

文章编号: 1001-3806(2005)05-0478-03

Yb ZnWO₄ 激光晶体的光谱特征

臧竞存¹, 迟 静¹, 于海娟², 单秉锐¹, 周 君¹

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022; 2. 北京工业大学 激光工程研究院, 北京 100022)

摘要: 采用 Czochralski 法生长出光学质量较高的 Yb ZnWO₄ 单晶, 通过偏振吸收光谱、荧光光谱的测量计算出其吸收截面为 $3.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 、发射截面为 $2.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和荧光寿命为 1.15ms, 并推导 Yb³⁺ 的 Stark 分裂能级。实验表明, Yb ZnWO₄ 在近红外 972nm 处有强吸收峰, 发射光谱是从 914nm 到 1055nm 的宽带, 荧光寿命长, 是一种新型 LD 抽运的可调谐激光晶体。

关键词: 激光; Yb ZnWO₄ 晶体; 光谱; 能级

中图分类号: TN244; O782; O433 **文献标识码:** A

Spectroscopic characterization of the Yb ZnWO₄ laser crystal

ZANG Jing-cun¹, CHI Jing¹, YU Hai-juan², SHAN Bing-rui¹, ZHOU Jun¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 2. College of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The Yb ZnWO₄ crystal is grown with Czochralski method. The polarized absorption spectra and polarized emission spectra are observed. The absorption cross section is $3.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, fluorescence life time is 1.15ms and emission cross section is $2.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. The Stark energy levels of Yb³⁺ in ZnWO₄ crystal are analyzed. As a result of strong absorption at 972nm and broad fluorescence band from 914nm to 1055nm, Yb ZnWO₄ can be used as a new type of tunable laser crystal pumped by LD.

Key words: laser; Yb ZnWO₄ crystal; spectrum; energy-level

引 言

随着抽运波长在 $0.9\mu\text{m} \sim 1.1\mu\text{m}$ 的 InGaAs 激光二极管的出现, 并迅速发展起来, 大功率的 LD 列阵已成为稳定的抽运源, 而适应这一波段的掺 Yb³⁺ 激光材料开始引起人们极大的研究兴趣^[1]。Yb³⁺ 作为能级结构简单的稀土激活离子, 只有两个电子态即基态²F_{5/2}和激发态²F_{7/2}, 不存在激发态吸收和上转换, 荧光寿命可达毫秒量级, 有利于实现调 Q 和超短脉冲激光运转, Yb³⁺ 的离子半径 (0.080nm) 比 Nd³⁺ 离子半径 (0.0995nm) 小, 易进入晶格生长高掺杂浓度的晶体。

近年来, 掺 Yb³⁺ 的钨酸盐晶体的研究进展较快, 已报道 Yb KYW 和 Yb KGW 室温下连续激光输出功率为 500mW, 斜效率为 78%^[2], 脉冲激光的斜效率为 87%^[3], 并实现了自启动自锁模运转^[4]。山东大学生长出 Er Yb NYW 的晶体, 研究表明其能级寿命长, 发射截面大, 有望实现激光输出^[5]。钨酸铈为单斜晶系, 属于黑钨矿结构, 空间群为 P₂/c, 晶体对称性低,

Yb³⁺ 离子在此晶体中 Stark 能级分裂较大。Yb ZnWO₄ 晶体作为一种新型的激光晶体, 相对于其它钨酸盐最大的优点是可以采用 Czochralski 法生长, 易获得大尺寸高质量单晶^[6]。作者研究了 Yb ZnWO₄ 晶体的光谱特性, 计算了吸收截面、发射截面和荧光寿命, 并确定了 Yb³⁺ 离子在 ZnWO₄ 晶体中的能级分裂情况。

1 实 验

采用光谱纯原料 ZnO 和 WO₃, 按化学配比称料, 分别掺入摩尔分数为 0.05%, 0.5% 和 1% 的 Yb₂O₃, 用铂坩埚盛料, 电阻炉加热。生长工艺为: 提拉速度 2mm/h, 籽晶转速: 15r/min, 生长方向为 c 轴。生长的晶体尺寸为 $\varnothing 25\text{mm} \times 30\text{mm}$, 深棕色, 退火后颜色变浅。晶体定向切割后抛光, 光谱测试所用样品摩尔分数为 0.5%, 尺寸为 $18\text{mm} \times 5\text{mm} \times 7\text{mm}$ 。吸收光谱测试采用傅里叶变换红外光谱仪。荧光测试的激发源是半导体激光二极管, 发射波长为 943nm, 功率约 1W。激发光束与接受方向的配置为 90°。荧光接受采用 ARC 公司的 SPECTRA-PRO-500 I 光谱仪。

