

Tm:YLiF₄激光晶体的生长及性能研究

陈光珠¹ 杭 寅¹ 彭海燕¹ 张连翰¹ 尹继刚^{1,2} 熊 婧^{1,2} 何晓明¹ 徐剑秋³

¹中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800
²中国科学院研究生院, 北京 100049
³上海交通大学物理系, 上海 200240

摘要 选择中频电磁感应加热提拉法生长出了透明、基本无散射和气泡、无包裹物的高质量钬(Tm)取代钇(Y)的原子数分数为 2% 的 Tm:YLiF₄(YLF), 并采用 X 射线衍射(XRD)法对晶体进行了物相分析。测试 Tm:YLF 晶体的吸收光谱并计算了 Tm 离子对不同波长的吸收系数和吸收截面。同时测定其荧光光谱并分析了³H₄—³F₄和³F₄—³H₆跃迁产生的发射峰。对 Tm:YLF 晶体进行了激光实验, 当输入功率为 160 W 时, 获得了 54.4 W 的激光输出, 斜率效率为 35.6%, 最大光光转换效率为 31.2%。

关键词 材料; 2 μm 激光晶体; Tm:YLF; 提拉法; 激光输出

中图分类号 O78 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0116002

Growth and Spectral Properties of Tm:YLiF₄ Crystals

Chen Guangzhu¹ Hang Yin¹ Peng Haiyan¹ Zhang Lianhan¹ Yin Jigang^{1,2}
Xiong Jing^{1,2} He Xiaoming¹ Xu Jianqiu³

¹Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China
²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
³Department of Physics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Abstract High optical quality 2% number fraction of thulium replacement yttrium atoms Tm:YLiF₄ (YLF) crystal is successfully grown by the Czochralski technique with the medium frequency induction heating furnace. The structure of Tm:YLF crystal is determined by the precise X ray diffraction (XRD) measurement. And the spectral properties of Tm:YLF crystal are studied and analyzed by absorption and fluorescence spectra. Absorption coefficient and absorption section of Tm ion at different wavelengths are calculated. At room temperature, Tm:YLF_{slabs made} by 2% thulium-doped single crystal are end-pumped by a laser diode stack at wavelength of 793 nm. Laser output of 54.4 W continuous wave power at 160 W input power is achieved, corresponding to an optical efficiency of 31.2%.

Key words materials; 2 μm laser crystal; Tm:YLF; Czochralski method; laser output

OCIS codes 160.3380; 140.2020; 300.1030; 300.2530; 300.6560

1 引 言

2 μm 波段激光对人眼安全, 易获得高质量的光束, 可以实现激光二极管(LD)直接抽运和小型化。随着大功率 InGaAs 二极管激光器的发展, 掺 Tm 的 2 μm 波段激光晶体日益受到人们的广泛重视,

由于水分子对 2 μm 波段光波有较强的吸收能力, 这使得 2 μm 波段激光在军事、雷达、医疗卫生、环境保护等方面均有重要的应用价值。当前获得 2 μm 波段激光的方法主要是将发光激活离子作为杂质掺杂在基质化合物中, 采用 800 nm 附近的 LD 抽运该

收稿日期: 2010-05-17; 收到修改稿日期: 2010-06-08

作者简介: 陈光珠(1981—), 男, 硕士研究生, 工程师, 主要从事激光晶体方面的研究。E-mail: gzhchen@siom.ac.cn

导师简介: 杭 寅(1962—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事激光晶体及半导体材料等方面的研究。

E-mail: yhang@siom.ac.cn

化合物,从而获得 $2\ \mu\text{m}$ 的激光,主要掺杂离子为 Tm, Ho 等三价稀土离子^[1~10]。

目前常用的基质化合物有: YAG、YAP、YLiF₄ (YLF)等, YLF 具有四方晶系结构,对称性 I_4^1C ,空间群 $I4_1/a$, YLF 晶体在紫外光谱区吸收损耗小,非线性折射系数小,非常适合三价稀土离子(如 Tm³⁺、Ho³⁺)的掺杂,任一三价稀土离子即可取代 Y³⁺ 格位,而无需电荷补偿。掺三价离子的 YLF 晶体具有较高的光存储容量,与 YAG 晶体相比, YLF 晶体具有较高的斜率效率和较低的阈值,热稳定方面 YLF 晶体比 YAG 晶体更好。同时 YLF 是一种低声子能材料,其上转换损耗小、抗光学损伤能力较强、没有热诱发的双折射和输出激光线偏振^[11~16],是一种非常优异的 $2\ \mu\text{m}$ 波段激光材料。M. Schellhorn 等^[17]报道采用 Tm:YLF 获得了输出功率高达 148 W,斜率转换为 32.6%,这是目前文献可以查到的 Tm:YLF 激光晶体所获得的最高激光输出。

