

BHA:Cr³⁺ 晶体——探索中的一种可调谐激光晶体*

马笑山 潘佩聪 胡志伟 吴光照

(中国科学院上海光机所)

提要: 首次长出了掺铬六铝酸铍晶体(BHA:Cr³⁺), 测定了BHA:Cr³⁺晶体的吸收谱与荧光谱, 荧光电子振动边带谱为700 nm到1000 nm。

A novel tunable crystal candidate Cr³⁺ doped beryllium hexa-aluminate (BHA: Cr³⁺)

Ma Xiaoshan, Pan Peicong, Hu Zhiwei, Wu Guangzhao

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract: Beryllium hexa-aluminate crystal doped with chromium (BHA:Cr³⁺) has been grown for the first time. The absorption spectra and fluorescence spectra of BHA:Cr³⁺ have been measured. Vibronic side band of the fluorescence spectra is from 700nm to 1000nm.

一、引言

紫翠宝石激光器在室温下的成功运转^[1,2], 使人们对宽带发射的晶体作为可调谐激光晶体研究的兴趣大大增加。一些作者提出了一系列新的可调谐激光晶体, 如 Y₃Ga₅O₁₂、Y₃Sc₂Ga₃O₁₂、Gd₃Ga₅O₁₂、Gd₃(Sc, Ga)₂Ga₃O₁₂(GSGG)、(LaLu)₃(Lu, Ga)₂Ga₃O₁₂、Gd_{3-x}Ga_xGa_{5-y-z}Mg_yZr_zO₁₂、Gd₃Ga_{5-x-y}Mg_xZr_yO₁₂ 和 Gd_{3-x}Ga_xGa_{5-y}Zr_yO₁₂^[3~6]等。其中 GSGG 为其中佼佼者, 这种晶体不但可掺 Cr³⁺ 作为可调谐激光晶体, 而且可掺 Cr³⁺ 及 Nd³⁺ 作为高效率 Nd³⁺ 激光晶体, 其中 Cr³⁺ 用以敏化 Nd³⁺。遗憾的是这一系列晶体, 原料价格高, 热导性也比 YAG 差^[7], 因而实用前景不佳。

除 GSGG 外, 还有祖母绿。1982 年我们曾提出这种晶体可能是优良的可调谐激光晶体^[8,9], 其后 M. L. Shand^[10]、J. Buchert^[11] 用这种晶体获得了激光输出。但是这种晶体生长太困难, 目前还难于开拓应用。其他晶体如 ZnWO₄:Cr³⁺^[12], 其荧光寿命太短, 难于用灯光泵浦, 我们认为这些晶体目前还难成为实用的可调谐激光晶体。我们的兴趣是要探索一种新的 Cr³⁺ 可调谐激光晶体, 这种晶体就是 BHA:Cr³⁺。

二、优良的 Cr³⁺ 可调谐激光晶体应满足的条件

1. 能级差 $\Delta E = E_{T_1} - E_{2_1}$ 为 400~

收稿日期: 1987年2月25日。

* 本工作得到国家自然科学基金资助, 参加本工作的还有金宗儒, 沈雅芳, 张秀荣。

1000 cm^{-1} , 若 ΔE 少于 400 cm^{-1} , 则荧光寿命将太短, 使用灯光泵浦困难; 若 ΔE 大于 1000 cm^{-1} , 则在室温时, 上能级粒子数将太少使激光效率过低。

2. Cr^{3+} 离子占据非对称格位。
3. 晶体的热导系数应足够大。
4. 晶体硬度应大于摩氏硬度 7, 这样激光棒端面不易为空气中的尘埃所损伤。
5. 至少有一种组分容易被 Cr^{3+} 取代。
6. 容易获得高质量的大晶体。
7. 荧光发射截面足够大。
8. 激发态吸收及基态吸收应足够低。
9. 电子振动边带应比紫翠宝石宽。
10. 上能级寿命较长。

