

2.9 微米 Tm, Ho:LuAG 激光晶体的生长与 光谱性能研究

张会丽^{1,2} 孙敦陆¹ 罗建乔¹ 陈家康^{1,2} 曹世豪^{1,2} 程毛杰¹ 张庆礼¹ 殷绍唐¹

(¹ 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)

² 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 采用提拉法成功生长出了高光学质量的 Tm, Ho:LuAG(Lu₃Al₅O₁₂)激光晶体, 对其光谱性能进行了研究。测量了晶体 320~3000 nm 范围内的吸收光谱, 在 784 nm 附近有较宽的吸收带, 半峰全宽约为 12 nm。用 784 nm 半导体激光器(LD)作激发源, 测量了晶体 2800~3000 nm 范围内的稳态荧光光谱, 并用光参量振荡(OPO)脉冲激光激发, 测量了晶体的瞬态荧光光谱, 对数据曲线进行指数衰减拟合, 获得了晶体 2.9 μm 附近波长激光上下能级³I₆和⁵I₇的寿命, 分别为 51 μs 和 7.5 ms。与 Tm, Ho:YAG(Y₃Al₅O₁₂)晶体的光谱参数进行了比较, 结果表明, Tm, Ho:LuAG 是一种相对容易获得 2.911 μm 中红外激光输出的激光晶体。

关键词 材料; Tm, Ho:LuAG; 光谱性能; 2.911 微米; 提拉法; 激光晶体

中图分类号 O734+.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.0416006

Growth and Spectroscopic Properties of the 2.9 μm Tm, Ho:LuAG Laser Crystal

Zhang Huili^{1,2} Sun Dunlu¹ Luo Jianqiao¹ Chen Jiakang^{1,2} Cao Shihao^{1,2}

Cheng Maojie¹ Zhang Qingli¹ Yin Shaotang¹

(¹ Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China
² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Tm, Ho:LuAG crystal with high optical quality is grown successfully by the Czochralski method, and its spectroscopic characteristics are investigated. The absorption spectrum of Tm, Ho:LuAG crystal in the range of 320~3000 nm is measured, and a wide absorption band with full width at half maximum (FWHM) of 12 nm is located near 784 nm. The fluorescence spectrum in the range of 2800~3000 nm is measured by exciting with 784 nm laser diode (LD). The fluorescence decay curves are also measured by exciting with optical parameter oscillation (OPO) laser. The lifetimes of the upper level ³I₆ (51 μs) and lower level ⁵I₇ (7.5 ms) are obtained by fitting the exponential decay curves. Compared with the parameters of Tm, Ho:YAG (Y₃Al₅O₁₂) crystal, it suggests that Tm, Ho:LuAG crystal is a potential mid-infrared laser material to realize the laser at 2.911 μm.

Key words laser materials; Tm, Ho:LuAG; spectroscopy properties; 2.911 micrometer; Czochralski method; laser crystal

OCIS codes 160.3380; 300.6280; 260.0250

1 引 言

2.7~3 μm 激光波段处于水的强吸收带, 可用

于多水分的身体组织的切开、切除手术, 其穿越身体组织的深度和损伤范围小, 创口愈合快, 因此在生物

收稿日期: 2013-11-06; 收到修改稿日期: 2013-11-28

基金项目: 国家自然科学基金(91122021, 51272254, 61205173, 51172236, 50932005)

作者简介: 张会丽(1989—), 女, 硕士, 主要从事激光晶体生长及性能方面的研究。E-mail: zhanghuili269@163.com

导师简介: 孙敦陆(1972—), 男, 博士, 研究员, 主要从事光电功能晶体材料方面的研究。E-mail: dlsun@aiofm.ac.cn

(通讯联系人)

