

Yb·YCOB 晶体制备及其光谱与 激光二极管抽运激光特性*

孟宪林 张怀金 祝 俐 孙连科 刘雪松

(山东大学晶体材料国家重点实验室, 晶体材料研究所, 济南 250100)

Wang Pu Dewes J M

(Centre for Laser and Applications, Macquarie University, Sydney, NSW 2109, Australia)

摘 要 研究了 Yb·YCa₄O(BO₃)₃(简称 Yb·YCOB)的多晶制备和单晶生长,成功地合成了光学质量优良、掺 Yb 原子数分数为 20% 的 Yb·YCOB 单晶。测量了该晶体的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命,并进行了激光二极管(LD)为抽运源的激光实验。实现了 Yb·YCOB 晶体 10 mW 的红外激光输出。观测并记录到自倍频二次谐波。

关键词 Yb·YCa₄O(BO₃)₃, 晶体生长, 光谱, 激光特性。

1 引 言

GdCa₄O(BO₃)₃(简称 GdCOB)和 YCa₄O(BO₃)₃(简称 YCOB)单晶属单斜晶系, C_2^3-Cm 空间群。它既可作为激光基质,又有良好的非线性光学特性和很高和光损伤阈值。纯的和掺入激活离子的这两类晶体是很有应用前景的倍频或激光自倍频材料,现已受到学术界的极大关注,并成为激光材料最新的研究热点^[1-4]。1998 年报道的 Yb·YCOB 单晶是具有荧光寿命长(是 Yb·YAG 的 2.4 倍)、吸收波段宽、非线性系数大及能实现激光自倍频运转等优点的新材料^[3]。它是激光倍频和激光自倍频晶体的新品种,具有重要的研究意义和应用价值。本文对该晶体的多晶制备、单晶生长、各元素在晶体生长中的分凝效应进行了实验研究;用引上法(Czochralski 法)成功生长出具有优良光学质量的 Yb·YCOB 单晶;对该晶体样品进行了吸收与荧光光谱及荧光寿命测量;并用激光二极管抽运 Yb·YCOB,实现了波长 1032 nm 的红外激光发射。在测量荧光光谱时,观测到了相当强的自倍频绿光。激光二极管抽运 Yb·YCOB 获得成功标志着这种材料向实用化和商品化方向迈进了一大步。

2 实验与结果

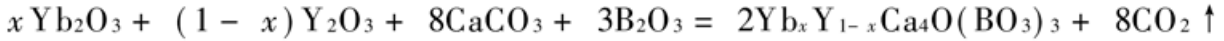
2.1 多晶料制备

制备优良的 Yb·YCOB 多晶是生长优质 Yb·YCOB 单晶的必要前提。采用高纯度(杂质

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1998-11-02; 收到修改稿日期: 1998-12-21

含量低于 0.01%) Y_2O_3 、 $CaCO_3$ 、 B_2O_3 和 Yb_2O_3 化学试剂为起始原料, 按



进行称量, x 值可根据需要设定。本研究取 $x = 0.2$ 。为保证组分配比准确和固相反应的顺利进行, 称量前各种试剂必须进行去除吸附水的处理, 并进行研细和通过 50 目左右筛孔。将称量后的各种试剂充分混匀, 压制成型, 装入 Pt 坩埚中进行烧结。制定烧结程序时要考虑到各组元熔点或分解温度, 避免过快的分解挥发可能引起的组分偏离。经适当温度程序的烧结过程可以保证固相反应进行完全, 得到优质 $Yb \cdot YCOB$ 多晶, 作为生长单晶的备料。

2.2 单晶体生长

采用引上法技术从感应加热的高熔点贵金属坩埚中生长单晶体。原料为事先合成好的白色 $Yb \cdot YCOB$ 多晶, 生长出的晶体无色透明。实验表明, 沿 b 轴方向提拉生长容易获得无开裂的高光学质量单晶。晶体生长速率为 1~3 mm/h, 转速为 10~30 rpm。设计单晶生长区附近温度分布的指导思想是要造成这样一种温场, 即固液相界面附近要保持足够大的温度梯度, 而界面上温度梯度则尽量小, 同时考虑尽可能保持温度分布的圆柱形对称。

