



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

**CRYSTALS GROWTH AND LASER PROPERTIES OF ND:CNGS AND
YB:CNGS**
Xuzhao Zhang

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



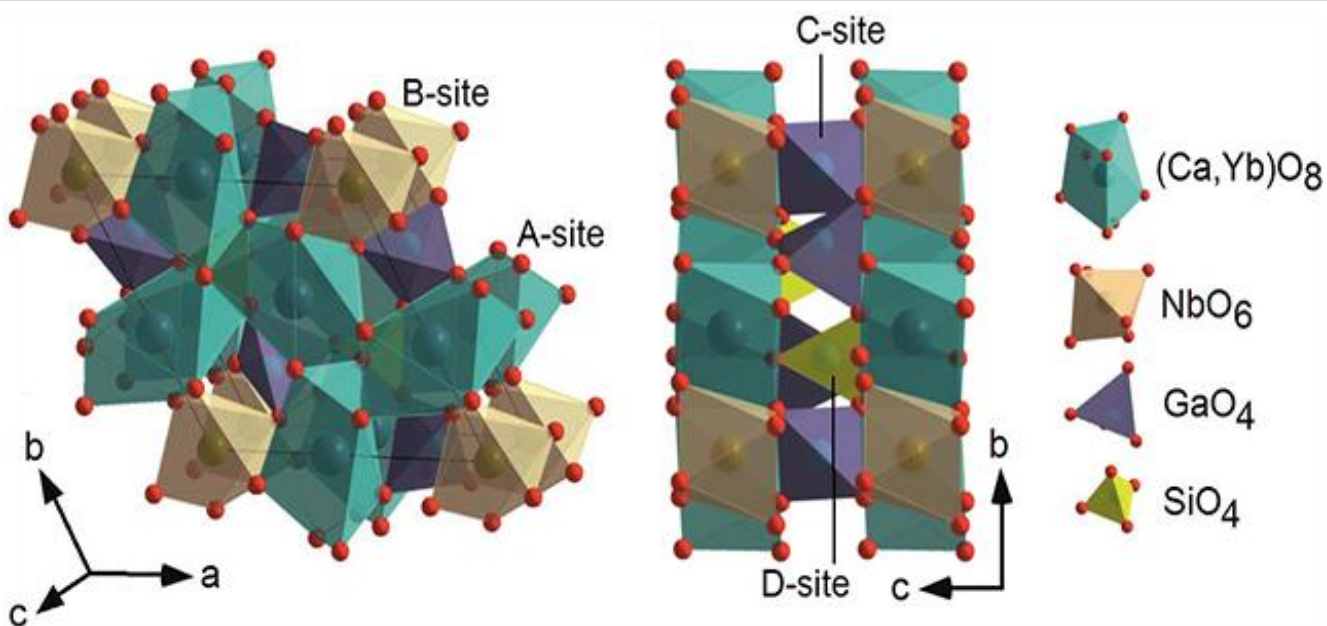
UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI



山东大学
SHANDONG UNIVERSITY

Crystals growth and laser properties of Nd:CNGS and Yb:CNGS

Xuzhao Zhang



Universitat Rovira i Virgili

DOCTORAL THESIS
2018

Xuzhao Zhang

***Crystals growth and laser properties of
Nd:CNGS and Yb:CNGS***

Doctoral thesis

Supervised by:

Dr. Xavier Mateos

Prof. Xinguang Xu

Doctoral Programme in Nanoscience, Materials and Chemical Engineering

Departament de Química Física i Inorgànica

Física i Cristal·lografía de Materials i Nanomaterials (FiCMA-FiCNA)

Doctoral Programme in Materials Physics and Chemistry

Institute of Crystal Materials



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI



Tarragona 2018

Crystals growth and laser properties of Nd:CNGS and Yb:CNGS

Xuzhao Zhang

© Xuzhao Zhang, 2018

Física i Cristal·lografia de Materials i Nanomaterials (FiCMA - FiCNA)

Departament de Química Física i Inorgànica

Universitat Rovira i Virgili

Tarragona, Spain

目录

目录.....	I
CONTENTS.....	IV
中文摘要.....	VII
ABSTRACT.....	XI
第一章 绪论.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 常见固体激光材料简介.....	1
1.3 硅酸镱镧系列晶体的研究进展.....	5
1.4 本论文的主要研究内容.....	6
参考文献.....	8
第二章 Nd:CNCS 和 Yb:CNCS 晶体的生长.....	16
2.1 晶体生长方法及原理.....	16
2.2 多晶料合成与晶体生长.....	17
2.3 晶体特性与生长条件分析.....	20
2.4 本章小结.....	22
参考文献.....	23
第三章 Nd:CNCS 和 Yb:CNCS 晶体的结构与热学性质.....	24
3.1 晶体的结构.....	24
3.1.1 密度.....	24
3.1.2 晶体 X 射线粉末衍射.....	25
3.1.3 晶体结构.....	27
3.2 热学性质.....	29
3.2.1 比热, 热膨胀.....	29
3.2.2 热扩散, 热导率计算.....	31
3.3 本章小结.....	33
参考文献.....	35

第四章 Nd:CNGS 和 Yb:CNGS 晶体的光谱性质	37
4.1 晶体折射率.....	37
4.2 晶体偏振吸收光谱.....	39
4.3 晶体的偏振荧光光谱.....	42
4.3.1 晶体荧光寿命.....	42
4.3.2 荧光光谱与发射截面.....	43
4.4 晶体的拉曼光谱.....	47
4.5 本章小结.....	48
参考文献.....	49
第五章 Nd:CNGS 晶体的连续与被动调 Q 自倍频激光性能.....	51
5.1 连续自倍频激光输出.....	51
5.1.1 Nd:CNGS 晶体相位匹配.....	51
5.1.2 连续自倍频激光性能.....	52
5.2 被动调 Q 自倍频性能研究.....	54
5.2.1 被动调 Q 自倍频实验.....	54
5.2.2 数值模拟被动调 Q 自倍频实验.....	61
5.3 本章小结.....	64
参考文献.....	66
第六章 Yb:CNGS 晶体的激光与自倍频性能研究.....	67
6.1 不同掺杂浓度 Yb:CNGS 晶体连续激光输出.....	67
6.1.1 连续激光输出性能对比.....	67
6.1.2 连续激光实验优化与分析.....	71
6.2 Yb:CNGS 晶体的被动调 Q 性能研究.....	75
6.3 Yb:CNGS 晶体的连续和自倍频激光性能.....	83
6.4 本章小结.....	86
参考文献.....	88
第七章 总结.....	91
7.1 主要研究内容与结论.....	91
7.2 本论文创新点.....	93

7.3 有待进一步开展的工作.....	93
Chapter 7 Summary	94
7.1 Main contents and conclusion.....	94
7.2 Innovations.....	97
7.3 Further work.....	97
致谢.....	98
攻读博士学位期间获得的奖励	100
攻读博士学位期间发表的学术论文目录	101

CONTENTS

Contents in Chinese	I
CONTENTS.....	IV
Abstract in Chinese	VII
ABSTRACT.....	XI
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 The usual solid-state laser materials.....	1
1.3 Research progress of LGS-type crystals	5
1.4 Main contents of this work.....	6
References.....	8
Chapter 2 The crystals growth of Nd:CNGS and Yb:CNGS	16
2.1 The crystal growth method and principle	16
2.2 Polycrystalline material synthesis and crystal growth.....	17
2.3 Crystal characteristics and growth conditions	20
2.4 Chapter summary	22
References.....	23
Chapter 3 Structure and thermal properties of Nd:CNGS and Yb:CNGS crystals....	24
3.1 Crystal structure	24
3.1.1 Density	24
3.1.2 X-ray powder diffraction	25
3.1.3 Crystal structure	27
3.2 Thermal properties	29
3.2.1 Specific heat and thermal expansion.....	29
3.2.2 Thermal diffusion and thermal conductivity.....	31
3.3 Chapter summary	33
References.....	35
Chapter 4 Spectral properties of Nd:CNGS and Yb:CNGS crystals	37

4.1 Refractive index	37
4.2 Polarized absorption spectrum	39
4.3 Polarized emission spectrum.....	42
4.3.1 Fluorescence lifetime	42
4.3.2 Emission spectra and emission cross-section	43
4.4 Raman spectra	47
4.5 Chapter summary	48
References	49
Chapter 5 CW and PQS SFD laser performance of Nd:CNGS crystal.....	51
5.1 Self-frequency-doubled Nd:CNGS laser	51
5.1.1 Phase matching	51
5.1.2 SFD laser.....	52
5.2 Passively Q-switched SFD performance	54
5.2.1 Passively Q-switched SFD experiments	54
5.2.2 Numerical modelling	61
5.3 Chapter summary	64
References.....	66
Chapter 6 The laser and SFD properties of the Yb:CNGS	67
6.1 CW Yb:CNGS laser	67
6.1.1 Comparison of CW laser performance.....	67
6.1.2 Experiment optimization and analysis	71
6.2 PQS laser performance	75
6.3 SFD Yb:CNGS laser	83
6.4 Chapter summary	86
References.....	88
Chapter 7 Summary	91
7.1 Main contents and conclusions	91
7.2 Innovations.....	93
7.3 Further work.....	93

Chapter 7 (in English) Summary	94
7.1 Main contents and conclusions	94
7.2 Innovations.....	97
7.3 Further work.....	97
ACKNOWLEDGEMENTS	98
AWARDS	100
PUBLICATIONS	101

中文摘要

科学技术迅速发展的今天，人们生活离不开科技的进步。-为满足社会发展及工业生活等方面的需求，科学家也相继开展更深入的研究。激光自 1960 年第一次从红宝石晶体固体激光器中获得以来，其单色、相干及高亮度的特点使其在各个领域得到广泛的应用，激光晶体材料作为激光器的核心必然成为人们的研究热点。

$\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNCS)晶体理化性质稳定，具有良好的热学性质和光谱性能，提拉法生长周期短，尺寸大，具备作为激光基质材料的特点。为研究该晶体的激光性能，最近我们课题组生长了一系列的掺铽离子 CNCS 晶体，并从晶体的生长、结构、热学、光学性质以及连续激光输出等方面进行了研究。这些研究成果说明该晶体在激光方面具有应用前景。除此之外，CNCS 晶体属于三方晶系，具有非中心对称性，也预示着该晶体在激光非线性领域的应用。随着高性能 InGaAs 激光二极管的发展，铽离子掺杂的激光晶体的研究越来越受到人们的重视。掺铽离子晶体中能级结构简单，没有上转换和高激发态吸收。与掺铈离子激光晶体相比较具有明显的优势，其较宽的发射光谱，较长的荧光寿命使得这类晶体在脉冲激光性能和可调谐激光输出方面表现突出。特别的，通过掺铽离子晶体进行倍频能够获得更多波长的可见波段激光输出。针对这些问题，本论文生长了 Nd:CNCS 晶体和一系列的 Yb:CNCS 晶体，从生长工艺、晶体结构、热学性能、光谱性能、激光和脉冲激光性能以及激光非线性方面对该类晶体做了系统的研究。以下为本论文的主要内容：

1. Nd:CNCS 和 Yb:CNCS 晶体的生长

我们采用提拉法(Czochralski method)分别生长了 Nd:CNCS 和 Yb:CNCS 晶体。通过前期在 Nd:CNCS 晶体生长经验上的积累，以及后期生长工艺的优化，得到了更高质量更大体积的晶体。本论文中首次生长了不同浓度铽离子掺杂的 CNCS(Yb:CNCS)晶体。掺杂浓度分别为 1 at.%, 3 at.%, 5 at.%，所掺入的稀土离子取代 CNCS 晶体中 Ca 离子格位，铽离子的半径比铈离子半径更小，与钙离子半径差别更大，这也是 Yb:CNCS 晶体较 Nd:CNCS 晶体难于生长的一个原因。

本论文详细介绍了从多晶料的合成到单晶生长的整个过程,分析了生长原理及生长过程中遇到的问题。描述了所生长晶体的宏观形态,对生长过程中晶体表现出的缺陷进行了解释,并提出了避免出现 Nd:CNCS 和 Yb:CNCS 晶体质量缺陷(晶体开裂,絮状物,附晶等)的方法和技术。特别的,分析了生长过程中提拉炉腔内的气氛对晶体结构的影响,发现 N_2 和 O_2 的含量对 Yb:CNCS 晶体的颜色变化影响显著。

2. Nd:CNCS 和 Yb:CNCS 晶体结构及热学性质

通过对晶体粉末 XRPD 衍射图谱进行分析,其与 CNCS 晶体标准卡片中的数据吻合,使用 Rietveld 方法对衍射图谱进行精修,分析了晶体结构。根据阿基米德原理利用生长的大体块单晶通过排水法测得不同掺杂浓度 Yb:CNCS 晶体的密度。研究了晶体的热学性质,测量了晶体的比热、热膨胀曲线、热扩散系数并计算了晶体的热导率。晶体的热膨胀曲线显示随着温度的升高基本呈线性增加,且热膨胀各向异性(x, y, z 方向)差别不大,表明该晶体不易在高功率泵浦下因热膨胀差异而导致晶体开裂。计算得到 5 at.% Yb:CNCS 晶体沿 z 向的热导率为 $1.82 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

3. Nd:CNCS 和 Yb:CNCS 晶体的光谱性质

CNCS 晶体为正单轴晶体。测量了不同掺杂浓度的 Nd:CNCS 晶体和 Yb:CNCS 晶体在可见和近红外波段的折射率,并通过 Sellmeier 方程进行拟合。拟合得到的曲线与实验测得折射率数值吻合良好。测量了 Yb:CNCS 晶体在室温到 6 K 温度范围的偏振吸收光谱和偏振荧光光谱,测量了荧光寿命。偏振吸收光谱显示, Yb:CNCS 晶体的吸收峰位于 978 nm 附近,低温下显示为非常清楚的双峰结构,分别位于 977 和 979 nm 处。根据低温吸收和发射光谱研究了镱离子在 CNCS 晶体中的 Stark 能级,计算了 CNCS 晶体的 ${}^2F_{7/2}$ 和 ${}^2F_{5/2}$ 能级重心。并和其他常见镱离子掺杂晶体做了对比。通常的,对稀土离子来说, ${}^{2S+1}L_J$ 多重体的重心和孤立的 $4f^n$ 多重体的重心基本呈线性变化, CNCS 符合这一规律。计算了室温下的偏振吸收截面,并分别使用倒易算法和 Fuchtbauer-Ladenburg 公式计算了室温偏振发射截面(3 at.% Yb:CNCS 晶体),两种方法计算获得的发射截面相近但有一定偏差。3 at.% Yb:CNCS 晶体发射光谱最强峰位于 1014 nm 附近,偏振发射截面分别为 $0.97 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (σ 偏振), $0.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (π 偏振)。计算了

Yb:CNGS 晶体的偏振增益截面。

4. Nd:CNGS 晶体的激光与自倍频性能研究

选取激光性能最优的 0.5 at.% Nd:CNGS 晶体, 用 LD 泵浦实现了 1.06 和 1.3 μm 波段的连续激光输出, 优化激光装置(腔长, 腔镜, 谐振腔及泵浦源)。利用 6 mm 长晶体输出镜透过率为 5% 时, 得到 4.05 W 波长 1068 nm 的连续激光, 相比之前的报道输出功率提高了近 30%。实现了 0.59 W 的 1349 nm 激光输出, 是之前报道结果的 2.3 倍。CNGS 晶体是三方晶系, 32 点群, 具有非中心对称性, 且能够实现角度相位匹配。利用沿 I 类相位匹配方向和 II 类相位匹配方向切割的晶体实现了 Nd:CNGS 晶体的自倍频激光输出, 当吸收泵浦功率 3.95 W 时, 最高连续自倍频绿光输出功率为 72.8 mW。实验过程中发现腔内基频光较强, 相同条件下通过更换腔镜获得 2 W 以上基频激光输出。结合该晶体光谱特性的研究发现, 该晶体发射截面适中(介于 NYAB 和 Nd:YCOB 晶体之间), 能够实现较强的激光发射, 荧光寿命 256 微秒, 具有颇强的能量存储能力且有利于实现高能量高峰值功率的脉冲激光输出。综合这些特点, 我们进行了 Nd:CNGS 晶体被动调 Q 自倍频激光实验, LD 泵浦功率为 3W 时, 脉冲自倍频绿光平均输出功率为 16.2 mW, 相对应的脉宽、脉冲重复频率、单脉冲能量和峰值功率分别为: 13.7 ns, 2.25 kHz, 7.2 μJ , 0.53 kW。利用速率方程对被动调 Q 自倍频的实验结果进行了拟合, 与实验值吻合良好。

5. Yb:CNGS 晶体的激光和自倍频性能研究

系统研究了 1 at.%, 3 at.%, 5 at.% 三种不同镱离子掺杂浓度的 Yb:CNGS 晶体的连续激光输出性能。首先, 利用 5 at.% 晶体进行了连续激光实验和自倍频性能研究。采用 LD 泵浦源中心波长 978 nm 进行泵浦, 得到最高 7.27 W 输出功率, 斜效率 78%, 发射波长 1062-1068 nm, 这是目前我们所知的硅酸镓镧构型 (Langasite-type) 晶体获得的最高连续激光输出功率。与此同时我们在相同条件下分别测量了三种不同镱离子掺杂浓度的 CNGS 晶体的三种切型(x 切, y 切, z 切)和三种不同尺寸($3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$, $\times 4 \text{ mm}^3$, $\times 6 \text{ mm}^3$)连续激光输出。相同实验条件下, 1 at.%, $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ 晶体激光输出斜效率最高, 为 84%。3 at.% 晶体斜效率也达到 80%, 3 mm 和 4 mm 两种尺寸的晶体分别实现 3.16 W 和 4.55 W 的连续激光输出。5 at.% 晶体 4 mm 尺寸样品连续激光输出效果最好。通过对该晶体的光谱

性能研究, 尤其是低温吸收光谱的研究发现, 该晶体的吸收峰呈现双峰形态, 最强吸收峰分别位于 976.6 和 979.3 nm 位置。利用体布拉格光栅(VBG)作为波长选择元件锁定二极管激光输出波长至 976 nm, 测试了所有样品的激光性能, 3 at.% 晶体 4 mm 样品 *a* 切和 *c* 切样品分别获得 7.29 W 和 7.61 W 的连续激光输出。

在最优结果的情况下, 使用 Cr:YAG 和 V:YAG 晶体作为可饱和吸收体, 进行了 Yb:CNGS 晶体的被动调 Q 激光实验。使用 Cr:YAG 晶体, 获得 22.5 kHz 的重复频率, 实现非常稳定的 62.2 μJ / 4.4 ns 脉冲。在 1015.3 nm 处的平均输出功率为 1.40 W, 对应于 90% 的 Q 开关转换效率。使用 V:YAG 晶体, 在 68.4 kHz 的较高重复频率下, 获得 13.3 μJ / 11.1 ns 的脉冲输出。

关键词: 提拉法晶体生长; CNGS 晶体; 光谱; 激光与脉冲激光性能; 自倍频性能

ABSTRACT

Because of the rapid development of science and technology, people adapt very fast to those changes and can't live without them. Demand traction brings science closer to society and in order to meet the needs of social development and industrial life, scientists have also carried out more in-depth research. Since the laser was first obtained from a ruby crystal in 1960, its monochromatic, coherent, and high-brightness characteristics have made it widely used in various fields. The use of laser crystal materials as the core of the laser has become a research hotspot.

$\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNGS) crystals have stable physicochemical properties with good thermal and spectral properties. They grow easily by means of the Czochralski method, which provides short growth periods. In order to study the laser performance of this crystal, recently, our group has grown a series of Nd-doped CNGS crystals. The crystal growth, crystal structure, thermal and optical properties, and continuous-wave laser output have been studied. These research results show the application prospects of this laser crystal. In addition, the CNGS crystal belongs to the trigonal system, has a non-central symmetry, and also indicates the potential application of this crystal in the field of nonlinear optics.

With the development of high-performance InGaAs laser diodes, the research of Yb-doped laser crystals has attracted more and more attention. The Yb-doped crystal has a simple energy level structure without up-conversion and excited state absorption. Compared with the Nd-doped laser crystals, it has obvious advantages. The longer fluorescence lifetime and the wider emission spectrum makes these crystals stand out in terms of pulsed laser performance and tunable laser output. In particular, the visible wavelength laser output of more wavelengths can be obtained by frequency doubling with ytterbium-doped crystals. In response to these problems, Nd:CNGS crystals and a series of Yb:CNGS crystals were grown in this thesis. The growth process, crystal structure, thermal and spectral properties, continuous-wave and pulsed laser operation, and self-frequency doubling properties were studied systematically with the Nd:CNGS

and Yb:CNGS crystals. The following are the main contents of this work:

1. The crystal growth of the Nd:CNGS and Yb:CNGS.

The Czochralski method was used to grow Nd:CNGS and Yb:CNGS crystals, respectively. Through the previous accumulated experience in the growth of Nd:CNGS, the optimization of the growth process was applied to obtain higher quality and larger volume crystals. CNGS (Yb:CNGS) crystals doped with different concentrations of Yb-ions have been grown in this work for the first time. The doping concentrations were 1 at.%, 3 at.%, and 5 at.%, respectively. The doped rare-earth ions replace the sites of Ca ions in the CNGS structure. The radius of the Yb-ions is smaller than that of the Nd-ions, while the calcium ion radius is smaller. The difference is even greater, being the reason why Yb:CNGS crystals are more difficult to grow than Nd:CNGS ones. This work describes in detail the entire process from the synthesis of polycrystalline materials to the growth of single crystals (CNGS polycrystalline has been obtained at a constant temperature of 1100°C). The growth fundamentals and problems encountered during the crystal growth were analyzed. This work also describes the macroscopic morphology of the as-grown crystals, explains the defects exhibited, and proposes to avoid the crystal defects (crystal cracking, floccules, crystallization, etc.) of Nd:CNGS and Yb:CNGS crystals. In particular, the influence of the atmosphere in the furnace cavity during the growth process was analyzed. The content of N₂ and O₂ had a significant influence on the color of the Yb:CNGS crystal.

2. Structure and thermal properties of the Nd:CNGS and Yb:CNGS crystals.

By analyzing the X-Ray Powder Diffraction (XRPD) pattern, it is consistent with the data in the CNGS crystal standard card (ICSD card). The XRPD pattern was refined using the Rietveld method and the crystal structure was analyzed. According to Archimedes' principle, the density of Yb:CNGS crystals with different doping concentration was measured by the hydrostatic weighing method using the grown bulk crystals. The thermal properties of the crystal were studied. The specific heat, thermal expansion curve, thermal diffusivity of the crystal were measured and the thermal conductivity of the crystal was calculated. The thermal expansion curve of the crystal

shows a linear increase with temperature and the thermal expansion anisotropy (x, y, z direction) shows little differences. The latter indicates that the crystal should not easy to be cracked due to thermal expansion difference under high power pumping. The calculated thermal conductivity of the 5 at.% Yb:CNGS crystal in the z direction is $1.82 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

3. Optical spectroscopy of the Nd:CNGS and Yb:CNGS crystals.

The CNGS crystals are positive uniaxial crystals. The refractive indices of Nd:CNGS crystals and Yb:CNGS crystals in the visible and near-infrared spectral ranges for different doping concentrations were measured and fitted by the Sellmeier equation. The fitted curve shows a good agreement with experimentally measured refractive index values. The polarized absorption and emission spectra of the Yb:CNGS crystal from room temperature to 6 K range were measured. The fluorescence lifetime was measured. The polarized absorption spectrum shows that the absorption peak of the Yb:CNGS crystal is located at 978 nm. It's shows a very clear double-peak (located at 977 and 979 nm) structure at low temperatures. The Stark energy level of Yb-ions in CNGS crystals was studied based on the low-temperature absorption and emission spectra. The ${}^2F_{7/2}$ and ${}^2F_{5/2}$ energy levels of the CNGS crystals were calculated and compared with other common Yb-doped crystals. In general, for the rare-earth ions, the barycenter of the ${}^{2S+1}L_J$ multiplet and the isolated $4f^n$ multiplet have linear correlation. CNGS meets this rule. The polarized absorption cross-section at room temperature was calculated and the room temperature polarized emission cross-section (3 at.% Yb:CNGS crystal) was calculated using the reciprocity method and the Fuchtbauer-Ladenburg equation. The emission cross-sections obtained by the two methods are similar but have certain deviations. The strongest peak of the emission spectrum of 3 at.% Yb:CNGS crystal is located near 1014 nm. The polarization emission cross-section is $0.97 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (σ polarization) and $0.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (π polarization), respectively. The polarization gain cross-section of the Yb:CNGS crystal was calculated.

4. The laser and self-frequency doubling properties of Nd:CNGS.

The 0.5 at.% Nd:CNGS crystal with the best laser performance was selected and the

continuous-wave laser output at 1.06 and 1.3 μm bands was achieved by Laser diode pumpin. The laser cavity (cavity length, cavity mirrors and pump source) was optimized. When the transmittance of the output mirror was 5%, an ouput power of 4.05 W at 1068 nm was obtained with a 6 mm sample. The output power was increased by nearly 30% compared with previous results. At 1349 nm, a laser output of 0.59 W was achieved which is 2.3 times higher compared with a previous result.

The CNGS crystals are trigonal, 32-point group, non-centrosimmetric, with the possibility to provide phase matching. The self-frequency doubling laser output of Nd:CNGS is realized by using samples cut along the phase matching angles (type I and type II) at 1064 nm. When the absorbed pump power was 3.95 W, the maximum continuous-wave self-frequency doubled green laser was 72.8 mW. During the experiments, it was found that the fundamental frequency laser in the cavity was strong. Under the same conditions, a fundamental laser (~ 1064 nm) output of more than 2 W was obtained by replacing the cavity mirrors. The spectral characteristics of the Nd:CNGS shows that the crystal has a moderate emission cross-section (values between Nd:YAB and Nd:YCOB crystals) providing a strong laser emission. The fluorescence lifetime is 256 microseconds, it has a strong energy storage capability and facilitates the realization of pulsed laser with high energy and high peak power. Combining these features, we conducted passively Q-switched self-frequency-doubled Nd:CNGS laser experiments. At a pump power of 3W, the average output power of the pulsed green laser is 16.2mW. The corresponding pulse width, pulse repetition frequency, single pulse energy and peak power are: 13.7 ns, 2.25 kHz, 7.2 μJ and 0.53 kW, respectively. Using the rate equation model, the experimental results of our passively Q-switched self-frequency-doubled laser were modelled, agreeing well with the experimental values.

5. The laser and self-frequency doubling properties of the Yb:CNGS crystal.

The continuous-wave laser performance of Yb:CNGS crystals with different doping concentrations, namely 1 at.%, 3 at.% and 5 at.% was systematically studied. First, continuous-wave laser and self-frequency doubling experiments were performed with

5 at.% crystals. The center wavelength of the pump source was 978nm, a maximum output power of 7.27W with a slope efficiency of 78% at 1062-1068 nm was achieved. This results represent record parameters for ~1 μm lasers based on langasite-type crystals. At the same time, we measured the three cut (x-cut, y-cut, and z-cut) and three different sizes ($3 \times 3 \times 3\text{mm}^3$, $\times 4\text{mm}^3$, $\times 6\text{mm}^3$) under the same experimental conditions. The slope efficiency of 1 at.% Yb:CNGS ($3 \times 3 \times 3 \text{mm}^3$) crystal is the highest, 84%. The 3 at.% Yb:CNGS crystal has a slope efficiency of 80%, and the 3mm and 4mm long samples provided 3.16 W and 4.55 W output power, respectively. The 5 at.% Yb:CNGS with dimensions $3 \times 3 \times 4 \text{mm}^3$ generated the best continuous-wave laser output. A volume Bragg grating (VBG) was used as a wavelength selective element external to the cavity. It was used to narrow and stabilize the diode laser output wavelength to 976 nm, the laser performance of all samples was tested. The a and c cut 3 at.% Yb:CNGS ($3 \times 3 \times 4 \text{mm}^3$) generated 7.29 W and 7.61W output power, respectively.

Under the optimal conditions, passive Q-switching experiments of the Yb:CNGS laser were performed using Cr:YAG and V:YAG crystals as saturable absorbers. With the Cr:YAG crystal, a repetition rate of 22.5 kHz was achieved with very stable pulses with energy/duration of $62.2 \mu\text{J} / 4.4 \text{ns}$. The average output power at 1015.3 nm is 1.40 W, corresponding to a Q-switching conversion efficiency of 90%. With the V:YAG crystal, the pulse characteristics were $13.3 \mu\text{J} / 11.1 \text{ns}$ at a repetition rate of 68.4 kHz. The experimental data were numerically modelled and the results were in good agreement.

Keywords: Czochralski method; CNGS crystals; Optical spectroscopy; laser and pulsed laser; self-frequency doubling

第一章 绪论

1.1 前言

激光(Laser)是二十世纪最伟大的发明之一。Laser 源于 light amplification by stimulated emission of radiation 的首字母缩写,意为光的受激辐射放大。1916年,爱因斯坦(Albert Einstein)首次提出光受激辐射的概念,为激光的产生奠定了理论基础。1948年,法国物理学家卡斯特勒(Alfred Kastler)发展了光泵技术,他的工作使激光理论得到完善,该技术发展为固体激光器重要的抽运手段,并获得1971年的诺贝尔物理学奖。1958年,C. H. Towners 和 A. L. Schawlow 提出利用开放式谐振腔实现激光的构想。1960年,美国科学家梅曼(Theodore H. Maiman)利用红宝石棒首次获得激光,并将论文在 Nature 上发表[1]。随后,氦氛气体激光器和半导体激光器也相继诞生,半导体激光二极管在光驱和光纤数据线中得到成功应用。如今,激光科学经过半个多世纪的发展,对现代科学技术和社会发展起到了重要推动作用,激光以其单色性强、高亮度、高相干性的特点,在工业、医疗、军工、信息通讯等众多领域得到广泛应用。

到目前为止,按工作物质不同激光器主要分为:固体激光器、气体激光器、半导体激光器、液体激光器、自由电子激光器、光纤激光器以及生物激光器等[2, 3]。固体激光器具有体积小、使用方便、输出功率大的特点,以激光二极管作为泵浦源,固体激光材料作为增益介质的全固态激光器结合了固体激光器和半导体激光器的优点,逐渐发展成熟。

1.2 常见固体激光材料简介

激光增益介质是激光器的核心。增益介质由激活离子和基质材料两部分组成。激光的光谱特性和荧光寿命等由激活离子的能级结构决定,基质材料主要决定增益介质的物化性质。目前常用的激活离子主要为稀土离子(Nd^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{2+} , Er^{2+} 等)和过渡金属离子(Cr^{3+} , Ti^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+})。常见的固体激光材料主要有:激光晶体、激光玻璃、激光光纤和激光陶瓷等。理想化的激光材料并不存在,一种激光材料的适用性,取决于所要制备器件的特点及所涉及的激光波

段,好的激光材料应该具备以下的基本条件:1. 物化性质稳定,便于储存加工和使用,具有良好的机械和热学特性。2. 基质材料应该能为激活离子提供合适的晶格场,格位尺寸与激活离子尺寸接近,能够形成对称的晶格场等。3. 成本低易获得,晶体要生长周期短、光学质量高、尺寸大等。下面对几类主要的固体激光材料作简单介绍。

(1) 激光晶体

以晶体作为基质材料,通过稀土离子掺杂实现激光输出,是目前固体激光器的研究热点。自 1960 年利用红宝石晶体首次实现激光输出以来,科学家研究发现了众多激光晶体材料,其中 Nd:YAG、Nd:YVO₄ 和 Ti:Al₂O₃ 是目前实际应用最广泛的三种激光晶体。这三种晶体均可以采用提拉法生长,提拉法晶体生长是最常用的晶体生长方法之一,可以在短周期内获得沿特定方向生长的高光学质量体块单晶。生长过程可通过窗口观察,方便控制晶体生长条件,所生长晶体光学均匀性好,缺陷少。

YAG 晶体,即钕铝石榴石(Y₃Al₅O₁₂),属于立方晶系。该晶体物化性质稳定、机械性能好、光学质量好、热导率高、抗光损伤阈值高。Nd:YAG 晶体具有大的受激发射截面,输出激光功率高,适合连续和脉冲激光运转,是目前中高功率激光器中最常用的增益介质[4-11]。Nd:YAG 激光器具有在医学、军事[12]、激光加工等方面的实际应用。例如,利用氧合血红蛋白对 Nd:YAG 激光吸收弱(穿透性强)的特点,能治疗体内较深部位的血管瘤。

Ti:Al₂O₃(钛宝石)晶体因具有超宽的发射光谱,多用于超快和波长可调谐激光器[13-20]。Al₂O₃ 俗称刚玉,具有硬度高、物化性质稳定、热学性能好、光学质量高的特性,是一种性能优异的激光晶体材料。1982 年 P. F. Moulton 首次报道了 Ti:Al₂O₃ 激光器[13],随后钛宝石激光器在可调谐和超快脉冲激光输出方面的研究发展迅速。1999 年, U. Morgner 等人实现了脉冲宽度 4.3 fs 的锁模激光输出[21],2013 年, Z. Xu 等人利用钛宝石晶体实现了峰值功率 2 PW 的锁模脉冲激光[22]。超短的锁模脉冲和高的峰值功率使钛宝石晶体在激光加工、激光核聚变等领域发挥着非常重要的作用。

Nd:YVO₄ 晶体在中小功率激光器中得到广泛应用。与 Nd:YAG 相比 Nd:YVO₄ 晶体具有更宽的吸收带(为 Nd:YAG 的 5 倍)和更大的受激发射截面(为 Nd:YAG

的3倍)。激光二极管泵浦的Nd:YVO₄晶体与非线性光学晶体LBO、BBO、KTP组合使用,能够实现较高的倍频转换效率,制成输出近红外、绿色、蓝色到紫外等类型的全固态激光器。现在Nd:YVO₄激光器已在机械、材料加工、波谱学、显示器、晶片检验、激光印刷、医学检测、数据存储等多个领域得到广泛的应用。Nd:GdVO₄、Nd:Gd_xY_{1-x}VO₄等晶体因具有相对较大的热导率,宽发射光谱及长的荧光寿命在高功率和脉冲激光器方面具有发展潜力。

为扩展激光波长范围,非线性光学晶体在上世纪八十年代的得到了长足发展。激光自倍频晶体同时具有激光发射和非线性效应,利用自倍频晶体制作的全固态激光器体积小,稳定性高,调整方便,受到人们的关注。1969年,美国贝尔实验室的L. F. Johnson等利用Tm:LiNbO₃首次实现了926.6 nm (1853.2 nm 倍频)的自倍频激光运转[23]。随后Nb_{0.2}Y_{0.8}Al₃(BO₃)₄(NYAB)晶体[24-27]、Mg:Nd:LiNbO₃晶体[28, 29]、Nd:GdCOB等晶体[30]也实现了自倍频激光输出。在连续自倍频输出方面这些材料都取得了不错的结果,但这些晶体在高峰功率的脉冲自倍频输出方面存在不同的缺陷,Nd:MgO:LiNbO₃晶体的抗光伤阈值较低且存在光折变效应,NYAB中含有YAB[YAl(BO₃)₄]和NAB[NdAl(BO₃)₄]两种晶格结构,光学均匀性差,高光学质量的NYAB晶体不易获得,Nd:GdCOB晶体的激光受激发射截面较小,无法实现被动调Q输出。目前为止,人们仍未发现真正具有实用价值的脉冲自倍频材料,特别是针对半导体激光泵浦的情况。

(2) 激光玻璃

钕玻璃是目前应用最广泛的激光玻璃材料。与其他基质材料相比玻璃具有以下特性:玻璃是各向同性的,能够均匀地实现高浓度掺杂,容易制备高光学质量的大块成品,可制备成各种尺寸和形状,制作成本低。在众多激光玻璃中应用最多的是磷酸盐和硅酸盐钕玻璃,掺钕磷酸盐玻璃的特点是受激发射截面大、非线性折射率相对小,在大型激光系统中用于研究聚变。玻璃激光器和晶体激光器在性能上主要有两方面不同:晶体基质材料热导率远高于大多数的玻璃材料;玻璃的固有发射谱线比晶体宽,宽的发射谱线增大了放大的激光阈值,提供了获得放大短激光脉冲的可能。另外,它能够以相同的线性放大系数在放大介质中存储更多的能量。晶体激光器和玻璃激光器两种材料相互补充。对于连续运转或者高重频运转激光器,晶体材料的热导率更高、增益更大。玻璃的荧光谱线宽、尺寸大、

