

Yb_{0.05}:Gd_{0.20}Y_{0.75}Al₃(BO₃)₄ 和 Yb_{0.05}:Y_{0.95}Al₃(BO₃)₄ 晶体的生长和性质研究

李 静¹, 薛迎红², 程 艳³, 赵洪阳¹, 徐国纲¹, 王继扬¹

(1. 山东大学 晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100)

(2. 天津大学, 天津 300072)

(3. 中国科学院上海光学精密仪器研究所, 上海 201800)

摘 要: 采用助熔剂法生长 Yb_{0.05}:Gd_{0.20}Y_{0.75}Al₃(BO₃)₄(Yb:GdYAB)和 Yb_{0.05}:Y_{0.95}Al₃(BO₃)₄(Yb:YAB)晶体。比较这两种晶体的室温吸收光谱、荧光光谱、荧光寿命及热膨胀、比热等热学性质。结果表明, Yb_{0.05}:Gd_{0.20}Y_{0.75}Al₃(BO₃)₄ 晶体是一种优秀的激光自倍频晶体, 可以实现自倍频激光输出, 并且具有宽的可调谐范围。

关键词: Yb_{0.05}:Gd_{0.20}Y_{0.75}Al₃(BO₃)₄; Yb_{0.05}:Y_{0.95}Al₃(BO₃)₄; 激光自倍频晶体

中图分类号: O782.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1630-04

自倍频晶体是一种重要的功能材料, 它具有激光和非线性两种功能, 可以把激活离子产生的红外激光直接倍频转换为可见光。由这种材料制作的激光器具具有体积小、效率高、便于携带等特点。

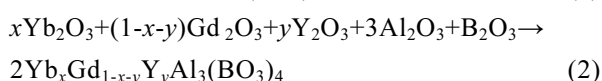
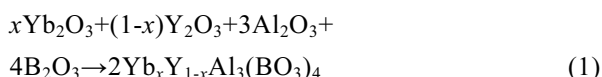
Yb:YAl₃(BO₃)₄ 晶体是一种优秀的激光自倍频晶体, 目前已经得到 1.1 W 的自倍频绿光输出, 这是目前国际上最高的自倍频输出结果^[1-3]。已有研究证明^[4], Gd³⁺离子少量替代 YAl₃(BO₃)₄ 晶体中的 Y³⁺可以提高晶体的有效非线性光学系数, 更有利于获得高功率的激光输出。

本工作通过实验生长了 Yb_{0.05}:Gd_{0.20}Y_{0.75}Al₃(BO₃)₄ 和 Yb_{0.05}:Y_{0.95}Al₃(BO₃)₄ 晶体, 对比这两种晶体的吸收光谱、荧光光谱和热学性质, 分析 Yb_{0.05}:Gd_{0.20}Y_{0.75}Al₃(BO₃)₄ 晶体的激光应用前景。

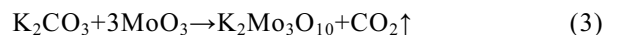
1 实 验

选用 K₂CO₃~MoO₃ 混合物作为助熔剂, 适宜的溶液浓度为 20at%。原料为高纯的 K₂CO₃、MoO₃、Al₂O₃、B₂O₃、Y₂O₃、Gd₂O₃ 和 Yb₂O₃。

化学反应方程式为:



助熔剂体系反应方程式为:



将称量好的原料混合均匀后, 放入 Pt 坩埚中, 升温至 1100 °C, 恒温 24 h 以上, 确保物料充分熔化后进行搅拌, 使溶液充分混和均匀。用籽晶试探法测定溶液饱和点温度, 选用质量较好的籽晶生长, 在高于饱和点温度 10~20 °C 时, 将籽晶缓慢引入生长炉, 置液面上方适当位置充分预热后下入溶液, 然后将温度降至饱和点以上 1~2 °C, 以 30 r/min 的旋转速率, 按照正转-停-反转的循环方式旋转。24 h 后开始降温, 降温速率随晶体的生长而不断加快, 由生长初期的 0.2~0.4 °C/d 增加到后期的 2~3 °C/d。生长周期为 50 d 左右。生长结束后, 从溶液中提出晶体, 让其自然冷却至室温。

