

Nd/Y 共掺 CaF₂ 单晶的光谱与激光性能

曹月鑫^{1,2} 姜大朋² 詹曜宇² 苏良碧^{2*} 马凤凯² 汪传勇²

王静雅² 钱小波² 唐 飞² 杨秋红¹ 徐 军²

(¹ 上海大学电子信息材料系, 上海 200444
² 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘要 采用温梯法生长了两种不同掺杂浓度的 Nd, Y : CaF₂ 晶体(0.6%Nd, 5%Y : CaF₂, 0.8%Nd, 5%Y : CaF₂, 其浓度均由原子数分数表示), 并测试了两种晶体样品的吸收光谱、发射光谱和荧光寿命。实验发现共掺 Y³⁺ 可有效抑制浓度猝灭效应, 改善晶体的光谱性能。共掺 Y³⁺ 后 Nd, Y : CaF₂ 在 1.06 μm 处的发射带宽达到 26 nm, 其带宽与钕玻璃相当。光谱测试表明两种晶体的最强发射峰均位于 1054 nm, 其中 0.6%Nd, 5%Y : CaF₂ 的荧光寿命为 333 μs, 发射截面为 3.6 × 10⁻²⁰ cm², 荧光量子效率为 76.7%。采用 0.6%Nd, 5%Y : CaF₂ 晶体在 1.56 W 的抽运功率下获得了 413.3 mW 的连续激光输出, 斜率效率达到 28.15%。

关键词 材料; 激光晶体; Nd, Y : CaF₂ 晶体; 激光二极管; 浓度猝灭

中图分类号 TN244 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.s106002

Spectroscopic and Laser Properties of Nd/Y-Codoped CaF₂ Single Crystals

Cao Yuexin^{1,2} Jiang Dapeng² Zhan Yaoyu² Su Liangbi²

Ma Fengkai² Wang Chuanyong² Wang Jingya² Qian Xiaobo²

Tang Fei² Yang QiuHong¹ Xu Jun²

(¹ Department of Electronic Information Materials, Shanghai University, Shanghai 200444, China)
(² Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Two different doping concentrations Nd, Y : CaF₂ crystals (0.6%Nd, 5%Y : CaF₂ and 0.8%Nd, 5%Y : CaF₂, represented by fraction of number of atoms) are obtained by the temperature gradient technique (TGT) method. The absorption and emission spectra, emission lifetimes, laser properties are studied. It is found that codoped Y³⁺ ions can effectively inhibit the concentration quenching effect and improve the spectral properties of the crystal. The broad and flat emission spectra around 1.06 μm is observed in Nd, Y : CaF₂ crystals, and the emission bandwidths is 26 nm, which is very close to the Nd-glass. While the strongest emission line is at 1054 nm, the fluorescence lifetime, emission cross section, and quantum efficiency of 0.6%Nd, 5%Y : CaF₂ are estimated as 333 μs, 3.6 × 10⁻²⁰ cm², and 76.7%, respectively. The room temperature continuous wave (CW)-laser oscillation is achieved using 0.6%Nd, 5%Y : CaF₂ crystal. The maximum output power is about 413.3 mW, with the slope efficiency of 28.5%.

Key words materials; laser crystal; Nd, Y : CaF₂ crystal; laser diode; concentration quenching

OCIS codes 160.4670; 160.4760; 160.5690

收稿日期: 2013-08-01; 收到修改稿日期: 2013-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(61178056, 91222112, 61205171)

作者简介: 曹月鑫(1988—), 男, 硕士研究生, 主要从事钕离子掺杂碱土氟化物激光晶体方面的研究。

E-mail: 513423116@qq.com

导师简介: 杨秋红(1963—), 女, 博士, 教授, 主要从事激光透明陶瓷方面的研究。E-mail: yangqiuHong@hsu.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: su_lb@163.com

