



光电子科学与技术前沿

新型激光晶体 材料及其应用

徐军等著



科学出版社

光电子科学与技术前沿

新型激光晶体材料及其应用

徐 军 等 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书以激光晶体材料的研究前沿和热点——激光二极管(LD)泵浦全固态激光晶体材料为主题,较全面和系统地总结了作者及国内外同行的最新研究成果,并展望未来发展趋势。按激光晶体所特有的非线性复合功能特性(自拉曼、自调Q、自倍频激光等)、激活离子种类(过渡金属离子和主族离子等)进行分类,分别总结了不同激光晶体材料的生长、结构缺陷、光谱能级、激光特性及激光应用。

本书是一本着重于基础研究的科学专著,可供从事激光材料、固体物理、激光技术及其应用的基础研究的科技人员参考,也可供高等院校有关专业的学生学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

新型激光晶体材料及其应用 / 徐军等著. —北京:
科学出版社, 2016. 3

(光电子科学与技术前沿)

ISBN 978-7-03-047604-3

I. ①新… II. ①徐… III. ①激光材料—晶体—材料
科学 IV. ①TN244

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 045148 号

责任编辑: 郭建宇

责任印制: 谭宏宇 / 封面设计: 殷 靓

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

http://www.sciencep.com

南京展望文化发展有限公司排版

上海叶大印务发展有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 3 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2016 年 3 月第一次印刷 印张: 10 3/4 插页: 1

字数: 201 000

定价: 76.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

光电子科学与技术前沿丛书

咨询委员会

主任委员 姚建年

副主任委员 高瑞平

委员(按姓氏汉语拼音排序)

何杰 潘庆 秦玉文 张守著

专家委员会

主任委员 褚君浩

副主任委员 黄维 李树深

委员(按姓氏汉语拼音排序)

龚旗煌 郝跃 胡志高 黄志明
李儒新 罗毅 杨德仁 张荣
朱自强

Preface | 丛书序

“光电子科学与技术前沿”丛书主要围绕近年来光电子科学与技术发展的前沿领域,阐述国内外学者以及作者本人在该前沿领域的理论和实验方面的研究进展。经过几十年的发展,中国光电子科学与技术水平有了很大程度提高,光电子材料、光电子器件和各种应用已发展到一定高度,逐步在若干方面赶上世界水平,并在一些领域走在前头。当前,光电子科学与技术方面研究工作科学规律的发现和学科体系的建设,已经具备系列著书立说的条件。这套丛书的出版将推动光电子科学与技术研究的深入,促进学科理论体系的建设,激发科学发现、技术发明向现实生产力转化。

光电子科学与技术是研究光与物质相互作用的科学,是光学光子学和电子科学的交叉学科,涉及经典光学、电磁波理论、光量子理论,和材料学科、物理学科、化学学科,以及微纳技术、工程技术等,对于科学技术的整体发展和信息技术与物质科学技术的深度融合发展都具有重要意义。光电子科学技术从本质上是描述物质运动形态转换规律的科学,从光电转换的经典描述到量子理论,从宏观光电转换材料到微纳结构材料,人们对光电激动力学的认识越来越深入。随着人们对光电转换规律的发现和应用日益进入自由王国,发明了多种功能先进的光电转换器件以及智能化光电功能系统,开辟了光电功能技术广泛应用的前景。

本丛书将结合当代光电子科学技术的前沿领域,诸如太阳电池、红外光电子、LED光电子、硅基光电子、激光晶体光电子、半导体低维结构光电子、氧化物薄膜

光电子、铁电和多铁材料光器件、纳米光电子、太赫兹光效应、超快光学、自旋光电子、有机光电子、光电子新技术和新方法、飞秒激光微纳加工、新型光电子材料、光纤光电子等领域,阐述基本理论、方法、规律和发现及其应用。丛书有清晰的基本理论体系的线条,有深入的前沿研究成果的描述,特别是包括了作者团队、以及国内国际同行的科研成果,并且与高新技术结合紧密。本丛书将在光电科学技术诸多领域建立光电转换过程的理论体系和研究方法框架,提供光电转换的基本理论和技术应用知识,使读者能够通过认识和理解光电转换过程的规律,用于了解人们已经掌握的光电转换材料器件和应用,同时又能通过现有知识和研究方法的掌握,具备探索新规律、发明新器件、开拓应用新领域的能力。

我和丛书专家委员会的所有委员们共同期待这套丛书能在涉及光电子科学与技术知识的深度和广度上达到一个新的高度。让我们共同努力,为广大读者提供一套高质量、高水平的光电子科学与技术前沿系列著作,作为对中国光电子科学与技术事业发展的贡献。



