

一种新型自激活激光晶体材料

宁凯杰 张庆礼 陈家康 窦仁勤 王小飞 孙敦陆 殷绍唐

(中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽省光子器件与材料重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要 采用提拉法生长了尺寸为 $\phi 30\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 的自激活NdTaO₄(NTO)晶体,用Rietveld全谱拟合方法对晶体的结构进行研究,结果表明,该晶体为单斜晶系,空间群为I2/a,给出了晶体的晶格常数和密度。对晶体的室温吸收和发射光谱研究表明,其在808.5 nm和885 nm有很强的宽带吸收,在1063.5 nm波段呈现明显的宽带荧光发射,有利于发展激光二极管(LD)抽运的可调谐或超短激光。该晶体有望发展成为一种高增益的自激活微片激光增益介质。

关键词 材料;NdTaO₄晶体;自激活;晶体生长;晶体结构;光谱性能

中图分类号 O78 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.1116002

A New Self-Activated Laser Crystal Material

Ning Kaijie Zhang Qingli Chen Jiakang Dou Renqin Wang Xiaofei

Sun Dunlu Yin Shaotang

(Anhui Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract A new self-activated NdTaO₄ (NTO) crystal with the size of $\phi 30\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ is grown by Czochralski method, and its crystal structure is investigated by the Rietveld full-profile fitting method. The grown NTO crystal shows the monoclinic system, space group I2/a, and lattice constants and density are also given. The room temperature absorption and emission spectra of NTO crystal are studied. The strong broadband absorption peaks at 808.5 nm and 885 nm and the obvious broadband emission at 1063.5 nm are suitable for the laser diode (LD) pumped tunable laser or ultrashort laser. The NTO crystal can be used as a high gain self-activated microchip laser medium.

Key words materials; NdTaO₄ crystal; self-activation; crystal growth; crystal structure; spectral property

OCIS codes 160.3380; 300.1030; 300.2140

1 引言

随着新型高效率激光材料和 InGaAs 激光二极管(LD)的不断发展,全固态激光技术已经成为固体激光领域的主流。激光二极管抽运微片激光^[1-4]具有体积小、容易实现全固化、价格低廉、操作方便和使用寿命长等优点,同时还可以实现线性极化、单频和基模激光输出,并且还具有高效率、高能量和高光束质量,因而成为全固态激光发展的重要方向之一。目前,微片激光已经实现高重复频率(纳秒级)、峰值

功率数百瓦、单脉冲能量微焦耳量级的调Q脉冲^[5],在远程测量、三维成像、环境监测、微机械、微手术等方面有广阔应用前景。但是也存在一些问题,例如激光输出功率较低、高功率激光输出稳定性差等,限制了微片激光的发展。

由于微片激光的谐振腔非常短小,要实现低阈值高效率激光输出,通常要求激光材料具有大的吸收截面、长的荧光寿命和好的热导性能。对于非化学计量比激光晶体材料,高浓度掺杂可以实现对抽运光的吸

收稿日期: 2013-05-07; 收到修改稿日期: 2013-06-20

基金项目: 国家自然科学基金(90922021, 51272254, 50932005)

作者简介: 宁凯杰(1984—),男,博士研究生,主要从事光电晶体材料方面的研究。E-mail: kaijie_ning@163.com

导师简介: 张庆礼(1973—),男,研究员,博士生导师,主要从事晶体生长及性能等方面的研究。

E-mail: zql@aiofm.ac.cn(通信联系人)

收,提高抽运效率,但是浓度的增大往往不容易实现,即使能够实现高浓度掺杂也往往带来严重的浓度猝灭效应,从而影响激光效率而不利于实现激光输出。例如 Nd:YAG 晶体,合适的最高原子数分数仅有 1.5%。化学计量比激光晶体又称自激活激光晶体,常见的晶体有 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 、 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{NaNdP}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 、 Nd_3BWO_9 等,这些晶体中发光离子是晶体基质的组成部分,一方面具有高的掺杂浓度,另一方面没有严重的荧光浓度猝灭现象。因此,自激活激光晶体是一类有前景的微片激光的晶体材料。

