第 47 卷第 2 期
2020 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 2
February，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200446

综 合 评 述

Yb:YCOB 黄光激光自倍频晶体

路大治，房倩楠，于浩海，张怀金，王继扬

(山东大学晶体材料国家重点实验室，济南 250100)

摘　要：采用提拉法生长了不同掺杂浓度(5%~30%，摩尔分数，下同)的 Yb:$YCa_4O(BO_3)_3$ (Yb:YCOB)激光自倍频晶体，研究了系列晶体的结构与掺杂浓度之间的关系，加工了最大有效非线性系数方向的自倍频晶体并实现微片结构器件设计。利用强电—声子耦合作用，在掺杂浓度为 30%、晶体长度为 4 mm 的 Yb:YCOB 晶体中获得了最高功率为 1.71 W 的黄光激光输出，转换效率为 11.97%，并通过设计镀膜条件将波长稳定在 570 nm。结果表明，Yb:YCOB 自倍频晶体可填补可实用黄光激光光源空白。

关键词：复合功能晶体；激光自倍频；黄光激光
中图分类号：O73　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)02–0246–04
网络出版时间：2020–10–22

Yb:YCOB Self-Frequency-Doubled Yellow Laser Crystal and Device

LU Dazhi, *FANG Qiannan*, *YU Haohai*, *ZHANG Huaijin*, *WANG Jiyang*
(State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: Yb:$YCa_4O(BO_3)_3$ (Yb:YCOB) self-frequency doubling (SFD) crystals with different doping concentrations (5%–30%, mole fraction, the same below) were grown by the Czochralski method, and the relationship between the structure and doping concentration of the as-grown crystals was analyzed. The crystals were cut along the direction with a maximum effective nonlinear coefficient, and the microchip structure design was realized. The yellow laser output with a maximum power of 1.71 W can be obtained in Yb:YCOB crystal with a doping concentration of 30% and a crystal length of 4 mm with respect to the electric-phonon coupling effect. The conversion efficiency is 11.97% and the output wavelength is stabilized at 570 nm based on the proper coating parameter design. The results show that Yb:YCOB SFD crystals can realize the practical yellow laser.

Keywords: functional composite crystal; self-frequency doubling laser; yellow laser

可见波段的激光是指波长处于 400~760 nm 的激光，是娱乐、照明、加工、医疗等领域的基础光源。其中，黄光波段(560~600 nm)处于人眼敏感区，在医学(如皮肤科、眼科)、娱乐(如舞台灯光)、科学研究(如天文探测)等领域有着重要的需求和广泛的应用[1–3]，是激光领域的研究热点和难点之一。目前实现黄光激光最为直接、简单的方法是采用激光二极管(LD)输出，但是由于黄光波段的量子阱较浅且拉应力及张应力大，尚难实现该波段激光的直接发射[4–6]。随着蓝光半导体的普及，使用蓝光激光器直接泵浦镝(Dy^{3+})离子掺杂晶体也可获得黄光激光输出，但该效应对材料要求严格且受到蓝光半导体技术制约，其激光输出功率仍处于毫瓦量级，离实际应用尚有较大差距[7–8]。另外，非线性倍频与和频也是实现黄光激光的两种主要方法，这 2 种技术途径在结构上均包含激光晶体和非线性光学晶体两块性能完全不同的晶体，涉及了铬离子的倍频、受激拉曼散射、钕离子激光器中基频光与斯托克斯光的和

收稿日期：2020–06–20。　修订日期：2020–07–18。
基金项目：国家自然科学基金重点项目(51632004)。
第一作者：路大治(1990—)，男，博士，副研究员。
通信作者：张怀金(1965—)，男，博士，教授，博士研究生导师。

Received date: 2020–06–20.　**Revised date:** 2020–07–18.
First author: LU Dazhi (1990–), male, Ph.D., Associate Researcher.
E-mail: dazhi.lu@sdu.edu.cn
Correspondent author: ZHANG Huaijin (1965–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: huaijinzhang@sdu.edu.cn

频等过程[9–12]，结构设计较为复杂、成本较高、难以集成。

“功能化、复合化、材料器件一体化”是当前材料发展的重要趋势[13]，复合功能晶体就是同时具有两种或多种功能特性的晶体材料，可以在同一种晶体中实现两种或多种功能的复合和应用，是功能晶体材料研究的前沿和热点[13–16]。其中，激光自倍频(self-frequency-doubled，SFD)晶体同时具有激光及非线性(倍频)性质，可在一块晶体中完成激光和倍频过程，是人们研究最早和最广泛的一种复合功能晶体。该类晶体制作的激光器具有结构简单、紧凑、体积小、调整方便、稳定性好等优点，可满足现代信息社会对高集成光电器件的需求。