医疗中有着重要的应用。此外,2.7~3 μm 波段激光还可用作光参量振荡的抽运源,抽运红外非线性晶体,实现3~15 μm 的中远红外激光输出^[1]。目前,对于2.7~3 μm 稀土激光晶体已有广泛的研究,有多种性能良好的晶体已经实现这个波段的激光输出^[2],如 Er:YAG^[3] (2.94 μm), Er, Pr:GSGG^[4-5] (2.79 μm), Ho:YAP^[6] (2.844, 2.855, 2.856, 2.920 和 3.017 μm) 和 Cr, Yb, Ho:YSGG^[7] (2.842, 2.888, 2.926, 2.962, 2.973 和 3.057 μm) 晶体等。而在2.7~3 μm 波段之间,还存在着亚精细波段,水对其吸收很弱,甚至不吸收。例如2.911 μm 波长是大气的一个弱吸收窄带,可以在含水汽的地面传输,因此该波长的激光在检测、军事及科学研究等领域有着重要的应用前景。2.911 μm 波长的激光输出通常可以采用以下三种方法:1)光参量振荡,如将1.06或2.1 μm 波长的近红外激光穿过非线性光学晶体^[8],利用非线性光学效应,获得2.911 μm 波长的中红外激光输出。但是这种方法存在结构复杂且输出激光的线宽很难变窄等缺点;2)激光光纤,已有在 Ho, Pr:ZBLAN(包含 ZrF₄, BaF₂, LaF₃, AlF₃ 和 NaF 氟化物成分)玻璃光纤上实现2914 nm 激光输出的报道^[9];3)激光晶体,即直接抽运激光晶体实现2.911 μm 的激光输出。如果采用3)获得2.911 μm 的激光,应找到在2.911 μm 附近有较强荧光的激光晶体,对此进行了大量的前期探索实验,测量了 Er³⁺ 或 Ho³⁺ 离子在多种不同基质中(YAG, YAP, GSGG, YSGG, YVO₄, GdVO₄ 和 LuAG 等)的荧光光谱,最后发现 Tm, Ho:LuAG (Lu₃Al₅O₁₂)在2.911 μm 附近有较强的荧光。石榴石结构 LuAG^[10] 晶体属于立方晶系,空间群为 I_{ah},它不仅是一种优良的闪烁基质材料^[11],也是一种优良的固体激光基质材料^[12-13]。国内外对 Tm, Ho:LuAG^[14-16] 晶体已有研究,据报道, Tm, Ho:LuAG 晶体可实现2.1 μm 附近的激光输出^[14],然而目前还没有关于 Tm, Ho:LuAG 晶体在2.9 μm 附近波长光谱性能研究的文献报道。

本文采用提拉法生长了原子数分数为5% Tm³⁺ 和0.5% Ho³⁺ 掺杂的 LuAG 晶体,对晶体的吸收光谱、2.9 μm 附近的荧光光谱及上下能级寿命进行了测试分析,并与 Tm, Ho:YAG 晶体的光谱参数进行了对比。

2 实 验

晶体生长所需的氧化物原料分别为5N的

Tm₂O₃, Ho₂O₃, Al₂O₃ 和4N5的 Lu₂O₃,在原料合成时按摩尔比为 Tm₂O₃:Ho₂O₃:Lu₂O₃:Al₂O₃=0.15:0.015:2.835:5配料760 g,经均匀混合后压成块状,放入 $\Phi 60$ mm \times 50 mm 钨坩埚中,先在上称重单晶炉中氩气气氛下,3000 W 烧结24 h 进行固相反应得到多晶原料,然后再继续进行晶体生长,转速设置为7 rpm,拉速为1.2 mm/h,生长气氛仍为氩气,成功生长出了 Tm, Ho:LuAG 晶体,其毛坯尺寸约为 $\Phi 28$ mm \times 90 mm,如图1所示。晶体为淡黄色,将激光束穿过晶体,未发现散射颗粒,表明晶体有良好的光学质量。



