

掺镱飞秒激光晶体研究进展*

孙士家¹, 娄 斐², 林州斌³, 钟德高¹, 滕 冰¹

(1. 青岛大学 物理科学学院, 山东 青岛 266071; 2. 青岛科技大学 数理学院, 山东 青岛 266061;
3. 中国科学院 福建物质结构研究所, 福州 350002)

摘 要: 飞秒激光在军事、医学、通讯、加工等领域有着重要应用, 已经成为新世纪激光技术领域的前沿热点。得益于激光二极管(LD)的快速发展, 以 LD 作为泵浦源成为新型全固态飞秒激光器的发展趋势。Yb³⁺ 离子掺杂的激光晶体材料因其独特的能级结构、宽带吸收与发射等优势, 逐渐成为 LD 直接泵浦并实现 1.0 μm 飞秒激光输出的重要增益介质。详细总结了当前掺 Yb³⁺ 飞秒激光晶体的研究进展, 分析了目前存在的主要问题, 给出了未来飞秒激光晶体发展的两个建议方向: 高效率小功率飞秒激光和大功率高能量飞秒激光。以 Yb³⁺:Sr₃Y₂(BO₃)₄ 晶体为例, 详细研究了其晶体生长、光谱、连续与飞秒激光性能, 并实现了中心波长在 1 060 nm 处脉宽为 116 fs, 平均输出功率为 1.08 W, 光光转换效率为 33.1% 的高效率飞秒激光输出, 表明 Yb³⁺:Sr₃Y₂(BO₃)₄ 及其同体系晶体是一类优异的高效率飞秒激光材料。

关键词: 飞秒激光; 激光晶体; Yb³⁺ 离子; 激光二极管; Yb³⁺:Sr₃Y₂(BO₃)₄; Yb³⁺:Sr₃Gd₂(BO₃)₄

中图分类号: O799 文献标志码: A doi: 10.11884/HPLPB202032.190451

Progress of the research on Yb³⁺-doped femtosecond laser crystals

Sun Shijia¹, Lou Fei², Lin Zhoubin³, Zhong Degao¹, Teng Bing¹

(1. College of Physics, Qingdao University, Qingdao 266071, China;
2. School of Mathematics and Physics, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China;
3. Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

Abstract: As widely used in military, medicine, communication, processing and other fields, femtosecond laser has become a research hotspot of the whole laser technology in the 21st century. The pump source used by laser diodes (LDS) has become a new development trend of all-solid-state femtosecond lasers owe to the rapid development of LDs. Yb³⁺-doped laser crystal materials gradually become important gain media for LD pumping and generate 1.0 μm femtosecond laser due to their unique energy level structures, broad absorption and emission spectra. In this paper, the research progress of Yb³⁺-doped femtosecond laser crystals is summarized in detail, the main problems are analyzed, and two directions for the development of femtosecond laser crystals in the future are proposed: high efficiency and low power femtosecond laser, high power and high energy femtosecond laser. The crystal growth, spectra properties, continuous and femtosecond laser performances of the Yb³⁺:Sr₃Y₂(BO₃)₄ crystal were studied in detail. And the Yb³⁺:Sr₃Y₂(BO₃)₄ femtosecond laser with the center wavelength of 1060 nm, pulse width of 116 fs, average output power of 1.08 W and optical conversion efficiency of 33.1% were successfully generated. The experimental results indicate that Yb³⁺:Sr₃Y₂(BO₃)₄ and its corresponding system crystals are excellent femtosecond laser materials with high optical conversion efficiency.

Key words: femtosecond laser; laser crystal; Yb³⁺ ions; laser diode; Yb³⁺:Sr₃Y₂(BO₃)₄; Yb³⁺:Sr₃Gd₂(BO₃)₄

飞秒激光是一种周期可以用 fs(10⁻¹⁵ s) 计算的超强超短脉冲激光, 能以较低的脉冲能量获得极高的峰值光强, 在军事、医学、核物理、光谱学、生物学、激光通讯、卫星研制、精细加工等诸多领域均有着不可替代的作用^[1-3]。20 世纪 80 年代掺钛蓝宝石(Ti³⁺:Al₂O₃)晶体的出现使超短、超快和超强激光成为可能, 飞秒激光科学技术蓬勃发

* 收稿日期: 2019-11-18; 修订日期: 2019-12-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(61705231, 51972181); 山东省自然科学基金重大基础研究项目(ZR2018ZB0650)

作者简介: 孙士家(1987—), 男, 硕士, 工程师, 从事新型激光晶体研究; ssj1027@126.com。

通信作者: 滕 冰(1968—), 女, 博士, 教授, 从事新型光电功能晶体材料研究; 5108tb@163.com。

展并渗透到各个基础和应用学科领域^[4-6]。

得益于激光二极管(LD)的快速发展,采用LD替代传统的闪光灯和离子激光泵浦已成为固体激光器发展的主要趋势。三价镱离子(Yb^{3+})与其他传统的激活离子相比更适合LD泵浦,主要因为其只有两个分立能级 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 和 ${}^2\text{F}_{7/2}$,且 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 能级之上没有其他激发态能级,可以避免浓度猝灭效应,减少上转换、激发态吸收和弛豫振荡等能量损耗; ${}^2\text{F}_{5/2}$ 能级的寿命可达ms量级,有利于存储能量易于实现粒子数反转; Yb^{3+} 离子的4f壳层电子受外界影响大,在晶场中具有较强的电子-声子耦合效应。而且, Yb^{3+} 离子在900~1 000 nm范围内存在较强吸收,在1 000~1 100 nm范围内呈现宽带发射,可与商业化InGaAs激光二极管有效耦合,进而直接泵浦产生1.0 μm 的超短脉冲激光。

近年来,飞秒激光器向着全固态、小型化、高效率和多功能的方向发展,其相关的研制和生产逐渐成为高新技术产业的热点,LD泵浦的掺镱飞秒激光晶体作为主要的核心工作物质,因其独特的性能和重要的应用,已经成为当今激光前沿技术领域研究的重点之一^[7-8]。本文详细总结了当前掺镱飞秒激光晶体的研究进展,分析了目前存在的主要问题,给出了飞秒激光晶体发展的两个建议方向:高效率小功率飞秒激光和大功率高能量飞秒激光。同时以硼酸盐晶体 $\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 作为研究实例,实现了高效率的飞秒激光输出,表明该硼酸盐体系是一类优异的高效率飞秒激光晶体材料。

1 各类基质飞秒激光晶体

1.1 第一代飞秒激光晶体

P. F. Moulton在1982年首次报道了通过 $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (钛宝石)晶体在近红外区域可输出脉宽为500 ns的脉冲激光,自此开启了固体飞秒激光研究的新篇章^[4-5]。随后在1991年D. E. Spence等人以钛宝石晶体作为增益介质获得了脉宽为60 fs的脉冲激光输出^[6]。钛宝石晶体具有较宽的发射谱带和优异的物化性能,以其作为核心工作物质所研制的飞秒激光器得到了最为广泛的应用。除钛宝石晶体以外,还发现了几种性能优异的飞秒激光晶体,如 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ ^[9]、 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$ ^[10]、 $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ^[11]。然而上述这些晶体材料都存在不同程度的缺陷,已经商品化的飞秒激光器在作为工业和民用产品的广泛推广和应用上受到了一定的限制。如:钛宝石晶体中易出现 $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子对,使得激光输出在近红外波段出现了吸收现象,其激光上能级寿命较短,激光器运转所需的532 nm泵浦源具有体积大、效率低和价格昂贵等缺点,限制了其作为商用飞秒激光器向便携式、低成本方向的发展。 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ 和 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$ 晶体存在吸收系数小、对泵浦源的偏振性强烈敏感、泵浦效率低等缺点; $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 生长时存在“核心效应”和液流转变现象,且Cr离子容易出现多价态,难以得到高质量晶体。

1.2 稀土离子掺杂光纤

飞秒光纤激光器是固态飞秒激光器的重要成员之一,自1985年S. B. Poole等人采用金属化学气相沉积法制成了低损耗的掺铒光纤,光纤激光器得到了快速的发展,并依据掺杂元素的不同主要分为单掺(Yb, Er, Tm, Ho, Pr)和混掺(Yb/Er, Tm/Ho)的稀土掺杂光纤飞秒激光器。相比钛宝石激光器为代表的固态激光器,光纤激光器具有结构紧凑、稳定性好、低成本、高效率、高光光转换效率以及小的热光效应等特点,已经逐步发展成为钛宝石飞秒激光器的重要竞争者和替代者,以德国Menlo Systems, Toptica Photonic以及美国Calmar Laser, Clark-MXR等公司为代表研制的飞秒光纤激光器得到了广泛的推广和应用^[12-13]。然而其本身也存在一些缺陷:光纤激光器的峰值功率由于受到非线性效应的影响难以进一步提高;当腔内功率密度极高时,光纤内部杂质离子和介质本征缺陷的存在以及光纤端面吸附灰尘等因素影响可能会产生热损伤甚至从端面开始引起光纤自燃;仍未完全脱离部分光学器件而实现全光纤化,影响其低成本、高效率及高稳定性等优势^[12]。

1.3 掺镱飞秒激光晶体

由于三价镱离子(Yb^{3+})独特的能级结构等优点,掺 Yb^{3+} 激光介质普遍在900~1 000 nm范围内存在较强较宽的吸收谱带,可与商业化激光二极管InGaAs(特别是980 nm附近)有效地耦合,同时在1 000~1 100 nm波段呈现宽带发射的特征。众所周知,越宽的吸收谱带越有利于泵浦光的吸收,可以有效降低对器件温度控制的要求,提高泵浦效率,而越宽的发射谱带则越有利于获得更短的脉冲激光输出。因此掺镱激光晶体非常适合LD直接泵浦并输出1.0 μm 左右的飞秒激光,成为21世纪以来飞秒激光领域的研究热点。

表1总结了目前主要的掺镱飞秒激光晶体的光谱与激光参数^[14-42],其中一类基质是氧化物晶体,根据阴离子集团的不同成分主要集中在硼酸盐、钨酸盐、铝酸盐和硅酸盐等,另一类基质是氟化物晶体,以 $\text{Yb}:\text{CaF}_2$, $\text{Yb}:\text{SrF}_2$,

