



光电子科学与技术前沿

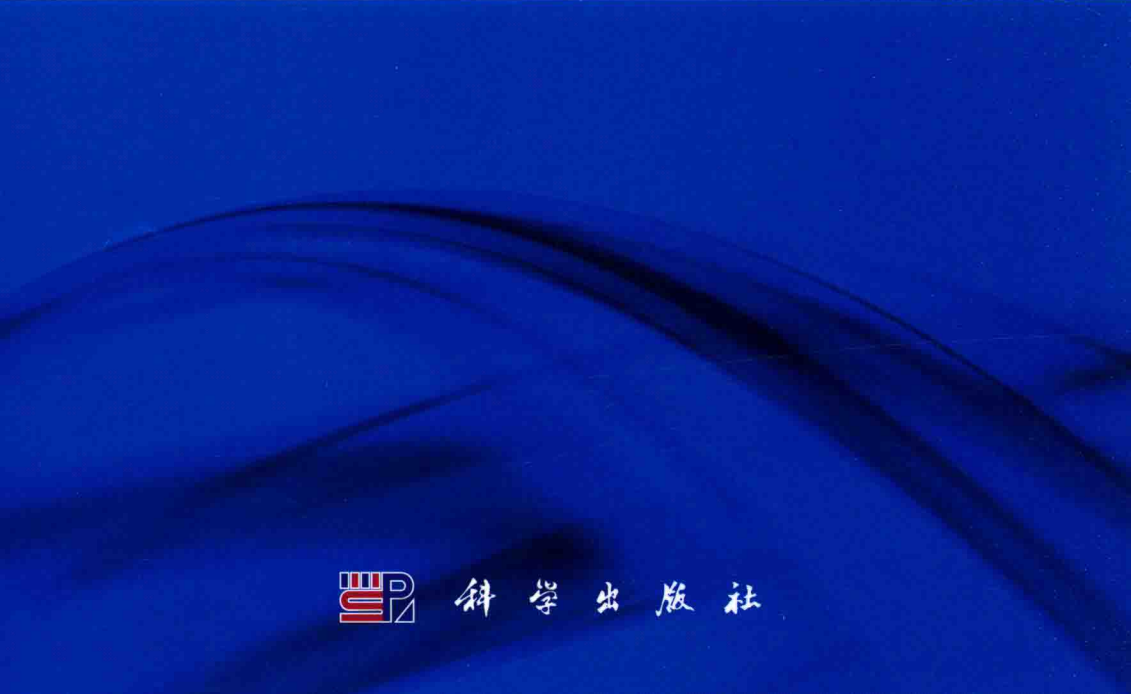
稀土激光晶体 材料及其应用



徐军 等著



科学出版社



光电子科学与技术前沿

稀土激光晶体材料及其应用

徐 军 等 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书以激光晶体材料的研究热点——激光二极管(LD)泵浦全固态稀土激光晶体材料为主题,结合著者的研究成果,较全面和系统地总结了国内外最新研究成果,并对未来发展趋势进行展望。按稀土激活离子种类(Yb^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 等)和激光应用(多波长激光、超快锁模激光等)进行分类,分别总结了不同稀土激光晶体材料的生长、结构缺陷、光谱能级、激光特性及激光应用,重点展示我国科技团队在该领域中的整体研究水平和实力。

本书是一本着重于基础研究的科学专著,可供从事激光材料、固体物理、激光技术及其应用的基础研究的科技人员参考,也可供大专院校有关专业的学生学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

稀土激光晶体材料及其应用/徐军等著. —北京:
科学出版社, 2016. 2

(光电子科学与技术前沿)

ISBN 978-7-03-047368-4

I. ①稀… II. ①徐… III. ①稀土族-晶体-激光材料 IV. ①O614.33②TN244

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 031036 号

责任编辑:郭建宇

责任印制:谭宏宇 / 封面设计:殷 靓

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

南京展望文化发展有限公司排版

上海叶大印务发展有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 2 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2016 年 2 月第一次印刷 印张: 14 1/4 插页: 2

字数: 272 000

定价: 80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

光电子科学与技术前沿丛书

咨询委员会

主任委员 姚建年

副主任委员 高瑞平

委员 (按姓氏汉语拼音排序)

何 杰 潘 庆 秦玉文 张守著

专家委员会

主任委员 褚君浩

副主任委员 黄 维 李树深

委员 (按姓氏汉语拼音排序)

