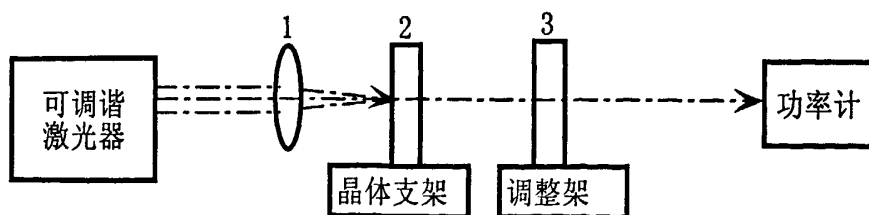


图 4-1 LD 泵浦的激光实验装置

Fig. 4-1 LD pumped laser experimental device

如图 4-1, 整个光路采用竖直的平-平腔型结构, 采用海特光电公司的 1W 的 980nm LD, LD 输出的光采用聚焦透镜进行耦合, 得到聚焦光斑, 入射到晶体上。功率计采用的是相干公司配有 LM-10HTD 探头的 LabMaster Ultima 2Ch 型功率计。

4.1.2 采用可调谐激光器泵浦:



注: 1 聚焦透镜组, 2 晶体, 3 输出镜

图 4-2 可调谐泵浦的激光实验装置

Fig. 4-2 Turnable laser pumped laser experimental device

如图 4-2, 装置与 4-1 类似, 只是采用的泵浦光是 Spectur-Physics 公司的可调谐激光器, 可以通过调谐获得 980nm 波长, 其输出光具有小发散角, 高光束质量, 测试中使用光泵浦功率为 1W。

4.1.3 光学系统参数:

4.1.3.1 晶体规格:

晶体规格是: 5%Er/Yb:KYW, 尺寸为 $5*5*1.74\text{mm}^3$ 。晶体输入面 S1 作为前腔镜, S1 表面镀制: AR@980nm, HR@1542nm 的膜系 ($R < 0.1\% @ 980\text{nm}$, $R > 99.9\% @ 1542\text{nm}$); 晶体的 S2 面镀了 AR @1542nm 的增透膜 (表面反射率 R 小于 0.2%)。

4.1.3.2 光学镜片参数:

- (1) 后腔镜采用 S1 面镀 AR@1542, S2 镀 PR@1542 (T=5%) 的膜系 $R < 0.1\% @ 1542\text{nm}$;
- (2) 图 4-1 所用的反射镜表面都有金属膜;
- (3) 激光腔长为 40mm。

第二节 实验现象与分析

通过实验得到观察到以下现象:

- (1) 将泵浦光对晶体进行泵浦, 具有很强烈的上转换光 (黄光);
- (2) 通过如图 4-1 和 4-2 的两种实验方法, 调节输出镜, 用上转换光片探测输出光, 始终无法观察到预期的激光输出。

分析认为可能存在如下原因:

- a) 由于晶体的上转换光太强, 降低了产生激光的效率;
- b) 镀制的膜系并非实际产生激光的 1560nm 处;
- c) 实验中由于条件所限, 阈值泵浦功率只有 1W, 对于激光输出可能要求的初始阈值可能远大于 1W;
- d) 输出镜的透过率偏高, 该晶体的斜效率较低, 需要低透过率的透镜, 如 T=2%。

第三节 本章小结

本研究中采用的平平腔结构, 没有获得理想的激光输出, 主要原因是考虑时间与成本的关系, 镀制的膜系并非针对 1560nm, 此外在腔型设计等方面还没有优化, 这需要通过后续的优化腔型结构等以期获得理想的激光输出。

结 论

$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{KYW}$ 激光晶体是一种很有前景, 性能良好的激光晶体。本文从晶体各项光谱性能进行了系统的研究, 并在此基础上初步研究了其激光性能, 概括起来主要包含以下五个方面:

1. 测试晶体的吸收光谱及荧光光谱, 计算了能级的辐射跃迁几率, 振子强度, 辐射寿命, 荧光分支比和发射截面等参数, 由于本文研究采用的是浓度均为 5% 的晶体, 获得了较大的荧光寿命, 具有相当高的转换效率。

