

Sc 掺杂 Nd:CaF₂ 激光晶体的结构及其光谱性能参数

逢思远¹, 钱小波², 吴庆辉², 于浩², 徐家跃¹, 苏良碧²

(1. 上海应用技术大学 材料科学与工程学院, 上海 201418; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所 人工晶体研究中心, 上海 201800)

摘要: 采用温度梯度法生长了 0.5at% Nd, x at% Sc:CaF₂ ($x=0, 2, 5, 8$) 系列晶体, 测试了晶体的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命。研究发现发射强度和荧光寿命随着 Sc³⁺ 离子浓度的增加而提高。通过改变 Sc³⁺ 离子的浓度发现, 当掺杂 5at% Sc³⁺ 时可以获得最大的吸收截面为 $1.42 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。另外, 掺入 Sc³⁺ 使共掺晶体在吸收光谱 796 nm 处产生新峰。综上, 通过调节 Sc³⁺ 离子浓度, 可以改变 Nd³⁺ 离子的局域结构, 优化晶体的光谱性能。

关键词: Nd:CaF₂ 晶体; 调剂离子; 局域结构; 光谱性能

中图分类号: O73 文献标识码: A

Structure and Spectral Property of Sc Doped Nd:CaF₂ Laser Crystals

PANG Si-Yuan¹, QIAN Xiao-Bo², WU Qing-Hui², YU Hao², XU Jia-Yue¹, SU Liang-Bi²

(1. School of Material Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. Synthetic Single Crystal Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China)

Abstract: 0.5at% Nd, x at% Sc:CaF₂ single crystals ($x=0, 2, 5, 8$) were fabricated *via* the temperature gradient technique in this work. The absorption spectra, fluorescence spectra and fluorescence lifetime of 0.5at% Nd, x at% Sc:CaF₂ single crystals were investigated. Both fluorescence intensity and fluorescence lifetime were found to be enhanced with the increase of Sc³⁺ ion doping concentration. In addition, by optimizing the Sc³⁺ content, 0.5at% Nd, 5at% Sc:CaF₂ yielded the largest absorption cross section of $1.42 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Moreover, a new peak were observed at 796 nm with the Sc³⁺ ion doped in 0.5at% Nd:CaF₂ crystals. Above all, the concentration of Sc³⁺ ion can regulate local structure of Nd³⁺ ion and optimize its crystalline spectral properties.

Key words: Nd:CaF₂ crystal; regulating ion; local structure; spectral property

具有宽带发射光谱特性的激光材料是大功率短脉冲激光器的关键基础元件之一。激光器的介质材料由基质材料和激活离子组成。碱土氟化物 AeF₂ 晶体 (Ae: Ca, Sr, Ba 等) 作为一种传统的激光基质材料具有很多独特的优势: 1) 非常宽的透射范围, 可以从深紫外一直延伸到中红外; 2) 较低的折射率和非线性系数, 可以降低高强度激光抽运作用下的

非线性效应; 3) 较低的声子能量, 可以减弱非辐射跃迁, 有利于提高荧光量子效率; 4) 具有负的折射率温度系数, 在高能量密度下有利于获得高质量的激光光束等^[1-3]。最初, 对于 Nd³⁺ 掺杂的碱土氟化物晶体, 由于 Nd³⁺ 容易在氟化物晶体中形成团簇, 造成能级之间的交叉弛豫导致严重的荧光猝灭, 使得 Nd³⁺ 掺杂的碱土氟化物晶体在激光方面的应用

收稿日期: 2017-11-15; 收到修改稿日期: 2018-01-04

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0402101); 国家自然科学基金(51272264, 91333106); 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB16030000)

The National Key Research and Development Program of China (2016YFB0402101); National Natural Science Foundation of China (51272264, 91333106); The Strategic Priority Program of the Chinese Academy of Sciences (XDB16030000)

