

共掺 Nd^{3+} 离子改善了 $\text{Cr} : \text{ZnWO}_4$ 的激光效率

臧竞存 武少华 刘燕行

詹永玲 江少林

(北京工业大学化学与环境工程学系, 北京 100022)

(北京工业大学应用物理系, 北京 100022)

提要 共掺 Nd^{3+} 离子改善了 $\text{Cr} : \text{ZnWO}_4$ 单晶质量, 提高了激光效率。室温下用红宝石激光泵浦, 在 $\phi 6 \times 19 \text{ mm}$ 的晶棒中, 获得 $0.95 \mu\text{m}$ 的激光脉冲, 最大输出能量达 1.62 mJ , 泵浦斜率效率为 0.79% 。

关键词 $\text{Cr} : \text{ZnWO}_4$ 单晶, 可调谐激光, 吸收光谱, 荧光光谱

1 引言

近年来, 固体可调谐激光晶体的研究日趋活跃, $\text{Cr}^{3+} : \text{ZnWO}_4$ 实现了 77 K 温度下的激光振荡^[1], 后来经过退火工艺的改进^[2], 用红宝石激光器泵浦, 室温下也实现了激光振荡^[3]。它的发射波长为 $885 \sim 1050 \text{ nm}$, 经倍频后为 $440 \sim 525 \text{ nm}$, 是海底通讯及潜艇与卫星联系的理想波长。据测量, 在海水超过 75 m 深度时, 穿透窗口向蓝光移动, 455 nm 波长光的衰减可低至 $1.7 \text{ dB}/10 \text{ m}$ 。 $\text{Cr}^{3+} : \text{ZnWO}_4$ 的红光吸收带位于 730 nm , 长波延伸到 800 nm , 因此用 AlGaAs 二极管泵浦应比其他掺 Cr^{3+} 的晶体有利。但当 $\text{Cr}^{3+} : \text{ZnWO}_4$ 晶体掺杂浓度加大后有荧光猝灭, 输出能量较低。本文介绍共掺 Nd^{3+} 离子后, 改善了 $\text{Cr}^{3+} : \text{ZnWO}_4$ 激光性能的实验。

2 单晶生长

光谱纯原料 WO_3 、 ZnO 按化学配比称量, 掺入 $0.01\text{wt}\%$ 的 Cr_2O_3 和 $0.04\text{wt}\%$ 的 Nd_2O_3 。将粉料放入铂坩锅, 在 $\text{TDK} \sim 36\text{AZ}$ 型单晶炉中, 采用 Czochralski 法, 沿晶体的 a 轴方向提升, 提升速率为 3 mm/h , 籽晶转速为 30 r/min , 固液界面附近纵向温度梯度 $\Delta G > 60 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$ 。

单掺 Cr_2O_3 时, 分凝系数 $k = 1.17$, 单掺 Nd_2O_3 时, 分凝系数 $k < 0.12$, 掺杂浓度大于 $0.04\text{wt}\%$ 时, 晶体底部出现组份过冷。双掺杂时单晶生长长度达 90 mm 时, 未出现肉眼可见的散射颗粒。有效分凝系数经测定为 $k_{\text{Cr}} = 1$, $k_{\text{Nd}} = 0.22 \sim 0.49$ 。我们认为, Cr^{3+} 和 Nd^{3+} 离子都是替代结构中的 Zn^{2+} 离子, 在六配位情况下, Cr^{3+} 离子和 Nd^{3+} 离子半径分别为 0.0615 nm 和 0.0983 nm , 它们的平均数 0.0799 nm , 和 Zn^{2+} 离子半径 0.0746 nm 较接近, 从离子半径角度看, 比单掺更有利, 经 Y4-Q 型 X 射线粉末衍射仪测定结构参数与 ZnWO_4 单晶基本相同。

3 光 谱

将生长完好的双掺 Cr^{3+} 、 Nd^{3+} : ZnWO_4 单晶退火后定向切割,然后抛光作为测试样品,吸收光谱用日本岛津 UV-265 型紫外可见分光光度计测量,为了得到偏振光谱图,在样品光路和参比光路中插入同向偏振片。图 1 为双掺 Cr^{3+} 、 Nd^{3+} : ZnWO_4 单晶的吸收谱图。谱图的主要特征与 $\text{Cr} : \text{ZnWO}_4$ 的谱图形状相似。蓝光吸收带对应着 Cr^{3+} 离子的 ${}^4A_2 - {}^4T_1$ 能级跃迁,红光对应 ${}^4A_2 - {}^4T_2$ 跃迁。在 519 nm 和 531 nm 波长出现了尖吸收峰。在红光区,双掺晶体在 818 nm 处的吸收明显增强,这些很可能是显露出来的 Nd^{3+} 离子的吸收谱线。

