

GGG(Ca,Mg,Zr):(Nd,Cr) 激光新晶体的生长及测试

荀大敏

(天津市科技进修学院天津光电技术研究所)

朱化南 靳福慧 刘海润 张乐惠

(中国科学院物理研究所)

提要:报道了双掺钕铬的钙镁锆钪石榴石单晶的生长及激光性能。用提拉法、高频感应加热、钷坩埚成功地生长出尺寸为 $\phi 18 \times 60 \sim 80$ mm 完整透明的晶体毛坯,并加工成 $\phi 5 \times 40$ mm 的激光棒。得到的激光输出斜率效率达 0.7%。讨论了晶体的光谱性能和晶格常数的测定及与置换少量 Sc 的双掺钕铬晶体 GGG(Sc):(Nd, Cr) 的一些对比实验结果。

Growth and measurement of GGG(Ca, Mg, Zr):(Nd, Cr) laser crystals

Xun Damin

(Tianjin Institute for Advanced Studies of Science and Technology, Research Institute of Photoelectric Techniques)

Zhu Huanan, Jin Fuhui, Liu Hairun, Zhang Lehui

(Institute of Physics, Academia Sinica)

Abstract: Gadolinium gallium garnet crystals substituted with Ca, Mg, and Zr and doubly-doped with Nd and Cr are grown, and their laser properties are investigated. Transparent and perfect boules measuring $\phi 18 \times 60 \sim 80$ mm are grown by means of Czochralski method using iridium crucible and inducting heating. Laser rods of the size of $\phi 5 \times 40$ mm are machined. The output slope efficiency obtained was 0.7. Comparison of spectroscopic properties and lattice constant of the crystal with those of GGG crystals doubly doped with Nd, Cr and substituted with a small amount of Sc is made and a discussion is given.

一、引言

目前, YAG:Nd 晶体是国内外最常用的

固体激光材料之一。但 YAG 中掺 Nd 量由于受到浓度猝灭和基质晶体结构的影响而无法增加。故要显著地提高 YAG:Nd 晶体的

收稿日期: 1985年8月3日。

激光效率,已是很困难的事。

苏联列别捷夫研究所最近报道了GSGG:(Nd, Cr)^[1](掺铈铬的钆钽石榴石)的生长研究和激光性能。报道的激光棒尺寸为 $\phi 5 \times 50 \text{ mm}$, 激光效率为YAG:Nd的2.4倍。西德的D、Pruss^[2]等人也有关于该晶体的报道。他们用氦激光抽运片状晶体, 采用纵向抽运方式, Nd的激光效率达36%。

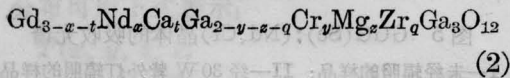
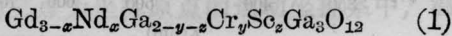
我们在生长GGG:Nd和GGG:(Nd, Cr)晶体工作的基础上, 进行了GGG(Sc):(Nd, Cr)和GGG(Ca, Mg, Zr):(Nd, Cr)晶体的生长研究。由于Sc的价格昂贵, 因此, 想以 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 替代 Sc^{3+} 进入石榴石的八面体, 而以 Ca^{2+} 代替部分 Gd^{3+} 作为价态补偿之用, 另外也做了掺少量Sc的生长试验, 以作对比。

二、实验研究

1. 原料制备

我们使用的原料纯度如下: $\text{Ga}_2\text{O}_3 5N$; $\text{Gd}_2\text{O}_3 4N$; Nd_2O_3 为光谱纯外, 其它均为分析纯。

两种晶体的分子式分别为:



将称好的原料放入玛瑙研钵, 研磨2~3小时, 使其成为细粉末并混合均匀。然后装入洗净的乳胶袋中, 按坩埚形状初步成型。最后送入等面静压机中, 在 2000 kg/cm^2 的压力下使原料固化。固化后的原料再经 1200°C 的高温灼烧4小时进行固相反应。这种烧好的原料即可供晶体生长使用。

