

GGG:(Nd,Cr)单晶的生长与激光性能的研究

张乐溥 林成天 刘海润 刘琳 朱化南 林曦

(中国科学院物理所)

提要: 报道了掺钕、铬钆镱石榴石单晶生长及激光性能的研究工作。由于钕在结晶过程中的分凝系数小于1, 而铬的分凝系数大于1, 采用改进的提拉法生长晶体使掺杂尽量保持均匀。

Investigation on growth and laser properties of GGG: (Nd, Cr) single crystals

Zhang Lehui, Lin Chengtian, Liu Hairun, Liu Lin, Zhu Huanan, Lin Xi

(Institute of Physics, Academia Sinica)

Abstract: Investigation on the growth and laser properties of gadolinium gallium garnet crystal doped with Nd and Cr is reported. As the segregation coefficient of Nd in GGG is less than 1 and that of Cr is greater than 1, a modified Czochralski method for growth is adopted in order to keep the dopants being uniform in the grown crystal.

一、引言

掺钕钆镱石榴石(GGG:Nd)作为激光工作物质已有不少报道^[1~5]。由于这种单晶生长时钕的分凝系数较其在YAG:Nd单晶生长过程中大(在GGG:Nd生长时为0.5^[3,4]而在YAG:Nd时则为0.21), 因而易于掺钕于晶体中, 这对生长晶体和使用激光棒的人都是感兴趣的。但GGG:Nd晶体经紫外辐照后很容易产生色心, 这是它作为激光工作物质的不足之处。本文着重报道GGG中掺Nd及Cr的晶体生长及性能问题。由于Nd的掺入使晶格常数变大^[3], 我们也想到能否再

选择另一种离子掺入, 使晶格常数变小而减少畸变, 这就是选择双掺的理由。通过双掺GGG:(Nd, Cr)晶体的光谱, 激光输出和辐照后色心吸收谱的测定, 试图找到能抵抗辐照的钆镱石榴石激光晶体。

二、实验简述

1. 双掺离子的选择

在晶体生长之前, 对要双掺的离子进行分析, 选择的依据是Nd³⁺的掺入是使GGG产生激光, 但同时又会使GGG的晶格常数变大^[3], 是否能再选择另一种离子同时掺入以

收稿日期: 1983年5月26日。

使 GGG 晶体的晶格常数变小,晶格不产生畸变。通过各种离子半径的对比^[6],选用 Cr³⁺ 离子作为第二种掺质,试验掺 Cr 于 GGG 晶体中,并作其晶格常数的测定。表 1 表示出 GGG 单晶中掺入 Nd 及掺入 Cr 后晶格常数的变化,这样 Cr³⁺ 离子进入 GGG 晶体格位的八面体中心位置,正好使晶体的晶格常数变小,也可能会补偿半径较大的 Nd³⁺ 离子取代 Gd³⁺ 后(进入其十二面体中心位置)所引起的晶格畸变。此外铬(Cr³⁺)在石榴石晶体中具有与 Nd³⁺ 相重合的能级^[7],故很有可能出现能量转移的现象,这种敏化作用应该对晶体的激光输出是有利的。因此我们就选择了以 Nd³⁺、Cr³⁺ 两种离子作为掺质,生长了双掺 GGG 晶体。

2. 晶体分凝系数和光透过率的测定以及生长方法的选择

当生长 GGG:Nd 单晶时,由于 Nd 在 GGG 结晶时的分凝系数 <1,故一般提拉法生长出的晶体,其钕浓度随晶体长度的增加而逐渐增加。为了测定 Cr 在 GGG 结晶时的分凝系数,也作了掺铬的单晶生长。掺 Cr 在 GGG 结晶时的分凝系数为 2.7^{*}。因此在提拉生长过程中铬的浓度会随晶棒长度的增加而明显地减少。GGG:Nd、GGG:Cr 和

表 1 GGG 单晶中掺 Nd 或 Cr 后所引起的晶格常数变化

晶 体	掺 Nd 浓度* (原子百分比)	掺 Cr 浓度** (重量百分比)	晶格常数*** (Å)
GGG(Nd)	0.5		12.381
	1.5		12.383
	2.5		12.385
	3.5		12.386
GGG(Cr)		0.045	12.3814
		0.14	12.3804
		0.18	12.3800
		0.30	12.3792
		0.33	17.3740