2 结果与讨论

2.1 光学性质

2.1.1 吸收光谱

利用 Hitachi U-3500 型 IR-VIS-UV 分光光度计, 在室温条件下测量 Yb_{0.05}:Y_{0.95}Al₃(BO₃)₄ 简称为(Yb:YAB)和 Yb_{0.05}:Gd_{0.20}Y_{0.75}Al₃(BO₃)₄ 简称为(Yb:GdYAB)晶体的吸收光谱, 测量范围为 190~2000 nm, 其结果见图 1。所采用的样品为沿 a-方向加工, 经光学抛光的晶片。从图 1 中可以看出, Yb:YAB 和 Yb:

收稿日期: 2008-09-13

基金项目: 自然科学基金(50323006)和山东省优秀中青年奖励基金(2006BS04023)

作者简介: 李 静, 女, 1971 年生, 博士, 讲师, 山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100, 电话: 0531-88364864, E-mail: jingli@sdu.edu.cn

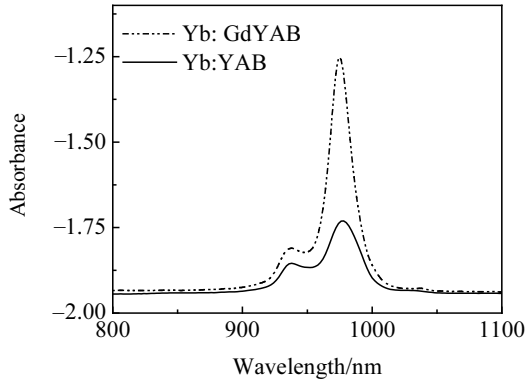


图 1 Yb: GdYAB 及 Yb: YAB 晶体的室温吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of Yb: GdYAB and Yb: YAB crystal

GdYAB 晶体存在 2 个主要的吸收峰, 分别位于 937, 975 nm, 其中 975 nm 的吸收最强, 吸收半宽分别为 20 nm, 根据 Yb: YAB 和 Yb:GdYAB 晶体的吸收光谱, 计算了晶体在 975 nm 处的吸收系数。结果表明, Yb: GdYAB 的吸收系数是 Yb:YAB 晶体的 3 倍左右。

2.1.2 荧光光谱

利用 InGaAs 激光二极管作为泵浦源, 采用 F111AI 型光谱分析仪测量不同 Yb^{3+} 离子掺杂的 Yb:YAB 和 Yb:GdYAB 晶体的室温荧光光谱, 其结果见图 2。由图 2 可见, 晶体共有 2 个发射峰, 其波长分别为 989, 1040 nm 附近。位于 989 nm 附近的发射峰, 由于吸收谱线和发射谱线有较大的重合, 不能实现该波长的激光输出。而位于 1040 nm 出现的次强峰, 具有较宽的半峰宽 (~20 nm), 可以实现激光输出。从图中还可以看出, Yb:GdYAB 比 Yb:YAB 晶体的荧光强度要大些。

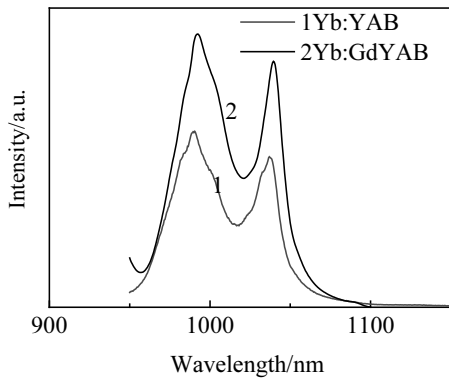


图 2 Yb: YAB 及 Yb: GdYAB 晶体的室温荧光光谱

Fig.2 Fluorescence spectra of Yb: YAB and Yb: GdYAB crystal

2.1.3 荧光寿命

利用法国 Jobin-Yvon Spex 公司生产的 TRIAX 550 荧光光谱仪(泵浦源是波长为 940 nm 的半导体二极管激光器)测量 Yb^{3+} 离子在 Yb: GdYAB 和 Yb: YAB 晶体中荧光寿命。荧光信号和荧光寿命的观测和记录用日本东芝公司的 V-1050F 100MHz 型示波器。图 3a 和图 3b 分别是 Yb: GdYAB 和 Yb: YAB 晶体中荧光寿命拟合曲线。Yb: GdYAB 和 Yb: YAB 晶体荧光寿命分别为 970 和 1007 μs , 两种晶体的荧光寿命相差不大。

