

Yb : CaF₂-SrF₂ 激光晶体光谱性能 以及热学性能的研究*

吴叶青¹⁾ 苏良碧^{2)†} 徐军²⁾ 陈红兵¹⁾ 李红军²⁾ 郑丽和²⁾ 王庆国²⁾

1) (宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211)

2) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

(2011年10月20日收到; 2011年12月23日收到修改稿)

采用坩埚下降法生长了 Yb : CaF₂-SrF₂ 晶体, 测试了该晶体的吸收和荧光光谱以及在不同温度下晶体的热扩散系数和热膨胀系数, 并且计算了晶体的热膨胀系数以及在常温下的热导率. 采用对比的方法, 对晶体的吸收光谱, 荧光光谱, 热学性能进行了分析. 从吸收和荧光光谱结果表明: 在掺杂相对较高浓度的 SrF₂ 的混晶中, Yb³⁺ 吸收截面和发射截面比较大. Yb : CaF₂-SrF₂ (19%) 晶体在 1040 nm 附近的发射截面比较大, 光谱也比较宽. 这说明在掺杂相同浓度 Yb 时, 混晶中 CaF₂, SrF₂ 的比例不同, 晶体的光谱性质不同, 主要原因是在混晶中晶体的无序度不同, 晶体对称性降低, 形成低对称光学中心. 从热扩散系数计算的热导率结果看出晶体具有比较好的热导率.

关键词: Yb : CaF₂-SrF₂, 吸收光谱, 荧光光谱, 热学性质

PACS: 78.15.+e, 78.45.+h, 78.30.Ly, 78.20.-e

1 引言

近年来, 随着半导体高能激光技术的发展让二极管抽运激光器产生高能量脉冲激光引起广泛的兴趣. 掺 Yb³⁺ 激光材料的最大吸收峰处于 970 nm 附近, 能与 InGaAs 激光二极管抽运波长 (0.9—1.1 μm) 有效耦合, 在超快和可调谐激光方面展现出很好的应用前景^[1-8]. Yb 掺杂的晶体材料由于其宽的吸收和发射截面, 在二极管激光抽运特别是飞秒激光技术有着广泛的应用. 而 Yb 掺杂的氟化物在大规模, 高功率, 高能量激光体系与 Yb 掺杂的氧化物和玻璃相比在一些方面有好的优势^[9]. 主要是在荧光寿命, 波长调谐, 非线性折射指数小, 产生超短脉冲的宽度小 (小至 100 fs), 热导率与 YAG 相当. 在低温下, Yb 掺杂的氟化物在飞秒激光脉冲取得了进展和高能激光放大器得到了

重视. 同时在低温下, Yb 掺杂的氟化钙具有非常低的量子缺陷, Yb 掺杂氟化钙在高功率二极管抽运下激光输出^[10].

到目前为止 Yb 掺杂的氟化物 (主要是氟化钙, 氟化锶) 激光晶体在在高平均功率, 高能量, 短脉冲, 高峰值, 宽调谐等不同激光系统中有着应用^[11-14]. 由于 Yb 掺杂的氟化物得到了广泛的应用, 有很多研究关于寻找一种新的基质材料. 而氟化物混晶 $M_{1-x}M'_x\text{F}_2$ ($M, M' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 与 CaF₂ 单晶相比具有较好的物理性能, 并且得到了广泛的应用^[15-18]. 所以 Yb 掺杂的氟化物基质材料也发展到从单组份到多组分的变化, $M_{1-x}M'_x\text{F}_2$ ($M, M' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 由于是同主族元素, 形成的氟化物相似, 组分在一定范围内能够接近共熔, 甚至形成共熔^[19]. 而 Yb 掺杂的氟化物混晶具有较好的光谱性能和激光性能, 在激光输出方面也有报道. 与 Yb 掺杂的 CaF₂, SrF₂ 单晶相比较,

* 国家自然科学基金 (批准号: 60938001, 60908030, 61178056) 资助的课题.

† E-mail: su_lb@163.com

Yb 掺杂的 $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 混晶具有较低的激光阈值, 较大的激光效率, 斜效率达到了 83%^[20,21]. 同时, Basiev 等人在 Yb 掺杂的 $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 混晶陶瓷也有激光输出^[22].

