

Yb_x: KY_{1-x}(WO₄)₂ 晶体生长及振动光谱研究

刘景和¹, 张莹¹, 张礼杰¹, 曾繁明¹, 王成伟², 张学建³

1. 长春理工大学光电功能材料教育部工程研究中心, 吉林 长春 130022

2. 中国兵器科学研究院, 北京 100089

3. 吉林建筑工程学院, 吉林 长春 130021

摘要 采用 TSSG 法生长出 Yb_x: KY_{1-x}W (x = 0.05) 和 KYbW 晶体, 并对两者的结构和光谱性能进行了比较。工艺参数为, 转速 10~15 r·min⁻¹, 拉速 1~2 mm·d⁻¹, 生长周期 10~15 d, 降温生长速率 0.05~0.1 °C·h⁻¹, 降温速率 20 °C·h⁻¹。XRD 分析表明两者均为低温相的 β-KYW 结构, 两种晶体的晶格常数分别为 a₁ = 1.063 nm, b₁ = 1.034 nm, c₁ = 0.755 nm, β₁ = 130.75°, Z₁ = 4 和 a₂ = 1.061 nm, b₂ = 1.029 nm, c₂ = 0.749 nm, β₂ = 130.65°, Z₂ = 4。测试了红外及拉曼光谱, Yb_x: KY_{1-x}W (x = 0.05) 样品在 925, 891, 840, 777, 749 cm⁻¹ 具有较强的红外吸收峰, 是由 WO₄ 原子基团伸缩振动引起的; KYbW 样品在 484 和 437 cm⁻¹ 处具有较强的红外吸收峰, 反映了 WO₄ 原子基团的弯曲振动。分析了晶体的振动模式, 认为两种晶体有较强的拉曼活性, 钨氧双桥键 WOOW 和单桥键 WOW 基团的振动在 200~1000 cm⁻¹ 范围内, 对峰值与相应的振动进行了指认。

关键词 Yb; KYW; KYbW; 光谱性能; TSSG 法

中图分类号: O782.6 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)02-0335-04

引言

Yb: KYW 属于单斜低对称晶体, 结构上的各向异性使其吸收和发射光谱呈现强烈的各向异性, 并且折射率随温度变化小, 量子效率高, 可实现应用功率超快脉冲激光输出, 是一类性能十分优良的拉曼激光晶体。KYW 晶体的低对称性使其可实现 Yb³⁺ 离子的高浓度掺杂, 并可用于制作薄片或微片激光器, 对实现 LD 泵浦的固体激光器的集成化、小型化和结构紧凑将具有十分重要的意义^[1-6]。

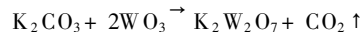
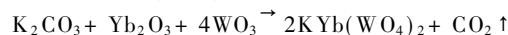
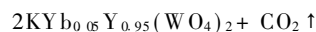
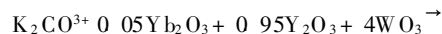
KYbW 晶体是一种新型的激光晶体, 与低浓度掺杂的 Yb: KYW 晶体相比, 有更宽的吸收带和发射带范围。激光输出波长在 980~1080 nm 范围内, 吸收波长范围在 930~980 nm。在 KYbW 晶体中, Yb 既作为基质, 又作为激活离子, 可以避免 Yb: KYW 晶体中由于 Yb³⁺ 与 Y³⁺ 离子半径不同引起的晶格畸变。KYbW 晶体除了自激励发射波长为 980~1080 nm 的激光之外, 还可以作为基质, 用其它稀土离子为激活离子(如 Er³⁺, Tm³⁺ 和 Ho³⁺ 等)来获取不同波长的激光输出。2002 年, Klöpp 等报道, 用 922 nm 泵浦 KYbW 激光晶体获得了效率为 41% 的 1074 nm 准连续激光输出^[4]。

本文对 Yb_x: KY_{1-x}W (x = 0.05) 和 KYbW 低对称晶体的生长、结构及光谱性能进行了研究。

1 实验

1.1 原料制备

选择 K₂W₂O₇ 为助熔剂, 采用 K₂CO₃ (优级纯)、Yb₂O₃ (4N)、Y₂O₃ (4N)、WO₃ (5N) 为原料。按下列化学方程式进行配料



其中, 助熔剂 K₂W₂O₇ 与 KYb_{0.05}Y_{0.95}(WO₄)₂ 和 KYb(WO₄)₂ 的摩尔比均为 4:1。配料前, 将上述原料用烘箱干燥 24 h, 以除去其中的水分, 然后用电子天平(精确度为 0.1 mg)严格按上述配比称量, 用玛瑙研钵将其混匀、研细备用。