2.2 热学性质

2.2.1 比热

在光学应用中, 比热是影响晶体光损伤阈值的一个重要参数。当一束激光入射到晶体中, 其中一部分能量转化为热能, 从而在晶体内部造成温度梯度。由此可见, 晶体若具有较大的比热, 意味着在激光照射下, 晶体能吸收较多的能量而只产生较小的温度梯度。

比热通常由德拜理论来描述, 但由于 Yb: YAB 和 Yb: GdYAB 的晶体结构复杂, 很难用计算的方法得到晶体的比热。因此, 用 Perkin-Elmer 公司生产的差热扫描热分析仪, 测量 Yb:YAB 和 Yb:GdYAB 晶体的比热, 测试温度范围为 50~300 $^{\circ}\text{C}$, 其结果如图 4 所示。

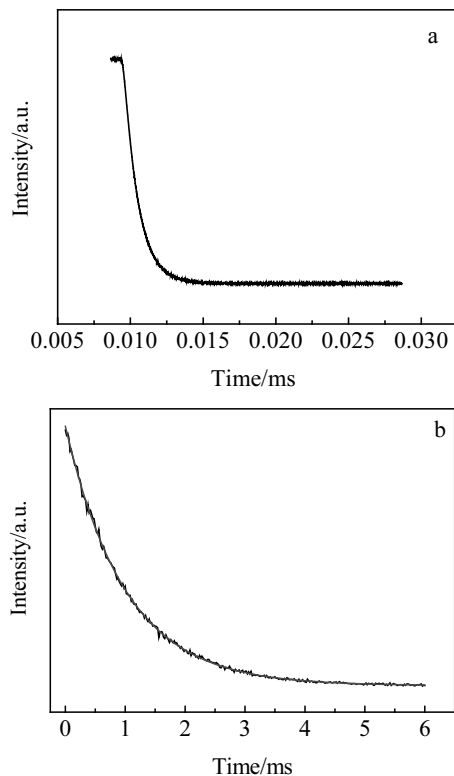


图 3 Yb:GdYAB 和 Yb:YAB 晶体荧光衰减曲线

Fig.3 Decay curve of measuring fluorescence lifetime in Yb:GdYAB (a) and Yb:YAB (b) crystals at room temperature

从图中可以看出, Yb:YAB 和 Yb:GdYAB 晶体的比热随温度的增加, 变化不大, 基本呈线性关系。在 50 °C 时, Yb:YAB 和 Yb:GdYAB 晶体的比热分别为 0.82 和 0.77 J/g·°C。Yb:YAB 和 Yb:GdYAB 晶体的比热相对来说比较大, 当脉冲激光入射晶体时, 在晶体内部不至于产生太大的温度梯度。

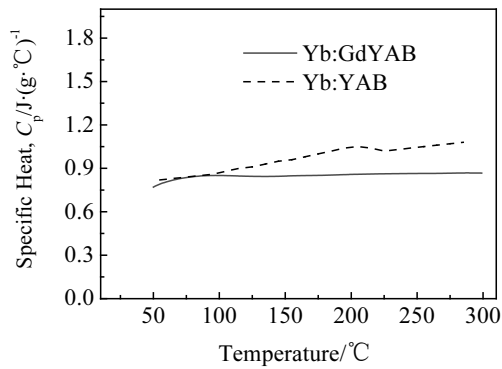


图 4 Yb:GdYAB 和 Yb:YAB 晶体比热与温度的关系
Fig.4 Specific heat of Yb:GdYAB and Yb:YAB crystal