2. 由于 KYW 晶体是双折射晶体, 具有各向异性, 结合激光二极管 LD 泵浦光的偏振特性, 本文对不同通光方向和偏振方向, 对晶体荧光光谱及吸收光谱影响做了较为系统的研究。结论说明不同通光及偏振方向对晶体吸收强度和荧光强度有较大影响, 因此在设计二极管泵浦的激光器时, 应考虑合适的通光方向和偏振方向。本文研究了按主折射率轴切割的晶体, 通过研究发现, 应选用 N_g 为通光方向, 偏振方向应平行于 N_p 。

3. KYW 晶体具有自拉曼性质, 具有制造多波长激光器的激光晶体的潜力。本文对不同通光方向入射的各拉曼振动模振动情况进行了实验, 从理论上分析了 KYW 晶体的拉曼振动模式在各方向的差异。实验表明拉曼光谱在不同通光方向和不同接收方向差别较大, 所以在设计拉曼激光器时, 应选择合适的通光方向。

4. 本文研究了晶体的上转换性能, 文中采用 980nm LD 泵浦的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{KYW}$ 晶体, 获得了上转换绿光和红光, 且绿色荧光相对强度大, 而红光却相当弱。同时测试了晶体的各向上转换荧光, 均有清晰的上转换绿光, 这为人们设计绿色激光器寻找激光介质提供一定的实验依据

5. 采用平平腔结构尝试通过 LD 泵浦直接产生 1550nm 激光, 但未能获得预期的激光输出, 进一步研究表明可能由于晶体存在自吸收, 需要在样品厚度、膜系设计以及腔型设计方面予以综合考虑。

因此, 掺 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的钨酸钾钇晶体是一类很有发展前景的 LD 泵浦固体激光器和拉曼激光器用激光材料, 能实现高浓度掺杂及飞秒激光输出。本文还试图采用平平腔结构产生红外激光, 但由于样品及时间所限, 以及样品本身具有自吸收性能, 未能获得预期的激光输出, 如何采用 LD 泵浦直接获得 1550nm 激光输出, 需要在后续工作中予以进一步研究。

参考文献

- [1] 戴能利, 张德宝, 胡丽丽, 等. Er^{3+} 单掺及 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 玻璃光谱性质研究[J]. 光子学报. 2003, 32(1): 112-116
- [2] T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby[J]. Nature. 1960, 187: 493-494.
- [3] Sangeeta, D. G. Desai, A. K. Singh, et al. Growth and characterization of $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ crystals[J]. Journal of Crystal Growth. 2008, 310(11): 2815-2819
- [4] R. M. Kolbas, N. G. Anderson, W. D. Laidig, et al. Stained-layer $\text{InGaAs-GaAs-AlGaAs}$ photopumped and current injection lasers[J]. IEEE J. Quantum Electron. 1988, 24: 1605
- [5] D. P. Bour, D. B. Gillbert, K. B. Fabian, et al. Low degradation rate in strained InGaAs/AlGaAs single quantum well lasers[J]. IEEE Photon. Technol Lett. 1990, 2: 173
- [6] S. A. Payne, L. K. Smith, L. D. Deloach, et al. Laser, optical and thermomechanical properties of ytterbium-doped fluorapatite[J]. IEEE J. Quantum Electron. 1994, 30: 170-179
- [7] P. Zh. Yang, P. Zh. Deng, J. Xu, et al. Growth of high-quality single crystal of 30at% Yb:YAG and its laser performance[J]. J. Cryst. Growth. 2000, 216: 348-351
- [8] S. A. Payne, L. D. Deloach, L. K. Smith, et al. Ytterbium-doped apatite-structure crystals: a new class of laser materials[J]. J. Appl. Phys.. 1994, 76: 497-503.
- [9] F. Mejiti, V. L. Kalashnikov, I. G. Polyko, et al. Kerr lens mode locked operation of Yb:KYW laser[J]. Chin. J. Lasers. 2002, B (11): 166-168
- [10] F. Mougel, K. Dardenne, G. Aka, et al. Ytterbium-doped $\text{Ca}_2\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$: an efficient infrared laser and self-frequency doubling crystal[J]. J. Opt. Soc. Am. B, 1999, 16: 164-172
- [11] Q. Ye, L. Shah, J. Eichenholz, et al. Investigation of diode-pumped, self-frequency doubled RGB lasers from Nd:YCOB crystals[J]. Optics communications, 1999, 164(1-3): 33-37
- [12] Pu Wang, J. M. Dawes, P. Dekker, et al. Growth and evaluation of ytterbium-doped yttrium aluminum borate as a potential self-doubling laser crystal[J]. J. Opt. Soc. Am. B, 1999, 16: 63-69
- [13] H. Liu, J. Nessand, G. Mourou. Directly Diode-pumped $\text{Yb:KY}(\text{WO}_4)_2$ regenerative amplifiers[J]. Opt. Lett. 2002, 27(9): 722-724
- [14] 王国富. LD泵浦激光晶体材料的新发展[J]. 人工晶体学报. 1998, 4: 390-395
- [15] 李成, 曹余惠. 掺 Nd^{3+} 激光晶体性能评述[J]. 激光与红外. 1995, 25(6): 16-21
- [16] A. A. Kaminskii. Laser crystals[M]. Moscow: Izdatel'stvo Nauka, 1975
- [17] Alexander Lagatsky, C. Brown, W. Sibbett. Highly efficient and low threshold diode-pumped Kerr-lens mode-locked Yb:KYW laser[J]. Optic Express. 2004, 12(17): 3928-3933
- [18] T. Y. Fan. Heat generation in Nd:YAG and Yb:YAG [J]. Quantum Electronics, IEEE Journal of. 1993, 29(6): 1457-1459

