

文章编号: 1000-7032(2022)03-0341-09

镱钠共掺氟化钙锶混晶近红外光谱与激光参数

杨洁¹, 赵建斌¹, 刘又尹¹, 杨龙¹, 王阳啸²,
唐李国¹, 冯鹤³, 阮芳芳⁴, 郑建刚⁵, 郑丽和^{1*}, 苏良碧²

(1. 云南大学 物理与天文学院, 云南省高校光电器件工程重点实验室, 云南 昆明 650500;
2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 201899; 3. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444;
4. 杭州医学院 医学影像学院, 浙江 杭州 310053; 5. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘要: 研究了 15% Yb, 20% Na: CaF₂-SrF₂ 混晶 (Yb, Na: CaF₂-SrF₂, CaF₂: SrF₂ = 1: 1) 的近红外光谱和激光参数特性。研究显示, Yb, Na: CaF₂-SrF₂ 混晶在 974 nm 处吸收带宽为 22 nm, 吸收系数为 13.09 cm⁻¹, 吸收截面为 0.31×10^{-20} cm²。Yb³⁺ 离子在 CaF₂-SrF₂ 基质中主发射峰中心波长位于 1 010 nm, 肩峰中心波长位于 1 036 nm, 发射带宽为 56 nm, 在²F_{5/2}→²F_{7/2}能级之间跃迁对应的荧光寿命为 228 μs。采用激发波长 980 nm 时, 1 010 nm 处发射截面为 6.52×10^{-20} cm²、1 036 nm 处发射截面为 4.11×10^{-20} cm², 分别是 915 nm 激发时的 1.49 倍与 1.68 倍; 实现激光输出波长 1 036 nm 处达到布居反转时所需要激发的激活粒子数的最小分数 β_{\min} 为 0.34%, 在零声子线 974 nm 处的饱和泵浦功率密度 I_{sat} 为 290.58 kW·cm⁻²。上述结果表明, Yb, Na: CaF₂-SrF₂ 混晶在近红外波段高能量激光系统中具有潜在应用前景。

关 键 词: 氟化物激光晶体; 镥离子; 吸收光谱; 荧光光谱; 饱和泵浦功率密度

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210358

Near-infrared Spectra and Laser Parameters of Yb³⁺ and Na⁺ Codoped CaF₂-SrF₂ Crystal

YANG Jie¹, ZHAO Jian-bin¹, LIU Yi-yin¹, YANG Long¹, WANG Yang-xiao², TANG Li-guo¹, FENG He³, RUAN Fang-fang⁴, ZHENG Jian-gang⁵, ZHENG Li-he^{1*}, SU Liang-bi²

(1. Key Laboratory of Yunnan Provincial Higher Education Institution for Optoelectronics Devices Engineering, School of Physics and Astronomy, Yunnan University, Kunming 650500, China;

2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China;

3. School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

4. Department of Medical Imaging, Hangzhou Medical College, Hangzhou 310053, China;

5. Research Center of Laser Fusion, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhenglihe@ynu.edu.cn

Abstract: 15% Yb, 20% Na: CaF₂-SrF₂ (Yb, Na: CaF₂-SrF₂, CaF₂: SrF₂ = 1: 1) single crystal with the ratio of 1: 1 for CaF₂ and SrF₂ is characterized by near-infrared spectra followed by the evaluation

收稿日期: 2021-11-14; 修订日期: 2021-12-04

基金项目: 国家自然科学基金(U1830104, 62165017); 上海市科委项目(20501110300); 中国科学院创新交叉团队(JCTD-2019-12); 中科院仪器研制项目和先导 A(ZDKYYQ20210002, XDA25020312); 云南省科技计划项目基础研究专项(202101AT070162); 中国科学院透明光功能无机材料重点实验室开放课题(KLTOIM202001); 云南大学生创新创业训练项目(202010673075); 云南大学研究生科研创新基金项目资助

Supported by National Natural Science Foundation of China (U1830104, 62165017); Science and Technology Commissions of Shanghai Municipality (20501110300); CAS Interdisciplinary Innovation Team (JCTD-2019-12); Instrument Developing and The Strategic Priority Programs of CAS (ZDKYYQ20210002, XDA25020312); Yunnan Province Basic Research Project (202101AT070162); The Opening Project of State Key Laboratory of Transparent Opto-functional Inorganic Materials CAS (KLTOIM202001); Yunnan College Students' Innovative Entrepreneurial Training Project (202010673075); Graduate Research Innovation Fund Project of Yunnan University

of laser parameters. The absorption bandwidth centered at 974 nm is 22 nm, together with absorption coefficient of 13.09 cm^{-1} and absorption cross section of $0.31 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. The fluorescence lifetime corresponding to energy transfer channel of ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ is measured as 228 μs . The main emission band of Yb^{3+} ions in $\text{Yb},\text{Na}: \text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ host is centered at 1 010 nm with a shoulder band peaked at 1 036 nm. The emission bandwidth under the excitation wavelength of 915 nm is fitted to be 56 nm by using the Lorentz method. The emission cross section reaches $6.52 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ at 1 010 nm and $4.11 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ at 1 036 nm under an excitation wavelength of 980 nm. On the other hand, the emission cross sections get 1.49 times and 1.68 times reduction at 1 010 nm and 1 036 nm under the excitation wavelength of 915 nm when compared with those under the excitation wavelength of 980 nm. Furthermore, the inversion population β_{\min} of 0.34% and the saturation pump power of $290.58 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ are obtained under the excitation wavelength of 980 nm. It indicates that high dopant level of Yb^{3+} in $\text{Yb},\text{Na}: \text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ single crystal could lead to the potential applications in near-infrared high energy laser system.