2. 晶体生长

采用提拉法, 高频感应加热, 铍金坩埚。其工艺装置由图1给出。

晶体生长是在流动的氮气和氧气的混合气氛中进行, N_2 气的流量为 1500 ml/min ,

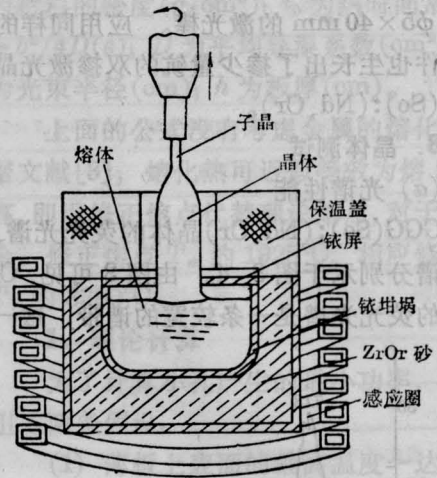


图1 应用提拉法生长GGG(Ca, Mg, Zr):(Nd, Cr)单晶的装置示意图

O_2 气的流量为氮气流量的2%。这与GGG:Nd^[3]、GGG:(Nd, Cr)^[4]的生长方法基本相同。

氧气中杂质和水份对坩埚有一定的作用, 影响晶体的质量。将工业氧经氧气净化器净化后再充入炉体, 生长出的晶体质量明显提高。经切片在显微镜下观察, 晶体等径部分基本看不到铍金包裹物。

采用慢转速放肩, 一般为 $14 \sim 18 \text{ 转/min}$ 。拉速为 $3 \sim 4 \text{ mm/h}$ 。这样可保持尖界面生长, 有利于排除位错。放肩到一定直径后, 停拉恒温一小时, 然后加快转速至 $40 \sim 60 \text{ 转/min}$, 使界面发生反转, 原有的尖界面充分熔融。待固液界面反转稳定后, 便可开始等径生长。实验采用的等径拉速为 $2 \sim 4 \text{ mm/h}$ 。按以上工艺, 我们已生长出 $\phi 16 \sim 18 \times 60 \sim 80 \text{ mm}$ 的GGG(Ca, Mg, Zr):(Nd, Cr)晶体, 见图2所示。晶体完整透明, 并加

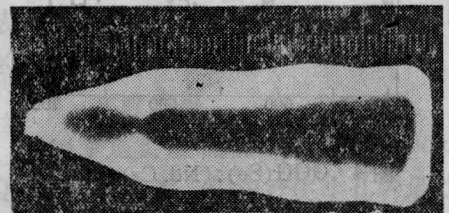


图2

工出 $\phi 5 \times 40 \text{ mm}$ 的激光棒。应用同样的生长条件也生长出了掺少量钬的双掺激光晶体 $\text{GGG}(\text{Sc}):(\text{Nd}, \text{Cr})$ 。

3. 晶体测试

(a) 光谱性能

$\text{GGG}(\text{Sc}):(\text{Nd}, \text{Cr})$ 晶体的荧光光谱、激发光谱分别示于图 3、4。由图 3 可见, Cr^{3+} 离子的荧光光谱是一条较宽的谱带, 这一条