三、新的 Cr^{3+} 可调谐激光晶体的选择

1. 考虑到离子半径、价态、配位数、基质晶体最好含有铝或镓, 易为铬离子取代。在惰性气氛中, 氧化镓易部分分解为亚氧化物, 所以含铝化合物更好一些。并且含铝化合物比含镓化合物价格低廉, 因而选择含铝化合物作为基质晶体是恰当的。

2. 考虑到热导、热裂强度、硬度及其他物理、化学、机械性质, 我们选择了氧化物。

3. 考虑到这种晶体是一种一致共熔化合物。在 $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系中, 有两个一致共熔化合物。我们选择了 BHA ($\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$) 作为基质晶体, 其熔点为 1910°C, 容易掺入铬离子。

4. 预期铬离子能占据非对称格位, 而晶场强度要比红宝石低。综上所述, 我们选择了 BHA: Cr^{3+} 作为探索对象。

四、BHA: Cr^{3+} 晶体的生长

$\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元相图示于图 1^[13]。由图 1 可见, $\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (BHA) 为一同成分熔化

化合物。BHA: Cr^{3+} 晶体生长与紫翠宝石晶体生长^[14] 相似。生长装置示意图见图 2。坩埚、RF 发生器、保护气氛均与生长紫翠宝石晶体所用的相同。原料配制也是用白宝石碎块、烧结氧化铍块及氧化铬粉末按化学比配制。

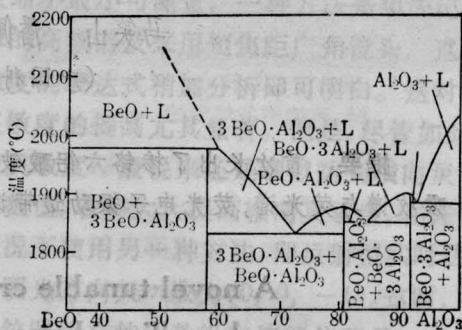


图 1 $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统相图

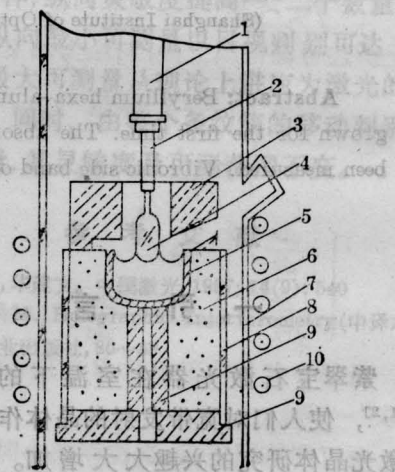


图 2 单晶炉示意图

- 1—引上杆; 2—籽晶夹头; 3— ZrO_3 罩; 4—晶体; 5—铪坩埚; 6— ZrO_2 粉; 7—熔石英管; 8— ZrO_2 导光管; 9— ZrO_2 底座; 10—感应圈

在生长 BHA: Cr^{3+} 晶体时也观察到所谓“温度翻转”现象^[14], 但比紫翠宝石生长时发现的弱一些。文献[14]提出在原料熔化的初始阶段, 熔体未混和均匀, 对热辐射不透明。“温度翻转”现象示于图 3。在 B 处, 熔体变得均匀并对热辐射透明。据此假设也可解释 BHA: Cr^{3+} 晶体生长时的温度变化。当