前期研究表明，由于镧系收缩作用[17]，Yb^{3+}离子半径较小，4*f* 壳层的电子受到 5*s* 和 5*p* 壳层的屏蔽较小，因此其掺杂的晶体具有较强的电—声子耦合作用，可能突破荧光光谱限制，获得多种可调谐的激光，并基于倍频效应可能实现黄光输出[18–19]。其中，稀土离子掺杂的硼酸钙氧稀土盐系列[$ReCa_4O(BO_3)_3$，ReCOB]晶体是兼具强电—声子耦合和自倍频效应的晶体材料，同时，该类基质晶体具有较宽的透过光谱、较为稳定的物理化学性质、可用提拉法生长大尺寸高质量的单晶等优势[20–22]，因此，Yb^{3+}离子掺杂后，Yb:ReCOB 晶体可实现高效、高功率的黄光自倍频激光输出[23]。

本工作在前期工作的基础上，采用提拉法生长了不同掺杂浓度的 Yb:YCOB 晶体，分析了其结构与掺杂浓度的关系，加工了自倍频晶体，同时通过优化晶体器件设计，利用强电—声子耦合和自倍频效应最终实现了 1.71 W 的国际最高黄光自倍频激光输出。

1　实验

1.1　多晶原料制备和晶体生长

按照化学计量比准确称取纯度为 99.99%的 $CaCO_3$，Y_2O_3，H_3BO_3 和 Yb_2O_3 原料，由于硼酸(H_3BO_3)易挥发，从而造成组分偏析，所以原料合成和生长时，硼酸过量总原料质量的 1%。然后通过混料—一次烧料—研磨—二次混料—压块—二次烧料几个过程制备出多晶原料，并放入密封袋中，以防吸收空气中的水分而潮解。

晶体生长采用 TDL-H50AC 提拉炉，通过装炉—化料—下种—收径—放肩—等径—提脱降温等完成晶体生长过程，生长的晶体如图 1 所示。

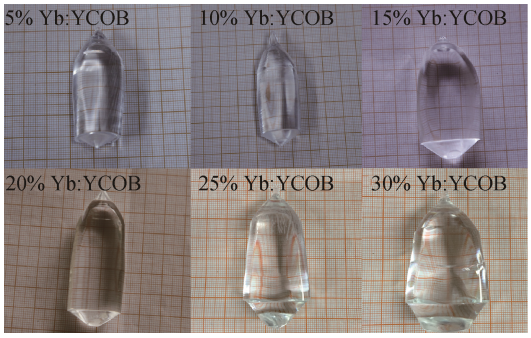


图 1　提拉法生长的不同掺杂浓度的 Yb:YCOB 晶体

Fig. 1　As-grown Yb:YCOB crystals with different doping concentrations by Czochralski method

1.2　样品测试与表征

采用 Bruker Axs D8 Advance 型粉末 X 射线衍射(XRD)仪在室温下测试了不同掺杂浓度晶体的粉末 XRD 谱，辐射源为波长为 1.540 6×10^{-10} m 的 $K_{\alpha1}$ 线，扫描速率为 0.02 (°)/步，扫描范围 20°~80°(2θ)。

1.3　黄光自倍频激光实验装置

黄光自倍频激光实验装置如图 2 所示。所用的 Yb:YCOB 晶体掺杂浓度为 30% (摩尔分数，下同)，晶体尺寸为 3 mm×3 mm×4 mm，3 mm×3 mm×6 mm 和 3 mm×3 mm×8 mm，2 个 3 mm×3 mm 的端面精细抛光并镀以腔镜膜，设计成为微片结构。在晶体靠近泵浦源的端面上镀以 970~1 100 nm 波段高透过、1 120~1 160 nm 和 560~580 nm 波段高反射的介质膜；远离泵浦源的端面上镀以 970~1 100 nm 和 1 120~1 160 nm 波段高反射、1 010~1 100 nm 和 560~580 nm 波段高透过的介质膜。晶体的切向为非主平面的 I 类相位匹配方向。所用的泵浦源为光纤耦合的中心波长为 975 nm 的激光二极管激光器，光纤直径为 200 μm，数值孔径为 0.22。聚焦耦合系统的聚焦比例为 1:1，焦距为 9.5 cm。为了减小实验中晶体吸收泵浦功率而产生的热效应，以导热性能良好的铟箔包裹晶体，然后将其一起放入能够进行水冷却的铜块中，水冷温度控制在 2 ℃。为了准确的测量黄光自倍频激光的功率，加入了 1 个镀以 1 120~1 160 nm 高反射、560~580 nm 波段高透过介质膜的镜子 F。实验中用于测量功率的功率计型号为 1918-R (Newport Inc)，记录输出激光波长的光谱仪