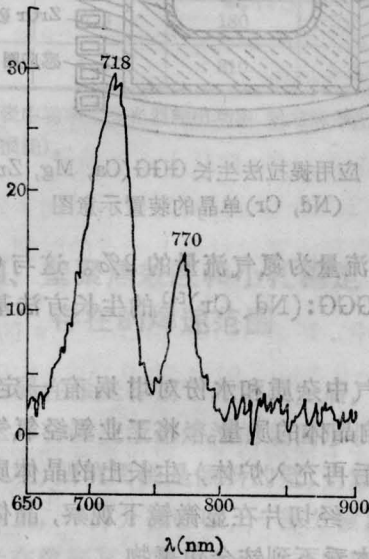


图 3 $\text{GGG}(\text{Sc}):(\text{Nd}, \text{Cr})$ 晶体的荧光光谱示意图

$\lambda_{EX} = 476 \text{ nm}$; $\lambda_{EM} = 650 \sim 900 \text{ nm}$

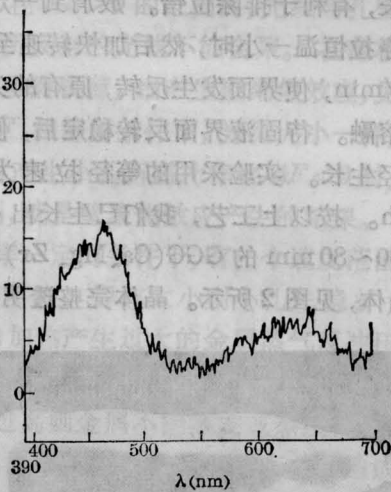


图 4 $\text{GGG}(\text{Sc}):(\text{Nd}, \text{Cr})$ 晶体的激发光谱示意图

$\lambda_{EM} = 717 \text{ nm}$; $\lambda_{EX} = 390 \sim 700 \text{ nm}$

峰值在 718 nm 处, 这个谱带与 Cr^{3+} 离子由 ${}^4\text{T}_2$ 激发态向 ${}^4\text{A}_2$ 基态跃迁有关。图 4 给出了晶体的激发光谱, 470 nm 及 625 nm 两个谱带对应 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 和 ${}^4\text{T}_2$ 的跃迁。 $\text{GGG}(\text{Sc}):(\text{Nd}, \text{Cr})$ 和 $\text{GGG}(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zr}):(\text{Nd}, \text{Cr})$ 晶体的吸收光谱在图 5、图 6 中给出。测试用的样品为 1.2 mm 厚两面抛光晶片, 图 5、6 中曲线 II 是经 30 W 紫外灯直接辐照 10 小时的样品。 Cr 的吸收带最大值在 450 nm 和 640 nm 处, 复盖了大部分可见光谱区。而钕的谱线较窄。这样抽运光在可见光谱区内的能量将大部分由 Cr^{3+} 离子吸收转移给 Nd^{3+} , 大大提高了抽运效率。

(b) 晶格常数

用 JF-1 型 x 光机, 计算器衍射仪测定了 $\text{GGG}(\text{Sc}):(\text{Nd}, \text{Cr})$ 和 $\text{GGG}(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zr}):(\text{Nd}, \text{Cr})$ 晶体的晶格常数 a_0 , 结果列于表 1。

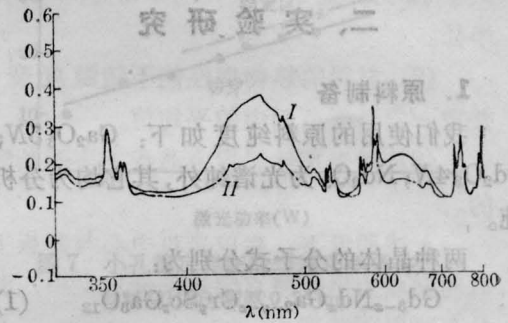


图 5 $\text{GGG}(\text{Sc}):(\text{Nd}, \text{Cr})$ 晶体的吸收光谱

I—未经辐照的样品; II—经 30 W 紫外灯辐照的样品

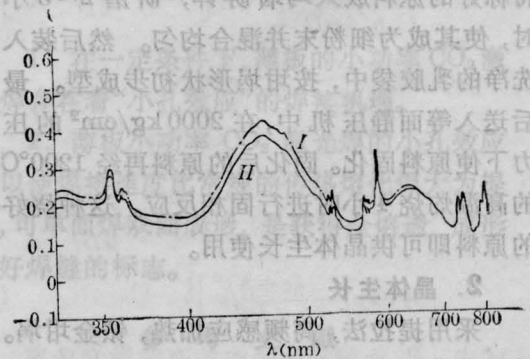


图 6 $\text{GGG}(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zr}):(\text{Nd}, \text{Cr})$ 晶体的吸收光谱

I—未经辐照的样品; II—经 30 W 紫外灯辐照的样品

表1 各种石榴石单晶的晶格常数

晶 体	GGG(Sc):(Nd,Cr)	GGG(Ca,Mg,Zr):(Nd,Cr)*	GGG	YAG
$a_0(\text{nm})$	1.2385	1.2500	1.2380	1.2001

* GGG(Ca, Mg, Zr):(Nd, Cr)的化学分析结果平均值(重量%)如下:

Nd_2O_3 0.82 CaO 1.67 ZrO_2 5.61 Cr_2O_3 0.12 MgO 0.54

(c) 激光性能

将 $\phi 5 \times 40 \text{ mm}$ 的 GGG(Ca, Mg, Zr):(Nd, Cr)棒(端面与棒轴线垂直, 未镀增透膜)置于单椭圆玻璃聚光器内, 用 $\phi 7 \times 70 \text{ mm}$ 滤紫外直管脉冲氙灯抽运, 使其在平-平谐振腔中产生静态激光振荡。当输出端镜片透过率为 30% 时, 激光输出的斜率效率可达 0.7%, 阈值为 6J。在同一激光装置中的 $\phi 5 \times 30 \text{ mm}$ 的 GGG:(Nd, Cr)的激光斜率仅为 0.2%。

另外将 GGG(Ca, Mg, Zr):(Nd, Cr)激光棒作消光比的测定, 发现其仅为 9dB, 说明在提高晶体的质量方面尚有潜力。

三、讨 论

(a) 晶格常数对 Nd^{3+} 、 Cr^{3+} 在晶体中分布的影响

在 GGG 基质晶体中掺入 Sc^{3+} 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zr^{4+} 这些大直径离子的目的是为了扩大晶胞, 改善 Nd^{3+} 和 Cr^{3+} 离子在晶体中的分凝系数。这在文献中已有报道。在 GGG 晶体中 Nd 的分凝系数为 0.5^[3]。而在 GSGG 晶体中, Nd 的分凝系数为 0.76^[5]。Cr 的分凝系数接近于 1^[6]。这样便解决了 YAG 晶体因分凝系数太小, Nd 离子不易掺入的困难。实验中发现, 在掺微量 So 的 GGG 晶体中, Cr 的分凝系数仍与纯 GGG 相差不多, 在晶体生长中很容易造成组分过冷的缺陷, 晶体生长困难。尽管掺 Cr 的浓度降到很低, 也很难克服晶体生长中组分过冷现象的产生。但在 GGG(Ca, Mg, Zr):(Nd, Cr)晶体中, Cr 的浓度分布就比较均匀, 在晶体生长过程中没有组分过冷现象, 长出的晶体完整透明。

分析这主要是由于 GGG(Ca, Mg, Zr):(Nd, Cr)晶体的晶格常数($a_0=1.250 \text{ nm}$)比 GGG(Sc):(Nd, Cr)的晶格常数($a_0=1.2385 \text{ nm}$)大得多。这样, Cr 在晶体生长中容易进入格位, 而当晶格常数小时, 不易进入格位, 当过冷度稍一变化, 就出现组分偏离, 造成晶体中的缺陷。我们在实验中已多次观察到这种现象。另外在八面体格位由一些大离子取代 Ga 后, 使 Cr^{3+} 在 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 宽带跃迁时得到一个较低的晶体场, 这样 $\text{Cr}^{3+} {}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 的能量间隙很小(类似于 Cr^{3+} 在 GSGG 中的状况)有利于 Cr^{3+} 到 Nd^{3+} 的能量转移^[7]。

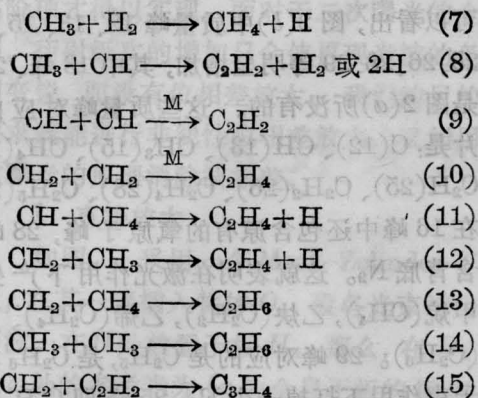
由图 5、6 可见, 除狭窄的 Nd^{3+} 的吸收谱线外, 光谱图中显示出典型的 Cr^{3+} 的较宽的吸收带, 并复盖了大部分可见光谱区。这样, 由于 Cr^{3+} 向 Nd^{3+} 有效的能量转移, 将可大大提高晶体的转换效率。另外, 我们发现, 随着 Cr 的浓度的增加, 在吸收光谱中 Cr 的吸收峰也明显地加深。经紫外辐照实验发现, 没有掺 Cr 和掺 Cr 浓度较低的晶体, 容易产生色心。而浓度适当加大后, 色心明显减弱。