2.3 元素分凝效应

由于原料中的各元素在晶体生长过程中存在不同程度的分凝效应, 晶体的组成与其多晶料组成通常有些差别。为搞清这些差别, 对新料首次长出的晶体上部取样进行了组分的 X-射线荧光分析和化学分析。根据分析结果算出的各元素在生长过程中的有效分凝系数分别为: $k_{\text{eff}}(Yb) = 1.1$, $k_{\text{eff}}(Y) = 1.0$, $k_{\text{eff}}(Ca) = 1.0$, $k_{\text{eff}}(B) = 0.94$ 。

分析数据表明, 该晶体组成对原料的偏离不算太大, 元素分凝效应不很严重。

2.4 吸收光谱

晶体的吸收光谱是选择抽运光波长和偏振方式的依据。为此, 对 $Yb \cdot YCOB$ 晶体进行了吸收光谱测量。测量结果表明, 该晶体在紫外区的透光截止波长为 252 nm; 252~280 nm 波段, 透过率迅速提高; 280~2450 nm 范围内, 大部分区域无明显吸收, 只有 850~1050 nm 的一个宽吸收带, 如图 1 所示。其中最强吸收峰波长为 976.4 nm, 可据此确定抽运源的发射波长。图 2 是其偏振吸收光谱。由图 2 可以看出, 晶体在 976.4 nm 处 $E // x$ 方向的偏振光吸收最强, 这可作为选取抽运方向和偏振方式的参考。

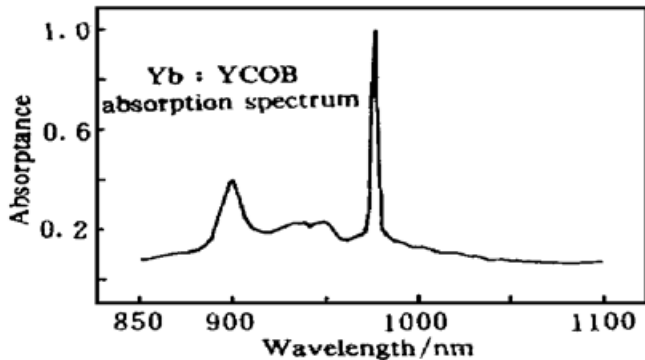


Fig.1 The absorption spectrum of $Yb \cdot YCOB$ crystal

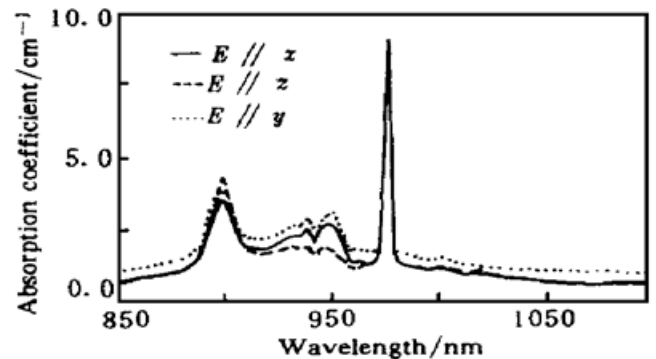


Fig.2 The polarization absorption spectrum of $Yb \cdot YCOB$ crystal

2.5 荧光光谱与荧光寿命

图 3 和图 4 分别是 $Yb \cdot YCOB$ 晶体非偏振与偏振荧光光谱, 测量时所用激励光波长为 963 nm。由图可知, $Yb \cdot YCOB$ 晶体具有很宽的红外发射带, 波长范围约为 940~1100 nm,

其中有 5 个明显的发射峰(波长 963 nm 的小峰为激励光)。最强发射峰波长为 976.4 nm 与最强吸收峰波长相同。次强峰波长为 1032.4 nm, 它有较大应用价值。