图1 生长的 Tm, Ho:LuAG 晶体

Fig. 1 As-grown Tm, Ho:LuAG laser crystal

将晶体在空气气氛下1550 $^{\circ}\text{C}$ 恒温72 h 退火后,沿垂直于晶体生长方向 $\langle 111 \rangle$ 切割出一定厚度的盘片,经双面抛光后得到厚度为3 mm 的样品,在室温条件下,使用 PE lambda 950 分光光度计测量其在波长范围320~3000 nm 的吸收光谱。将晶体研磨成粉末,室温条件下,在 FLSP 920 荧光光谱仪上用784 nm 半导体激光器(LD)激光激发测其稳态荧光光谱,测试范围为2800~3000 nm。用 Opolette 355 I OPO 光参量振荡脉冲激光激发,采用示波器记录荧光强度随时间的衰减曲线,通过数据拟合得到荧光寿命值。

3 结果与讨论

近似采用 LuAG 晶体的折射率^[17],将 Tm, Ho:LuAG 晶体的透射率转化成吸收系数,在320~3000 nm 范围内的吸收光谱如图2所示。由图知,晶体在784 nm 附近出现了较强的吸收峰,对应于 Tm³⁺ 的³H₆→³H₄ 的能级跃迁,吸收峰半峰全宽约为12 nm,与商用 AlGaAs 二极管的发射波长能够较好地匹配^[10],且较宽的吸收带减少了抽运 LD 的温度调控要求和提高了抽运效率。另外,在2.9 μm 附近,晶体的吸收系数接近于零,有利于此波段激光的产生。掺入 Tm³⁺ 作为敏化离子是由于在单掺

Ho³⁺ 的激光晶体中, Ho³⁺ 对闪光灯抽运源的吸收很弱, 抽运效率很低, 另外其吸收与发展较为成熟的 LD 的发射波长范围也不匹配^[2], 目前很难实现 LD 抽运。因此, 采用 Tm³⁺ 作为敏化离子吸收 LD 抽运源的能量, 通过交叉弛豫(CR)[⁵I₇ → ⁵I₅] + (⁵I₆ → ⁵F₅)] 和能量传递(ET)[(³H₄ → ⁵I₅) + (³H₅ → ⁵I₆)] 的方式将能量有效地传递给 Ho³⁺, 实现与抽运源的有效匹配, 从而可以提高晶体对抽运光的吸收效率, 图 3 为 Tm, Ho:LuAG 晶体中 Tm³⁺ 与 Ho³⁺ 离子间的能量传递过程示意图, 其中 ET 表示能量传递, CR 表示交叉弛豫, EAS 表示激发态吸收。

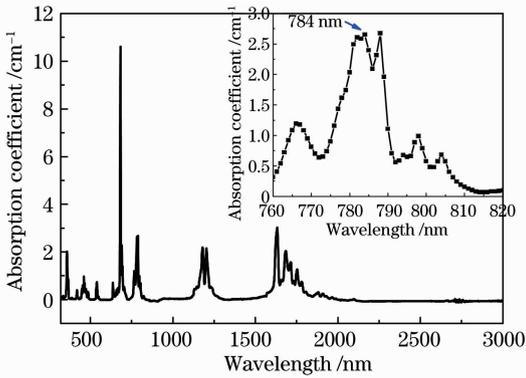


图 2 Tm, Ho:LuAG 晶体的吸收光谱, 插图为 760~820 nm 的放大图谱

Fig. 2 Absorption spectrum of Tm, Ho:LuAG crystal, inset is the enlarger spectrum in 760~820 nm

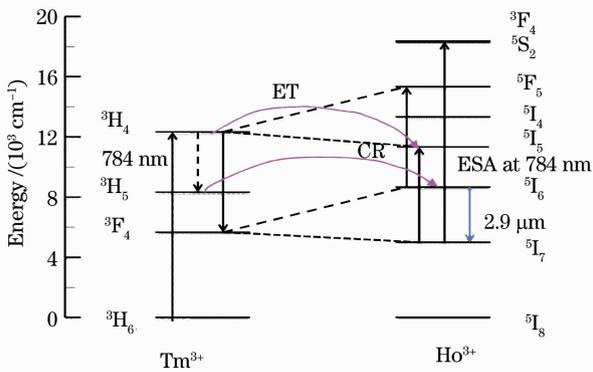


图 3 Tm, Ho:LuAG 晶体中离子间的能量传递示意图
Fig. 3 Energy transfer diagram between Tm³⁺ and Ho³⁺ ions in the Tm, Ho:LuAG crystal