2015年8月

Foreword | 前言

激光材料是激光技术发展的核心和基础(“一代材料,一代器件”),具有里程碑的意义和作用,特别是激光晶体在激光技术发展的各个关键阶段均起了举足轻重的作用:20世纪60年代第一台红宝石晶体($\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$)激光器问世,激光诞生;70年代掺钕钇铝石榴石晶体($\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)问世,固体激光开始大力发展;80年代掺钛蓝宝石晶体($\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$)问世,使超短、超快和超强激光成为可能,飞秒(fs)激光科学技术蓬勃发展,并渗透到各基础和应用学科领域;90年代掺钕钒酸钇晶体($\text{Nd}:\text{YVO}_4$)问世,固体激光的发展进入新时期——全固态激光科学技术;等等。进入新世纪,20世纪60年代初出现的激光和激光科学技术,正以其强大的生命力推动着光电子技术和产业的发展,激光材料也在单晶、玻璃、光纤、陶瓷等多方面全方位迅猛展开,例如,结构紧凑、散热好、成本低的激光光纤和微-纳米级晶界、完整性好、制作工艺简单的多晶激光陶瓷,正在向占据激光晶体首席达40年之久的掺钕钇铝石榴石晶体发出强有力的挑战,相互竞争和互相促进发展。而“热容激光”、“微片激光”、“超快激光”、“无阈值激光”等新概念、新技术也不断涌现,“微晶玻璃”、“流体”、“有机”、“纳米”、“光子晶体”激光等面临突破。

本书以激光晶体材料的研究热点——激光二极管(LD)泵浦全固态激光晶体材料为主题,结合作者的研究成果,较全面和系统地总结了国内外最新研究成果,

并对未来发展趋势进行展望。按激光晶体所特有的非线性复合功能特性(自拉曼、自调 Q、自倍频等)、激活离子种类(过渡金属离子和主族离子等)进行分类,分别总结了不同激光晶体材料的生长、结构缺陷、光谱能级、激光特性及激光应用。本书详细论述激光晶体生长科学和技术的基础问题;晶体中激活离子的发光特性、能量传递及其晶格相互作用的机理问题;总结了中小功率全固体激光器用激光晶体、微片(盘片)激光器用自激活激光晶体、自倍频激光晶体/自拉曼激光晶体/自调 Q 激光晶体等复合功能激光晶体的研究进展,并对激光晶体基础模型和理论作了一定探索,包括新型激光晶体的模型和理论、激光与晶体材料相互作用的模型和理论、激光与其他功能效应复合的模型和理论研究,重点展示我国科技团队在该领域中的整体研究水平和实力。

本书主要由国内在激光晶体及其应用领域的研究工作者执笔。其中,第 1 章由徐军、郑丽和、苏良碧、徐晓东、唐慧丽、刘军芳、王占山执笔,第 2 章由于浩海、张怀金、王继扬执笔,第 3 章由董俊、白胜闯、马剑、程莹执笔,第 4 章由于浩海、张怀金、王继扬执笔,第 5 章由苏良碧、徐军执笔,第 6 章由钟家松、董永军、杨秋红、徐军执笔,全书由徐军、唐慧丽统稿。同时,本书也是作者所在研究团队在激光晶体材料领域最近几年的研究成果的总结。通过全面而广泛地引用国内外公开发表的研究结果,以及最新的研究进展,力求使本书具有系统性、完整性和新颖性。但由于作者的了解面和专业知识的局限性,可能遗漏了不少重要内容,希望读者,特别是从事激光晶体材料研究、开发和生产的专业人士指正。

徐 军

2015 年 12 月 1 日

Contents | 目 录

丛书序
前言

第 1 章	激光晶体的现状和发展趋势	001
1.1	引言	001
1.2	“强场耦合稀土离子准四能级系统”原理与实践	001
1.3	“激活离子局域配位结构调控”原理与实践	005
1.4	激光晶体的四大发展方向	007
	参考文献	020