Key words: fluoride laser crystal; Yb^{3+} ions; absorption spectra; fluorescence spectra; saturation pump power density

1 引言

激光技术在超快点火、全息、微加工、生物医疗、超快光谱学等领域具有广泛应用，并推动了物理、化学、生物、材料学等学科研究向更深层次发展^[1-6]。研究新一代激光二极管(LD)直接泵浦且适用于高能量激光系统的高性能激光材料具有重要意义^[7-8]。

自1991年实现室温LD泵浦Yb: YAG激光运转以来，掺镱激光晶体受到了极大关注^[9]。 Yb^{3+} 离子具有能级结构简单、量子亏损小等特点，是超强超短与高能激光材料的首选激活离子之一^[9-13]。国内外重大激光装置如中国SULF、日本J-KAREN、英国DIPOLE、德国POLARIS与法国LUCIA等，分别采用掺镱氟磷酸锶(Yb: SFAP)晶体、Yb: CaF₂晶体、Yb: YAG晶体/陶瓷等激光增益介质^[14-17]。其中，Yb: CaF₂晶体综合性能较为突出，可大尺寸制备、热导率($9.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)较高、非线性折射率 n_2 较小($0.43 \times 10^{-13} \text{ esu}$ ，约为磷酸盐玻璃的1/2)等^[18-19]。德国耶拿大学和亥姆霍兹研究所开发的基于Yb: CaF₂晶体全LD泵浦高功率、高能量激光装置(POLARIS)实现了太瓦级重频激光输出，激光能量54 J，峰值功率170 TW。然而，低浓度5% Yb: CaF₂晶体也存在不足，诸如吸收和发射截面偏小、增益系数较低，发射光谱存在多峰结构，不利于实现超短脉冲输出等。因此，需要设计和调控 Yb^{3+} 局域格位，

在保持平滑、宽发射光谱的基础上，提高其吸收截面和发射截面。

针对上述问题，碱土金属氟化物诸如CaF₂-SrF₂等混晶逐渐成为研究热点。相较于CaF₂晶体，CaF₂-SrF₂混晶具有更低的声子能量^[20]。研究人员针对CaF₂-SrF₂混晶的热学、光学和缺陷等特性开展研究，并在不同稀土离子掺杂CaF₂-SrF₂混晶中实现了激光输出^[20-25]。掺 Yb^{3+} 氟化物晶体中容易形成 $[\text{Yb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}]$ 团簇，影响其发光效率。为了打破氟化物基质中的团簇现象并获得高激光增益，研究人员采用稀土离子 Yb^{3+} 与碱金属离子 Na^+ 共掺对氟化物基质进行局域结构调节与价态补偿，开展了低浓度 Yb^{3+} 掺杂激光材料诸如1.8% YbF₃，2.5% NaF: Ca_{0.67}Sr_{0.33}F₂混晶、5% Yb, Na: CaF₂晶体等研制工作，并在低浓度掺杂5% Yb, Na: CaF₂晶体中开展连续锁模激光、孤子锁模激光和超快飞秒激光等研究^[26-30]。

基于高能量激光系统对高性能激光材料的实际需求，本文综合考虑碱土金属氟化物晶体可大尺寸制备、发射谱带宽及碱金属离子 Na^+ 局域结构调节等特性，首次针对温梯法技术制备的高浓度掺杂15% Yb, 20% Na: CaF₂-SrF₂混晶(Yb, Na: CaF₂-SrF₂, CaF₂: SrF₂ = 1: 1)开展光谱与激光参数研究。进行了室温吸收光谱、荧光寿命及发射光谱等测定，计算其在选定激发波长($\lambda_{\text{ex}} = 915, 980 \text{ nm}$)和特定激光波长($\lambda = 1010, 1036 \text{ nm}$)处的激光参数，包括饱和泵浦功率密度(I_{sat})、激光

输出波长处达到布居反转时所需要激发的激活粒子数的最小分数(简称最小粒子数反转比) β_{\min} 及选定激光波长下的最小泵浦功率密度 I_{\min} 。

2 实验

2.1 近红外波段光谱

$\text{Yb}, \text{Na}: \text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 混晶对近红外波段不同波长的吸收程度可以用吸收光谱确定。在吸收光谱实验中,测量波段为 870 ~ 1 150 nm,步径 1 nm(Cary 5000 紫外分光光度计,美国 VARIAN 公司)。吸收系数(α)可根据光的吸收定律 $I/I_0 = e^{-\alpha L}$ (Lambert's law),由公式 $\alpha = 2.303D/L$ 计算得到,其中 I 为透过介质后的光强度, I_0 为入射光强度, D 为测试吸收光谱时获得的各波长下的光密度即 $\lg(I/I_0)$, L 为样品厚度。 Yb^{3+} 的吸收截面由 $\sigma_{\text{abs}} = \alpha/N$ 计算得到,其中 N 是 Yb^{3+} 在 $\text{Yb}, \text{Na}: \text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 混晶中的离子格位浓度,由 $N = \rho \cdot \omega \cdot N_A/M$ 决定,其中密度 ρ 为 4.68 g · cm⁻³, ω 为掺杂离子浓度, N_A 为阿伏伽德罗常数, M 为分子质量。

发射光谱反映的是光子从激发态到基态过程中不同的能量分布。本实验在激发波长 915,980 nm 条件下,采用稳态时间分辨荧光光谱仪测定 $\text{Yb}, \text{Na}: \text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 混晶的近红外波段发射光谱,步径分别为 1,0.25 nm(FLS-980 型,英国爱丁堡公司)。结合公式(1)列出的 Fuchtbauer-Ladenburg 公式,计算 Yb^{3+} 从²F_{5/2}到²F_{7/2}能级跃迁的发射截面:

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_{\text{rad}} \int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