龚旗煌 郝 跃 胡志高 黄志明
李儒新 罗 毅 杨德仁 张 荣
朱自强

Preface | 丛书序

“光电子科学与技术前沿”丛书主要围绕近年来光电子科学与技术发展的前沿领域,阐述国内外学者以及作者本人在该前沿领域的理论和实验方面的研究进展。经过几十年的发展,中国光电子科学与技术水平有了很大程度提高,光电子材料、光电子器件和各种应用已发展到一定高度,逐步在若干方面赶上世界水平,并在一些领域走在前头。当前,光电子科学与技术方面研究工作科学规律的发现和学科体系的建设,已经具备系列著书立说的条件。这套丛书的出版将推动光电子科学与技术研究的深入,促进学科理论体系的建设,激发科学发现、技术发明向现实生产力转化。

光电子科学与技术是研究光与物质相互作用的科学,是光学光子学和电子科学的交叉学科,涉及经典光学、电磁波理论、光量子理论,和材料学科、物理学科、化学学科,以及微纳技术、工程技术等,对于科学技术的整体发展和信息技术与物质科学技术的深度融合发展都具有重要意义。光电子科学技术从本质上是描述物质运动形态转换规律的科学,从光电转换的经典描述到量子理论,从宏观光电转换材料到微纳结构材料,人们对光电激发动力学认识越来越深入。随着人们对光电转换规律的发现和应用日益进入自由王国,发明了多种功能先进的光电转换器件以及智能化光电功能系统,开辟了光电功能技术广泛应用的前景。

本丛书将结合当代光电子科学技术的前沿领域,诸如太阳电池、红外光电子、LED光电子、硅基光电子、激光晶体光电子、半导体低维结构光电子、氧化物薄膜
此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

光电子、铁电和多铁材料光器件、纳米光电子、太赫兹光效应、超快光学、自旋光电子、有机光电子、光电子新技术和新方法、飞秒激光微纳加工、新型光电子材料、光纤光电子等领域,阐述基本理论、方法、规律和发现及其应用。丛书有清晰的基本理论体系的线条,有深入的前沿研究成果的描述,特别是包括了作者团队、以及国内国际同行的科研成果,并且与高新技术结合紧密。本丛书将在光电科学技术诸多领域建立光电转换过程的理论体系和研究方法框架,提供光电转换的基本理论和技术应用知识,使读者能够通过认识和理解光电转换过程的规律,用于了解人们已经掌握的光电转换材料器件和应用,同时又能通过现有知识和研究方法的掌握,具备探索新规律、发明新器件、开拓应用新领域的能力。

我和丛书专家委员会的所有委员们共同期待这套丛书能在涉及光电子科学与技术知识的深度和广度上达到一个新的高度。让我们共同努力,为广大读者提供一套高质量、高水平的光电子科学与技术前沿系列著作,作为对中国光电子科学与技术事业发展的贡献。



2015 年 8 月

Foreword | 前言

激光材料是激光技术发展的核心和基础(“一代材料,一代器件”)。针对大型激光工程与装置及激光制造业的需求,国际上包括德国、日本、法国、美国等,国内如中国科学院上海硅酸盐研究所、中国科学院理化技术研究所、中国科学院福建物质结构研究所、山东大学晶体材料国家重点实验室、中国电子科技集团第十一研究所、武汉理工大学、中国科学院安徽光学精密机械研究所、中国科学院上海光学精密机械研究所、西南技术物理研究所、长春理工大学、中材人工晶体研究院、同济大学等纷纷开展了激光晶体、激光玻璃、激光光纤、激光陶瓷等研究。掺镱激光材料如 $\text{Yb}:\text{YAG}$ 、 $\text{Yb}:\text{S-FAP}$ 、 $\text{Yb}:\text{CaF}_2$, 掺镱玻璃光纤和透明陶瓷等的发展,极大推动全固态激光技术的发展与应用;局域配位结构调控的掺钕超快激光材料正焕发出新的生命力,我国科研人员采用 LD 泵浦 $\text{Nd}-\text{Y}:\text{CaF}_2$ 实现脉宽为 103 fs 超短脉冲激光输出,首次将掺钕四能级超快激光晶体超短脉冲由皮秒量级(0.9 ps)突破到百飞秒量级(0.1 ps);大尺寸激光钕玻璃作为现行国内外激光聚变装置的激光工作物质有其独特的优点,也有其本征的缺陷,限制了激光系统的重复频率工作能力,无法满足聚变能源激光驱动器重复频率($>10\text{ Hz}$)的运行要求。