Tm, Ho:LuAG 晶体的荧光光谱如图 4 所示。由光谱图可以看出, 晶体在 2862 nm, 2890 nm 和 2913 nm 附近出现三个最强荧光发射峰, 对应于 Ho³⁺ 的 ⁵I₆ → ⁵I₇ 不同 Stark 能级之间的跃迁, 其中 2913 nm 附近的荧光峰与 2911 nm 已相当接近。在激光实验中, 通过在输入镜上镀窄带全反膜, 在晶体端面镀窄带增透膜, 另外采用标准具对输出的激光进

行波长选择, 可以实现 2.911 μm 这一特殊波长的激光输出。此外, 进一步通过优化晶体中敏化离子 Tm³⁺ 和激活离子 Ho³⁺ 的浓度, 能够使 2.911 μm 处的荧光强度增大。由于 Ho³⁺ 离子的 4f 壳层内电子数为偶数(10), 其受晶格场的影响较大, 在不同对称性晶格场中的 Stark 能级数不同^[18], 因此还可以通过选择不同的基质或调节基质组分, 使晶体的主荧光峰波长位于 2.911 μm 处, 进一步提高 2.911 μm 处的光谱和激光性能。

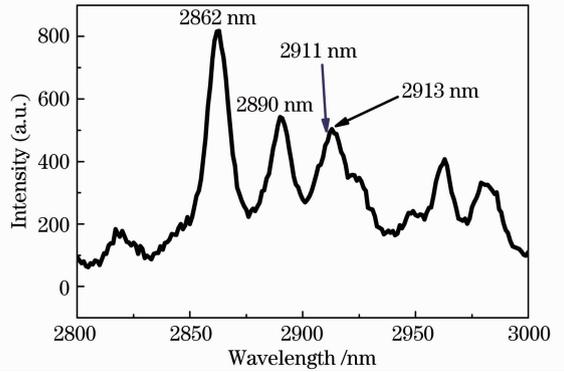


图 4 784 nm LD 激发的 Tm, Ho:LuAG 晶体的荧光光谱
Fig. 4 Fluorescence spectrum of Tm, Ho:LuAG crystal excited by 784 nm LD

为了得到 2.9 μm 附近激光上下能级的荧光寿命, 用 784 nm LD 激光激发, 测其在 1.2 μm 和 2.1 μm 附近的荧光光谱, 得到两个较强荧光峰, 分别对应于 Ho³⁺ 的 ⁵I₆ → ⁵I₈ 和 ⁵I₇ → ⁵I₈ 的能级跃迁。然后使用光参量振荡(OPO)脉冲激光激发, 采用示波器记录荧光强度随时间的衰减曲线, 如图 5(a)、(b)所示, 采用双指数和单指数衰减拟合实验数据得到 ⁵I₆ 和 ⁵I₇ 的能级寿命, 分别为 51 μs 和 7.5 ms。

在相同的实验条件下, 对相同掺杂浓度的 Tm, Ho:YAG 晶体的荧光寿命进行了测试分析, 其荧光衰减曲线如图 6(a)、(b)所示, 得到对应于 ⁵I₆ 和 ⁵I₇ 的能级寿命分别为 35 μs 和 11.4 ms。可能由于存在自吸收效应^[14], 使得晶体 Tm, Ho:LuAG 和 Tm, Ho:YAG 中 Ho³⁺ 的 ⁵I₇ 能级的荧光寿命比实际寿命均有所增大。通过 Tm, Ho:LuAG 和 Tm, Ho:YAG 两种晶体上下能级寿命的对比, 可以看出, 在 Tm, Ho:YAG 晶体中, 下能级寿命较长, 为 11.4 ms, 而上能级寿命较短, 仅为 35 μs, 下能级寿命约是上能级寿命的 325 倍, 非常不利于上能级的粒子数反转, 极易产生自终止现象, 因此很难实现 2.9 μm 附近的激光输出。而在 Tm, Ho:LuAG 中, 下能级寿命仅约为上能级寿命的 147 倍, 通过 Ho³⁺ 离子的激发