表 1 掺 Yb³⁺飞秒激光晶体的光谱与激光参数
Table 1 Spectra and laser parameters of Yb³⁺-doped femtosecond laser crystals

matrix crystal	absorption spectrum FWHM/nm	emission spectrum FWHM/nm	wavelength/nm	pulse width/fs	average power/mW	optical-optical conversion efficiency/%	reference
YCa ₄ O(BO ₃) ₃	3	44	1 055	35	36	2.6	[14-15]
			1 050	46	46	4.2	
GdCa ₄ O(BO ₃) ₃	3	44	1 045	90	40	2	[16-17]
			1 030	350	—	—	
Sr ₃ Y(BO ₃) ₃	6	60	1 062	69	80	7.3	[18-19]
			1 068	86	300	12	
YAl ₃ (BO ₃) ₄	22	25	1 050	87	61	2.5	[20-21]
LaSc ₃ (BO ₃) ₄	25	33	1 053	67	39	2	[22-23]
			58	73	3.7		
KY(WO ₄) ₂	3.5	24	1 039	65	22	2	[24-25]
			1 033	114	5 000	33.3	
KGd(WO ₄) ₂	3.5	25	1 040	67	3 000	10	[26-27]
			1 038	162	8 800	32.1	
CaGdAlO ₄	6	60	1 063	32	90	2.5	[28-29]
			1 050	94	12 500	20	
CaYAlO ₄	11	61	1 059	33	36	2.9	[30-31]
			1 045	156	740	19.2	
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	4	9	1 060	35	107	2.3	[32-33]
			1 051	100	151	3.2	
SrY ₄ (SiO ₄) ₃ O	7	73	1 066	70	156	3.9	[34-35]
			1 068	94	110	3.1	
Y ₂ SiO ₅	6	48	1 041	122	410	2.7	[36]
			1 044	198	2 610	17.4	
Lu ₂ SiO ₅	6	67	1 059	233	1 100	7.3	[36]
			260	2 600	17.4		
Gd ₂ SiO ₅	6	72	1 031	343	396	7.9	[37]
CaF ₂	18	71	1 049	65	35	3.2	[38-39]
				68	2 400	33	
Na:CaF ₂	24/5	65/15	1 039	175	352	7.8	[40]
				190	510	6.6	
YYF ₄	11	40	1 033	170	130	8.3	[41]
			1 031	210	250	14.3	
YLiF ₄	11	40	1 028	196	54	1.4	[42]
			1 024	233	120	2.5	

Yb:BaF₂, Yb:KYF₄, Yb:YLiF₄, Yb:LiLuF₄ 和 Yb:Na₄Y₆F₂₂ 等晶体为代表^[38-47]。相比于较为常见的氧化物材料,氟化物晶体是一类性能独特的激光介质,其光谱透射范围非常宽,可由深紫外一直覆盖到中红外,吸收系数低,线性与非线性折射率较低以及具有高的激光损伤阈值等,其中 Yb:CaF₂ 晶体具有更高的热导率,更低的声子频率以及易进行大尺寸晶体生长等优点,表现出优秀的激光特质,自 2004 年报道以来便受到了广泛关注^[45-52]。中国科学院的徐军、苏良碧等研究团队^[48],德国的 M. Siebold^[49-50] 和 B. Dannecker^[51],波兰 M. Kowalczyk^[38] 以及法国的 G. Machinet^[39], A. Lucca^[46-47] 和 F. Friebe^[52] 等众多国内外学者对 Yb:CaF₂ 晶体的激光性能做了详细的研究和报道。其中 M. Siebold 等人在 1 032 nm 附近实现了脉宽为 192 fs,脉冲能量 197 mJ,峰值功率高达 1 TW 的飞秒激光输出;M. Kowalczyk 等人在 1 049 nm 附近获得了脉宽为 65 fs,峰值功率 7.3 kW,平均输出功率为 35 mW 的 Yb:CaF₂ 超快激光。2005 年中国科学院的徐军、苏良碧等人针对 Yb:CaF₂ 晶体首次提出了利用 Na⁺与 Yb³⁺结合成 Na⁺-Yb³⁺离子对的设计策略,来补偿 Yb³⁺置换 Ca²⁺时的电荷失配,同时可以有效防止 Yb³⁺离子的团簇和 Yb²⁺离子的生成,从而进一步提高 Yb:CaF₂ 晶体的荧光发射效率。他们对这类新型的镱钠共掺氟化钙晶体(Yb/Na:CaF₂)的晶体生长、光谱和激光性能做了系统性的研究和报道^[40, 53-56],其中在 1 049 nm 附近实现了 14.5 W 的连续激光输出,光光转换效率为 38.5%,斜效率高达 63.6%;采用半导体可饱和吸收镜锁模技术,在 1 039 nm 附近分别获得了脉宽为 175 fs,输出功率为 352 mW 以及脉宽为 190 fs,输出功率为 510 mW 的超快激光输出^[40]。

通过表 1 中各项数据的分析可以得到两个比较重要的结果。第一:表 1 中大部分掺镱晶体作为增益介质时均

可以获得 100 fs 量级的脉冲激光输出, 如 $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, CaGdAlO_4 , CaYAlO_4 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等甚至可以得到 30 fs 量级的飞秒激光。然而在保持脉冲激光的脉宽在 100 fs 量级时, 大部分晶体的光光转换效率均在 10% 以下, 而把光光转换效率提升至较高水平时, 却又无法获得较为理想的脉冲宽度。如 Y_2SiO_5 和 Lu_2SiO_5 虽可获得 17.4% 的转换效率, 其脉宽却被限制在 200~300 fs 左右; $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ 和 CaYAlO_4 分别可达到 32.1% 和 19.2% 的转换效率, 其脉宽仅压缩在 150 fs 的量级。只有 $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ (114 fs, 33.3%) 和 CaGdAlO_4 (94 fs, 20%) 晶体在保持脉宽为 100 fs 量级的同时, 光光转换效率达到 20%~30%。因此虽然有几十种晶体可获得飞秒激光输出, 但能够同时满足短脉宽(100 fs 量级)和高效率(30% 以上)的却寥寥无几。

第二: 表 1 中掺镱晶体所输出飞秒激光的功率普遍较低, 大部分处于 mW 量级的水平, 而提升其输出功率至瓦级甚至几十瓦级时, 又会使得脉宽和光光转换效率两个参数大打折扣。表 1 中所列晶体在输出功率方面表现较好的有 CaGdAlO_4 (12.5 W, 94 fs, 20%)、 $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ (5 W, 114 fs, 33.3%)、 $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ (8.8 W, 162 fs, 32.1%) 和 Y_2SiO_5 (2.6 W, 198 fs, 17.4%), 其中 CaGdAlO_4 表现最为出色, 较好的兼顾了输出功率、脉宽、光光转换效率三个重要参数指标。究其原因主要得益于 $\text{Yb}:\text{CaGdAlO}_4$ 晶体的高热导率 (6.9 W/(m·K))、宽发射光谱带 (60 nm) 以及较高的晶体质量。比如, YAG 晶体的热导率是公认较高的, 可达 11 W/(m·K), 但是其发射光谱带宽只有 9 nm, E. Innerhofer 等人曾采用 $\text{Yb}:\text{YAG}$ 晶体圆盘器件技术获得平均功率为 60 W 的脉冲激光输出, 但是其脉宽却被限制在 810 fs^[57]。再比如, 掺镱 $\text{SrY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 晶体的发射光谱带宽可达到 73 nm, 很容易获得脉宽在 100 fs 以下的飞秒激光输出, 但是其热导率仅为 2.8 W/(m·K), 故又很难获得较高功率的脉冲激光输出。

综上所述, 对于短脉宽的过度追求容易导致激光系统的复杂化, 也影响了光光转换效率和脉冲激光的稳定性, 造成能耗和成本的增加, 更不利于其作为商用飞秒激光器向低成本、高效率 and 便携式方向的发展; 而中高功率和大能量脉冲激光在工业、军事等高精尖技术领域的需求更加迫切, 不仅对晶体材料, 对光纤、陶瓷等功能材料也提出了巨大挑战, 要求增益介质不仅在光谱性能和光学质量上达到一定指标, 更要求这些材料具有高热导率等优异的热学性能。

2 硼酸盐体系 $\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_3\text{R}_2(\text{BO}_3)_4$ (Re=Y, Gd) 飞秒激光晶体

B.F. Dzhurinskiy 等人在 1968 年首次报道了这类碱土/稀土金属双硼酸盐化合物 $\text{M}_3\text{R}_2(\text{BO}_3)_4$ (M=Ca, Sr, Ba, Re=La-Lu, Y)^[58], 其属于正交晶系, 点群为 *mmm*, 空间群为 *Pnma*。中国科学院福建物质结构研究所王国富团队对 Nd^{3+} 离子掺杂的该体系化合物进行了相关研究, 重点对其晶体生长和光谱特征进行了详细报道^[59-62], 研究表明该体系化合物属于同成分融化, 可采用提拉法进行大尺寸晶体的生长。此外, 山东大学晶体材料研究所张怀金团队对掺 Nd^{3+} 该体系晶体进行了更加深入的研究, 特别是在晶体质量的提高和激光性能表征方面, 取得了一系列重要的结果^[63-70], 表明该体系化合物是一类性能优异的激光晶体材料。而对于 Yb^{3+} 离子掺杂的该体系晶体的研究主要集中在三个研究团队: 中国科学院福建物质结构研究所涂朝阳团队对 $\text{Yb}:\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 、 $\text{Yb}:\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 和 $\text{Yb}:\text{Ca}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$ 三种晶体的光谱和激光特性进行了详细报道^[71-80]; 中国科学院福建物质结构研究所王国富团队对 $\text{Yb}:\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 和 $\text{Yb}:\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 进行了晶体生长和光谱特性的报道^[81-85]; 青岛大学物理科学学院刘军海团队则对 $\text{Yb}:\text{Ca}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$ 和 $\text{Yb}:\text{Sr}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$ 晶体的激光特性进行了重点研究^[86-88]。