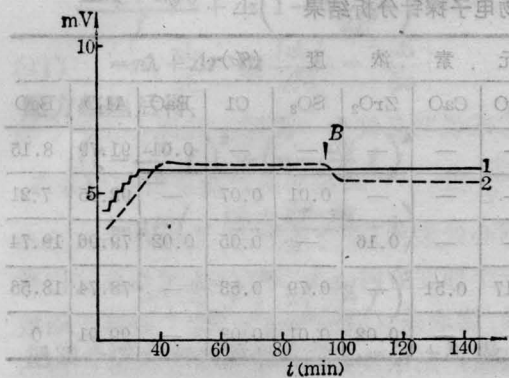


图3 生长 BHA:Cr³⁺ 晶体时温度翻转曲线
1—由拾波线圈得到的 mV 值; 2—反映坩埚底部温度的硅光电池 mV 值

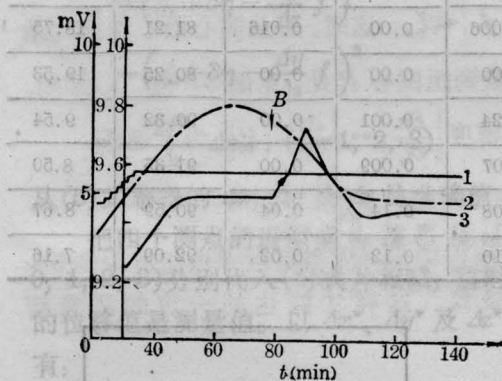


图4 生长紫翠宝石时温度翻转与相应的温度峰
1—拾波线圈得到的 mV 值; 2—反映坩埚底部温度的硅光电池 mV 值; 3—固液界面附近的热偶 mV 值

在 B 处, 我们可预期由于热辐射透过率的变化在固液界面处应出现一热峰, 即当热辐射透过率增大时, 坩埚底部热量将迅速传向固液界面, 使固液界面附近的温度升高, 而坩埚底部的温度则将降低。当达到某一确定的平衡值后, 坩埚底部温度不再降低而达到某一定值, 固液界面附近温度亦趋于某一平衡值。生长紫翠宝石时的确观察到了这一现象, 如图 4 所示。生长 BHA:Cr³⁺ 晶体时就没有再进行类似的测量。与生长紫翠宝石不同的是, 在生长紫翠宝石晶体时的“熔体老化”现

象在生长 BHA:Cr³⁺ 晶体时从未观察到。相反老熔体似乎对生长 BHA:Cr³⁺ 晶体更有利些。

五、BHA:Cr³⁺ 晶体中的夹杂物

BHA:Cr³⁺ 晶体中的夹杂物与 YAG 中的夹杂物不同。在 BHA:Cr³⁺ 晶体中有两种类型的夹杂物, 一种平行于晶体生长方向如图 5 所示, 这种类型的夹杂物出现在晶体的头部, 其横截面为十字形, 用电子探针分析夹杂物的组分列于表 1; 另一种类型的夹杂物基本上垂直于生长方向, 如图 6 所示, 其组分分析结果也列于表 1。为了比较, 我们在表 2 中还列入了紫翠宝石晶体中平行于 <100> 方向的夹杂物的组分分析结果。由表 1 及表 2 可见, 紫翠宝石生长时熔体中可能含有 BHA:Cr³⁺ 基团, 在某些情况下, 例如生长速度超过临界生长速度或位错较多时