本文采用提拉法生长出 $\Phi 35\ \text{mm} \times 70\ \text{mm}$ 的透明完整 Tm 代 Y 原子数分数为 2% 的 Tm:YLF 晶体,并对晶体进行了结构分析。测试并分析了 Tm:YLF 晶体的吸收光谱和荧光光谱,计算了不同波长主要吸收峰的吸收系数和吸收截面,最后对晶体进行了激光实验,获得了 54.4 W 的激光输出,最大光-光转换效率为 31.2%。

2 晶体生长及光谱性能表征

2.1 晶体生长

实验采用高纯(摩尔分数 $n > 99.99\%$)原料 LiF、YF₃ 以及 TmF₃,将原料在烧料炉中 $300\ ^\circ\text{C}$ 恒温 12 h 除去原料中的 H₂O 以及其他易挥发杂质,然后按照下列化学式配料:

Tm 代 Y 原子数分数 2% 的 Tm:YLF₄:

$$0.54n(\text{LiF}) + 0.46n[0.02n(\text{TmF}_3) + 0.98n(\text{YF}_3)] = \text{Tm}_{0.0089} : \text{Li}_{0.54} \text{Y}_{0.45} \text{F}_{1.92}$$

式中 0.02 为熔体中 Tm 离子占基质中 Y 离子数的摩尔分数。考虑到 LiF₃ 的挥发性, LiF₃ 需要稍微过量。采用西安理工大学工厂生产的 TDL-J50A 型单晶炉,中频感应加热提拉法生长。所用的铂金坩锅尺寸为 $\Phi 60\ \text{mm} \times 40\ \text{mm}$,一次性投料 350 g,采用 a 向纯 YLF 晶体籽晶,晶体的提拉速度为 $0.8 \sim 1.2\ \text{mm/h}$,转速为 $12 \sim 25\ \text{r/min}$,用 C 及 N₂ 保护气体,在 $850\ ^\circ\text{C}$ 下恒温 15 h,控制微凸界面生长,生长完成后降温速率为 $30\ ^\circ\text{C/h} \sim 5\ ^\circ\text{C/h}$,整个生长

周期约需 3 d。在上述工艺参数条件下生长出透明、完整不开裂,内部无包裹物的高质量 Tm 代 Y 原子数分数 2% 的 Tm:YLF 晶体,如图 1 所示,晶体尺寸约为: $\Phi 35\ \text{mm} \times 70\ \text{mm}$,重量约 183 g。



图 1 提拉法生长的 Tm 代 Y 原子数分数 2% 的 Tm:YLF 晶体

Fig. 1 Grown 2% Tm:YLF crystal by Czochralski method

2.2 晶体结构研究

从晶体中取小块磨成粉状,用 X 射线衍射 (XRD) 法对晶体进行物相分析,并推算晶体的晶胞参数,衍射仪为 XDC-100 型 Guinier-Hagg 相机,波长为 $0.1540598\ \text{nm}$,管电压和管电流分别为 $40\ \text{kV}$ 和 $100\ \text{mA}$,扫描速度和范围为 $4^\circ/\text{min}$ 和 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。如图 2 和图 3 所示分别为 (2% Tm 代 Y) Tm:YLF 和纯 YLF 的 XRD 谱。