注: * 参看文献[3]; ** 参看刘琳等;“掺质钷石榴石晶体的生长及色泽研究”(待发表); *** 我们测得的纯 GGG 单晶的晶格常数变化范围为 12.382±0.00 Å。

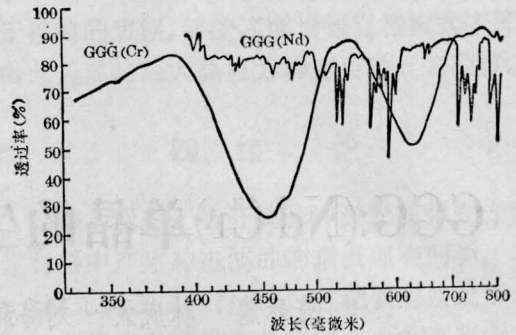


图 1 GGG:Nd 及 GGG:Cr 单晶的光透过率曲线

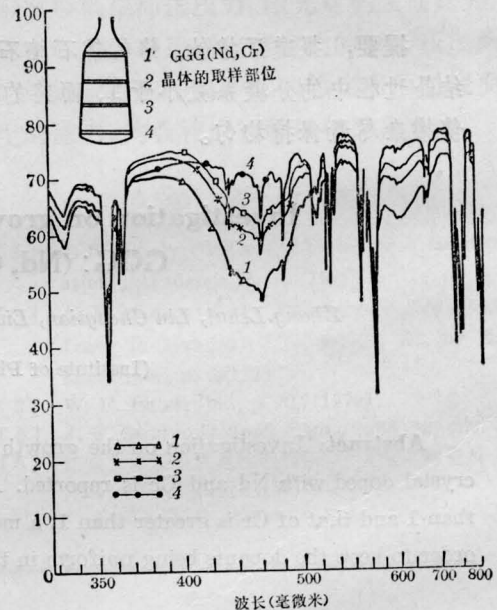


图 2 一般提拉法生长的 GGG:(Nd, Cr) 单晶中四个不同部位晶片的光透过率曲线

GGG:(Nd, Cr) 单晶的光透过率曲线见图 1 及图 2。

为保证 GGG:(Nd, Cr) 激光棒中掺质的均匀,我们采用了改进的提拉法,可以保证 Nd 和 Cr 的浓度在横向取棒的整根晶体上变化较小。这样的晶棒保证了各部位掺质的适当和均匀。

3. GGG:(Nd, Cr) 等单晶色心吸收谱的测定

将生长得的 GGG:Nd、GGG:Cr 及 GGG:(Nd, Cr) 晶体及不掺质的 GGG 四种晶体切成 1~4 毫米厚的薄片样品,每种各两块,并

且两面抛光, 每种一块晶片放在 30 兆电子伏电子直线加速器上作 γ -辐照(剂量为 $\sim 10^6$ 伦琴), 使之产生色心, 另一部分晶体样品则不经过 γ -辐照。将已辐照和未辐照的两类样品进行对比, 作辐照后晶体色心吸收光谱的测量, 测量结果示于图 3。

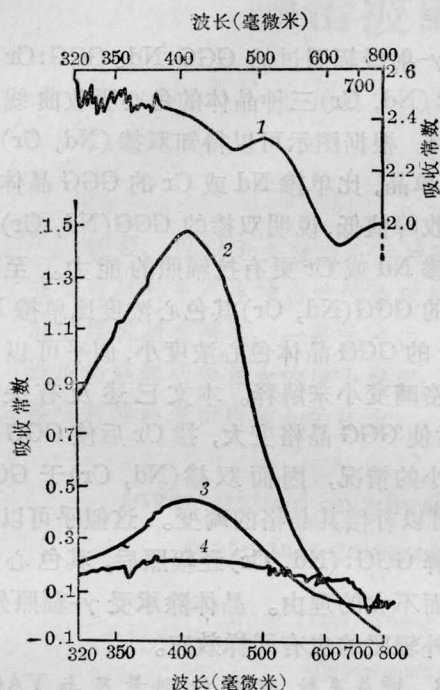


图 3 掺质 GGG 的色心吸收曲线

曲线 1—GGG:Cr, 辐照 10^6 伦琴; 2—GGG:Nd, 辐照 10^5 伦琴; 3—纯 GGG, 辐照 4.3×10^6 伦琴; 4—GGG:(Nd, Cr), 辐照 10^5 伦琴