作者简介: 逢思远(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1094961589@qq.com

通讯作者: 苏良碧, 研究员. E-mail: suliangbi@mail.sic.ac.cn

并未引起注意。文献[4-6]在 $\text{Nd}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体中共掺 YF_3 、 ScF_3 、 GdF_3 和 LaF_3 组分以起到调剂离子的作用,可以减弱 Nd^{3+} 的团簇效应,减弱荧光猝灭,从而提高材料的发光强度和荧光量子效率。对于稀土离子掺杂的氟化物晶体来说,稀土离子作为发光离子对光谱性能有着决定性的作用,一个显著的特点是具有多重局域配位结构,三价态的稀土离子取代二价的阳离子需要产生间隙的 F^- 离子作电荷补偿,而间隙 F^- 离子在晶格中可以处于多个非等效的位置上,从而形成多种局域配位结构,产生光谱非均匀加宽效应具有类似于玻璃的宽光谱特性。因此,具有宽光谱性能的稀土离子掺杂碱土氟化物激光晶体在全 LD (Laser Diode) 抽运超强超短激光领域的应用越来越受到人们的重视。

事实上, CaF_2 晶体作为激光基质材料具有悠久的历史。20 世纪 60 年代至 70 年代, Sorokin 和 Stevenson^[7] 以及 Kaiser 等^[8] 报道了 $\text{U}:\text{CaF}_2$ 和 $\text{Sm}:\text{CaF}_2$ 晶体并实现了激光输出,可以作为红宝石之后第二种固体激光器。随后开展了大量以 CaF_2 晶体为基质的激光晶体的研究,如近几年 Dannecker 等^[9] 以及 Aballea 等^[10] 对 $\text{Yb}:\text{CaF}_2$ 晶体激光输出都进行了报道。

近年来在钕离子掺杂碱土氟化物晶体已取得一些令人满意的激光性能。2014 年,二极管抽运 $\text{Nd}:\text{Y}:\text{CaF}_2$ 晶体实现了脉宽 103 fs 的 SESAM 锁模超快激光输出^[11]。2015 年,山东师范大学也成功实现了 $\text{Nd}:\text{La}:\text{CaF}_2$ 晶体的锁模^[12]。本课题组在 $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 晶体研究方面也做了很多工作, Jiang 等^[13]、Ma 等^[14] 和 Liu 等^[15] 在光谱分析和结构表征方面都有相关工作报道。

本工作通过温度梯度法生长了系列 Sc^{3+} 共掺的 $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 晶体,并进行了吸收光谱、发射光谱以及 X 射线衍射(XRD)测试,比较分析了调控离子对晶体光谱性能和结构的影响。

1 实验方法

1.1 晶体生长

通过温度梯度法生长晶体,所用原料为苏州普京真空技术有限公司提供的 NdF_3 、 ScF_3 、 CaF_2 , 纯度均为 99.99%。按照化学计量比进行配料,用电子天平准确称量出各种原料。将称量好的原料放入混料机混合 24 h,充分均匀混合后,放入石墨坩埚中密封,然后封装入炉。

运行真空系统排出炉内空气:首先打开机械泵,在炉内气压小于 5 Pa 后开启扩散泵,待到炉内气压

小于 5×10^{-3} Pa 后启动升温程序开始晶体生长。晶体炉温度控制采用 PID 法, CaF_2 晶体生长过程中的温度控制程序如下:经 150 min 从室温升至 200℃ 并保温 3 h 以排出水分,然后按 80℃/h 的速率升温至 1450℃ 并恒温 10~15 h 保证坩埚内的原料全部熔化,然后按 1.5℃/h 的速率降温生长,生长温度区间为 1300~1450℃ (生长降温温度区间由实际的装料重量和梯度决定,一般为 100~150℃),然后按 30℃/h 的速率降至室温,得到透明单晶。整个晶体生长周期为 10~12 d。