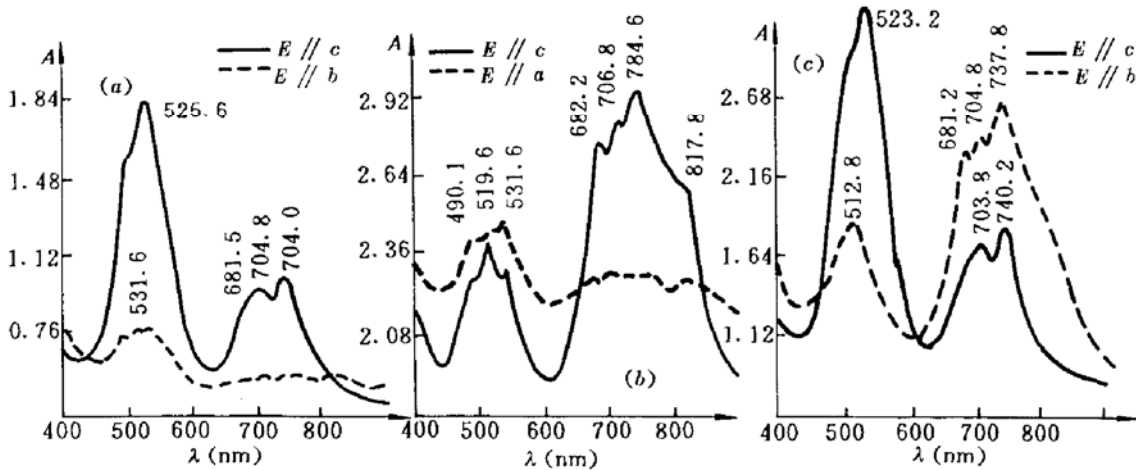


Fig. 1 Polarized absorption spectra of Cr^{3+} , Nd^{3+} : ZnWO_4 crystal, Cr_2O_3 : 0.01wt-%, Nd_2O_3 : 0.04wt-%

(a) $K // [100]$; (b) $K // [010]$; (c) $K // [001]$

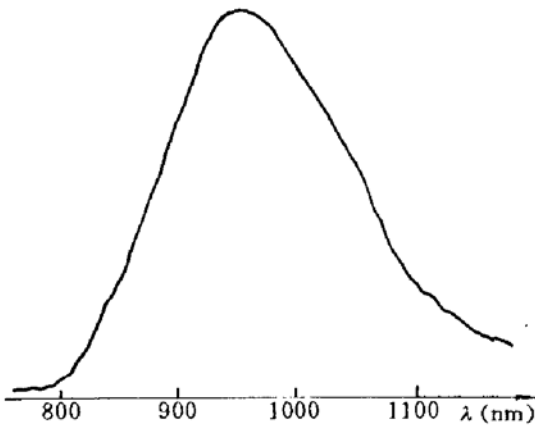


Fig. 2 Room temperature fluorescence spectrum of Cr^{3+} , Nd^{3+} : ZnWO_4 crystal

为进一步考查双掺后 Nd^{3+} 离子对 Cr^{3+} 离子发光的影响,我们测试了 Cr^{3+} , Nd^{3+} : ZnWO_4 的荧光光谱。测试条件:激发混合光,为滤去紫外光通过 CuSO_4 溶液,接收器件为 GDB-239 型光电倍增管,狭缝宽 0.2 mm,光栅常数为 600 条/mm,滤光片为 HB_{15} ,锁相放大率为 10^3 ,扫描速度为 0.02 $\mu\text{m}/\text{min}$,记录纸量程为 2 V,发射波长 $\lambda_e = 0.945 \mu\text{m}$,谱图波长修正值为 0.01 μm 。

4 激光实验

将晶体沿 a 轴方向加工成 $\phi 6 \times 19 \text{ mm}$ 的激光棒端面不平行度小于 $15''$,镀增透膜,剩余反射率 $R < 0.5\%$ 。实验装置如图 3,图中半反镜 M 是对 694 nm 泵浦光的监测镜,其反射率 $R = 4\%$ 。平面镜 M_1 和 M_2 组成谐振腔, M_1 对 0.95 μm 波长的光反射率 $R = 99.5\%$,而对 694.3 nm 高透, M_2 为 $R = 96.2\%$,截止滤光片对 694.3 nm 的泵浦光透过率 $T < 1\%$,对 0.95 μm 光透过率 $T > 99\%$ 。聚焦透镜的焦距 $f = 20 \text{ cm}$,红宝石激光脉冲宽度为 35 ns,光斑直径 $D = 7 \text{ mm}$ 。泵