(b) 激光性能提高的可能性

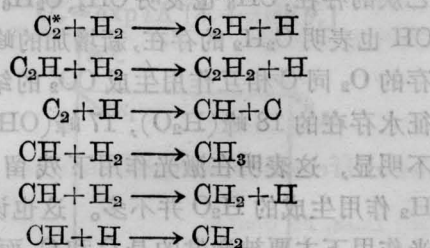
目前 GGG(Ca, Mg, Zr):(Nd, Cr)晶体中 Nd 和 Cr 的浓度都掺入的不够大。晶体的光学质量也还不够好, 但还是得到了 0.7% 的激光效率。若再从生长条件上改善工艺进一步提高晶体的光学质量, 适当增加 Nd 和 Cr 的浓度, 提高激光性能是完全可能的。该晶体容易生长, 原材料价格适中, 经进一步实验, 我们认为该晶体可能成为一种很有前途的高效率激光晶体材料。

作者对物理所刘琳、林成天、陈京兰、

(下转第 706 页)



另一过程是 C₂ 受激发后所引起的过程:

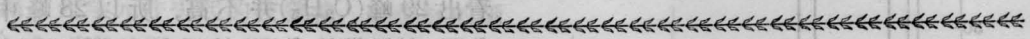


以后的反应进程与上一过程一样。这里 M 是第三体, C* 是碳的激发态, C₂* 是自由基 C₂ 的激发态。他们是激光作用于石墨表面激发起来的, 主要是热激发。H₂ 在高温下也有可能变成激发态或离解成 H, 但主要反应是热表面反应。显然在反应过程中具有较高浓度的 CH, C₂H。它们是在激光作用下得到的。这样, 由上述反应就可以给出反应产物的定

性解释。从反应速率常数来看也应该是产物 C₂H₄, C₂H₂ 居多。反应(2)、(5)、(8)、(11)、(12)、(14)、(15)的速率常数(单位均是 cm³·mol⁻¹·s⁻¹)分别为 1.7×10⁻¹¹[3]、7×10⁻¹²、5.3×10⁻¹¹[3]、3.3×10⁻¹¹[3]、5×10⁻¹¹[4]、5×10⁻¹¹[5]、7.5×10⁻¹²[6]。由此看来应该有更多的 C₂H₄, C₂H₂ 产生。由于 CH₄ 参与了生成 C₂H₄、C₂H₆ 的反应, 所以它的最终产量不如 C₃H₄、C₂H₂。反应(4)虽然是吸热反应[7], 但吸热不大, 本实验反应区是高温区, 这个反应还是能够进行的。

参 考 文 献

[1] R. Schaeffer, R. K. Pearson; *J. of the American Chemical Society*, 1969, **91**, No. 8, 2153~2154.
 [2] M. W. Bosnali, D. Perner; *Z. Naturforsch.*, 1971, **26a**, 1768.
 [3] W. Braun *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 5131.
 [4] M. J. Pilling, J. A. Robertson; *Chem. Phys. Lett.*, 1975, **23**, 336.
 [5] F. C. James, J. P. Simons; *Int. J. Chem. Kinet.*, 1974, **4**, 887.
 [6] A. H. Laufer, A. M. Bass; *J. Phys. Chem.*, 1974, **78**, 1344.
 [7] 冈田秀雄; “小分子光化学”, 吉林人民出版社, p. 231.



(上接第 713 页)

赵满兴同志参加部分实验工作, 郭照斌同志协助化学分析, 长春应化所王庆元同志协助部分光谱测试一并表示感谢。

参 考 文 献

[1] E. B. Жариков и др.; *Кван. электр.*, 1983, **10**, 1961.

[2] D. Pruss *et al.*; *Appl. Phys.*, 1982, **B28**, 335.
 [3] 张乐德等; 《硅酸盐学报》, 1980, **8**, 207.
 [4] 张乐德等; 《中国激光》, 1984, **11**, 347.
 [5] C. D. Brandle *et al.*; *J. of Crystal Growth*, 1973, **20**, 1.
 [6] 吕学身; 《激光与红外》, 1984, No. 4, 25.
 [7] E. B. Жариков и др.; *Изв. АН СССР, Сер. Физ.*, 1984, **48**, 1330.