考虑到我国是个稀土大国,稀土激活离子在激光材料中占据了举足轻重的地位,本书以激光晶体材料的研究热点——激光二极管(LD)泵浦全固态稀土激光晶

体材料为主题,结合著者的研究成果,较全面和系统地总结了国内外最新研究成果,并对未来发展趋势进行展望。按稀土激活离子种类(Yb^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 等)和激光应用(多波长激光、超快锁模激光等)进行分类,分别总结了不同激光晶体材料的生长、结构缺陷、光谱能级、激光特性及激光应用。本书详细论述激光晶体生长科学和技术的基础问题,晶体中激活离子的发光特性、能量传递及其晶格相互作用的机理问题,在高功率密度 LD 泵浦下激光晶体的热效应问题,激光晶体激光损伤的微观机理,高功率密度激光下晶体的新物理效应及其对激光晶体性能的影响等,并对激光晶体基础模型和理论作了一定探索,包括新型激光晶体的模型和理论、激光与晶体材料相互作用的模型和理论研究,如“稀土激活离子强场耦合和局域配位结构调控的概念与实践”,重点展示我国科技团队在该领域中的整体研究水平和实力。

本书主要由国内从事激光晶体及其应用的科研工作者执笔。其中,第 1 章由郑丽和、徐军执笔,第 2 章由苏良碧、徐军执笔,第 3 章由陈雨金、黄艺东执笔,第 4 章由徐晓东、唐慧丽和徐军执笔,第 5 章由何京良、侯佳执笔,第 6 章由朱江峰、魏志义执笔,全书由徐军和唐慧丽统稿。同时,本书也是著者所在集体在稀土激光晶体材料领域最近几年的研究成果的总结。通过全面而广泛地总结国内外公开发表的研究结果,以及最新的研究进展,力求使本书具有系统性、完整性和新颖性。但由于著者的了解面和专业知识的局限性,可能遗漏了不少重要内容,希望读者,特别是从事激光晶体材料研究、开发和生产的专业人士指正。

徐 军

2015 年 10 月 1 日于同济大学

Contents | 目录

丛书序

前言

第 1 章	硅酸盐基超快激光晶体	001
1.1	引言	001
1.2	掺镱超快飞秒激光晶体研究现状	003
1.3	掺镱硅酸盐基超快激光晶体研究现状	004
	参考文献	013
第 2 章	稀土掺杂碱土氟化物激光晶体	020
2.1	引言	020
2.2	局域配位结构与光谱性能调控	020
2.3	Yb 掺杂碱土氟化物晶体	022
2.4	Nd 掺杂碱土氟化物晶体	042
	参考文献	053

第3章	1.5~1.6 μm 波段掺铒激光晶体	055
3.1	引言	055
3.2	Er^{3+} 单掺激光晶体	056
3.3	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 双掺激光晶体	061
	参考文献	089
第4章	2~3 μm 波段中红外激光晶体	095
4.1	引言	095
4.2	掺 Tm^{3+} 激光晶体	095
4.3	掺 Ho^{3+} 激光晶体	101
4.4	掺 Er^{3+} 激光晶体	106
	参考文献	110
第5章	双波长激光和应用	114
5.1	双波长激光器及其应用	114
5.2	四能级系统双波长激光器	116
5.3	三能级系统双波长激光器	150
5.4	双波长锁模激光器	164
	参考文献	171
第6章	新型全固态稀土掺杂超短脉冲激光	177
6.1	引言	177
6.2	固体增益介质产生超短脉冲激光的原理与技术	178
6.3	新型稀土掺杂晶体作为增益的全固态锁模激光	184
	参考文献	212
索引		215
彩插		

第 1 章

硅酸盐基超快激光晶体

1.1 引言

飞秒激光是一种周期可以用飞秒(fs, 10^{-15} s)计算的超强超短脉冲激光,其具有三大特性。第一,它是一种以脉冲形式运转的激光,持续时间短,在物理学、生物学、化学控制反应、光通信和医学等领域得到广泛应用;第二,具有高瞬时功率,在“冷”烧蚀、全色显示、 $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 单频光源、超精细微加工、高密度信息储存和记录等领域有广阔的发展前景;第三,高功率飞秒激光与物质相互作用,能够产生足够数量的中子,实现激光惯性约束核聚变(ICF)快速点火,科学家预测飞秒激光将在 21 世纪新能源研究中发挥重要作用^[1]。