以上研究结果表明 Yb^{3+} 离子掺杂的该体系晶体在 980 nm 附近具有较强的吸收谱带, 且半峰宽约 8 nm 左右, 非常适合 InGaAs 激光二极管直接泵浦; 在 930~1 100 nm 整个范围内具有非常宽的发射谱带, 最强发射峰位于 1 030 nm 附近, 且半峰宽约为 60~70 nm, 非常适合输出超短脉冲激光。以 $\text{Yb}:\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 作为增益介质, 在 1 060 nm 附近可实现平均功率为 1.4 W 的连续激光输出, 斜效率为 23.7%, 光光转换效率达 20.6%^[75]。以 $\text{Yb}:\text{Ca}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$ 作为增益介质在 1 043 nm 附近获得了最大输出功率为 8.2 W 的连续激光输出, 光光转换效率为 33%, 斜效率达 38%^[87]。以 $\text{Yb}:\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 作为增益介质并利用半导体可饱和吸收镜, 实现了 244 fs 的超快脉冲激光输出, 中心波长为 1 044.7 nm, 重复频率为 55 MHz, 平均输出功率为 261 mW, 斜效率为 6.2%, 光光转换效率为 3.7%, 这是 Yb^{3+} 离子掺杂该体系晶体首次实现飞秒激光输出的研究报道^[74]。

2.1 $\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 飞秒激光晶体

通过上述各研究团队对 Yb^{3+} 离子掺杂 $\text{M}_3\text{R}_2(\text{BO}_3)_4$ 晶体的研究和报道, 表明该体系晶体是一类潜在的优异飞秒激光材料, 但大多数的研究多限于晶体的光谱特性和连续激光性能, 对其超快脉冲激光方面的报道只有一篇, 且性能指标与其他晶体材料相比存在一定差距。 $\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Yb}:\text{SYB}$) 晶体是该体系化合物中的一员, 相关的报道仅限于光谱性能的研究, 对其激光特别是飞秒激光的研究一直未见报道, 而且所生长的 $\text{Yb}:\text{SYB}$ 晶体质量较差, 文献中给出的晶体存在较多的包裹和开裂^[83-84]。2014 年起, 我们对 $\text{Yb}:\text{SYB}$ 晶体生长和光谱性能进行了更加深

人的研究,同时与山东大学晶体材料研究所何京良团队开展合作,着重研究了其连续激光和飞秒激光性能,取得了一些比较不错的研究成果^[89-91]。

图1为采用提拉法生长的原子数分数为3%的Yb:SYB晶体^[89],其中采用*a*轴和*c*轴籽晶生长时同样出现了较多的包裹和开裂现象,而以*b*轴籽晶生长的晶体质量较好,无明显开裂和包裹。分析原因可能有两种:一是该晶体沿*b*轴方向的热导率和热扩散系数要高于沿*a*轴和*c*轴^[65],而高的热导率和热扩散在退火过程中有利于减少热应力,进而减少晶体开裂;二是该晶体属于正交晶系,具有三个二次对称轴,其晶胞参数为 $a_0=0.740\ 62(3)\text{ nm}$, $b_0=1.600\ 30(7)\text{ nm}$, $c_0=0.871\ 30(4)\text{ nm}$ ^[85],如果沿*b*轴进行晶体生长时,径向上的结晶尺寸更加均匀,热应力更加平衡,一定程度上能有效减小晶体的开裂和包裹的形成^[92-93]。图2给出了Yb:SYB晶体的偏振吸收光谱,最强吸收峰位于977 nm,半峰宽约为8 nm。图3和图4分别给出了Yb:SYB晶体的偏振荧光光谱和寿命,其中最强发射峰位于1 023 nm左右,且沿*a*轴方向的发射半峰宽最大,约为69 nm,荧光寿命为1.13 ms。分别沿*a*,*b*,*c*三个晶轴方向加工了3 mm×3 mm×10 mm的晶体器件作为激光性能的测试样品,采用中心波长为977 nm的光纤耦合半导体泵浦源,输出镜透过率为5%,实验装置如图5所示。图6~7分别示出了原子数分数为3%的Yb:SYB晶体连续激光的泵浦功率与输出功率关系以及激光发射谱图,可以看到该晶体的最小泵浦阈值分别为1.78 W(*a*轴)、2.01 W(*b*轴)和1.81 W(*c*轴),且沿*a*轴所加工晶体器件的激光输出功率和斜效率要略高于另外两个方向的器件,具体为:最大输出功率3.47 W,对应泵浦功率14.3 W,斜效率29%,光光转换效率24%。采用ZESAM辅助的克尔透镜锁模技术,研究了原子数分数为3%的Yb:SYB晶体的飞秒激光性能,实验装置如图8所示^[90]。所使用的晶体器件规格为*a*轴切向3 mm×3 mm×5.5 mm,在中心波长1 054.6 nm处实现了脉宽为58 fs的超快脉冲激光输出,最大平均输出功率为400 mW,斜效率为13.5%,如图9~10所示。

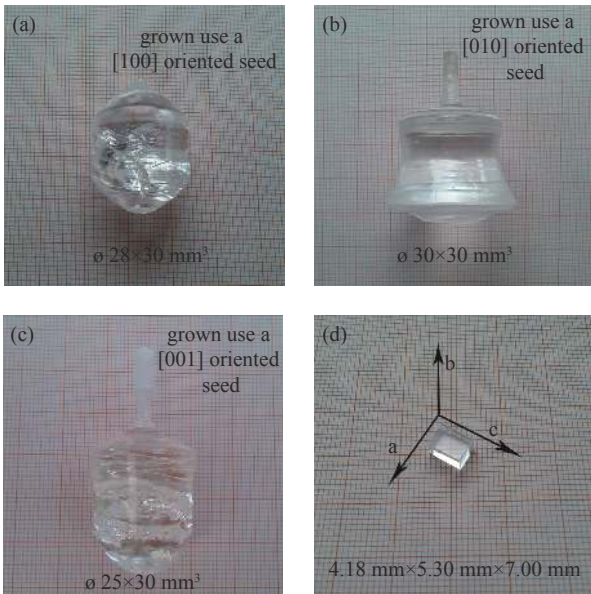


Fig. 1 3at.%Yb:SYB crystals grown by Czochralski method^[89]

图1 采用提拉法生长的原子数分数为3%的Yb:SYB晶体^[89]

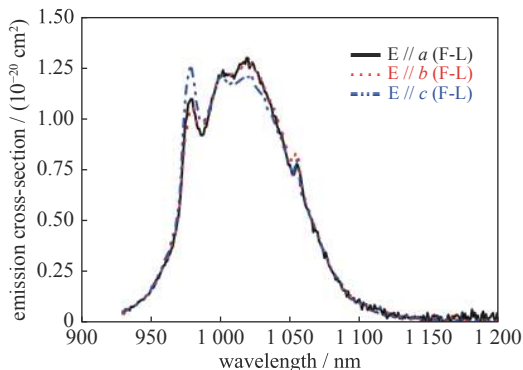


Fig. 3 Polarized emission cross-sections of 3at.%Yb:SYB crystal^[89]

图3 原子数分数为3%的Yb:SYB晶体的偏振发射截面^[89]

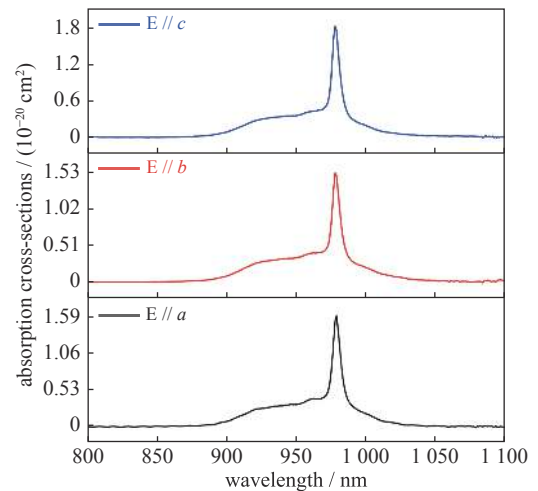


Fig. 2 Polarized absorption cross-sections of 3at.%Yb:SYB crystal^[89]

图2 原子数分数为3%的Yb:SYB晶体的偏振吸收截面^[89]

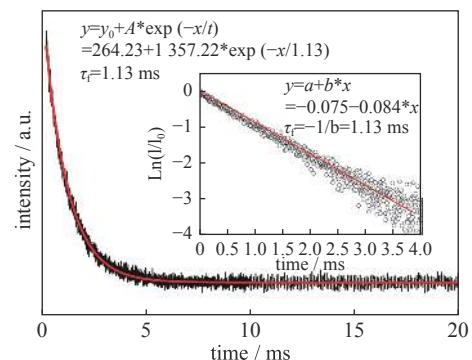


Fig. 4 Fluorescence decay curve of 3at.%Yb:SYB crystal^[89]

图4 原子数分数为3%的Yb:SYB晶体的荧光衰减曲线^[89]

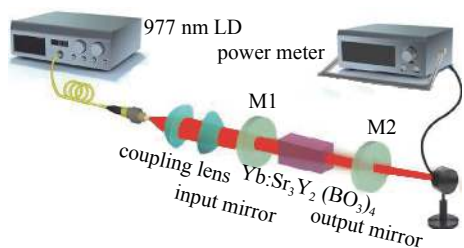


Fig. 5 Schematic diagram of laser experimental setup^[89]

图 5 激光实验装置示意图^[89]

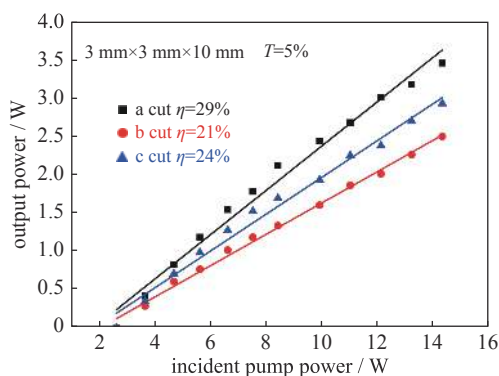


Fig. 6 CW laser output versus incident pump powers of 3at.%Yb:SYB crystal^[89]