态吸收^[19] ESA [$^5I_7 \rightarrow ^5S_2 (^5F_4)$] 有利于抽空激光下能级和上下能级的粒子数反转, 激发态吸收过程示意图如图 3 所示。此外, 晶体中较高的掺 Ho^{3+} 原子数分数 (0.4%~1%)^[6,19] 更有助于激发态吸收和 2.9 μm 附近的激光输出。结合 Tm, Ho:YAG 晶体

的荧光光谱, 如图 7 所示, 2.911 μm 接近于峰谷的位置, 其荧光强度相对较弱, 可进一步说明 Tm, Ho:LuAG 晶体相对于 Tm, Ho:YAG 晶体更容易实现 2.911 μm 的中红外激光输出。

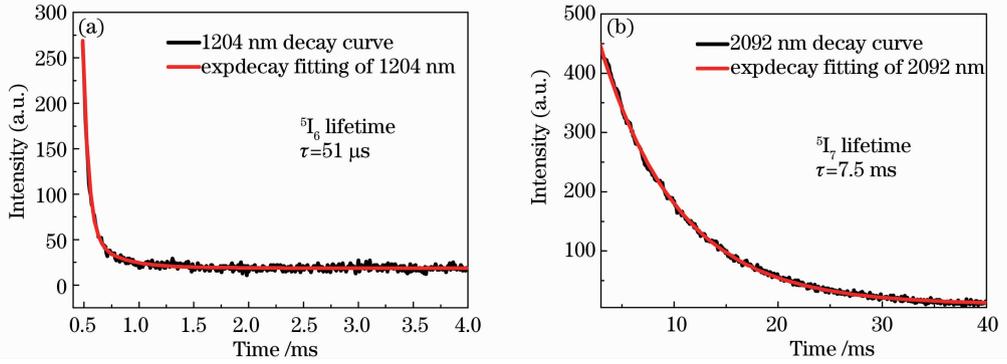


图 5 Tm, Ho:LuAG 晶体的荧光衰减曲线 (a) $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁 1204 nm 和 (b) $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁 2092 nm

Fig. 5 Fluorescence decay curves of Tm, Ho:LuAG crystal. (a) Transition of 5I_6 to 5I_8 at 1204 nm; (b) transition of 5I_7 to 5I_8 at 2092 nm

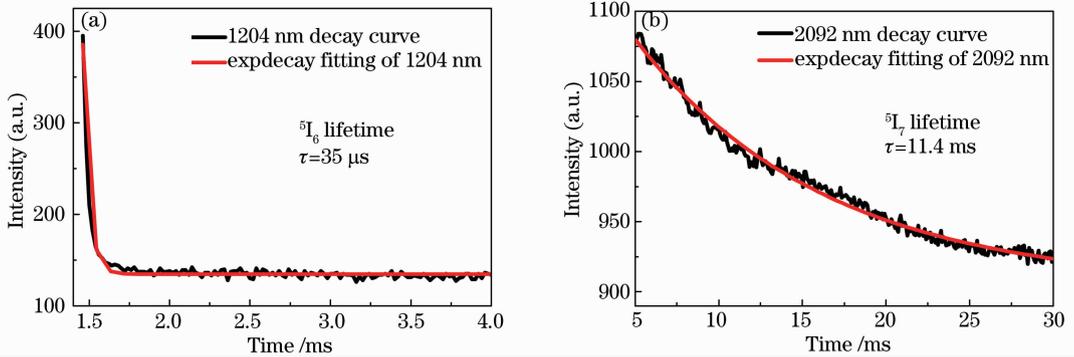


图 6 Tm, Ho:YAG 晶体的荧光衰减曲线。 (a) $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁 1204 nm; (b) $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ 跃迁 2092 nm