1.2 晶体生长

采用 TSSG 法生长 Yb_x: KY_{1-x}W (x = 0.05) 和 KYbW 晶体。实验设备有 MCGE III 型晶体生长单晶炉(炉体用电阻

收稿日期: 2006-11-02, 修订日期: 2007-02-08

基金项目: 总装备部项目(41312040801)和吉林省科技发展计划项目(20050501)资助

作者简介: 刘景和, 1944 年生, 长春理工大学教授 e-mail: liu_jinghe@yahoo.com.cn

丝加热), 坩埚尺寸为 $\varnothing 60 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, Pt-Rh 热电偶, AF 808P 控温仪控制温度。

将原料置于铂坩埚中, 在饱和温度以上 80°C 恒温 24 h, 使其充分熔化, 然后降至饱和温度以上 5°C 开始用铂金丝引晶, 以 $0.1^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 的降温速率进行缓慢降温生长。生长结束后, 用水处理, 分离出晶体, 定向切割作为籽晶。当原料充分熔化后, 用尝试籽晶法测定熔体的饱和温度, 炉温经 1h 降至过饱和度以上 $1 \sim 2^\circ\text{C}$, 开始引晶。晶体生长初期若降温速率过快, 则易产生大量包裹物, 所以在开始生长的 48 h 内不降温, 进行恒温生长, 以后再以 $0.05 \sim 0.1^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速率降温生长, 同时以速率为 $1 \sim 2 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$ 提拉。籽晶转动速率为 $10 \sim 15 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 生长 10~15 d 后, 将晶体提离液面, 然后以 $20^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速率降至室温。最终得到形状规则, 无明显的包裹物和裂纹的 $\text{Yb}_x : \text{KY}_{1-x}\text{W}$ ($x = 0.05$) 和 KYbW 晶体。

1.3 性能测试

采用日本理学 D/max rA 转靶 X 射线衍射仪(辐射源为 $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ 的 $\text{CuK}\alpha$ 线, 管电压 50 kV, 管电流 150 mA, 石墨单色器)对晶体结构进行 XRD 分析。用 BIO-RAD 公司 FT/S135 傅里叶变换红外光谱仪(分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 64 次)测得晶体的红外光谱。用美国 Renishaw 公司的 MKF1000 型拉曼光谱仪(激发源波长为 Ar 离子 488 nm)测得晶体的拉曼光谱。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

两种晶体的 XRD 衍射谱图如图 1 和图 2 所示, 测试结果与 JCPDS 标准卡片(73-0057)进行对照, 表明 $\text{Yb}_x : \text{KY}_{1-x}\text{W}$ ($x = 0.05$) 和 KYbW 晶体与纯 βKYW 一样, 也属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群。表明生长的晶体为 $\beta\text{Yb} : \text{KYW}$ 和 βKYbW 。由单斜晶系的晶格常数计算公式(1)可以算出 $\text{Yb}_x : \text{KY}_{1-x}\text{W}$ ($x = 0.05$) 和 KYbW 晶体晶格常数分别为: $a_1 = 1.063 \text{ nm}$, $b_1 = 1.034 \text{ nm}$, $c_1 = 0.755 \text{ nm}$, $\beta_1 = 130.75^\circ$, $Z_1 = 4$ 和 $a_2 = 1.061 \text{ nm}$, $b_2 = 1.029 \text{ nm}$, $c_2 = 0.749 \text{ nm}$, $\beta_2 = 130.65^\circ$, $Z_2 = 4$ 。式中 A , B , C 为 (hkl) 晶面族离原点最近的晶面在 a , b , c 轴的截距: $A = a \cdot h^{-1}$, $B = b \cdot k^{-1}$, $C = c \cdot l^{-1}$ 。