高功率飞秒激光系统由四部分组成:振荡器、展宽器、放大器和压缩器。在振荡器内,利用特殊技术获得飞秒激光脉冲;展宽器将此飞秒种子脉冲按不同波长在时间上展开;放大器使展宽的脉冲充分获得能量;压缩器则把放大后不同成分的光谱再会聚到一起,恢复到飞秒宽度,从而形成具有极高瞬时功率的飞秒激光脉冲。增益介质长度、振荡光和泵浦光的光斑大小、腔内损耗和输出镜透过率等参数对激光器输出特性有一定影响。在端面泵浦系统中,泵浦光束通常高度聚焦,很难在超过几毫米的距离内维持小束腰。因此,对开发具有大吸收截面、高增益的激光增益介质提出了科学需求。

激光介质的选择标准需综合考虑激活离子的荧光寿命、发射跃迁截面和吸收线宽。荧光寿命长的激光晶体能在亚稳能级上积累更多粒子,增强储能,有利于提高器件输出功率及能量,适用于大能量、大功率器件及连续激光器。20 世纪 80 年代末期,发现了可调谐范围为 $660\sim 1\text{ }100\text{ nm}$ 的钛宝石($\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$),它同时具有受激发射截面大、激光损伤阈值高等优点^[2],推动飞秒激光科学技术蓬勃发展,并渗透到各学科领域^[3]。2001 年,采用克尔透镜被动锁模,获得平均功率 100 mW 、脉宽 $5\sim 6\text{ fs}$ 的激光脉冲,首次实现飞秒脉冲运转下的波长带宽(400 nm)调谐^[4]。基于钛宝石晶体的飞秒激光器是当前可获得最短脉冲、使用最多的超快激光装置。

然而,钛宝石振荡源或放大器所需要的 532 nm 抽运源具有体积大、电效率低、价格昂贵等缺点,限制其向便携式、低成本商用飞秒激光器发展,制约其在工业和民用产品中的广泛应用。因此,开展 LD 可直接抽运全固态飞秒激光器的研究成为开发新一代紧凑型、高效率、低成本飞秒激光器的热点。由于钛宝石吸收带位于 400~600 nm,无法采用 LD 直接泵浦,而适合高性能、高亮度、高功率 InGaAs 二极管泵浦的掺 Yb^{3+} 激光介质成为这一领域研究的焦点^[5-9]。

Yb^{3+} 能级结构简单,无激发态吸收和上转换能量损耗;吸收带与 980 nm-LD 有效耦合,吸收带及发射带较宽、发射截面大、荧光寿命长;相较于四能级掺 Nd^{3+} 晶体,可获得量子效率高、热负荷小、光-光转换效率高的高效、高能量、高功率激光输出^[10-14]。但由于 Yb^{3+} 是准三能级结构,其吸收峰与发射峰有部分重叠,从而造成不可忽略的激光波长再吸收以及较高的抽运阈值^[15]。

由于热粒子数占据及基质性质对谱线展宽产生影响,需要选择合适的激光介质。目前掺 Yb^{3+} 基质材料主要有玻璃、晶体、陶瓷和光纤四大类。晶体中粒子(原子、分子、离子或原子团)周期性有序排列,而玻璃和陶瓷均具有短程有序、长程无序的非晶态结构。这些结构差异导致性能差异。掺镱玻璃基质由于彻底无序的非晶格结构,发射谱最光滑,但由于发射截面小、辐射寿命短、热导率低^[16],严重限制效率和使用范围。相对玻璃、陶瓷和光纤来说,晶体一般具有较高的热导率及较大的机械性能,晶体中 Yb^{3+} 掺杂浓度受有序晶体场影响,其发射谱线均匀加宽、线宽较窄、增益较高,因而广泛用作固体激光器增益介质。掺 Yb^{3+} 激光晶体不仅用于飞秒激光的产生,还用于飞秒激光的放大^[16-19]。特别是某些晶体的非线性特性,能够实现自倍频运转,形成紧凑绿光激光器^[20-22]。掺 Yb^{3+} 激光晶体的激光特性、抽运阈值、输出能量或功率等特性还与晶体掺杂浓度、泵浦源设计、泵浦方式、稳腔及非稳腔的设计、输出镜透过率选择等相关。

