

熔融法制备 Nd:YLF 原料及其晶体生长和性能研究

赵凯旋^{1,2}, 刘文鹏², 丁守军³, 窦仁勤², 罗建乔²,
高进云², 孙贵花², 任浩⁴, 张庆礼²

(1. 安徽大学 物质科学与信息技术研究院, 合肥 230601; 2. 中国科学院 合肥物质科学研究院, 安徽光学精密机械研究所, 安徽省光子器件与材料省级实验室, 合肥 230031; 3. 安徽工业大学 微电子与数据科学学院, 马鞍山 243032; 4. 南京大学 材料科学与工程系, 固体微结构国家实验室, 南京 210093)

摘要: Nd³⁺离子掺杂 LiYF₄(Nd:YLF)晶体是一种性能优异的激光晶体, 在科研、工业、医疗领域具有广泛应用。目前, 采用二元氟化物混合作为晶体生长原料存在形成氟氧化物的问题, 利用 HF 气体氟化制备原料又相对复杂, 因此制备高纯度氟化物原料是实现高质量氟化物晶体生长的重要因素之一。另外, 晶体生长气氛中通常含有 CF₄ 或 HF, 其对生长系统有较强腐蚀性, 提高了晶体生长成本。本研究设计了一种近密闭式熔料装置, 并结合在高于晶体熔点温度下的熔料工艺和漂浮物打捞工艺, 以获得高纯度 YLF 晶相多晶生长原料。在高纯 Ar 气氛中进行 Nd:YLF 晶体生长, 获得了完整晶体。测试了多晶原料、制得晶体的 X 射线衍射(XRD)谱图, 并采用 Rietveld 方法进行精修, 获得了晶体的晶格参数、原子坐标、原子占有率和温度因子等参数。晶体的(100)晶面的 X 射线摇摆曲线(XRC)半高宽(FWHM)为 0.007°。通过测量晶体中的各元素含量, 得到 Nd³⁺在 YLF 中的分凝系数为 0.3。晶体 a、c 晶向的最强吸收峰在 797.4 和 792.3 nm, 吸收截面分别为 3.37×10⁻²⁰ 和 5.49×10⁻²⁰ cm²。最强发射峰位于 1047 nm, 发射截面为 1.598×10⁻¹⁹ cm², 荧光寿命为 483 μs。本研究采用熔融法制备的 Nd:YLF 多晶生长原料相纯度高, 结合提拉法晶体生长过程中抽真空和升温工艺, 能够大幅减少晶体生长过程中氟氧化物的形成, 实现在 Ar 气氛下生长晶体。

关键词: Nd:YLF; 激光晶体; 晶体结构; 光谱分析

中图分类号: O734; O657 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)05-0529-07

Nd:YLF Crystal Growth: Raw Materials Preparation by Melting Method and Property

ZHAO Kaixuan^{1,2}, LIU Wenpeng², DING Shoujun³, DOU Renqin², LUO Jianqiao²,
GAO Jinyun², SUN Guihua², REN Hao⁴, ZHANG Qingli²

(1. Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China; 2. Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 3. School of Microelectronics and Data Science, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China; 4. National Laboratory of Solid State Microstructure, Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

收稿日期: 2024-11-01; 收到修改稿日期: 2024-12-24; 网络出版日期: 2025-01-24

基金项目: 安徽省科技重大专项(202203a05020002); 国家自然科学基金(52272011); 国家重点研发计划(2022YFB3605703, 2023YFB3507403); 中国科学院青年创新促进会(2023463)
Anhui Province Science and Technology Major Project (202203a05020002); National Natural Science Foundation of China (52272011); National Key R&D Program of China (2022YFB3605703, 2023YFB3507403); Youth Innovation Promotion Association (2023463)