1.2 性能测试

采用日本 Rigaku 公司生产的 Ultima IV X 射线衍射仪测试晶体的 XRD 图谱;采用美国 VARIAN 公司生产的 Cary 5000 紫外分光光度计测试样品吸收光谱;采用英国爱丁堡仪器公司生产的 FLSP980 荧光光谱仪测试样品的荧光光谱和荧光寿命。

2 结果与讨论

2.1 XRD 图谱

样品研磨成粉进行 XRD 测试,结果如图 1 所示。从图 1 可以看到,共掺晶体主要特征峰的位置与 0.5at% $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 晶体相似,没有发生明显的峰位偏移,也没有产生新的特征峰,说明在 $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 晶体中共掺 Sc^{3+} 后,没有改变晶体原有的萤石型立方结构。

2.2 吸收光谱

样品抛光后进行吸收光谱测试,测试范围为 200~1200 nm,扫描速率为 273 nm/min,得到的测试数据为光密度 D ,根据吸收截面公式,

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{2.303D}{N \cdot L} \quad (1)$$

$$N = \frac{\rho \cdot \omega \cdot N_A}{M} \quad (2)$$

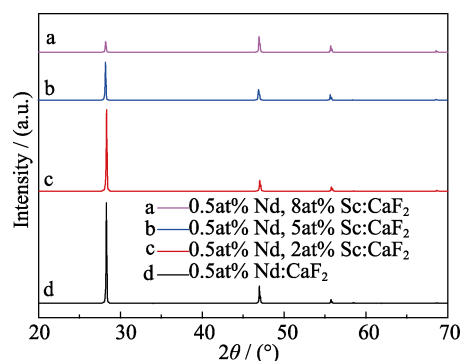


图 1 0.5at% Nd, xat% Sc:CaF₂ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of 0.5Nd, x% Sc:CaF₂

计算吸收截面, 式中 N 为 Nd³⁺ 离子的原子浓度, 通过 ICP 测试组分含量进行换算得到; L 为样品的厚度; ρ 为样品的密度; ω 为 Nd³⁺ 离子的实测质量百分数; M 为 Nd 的相对原子质量。整体吸收光谱如图 2 所示。

由图 2 得到吸收截面 780~810 nm 局部光谱放大图, 如图 3 所示。从图 3 可以看到, 共掺 Sc³⁺ 后, 随着 Sc³⁺ 离子浓度的增加, 791 nm 处的吸收截面逐渐降低, 峰位并没有发生明显的变化, 在 796 nm 出现了一个新的吸收峰。791 nm 处的吸收截面可能主要受晶场强度的影响, 随着掺杂离子浓度的增加, 晶场强度减弱, 791 nm 处的吸收截面逐渐减弱。同样对于 796 nm 处的新吸收峰, 引入掺杂离子使晶格畸变程度增大, 晶格对称性降低, 产生新的吸收峰且使 796 nm 处的吸收截面提高。

2.3 荧光光谱

在相同条件下, 采用氙灯泵浦源激发所有样品, 得到室温荧光光谱, 如图 4 所示。从图 4 可以看到, 对于 0.5at% Nd:CaF₂ 样品, 在 1000~1150 nm 存在七个发射峰, 分别位于 1018、1036、1046、1062、1082、

1090 和 1127 nm。

图 5 为 1000~1100 nm 的发射光谱局部放大图, 共掺 Sc³⁺ 离子之后, 相对于单掺样品, 主发射峰为 1051 和 1062 nm。共掺之后, 单掺样品 1046 nm 处的发射峰红移至 1051 nm。原先 1062 nm 处发射峰的峰位不变, 但是最强发射峰从单掺的 1062 nm 变为共掺之后的 1051 nm。掺入调剂离子不但对发射峰的强度产生影响, 对主发射峰位的位置也会产生一定的影响。