- [19] H. Liu, J. Nees, G. Mourou. Diode-pumped Kerr-lens mode-locked Yb:KY(WO₄)₂ laser[J]. Opt. Lett. 2001, 26: 1723-1725
- [20] 涂朝阳, 李坚富, 朱昭捷, 等. Yb³⁺: KGd(WO₄)₂材料的频率上转换发光[J]. 光谱学与光谱分析. 2003, 23(4): 438-440
- [21] Huang Yidong, Luo Zundu, Wang Guofu. Optical transition probabilities for Er³⁺ in KY(WO₄)₂ crystal[J]. Optics Communication. 1992, 88: 42-46
- [22] B. Simondi-Teisseire, B. Viana, D. Vivien, et al. Yb³⁺ to Er³⁺ energy transfer and rate-equations formalism in the eye safe laser material Yb:Er:Ca₂Al₂SiO₇[J]. Opt. Mat. 1996, 6: 267-274
- [23] Yong Moon Yu, Jung Jin Ju, Cha Myoungsik. Growth and spectroscopic properties of Er, Yb: YCOB crystals[J]. J. Crystal Growth. 2001, 229: 175-178
- [24] Herzberg G. Atomic Spectra and Atomic Structure[M], New York: Dover Publication, 1944. 中译本, 原子光谱和原子结构. 汤拒非译, 北京: 科学出版社. 1959
- [25] E. U. Condon, G. H. Shortley. The theory of atomic spectra[M]. New York: Cambridge University Press. 1935
- [26] J. C. Slater. Quantum theory of atomic structure[M]. New York: McGraw-Hill Book Company. 1960
- [27] E. U. Condon, H Odabsi. Atomic structure[M], London: Cambridge University Press. 1980
- [28] B. R. Judd. Operator techniques in atomic spectroscopy[M]. New York: McGraw-Hill Book Company. 1963
- [29] J. C. 斯莱特著, 杨朝煌译, 原子结构的量子理论[M]. 上海: 上海科学技术出版社. 1985
- [30] 罗遵度、黄艺东主编. 固体激光材料光谱物理学[M]. 福州: 福建省科学技术出版社. 2003
- [31] 苏 A. A 卡明斯基. 激光晶体[M]. 北京: 科学出版社. 1981
- [32] Dieke G H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals[M]. New York: Interscience Publishers. 1968
- [33] Racah G. Theory of Complex Spectra[J]. I, Phys Rev. 1942, 61, 186-197
- [34] Racah G. Theory of Complex Spectra. II[J]. Phys Rev. 1942, 62, 438-462
- [35] Racah G. Theory of Complex Spectra. III [J]. Phys Rev. 1943, 63, 367-382
- [36] Racah G. Polarization Induced in a Solid by the Passage of Fast Charged Particles[J]. Phys Rev. 1949, 76: 1352-1354
- [37] W. T. Carnall. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions[J]. The Journal of Chemical Physics. 1968, 49(10): 4424-4434
- [38] Yukito Tanabe, Satoru Sugano. On the absorption spectra of complex ions. I [J]. Journal of the physical society of Japan. 1954, 9(5): 753
- [39] [39] B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions[J]. Physical Rev.. 1962, 127(3): 750-761
- [40] Ofelt G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions[J]. J. Chem. Phys. 1962, 37: 511-520
- [41] X. Y. Chen. Comparison of optical spectra of Nd³⁺ in NdAl₃(BO₃)₄ (NAB), Nd:GdAl₃(BO₃)₄ (NGAB) and Nd:Gd_{0.2}Y_{0.8}Al₃(BO₃)₄ (NGYAB) crystals[J]. J. Phys: Condens Matter. 2001, 13: 1171-1178