作者简介: 赵凯旋(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1953805838@qq.com

ZHAO Kaixuan (1999-), male, Master candidate. E-mail: 1953805838@qq.com

通信作者: 刘文鹏, 副研究员. E-mail: wpliu@aiofm.ac.cn

LIU Wenpeng, associate professor. E-mail: wpliu@aiofm.ac.cn

Abstract: Nd³⁺-doped LiYF₄ (Nd:YLF) crystal is a laser crystal with excellent performance, which is widely used in scientific research, industrial and medical fields. But its existing crystal growth method using binary fluoride mixtures is problematic due to fluoride oxides being formed in fluoride raw materials, and process of preparing raw materials by using HF gas fluorination is relatively complicated. Therefore, preparation of high-purity fluoride raw materials is one of the important factors to realize the growth of high-quality fluoride crystals. Meanwhile, crystal growth atmosphere usually contains CF₄ or HF, which is highly corrosive to growth system and increases cost of crystal growth. In this work, to obtain high-quality Nd:YLF crystal, the polycrystalline growth raw material with high-purity YLF crystalline phase was first prepared using a nearly closed melting material device, which was a novel design facilitating the melting process and floating salvage process at the temperature above the crystal melting point. Intact Nd:YLF crystal was obtained after growth under a high-purity Ar atmosphere. X-ray diffraction (XRD) patterns of polycrystalline raw materials and growing crystals were tested, while lattice parameters, atomic coordinates, atomic occupancy and temperature factor were obtained by Rietveld refinement. By measuring X-ray rocking curve (XRC) of (100) crystallographic plane of the as-obtained Nd:YLF crystal, the full width at half maximum (FWHM) of diffraction peak is 0.007°. The segregation coefficient of Nd³⁺ in YLF calculated by measuring the content of each element is 0.3. The strongest absorption peaks of Nd:YLF crystal locate at 797.4 nm (*a* direction) and 792.3 nm (*c* direction) with absorption cross sections of 3.37×10^{-20} and 5.49×10^{-20} cm², respectively. The strongest emission peak of Nd:YLF crystal locates at 1047 nm with stimulated emission cross section of 1.598×10^{-19} cm² and fluorescence lifetime of 483 μs. Based on above data, Nd:YLF polycrystalline raw materials prepared by melting method achieve high phase purity. Combined with Czochralski method of crystal growth with vacuum extraction and heating process, the present growth method can greatly reduce the formation of fluoride oxide during the growth process, which proves a successful growth under Ar atmosphere.

Key words: Nd:YLF; laser crystal; crystal structure; spectral analysis

氟化钪锂(LiYF₄, YLF)晶体具有熔点低、声子能量低、热透镜效应小、自然偏振等诸多优异特性,是一种性能优良的激光基质材料^[1-2]。YLF 属于白钨矿型四方晶系结构,空间群为 I4₁/a。Y³⁺离子容易被其它三价稀土发光离子(RE³⁺=Nd³⁺、Yb³⁺、Er³⁺、Pr³⁺、Ce³⁺、Dy³⁺等)取代形成 RE:YLF 激光晶体,不需要电荷补偿,可以实现从紫外到中红外不同波段的激光输出。其中,Nd:YLF 是一种重要的近红外波段激光晶体,在激光聚变、激光医疗、激光加工等领域具有重要应用^[3-7],近年来已成为激光晶体研究热点之一。

生长氟化物激光晶体的方法有提拉法、坩埚下降法、外延法、区熔法等^[8-11],这些生长方法通常都是采用市售的二元氟化物 YF₃、LiF 及稀土 RE₂F₃ 等作为初始生长原料。由于二元氟化物原料对环境中的氧和水分极其敏感,在原料制备和晶体生长过程中,十分容易与它们反应,形成熔点较高的氟氧化物,这些物质在提拉法晶体生长过程中飘浮于 RE:YLF 熔体表面,使晶体生长难以正常进行,并且容易生长进入晶体中形成包裹体,进而影响晶体质量^[12-13]。早期有研究人员采用高温氟化处理工艺合

成 YLF 多晶原料,但由于是固相法合成,无法反应完全,并存在单次合成量少、HF 气体污染等问题。幸运的是,YLF 晶相十分稳定,不易与水、氧反应,因此发展高纯 RE:YLF 晶相多晶原料制备技术是实现晶体高质量生长的关键因素之一。近年来,也有采用水热法制备氟化物微纳晶态材料的报道^[14]。该方法具有制备方式简单、晶相纯度高的优点,可用于晶体生长,但单次制备原料量少,不利于批量化生产。生长气氛是影响 YLF 系列晶体的重要因素。早期研究中,有使用 Ar、N₂ 等气体作为晶体生长气氛^[15-16],但由于采用的原料中存在氟化物或者氟氧化物,以及炉内残留痕量的 O₂ 和水分,漂浮物问题难以被克服。使用 HF 气体可有效减少漂浮物的形成^[17],但其对晶体生长系统的腐蚀十分严重。近年来采用腐蚀性较小的 CF₄ 气体或者 Ar 和 CF₄ 混合气体作为生长气氛^[18-19],但仍存在对单晶炉真空系统等辅助设备造成损伤的问题,不利于晶体的稳定生长和成本的降低。

本研究采用创新设计的近密闭式熔料装置,并结合高温熔料和漂浮物打捞工艺,能够实现原料的充分熔化与漂浮物的充分打捞,获得高纯 Nd:YLF

多晶原料; 并在高纯 Ar 气氛中进行晶体生长, 获得完整晶体。测试了 Nd^{3+} 离子在晶体中的分凝系数, 进行了 XRD、XRC、吸收光谱和荧光光谱等表征分析。本研究为实现高质量、低成本 YLF 系列晶体的生长提供了新途径。