图 6 原子数分数为 3% 的 Yb:SYB 晶体连续激光泵浦与输出功率^[89]

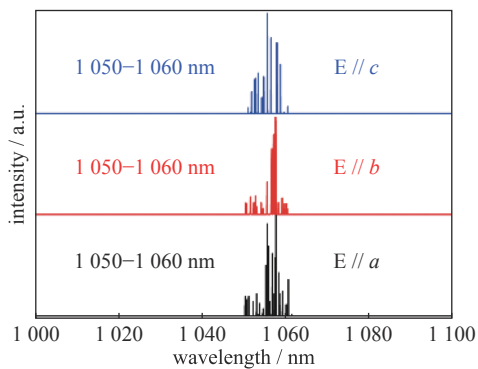


Fig. 7 Laser emission spectra of 3at.%Yb:SYB crystal^[89]

图 7 原子数分数为 3% 的 Yb:SYB 晶体激光发射谱图^[89]

通过上述研究可以发现 Yb:SYB 晶体表现出了优异的飞秒激光潜能,为了进一步提高该晶体的输出功率和转换效率,我们又生长了原子数分数为 11% 的 Yb:SYB 晶体^[91],如图 11 所示。分别沿 a、b、c 三个轴向加工了尺寸为 3 mm×3 mm×2 mm 的晶体器件作为激光测试样品,采用 SESAM 锁模激光技术深入研究了原子数分数为 11% 的 Yb:SYB 晶体的飞秒激光性能,实验装置如图 12 所示。其中以 a 轴切向晶体样品获得了最佳的飞秒激光输出:脉宽为 116 fs,平均输出功率为 1.08 W,光光转换效率为 33.1%,斜效率为 53.7%,中心波长在 1 060 nm 附近。而以 b 轴和 c 轴切向的晶体样品

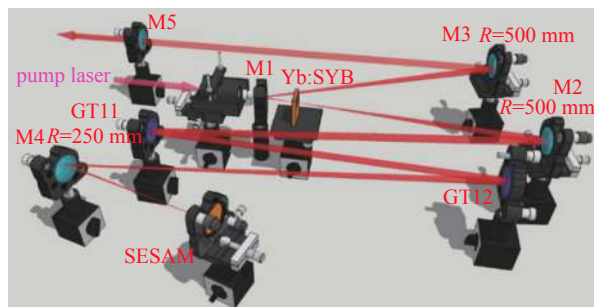


Fig. 8 Experimental setup of Kerr-lens mode-locked laser^[90]

图 8 克尔透镜锁模激光实验装置示意图^[90]

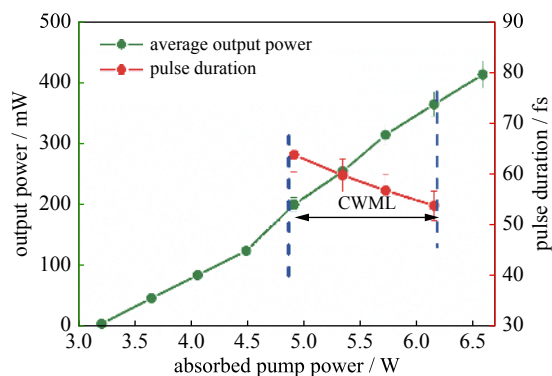


Fig. 9 Average output power and pulse duration of 3at.%Yb:SYB laser^[90]

图 9 原子数分数为 3% 的 Yb:SYB 晶体平均输出功率与脉冲宽度^[90]

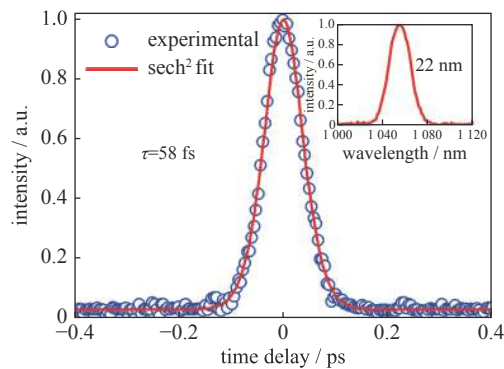


Fig. 10 Autocorrelation trace and spectrum of 3at.%Yb:SYB pulse laser^[90]

图 10 原子数分数为 3% 的 Yb:SYB 晶体脉冲激光自相关曲线与光谱图^[90]

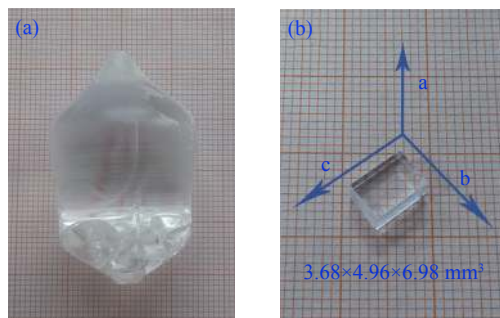


Fig. 11 11at.%Yb:SYB crystal grown by Czochralski method^[91]

图 11 采用提拉法生长的原子数分数为 11% 的 Yb:SYB 晶体^[91]

所输出的飞秒激光参数相比 a 轴样品略显不足, 脉宽分别为 126 fs 和 120 fs, 平均输出功率分别为 1 W 和 1.05 W, 光光转换效率分别为 30.7% 和 32.2%, 斜效率分别为 49.3% 和 52.6%, 如图 13~14 所示。

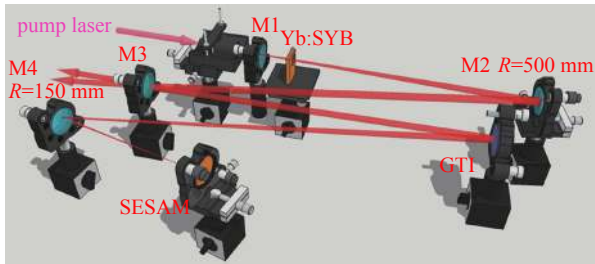


Fig. 12 Experimental setup of the SESAM mode-locked laser^[91]

图 12 SESAM 锁模激光实验装置示意图^[91]

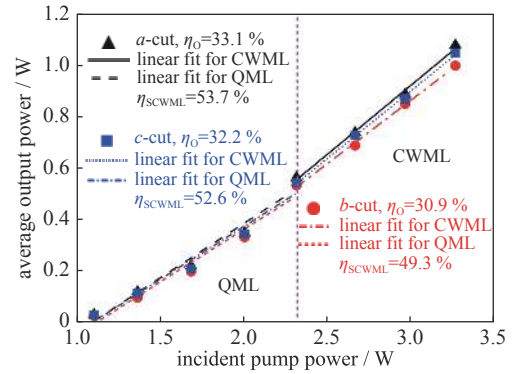


Fig. 13 Average output versus incident pump powers of 11 at.% Yb:SYB crystal^[91]

图 13 原子数分数为 11% 的 Yb:SYB 晶体锁模激光平均输出功率与泵浦功率^[91]

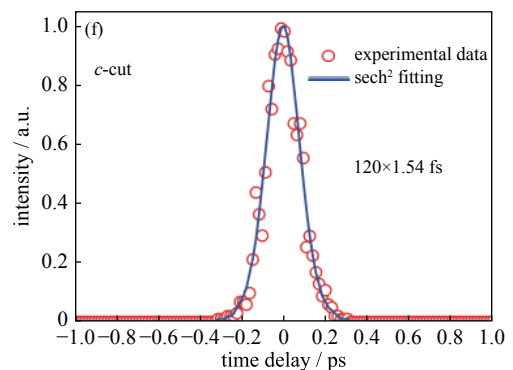
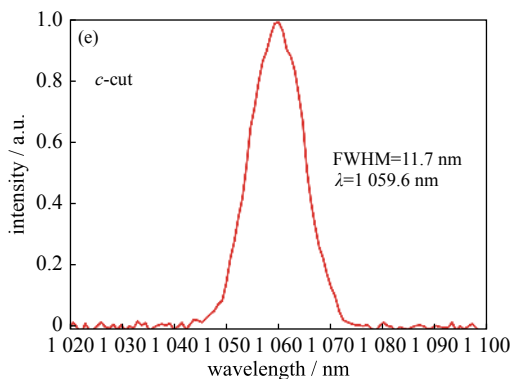
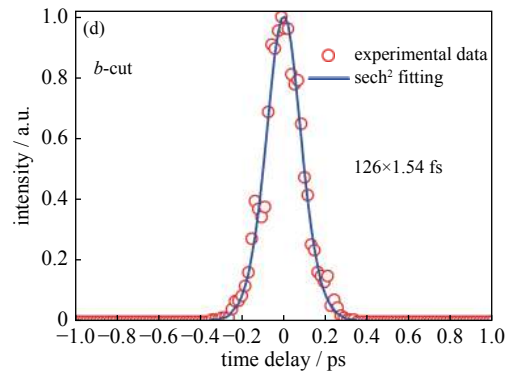
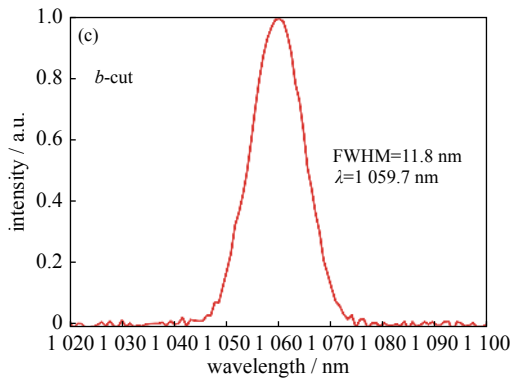
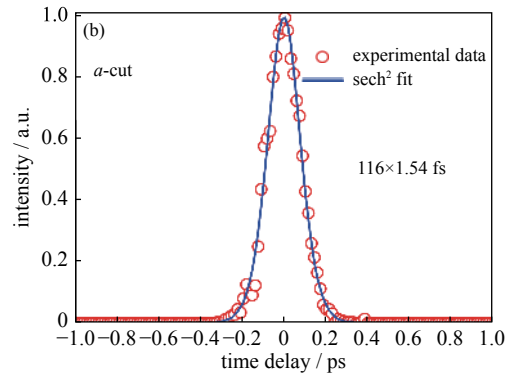
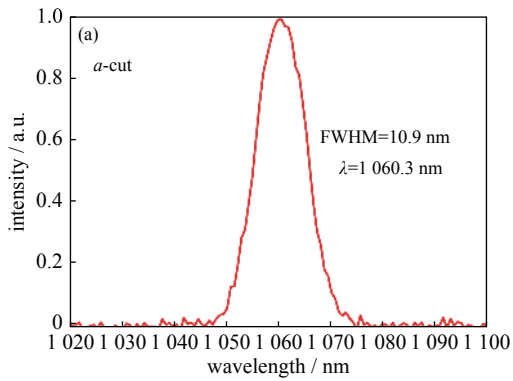