本文研究了新型自激活钽酸铈(NTO)晶体的生长、结构及光谱性能。

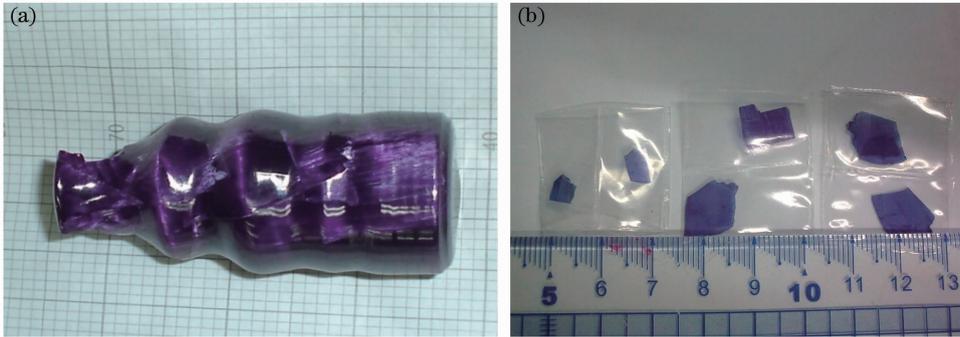


图 1 (a) 提拉法生长的 NTO 单晶;(b) 切割抛光后的 NTO 晶片

Fig. 1 (a) Single crystal of NTO grown by the Czochralski method; (b) polished slices cut from NTO crystal

2.2 X 射线粉末衍射、吸收和发射光谱

X 射线粉末衍射谱采用荷兰 PANalytical 公司的 X'pert PRO X 射线衍射仪(XRD)进行测试,测试范围 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。采用美国珀金埃尔默(Perkin Elmer)公司 Lambda 950 UV/Vis/NIR 分光光度计测试了 NTO 晶体的吸收光谱,双面抛光晶片厚度为 0.4 mm。采用法国 Jobin Yvon 公司的 Fluorolog-3-Tau 光谱仪测试了晶体的发射光谱,采用光学参量振荡器(OPO)技术产生的 432.6 nm 脉冲激光作为激发波长,监测 NTO 晶体的 1064 nm 发射光,测试荧光衰减曲线。所有测试在室温下进行。

3 结果和讨论

3.1 晶体结构表征

采用 Rietveld 全谱拟合方法用 GSAS^[6] 软件包对 NTO 的晶体结构进行了研究。全谱拟合时使用多晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($R-3c$, $a=b=0.47587\text{ nm}$, $c=1.29929\text{ nm}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $Z=6$) 作为标准样品去校正 X 射线粉末衍射的零点漂移。全谱拟合对 NTO 晶体的晶格常数(a , b , c , β)、晶胞体积(V)、晶胞中原子位置(x , y , z)、各向同性温度因子

2 实 验

2.1 晶体生长

采用高纯原料 Nd_2O_3 (6N) 和 Ta_2O_5 (5N) 按照化学计量比配制原料,经混合均匀后压制料饼,并经 1250°C 高温预烧后放入 Ir 坩埚,采用中频感应加热,用提拉法生长了尺寸为 $\phi 30\text{ mm}\times 60\text{ mm}$ 的 NTO 晶体[如图 1(a)所示],晶体生长过程中,拉速为 1 mm/h,转速为 6 r/min。晶体经 1450°C 退火后,选取没有宏观缺陷且结晶质量完好的晶体部位切割并双面抛光得到厚度为 0.4 mm 的晶片[如图 1(b)所示]。

(U_{iso})以及各向异性温度因子(A_{niso})进行了精修。图 2 给出了 NTO 的 X 射线粉末衍射的全谱拟合结果,其中带‘×’线是实验观测值 I_{obs} ,带‘·’线是计算值 I_{calc} ,实线是实验观测值和计算值的差值 $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$,表 1 给出了拟合得到的晶体结构信息,表 2 给出了各向异性温度因子。

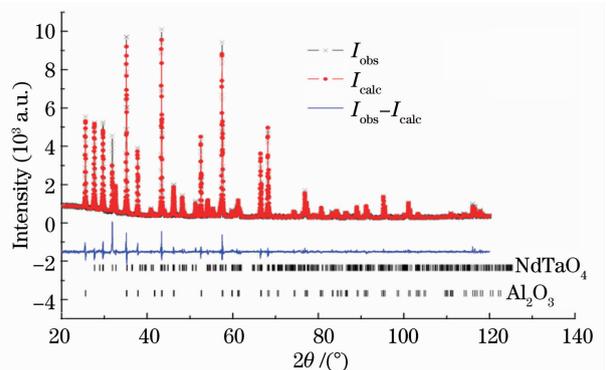


图 2 带有 Al_2O_3 标样的 NTO 多晶粉末 X 射线衍射 Rietveld 全谱拟合结果

Fig. 2 Rietveld full-profile fitting results of the X-ray powder diffraction of NTO with the standard samples of Al_2O_3