1 实验方法

1.1 原料制备

采用纯度为 99.999% 的 YF_3 、 LiF 及 NdF_3 作为初始原料, 在真空手套箱内按照 $n(\text{LiF}):n(\text{YF}_3):n(\text{NdF}_3)=51:48:2$ 的比例精确称量后, 装入原料瓶, 并充分混合。然后, 将原料倒入熔料装置中的高纯石墨坩埚中(图 1), 及时关炉门, 抽真空。当炉内真空度低于 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时开始升温, 升温过程中继续抽真空; 升温至 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 充入高纯 Ar 至 $1 \times 10^4 \text{ Pa}$, 然后再抽真空至 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 循环 3 次后充气至 $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$; 继续升温至 $820 \sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$, 并保温 $2 \sim 10 \text{ h}$; 为防止漂浮物提高熔体液面过程中 Nd:YLF 熔体黏连, 再升温至 $870 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 。下降打捞杆(打捞杆下部为铂金材质), 待接触熔体后, 继续下降 $2 \sim 3 \text{ mm}$, 接着以 $2.0 \sim 5.0 \text{ mm/h}$ 速率向上提拉, 将熔体表面漂浮物逐渐全部提高熔体液面。最后, 以 $100 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 速率降至室温。取出晶化的多晶原料, 如图 2 所示。

1.2 晶体生长

采用电阻加热熔体提拉法生长晶体, 发热体为石墨加热器, 生长气氛采用高纯 Ar, 并循环充气 3 次。由于 YLF 晶体需在富 LiF 成分的熔体中生长, 而且高温下 LiF 易挥发, 因此放置少量 LiF 在坩埚底部, 并覆盖熔融法制备的多晶原料。原料熔化后, 及时下降籽晶进行晶体生长, 籽晶晶向为(100)。所用

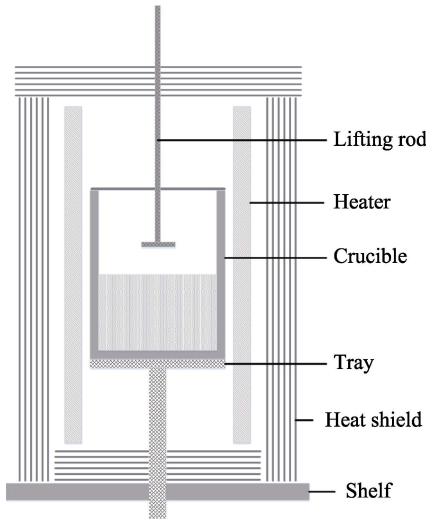


图 1 熔料装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of raw material melting device



图 2 熔融法制备的多晶原料
Fig. 2 Polycrystalline material prepared by melting method

高纯石墨坩埚尺寸为 $\phi 100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, 晶体生长提拉速度为 $0.6 \sim 1.2 \text{ mm/h}$, 旋转速率为 $5 \sim 10 \text{ r/min}$ 。生长完成后, 以 $30 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 速率降至室温。最终生长出尺寸为 $\phi 35 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$ 的完整 Nd:YLF 晶体, 如图 3(a)所示。图 3(b)为采用直接混合均匀的 YF_3 、 LiF 、 NdF_3 原料生长获得的晶体。比较可知, 采用熔融原料生长晶体能够有效减少晶体表面的白色不透明物质。

1.3 测试与表征

使用 χ' Pert-Pro MPD X 射线衍射仪, 对熔融法制备的多晶原料、晶体外表面白色物质和生长出的晶体进行 XRD 分析, 靶材为 $\text{Cu}(\text{K}\alpha=0.154056 \text{ nm})$, 扫描范围为 $2\theta=10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描步长为 0.033° ; 采集熔融法原料生长出晶体的(100)晶向的 XRC, 测试范围为 $\theta=22.5^\circ \sim 22.7^\circ$, 扫描步长为 0.001° 。采用激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱仪(Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, LA-ICP-MS)测量了晶体初始放肩部位的元素含量。使用 Lambda-950 分光光度计测量了晶体(样品厚度 0.5 mm)的透过光谱。使用 Edinburgh FLSP-920 荧光光谱仪测量了晶体的荧光发射光谱和荧光寿命。



图 3 提拉法生长的 Nd:YLF 晶体
Fig. 3 Nd:YLF crystals grown by Czochralski method
(a) Crystal grown with polycrystalline material prepared by melting method; (b) Crystal grown with mixed component raw materials