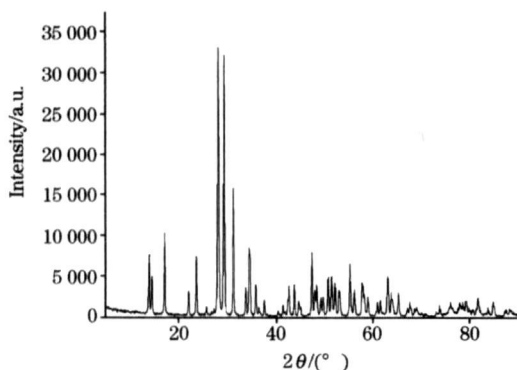


Fig 1 Powder XRD pattern of $\text{Yb}_x : \text{KY}_{1-x}\text{W}$ ($x = 0.05$) crystal

$$d = \frac{ABC \sin \beta}{\sqrt{A^2 B^2 + B^2 C^2 + A^2 C^2 \sin^2 \beta - 2AB^2 C \cos \beta}} \quad (1)$$

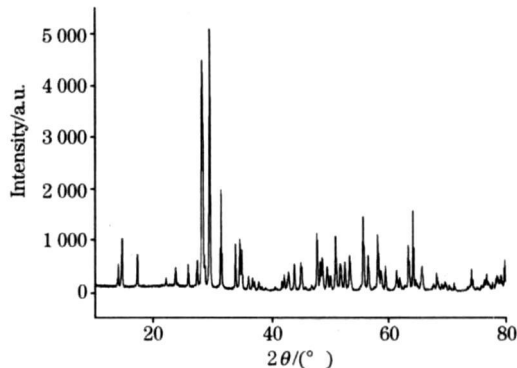


Fig 2 Powder XRD pattern of KYbW crystal

2.2 红外光谱

$\text{Yb}_x : \text{KY}_{1-x}\text{W}$ ($x = 0.05$) 和 KYbW 晶体的红外光谱分别如图 3 和图 4 所示。从图 3 中可以看出, 样品在 925, 891, 840, 777, 749 cm^{-1} 处出现红外吸收峰是 WO_4 原子基团伸缩振动的表现。在 480, 441 cm^{-1} 处出现的红外吸收峰反映了 WO_4 原子基团的弯曲振动。从图 4 中可以看出, 3400 和 1600 cm^{-1} 附近的红外吸收峰为少量 O-H 键的非对称伸缩和弯曲振动的吸收峰, 是样品中进入微量水分引起的。

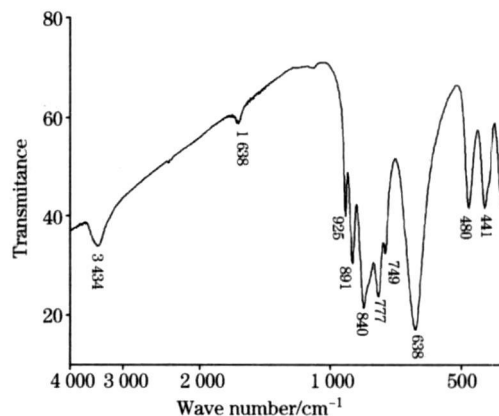


Fig 3 IR spectrum of $\text{Yb}_x : \text{KY}_{1-x}\text{W}$ ($x = 0.05$)

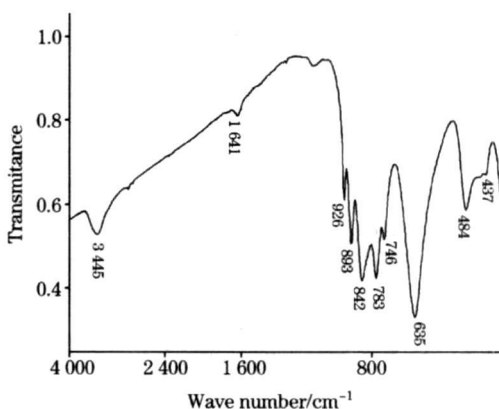


Fig 4 IR spectrum of KYbW

926, 893, 842, 783, 746 和 635 cm^{-1} 处出现的红外吸收峰是 WO_4 原子基团伸缩振动的表现, 484 和 437 cm^{-1} 处所出现的吸收峰反映了 WO_4 原子基团的弯曲振动^[8-10]。

2.3 拉曼光谱

$\text{Yb}_x\text{: KY}_{1-x}\text{W}$ ($x = 0.05$) 和 KYbW 晶体的拉曼光谱分别如图 5 和图 6 所示。从图中看出样品有较强的拉曼谱带存

在, 这说明了晶体含有高度共价的多重键。根据谱带的数目、位置、强度及线形, 并结合相关图谱, 可以初步判断 $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ 晶体的结构是建立在由 WOOW 双键和 WOW 单键桥接成的 WO_6 八面体基础上的^[11-14]。因此, 图中的拉曼峰值所对应的振动基团基本上是 WOOW 和 WOW 基团, 表 1 为对各个峰值的 Raman 活性和可能的原子基团振动情况进行的指认。