表 1 全谱拟合给出的 NTO 晶体结构参数

Table 1 Crystal structural parameters of NTO crystal obtained by Rietveld full-profile fitting

Atom	Site ^a	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	<i>g</i> ^b	<i>U</i> _{iso} /nm ²
Nd	4e	0.25, 0.120706, 0	1	0.00018
Ta	4e	0.25, 0.649375, 0	1	0.00012
O1	8f	0.025061, 0.685211, 0.283213	1	0.00030
O2	8f	0.923217, 0.438899, 0.280981	1	0.00055

Cell parameters: *a*=0.55153(8) nm, *b*=1.12388(16) nm, *c*=5.1184(7) nm, β=95.731(3)°.
 Cell volume: *V*=0.31568(13) nm³. Space group: monoclinic, I2/a (No. 15), *Z*=4.
 Density: ρ=8.189 g·cm⁻³. Reliability factors (*R*-factor): *R*_p=6.26%, *wR*_p=8.34%.

a: Site is the Wyckoff site; b: *g* is the occupation factor

表 2 NTO 晶体中原子的各向异性温度因子

Table 2 Anisotropic temperature factors for atoms in NTO crystal

Atom	<i>U</i> ₁₁ /nm ²	<i>U</i> ₂₂ /nm ²	<i>U</i> ₃₃ /nm ²	<i>U</i> ₁₂ /nm ²	<i>U</i> ₁₃ /nm ²	<i>U</i> ₂₃ /nm ²
Nd	0.00027	0.00001	0.00020	0	-0.00002	0
Ta	0.00021	-0.00001	0.00009	0	0	0
O1	0.00053	0.00111	-0.00065	-0.00075	0.00045	-0.00044
O2	-0.00008	0.00192	0.000691	0.00053	-0.00126	-0.00107

从全谱拟合得到的 NTO 晶体的结构信息可知,采用提拉法从高温熔体中生长出来的 NTO 晶体属于单斜晶系,空间群为 I2/a(No. 15),晶胞体积为 0.31568 nm³,密度为 8.189 g·cm⁻³,晶胞中含有 4 分子式,其中 Nd 和 Ta 原子分别占据 4e 位置,位置对称性都是 C₂,O1 和 O2 原子分别占据 8f 位置,位置对称性都是 C₁。

文献[7]报道,稀土钽酸盐(ReTaO₄, Re=Nd→Lu, Y)有两种结构:1)低温相,在温度低于 1300 °C 时的褐钇铌矿结构;2)高温相,在温度高于 1300 °C 时的四方白钨矿结构。从 NdTO₄ 的结构研究结果可知,从高温熔体中提拉生长的 NTO 单晶为褐钇铌矿结构,说明 NTO 晶体可以实现低温相和高温相的可逆相变。另外,推测 NTO 晶体相变的出现是导致晶体开裂的原因之一。NTO 的晶体结构如图 3 所示。在 NTO 晶格中,有两种阳离子配位多面体,它们分别是 TaO₆ 形变八面体和 NdO₈ 形变正方体。由于在 TaO₆ 配位多面体中有两个较长的 Ta—O 键,因此 NTO 晶体结构可以看作是由 TaO₄ 四面体层层堆积而成的,而 Nd 原子填充于 TaO₄ 基元的间隙之中。

3.2 晶体光谱性能

NTO 晶体的室温吸收光谱如图 4 所示,图中吸收峰来自于基质晶体 Nd 离子的基态⁴I_{9/2}到不同激发态的吸收跃迁,最强峰位于 589 nm 波长处,次强峰分别位于 356.8、531.3、808.5、750.0、882.0 nm 波长处。根据文献[8]对其激发态能级进行了指认,并在图 4 中标出了明显的 23 个吸收跃迁能级。作