共掺 Sc³⁺ 离子后, 随着 Sc³⁺ 离子浓度增大, 荧光强度不断提高。当 Sc³⁺ 浓度增加到 8at% 时, 1051 nm 处荧光强度达到最大, 为 0.5at% Nd:CaF₂ 样品 1062 nm 处发射峰强度的 4~5 倍。这可能是因为加入 Sc³⁺ 离子打破了 [Nd³⁺-Nd³⁺] 团簇, 形成非猝灭发光中心 [Nd³⁺-Sc³⁺], 减弱荧光猝灭, 从而提高荧光强度。另外, 共掺之后, 1000~1150 nm 处的发射峰数目减少, 引入 Sc³⁺ 离子打破了 [Nd³⁺-Nd³⁺] 团簇, 各种 Nd 的发光中心数目减少, 形成 [Nd³⁺-Sc³⁺] 为主的发光中心。

2.4 荧光寿命

在 808 nm 激光器泵浦下, 对于共掺样品, 测得

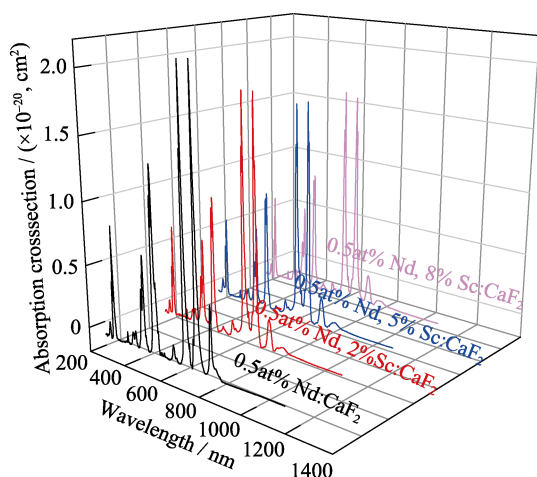


图 2 0.5at% Nd, xat% Sc:CaF₂ 的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of 0.5at% Nd, xat% Sc:CaF₂

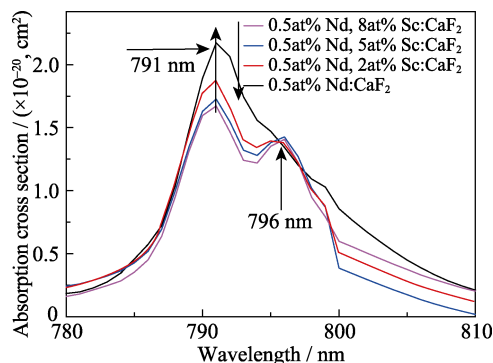


图 3 0.5at% Nd, xat% Sc:CaF₂ 的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of 0.5at% Nd, xat% Sc:CaF₂

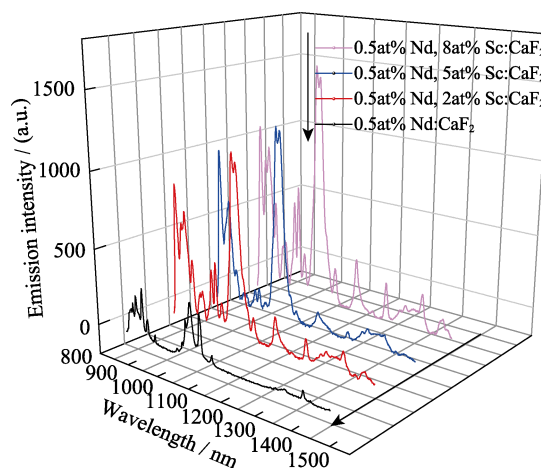


图 4 0.5at% Nd, xat% Sc:CaF₂ 的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of 0.5at% Nd, xat% Sc:CaF₂

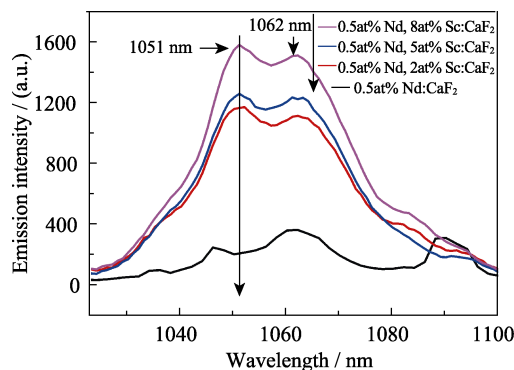


图 5 0.5at% Nd, xat% Sc:CaF₂ 的荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectra of 0.5at% Nd, xat% Sc:CaF₂