DeLoach 等提出,掺 Yb^{3+} 激光晶体的评价参数包括最小抽运功率密度 $I_{\min}$ 和激光输出波长处的发射截面 σ_e ^[23]; $I_{\min}$ 越小, σ_e 越大,则激光介质增益越大。但晶体基质及配位场不同, Yb^{3+} 占据格位不同,导致 Yb^{3+} 在不同激光晶体中的光谱和激光性能存在很大差异,因此此评价参数($I_{\min}$ 、 σ_e)在激光实验中遇到一些挑战。鉴于此, Boulon 等综合考虑抽运饱和、抽运波长处的受激发射、抽运束腰和激光束腰、激光强度沿传播方向的变化^[24-27],提出掺 Yb^{3+} 激光晶体的评估参数为放大器中的小信号增益(由模型计算)和振荡器中的输出产率($P_{\text{out}}/P_{\text{pump}}$)^[28]。此外,在评估一个激光晶体在高功率飞秒激光系统中的性能时,还需综合考虑晶体的热导率、热扩散系数、热光系数、力学性能、机械加工性能及晶体生长难易程度等因素。

掺镱激光晶体是激光材料的研究热点之一。目前最大的挑战是获得大尺寸、高光学质量、热学性能、力学性能等综合性能较佳的掺 Yb^{3+} 激光晶体。通过多环节调控,改善晶体制备工艺与参数。在多晶原料合成阶段,由于原料在高温下具有较高的蒸汽压,对坩埚的耐腐蚀性能和抗压强度都有非常高的要求。其次,提拉法

生长晶体可以方便地控制晶体生长过程中的参数,从而获得高光学质量的晶体。在晶体生长阶段,需要精确的保温系统、精确控制籽晶下种时机、实时的遥感秤信号、旋转的机电控制及精确的温度控制系统,不断优化炉膛内温场,逐步探索适合晶体生长的最佳温场和相关条件。

本书仅限于讨论掺 Yb^{3+} 激光晶体在飞秒激光器中的最新进展,重点讨论硅酸盐基超快激光晶体的发展现状与前景。

1.2 掺镱超快飞秒激光晶体研究现状

从 20 世纪 90 年代以来,掺 Yb^{3+} 激光晶体获得广泛关注,并在通信、军事等方面获得应用^[29-31]。美国 Lawrence Livermore National Laboratory(LLNL)和麻省理工学院的林肯实验室、德国斯图加特大学、奥地利维也纳大学、瑞士联邦工学院、英国南安普顿大学、法国 LULI 实验室、日本大阪大学和 HOYA 公司等纷纷开展掺 Yb^{3+} 激光器件研究,将其视为发展高功率超快激光的主要途径。中国科学院上海硅酸盐研究所、中国科学院福建物质结构研究所、中国科学院安徽光学精密机械研究所、中国科学院上海光学精密机械研究所、西南技术物理研究所、山东大学等先后开展掺 Yb^{3+} 磷灰石结构晶体^[32, 33]和掺 Yb^{3+} 自倍频激光晶体^[34-36]、掺 Yb^{3+} 铝酸盐^[37, 38]、掺 Yb^{3+} 硼酸盐^[39]、掺 Yb^{3+} 钒酸盐^[40-42]、掺 Yb^{3+} 钨酸盐^[43, 44]和掺 Yb^{3+} 硅酸盐^[7, 9, 45, 46]等研究工作。表 1.1 列出了部分已实现飞秒激光输出的掺 Yb^{3+} 激光晶体特性。

表 1.1 掺 Yb^{3+} 激光晶体特性

掺 Yb^{3+} 激光晶体	吸收带 宽/nm	荧光寿 命/ms	抽运波 长/nm	发射带 宽/nm	辐射截面/ ($\times 10^{-20} \text{cm}^2$)	热传导 系数/($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	激光波 长/nm	脉冲宽 度/fs	平均功 率/mW	参考 文献
Sc_2SiO_5	24	1.64	914/976	57	0.44	7.5	1 044	71	38	[45]
LuYSiO_5	31	1.76	976	70	0.32	5	1 055	61	40	[46, 47]
YAG	4	0.95	941/970	10	2.2	11	1 050	136	3.1	[48]
YAB	22	0.68	970/976	20	0.8	3	1 040	198	440	[49]
YCOB	3	2.28	976	44	0.33	2.1	1 052	210	16	[50]
GdCOB	3	2.6	976	90	0.35	2.1	1 043	90	40	[51, 52]
BOYS	6	1.1	975	60	0.2	1.8	1 062	69	80	[53, 54]
KYW	3.5	0.7	981	24	3	3.3	1 054	107		[55, 56]
KGW	3.5	0.75	940/981	25	2.8	3.3	1 053	100	200	[57, 58]
CaF_2	18	1.94	973	65	0.25	9.71	1 053	230	1 740	[59, 60]
YVO_4	9	1.18	980	31	0.66	5.23	1 021	120	300	[61-63]
Sc_2O_3	-	0.8	976	18.3	1.44	16.5	1 045	81	840	[64-66]
Lu_2O_3	-	0.82	976	19.4	1.5	12.5	1 037	71	1 090	[66]