物理参量适应性强，更适合获得高能量的激光脉冲。

(3)激光陶瓷

陶瓷是介于玻璃和晶体之间的一种激光增益介质，它的热学性质优于玻璃，与晶体材料相比，它制备较容易，能够得到较大的尺寸。它作为激光材料的优势主要有：成本低、生长周期短，可实现产业化生产；能够实现高浓度掺杂且离子掺杂均匀；能够获得形状各异的大尺寸材料，应用广泛；可通过烧结法制备多功能陶瓷材料。长久以来激光级的透明陶瓷材料的研究也存在着很多难题，由于陶瓷属于多晶材料，晶粒边界、晶格的不完整、气孔、成分梯度等使透明陶瓷的散射损失较大，材料的不透明性增加，影响作为激光介质的发展和利用。1966年，E. Carnall 等采用真空热压烧结技术制备了光学透明的 $Dy^{2+}:CaF_2$ 陶瓷，并且在低温(77 K)下实现了激光振荡[31]。随后的几十年里，陶瓷激光材料性能远不及单晶和玻璃基质材料，并未受到关注。1995年日本电气通信大学的 A. Ikesue 等利用固相反应法获得高质量的 $Nd^{3+}:YAG$ 透明陶瓷，同时报道研制出世界上第一台 $Nd^{3+}:YAG$ 陶瓷激光器，性能可与 $Nd^{3+}:YAG$ 单晶相当[32]。最近十几年来，随着制备工艺的改进，激光透明 $Nd^{3+}:YAG$ 陶瓷激光器取得了令人瞩目的研究进展，实现了 67 kW 的平均输出功率[33]。现在，激光陶瓷材料的研究工作涉及到很多方面，主要有制备工艺的完善与发展研究，制备能替代现有主要激光晶体的激光陶瓷，制备高熔点激光陶瓷，尤其是难以通过晶体生长获得单晶的材料。

(4)光纤激光材料

光纤激光器具有输出功率高、散热好、高效率、可靠性高等特点，近年来发展迅速。光纤激光器的工作介质极其细长，这种几何形状使光纤激光器具有许多优点[34]：1.纤芯直径很小，容易实现高平均功率密度的均匀泵浦，激光器效率高、阈值低。2.表面积与体积之比较大。在同样体积下，光纤激光器的表面积比其它块状工作物质大 2~3 个数量级，散热效果好。3.由于是波导结构，激光模式由纤芯直径和数值孔径决定，不受介质中余热的影响。因此相比于块状激光材料，光纤激光器不易因产生热效应而影响激光光束质量。

当前连续光纤激光器的输出功率与块状激光材料相当，百瓦、千瓦级的光纤激光器比块状材料激光器更容易获得高的光束质量。但由于光纤芯横截面积小，继续增加功率较困难，特别是在脉冲激光运转方式下，高峰值功率会对光纤造成

破坏并产生非线性效应，其输出能量因此受到限制。

1.3 硅酸镓镱系列晶体的研究进展

硅酸镓镱即 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (简称 LGS) 晶体因具有良好的温度稳定性(与石英相当)和高的机电耦合系数(约为石英的 3 倍)受到广泛研究, 自 20 世纪 80 年代以来作为压电晶体受到广泛关注[35-38], 并用于制作体表面波(BAW)和声表面波(SAW)器件[39-43]。LGS 属于三方晶系、32 点群、P321 空间群[44], 熔点 1470°C , 可以用传统的提拉法(Czochralski)生长[37, 38, 44]。LGS 晶体具有良好的压电、弹性和光学特性[45, 46]。1982 年, A. A. Kaminsky 等人第一次报道了 Nd^{3+} 离子掺杂的 LGS 晶体。到目前为止, 人们已经研究了不同稀土离子($\text{RE}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 等)掺杂的 LGS 晶体的光谱特性[47-49]。2003 年, Z. Wang 等人系统研究了 $\text{La}_{3-x}\text{RE}_x\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($\text{RE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) 系列晶体的结构、吸收和发射光谱特性, 并对该系列晶体的能级跃迁机制进行了分析[49-54]。2011 年, Q. Wang 等人利用 V 形腔实现 Nd:LGS 晶体从 899.8 到 906.6 nm 的连续可调谐激光输出[55]。实验证明 Nd:LGS 晶体能够通过调 Q 和锁模技术实现脉冲激光输出[56, 57]。

LGS 系列晶体的分子式可写为 $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$, 该结构中具有四种阳离子格位, A 和 B 阳离子分别位于十二面体和八面体位置, C 和 D 分别位于两个四面体位置。在 LGS 晶体中, La^{3+} 占据 A 格位, Ga^{3+} 占据 B、C 格位以及一半 D 格位, Si^{4+} 占据剩下的一半 D 格位, 这表示 LGS 晶体结构是无序的。1998 年, B. V. Mill 等人首次报道了硅酸镓铌钙($\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, CNCS)及其同构型晶体[58]。随后人们研究了这一系列晶体的结构、压电和光学性能[59-64], CNCS, CTGS, SNGS, STGS 等都属于这类晶体[65-70]。相比较于 LGS, 这类晶体中的 Ga 用量降低约 40%, 该系列晶体具有有序结构, 以 CNCS 晶体为例, 四个阳离子格位分别被 Ca^{2+} 、 Nb^{5+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 占据。该系列晶体表现出比 LGS 更好的机械性能、弹性和热性能, 并且在可见光和近红外光谱下具有更好的透过率[63, 71, 74]。

CNCS 晶体的热导率适中(1.8 W/mK), 具有较高的比热(0.83 J/gK), 热膨胀各向异性小($\sim 5.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)[72]。因此, 该晶体具有作为激光晶体材料的潜力, 其激光性能具有研究价值。当 CNCS 晶体掺杂稀土离子后, 稀土离子取代原结构中 A 格位的 Ca^{2+} 。2014 年, F. Chen 等首次报道了 Nd:CTGS 晶体的生长和自倍

频性能, 该晶体能够满足角度相位匹配, 在 I 类相位匹配方向实现了 18.8 mW 的 532 nm 自倍频绿光输出[73]。随后 X. Zhang 等人首次报道了 Nd:CNGS 晶体的生长、结构、光谱和激光特性, 实现了在 1065 和 1345 nm 波段的激光输出, LD 泵浦的 Nd:CNGS 激光器在 1065 nm 处实现 1.63 W 的连续激光输出, 斜率效率 $\eta = 31\%$ [74]。2016 年, 又报道了对 CNGS 和 Nd:CNGS 晶体电子结构的研究[75]。同年, J. Li 等人实现了 Nd:CNGS 晶体的锁模脉冲激光输出, 获得重复频率为 43 MHz 脉冲宽度 759 fs 的锁模脉冲[76]。

1.4 本论文的主要研究内容

本论文主要内容为 Nd:CNGS 和 Yb:CNGS 晶体的提拉法生长和激光性能研究。首先利用提拉法生长了不同掺杂浓度 Nd:CNGS 和 Yb:CNGS 晶体, 通过生长工艺的优化获得了高光学质量的体块晶体。研究了两种晶体的基本物化性质和热学性质, 对晶体的结构和光谱特性进行了研究。基于两种晶体不同的特性, 研究了它们的激光和自倍频性能。主要内容如下:

(1) Nd:CNGS 和 Yb:CNGS 晶体的提拉法生长

利用提拉法生长了较大尺寸的 Nd:CNGS 晶体和不同掺杂浓度的 Yb:CNGS 晶体, 研究了晶体的特性, 分析优化了晶体生长条件。详细介绍了生长原料的制备过程, 生长过程的参数控制, 温场设计, 气氛选择等。高浓度掺杂镱离子晶体生长初期易出现缺陷, 通过改进生长工艺最终获得不同掺杂浓度的高质量 Yb:CNGS 晶体。描述了晶体片状生长的特征, 分析了生长气氛对晶体生长的影响。

(2) 晶体结构与热学性质研究

CNGS 晶体为三方晶系, 32 点群, P321 空间群。使用晶体 X-Ray 粉末衍射技术, 对晶体结构进行分析, 使用 Rietveld 方法对衍射图谱精修。测量 Yb:CNGS 晶体的密度, 比热, 热膨胀等性质, 计算了该晶体的热导率, 并与其他 Re:CNGS (Re= Nd, Er, Tm) 晶体做了对比。

(3) Yb:CNGS 晶体的光谱特性

测量了不同波长下 Yb:CNGS 晶体的折射率并利用 Sellmeier 方程进行拟合。测量了 Yb:CNGS 晶体从室温到 6 K 温度范围的偏振吸收光谱和偏振荧光光谱,

并测量了荧光寿命。偏振吸收光谱显示, Yb:CNCS 晶体的吸收峰位于 978 nm 附近, 低温下显示为非常清楚的双峰值结构, 分别位于 977 和 979 nm 处。根据低温吸收和发射光谱研究了镱离子在 CNCS 晶体中的 Stark 能级。计算了室温下的偏振吸收截面, 并分别使用倒易算法和 Fuchtbauer-Ladenburg 公式计算了室温偏振发射截面(3 at.% Yb:CNCS 晶体), 计算了 Yb:CNCS 晶体的偏振增益截面。利用共焦显微拉曼光谱仪测量了四种几何配置 Yb:CNCS 晶体的偏振拉曼光谱。

(4) Nd:CNCS 晶体的自倍频和被动调 Q 自倍频性能研究

CNCS 晶体为非中心对称且能实现相位匹配, 钕掺杂以后发射截面适中, 荧光寿命较长。本论文中计算了 0.5 at.% Nd:CNCS 晶体的相位匹配角度, 按照匹配方向分别加工了 I 类和 II 类倍频晶体, 实现了两种切向的基频和自倍频连续激光输出。研究了 Nd:CNCS 晶体被动调 Q 自倍频性能, 并利用速率方程对实验结果进行了拟合。

(5) Yb:CNCS 晶体的激光与自倍频性能研究

研究了不同浓度镱离子掺杂 CNCS 晶体的连续激光输出, 被动调 Q 性能及自倍频性能。首先研究了不同掺杂浓度、不同切型、不同尺寸、不同 LD 泵浦源条件下, Yb:CNCS 晶体的连续激光性能及优化, 利用体布拉格光栅(VBG)锁定波长二极管激光, 在 3 at.% Yb:CNCS 晶体中获得最高 7.61W 的连续激光输出。然后选用最优性能的晶体, 使用 Cr:YAG 和 V:YAG 晶体作为可饱和吸收体, 研究了 Yb:CNCS 晶体的被动调 Q 激光性能。最后进行了 Yb:CNCS 晶体的自倍频激光实验, 获得 37.1 mW 的自倍频绿光输出。

参考文献

- [1] Maiman, T.H., 1960. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187, pp.493-494.
- [2] Meech, S., 2011. Biophotonics: living lasers. *Nature Photonics*, 5(7), pp.387-388.
- [3] Gather, M.C. and Yun, S.H., 2011. Single-cell biological lasers. *Nature Photonics*, 5(7), pp.406-410.
- [4] Zhou, B., Kane, T.J., Dixon, G.J. and Byer, R.L., 1985. Efficient, frequency-stable laser-diode-pumped Nd:YAG laser. *Optics Letters*, 10(2), pp.62-64.
- [5] 王涛, 姚建铨, 李喜福, 郁道银, 禹国俊 and 王鹏, 2003. 波长为 1319nm 的连续输出 Nd:YAG 激光器的研究. *中国激光*, 30(10), pp.881-884.
- [6] Chen, L., Wang, Z., Zhuang, S., Yu, H., Zhao, Y., Guo, L. and Xu, X., 2011. Dual-wavelength Nd: YAG crystal laser at 1074 and 1112 nm. *Optics Letters*, 36(13), pp.2554-2556.
- [7] Dong, J., Deng, P., Gan, F., Urata, Y., Hua, R., Wada, S. and Tashiro, H., 2001. Highly doped Nd:YAG crystal used for microchip lasers. *Optics Communications*, 197(4-6), pp.413-418.
- [8] 高兰兰, 檀慧明 and 王红, 2006. 复合 Nd: YAG 晶体及其在大功率蓝光激光器中的应用. *激光与红外*, 36(5), pp.341-344.
- [9] 武奎, 石榴石 A3B2C3O12 系列晶体生长及性质研究, 博士学位论文, 山东大学, 2013.
- [10] Chen, M., Wang, Z.C., Zhang, S.J., Yang, F., Zhang, F.F., Yuan, L., He, M., Li, J.J., Zhang, X.W., Zong, N. and Wang, Z.M., 2016. 1319 nm and 1356 nm dual-wavelength operation of diode-side-pumped Nd:YAG laser. *Optics and Laser Technology*, 79, pp.52-54.
- [11] Okhapkin, M.V., Skvortsov, M.N., Belkin, A.M., Kvashnin, N.L. and Bagayev, S.N., 2002. Tunable single-frequency diode-pumped Nd:YAG ring laser at 1064/532 nm for optical frequency standard applications. *Optics Communications*, 203(3-6), pp.359-362.
- [12] Kruusing, A., 2004. Underwater and water-assisted laser processing. *Optics and*

Lasers in Engineering, 41, pp.307-327.

- [13] Moulton, P., 1982. Ti-doped sapphire: tunable solid-state laser. *Optics News*, 8(6), pp.9-9.14.16.17
- [14] Moulton, P.F., 1986. Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃. *JOSA B*, 3(1), pp.125-133.
- [15] Leitenstorfer, A., Fürst, C. and Laubereau, A., 1995. Widely tunable two-color mode-locked Ti:sapphire laser with pulse jitter of less than 2 fs. *Optics Letters*, 20(8), pp.916-918.
- [16] Salin, F., Piché, M. and Squier, J., 1991. Mode locking of Ti:Al₂O₃ lasers and self-focusing: a Gaussian approximation. *Optics Letters*, 16(21), pp.1674-1676.
- [17] Kowalewicz, A.M., Schibli, T.R., Kärtner, F.X. and Fujimoto, J.G., 2002. Ultralow-threshold Kerr-lens mode-locked Ti:Al₂O₃ laser. *Optics Letters*, 27(22), pp.2037-2039.
- [18] Cho, S.H., Bouma, B.E., Ippen, E.P. and Fujimoto, J.G., 1999. Low-repetition-rate high-peak-power Kerr-lens mode-locked Ti:Al₂O₃ laser with a multiple-pass cavity. *Optics Letters*, 24(6), pp.417-419.
- [19] Ringling, J., Kittelmann, O., Noack, F., Korn, G. and Squier, J., 1993. Tunable femtosecond pulses in the near vacuum ultraviolet generated by frequency conversion of amplified Ti:sapphire laser pulses. *Optics Letters*, 18(23), pp.2035-2037.
- [20] Gürel, K., Wittwer, V.J., Hoffmann, M., Saraceno, C.J., Hakobyan, S., Resan, B., Rohrbacher, A., Weingarten, K., Schilt, S. and Südmeyer, T., 2015. Green-diode-pumped femtosecond Ti:Sapphire laser with up to 450 mW average power. *Optics Express*, 23(23), pp.30043-30048.
- [21] Morgner, U., Kärtner, F.X., Cho, S.H., Chen, Y., Haus, H.A., Fujimoto, J.G., Ippen, E.P., Scheuer, V., Angelow, G. and Tschudi, T., 1999. Sub-two-cycle pulses from a Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser. *Optics Letters*, 24(6), pp.411-413.
- [22] Chu, Y., Liang, X., Yu, L., Xu, Y., Xu, L., Ma, L., Lu, X., Liu, Y., Leng, Y., Li, R. and Xu, Z., 2013. High-contrast 2.0 Petawatt Ti:sapphire laser system. *Optics*

- Express*, 21(24), pp.29231-29239.
- [23] Johnson, L.F. and Ballman, A.A., 1969. Coherent Emission from Rare Earth Ions in Electro-optic Crystals. *Journal of Applied Physics*, 40(1), pp.297-302.
- [24] Dorozhkin, L.M., Kuratev, I.I., Leoniuk, N.I., Timchenko, T.I. and Shestakov, A.V., 1981. Optical second-harmonic generation in a new nonlinear active medium-Neodymium-yttrium-aluminum borate crystals. *Technical Physics Letters*, 7, pp.1297-1300.
- [25] Zundu, L., Aidong, J., Yichuan, H. and Minwang, Q., 1989. Xenon flash lamp pumped self-frequency doubling NYAB pulsed laser. *Chinese Physics Letters*, 6(10), p.440.
- [26] Hemmati, H., 1992. Diode-pumped self-frequency-doubled neodymium yttrium aluminum borate (NYAB) laser. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 28(4), pp.1169-1171.
- [27] Chen, Y.F., Wang, S.C., Kao, C.F. and Huang, T.M., 1996. Investigation of fiber-coupled laser-diode-pumped NYAB green laser performance. *IEEE Photonics Technology Letters*, 8(10), pp.1313-1315.
- [28] Fan, T.Y., Cordova-Plaza, A., Digonnet, M.J., Byer, R.L. and Shaw, H.J., 1986. Nd:MgO:LiNbO₃ spectroscopy and laser devices. *JOSA B*, 3(1), pp.140-148.
- [29] Wang, D.Z., Sun, D.H., Kang, X.L., Sang, Y.H., Yan, B.X., Liu, H. and Bi, Y., 2015. Periodically poled self-frequency-doubling green laser fabricated from Nd:Mg:LiNbO₃ single crystal. *Optics Express*, 23(14), pp.17727-17738.
- [30] Vivien, D., Mougel, F., Aka, G., Kahn-Harari, A. and Pelenc, D., 1998. Neodymium-activated Ca₄GdB₃O₁₀ (Nd:GdCOB): a multifunctional material exhibiting both laser and nonlinear optical properties. *Laser Physics*, 8(3), pp.759-763.
- [31] Carnall, E., Hatch, S.E. and Parsons, W.F., 1966. Optical studies on hot-pressed Polycrystalline CaF₂ with clean grain boundaries. *Mater. Sci. Res*, 3, pp.165-173.
- [32] Ikesue, A., Kinoshita, T., Kamata, K. and Yoshida, K., 1995. Fabrication and optical properties of high - Performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for

- solid - State lasers. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(4), pp.1033-1040.
- [33] Won, R., 2008. View from... ASSP 2008: Ceramic future. *Nature Photonics*, 2(4), p.216.
- [34] 徐军, 激光材料科学与技术前沿, 上海交通大学出版社, 2007。
- [35] Ilyae, A.B., Umarov, B.S., Shabanova, L.A. and Dubovik, M.F., 1986. Temperature dependence of electromechanical properties of LGS crystals. *Physica Status Solidi (a)*, 98(2).
- [36] Stade, J., Bohatý, L., Hengst, M. and Heimann, R.B., 2002. Electro - optic, Piezoelectric and Dielectric Properties of Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), Langanite ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$) and Langataite ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$). *Crystal Research and Technology*, 37(10), pp.1113-1120.
- [37] Shimamura, K., Takeda, H., Kohno, T. and Fukuda, T., 1996. Growth and characterization of lanthanum gallium silicate $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ single crystals for piezoelectric applications. *Journal of Crystal Growth*, 163(4), pp.388-392.
- [38] Kong, H., Wang, J., Zhang, H., Yin, X., Zhang, S., Liu, Y., Cheng, X., Gao, L., Hu, X. and Jiang, M., 2003. Growth, properties and application as an electrooptic Q-switch of langasite crystal. *Journal of Crystal Growth*, 254(3-4), pp.360-367.
- [39] Zheng, P., Chin, T.L., Greve, D., Oppenheim, I., Malone, V. and Cao, L., 2011. High-temperature langasite SAW oxygen sensor. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 58(8).
- [40] Thiele, J.A. and Da Cunha, M.P., 2006. High temperature LGS SAW gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 113(2), pp.816-822.
- [41] Shu, L., Peng, B., Yang, Z., Wang, R., Deng, S. and Liu, X., 2015. High-temperature SAW wireless strain sensor with langasite. *Sensors*, 15(11), pp.28531-28542.
- [42] Shaoming, B., Yabing, K., Yanqing, Z., Lina, C. and Honglang, L., 2016. A method for achieving monotonic frequency-temperature response for langasite surface-acoustic-wave high-temperature sensor. *Japanese Journal of Applied*

Physics, 55(2), p.027301.

- [43] Nicolay, P. and Aubert, T., 2014. A promising method to derive the temperature coefficients of material constants of SAW and BAW materials. first application to LGS. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 61(8), pp.1335-1343.
- [44] Kuzmicheva, G.M., Domoroschina, E.N., Rybakov, V.B., Dubovsky, A.B. and Tyunina, E.A., 2005. A family of langasite: growth and structure. *Journal of Crystal Growth*, 275(1-2), pp.e715-e719.
- [45] Kaminskii, A.A., Mill, B.V., Khodzhabyan, G.G., Konstantinova, A.F., Okorochkov, A.I. and Silvestrova, I.M., 1983. Investigation of trigonal $(La_{1-x}Nd_x)_3Ga_5SiO_{14}$ crystals. I. Growth and optical Properties. *Physica Status Solidi (a)*, 80(1), pp.387-398.
- [46] Kaminskii, A.A., Silvestrova, I.M., Sarkisov, S.E. and Denisenko, G.A., 1983. Investigation of trigonal $(La_{1-x}Nd_x)_3Ga_5SiO_{14}$ crystals. II. Spectral laser and electromechanical properties. *Physica Status Solidi (a)*, 80(2), pp.607-620.
- [47] Kim, Y.S. and Auh, K.H., 2002. Tm-doped Langasite ($La_3Ga_5SiO_{14}$) crystals grown by the Czochralski method for optical applications. *Materials Letters*, 57(1), pp.28-31.
- [48] Georgescu, S., Toma, O., Chinie, A.M., Gheorghe, L., Achim, A. and Stefan, A.S., 2008. Spectroscopic characteristics of langasite ($La_3Ga_5SiO_{14}$) and langatate ($La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$) crystals doped with Eu^{3+} . *Optical Materials*, 30(6), pp.1007-1012.
- [49] Wang, Z., Yuan, D., Yin, Y. and Su, G., 2007. Crystal growth and spectroscopic properties of Ho: $La_3Ga_5SiO_{14}$ single crystals. *Optical Materials*, 29(6), pp.663-666.
- [50] Wang, Z., Yuan, D., Shi, X., Cheng, X., Xu, D., Lü, M. and Pan, L., 2004. Crystal growth and optical properties of Dy: $La_3Ga_5SiO_{14}$ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 263(1-4), pp.246-250.
- [51] Wang, Z., Yin, Y. and Yuan, D., 2006. Crystal growth and optical properties of Tm:

- $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ single crystals. *Applied Physics A*, 85(4), pp.437-440.
- [52] Wang, Z., Yuan, D., Xu, D., Lv, M., Cheng, X., Pan, L. and Shi, X., 2003. Growth and optical properties of Eu^{3+} -doped $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ single crystal. *Journal of Crystal Growth*, 255(3-4), pp.348-352.
- [53] Wang, Z., Yuan, D., Shi, X., Cheng, X., Xu, D., Lv, M., Pan, L. and Guo, S., 2003. Crystal growth and spectroscopic properties of $\text{Er}:\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 257(1-2), pp.141-145.
- [54] Yu, F.P., Yuan, D.R., Zhao, X., Guo, S.Y., Duan, X.L., Kong, L.M. and Wang, X.Q., 2008. Effects of Eu^{3+} doping concentration and sintering temperature on fluorescence properties of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ nanoparticles. *Journal of Crystal Growth*, 310(13), pp.3256-3259.
- [55] Wang, Q., Wei, Z., Zhang, Y., Zhang, Z., Yu, H., Zhang, H., Wang, J., Gao, M., Gao, C. and Wang, Z., 2011. Tunable continuous-wave laser at quasi-three-level with a disordered $\text{Nd}:\text{LGS}$ crystal. *Optics Letters*, 36(10), pp.1770-1772.
- [56] Liu, J., Wang, Z., He, K., Wei, L., Zhang, Z., Wei, Z., Yu, H., Zhang, H. and Wang, J., 2014. Passively mode-locked femtosecond laser with an Nd -doped $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ disordered crystal. *Optics Express*, 22(22), pp.26933-26938.
- [57] Yu, Y., Wang, J., Zhang, H., Wang, Z., Yu, H. and Jiang, M., 2009. Continuous wave and Q-switched laser output of laser-diode-end-pumped disordered $\text{Nd}:\text{LGS}$ laser. *Optics Letters*, 34(4), pp.467-469.
- [58] Mill, B.V., Belokoneva, E.L. and Fukuda, T., 1998. New Compounds with a $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{14}$ -Type Structure: $\text{A}_3\text{XY}_3\text{Z}_2\text{O}_{14}$ (A: Ca, Sr, Ba, Pb; X: Sb, Nb, Ta; Y: Ga, Al, Fe, In; Z: Si, Ge). *ChemInform*, 29(52).
- [59] Jung, I.H., Yoshikawa, A., Fukuda, T. and Auh, K.H., 2002. Growth and structure of $\text{A}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (A = Sr, Ca) compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 339(1-2), pp.149-155.
- [60] Adachi, M., Funakawa, T. and Karaki, T., 2003. Growth of substituted langasite-type $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystals, and their dielectric, elastic and piezoelectric properties. *Ferroelectrics*, 286(1), pp.43-48.

- [61] Wang, Z., Cheng, X., Yuan, D., Pan, L., Guo, S., Xu, D. and Lv, M., 2003. Crystal growth and properties of $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 249(1-2), pp.240-244.
- [62] Shi, X., Yuan, D., Yin, X., Guo, S., Zhang, X. and Li, Z., 2006. Crystal growth and dielectric, piezoelectric and elastic properties of $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystal. *Journal of Crystal Growth*, 293(2), pp.485-488.
- [63] Zhang, S., Kong, H., Xia, R., Zheng, Y., Xin, J. and Shrout, T.R., 2010. Growth and high-temperature electromechanical properties of $\text{Ca}_3\text{NbX}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (X= Ga and Al) piezoelectric crystals. *Solid State Communications*, 150(9-10), pp.435-438.
- [64] Futami, Y., Yokota, Y., Sato, M., Yanagida, T., Kawaguchi, N., Fujimoto, Y., Tota, K., Onodera, K. and Yoshikawa, A., 2012. Optical and scintillation properties of $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystal grown by micro-pulling down method. *Journal of Crystal Growth*, 352(1), pp.129-132.
- [65] Puccio, D., Malocha, D.C. and Chou, M.M., 2003, May. Investigations of STGS, SNGS, CTGS, & CNGS materials for use in SAW applications. In *Frequency Control Symposium and PDA Exhibition Jointly with the 17th European Frequency and Time Forum, 2003. Proceedings of the 2003 IEEE International* (pp. 627-630). IEEE.
- [66] Taziev, R.M., 2010. SAW excitation properties on YX-cut of CNGS and SNGS single crystals. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 57(11).
- [67] Wang, Z., Yuan, D., Cheng, X., Shi, X., Wei, X., Duan, X., Sun, Z., Luan, C., Guo, S., Xu, D. and Lv, M., 2003. Growth and characterization of $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 252(1-3), pp.236-240.
- [68] Qiu, B., Lu, G., Jiao, Y., Wu, C., Zhou, G., Feng, C., Huang, W. and Yang, H., 2011. Study on the structure and surface acoustic wave properties of SNGS and STGS piezoelectric crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(19), pp.5789-5795.
- [69] Heimann, R.B., Hengst, M., Rossberg, M. and Bohm, J., 2003. Growth and optical

- activity of strontium tantalum gallium silicon oxide ($\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, STGS). *Physica Status Solidi (a)*, 198(2), pp.415-419.
- [70] Wang, Z., Yuan, D., Wei, A., Qi, H., Shi, X., Zhang, G., Xu, D. and Lü, M., 2004. Growth and optical activity of $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystal. *Applied Physics A*, 78(4), pp.561-563.
- [71] Ren, J., Zhang, X., Zhang, X., Guo, J., Cheng, R. and Guo, S., 2016. Growth and enhanced electro-elastic properties of Nd^{3+} :CNGS crystals with ordered langasite structure. *Materials Letters*, 167, pp.122-124.
- [72] Zhang, X., Zhou, Y., Ren, J., Lu, D., Yu, H., Wang, Z., Guo, S. and Xu, X., 2016. Growth, thermal and laser properties of a new self-frequency-doubling Yb:CNGS crystal. *CrystEngComm*, 18(28), pp.5338-5343.
- [73] Chen, F., Yu, F., Hou, S., Liu, Y., Zhou, Y., Shi, X., Wang, H., Wang, Z. and Zhao, X., 2014. Crystal growth and characterization of CTGS and Nd:CTGS for self-frequency-doubling applications. *CrystEngComm*, 16(44), pp.10286-10291.
- [74] Zhang, X., Zhang, X., Guo, S., He, J., Han, K., Lou, F., Zhang, B., Wang, R. and Liu, X., 2015. Growth and optical properties of a new CGG-type laser crystal Nd^{3+} :CNGS. *Optical Materials Express*, 5(5), pp.977-985.
- [75] Ren, J., Zhang, X., Zhang, X., Cheng, R., Guo, J., Zhang, X., Yu, F., Huang, B. and Guo, S., 2016. Crystal growth, experimental and theoretical studies on the electronic structure of CNGS and Nd:CNGS. *CrystEngComm*, 18(19), pp.3481-3487.
- [76] Li, J., Zhang, X.T., He, J.L., Guo, S., Ning, J., Lou, F., Zhao, R., Su, X.C., Hou, J. and Zhang, B.T., 2016. 759 fs pulse generation with Nd^{3+} -doped CNGS ordered crystal based on a semiconductor saturable absorber mirror. *Applied Optics*, 55(20), pp.5444-5448.

第二章 Nd:CNCS 和 Yb:CNCS 晶体的生长

本章介绍提拉法 Nd:CNCS 和 Yb:CNCS 晶体的生长，从多晶料合成到晶体生长以及晶体特性研究，并对生长条件进行了分析。Czochralski method 又名提拉法是最常见的熔体生长晶体方法之一，该方法生长周期短通常一周左右，生长过程可观察便于调控，适合生长大尺寸的单晶。CNCS 晶体属于硅酸镓镧构型 (langasite-type)，三方晶系，32 点群。该类晶体物理化学性质稳定，具有相对较好的热传导性能，透过光谱范围宽，是一种新型的激光基质材料。通过稀土离子掺杂，能够实现不同波长的激光输出。

2.1 晶体生长方法及原理

Czochralski method 以创始人波兰科学家 Czochralski[1]的名字命名，是一种从熔融体中通过提拉的方式生长晶体的方法。是目前最常用的体块晶体生长方法之一。提拉法晶体生长的原理(图 2-1)是通过中频加热坩埚，融化放在坩埚中的多晶原料，用固定有籽晶的提拉杆控制提拉速度及转速，将籽晶浸入具有一定过热度的熔体中，调整到合适温度后，开始提拉同时保持籽晶杆转动。适当升温至观察到籽晶与液面接触处发生结晶后，缓慢降温扩大生长获得晶体。整个过程在密闭的炉腔内进行，不同晶体炉腔内充入的气体有所不同。

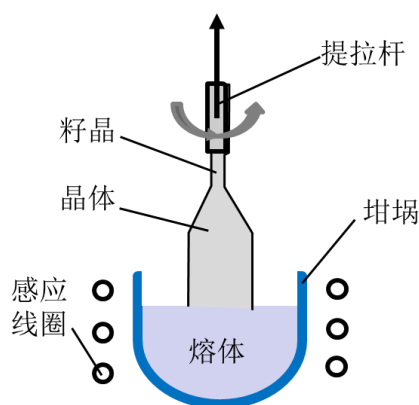


图 2-1 提拉法晶体生长原理图

Fig. 2-1 the schematic of the Czochralski method crystal growth

由于其结构特点，相比其他熔体生长方法，提拉法晶体生长具有特别的优势，

主要为：可在短周期内得到较大体块单晶；沿特定方向生长，晶体缺陷少，光学均一性好；生长过程可视，观察控制方便；生长过程晶体只与液面接触，不因寄生核等原因而产生内部应力[2, 3]。

2.2 多晶料合成与晶体生长

高纯度的多晶原料是获得优质单晶的基础。为保证原材料能够混合均匀并充分反应，CNCS 多晶原料的合成经过以下四个步骤：

配料 → 混料 → 压料 → 烧料

首先，配料过程中要考虑原料的选择以及配置过程中的准确度，尤其对一些具有挥发性的成分，调整配料比来避免组分的偏离非常重要。本论文中生长的晶体采用纯度为 4N 的 CaCO_3 、 Nb_2O_5 、 Ga_2O_3 、 SiO_2 ，以及 5N 的 Nd_2O_3 或 Yb_2O_3 为原料。

以纯 CNCS 原料配置为例，各组分以化学计量比进行配置，反应方程式如下：



对 CNCS 晶体来说， Ga_2O_3 在无氧的生长条件下易被还原成氧化亚镓，其在高温下易挥发，配料过程中根据配料的重量及生长周期的长短，在每 100 g 原料中额外加入 0.2-0.6g Ga_2O_3 ，控制组分防止发生组分偏离而导致晶体质量下降。将配置完成的原料放入玛瑙研钵中进行研磨。

第二步为混料，目的是让原料能够充分混合均匀，是后续烧料过程中反应更充分。将研磨充分的原料放入密封性良好的大塑料圆桶中，原料总量为桶容量的 1/3 左右，将料桶固定到混料机上混料，时间 20-30 h。

将混合均匀的原料包裹在干净塑料薄膜中放入铁铸模具，使用 NYL-600 型油压机进行压结。所选模具内径略小于生长用钛金坩埚内径，直径约 5 cm，便于晶体生长填料。压料过程中要避免污染的掺入。

最后，将压结整齐的料块放入马弗炉中程序加热，反应并生成 CNCS 多晶料。加热初始升温速率要适当缓慢，为使 CaCO_3 分解充分，在 900 °C 左右恒温一段时间，然后 3-5 h 升温至 1100 °C，恒定 24 小时。根据实验的需要，初次生长晶体时可对烧结完的料块进行研磨后二次烧结。

我们采用西安理工大学制造的 TDR(L)-J50A 型单晶炉进行晶体生长，加热中频额定输出功率 2500 kHz (西安泰丰，型号 35-3-2.5)，欧陆控温表控温精度 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，如图 2-2 所示。炉腔内结构模拟见图 2-3。



图 2-2 所用晶体生长设备

Fig 2-2 Crystal growth equipment

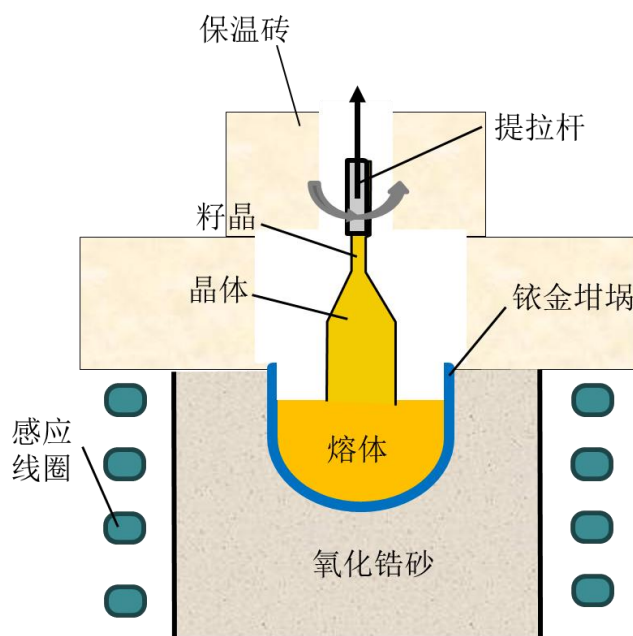


图 2-3 CNGS 晶体生长装置示意图

Fig 2-3 The schematic of the CNGS crystal growth

本论文生长的 Nd:CNGS 和 Yb:CNGS 晶体熔点约 1350 °C，与铂金的熔点 1773 °C 接近，因此我们选用铱金坩埚生长。如图 2-3 所示，温场的设计也非常重要，通过在坩埚上部放置保温砖，坩埚下部使用锆砂保温的方式，确保晶体的正常生长。生长过程中将炉腔抽空后缓慢冲入氮气，炉腔内留有少量氧气(实际生长过程中氮气和氧气的配比将在后文详细介绍)，这样既能保护铱金(坩埚和籽晶杆)不被氧化，又能抑制镱元素的挥发。接下来升温，通过调控电源功率(腔内温度)、提拉速度和晶转速度进行晶体生长。其中温度影响坩埚中熔体对流，合适的温度梯度是获得高质量晶体的重要条件。Nd:CNGS 和 Yb:CNGS 晶体生长时的提拉速度和晶转速度会在下文生长过程中给出。