1 引言

近半个世纪以来,超强、超短脉冲激光一直是激光科学技术的发展前沿,并为人类开展科学研究提供了全新的实验手段与极端的物理条件,推动着物理、化学、生物、材料等多个自然基础科学更深层次的发展及信息科学技术的进步^[1-3]。超强、超短激光技术正在向新一代、全激光二极管(LD)抽运方向发展,所采用的激光介质主要是钕(Nd)玻璃和掺Yb晶体。目前已有几十种掺Yb单晶成功应用于LD抽运的飞秒激光器中,但是由于Yb激光器是典型的三能级系统,系统对温度的依赖性较强,这就增加了其结构的复杂性,不利于小型化、便携式飞秒激光器的发展^[4-8]。Nd激光器是真正的四能级系统,与Yb激光器相比在小型化、便携式、阈值和温度敏感性等方面都存在一定的优势^[9-10]。传统Nd玻璃由于其热导率差,实用化受到制约,尤其无法适用于高重频工作的超快激光运转;而CaF₂晶体的折射率、非线性折射率系数都比Nd玻璃低,热导率比Nd玻璃高,另外氟化物晶体的负温度系数 dn/dt 较玻璃更小,这些都更利于高质量激光输出。此外CaF₂还具有其他众多优异性能,例如透光范围宽(0.125~10 μm)、恒定的平均折射率和局部折射率、损伤阈值高、不潮解、抗化学腐蚀性强、易生长大尺寸单晶、热导率高(10 W·m⁻¹·K⁻¹)^[11-14];然而Nd:CaF₂材料的研究却在相当长一段时间内未引起人们的广泛兴趣,其原因在于三价稀土离子(尤其Nd³⁺)在这类晶体中非常容易形成离子团簇结构,导致Nd³⁺在1 μm激光上能级⁴F_{3/2}上的浓度猝灭严重^[15]。因此,无论是闪光灯还是LD抽运,均未能在Nd:CaF₂晶体中获得令人满意的激光性能。最近有报道称0.5%Nd³⁺:SrF₂晶体实现了LD抽运下的激光输出^[16]。

本文主要研究了Nd,Y:CaF₂晶体的光谱和激光性能,重点将不同Nd掺杂浓度的Nd,Y:CaF₂晶体进行对比,研究晶体的吸收、发射光谱等性质。在LD抽运下,表征了Nd,Y:CaF₂晶体的激光性能。

2 实验

2.1 晶体生长

采用温梯(TGT)法生长了两种不同掺杂浓度(原子数分数,下同)的Nd,Y:CaF₂晶体(0.6%Nd,5%Y:CaF₂及0.8%Nd,5%Y:CaF₂)。采

用纯度为99.99%的NdF₃、YF₃、CaF₂粉末作为原料,<111>方向的纯CaF₂晶体作为籽晶。将籽晶和原料先后装入石墨坩埚,生长气氛为高真空(小于10⁻³ Pa)或高纯氩气氛,1380℃熔融原料并开始生长,降温生长速率为1.5℃/h,120 h后晶体生长完成,然后按20℃/h降温至室温。图1为温梯法生长出的Nd,Y:CaF₂晶体照片。



图1 温梯法生长出的Nd,Y:CaF₂晶体照片
Fig. 1 Photo of as-grown Nd,Y:CaF₂ crystal obtained by TGT method

2.2 性能表征

2.2.1 光谱性能测试

室温吸收光谱的测试采用美国PE公司生产的Lambda1050紫外/可见/近红外分光光度仪完成,对于Nd离子测试范围为300~1200 nm。近红外荧光光谱测试采用法国Jobin-Yvon Spex公司生产的TRIAX 559型荧光光谱仪完成,对于Nd离子则采用796 nm LD激发,测试范围为850~1450 nm。荧光寿命采用Tektronix TDS 3052型示波器记录样品的荧光衰减信号,通过函数拟合来确定样品的荧光寿命。光谱测试的样品双面抛光,厚度为3 mm。

2.2.2 激光性能测试

CaF₂激光测试样品尺寸为3 mm×3 mm×5 mm。测试采用LD抽运的X型四镜谐振腔结构,如图2所示。谐振腔由两个凹面镜(M1、M2),全反射平面镜(M3)及输出耦合平面镜(OC)构成,LD输