在本文中, 对晶体进行吸收和发射光谱的研究是基本的研究之一, 本文采用 940 nm InGaAs LD 抽运作为激发源, 研究了该晶体掺不同浓度比例 CaF_2 , SrF_2 混晶的吸收光谱和荧光光谱的室温特性, 从而发现了在掺杂相同浓度 Yb, 不同 CaF_2 , SrF_2 比例的基质中, 掺杂较高浓度的 SrF_2 的混晶, Yb 离子的吸收和发射光谱性质比较强. 主要是由于在掺杂高浓度 SrF_2 混晶, 晶体的无序度增大, 对称性降低, 形成低对称光学中心. 这对优化 CaF_2 , SrF_2 比例, 生长高质量、大的吸收和发射截面、低阈值的激光晶体有重要的意义. 作为激光材料, 热学性能有着重要的意义. 对混晶热学性能的研究主要是研究了在不同温度下的热扩散系数、热容、热膨胀系数. 在混晶中随着 SrF_2 浓度增大, 热导率和热膨胀系数减小. 从热扩散系数计算晶体的热导率可以看出, 晶体具有比较好的热导率, 这对形成激光晶体有重要意义.

2 实验

2.1 晶体生长

晶体生长所用的原料是纯度为 4N 的 CaF_2 , SrF_2 , YbF_3 , 按照 $n(\text{YbF}_3) : n(\text{CaF}_2) : n(\text{SrF}_2) = 5 : 76 : 9.5$, $n(\text{YbF}_3) : n(\text{CaF}_2) : n(\text{SrF}_2) = 5 : 76 : 19$, 计量比进行配料, 在晶体生长过程中为了消除晶体由于水解和氧化作用而生成的氧化物(氢氧化物、氟氧化物), 在原料中均匀混入质量百分比为 1%—2%的 PbF_2 作为除氧剂. 采用坩埚下降法生长, 生长所用坩埚为 Pt 坩埚, 整个系统在封闭的气氛中生长. 生长温度根据 $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 混晶的系统相图^[19], 将温度上升到 1400 °C, 降温的过程中确保温度和温场的恒定, 下降速率为 0.5—1.0 mm/h, 晶体生长在真空度达到 10^{-2} Pa 进行, 下降温速率为 10—15 °C/h. 选用 [111] 方向的籽晶, 最后得到光学质量良好的无色透明的晶体. 将生长的晶体沿着 [111] 面经切割、研磨、抛光等工序加工成片状样品, 用于各种性能测试.

2.2 光谱测试

采用 Lambda 1050 UV/VIS/NIR 光谱仪测试样品中的吸收光谱, 荧光光谱由法国 Jobin Yvon Inc. 公司 Fluorolog-3 荧光光谱仪测得, 采用 940 nm 的激光二极管 (InGaAs) 作为激发源. 热扩散系数和热膨胀系数是由山东大学重点实验室提供测试, 从 5 at%Yb : $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 晶体中切割出一块尺寸为 6.0 mm×6.0 mm×3.0 mm 的小晶体进行热导率测试. 采用对比实验方法, 对两种晶体的吸收光谱, 荧光光谱, 荧光寿命, 热学性能进行了分析.

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱分析

图 1 为 Yb : $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 晶体的吸收光谱. Yb^{3+} 在晶体当中的吸收截面采用的是 $\sigma_{\text{abs}} = \frac{2.303 \log(I_0/I)}{NI}$ 公式, 式中, I_0 为入射光强度, I 为投射光强度, N 为掺杂离子浓度 (ions/cm³), l 为样品厚度 (cm). 从图 1 的吸收截面光谱图中可以看出: 在掺杂相同浓度的 Yb^{3+} 在不同配比混晶中, 由于 SrF_2 掺杂的含量不同, 光谱的发光强度不同. 在掺杂相对较高浓度 SrF_2 的混晶比低浓度 SrF_2 混晶吸收光谱强, 吸收截面也比较大. 在 Yb : $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ (19%) 晶体中, 掺杂相同浓度 Yb, 当掺杂高浓度的 SrF_2 时, 其吸收峰强度比较大, 这说明掺杂 SrF_2 影响了晶体的光谱性质.