炉腔封闭好之后开始升温进行晶体生长。首先升高温度至多晶料完全融化，记录完全融化时的温度，升温过程控制在 6 小时左右，继续升温 20 °C 保持恒定 2-3 h，让坩埚中多晶料融化反应混匀。降温至之前记录的温度点，设置晶转速率 6 rpm，将籽晶缓慢摇下至接近熔融液面处，使籽晶温度接近熔体温度。CNGS 晶体在熔融状态下粘度较大，对流慢，热传导效率低，因此生长过程中使用较小的拉速和较大的转速，本论文拉速设定为 0.5-0.8 mmh⁻¹，晶转 6-12 rpm。接下来进行收径，收径前期拉速可适当提高，并缓慢升高温度。待观察到提拉出结晶性良好的晶体后开始降温放肩生长。放肩过程中为避免杂晶的出现要控制放肩角度不易过大，过小生长周期会较长且不易得到大的晶体，一般 60-70° 最佳。待放肩到直径 20-25 mm 左右时，恒温进行等径生长。等径过程中，随着晶体的长大，液面以上的部分散热面积变大，固液界面会趋于过冷，晶体容易外扩，此时需适当缓慢升温。生长结束后升高温度 10-20 °C，提高拉速将晶体从熔体中提出。设定程序分阶段降至室温后取出晶体。降温速率为 10 °C/h，20 °C/h，30 °C/h，40 °C/h 各保持 10 h，直至室温。

图 2-4 为我们按照上述方法成功生长的不同掺杂浓度的 Nd:CNGS 和 Yb:CNGS 晶体。所有晶体均沿[100]向生长。

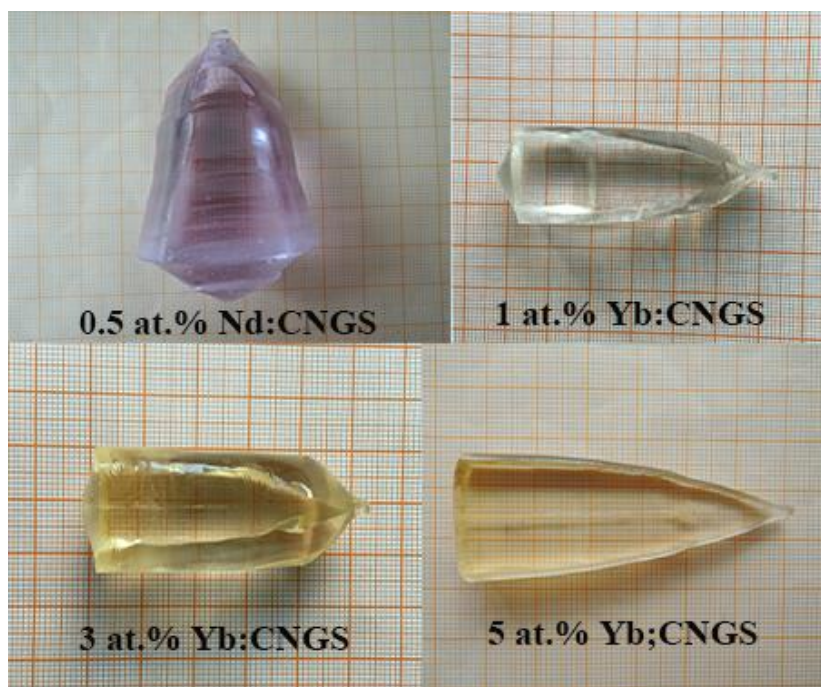


图 2-4 不同掺杂浓度的 Nd:CNGS 晶体和 Yb:CNGS 晶体

Fig 2-4 the as-grown Nd:CNGS and Yb:CNGS crystals with different doping concentration

2.3 晶体特性与生长条件分析

如图 2-4，本论文主要工作围绕 Nd:CNGS 晶体的生长优化及首次生长 Yb:CNGS 晶体。图中 0.5 at.%Nd:CNGS 晶体是优化生长条件后获得的高光学质量大体块单晶，晶体重量 108.6 g，直径超过 30 mm，等径部分长度接近 50 mm，是目前我们生长的最大的稀土离子掺杂 CNGS 晶体。由于体积较大，晶体生长后期散热面积变大，导致晶体下部外扩。下部粘附有颗粒物为晶体表面现象，不影响晶体内部质量。

本论文首次生长 Yb:CNGS 晶体。与钕离子半径(Nd^{3+} , 0.983 Å)相比，镱离子半径(Yb^{3+} , 0.868 Å)与所取代的钙离子半径(Ca^{2+} , 0.99 Å)差别较大。因此镱离子取代之后的晶格间距减小，使原有的晶格发生扭曲形变，内部应力增加，晶体内部更容易开裂及产生絮状物等缺陷。镱离子在晶格中分布是否均匀就尤为重要。具体的生长工艺理论分析在[4]中有详细介绍，在此不再赘述。考虑到以上原因，对 Yb:CNGS 晶体，我们通过分批多次配料混料，增加混料时间的方式，确保所配原料的均匀性。当镱离子掺杂浓度为 1 at.% 和 3 at.%时(图 2-4)，由于掺杂浓度

较低，较易获得高质量的晶体。当掺杂浓度提高到 5 at.% 时，晶体中非常容易产生絮状物，晶体质量降低(图 2-5)。CNGS 晶体熔融状态下粘度较大，熔体内液流较慢，生长过程中若较高含量的 Yb_2O_3 在熔体中分布不均，进入晶体后容易引起晶体内缺陷产生。我们重新切割高质量的 CNGS 晶体作为籽晶，减小放肩角度，降低提拉速度到约 0.4 mmh^{-1} ，同时将生长结束后的初始降温速度调整为 $5 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ，最终获得了图 2-4 中的高质量 5 at.% Yb:CNGS 晶体。该晶体在放肩过程中出现较明显的片状生长特征，经过定向仪进行定向，较窄面为(010)面，较宽面为(001)面，该特征在纯 CNGS 晶体，1 at.% Nd:CNGS 晶体和 5 at.% Yb:CNGS 晶体中都曾出现。我们推断该特征除了跟晶体结构有关之外，生长过程中的温场也是一个重要的影响因素，与掺杂稀土离子及掺杂浓度无确定关系。该特征使 CNGS 晶体在加工使用中具有便利性。



图 2-5 前期生长的 5 at.% Yb:CNGS 晶体

Fig 2-5 The 5 at.% Yb:CNGS crystal growth in the early period

Nd^{3+} 和 Yb^{3+} 掺入 $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 晶体后取代其中的 Ca^{2+} 格位，晶体结构的分析及掺入稀土离子后电荷不守恒的问题将在本论文第二章晶体结构部分详细描述。特别的，通过图 2-4 可以看出，三种组分的 Yb:CNGS 晶体颜色不尽相同，通过对相关文献报道[5-7]的分析结合我们的生长经验，所生长 CNGS 晶体的颜色受生长气氛影响较大。在 Nd:CNGS 晶体生长过程中我们控制炉腔的气氛为 N_2 加少量 O_2 ， N_2 用于保护铌金坩埚不被氧化，少量 O_2 抑制镱元素的挥发。表 2-1 中，在氧气含量低的情况下生长的低浓度的 1 at.% Yb:CNGS 晶体无色透明，与文献[8, 9]无氧或低氧情况下生长获得无色晶体的报道相符合。但炉腔内氧分压低会导致熔体中氧含量偏离化学计量比，产生氧空位从而导致色心缺陷的出现。在生长较高浓度掺杂的 CNGS 晶体时我们提高腔内氧气含量，减少晶体中氧空

位的数量，生长晶体呈淡黄色，吸收光谱显示晶体在 460 nm 附近有吸收峰，这与晶体中存在氧空位缺陷有关[10]。

表 2-1 不同掺杂浓度 Yb:CNGS 晶体的生长气氛

Table 2-1 The growth atmosphere of different doping concentration of Yb:CNGS

晶体	生长气氛	颜色
1 at.% Yb:CNGS	N ₂ + 微量 O ₂	无色
3 at.% Yb:CNGS	N ₂ + 3vol% O ₂	淡黄色
5 at.% Yb:CNGS	N ₂ + 1vol% O ₂	淡黄色

2.4 本章小结

利用提拉法生长了 Nd:CNGS 和 Yb:CNGS 晶体，介绍了提拉法的生长原理及生长设备。详细介绍了生长原料的制备过程，生长过程的参数控制，温场设计，气氛选择。掺镱晶体因离子半径与取代位置钙离子半径差别较大，更难生长，尤其是高浓度掺杂易出现缺陷。为获得高质量晶体我们改进生长工艺，通过选用高质量的 CNGS 籽晶，减小放肩角度，降低提拉速度，同时降低梯度降温速率的方式，最终获得不同掺杂浓度的高质量 Yb:CNGS 晶体。描述了晶体片状生长的特征，分析了生长气氛对晶体生长的影响。

参考文献

- [1] Czochralski, J., 1918. *Z. Phys. Chem.*, 92(1), pp.219-221.
- [2] 张克从, 张乐滢, 晶体生长科学与技术, 科学出版社, 1997.
- [3] 石绪忠, CNCS 和 CTGS 晶体的生长及性能研究, 博士学位论文, 山东大学, 2007.
- [4] 任俊宇, Re:CNCS(Re=Nd,Er,Tm)晶体的生长以及结构性能的研究, 硕士学位论文, 山东大学, 2017.
- [5] Chen, F., Yu, F., Hou, S., Liu, Y., Zhou, Y., Shi, X., Wang, H., Wang, Z. and Zhao, X., 2014. Crystal growth and characterization of CTGS and Nd:CTGS for self-frequency-doubling applications. *CrystEngComm*, 16(44), pp.10286-10291.
- [6] 张晓彤, Nd:CNCS 晶体生长及性质研究, 硕士学位论文, 山东大学, 2015.
- [7] Zhang, X., Zhou, Y., Ren, J., Lu, D., Yu, H., Wang, Z., Guo, S. and Xu, X., 2016. Growth, thermal and laser properties of a new self-frequency-doubling Yb:CNCS crystal. *CrystEngComm*, 18(28), pp.5338-5343.
- [8] Yokota, Y., Sato, M., Tota, K., Kurosawa, S., Onodera, K. and Yoshikawa, A., 2013. Effects of growth atmosphere on crystal growth and optical properties for $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystals. *Ferroelectrics*, 449(1), pp.147-153.
- [9] Futami, Y., Yokota, Y., Sato, M., Yanagida, T., Kawaguchi, N., Fujimoto, Y., Tota, K., Onodera, K. and Yoshikawa, A., 2012. Optical and scintillation properties of $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystal grown by micro-pulling down method. *Journal of Crystal Growth*, 352(1), pp.129-132.
- [10] Zhang, X., Loiko, P., Serres, J.M., Mateos, X., Ren, J., Wang, Z., Guo, S., Xu, X., Vilejshikova, E., Griebner, U. and Petrov, V., 2017. Highly-efficient laser operation of a novel trigonal silicate crystal $\text{Yb}^{3+}:\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. *Optical Materials Express*, 7(10), pp.3626-3633.

第三章 Nd:CNGS 和 Yb:CNGS 晶体的结构与热学性质

本章主要研究 $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 晶体的结构和热学性质。CNGS 晶体为三方晶系，32 点群， P_{321} 空间群(图 3-1)。该晶体物理学轴和结晶学轴的关系如下图所示，X、Y、Z 轴为物理学轴，a、b、c 轴为结晶学轴。X 和 Z 轴与 a 和 c 轴平行，三个物理学轴符合右手定则，Y 轴垂直于 X 和 Z 轴。使用晶体 X-Ray 粉末衍射技术，对晶体结构进行分析，使用 Rietveld 方法对衍射图谱精修。测量晶体密度，比热，热膨胀等性质，计算晶体的热导率，并把 Nd:CNGS 和 Yb:CNGS 晶体做了比较。

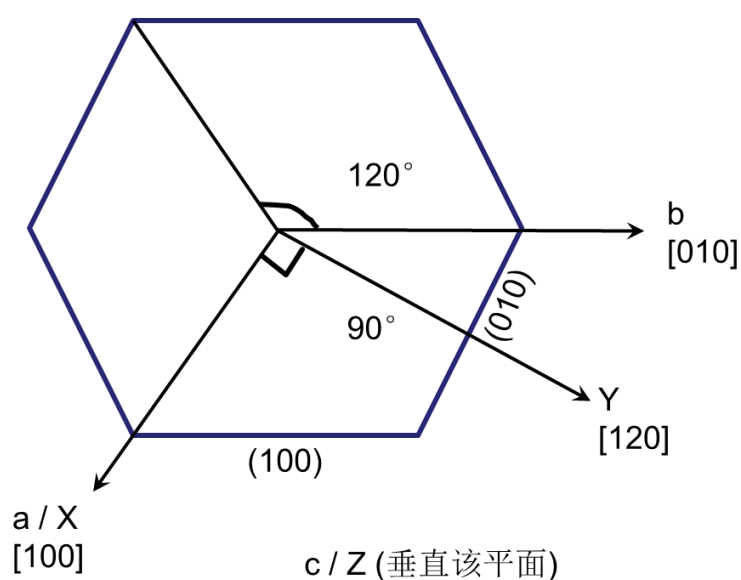


图 3-1 CNGS 晶体物理学轴、结晶学轴图示

Fig 3-1 The illustration of the physics axis and crystallographic axis of CNGS crystal

3.1 晶体的结构

3.1.1 密度

根据阿基米德原理，利用排水法测量了不同掺杂浓度 Yb:CNGS 晶体的密度。密度的测量与晶体的质量和体积有关，质量使用高精度天平称量，但提拉法生长的晶体外形不规则，无法直接计算晶体的体积，采用排水法，将整块晶体放入一定容量的水中，排除水的体积即为所放入晶体的体积。晶体的密度可用于晶体热导率的计算。具体测量及计算方法如下：

$$\rho_{cry} = \frac{m}{m_1} \rho_{wat} \quad (3-1)$$

式中, ρ_{cry} 为晶体的密度, m 为晶体在空气中的质量, m_1 是晶体排水的质量, ρ_{wat} 为室温下水的密度(15°C, 0.999 g/cm³)。实验过程为减小误差需要如下操作:

- 1) 尽可能大的晶体块能够减少误差;
- 2) 晶体要完全浸没在水中避免接触烧杯壁并固定(避免移动);
- 3) 选用极细的尼龙丝悬吊晶体, 其体积可忽略不计;
- 4) 所使用水的密度要与测量时温度相对应。

将排水法计算得到的数值和利用晶体 XRPD 数据得到的晶格常数计算得到晶体密度进行比较。理论密度利用下方公式进行计算:

$$\rho_{theo} = \frac{MZ}{N_A V} \quad (3-2)$$

式中, ρ_{theo} 为晶体的理论密度, M 为晶体的摩尔质量, $Z=1$ 为晶体单胞中的分子的个数, 阿伏伽德罗常数 $N_A=6.022 \times 10^{23}/mol$, V 为晶体单胞体积。排水法测量值与通过晶格常数计算得到的理论值结果显示这两种方法得到的密度数值基本一致。理论值稍大于测量值, 随着掺杂浓度的升高, 晶体的密度变大。

表 3-1 不同掺杂浓度 Yb:CNGS 晶体密度

Table 3-1 The crystals density of Yb:CNGS

	M (g/mol)	V (nm ³)*	ρ_{cry} (g/cm ³)	ρ_{theo} (g/cm ³)
1 at. %	706.461	0.28236	4.143	4.155
3 at. %	714.439	0.28230	4.159	4.22
5 at. %	722.417	0.28221	4.171	4.251

*晶胞体积根据 XRPD 测量数据获得

3.1.2 晶体 X 射线粉末衍射

利用 X 射线(X-Ray)粉末衍射技术(XRPD)对 Yb:CNGS 晶体的结构进行分析, 这是当前确定材料结构普遍采用的方法。晶体是由大量微观物质单位(原子, 离子, 分子等)按照一定规则有序排列的结构, 相当于光栅, 当确定波长的 X-Ray 照射到晶体时, 散射光会发互相干涉, 强度会发射强弱变化, 通过该技术可以测得

晶体的衍射图谱。使用 Bruker-AXS 公司生产的 X-Ray 粉末衍射仪(型号 D8 Advance), 使用辐射源为波长 1.54056 \AA 的 Cu-K α 衍射光束单色仪。测量数据衍射峰范围为 10° - 70° , 测量步长为 $0.02^\circ/0.05^\circ$ 。通常的, 衍射测量原理可用布拉格方程来表述:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (3-3)$$

式中 d_{hkl} 为晶面面间距, θ 为衍射角, n 为衍射级数(正整数), λ 是 X-Ray 的波长。通过测量的 X-Ray 衍射峰所对应的衍射角 θ 可计算获得波长 λ 及晶面面间距 d_{hkl} , 从而对晶体结构排列进行分析。将测量得到晶面面间距 d_{hkl} 与已知的标准卡片对比, 就可以得到所测量晶体的基本结构。

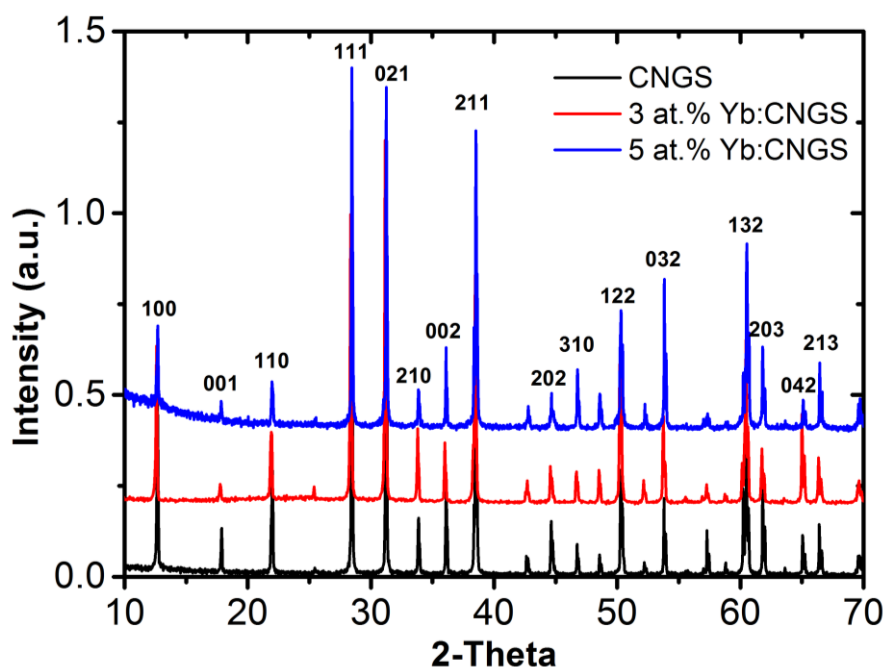


图 3-2 Yb:CNGS 晶体 XRPD 衍射数据

Fig 3-2 The XRPD patterns for Yb:CNGS crystal powder

通过 Search-Match 软件对 XRPD 衍射谱进行分析, 与 CNGS 标准卡片中的峰位置吻合, 所生长晶体的衍射峰位置一致, 系同一物相, 且均属于三方晶系。3 at.% Yb:CNGS 的晶格常数为 $a = b = 8.0890 \text{ \AA}$, $c = 4.9815 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 282.30 \text{ \AA}^3$, 5 at.% Yb:CNGS 的晶格常数为 $a = b = 8.0779 \text{ \AA}$, $c = 4.9750 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 282.21 \text{ \AA}^3$ 。与 CNGS 晶体(ICSD card #51-0178, $a = b = 8.0966$

\AA , $c = 4.9828 \text{ \AA}$, $V=282.88 \text{ \AA}^3$)数据差别不大。细微差别主要与掺入的镱离子以及测量过程中的误差有关。

3.1.3 晶体结构

利用 Rietveld 方法对 3 at.% Yb:CNGS 晶体粉末衍射图谱精修。以下是对室温条件下的 XRPD 数据以及 Rietveld 精修的数据对比。从图 3-3 中蓝线可知, 精修后的数值与实验测量值差别不大。根据 Rietveld 数据得到 Yb:CNGS 晶体的结构图(图 3-4), 在 $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 结构中, 有四种不同的阳离子格位, 从图中右侧可清楚的知道, 它们分别是有八个氧配位的十二面体(Ca, Yb)O₈, 六个氧配位的八面体 NbO₆, 以及两种大小不同的四个氧配位的四面体格位, 在 CNGS 晶体中每种阳离子只占据其中一种阳离子格位, 掺入的镱/钕离子取代钙离子格位。

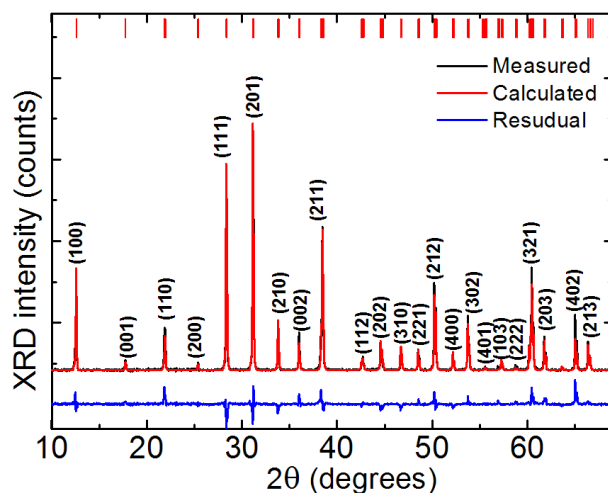


图 3-3 常温 3 at.% Yb:CNGS 晶体粉末衍射数据(密勒指数): 黑线为测量数据, 红线为 Rietveld 精修后数值, 蓝线为差值

Fig 3-3 The XRPD data of 3 at.% Yb:CNGS crystal powder at room temperature (with Miller's indices): the measured (black line), the calculated results after Rietveld refinement (red line) and the differential (blue line)

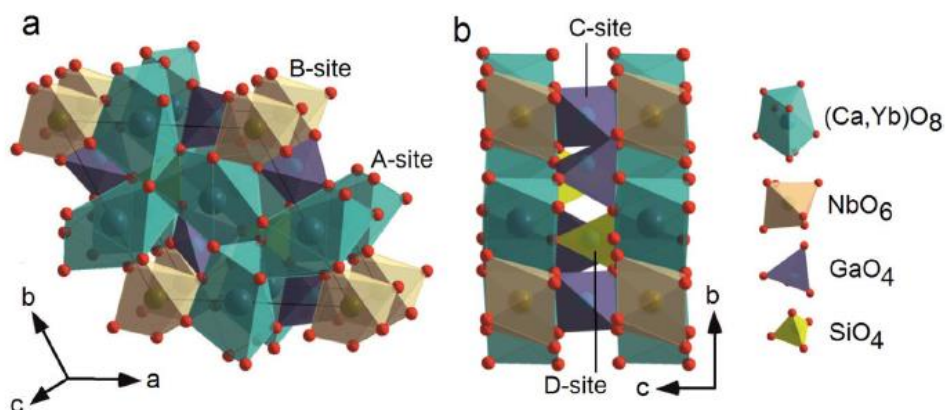


图 3-4 根据 Rietveld 精修后得到的 Yb:CNCS 晶体结构

Fig 3-4 The Yb:CNCS structure according to the data from the Rietveld refinement

在表 3-2 和 3-3 中,列出了 Rietveld 精修后得到的四个阳离子 Wyckoff 位置、原子坐标(x, y, z)和选定的原子间距离(Ca-O, Si-O, Nb-O, Ga-O 和 Ca-Ca)。Ca²⁺只占据 Wyckoff 位置 3e, 具有较长的 Ca-O 距离, 从 2.33 到 2.82Å。Nb⁵⁺、Ga³⁺、Si²⁺分别占据 1a、3f、2d 位置。Yb:CNCS 晶体具有较长的 Ca-Ca 距离 4.20-4.98Å, 表明该晶体不易因高浓度掺杂而产生浓度猝灭。

表 3-2 Rietveld 精修后得到的 3 at.% Yb:CNCS 晶体原子坐标

Table 3-2 The atomic coordinates of 3 at.% Yb:CNCS obtained after the Rietveld refinement

Sit	Wyckoff	Occupancy	x	y	z
Ca	3e	0.97	0.419(2)	0	0
Yb	3e	0.03	0.492(2)	0	0
Nb	1a	1	0	0	0
Si	2d	1	1/3	2/3	0.557(5)
Ga	3f	1	0.742(1)	0	1/2
O1	2d	1	1/3	2/3	0.257(8)
O2	6g	1	0.495(6)	0.326(7)	0.300(9)
O3	6g	1	0.236(6)	0.099(5)	0.759(5)

表 3-3 Rietveld 精修后得到的 3 at.% Yb:CNGS 的原子间距离

Table 3-3 Selected interatomic distances for 3 at% Yb:CNGS obtained after Rietveld refinement

Cation	Atom	Distance, Å	Cation	Atom	Distance, Å
Ca	O1×2	2.74(4)	Si	O1	1.49(9)
	O1×2	2.35(5)		O1×3	1.53(5)
	O1×2	2.82(4)	(Si-O) _{av}		1.515
	O1×2	2.33(5)	Nb	O3×6	2.05(4)
(Ca-O) _{av}		2.563	(Nb-O) _{av}		2.05(4)
Ca	Ca×4	4.20(1)	Ga	O3×2	1.76(3)
	Ca'×2	4.9810(1)		O2×2	1.98(5)
(Ca-Ca) _{av}		4.591	(Ga-O) _{av}		1.826

3.2 热学性质

热学性质是晶体的重要性质，是衡量激光增益介质性能的一个重要参数。高比热的晶体可能具有更高的抗光损伤阈值，晶体在高功率激光的泵浦下，在晶体内部会产生大量的热，从而产生各种热效应[1-3]，如热透镜效应，热致双折射等。这种热效应在晶体中不是均匀存在的，当温度继续升高，一些热膨胀各向异性较大，热导率低的晶体就会很容易破碎。这些都会影响固体激光器的性能。有潜力的激光晶体要求具有大的比热，小的热膨胀特性以及高的热导率[4-6]。根据 Nd:CNGS 晶体的热学性质对比研究显示，不同掺杂浓度的晶体比热，热膨胀，热扩散等相差不大且呈现相同的变化趋势。本节主要研究 5 at.% Yb:CNGS 晶体的热学性质。

3.2.1 比热，热膨胀

比热是单位质量的物质在改变单位温度时吸收或者放出的热量。对激光晶体来说，比热越大晶体中产生同样的热量时，温度变化就越小，晶体就更不容易损

坏，光损伤阈值就高。

利用差热扫描量热仪(Perkin Elmer Diamond: DSC)测试了 Yb:CNGS 晶体的比热(图 3-5)。温度测试范围为 20 -300 °C，加热速度 10 °C /min，测试之前要将空置样品盘加热到 300 °C 后恒温 15 分钟校准基线。

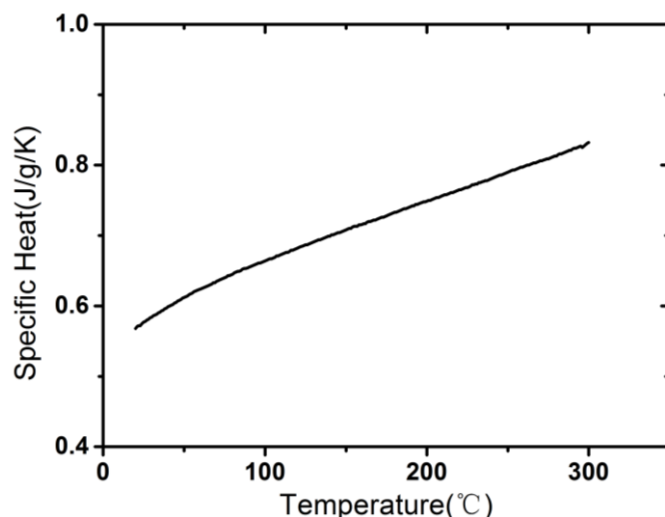


图 3-5 5 at.% Yb:CNGS 晶体比热随温度变化曲线

Fig 3-5 The specific heat of the 5 at.% Yb:CNGS

从上图中可以看到，Yb:CNGS 晶体比热随温度升高不断变大，且基本呈线性增长。与文献[7]中无掺杂 CNGS 晶体相比有所下降，掺杂浓度的不同不会过多的影响晶体的比热，在 20 - 300 °C 温度范围，Nd:CNGS ($0.54 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ - $0.84 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$)与 Yb:CNGS ($0.568 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ - $0.832 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$)晶体的比热差别不大。晶体的比热更多的与基质材料有关，不同掺杂浓度不同掺杂离子对比热影响不大。

热膨胀通常指外压强不变的情况下，当温度变化时，晶体的体积发生变化的现象。晶体应变可用应变张量表示，当晶体发生微小的温度变化 ΔT ，可以看作晶体的应变是均匀的，应变张量所有分量和温度变化 ΔT 成正比。应变张量为对称张量，对 CNGS 晶体而言，只有两个独立的热膨胀系数 α_{11} 和 α_{33} ，即沿物理学 x 轴和 y 轴的热膨胀系数应基本相同。使用由 Perkin-Elmer 公司生产的热机械分析仪(TMA , Thermal Mechanical Analyzer)测量了 Yb:CNGS 晶体沿 x、y、z 三个方向从室温至 500 °C 的热膨胀性能(图 3-6)。线性热膨胀系数 α 根据以下公式计算：

$$\alpha(T_0 \rightarrow T) = \frac{\Delta L}{L} \frac{1}{\Delta T} \quad (3-4)$$

式中, L 为晶体在 T_0 温度时的长度, ΔL 为晶体在 T 与 T_0 温度时的长度差, 温度差 $\Delta T = T - T_0$ 。从图 3-6 中可以看出, Yb:CNGS 晶体在室温至 500 °C 区间范围的热膨胀随着温度的升高正增长, 即在晶体受热时, 晶体各个方向都在膨胀。三个方向热膨胀差别不大, 各向异性小, 使晶体在高温条件下的晶格畸变减少, 晶体更易生长, 在温度变化时, 晶体不同方向上的形变差别不大, 降低了因内部应力不均匀产生损伤的可能性, 有利于晶体激光方面的应用。热膨胀曲线通过线性拟合, 斜率即为热膨胀系数。通过拟合得到 Yb:CNGS 晶体 x、y、z 三个方向的热膨胀系数分别为 $5.73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $5.92 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $5.49 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。x 和 y 向热膨胀系数较 z 向略大, x 和 y 向的差别与测量过程中产生的误差有关。

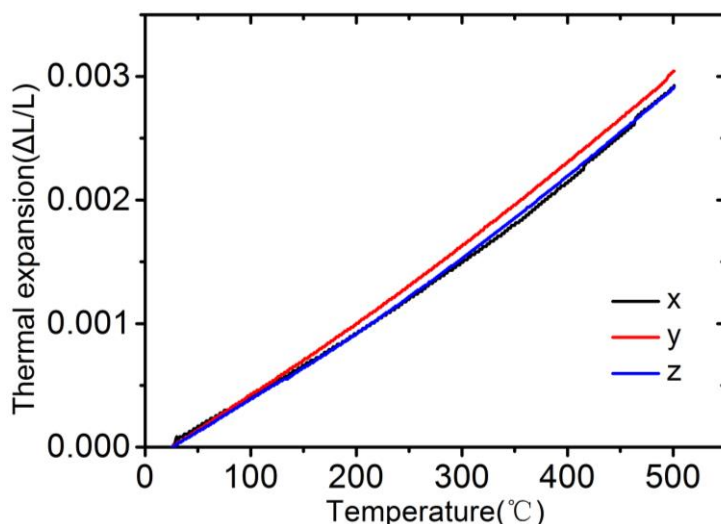


图 3-6 热膨胀曲线

Fig 3-6 The thermal expansion of the Yb:CNGS

3.2.2 热扩散, 热导率计算

热扩散系数是晶体重要热学性质, 决定了晶体热导率及作为激光晶体材料的应用。热扩散系数也是一个二阶张量[6], 对 CNGS 晶体来说有 λ_{11} 和 λ_{33} 两个独立的热扩散系数。当前测量热扩散系数的方法主要分为稳态法和瞬态法两种[7]。本论文利用闪光法, 测试仪器为德国耐驰(Netsch)公司 LFA 447 型热扩散仪。其结构简单, 利用氙灯产生脉冲打在晶体样品下表面加热, 利用红外探测器测量晶体温度变化, 即可得出晶体的热扩散系数。

对于 CNGS 和 Re:CNGS(Re=Nd, Yb, Er, Tm)晶体, x 和 y 向的热扩散系数要小于 z 向的热扩散系数, 本论文测量了 Yb:CNGS 晶体 z 向方形片($6\times 6\times 2\text{mm}^3$)的热扩散系数随温度的变化曲线。测试温度范围 30-300°C, 测试点间隔约 30°C, 计取 10 个测试点热扩散系数值。图 3-7 为 z 切向 Yb:CNGS 晶体热扩散系数随温度变化情况。可以看出热扩散系数随温度变化较为明显, 随着温度升高逐渐减小, 在高温下热扩散系数减小趋势放缓, 这与其他 Re:CNGS 晶体呈现出来的趋势相同, 且掺杂浓度和不同的掺杂离子对 CNGS 晶体的热扩散性能影响不大。

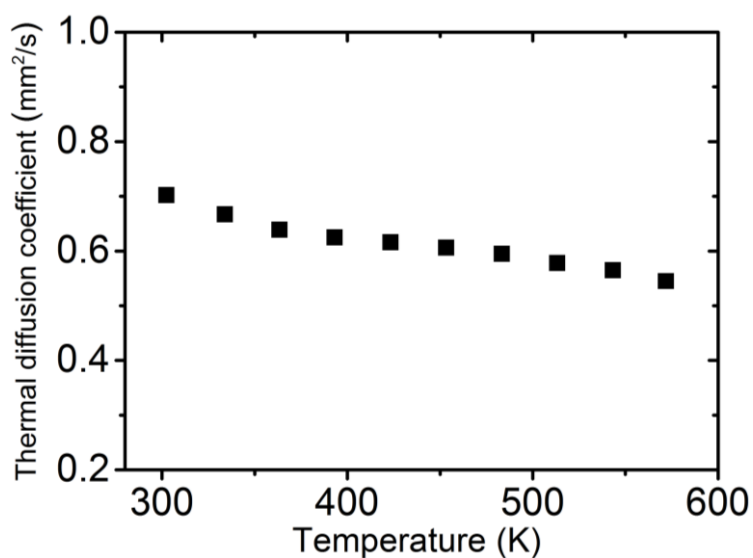


图 3-7 沿 z 方向 Yb:CNGS 晶体的热扩散系数

Fig 3-7 The thermal diffusion coefficient of the z-cut Yb:CNGS

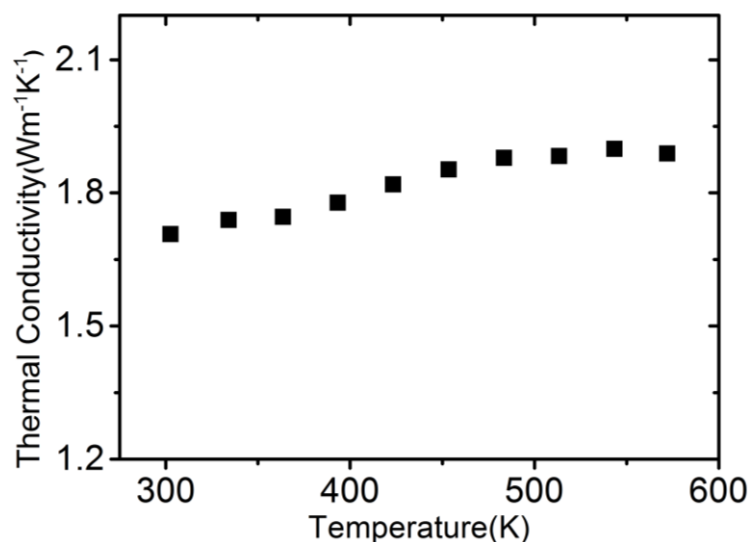


图 3-8 沿 z 方向 Yb:CNGS 晶体的热导率

Fig 3-8 The thermal conductivity of the z-cut Yb:CNCS

热导率即热导系数，是物质导热能力的量度。单位时间在单位温度梯度上经单位面积所传递的热量，是衡量晶体热传导能力的重要参数之一。作为激光增益介质，高的热导率能够使晶体在内部产生热量时，更快地通过热传导的方式散热，减小热透镜、热致双折射效应带来的对激光性能的影响，高热导率的晶体更能够具有高的抗光损伤阈值。