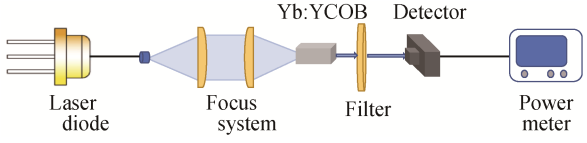


图 2　Yb:YCOB 晶体黄光自倍频激光实验装置

Fig. 2　Experiment setup of the SFD Yb:YCOB yellow laser

型号为 HR4000CG-UV-NIR (Ocean Optics Inc.)。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图 3 为室温下测试的不同掺杂浓度 Yb:YCOB 晶体的粉末 XRD 谱。由图 3 可知，6 个掺杂浓度晶体的粉末 XRD 谱线峰值与纯 YCOB 晶体的标准衍射卡片 ICSD NO.50-0403 衍射峰位一致，说明所生长的晶体质量高、单晶性好。

由图 4 部分角度 XRD 谱可知，随着 Yb^{3+}离子掺杂浓度的不断升高，衍射面(150)、(240)、($\bar{2}$21)的衍射角度向高角度偏移。根据 Bragg 衍射公式可知，角度升高，其面间距将减小，即随着掺杂浓度的不断升高，晶体晶胞参数逐渐变小。这是因为 Yb^{3+}离子的半径(0.086 8 nm)小于 Y^{3+}离子(0.089 nm)和 Ca^{2+}离子(0.106 nm)的半径。

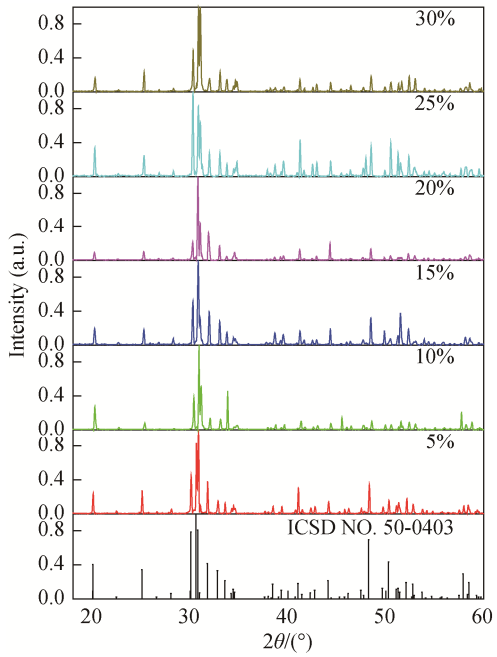


图 3 不同掺杂浓度 Yb:YCOB 晶体的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectra of the Yb:YCOB crystals with different doping concentrations

2.2 黄光自倍频激光实验

以 1 140 nm 的最佳倍频相位匹配方向加工晶体，进行了黄光自倍频激光实验。实验中记录了黄光自倍频激光的输出功率和波长，分别如图 5 及图 6 所示。由图 5 可以看出，晶体长度为 8 mm 时，其激光输出功率呈线性。由于掺杂离子浓度较高，吸收的泵浦功率较高时会产生大量的热量，所以仅在泵浦功率 11.23 W 时获得了 874 mW 的最大输出功率，转换效率为 7.78%。晶体长度为 6 mm 时，