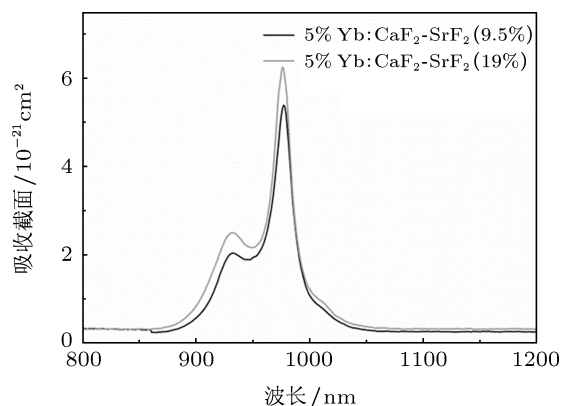


图 1 Yb : $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 吸收光谱

3.2 发射光谱以及荧光寿命分析

图 2 为 Yb : $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 晶体样品的荧光光谱. 由图 2 可以看出, 样品的发射波长为 976 nm, 对应

于 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 能级跃迁. 发射截面根据 F-L 公式计算得到. 在掺杂 SrF_2 较高浓度的混晶中系统的无序性较大, 发射光谱在 1040 nm 附近的强度比较大, 并且发射峰也比较宽. 而在掺杂较高浓度 SrF_2 混晶中, 随着 Sr, Ca 比例增大, 根据 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ 相图 [19], 容易形成共熔, 或是接近共熔体系, 这使得体系的混乱度增大晶体的对称性降低. Youngman 等人通过 NMR 研究在 CaF_2 - SrF_2 混晶中, Sr^{2+} 离子进入 Ca^{2+} 离子的格位, 取代 Ca 的格位是随机分布 [23]. 而在掺杂高浓度 SrF_2 时, Sr^{2+} 取代 Ca^{2+} 的格位与低浓度相比, 概率比较大, 使得晶体的无序度增大. 一方面 Yb^{3+} 取代 Ca^{2+} 格位时, 当 Yb 掺杂到氟化钙晶体当中, Yb^{3+} 进入晶格, 取代 Ca^{2+} 格位, 由于价态不相同, 导致局部电荷补偿, 间隙 F^- 进行电荷补偿导致晶格畸变对称性降低, 这就在晶体当中产生了丰富的多格位, 从而导致 Yb 在氟化物中宽的吸收和发射光谱; 另一方面这种接近共熔体系的混晶, 晶体混乱度增大, 对称性降低, 形成低对称光学中心 [24]. Yb 在 $\text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{BaF}_2$ 晶格中, 随着离子半径的增大, 在 CaF_2 晶格中形成的 C_{4v} , 在 BaF_2 晶格中形成的 C_{3v} , 而 SrF_2 晶格中可能这两种都有 [25]. 所以在掺杂较高浓度的 SrF_2 的混晶体系中, Yb^{3+} 在 $\text{Yb} : \text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ (19%) 晶体的发光强. 而光谱变宽, 主要原因由于在混晶中, 晶体混乱度增大, 从而导致光谱变宽. 因此可以优化晶体中 $\text{CaF}_2, \text{SrF}_2$ 的比例, 从而提高光谱性质. 表 1 列出了晶体的光谱性能.

图 3 为 $\text{Yb} : \text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 晶体的室温荧光寿命曲线, 为了减小 Yb^{3+} 在晶体中的自吸收, 将晶体切成

小片, 然后研磨成细粉进行荧光衰减曲线的测试. 采用指数函数 $y = y_0 + A \exp(-\tau/t)$ 拟合出荧光衰减曲线. 从拟合的荧光寿命可以看出, 随着 SrF_2 浓度增加, 荧光寿命减小, 但是不同浓度的 SrF_2 对荧光寿命变化不大.