Fig. 14 Autocorrelation traces and laser emission spectra of 11 at.% Yb:SYB mode-locked pulses^[91]

图 14 原子数分数为 11% 的 Yb:SYB 晶体锁模激光光谱与自相关曲线^[91]

2.2 $\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ 飞秒激光晶体

与 $\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 晶体类似, 早期对 $\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ (Yb:SGB) 晶体的报道仅仅限于晶体的生长以及简单的光谱研究^[82], 并未对该晶体的激光性能进行详细研究。在已报道的文献中, 所生长的晶体含有较多的包裹以致晶体的光学等性能受到影响, 而且对吸收和发射光谱的表征只是在非偏振光条件下, 而该晶体作为正交晶系属于双光轴晶体, 不同方向下的光学和激光性能存在各向异性。基于以上考虑, 我们对 Yb:SGB 晶体又进行了更加深入的研究^[94]。

采用提拉法生长了较高质量的 Yb:SGB 晶体, 如图 15 所示, 采用等离子发射光谱测定 Yb^{3+} 离子的掺杂原子数分数为 6.3%。虽然该系列晶体的结构特征是非常类似的, 但未在无机晶体结构数据库 (ICSD) 和剑桥晶体数据中心 (CCDC) 等数据库中找到 Yb:SGB 的晶体结构数据, 于是采用 X 射线单晶衍射技术收录并解析了该晶体的结构特征, 如图 16 所示, 晶体结构数据收录在 CCDC, 编号 1525395^[94]。在其最小不对称单元中, 有 2 个 B 原子、6 个 O 原子和三个金属阳离子格位, 且每个阳离子格位由 Sr、Gd、Yb 统计分布形成典型的无序结构。也就是说激活离子 Yb^{3+} 进入 SGB 晶格后, 会占据三种不同的格位而呈现多发光中心, 这也解释了 Yb:SGB 的吸收和发射光谱为何呈现宽带特性, 且相应的带宽要比有序晶体更加宽阔, 因而更加适合 LD 泵浦并产生超短脉冲激光。详细研究了原子数分数为 6.3% 的 Yb:SGB 晶体的光谱特征: 分别测试了室温下的偏振吸收光谱、荧光光谱和寿命, 特别对荧光光谱进行了低温 (77 K) 测试, 并通过洛伦兹拟合明确了发射峰的位置, 进而确定了 Yb^{3+} 离子的能级分布情况, 同时进一步计算了其发射截面和增益截面, 所有光谱测试结果如图 17~20 所示。分别沿 a , b , c 三个轴向加工了 $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 2.5\text{ mm}$ 和 $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的晶体器件作为连续激光实验的测试样品, 输出镜透过率为 2% 和 4%, 激光实验装置与图 5 类似。为防止晶体样品的损坏, 最大直接泵浦功率限制在 12 W, 而最大的吸收泵浦功率约为 6.4 W, 具体实验结果如图 21~22 所示。其中用 a 轴切向的 $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 2.5\text{ mm}$ 样品并使用透过率为 4% 的输出镜时获得了最优的实验结果: 最大输出功率为 2.82 W, 阈值吸收功率为 1.06 W, 中心波长为 1 055 nm, 斜效率为 54%, 光光转换效率为 44%。

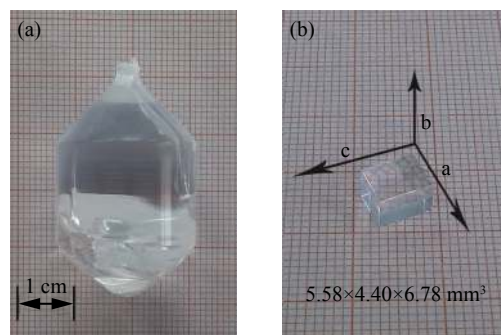


Fig. 15 6.3at.%Yb:SGB crystal grown by Czochralski method^[94]

图 15 采用提拉法生长的原子数分数为 6.3% 的 Yb:SGB 晶体^[94]

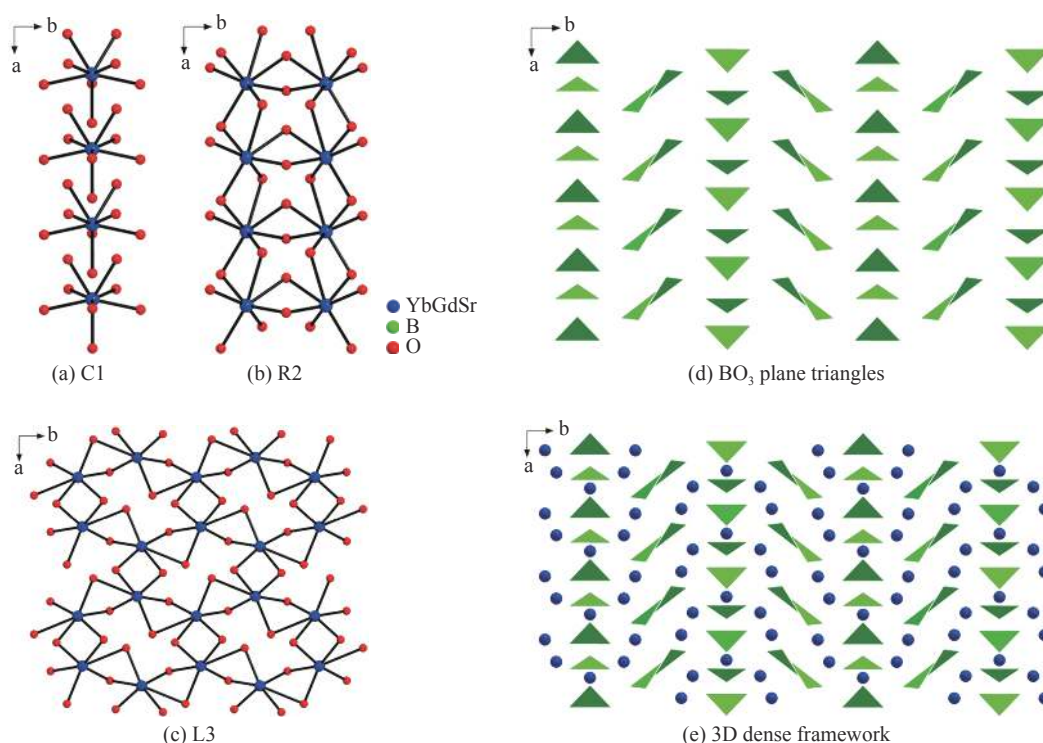


Fig. 16 The structure of 6.3at.%Yb:SGB crystal^[94]

图 16 原子数分数为 6.3% 的 Yb:SGB 晶体的结构特征^[94]

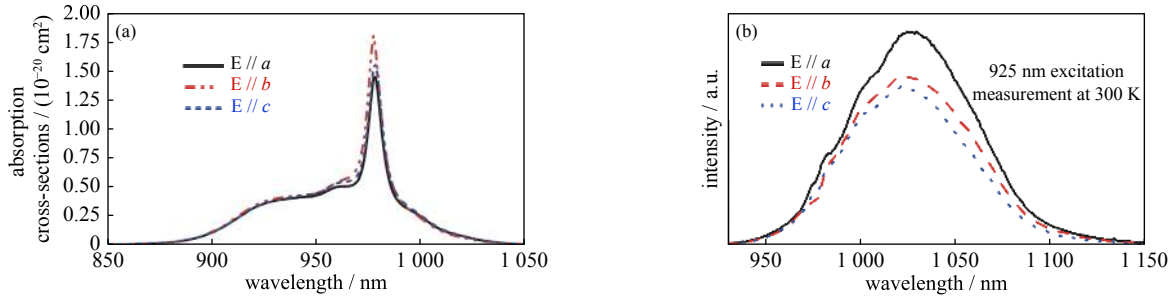


Fig. 17 Polarized absorption cross-sections and fluorescence spectra of 6.3at.%Yb:SGB at 300 K^[94]

图 17 室温下原子数分数为 6.3% 的 Yb:SGB 晶体的偏振吸收截面和荧光光谱^[94]

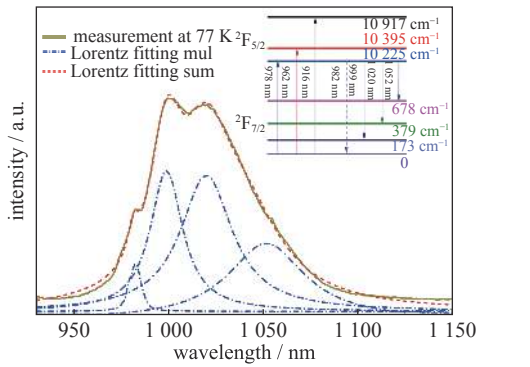


Fig. 18 Fluorescence spectra of 6.3at.%Yb:SGB crystal at 77 K and energy level schema of Yb³⁺ ions^[94]

图 18 原子数分数为 6.3% 的 Yb:SGB 晶体 77 K 温度下荧光光谱以及 Yb³⁺ 离子能级图^[94]

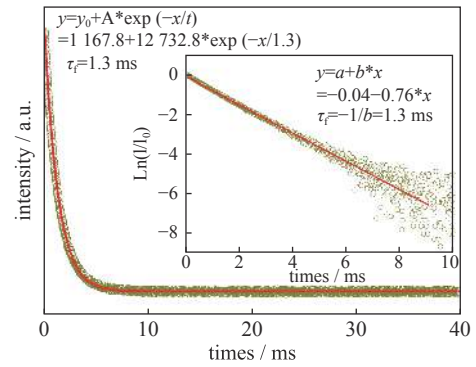


Fig. 19 Fluorescence decay curve of 6.3at.%Yb:SGB crystal^[94]