第 2 章	自拉曼激光晶体	025
2.1	引言	025
2.2	理论分析	026
2.3	几种常用自拉曼激光晶体	035
	参考文献	039

第 3 章	自调 Q 激光	042
3.1	引言	042

3.2	自调 Q 晶体生长及光谱特性	044
3.3	Cr,Nd : YAG 自调 Q 激光器	047
3.4	Cr,Yb : YAG 自调 Q 激光器	061
	参考文献	077
<hr/>		
第 4 章	自倍频激光晶体	082
4.1	引言	082
4.2	对激光自倍频晶体的基本要求	083
4.3	激光自倍频晶体理论优化	084
4.4	激光自倍频晶体进展	088
4.5	自倍频晶体及其激光的应用	090
	参考文献	092
<hr/>		
第 5 章	主族金属离子激光晶体	094
5.1	引言	094
5.2	主族金属离子激光材料的研究进展	095
5.3	Bi 掺杂碱土硼酸盐晶体	097
5.4	Bi 掺杂 CsI 晶体	112
5.5	锆酸铋自激活晶体	125
	参考文献	134
<hr/>		
第 6 章	Cr²⁺ 和 Fe²⁺ 掺杂 II-VI 族中红外激光晶体	136
6.1	引言	136
6.2	Cr ²⁺ 掺杂 II-VI 族激光晶体	139
6.3	Fe ²⁺ 掺杂 II-VI 族激光晶体	150
	参考文献	155
<hr/>		
	索引	158
	彩插	

第 1 章

激光晶体的现状和发展趋势

1.1 引言

激光技术与原子能、半导体、计算机并称 20 世纪四大发明,因对激光及其应用的创造性贡献而先后获诺贝尔奖的科学家共有十余位,有人预测啁啾脉冲放大技术(chirped pulse amplification, CPA)、频率梳等也是今后诺贝尔奖的热点。

进入新世纪,20 世纪 60 年代初出现的激光和激光科学技术,正以其强大的生命力推动着光电子技术和产业的发展,激光材料也在单晶、玻璃、光纤、陶瓷等多方面全方位迅猛展开,例如,结构紧凑、散热好、成本低的激光光纤^[1-3]和微-纳米级晶界、完整性好、制作工艺简单的多晶激光陶瓷^[4],正在向占据激光晶体首席达 40 年之久的 Nd:YAG 发出强有力的挑战,相互竞争和互相促进发展。“热容激光”、“微片激光”、“超快激光”、“无阈值激光”等新概念、新技术也不断涌现,“微晶玻璃”、“流体”、“有机”、“纳米”、“光子晶体”激光等面临突破,受到各国政府、科学界乃至企业界的高度重视。成为世界先进制造业和信息产业强国是我国 21 世纪的发展战略目标,实现该目标的关键之一是必须能提供基础性的激光材料及其元器件,我国在科研、先进制造业、能源、医疗、国防等众多领域也将拥有规模巨大的激光及其元器件的应用市场需求^[5]。

1.2 “强场耦合稀土离子准四能级系统”原理与实践

众所周知^[6,7],固体激光器按照激活离子的能级分类,主要有四能级、准三能级和三能级三种类型。以室温($T=300\text{ K}$)、热能 $kT = 0.695\text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300\text{ K} = 208.5\text{ cm}^{-1}$ (k 为玻尔兹曼常量),激光下能级 E_{12} 远大于 kT 时,称为四能级激光系统;同等程度或小于热能 ($E_{12} < kT$) 时,称为准三能级系统; $E_{12} = 0$ 时,称为三能级系统。

Nd:YAG、Nd:Glass 属于四能级系统。波长 1 064 nm 的 Nd:YAG 激光

器的 $E_{12} = 2111 \text{ cm}^{-1}$, 约是室温热能的 10 倍。激光下能级 E_2 相对于基态 E_1 的粒子数分布遵循玻尔兹曼分布

$$\exp\left(\frac{-E_{12}}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-2111 \text{ cm}^{-1}}{208.5 \text{ cm}^{-1}}\right) = 4 \times 10^{-5} \quad (1.1)$$

由于几乎不被热激发,所以在能级和能级之间很容易形成粒子数反转分布,得到连续(CW)或脉冲式的激光输出。

但对于准三能级系统, Yb: YAG 激光器的激光下能级能量 $E_{12} = 612 \text{ cm}^{-1}$, 只是室温热能的 3 倍, Yb^{3+} 在激光下能级 E_2 上产生的热激励是^[8,9]

$$\exp\left(\frac{-E_{12}}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-612 \text{ cm}^{-1}}{208.5 \text{ cm}^{-1}}\right) = 5.3 \times 10^{-2} = 5.3\% \quad (1.2)$$

因此,必须通过高功率进行高强度($>10 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$)激励,才能使基态 E_1 的粒子数减少,进而减少下能级 E_2 的粒子数。