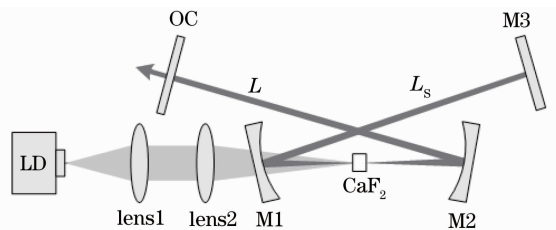


图2 激光实验装置图

Fig. 2 Schematic diagram of the laser experimental setup

出的光经过透镜 lens1 及 lens2 后对 CaF₂ 晶体进行抽运。两透镜的焦距均为 120 mm, M1、M2 曲率半径 $R = -100$ mm, 两臂长 $L_s = L = 500$ mm, OC 输出耦合率为 2%, LD 中心波长为 792 nm, 水冷温度为 15 °C。所有样品数据均在如上所述的相同条件下测得。

3 结果与讨论

3.1 光谱性质

测量了 0.6% Nd, 5% Y : CaF₂ 和 0.8% Nd, 5% Y : CaF₂ 晶体的室温吸收光谱, 700~1000 nm 波段处的吸收光谱如图 3 所示。从图 3 可以看出, 0.6% Nd, 5% Y : CaF₂ 和 0.8% Nd, 5% Y : CaF₂ 晶体相比, 峰形和峰位基本一致, 前者的强度略小于后者。实验发现共掺 Y³⁺ 之后, 吸收光谱中没有再出现像单掺 Nd : CaF₂ 的那种非常窄的多峰结构, 而是由三个非常宽且平滑的吸收带组成, 峰位分别位于 735、797、865 nm。这是由于共掺的 Y³⁺ 在打破 Nd³⁺ 团簇的同时, 为 Nd³⁺ 提供了丰富的格位结构, 使得吸收光谱得到了非均匀展宽, 更有利于 LD 的抽运。

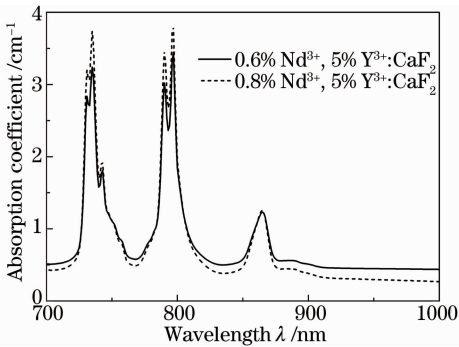


图 3 0.6% Nd, 5% Y : CaF₂ 和 0.8% Nd, 5% Y : CaF₂ 晶体的室温吸收光谱

Fig. 3 Room-temperature absorption spectra of 0.6% Nd, 5% Y : CaF₂ and 0.8% Nd, 5% Y : CaF₂ crystals

0.6% Nd, 5% Y : CaF₂ 和 0.8% Nd, 5% Y : CaF₂ 晶体的室温发射谱线如图 4 所示。从图 4 可以看出, 在 850~950 nm、1000~1130 nm、1280~1420 nm 处的荧光峰对应于 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ 和 ${}^4I_{13/2}$ 的跃迁。两种晶体的发射谱峰形和峰位基本一致, 前者强度略强于后者。同吸收光谱相同, 实验发现共掺 Y³⁺ 之后, 荧光谱带变得更宽更加平滑。0.6% Nd, 5% Y : CaF₂ 和 0.8% Nd, 5% Y : CaF₂ 在 1.06 μm 处的发射带宽分别达到 26、24 nm, 这种宽

带荧光非常有利于超短脉冲激光输出的实现。

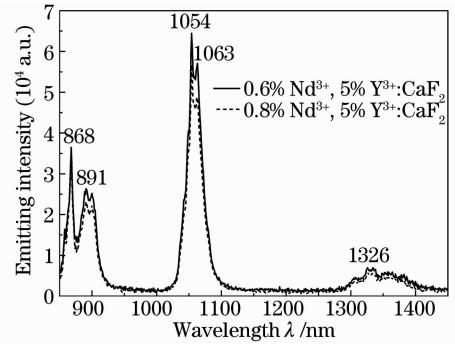


图 4 0.6% Nd, 5% Y : CaF₂ 和 0.8% Nd, 5% Y : CaF₂ 晶体的室温发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of 0.6% Nd, 5% Y : CaF₂ and 0.8% Nd, 5% Y : CaF₂ crystal at room temperature