- [42] A. Kasenbacher. Mit laserpulsen gegen Karies-Der Femtosekundenlaser als Werkzeug in der Zahnmedizin. Laser Technik Journal. 2005, 2: 57-62
- [43] A. R. Edmonds. Angular momentum in quantum mechanics[M]. Princeton: Princeton University Press. 1957
- [44] B. R. Pamplin. Crystal Growth[M]. British: Pergamon Press Ltd.. 1980
- [45] 张克从, 张乐滢. 晶体生长科学与技术[M]. 北京: 科学出版社. 1997
- [46] 江爱栋, 林绮. 熔盐籽晶法生长低温相偏硼酸钡单晶[J]. 人工晶体学报. 1985, 14: 148
- [47] Wei Chena, Aidong Jiang, Guofu Wang. Growth of high-quality and large-sized b -BaB₂O₄ crystal[J]. Journal of Crystal Growth. 2003, 256, 383-386
- [48] Rajeev Bhatt, S. Ganesamoorthy, Indranil Bhaumik, et al. Growth rate anisotropy and absorption studies on b -BaB₂O₄ single crystals grown by the top-seeded solution growth technique[J]. Optical Materials. 2007, 29, 801-805
- [49] F. Peter, Bordui, M. Martin, et al. Inorganic crystals for nonlinear optical frequency conversion[J]. Annu. Rev. Mater. Sci.. 1993, 23, 321-79
- [50] 唐鼎元, 林斯太等. 熔盐提拉法生长 B-BaB₂O₄ 晶体[J]. 人工晶体学报, 1985, 14: 140
- [51] 涂朝阳, 吴柏昌, 李坚富, 等. 一种 LiB₃O₅ 非线性光学晶体的生长方法[P]. 中国发明专利. 2006: CN 1254568C
- [52] 王国富, 林州斌, 胡祖树, 等. 熔盐提拉法生长 BBO 晶体[P]. 中国发明专利. 02104917.3
- [53] Senthil Kumaran, S. Moorthy Babu, S. Ganesamoorthy, et al. Crystal growth and characterization of KY(WO₄)₂ and KGd(WO₄)₂[J], Journal of Crystal Growth. 2006, 292: 368-372
- [54] 刘景和, 张莹, 张礼杰, 等. Yb:KY-(WO₄)₂ 晶体生长及振动光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析. 2008, 28(2): 335-338
- [55] 王英伟, 程灏波, 刘景和. Yb:KGW 激光晶体原料制备与单晶生长[J]. 人工晶体学报, 2004, 33(6): 887-892
- [56] 闵乃本. 晶体生长的物理基础[M]. 上海: 上海科学技术出版社. 1982
- [57] X. Mateos, M. C. Pujol, F. Guell, et al. Infrared-to-green Up-conversion in Er³⁺, Yb³⁺-doped Monoclinic KGd(WO₄)₂ Single crystal[J]. Opt Mater. 2004, 24: 475-479
- [58] Wang Yan, Tu Chao-Yang, Zhu Zhao-jie, et al. Luminescence Properties and Crystal Growth of Er/Yb Codoped KGd(WO₄)₂ [J]. 结构化学. 2005, 24(8): 879-884
- [59] 朱昭捷, 涂朝阳, 李坚富, 等. Er³⁺/Yb³⁺: KGd(WO₄)₂ 熔盐提拉法生长及光谱性能[J]. 光谱学与光谱分析. 2005, 25: 1432-1434
- [60] 韩秀梅, 王国富. 双掺 Er³⁺、Yb³⁺ 离子 KY(WO₄)₂ 晶体的光谱性质[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(6): 584-586
- [61] 韩秀梅. 稀土钨酸盐晶体生长、结构与性能的研究[D]. 中国科学院福建物质结构研究所博士论文. 2003
- [62] 王宇明, 刘景和, 张礼杰, 等. TSSG 法生长 Er³⁺/Yb³⁺: KY(WO₄)₂ 激光晶体及性能表征[J]. 稀有金属材料与工程. 2006, 35(9): 1504-1509
- [63] 张思远, 毕宪章, 著. 稀土光谱理论[M]. 吉林: 吉林科学技术出版社. 1990: 65-66
- [64] R. Balda, J. Fernandez, M. Sanzz, et al. Spectroscopy of Nd³⁺ ion in GeO₂-PbO-Bi₂O₃ glass[J]. Phys. Rev. B, 2000. 61: 3384-3387