热导率是二阶对称张量，一般通过以下公式计算[8]:

$$K_{ij}(T) = \rho \lambda_{ij}(T) C_p(T) \quad (3-5)$$

式中， ρ 为晶体密度， $\lambda_{ij}(T)$ 为热扩散系数， $C_p(T)$ 为比热。结果如图 3-8 所示。热导率随温度升高而缓慢变大，且基本成线性变化，与之前报道的其他 Re:CNCS 晶体趋势相近。Yb:CNCS 晶体 z 方向样品室温下的热导率约为 $1.72 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。与之前报道的 Nd:CNCS($2.13 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)和 Tm:CNCS($2.14 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)晶体数值相比偏小，与 Er:CNCS ($1.723 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)晶体热导率相近。相比较其他常用的 Yb^{3+} 掺杂激光晶体，Yb:CNCS 热导率与 Yb:YCOB($2.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)[9]，Yb:KYW($3.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)[10, 11] 相差不大；与 Yb:YAG 晶体的热导率($11 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)[12]和 Yb:YVO₄ 晶体的热导率($5.23 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)[13, 14]相比较小。因此在连续泵浦激光实验过程中，如何处理好晶体的散热，以及晶体中的热效应等问题很重要。

3.3 本章小结

本章主要研究了 Yb:CNCS 的结构和热学性质，并与其他 Re:CNCS(Re= Nd, Er, Tm)晶体做了对比。主要内容总结如下：

1. 测量了不同掺杂浓度的 Yb:CNCS 晶体的密度，并利用晶体 XRPD 数据得到的晶格常数计算了晶体理论密度，两者数值基本吻合。测量了 X 射线晶体粉末衍射数据，计算了晶胞参数，并与 CNCS 标准卡片匹配，证明所生长的 Yb:CNCS 晶体与 CNCS 为同一物相。

2. 利用 Rietveld 方法对 3 at.% Yb:CNCS 晶体粉末衍射图谱精修。得出 Rietveld 精修后的阳离子 Wyckoff 位置、原子坐标(x, y, z)和选定的原子间距离。Yb:CNCS 晶体具有较长的 Ca-Ca 距离 $4.20\text{-}4.98\text{\AA}$ ，表明该晶体不易因高浓度掺

杂而产生浓度猝灭。

3. 测量了 5 at. % Yb:CNGS 晶体的比热, 热膨胀和热扩散系数, 并计算了晶体的热导率。与其他 Re:CNGS(Re= Nd, Er, Tm)晶体做了对比。Yb:CNGS 晶体热膨胀各向异性小, 热导率适中。Re:CNGS 晶体的热学性质相近, 呈现相同的趋势。

参考文献

- [1] Farrukh, U.O. and Brockman, P., 1993. Temperature distribution in side-and end-pumped laser crystal rods: temporal and spatial variations. *Applied Optics*, 32(12), pp.2075-2081.
- [2] Blows, J.L., Dawes, J.M. and Omatsu, T., 1998. Thermal lensing measurements in line-focus end-pumped neodymium yttrium aluminium garnet using holographic lateral shearing interferometry. *Journal of Applied Physics*, 83(6), pp.2901-2906.
- [3] Comaskey, B., Moran, B.D., Albrecht, G.F. and Beach, R.J., 1995. Characterization of the heat loading of Nd-doped YAG, YOS, YLF, and GGG excited at diode pumping wavelengths. *IEEE journal of quantum electronics*, 31(7), pp.1261-1264.
- [4] 姚彬, Cr:Nd:YVO₄ 自调制激光晶体生长及性能研究, 硕士学位论文, 山东大学, 2010。
- [5] 于浩海, 新型系列钒酸盐晶体生长及其脉冲能量增强效应研究, 博士学位论文, 山东大学, 2008。
- [6] 肖定全, 王民, 晶体物理学, 四川大学出版社, 1989。
- [7] 张晓彤, Nd:CNCS 晶体的生长及性质研究, 硕士学位论文, 山东大学, 2015。
- [8] 邱宏伟, 钟鹤裕, 李红军, 邓佩珍, 徐军, 陈伟, Yb:YAG 晶体的热学性质, 中国激光, 29(2), 173-175, 2002。
- [9] Valentine, G.J., Kemp, A.J., Birkin, D.J.L., Burns, D., Balembois, F., Georges, P., Bernas, H., Aron, A., Aka, G., Sibbett, W. and Brun, A., 2000. Femtosecond Yb:YCOB laser pumped by narrow-stripe laser diode and passively modelocked using ion implanted saturable-absorber mirror. *Electronics Letters*, 36(19), pp.1621-1623.
- [10] Lagatsky, A.A., Brown, C.T.A. and Sibbett, W., 2004. Highly efficient and low threshold diode-pumped Kerr-lens mode-locked Yb:KYW laser. *Optics Express*, 12(17), pp.3928-3933.
- [11] Liu, H., Nees, J. and Mourou, G., 2001. Diode-pumped Kerr-lens mode-locked

- Yb:KY(WO₄)₂ laser. *Optics Letters*, 26(21), pp.1723-1725.
- [12] Uemura, S. and Torizuka, K., 2005. Center-wavelength-shifted passively mode-locked diode-pumped ytterbium (Yb): yttrium aluminum garnet (YAG) laser. *Japanese journal of applied physics*, 44(3L), p.L361.
- [13] Kisel, V.E., Troshin, A.E., Shcherbitsky, V.G., Kuleshov, N.V., Matrosov, V.N., Matrosova, T.A., Kupchenko, M.I., Brunner, F., Paschotta, R., Morier-Genoud, F. and Keller, U., 2005. Femtosecond pulse generation with a diode-pumped Yb³⁺:YVO₄ laser. *Optics Letters*, 30(10), pp.1150-1152.
- [14] Kränkel, C., Fagundes-Peters, D., Fredrich, S.T., Johannsen, J., Mond, M., Huber, G., Bernhagen, M. and Uecker, R., 2004. Continuous wave laser operation of Yb³⁺:YVO₄. *Applied Physics B*, 79(5), pp.543-546.

第四章 Nd:CNCS 和 Yb:CNCS 晶体的光谱性质

本章从晶体的折射率测量入手,测得不同波长下 Yb:CNCS 晶体的折射率并利用 Sellmeier 方程进行拟合。测量了 Yb:CNCS 晶体从室温到 6 K 温度范围的偏振吸收光谱和偏振荧光光谱,并测量了荧光寿命。偏振吸收光谱显示, Yb:CNCS 晶体的吸收峰位于 978 nm 附近,低温下显示为非常清楚的双峰值结构,分别位于 977 和 979 nm 处。根据低温吸收和发射光谱研究了镱离子在 CNCS 晶体中的 Stark 能级,计算了 CNCS 晶体的 ${}^2F_{7/2}$ 和 ${}^2F_{5/2}$ 能级重心并和其他常见镱离子掺杂晶体做了对比。计算了室温下的偏振吸收截面,并分别使用倒易算法和 Fuchtbauer-Ladenburg 公式计算了室温偏振发射截面(3 at.% Yb:CNCS 晶体),两种方法计算获得的发射截面相近但有一定偏差。3 at.% Yb:CNCS 晶体发射光谱最强峰位于 1014 nm 附近。计算了 Yb:CNCS 晶体的偏振增益截面。利用共焦显微拉曼光谱仪测量了四种几何配置 Yb:CNCS 晶体的偏振拉曼光谱。

4.1 晶体折射率

折射率是影响晶体非线性应用的重要性质,获得精确的折射率能够提高晶体相位匹配角度计算的准确性。同时也可用于计算晶体发射截面等重要参数。CNCS 为正单轴晶体,光在晶体中(非光轴方向)传播会发生双折射现象。入射波长不同折射率不同。使用德国 Trioptics GmbH 公司生产的高精度全自动折射率测量仪(HR Spectromaster)测量不同波长入射 CNCS 晶体的折射率,测量精度为 2×10^{-6} 。测试用样品为直角棱镜,信号(不同波长光线)垂直其中一直角边并垂直于光轴(z 轴)入射表述的不清楚,探测器探测折射光信号,计算得出 CNCS 晶体折射率 n_o 和 n_e 值。将得到的折射率数值代入 Sellmeier 方程进行拟合[1]:

$$n_{(o,e)}^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} + D\lambda^2 \quad (4-1)$$

式中, A 、 B 、 C 与 D 为 Sellmeier 色散系数, $n_{(o,e)}$ 为晶体的折射率, λ 为信号光源波长。表 4-1 为所测量的 1 at.% Yb:CNCS 晶体从 356-643 nm 波段的折射率数值。此前我们测量的不同掺杂浓度 Nd:CNCS 晶体的折射率数据显示,不同掺杂浓度晶体的折射率值在小数点后第三位出现差异,色散系数约在小数点后第四位

出现不同,说明不同掺杂浓度对晶体的折射率影响不大。为实验精确,选择无色的 1 at.% Yb:CNGS 晶体进行测量。拟合结果如图 4-1 所示,拟合后曲线与实际测量值吻合。根据拟合结果,色散系数的数值记录在表 4-2 中,将色散系数代入 Sellmeier 色散方程可以得到 Yb:CNGS 晶体对不同波长的折射率数值。

表 4-1 1 at.% Yb:CNGS 晶体折射率

Table 4-1 The refractive index of the 1 at.% Yb:CNGS

Wavelength	n_o	n_e
365.02	1.84409	1.96826
404.66	1.82713	1.93893
435.83	1.81752	1.92307
479.99	1.80741	1.9069
546.08	1.79705	1.89081
587.56	1.79236	1.88372
643.85	1.78744	1.87637

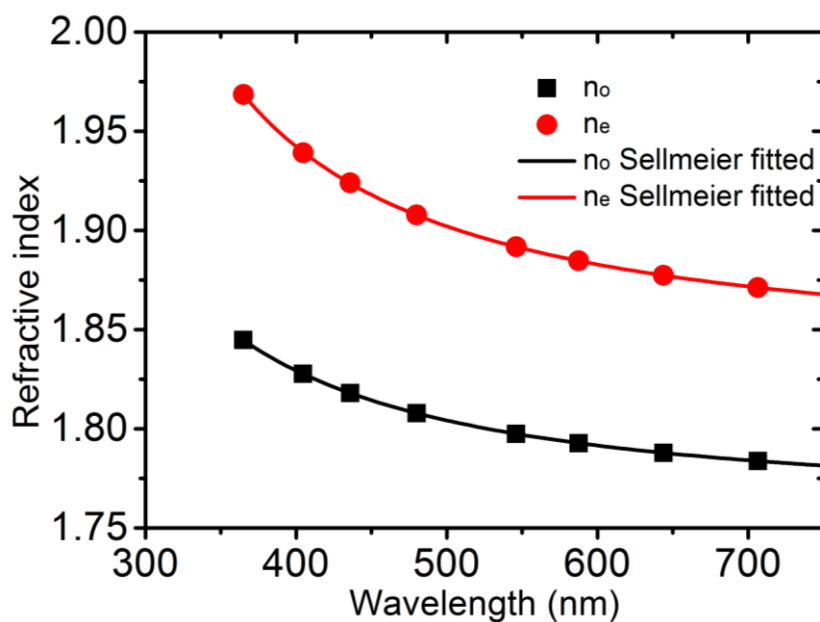


图 4-1 Yb:CNGS 折射率拟合曲线

Fig 4-1 The Sellmeier fitting of the Yb:CNGS

表 4-2 Yb:CNGS 晶体的 Sellmeier 系数

Table 4-2 The Sellmeier coefficient of the Yb:CNGS

<i>Sellmeier</i>	n_o	n_e
A	3.1234	3.4126
B	0.0298	0.0435
C	0.0261	0.0394
D	0.0131	0.0188

4.2 晶体偏振吸收光谱

研究掺稀土离子激光材料的吸收光谱是了解材料激光性能的重要手段。晶体吸收能量后从低能级跃迁到高能级产生吸收光谱，根据吸收光谱可分析晶体能级跃迁，计算晶体的吸收截面，匹配晶体实现激光输出所需要的泵浦源波长。利用 Varian CARY-5000 分光光度计测量了 Yb:CNGS 晶体的偏振透过光谱和吸收光谱。所用样品为 a 向 3 mm 长，前后通光面光学抛光。在室温下，透过光谱在 980 nm 附近出现双峰结构，这与 Yb³⁺在 CNGS 晶体中的能级结构有关。图 4-2 为室温下不同掺杂浓度 Yb:CNGS 晶体的偏振透过光谱对比。随着掺杂浓度的升高晶体在 900-1020 波段的吸收明显增强， σ 偏振吸收要略高于 π 偏振方向。在 980 nm 附近不同掺杂浓度晶体的透过谱均显示双峰结构 (977, 979 nm)。

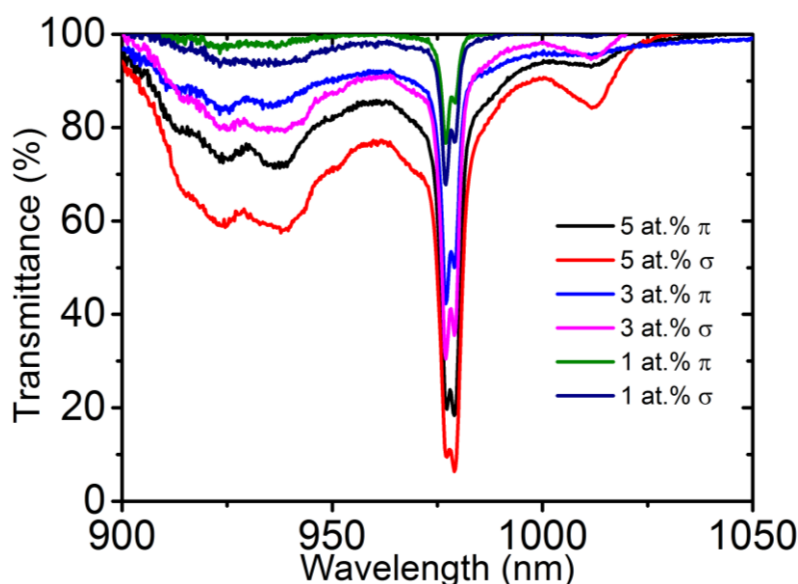


图 4-2 室温下，不同掺杂浓度 Yb:CNGS 晶体的偏振透过光谱

Fig 4-2 The polarized transmission spectrum of different doping concentrations Yb:CNGS at room temperature

考虑到不同掺杂浓度晶体光谱具有相似特征，我们主要对 3 at.% Yb:CNGS 晶体进行分析。同样采用 Varian CARY-5000 分光光度计测量了该晶体的偏振吸收光谱，并利用 Judd-Ofelt (J-O)理论[2]计算了晶体的偏振吸收截面。吸收截面 σ_{abs} 根据公式：

$$\sigma_{abs} = \frac{A}{N L l g_e} \quad (4-2)$$

式中， A 为吸光度，可由吸收光谱获得； N 为晶体格位浓度，3 at.% Yb:CNGS 的 N 值取 $3.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ； L 为测量体厚度。计算得到该晶体室温下，900-1100 nm 波段的吸收截面如图 4-3 (a)所示。吸收峰值 977 nm 处晶体的 σ 偏振吸收截面为 $1.25 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ，对应 ${}^2F_{7/2}$ 基态和 ${}^2F_{5/2}$ 激发态最低能级之间的跃迁。

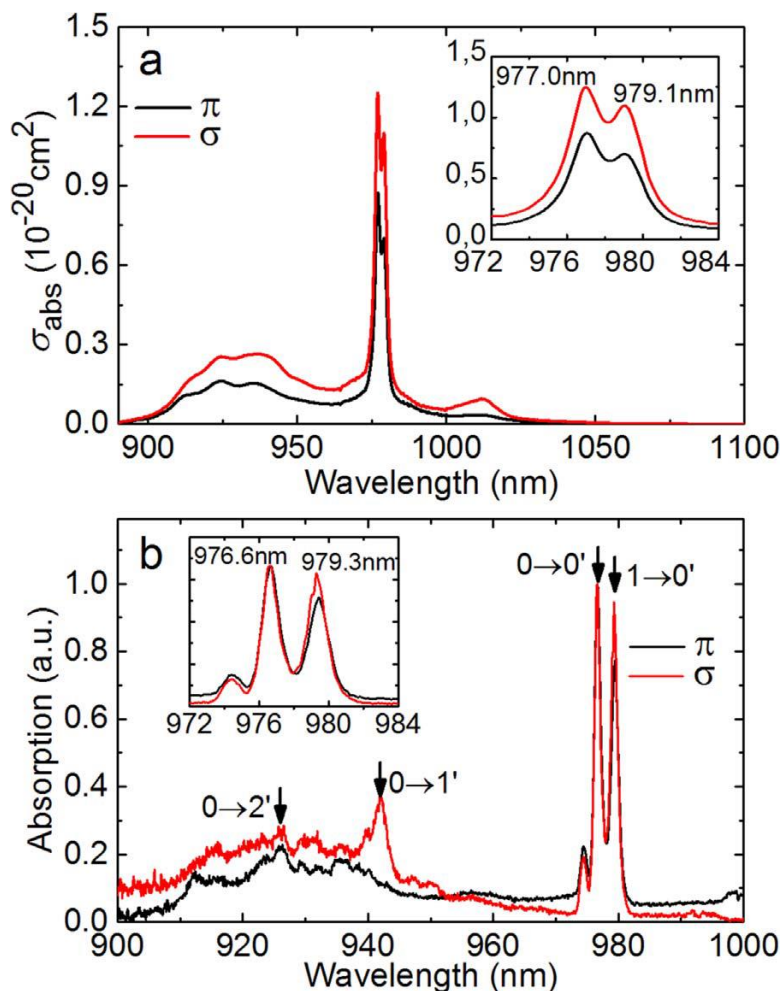


图 4-3 (a) 3 at.% Yb:CNGS 晶体室温(293 K)偏振吸收光谱，(b)低温下(6 K)吸收光谱，箭头指示 Stark 能级跃迁。插图为零声子线 977 nm 附近吸收峰。

Fig 4-3 (a) The room temperature polarized absorption spectra of 3 at.% Yb:CNGS,

(b) the low temperature (LT) absorption spectra, the arrows indicate the observed transitions between the Stark sub-levels. The insert are the absorption peak around the ZPL at 977 nm.

为更清楚地了解该晶体的光谱特性，使用牛津仪器有限公司(Oxford Instruments Ltd.)的低温恒温器(型号 SU12)和氦气闭路循环冷却系统测量了 Yb:CNCS 晶体的低温偏振吸收光谱，光谱分辨率为 0.2 nm。Yb:CNCS 晶体在 978 nm 附近双峰的总半峰全宽(FWHM)分别为 4.2 (π)和 4.6 (σ) nm。宽吸收峰使得 Yb:CNCS 晶体利于 InGaAs 激光二极管的泵浦。在图 4-3 (b)中该晶体的双峰结构在低温下非常清晰，这两个峰值的能量分别是 10240 cm^{-1} ($0-0'$, 976.6 nm)和 10210 cm^{-1} (979.3 nm)。我们将第二个峰归属于基态的第一个斯塔克子能级“1”的 $1 \rightarrow 0'$ 跃迁，由于斯塔克子能级“0”和“1”之间能隙较窄(30 cm^{-1})。在 10645 (940.4 nm)和 10828 cm^{-1} (923.5 nm)处的峰分别归因于 $0 \rightarrow 1'$ 和 $0 \rightarrow 2'$ 跃迁。因为 CNCS 晶体是有序晶体，因此两吸收峰对应的 10240 cm^{-1} 和 10210 cm^{-1} 两个能级不能分配? 对应于两种不同的 Yb³⁺晶体学位置的零声子线(ZPL, zero phonon line)跃迁。

图 4-4 是根据低温吸收光谱和发射光谱(将在下一节介绍)计算的 Yb³⁺在 CNCS 晶体中的基态和激发态能级图。对稀土离子来说， $2S+1L_J$ 多重体的重心和孤立的 $4f^n$ 多重体的重心基本呈线性关系，表示为重心图 [3, 4]。我们绘制了 Yb³⁺在 CNCS 晶体中的 ${}^2F_{5/2}$ 与 ${}^2F_{7/2}$ 能级的重心比，与其他镱离子掺杂基质材料中的斯塔克能级重心进行比较(图 4-5)。忽略晶场引起的基态和激发态多重态之间的 J 混合效应(J-mixing)，两个重心之间的能量分离应该是恒定的并等于游离 Yb³⁺基态和和激发态之间的能量(10167 cm^{-1})。图中可以看出与 Yb:CNCS 晶体对应的点略有偏离，这主要是由于在 CNCS 晶体中基态的斯塔克子能级“0”和“1”之间能隙较窄。对很多晶体来说这种偏离也是合理的。

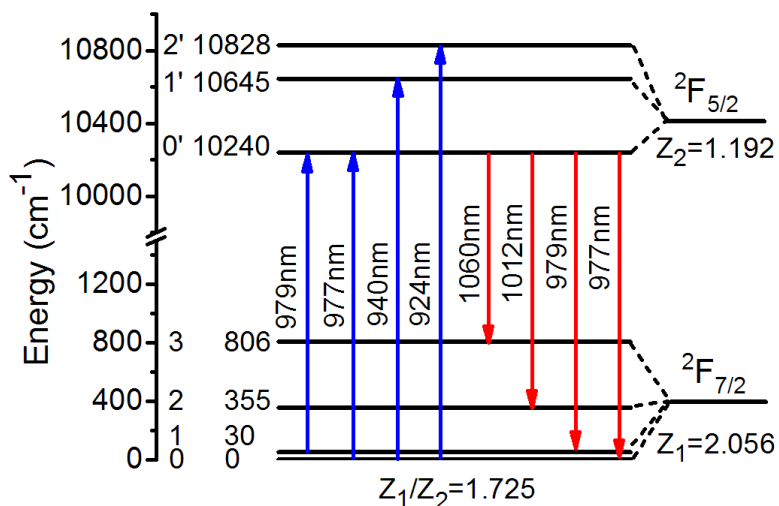


图 4-4 Yb³⁺在 CNGS 晶体的晶体场 Stark 子能级图，Z₁/Z₂ 为上下能级比例
 Fig 4-4 Scheme of the stark sub-levels of the Yb³⁺ in CNGS, Z₁/Z₂ is the ratio of upper and lower levels.

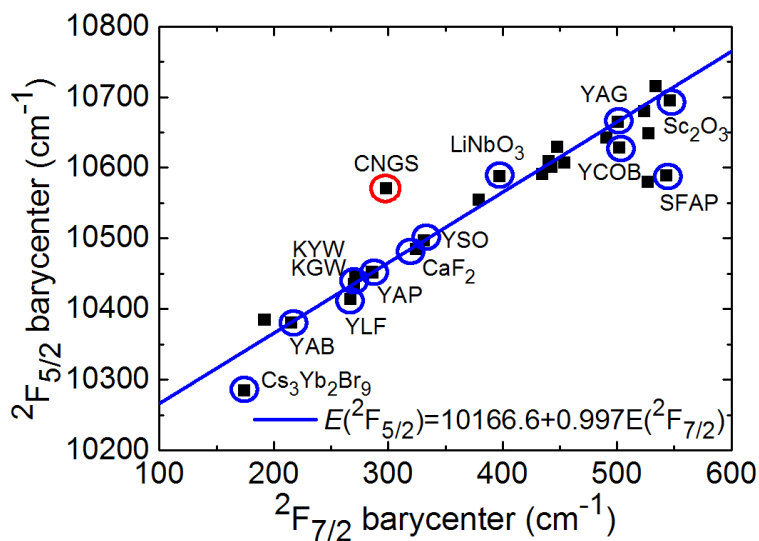


图 4-5 不同掺镱离子晶体的能级重心

Fig 4-5 Barycenter plot for various Yb³⁺-doped crystals

4.3 晶体的偏振荧光光谱

4.3.1 晶体荧光寿命

荧光寿命测量使用的是英国爱丁堡公司生产的高灵敏度荧光光谱仪(FS920)，测量荧光寿命使用的泵浦源为美国 Opolette (型号 HE 355)可调谐激光器，波长可

调谐范围是 410-2400 nm 以及 355 nm 激光，脉冲宽度、重复频率、能量分别是 5 ns、20 Hz、1-5 mJ。瞬态荧光信号使用瞬态 InGaAs 探测器探测。我们选用 355 nm 激光作为瞬态激发光源，选用 3 mm 厚晶体样品测量荧光衰减曲线，为避免重吸收效应选用 1 at.% Yb:CNGS 晶体进行测量。Yb:CNGS 晶体的荧光衰减曲线如图 4-6 所示，图中我们使用单指数函数对荧光衰减曲线进行拟合，拟合结果良好，Yb:CNGS 晶体的荧光寿命为 0.71 ms。良好的单指数拟合衰减曲线说明有效避免了 Yb:CNGS 中的重吸收效应，该晶体中弛豫振荡效应也较弱[5]。

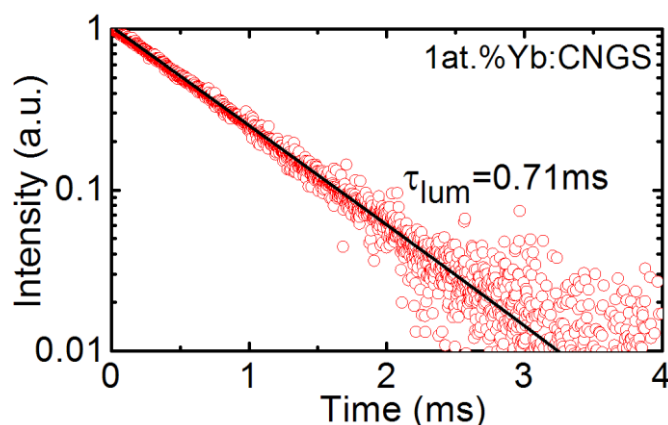


图 4-6 室温下 Yb:CNGS 晶体的荧光衰减曲线，黑线为单指数拟合结果

Fig 4-6 Luminescence decay curve for Yb:CNGS crystal, black curve is single-exponential fitting result.

4.3.2 荧光光谱与发射截面

偏振荧光光谱测量设备为 YOKOGAWA 光谱分析仪(型号 AQ 6373)，格兰泰勒(Glan-Taylor)偏光镜。光谱分辨率 0.1 nm，在样品边缘垂直于激发光 90°位置收集荧光避免重吸收及泵浦光的影响，激发光源为 InGaAs 激光二极管，发射波长 972 nm。测试用晶体为 3 at. % Yb:CNGS 晶体(a 向，厚度 3 mm)。除了测量室温下的偏振荧光光谱(图 4-7 (a))，我们还分别测量了 6 K、50 K、100 K、200 K 温度下的非偏振荧光光谱(图 4-7 (b))，同样使用牛津仪器有限公司(Oxford Instruments Ltd.)的低温恒温器(型号 SU12)和氦气闭路循环冷却系统进行温度控制。图 4-7 (a) 中可以看出 Yb:CNGS 晶体的偏振光谱差别较大， σ 偏振的发射强度要明显高于 π 偏振。三个与激光发射相关的发射峰分别位于 1013、1043 和 1063 nm，最强峰在 1013 nm 处，该发射峰 π 和 σ 偏振的半峰宽(FWHM)分

别为 38 nm 和 19 nm。在图 4-7 (b) 中，与吸收光谱对应的双峰结构分别对应 $0' \rightarrow 0$ 和 $0' \rightarrow 1$ 能级之间的跃迁，而在 1011 和 1060 nm 的发射峰分别对应 $0' \rightarrow 2$ 和 $0' \rightarrow 3$ 能级之间的跃迁。

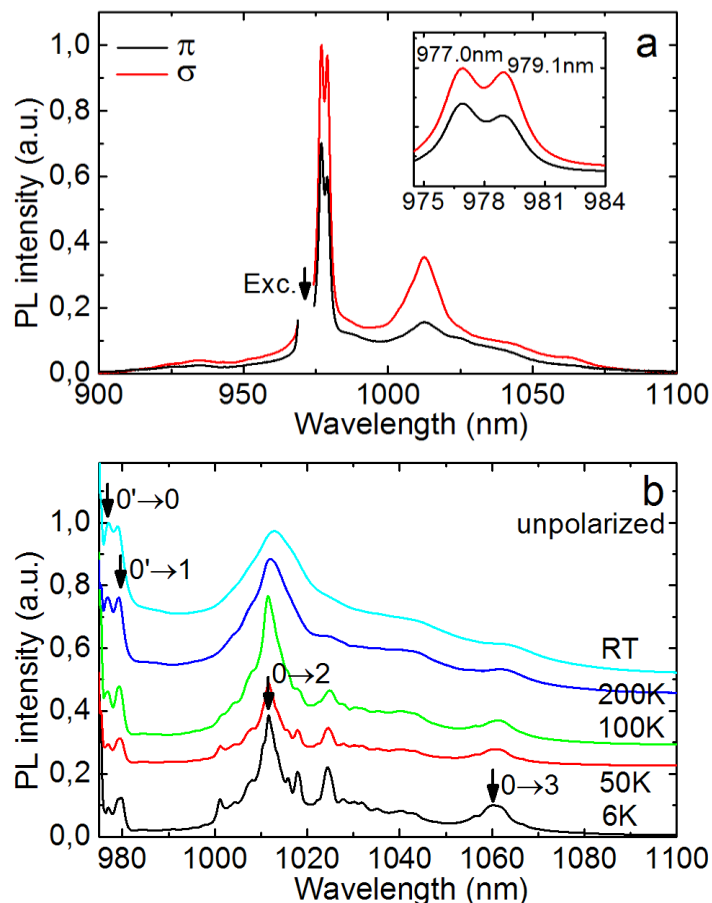


图 4-7 (a)室温 293 K 温度下 3 at.% Yb:CNGS 晶体的偏振荧光光谱，插图
 为 978 nm 附近详细光谱图；(b)不同温度下的非偏振荧光光谱，箭头指示 Stark
 子能级之间的能级跃迁

Fig 4-7 (a) Luminescence spectra of a 3 at.% Yb:CNGS crystal at RT (293 K)
 for light polarizations π and σ , inset shows the structure of the emission band around
 978 nm; (b) unpolarized emission spectra at 6-293 K, the arrows and the
 corresponding notes in (b) indicate the observed transitions between the Stark sub-
 levels

根据室温下测量的偏振吸收光谱，分别利用 F-L 公式和倒易法计算了 Yb^{3+}
 在 CNGS 晶体的发射截面。F-L 公式计算如下[6]:

$$\sigma_{SE}^i(\lambda) = \frac{\lambda^5}{8\pi n_i^2 \tau_{Yb} c} \frac{3W_i(\lambda)}{\sum_{i=\pi,\sigma} \int \lambda W_i(\lambda) d\lambda}, \quad (4-3)$$

式中, $W_i(\lambda)$ 是 $i = \pi, \sigma$ 偏振的荧光光谱强度, λ 是波长, n_i 是 Yb:CNGS 晶体折射率($n_e = 1.85, n_o = 1.77$) [7], $\tau_{Yb} = 0.71$ ms [8] 是激发态辐射寿命, c 是光速。

第二种算法为倒易法, 计算公式如下[9]:

$$\sigma_{SE}^i(\lambda) = \sigma_{abs}^i(\lambda) \frac{Z_1}{Z_2} \exp\left(-\frac{hc/\lambda - E_{ZL}}{kT}\right), \quad (4-4)$$

式中, σ_{abs}^i 是 $i = \pi, \sigma$ 偏振吸收截面, h 是普朗克常数, k 是波尔兹曼常数, T 是晶体温度, E_{ZL} 是零声子线能量即基态和激发态最低能级之间的能量差(10240 cm^{-1}), Z_m ($m = 1, 2$) 是上下能级函数 [10], 根据文献计算得 Yb:CNGS 晶体中 $Z_1 = 2.056, Z_2 = 1.192$ $Z_1/Z_2 = 1.725$ (图 4-4)。倒易法适用于计算当吸收光谱和发射光谱存在重叠时的发射截面, 因为这样的重叠产生重吸收效应, 会对发射光谱的测量产生很大影响。F-L 公式在计算长波波段时更准确, 长波段倒易算法公式中的指数项会使发射截面的计算产生较大误差。

我们利用上述两种方法分别计算了室温下 Yb:CNGS 晶体的偏振发射截面 (图 4-8)。从图中可以看出两种方法计算得到的结果基本一致, 测量荧光光谱过程中装置的调节及格兰泰勒棱镜的校准可能会导致误差的产生。最大发射截面是 977 nm 处的 σ 偏振, 为 $2.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 约为 π 偏振发射截面的 1.5 倍。在激光发射波段范围, 最大发射截面位于 1014 nm 附近, σ 和 π 偏振发射截面分别为 $0.97 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。在激光发射波段范围倒易法计算得到的发射截面更加准确。

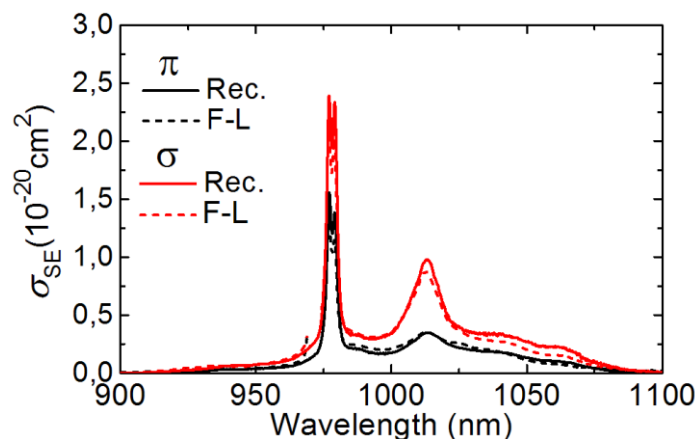


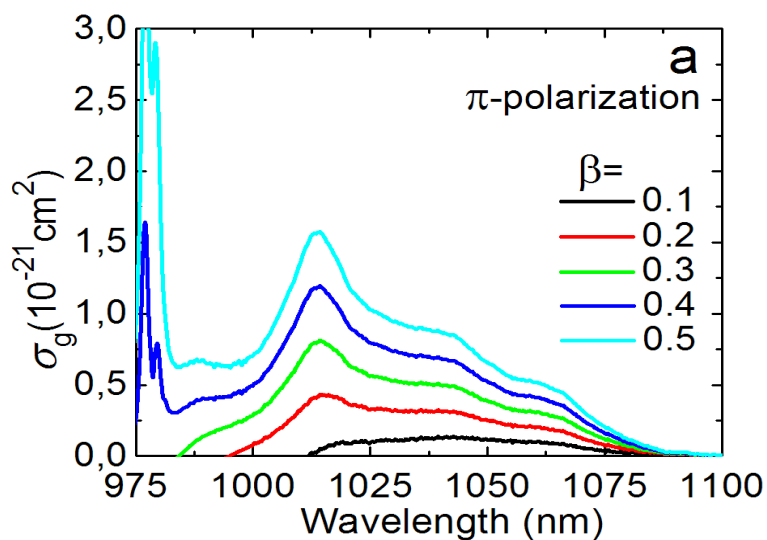
图 4-8 Yb:CNGS 晶体的偏振发射截面计算

Fig 4-8 The polarized emission cross-section of Yb:CNGS crystal

对 Yb^{3+} 激光晶体的准三能级系统，在激发波段存在基态的重吸收，计算有效增益截面可以预测激光发射波长。利用下面公式计算了 Yb:CNGS 晶体的有效增益截面：

$$\sigma_g = \beta\sigma_{SE} - (1 - \beta)\sigma_{abs} \quad (4-5)$$

式中， β 是能激发到上能级的 Yb^{3+} 的比例，当 $\sigma_g = 0$ 时可以获得 β 的最小值，即基态吸收和增益达到平衡状态， Yb^{3+} 实现激发的最小比例[11]。我们选取 $\beta = 0.1-0.5$ ，利用倒易法算得的发射截面计算了 Yb:CNGS 晶体的偏振增益截面，如图 4-9 所示。当 β 值小于 0.1 时增益光谱为扁平状，波段范围 1020-1080 nm。当 $\beta = 0.2$ 时， σ 和 π 偏振的增益带宽分别约为 43 和 48 nm。随着 β 值增大，增益光谱在 1014 nm 附近出现峰值。宽的可调谐波段说明 Yb:CNGS 晶体在可调谐激光器和锁模激光器方面具有研究价值。