图 19 原子数分数为 6.3% 的 Yb:SGB 晶体的荧光衰减曲线^[94]

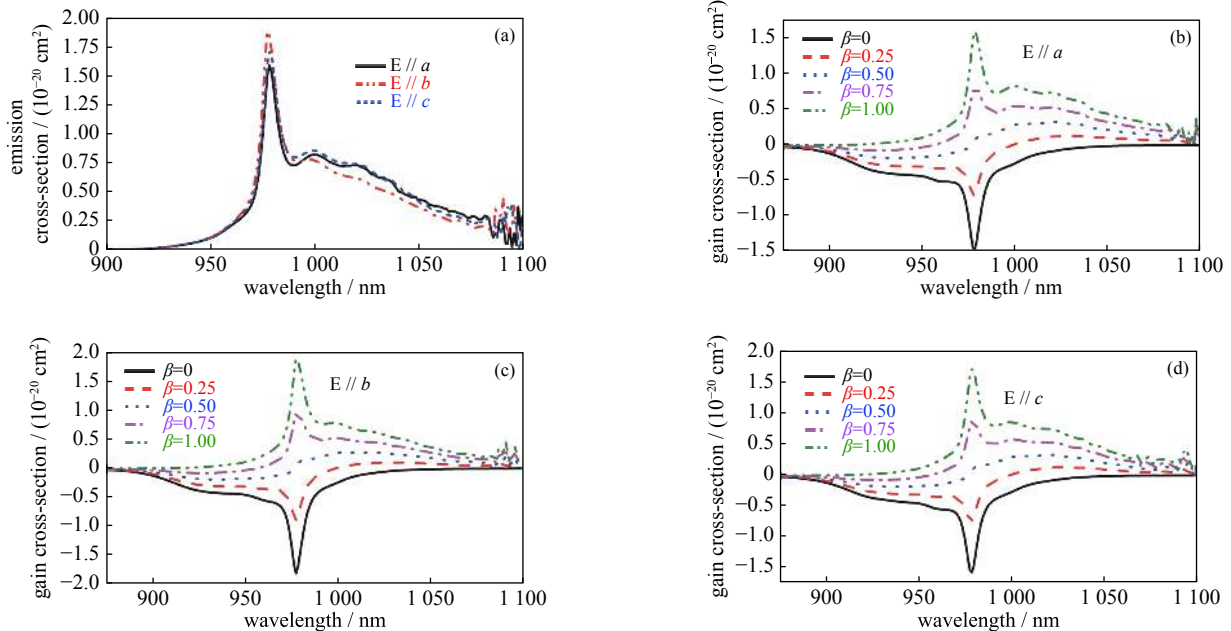


Fig. 20 Polarized emission and gain cross-sections of 6.3at.%Yb:SGB crystal^[94]

图 20 原子数分数为 6.3% 的 Yb:SGB 晶体的偏振发射截面与增益截面^[94]

上述光谱特性以及连续激光性能的详细研究,表明 Yb:SGB 是一种潜在的超快脉冲激光晶体材料。借鉴之前对 Yb:SYB 晶体的研究,能够获得高光光转换效率、百 fs 量级脉宽和瓦级输出功率的飞秒激光是该体系晶体目前追求的主要目标,然而在研究过程中发现, Yb³⁺ 离子的掺杂浓度、晶体器件的规格以及激光谐振腔参数(如输出镜透过率)都会对晶体的飞秒激光性能产生很大的影响。因此对于 Yb:SGB 晶体飞秒激光输出的研究,我们制定了更加详细的研究计划:首先需要生长不同 Yb³⁺ 离子掺杂浓度的 Yb:SGB 晶体,然后加工不同规格的晶体器件(包括切向和尺寸等),最后调整激光谐振腔的多个参数(包括输出镜透过率、镀膜参数等),来不断优化飞秒激光实验效

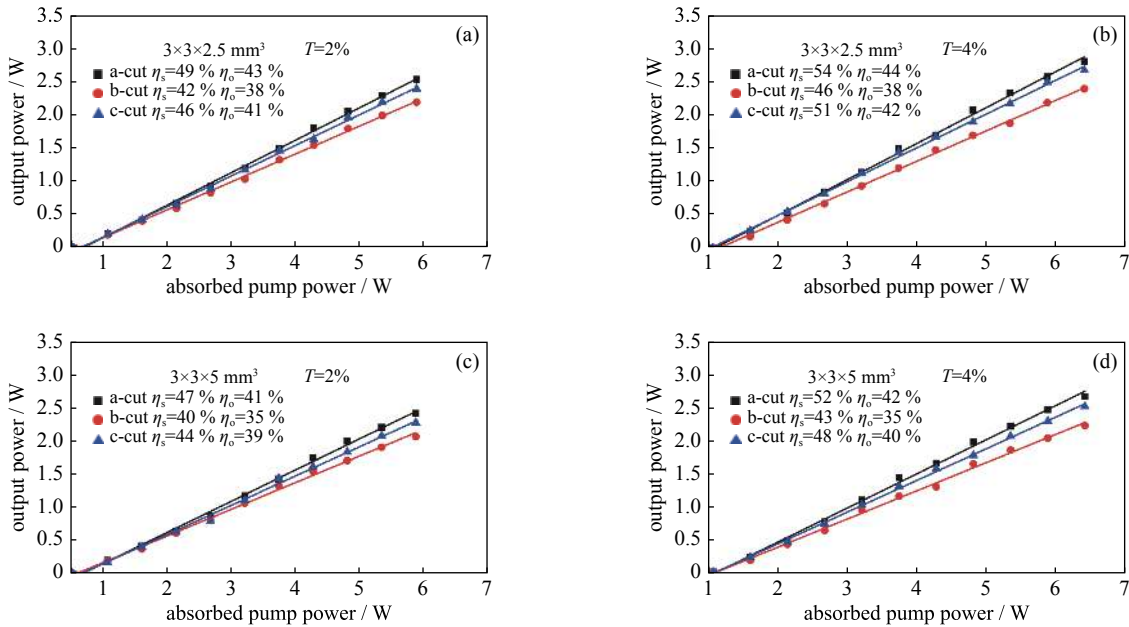


Fig. 21 CW output versus absorbed pump powers of 6.3at.%Yb:SGb crystal^[94]

图 21 原子数分数为 6.3% 的 Yb:SGb 晶体的连续激光输出功率与吸收泵浦功率^[94]

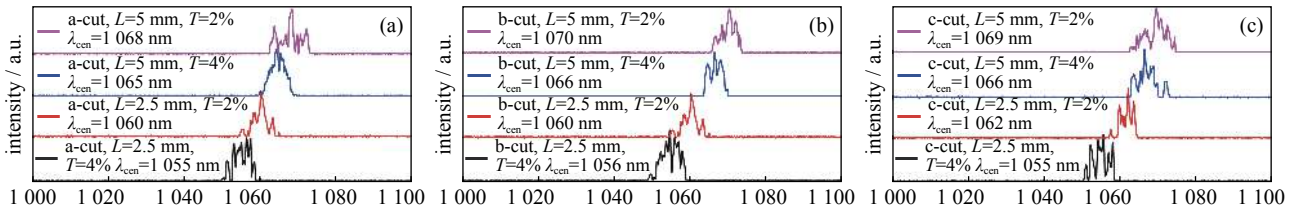


Fig. 22 Laser emission spectra of 6.3at.%Yb:SGb crystal^[94]

图 22 原子数分数为 6.3% 的 Yb:SGb 晶体连续激光发射谱^[94]

果,进而得到 Yb:SGb 晶体最佳的飞秒激光输出方案。由于该研究计划需要非常大的工作量,我们正在积极的开展相关实验,后期会对 Yb:SGb 晶体的飞秒激光性能进行更加详细和完整的专题报道。

3 结 论

由于三价镱离子(Yb^{3+})独特的能级结构、宽带吸收与发射等优点,使得掺镱激光晶体非常适合 LD 直接泵浦并实现 $1.0 \mu\text{m}$ 飞秒激光的输出,成为新世纪以来飞秒激光领域的研究热点。目前 Yb^{3+} 离子掺杂飞秒激光晶体的研究已经取得了许多令人瞩目的结果,如可实现 30 fs 量级的超快脉冲激光输出;采用圆盘晶体激光技术可获得平均功率达 60~80 W 的飞秒激光输出等。然而仍旧存在一些不足,如对短脉宽的过度追求容易导致激光系统的复杂化,也影响了光光转换效率和脉冲激光的稳定性;提高飞秒激光输出功率至较高水平时,晶体材料较低的热导率等热学性能则不足以支撑,而且相应的脉宽压缩受到限制。综合来看,掺 Yb^{3+} 飞秒激光晶体在未来的发展主要侧重于两个方面,一是脉宽在 100 fs 量级以内、光光转换效率在 30% 以上甚至更高、平均输出功率为 10 W 量级的高效率小功率飞秒激光;二是平均输出功率达 100 W 量级及以上的中高功率飞秒激光。这不仅在飞秒激光技术上提出了更高的要求,而且需要继续寻找具有高热导率等优秀热学性能的晶体材料。本文中所研究的 $\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 晶体材料已经实现了脉宽为 116 fs,平均输出功率为 1.08 W,光光转换效率为 33.1% 的超快脉冲激光输出,表明该硼酸盐体系晶体是一类优异的高效率小功率飞秒激光材料。

参考文献:

- [1] 王继扬. 人工晶体[J]. 科学观察, 2018, 12(5): 23-26. (Wang Jiyang. Synthetic crystals[J]. Science Focus, 2018, 12(5): 23-26)
- [2] 林尊琪, 陈卫标, 楼祺洪, 等. 我国近期激光前沿若干重要进展评述[J]. 中国科学: 技术科学, 2013, 43(9): 961-978. (Lin Zunqi, Chen Weibiao, Lou Qihong, et al. Review on the recent progress of laser frontiers in China[J]. Scientia Sinica Technologica, 2013, 43(9): 961-978)
- [3] 沈德忠, 张书峰, 陈建荣, 等. 人工晶体的进展与发展动向[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(S): 1-5. (Shen Dezhong, Zhang Shufeng, Chen Jianrong, et al. Progress and developing trend of synthetic crystals[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2012, 41(S): 1-5)