- [65] 罗遵度, 黄艺东, 著. 固体激光材料光谱物理学[M]. 福建: 福建科学技术出版社. 2003: 280
- [66] N. V. Kuleshov, A. A. Lagatsky, A. V. Poulipensky, et al. Fluorescence dynamics, excited-state absorption, and stimulated emission of Er^{3+} in $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ [J]. J. Opt. Soc. Am. B. 1998, 15, 1205-1212
- [67] R. C. Powell. Physics of Solid-State Laser Materials[M]. New York: AIP Press. 1998: 207
- [68] Guofu Wang, Wenzhi Chen, Zhoubin Li, et al. Optical transition probability of Nd^{3+} ions in $\text{Nd}^{3+}:\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal[J]. Physical Review B. 1999, 60(23): 15469-1547
- [69] Zhang Ying, Wang Chengwei, Liu Wenli, et al. Study on Growth and Defects of Laser Crystal $\text{Er}:\text{Yb}:\text{KGW}$ [J]. Journal of the chinese rare earth society. 2006. 24(12): 92-95
- [70] 黄莉蕾, 洪治, 邱文法. 掺钕钒酸钇($\text{Er}:\text{YVO}_4$)的光学性能[J]. 量子电子学报. 1999, 16(2): 152-155
- [71] 王庆元, 张思远, 武士学, 等. 用 J-O 理论计算 $\text{YAG}:\text{Er}^{3+}$ 晶体中 Er^{3+} 的光谱参数[J]. 中国光学学报. 1986(6): 307-313
- [72] S. V. Borisov, R. F. Klevtsova. Soviet Phys Cryst. 1968, 13: 420
- [73] G. Metrat, M. Boudeulle, N. Mahlstein, et al. Nucleation, morphology and spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ crystals grown by the top nucleated floating crystal method[J]. Journal of Crystal Growth. 1999, 197: 883-888
- [74] L. A. Woodward, H. L. Roberts. Trans. Faraday Soc.. 1956, 52: 615-621
- [75] 王宇明, 刘景和, 张礼杰, 等. TSSG 法生长 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ 激光晶体及性能表征[J]. 稀有金属材料与工程. 2006, 35(9): 1504-1508
- [76] Hanuza J, Maczka M, Macalik L, et al. Polarized Raman spectra of $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ crystal and order-disorder effect in solid scheelites[J]. J. Mol. Struct.. 1994, 325: 119-124
- [77] Hanuza J, Hermanowicz K, Macalik L, et al. Characterization of reflectance and emittance spectroscopy [J]. Vib. Spectrosc. 1999, 21:111-120
- [78] C. L. PoPe, B. R. Reddy, Nash-sterenson S K. Efficient violet upconversion signal from a fluoride fiber doped with erbium[J]. Opt Lett. 1977, 22(11): 772-774
- [79] C. L. PoPe, B. R. Reddy, S K Nash-sterenson. Efficient violet upconversion signal from a fluoride fiber doped with erbium[J]. Opt Lett. 1977, 22(11): 772-774
- [80] Y. L. Lu, YQ Lu, N. B. Ming. Fluorescence and attenuation properties of Er^{3+} -doped phosphate glass fibers and efficient infrared-to-visible upconversion[J]. Appl Phys. B. 1996, 62: 287-291
- [81] 杜戈果, 刘东峰, 王贤华, 等. 掺 Tm^{3+} 石英光纤频率上转换过程的实验研究[J]. 激光与红外. 1999, 29(2): 102-106
- [82] 杨建虎, 戴世勋, 姜中宏. 稀土离子的上转换发光及研究进展[J]. 物理学进展, 2003. 23: 395-409
- [83] A. A. Lagatsky, E. U. Rafailov, C. G. Leburn, et al. Highly efficient femtosecond