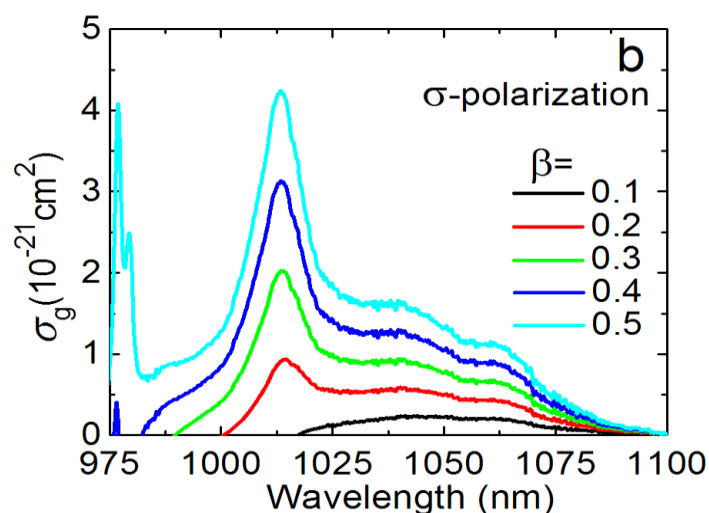


图 4-9 Yb:CNGS 晶体的偏振增益截面

Fig 4-9 The polarization gain cross-section of the Yb:CNGS

4.4 晶体的拉曼光谱

晶体的拉曼振动模式与晶体结构有关，我们利用英国雷尼绍公司生产的 Renishaw inVia 共焦显微拉曼光谱仪测量了不同几何配置 Yb:CNGS 晶体的偏振拉曼光谱，激发光源波长 514 nm。如图 4-10 所示，A(BC)D 代表拉曼散射的几何配置，A 和 D 分别为入射泵浦光和散射光的传播方向，B 为入射泵浦光偏振方向，C 是拉曼散射光偏振方向。使用 a 向和 c 向的 5 at. % Yb:CNGS 晶体(3 × 3 × 3 mm³)测量了在 a(σσ)a, a(σπ)a, a(ππ)a and c(σσ)c 四种几何配置下的偏振拉曼光谱。我们测得的拉曼光谱和文献[12]中报道的无掺杂 CNGS 晶体的拉曼光谱相似。CNGS 晶体为 32 点群，P321 空间群，根据文献[12]在第一个布里渊区的中心点 Γ，CNGS 晶体的晶格振动模式的不可约表示可写为：

$$\Gamma = 10A_1 + 13A_2 + 23E \quad (4-6)$$

其中，1A₁ + 1E 模式为声学模式，10A₁ 模式为拉曼活性模式，12A₂ 为红外活性模式，其余 22E 是拉曼或者红外活性模式。图 4-10 拉曼光谱中共显示了 15 种模式。拉曼光谱中最强的频移峰位于 583 (A₁), 623 (A₁)和 786 (A₁) cm⁻¹，分别与 O-Si-O 弯曲，O-Ga-O 伸缩和 Si-O 伸缩振动有关。最大频移峰位于 988 (A₁) cm⁻¹ 位置，对应 Si-O 的伸缩振动。

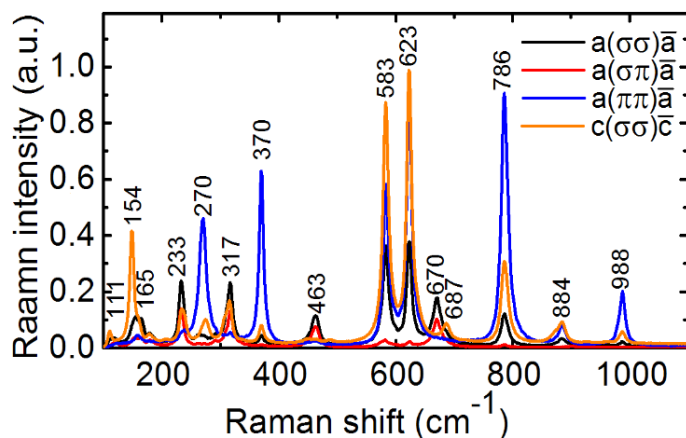


图 4-10 Yb:CNGS 晶体的偏振拉曼光谱

Fig 4-10 The polarized Raman spectra of Yb:CNGS

4.5 本章小结

本章主要研究了 Yb:CNGS 晶体的光谱性质，为该晶体的激光性能研究奠定了基础。测得不同波长下 1 at.% Yb:CNGS 晶体的折射率并利用 Sellmeier 方程进行拟合。拟合后曲线与实际测量值符合较好。

测量了 Yb:CNGS 晶体从室温(293 K)到 6 K 温度范围的偏振吸收光谱和偏振荧光光谱，Yb:CNGS 晶体的吸收峰分别位于 977 和 979 nm，最强吸收峰 977 nm 处晶体的 σ 偏振吸收截面为 $1.25 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。荧光光谱的最强峰位于 1014 nm 附近，分别利用倒易法和 F-L 公式计算了常温下 3 at.% Yb:CNGS 晶体的偏振发射截面，在 1014 nm 倒易法计算得到的 σ 和 π 偏振发射截面分别为 $0.97 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。根据低温吸收光谱和发射光谱计算了 Yb^{3+} 在 CNGS 晶体中的基态和激发态能级图，计算了能级重心。同时，吸收光谱的双峰结构主要是由于 CNGS 晶体中基态的斯塔克子能级“0”和“1”之间能隙较窄。

为减少重吸收效应的影响，选用 1 at.% Yb:CNGS 晶体测量了荧光寿命，为 0.71 ms。使用单指数函数对荧光衰减曲线进行拟合，拟合结果较好。利用共焦显微拉曼光谱仪测量了 Yb:CNGS 晶体四种几何配置的偏振拉曼光谱。Yb:CNGS 晶体拉曼光谱的最强频移峰分别位于 583 (A_1)，623 (A_1)和 786 (A_1) cm^{-1} 。

参考文献

- [1] Sun, S., Zhang, H., Yu, H., Xu, H., Cong, H. and Wang, J., 2012. Growth and optical properties of Nd:LaVO₄ monoclinic crystal. *Journal of Materials Research*, 27(19), pp.2528-2534.
- [2] Guo, L., Wang, Z., Yu, H., Hu, D., Zhuang, S., Chen, L., Zhao, Y., Sun, X. and Xu, X., 2011. Thermal, spectroscopic, and laser characterization of Nd:Lu_xY_{1-x}VO₄ series crystals. *AIP Advances*, 1(4), p.042143.
- [3] Ohsato, H., Iwataki, T. and Morikoshi, H., 2012. Crystal Structure and Piezoelectric Properties of Four Component Langasite A₃BGa₃Si₂O₁₄ (A = Ca or Sr, B = Ta or Nb). *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 13(4), pp.171-176.
- [4] Haumesser, P.H., Gaume, R., Viana, B., Antic-Fidancev, E. and Vivien, D., 2001. Spectroscopic and crystal-field analysis of new Yb-doped laser materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(23), p.5427.
- [5] Guillot-Noel, O., Viana, B., Bellamy, B., Gourier, D., Zogo-Mboulou, G.B. and Jandl, S., 2000. Spectroscopic evidence of inhomogeneous distribution of Nd³⁺ in YVO₄, YPO₄ and YAsO₄ crystals. *Optical Materials*, 13(4), pp.427-437.
- [6] Aull, B. and Jenssen, H., 1982. Vibronic interactions in Nd:YAG resulting in nonreciprocity of absorption and stimulated emission cross sections. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 18(5), pp.925-930.
- [7] Zhang, X., Zhang, X., Guo, S., He, J., Han, K., Lou, F., Zhang, B., Wang, R. and Liu, X., 2015. Growth and optical properties of a new CGG-type laser crystal Nd³⁺:CNGS. *Optical Materials Express*, 5(5), pp.977-985.
- [8] Zhang, X., Loiko, P., Serres, J.M., Mateos, X., Ren, J., Wang, Z., Guo, S., Xu, X., Vilejshnikova, E., Griebner, U. and Petrov, V., 2017. Highly-efficient laser operation of a novel trigonal silicate crystal Yb³⁺:Ca₃NbGa₃Si₂O₁₄. *Optical Materials Express*, 7(10), pp.3626-3633.
- [9] Payne, S.A., Chase, L.L., Smith, L.K., Kway, W.L. and Krupke, W.F., 1992.

- Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} , and Ho^{3+} . *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 28(11), pp.2619-2630.
- [10] Zhang, X., Loiko, P., Mateos, X., Serres, J.M., Ren, J., Guo, J., Cheng, R., Gao, C., Dong, Q., Jambunathan, V. and Lucianetti, A., 2018. Crystal growth, low-temperature spectroscopy and multi-watt laser operation of $\text{Yb}:\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. *Journal of Luminescence*, 197, pp.90-97.
- [11] 武奎, 石榴石 $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ 系列晶体生长及性能研究, 博士学位论文, 山东大学, 2013.
- [12] Lan, J., Lu, G., Wang, Z., Zhu, G., Yuan, D. and Xia, H., 2005. Raman scattering spectra of $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNGS) crystals. *Physica Status Solidi (b)*, 242(10), pp.1996-2004.

第五章 Nd:CNGS 晶体的连续与被动调 Q 自倍频激光性能

激光自倍频晶体是指既能够实现激光发射又能通过非线性效应实现倍频的晶体。将激光和非线性功能结合于同一晶体，以此制作的全固态激光器具有小型化，成本低的特点。CNGS 晶体是三方晶系，32 点群，非中心对称且能实现相位匹配，钕掺杂以后发射截面适中，荧光寿命较长。本章计算了 0.5 at.% Nd:CNGS 晶体的相位匹配角度，按照匹配方向分别加工了 I 类和 II 类倍频晶体，实现了两种切向的基频和自倍频连续激光输出。我们进一步研究了 Nd:CNGS 晶体被动调 Q 自倍频性能，并利用速率方程对实验结果进行了拟合。

5.1 连续自倍频激光输出

5.1.1 Nd:CNGS 晶体相位匹配

CNGS 晶体为三方晶系，正单轴晶体。为得到强的倍频激光输出，根据文献 [1] 中报道的 0.5 at.% Nd:CNGS 晶体的折射率 Sellmeier 拟合参数计算了该晶体在 1064 nm 的相位匹配角。对正单轴晶体，有两种角度相位匹配方式，分别为 I 类和 II 类相位匹配。两类相位匹配实现的条件分别为：

$$n_1^e(\theta_m) = n_2^o, \text{ I 类} \quad (5-1)$$

$$\frac{1}{2}[n_1^o + n_1^e(\theta_m)] = n_2^o, \text{ II 类} \quad (5-2)$$

式中， θ_m 为光轴与相位匹配方向的夹角， $n_1^e(\theta_m)$ 为基频 e 光在 θ_m 角方向的折射率， n_1^o 和 n_2^o 分别为基频 o 光和倍频 o 光的折射率。在单轴晶的主折射率 n_o 和 n_e 已知的情况下，任意方向的 e 光折射率为[2]：

$$n^e(\theta) = \frac{n^o n^e}{\left[(n^o)^2 \sin^2 \theta + (n^e)^2 \cos^2 \theta \right]^{1/2}} \quad (5-3)$$

将式(5-3)代入相位匹配条件(5-1)和(5-2)式，可得到 I 类相位匹配角 $\theta_m(\text{I})$ 与 II 类相位匹配角 $\theta_m(\text{II})$ 的计算式为：

$$\theta_m(\text{I}) = \arcsin \left[\left(\frac{n_1^e}{n_2^o} \right)^2 \frac{(n_2^o)^2 - (n_1^o)^2}{(n_1^e)^2 - (n_1^o)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5-4)$$

$$\theta_m(\text{II}) = \arcsin \left\{ \left(\frac{2n_1^e}{2n_2^o - n_1^o} \right) \left[\frac{n_1^o(n_1^o - n_2^o)}{(n_1^o)^2 - (n_1^e)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (5-5)$$

我们根据式(5-4)和(5-5)分别求得 Nd:CNGS 晶体在 1064 nm 附近 $\theta_m(\text{I}) = 36.6^\circ$ 与 $\theta_m(\text{II}) = 56.5^\circ$ 。利用 Nd:YAG 连续激光器(波长 1064 nm)对该角度进行了校正，实验中用到的样品分别按照 I 类($35.8^\circ, 30.0^\circ$)，II 类($55.8^\circ, 0^\circ$)进行切割加工。

晶体的非线性光学系数是决定非线性晶体倍频性能的重要参数。非中心对称晶体的二阶非线性系数是一个三阶张量，在可见光与近红外波段，忽略离子位移对晶体极化强度的影响，32 点群晶体只有一个独立的二阶非线性光学系数 χ_{11} ，且有效非线性光学系数 d_{eff} 与 χ_{11} 有如下关系：

$$d_{\text{eff}} = \chi_{11} \cos^2\theta \sin 3\varphi \quad (5-6)$$

根据文献报道，与 Nd:CNGS 相似的 Nd:CTGS 晶体的 $\chi_{11} = 0.73 \text{ pm/V}$ ，由此可以得到 Nd:CNGS 晶体的有效非线性光学系数约为 0.47 pm/V 。

5.1.2 连续自倍频激光性能

利用提拉法生长的 0.5 at.% Nd:CNGS 晶体，分别加工了 I 类和 II 类相位匹配方向的晶体，晶体尺寸为 $3 \times 3 \times 13 \text{ mm}^3$ ，通光方向精细抛光。使用光纤耦合的 AlGaAs 激光二极管(Limo 70-F200-DL808-T2M3P0)泵浦，中心波长 808 nm，非偏振光，光纤芯径 $200 \mu\text{m}$ ，数值孔径 N.A. 为 0.22。利用放大倍数为 1:1 的光耦合系统将光束准直并聚焦到晶体表面，焦距为 47 mm。实验采用平平激光谐振腔结构，几何长度约 20 mm(图 5-1)。将晶体用铝箔包裹放入适当尺寸的冷却铜块中，铜块连接水冷系统，温度控制在 15°C 。图中输入镜和输出镜均为平镜，输入镜(Pump mirror, PM)前后表面分别镀有 808 nm 增透膜和 1064/532 nm 高反膜。输出镜(Output coupler, OC)镀有 1064 nm 高反膜和 532 nm 高透膜。激光晶体靠近输入镜放置。输出端放置滤光片，消除泵浦光和基频光对功率测量的影响。

使用 Ocean Optics 公司光谱分析仪，型号为 MS 9710ANRITSU。使用 Coherent 公司生产的 EPM 2000 能量计记录自倍频激光功率。

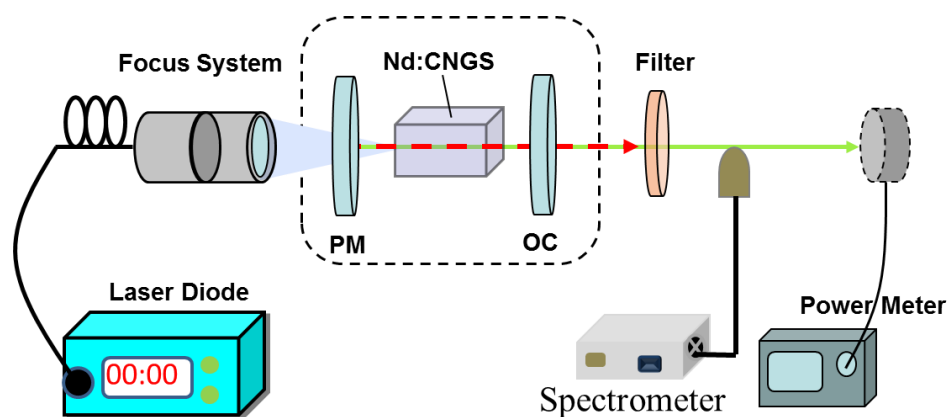


图 5-1 Nd:CNGS 晶体连续自倍频激光实验装置图

Fig 5-1 The experimental setup of the self-frequency-doubled (SFD) Nd:CNGS laser

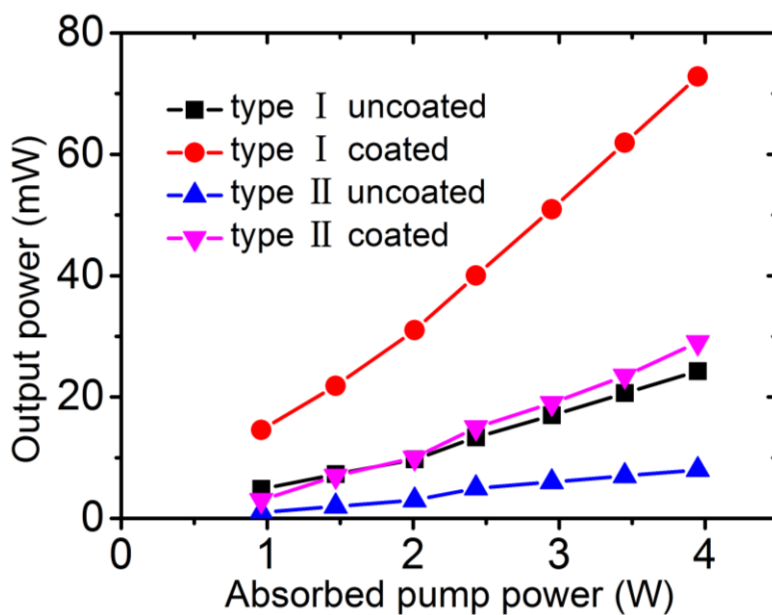


图 5-2 Nd:CNGS 晶体自倍频激光输出

Fig 5-2 The SFD Nd:CNGS laser results

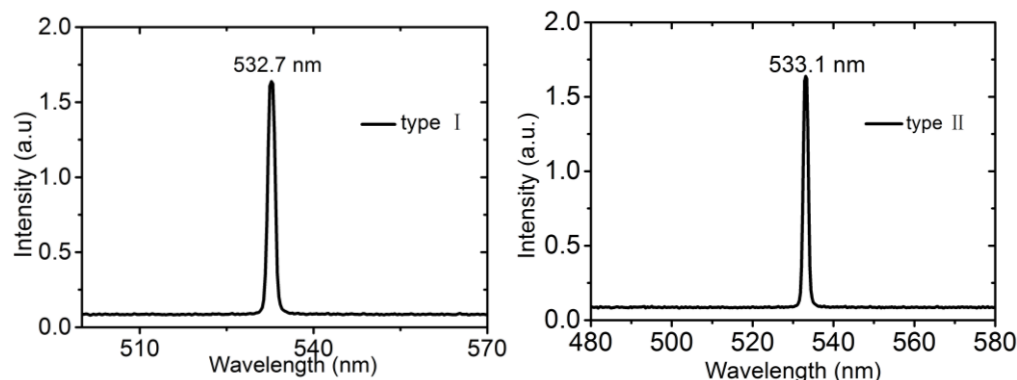


图 5-3 Nd:CNGS 晶体的自倍频激光光谱

Fig 5-3 The emission spectrum of the SFD Nd:CNGS laser

自倍频激光输出结果如图 5-2 所示, 我们对未镀膜晶体和镀膜晶体分别进行了测量。镀膜晶体分别在晶体两通光方向镀 808、1064 和 532 nm 的增透膜。随着吸收泵浦功率的升高, 自倍频激光输出功率不断增高, 在吸收功率 3.95 W 时镀膜的 I 类相位匹配方向晶体获得最大连续自倍频绿光输出功率为 72.8 mW。镀膜晶体的自倍频输出功率约是非镀膜晶体的 3 倍, I 类未镀膜晶体在相同条件下最高输出功率为 24.3 mW。II 类相位匹配方向的晶体自倍频性能要低于 I 类晶体。在吸收 3.95 W 功率时分别获得 28.7 mW 和 8.0 mW 的自倍频绿光。图 5-3 为 I 类和 II 类相位匹配方向的晶体自倍频绿光光谱, Nd:CNGS 晶体倍频激光中心波长在 533 nm 附近, 分别为 532.7 nm (I 类) 和 533.1 nm (II 类)。

5.2 被动调 Q 自倍频性能研究

5.2.1 被动调 Q 自倍频实验

利用 0.5 at.% Nd:CNGS 晶体 (I 类) 进行了被动调 Q 自倍频激光实验。被动调 Q 技术可以获得大能量、窄脉宽、高峰值功率激光脉冲。LD 泵浦的被动调 Q 自倍频绿光激光器在很多方面有重要应用, 像非线性光学、显微手术、污染检测和离子光谱学等。获得这类光源的普遍做法是先用激光晶体产生近红外固体激光 (如 1064 nm), 再用可饱和吸收体实现被动调 Q 脉冲激光运转, 然后用非线性光学晶体以腔内倍频、腔外倍频或者复合腔倍频的方式实现脉冲绿光输出。这种激光器涉及的光学元件多, 结构复杂, 造价高。到目前为止, 人们发现的自倍频晶体有 Nd:MgO:LiNbO₃、Nd:YCOB、Nd:GdCOB、NYAB 等, 在连续自倍频输出方

面这些材料都取得了不错的结果，但高峰值功率的脉冲自倍频输出方面，至今仍未发现真正具有实用价值的脉冲自倍频材料，特别是针对半导体激光泵浦的情况。Nd:CNGS 晶体受激发射截面适中($3.0 \sim 6.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)，位于 Nd:YCOB 和 NYAB 之间，既能为被动调 Q 提供足够强的激光发射，又保持了极佳的能量存储能力，其荧光寿命高达 256 微秒，有利于获得高能量、高峰值功率的脉冲自倍频激光输出。

图 5-4 是 Nd:CNGS 晶体被动调 Q 自倍频激光实验装置图，与图 5-1 的区别在于在谐振腔内放置了可饱和吸收体(Cr⁴⁺:YAG)。考虑到可饱和吸收体在 532 nm 波段的吸收我们设计了两种实验装置，其不同之处在于可饱和吸收体的位置，装置 A 中可饱和吸收体放置在输入镜和晶体之间，装置 B 中可饱和吸收体放置在晶体和输出镜之间，均采用平平腔结构(腔长约 20 mm)。图中输入镜 M1 镀有 808 nm 高透膜和 1064/532 nm 高反膜。输出镜 M2 镀有 532 nm 高透膜和 1064 nm 高反膜。将晶体包裹在铝箔中放入冷却铜块，水温控制在 15 °C，与连续自倍频实验条件相同。图中 OCS(Optical coupling system)为聚焦系统。晶体镀膜，两通光面均镀有 808、1064、532 nm 的增透膜。实验过程中我们分别选用初始透过率 $T_0 = 97\%$ 、 $T_0 = 93.7\%$ 和 $T_0 = 85\%$ 的可饱和吸收体作为调 Q 片(Cr⁴⁺:YAG)。其中 $T_0 = 93.7\%$ 时，实验结果要明显优于其他两种。同时，我们也进行了不同长度 Nd:CNGS 晶体的实验，在相同实验条件下 13 mm 长晶体结果最优(表 5-1)。因此，本论文主要讨论尺寸为 $3 \times 3 \times 13 \text{ mm}^3$ 的镀膜 Nd:CNGS 晶体使用初始透过率 $T_0 = 93.7\%$ 可饱和吸收体调 Q 的实验结果。

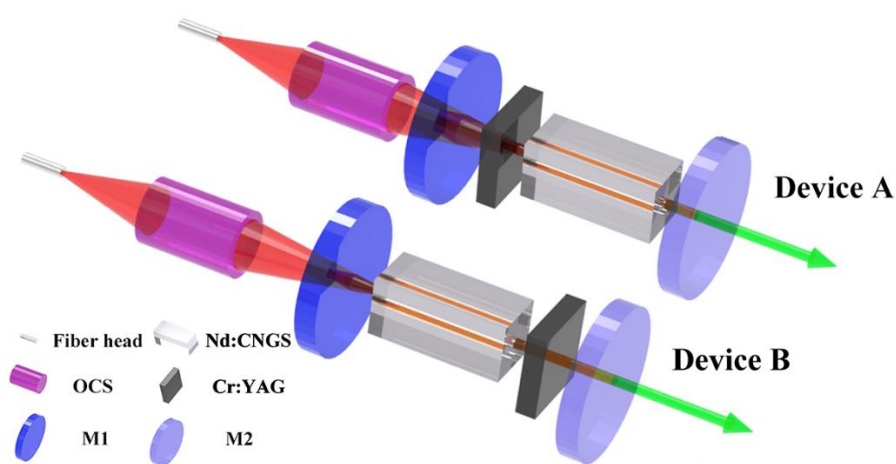


图 5-4 Nd:CNGS 晶体被动调 Q 自倍频激光实验装置图

Fig 5-4 The experimental setup of the Passively Q-switched SFD Nd:CNGS laser

表 5-1 被动调 Q 自倍频实验条件汇总

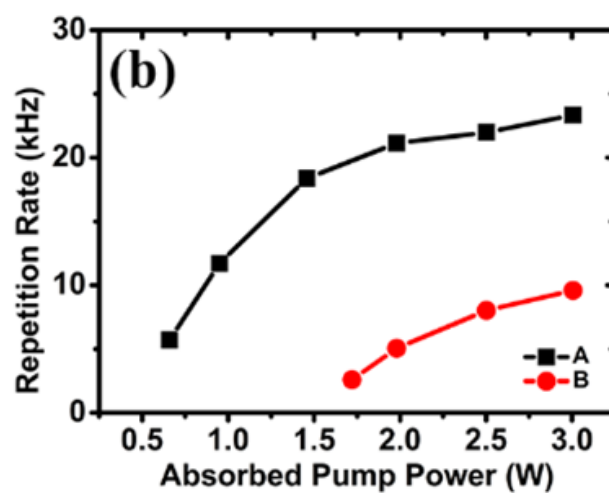
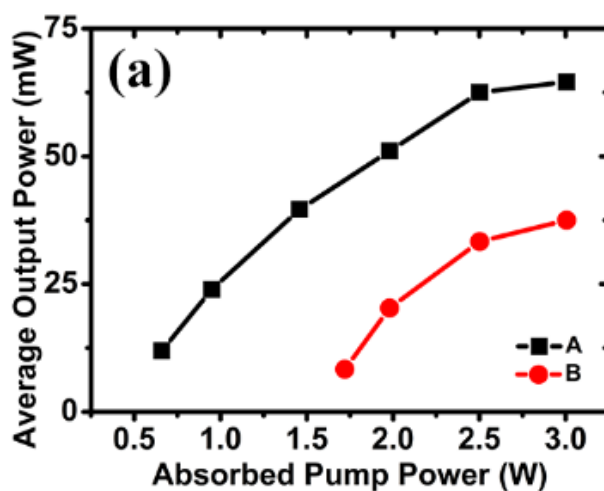
Table 5-1 All experimental conditions of the PQS SFD laser

$LD \Phi$	SA position	Sample length	SA T_0
100 μm	A position	6 mm	97%
200 μm	B position	9 mm	93.7%
		13 mm	85%

* Φ is the core diameter

*SA means saturable absorber

* T_0 is the initial transmittance



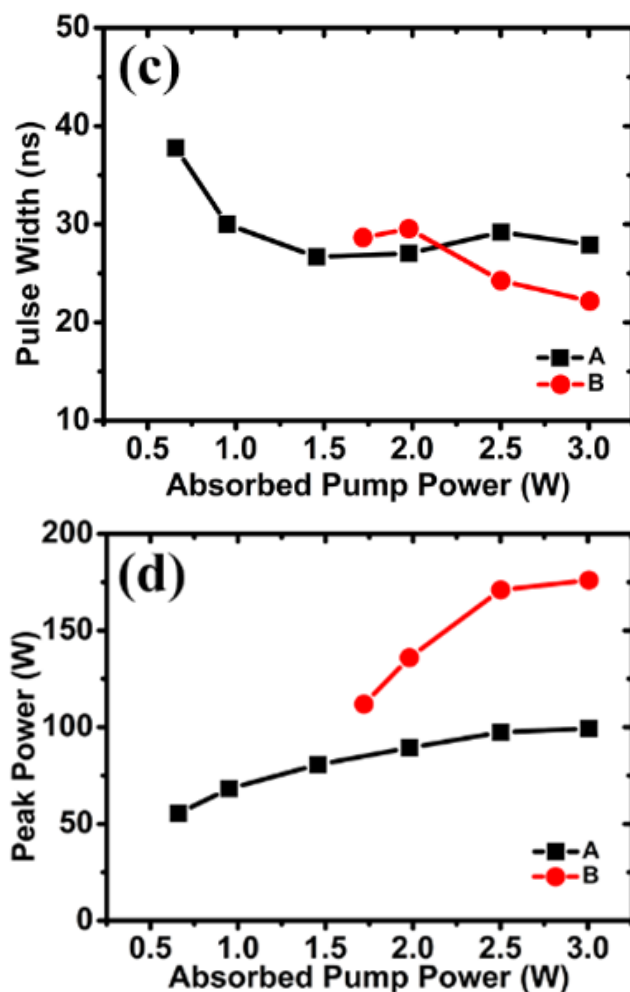


图 5-5 两种不同 SA 位置对应的被动调 Q 自倍频脉冲激光, A 和 B 分别为图 5-4 中装置 A 和装置 B 得到的实验结果。光纤耦合 LD 泵浦, 芯径 $100\ \mu\text{m}$ 。(a-d) 分别对应平均功率, 重复频率, 脉冲宽度, 峰值功率。

Fig 5-5 Passively Q-switched SFD laser output characteristics of Device A (black square) and Device B (red circle) pumped by a fiber-coupled LD with $100\ \mu\text{m}$ core diameter. (a) average output power, (b) repetition rate, (c) pulse width, (d) peak power.

图 5-5 为使用 LD (Limo35-F100-DL808-LM) 芯径为 $100\ \mu\text{m}$ 时得到的被动调 Q 自倍频激光实验结果。平均功率 P_{av} , 脉冲重复频率 R , 脉冲宽度 w 都是实验过程中直接测得。单脉冲能量 E 通过 P_{av}/R 求得, 峰值功率 P_p 通过 E/w 计算。随着吸收泵浦功率的升高, 装置 A 和装置 B 得到的被动调 Q 自倍频实验结果呈现相似的变化趋势。当泵浦功率升高, 平均输出功率和脉冲重复频率增高, 脉冲宽度缓慢变窄, 峰值功率变化较大。在吸收泵浦功率为 $3.01\ \text{W}$ 时, 从装置 A 获

得了最大平均功率，为 64.6 mW，对应的脉冲重复频率单脉冲能量分别为 23.34 kHz 和 2.77 μJ 。此时的脉冲宽度为 27.9 ns，对应峰值功率 99 W。相同条件下，装置 B 得到的平均输出功率，重复频率，单脉冲能量，脉冲宽度和峰值功率分别为 37.5 mW、9.60 kHz、3.91 μJ 、22.2 ns、176 W。

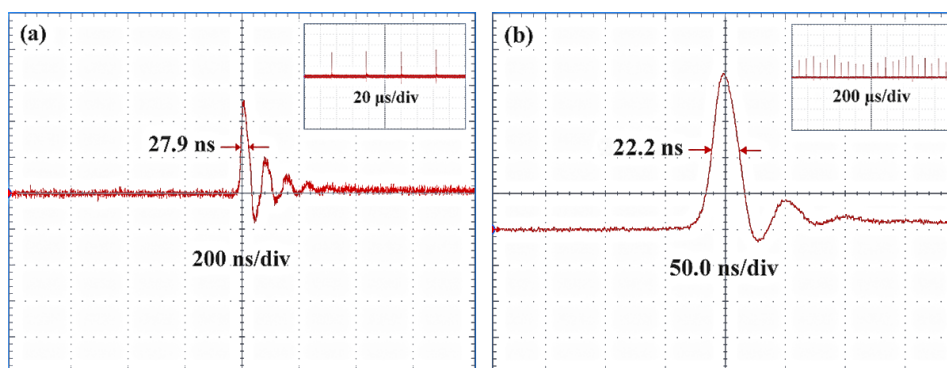
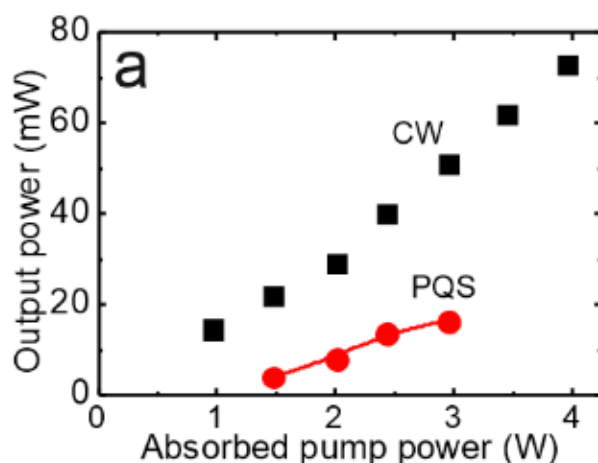


图 5-6 在吸收泵浦功率为 3.01 W 时得到的单脉冲和脉冲序列，插图为相对应的脉冲重复频率：装置 A 为 23.34 kHz (a)，装置 B 为 9.60 kHz (b)。

Fig 5-6 (a) SFD pulse shape of the Device A at an absorbed pump power of 3.01 W. Insert: the corresponding pulse train with a repetition rate of 23.34 kHz. (b) SFD pulse shape of the Device B at an absorbed pump power of 3.01 W. Insert: the corresponding pulse train with a repetition rate of 9.60 kHz.

综上所述，在相同的条件下，装置 A 能够获得更大的平均输出功率和高的脉冲重复频率，装置 B 能够得到更大的单脉冲能量，短的脉冲宽度和高的峰值功率(图 5-5)。出现差异的原因主要是由于可饱和吸收体位置的不同。装置 A 中，Cr:YAG 放在靠近泵浦端，这样放置会引起泵浦光的吸收损耗(~5%)，但是有效避免了 Cr:YAG 对自倍频绿光的吸收。因此，相比于装置 B 能够获得更高的平均功率。装置 A 获得重复频率较高，我们推测 Cr:YAG 对泵浦光的吸收有助于基频激光的漂白，并且降低了激光晶体中粒子数反转的需求，即在器件中调 Q 激光脉冲更容易形成。在图 5-6 中，我们分别给出了在最高吸收泵浦功率 3.01 W 时两装置得到的单脉冲宽度和脉冲序列图。可以看出，装置 B 显示出较窄的单脉冲宽度，较少的次脉冲数量以及较大的脉冲间隔。另外，对于装置 B，泵浦阈值更高，平均输出功率低，但单脉冲能量和峰值功率更高。所有这些属性都表明，装置 B 比装置 A 更利于调 Q 实验，具有更好的能量存储能力。

根据被动调 Q 激光理论，可以知道脉冲能量和峰值功率与激光模式面积成正比[3, 4]。同时泵浦光斑增大所需泵浦功率也会增高。因此，我们使用纤芯直径较大($\Phi = 200 \mu\text{m}$, Limo70-F200-DL808-T2M3P0)的光纤耦合 LD 作为激励装置 B 的泵浦源，以获得更好的自倍频脉冲特性。中心发射波长，数值孔径和聚焦系统与之前的实验相同。结果如图 5-7 所示，当 Cr:YAG 晶体移出谐振器时测量连续自倍频激光输出功率。在吸收泵浦功率为 3.95W 时，获得了 72.8 mW 的最大连续自倍频输出功率。对于被动调 Q 实验，自倍频平均输出功率，脉冲重复率和单脉冲能量随着泵浦功率的增加而增加，如图 5-7 (a) (b) 所示。与此同时，由于脉冲宽度变化范围较小($\sim 2 \text{ ns}$)，峰值功率呈现与单脉冲能量类似的变化趋势，如图 5-7 (c)所示。在吸收泵浦功率 2.95W 时，最大自倍频平均输出功率为 16.2 mW，对应的脉冲重复率，单脉冲能量，脉冲宽度和脉冲峰值功率分别为 2.25 kHz、7.2 μJ 、13.7 ns、526 W。这意味着当 LD 纤芯直径从 100 μm 增加到 200 μm 时，装置 B 的储能能力得到了极大的提高，在吸收的泵浦功率为 3W 左右时，单脉冲能量从 3.9 μJ 增加到 7.2 μJ ，脉冲峰值功率从 176 W 增加到 526 W。图 5-7 (d)为吸收泵浦功率为 2.95 W 时的自倍频单脉冲形状和脉冲序列，通过与图 5-6 (b)对比，可以看出当前的脉冲宽度缩短了约 40%，同时脉冲波形更加光滑且没有次脉冲，这表明瞬时粒子数反转可以在一个脉冲中完全释放。



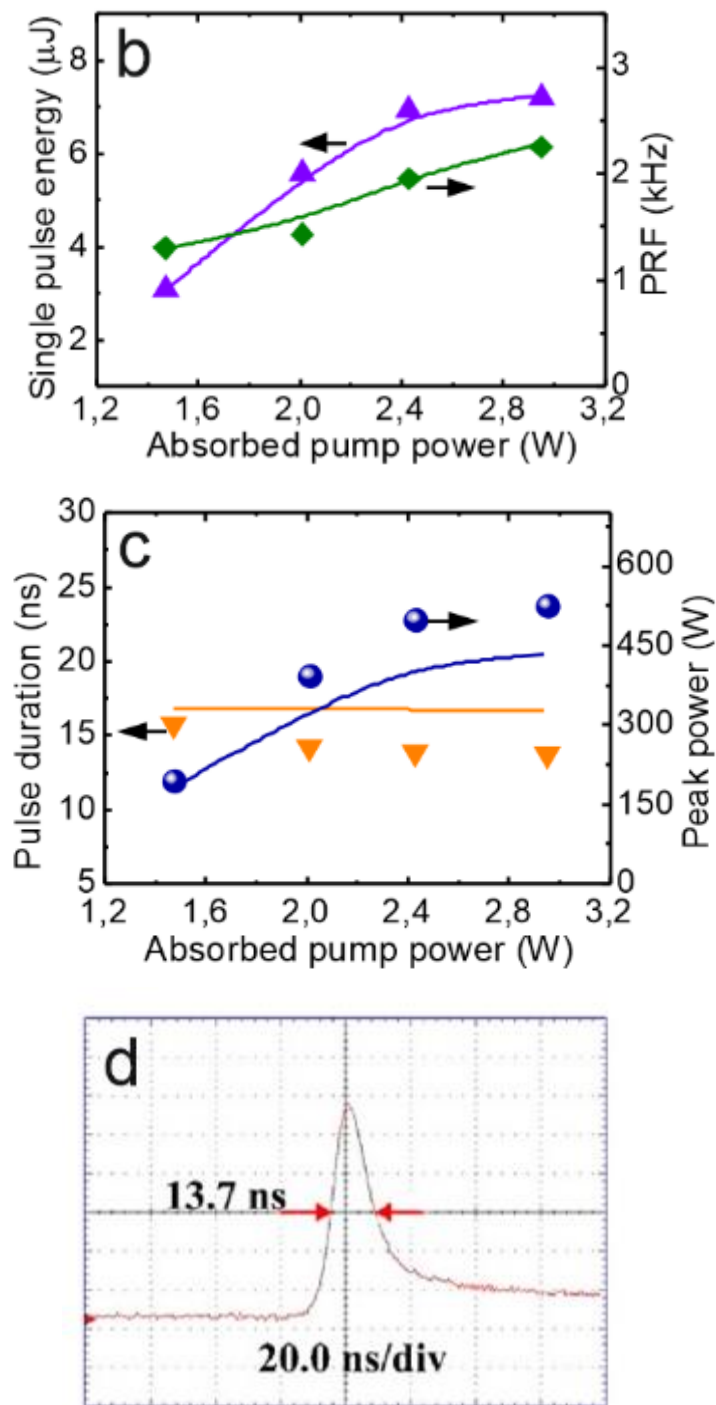


图 5-7 在 LD 芯径为 $200\ \mu\text{m}$ 条件下，利用装置 B 得到的 Nd:CNGS 被动调 Q 自倍频激光实验结果：(a)连续和被动调 Q 平均功率；(b)重复频率和单脉冲能力；(c)脉冲宽度和峰值功率；(d)单脉冲波形 ($20.0\ \text{ns/div}$)和脉冲序列($2.0\ \text{ms/div}$)。图中点标志为实验值，曲线为数值模拟结果。

Fig 5-7 Passively Q-switched SFD laser output characteristics of Device B pumped by a fiber-coupled LD with $200\ \mu\text{m}$ core diameter. (a) Average output powers

of CW and Q-switched operations. Inset: the spectrum of the SFD laser, (b) repetition rate and single pulse energy, (c) pulse width and peak power, (d) pulse shape and pulse train at the highest absorbed pump power of 2.95 W. Symbols are experimental data, curves are the numerical modelling.