其中, $I(\lambda)$ 为发射光谱在波长 λ 处的发射强度, c 为光速, τ_{rad} 为辐射寿命, n 为折射率。 Yb^{3+} 具有较高的荧光量子效率,可采用荧光寿命代替辐射寿命来计算发射截面。1 036 nm 处折射率 n 取 1.48。

Yb^{3+} 离子在²F_{5/2}→²F_{7/2}能级之间跃迁对应的是近红外波段的荧光寿命,其原理与实验过程可描述如下。 $\text{Yb}, \text{Na}: \text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 样品在 980 nm 激发下,粒子跃迁到激发态²F_{5/2},再通过辐射跃迁方式回到基态²F_{7/2},该过程中发出荧光。当激发停止后,分子荧光强度降到激发时最大强度的 1/e 所需的时间,即为荧光寿命。实验中随着时间变化的分子荧光强度数据由瞬态时间分辨荧光光谱仪记录(FLS-980 型,英国爱丁堡公司)。实

验数据采用双指数函数进行拟合,结合公式(2)给出的平均寿命算法,可得到平均寿命:

$$\tau = \frac{A_1 t_1^2 + A_2 t_2^2}{A_1 t_1 + A_2 t_2}, \quad (2)$$

其中, A_1, A_2 为拟合常数, t_1, t_2 为拟合寿命,均由拟合结果得到。

上述实验使用的样品厚度均为 1 mm。

2.2 激光参数评估

衡量激光晶体性能的激光参数包括:增益截面(σ_g)、最小粒子数反转比(β_{\min})、饱和泵浦功率密度(I_{sat})和最小泵浦功率密度(I_{\min})。

增益截面(σ_g)可由公式(3)计算得到:

$$\sigma_g = \beta \cdot \sigma_{\text{em}} - (1 - \beta) \cdot \sigma_{\text{abs}}, \quad (3)$$

其中 β 为激发态粒子数反转比, σ_{abs} 为吸收截面, σ_{em} 为发射截面。 β_{\min} 由公式(4)得到:

$$\beta_{\min} = \frac{\sigma_{\text{abs}}(\lambda)}{\sigma_{\text{abs}}(\lambda) + \sigma_{\text{em}}(\lambda)}, \quad (4)$$

饱和泵浦功率密度用 I_{sat} 来衡量,由公式(5)计算得到:

$$I_{\text{sat}} = h \cdot c / (\sigma_{\text{abs}} \cdot \lambda_{\text{ex}} \cdot \tau), \quad (5)$$

其中 h 为普朗克常数, c 为真空中光速, λ_{ex} 为激发波长, τ 为荧光寿命。最小泵浦功率密度(I_{\min})通过公式(6)计算:

$$I_{\min} = \beta_{\min} \cdot I_{\text{sat}}, \quad (6)$$

代表获得布居数反转所需的最小泵浦功率密度,可用于衡量掺镱激光基质的激光品质因子。

3 结果与讨论

3.1 归一化光谱与荧光寿命

图 1 给出了 $\text{Yb}, \text{Na}: \text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 混晶的归一化吸收光谱与发射强度,1号黑色线代表吸收光谱,2号蓝色线代表激发波长为 915 nm 的发射光谱,3号红色线代表激发波长为 980 nm 的发射光谱。由图 1 看出, $\text{Yb}, \text{Na}: \text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 混晶的零声子线位于 974 nm,其余两个吸收峰分别位于 934 nm 和 1 005 nm。其中 1 005 nm 处吸收峰与发射光谱主峰 1 010 nm 有部分重叠,在设计 1 010 nm 激光输出时,需注意晶体的自吸收现象对激光泵浦条件及激光输出的影响。发射光谱肩峰 1 036 nm 尽管在发射强度上低于 1 010 nm,但自吸收弱,更容易实现激光输出。通过洛伦兹拟合分析吸收光谱,可获得 $\text{Yb}, \text{Na}: \text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 混晶在零声子线 974 nm 处吸收带宽

为22 nm。值得提出的是,相较于970 nm处的3 nm窄吸收带宽,Yb: YAG晶体在940 nm波长具有较宽的吸收带宽22 nm^[31-32]。鉴于较宽的吸收带宽可降低激光系统对泵浦源控温精度的要求,传统Yb: YAG激光采用泵浦波长940 nm。综上,Yb,Na: CaF₂-SrF₂混晶在974 nm具有宽吸收带宽,更能适应高功率LD泵浦。

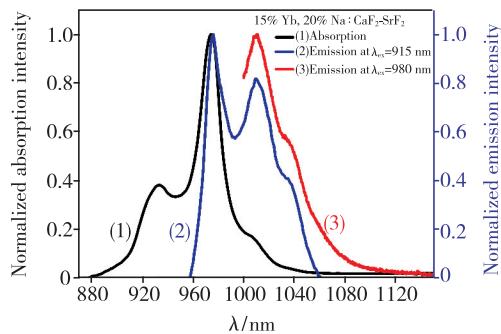


图1 Yb,Na: CaF₂-SrF₂混晶的归一化吸收光谱与发射强度。(1)吸收光谱;(2)激发波长为915 nm的发射光谱;(3)激发波长为980 nm的发射光谱。

Fig. 1 Normalized absorption spectrum and Fluorescence spectra of Yb, Na: CaF₂-SrF₂ crystal. (1) Absorption spectrum. (2) Emission at $\lambda_{\text{ex}} = 915 \text{ nm}$. (3) Emission at $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$.