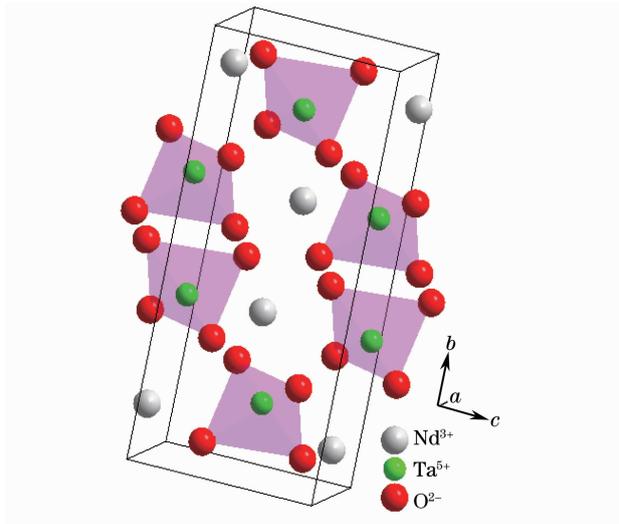


图 3 NTO 的晶体结构

Fig. 3 NTO crystal structure

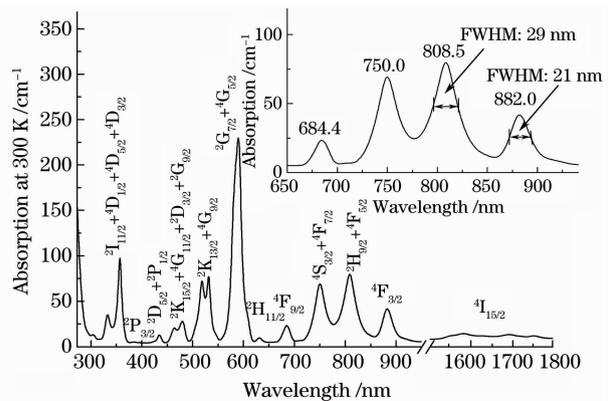


图 4 室温下 NTO 晶体的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of NTO crystal at room temperature

为微片全固态激光增益介质,关注的是来自于基态能级 $^4I_{9/2}$ 到激发态能级 $^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$ 和 $^4F_{3/2}$ 的吸收跃迁,在室温下它们对应的吸收峰分别是 808.5 nm 和 885 nm,其中 808.5 nm 吸收峰的吸收系数为 79.6 cm^{-1} ,是 Nd:YAG^[9] 在 808.4 nm 吸收峰对应吸收系数 9.1 cm^{-1} 的 8.7 倍;882.0 nm 吸收峰的吸收系数为 47.8 cm^{-1} ,是 Nd:YAG^[10] 在 885 nm 吸收峰对应吸收系数 1.8 cm^{-1} 的 26.6 倍。可见 NTO 晶体与 Nd:YAG 相比具有高强度吸收。另外一个特征是 NTO 晶体在 808.5 nm 吸收峰对应的半峰全宽(FWHM)为 29 nm,在 882 nm 吸收峰对应的半峰全宽为 21 nm,它们都有足够大的带宽,可以很方便地使用激光二极管作为抽运源。因此,与 Nd:YAG 晶体相比,NTO 晶体更有利于发展新型的高增益微片激光增益介质,利用晶体在 808.5 nm 和 882 nm 的高强度吸收,提高吸收效率和降低抽运阈值。选择 NTO 晶体的 882 nm 波长作为抽运吸收波长比 808.5 nm 波长具有更大的优势,一方面 882 nm 附近发光的激光二极管已经可以实现^[10],另一方面此处抽运波长的吸收系数足够大且相对于 808.5 nm 波长具有更大的量子转换效率,可以有效减少废热的产生。文献[11]报道采用 885 nm 波长抽运 Nd:YAG 可以实现高效激光输出,并可以减少 40% 的废热排放。因此,NTO 晶体有望成为新型 882 nm 激光二极管抽运的高增益微片激光介质。

3.3 NTO 晶体荧光光谱

作为激光二极管抽运 Nd 激光工作物质,主要利用其在 0.8 μm 附近吸收峰能很好地与 GaAlAs 激光二极管的发射波长相匹配。Nd 掺杂晶体用 0.8 μm 波长抽运后,晶体基态粒子吸收抽运光后先跃迁到激发态 $^4F_{5/2}$ 和 $^2H_{9/2}$,经过非辐射跃迁到亚稳态 $^4F_{3/2}$,再实现向下能级跃迁并产生荧光。对于 NTO 晶体,关注的是来自激发态能级 $^4F_{3/2}$ 的近红外荧光发射。

图 5 给出了 NTO 晶体的室温发射谱。室温发射谱带位于 860 ~ 950 nm、1042 ~ 1112 nm、1314 ~ 1425 nm,对应的能级跃迁为 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 、 $^4I_{11/2}$ 、 $^4I_{13/2}$ 。3 个谱带中,来自 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 能级跃迁产生的 1.06 μm 发射峰最强,因而最容易实现激光输出;而来自 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ 能级跃迁的发射峰则较弱,较难实现激光输出,特别是室温条件下来自 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 能级的跃迁发射峰,只能隐约可见,对其实现激光输出非常困难。室温下 NTO 晶体 1063.8 nm 发射谱线的