Fig. 6 Fluorescence decay curves of Tm, Ho:YAG crystal. (a) Transition of 5I_6 to 5I_8 at 1204 nm; (b) transition of 5I_7 to 5I_8 at 2092 nm

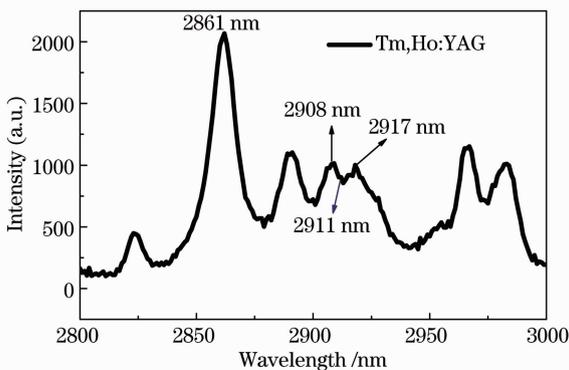


图 7 784 nm LD 激发的 Tm, Ho:YAG 晶体荧光光谱

Fig. 7 Fluorescence spectrum of Tm, Ho:YAG crystal excited by 784 nm LD

4 结 论

采用提拉法成功生长出了优质的 Tm, Ho:LuAG 晶体, 光谱性能的研究结果表明, 掺入 Tm^{3+} 敏化离子后, 晶体在 784 nm 附近有较宽的吸收带, 半峰全宽约为 12 nm, 与商用 AlGaAs 二极管的发射波长匹配良好, 可提高晶体对抽运光的吸收效率。通过对比 Tm, Ho:LuAG 和 Tm, Ho:YAG 两种晶体在 2.9 μm 附近波长的上下能级寿命和荧光峰强度, 可以看出, Tm, Ho:LuAG 晶体有相对较小的下能级寿命与上能级寿命比, 其 2.911 μm 处也有较强的荧光。因此, Tm, Ho:LuAG 是一种相对容易获得 2.911 μm 中红外激光输出的激光晶体。