5.2.2 数值模拟被动调 Q 自倍频实验

采用四能级模型对 Cr⁴⁺:YAG 被动调 Q Nd:CNCS 晶体自倍频激光输出特性进行了理论研究。我们将文献[5, 6]中的模型进行修改, 得到[7]:

$$\frac{dI_L}{dt} = \frac{c\mu}{n_1} [k_L - k_{\text{loss}} - k_{\text{loss}}^{\text{SH}} - \frac{l_{\text{SA}}}{l_{\text{AM}}} k_{\text{SA}}] I_L + I'_{\text{noise}}, \quad (5-7)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \frac{I_p}{h\nu_p} k_p - \frac{I_L}{h\nu_L} k_L - \frac{N_3}{\tau}, \quad (5-8)$$

$$\frac{dN_{\text{GS}}}{dt} = -\frac{I_L}{h\nu_L} \sigma_{\text{GSA}} N_{\text{GS}} + \frac{N_{\text{SA}} - N_{\text{GS}}}{\tau_{\text{rec}}}. \quad (5-9)$$

式中, I_L 是基频激光频率 ν_L 下激光晶体中的辐射强度, N_3 是激光上能级粒子数 (对四能级系统, 我们假设 $N_2 = N_4 = 0$, 所以 $N_1 + N_3 = N_{\text{Nd}}$), N_{GS} 是饱和吸收体的基态粒子数 ($N_{\text{GS}} + N_{\text{ES}} = N_{\text{SA}}$), k_L 是增益系数, k_{loss} 是基频激光在谐振腔内的损耗系数, $k_{\text{loss}}^{\text{SH}}$ 是自倍频有效损耗系数, k_{SA} 为可饱和吸收体损耗系数,

$$k_L = N_3 \sigma_{\text{SE}}^{\text{L}}, \quad (5-10)$$

$$k_{\text{loss}} = -\frac{1}{2l_{\text{AM}}} [\ln(1 - T_{\text{OC}}) + \ln(1 - L)], \quad (5-11)$$

$$k_{\text{loss}}^{\text{SH}} = \frac{\xi}{2l_{\text{AM}}} I_L, \quad \text{其中 } \xi = \frac{2\pi^2 d_{\text{eff}}^2 l_{\text{AM}}^2}{\epsilon_0 n_1^2 n_2 \lambda_2^2}, \quad (5-12)$$

$$k_{\text{SA}} = \sigma_{\text{GSA}} N_{\text{GS}} + \sigma_{\text{ESA}} (N_{\text{SA}} - N_{\text{GS}}). \quad (5-13)$$

公式中使用的谐振腔和材料的参数如下: $\mu = l_{\text{AM}} n_1 / l_c$ 是谐振器填充因子, l_{AM} 和 l_{SA} 分别是增益介质和可饱和吸收体的长度, n_1 和 n_2 分别是在基频光和二次谐波(λ_2) 波长处增益介质的折射率, l_c 是谐振器的光学长度; ν_p 是泵浦光的频率; T_{OC} 是输出镜的透过滤, L 是腔内往返损耗, I'_{noise} 是噪音强度的比率, 详见参考文献[5], $\sigma_{\text{SE}}^{\text{L}}$ 是增益介质在激光频率下的受激发射截面; σ_{GSA} and σ_{ESA} 是可饱和

吸收体的基态和激发态吸收截面， τ 是 Nd^{3+} 上能级寿命， τ_{rec} 是可饱和吸收体初始吸收的恢复时间， d_{eff} 是增益介质有效非线性系数。 c 是真空中光速， ϵ_0 是真空介电常数， h 是普朗克常数。

增益介质中的平均泵浦强度 I_p 表示为：

$$I_p = \frac{P_{\text{inc}}}{\pi w_p^2} \frac{1 - \exp(-k_p l_{\text{AM}})}{k_p l_{\text{AM}}}, \text{ 其中 } k_p = (N_{\text{Nd}} - N_3) \sigma_{\text{abs}}^p. \quad (5-14)$$

式中， P_{inc} 是入射泵浦功率， w_p 是 LD 晶芯半径， k_p 是对泵浦辐射的吸收系数， σ_{abs}^p 是增益介质在泵浦频率的吸收截面。泵浦光和激光强度，粒子数，损耗和增益系数取考虑晶体体积后的平均值。

根据速率方程，可以通过与时间相关的腔内激光强度 $I_L(t)$ 来计算自倍频绿光输出功率：

$$P_{\text{out}}^{\text{SH}}(t) = V_L k_{\text{loss}}^{\text{SH}} I_L(t) = \frac{\pi w_L^2}{4} \xi I_L(t)^2. \quad (5-15)$$

式中 V_L 和 w_L 是增益介质中激光模式的体积和半径，通过 $P_{\text{out}}^{\text{SH}}(t)$ 我们计算了被动调 Q 脉冲的脉冲宽度，单脉冲能量和重复频率。计算中用到的增益介质和饱和吸收体的参数都在表 5-2 中。其中 $\sigma_{\text{SE}}^{\perp}$ 是 Nd:CNCS 晶体 I 类方向 ($35.8^\circ, 30.0^\circ$) 的受激发射截面，通过下式计算 [8]：

$$\sigma_{\text{SE}}^{\perp} = \sigma_{\pi} \cos^2(\theta) + \sigma_{\sigma} \sin^2(\theta) \quad (5-16)$$

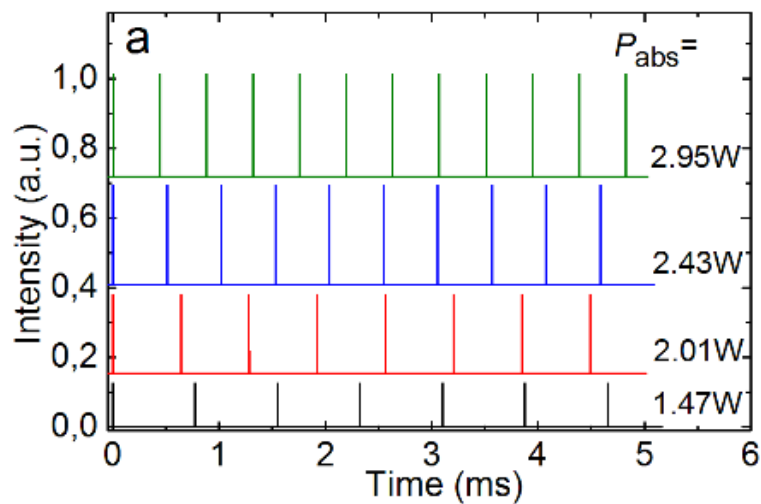
式中 σ_{π} 和 σ_{σ} 分别是 π 和 σ 偏振的受激发射截面，由 Fuchtbauer-Ladenburg 公式(F-L 公式)得到[1]。

数值模拟结果如图 5-7 (a-c)中的曲线所示，图 5-8 是调 Q 脉冲序列和单脉冲波形的计算结果。模拟结果正确描述了脉冲重复频率随着吸收泵浦功率 P_{abs} 的变化，脉冲持续时间随着吸收泵浦功率 P_{abs} 的变化以及相应的单脉冲持续时间的缩短。在吸收泵浦功率 $P_{\text{abs}} = 2.95 \text{ W}$ 时，将获得重复频率 $\text{PRF} = 2.28 \text{ kHz}$ ，产生 $7.2 \mu\text{J} / 16.7 \text{ ns}$ 的被动调 Q 自倍频脉冲，对应的平均输出功率为 16.5 mW 。这些结果与图 5-7 (a-c)所示的实验数据非常吻合。

表 5-2 用于计算的晶体和激光谐振腔的参数

Table 5-2 Material and Laser Cavity Parameters Used for the Calculations.

Parameter	Value	Parameter	Value
AM		SA	
l_{AM}	13 mm	l_{SA}	0.7 mm
$n_1(n_2)$	1.80 (1.84)	n_{SA}	1.81
N_{Nd}	$0.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	σ_{GSA}	$3.5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$
σ_{SE}^L	$4.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	σ_{ESA}	$0.3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$
σ_{abs}^P	$\sim 2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	τ_{rec}	3.5 μs
τ	256 μs		
d_{eff}	$0.3 \pm 0.1 \text{ pm/V}$		
Parameter	Value		
Cavity			
$\lambda_L(\lambda_2)$	1064 (532) nm		
λ_p	808 nm		
w_L	$50 \pm 5 \mu\text{m}$		
w_p	$160 \pm 40 \mu\text{m}$		
L	$\sim 2\%$		
l_{geom}	20 mm		



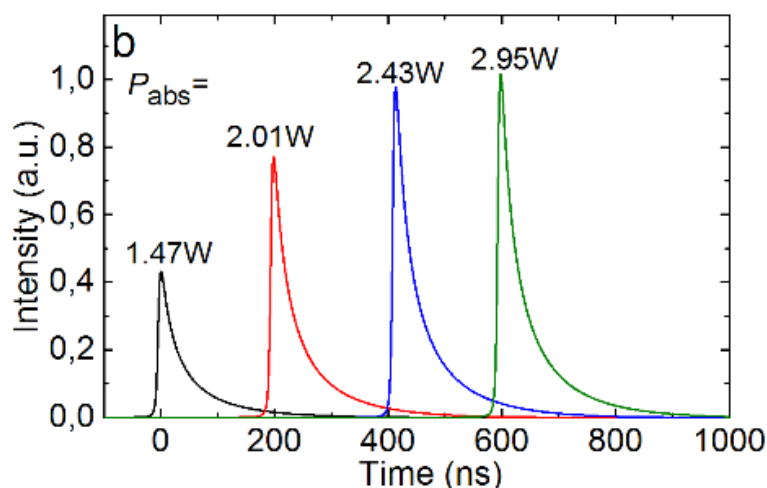


图 5-8 理论计算得到的 Nd:CNGS 晶体的被动调 Q 自倍频激光的脉冲序列(a)和调 Q 单脉冲(b), 为了清晰表示我们都它们进行了平移处理

Fig 5-8 Calculated (a) pulse trains and (b) single Q-switched pulses for the green output of the PQS SFD Nd:CNGS laser. In (a), the pulse trains are shifted for the sake of clarity, the time is counted from the moment of appearance of the first pulse. In (b), the time scale for the single pulses is shifted

5.3 本章小结

本章系统研究了 Nd:CNGS 晶体的连续和脉冲自倍频性能。优选激光性能最优的 0.5 at.% Nd:CNGS 晶体进行研究, 分别加工了 I 类(35.8°, 30.0°), II 类(55.8°, 0°)倍频方向的晶体样品, 进行了自倍频性能研究。

1. 利用前期测量的 Nd:CNGS 晶体折射率进行 Sellmeier 拟合并计算了该晶体在 1064 nm 的相位匹配角, 利用沿相位匹配方向加工的晶体, 进行了 Nd:CNGS 晶体自倍频激光性能的研究(镀膜和未镀膜晶体), 当吸收泵浦功率 3.95 W 时, I 类镀膜晶体得到最高连续自倍频绿光输出功率为 72.8 mW。自倍频绿光波长约为 533 nm。

2. 根据对 Nd:CNGS 晶体的吸收发射截面, 荧光寿命, 基频连续激光输出的研究, 发现该晶体发射截面适中(介于 NYAB 和 Nd:YCOB 晶体之间), 能够实现较强激光发射, 荧光寿命 256 微秒, 能量存储能力强, 有利于实现高能量高峰值功率的脉冲激光输出。因此我们研究了 Nd:CNGS 晶体被动调 Q 自倍频激光性能, 当吸收泵浦功率为 3 W 时, 脉冲自倍频绿光平均输出功率为 16.2 mW, 对应

的脉宽、脉冲重复频率、单脉冲能量和峰值功率分别为：13.7 ns, 2.25 kHz, 7.2 μ J, 0.53 kW。利用速率方程对被动调 Q 自倍频的实验结果进行了拟合，理论计算结果与实验结果吻合较好。

Nd:CNCS 可以采用提拉法在短周期内获得大尺寸高光学质量的晶体，其脉冲自倍频激光特性在激光扫描，污染监测和激光雷达方面有应用潜力。其实现脉冲绿光输出的装置简单紧凑，具有小型化、成本低的优势。

参考文献

- [1] Zhang, X., Zhang, X., Guo, S., He, J., Han, K., Lou, F., Zhang, B., Wang, R. and Liu, X., 2015. Growth and optical properties of a new CGG-type laser crystal Nd³⁺:CNGS. *Optical Materials Express*, 5(5), pp.977-985.
- [2] 张晓彤, Nd:CNGS 晶体生长及性质研究, 硕士学位论文, 山东大学, 2015.
- [3] Zhang, X., Zhao, S., Wang, Q., Zhang, S., Sun, L., Liu, X., Zhang, S. and Chen, H., 2001. Passively Q-switched self-frequency-doubled Nd³⁺:GdCa₄O(BO₃)₃ laser. *JOSA B*, 18(6), pp.770-779.
- [4] Spühler, G.J., Paschotta, R., Fluck, R., Braun, B., Moser, M., Zhang, G., Gini, E. and Keller, U., 1999. Experimentally confirmed design guidelines for passively Q-switched microchip lasers using semiconductor saturable absorbers. *JOSA B*, 16(3), pp.376-388.
- [5] Yasukevich, A.S., Loiko, P., Gusakova, N.V., Serres, J.M., Mateos, X., Yumashev, K.V., Kuleshov, N.V., Petrov, V., Griebner, U., Aguiló, M. and Díaz, F., 2017. Modelling of graphene Q-switched Tm lasers. *Optics Communications*, 389, pp.15-22.
- [6] Lan, R., Loiko, P., Mateos, X., Wang, Y., Li, J., Pan, Y., Choi, S.Y., Kim, M.H., Rotermund, F., Yasukevich, A. and Yumashev, K., 2016. Passive Q-switching of microchip lasers based on Ho:YAG ceramics. *Applied optics*, 55(18), pp.4877-4887.
- [7] Zhang, X., Zhou, Y., Yasukevich, A., Loiko, P., Mateos, X., Xu, X., Guo, S. and Wang, Z., 2017. Diode-pumped passively Q-switched self-frequency-doubled Nd:CNGS laser. *Optics Express*, 25(17), pp.19760-19766.
- [8] Chen, L., Han, S., Wang, Z., Wang, J., Zhang, H., Yu, H., Han, S. and Xu, X., 2013. Controlling laser emission by selecting crystal orientation. *Applied Physics Letters*, 102(1), p.011137.

第六章 Yb:CNCS 晶体的激光与自倍频性能研究

本章系统研究了不同浓度镱离子掺杂的 Yb:CNCS 晶体的连续激光输出, 被动调 Q 性能及自倍频性能。主要分三部分内容, 首先研究了不同掺杂浓度、不同切型、不同尺寸、不同 LD 泵浦源条件下, Yb:CNCS 晶体的连续激光性能及优化, 利用体布拉格光栅(VBG)锁定波长二极管激光, 输出波长为 976 nm, 利用 3 at.% Yb:CNCS 晶体获得最高连续激光输出功率为 7.61 W。然后选用最优性能的晶体, 使用 Cr:YAG 和 V:YAG 晶体作为可饱和吸收体, 研究了 Yb:CNCS 晶体的被动调 Q 激光性能。最后进行了 Yb:CNCS 晶体的自倍频激光实验, 获得 37.1 mW 的自倍频绿光输出。本章实验所用晶体均未镀膜。

6.1 不同掺杂浓度 Yb:CNCS 晶体连续激光输出

6.1.1 连续激光输出性能对比

从本论文 4.2 节的内容可以看出, Yb:CNCS 在室温下的最强吸收峰在 977-979 nm。本节中我们使用中心波长为 978 nm 的 LD 作为泵浦源研究各种掺杂浓度 Yb:CNCS 晶体的连续激光性能, 实验装置如图 6-1 所示。LD 光纤芯径为 200 μm 。水冷铜块控制温度为 12 $^{\circ}\text{C}$ 。实验谐振腔采用平平腔结构, 输入镜镀有 880-990 nm 增透膜和 1010-1230 nm 高反膜, 输出镜在 1020-1100 nm 透过率分别为 $T_{oc} = 0.5\%$ 、1%、5%、10%。输入镜和输出镜都尽可能靠近晶体的两通光端面, 实验过程中腔长约等于晶体样品的长度。计算晶体吸收时, 由于所用输出镜对泵浦光波长的反射约为 90%, 所以晶体存在二次泵浦(对输出镜反射泵浦光的二次吸收), 我们测量了低功率下晶体的吸收 P_{abs} (入射泵浦功率 P_{inc} 减晶体后的透射泵浦功率, 同时考虑晶体和腔镜入射面的菲涅尔反射), 利用文献[1]中的方法结合速率方程计算了晶体在激光发射状态下晶体的总吸收功率。

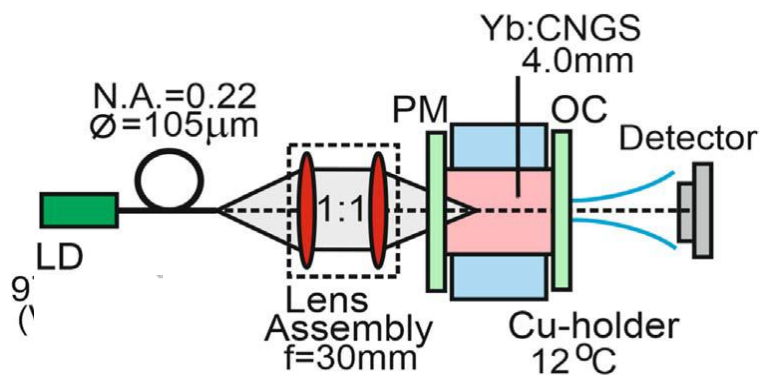


图 6-1 Yb:CNGS 晶体平平腔结构连续激光实验示意图，图中从左到右分别为泵浦源(LD)、聚焦系统、输入镜(PM)、Yb:CNGS 晶体、输出镜(OC)、功率计/光谱仪(Detector)

Fig 6-1 The microchip laser setup of the Yb:CNGS, LD: laser diode, PM: pump mirror, OC: output coupler

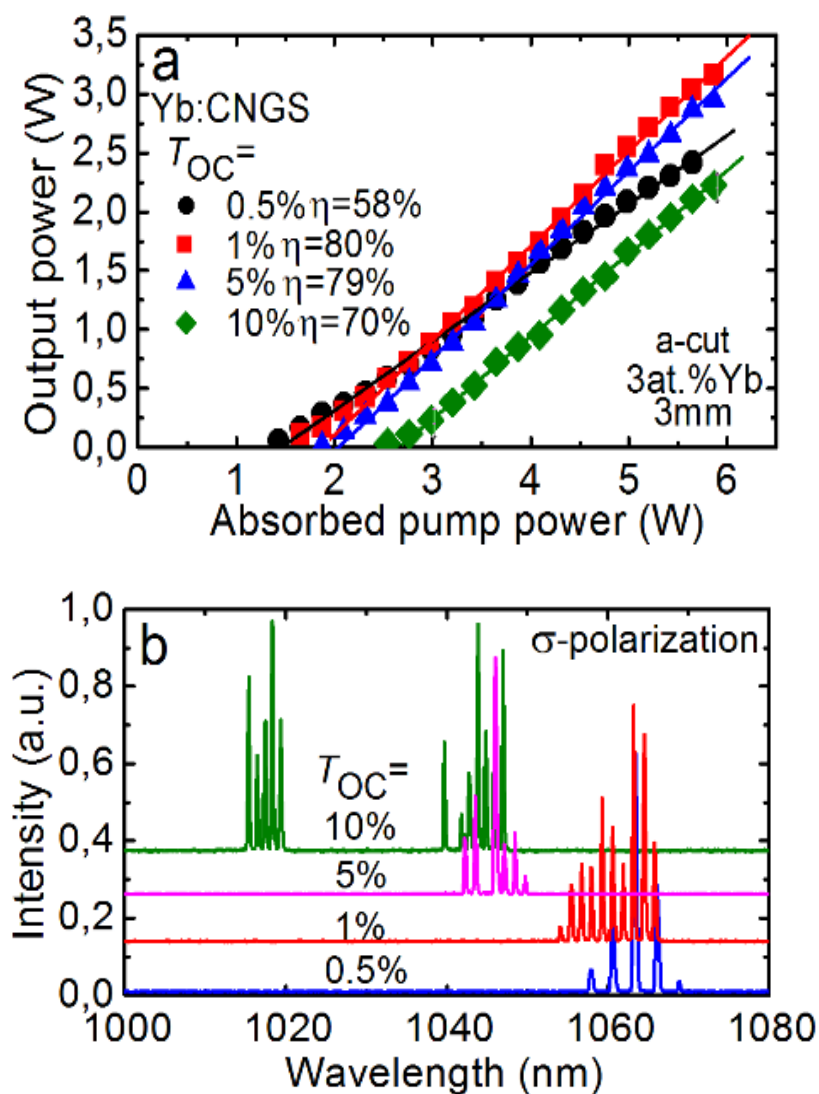


图 6-2 3 at.% Yb:CNCS 晶体 a 切 3 mm 样品的连续激光输出(a)和激光发射光谱
(b)

Fig 6-2 (a) The CW laser output of the 3 at.% Yb:CNCS (a-cut, 3 mm), (b) the laser emission spectra

实验过程中, 首先研究了 a 切向 3 at.% Yb:CNCS 晶体(长度 3 mm)在使用不同透过率输出镜时的连续激光输出。如图 6-2 (a)所示, 利用 $T_{OC} = 1\%$ 的输出镜获得最高 3.16 W 连续激光, 输出波长 1054-1066 nm, 斜效率 80% (相比于吸收泵浦功率 P_{abs} , 下同), 光光转换效率 22% (相对于入射泵浦功率 P_{inc} , 下同), 激光发射阈值为 $P_{abs} = 1.5$ W。在 $T_{OC} = 5\%$ 时, 斜效率稍下降为 79%。当输出镜透过率 $T_{OC} = 10\%$ 时, 激光发射阈值升高, 斜效率下降为 70%。激光输出为 σ 偏振。图 6-2 (b)为使用不同透过率输出镜时在 $P_{abs} = 5.5$ W 的激光发射光谱, 随着输出镜透过率的增加, 激光发射波长发生蓝移。当 $T_{OC} = 10\%$ 时, 激光振荡同时发生在两个波段: 1015-1019 nm 和 1040-1047 nm, 这与第四章中计算的增益截面(图 4-9)中的两峰值对应。光谱出现多峰现象是由于晶体和谐振腔镜之间的气隙引起的标准具效应(etalon effect), 这在平平腔微型激光器(结构紧凑)中比较常见。

随后在 $T_{OC} = 1\%$ 条件下, 测试了不同掺杂浓度, 不同尺寸 Yb:CNCS 晶体的连续激光性能。结果如图 6-3 所示, 4 mm 厚 5 at.% Yb:CNCS 晶体实现了最高 7.27 W 的连续激光输出, 输出波长 1062-1068 nm, 斜效率和光光转换效率分别为 78% 和 39%, 激光发射阈值为 1.7 W。3 mm 厚 1 at.% Yb:CNCS 晶体连续激光输出斜效率最高($\eta = 84\%$), 激光发射阈值 1.0 W, 由于晶体吸收较弱得到最高的输出功率仅为 1.52 W。随着 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加, Yb:CNCS 晶体内部损耗增加, 导致了斜效率的下降。晶体内部损耗增加是由于 Yb^{3+} 掺入产生晶格畸变而引起的。对 5 at.% Yb:CNCS 晶体, 4 mm 样品输出功率和斜效率要明显高于 6 mm 样品的实验结果。图 6-3 (b)为对应的激光发射光谱, 输出激光均为 σ 偏振。我们将本小节的实验结果总结在表 6-1 中, 在整个实验过程中(最高 $P_{abs} = 11.2$ W)没有发现晶体损伤现象。

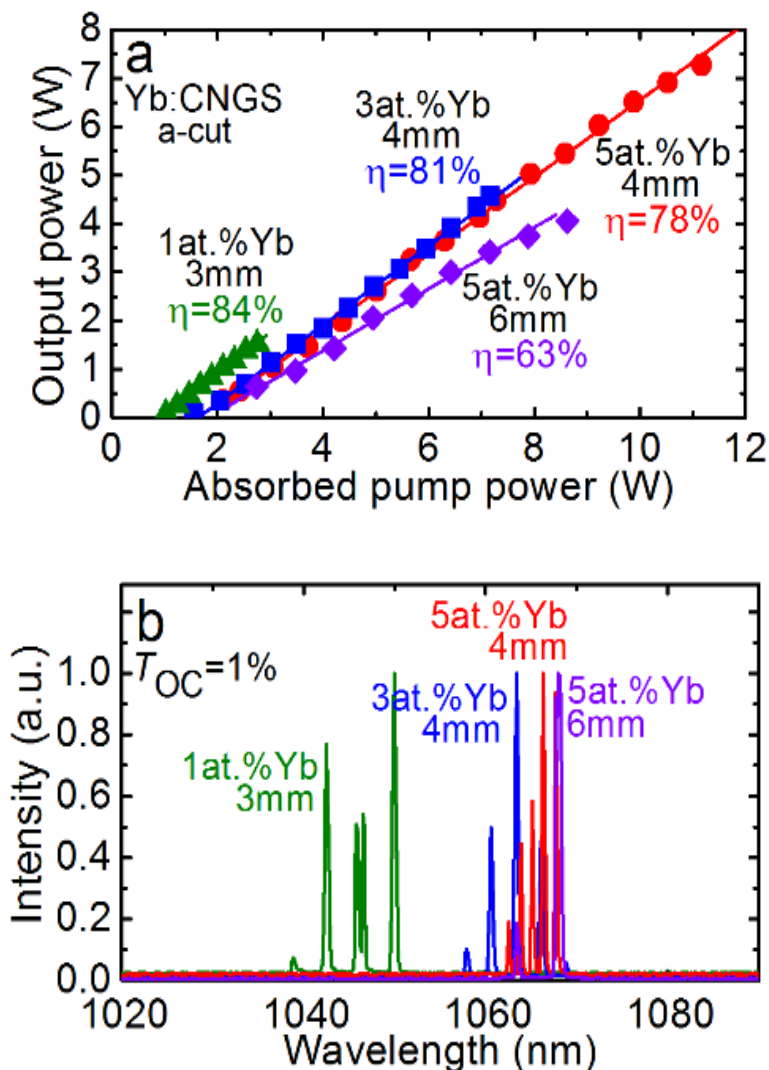


图 6-3 在 $T_{OC} = 1\%$ 时, 不同掺杂浓度不同长度的 a 切 Yb:CNCS 晶体的连续激光输出(a)和对应的激光发射光谱(b)

Fig 6-3 Comparison of the laser performance of a-cut Yb:CNCS crystals with various Yb^{3+} doping levels (a) and the laser emission spectra measured at maximum P_{abs} (b)

表 6-1 Yb:CNCS 晶体连续激光输出(a 切, $T_{OC} = 1\%$)

Table 6-1 Output Parameters of CW Yb:CNCS Lasers (a-cut, $T_{OC} = 1\%$)

Yb^{3+} doping	t , mm	Abs , %	P_{out} , W	λ_L , nm	η , %	η_{opt} , %
1 at.%	3	20	1.52	1042-1050	84	11
3 at.%	3	41	3.16	1054-1066	80	22
	4	46	4.55	1058-1066	81	29
5 at.%	4	60	7.27	1062-1068	78	39

6	68	4.05	1063-1068	63	32
---	----	------	-----------	----	----

6.1.2 连续激光实验优化与分析

LD 输出光的中心波长会随温度的变化而漂移，这会改变晶体对泵浦光的吸收而影响连续激光输出性能。利用体布拉格光栅(VBG)锁定波长二极管激光器(BWT Beijing LTD)，研究了 a 向和 c 向 3 at.% Yb:CNGS 晶体(长度 4 mm，图 6-4)连续激光输出。该激光器输出波长为 976 nm(发射带宽 0.7 nm)，光纤芯径，数值孔径和瑞利长度 $2Z_R$ 分别为：105 μm ，0.22，1 mm；最高输出功率 27 W。连续激光输出结果见图 6-5。晶体同样存在二次泵浦，计算得到 a 向和 c 向晶体对泵浦光的吸收率分别为 60%和 58%。当输出镜透过率为 $T_{oc}=2.5\%$ ，连续激光输出功率最高， a 向和 c 向晶体分别得到 7.29 W 和 7.61 W。 a 向晶体激光输出斜效率 59%，光光转换效率 32%，激光发射阈值 0.6 W。 c 向晶体输出功率略高于 a 向晶体。当使用高透过率的输出镜时，激光输出功率降低。图 6-5 (b)中 c 向晶体在使用 $T_{oc} = 1\%$ 输出镜时，在高功率下出现热反转。这是因为晶体是沿 a 向生长，沿与生长方向垂直的 c 向切割的样品光学质量较 a 向略差，低透过率输出镜不利于在高泵浦功率下晶体的激光输出。图 6-6 为最高泵浦功率下不同透过率输出镜对应的激光发射光谱。随着输出镜透过率的增加，激光波长发生明显蓝移，在 $T_{oc} < 10\%$ ，发射光谱出现多峰现象是由于当粒子数反转比 β 较小时增益光谱宽且平滑，以及晶体和谐振腔镜之间的气隙引起的标准具效应(etalon effect)。当 $T_{oc} > 10\%$ 时，发射光谱波长为 1016 nm 附近，对应增益光谱中 $\beta > 0.1$ 时的峰值位置。使用不同的输出镜， a 切晶体实现了波长在 1015-1065 nm 范围内的激光输出。从图 6-5 中可以看出，与斯托克斯效率推导的理论极限($\lambda_p/\lambda_L \sim 0.92$)相比，实验中激光输出的斜效率低(0.59)，这与没有使用最佳的激光模式匹配(晶芯半径 $w_p = 52 \mu\text{m}$)以及泵浦光瑞利长度较短有关。

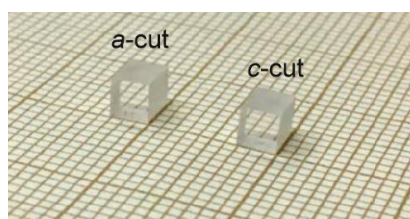


图 6-4 实验中用到的 4 mm 厚 3 at.% Yb:CNGS 晶体

Fig 6-4 The 4 mm thick 3 at.% Yb:CNGS samples

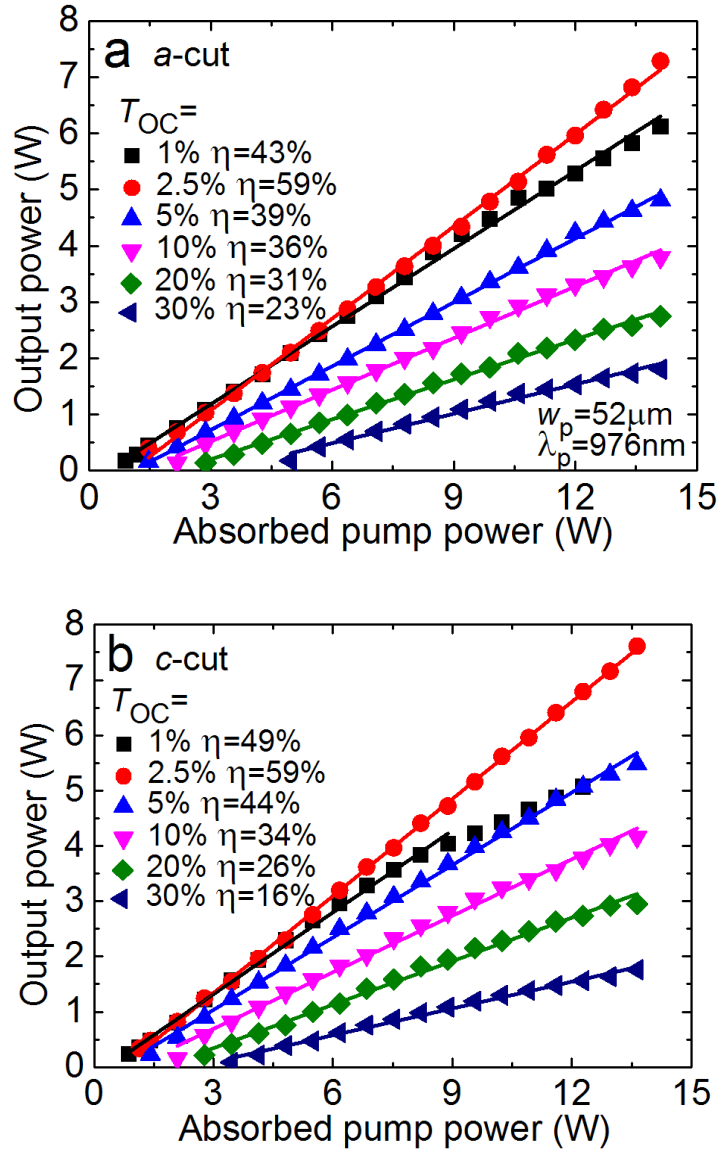


图 6-5 锁定 LD 波长 976 nm, 3 at.% Yb:CNGS 晶体的连续激光输出

Fig 6-5 The CW 3 at.% Yb:CNGS microchip lasers by a VBG-stabilized diode laser at 976 nm