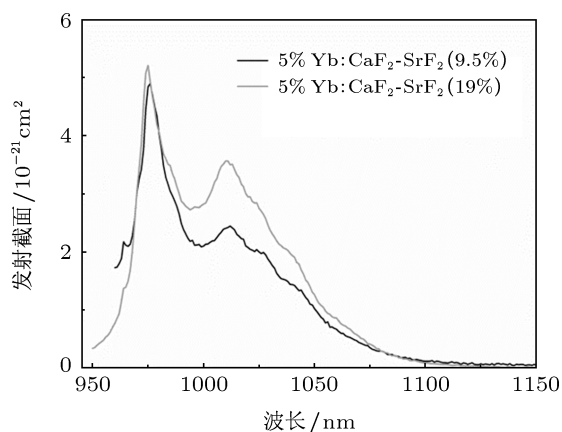


图 2 Yb : $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 晶体的发射光谱

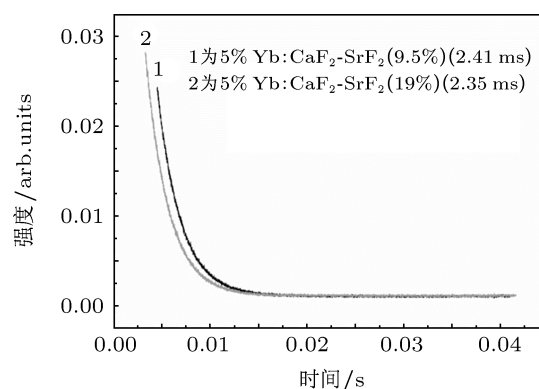


图 3 Yb : $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 晶体的荧光寿命

表 1 Yb : $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 晶体的光谱性质的比较

样品	波长/nm	发射截面/ 10^{-21} cm^2	波长/nm	吸收截面/ 10^{-21} cm^2	荧光寿命/ms
5 at%Yb : $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ (9.5%)	1040	1.43	975	5.31	2.41
5 at%Yb : $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ (19%)	1040	1.9	976	5.65	2.35
4 at%Yb : $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ [26]	1040	1.6	—	—	2.56
Yb : YAG [27]	1048	2.725	969	4.02	1.18

3.3 热学性能的测试分析

热学性能是激光晶体一个重要的性质, 尤其是在连续高能抽运激光器激发下产生激光. 图 4 是样品在不同温度下的热扩散系数. 根据

公式 $k = \rho C_p \lambda$ [28], 计算出热导率在 300 K 下的热导率, 其中 ρ 是晶体的密度, 通过排水法计算出晶体的密度. C_p 是热容, λ 是热扩散系数. 图 4 是晶体在不同温度下的热容. 图 5 是热扩散系数, 随着温度的升高, 扩散系数逐渐降低. 通过

公式计算出在 300K 时, 两种晶体的热导率分别为 $3.75 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $3.37 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 从结果表明在掺杂较高浓度的 SrF_2 的混晶中, 热导率比低浓度的 SrF_2 要小. 与较高热导率的 $\text{Yb}:\text{CaF}_2$, $\text{Yb}:\text{SrF}_2$ 相比, 这是由于在混晶中, 与 Ca^{2+} 离子和 Sr^{2+} 离子声子散射有关, 在掺在较高 SrF_2 混晶中导致混晶声子平均自由程减小了, 所以掺杂较高浓度 SrF_2 降低晶体的热导率. 图 6 是晶体的热膨胀系数图, 从热膨胀可以看出, 随着温度的升高, 晶体的热膨胀系数变大. 同时也可以看出, 随着温度升高, 热膨胀系数基本呈线性关系. 根据如下公式^[29]:

$$\alpha(T_0 - T) = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot \frac{1}{\Delta T},$$

其中, T_0 是初始温度, 在本实验中为 303.15 K, T 为 766.15 K, L_0 是温度为 T_0 时样品的长度, ΔT 是温度的变化 $\Delta T = T - T_0$, ΔL 是温度从 T_0 到 T 变化时长度的变化, 通过公式计算出 $\langle 111 \rangle$ 面热膨胀系数: 5% $\text{Yb}:\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ (9.5%) 和 5% $\text{Yb}:\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ (19%) 分别为 $1.33 \times 10^{-5}/\text{K}$, $1.24 \times 10^{-5}/\text{K}$. 从热膨胀系数可以看出, 随着 SrF_2 掺杂浓度增加, 热膨胀系数有所减小. 这主要是由于 SrF_2 晶体的热膨胀系数比 CaF_2 晶体的小, 随着 SrF_2 含量的增大, 热膨胀系数也就减小, 但是变化并不是很大. 从计算热导率来看, 混晶在常温下的热导率比较好, 这对形成激光晶体有重要意义.