0.5at% Nd, xat% Sc:CaF₂ 系列晶体在 1051 nm 处的室温衰减曲线, 通过一阶指数函数拟合得到荧光寿命。如图 6 所示。对于单掺样品, 监控 1062 nm 处的荧光寿命, 拟合曲线不符合单指数模型, 采用双指数模型进行拟合, 从图 6 可以看到, 存在一个较短的寿命为 15.54 μ s 和一个较长的寿命为 903.96 μ s。对于没有掺杂调控离子的样品来说, 存在多种 Nd 离子发光中心, 短寿命的荧光猝灭较快, 长寿命的猝灭较慢, 多种发光中心的共同存在图中显示为一个可以用双指数模型拟合的衰减曲线, 仅从衰减曲线并不能确定荧光中心的种类和数量。共掺 Sc³⁺ 之后荧光寿命逐步提高且趋于稳定, 调控离子的引入打破[Nd³⁺-Nd³⁺]团簇, 减弱荧光猝灭, 提升荧光寿命。当掺杂离子浓度为 8at% 时, 荧光寿命可以达到 337 μ s, 而且荧光寿命的提升幅度逐渐减弱, 基本稳定在 340 μ s。可见, 引入调控离子可以有效地提升晶体的荧光寿命, 优化晶体的光谱性能参数。对于单掺样品可能存在多寿命, 在荧光光谱中也有一定的反映。单掺样品的发射谱在 1000~1100 nm 波段存在多个发光中心, 可能在寿命衰减曲线中存在多个寿命。

3 结论

采用温度梯度法生长了 0.5at% Nd, xat% Sc:CaF₂ 晶体(x=0, 2, 5, 8), 通过一系列测试并对其结果进行处理, 研究了调控离子 Sc³⁺ 对 Nd:CaF₂ 晶体的结构与光谱性能参数的影响规律。XRD 衍射图谱表明, 随

着 Sc³⁺ 掺杂浓度的增加, 所生长晶体仍为萤石型立方结构。吸收光谱、荧光光谱与荧光寿命测试结果显示, 调控离子改善了晶体的光谱性能参数, 796 nm 处的吸收截面和 1062 nm 处的发射强度增加, 当 Sc³⁺ 掺杂浓度为 8at% 时, 1062 nm 处发射峰的强度可以达到单掺样品的 4~5 倍。荧光寿命增加可以达到 337 μ s。由此可见, 相比于 0.5at% Nd:CaF₂ 晶体, 共掺晶体 0.5at% Nd, xat% Sc:CaF₂ 表现出更好的光谱性能, 更具应用前景。

参考文献:

- [1] PETIT V, DOUALAN J L, CAMY P, *et al.* CW and tunable laser operation of Yb³⁺ doped CaF₂. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 2004, **78**(6): 681–684.
- [2] LUCCA A, JACQUEMET M, DRUON F, *et al.* High-power tunable diode-pumped Yb³⁺:CaF₂ laser. *Optics Letters*, 2004, **29**(16): 1879–1881.
- [3] RICAUD S, DRUON F, PAPADOPOULOS D N, *et al.* Short-pulse and high-repetition-rate diode-pumped Yb:CaF₂ regenerative amplifier. *Optics Letters*, 2010, **35**(14): 2415–2417.
- [4] KAMINSKII A A, OSICO V V, PROCHOROV A M, *et al.* Spectral investigation of the stimulated radiation of Nd³⁺, in CaF₂-YF₃. *Physics Letters*, 1966, **22**(4): 419–421.
- [5] KAMINSKII A A, ZHMURVA Z I, LOMONOV V A, *et al.* Two stimulated emission ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2,13/2} channels of Nd³⁺ ions in crystals of the CaF₂-ScF₃ system. *Physica Status Solidi*, 1984, **84**(1): K81–K84.
- [6] KAMINSKII A A, VERDÚN H R. New crystal lasers utilizing disordered fluoride crystals activated with Nd³⁺ ions pumped by semiconductor laser radiation. *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 1992, **22**(2): 95–96.
- [7] SOROKIN P P, STEVENSON M J. Stimulated infrared emission from trivalent uranium. *Essentials of Lasers*, 1969, **5**(12): 137–143.
- [8] KAISER W, GARRETT C G B, WOOD D L. Fluorescence and optical maser effects in CaF₂:Sm³⁺. *Phys. Rev.*, 1961, **123**(3): 103–116.
- [9] DANNECKER B, DÉLEN X, WENTSCH K S, *et al.* Passively mode-locked Yb:CaF₂ thin-disk laser. *Optics Express*, 2014, **22**(19): 22278–22284.
- [10] ABALLEA P, SUGANUMA A, DRUON F, *et al.* Laser performance of diode-pumped Yb:CaF₂ optical ceramics synthesized using an energy-efficient process. *Optica*, 2015, **2**(4): 288–291.
- [11] QIN Z P, XIE G Q, MA J, *et al.* Generation of 103 fs mode-locked pulses by a gain linewidth-variable Nd, Y:CaF₂ disordered crystal. *Optics Letters*, 2014, **39**(7): 1737–1739.
- [12] LI C, JIANG D, ZHANG F, *et al.* Continuous-wave and mode-locked operation of a diode-pumped Nd, La:CaF₂ laser. *Optical Materials Express*, 2015, **5**(9): 1972–1978.
- [13] JIANG D, ZHAN Y, ZHANG Q, *et al.* Nd, Y:CaF₂ laser crystals: novel spectral properties and laser performance from a controlled local structure. *Crystengcomm*, 2015, **17**(38): 7398–7405.
- [14] MA F K, ZHANG Q, JIANG D P, *et al.* Spectroscopic, dielectric properties and local structure observation by EXAFS for Nd, Y:CaF₂ crystal. *Laser Physics*, 2014, **24**(10): 105703–1–7.
- [15] LIU J, LIU J F, SU L B, *et al.* Effects of Gd³⁺/Y³⁺ codoping on the spectral properties of Nd:CaF₂ crystals. *Acta Physica Sinica*, 2016, **65**(5): 152–158.

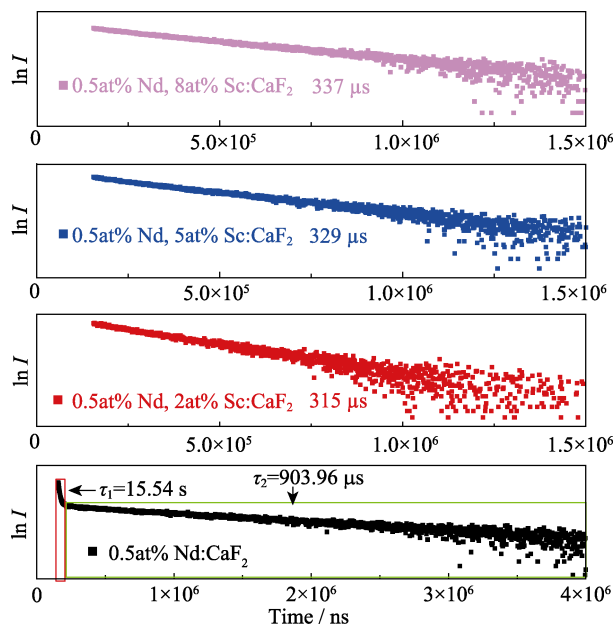


图 6 0.5at% Nd, xat% Sc:CaF₂ 的荧光寿命

Fig. 6 Fluorescence lifetimes of 0.5at% Nd, xat% Sc:CaF₂