- [4] Moulton P F. Ti-doped sapphire: tunable solid-state laser[J]. *Optics News*, 1982, 8(6): 9-9.
- [5] Moulton P F. Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃[J]. *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, 1986, 3(1): 125-133.
- [6] Spence D E, Kean P N, Sibbett W. 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti: sapphire laser[J]. *Optics Letters*, 1991, 16(1): 42-44.
- [7] 王继扬, 吴以成. 光电功能晶体材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(10): 1-15. (Wang Jiyang, Wu Yicheng. Progress of the research on photoelectronic functional crystals[J]. *Materials China*, 2010, 29(10): 1-15)
- [8] 徐军. 激光晶体材料的发展和思考[J]. 激光与光电子学进展, 2006, 43(9): 17-24. (Xu Jun. Recent developments and research frontier of laser crystals[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2006, 43(9): 17-24)
- [9] Payne S A, Chase L L, Newkirk H W, et al. LiCaAlF₆: Cr³⁺: a promising new solid-state laser material[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1988, 24(11): 2243-2252.
- [10] Payne S A, Chase L L, Smith L K, et al. Laser performance of LiSrAlF₆: Cr³⁺[J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, 66(3): 1051-1056.
- [11] Petricevic V, Gayen S K, Alfano R R. Laser action in chromium-activated forsterite for near-infrared excitation—Is Cr⁴⁺ the lasing ion?[J]. *Applied Physics Letters*, 1988, 53: 2590-2592.
- [12] 王军利, 吕志国, 卜祥宝. 稀土离子掺杂飞秒光纤激光器最新进展[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49: 100006. (Wang Junli, Lü Zhiguo, Bu Xiangbao. Recent progress on rare earth doped femtosecond fiber lasers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49: 100006)
- [13] 王臻. 飞秒光纤激光器研制与发展概况[J]. 激光杂志, 2015, 36(6): 12-15. (Wang Zhen. Development overview for femtosecond fiber lasers[J]. *Laser Journal*, 2015, 36(6): 12-15)
- [14] Yoshida A, Schmidt A, Petrov V, et al. Diode-pumped mode-locked Yb:YCOB laser generating 35 fs pulses[J]. *Optics Letters*, 2011, 36(22): 4425-4427.
- [15] Yoshida A, Schmidt A, Zhang H, et al. 42-fs diode-pumped Yb:Ca₄YO(BO₃)₃ oscillator[J]. *Optics Express*, 2010, 18(23): 24325-24330.
- [16] Druon F, Balembois F, Georges P, et al. Generation of 90-fs pulses from a mode-locked diode-pumped Yb³⁺:Ca₄GdO(BO₃)₃ laser[J]. *Optics Letters*, 2000, 25(6): 423-425.
- [17] Druon F, Balembois F, Georges P, et al. 12-mJ, 350-fs Yb:GdCOB regenerative amplifier[J]. *Optics Communications*, 2001, 199(1/4): 181-187.
- [18] Druon F, Chénais S, Raybaut P, et al. Diode-pumped Yb:Sr₃Y(BO₃)₃ femtosecond laser[J]. *Optics Letters*, 2002, 27(3): 197-199.
- [19] Druon F, Chénais S, Raybaut P, et al. Largely tunable diode-pumped sub-100-fs Yb:BOYS laser[J]. *Applied Physics B*, 2002, 74: S201-S203.
- [20] Rivier S, Griebner U, Petrov V, et al. Sub-90 fs pulses from a passively mode-locked Yb:YAl₃(BO₃)₄ laser[J]. *Applied Physics B*, 2008, 93(4): 753-757.
- [21] Petrov V, Mateos X, Schmidt A, et al. Passive mode-locking of acentric Yb-doped borate crystals[J]. *Laser Physics*, 2010, 20(5): 1085-1090.
- [22] Rivier S, Schmidt A, Kränkel C, et al. Ultrashort pulse Yb:LaSc₃(BO₃)₄ mode-locked oscillator[J]. *Optics Express*, 2007, 15(23): 15539-15544.
- [23] Romero J J, Johannsen J, Mond M, et al. Continuous-wave laser action of Yb³⁺-doped lanthanum scandium borate[J]. *Applied Physics B*, 2005, 80(2): 159-163.
- [24] Schmidt A, Rivier S, Petrov V, et al. 65 fs diode-pumped diffusion-bonded Yb:KY(WO₄)₂/KY(WO₄)₂ laser[J]. *Electronics Letters*, 2010, 46(9): 641-643.
- [25] Kovalyov A A, Preobrazhenskii V V, Putyato M A, et al. Efficient high-power femtosecond Yb³⁺:KY(WO₄)₂ laser[J]. *Laser Physics Letters*, 2015, 12(7): 075801.
- [26] Zhao H, Major A. Powerful 67 fs Kerr-lens mode-locked prismless Yb:KGW oscillator[J]. *Optics Express*, 2013, 21(26): 31846-31851.
- [27] Kisel V E, Rudenkov A S, Pavlyuk A A, et al. High-power, efficient, semiconductor saturable absorber mode-locked Yb:KGW bulk laser[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(12): 2707-2710.
- [28] Sévillano P, Georges P, Druon F, et al. 32-fs Kerr-lens mode-locked Yb:CaGdAlO₄ oscillator optically pumped by a bright fiber laser[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(20): 6001-6004.
- [29] Greborio A, Guandalini A, Aus der Au J. Sub-100 fs pulses with 12.5-W from Yb: CALGO based oscillators[C]// Proc of SPIE. 2012, 8235: 823511.
- [30] Gao Z, Zhu J, Wang J, et al. Generation of 33 fs pulses directly from a Kerr-lens mode-locked Yb:CaYAlO₄ laser[J]. *Photonics Research*, 2015, 3(6): 335-338.
- [31] Tan W D, Tang D Y, Xu X D, et al. Femtosecond and continuous-wave laser performance of a diode-pumped Yb³⁺:CaYAlO₄ laser[J]. *Optics Letters*, 2011, 36(2): 259-261.
- [32] Uemura S, Torizuka K. Sub-40-fs pulses from a diode-pumped Kerr-lens mode-locked Yb-doped yttrium aluminum garnet laser[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011, 50(1R): 010201.
- [33] Uemura S, Torizuka K. Kerr-lens mode-locked diode-pumped Yb:YAG laser with the transverse mode passively stabilized[J]. *Applied Physics Express*, 2008, 1: 012007.
- [34] Druon F, Balembois F, Georges P. Ultra-short-pulsed and highly-efficient diode-pumped Yb:SYS mode-locked oscillators[J]. *Optics Express*, 2004, 12(20): 5005-5012.
- [35] Druon F, Chénais S, Raybaut P, et al. Apatite-structure crystal, Yb³⁺:SrY₄(SiO₄)₃O, for the development of diode-pumped femtosecond lasers[J]. *Optics Letters*, 2002, 27(21): 1914-1916.
- [36] Thibault F, Pelenc D, Druon F, et al. Efficient diode-pumped Yb³⁺:Y₂SiO₅ and Yb³⁺:Lu₂SiO₅ high-power femtosecond laser operation[J]. *Optics Letters*, 2006, 31(10): 1555-1557.
- [37] Li W, Hao Q, Zhai H, et al. Diode-pumped Yb:GSO femtosecond laser[J]. *Optics Express*, 2007, 15(5): 2354-2359.
- [38] Kowalczyk M, Major A, Sotor J. High peak power ultrafast Yb:CaF₂ oscillator pumped by a single-mode fiber-coupled laser diode[J]. *Optics Express*, 2017, 25(21): 26289-26295.