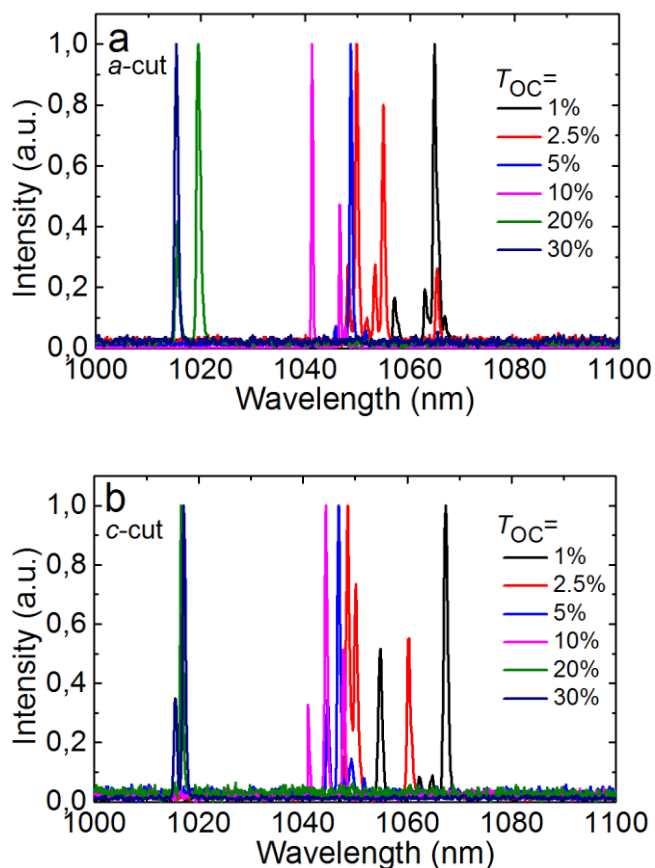


图 6-6 3 at.% Yb:CNGS 晶体连续激光发射光谱

Fig 6-6 The emission spectra for the CW 3 at.% Yb:CNGS microchip laser

为了证明我们的假设，我们使用了另一 InGaAs 二极管激光器，芯径为 200 μm ，数值孔径 0.22，发射波长随着电流不同在 977-981 nm 范围内变化。该 LD 的 $w_p = 100 \mu\text{m}$ ，瑞利长度 $2Z_R = 1.8 \text{ mm}$ ，其他实验条件相同。由于泵浦光发射波长会漂移，晶体的吸收率也相应发生改变， a 向晶体的吸收率为 22-43%， c 向晶体的吸收率变化范围为 25-41%。实验结果列在表 6-2 中，与使用 VBG 锁定波长 LD 的情况进行了对比。使用 a 向样品在输出镜透过率为 $T_{oc} = 2.5\%$ 时得到最大输出功率为 3.28 W，输出波长 1053 nm，斜效率 77%，光光转换效率 23%。由于泵浦光斑直径变大，激光发射阈值增高为 1.36 W。 c 向晶体的输出斜效率最高为 83%。在表 6-3 中我们将以上实验结果与文献中不同 Yb^{3+} 掺杂晶体的 LD 泵浦 1 μm 波段连续激光输出特性做了对比。可见，基于 Yb:CNGS 晶体能够获得高功率、高效率激光输出。

表 6-2 3 at.% Yb:CNGS 晶体连续激光输出

Table 6-2 The output characteristics of the CW 3 at.% Yb:CNGS microchip lasers

	977-981 nm $w_p = 100 \mu\text{m}$		976 nm (VBG) $w_p = 52 \mu\text{m}$	
	<i>a</i> -cut	<i>c</i> -cut	<i>a</i> -cut	<i>c</i> -cut
<i>Abs</i> , %	22-43	25-41	60	58
P_{th} , W	1.36	1.80	0.60	0.55
P_{out} , W	3.28	3.13	7.29	7.61
λ_L , nm	1053	1051	1048-1065	1048-1060
η , %	77	83	59	59
η_{opt} , %	23	23	32	33

**Abs*: total pump absorption, P_{th} : laser threshold, P_{out} : maximum output power, λ_L : laser wavelength, η : slope efficiency vs. P_{abs} , η_{opt} : optical-to-optical efficiency vs. P_{inc}

** $T_{OC} = 2.5\%$.

表 6-3 不同 Yb³⁺掺杂晶体的 LD 泵浦 1 μm 波段连续激光输出

Table 6-3 Output characteristics of some CW diode-pumped Yb³⁺-doped lasers

(*this work)

Family	Crystal	Yb doping	Cut	P_{out} , W	η , %	λ_L , nm	Ref.
Borates	YCOB	15at.%	<i>z</i> -cut	8.35	70	~1040	[2]
		15at.%	<i>y</i> -cut	8.35	70	1039-45	[3]
	GdCOB	10at.%	<i>z</i> -cut	18.2	70	1032	[4]
	Sr ₃ La ₂ (BO ₃) ₄	5at.%	<i>a</i> -cut	8.2	33	~1040	[5]
Phosphates	LuPO ₄	10at.%	<i>a</i> -cut	1.61	75	1039	[6]
	YPO ₄	5at.%	<i>a</i> -cut	3.62	39	1014-24	[7]
Vanadates	LuVO ₄	1.5at.%	<i>a</i> -cut	8.3	80	1031	[8]

Tungstates	KLu(WO ₄) ₂	3at.%	N_g cut	4.4	65	1049	[9]
	MgWO ₄	1.25at%	<i>x</i> -cut	2.52	53	~1060	[10]
Silicates	CNGS	3at.%	<i>c</i> -cut	7.61	59	1048-60	*
	GYSO	5at.%	<i>a</i> -cut	~1	18	1060/80	[11]
Aluminates	CaAlGdO ₄	8at.%	<i>a</i> -cut	7.79	84	1057-65	[12]
	CaAlYO ₄	3at.%	<i>a</i> -cut	5.06	91	1048-56	[13]
Garnets	Y ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	5at.%	-	7.9	60	1038-41	[14]

连续激光实验过程中，Yb:CNGS 晶体呈现明亮的蓝色(~480 nm)。这是由于两方面因素：Yb:CNGS 晶体中的 Yb³⁺与 Tm³⁺ (Yb₂O₃ 试剂中常存在 Tm³⁺杂质)之间的能量转移上转换(energy transfer, ET)，Yb³⁺-Yb³⁺ 离子对的合作上转换(cooperative upconversion, CU)引起的上转换荧光(也称反斯托克斯发光)。从图 6-2 (a)和 6-5 不难看出，随着输出镜透过率的增加，激光输出性能变差，这主要因为上转换荧光损耗以及激发态 Yb³⁺能量到晶体中色心的非辐射能量转移。Yb³⁺是准三能级系统，随着输出镜透过率增加，反转粒子数(β)增加来补偿腔内的损耗。 β 增大会导致较高的上转换损耗和非辐射损耗。实验中随着输出镜透过率的增加 Yb:CNGS 晶体的蓝色上转换荧光增强。

该晶体包括 Yb³⁺-Tm³⁺体系，Yb³⁺吸收近红外辐射将能量传递给 Tm³⁺产生的上转换荧光是引起蓝色荧光的主要原因。我们收集该蓝色荧光光谱，发现峰值约为 480 nm，与 Tm³⁺能级相符。上转换材料在上转换激光器、三维立体显示、生物荧光标记、医学成像领域有发展应用潜力。

6.2 Yb:CNGS 晶体的被动调 Q 性能研究

本节中实验条件与 6.1.2 小节基本相同(976 nm VBG 波长锁定激光器，芯径 105 μ m)，区别在于在谐振腔内插入了可饱和吸收体(图 6-7)。实验共使用了两种可饱和吸收体，分别为 Cr⁴⁺:YAG 和 V³⁺:YAG，光学级抛光且均镀有 1020-1040 nm 增透膜。使用的晶体为 c 向 3 at.% Yb:CNGS，长度 4 mm。为避免被动调 Q

过程中晶体和可饱和吸收片的损坏选用 $T_{OC} = 30\%$ (@1020-1200 nm)的输出镜。可饱和吸收体贴近输出镜，一同固定在连接有冷却系统的铝架上，减少了输出镜反射的泵浦光对可饱和吸收体的泵浦。如图所示，谐振腔长度略长于晶体和可饱和吸收体的长度之和。这种紧凑的设计用于缩短腔内往返时间，有利于缩短被动调 Q 模式下的脉冲持续时间。同样考虑输出镜对泵浦光的反射(二次吸收)，晶体对泵浦光吸收率为 58%。实验中所用的可饱和吸收体及它们的初始透过率如表 6-4 所示。图 6-8 为可饱和吸收体的小信号透过光谱，图中箭头指向泵浦光和激光发射波长位置。通过 2 GHz 数字示波器(Tektronix DPO5204B)和快速 InGaAs 光电二极管(Alphas, 型号 UPD-5N-IR2-P)记录调 Q 脉冲。用光谱仪(APE GmbH, WaveScan)测量激光发射光谱。

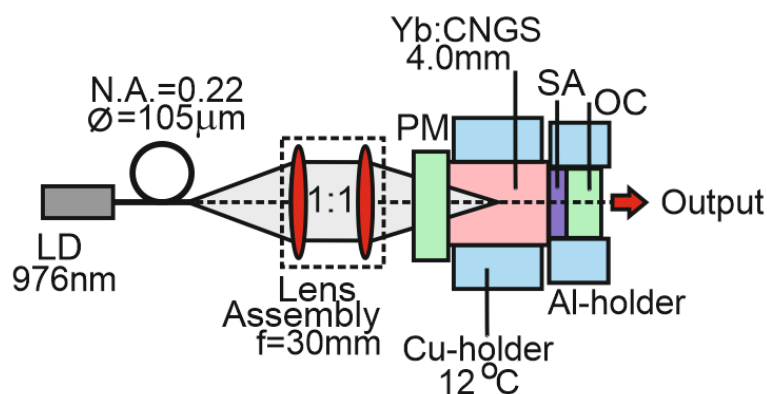


图 6-7 Yb:CNGS 晶体被动调 Q 激光器，SA 为镀有增透膜的可饱和吸收体

Fig 6-7 The scheme of passively Q-switched Yb:CNGS laser, SA is the saturable absorber ($\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ or $\text{V}^{3+}:\text{YAG}$, AR-coated)

表 6-4 所用可饱和吸收体的初始透过率

Table 6-4 The initial transmission of the saturable absorber (SA)

SA	T_{SA}	t_{SA} , mm
$\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$	95%	1.45
	90%	1.55
$\text{V}^{3+}:\text{YAG}$	90%	0.83

* T_{SA} is the initial transmission of the SA

t_{SA} is SA thickness

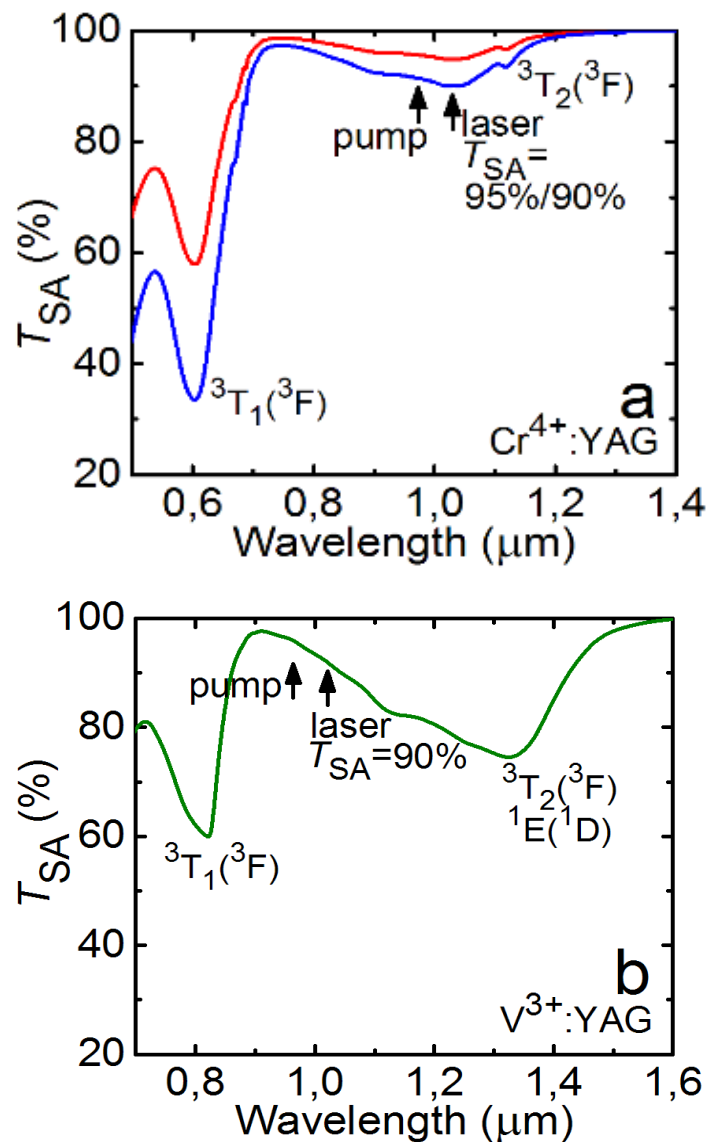


图 6-8 实验所用可饱和吸收体的小信号透过光谱：a 为 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ ，b 为 $\text{V}^{3+}:\text{YAG}$ ，箭头指向泵浦光和激光发射波长位置

Fig 6-8 Internal small-signal transmission, T_{SA} , of (a) $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ and (b) $\text{V}^{3+}:\text{YAG}$ SAs. Arrows indicate the pump and laser wavelengths

首先测量了在以上条件下没有调 Q 片时的连续激光输出。最高输出功率为 1.76 W，激光光谱为多波长输出，波长在 1015-1017 nm，斜效率 16%，光光转换效率 7.5%，激光发射阈值功率 2.5 W(吸收泵浦功率)。如图 6-9 所示，在吸收泵浦功率 13.6 W 范围内连续激光输出呈现线性趋势增加。在其他条件不变的情况下，将可饱和吸收体放入腔内得到了功率稳定的被动调 Q 激光输出。当使用初始透过率 $T_{SA} = 95\%$ 的 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 时，得到了最大平均输出功率 1.51 W，波长

1015.8 nm, 斜效率 15%, 被动调 Q 激光转换效率为 $\eta_{\text{conv}} = 97\%$ (被动调 Q 平均功率/连续激光功率)。当 $T_{\text{SA}} = 90\%$ 时, 平均功率为 1.40 W, 波长 1015.3 nm, 斜效率 15%, 转换效率 $\eta_{\text{conv}} = 90\%$ 。平均功率的降低主要是由于后者($T_{\text{SA}} = 90\%$)的插入损耗更高。 V^{3+} :YAG 的调 Q 性能略低于 Cr^{4+} :YAG, 平均输出功率为 1.19 W, 波长 1015.1 nm, 斜效率 12%, 转换效率 $\eta_{\text{conv}} = 76\%$ 。高的被动调 Q 激光转换效率 η_{conv} 主要得益于紧凑的谐振腔结构和可饱和吸收体镀增透膜。当吸收泵浦功率为 12.3 W 时, 连续和被动调 Q 激光光谱如图 6-10 所示。与连续激光输出的多峰发射相反, 被动调 Q 激光光谱为单个窄峰(带宽 $< 0.3 \text{ nm}$)。当从连续激光模式转变为使用 Cr^{4+} :YAG 进行被动调 Q 时, 激光波长发生蓝移。使用 V^{3+} :YAG 时波长蓝移较大, 说明插入之后腔内损耗增加。

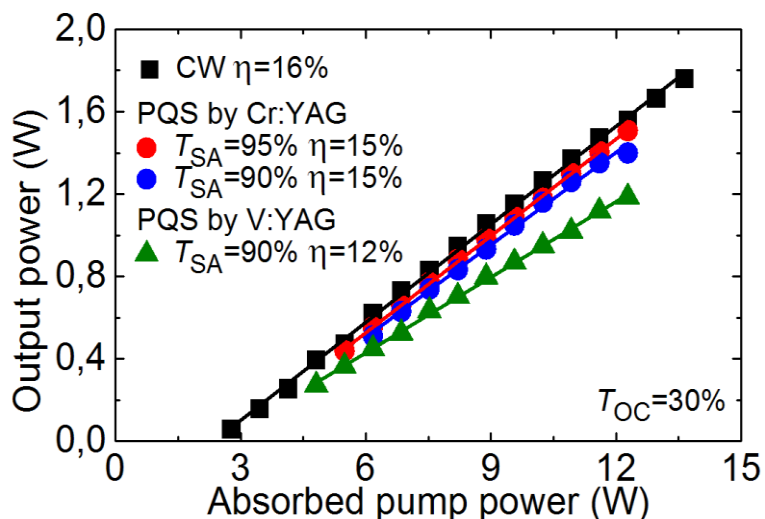


图 6-9 Yb:CNGS 晶体连续和被动调 Q 激光输出

Fig 6-9 Input-output dependences for CW and PQS Yb:CNGS lasers using Cr^{4+} :YAG and V^{3+} :YAG SAs

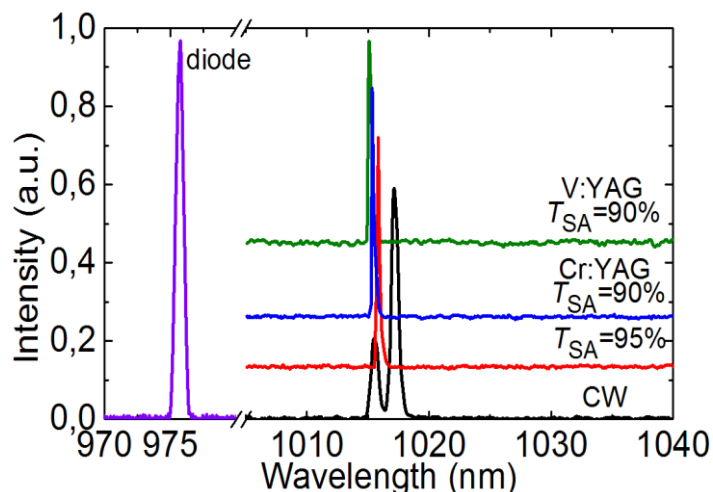


图 6-10 Yb:CNCS 晶体连续和被动调 Q 激光光谱，左侧为所用 VBG 锁定波长激光器的波长

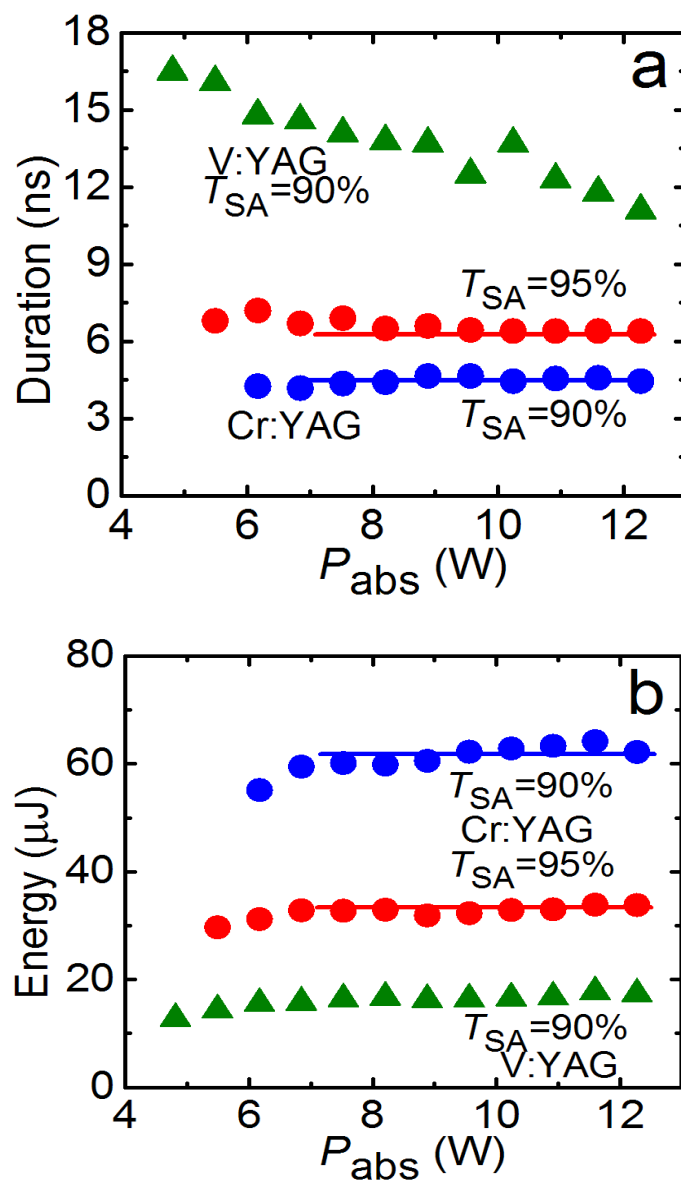
Fig 6-10 Typical laser emission spectra for CW and PQS Yb:CNCS microchip lasers using Cr⁴⁺:YAG and V³⁺:YAG SAs measured at $P_{abs} = 12.3$ W; the spectrum of the VBG-stabilized InGaAs laser diode is shown for comparison

图 6-11 为被动调 Q 激光输出。其中脉冲宽度 $\Delta\tau$ 和重复频率(pulse repetition frequency, PRF)直接测得。单脉冲能量 $E_{out} = P_{out}/PRF$ 和峰值功率 $P_{peak} = E_{out}/\Delta\tau$ 通过计算得出。Cr⁴⁺:YAG 中 Cr⁴⁺ 离子的 ³T₂ 能级寿命为 $\tau_{rec} = 3-5 \mu s$ [14, 15], 它决定了可饱和吸收体的吸收恢复时间远大于形成调 Q 脉冲的时间(ns), 所以这里的 Cr⁴⁺:YAG 为慢可饱和吸收体, 对于慢可饱和吸收体, 有一个衡量调 Q 性能的标准[16]:

$$X = A_{mode} \times [\sigma_{GSA} - \sigma_{ESA}] / [\sigma_{SE}^L + \sigma_{abs}^L] \gg 1 \quad (6-1)$$

式中 A_{mode} 是增益介质和可饱和吸收体中的激光模式比, 在平平腔微型激光器(紧凑型)中约为 1[14]。Cr⁴⁺:YAG 的基态吸收截面(ground-state absorption cross-section, GSA) $\sigma_{GSA} = 4.5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ 与激发态吸收截面(excited-state absorption, ESA)的饱和度比为 $\gamma = \sigma_{ESA}/\sigma_{GSA} \sim 0.2$ [14]。对于 V³⁺:YAG 晶体, $\sigma_{GSA} = 2.5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, $\gamma = \sigma_{ESA}/\sigma_{GSA} \sim 0.2$ [17]。 σ_{SE}^L 和 σ_{abs}^L 分别为增益介质在激光发射波长处的发射截面和吸收截面。当 $X \gg 1$ 单脉冲能量和脉宽受泵浦光的影响会较弱。对 Yb:CNCS 晶体使用 Cr⁴⁺:YAG 被动调 Q 实验, X 值约为 350。如图 6-11 (a, b)所示, 随着泵浦功率的增加, 单脉冲能量和脉宽基本保持在一恒定值, 在吸收泵浦功率 $P_{abs} =$

12.3 W 时，单脉冲能量和脉宽分别为 33.8 μJ / 6.4 ns ($T_{\text{OC}} = 95\%$)和 62.2 μJ / 4.4 ns ($T_{\text{OC}} = 90\%$)。峰值功率随泵浦功率的变化不大。在吸收泵浦功率 12.3 W 时，重复频率分别为 5.3 kHz ($T_{\text{OC}} = 95\%$)和 14.0 kHz ($T_{\text{OC}} = 90\%$)。



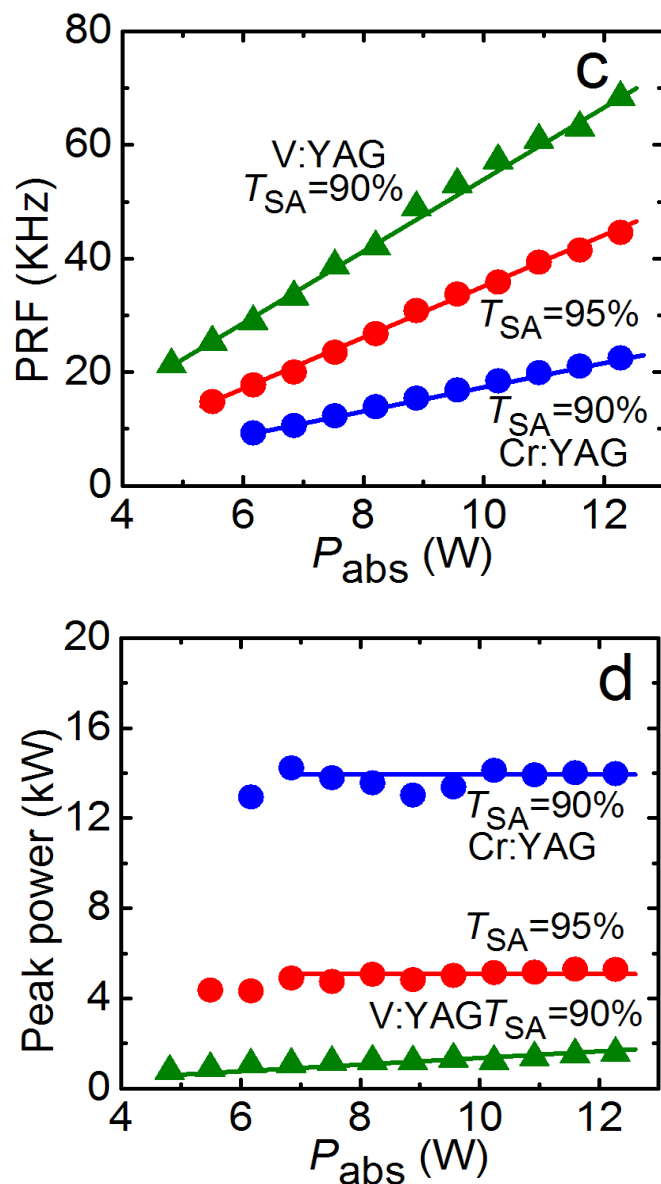


图 6-11 Yb:CNGS 晶体被动调 Q 激光输出，(a-d)依次为脉冲宽度，单脉冲能量，重复频率和峰值功率

Fig 6-11 Microchip Yb:CNGS laser PQS by Cr⁴⁺:YAG and V³⁺:YAG SAs: (a) pulse duration (FWHM), (b) pulse energy, (c) pulse repetition frequency (PRF), (d) peak power. T_{SA} – initial transmission of the SA. Horizontal lines in (a,b,d) for Cr⁴⁺:YAG SA – average values of the pulse characteristics, lines in (c) – linear fit of the PRF vs. P_{abs} dependence

对于 V³⁺:YAG, $\tau_{rec}=22$ ns [17]。因此，该材料介于“慢”和“快”可饱和吸收体之间，其调 Q 脉冲特性与吸收泵浦功率 P_{abs} 有关。对于平平腔微型激光器，

由于腔内往返时间短， τ_{rec} 长于脉冲的形成时间，所以在我们的实验中 V^{3+} :YAG 属于“慢”可饱和吸收体，相比较于 SESAM 等“快”可饱和吸收体与吸收泵浦功率 P_{abs} 的相关性较弱[18]。随着 P_{abs} 的增加， $\Delta\tau$ 从 16.5 ns 缩短到 11.1 ns， E_{out} 从 12.8 增加到 17.3 μJ 。脉冲重复频率 PRF 线性趋势增加，从 21.3 增加到 68.4 kHz，最大峰值功率为 1.56 kW。

图 6-12 为实验所用三种可饱和吸收体得到的最短调 Q 单脉冲波形($P_{abs} = 12.3 \text{ W}$)。图 6-13 分别为 Yb:CNGS 晶体 Cr^{4+} :YAG (a)和 V^{3+} :YAG (b)被动调 Q 的脉冲序列。在脉冲序列的强度不稳定性分别为 $<7\%$ 和 $<10\%$ 。我们将 Yb:CNGS 晶体被动调 Q 激光输出结果列在表 6-5 中。

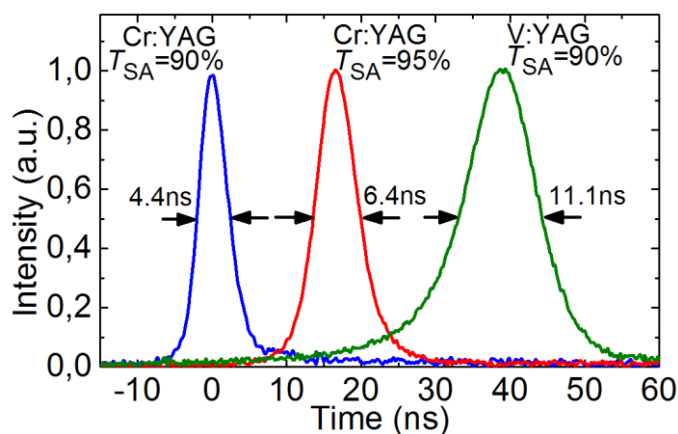
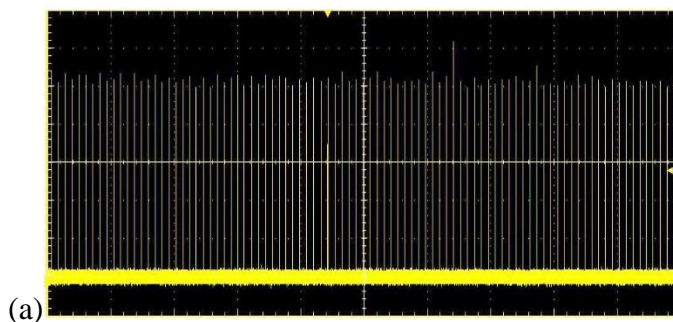


图 6-12

Fig 6-12 Oscilloscope traces of the shortest Q-switched pulses achieved from Yb:CNGS microchip lasers PQS by Cr^{4+} :YAG and V^{3+} :YAG SAs (at $P_{abs} = 12.3 \text{ W}$).

T_{SA} – initial transmission of the SA.



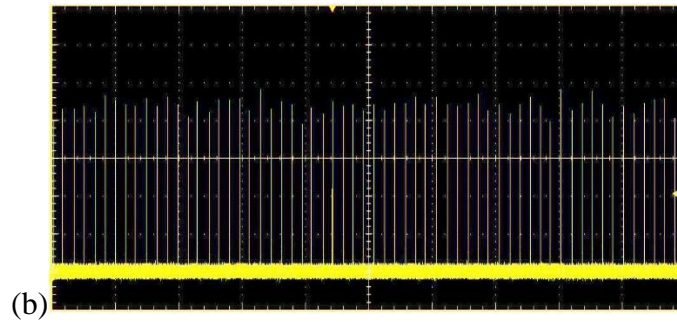


图 6-13 Yb:CNGS 晶体激光被动调 Q 脉冲序列(a) Cr⁴⁺:YAG, $T_{SA} = 95\%$, $P_{abs} = 11.6$ W, PRF = 41 kHz, 总时间跨度 2 ms, (b)V³⁺:YAG, $T_{SA} = 90\%$, $P_{abs} = 10.2$ W, 56 kHz, 总时间跨度 1 ms

Fig 6-13 Oscilloscope traces of the pulse trains achieved from Yb:CNGS lasers PQS by (a) Cr⁴⁺:YAG SA ($T_{SA} = 95\%$, at $P_{abs} = 11.6$ W) and (b)V³⁺:YAG SA ($T_{SA} = 90\%$, at $P_{abs} = 10.2$ W). The PRF is 41 kHz (a) or 56 kHz (b). The total time span is 2 ms (a) or 1 ms (b)

表 6-5 Yb:CNGS 晶体被动调 Q 激光输出

Table 6-5 Output characteristics of the PQS Yb:CNGS lasers

SA	T_{SA} , %	P_{out} , W	η , %	E_{out} , μ J	$\Delta\tau$, ns	PRF, kHz	P_{peak} , kHz	η_{conv} , %
Cr ⁴⁺ :YAG	95	1.51	15	33.8	6.4	44.6	5.3	97
	90	1.40	15	62.2	4.4	22.5	14.0	90
V ³⁺ :YAG	90	1.19	12	17.3	11.1	68.4	1.56	76

* T_{SA} – initial transmission of the SA, P_{out} – average output power, η – slope efficiency, E_{out} – pulse energy, $\Delta\tau$ – pulse duration, PRF – pulse repetition frequency, P_{peak} – peak power, η_{conv} – conversion efficiency with respect to the CW mode.