从图1还可以看出,采用不同激发波长915 nm或980 nm时,Yb,Na: CaF₂-SrF₂混晶的发射光谱峰位基本相近。这是由于发射光谱的峰型仅与稀土离子格位结构相关,不随激发波长而改变。但由于Yb,Na: CaF₂-SrF₂混晶在980 nm具有更强吸收,对应的归一化发射强度也相应较大。Yb,Na: CaF₂-SrF₂混晶在915 nm激发条件下,发射带宽为56 nm。相比较而言,Yb: YAG晶体的近红外发射带宽很窄,仅8.5 nm^[33]。由此可见,Yb,Na: CaF₂-SrF₂混晶在超快激光输出方面将更具优势。

此外,依据零声子线位于974 nm、激光输出波长位于1 036 nm的光谱特征,可计算得到Yb,Na: CaF₂-SrF₂混晶的量子缺陷为5.98%,与Yb: YAG晶体的5.9%相当(参照吸收峰位969 nm、激光波长1 030 nm)。

图2给出了室温下Yb,Na: CaF₂-SrF₂混晶在²F_{5/2}→²F_{7/2}能级之间跃迁对应的荧光寿命曲线。结合双指数函数拟合与平均寿命算法,获得Yb³⁺离子在Yb,Na: CaF₂-SrF₂混晶中的平均荧

光寿命为228 μs。

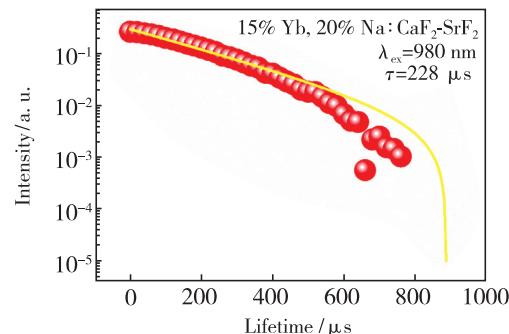


图2 Yb,Na: CaF₂-SrF₂混晶在980 nm激发下1 036 nm对应的室温荧光寿命曲线

Fig. 2 Room temperature fluorescence lifetime of 1 036 nm under excitation wavelength of 980 nm

3.2 吸收截面、发射截面与激光品质因子

表1列出了Yb,Na: CaF₂-SrF₂混晶的吸收系数(α)、吸收截面(σ_{abs})、发射截面(σ_{em})及激光品质因子($\tau \times \sigma_{\text{em}}$)。由表1可知,Yb,Na: CaF₂-SrF₂混晶在吸收峰位915,932,974,980 nm处的吸收系数分别为2.25,5.03,13.09,9.92 cm⁻¹,对应的吸收截面分别为 0.53×10^{-21} , 1.18×10^{-21} , 3.08×10^{-21} , 2.33×10^{-21} cm²。Yb,Na: CaF₂-SrF₂混晶在零声子线974 nm处具有最大的吸收截面 3.08×10^{-21} cm²。Yb³⁺在Yb,Na: CaF₂-SrF₂混晶中吸收截面较低,可理解为在碱土金属氟化物中存在部分Yb²⁺离子,后续可开展气氛高温退火实验进行深入研究。

表1 Yb,Na: CaF₂-SrF₂混晶吸收系数(α)、吸收截面(σ_{abs})、发射截面(σ_{em})及激光品质因子($\tau \times \sigma_{\text{em}}$)

Tab. 1 Absorption coefficient(α), absorption cross section (σ_{abs}), emission cross section (σ_{em}) and laser quality factor($\tau \times \sigma_{\text{em}}$) of Yb,Na: CaF₂-SrF₂

Absorption spectrum			
λ/nm	α/cm^{-1}	$\sigma_{\text{abs}}/(10^{-21} \text{ cm}^2)$	
915	2.25	0.53	
932	5.03	1.18	
974	13.09	3.08	
980	9.92	2.33	

Emission spectrum				
$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\sigma_{\text{em},1010 \text{ nm}}/\text{(10}^{-20} \text{ cm}^2)$	$\sigma_{\text{em},1036 \text{ nm}}/\text{(10}^{-20} \text{ cm}^2)$	$\tau \times \sigma_{\text{em},1010 \text{ nm}}/\text{(ms} \cdot \text{cm}^2)$	$\tau \times \sigma_{\text{em},1036 \text{ nm}}/\text{(ms} \cdot \text{cm}^2)$
915	4.38	2.44	1.00	0.56
980	6.52	4.11	1.49	0.94

表1还列出了Yb,Na:CaF₂-SrF₂混晶在1 010 nm与1 036 nm处的发射截面与增益品质因子($\tau \times \sigma_{em}$)。一方面,高浓度Yb³⁺掺杂可在激光介质中获得较高发射截面,如Yb,Na:CaF₂-SrF₂混晶在1 036 nm处的发射截面为 $4.11 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$;另一方面,由于氟化物团簇效应,使得激发态原子快速衰减,荧光寿命降低仅为228 μs 。该结果与钕离子(Nd³⁺)掺杂激光介质如Nd: YLF激光晶体在1 053 nm处的发射截面为 $10 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 、荧光寿命为485 μs 的情况相当^[34]。此外,Yb³⁺离子的发射截面与荧光寿命存在此涨彼消的特征,在掺Yb³⁺磷酸盐玻璃、掺Yb³⁺磷酸盐玻璃中也有体现。比如掺Yb³⁺磷酸盐玻璃的发射截面为 $2.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 、荧光寿命为0.90 ms^[35]。掺Yb³⁺磷酸盐玻璃的发射截面为 $1.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 、荧光寿命为2.0 ms^[36]。相比较而言,Yb,Na:CaF₂-SrF₂混晶的发射截面分别为掺镱磷酸盐玻璃的1.8倍、掺镱磷酸盐玻璃的4倍,同时荧光寿命分别为掺镱磷酸盐玻璃的约1/4、为掺镱磷酸盐玻璃的约1/6,体现出发射截面与荧光寿命具有相反的变化趋势。由此可见,高浓度Yb³⁺(15%)掺杂在Yb,Na:CaF₂-SrF₂混晶中获得的发射截面与具有四能级结构的Nd³⁺离子或掺镱激光玻璃中的发射截面接近,均比具有准三能级结构的低浓度Yb³⁺掺杂的发射截面提高了一个数量级。与此同时,高浓度Yb³⁺(15%)掺杂在Yb,Na:CaF₂-SrF₂混晶中表现出与具有四能级结构Nd³⁺离子相近的荧光寿命数值。对照高浓度Yb³⁺(15%)掺杂Yb,Na:CaF₂-SrF₂混晶与钕离子(Nd³⁺)掺杂Nd: YLF激光晶体的发射截面与荧光寿命,可以看出,不同稀土离子中的粒子从激发态跃迁到基态,若其荧光寿命数值落在同一数量级范围内,则其发射强度也将处在同一个数量级。因此可以得出如下结论:采用增益品质因子($\tau \times \sigma_{em}$)将更有利客观评价激光介质的激光特性。