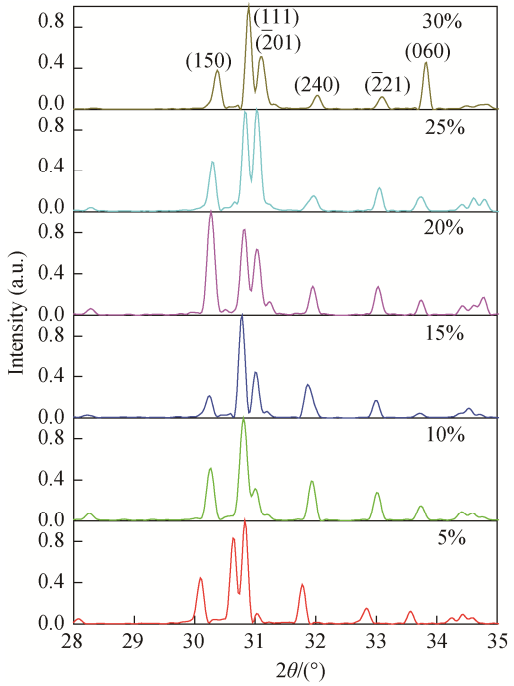


图 4 不同掺杂浓度 Yb:YCOB 晶体部分角度的 XRD 谱

Fig. 4 Partial XRD spectra of the Yb:YCOB crystals with different doping concentrations

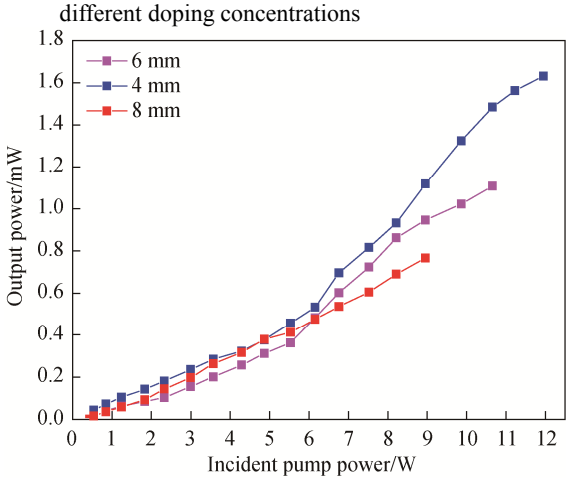


图 5 不同晶体长度的黄光自倍频激光输出图

Fig. 5 Output powers of the SFD yellow laser with crystals of different lengths

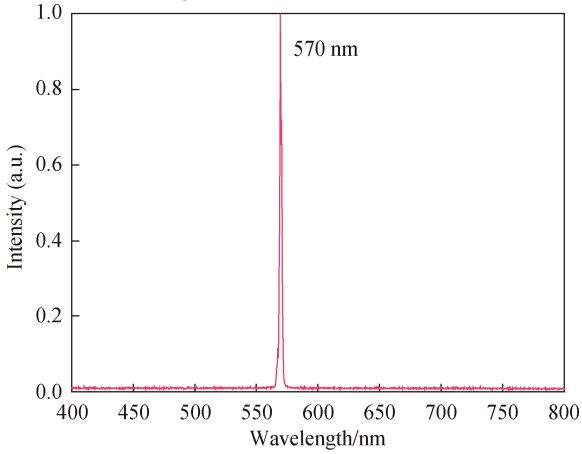


图 6 黄光自倍频激光输出波长

Fig. 6 Output wavelength of the yellow SFD laser

获得的最大输出功率为 1.23 W，转换效率为 9.55%。而在晶体长度为 4 mm 时，激光性能最优，获得的最大输出功率为 1.71 W，转换效率为 11.97%。由于使用了合适的镀膜条件，波长稳定在 570 nm。

3 结论

采用提拉法生长了不同掺杂浓度的 Yb:YCOB 晶体，测试的 XRD 谱表明所生长的晶体具有很好的单晶性且质量高。使用最大有效非线性系数方向的自倍频晶体进行了黄光自倍频激光实验，通过优化晶体长度，最终在长度为 4 mm、掺杂浓度为 30% 的 Yb:YCOB 晶体中实现了功率为 1.71 W 的黄光激光输出，转换效率为 11.97%，同时通过合适的镀膜设计将波长稳定在 570 nm。Yb:YCOB 黄光自倍频激光器是一类高效、高功率、结构简单紧凑的黄光激光光源。

参考文献:

[1] BLODI C F, RUSSELL S R, PALIDO J S, et al. Direct and feeder vessel photocoagulation of retinal angiomas with dye yellow laser[J]. Ophthalmol, 1990, 97(6): 791–797.

[2] SADICK N S, WEISS R, DERMATOL J. The utilization of a new yellow light laser (578 nm) for the treatment of class I red telangiectasia of the lower extremities[J]. Dermatol Surg., 2002, 28(1): 21–25.

[3] MAX C E, OLIVER S S, FRIEDMAN H W, et al. Image improvement from a sodium-layer laser guide star adaptive optics system[J]. Science, 1997, 277(5332): 1649–1652.