通过 Fuchbauer-Ladenbury (F-L) 公式计算得到 0.6% Nd, 5% Y : CaF₂ 和 0.8% Nd, 5% Y : CaF₂ 晶体的发射截面谱线, 如图 5 所示。从图 5 可以看出, 0.6% Nd, 5% Y : CaF₂ 的发射截面大于 0.8% Nd, 5% Y : CaF₂ 的发射截面。0.6% Nd, 5% Y : CaF₂ 和 0.8% Nd, 5% Y : CaF₂ 晶体的最大发射截面均位于 1054 nm 处, 分别为 3.6×10^{-20} cm²、 3.1×10^{-20} cm²。表 1 将 Nd, Y : CaF₂ 的发射波长 λ_{em}、发射带宽 ω_{1/2}、荧光寿命 τ_{em} 及最大发射截面 σ_{em} 与典型的钕玻璃做了对比。

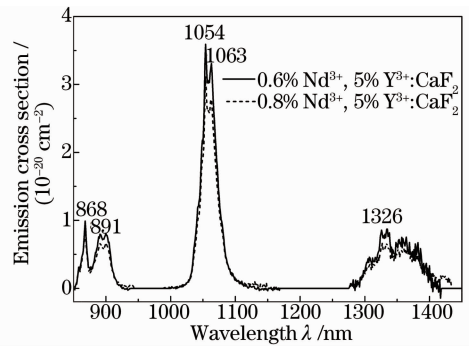


图 5 0.6% Nd, 5% Y : CaF₂ 和 0.8% Nd, 5% Y : CaF₂ 晶体的发射截面谱线

Fig. 5 Emission cross section of 0.6% Nd, 5% Y : CaF₂ and 0.8% Nd, 5% Y : CaF₂ crystal

实验发现 0.6% Nd, 5% Y : CaF₂ 比 0.8% Nd, 5% Y : CaF₂ 吸收系数略小, 但是前者的发射强度, 发射截面及发射带宽均比后者大, 这是因为 Nd 掺杂浓度增加, 形成的离子团簇结构增多, 致使 Nd³⁺ 上能级 ${}^4F_{3/2}$ 的浓度猝灭效应加强, 发光减弱。

表 1 不同基质的发射波长,发射带宽、荧光寿命和最大发射截面比较

Table 1 Comparison of emission wavelength, emission bandwidths, lifetimes and maximum emission cross-sections of different hosts

Crystals	λ_{em}/nm	$\omega_{1/2}/nm$	$\tau_{em}/\mu s$	$\sigma_{em}/(10^{-20} cm^2)$	Ref.
0.6%Nd,5%Y : CaF ₂	1054	26	33		
0.8%Nd,5%Y : CaF ₂	1054	24	296	3.1	
Nd: phosphate glass	1054	21~26	330	3.6~4.2	[17]
Nd: silicate glass	1062	28	340	2.9	[18]

最后,在 Judd-Ofelt (J-O) 理论框架之下,对以上样品进行了辐射寿命、荧光分支比、荧光量子效率的分析,为分析各种样品出光的可能性及效率提供一定的依据^[19-20]。表 2 列出了一些 J-O 参数, Ω_2 主要受近程影响, Ω_4 、 Ω_6 两参数是长程因子,代表了

体系的整体性能, Ω_4/Ω_6 是光谱质量因子, Ω_4/Ω_6 则表示 $Nd^{3+} \ ^4F_{3/2} \rightarrow \ ^4I_{11/2}$ (1060 nm) 跃迁强度大于 $\ ^4F_{3/2} \rightarrow \ ^4I_{9/2}$ (890 nm),其值越大对于 1.06 μm 发射越有利。

表 2 不同晶体振子强度参数 Ω_i ($i=2,4,6$)、质量因子 (Ω_4/Ω_6)、理论和实测荧光寿命 (τ_{rad}, τ_{em})、荧光量子效率 (η) 和最大发射截面 (σ_{em})

Table 2 J. O. parameters Ω_i ($i=2, 4, 6$), spectroscopic quality factor (Ω_4/Ω_6), theoretical and measured emission lifetimes (τ_{rad}, τ_{em}), fluorescence quantum efficiency (η) and maximum emission cross section (σ_{em}) of different crystals

Crystal	$\Omega_2 / (10^{-20} cm^2)$	$\Omega_4 / (10^{-20} cm^2)$	$\Omega_6 / (10^{-20} cm^2)$	Ω_4 / Ω_6	$\tau_{rad} / \mu s$	$\tau_{em} / \mu s$	$\eta / \%$	$\sigma_{em} / (10^{-20} cm^2)$
0.6%Nd,5%Y : CaF ₂	0.6253	3.4648	6.5441	0.53	434	333	76.7	3.6
0.8%Nd,5%Y : CaF ₂	0.5839	3.1209	5.8028	0.54	489	296	60.5	3.1