Yb:KYW laser pumped by a single narrow-stripe laser diode[J]. *Lasers and Electro-Optics Europe*. 2003. 39(15): 1108-1110

[84] G. Paunescu, J. Hein, G. Quednau, et al. 100-fs diode-pumped Yb:KGW mode-locked laser [J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*. 2004, 79(5): 555-558

附件五

福建师范大学硕士学位论文独创性和使用授权声明

本人(姓名) 吴季 学号

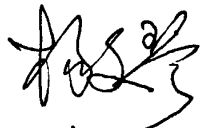
专业 光 学 所提交的论文(论文题目:

掺 Er³⁺, Yb³⁺ 钨酸钾铈激光晶体的生长与性能研究) 是本人在导师指导下, 独立进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知, 除论文中已特别标明引用和致谢的内容外, 本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本论文的研究工作做出贡献的个人或集体, 均已在论文中作了明确说明并表示谢意, 由此产生的一切法律结果均由本人承担。

本人完全了解福建师范大学有关保留、使用学位论文的规定, 即: 福建师范大学有权保留学位论文(含纸质版和电子版), 并允许论文被查阅和借阅; 本人授权福建师范大学可以将本学位论文的全部或部分内容采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文, 并按国家有关规定, 向有关部门或机构(如国家图书馆、中国科学技术信息研究所等) 送交学位论文(含纸质版和电子版)。

(保密的学位论文在解密后亦遵守本声明)

学位论文作者签名: 吴季
签字日期: 2010 年 6 月 5 日

指导教师签名: 
签字日期: 2010 年 6 月 5 日

致 谢

本论文是在杨文琴教授的悉心指导下顺利完成的,对导师在学业上的谆谆教诲和生活上的悉心关照表示衷心的感谢和崇高的敬意。导师严谨的治学态度、精益求精的工作作风、诲人不倦的师者风范、对学生们的悉心关怀以及宽厚待人等做人准则对我产生深刻的影响,永远是我学习的榜样,杨老师对我的严格要求将使我终身受益。

同时,衷心感谢实验室课题组的郭丽花、杨俊杰等同学在论文完成过程中与我进行了深入的讨论,并给予的真诚的帮助。

我还要感谢物构所庄建老师及福晶科技陈伟同志对我在晶体生长方面的指导,同时感谢马恩老师对我论文工作测试和分析方面的支持和协助。

感谢我的父母和家人对我求学之路和论文工作的大力支持。

感谢所有关心和帮助过我的老师和同学们。

最后,还要由衷的感谢审阅和评议本论文的老师 and 专家提出宝贵的意见!