2 结果与讨论

图 4 为熔融法制备的多晶原料的 XRD 图谱, 其衍射峰位置和相对强度与 YLF 标准卡片(PDF#00-017-0874)基本吻合, 表明多晶原料为 YLF 纯相, 无氟氧化物、 YF_3 、 LiF 等杂相, 掺入 Nd^{3+} 没有对基质晶体的结构产生影响。因此, 熔融法制备出的多晶 Nd:YLF 原料晶相纯度高, 抗氧化、防潮解能力好, 是高质量晶体生长的理想原料。分析认为, 本研究采用的近密闭式熔料装置结构可以获得高均匀性温度分布的温场, 并且在略高于 Nd:YLF 熔点的温度下熔化原料, 有利于原料充分反应, 获得纯相 Nd:YLF。同时通过充分打捞熔体表面的氟氧化物漂浮物, 进一步保障了 Nd:YLF 多晶原料的高纯度。

从图 3 可以看出, 采用组分混合原料生长出的晶体表面附着一层白色不透明化合物, 而采用熔融法制备的原料生长出的晶体表面无此物质。对白色物质进行 XRD 测试, 并采用 MDI jade 软件进行分析。如图 5 所示, 其主要成分除了 YLF 外, 还有较多的 YOF。这可能是初始原料中已有的 YOF, 也可能是在 Ar 气氛下, 初始原料中的 YF_3 与生长炉内随

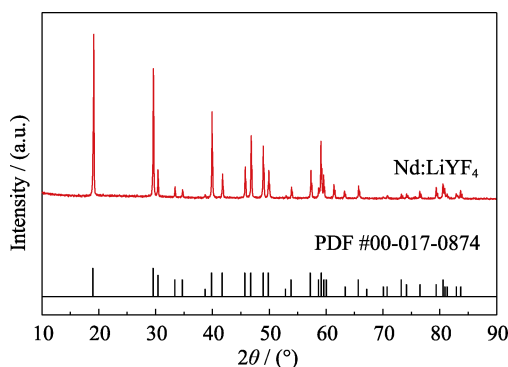


图 4 熔融法制备多晶原料的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of polycrystalline material prepared by melting method

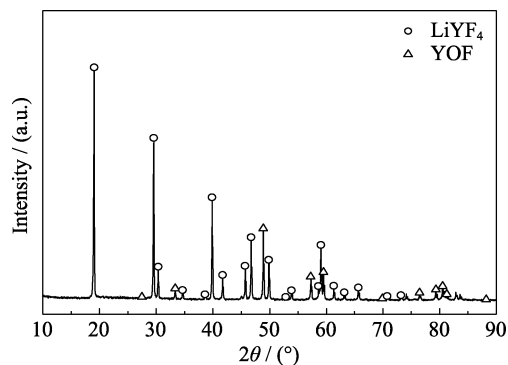
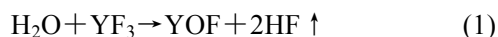


图 5 组分混合原料生长晶体的白色物质的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of whiteness among crystal grown with mixed component raw materials

温度升高释放出的痕量 H_2O 等发生反应(式(1))形成, 并在晶体生长过程中黏附于长出晶体的表面。



采用熔融法原料生长出的晶体外表面附有少量黑色物质, 为石墨坩埚挥发出的 C 汇集附着形成。

单晶 XRC 是表征晶体质量的传统方法, 其 FWHM 越小说明晶体的结晶质量越好, 晶体成分和结构越均匀。由图 6 可以看出, 晶面(100)的单晶 XRC 仅有单一衍射峰, 未发生劈裂, 左右对称, 峰形尖锐, FWHM 为 0.007° , 表明生长出的 Nd:YLF 晶体具有较好的结晶质量。

为了获得更多的晶体结构信息, 采用 Rietveld 方法对 Nd:YLF 晶体粉末样品进行了结构精修。以 YLF 晶体的结构数据作为精修初始数据, Nd^{3+} 与 Y^{3+} 在晶胞中处于相同格位上, 精修结果如图 7 所示, 可以看出拟合结果和实验测得的结果吻合很好。晶格常数、原子坐标、原子占有率、温度因子等参数拟合结果如表 1 所示, 其中拟合全谱因子 R_p 和加权全谱因子 R_{wp} 分别为 6.39% 和 8.31%, 均小于 10%, 进一步说明晶体具有较高的相纯度, 在 YLF 单晶中掺入少量的 Nd^{3+} 取代 Y^{3+} 格位后, YLF 本身的晶相结构没有太大改变。精修得到的晶体晶胞参数 $a=b=0.51696 \text{ nm}$, $c=1.07412 \text{ nm}$, 略大于纯 YLF 晶