3.2 激光性能

采用 LD 抽运测试 0.6%Nd,5%Y : CaF₂ 和 0.8%Nd,5%Y : CaF₂ 晶体的激光输出功率随着抽运功率的变化曲线,如图 6、图 7 所示。实验中采用 0.6%Nd,5%Y : CaF₂ 晶体在 1.56 W 的抽运功率下获得了 413.3 mW 的连续激光输出,斜率效率达到 28.15%;0.8%Nd,5%Y : CaF₂ 晶体在吸收 1.98 W 抽运功率下得到最大输出功率 433.3 mW,斜率效率达到 23.5%。对比发现 0.6%Nd,5%Y : CaF₂ 晶体具有更好的激光性能。

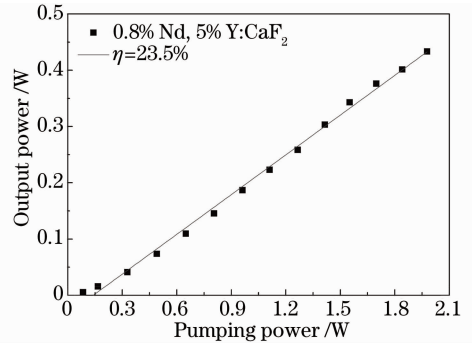


图 7 0.8%Nd,5%Y : CaF₂ 晶体的激光输出功率随抽运功率变化的曲线

Fig. 7 Laser output power versus pumping power of 0.8%Nd,5%Y : CaF₂ crystal

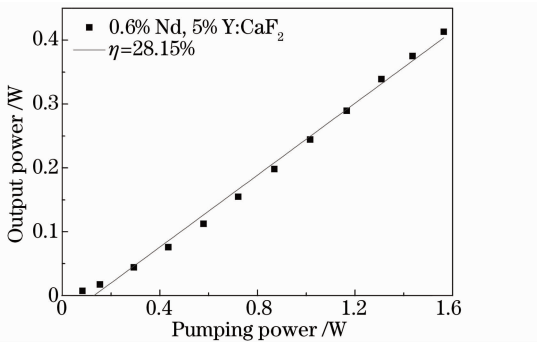


图 6 0.6%Nd,5%Y : CaF₂ 晶体的激光输出功率随抽运功率变化的曲线

Fig. 6 Laser output power versus pumping power of 0.6%Nd,5%Y : CaF₂ crystal

4 结 论

采用温梯法生长 0.6%Nd,5%Y : CaF₂ 和 0.8%Nd,5%Y : CaF₂ 晶体,并对晶体的光谱和激光性能进行了研究。通过对两种晶体的吸收光谱和发射光谱分析,发现在共掺相同浓度 Y³⁺ 的情况下,0.6%Nd,5%Y : CaF₂ 晶体具有比 0.8%Nd,5%Y : CaF₂ 晶体更大的发射带宽、更长的荧光寿命、更高的荧光量子效率和更大的发射截面,并具有和钕玻璃等同的光谱性质。最后,对在 LD 抽运下测试得到的两种晶体的激光性能进行了分析,发现

0.6%Nd,5%Y:CaF₂晶体具有更好的激光性能。采用0.6%Nd,5%Y:CaF₂晶体获得了斜率为28.15%、最大功率为413.3 mW的连续激光输出。预测最佳掺杂浓度范围为0.5%~0.6%Nd,5%Y:CaF₂。Nd:CaF₂中共掺Y³⁺可有效抑制浓度猝灭效应,改善晶体的光谱和激光性能,有利于获得较高激光效率下的连续激光输出。