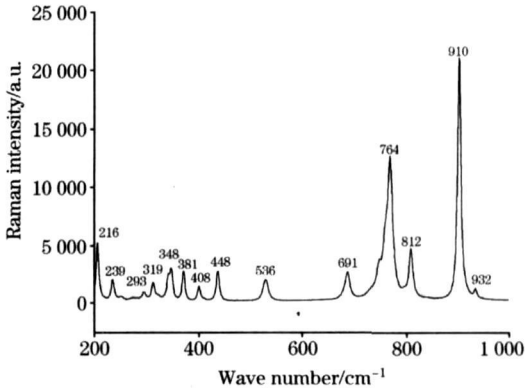
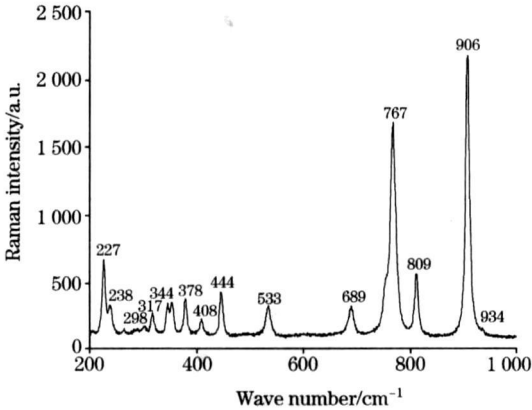


Fig 5 Raman Spectrum of $\text{Yb}_x\text{: KY}_{1-x}\text{W}$ ($x = 0.05$)

Fig 6 Raman Spectrum of KYbW

Table 1 Vibrational frequencies of $\text{Yb}_x\text{: KY}_{1-x}\text{W}$ ($x = 0.05$) and KYbW raman active modes

ASSIGNMENT	$\text{Yb}_x\text{: KY}_{1-x}\text{W}$ ($x = 0.05$)		KYbW	
	RS	IR	RS	IR
L(WO_6)	227		216	
δ (WOW) 弯曲振动	238		239	
δ (WOOW) 平面外的弯曲振动	298		293	
δ_{as} (WO_6)	317		319	
	352		348	
	378		381	
δ_{as} (WO_6)	408		408	
δ (WOOW) 平面内的弯曲振动	444	441	448	437
ω (WOOW) 平面外的摇摆振动		480		484
ν_{s} (WOW)	533		536	
ν_{s} (WOOW) 平面内的伸缩振动	689	638	691	635
ν (WOOW) 伸缩振动	767	749	764	746
		777		783
ν_{as} (WO_6) + ν_{as} (WOW)	809	840	812	842
ν_{s} (WO_6) + ν (WOOW)	906	891	910	893
ν_{s} (WO_6)	934	925	932	926

3 结 论

以 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 作助熔剂, 采用 TSSG 法生长出 $\text{Yb}_x\text{: KY}_{1-x}\text{W}$ ($x = 0.05$) 和 KYbW 晶体, 宏观缺陷少, 形状规则, 无明显包裹物。工艺参数为转速 10~ 15 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 拉速为 1~ 2 $\text{mm} \cdot \text{e}^{-1}$, 生长周期 10~ 15 d, 降温生长速率 0.05~ 0.1 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$, 降温速率 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 。XRD 分析表明两者分别为低温相的 $\beta\text{-Yb: KYW}$ 和 $\beta\text{-KYbW}$ 晶体。由单斜晶系的晶格

常数计算公式计算出 $\text{Yb}_x\text{: KY}_{1-x}\text{W}$ ($x = 0.05$) 和 Yb: KYW 晶体的晶格常数分别为: $a_1 = 1.063 \text{ nm}$, $b_1 = 1.034 \text{ nm}$, $c_1 = 0.755 \text{ nm}$, $\beta_1 = 130.75^{\circ}$, $Z_1 = 4$ 和 $a_2 = 1.061 \text{ nm}$, $b_2 = 1.029 \text{ nm}$, $c_2 = 0.749 \text{ nm}$, $\beta_2 = 130.65^{\circ}$, $Z_2 = 4$ 。由测得的样品的红外和拉曼光谱可知 $\text{Yb}_x\text{: KY}_{1-x}\text{W}$ ($x = 0.05$) 和 Yb: KYW 晶体具有较强的拉曼活性, 钨氧双桥键 WOOW 和单桥键 WOW 基团的振动在 200~ 1 000 cm^{-1} 范围内。本文对峰值与相应的振动进行了指认。