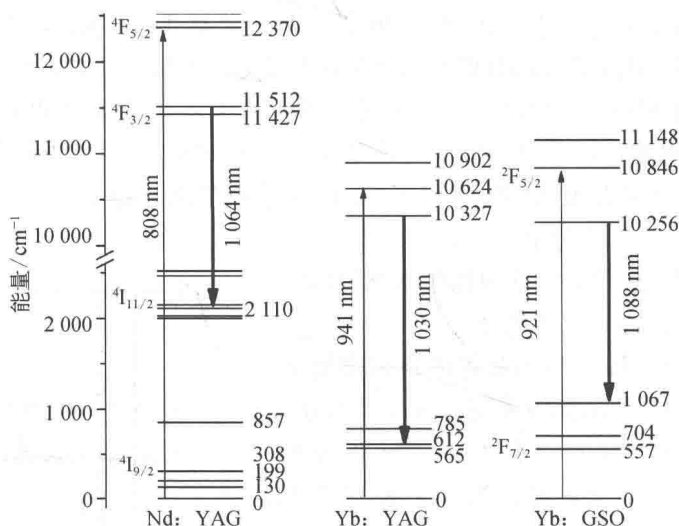
2006~2009 年^[10-14],首次系统地提出了“强场耦合 Yb^{3+} 准四能级系统”的概念,即考虑到 Yb^{3+} 的 $4f^{13}$ 壳层电子受外界影响大,在晶体场中具有强的电-声子耦合效应,利用强场(外晶体场)耦合作用增加 Yb^{3+} 的基态能级分裂,降低激光下能级的热布居比例,从而实现强场耦合 Yb^{3+} 准四能级激光运转。

1. “强场耦合 Yb^{3+} 准四能级系统”实践: 掺 Yb^{3+} 硅酸盐系列激光晶体

Yb: Gd_2SiO_5 (Yb: GSO) 为稀土正硅酸盐类晶体^[15,16],属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,其晶胞参数分别为 $a = 9.12 \text{ \AA}$, $b = 7.06 \text{ \AA}$, $c = 6.73 \text{ \AA}$, $\beta = 107.50^\circ$; $[\text{OGd}_4]^{10+}$ 四面体和 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体通过顶角连接形成二维网络,形成了平行(100)面的层状结构。因此,GSO 晶体易沿着(100)面开裂。Gd 离子在 GSO 晶体结构中存在 7 氧配位(格位 II)和 9 氧配位(格位 I)两种格位。Yb: GSO 晶体中格位 II 的黄氏因子数值是格位 I 的 4 倍,格位 II 中的 Yb^{3+} 能级分裂值将大于格位 I。因此,根据室温吸收和发射光谱可以粗略地确定格位 II 中的 Yb^{3+} 能级分裂情况如图 1.1 所示。Yb: GSO 中 Yb^{3+} 基态 $^2F_{7/2}$ 能级分裂值达到 1067 cm^{-1} , 大于 Yb: YSO 的 964 cm^{-1} 和 Yb: LSO 的 971 cm^{-1} , 这是由于 GSO 晶体结构各向异性更强,所形成的层状结构内原子堆积密度更高。Yb: GSO 晶体的 1088 nm 辐射跃迁的终态能级正是 Yb^{3+} 基态 $^2F_{7/2}$ 能级的最高子能级“能级 4”,即 1067 cm^{-1} , 与其他掺 Yb^{3+} 晶体相比, Yb: GSO 的“ $5 \rightarrow 4$ 能级”跃迁具有最大荧光分支比见图 1.1(其物理机理有待研究),即在 1088 nm 处具有最大的发射截面。

与 Yb: YAG 相比: Yb: GSO 晶体的激光最长输出波长为 1088 nm , 即对应的 $E_{12} = 1067 \text{ cm}^{-1}$, 它是室温热能 kT 的 5 倍。 Yb^{3+} 在激光下能级 E_2 上的粒子热分布比例是

$$\exp\left(\frac{-E_{12}}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-1067 \text{ cm}^{-1}}{208.5 \text{ cm}^{-1}}\right) = 6 \times 10^{-3} = 0.6\% \quad (1.3)$$

图 1.1 Nd^{3+} 四能级、 Yb^{3+} 三能级和准四能级系统

比 $\text{Yb}:\text{YAG}$ 晶体 1030 nm 激光下能级的热分布数 5.3×10^{-2} 小 1 个数量级。下能级 E_2 几乎不被热激发,所以在能级和能级之间很容易形成粒子数反转分布,因此,可以预测 $\text{Yb}:\text{GSO}$ 在 1088 nm 处具有非常低的激光泵浦阈值和实现准四能级系统运转中得到连续或脉冲式的高效激光输出。

2005 年 5 月,首次实现 LD 泵浦 1090 nm 激光输出 ($P_{\text{th}}=190\text{ mW}$, $P_{\text{out}}=360\text{ mW}$, $\eta=20\%$) 阈值为 $1.27\text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 小于 $\text{Yb}:\text{YAG}$ 晶体的理论值 ($2.8\text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$), 并先后实现连续、调谐、调 Q、锁模激光输出^[17,18], 在 $\text{Yb}:\text{GSO}$ 晶体中获得低阈值、宽调谐超快激光输出: 974 nm LD 泵浦, 波长为 1092.5 nm , 是迄今为止实现激光输出中心波长最长的 Yb 激光材料, 阈值仅为 77 mW , 斜率效率(简称斜效率)高达 86% , 获得 97 nm 的宽调谐输出, 并实现了连续锁模 639 fs 激光脉冲输出。