浦光沿晶体 a 轴方向入射, 泵浦方式为纵向, 泵浦光矢量 E 与晶体的 b 轴方向交角为 60° , 经透镜 L 在晶体前端面形成的光斑直径 $D = 2.7 \text{ mm}$, LPE-1A 型激光能量计为中国科学院物理所生产, 测量精度为 $10 \mu\text{J}$. 滤光片 F 和棱镜是使检测到的激光能量尽可能少地混入泵浦光. 实验结果如图 4 所示. 用一元线性回归计算, 泵浦阈值 $P_{\text{th}} = 81.04 \text{ mJ}$, 斜率效率 $\eta = 0.79\%$, 最大单脉冲输出能量 $P_0 = 1.62 \text{ mJ}$.

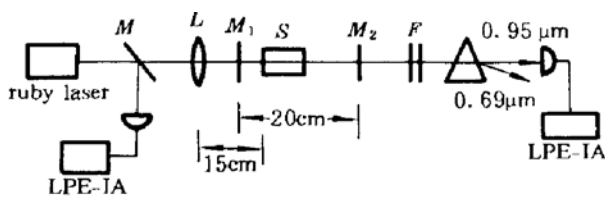


Fig. 3 Schematic of the experimental setup

M : beam splitter; L : lens; M_1 : mirror;
 M_2 : output coupler; F : filter

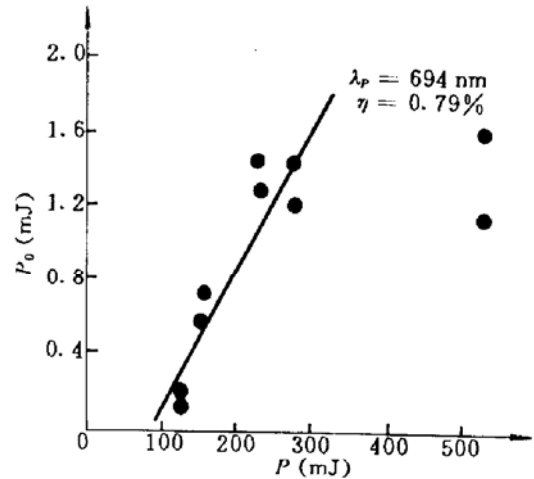


Fig. 4 Energy output of the $\text{Cr}^{3+}, \text{Nd}^{3+} : \text{ZnWO}_4$ laser pumped by a 694 nm ruby laser as a function of the input energy

致谢 感谢张克从教授的帮助与指导, 电子部 11 所张新敏同志测试了荧光光谱, 12 所刘征参加了部分激光实验, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Kolbe W, Petermann K, Hüber G. Broadband Emission and Laser Action of Cr^{3+} Doped Zinc Tungstate at $1 \mu\text{m}$ Wavelength. *IEEE J. of Quant. Electr.*, 1985, QE-21(10): 1596~1599
- 2 臧竞存, 武少华, 张克从. $\text{ZnWO}_4 : \text{Cr}$ 晶体的退火处理. *人工晶体学报*, 1991, 20(3,4): 430
- 3 臧竞存, 詹永玲, 刘 征. 红宝石激光泵浦掺铬钨酸锌的激光特性. *激光技术*, 1993, 17(3): 142~144

Codoped Nd^{3+} Ion Improved Lasing Efficiency of $\text{Cr} : \text{ZnWO}_4$ Crystal

Zhang Jiangcun Wu Shaohua Liu Yanhang

(Department of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

Zhan Yongling Jiang Shaolin

(Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

Abstract Codoped Nd^{3+} ion improved the quality of $\text{Cr} : \text{ZnWO}_4$ single crystal and raised its lasing efficiency. Laser pulse at wavelength $0.95 \mu\text{m}$ was generated with a 6 mm diameter, 19 mm long rod, which was pumped with a ruby laser. The maximum output energy is 1.62 mJ and the slope efficiency is 0.79% .

Key words $\text{Cr} : \text{ZnWO}_4$ single crystal, tunable laser, absorption spectra, fluorescence