图3给出了Yb,Na:CaF₂-SrF₂混晶的吸收截面(σ_{abs})及其在不同激发波长(915 nm与980 nm)下的发射截面(σ_{em})。由图3看出,采用915 nm激发时,可获得974,1 010,1 036 nm三个主发射峰。其中974 nm为零声子线峰位,存在严重自吸收现象,激光输出受到限制;1 010 nm处的发射截面为 $4.38 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$,1 036 nm处的发射截面为 $2.44 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。采用980 nm激发时,1 010 nm处的发射截面

为 $6.52 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$,1 036 nm处的发射截面为 $4.11 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。与激发波长915 nm相比,采用激发波长980 nm在1 010 nm、1 036 nm处获得的发射截面可分别提高1.49倍与1.68倍。

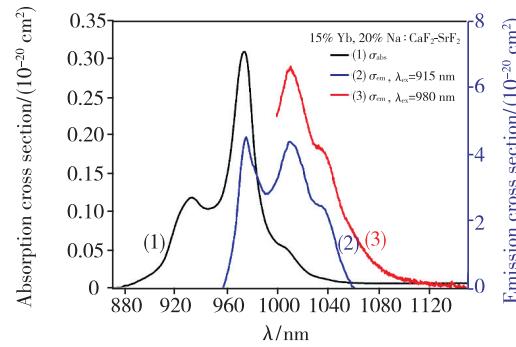


图3 Yb,Na:CaF₂-SrF₂混晶吸收截面(σ_{abs})与发射截面(σ_{em})

Fig. 3 Absorption cross section (σ_{abs}) and emission cross section (σ_{em}) of Yb,Na:CaF₂-SrF₂ crystal

3.3 增益截面

图4给出了Yb,Na:CaF₂-SrF₂混晶在不同激发波长915 nm和980 nm的增益截面,选取布居

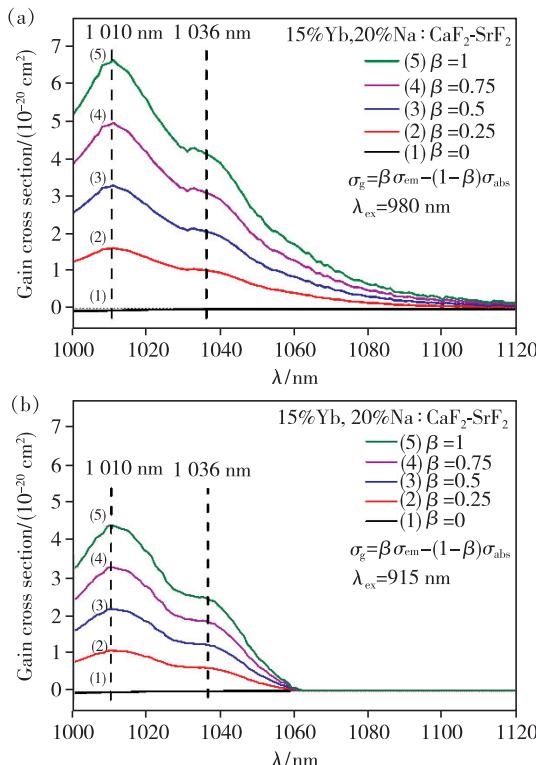


图4 Yb,Na:CaF₂-SrF₂混晶在不同布居反转比例β下的增益截面。(a)激发波长980 nm;(b)激发波长915 nm。

Fig. 4 Gain cross section at different population inversion β in Yb,Na:CaF₂-SrF₂ crystal under different excitation wavelength of 980 nm(a) and 915 nm(b)

反转比例 $\beta = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ 。当 $\beta = 0$ 时, 对应的增益截面曲线即为吸收截面。当 $\beta = 1$ 时, 增益截面与采用 F-L 公式计算得到的发射截面一致。当激发波长为 915 nm, 获得全波半高宽 (FWHM) 为 56 nm。当 $\beta = 0.5$ 时, 在激发波长 915 nm 条件下, 1 010 nm、1 036 nm 处的增益截面 (σ_g) 分别为 $2.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 与 $1.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。与此同时, 在激发波长 980 nm 条件下, 1 010 nm、1 036 nm 处的增益截面 (σ_g) 分别为 $3.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 与 $2.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。与 915 nm 激发条件相比, 980 nm 激发可获得更大增益截面。综上, Yb, Na: CaF₂-SrF₂ 混晶适合采用 980 nm 作为泵浦波长获得高增益截面; 同时该晶体在不同布居反转比例 β 条件下, 具有宽而平坦的增益截面曲线, 有利于获得宽带调谐和超短脉冲激光输出。