由表 1.1 看出, Yb : LuYSiO₅ 晶体^[46, 47] 目前具有最短激光脉冲 61 fs, 其发射谱宽比其他同类晶体更宽, 这是由于在这类复合氧化物结晶固溶体中, 阳离子的分布是无规则的。掺入的激活离子处于不同性质的格位上, 所以光谱线型很宽, 属于非均匀加宽。它们能掺入较高浓度的稀土离子, 而不易发生浓度猝灭, 有较高的激光效率。Yb : Sc₂SiO₅ 晶体中实现 71 fs 激光输出^[45]。Yb : GdCOB^[51, 52] 也属于这类复合氧化物晶体, 发射带宽达 90 nm, 荧光寿命达 2.6 ms, 脉冲宽度为 90 fs。Yb : YAB^[49] 和 Yb : CaF₂^[59, 60] 脉冲宽度分别为 198 fs 和 230 fs, 两者均具有较大的吸收带宽(~20 nm)。

高功率下振荡输出会带来严重的热问题(如热透镜、破裂等), 因此要求激光介质具有好的热学性能, 尤其是热导率。氧化物晶体具有很好的物理化学性能, 都能在室温下实行激光振荡, 适合于作为高重复频率激光器, 连续或脉冲输出的大功率大能量激光器工作物质。但氧化物晶体熔点较高, 所以较难制备优质单晶。材料工作者不断尝试设计生长新的优质晶体。Yb : Sc₂O₃^[64-66] 在热导率方面具有较大优势, 其热导率系数为 16.5 W/(m · K), 辐射截面达 1.44 × 10⁻²⁰ cm², 脉冲宽度为 230 fs。

1.3 掺镱硅酸盐基超快激光晶体研究现状

1.3.1 Yb : Re₂SiO₅ (Re = 镧系离子、Y³⁺、Sc³⁺) 结构参数及晶体物化特性

设计新型激光晶体, 首先要深刻理解晶体结构与性能之间的关系^[67]。表 1.2 给出了 Re₂SiO₅ (Re = Gd、Lu、Y) 晶体的部分物理化学特性^[68-72]。Re₂SiO₅ (Re = Gd、Lu、Y) 晶体不溶于 H₂SO₄、HNO₃、HCl 和 HF, 当温度大于 250℃ 时溶于 H₃PO₄。Gd₂SiO₅ 晶体具有解理面, 易水解, 在晶体加工时需格外注意。

表 1.2 Re₂SiO₅ (Re = Gd、Lu、Y) 晶体的物理化学特性

物理化学特性	Re ₂ SiO ₅		
组 成	Gd ₂ SiO ₅ (GSO)	Y ₂ SiO ₅ (YSO)	Lu ₂ SiO ₅ (LSO)
熔点/℃	1 950	1 980	2 100
原子序数 Z _{eff}	59	39	66.3
摩尔体积/(cm ³ /mol)	62.20	62.97	61.73
密度 ρ/(g/cm ³)	6.71	4.54	7.4
折射率	1.85	1.79	1.82
莫氏硬度	5.5	5.6	5.8

续 表

物理化学特性	Re ₂ SiO ₅		
热膨胀系数×10 ⁶ /K ⁻¹ (<i>a</i> 轴, <i>b</i> 轴, <i>c</i> 轴)	4.8, 14.0, 6.4	9.5, 6.94, 9.04	9.94, 7.97, 7.4
热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	3.0	4.4	5.3
水解	解理面水解	No	No
化学性质	不溶于 H ₂ SO ₄ 、HNO ₃ 、HCl 和 HF,当温度大于 250℃时溶于 H ₃ PO ₄		
生长方法	Cz		