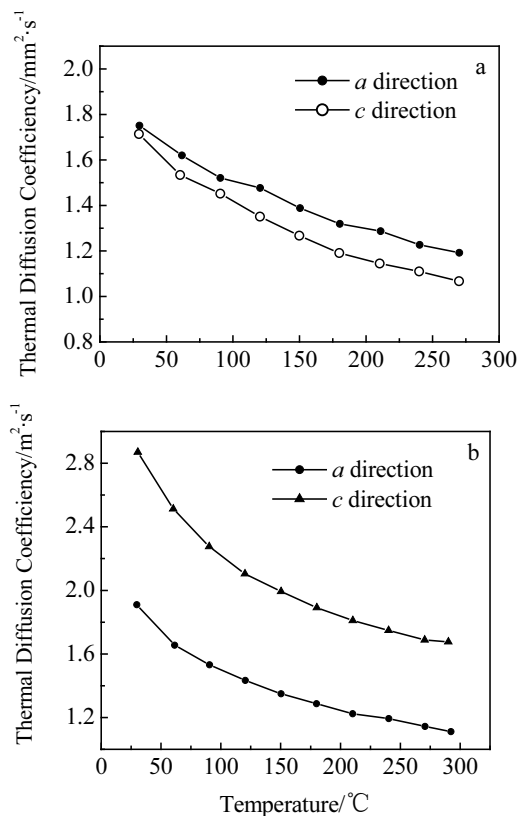


图 5 Yb:GdYAB 和 Yb:YAB 晶体的热扩散系数与温度的关系
Fig.5 Thermal diffusion coefficient of the Yb:GdYAB (a) and Yb:YAB(b) crystal

2.2.2 热导率

晶体的热导率也是二阶对称张量, 对于三方晶系的 Yb:GdYAB 晶体, 其热导率可表示为:

$$k = \lambda \rho C_p$$

式中, λ 是热扩散系数, ρ 是密度, C_p 是比热。

晶体的热扩散系数测试仪器为德国耐驰公司生产的热扩散系数测试仪 (NETZSCH LFA 447 Nanoflash), 其光源为氙灯 (Xenon flash lamp), 波长范围为可见—近红外; 探测器为 InSb 红外探测器; 测试温度范围为室温至 300 °C。热扩散系数与温度的关系如图 5 所示。由公式计算出的 Yb:GdYAB 晶体在 55 °C 时热导率 a 方向及 c 方向分别为 4.99 和 4.74 W·m⁻¹·K⁻¹; Yb:YAB 晶体在 55 °C 时热导率 a 方向及 c 方向分别为 5.02 和 7.62 W·m⁻¹·K⁻¹。Yb:GdYAB 晶体具有和 Yb:YAB 晶体相近的热导率, 同样适用于高功率激光器。

2.3 激光性质

2.3.1 基频激光输出

当输出镜的透过率为 7% 时, 在 2.62 W 泵浦功率下, 获得 1.78 W 的波长为 1040 nm 的基频激光输出, 斜效率为 82%。这是迄今为止, 利用 LD 泵浦掺 Yb 激光晶体获得的最高值。其输出结果见图 6。

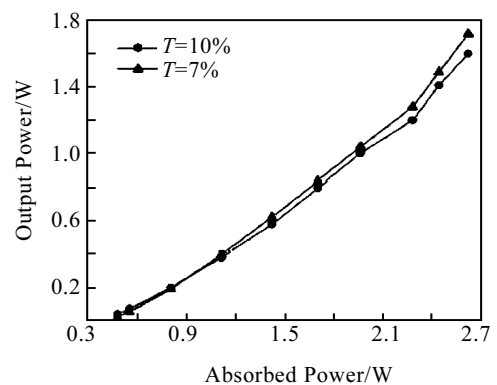


图 6 Yb:GdYAB 晶体基频激光输出功率随泵浦功率的变化曲线
Fig.6 Fundamental output power versus incident pump power for Yb:GdYAB crystal

2.3.2 自倍频激光输出

图 7 是自倍频绿色激光的输出功率与泵浦功率的变化曲线。可见, 当泵浦功率为 2.62 W 时, 实现了 Yb:GdYAB 激光器的自倍频运转, 得到了最大为 0.488 W 的绿色激光输出, 对应的最大光光转换效率为 18.6%。