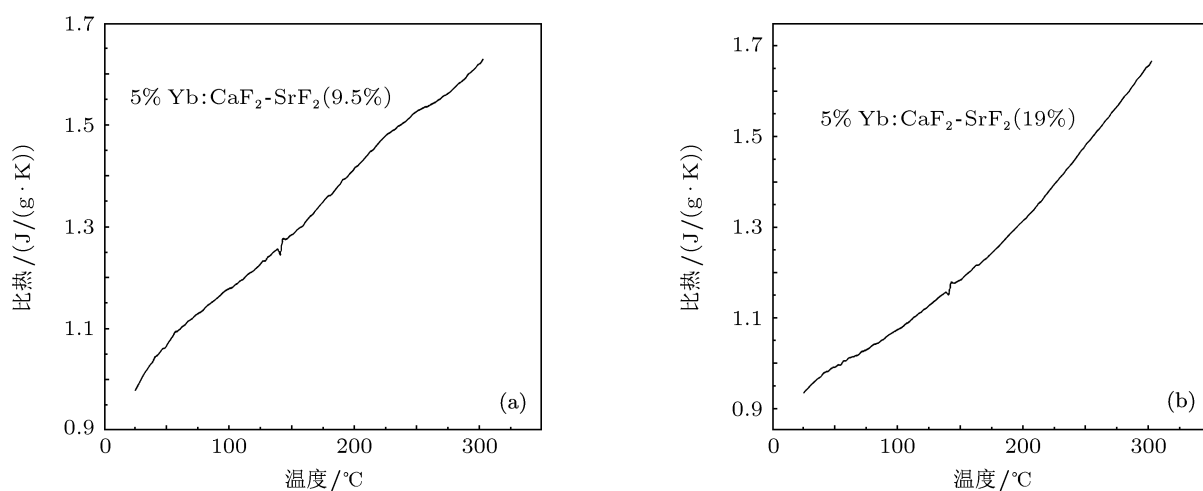


图 4 同温度下 $\text{Yb}:\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 晶体的热容

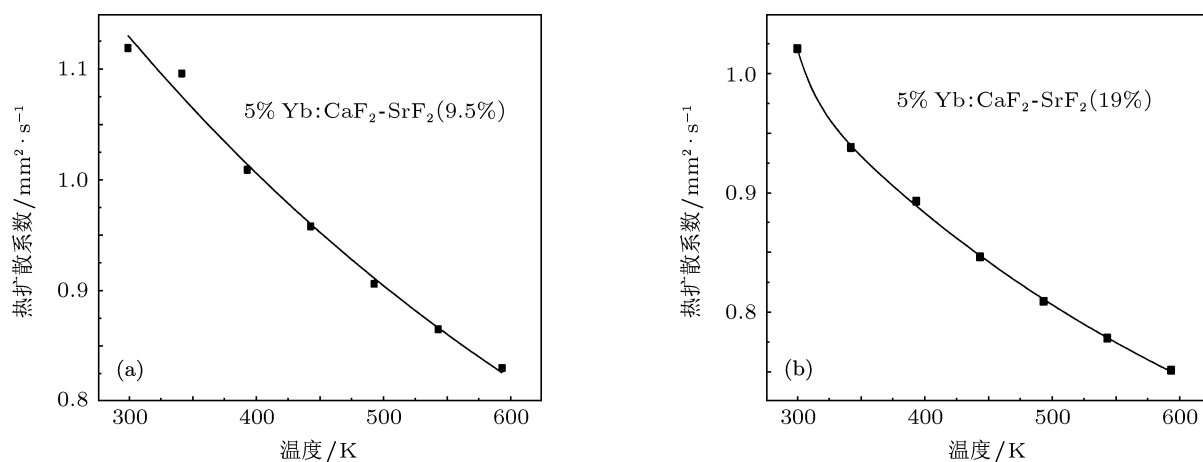
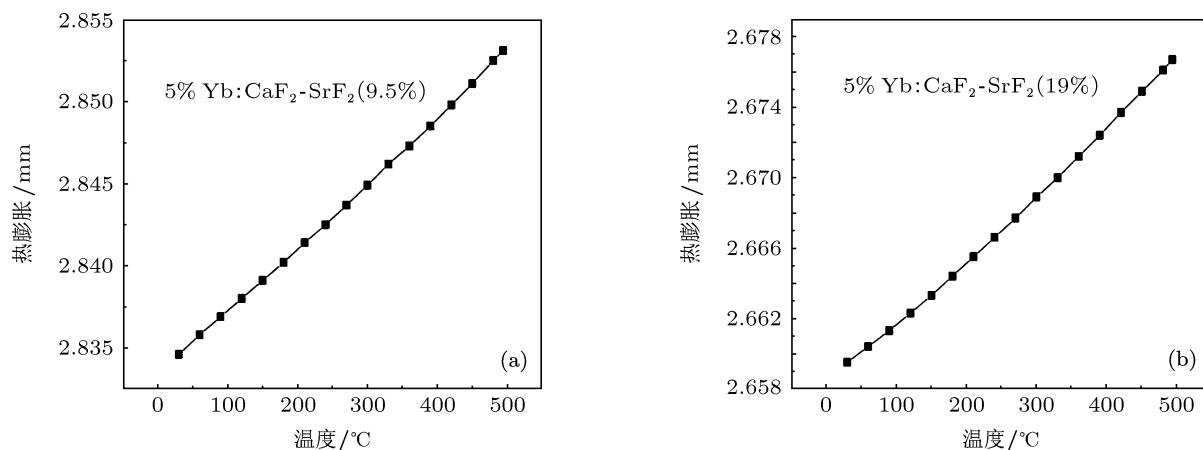