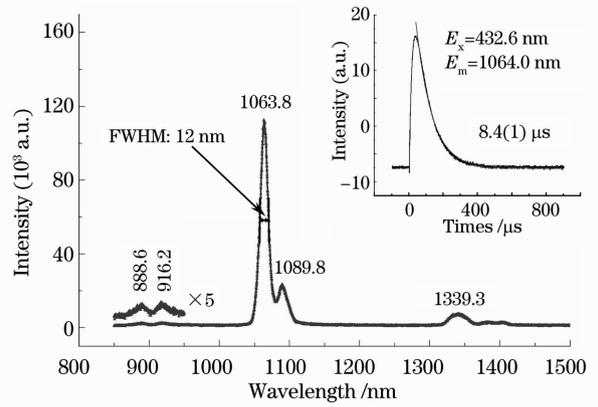


图 5 NTO 晶体的室温稳态和瞬态荧光光谱

Fig. 5 Steady and transient state fluorescence spectra of NTO crystal at room temperature

半峰全宽为 12 nm,是室温下 Nd:YAG 晶体在 1064.2 nm 发射谱线半峰全宽 1.1 nm 的 10.9 倍,可见 NTO 晶体有利于发展超快和可调谐激光。

测试得到的室温 NTO 晶体的荧光衰减曲线用单指数衰减函数进行拟合,得到拟合值为 8.4(1) μs 。由于荧光寿命测试时所用的传感器为 InGaAs 探头,其所能测试的荧光寿命的最小极限在 8 μs 附近,因而初步判断 NTO 晶体荧光寿命实际值应该小于等于拟合给出的 8.4 μs 。对于 Nd 离子,其正常的荧光寿命约在 200 μs ,NTO 晶体中 Nd 离子的荧光寿命如此小,是因为晶体中较高的 Nd^{3+} 离子浓度导致了较严重的浓度猝灭效应。

3.4 晶体激光性能评估

由于现有的荧光寿命测试技术的限制,对 NTO 晶体的荧光寿命暂时不能确定,但是在不知道荧光寿命的情况下,可以用 F-L 公式^[12-13]通过计算受激发射截面荧光寿命积 $\sigma_{\text{em}}\tau_f$ 来初步评估其光谱性能。为了方便对比,在表 3 列出了文献[14]给出的几种激光晶体以及 NTO 晶体的光谱性能参数。

表 3 不同 Nd 掺杂晶体的光谱性能参数比较

Table 3 Comparison of spectra parameters for different Nd crystals

Crystal	$\sigma_{\text{em}}/(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\tau_f/\mu\text{s}$	$\sigma_{\text{em}}\tau_f/(10^{-26} \text{ m}^2 \cdot \text{s})$
Nd:BFAP	>50	370	>1.85
Nd:SFAP	54	298	1.61
Nd:YVO ₄	105	98	1.03
Nd:YAG	30.4	270	0.83
Nd:YAB	100	20	0.2
NTO	>312.5	<8	0.25

分析表 3 可知,在不知道荧光辐射寿命的情况下,计算得到的 NTO 晶体的受激发射截面荧光寿

命积 $\sigma_{em}\tau_f$ 因子的值,虽然比 Nd:BFAP、Nd:SFAP、Nd:YVO₄、Nd:YAG 的小,但与 Nd:YAB 晶体的基本相当,因而 NTO 晶体作为激光晶体材料,是有希望实现激光运转的,初步推测具有一定的发展潜力。文献[14]给出激光材料的品质因数的表达式为

$$M = A_p N \sigma_{em} \tau_f, \quad (1)$$

式中 A_p 是材料在抽运源激光输出波长的吸收峰面积, N 为激活离子浓度, σ_{em} 为受激发射截面荧光寿命积因子。虽然与其他材料相比,NTO 晶体的 σ_{em} 因子并不是很大,但是从(1)式可知,NTO 晶体本身很高的激活离子浓度,在一定程度上可以弥补 σ_{em} 因子较小的不足,从整体上讲 NTO 晶体依然可能会具有较好的激光性能。