将晶体切成纵向的长条薄晶片, 作紫外辐照(30 瓦, 1 小时)再测量晶片上各部位的透过率曲线, 并与未辐照的同样晶片的曲线作对比, 也发现含 Cr 一定量的掺钕 GGG 晶片, 其透过率影响较小。

4. GGG:(Nd, Cr) 晶体的可见区荧光光谱和寿命的测定

对 GGG:(Nd, Cr) 单晶薄片的可见区荧光光谱作测定, 激发光谱及荧光光谱见图 4 及图 5。图 4 表示出晶体中 Cr^{3+} 离子的 714 毫微米辐射的激发光谱。470 毫微米及 625 毫微米两个带对应于 $4A_2 \rightarrow 4T_1$ 和 $4A_2 \rightarrow 4T_2$ 跃迁, 光谱线宽约 $600 \sim 1000 \text{ \AA}$ 。以 470 毫

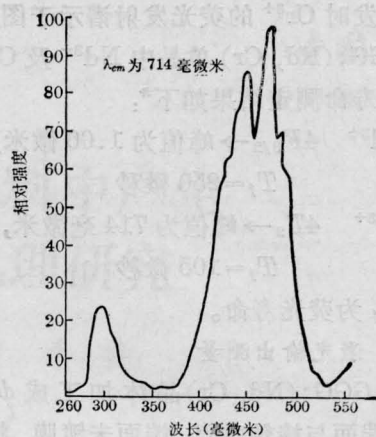


图 4 GGG:(Nd, Cr) 单晶的激发光谱, $\lambda_{em} = 714$ 毫微米

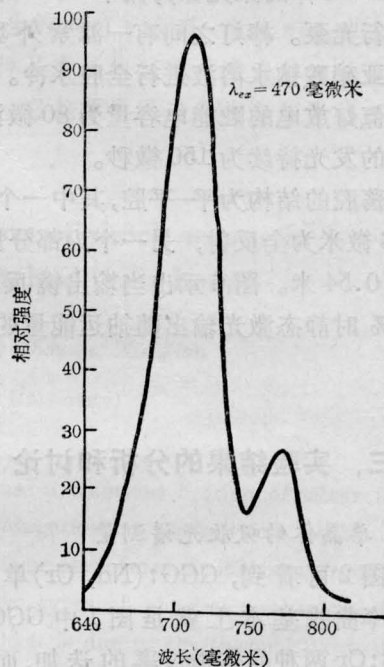


图 5 GGG:(Nd, Cr) 单晶的荧光光谱, $\lambda_{ex} = 470$ 毫微米

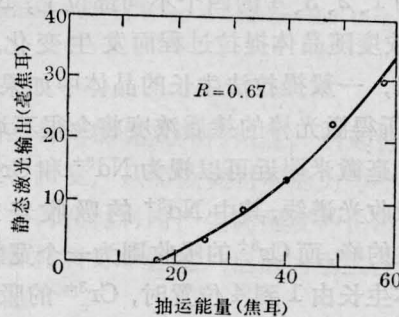


图 6 GGG:(Nd, Cr) 激光棒的激光输出能量

微米激发时 Cr^{3+} 的荧光发射谱示于图 5。

GGG:(Nd, Cr) 单晶中 Nd^{3+} 及 Cr^{3+} 荧光带的寿命测定结果如下*:

Nd^{3+} $4F_{3/2} \rightarrow$ 峰值为 1.06 微米,

$T_f = 250$ 微秒

Cr^{3+} $4T_2 \rightarrow$ 峰值为 714 毫微米,

$T_f = 105$ 微秒

其中 T_f 为荧光寿命。

5. 激光输出测量

将 GGG:(Nd, Cr) 晶体加工成 $\phi 5 \times 30$ 的棒, 端面与棒轴垂直, 端面未镀膜, 将其置于一内衬银皮的单椭圆腔内(原为放置 $\phi 6 \times 65$ YAG:Nd 棒的聚光器), 用 $\phi 7 \times 70$ 的直管氙灯进行光泵。棒灯之间有一滤紫外玻璃, 腔体用亚硝酸钠水溶液进行全腔水冷。