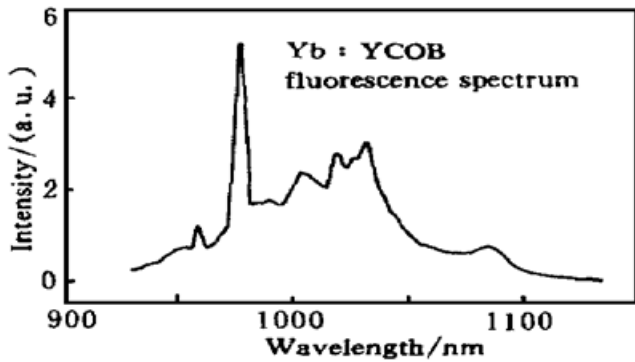


Fig. 3 The fluorescence spectrum of Yb:YCOB crystal

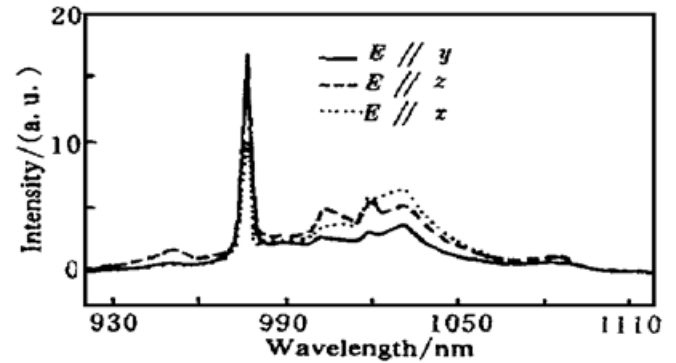


Fig. 4 The polarization fluorescence spectrum of Yb:YCOB crystal

在测定晶体荧光谱的同时, 还观测并记录到了可见荧光, 如图 5 所示。可见荧光波长大约是红外荧光波长的一半, 而且其强度表现出对激励光强度的平方依赖关系。根据上述实验结果, 对比图 3 和图 5, 可认为所观测到的可见荧光是晶体基频荧光和激励光的自倍频输出。

晶体荧光谱为晶体镀膜和激光谐振腔的设计提供了实验依据。

对 Yb 原子数分数为 20% 的 YCOB 晶体进行的荧光寿命测量表明, 它的荧光寿命为 2.28 ms, 是 Yb:YAG 晶体的 2.4 倍(Yb:YAG 荧光寿命为 0.95 ms)。

2.6 激光二极管抽运的激光实验

文献[3]中所用抽运源是钛宝石连续激光器和 Cr:LiSAF 脉冲激光器。尚未见到用激光二极管抽运 Yb:YCOB 进行激光实验的报道。

用两只二极管作抽运源, 功率分别为 2 W 和 0.8 W, 发射尺寸分别为 $1 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ 和 $1 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ 。用温度调谐将发射波长调整到 976.4 nm, 并对 Yb:YCOB 样品进行泵浦。晶体为厚度 1.86 mm 的 y 切样品, 未经镀膜。谐振腔为平凹结构。平面输入镜镀对 1030 nm~1100 nm 高反 ($R > 99.5\%$) 和对 976 nm 增透 ($T = 92\%$) 的介质膜。输出镜是曲率半径 5 cm 的凹透镜, 镀对 1030~1100 nm 的高反膜 ($R = 99\%$)。

初步实验结果表明, 激光二极管发射功率为 1.7 W 时, 被激光工作物质吸收的功率仅为 1020 mW。在 20°C 下, 输出基频光功率为 10 mW, 抽运阈值约 800 mW。

3 讨 论

1) 由于作为激光工作物质的 Yb:YCOB 晶体样品未镀增透膜, 存在明显的反射损耗。样品厚度与其对抽运光的吸收不相匹配, 也会导致抽运光的透射损失。这些因素对激光转换效率有一定的不利影响。

2) 作为抽运源的激光二极管, 由于其激光发射尺寸较大, 故抽运光功率密度较低。对准三能级激光器而言, 抽运光束质量和功率密度是十分关键的因素。若使用更高功率和更高亮