2 实验结果和讨论

作者简介: 臧竞存 (1947-), 男, 教授, 从事晶体生长研究和教学工作。

E-mail: zangjc@bjut.edu.cn

收稿日期: 2004-07-13; 收到修改稿日期: 2004-09-01

2.1 吸收光谱

吸收光谱测试数据为各波长下的吸光度,即 $\log(I_0/I)$,它与吸收截面的关系为^[7]:

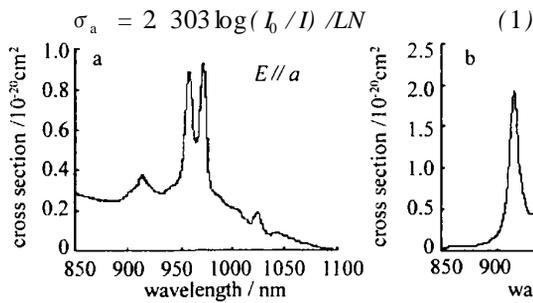


Fig 1 Absorption cross section of Yb ZnWO₄ crystal

和 972nm。其中 972nm 处吸收线宽大于 10nm,可以很好地同 InGaAs 半导体激光器匹配而不需要复杂的温度控制系统。

2.2 荧光寿命

利用 (2) 式计算荧光寿命^[8]:

$$A = \frac{1}{\tau} = \left[\frac{g_f}{g_i} \frac{8\pi^2}{3\lambda^2} \left\{ \sum_{q=a,b,c} \left[\int \sigma_q^2 n_q^2 d\lambda \right] \right\} \right] \quad (2)$$

式中, g_f 和 g_i 为末态和初态的简并度, c 为光速, λ 为波长, $q = a, b, c$ 是指 E 分别平行 a, b, c , n_q 分别为 a, b, c 方向的折射率, σ_a 为吸收截面。通过计算得 Yb³⁺ ZnWO₄ 的寿命为 1.15ms, 高于 Yb KYW, Yb KGW 和 Yb YAG 的荧光寿命。较长的荧光寿命能在亚稳能

式中, L 为通光方向样品厚度, N 为单位体积离子数。Yb³⁺ ZnWO₄ 的室温偏振吸收谱如图 1 所示。可以看出,对于不同的偏振方向, Yb³⁺ ZnWO₄ 吸收峰的相对强度相差很大。较强的吸收峰为 914nm, 942nm, 958nm

级上积累更多的粒子,增强储能,提高器件输出功率或能量,对连续激光器和大功率器件都非常有利。

2.3 荧光光谱

发射截面由下式计算得出^[7]:

$$\sigma_e = (\lambda_0^2 / 4\pi n_q^2 \tau) (\ln 2 / \pi)^{1/2} \Delta\nu^{-1} \quad (3)$$

式中, λ_0 为中心波长, τ 为荧光寿命, $\Delta\nu$ 为峰值半高宽。Yb³⁺ ZnWO₄ 的荧光光谱如图 2 所示, Yb³⁺ ZnWO₄ 的抽运波长为 943nm, 荧光宽度从 914nm 到 1055nm, 其中较强的发射峰为 972nm, 1003nm, 1041nm 和 1055nm。吸收谱和发射谱相互重叠, 激发态能级发射的光子可以被基态离子吸收, 造成荧光捕获效应。而当抽运光的偏振方向为图 2a 和图 2c 时, 1003nm 和