参 考 文 献

- 1 Keller U. Recent developments in compact ultrafast lasers[J]. *Nature*, 2003, 424(6950): 831-838.
- 2 Deguil N, Mottay E, Salin F, *et al.*. Novel diode-pumped infrared tunable laser system for multi-photon microscopy[J]. *Microsc Res Tech*, 2004, 63(1): 23-26.
- 3 Bourquin S, Aguirre A D, Hartl I, *et al.*. Ultrahigh resolution real time OCT imaging using a compact femtosecond Nd:Glass laser and nonlinear fiber[J]. *Opt Express*, 2003, 11(24): 3290-3297.
- 4 Yoshida A, Schmidt A, Petrov V, *et al.*. Diode-pumped mode-locked Yb:YCOB laser generating 35 fs pulses[J]. *Opt Lett*, 2011, 36(22): 4425-4427.
- 5 Zaouter Y, Didierjean J, Balembois F, *et al.*. 47-fs diode-pumped Yb³⁺:CaGdAlO₄ laser[J]. *Opt Lett*, 2006, 31(1): 119-121.
- 6 Zhang Qingli, Zhou Wenlong, Liu Wenpeng, *et al.*. Crystal growth by czochralski method and spectral properties of Yb³⁺:GdT₂O₇[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(3): 849-853.
张庆礼, 周文龙, 刘文鹏, 等. Yb³⁺:GdT₂O₇的提拉法晶体生长和光谱特性[J]. *光学学报*, 2010, 30(3): 849-853.
- 7 Agnesi A, Greborio A, Pirzio F, *et al.*. 40-fs Yb³⁺:CaGdAlO₄ laser pumped by a single-mode 350 mW laser diode[J]. *Opt Express*, 2012, 20(9): 10077-10082.
- 8 Pugžlys A, Andriukaitis G, Sidorov D, *et al.*. Spectroscopy and lasing of cryogenically cooled Yb, Na:CaF₂[J]. *Appl Phys B*, 2009, 97(2): 339-350.
- 9 Au J A, Loesel F H, Morier-Genoud F, *et al.*. Femtosecond diode-pumped Nd:glass laser with more than 1 W of average output power[J]. *Opt Lett*, 1998, 22(4): 271-273.
- 10 Ai Qingkang, Chang Liang, Chen Meng, *et al.*. Thermal Analysis of Nd:YVO₄ Pumped by 808 nm and 888 nm[J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(4): 0402001.
艾庆康, 常亮, 陈檬, 等. 808 nm与888 nm抽运Nd:YVO₄热效应分析[J]. *中国激光*, 2011, 38(4): 0402001.
- 11 Catlow C R A, Chadwick A V, Greaves G N, *et al.*. Direct observations of the dopant environment in fluorites using EXAFS[J]. *Nature*, 1984, 312(5995): 601-604.
- 12 Friebe F, Druon F, Boudeille J, *et al.*. Diode-pumped 99 fs Yb:CaF₂ oscillator[J]. *Opt Lett*, 2009, 34(9): 1474-1476.
- 13 Ge Wenqi, Chai Lu, Yan Jie, *et al.*. Laser diode-pumped continuous-wave mode-locked Yb,Na:CaF₂ Laser[J]. *Chinese J Lasers*, 2010, 37(11): 2803-2806.
葛文琦, 柴路, 闫杰, 等. 半导体激光器抽运的连续锁模铽钠共掺氟化钙激光器[J]. *中国激光*, 2010, 37(11): 2803-2806.
- 14 Siebold M, Hornung M, Boedefeld R, *et al.*. Terawatt diode-pumped Yb:CaF₂ laser[J]. *Opt Lett*, 2008, 33(23): 2770-2772.
- 15 Fernandez J, Oleaga A, Azkargorta J, *et al.*. Nd³⁺ laser spectral dynamics in CaF₂-YF₃-NdF₃ crystals[J]. *Opt Mater*, 1999, 13(1): 9-16.
- 16 Alimov O K, Basiev T T, Doroshenko M E, *et al.*. Investigation of Nd³⁺ ions spectroscopic and laser properties in SrF₂ fluoride single crystal[J]. *Opt Mater*, 2012, 34(5): 799-802.
- 17 Campbell J H, Suratwala T I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers[J]. *J Non-Crys Solids*, 2000, 263(1): 318-341.
- 18 Weber M J. Science and technology of laser glass[J]. *J Non-Crys Solids*, 1990, 123(1): 208-222.
- 19 Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions[J]. *Phys. Rev*, 1962, 127(3): 750-761.
- 20 Ofelt G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions[J]. *J Chem Phys*, 1962, 37(3): 511-520.

栏目编辑:韩峰