参 考 文 献

- [1] Fan T Y. IEEE J. Quantum Electron, 1993, 29(6): 1457.
- [2] Giesen A, Hugel H, Voss A, et al. Appl. Phys. B, 1994, 58: 365.
- [3] TU Chaoyang, LI Jiannfu, ZHU Zhaojie, et al(涂朝阳, 李坚富, 朱昭捷, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 672.
- [4] Brenier A. Journal of Luminescence, 2001, 92: 199.
- [5] Liu H, Nees J, Mourou G. Opt. Lett., 2001, 26: 1723.
- [6] LIU Huangqing, QIN Guangshi, LIN Haiyan, et al(刘晃清, 秦冠仕, 林海燕, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(1): 9.
- [7] Klopp P, Griebner U, Petrov V, et al. Appl. Phys. B, 2002, 74: 185.
- [8] Fornasiero L, Mix E, Peters V, et al. Crystal Research and Technology, 1999, 34: 255.
- [9] LI Yanhong, LI Jiannli, HONG Yuanjia, et al(李艳红, 李建利, 洪元佳, 等). China Laser(中国激光), 2002, 29(5): 444.
- [10] Wang P, Dawes J M, Dekker P, et al. Journal of Opt. Soc. Am. B, 1999, 16: 63.
- [11] Macalika L, Hanuzaa J, Kaminskiib A A. Journal of Molecular Structure, 2000, 555: 289.
- [12] Metrat G, Boudeulle M, Muhlstein N, et al. Journal of Cryst. Growth., 1999, 197: 883.
- [13] Payne S A, DeLoach L D, Smith L K, Appl. Phys., 1994, 76: 497.
- [14] Bruesselbach H W, Sumida D S, Reeder R A, Byren R W. IEEE Journal of Selected Topics Quantum Electronics, 1997, 3(1): 105.

Study on Crystal Growth and Vibrational Spectra of $\text{Yb}_x : \text{KY}_{1-x}(\text{WO}_4)_2$

LIU Jinghe¹, ZHANG Ying¹, ZHANG Lirjie¹, ZENG Faming¹, WANG Chengwei², ZHANG Xuejian³

1. Research Center of Optoelectronic Functional Materials, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China
2. China Weapon Research Institute, Beijing 100089, China
3. Jilin Architectural and Civil Engineering Institute, Changchun 130021, China

Abstract $\text{Yb}_x : \text{KY}_{1-x}\text{W}$ ($x = 0.05$) and KYbW crystals were grown by TSSG method. Both of the structure and spectral properties were compared. The condition for the crystal growth is: the rotation rate $10 \sim 15 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, the pulling speed $1 \sim 2 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$, the growing period $10 \sim 15 \text{ d}$, cooling growing speed $0.05 \sim 0.1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$, and the cooling speed $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$. X-ray powder diffraction analysis was performed for the crystal powder. They belong to β -KYW structure with low thermal phase. The cell parameters of the two crystals were calculated, and they are respectively $a_1 = 1.063 \text{ nm}$, $b_1 = 1.034 \text{ nm}$, $c_1 = 0.755 \text{ nm}$, $\beta_1 = 130.75^\circ$, $Z_1 = 4$ and $a_2 = 1.061 \text{ nm}$, $b_2 = 1.029 \text{ nm}$, $c_2 = 0.749 \text{ nm}$, $\beta_2 = 130.65^\circ$ and $Z_2 = 4$. The infrared spectrum and Raman spectrum of crystal were measured. The sample of $\text{Yb}_x : \text{KY}_{1-x}\text{W}$ ($x = 0.05$) had stronger infrared absorption peaks at 925 , 891 , 840 , 777 and 749 cm^{-1} , which were caused by stretching vibration. The sample of KYbW had stronger infrared absorption peaks at 484 and 437 cm^{-1} caused by bending vibration. The vibration modes were analysed and vibrational frequencies of vibratory activity was assigned. The two crystals had strong Raman activity. The vibration of WO_4 and WOW exists from 200 to 1000 cm^{-1} .

Keywords Yb: KYW; KYbW; Spectral properties; TSSG method

(Received Nov. 2, 2006; accepted Feb. 8, 2007)