研究发现, $\text{Yb}:\text{LYSO}$ 、 $\text{Yb}:\text{GYSO}$ 等混晶体改善了单晶的生长特性和光谱、激光性能^[19-22]。 $\text{Yb}:\text{LYSO}$ 混晶比文献报道的 $\text{Yb}:\text{LSO}$ 和 $\text{Yb}:\text{YSO}$ 单晶具有更宽的调谐特性^[23], 获得了 $1030\sim 1111.1\text{ nm}$ 的宽调谐激光输出, 调谐带宽为 81.1 nm , 甚至在 $\text{Yb}:\text{LYSO}$ 混晶中实现了斜率效率高于 90% 的激光输出。

最近, 又在正、偏硅酸盐系列晶体中筛选出具有最高热导率 ($7.5\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 和唯一具有负折射率温度系数 ($dn/dT=-6.3 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) 的 $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{SiO}_5$ ($\text{Yb}:\text{SSO}$) 晶体, 其基态能级分裂达 1027 cm^{-1} , 并采用提拉法生长出 $\phi 25\text{ mm} \times 52\text{ mm}$ 口径的晶体。 Yb^{3+} 在激光下能级 E_2 上的粒子热分布比例是

$$\exp\left(\frac{-E_{12}}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-1027\text{ cm}^{-1}}{208.5\text{ cm}^{-1}}\right) = 7.3 \times 10^{-3} = 0.73\% \quad (1.4)$$

与中国科学院上海光学精密机械研究所(简称上海光机所)梁晓燕、北京物理

所魏志义、山东师范大学刘杰、新加坡南洋理工大学 Tang 和德国 Stuttgart 大学 Graf 合作,继首次实现该晶体激光输出和超快激光输出后^[24,25],采用厚度为 140 μm 和 150 μm 的 Yb:SSO 微片,先后实现 75 W ($M_2 < 1.1$) 和 280 W 高光束质量、高功率连续激光输出,298 fs、平均功率达 27.6 W ($M_2 < 1.1$) 的锁模超快激光输出^[26,27]。最近,又在该晶体中实现了 73 fs 锁模超快激光输出^[28]。进一步的激光性能研究工作正在进行中。

2. “强场耦合 Tm^{3+} 准四能级系统”实践: 掺 Tm^{3+} 硅酸盐系列激光晶体

考虑到重要稀土离子激光通道很多属于三能级系统, Tm^{3+} 的能级简图如图 1.2 所示,2 μm 波段激光主要对应于 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 的激光跃迁, Er^{3+} 的 1.5 μm 波段激光主要对应于 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 的激光跃迁, Ho^{3+} 的 2 μm 波段激光主要对应于 ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ 的激光跃迁,还有 Tm^{3+} , Ho^{3+} 共掺固体激光器等。“强场耦合稀土离子准四能级系统”原理可应用于以上稀土离子,为此开展了初步探索。

研究发现^[29-32],稀土正硅酸盐 YSO 和 LSO 中 Tm^{3+} 下能级 ${}^3\text{H}_6$ 分裂远大于 YAP、YLF 和 YAG 等基质晶体(表 1.1)。 Tm^{3+} 激光器为三能级系统,基态 ${}^3\text{H}_6$ 上能级 E_1 即为激光运转下能级,因而 ${}^3\text{H}_6$ 能级分裂大小直接影响 Tm^{3+} 激光器性能。在 $\text{Tm}:\text{LSO}$ 晶体中由于声子能量较大,基态分裂达 1093.5 cm^{-1} ,这一数值略大于文献报道的 $\text{Tm}:\text{YSO}$ 值(1021 cm^{-1}),远大于 Tm^{3+} 在其他基质中的分裂值,如铝酸盐 $\text{Tm}:\text{YAP}$ (596 cm^{-1}),钒酸盐 $\text{Tm}:\text{YVO}_4$ (332 cm^{-1})等^[33-36],使 $\text{Tm}:\text{LSO}$ 接近于四能级激光系统。计算 Tm^{3+} 在激光下能级 E_2 上的粒子热分布比例是

$$\exp\left(\frac{-E_{21}}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-1093.5\text{ cm}^{-1}}{208.5\text{ cm}^{-1}}\right) = 0.0053 = 0.53\% \quad (1.5)$$