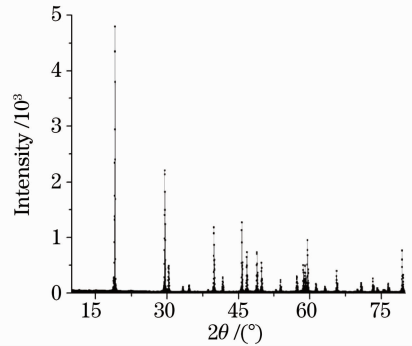


图 2 Tm 代 Y 原子数分数为 2% 的 Tm:YLF 晶体 XRD 谱

Fig. 2 Powder XRD pattern of (2%) Tm:YLF

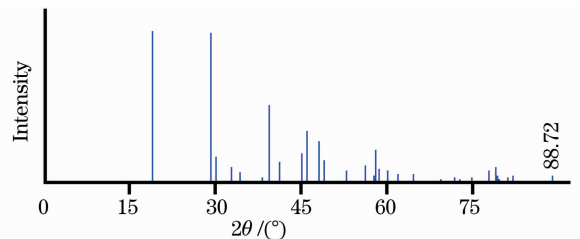


图 3 纯 YLF 晶体的 XRD 谱

Fig. 3 Powder XRD pattern of undoped YLF

从图2和图3的比较可以看出 Tm:YLF 和纯 YLF 的衍射图谱基本一致,没有出现杂峰,说明掺杂后结晶良好,呈现完整的 YLF 相。根据衍射谱图计算 Tm:YLF 的晶胞参数 $a = 0.51687 \text{ nm}$, $c = 1.07327 \text{ nm}$, 晶胞体积为 286.7267 nm^3 ; 对比纯的 YLF 的晶胞参数 $a = 0.5171 \text{ nm}$, $c = 1.0738 \text{ nm}$, 可以看出掺入 Tm^{3+} 后晶胞参数和晶胞体积变小了,这是由于 Tm^{3+} 半径 (0.087 nm) 比 Y^{3+} 半径 (0.089 nm) 略小。

2.3 晶体光谱性能研究

2.3.1 吸收光谱

取尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的 a 向 Tm:YLF 晶片,双面抛光,室温条件下运用 JASCO-570UV/VIS 光谱仪测定其非偏振吸收光谱,测试波长范围 $200 \sim 3000 \text{ nm}$,如图4所示。

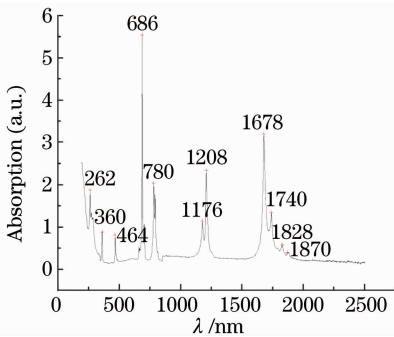


图4 Tm代Y原子数分数2%的Tm:YLF的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of (2%) Tm:YLF crystal

从图中可以看出 Tm:YLF 在测试范围内有7个强吸收峰,中心波长分别为 262, 360, 464, 686, 780, 1208 和 1678 nm, 分别对应基态 $^3\text{H}_6$ 到激发态 $^3\text{P}_2$, $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_2$, $^3\text{F}_3$, $^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_5$ 和 $^3\text{F}_4$ 的跃迁。其中从基态 $^3\text{H}_6$ 到 $^3\text{F}_2$, $^3\text{F}_3$ 和 $^3\text{H}_4$ 跃迁由于与商用激光二极管具有良好匹配性值得关注,根据吸收光谱和光密度,计算出 686 nm 吸收峰的吸收系数 3.46 cm^{-1} , 吸收截面为 $1.22 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 吸收半峰全宽(FWHM)为 8.8 nm, 780 nm 吸收峰吸收系数为 1.59 cm^{-1} , 吸收截面为 $0.56 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, FWHM 为 9.3 nm。

2.3.2 荧光光谱

采用 NikonG250 光谱测试仪,抽运源为 808 nm AlGaAs 激光二极管,测试范围 $1200 \sim 2400 \text{ nm}$,分辨率 0.5 nm,采用与吸收光谱的同批加工的 Tm:YLF 测试片,测试的荧光光谱如图5所示。