图 5 不同温度下 $\text{Yb}:\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 晶体的热扩散系数

图6 不同温度下 Yb:CaF₂-SrF₂ 晶体的热膨胀系数

4 结论

采用了坩埚下降法生长了 Yb:CaF₂-SrF₂ 晶体,测试了吸收光谱和发射光谱,以及扩散系数和热膨胀系数.由吸收光谱和发射光谱可以看出, Yb:CaF₂-SrF₂ (19%) 晶体有较好的光谱性质,

在 1040 nm 附近的发射截面比较大,发射光谱峰比较宽,有利于激光输出.从热导率来看, Yb:CaF₂-SrF₂ 混晶在常温下有比较好的热导率,这对高功率,高能量激光晶体有着重要的意义.但是要提高晶体的光谱性质,则要进一步优化 CaF₂, SrF₂ 的比例成分,生长出高质量的晶体.

- [1] Haumesser P H, Gaumé R, Benitez J M, Viana B, Ferrand B, Aka G, Vivien D 2001 *J. Cryst. Growth* **233** 233
- [2] Chénais S, Druon F, Balembois F, Georges P, Gaumé R, Haumesser P H, Viana B, Aka G P, Vivien D 2002 *J. Opt. Soc. Am. B* **19** 1083
- [3] Haumesser P H, Gaumé R, Viana B, Vivien D 2002 *J. Opt. Soc. Am. B* **19** 2365
- [4] Jiang H D, Wang J Y, Zhang H J, Hu X B, Burns P, A Piper J, Piper J A 2002 *Chem. Phys. Lett.* **361** 493
- [5] Lebedev V A, Voroshilov I V, Ignatiev B V, Gavrilenko A N, Isaev V A, Shestakov A V 2001 *J. Lumin* **92** 139
- [6] Li P X, Zou S Z, Zhang X X, Li G 2010 *Chin. Phys. B* **19** 074211
- [7] Wang S M, Du S F, Lu J, Zhang D X, Feng B H 2007 *Chin. Phys. Soc.* 1786-04
- [8] Kong L J, Xiao X S, Yang C X 2010 *Chin. Phys. B* **19** 074212
- [9] Siebold M, Bock S, Schramm U, Xu B, Doualan J L, Camy P, Moncorgé R 2009 *Appl. Phys. B* **97** 327
- [10] Ricaud S, Papadopoulos D N, Pellegrina A, Balembois F, Georges P, Courjaud A, Camy P, Doualan J L, Moncorgé R, Druon F 2011 *Opt. Lett.* **36** 1602
- [11] Lucca A, Debourg G, Jacquemet M, Druon F, Balembois F, Georges P, Camy P, Doualan J L, Moncorgé R 2004 *Opt. Lett.* **29** 2767
- [12] Ricaud S, Papadopoulos D N, Camy P, Doualan J L, Moncorgé R, Courjaud A, Mottay E, Georges P, Druon F 2010 *Opt. Lett.* **35** 3757
- [13] Ricaud S, Druon F, Papadopoulos D N, Camy P, Doualan J L, Moncorgé R, Delaigue M, Zaouter Y, Courjaud A, Georges P, Mottay E 2010 *Opt. Lett.* **35** 2415
- [14] Siebold M, Hein J, Kaluza M C, Uecker R 2007 *Opt. Lett.* **32** 1818
- [15] Silva M A P, Messaddeq Y, Briois V, Poulain M, Villain F, Ribeiro S J L 2002 *Solid State Ionics* **147** 135
- [16] Sorokin N I, Buchinskaya I I, Fedorov P P, Sobolev B P 2008 *Inorg. Mater.* **44** 234
- [17] Karimov D N, Komar'kova O N, Sorokin N I, Bezhanov V A, Chernov S P, Popov P A, Sobolev B P 2010 *Crystallogr. Rep.* **55** 518
- [18] Mouchovski J T, Temelkov K A, Vuchkov N K 2011 *Prog. Cryst. Growth Charact Mater* **57** 1
- [19] Klimma D, Rabe M, Bertrama R, Uecker R, Parthier L 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 152
- [20] Basiev T T, Vasil'ev S V, Doroshenko M E, Konyushkin V A, Kuznetsov S V, Osiko V V, Fedorov P P 2007 *Quant. Electron* **37** 934
- [21] Basiev T T, Doroshenko M, Fedorov P, Konyushkin V A, Kuznetsov S, Osiko V, Akhchurin M 2008 *Opt. Lett.* **33** 521
- [22] Basiev T T, Doroshenko M, Konyushkin V A 2011 *Advances in Optical Materials (AIOM) paper: AIThA3*
- [23] Youngmen R E, Smith C M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 014112
- [24] Fedorov P P, Osiko V V, Basiev T T, Orlovskii Yu V, Dukel'skii K V, Mironov I A, Demidenko V A, Smirnov A N 2007 *Nanotech-*