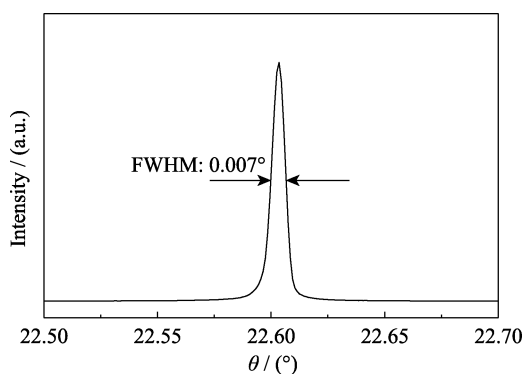


图 6 Nd:YLF 晶体的 XRC

Fig. 6 XRC of Nd:YLF crystal

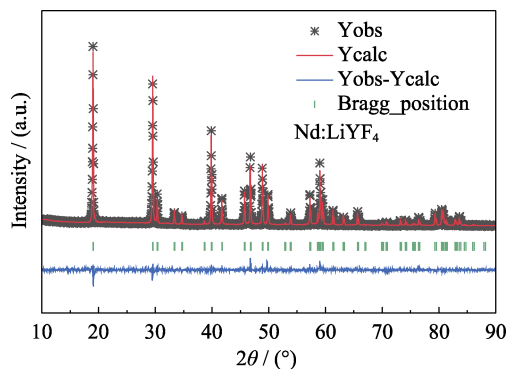


图 7 Nd:YLF 晶体的 XRD 全谱 Rietveld 拟合图

Fig. 7 Rietveld fitting XRD patterns of Nd:YLF crystal

表 1 Rietveld 精修得到的 Nd:YLF 晶体结构参数
Table 1 Structural parameters of Nd:YLF crystal obtained by Rietveld refinement method

Element	X	Y	Z	Occupancy	Uiso
Li	0	0.25000	0.12500	0.25000	0.20666
Y	0.50000	0.75000	0.12500	0.24750	0
Nd	0.50000	0.75000	0.12500	0.00250	0
F	0.27376	0.09431	0.04622	1.00000	0
Lattice parameter	$a=b=0.51696$ nm, $c=1.07412$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$				
R factor	$R_p=6.39\%$, $R_{wp}=8.31\%$				

体($a=b=0.5164$ nm, $c=1.0741$ nm), 这是由于 Nd^{3+} 的离子半径比 Y^{3+} 稍大, 当 Nd^{3+} 取代 Y^{3+} 时晶胞参数会发生细微膨胀变化。

准确测定掺杂离子在晶体中的分凝系数是指导晶体生长原料制备及晶体生长工艺优化的重要参考。LA-ICP-MS 可以直接测量固体样品中的元素含量, 激光剥蚀样品相对于酸碱消解样品, 具有准无损性、样品前处理简单的优点^[20]。为了降低测量误差, 从 Nd:YLF 晶体的初始放肩部位选取 3 个样品进行 LA-ICP-MS 测试, 测量结果如表 2 所示。经过计算可得晶体中 Nd^{3+} 掺杂浓度为 1.2%(原子分数), 配制原料中 Nd^{3+} 掺杂浓度为 4.0%(原子分数), 即晶体生长初始放肩时熔体中的浓度。由式(2)计算 Nd^{3+} 在 Nd:YLF 晶体中的分凝系数:

$$K=C_s/C_l \tag{2}$$

式中, K 为掺杂离子的分凝系数; C_s 表示 Nd^{3+} 在晶体中的掺杂浓度; C_l 表示 Nd^{3+} 在熔体中的初始浓度。计算得到 Nd^{3+} 在 Nd:YLF 晶体中的分凝系数为 0.3, 高于在 Nd:YAG 晶体中的分凝系数 0.2^[21]。大的分凝系数有利于实现离子的高浓度掺杂, 从而提高激光效率。同时, 大的分凝系数也说明掺杂离子容易进入晶体, 促进高质量晶体的快速生长, 也能够降低晶体生长成本。

图 8 为在室温下 Nd:YLF 晶体样品在 250~1000 nm 范围内的透过光谱, 可以看出, 一共包含了 8 个吸收带, 如图中标注, 分别对应 Nd^{3+} 从 $^4\text{I}_{9/2}$

表 2 LA-ICP-MS 测试得到的 Nd:YLF 晶体中元素含量
Table 2 Element contents of Nd:YLF crystal tested by LA-ICP-MS method

Sample	Mass fraction/%		
	Nd	Y	Li
Sample 1	1.7659	88.8208	7.3685
Sample 2	1.7726	89.8067	7.5738
Sample 3	1.7939	88.4968	7.9348
Average	1.7775	89.0414	7.6257