6.3 Yb:CNGS 晶体的连续和自倍频激光性能

利用 Yb:CNGS 晶体加工了相位匹配方向($3 \times 3 \times 4$ mm³)的样品, 进行自倍频激光实验, 所用样品通光端面光学抛光。图 6-14 为激光实验装置示意图, 采用平凹腔结构。使用光纤耦合 LD 作为泵浦源, 发射波长的中心为 976 nm。光纤芯径为 200 μ m, 所用聚焦系统焦距为 47 mm。输入镜(PM)为平镜, 镀有 976 nm ($R < 0.5\%$)增透膜和 1064nm($R > 99.8\%$)高反膜。输出镜镀有 1064 nm 高反膜($HR >$

99.8%)和 530 nm 高透膜, 曲率半径是 500 mm。将 Yb:CNGS 晶体用铝箔包裹并置于水冷铜块内, 水冷铜块的温度保持在 15 °C。输出功率通过功率计(型号 EPM2000)进行测量。激光波长使用 Ocean Optics 公司光谱分析仪(型号 MS 9710ANRITSU)记录。

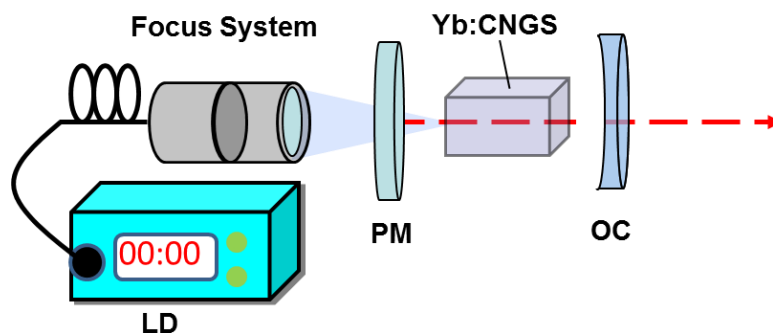
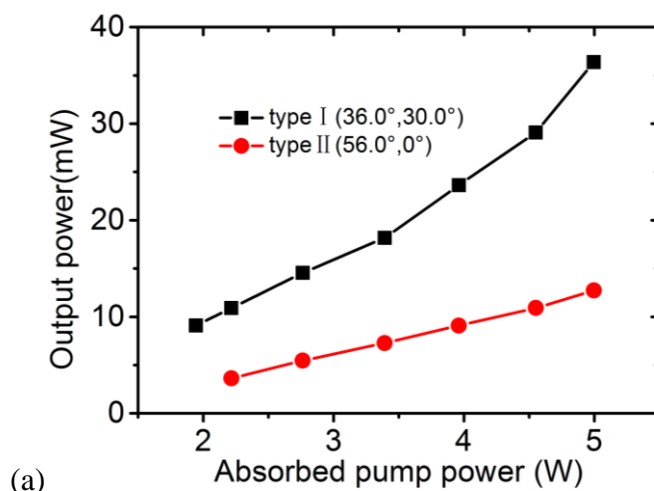


图 6-14 Yb:CNGS 晶体自倍频激光实验装置图

Fig 6-14 The experimental setup of the self-frequency-doubled (SFD) Yb:CNGS laser

稀土离子掺杂对晶体的折射率影响不大, 依据本论文 5.1.1 节的方法我们算了 5 at.% Yb:CNGS 晶体在 1064 nm 的 I 类和 II 类相位匹配角度, 利用 Nd:YAG 激光器校正之后切割加工了 I 类(36.0°, 30.0°)和 II 类(56.0°, 0°)角度的晶体。自倍频激光输出结果在图 6-15 (a)中, 利用 I 类切向晶体得到最高自倍频输出功率为 37.1 mW。相比较于 II 类切向晶体, 随着吸收泵浦功率的增加 I 类切向的晶体的输出功率变化更大, 在吸收相同功率 4.9 W 时, II 类切向获得 12.7 mW 的自倍频绿光输出。自倍频绿光激光输出波长为 530.11 nm(图 6-15 b)。与目前研究较多的掺铽自倍频晶体如 Yb:YAl₃(BO₃)₄ 和 Yb:MgO:LiNbO₃ 相比, Yb:CNGS 可以通过提拉法在短周期内获得高光学质量且较大尺寸的晶体, 在实际应用中具有优势。



(a)

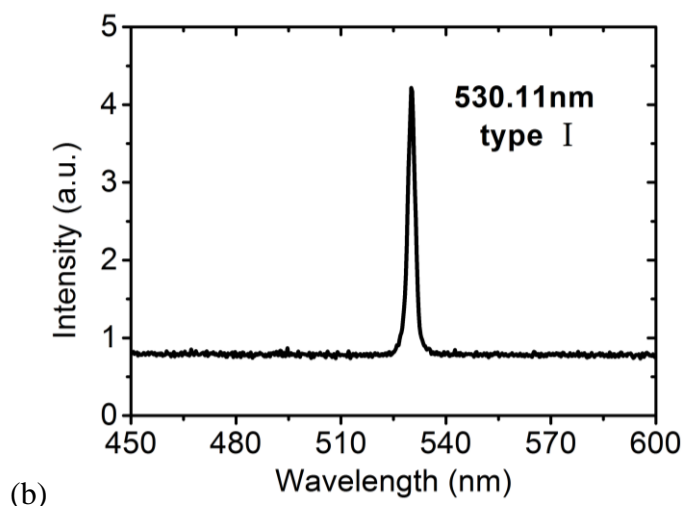


图 6-15 Yb:CNGS 晶体自倍频激光输出(a)和最高功率 4.9 W 时的自倍频激光波长(b)

Fig 6-15 The laser output of the SFD Yb:CNGS laser (a), and the typical laser emission spectra measured at $P_{abs} = 4.9$ W (b)

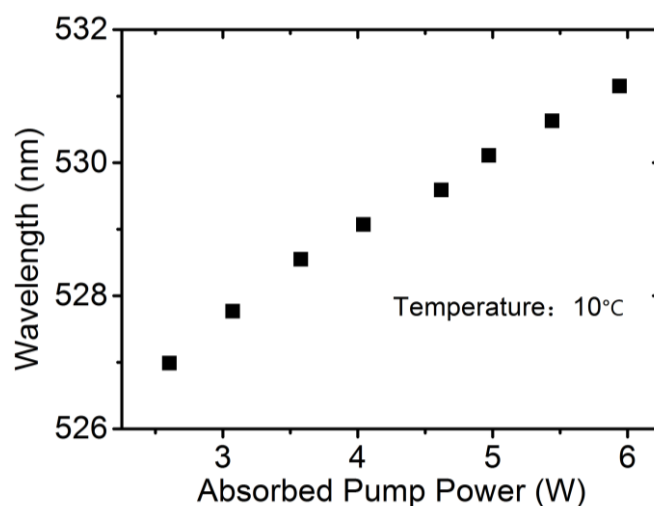


图 6-16 冷却系统控温在 10 °C 时，I 类相位匹配方向 Yb:CNGS 晶体自倍频激光波长随吸收泵浦功率的变化

Fig 6-16 Wavelength versus absorbed pump power for type-I Yb:CNGS crystal under the water-cooled copper block at 10 °C

由于 Yb^{3+} 掺杂的激光晶体具有宽发射光谱特性，通过激光自倍频可以在可见光谱范围内调谐(不同波长的激光输出)。图 6-16 是在控制冷却铜块温度为 10 °C 时，I 类相位匹配方向 Yb:CNGS 晶体自倍频激光波长随吸收泵浦功率的

变化。从图中可以看出，输出波长随着吸收泵浦功率的增加从 526 nm 增加到 532 nm 并呈现线性变化趋势。当我们将泵浦功率保持在恒定值时，改变冷却铜块的温度(8-30 °C)输出波长没有明显的变化。这句话相比上面的陈述，没有更多的意义！这种可调谐的可见波段激光器在医疗诊断、化学分析等领域具有应用前景。

6.4 本章小结

本章系统研究了 Yb:CNGS 晶体的连续激光，自倍频性能以及被动调 Q 激光性能。

1. 利用中心波长为 978 nm 的 LD 泵浦光源研究各掺杂浓度 Yb:CNGS 晶体的连续激光性能。利用 4 mm 厚 5 at.% Yb:CNGS 晶体实现最高 7.27 W 的连续激光输出，输出波长 1062-1068 nm，斜效率和光光转换效率分别为 78% 和 39%，泵浦阈值为 1.7 W。测量了激光发射光谱。利用体布拉格光栅(VBG)波长锁定(975.8 nm，发射带宽 0.7 nm)二极管激光器(BWT Beijing LTD, $w_p = 52 \mu\text{m}$ ，瑞利长度 $2Z_R = 1.0 \text{ mm}$)，研究了 a 向和 c 向 3 at.% Yb:CNGS 晶体(长度 4 mm)使用不同透过率输出镜的连续激光输出。 c 向晶体得到 7.61 W 激光输出，斜效率 59%，光光转换效率 33%，激光发射阈值 0.55 W。使用不同的输出镜， a 切晶体实现了波长在 1015-1065 nm 范围内的激光输出。使用发射波长 977-981 nm, $w_p = 100 \mu\text{m}$ ，瑞利长度 $2Z_R = 1.8 \text{ mm}$ 的 LD, $T_{OC} = 2.5\%$ 时实现 3.28 W 最大输出功率，输出波长 1053 nm，斜效率 77%， c 向晶体的输出斜效率最高为 83%，斜效率明显提高。

2. 研究了 Yb:CNGS 晶体的被动调 Q 激光性能，LD 为 976 nm VBG 波长锁定激光器，芯径 $105 \mu\text{m}$ ，在紧凑激光谐振腔(平平腔)内插入可饱和吸收体 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 和 $\text{V}^{3+}:\text{YAG}$ ，使用 c 向 3 at.% Yb:CNGS 晶体，长度 4 mm，输出镜 $T_{OC} = 30\%$ (@1020-1200 nm)。在吸收泵浦功率 $P_{\text{abs}} = 12.3 \text{ W}$ 时， $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 调 Q 单脉冲能量和脉宽分别为 $33.8 \mu\text{J} / 6.4 \text{ ns}$ ($T_{\text{SA}} = 95\%$)和 $62.2 \mu\text{J} / 4.4 \text{ ns}$ ($T_{\text{SA}} = 90\%$)。重复频率分别为 5.3 kHz ($T_{\text{SA}} = 95\%$)和 14.0 kHz ($T_{\text{SA}} = 90\%$)。峰值功率随泵浦功率的变化不大，分别为 5.3 kW 和 14.0 kW。使用 $\text{V}^{3+}:\text{YAG}$ 晶体，在 68.4 kHz 的较高重复频率下，获得 $13.3 \mu\text{J} / 11.1 \text{ ns}$ 的脉冲输出。

3. 利用 976 nm 波长 InGaAs 激光二极管，平凹腔结构，研究了 5 at.%

Yb:CNGS 晶体的自倍频性能。利用 Yb:CNGS 晶体折射率, 计算了晶体在 1064 nm 的 I 类和 II 类相位匹配角度, 利用 Nd:YAG 激光器校正切割加工了 I 类(36.0°, 30.0°)和 II 类(56.0°, 0°)角度的晶体。利用 I 类切向晶体得到最高自倍频输出功率为 37.1 mW, II 类切向获得 12.7 mW 的自倍频绿光输出。自倍频绿光激光输出波长为 530.11 nm。当控制冷却铜块温度为 10°C 时, I 类相位匹配方向 Yb:CNGS 晶体自倍频激光波长随吸收泵浦功率的增加从 526 nm 变化到 532 nm。

参考文献

- [1] Lan, R., Loiko, P., Mateos, X., Wang, Y., Li, J., Pan, Y., Choi, S.Y., Kim, M.H., Rotermund, F., Yasukevich, A. and Yumashev, K., 2016. Passive Q-switching of microchip lasers based on Ho: YAG ceramics. *Applied optics*, 55(18), pp.4877-4887.
- [2] Loiko, P., Serres, J.M., Mateos, X., Yu, H., Zhang, H., Liu, J., Yumashev, K., Griebner, U., Petrov, V., Aguiló, M. and Díaz, F., 2016. Thermal lensing and multiwatt microchip laser operation of Yb:YCOB crystals. *IEEE Photonics Journal*, 8(3), pp.1-12.
- [3] Liu, J., Han, W., Chen, X., Dai, Q., Yu, H. and Zhang, H., 2015. Continuous-Wave and Passive Q-Switching Laser Performance of Yb:YCOB Crystal. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 21(1), pp.348-355.
- [4] Chen, X., Wang, L., Liu, J., Guo, Y., Han, W., Xu, H., Yu, H. and Zhang, H., 2016. High-power CW and passively Q-switched laser operation of Yb:GdCa₄O (BO₃)₃ crystal. *Optics & Laser Technology*, 79, pp.74-78.
- [5] Yuan, H., Wang, L., Ma, Y., Dou, X., Han, W., Xu, H., Liu, J., Pan, Z., 2017. Anisotropy in spectroscopic and laser properties of Yb:Sr₃La₂(BO₃)₄ disordered crystal. *Optical Materials Express*, 7(9), pp. 3251-3260.
- [6] Liu, J., Han, W., Chen, X., Zhong, D., Teng, B., Wang, C., and Li, Y. 2014. Spectroscopic properties and continuous-wave laser operation of Yb:LuPO₄ crystal. *Optics letters*, 39(20), 5881-5884.
- [7] Yang, L., Teng, B., Zhong, D., Han, W., He, J., Xu, Y., Zhu, M., Tang, J., Ji, S. and Liu, J., 2017. Growth, spectroscopic properties, and laser action of Yb:YPO₄ crystal. *Optical Materials Express*, 7(10), pp.3618-3625.
- [8] Liu, J., Petrov, V., Zhang, H., Wang, J., and Jiang, M. 2006. High-power laser performance of a-cut and c-cut Yb:LuVO₄ crystals. *Optics letters*, 31(22), 3294-3296.
- [9] Serres, J.M., Loiko, P., Mateos, X., Yumashev, K., Kuleshov, N., Petrov, V.,

- Griebner, U., Aguiló, M. and Díaz, F., 2015. Prospects of monoclinic Yb:KLu(WO₄)₂ crystal for multi-watt microchip lasers. *Optical Materials Express*, 5(3), pp.661-667.
- [10] Zhang, L., Chen, W., Lu, J., Lin, H., Li, L., Wang, G., Zhang, G. and Lin, Z., 2016. Characterization of growth, optical properties, and laser performance of monoclinic Yb:MgWO₄ crystal. *Optical Materials Express*, 6(5), pp.1627-1634.
- [11] Chu, H., Zhao, S., Yang, K., Zhao, J., Li, D., Li, G., Li, T., Qiao, W., Xu, X., Zheng, L. and Xu, J., 2015. Lasing characteristics of Yb-doped gadolinium yttrium mixed oxyorthosilicate Yb:(Gd_{0.1}Y_{0.9})₂SiO₅. *Optical Materials*, 45, pp.181-184.
- [12] Loiko, P., Serres, J.M., Mateos, X., Xu, X., Xu, J., Jambunathan, V., Navratil, P., Lucianetti, A., Mocek, T., Zhang, X. and Griebner, U., 2017. Microchip Yb:CaLnAlO₄ lasers with up to 91% slope efficiency. *Optics letters*, 42(13), pp.2431-2434.
- [13] Han, W., Chen, X., Xia, L., Wang, S., Zhang, H. and Liu, J., 2014. Continuous-wave and passive Q-switching laser performance of Yb:YSGG crystal. *Optics Express*, 22(25), pp.31404-31410.
- [14] Loiko, P., Serres, J.M., Mateos, X., Yumashev, K., Yasukevich, A., Petrov, V., Griebner, U., Aguiló, M. and Díaz, F., 2016. Sub-nanosecond Yb:KLu(WO₄)₂ microchip laser. *Optics letters*, 41(11), pp.2620-2623.
- [15] Malyarevich, A.M. and Yumashev, K.V., 2009. Saturable absorbers based on tetrahedrally coordinated transition-metal ions in crystals. *Journal of Applied Spectroscopy*, 76(1), pp.1-43.
- [16] A. E. Siegman, Lasers (University Science Books, Mill Valley, CA, 1986), pp. 1024-1028.
- [17] Malyarevich, A.M., Denisov, I.A., Yumashev, K.V., Mikhailov, V.P., Conroy, R.S. and Sinclair, B.D., 1998. V:YAG—a new passive Q-switch for diode-pumped solid-state lasers. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 67(5), pp. 555-558.
- [18] Spühler, G.J., Paschotta, R., Fluck, R., Braun, B., Moser, M., Zhang, G.,

Gini, E. and Keller, U., 1999. Experimentally confirmed design guidelines for passively Q-switched microchip lasers using semiconductor saturable absorbers. *JOSA B*, 16(3), pp.376-388.

第七章 总结

7.1 主要研究内容与结论

1. 利用提拉法生长了 Nd:CNCS 和 Yb:CNCS 晶体,对生长原料的制备过程,生长过程的参数控制,温场设计,气氛选择进行了介绍。优化生长工艺,通过选用高质量的 CNCS 籽晶,减小放肩角度,降低提拉速度,同时降低梯度降温速率的方式,获得高光学质量的 Yb:CNCS 晶体。分析晶体片状生长的特征,该特征与晶体结构和生长过程中的温场设计有关,与稀土离子掺杂无确定关系。

2. 测量了不同掺杂浓度的 Yb:CNCS 晶体的密度,利用 X 射线晶体粉末衍射数据,计算了晶胞参数,利用 Rietveld 方法对 3 at.% Yb:CNCS 晶体粉末衍射图谱精修。得出 Rietveld 精修后的阳离子 Wyckoff 位置、原子坐标(x, y,z)和选定的原子间距离。

3. 测量了 Yb:CNCS 晶体的比热,热膨胀和热扩散系数,并计算了晶体的热导率。对比发现与其他 Re:CNCS (Re= Nd, Er, Tm)晶体的热学性质相近。Yb:CNCS 晶体热膨胀各向异性小,热导率适中。

4. 测量了 Yb:CNCS 晶体的折射率并利用 Sellmeier 方程进行拟合。测量了 Yb:CNCS 晶体从 6 K 到室温(293 K)范围的偏振吸收光谱和偏振荧光光谱, Yb:CNCS 晶体吸收光谱在 978 nm 附近具有双峰结构,在 977 nm 处的 σ 偏振吸收截面为 $1.25 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。利用倒易法和 F-L 公式计算了室温下 Yb:CNCS 晶体的偏振发射截面,在 1014 nm 倒易法计算得到的 σ 和 π 偏振发射截面分别为 $0.97 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。根据低温吸收光谱和发射光谱计算了 Yb^{3+} 在 CNCS 晶体中的基态和激发态能级,认为吸收光谱的双峰结构主要是由于 CNCS 晶体中基态的斯塔克子能级“0”和“1”之间能隙较窄。Yb:CNCS 晶体的荧光寿命为 0.71 ms。利用共焦显微拉曼光谱仪测量了 Yb:CNCS 晶体四种几何配置的偏振拉曼光谱,其最强拉曼频移峰分别位于 583 (A_1), 623 (A_1)和 786 (A_1) cm^{-1} 。

5. 利用 Nd:CNCS 晶体的折射率计算了该晶体在 1064 nm 的相位匹配角,利用 0.5 at.% Nd:CNCS 晶体,研究其在 I 类($35.8^\circ, 30.0^\circ$), II 类($55.8^\circ, 0^\circ$)相位匹配方向的自倍频性能,当吸收泵浦功率 3.95 W 时, I 类镀膜晶体得到最高连续自

倍频绿光输出功率为 72.8 mW。

6. 研究了 Nd:CNGS 晶体被动调 Q 脉冲自倍频性能。Nd:CNGS 晶体发射截面适中(介于 NYAB 和 Nd:YCOB 晶体之间), 能够实现较强激光发射, 荧光寿命 256 微秒, 能量存储能力强, 有利于实现高能量高峰值功率的脉冲激光输出。当吸收泵浦功率为 3W 时, 获得脉冲自倍频绿光平均输出功率为 16.2mW, 对应的脉宽、脉冲重复频率、单脉冲能量和峰值功率分别为: 13.7 ns, 2.25 kHz, 7.2 μ J, 0.53 kW。利用速率方程对被动调 Q 自倍频的实验结果进行了拟合, 结果与实验吻合较好。这种脉冲自倍频激光特性在激光扫描, 污染监测和激光雷达方面有应用潜力。

7. 利用中心波长为 978 nm 的 LD 泵浦光源在 4 mm 厚 5 at.% Yb:CNGS 晶体中实现最高 7.27 W 的连续激光输出, 输出波长 1062-1068 nm, 斜效率和光光转换效率分别为 78%和 39%, 泵浦阈值为 1.7 W。测量了激光发射光谱。利用体布拉格光栅(VBG)波长锁定二极管激光器, 研究了 *a* 向和 *c* 向 3 at.% Yb:CNGS 晶体连续激光输出。*c* 向晶体得到 7.61 W 激光输出, 斜效率 59%, 光光转换效率 33%, 激光发射阈值 0.55 W。使用不同的输出镜, *a* 切晶体实现了波长在 1015-1065 nm 范围内的激光输出。

8. 研究了 Yb:CNGS 晶体的被动调 Q 激光性能, 泵浦源为 976 nm VBG 波长锁定二极管激光器, 在紧凑平平谐振腔内插入可饱和吸收体 Cr⁴⁺:YAG 和 V³⁺:YAG, 输出镜 $T_{OC} = 30\%$ 。在吸收泵浦功率 $P_{abs} = 12.3$ W 时, Cr⁴⁺:YAG 调 Q 单脉冲能量和脉宽分别为 33.8 μ J / 6.4 ns ($T_{SA} = 95\%$)和 62.2 μ J / 4.4 ns ($T_{SA} = 90\%$)。重复频率分别为 5.3 kHz($T_{SA} = 95\%$)和 14.0 kHz($T_{SA} = 90\%$)。峰值功率随泵浦功率的变化不大, 分别为 5.3 kW 和 14.0 kW。使用 V³⁺:YAG 晶体, 在 68.4 kHz 的较高重复频率下, 获得 13.3 μ J/ 11.1 ns 的脉冲输出。

9.研究了 Yb:CNGS 晶体的自倍频性能。利用 Yb:CNGS 晶体折射率, 计算了晶体在 1064 nm 的相位匹配角度为 I 类(36.0°, 30.0°)和 II 类(56.0°, 0°)。利用 I 类切向晶体得到最高自倍频输出功率为 37.1 mW, II 类切向获得 12.7 mW 的自倍频绿光输出。当冷却铜块温度恒定为 10°C 时, I 类相位匹配方向 Yb:CNGS 晶体自倍频激光波长随吸收泵浦功率的增加从 526 nm 变化到 532 nm。

7.2 本论文创新点

- (1) 利用提拉法生长了大尺寸、高质量 Nd:CNCS 和 Yb:CNCS 晶体，其中 Yb:CNCS 晶体为首次生长。
- (2) 对 Yb:CNCS 晶体的基本物理性质、结构、热学性质、光谱性质进行了表征。测量了 Yb:CNCS 晶体从 6 K 到室温范围的偏振吸收光谱和偏振荧光光谱，以及荧光寿命。通过低温光谱分析了晶体的光谱特性，计算了偏振吸收和偏振发射截面。利用共焦显微拉曼光谱仪测量了 Yb:CNCS 晶体四种几何配置的偏振拉曼光谱。
- (3) 实现了 Yb:CNCS 晶体的多种激光运转，包括连续激光、被动调 Q 激光、自倍频激光等。其中，7.62 W 的连续输出功率，78% 的斜率效率是到目前为止硅酸镱构型晶体在 1 μm 波段获得的最好结果。
- (4) 首次实现了 Nd:CNCS 晶体的连续自倍频激光和被动调 Q 自倍频激光。其中被动调 Q 自倍频是同类激光器中的最好结果。

7.3 有待进一步开展的工作

- (1) Nd³⁺掺杂晶体通常在 0.9、1.06、1.3 μm 处具有强发射峰，本论文主要研究了 Nd:CNCS 晶体在 1.06 μm 的激光和自倍频性能，其在 0.9 和 1.3 μm 的相关性能有待研究。
- (2) Yb:CNCS 晶体在 LD 泵浦时呈现明亮的蓝色，本论文中分析了其产生的原因，该晶体在上转换荧光方面的性能有待进一步研究。
- (3) Yb³⁺掺杂激光晶体具有宽的发射光谱，Yb:CNCS 晶体的超快和可调谐性能有待研究。

Chapter 7 Summary

7.1 Main contents and conclusion

1. The Nd:CNGS and Yb:CNGS crystals were grown by the Czochralski method. The raw material preparation process, the parameters of the growth, the design of the temperature field and the choice of the atmosphere were introduced. Optimizing the growth process, high-quality Yb:CNGS crystals were obtained by selecting high-quality CNGS seed crystals, reducing the shoulder angle, lowering the pulling speed, and change the cooling rate. The characteristics of the crystal shape were analyzed. This feature was related to the crystal structure and the temperature field design during the growth process. There was no definite relationship with the rare earth ion doping.
2. The density of Yb:CNGS crystals with different doping concentrations was measured. The unit cell parameters were calculated by the X-ray powder diffraction data. The diffraction pattern of 3 at.% Yb:CNGS crystal powders was refined by Rietveld method. The cation Wyckoff position, atomic coordinates (x, y, z), and selected interatomic distances are derived.
3. The specific heat, thermal expansion and thermal diffusion coefficient of Yb:CNGS crystals were measured and the thermal conductivity was calculated. Compared with other Re:CNGS (Re= Nd, Er, Tm) crystals, the thermal properties are similar. The Yb:CNGS have small thermal expansion anisotropy and moderate thermal conductivity.
4. The refractive index of the Yb:CNGS crystal was measured and fitted using the Sellmeier equation. The polarized absorption spectrum and emission spectrum of Yb:CNGS crystals from 6 K to room temperature (RT, 293 K) were measured. The absorption spectrum of Yb:CNGS shows a double-peak structure around 978 nm. The absorption cross-section of σ -polarization at 977 nm is $1.25 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. The polarized emission cross-section of Yb:CNGS crystals at room temperature was

calculated using the reciprocity method and Fuchtbauer-Ladenburg (F-L) equation. At 1014 nm, the σ - and π -polarization emission cross-sections calculated by reciprocity method were $0.97 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ and $0.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, respectively. The ground- and excited-state energy levels of Yb^{3+} in CNGS crystals were calculated based on the low temperature absorption and emission spectrum. It is believed that the double-peak structure of the absorption spectrum is mainly due to the low energy gap with the ground state Stark level “0” and “1” in CNGS crystals. The Yb:CNGS crystal has a fluorescence lifetime of 0.71 ms. The polarized Raman spectra of four geometric configurations of Yb:CNGS crystals were measured using confocal Raman spectroscopy. The strongest Raman shift peaks were located at 583 (A_1), 623 (A_1) and 786 (A_1) cm^{-1} , respectively.

5. The phase-matching direction of Nd:CNGS at 1064 nm was calculated using the refractive index data. With a 0.5 at.% Nd:CNGS crystal, the self-frequency-doubling properties was studied and the matching direction was determined to be: type-I (35.8° , 30.0°), type-II (55.8° , 0°). With absorbed pump power of 3.95 W, the highest continuous-wave self-frequency-doubling green laser output power is 72.8 mW.
6. The passively Q-switched self-frequency-doubled Nd:CNGS laser has been studied. The Nd:CNGS crystal has a moderate emission cross-section (between NYAB and Nd:YCOB crystals) that can achieve a relatively strong laser emission. The fluorescence lifetime of 256 μs has a strong energy storage capability, which is advantageous for achieving pulsed laser output with high energy and high peak power. When the absorbed pump power is 3 W, the average output power of the pulsed self-frequency-doubled green laser is 16.2 mW. The corresponding pulse width, pulse repetition frequency, single pulse energy, and peak power are 13.7 ns, 2.25 kHz, 7.2 μJ , 0.53 kW, respectively. Using the rate equation, the experimental results of passively Q-switched self-frequency-doubled were theoretically investigated. The results are in good agreement with the experimental results. This pulsed self-frequency-doubling laser has potential application in laser scanning, contamination monitoring and laser radar.

7. With a 978 nm laser-diode, a continuous-wave (CW) laser output power of 7.27 W with a 4 mm thick 5 at.% Yb:CNGS crystal was achieved, the corresponding laser wavelength is 1062-1068 nm. The slope efficiency and optical-to-optical conversion efficiency are 78% and 39%, respectively. The laser emission spectrum was measured. Using a volume Bragg grating (VBG) stabilized laser diode, the CW laser characteristic of 3 at.% Yb:CNGS crystal in *a*- and *c*-cut was studied. A maximum output power of 7.61 W was demonstrated by a *c*-cut sample, the corresponding slope efficiency and optical-to-optical conversion efficiency were 59%, 33%, respectively. With various output mirrors, the laser wavelength of *a*-cut crystal is observed in the spectral range of 1015-1065 nm.
8. The passive Q-switched laser performance of Yb:CNGS crystal was studied. The pump source was a 976 nm VBG-stabilized laser diode. The saturable absorbers (SAs) Cr⁴⁺:YAG and V³⁺:YAG were inserted into the compact flat resonator (microchip) and the transmittance of the output mirror is $T_{OC} = 30\%$. At the absorbed pump power of $P_{abs} = 12.3$ W, the single-pulse energy and pulse duration of the Q-switched Cr⁴⁺:YAG were 33.8 μ J / 6.4 ns ($T_{SA} = 95\%$) and 62.2 μ J / 4.4 ns ($T_{SA} = 90\%$), respectively. The repetition frequency is 5.3 kHz ($T_{SA} = 95\%$) and 14.0 kHz ($T_{SA} = 90\%$), respectively. The peak power varies little with the pump power, which is 5.3 kW and 14.0 kW, respectively. With the V³⁺:YAG SA, a pulse laser output of 13.3 μ J / 11.1 ns was obtained at a high repetition rate of 68.4 kHz.
9. The self-frequency-doubling performance of Yb:CNGS crystals was investigated. Using the Yb:CNGS crystal refractive index, the phase-matching direction of the crystals at 1064 nm were calculated as type-I (36.0°, 30.0°) and type-II (56.0°, 0°). The maximum green laser output power of 37.1 mW was achieved with the uncoated type-I sample and type-II was 12.7 mW. When block the temperature of the cooling system at 10°C, the laser wavelength of type-I crystal varies from 526 nm to 532 nm with increasing absorbed pump power.

7.2 Innovations

1. Large-size, high optical quality Nd:CNGS and Yb:CNGS crystals were grown by the Czochralski method, in which the Yb:CNGS crystals were first grown.
2. Characterize the structure, physical properties, thermal properties and spectral properties of Yb:CNGS crystals. The polarized absorption and emission spectra of Yb:CNGS crystals from 6 K to room temperature were measured, as well as the fluorescence lifetime. The spectral characteristics of the crystals were analyzed by low-temperature spectroscopy, the polarized absorption and emission cross-sections were calculated. The polarized Raman spectra with four geometric configurations of Yb:CNGS crystals were measured using a confocal Raman spectrometer.
3. A variety of laser operations of Yb:CNGS crystals have been realized, including continuous-wave lasers, passively Q-switched lasers, and self-frequency-doubling lasers. The CW laser output power of 7.62 W, the slope efficiency of 78% is the best result obtained for the langasite-type crystals at 1 μm wavelength range.
4. For the first time, a CW self-frequency-doubled laser and passively Q-switched self-frequency-doubled Nd:CNGS laser have been realized. It's the best result of the passive Q-switched self-frequency-doubled laser among the similar laser.

7.3 Further work

1. Nd^{3+} doped crystals usually have strong emission peaks at 0.9, 1.06, and 1.3 μm . This thesis mainly studied the laser and self-frequency-doubling properties at 1.06 μm . Their correlation properties at 0.9 and 1.3 μm are attractive.
2. Yb:CNGS crystals appears bright blue during the laser operation. The reason for this is analyzed in this paper. The performance of this crystal in upconversion fluorescence needs further study.
3. Yb^{3+} doped laser crystals have broad emission spectra, and the ultrafast and tunable properties of Yb:CNGS crystals need further study.

致谢

本论文是在导师许心光教授，王正平教授及郭世义教授的悉心指导下完成的。五年来，作者的成长离不开各位老师的指导和帮助。许心光教授学识渊博，在其领导下课题组团结进取，为我的科研提供了先进的平台和良好的学术氛围。特别感谢王正平教授，王老师敏锐精深的科研能力，低调严谨的科研态度，使我养成了良好的科研习惯。他平易近人，指导学生由简至深循序渐进，遇到问题解决问题，让我不仅学到了知识更是学到了为人处世的道理，感激之情无以言表。感谢郭世义教授在晶体生长方面的指导，为我的研究奠定了基础。特别感谢在西班牙联合培养期间 URV 大学的 Xavier Mateos 教授的指导和帮助，感谢 Pavel Loiko 博士，Josep Maria Serrers 博士，Esrom 博士在这一年中给予的科研上的指导和帮助。在此，谨致作者最诚挚的敬意和最衷心的感谢！

非常感谢本课题组孙洵老师，王圣来老师，王波老师，徐明霞师姐，张立松师兄在实验和生活中提供的建议和给予的帮助。

感谢赵显教授的指导，非常感谢程秀凤老师在光谱测量及生活上的支持和照顾。感谢于浩海教授在激光实验上的帮助，感谢于法鹏副教授在晶体生长方面的指导。感谢何京良教授和高泽亮副教授的指点和关心。感谢左方明老师在晶体加工方面给予的帮助，感谢孙尚倩老师在光谱测量方面的帮助。

感谢所长陶绪堂教授，书记黄柏标教授，副所长郝霄鹏教授等的关心和帮助；感谢张百涛老师、赵延文老师在工作 and 生活中给予的指导和帮助。

感谢本课题组的赵永光师兄，陈丽娟师姐，韩硕师兄，刘彦庆师兄，张芳师姐，周莹师姐，亓宏伟师兄，吴志心师兄，任洪凯博士，孙玉祥博士，王新乐师弟，王梦霞师妹，王丽娟师妹，唐天鸿师弟，魏铭洋师弟对我的支持与帮助。特别感谢路大治师兄在激光方面的指导和帮助，感谢徐天翔师兄在光谱测量方面的帮助。

特别感谢张晓彤师兄，任俊宇师弟，郭嘉怡师妹，程睿师妹，高存远师弟，董晴师妹，马聪宇师弟，王艺明师妹的帮助，和你们一起学习交流度过了快乐的时光。非常感谢陪伴我一起长晶体的赵鹏师兄，张晓彤师兄，侯帅师兄，王贺

伟同学，陈菲菲同学，刘建同学，田相鑫同学，吴倩同学，任俊宇师弟，李从刚师弟，王新乐师弟，卢伟群师弟，李自清师弟，姜超师弟，那段日子让我终生难忘。

非常感谢我室友王贺伟，杨乐陶，高乃昆，不论学习和生活上都给了作者极大的支持和关怀。感谢杨志远同学和赵丽丽同学。五年来，感谢 417 室陪伴作者一路走来的所有同学，轻松愉快的学习氛围给了作者一段美好的与众不同的研究生经历。

感谢袁康康同学，余志超同学，甘信住同学，肖龙飞同学，朱敏同学，苏现翠同学，孙俪同学在生活学习上的帮助。

感谢我的妻子房兰，没有你的鼓励就没有我今天的成长。

感谢我的姥姥和父母，谢谢你们二十多年来的养育之恩，你们的教导和无条件支持是我前进的动力。

谨此向所有支持帮助过我的人致以最崇高的敬意！

张栩朝

2018 年 4 月 济南

攻读博士学位期间获得的奖励

2017 年，国家奖学金，山东大学优秀研究生；

2016 年，山东大学优秀研究生干部。山东大学优秀研究生

2015 年，山东大学博士研究生学业奖学金

攻读博士学位期间发表的学术论文目录

在攻读博士学位期间，第一作者 SCI 论文 6 篇(其中 4 篇已发表，两篇在投)，另
以合作作者发表论文 6 篇；申请国家发明专利两项。学术论文目录如下：

1. **Xuzhao Zhang**, Ying Zhou, Anatol Yasukevich, Pavel Loiko, Xavier Mateos, Xinguang Xu, Shiyi Guo and Zhengping Wang, Diode-pumped passively Q-switched self-frequency-doubled Nd:CNGS laser. *Optics Express*, 2017. **25**(17), 19760-19766.
2. **Xuzhao Zhang**, Pavel Loiko, Josep Maria Serres, Xavier Mateos, Junyu Ren, Zhengping Wang, Shiyi Guo, Xinguan Xu, Elena Vilejshikova, Uwe Griebner, Valentin Petrov, Magdalena Aguilo, and Francesc Diaz, Highly-efficient laser operation of a novel trigonal silicate crystal $\text{Yb}^{3+}:\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. *Optical Materials Express*, 2017. **7**(10), 3626-3633. (Editors' Pick)
3. **Xuzhao Zhang**, Ying Zhou, Junyu Ren, Dazhi Lu, Haohai Yu, Zhengping Wang, Shiyi Guo, and Xinguang Xu, Growth, thermal and laser properties of a new self-frequency-doubling Yb:CNGS crystal. *CrystEngComm*, 2016. **18**(28), 5338-5343.
4. **Xuzhao Zhang**, Pavel Loiko, Xavier Mateos, Josep Maria Serres, Junyu Ren, Jiayi Guo, Rui Cheng, Cunyuan Gao, Qing Dong, Venkatesan Jambunathan, Antonio Lucianetti, Tomas Mocek, Elena Vilejshikova, Uwe Griebner, Valentin Petrov, Zhengping Wang, Shiyi Guo, Xinguang Xu, Magdalena Aguilo, and Francesc Diaz, Crystal growth, low-temperature spectroscopy and multi-watt laser operation of $\text{Yb}:\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. *Journal of Luminescence*, 2018, **197**, 90-97.
5. Junyu Ren, **Xuzhao Zhang**, Xiaotong Zhang, Jiayi Guo, Rui Cheng, Shiyi Guo, Growth and enhanced electro-elastic properties of $\text{Nd}^{3+}:\text{CNGS}$ crystals with ordered langasite structure. *Materials Letters*, 2016. **167**, 122-124.
6. Junyu Ren, **Xuzhao Zhang**, Xiaotong Zhang, Rui Cheng, Jiayi Guo, Fapeng Yu, Baibiao Huang and Shiyi Guo, Crystal growth, experimental and theoretical studies on the electronic structure of CNGS and Nd:CNGS. *CrystEngComm*, 2016.

18(19), 3481-3487

7. Xiaotong Zhang, **Xuzhao Zhang**, Shiyi Guo, Jingliang He, Kezhen Han, Fei Lou, Baitao Zhang, Ruihua Wang, and Xunmin Liu, Growth and optical properties of a new CGG-type laser crystal Nd³⁺:CNGS. *Optical Materials Express*, 2015. 5(5), 977-985.
8. Yongguang Zhao, Yicheng Wang, **Xuzhao Zhang**, Xavier Mateos, Zhongben Pan, Pavel Loiko, Wei Zhou, Xiaodong Xu, Ju Xu, Deyuan Shen, Soile Suomalainen, Antti Harkonen, Mircea Guina, Uwe Griebner, and Valentin Petrov, 87-fs mode-locked Tm, Ho:CaYAlO₄ laser at ~2043 nm. *Optics Letters*, 2018, 43(4), 915-918.
9. Rui Cheng, Junyu Ren, Jiayi Guo, **Xuzhao Zhang**, and Shiyi Guo, Stable dielectric, elastic, and piezoelectric properties of Yb³⁺:CNGS crystals at high temperature. *Materials Research Bulletin*, 2018. 100, 15-17.
10. Jiayi Guo, Junyu Ren, Rui Cheng, Qing Dong, Cunyuan Gao, **Xuzhao Zhang** and Shiyi Guo, Growth, structural and thermophysical properties of TbNbO₄ crystals. *CrystEngComm*, 2018.

发明专利:

1. 王正平, 张栩朝, 郭世义, 于法鹏, 许心光, 赵显; 一种被动调 Q 自倍频脉冲绿光激光器; 申请号: 201510522002.1, 审中-实审;
2. 王正平, 张栩朝, 郭世义, 于法鹏, 许心光, 赵显; 一种掺镱晶体的生长及应用; 申请号: 201611218362.3, 审中-实审



UNIVERSITAT
ROVIRA i VIRGILI