- nologies in Russia* **2** 95
- [25] Siebold M, Bock S, Schramm U, Xu B, Doualan J L, Camy P, Moncorgé R 2009 *Appl. Phys. B* **97** 327
- [26] Alimov O K, Basiev T T, Doroshenko M E, Fedorov P P, Konyushkin V A, Kouznetsov S V, Nakladov A N, Osiko V V, Jelinkova H, Šulc J 2009 *Advanced Solid-State Photonics, OSA Technical Digest Series* (CD) (Optical Society of America). paper WB25
- [27] Zeng X H, Zhao G J, Xu X D, Li H J, Xu J, Zhao Z W, He X M, Pang H Y, Jie M Y, Yan C F 2005 *J. Cryst. Growth* **274** 106
- [28] Yu Y G, Wang J Y, Zhang H J, Wang Z P, Yu H H, Sun S Q, Xia H R, Jiang M H 2009 *Opt. Express* **17** 9270
- [29] Ge W, Zhang H, Wang J, Liu J, Xu X, Hu X, Jiang M 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 013542

Spectroscopic and thermal properties of Yb doped CaF₂-SrF₂ laser crystal*

Wu Ye-Qing¹⁾ Su Liang-Bi^{2)†} Xu Jun²⁾ Chen Hong-Bing¹⁾ Li Hong-Jun²⁾
Zheng Li-He²⁾ Wang Qing-Guo²⁾

1) (Institute of Materials Science & Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

2) (Key Laboratory of Transparent and Opto-Functional Advanced Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(Received 20 October 2011; revised manuscript received 23 December 2011)

Abstract

Yb : CaF₂-SrF₂ crystals are grown by Bridgman technique. The spectroscopic properties, thermal diffusion coefficients and thermal expansion coefficients at different temperatures are studied. Thermal conductivity at 300 K and thermal expansion coefficient are calculated. The absorption spectra, fluorescence spectra, thermal properties of crystals are analyzed by comparison method. The results show that the absorption and emission cross sections are larger in the high concentration SrF₂ disordered crystal. And also the emission cross section is large and wide at 1040 nm in the Yb : CaF₂-SrF₂ (19%) crystal. It demonstrates that for different ratios of CaF₂ and SrF₂ in the disordered crystals, the spectroscopic properties are different. The main possible reason is the different disorders, low symmetry, low symmetry optical centers in the disordered crystal. It can also be seen that the disordered crystal has a good thermal conductivity.

Keywords: Yb : CaF₂-SrF₂, spectroscopic properties, thermal properties

PACS: 78.15.+e, 78.45.+h, 78.30.Ly, 78.20.-e

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60938001, 60908030, 61178056).

† E-mail: su_lb@163.com