由图可以看出, $^3\text{F}_4 - ^3\text{H}_6$ 的跃迁发射范围是

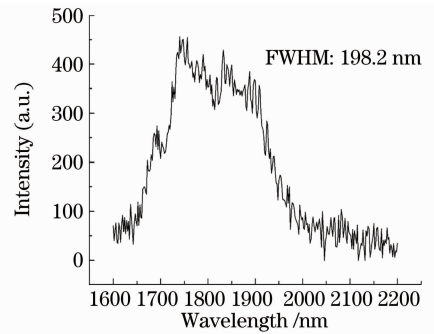


图5 Tm代Y原子数分数2%的Tm:YLF的荧光光谱
Fig. 5 Fluorescence spectrum of (2%) Tm:YLF crystal excited with 808 nm laser radiation

$1600 \sim 2200 \text{ nm}$, 中心波长是 $1.8 \mu\text{m}$ 左右, FWHM 为 198.2 nm, 有可能获得对人眼安全的 $2.0 \mu\text{m}$ 波段连续可调谐激光输出。

3 晶体激光实验

激光实验选用的 Tm:YLF 晶体切割方向为 $a \times c \times a$, 尺寸为 $6 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$, 光学加工要求: 1) 不平行度小于 $10''$; 2) 平面度: $N \leq \lambda/4$, $\Delta N \leq \lambda/8$; 3) 光洁度: 40/20。镀膜要求: 双 $a \times c$ 面镀 795 nm 增透膜 ($T > 90\%$), 镀 1910 nm 增透膜 ($T > 99.5\%$)。

实验装置如图6所示。抽运源采用快轴准直的二极管激光器阵列,最大输出功率为 240 W, 连续波输出,中心波长为 795 nm,最大工作电流为 110 A,快轴发散角小于 1° ,抽运光经过由三个透镜组成的准直聚焦系统入射到 Tm:YLF 板条的一个端面,入射的抽运光斑的尺寸为 $5 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$ 。

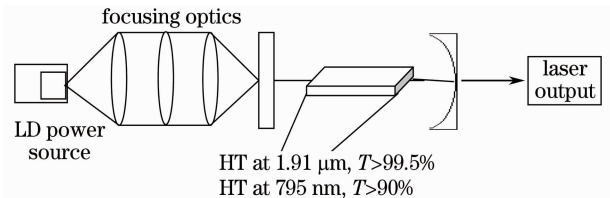


图6 激光实验装置图

Fig. 6 Schematic of the laser set-up

Tm:YLF₄ 晶体激光实验是激光谐振腔选择平-凹腔,腔长 32 mm,凹面镜的曲率半径为 600 mm。输入镜镀有 795 nm 波长增透膜 ($R < 0.5\%$), 1910 nm 波长高反膜 ($R > 99.5\%$); 输出镜镀 1910 nm 波长高反膜 ($R \approx 90\%$)。实验中将晶体采用钎焊工艺与纯铜微通道热沉焊接,微通道热沉再经过通水冷却。

Tm:YLF 晶体激光实验在水冷温度 18 °C 下进行,激光谐振腔选择平-凹腔,阈值功率为 12 W,当输入功率为 160 W 时,获得了 54.4 W 的激光输出,激光中心波长为 1910 nm,斜率效率为 35.6%,最大光-光转换效率为 31.2%,激光功率曲线如图 7 所示。

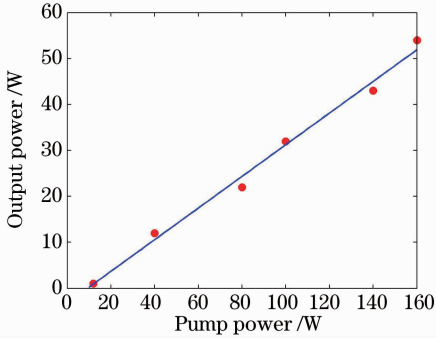


图 7 Tm:YLF 晶体在 793 nm 连续激光抽运下的激光功率曲线

Fig. 7 Output power curve of the Tm:YLF slab lasers pumped with 793 nm continuous wave LD stack

4 结 论

本文采用感应加热提拉法生长出透明、基本无散射和气泡、无包裹物的高质量 Tm:YLF 单晶,并通过 XRD 射线衍射进行了物相分析,证明了掺入 Tm³⁺ 后结晶良好,并计算了晶胞参数。通过测定其吸收光谱分析了 Tm:YLF 从基态³H₆ 到³F₂,³F₃ 和³H₄ 跃迁,并计算了吸收系数和吸收截面及吸收线宽;测定其荧光光谱分析了³H₄—³F₄ 和³F₄—³H₆ 跃迁产生的发射峰,证明了用 Tm:YLF 有可能获得对人眼安全的 2.0 μm 波段连续可调谐激光输出。最后进行了 Tm:YLF 激光实验,在 793 nm 连续激光抽运下,输入功率为 160 W 时获得了 54.4 W 的激光输出,光转换效率为 31.2%。