表 1.3 列出了 Re₂SiO₅ 晶体的晶胞常数及单斜结构形式。随着 8 配位稀土离子半径增大,晶胞体积基本上呈线性增大。从表 1.3 看出,Y₂SiO₅、Gd₂SiO₅ 晶体中,*a*、*b*、*c*、β、*V* 等晶胞参数变化趋势相近;Lu₂SiO₅ 晶体中晶胞参数均明显高于其他物质,这是由于 Lu³⁺ 离子最外层电子为 4f¹⁴ 全充满结构。表 1.3 还给出了不同稀土离子正硅酸盐 Re₂SiO₅ 两种截然不同的单斜结构:单斜 *P* 或单斜 *C*,其变化规律随稀土阳离子半径不同归类。稀土离子半径较大的 La³⁺ 到 Tb³⁺ 系列,可形成单斜 *P*2₁/*c* 空间群结构,典型代表为 Gd₂SiO₅;而稀土离子半径较小的 Dy³⁺ 到 Lu³⁺ 系列及 Y³⁺,Sc³⁺,可形成单斜 *C*2/*c* 结构,典型代表为 Sc₂SiO₅ 和 Lu₂SiO₅。不管晶体属于单斜 *P* 或单斜 *C* 结构,Re³⁺ 都占据两个不同格位的低对称格位。当掺杂其他稀土激活离子时,相应取代两个不同格位。Yb³⁺ 离子与 Y³⁺、Gd³⁺、Lu³⁺ 离子属于同一周期元素,离子半径相近,因此 Yb³⁺ 离子在 Re₂SiO₅ 晶体中易实现高浓度掺杂。

表 1.3 稀土硅酸盐晶体的晶胞参数及空间群

	Ce	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
8 配位离子半径	1.143	1.066	1.053	1.040	1.027	1.015
空间群	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> /Å	9.282	9.15	9.120 0	9.086(2)	9.059(3)	9.012(2)
<i>b</i> /Å	7.390	7.08	7.060 0	7.034(2)	6.988(2)	6.919(2)
<i>c</i> /Å	6.972	6.76	6.730 0	6.704(1)	6.674(2)	6.652(1)
Beta	108.33	107.83	107.580 0	107.18(2)	107.02(2)	106.63(2)
晶胞体积/Å ³		417.9	413.09	409.23	403.96	397.48
	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y(L, Temp)
8 配位离子半径	1.004	0.994	0.985	0.977	0.870	1.019
空间群	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> /Å	9.017(2)	8.978(2)	8.977(1)	14.277 4	12.039	9.013 9(2)
<i>b</i> /Å	6.882(2)	6.811(1)	6.769(1)	6.639 8	6.429	6.928 2(1)
<i>c</i> /Å	6.647(1)	6.618(2)	6.598(1)	10.224 0	9.961	6.642 7(1)
Beta	106.41(2)	105.64(2)	105.13(1)	122.224 0	103.9	106.682(2)
晶胞体积/Å ³	395.62	389.69	387.04	819.94		397.38

注: 1 Å=10⁻¹⁰m

稀土离子 Re^{3+} (Y^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Gd^{3+}) 存在两种不等效, 但比例相同的扭曲格位 Re_1 和 Re_2 , 氧配位数分别是 7 和 6, 对称性均为 C_1 。其中 Re_1 与 5 个 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 四面体中的 O^{2-} 和 2 个孤立的 O 配位形成多面体, Re_2 与 4 个 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 四面体中 O^{2-} 和 2 个孤立的 O 配位形成扭曲的八面体。由 Re^{3+} 与 O 形成的配位多面体 $[\text{ORe}_4]^{10+}$ 共边形成链, 又与分离的 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 四面体连接形成网络结构。其中, 稀土离子 Re^{3+} (Y^{3+} 或 Lu^{3+}) 紧密排列成沿 c 轴方向的链。

表 1.4 比较了 Re_2SiO_5 (Re : Sc、Y、Gd、Lu) 晶体中 Re_1-O 和 Re_2-O 最小距离、最大距离和平均距离^[73-75]。从表 1.4 看出, Y_1-O 原子间最小距离 2.189 4 Å, 最大距离 2.663 9 Å; Gd_1-O 原子间最小距离 2.271 6 Å, 最大距离 2.689 3 Å; Lu_1-O 原子间最小距离 2.157 8 Å, 最大距离 2.342 7 Å。值得提出的是, Sc_1-O 原子间最小距离为 1.893 0 Å, Yb^{3+} 掺杂可形成较大能级分裂, 有效降低激光终态能级的热布居分布, 避免激光波长处再吸收, 实现低阈值激光输出。