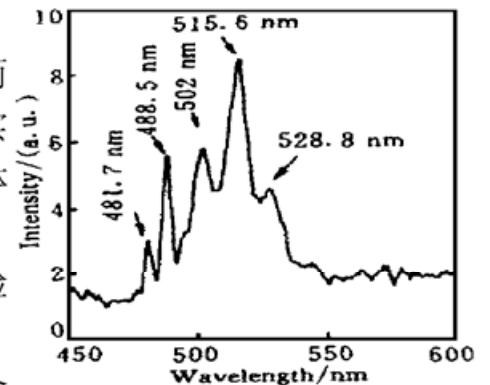


Fig. 5 Visible luminescence of Yb:YCOB crystal

度的光纤耦合激光二极管作为抽运源,将会大大改善 Yb·YCOB 原型激光器的激光性能。

3) Yb·YCOB 晶体样品和激光腔装置均未经过优选,激光实验仅仅是初步的和演示性的。在材料和激光装置方面尚有相当大的改进余地。

4) Yb·YCOB 晶体所产生的基频荧光波长正处于其室温下可以倍频的波长范围之内。在荧光谱的测量过程中实验系统可能在一定程度上满足了二次谐波产生的条件,演示出了自倍频现象。这个问题及该晶体的激光自倍频工作有待进一步深入研究。

结 论 1) 光学质量优良的 Yb·YCOB 单晶可以用生长周期较短的引上法人工合成。在合成过程中,各元素均无大的分凝效应。

2) Yb·YCOB 晶体激光器可以用激光二极管作抽运源,从而可以制成结构紧凑的微型固态红外激光器或自倍频激光器。这对该晶体及其器件可能的开发应用有重要意义。

感谢山东大学杨兆荷高级工程师在晶体吸收光谱测量方面给予很大帮助。

参 考 文 献

- [1] Mougel F, Aka G, Kahn-Harari A. Infrared laser performance and self-frequency doubling of $\text{Nd}^{3+} \cdot \text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3(\text{Nd} \cdot \text{GdCOB})$. *Opt. Materials*, 1997, **8**(3): 161~ 173
- [2] Iwai M, Kobayashi T, Furuya H *et al.*. Crystal growth and optical characterization of rare-earth (Re) calcium oxyborate $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (Re= Y or Gd) as new nonlinear optical materials. *Japan J. Appl. Phys.*, 1997, **36**(2, 3): 276~ 279
- [3] Chai B H T, Hammons D A, Eichemholz J M *et al.*. Lasing, second harmonic conversion and self-frequency doubling of Yb·YCOB ($\text{Yb} \cdot \text{YCa}_4\text{B}_3\text{O}_{10}$). *OSA Trends in Optics and Photonics on Advanced Solid State Lasers*, 1998, **19**: 59~ 61
- [4] 孟宪林, 张怀金, 祝 俐等. $\text{Nd} \cdot \text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ 单晶研制成功并实现基频和自倍频激光运转. *中国激光*, 1998, **A25**(10): 876

Preparation, Spectra and LD-Pumped Laser Performance of Yb·YCOB Crystal

Meng Xianlin Zhang Huaijin Zhu Li Sun Lianke Liu Xuesong

(National Laboratory of Crystal Materials, Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

Wang Pu Dewes J M

(Centre for Lasers and Applications, Macquarie University, Sydney, NSW 2109, Australia)

(Received 2 November 1998; revised 21 December 1998)

Abstract Polycrystalline material preparation and single crystal growth of $\text{Yb} \cdot \text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3(\text{Yb} \cdot \text{YCOB})$ have been studied. The 20% atom fraction Yb doped Yb·YCOB single crystal with high optical quality has been grown by the Czochralski method. The absorption spectra, fluorescence spectra and fluorescence lifetime of Yb·YCOB were measured. Laser operation of Yb·YCOB crystal pumped by diodes was demonstrated and 10 mW of 1032 nm laser output was obtained using 976 nm pump diodes. A self-frequency-doubling green light was also observed.

Key words $\text{Yb} \cdot \text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, crystal growth, spectrum, laser performance.