供氙灯放电的贮能电容量为 80 微法, 氙灯放电的发光持续为 150 微秒。

振荡腔的结构为平-平腔, 其中一个镜片对 1.06 微米为全反射, 另一个为部分反射, 腔长为 0.54 米。图 6 示出当输出镜反射率 $R = 67\%$ 时静态激光输出随抽运能量的变化关系。

三、实验结果的分析 and 讨论

1. 单晶体的吸收光谱测量

从图 2 可看到, GGG:(Nd, Cr) 单晶体的透过率曲线基本上就是图 1 中 GGG:Nd 和 GGG:Cr 两种晶体透过率的迭加, 而图 2 中 Nd^{3+} 及 Cr^{3+} 的吸收峰强度变化则说明在晶体的 1、2、3、4 的四个不同部位上, Nd 及 Cr 的浓度随晶体提拉过程而发生变化。可以看出, 一般提拉法生长的晶体中如果纵向取棒, 所得激光棒的掺质浓度将会很不均匀。在 455 毫微米附近可以视为 Nd^{3+} 和 Cr^{3+} 的特征吸收光谱线, 其中 Nd^{3+} 的吸收表现为两个尖的峰, 而 Cr^{3+} 的吸收则为一个宽的带。当晶体生长由 1 到 4 位置时, Cr^{3+} 的吸收谱宽带峰值愈来愈弱, 而 Nd^{3+} 的尖峰则逐渐增

强, 通过这些吸收谱强度的变化, 同样说明一般提拉方法生长出的晶棒掺质是很不均匀的。如果选取晶体上某一部位水平方向取棒, 则棒内的 Nd 及 Cr 浓度可以基本上不变。

2. 单晶体的掺质、色心吸收峰值及抗辐照性能

γ -射线辐照过的 GGG:Nd、GGG:Cr 及 GGG:(Nd, Cr) 三种晶体的色心吸收曲线示于图 3。根据图示可以得知双掺(Nd, Cr)的 GGG 单晶, 比单掺 Nd 或 Cr 的 GGG 晶体色心吸收峰值低, 说明双掺的 GGG(Nd, Cr) 比单独掺 Nd 或 Cr 更有抗辐照的能力。至于双掺的 GGG(Nd, Cr) 其色心浓度比单掺 Nd 或 Cr 的 GGG 晶体色心浓度小, 似乎可以由其晶格畸变小来解释。本文已述及有关掺 Nd 后使 GGG 晶格变大, 掺 Cr 后使 GGG 晶格变小的情况, 因而双掺(Nd, Cr) 于 GGG 中, 可以补偿其晶格的畸变。这似乎可以作为解释 GGG:(Nd, Cr) 经辐照后, 其色心浓度反而不大的理由。晶体除承受 γ -辐照外, 经紫外辐照的也有同样效应。

3. 增益系数、耗损的测量及与 YAG:Nd 的比较

将 $\phi 5 \times 30$ 毫米的 GGG:(Nd, Cr) 棒及 $\phi 6 \times 65$ 毫米的 YAG:Nd 棒, 依次置于前述激光腔内, 测量在不同输出镜反射率下激光

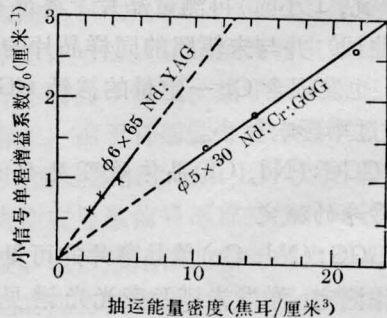


图 7 GGG:(Nd, Cr) 与 YAG:Nd 增益系数随抽运能量密度的变化关系

* 本测定结果由中国科学院上海光机所吴光照、陈述春、张秀荣等同志提供。

振荡阈值, 由此可以求得激光工作物质的损耗及增益^[8]。图 7 示出由实验得出的这两种激光工作物质的小信号单程增益随泵浦强度(单位体积工作物质所受抽运能量)的变化关系。由图中可见, 在同一抽运强度下, GGG 的增益系数约为 YAG 增益系数的一半; 由同一实验还求得该 GGG 棒与 YAG 棒的损耗分别为 0.68 及 0.13, 我们认为随着双掺质 GGG 晶体生长技术的提高, 其损耗也将会更下降。