[4] TANAKA T, UCHIDA K, ISHITANI Y, et al. Lasing operation up to 200 K in the wavelength range of 570–590 nm by GaInP/AlGaInP double heterostructure laser diodes on GaAsP substrates[J]. Appl Phys Lett, 1995, 66(7): 783–785.

[5] BOHDAN R, BERCHA A, TRZECIAKOWSKI W, et al. Yellow AlGaInP/InGaP laser diodes achieved by pressure and temperature tuning[J]. J Appl Phys, 2008, 104(6): 063105-1-063105-5.

[6] TOIKKANEN L, HARKONEN A, LYYTIKAINEN J, et al. Optically pumped edge-emitting GaAs-based laser with direct orange emission[J]. IEEE Photon Technol Lett, 2014, 26(4): 384–386.

[7] MALINOWSKI M, MYZIAK P, PIRAMIDOWICZ R, et al. spectroscopic and laser properties of $LiNbO_3:Dy^{3+}$ crystals[J]. Acta Phys Polon A, 1996, 90(1): 181–189.

[8] BOWMAN S R, CONNOR S, CONDON N J. Diode pumped yellow dysprosium lasers[J]. Opt Express, 2012, 20(12): 12906–12911.

[9] GIFFIN S M, MCKINNIE I T. Tunable visible solid-state lasers based on intracavity frequency doubling of Cr:forsterite in KTP[J]. Opt Lett, 1999, 24(13): 884–886.

[10] KANTOLA E, LEINONEN T, RANTA S, et al. High-efficiency 20 W yellow VECSEL[J]. Opt Express, 2014, 22(6): 6372–6381.

[11] BLOW K J, WOOD D. Theoretical description of transient stimulated scattering in optical fibers[J]. IEEE J Quant Electron, 1989, 25(12): 2665–2673.

[12] JANOUSEK J, JOHANSSON S, LICHTENBERG P, et al. Efficient all solid-state continuous-wave yellow-orange light source[J]. Opt Express, 2005, 13(4): 1188–1192.

[13] 王继扬，吴以成. 光电功能晶体材料研究进展[J]. 中国材料进展，2010, 29(10): 1–15.
WANG Jiyang, WU Yicheng. Mater China (in Chinese), 2010, 29(10): 1–15.

[14] SALIN F, SQUIER J, PICHE M. Mode locking of $Ti:Al_2O_3$ lasers and self-focusing: a Gaussian approximation[J]. Opt Lett, 1991, 16(21): 1674–1676.

[15] YU H H, LIU J H, KAMINSKII A, et al. Advances in vanadate laser crystals at a lasing wavelength of 1 micrometer[J]. Laser Photon Rev, 2014, 8(6): 847–864.

[16] FAN D Y, CORDOVA A, DIGONNET F. Nd: MgO: $LiNbO_3$ spectroscopy and laser devices[J]. J Opt Soc Am B, 1986, 3(1): 140–148.

[17] SEITZ M, OLIVER A G, RAYMOND K N. The lanthanide contraction revisited [J]. J Amer Chem Soc, 2007, 129(36): 11153–11160.

[18] ACEVEDO R, TANNER P A, MERUANE T, et al. Vibronic intensities in the absorption spectra of Yb^{3+} [J]. Phys Rev B, 1996, 54(6): 3976–3988.

[19] HEHLEN M P, KUDITCHER A, RAND S C. Electron–phonon interactions in $CsCdBr_3:Yb^{3+}$[J]. J Chem Phys, 1997, 107(13), 4885–4892.

[20] NORRESTAM R, NYGREN M, BOVIN J O. Structural investigations of new calcium-rare earth (R) oxyborates with the composition $Ca_4RO(BO_3)_3$[J]. Chem Mater, 1992, 4(3): 737–743.

[21] AKA G, HARARI A, MOUGEL F, et al. Linear and nonlinear-optical properties of a new gadolinium calcium oxoborate crystal, $Ca_4GdO(BO_3)_3$[J]. J Opt Soc Am B, 1997, 14(9): 2238–2247.

[22] IWAI M, KOBAYASHI T, FURUYA H, et al. Crystal growth and optical characterization of rare-earth (Re) calcium oxyborate $ReCa_4O(BO_3)_3$ (Re= Y or Gd) as new nonlinear optical material[J]. Jpn J Appl Phys, 1997, 36(2): L276–L279.

[23] FANG Q N, LU D Z, YU H H, et al. Self-frequency-doubled vibronic yellow Yb:YCOB laser at the wavelength of 570 nm[J]. Opt Lett, 2016, 41(5): 1002–1005.