自激活 NTO 晶体的 Nd 离子浓度非常高,达到 $1.27 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$,对于增大抽运吸收、提高激光效率有重要作用。但激活离子浓度的增大也容易使晶体产生荧光猝灭,在一定程度上不利于激光振荡。为了更好地发掘自激活 NTO 晶体的应用潜力,发展新型高增益微片激光,可以考虑在 NTO 晶体中引入其他的稀土离子,稀释基质晶格中的激活离子浓度,以优化 NTO 晶体的光谱性能。

4 结 论

采用提拉法成功制备了自激活 NTO 晶体,该晶体为单斜晶系,空间群为 I2/a(No. 15),晶体的晶格常数为 $a=0.55153(8) \text{ nm}$, $b=1.12388(16) \text{ nm}$, $c=0.51184(7) \text{ nm}$, $\beta=95.731(3)^\circ$,晶胞体积为 $0.31568(13) \text{ nm}^3$,密度为 $8.189 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。对晶体的室温吸收和发射光谱研究表明,在 808.5 nm 和 885 nm 的吸收强度分别为 79.6 cm^{-1} 和 47.8 cm^{-1} ,对应的半峰全宽分别为 29 nm 和 21 nm,在 1063.5 nm 波段具有很强的荧光发射,对应的半峰全宽为 12 nm,适合发展激光二极管抽运的可调谐和超短脉冲激光。对晶体的潜在激光性能评估表明,晶体的受激发射截面荧光寿命积因子 $\sigma_{em}\tau_f$ 为 $0.25 \times 10^{-26} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$,与 Nd:YAB 晶体的相当,因而晶体有望实现激光振荡,发展成为一种新型的高增益自激活微片激光增

益介质。

参 考 文 献

- 1 J J Zayhowski, A Mooradian. Single-frequency microchip Nd lasers [J]. Opt Lett, 1989, 14(1): 24-26.
- 2 J J Zayhowski. Microchip lasers [J]. The Lincoln Laboratory Journal, 1990, 3(3): 427-446.
- 3 G J Kintz, T Baer. Single-frequency operation in solid-state laser materials with short absorption depths [J]. IEEE J Quantum Electron, 1990, 26(9): 1457-1459.
- 4 Nan Zong, Fangqin Li, Lin Han, et al.. 4.6-W compact and efficient NdAl₃(BO₃)₄ thin-disk laser [J]. Chin Opt Lett, 2011, 9(11): 111402.
- 5 H Sakai, H Kan, T Taira. >1 MW peak power single-mode high-brightness passively Q-switched Nd³⁺:YAG microchip laser [J]. Opt Express, 2008, 16(24): 19891-19899.
- 6 A C Larson, R B Von Dreele. General Structure Analysis System (GSAS) [R]. California: Los Alamos National Laboratory Report. LAUR 86-748, 2004.
- 7 G Fonteneau, H L' Helgoualch, J Lucas. Les niobates CaUNb₂O₈ et MThNb₂O₈ (M = Ca, Sr, Cd). Etude des transformations monoclinique-quadratique [J]. Materials Research Bulletin, 1977, 12(1): 25-33.
- 8 W T Carnall, H Crosswhite, H M Crosswhite. Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF₃ [R]. Illinois: Argonne National Laboratory, 1977.
- 9 D Jaque, O Enguita, J Garcia Solé, et al.. Infrared continuous-wave laser gain in neodymium aluminum borate: a promising candidate for microchip diode-pumped solid state lasers [J]. Appl Phys Lett, 2000, 76(16): 2176-2178.
- 10 R Lavi, S Jackel, A Tal, et al.. 885 nm high-power diodes end-pumped Nd:YAG laser [J]. Opt Commun, 2001, 195(5-6): 427-430.
- 11 R Lavi, S Jackel, Y Tzok, et al.. Enhanced performance of Nd:YAG by direct pumping from thermally excited ground state levels directly to the upper lasing level [C]. Davos: OSA Technical Digest Series, Optical Society of America, 2000. ME14.
- 12 L D DeLoach, S A Payne, L L Chase, et al.. Evaluation of absorption and emission properties of Yb³⁺ doped crystals for laser applications [J]. IEEE J Quantum Electron, 1993, 29(4): 1179-1191.
- 13 P Haumesser, R Gaumé, B Viana, et al.. Determination of laser parameters of Yb-doped oxide crystalline materials [J]. J Opt Soc Am B, 2002, 19(10): 2365-2375.
- 14 Luo Zundu, Huang Yidong. Spectra Physics of Solid State Laser Materials (1st Edition) [M]. Fuzhou: Fujian Science and Technology Publishing House, 2003. 163.