参 考 文 献

1 Hang Yin, Xu Jianqiu, Yang Yong *et al.*. Obtaining watt-grade

- output from Cr²⁺:ZnSe laser crystal in middle-infrared band[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 587
- 杭寅,徐剑秋,杨勇等. Cr²⁺:ZnSe 激光晶体在中红外波段获得瓦级输出[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 587
- 2 Elder, Ian F, Payne, John. Diode-pumped room-temperature Tm:YAP laser[J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(33): 8606~8610
- 3 I. F. Elder, M. J. P. Payne. YAP versus YAG as a Diode-pumped Host for thulium[J]. *Opt. Commun.*, 1998, **148**(4-6): 265~269
- 4 Eric C. Honea, Raymond J. Beach *et al.*. 115-W Tm:YAG diode-pumped solid-state laser[J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1997, **33**(9): 1592~1600
- 5 Wenjie Xie, Kin Seng Lai. Thermal investigation of a 120 W Tm:YAG Laser[C]. *SPIE*, 2001, **4595**: 1~8
- 6 R. J. Beach, S. B. Sutton, E. C. Honea *et al.*. High power 2 μm diode-pumped Tm:YAG laser [C]. *SPIE*, 1996, **2689**: 168~175
- 7 Jacob I. Mackenzie, Cheng Li, David P. Shepherd *et al.*. Modeling of high-power continuous-wave Tm:YAG side-pumped double-clad waveguide lasers[J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 2002, **38**(2): 222~230
- 8 Sullivan A. C., Wagner G. J.. High power Q-switched Tm:YAlO₃ lasers[C]. *Advanced Solid-State Photonics*, Santa Fe, New Mexico, Feb., 2004
- 9 Bordin N. I., Kryukov P. V.. Diode-pumped cw Tm³⁺:YAlO₃ Laser[J]. *Quantum Electron.*, 2005, **35**(6): 511~514
- 10 M. Schellhorn, S. Ngcobo, C. Bolling. High-power diode-pumped Tm:YLF slab laser[J]. *Appl. Phys. B*, 2009, **94**(2): 195~198
- 11 Nicola Coluccelli. Tm-doped LiLuF₄ crystal for efficient laser action in the wavelength range from 1.82 to 2.06 μm[J]. *Optics Letters*, 2007, **32**(14): 2040~2042
- 12 S. So, J. I. Mackenzie. High-power slab-based Tm:YLF laser for in-band pumping of Ho:YAG [C]. *SPIE*, 2008, **6871**, 68710R-10
- 13 Huang Lilei, Ji Yuanxin, Chen Xiaozhu. Spectral characteristics of Er³⁺ ions in Er:YLF Crystal[J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(12): 1708~1713
- 黄莉蕾,纪元新,陈晓竹. Er:YLF 晶体中 Er³⁺ 离子的光谱特征[J]. *光学学报*, 1996, **16**(12): 1708~1713
- 14 L. A. Pomeranz, P. A. Budni. Power scaling performance of Tm:YLF and Tm:YALO Lasers[C]. *Advanced Solid State Lasers*, 1999, **26**: 458~462
- 15 B. T. McGueki, R. T. Menzies, H. Hemmati. Efficient energy extraction from a diode pumped Q-switched Tm, Ho:YLF laser [J]. *A. Phys. Lett.*, 1992, **59**(23): 2926~2929
- 16 B. T. McGuekin, R. T. Menzies. Efficient CW diode-pumped Tm, Ho:YLF Laser with tunability near 2.067 μm[J]. *IEEE. J. Quantum Electron.*, 1992, **28**(4): 1025~1030
- 17 M. Schellhorn, S. Ngcobo, C. Bolling. High-power diode-pumped Tm:YLF slab laser[J]. *Appl. Phys. B*, 2009, **94**(2): 195~198