参 考 文 献

- 1 K L Vodopyanov, F Ganikhanov, J P Maffetone, *et al.*. ZnGeP₂ optical parametric oscillator with 3.8~12.4 μm tenability [J]. Opt Lett, 2000, 25(11): 841-843.
- 2 Chen Jiakang, Sun Dunlu, Zhang Huili, *et al.*. Research progress of 2.7~3 μm rare earth laser crystals [J]. J Synth Cryst, 2013, 42(5): 824-832.
陈家康, 孙敦陆, 张会丽, 等. 2.7~3 μm 稀土激光晶体研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2013, 42(5): 824-832.
- 3 Yang Jingwei, Wang Li, Wu Xianyou, *et al.*. Numerical simulation and experimental study on thermal effects of 2.94 μm Er:YAG laser [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(6): 0614002.
杨经纬, 王 礼, 吴先友, 等. 2.94 μm Er:YAG 激光热效应数值模拟及实验研究 [J]. 光学学报, 2012, 32(6): 0614002.
- 4 Chen Jiakang, Sun Dunlu, Luo Jianqiao, *et al.*. Spectroscopic properties and diode end-pumped 2.79 μm laser performance of Er, Pr: GYSGG crystal [J]. Opt Express, 2013, 21(20): 23425-23432.
- 5 Wang Li, Yang Jingwei, Wu Xianyou, *et al.*. 2.79 μm high peak power and narrow pulse electro-optically Q-switched Cr, Er: YSGG laser [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(1): 0106002.
王 礼, 杨经纬, 吴先友, 等. 2.79 μm 窄脉冲、高峰值功率电光调 Q-Cr, Er: YSGG 激光器 [J]. 中国激光, 2013, 40(1): 0106002.
- 6 W S Rabinovich, S R Bowman, B J Feldman, *et al.*. Tunable laser pumped 3 μm Ho: YA1O₃ laser [J]. IEEE J Quantum Electron, 1991, 27(4): 895-897.
- 7 A F Umyskov, Y D Zavartsev, A I Zagumennyi, *et al.*. Efficient 3- μm Cr³⁺: Yb³⁺: Ho³⁺: YSGG crystal laser [J]. Quantum Lett, 1996, 26(9): 771-772.
- 8 Pan Zhonghan, Wu Lusheng, Lu Shiping, *et al.*. An optical parametric oscillator (OPO) tunable laser in 1.47~4 μm [J]. Acta Optica Sinica, 1985, 5(7): 590-593.
潘忠汉, 吴路生, 鲁士平, 等. 1.47~4 μm 光参量振荡器 [J]. 光学学报, 1985, 5(7): 590-593.
- 9 D D Hudson, R J Williams, M J Withford, *et al.*. Single-frequency fiber laser operating at 2.9 μm [J]. Opt Lett, 2013, 38(14): 2388-2390.
- 10 Wang Xiaodan, Xu Xiaodong, Zang Taocheng, *et al.*. Growth and spectral properties of Tm:Lu₃Al₅O₁₂ crystal [J]. J Chin Rare Earth Soc, 2009, 27(6): 745-749.
王晓丹, 徐晓东, 臧涛成, 等. Tm:Lu₃Al₅O₁₂ 晶体的生长光谱性能研究 [J]. 中国稀土学报, 2009, 27(6): 745-749.
- 11 M V Derdzyan, K L Ovanesyan, A G Petrosyan, *et al.*. Radiation hardness of LuAG: Ce and LuAG: Pr scintillator crystals [J]. J Cryst Growth, 2012, 361: 212-216.
- 12 K Beil, S T Fredrich-Thornton, F Tellkamp, *et al.*. Thermal and laser properties of Yb: LuAG for kW thin disk lasers [J]. Opt Express, 2010, 18(20): 20712-20722.
- 13 Wang Xiaodan, Xu Xiaodong, Wang Jingya, *et al.*. Spectrum and laser properties of Nd: Lu₃Al₅O₁₂ crystal [J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(5): 0506001.
王晓丹, 徐晓东, 王静雅, 等. Nd: Lu₃Al₅O₁₂ 晶体光谱与激光性能研究 [J]. 中国激光, 2012, 39(5): 0506001.
- 14 N P Barnes, E D Filer, F L Naranjo, *et al.*. Spectroscopic and lasing properties of Ho: Tm: LuAG [J]. Opt Lett, 1993, 18(9): 708-710.
- 15 K Scholle, E Heuman, G Huber. Single mode Tm and Tm, Ho: LuAG laser for lidar applications [J]. Laser Phys Lett, 2004, 1(6): 285-290.
- 16 V Kushawaha, Y Chen, Y Yan, *et al.*. High-efficiency continuous-wave diode-pumped Tm: Ho: LuAG at 2.1 μm [J]. Appl Phys B, 1996, 62(1): 109-111.
- 17 Y Kuwano, K Suda, N Ishizawa, *et al.*. Crystal growth and properties of (Lu, Y)₃Al₅O₁₂ [J]. J Cryst Growth, 2004, 260(1-2): 159-165.
- 18 A A Kamenski. Laser Crystal [M]. Beijing: Science Press, 1981. 66-67.
卡明斯基. 激光晶体 [M]. 北京: 科学出版社, 1981. 66-67.
- 19 A Diening, S Kück. Spectroscopy and diode-pumped laser oscillation of Yb³⁺, Ho³⁺-doped yttrium scandium gallium garnet [J]. J Appl Phys, 2000, 87(9): 4063-4068.

栏目编辑: 张浩佳