- [39] Machinet G, Sevillano P, Guichard F, et al. High-brightness fiber laser-pumped 68 fs-2.3 W Kerr-lens mode-locked Yb:CaF₂ oscillator[J]. *Optics Letters*, 2013, 38(20): 4008-4010.
- [40] Ge W Q, Chai L, Yan J, et al. High power continuous-wave operation and dynamics of soliton mode-locked Yb, Na:CaF₂ lasers at room temperature[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2011, 47(4): 977-983.
- [41] Coluccelli N, Galzerano G, Tonelli M, et al. Diode-pumped Yb³⁺: KYF₄ femtosecond laser[J]. *Optics Letters*, 2008, 33(10): 1141-1143.
- [42] Coluccelli N, Galzerano G, Bonelli L, et al. Diode-pumped passively mode-locked Yb:YLF laser[J]. *Optics Express*, 2008, 16(5): 2922-2927.
- [43] Yasukevich A S, Kisel V E, Kurilchik S V, et al. Continuous wave diode pumped Yb:LLF and Yb:NYF lasers[J]. *Optics Communications*, 2009, 282(22): 4404-4407.
- [44] Siebold M, Bock S, Schramm U, et al. Yb:CaF₂— a new old laser crystal[J]. *Applied Physics B*, 2009, 97(2): 327-338.
- [45] Petit V, Doualan J L, Camy P, et al. CW and tunable laser operation of Yb³⁺ doped CaF₂[J]. *Applied Physics B*, 2004, 78(6): 681-684.
- [46] Lucca A, Jacquemet M, Druon F, et al. High-power tunable diode-pumped Yb³⁺:CaF₂ laser[J]. *Optics Letters*, 2004, 29(16): 1879-1881.
- [47] Lucca A, Debourg G, Jacquemet M, et al. High-power diode-pumped Yb³⁺:CaF₂ femtosecond laser[J]. *Optics Letters*, 2004, 29(23): 2767-2769.
- [48] Su L B, Zhang D, Li H J, et al. Passively Q-switched Yb³⁺ laser with Yb³⁺-doped CaF₂ crystal as saturable absorber[J]. *Optics Express*, 2007, 15(5): 2375-2379.
- [49] Siebold M, Hornung M, Boedefeld R, et al. Terawatt diode-pumped Yb:CaF₂ laser[J]. *Optics Letters*, 2008, 33(23): 2770-2772.
- [50] Kessler A, Hornung M, Keppler S, et al. 16.6 J chirped femtosecond laser pulses from a diode-pumped Yb:CaF₂ amplifier[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(6): 1333-1336.
- [51] Dannecker B, Abdou M A, Graf T. SESAM-modelocked Yb:CaF₂ thin-disk-laser generating 285 fs pulses with 1.78 μJ of pulse energy[J]. *Laser Physics Letters*, 2016, 13: 055801.
- [52] Friebel F, Druon F, Boudeile J, et al. Diode-pumped 99 fs Yb:CaF₂ oscillator[J]. *Optics Letters*, 2019, 34(9): 1474-1476.
- [53] Su L B, Xu J, Li H J, et al. Crystal growth and spectroscopic characterization of Yb-doped and Yb, Na-codoped CaF₂ laser crystals by TGT[J]. *Journal of Crystal and Growth*, 2005, 277(1/4): 264-268.
- [54] Su L B, Xu J, Li H J, et al. Sites structure and spectroscopic properties of Yb-doped and Yb, Na-codoped CaF₂ laser crystals[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 406(1/3): 254-258.
- [55] Su L B, Xu J, Li H J, et al. Codoping Na⁺ to modulate the spectroscopy and photoluminescence properties of Yb³⁺ in CaF₂ laser crystal[J]. *Optics Letters*, 2005, 30(9): 1003-1005.
- [56] Du J, Liang X Y, Wang Y G, et al. 1 ps passively mode-locked laser operation of Na, Yb:CaF₂ crystal[J]. *Optics Express*, 2005, 13(20): 7970-7975.
- [57] Innerhofer E, Südmeyer T, Brunner F, et al. 60-W average power in 810-fs pulses from a thin-disk Yb:YAG laser[J]. *Optics Letters*, 2003, 28(5): 367-369.
- [58] Dzhurinskiy B F, Tanaev N V, Aliev O A. Solubility and phase equilibria in systems Sm₂O₃-SrO-B₂O₃ and Eu₂O₃-SrO-B₂O₃[J]. *Inorganic Materials*, 1968, 4: 1972-1975.
- [59] Pan S, Wang G. Radiative lifetime, oscillator strength and quantum efficiency calculations in Nd³⁺:Ba₃La₂(BO₃)₄ crystal[J]. *Materials Research Innovations*, 2005, 9(4): 112-112.
- [60] Ma P, Hu Z, Lin Z, et al. Spectroscopic properties of Nd³⁺:Ba₃Y₂(BO₃)₄ crystal[J]. *Materials Research Innovations*, 2005, 9(2): 50-51.
- [61] Zhang Y, Wang G F, Lin Z B, et al. Optical parameters of Nd³⁺ ion in Sr₃Gd₂(BO₃)₄ crystal[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 25(10): 1110-1114.
- [62] Zhang Y, Wang G F, Lin Z B, et al. Spectroscopic properties of Nd:Sr₃Gd₂(BO₃)₄[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2012, 209(6): 1128-1133.
- [63] Pan Z, Yu H, Cong H, et al. Polarized spectral properties and laser demonstration of Nd-doped Sr₃Y₂(BO₃)₄ crystal[J]. *Applied Optics*, 2012, 51(30): 7144-7149.
- [64] Pan Z B, Zhang H J, Yu H H, et al. Growth and characterization of Nd-doped disordered Ca₃Gd₂(BO₃)₄ crystal[J]. *Applied Physics B*, 2012, 106(1): 197-209.
- [65] Pan Z, Cong H, Yu H, et al. Growth, morphology and anisotropic thermal properties of Nd-doped Sr₃Y₂(BO₃)₄ crystal[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 363: 176-184.
- [66] Pan Z, Cong H, Yu H, et al. Growth, thermal properties and laser operation of Nd:Ca₃La₂(BO₃)₄: A new disordered laser crystal[J]. *Optics Express*, 2013, 21(5): 6091-6100.
- [67] Pan Z, Cai H, Huang H, et al. Growth, thermal properties and laser operation of a new disordered crystal: Nd-doped Sr₃La₂(BO₃)₄[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 607: 16-22.
- [68] Pan Z, Ma J, Xu H, et al. 251 fs pulse generation with a Nd³⁺-doped Ca₃Gd₂(BO₃)₄ disordered crystal[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(55): 44137-44141.
- [69] Wang D, Shen C, Pan Z, et al. Growth, thermal and spectral properties of Nd³⁺:Ba₃Gd₂(BO₃)₄ single crystal[J]. *Optical Materials*, 2014, 36(12): 2044-2048.
- [70] Ma J, Pan Z, Cai H, et al. Sub-80 femtosecond pulses generation from a diode-pumped mode-locked Nd:Ca₃La₂(BO₃)₄ disordered crystal laser[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(7): 1384-1387.
- [71] Tu C, Wang Y, You Z, et al. Growth and spectroscopic characteristics of Ca₃Gd₂(BO₃)₄:Yb³⁺ laser crystal[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 265(1/2): 154-158.
- [72] Wang Y, Tu C, Huang C, et al. Study of Crystal Yb³⁺:Ca₃Y₂(BO₃)₄[J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(4): 1203-1207.
- [73] Xu J L, He J L, Huang H T, et al. Performance of diode pumped Yb:Y₂Ca₃B₄O₁₂ laser with V³⁺:YAG as saturable absorber for passively Q-switched mode-locking operation[J]. *Laser Physics Letters*, 2010, 7(3): 198-202.

- [74] Xu J L, He J L, Huang H T, et al. Generation of 244 - fs pulse at 1044.7 nm by a diode - pumped mode - locked Yb:Y₂Ca₃(BO₃)₄ laser[J]. *Laser Physics Letters*, 2011, 8(1): 24-27.
- [75] Xu J L, Tu C Y, Wang Y, et al. Multi-wavelength continuous-wave laser operation of Yb:Ca₃Gd₂(BO₃)₄ disordered crystal[J]. *Optical Materials*, 2011, 33(11): 1766-1769.
- [76] Wang Y Q, Wang Y, Sun C L, et al. Growth, spectroscopic characteristics and laser potential of Yb³⁺:Ca₃La₂(BO₃)₄ crystal[J]. *Laser Physics*, 2012, 22(6): 1021-1028.
- [77] Wang Y, You Z, Zhu Z, et al. Ca₃La₂(BO₃)₄ crystal: a new candidate host material for the ytterbium ion[J]. *Laser Physics*, 2013, 23(10): 105816.
- [78] Xu J L, Ji Y X, Wang Y Q, et al. Self-Q-switched, orthogonally polarized, dual-wavelength laser using long-lifetime Yb³⁺ crystal as both gain medium and saturable absorber[J]. *Optics Express*, 2014, 22(6): 6577-6585.
- [79] Sun Y, Xu J, Gao S, et al. Wavelength-tunable, passively Q-switched Yb³⁺:Ca₃Y₂(BO₃)₄ solid state laser using MoS₂ saturable absorber[J]. *Materials Letters*, 2015, 160: 268-270.
- [80] Wang Y, Chen A, Tu C. Comparison of actively Q-switched laser performance of disordered Yb: Ca₃La₂(BO₃)₄ crystals cut along the crystallographic axes[J]. *Applied Optics*, 2015, 54(8): 2066-2071.
- [81] Pan J, Lin Z, Hu Z, et al. Crystal growth and spectral properties of Yb³⁺:Sr₃La₂(BO₃)₄ crystal[J]. *Optical Materials*, 2006, 28(3): 250-254.
- [82] Zhang Y, Lin Z, Zhang L, et al. Growth and optical properties of Yb³⁺-doped Sr₃Gd₂(BO₃)₄ crystal[J]. *Optical Materials*, 2007, 29(5): 543-546.
- [83] Zhang Y, Wang G F. Growth and optical properties of Yb³⁺ doped Sr₃Y₂(BO₃)₄ crystal[J]. *Materials Research Innovations*, 2010, 14(4): 277-279.
- [84] Zhang Y, Wang G. Optical properties of Yb³⁺-doped Sr₃Y₂(BO₃)₄ crystal[J]. *Journal of Materials Research*, 2012, 27(16): 2106-2110.
- [85] Zhang Y, Lin Z, Wang G. Synthesis, growth, structure and characterization of the new laser host crystal Sr₃Y₂(BO₃)₄[J]. *Laser Physics Letters*, 2013, 10: 075806.
- [86] Wang L, Han W, Pan Z, et al. High-energy passively Q-switched laser operation of Yb:Ca₃La₂(BO₃)₄ disordered crystal[J]. *Applied Optics*, 2016, 55(13): 3447-3451.
- [87] Wang L, Xu H, Pan Z, et al. Anisotropic laser properties of Yb:Ca₃La₂(BO₃)₄ disordered crystal[J]. *Optical Materials*, 2016, 58: 196-202.
- [88] Yuan H, Wang L, Ma Y, et al. Anisotropy in spectroscopic and laser properties of Yb:Sr₃La₂(BO₃)₄ disordered crystal[J]. *Optical Materials Express*, 2017, 7(9): 3251-3260.
- [89] Sun S, Xu J, Wei Q, et al. Yb³⁺:Sr₃Y₂(BO₃)₄: a potential ultrashort pulse laser crystal[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 632: 386-391.
- [90] Lou F, Sun S, He J, et al. Direct diode-pumped 58 fs Yb:Sr₃Y₂(BO₃)₄ laser[J]. *Optical Materials*, 2016, 55: 1-4.
- [91] Sun S, Lou F, Huang Y, et al. Spectroscopy properties and high-efficiency semiconductor saturable absorber mode-locking operation with highly doped (11 at.%) Yb:Sr₃Y₂(BO₃)₄ crystal[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 687: 480-485.
- [92] Eimerl D, Davis L, Velsko S, et al. Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate[J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, 62(5): 1968-1983.
- [93] Eimerl D. High average power harmonic generation[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1987, 23(5): 575-592.
- [94] Sun S, Wei Q, Lou F, et al. A promising ultrafast pulse laser crystal with a disordered structure: Yb³⁺:Sr₃Gd₂(BO₃)₄[J]. *Cryst Eng Comm*, 2017, 19(12): 1620-1626.