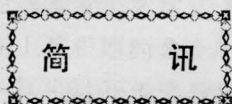
尽管 GGG:(Nd, Cr) 作为激光工作物质较 YAG:Nd 目前尚有一定差距, 但由于前述种种特点, 仍值得进一步探讨。

作者对中国科学院高能物理所王友智、韩斌同志协助 γ -辐照, 对上海光机所吴光照、陈述春、张秀荣等同志协助测荧光寿命,

以及对本所陈京兰、赵满兴、成希敏同志协助晶体生长及加工, 均表示非常感谢。

参 考 文 献

- [1] R. C. Linares; *Solid State Commun.*, 1964, **2**, 229.
- [2] W. F. Krupke; *Opt. Commun.*, 1974, **12**, No. 2, 210.
- [3] 张乐惠等;《硅酸盐学报》, 1980, **8**, No. 3, 207.
- [4] Yasuhiko Kuwano; *J. of Crystal Growth*, 1982, **57**, 353.
- [5] Agency of Industrial Sciences and Technology, Nippon Electric Co. «GGG Laser» Jpn. Kokai Tokyo Koho JP. 81, 116682, (Cl, HO/S 3/16) 12 Sep. 1981, Appl. 20/20, 048 20 Feb. 1980.
- [6] R. Shannon, C. T. Prewitt; *Acta Crystallogr. B*, 1969, **25**, 925.
- [7] A. A. Каминский; “Лазерные кристаллы”, Издательство Наука 1975.
- [8] W. Koechner; “Solid State Laser Engineering”, New York, Springer 1976.



上海光机所激光薄膜五项科研成果最近通过鉴定

1983年10月5日至7日, 本市上海技术物理研究所、复旦大学、上海激光技术研究所等 21 个单位 30 名同行专家及技术人员对上海光机所几年来所取得的五项激光薄膜研究成果进行了评议, 并一致通过了鉴定意见。

这五项激光薄膜成果是:

1. 1.06 微米高效增透膜

采用 Ta_2O_5 和 SiO_2 材料及双层非 $\lambda/4$ 膜系镀制, 在 K₉ 玻璃镀此膜后, 对 1.06 微米波长的反射率 $R \leq 0.03\%$, 对 1 毫微秒脉宽的激光损伤阈值大于 10^9 瓦/厘米², 成品率达 80%。

2. 1.06 微米 45° 高反射膜

采用 TiO_2 和 SiO_2 材料镀制, 对 1.06 微米波长在 45° 下的反射率 $R \geq 99.5\%$, 在脉宽为 100 微秒时的激光损伤阈值大于 2×10^{10} 瓦/厘米²。

3. 1.06 微米和 0.53 微米双波长增透膜

采用 ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 和 TiO_2 的混合膜料,

用三层等光学厚度的膜系镀制。在 K₉ 玻璃上镀膜后, 在 1.06 微米波长处 $R \leq 0.10\%$, 0.53 微米波长处 $R \leq 0.21\%$, 可经受脉宽 5 毫微秒 1.27 兆瓦/厘米² 双波长激光照射 30 次无损伤。

4. 可见光区宽带高反射膜

采用 TiO_2 和 SiO_2 材料及总层数为 31 层的改进膜系镀制, 在 4100~7000 埃整个波段内反射率大于 97%, 大部分波长区域在 99%, 能经受 5 兆瓦/厘米² 激光的长期照射。

5. CaF₂ 窗口的反射膜和增透膜

选用 ZnS 和 CaF_2 作反射膜的膜料, 除红外有需要的反射率外, 还能透可见光, 使调整激光器相当方便。增透膜用 CaF_2 作膜料, 在 4.8 微米至 5.8 微米范围内 $T \geq 99.5\%$ 。能经受 5 千瓦/厘米² 连续 CO 激光的长期照射。

(中国科学院上海光机所镀膜组)

1983 年 11 月 22 日)