3.4 激光参数

为了获得特定激光输出波长 1 010 nm 与 1 036 nm 的泵浦光条件, 表 2 列出了 Yb, Na: CaF₂-SrF₂ 混晶在零声子线 974 nm 泵浦下所需的小粒子数反转比 β_{\min} 及最小泵浦功率密度 I_{\min} , 并对采用不同激发波长 915 nm 与 980 nm 得到的实验结果进行了对比。由表 2 看出, 采用 980 nm 激发波长, 发射波长 1 010 nm 和 1 036 nm 处实现布居反转需要激发的激活粒子数的最小分数 β_{\min} 分别为 0.74%、0.34%, 分别是采用 915 nm 激发波长时所对应的 β_{\min} 值的 70% 左右。

表 2 Yb, Na: CaF₂-SrF₂ 混晶中最小粒子数反转比 β_{\min} 及最小泵浦功率密度 I_{\min}

Tab. 2 β_{\min} and I_{\min} in Yb, Na: CaF₂-SrF₂ under excitation wavelength (λ_{ex}) of 915 nm and 980 nm

$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{laser}}/\text{nm}$	$\beta_{\min}/\%$	$I_{\min}/(\text{kW} \cdot \text{cm}^{-2})$
915	1 010	1.10	3.18
	1 036	0.57	1.66
980	1 010	0.74	2.15
	1 036	0.34	0.99

表 2 中还列出了最小泵浦功率密度 (I_{\min}), 对应于图 5 中获得特定激光输出波长 1 010 nm 与 1 036 nm 所需的 I_{\min} 。结合图 5 及表 2 可知, 采用泵浦波长 980 nm 时, 激光输出波长 1 010 nm 与 1 036 nm 所对应的 I_{\min} 分别为 $2.15 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.99 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 分别是采用 915 nm 激发波长时所对应的 I_{\min} 值的 2/3 左右。由此可见, 采用

激发波长为 980 nm 时, Yb, Na: CaF₂-SrF₂ 混晶在激光输出波长 1 036 nm 处的最小粒子数 β_{\min} 值最小、最小泵浦功率密度 I_{\min} 也最小。综上, 相较于 1 010 nm, Yb, Na: CaF₂-SrF₂ 混晶更易在 1 036 nm 实现激光输出。

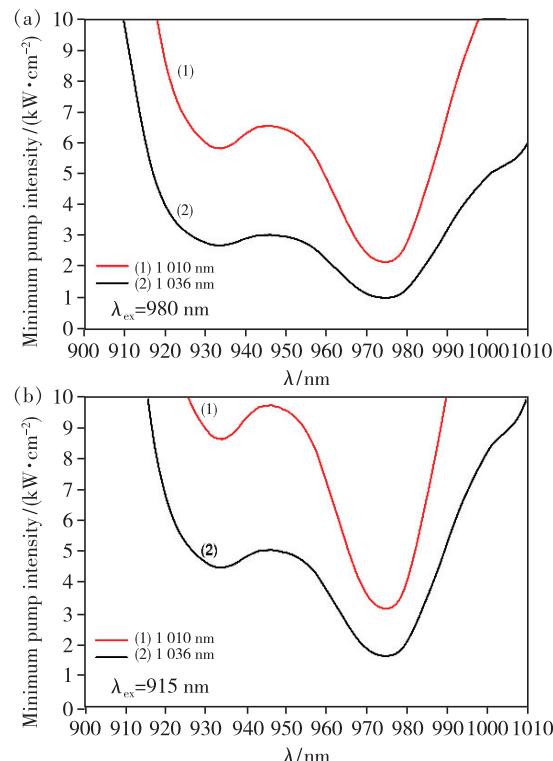


图 5 Yb, Na: CaF₂-SrF₂ 混晶的最小泵浦功率密度随不同泵浦波长变化曲线。(a) 980 nm; (b) 915 nm。

Fig. 5 Minimum pump density I_{\min} of Yb, Na: CaF₂-SrF₂ under different excitation wavelength of 980 nm (a) and 915 nm (b)

采用 InGaAs-LD 泵浦掺镱激光系统, Yb^{3+} 需克服基态吸收损耗以获得充分增益, 使光子从基态到达激发态。 I_{sat} 可用于评估基态吸收损耗。Yb, Na: CaF₂-SrF₂ 混晶在零声子线 974 nm 处的 I_{sat} 为 $290.58 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。相比较而言, Yb: Sc₂SiO₅ (Yb: SSO) 晶体在零声子线 979.5 nm 处的 I_{sat} 为 $15.4 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$, Yb: Lu₂Si₂O₇ (Yb: LPS) 晶体中为 $8.5 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$, Yb: Lu₂SiO₅ (Yb: LSO) 晶体中为 $9.1 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$, Yb: Y₂SiO₅ (Yb: YSO) 晶体中为 $11.2 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[7,37-39]。综合来看, 上述掺镱激光晶体的 I_{sat} 范围在 $8.5 \sim 15.4 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。由于 InGaAs-LD 泵浦源受到峰值功率限制, 当 Yb^{3+} 在指定峰值功率下需要积累更大布居数转换时, 需要激光介质具有更大的饱和泵浦功率密度。而 Yb,

Na: CaF₂-SrF₂ 混晶在零声子线 974 nm 处的 I_{sat} 相较于上述掺镱激光晶体高出一个数量级, 表明 Yb, Na: CaF₂-SrF₂ 混晶更适合用作产生高能量激光输出的激光增益介质。

4 结 论

高浓度镱钠共掺氟化钙锶混晶(15% Yb, 20% Na: CaF₂-SrF₂, CaF₂: SrF₂ = 1: 1)具有较宽的吸收带宽(22 nm)与发射带宽(56 nm), 发射截面较大($4.11 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 @ 1036 \text{ nm}$), 在²F_{5/2}→²F_{7/2}能级之间跃迁对应的荧光寿

命为 228 μs。实现 1 036 nm 布居反转的最小粒子数反转比(β_{\min})为 0.34%, 最小泵浦功率密度(I_{\min})为 0.99 kW·cm⁻², 在零声子线 974 nm 处的饱和泵浦功率密度 I_{sat} 为 290.58 kW·cm⁻², 在近红外波段高能量激光器中具有潜在应用前景。后续将开展 Yb, Na: CaF₂-SrF₂ 混晶的 1 036 nm 激光输出实验。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210358>.