表 1.4 Re_2SiO_5 ($\text{Re}=\text{Sc}$ 、Y、Gd、Lu) 晶体中 $\text{Re}-\text{O}$ 距离 (单位: Å)

	Sc	Y	Gd	Lu
Re_1-O	1.893 0	2.189 4	2.271 6	2.157 8
	1.935 7	2.287 1	2.337 1	2.255 0
	2.296 6	2.292 3	2.351 2	2.271 3
	2.299 1	2.331 4	2.412 1	2.292 1
	2.375 9	2.361 0	2.495 0	2.328 0
	2.573 1	2.387 1	2.510 5	2.342 7
	2.954 1	2.663 9	2.556 9	
			2.689 3	
Re_1-O 平均距离	2.228 9	2.308 0	2.453 0	2.274 5
Re_2-O	1.738 6	2.183 8	2.294 6	2.092 2
	1.919 7	2.240 8	2.299 9	2.181 3
	2.142 4	2.259 3	2.302 8	2.198 6
	2.252 6	2.265 7	2.381 9	2.235 4
	2.591 4	2.267 2	2.398 8	2.314 1
	2.644 8	2.295 6	2.501 6	2.328 6
			2.532 0	
Re_2-O 平均距离	2.214 9	2.252 0	2.387 4	2.225 0
$\text{Re}-\text{O}$ 平均距离	2.221 9	2.280 0	2.420 2	2.249 8

表 1.5 给出了 Re_2SiO_5 ($\text{Re}=\text{Gd}$ 、Lu、Y) 晶体中阳离子、阴离子位置坐标^[73-75]。由于 Yb^{3+} 的最外层电子构型为 $4f^{13}$, Yb^{3+} 与基质晶格振动之间存在强烈的电子-声子耦合作用。 Yb^{3+} 实现何种掺杂, 取决于离子半径、生长工艺等因素, 需采用低温格位光谱深入分析。

表 1.5 Re_2SiO_5 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y}$) 晶体中阳离子、阴离子位置坐标

	Gd	Lu	Y
$\text{Re}_1: X_A$	0.114 5	0.537 3	0.806 0
Y_A	0.146 0	0.755 9	0.378 0
Z_A	0.416 3	0.467 0	0.141 0
$\text{Re}_2: X_A$	0.524 6	0.140 9	0.929 0
Y_A	0.624 5	0.377 4	0.743 0
Z_A	0.234 3	0.846 4	0.963 0
$\text{Si}: X_B$	0.202 0	0.317 9	0.873 0
Y_B	0.587 6	0.591 7	0.907 0
Z_B	0.459 8	0.193 1	0.181 0
$\text{O}_1: X$	0.203 2	0.411 2	0.800 0
Y	0.430 2	0.506 2	0.713 0
Z	0.645 3	0.362 0	0.118 0
$\text{O}_2: X$	0.131 7	0.380 2	0.946 0
Y	0.458 7	0.788 3	0.998 0
Z	0.252 0	0.176 2	0.089 0
$\text{O}_3: X$	0.383 9	0.202 3	0.968 0
Y	0.636 1	0.649 0	0.843 0
Z	0.505 9	0.176 8	0.298 0
$\text{O}_4: X$	0.094 1	0.298 4	0.763 0
Y	0.768 1	0.426 9	0.071 0
Z	0.450 7	0.063 0	0.203 0
$\text{O}_5: X$	0.383 7	0.017 7	0.882 0
Y	0.378 2	0.403 4	0.398 0
Z	0.048 7	0.897 5	0.985 0

综上,硅酸盐基激光晶体能给激活离子提供良好的晶体场环境,同时具有较合适的热力学、力学性能和化学稳定性,因而是理想的基质晶体,适合做超快飞秒激光晶体。

1.3.2 Re_2SiO_5 ($\text{Re}=\text{Y}, \text{Lu}$) 光谱性能及激光特性

$\text{YSO}(\text{Y}_2\text{SiO}_5)$ 和 $\text{LSO}(\text{Lu}_2\text{SiO}_5)$ 具有相同的晶体结构(表 1.3),同属于单斜晶系,空间群为 $C2/c(C_{2h}^6)$ 。此类晶体的电介质轴(n_Y)沿晶胞 b 轴,另外两个轴位于 (010) 面内。 YSO 和 LSO 晶体中原子所处晶格位置略有差别(表 1.5)。

晶体结构直接影响 Yb^{3+} 的光谱特性。由表 1.6 看出, $\text{Yb} : \text{LSO}^{[8]}$ 与