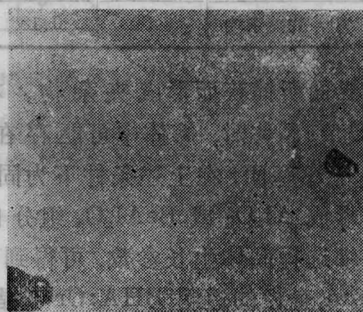


图5 BHA:Cr³⁺ 中第一种类型夹杂物的 Compo 像

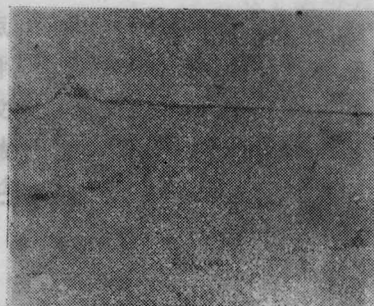


图6 BHA:Cr³⁺ 中第二种类型夹杂物的 Compo 像

表1 BHA:Cr³⁺ 晶体中夹杂物电子探针分析结果

探测位置	探针参数 10 ⁻⁸ A 15kV	元素浓度 (%)										
		MgO	Na ₂ O	SiO ₂	K ₂ O	CaO	ZrO ₂	SO ₃	Cl	BaO	Al ₂ O ₃	BeO
基质晶体	1.0	—	—	0.06	—	—	—	—	—	0.01	91.79	8.15
基质晶体	1.0	—	—	0.06	—	—	—	0.01	0.07	—	92.65	7.21
夹杂物(第二种)	3.01	—	0.04	0.03	—	—	0.16	—	0.05	0.02	79.96	19.74
夹杂物(第二种)	3.01	0.05	0.55	0.17	0.17	0.51	—	0.79	0.53	—	78.74	18.56
夹杂物(第一种)	3.01	—	—	0.03	—	—	0.02	0.01	0.03	—	99.91	0

表2 紫翠宝石晶体中夹杂物的分析结果

探测位置	探针参数 10 ⁻⁸ A 15kV	元素浓度 (%)						
		Cr ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaO	SO ₃	Al ₂ O ₃	BeO
基质晶体	1.0	0.16	0.00	0.01	0.00	0.00	77.42	22.41
基质晶体	1.0	0.25	0.002	0.006	0.00	0.016	81.21	18.75
基质晶体	1.0	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	80.25	19.53
平行于<100>的夹杂物	3.00	0.05	0.04	0.24	0.001	0.00	90.32	9.54
平行于<100>的夹杂物	3.00	0.05	0.00	0.07	0.009	0.00	91.35	8.50
平行于<100>的夹杂物	3.00	0.19	0.007	0.08	0.14	0.04	90.59	8.67
平行于<100>的夹杂物	3.00	0.18	0.002	0.10	0.13	0.02	92.09	7.16

为固液界面所捕获而形成夹杂物。在生长 BHA:Cr³⁺ 晶体时, 熔体中可能存在 Al₂O₃ 及 BeAl₂O₄ 基团, 在上述条件下为固液界面捕获而形成 Al₂O₃ 或 BeAl₂O₄ 组分的夹杂物。仔细选择晶体生长参数, 可得到 50 mm 长 20 mm 直径的透明 BHA:Cr³⁺ 晶体, 如图 7 所示。



图7 BHA:Cr³⁺ 晶体毛胚

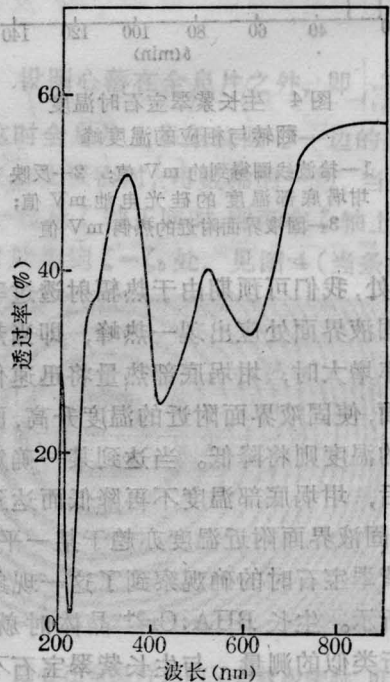


图8 BHA:Cr³⁺ 晶体在室温时的透过谱

六、BHA:Cr³⁺ 的光谱

测定了 BHA:Cr³⁺ 晶体在室温时的吸收谱与荧光谱,如图 8 及图 9 所示。在荧光光谱中,电子-振动边带谱为 700nm 到 1000nm,此紫翠宝石及祖母绿的边带谱都宽。吸收光谱中二 B-线分别为 699.0nm 及 690.0nm。根据静电场模型计算的晶场强度参数 D_q 、Racah 参数 B 及 C 分别为