表 1.1 不同基质中 Tm^{3+} 下能级 ${}^3\text{H}_6$ 分裂

晶 体	$\text{Tm}:\text{YVO}_4$	$\text{Tm}:\text{YAP}$	$\text{Tm}:\text{YLF}$	$\text{Tm}:\text{KLiF}_4$	$\text{Tm}:\text{YAG}$	$\text{Tm}:\text{YSO}$	$\text{Tm}:\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{Tm}:\text{LSO}$
$\Delta E({}^3\text{H}_6)/\text{cm}^{-1}$	332	596	419	530	610	1021	1035	1093.5
文献	[35]	[35]	[35]	[34]	[36]	[33]	[36]	[29-32]

由于下能级 E_2 只有少部分热布居离子存在,所以在能级和能级之间很容易形成粒子数反转分布,有望在 $\text{Tm}:\text{LSO}$ 准三能级系统运转中得到连续或脉冲式的高效激光输出。

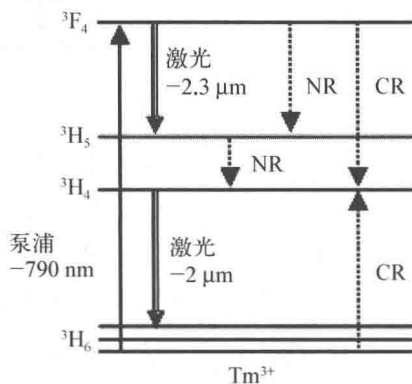


图 1.2 Tm^{3+} 的能级简图

YSO(Y_2SiO_5)和LSO(Lu_2SiO_5)为稀土正硅酸盐类晶体^[15,16],具有相同的晶体结构,同属于单斜晶系,空群间为 $C2/c$ (C_{2h}^6),单胞分子数 $Z=8$ 。此类晶体的电介质轴(n_y)沿着晶胞的 b 轴,而另外两个轴位于(010)面内。LSO晶体的晶格参数为 $a=12.36\text{ \AA}$, $b=6.644\text{ \AA}$, $c=10.25\text{ \AA}$, $\beta=102.40^\circ$;YSO晶体的晶格参数为 $a=12.49\text{ \AA}$, $b=6.721\text{ \AA}$, $c=10.41\text{ \AA}$, $\beta=102.6^\circ$ 。单斜 $C2/c$ 结构中稀土离子 Re^{3+} (Y^{3+} , Lu^{3+})存在两种不等效而比例相同的、扭曲的格位 Re_1 和 Re_2 ,它们的氧配位数分别是7和6,对称性均为 C_1 。其中 Re_1 与5个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中的O离子和2个孤立的O配位形成多面体, Re_2 与4个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中和2个孤立的O配位形成扭曲的八面体。这些由 Re^{3+} 与氧形成的配位多面体 $[\text{ORe}_i]^{10-}$ 共边形成的链,又与分离的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体连接在一起成网络结构。其中,稀土离子 Re^{3+} (Y^{3+} 或 Lu^{3+})紧密地排列成沿 c 轴方向的链。 Tm^{3+} 在稀土正硅酸盐YSO和LSO基质晶格中具有典型的强场耦合特性。钛宝石激光泵浦 $\text{Tm}:\text{LYSO}$ 获得斜率效率达56.3%的2 057.4 nm波段连续激光输出,并实现19.6 ps锁模激光输出^[31]。

1.3 “激活离子局域配位结构调控”原理与实践

激光材料的光谱、激光性能受其基质的结构和材料中掺杂离子的格位状态控制。

Re^{3+} 团聚:早在1984年,英国科学家Catlow在*Nature*上发表论文^[37],报道了采用延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)在稀土离子(如 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+})掺杂的 CaF_2 晶体中直接“观察”到了多种不同局域配位结构的存在,并发现局域结构中存在各种团簇结构(从二聚体到六聚体)。这种由碱土氟化物(AeF_2)独特的晶体结构(F^- 构成立方亚晶格体心格位,每两个格位中一个被 Ae^{2+} 占据,而另一个空着)和电荷不平衡(Re^{3+} 取代 Ae^{2+})自发形成的多重局域“团簇”配位结构,使得稀土离子掺杂的 CaF_2 晶体具有强烈的荧光猝灭效应。例如,当 Nd^{3+} 的掺杂浓度为0.05%时, $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 晶体内部就发现存在团簇结构,从而产生浓度猝灭。