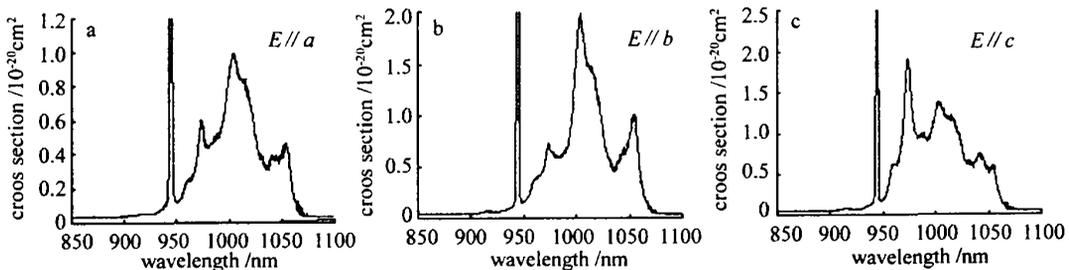


Fig 2 Emission cross section of Yb ZnWO₄

1055nm 处的吸收都很弱, 因此, 在激光运行系统中, 可以以 b 为通光方向, 抽运光的偏振方向以图 2c 最佳。

2.4 能级结构

在 Yb ZnWO₄ 晶体中, 强的晶体场作用导致了 Yb³⁺ 离子的 Stark 能级分裂, 如图 3 所示, 基态 ²F_{5/2} 和

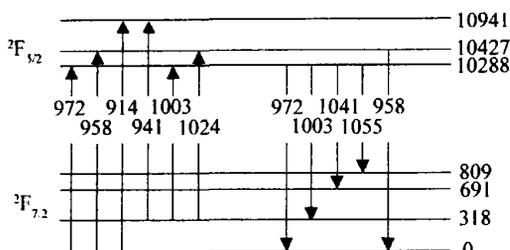


Fig 3 Energy level diagram of Yb³⁺ in Yb ZnWO₄

激发态 ²F_{7/2} 分别分裂为 4 个和 3 个子能级, 形成准三能级的激光抽运系统。表 1 为钨酸铈中铈离子的 Stark

Table 1 Stark energy levels of Yb³⁺ in ZnWO₄ crystal

energy levels	Stark levels/cm ⁻¹	split ΔE /cm ⁻¹
² F _{7/2}	0; 318. 1; 691. 2; 809. 4	809
² F _{5/2}	10288. 1; 10427. 5; 10941	653

能级及其分裂, 与在 KYW 中的铈离子分裂值相当, 这主要因为 W—O 根离子团的作用。HAUMESSER 的研究^[9]表明, 晶体场中 Yb³⁺ 离子 ²F_{7/2} 和 ²F_{5/2} 间的分裂近似为一个常数, 这个常数与自由离子的自旋轨道分裂相等, 并且以 ²F_{7/2} 各 Stark 能级的平均值为横坐标, 以 ²F_{5/2} 各 Stark 能级的平均值为纵坐标, 绘制了重心图。图 4 为 Yb ZnWO₄ 在重心图中的位置, 发现此重心点与拟和

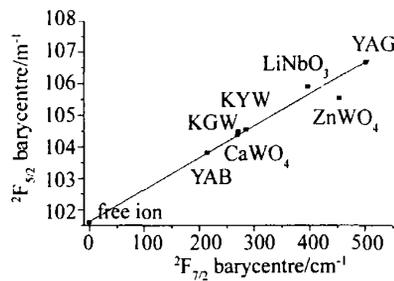


Fig 4 A barycentres plot for various Yb-doped materials

曲线有所偏离,分析认为是由于以上图 1 和图 2 为室温谱图,因温度引起了粒子数分布变化从而造成了分

析能级与实际能级的偏差。

激光过程发生在激发态 $^2F_{5/2}$ 最低的子能级 10288cm^{-1} 和基态 $^2F_{7/2}$ 的第 3 个子能级 691cm^{-1} 之间,发射波长为 1041nm 。由于室温下玻耳兹曼热效应约为 200cm^{-1} ,而 Yb ZnWO_4 晶体激光下能级和基态最低能级间有 691cm^{-1} 的能量差,这有利于克服玻耳兹曼热效应引起的激光下能级热离子数增加的缺点^[10]。同时作为激光下能级的基态第 3 个子能级和第 2 个子能级间能量差较大,为 373cm^{-1} ,故此能级系统有利于形成粒子数反转,实现激光运转。表 2 为 Yb ZnWO_4 的

Table 2 Properties of Yb ZnWO₄ crystals

thermal expansion	$\alpha_a = 9.40 \times 10^{-6} / \text{C}$	$\alpha_b = 9.46 \times 10^{-6} / \text{C}$	$\alpha_c = 8.26 \times 10^{-6} / \text{C}$
	$N_b^2 = 4.46378 + \frac{8.3068 \times 10^6}{\lambda^2 - 4.5425 \times 10^6} - 1.96006 \times 10^{-10} \lambda^2, n_b = 2.14458 (1.04\mu\text{m})$		
refractive indexes	$N_a^2 = 4.4873 + \frac{9.67393 \times 10^6}{\lambda^2 - 3.99071 \times 10^6} + 2.27804 \times 10^{-10} \lambda^2, n_a = 2.14458 (1.04\mu\text{m})$		
	$N_c^2 = 5.02134 + \frac{1.04921 \times 10^7}{\lambda^2 - 5.672 \times 10^6} + \frac{9.56848 \times 10^6}{\lambda^2 + 6.80679 \times 10^7}, n_c = 2.2754 (1.04\mu\text{m})$		
emission cross section	$\sigma_e = 2.0 \times 10^{-20} \text{cm}^2$	density	$\rho = 7.843 \text{g/cm}^3$
absorption coefficient	1.68cm^{-1}	emission wavelength	$\lambda_e = 1.041 \mu\text{m}$
absorption cross section	$\sigma_a = 3.0 \times 10^{-20} \text{cm}^2$	fluorescence life	$\tau = 1.15 \text{ms}$