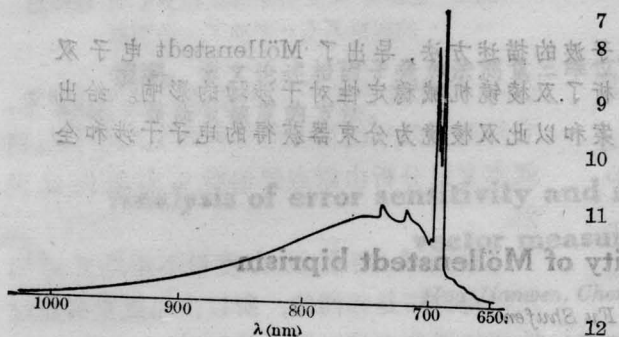


图 9 BHA:Cr³⁺ 晶体在室温时的荧光谱

1660 cm⁻¹、642 cm⁻¹ 及 3180 cm⁻¹, 而 $\Delta E = 558$ cm⁻¹。

(上接第 402 页)

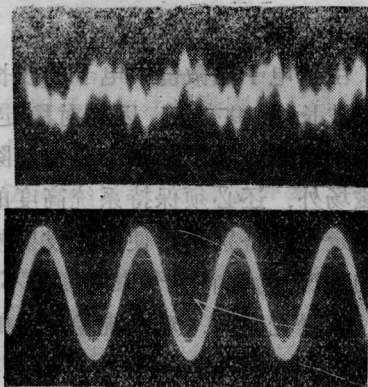


图 3

功地将入射光信号在 FP-SLA 与 TW-SLA 两种放大器中得到了放大。对 FP-SLA, 其偏置电流为 $0.95 I_{th}$; 对 TW-SLA, 其偏置电流为增透前阈值电流的两倍时, 1 MHz 的正弦调制光信号在两放大器中均得到 20~

参 考 文 献

- 1 Morris R C, Cline C F. USP 3997853 14 Dec., 1976
- 2 Walling J et al. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1980; **QE-16**(12): 1302
- 3 Struve B, Huber G. *Appl. Phys.*, 1983; **B30**: 117
- 4 Pruss D, Huber G, Beimowski A et al. *Appl. Phys.*, (B) 1982; **28**(7): 355
- 5 Kaminski A A, Badasarov Kh S, Bagomolova G A et al. *Phys. Status Solidi (a)*, 1976; **34**(2): K 109
- 6 Zhang Dehui, Liu Hairun, Lin Chengtian. *J. of Synthetic Crystals*, 1985; **14**(3/4): 23
- 7 Hecht Jeff. *Lasers and Applications*, 1984; (9): 77
- 8 Ma Xiaoshan. *J. of Synthetic Crystals*, 1985; **14**(1): 38
- 9 Ma Xiaoshan, Hou Yinchun. Reported in National Conference on Gem and Minerals, 25 May (1982)
- 10 Shand M L, Walling J C. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1982; **QE-18**: 1829
- 11 Buchert J, Katz A, Alfano R R. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1983; **QE-19**: 19
- 12 Buchert J, Alfano R R. *Laser Focus*, 1983; **19**(9): 117
- 13 Kolbe W, Petermann K, Huber G. WII P. 100 CLEO'84
- 14 Galakhov F Ya. *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, 1957; 1035
- 15 Ma Xiaoshan, Hou Yinchun, Wang Siting et al. *Acta Silicata*, 1984; **21**(2): 131

25dB 的增益。图 3(上)为放大器偏置电流为零时所探测的信号光的示波照片。图 3(下)为上述工作条件下放大器输出的光信号。照片表明放大后信号的信噪比得到了明显提高。

参 考 文 献

- 1 O'Mahony M J et al. Proc. of Sino-British Joint Meeting on Optical Fiber Communications (Beijing 9-11 May 1986), 85~90
- 2 ibid(1)
- 3 Mukai T, Yamamoto Y. *Review of Elect. Commun. Labs*, 1983; **3**(3): 340
- 4 Henning I D et al. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1985; **QE-21**(6): 609
- 5 Lee Tienpei et al. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1982; **QE-18**(7): 1110
- 6 Dietrich Marouse. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1983; **QE-19**(1): 63
- 7 Brown J. Proc. *IEEE*, 1985; **105**(Part C); 472
- 8 Kaminou I P et al. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1983; **QE-19**(4): 493.