Re^{3+} 局域配位结构调控:自2003年始^[38-40],著者就系统地提出在掺稀土碱土氟化物(AeF_2 , $\text{Ae}=\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba}$)晶体中共掺入 M^+ (或 Me^{3+}),打破离子团簇(团聚),在原子、分子和基团尺度上调控稀土离子的局域配位结构(图1.3)。根据光谱和激光性能要求,“点菜下饭”,研制了一系列新材料: $\text{Na},\text{Yb}:\text{CaF}_2$ 、 $\text{Na},\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 、 $\text{Na},\text{Er}:\text{CaF}_2$ 、 $\text{Na},\text{Yb}:\text{CaF}_2-\text{SrF}_2$ 和 $\text{Y},\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 、 $\text{Y},\text{Yb}:\text{CaF}_2$ 、 $\text{Sc},\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 等。

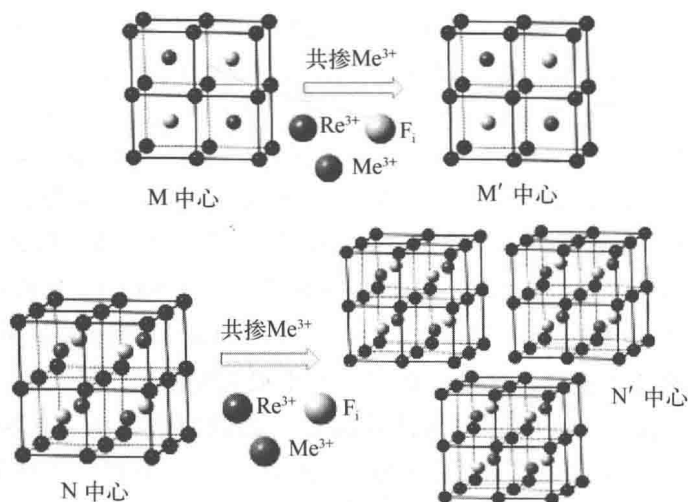


图 1.3 共掺 Me^{3+} 打破 $\text{Re}^{3+}:\text{AeF}_2$ 晶体中 Re^{3+} 团簇结构(后附彩图)

1. “激活离子局域配位结构调控”实践：掺 Yb^{3+} 氟化物系列激光晶体

从 2003 年开始开展了 $\text{Yb}:\text{CaF}_2$ 、 $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 晶体的研究工作,提出了在 Yb^{3+} 、 Nd^{3+} 掺杂的 CaF_2 晶体中实现局域配位结构调控的思想,即通过共掺 Na^+ 或 Y^{3+} ,有意识地控制 Yb^{3+} 在 CaF_2 晶体中局域格位结构,即打破其“团簇”^[41,42],赋予了 $\text{Yb}:\text{CaF}_2$ 晶体材料新的生命力:与德国耶拿大学、奥地利维也纳技术大学合作,分别实现了 Na^+ 、 $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体全 LD 泵浦的 TW(太瓦, 10^{12} 瓦)级超强超短激光输出和飞秒激光输出^[43,44],使该晶体已成为国际上发展新一代全 LD 泵浦超高功率激光装置的主要候选材料之一。

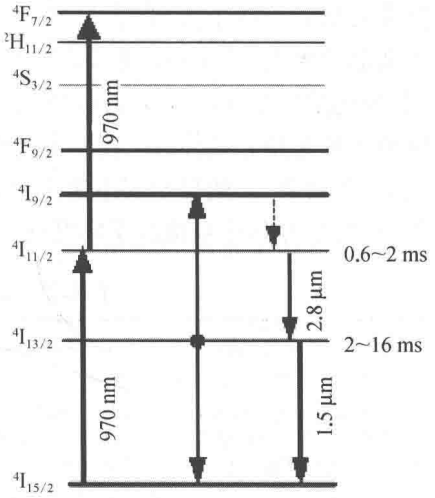
2. “激活离子局域配位结构调控”实践：掺 Y^{3+} 氟化物系列激光晶体

通过共掺 Y^{3+} ,有意识地控制 Nd^{3+} 在 CaF_2 晶体中局域格位结构,即打破其“团簇”,赋予了 $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ 晶体材料新的生命力:2012 年 3 月,首次采用钛宝石泵浦实现了 $\text{Nd},\text{Y}:\text{CaF}_2$ 晶体的激光输出^[45];特别是 2013 年 9 月获得的超短脉冲激光输出,脉宽为 103 fs^[46],而在此之前,掺 Nd^{3+} 晶体材料锁模超短脉冲为皮秒量级。而且,该晶体通过调整掺杂离子的组成可以获得与钕玻璃基本一致的光谱性能(发射波长约 1053 nm、截面约 $3.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 、寿命约 330 μs 等),由于其热导率($9.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)比钕玻璃高一个数量级、二价非线性系数($n_2=0.43$)低、单晶尺寸大(国际上 CaF_2 单晶最大尺寸可达 $\phi 400 \text{ mm}$),可以满足惯性约束核聚变(ICF)激光系统重频($>10 \text{ Hz}$)运转对激光介质的需求,具有良好的应用前景。