参 考 文 献:

- [1] ISINGER M, SQUIBB R J, BUSTO D, et al. Photoionization in the time and frequency domain [J]. *Science*, 2017, 358(6365):893-896.
- [2] KERSE C, KALAYCIOĞLU H, ELAHI P, et al. Ablation-cooled material removal with ultrafast bursts of pulses [J]. *Nature*, 2016, 537(7618):84-88.
- [3] ZHENG L H, KAUSAS A, TAIRA T. Drastic thermal effects reduction through distributed face cooling in a high power giant-pulse tiny laser [J]. *Opt. Mater. Express*, 2017, 7(9):3214-3221.
- [4] ZHAO Y Q, WANG Q G, MENG L H, et al. Anisotropy of the thermal and laser output properties in Yb, Nd: Sc₂SiO₅ crystal [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2021, 19(4):041405-1-5.
- [5] ZHENG L, XU J, ZHAO G, et al. Bulk crystal growth and efficient diode-pumped laser performance of Yb³⁺: Sc₂SiO₅ [J]. *Appl. Phys. B*, 2008, 91(3):443-445.
- [6] ZHENG L H, KAUSAS A, TAIRA T. >30 MW peak power from distributed face cooling tiny integrated laser [J]. *Opt. Express*, 2019, 27(21):30217-30224.
- [7] 姜豪, 徐浏, 陈小明, 等. 端抽运准连续 Yb: SSO 激光实验研究 [J]. 中国激光, 2016, 43(11):1101007-1-5.
JIANG H, XU L, CHEN X M, et al. Experimental research on end-pumped quasi-continuous wave Yb: SSO laser [J]. *Chin. J. Lasers*, 2016, 43(11):1101007-1-5. (in Chinese)
- [8] ZOU Z T, ZHENG L H, WANG J T, et al. Crystal growth and photoluminescence spectra properties of (Yb_xNd_ySc_{1-x-y})₂SiO₅ laser crystal [J]. *Laser Phys. Lett.*, 2018, 15(8):085703-1-6.
- [9] ROUSSE A, RISCHEL C, FOURMAUX S, et al. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution [J]. *Nature*, 2001, 410(6824):65-68.
- [10] CAIRD J, AGRAWAL V, BAYRAMIAN A, et al. Nd: glass laser design for Laser ICF Fission Energy (LIFE) [J]. *Fusion Sci. Technol.*, 2009, 56(2):607-617.
- [11] SCHAFFERS K I, TASSANO J B, BAYRAMIAN A B, et al. Growth of Yb: S-FAP [Yb³⁺: Sr₅(PO₄)₃F] crystals for the mercury laser [J]. *J. Cryst. Growth*, 2003, 253(1-4):297-306.
- [12] YOSHIOKA H, NAKAMURA S, OGAWA T, et al. Diode-pumped mode-locked Yb: YAG ceramic laser [J]. *Opt. Express*, 2009, 17(11):8919-8925.
- [13] SIEBOLD M, HORNUNG M, HEIN J, et al. High-peak power diode-pumped Yb: CaF₂ laser [C]. *CLEO/Europe-EQEC 2009-European Conference on Lasers and Electro-Optics and the European Quantum Electronics Conference, Munich*, 2009:1.
- [14] TIAN Y, LIU J S, BAI Y F, et al. Femtosecond-laser-driven wire-guided helical undulator for intense terahertz radiation [J]. *Nat. Photonics*, 2017, 11(2):242-246.
- [15] KIRIYAMA H, MORI M, PIROZHKOVA S, et al. High-contrast, high-intensity petawatt-class laser and applications [J].

- IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2015, 21(1):1601118-1-17.
- [16] DANSO C, HILLIER D, HOPPS N, et al. Petawatt class lasers worldwide [J]. *High Power Laser Sci. Eng.*, 2015, 3: E3-1-14.
- [17] BANERJEE S, ERTEL K, MASON P D, et al. DiPOLE; a 10 J, 10 Hz cryogenic gas cooled multi-slab nanosecond Yb: YAG laser [J]. *Opt. Express*, 2015, 23(15):19542-19551.
- [18] 张钦辉,甄西合,史达威,等. $\varphi 370$ mm 高质量 CaF_2 晶体的生长 [J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(12):2935-2936.
ZHANG Q H, ZHEN X H, SHI D W, et al. Growth of high-quality CaF_2 crystal with $\varphi 370$ mm [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2016, 45(12):2935-2936. (in Chinese)
- [19] 徐悟生,彭明林,杨春晖. 8 英寸氟化钙单晶生长 [J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(3):407-409.
XU W S, PENG M L, YANG C H. Growth of 8-inch CaF_2 single crystal [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2021, 50(3):407-409. (in Chinese)
- [20] ZHENG L H, ZHAO J B, WANG Y X, et al. Mid-IR optical property of Dy: $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ crystal fabricated by multicrucible temperature gradient technology [J]. *Crystals*, 2021, 11(8):907-1-9.
- [21] 阮芳芳,杨龙,胡广,等. 多坩埚温度梯度法生长 Dy^{3+} : LaF_3 晶体及发光特性 [J]. *发光学报*, 2021, 42(2):158-164.
RUAN F F, YANG L, HU G, et al. Luminescence properties of Dy^{3+} doped lanthanum fluoride crystal by multi-crucible temperature gradient technology [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(2):158-164. (in Chinese)
- [22] LIU J, FENG C, SU L B, et al. Characteristics of a diode-pumped Yb: $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ mode-locked laser using a carbon nanotube absorber [J]. *Laser Phys. Lett.*, 2013, 10(10):105806-1-4.
- [23] 吴叶青,苏良碧,徐军,等. Yb: $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ 激光晶体光谱性能以及热学性能的研究 [J]. *物理学报*, 2012, 61(17):177801-1-6.
WU Y Q, SU L B, XU J, et al. Spectroscopic and thermal properties of Yb doped $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ laser crystal [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2012, 61(17):177801-1-6. (in Chinese)
- [24] JIANG B B, ZHENG L H, JIANG D P, et al. Growth and optical properties of ytterbium and rare earth ions codoped $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ eutectic solid-solution ($RE = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{La}^{3+}$) [J]. *J. Rare Earths*, 2021, 39(4):390-397.
- [25] MA F K, SU F, ZHOU R F, et al. The defect aggregation of RE^{3+} ($RE = \text{Y}, \text{La} \sim \text{Lu}$) in MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) fluorites [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2020, 125:110788-1-12.
- [26] 葛文琦,柴路,胡明列,等. 镆钠共掺氟化钙锁模激光器产生 190 fs 光脉冲 [J]. *物理学报*, 2012, 61(1):014213-1-5.
GE W Q, CHAI L, HU M L, et al. Generation of 190 fs optical pulses from a mode-locked Yb, Na: CaF_2 laser [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2012, 61(1):014213-1-5. (in Chinese)
- [27] GE W Q, CHAI L, YAN J, et al. High power continuous-wave operation and dynamics of soliton mode-locked Yb, Na: CaF_2 lasers at room temperature [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 2011, 47(7):977-983.
- [28] 葛文琦,柴路,闫杰,等. 半导体激光器抽运的连续锁模镱钠共掺氟化钙激光器 [J]. *中国激光*, 2010, 37(11):2803-2806.
GE W Q, CHAI L, YAN J, et al. Laser diode-pumped continuous-wave mode-locked Yb, Na: CaF_2 laser [J]. *Chin. J. Lasers*, 2010, 37(11):2803-2806. (in Chinese)
- [29] 柴路,葛文琦,闫杰,等. 高功率激光二极管抽运的镱钠共掺氟化钙连续激光器 [J]. *中国激光*, 2009, 36(7):1700-1703.
CHAI L, GE W Q, YAN J, et al. High-power laser diode-pumped Yb, Na: CaF_2 continuous-wave laser [J]. *Chin. J. Lasers*, 2009, 36(7):1700-1703. (in Chinese)
- [30] GECHEV S M, ILIEV H, GANEV V, et al. Yb, Na: CaSrF_2 —a promising laser crystal medium in UV-Vis-near-IR domain [C]. 2015 17th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), Budapest, Hungary, 2015:1-4.
- [31] KASAMATSU T, SEKITA H, KUWANO Y. Temperature dependence and optimization of 970-nm diode-pumped Yb: YAG and Yb: LuAG lasers [J]. *Appl. Opt.*, 1999, 38(24):5149-5153.
- [32] QIU H W, YANG P Z, DONG J, et al. The influence of Yb concentration on laser crystal Yb: YAG [J]. *Mater. Lett.*, 2002, 55(1-2):1-7.

- [33] SAIKAWA J,SATO Y,TAIRA T,*et al.* Absorption,emission spectrum properties, and efficient laser performances of Yb: $\text{Y}_3\text{ScAl}_4\text{O}_{12}$ ceramics [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004,85(11):1898-1900.
- [34] WANG S X,SUN X L,LIU H L,*et al.* Femtosecond laser direct writing of Nd: YLF cladding waveguides for efficient 1 047-nm laser emission [J]. *Opt. Mater. Express*,2021,11(9):2915-2923.
- [35] JIANG C,GAN F X,ZHANG J Z,*et al.* Yb: tellurite laser glass with high emission cross-section [J]. *Mater. Lett.*, 1999, 41(4):209-214.
- [36] JIANG C,LIU H,ZENG Q J,*et al.* Yb: phosphate laser glass with high emission cross-section [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2000,61(8):1217-1223.
- [37] ZHENG L H,ZHAO G J,YAN C F,*et al.* Growth and spectroscopic characteristics of Yb: LPS single crystal [J]. *J. Cryst. Growth*, 2007,304(2):441-447.
- [38] THIBAULT F,PELENC D,DRUON F,*et al.* Efficient diode-pumped $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ and $\text{Yb}^{3+}:\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ high-power femtosecond laser operation [J]. *Opt. Lett.*, 2006,31(10):1555-1557.
- [39] GAUME R,HAUMESSER P H,VIANA B,*et al.* Optical and laser properties of Yb: Y_2SiO_5 single crystals and discussion of the figure of merit relevant to compare ytterbium-doped laser materials [J]. *Opt. Mater.*, 2002, 19(1):81-88.



杨洁(1997-),女,山西临汾人,博士研究生,2021年于云南师范大学获得硕士学位,主要从事稀土离子光谱与超快激光的研究。

E-mail: Yangjie0816@mail.ynu.edu.cn



郑丽和(1983-),女,浙江乐清人,博士,教授,2009年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事激光材料与器件及其应用、先进室温复合装备的研究。

Email: zhenglihe@ynu.edu.cn