晶体的热学、力学、光学和激光性能。从发射光谱可以看出,1003nm 处荧光很强,对应于激发态 $^2F_{5/2}$ 最低的子能级 10288cm^{-1} 和基态 $^2F_{7/2}$ 的第 2 子能级 318cm^{-1} 间的跃迁,并且,当 $E \parallel a$ 和 $E \parallel c$ 时,1003nm 的吸收很弱,因此也是一个主要的激光波长。从荧光光谱分析, Yb ZnWO_4 可以在 $980\text{nm} \sim 1060\text{nm}$ 形成波长可调谐的激光工作物质,扩展了它的应用领域。同时, Yb ZnWO_4 较宽的吸收和发射谱带,使得激光器的实用化和锁模脉冲的形成成为可能。最值得注意的是, Yb ZnWO_4 可以同其它钨酸盐晶体,例如, Yb KYW 和 Yb KGW 一样,利用其非线性效应,实现半导体直接抽运下的自启动自锁模激光运转。

3 结论

测量了 Yb ZnWO_4 晶体的室温谱图,发现有宽的吸收带($914\text{nm} \sim 1055\text{nm}$),适宜 LD 抽运。主要的发射峰为 1003nm , 1041nm 和 1055nm ,其中 1041nm 的荧光发射对应于激发态 $^2F_{5/2}$ 最低子能级和基态 $^2F_{7/2}$ 第 3 个子能级之间的跃迁,容易形成粒子数反转,有利于激光运转。通过偏振吸收光谱、荧光光谱的测量,计算了 Yb ZnWO_4 的光谱参数,其吸收截面为 $3.0 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ 、发射截面为 $2.0 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ 和荧光寿命为 1.15ms ,为激光实验提了数据依据。较长的荧光寿命,增加了储

能性。研究表明, Yb ZnWO_4 可能成为一种新型 LD 抽运的激光晶体。

参考文献

- [1] 臧竞存, 巩 锋. 掺 Yb^{3+} 离子的激光晶体 [J]. 激光与红外, 2002, 32(2): 143~145.
- [2] KULESHOV N V, LAGATSKY A A, SHCHERB IISKY V G *et al* CW laser performance of Yb and Er Yb doped tungstates [J]. Appl Phys, 1997, B64(4): 409~413.
- [3] KULESHOV N V, LAGATSKY A A, POD IPENSKY A V *et al* Pulsed laser operation of Yb-doped $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ and $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ [J]. Opt Lett, 1997, 22(17): 1317~1319.
- [4] VALENTNE G J, KEMPA J, B IRKND J L *et al* Femtosecond Yb : YCOB laser pumped by narrow-stripe diode and passively mode locked using ion implanted saturable-absorber mirror [J]. Electron Lett, 2000, 36(19): 1621~1623.
- [5] 傅 琨, 王正平, 程振祥. 钛宝石泵浦 Nd NaY(WO₄)₂ 晶体激光性能研究 [J]. 光电子·激光, 2001, 12(8): 848~850.
- [6] 刘 伟, 臧竞存, 邹玉林. Yb ZW 单晶生长缺陷和光谱性能 [J]. 北京工业大学学报, 2000, 26(增刊): 88~92.
- [7] 马会龙, 臧竞存, 刘玉龙 *et al* 掺钕钒酸钪晶体的光谱特征 [J]. 中国稀土学报, 2002, 20(6): 563~566.
- [8] DARDENNE K, AKA G, KAHN-HARAR IA *et al* Ytterbium-doped $\text{Ca}_4\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$: an efficient infrared laser and self-frequently doubling crystal [J]. J O S A, 1999, B16(1): 164~172.
- [9] HAUMESSER P H, GAUME R, V IANA B *et al* Spectroscopic and crystal-field analysis of new Yb-doped laser materials [J]. J Phys Condens Matter, 2001, 13(23): 5427~5447.
- [10] 尹红兵, 邓佩珍, 吴光照 *et al* Yb YAG 晶体中的色心 [J]. 光学学报, 1998, 18(2): 247~249.