到不同激发态 $^2\text{P}_{1/2}$ 、 $^2\text{G}_{9/2}$ 、 $^2\text{D}_{3/2}$ 、 $^2\text{P}_{3/2}$ 、 $^4\text{G}_{11/2}$ 、 $^4\text{G}_{7/2}$ 、 $^4\text{G}_{9/2}$ 、 $^4\text{G}_{5/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 、 $^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^4\text{F}_{5/2}$ 、 $^2\text{H}_{9/2}$ 以及 $^4\text{F}_{3/2}$ 的能级跃迁。其中, a 晶向最强吸收峰在 797.4 nm, c 晶向最强吸收峰在 792.3 nm, 对应的吸收 FWHM 分别达到了 3.0 和 3.3 nm, 约为 Nd:YAG 晶体的 2 倍, 如图 8 插图所示。宽的吸收峰不仅有利于增强激光晶体对泵浦光的吸收, 提高泵浦效率, 还可以降低对泵浦光源的温控要求, 有效提高激光输出功率和光束质量的稳定性^[22]。

吸收截面是激光晶体光学泵浦的重要参数, 计算公式为 $\sigma_{\text{abs}}=\alpha_{(\lambda)}/N$, 其中, N 为 Nd^{3+} 在晶体中的浓度(单位体积内的离子个数, $1.78\times10^{20}\text{ cm}^{-3}$), $\alpha_{(\lambda)}$ 为 λ 波长处的吸收系数, 可通过式(3)计算得到^[23]:

$$\alpha_{(\lambda)}=2.303\lg(1/T)/d \tag{3}$$

式中, d 为晶体通光方向的厚度(cm), T 为透过率。计算出 a 晶向吸收系数为 5.99 cm^{-1} (797.4 nm), c 晶向吸收系数为 9.77 cm^{-1} (792.3 nm)。因此, 其吸收截面分别为 3.37×10^{-20} 和 $5.49\times10^{-20}\text{ cm}^2$ 。

图 9 为 Nd:YLF 晶体在 808 nm 激发下的发射光谱, 发射带对应的能级跃迁如图中所示。晶体的发射带主要集中在 0.9、1.05 和 1.3 μm 附近, 分别对

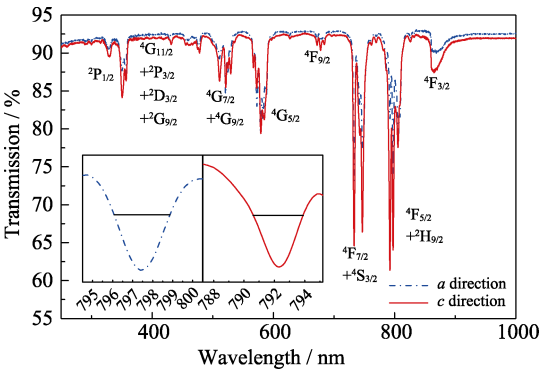


图 8 Nd:YLF 晶体在室温下的透过光谱图
Fig. 8 Transmission spectra of Nd:YLF crystal at room temperature

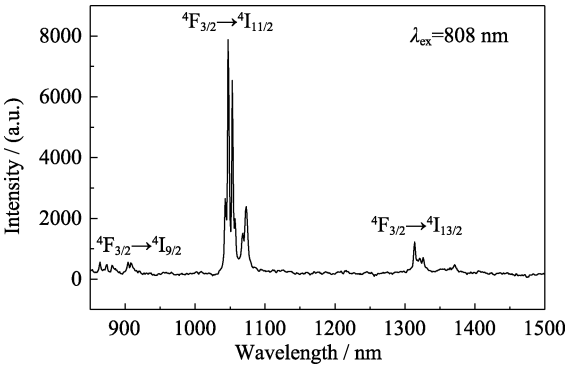


图 9 Nd:YLF 晶体在 808 nm 激发下的发射光谱图
Fig. 9 Emission spectrum of Nd:YLF crystal excited by 808 nm

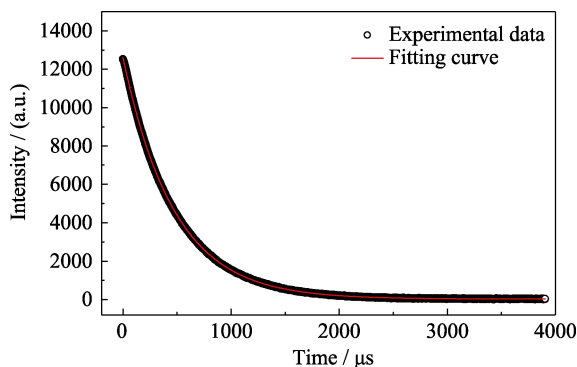


图 10 Nd:YLF 晶体 1047 nm 输出光的荧光衰减曲线
Fig. 10 Fluorescent decay curve of Nd:YLF crystal at 1047 nm