3. “激活离子局域配位结构调控”实践：掺 Er^{3+} 氟化物系列激光晶体

以上是打破“团簇”结构的成功案例。与此思路相反,最近研究利用这种团簇效应和这种稀土离子掺杂的 CaF_2 晶体具有的强烈的荧光猝灭效应解决 Er^{3+} 激光下能级⁴ $\text{I}_{13/2}$ 的自阻塞问题。

目前 Er^{3+} 通常采用发射波长在 975 nm 附近的 InGaAs 二极管 (LD) 作为泵浦源, 3 μm 激光对应于两激发态能级 $^4\text{I}_{11/2}$ 到 $^4\text{I}_{13/2}$ 之间的跃迁, 如图 1.4 所示。由于 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁是一种自终止过程 (self-terminating transition), 即产生跃迁的上能级 ($^4\text{I}_{11/2}$) 寿命 (0.09~1.5 ms) 远低于下能级 ($^4\text{I}_{13/2}$) 寿命 (2.5~7.5 ms)。要产生有效的 3 μm 激光, 需要设法对激光下能级进行消布居从而解除自终止过程的限制。有效的消布居的方法是增加 Er^{3+} 的掺杂浓度^[47-50], 一方面, 随着 Er^{3+} 掺杂浓度的增加, 能量转移上转换 $^4\text{I}_{11/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{15/2}$ 发生, 处于 $^4\text{F}_{7/2}$ 上的粒子非辐射弛豫到 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级发射出绿光和红光。另一方面, 能量上转换过程 $^4\text{I}_{3/2} + ^4\text{I}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2} + ^4\text{I}_{15/2}$ 发生, $^4\text{I}_{3/2}$ 能级粒子数减少的同时, $^4\text{I}_{9/2}$ 能级的粒子数增加, $^4\text{I}_{9/2}$ 能级的粒子通过多声子弛豫到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级, 使得产生跃迁的上能级 ($^4\text{I}_{11/2}$) 寿命高于下能级 ($^4\text{I}_{13/2}$) 寿命。但是, Er^{3+} 高浓度掺杂条件下存在强烈的上能级粒子的激发态吸收 (ESA) 和能量上转换 (绿光和红光), 从而导致 3 μm 波段发光和激光效率降低。例如, 高浓度 Er^{3+} 掺杂 (30%~50%) YAG 晶体 (或陶瓷) 仍是目前 3 μm 波段激光研究使用最多的激光材料, 但是 Er:YAG 上能级寿命极短, 而且 YAG 的声子能量较高, 加大了激光上能级粒子多声子弛豫到激光下能级的概率, 因此, 在 Er:YAG 晶体中, 要获得有效的 CW 激光输出, Er^{3+} 的掺杂浓度往往需要达到 50%^[47], 才能有效解决激光下能级 $^4\text{I}_{13/2}$ 粒子数阻塞问题。

图 1.4 Er^{3+} 能级简图

Er^{3+} 团簇结构的存在必将降低 3 μm 波段激光输出对 Er^{3+} 浓度的要求。已有文献报道在 5% 掺杂浓度的 Er:CaF₂ 晶体中实现了 3 μm 波段激光输出^[51], 但仍存在激光效率不高的问题。系统研究团簇效应对 Er:CaF₂ 晶体光谱、激光性能的影响, 从而实现高效率、低阈值激光输出是可能的。另外, CaF₂ 晶体材料是目前已知的综合性能最优异的光学材料之一, 其声子能量低 (328 cm^{-1}), 减少相邻 $^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级之间的非辐射跃迁概率, 使得 Er^{3+} 激活离子在 CaF₂ 晶体中具有更高的发光量子效应, 特别适合中红外激光输出。相关工作正在进行中。

已有文献报道在 5% 掺杂浓度的 Er:CaF₂ 晶体中实现了 3 μm 波段激光输出^[51], 但仍存在激光效率不高的问题。系统研究团簇效应对 Er:CaF₂ 晶体光谱、激光性能的影响, 从而实现高效率、低阈值激光输出是可能的。另外, CaF₂ 晶体材料是目前已知的综合性能最优异的光学材料之一, 其声子能量低 (328 cm^{-1}), 减少相邻 $^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级之间的非辐射跃迁概率, 使得 Er^{3+} 激活离子在 CaF₂ 晶体中具有更高的发光量子效应, 特别适合中红外激光输出。相关工作正在进行中。

1.4 激光晶体的四大发展方向

纵观激光晶体材料的应用现状和发展前景, 今后激光晶体的主要发展趋势是