Yb:GdYAB 晶体还实现了可见激光的可调谐输出, 调谐范围 33 nm, 红外激光的可调谐输出, 调谐范围 67 nm, 这样宽的调谐范围对实现超短脉冲激光

输出是十分有利的^[5]。与 Yb:YAB 晶体的激光输出^[2]比较结果见表 1。

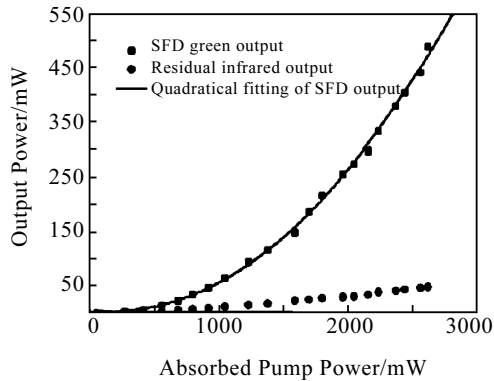


图 7 Yb:GdYAB晶体自倍频绿光的输出功率与泵浦功率的关系
Fig.7 Green output power as a function of incident pump power

表 1 Yb:GdYAB 晶体与 Yb:YAB 晶体的激光输出值

Table 1 Output power of Yb:GdYAB and Yb:YAB crystals

| Crystal | Yb:GdYAB | Yb:YAB |
|---------------------------|------------|-----------|
| Fundamental power/pump/W | 1.78/2.62 | 4.3/11 |
| Power slope efficiency/% | 86 | 48 |
| Green power/ pump power/W | 0.488/2.62 | 1.1 /11 |
| Diode-green conversion/% | ~18.6 | ~10 |
| Infrared tuning range/nm | 1009~1076 | 1024~1109 |
| Green tuning range/nm | 505~538 | 510~545 |

从表 1 可以看出, 不论是基频激光输出还是自倍频激光输出, Yb:GdYAB 晶体均具有较高的转换效率, 是一种优秀的激光自倍频晶体。而且该晶体还具有较宽的调谐范围, 支持超短脉冲激光输出。

3 结 论

采用助熔剂法生长 Yb:YAB 和 Yb:GdYAB 晶体, Yb:GdYAB 晶体同 Yb:YAB 晶体相比, 具有大的吸收系数等优良的光学性质, 是一种优秀的激光自倍频晶体。

参考文献 References

- [1] Huaidong Jiang, Jing Li, Jiyang Wang *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2001, 233 (1~2): 248
- [2] Peter Dekker, Judith Dawes M *et al.* *Optics Communications*[J], 2001, 195(5~6): 431
- [3] Jing Li, Jiyang Wang, Xiaobo Hu *et al.* *Journal of Rare Earth*[J], 2002, 20(2):104
- [4] Chaoyang Tu, Yichuan Huang, Minwang Qiu *et al.* *Journal of Growth*[J], 1999, 206(3): 249
- [5] Xue Yinghong(薛迎红), Liu Qingwen(刘庆文), Li Jing(李 静) *et al.* *27th International Congress on High-Speed Photography and Photonics*(第27届国际高速摄影和光子学会议)[C]. Xi'an: SPIE, 2006: 6279

Comparison on Growth and Spectroscopic Parameters for $\text{Yb}_{0.05}\text{Gd}_{0.20}\text{Y}_{0.75}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ Crystals

Li Jing¹, Xue Yinghong², Cheng Yan³, Zhao Hongyang¹, Xu Guogang¹, Wang Jiyang¹

(1. The State Key Lab. of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

(2. Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(3. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: $\text{Yb}_{0.05}\text{Gd}_{0.20}\text{Y}_{0.75}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (Yb:GdYAB) and $\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (Yb:YAB) crystals have been grown using the flux method. Their absorption and fluorescence spectra were measured at room temperature and important spectroscopic parameters were calculated. Through the comparison of spectroscopic parameters for the Yb:GdYAB and Yb:YAB, it is indicated that the 5 at% Yb:GdYAB crystal is an excellent self-frequency-doubling laser crystal and potential candidate for compact, efficient thin chip lasers.

Key words: $\text{Yb}_{0.05}\text{Gd}_{0.20}\text{Y}_{0.75}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$; $\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$; self-frequency-doubling laser crystal

Biography: Li Jing, Ph. D., Lecturer, The State Key Lab. of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, P. R. China, Tel: 0086-531-88364864, E-mail: jingli@sdu.edu.cn