应于 Nd^{3+} 的 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 、 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁。在 1.05 μm 附近 1047 及 1053 nm 处有强发射峰, 其中 1047 nm 处发射峰最强。

图 10 为 Nd:YLF 晶体荧光衰减曲线, 采用单指数方程进行拟合, 得到荧光寿命为 483 μs , 约为 Nd:YAG 的 2 倍, 说明 Nd:YLF 晶体更容易实现高能脉冲激光输出。

受激发射截面(σ_{em})是评估激光材料和设计激光器件的必要参数, Nd:YLF 发射峰的 σ_{em} 可以根据公式(4)直接由发射光谱估算^[24]:

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \beta \cdot \frac{\lambda^2}{4\pi c n^2 \tau_m \Delta\nu} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \quad (4)$$

式中, $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ 表示波长 λ 处的受激发射截面, λ 是发射谱带的中心波长, c 是光速(3×10^8 m/s), n 是晶体折射率, τ_m 是荧光寿命, $\Delta\nu$ 是发射峰的 FWHM, β 是 Nd^{3+} 发光离子在晶体中对应波长能级跃迁的荧光分支比, 1047 和 1053 nm 对应 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁的 β 为 0.18^[25]。因此, 计算得到 1047 和 1053 nm 处的发射截面分别为 1.598×10^{-19} 和 1.358×10^{-19} cm^2 。可以发现, 这些跃迁的发射截面相对较大, 与 Nd^{3+} 掺杂的 YAG (1.422×10^{-19} cm^2)、YVO₄ (1.37×10^{-19} cm^2) 晶体的发射截面大致相同^[26-27]。由于荧光寿命和受激发射截面的乘积与激光器的震荡阈值成反比, 所以与 Nd:YAG 激光器相比, Nd:YLF 表现出更低的激光阈值。

3 结论

本研究采用一种近密闭式熔料装置, 在高于 YLF 晶体熔点温度下充分熔化原料, 并充分打捞漂浮物, 获得了高纯度 Nd:YLF 晶相多晶生长原料。使用熔融法制备的原料, 采用提拉法在高纯 Ar 气氛中生长出了尺寸为 $\phi 35$ mm $\times$ 140 mm 的完整 Nd:YLF 晶体, 晶体的 XRC FWHM 仅为 0.007°, 表明晶体具有较好的结晶质量。Nd³⁺ 在 Nd:YLF 晶体

中的分凝系数为 0.3, 有利于实现高浓度掺杂和激光效率提升。对于晶体的 a 、 c 晶向, 最强吸收峰分别位于 797.4 和 792.3 nm, 吸收系数分别为 5.99 和 9.77 cm^{-1} , 吸收截面分别为 3.37×10^{-20} 和 5.49×10^{-20} cm^2 。最强发射峰位于 1047 nm, 发射截面为 1.598×10^{-19} cm^2 , 荧光寿命为 483 μs 。本研究采用熔融法制备的 Nd:YLF 多晶原料晶相纯度高, 能够大幅减少晶体生长过程中氟氧化物的形成, 满足在 Ar 气氛下晶体生长的需求, 为生长高质量、低成本 YLF 系列晶体提供了新技术途径。

参考文献:

- [1] HARMER A L, LINZ A, GABBE D R. Fluorescence of Nd^{3+} in lithium yttrium fluoride. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 1969, **30**(6): 1483.
- [2] CLARKSON W A, HARDMAN P J, HANNA D C. High-power diode-bar end-pumped Nd:YLF laser at 1.053 μm . *Optics letters*, 1998, **23**(17): 1363.
- [3] WANG C, WEI H, WANG J F, *et al.* 1 J, 1 Hz lamp-pumped high-gain Nd:phosphate glass laser amplifier. *Chinese Optics Letters*, 2017, **15**(1): 84.
- [4] OKADA F, TOGAWA S, OHTA K, *et al.* Solid-state ultraviolet tunable laser: a Ce^{3+} doped LiYF_4 crystal. *Journal of Applied Physics*, 1994, **75**(1): 49.
- [5] LUO S Y, YAN X G, CUI Q, *et al.* Power scaling of blue-diode-pumped Pr:YLF lasers at 523.0, 604.1, 606.9, 639.4, 697.8 and 720.9 nm. *Optics Communications*, 2016, **380**: 357.
- [6] PUSHKIN A V, SLOVINSKY I A, SHAKIROV A A, *et al.* Diode-side-pumped watt-level high-energy Q-switched mid-IR Er:YLF laser. *Optics letters*, 2021, **46**(21): 5465.
- [7] TANG L, XIA H P, WANG P Y, *et al.* Dy^{3+} -doped LiYF_4 crystals for UV-excited white light-emitting diodes. *Chinese Optics Letters*, 2013, **11**(6): 1603.
- [8] JIN W Z, LIU L N, XU J L, *et al.* Ho(Tm): LiYF_4 laser crystal growth. The 17th National Academic Conference on Crystal Growth and Materials, Harbin, 2015: 88.
- [9] WANG P Y, XIA H P, PENG J T, *et al.* Study on spectra properties of Nd^{3+} : LiYF_4 single crystal grown by Bridgman method. *Journal of Synthetic Crystals*, 2013, **42**(9): 1729.
- [10] STARECKI F, BOLANOS W, BRASSE G, *et al.* Rare earth doped LiYF_4 single crystalline films grown by liquid phase epitaxy for the fabrication of planar waveguide lasers. *Journal of Crystal Growth*, 2014, **401**: 537.
- [11] JIN M, MA Y P, WEI T R, *et al.* Growth and characterization of large-size InSe crystal from non-stoichiometric solution via a Zone melting method. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(5): 554.
- [12] HAN J F, YANG G L, YANG Y, *et al.* Growth and bonding technology of YLF laser crystals. *Journal of Synthetic Crystals*, 2018, **47**(12): 2452.
- [13] WANG G Q, LIN Y P, FENG Y N, *et al.* Environmentally friendly growth of fluoride crystal $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ with broadband near-infrared emission from $^1\text{D}_2$ manifolds. *Journal of Crystal Growth*, 2019, **520**: 27.
- [14] DOBRETSOVA E A, PANT A, XIA X J, *et al.* Safe and scalable polyethylene glycol-assisted hydrothermal synthesis and laser cooling of 10% Yb^{3+} : LiLuF_4 crystals. *Applied Sciences*, 2022, **12**(2): 774.
- [15] DAI B S, ZHAO S W. Purification of the YLF crystal growth

- atmosphere. *Journal of Synthetic Crystals*, 1988(**Z1**): 415.
- [16] ZHANG S X, LIU R H, XIE Y Y, *et al.* The growth of LiYF₄ single crystals by Bridgman method. *Journal of Synthetic Crystals*, 1985(**Z1**): 55.
- [17] 符立. Tb³⁺/Yb³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺/Sm³⁺掺杂 LiYF₄ 晶体的光学特性研究. 宁波: 宁波大学硕士学位论文, 2015.
- [18] SATO H, BENSALAH A, MACHIDA H, *et al.* Growth and characterization of 3-in size Tm, Ho-codoped LiYF₄ and LiLuF₄ single crystals by the Czochralski method. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **253**(1–4): 221.
- [19] ZHENG D Y, FANG X G, CUI Y J, *et al.* Synthesis of Nd:LiYF₄ polycrystalline materials and crystal growth. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, **42**(6): 756.
- [20] KUCZELINIS F, PETERSEN J H, WEIS P, *et al.* Calibration of LA-ICP-MS via standard addition using dried picoliter droplets. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, **35**(9): 1922.
- [21] 郭勇文. 大尺寸 Nd,Ce:YAG 和中红外 Er:YAG 激光晶体的生长及性能研究. 广州: 广东工业大学博士学位论文, 2022.
- [22] XU J R, ZHANG Q L, PENG F, *et al.* Growth, spectral properties and LD pumped laser performances of Cr,Nd:GSAG crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 2017, **46**(9): 1653.
- [23] LIU W, DONG W L, ZHAO S Y, *et al.* Growth and fluorescence properties of Tm,Yb:NaGd(WO₄)₂ laser crystal. *Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2016, **39**(3): 88.
- [24] YANG Z Y, LUO L, CHEN W. The 1.23 and 1.47 μm emissions from Tm³⁺ in chalcogenide glasses. *Journal of Applied Physics*, 2006, **99**(7): 6107.
- [25] ZHANG X R. Luminescence properties of Nd³⁺ in different matrix crystals. *Journal of Inorganic Materials*, 1989, **4**(1): 17.
- [26] DOU R Q, LIU Y, LUO J Q, *et al.* Spectral analysis and thermal properties of Nd:GdYAG laser crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 2024, **53**(9): 1504.
- [27] SONG Y J, ZONG N, CHEN Z Z, *et al.* Temperature-dependent thermal, spectroscopic properties, and laser performance of Nd:YVO₄ crystal. *Applied Physics B*, 2023, **129**(5): 72.