

文章编号: 0258-7025(2004)12-1465-04

# 高功率固体激光晶体 $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 的生长 和光谱性能的研究

姜本学<sup>1,2</sup>, 赵志伟<sup>1\*</sup>, 徐 军<sup>1</sup>, 邓佩珍<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; <sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要** 用提拉法生长了掺钕的钆镓石榴石( $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ )激光晶体,晶体的干涉条纹证明它有良好的光学均匀性,晶体(444)面的双晶摇摆曲线表明晶体的质量非常好。研究了室温下的吸收谱和发射谱性质。分析了  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  晶体  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  能级跃迁与 1.06  $\mu\text{m}$  附近的荧光谱线之间的关系。 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  激光晶体的吸收截面、发射截面、荧光寿命分别为  $4.32 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $2.3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ , 240  $\mu\text{s}$ 。比较了  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  和  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  的物理参数,实验表明  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  较  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  有一系列的优点。

**关键词** 材料;谱性质;提拉法;高功率固体激光晶体; $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  晶体

中图分类号 O 782<sup>+</sup>.5;O 734 文献标识码 A

## Growth and Spectral Properties of High Average Power Solid State Laser (HAP SSL) Crystal $\text{Nd}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

JIANG Ben-xue<sup>1,2</sup>, ZHAO Zhi-wei<sup>1</sup>, XU Jun<sup>1</sup>, DENG Pei-zhen<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)  
(<sup>2</sup> Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

**Abstract** The high average power solid state laser (HAP SSL) crystal  $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ ) has been grown by the Czochralski method. (444) double-crystal rocking curve for  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  indicates that the crystal has a good quality. The absorption and emission spectra of  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  crystal at room temperature have been studied. The relationship between the energy level scheme and the emission spectra has been analyzed. The absorption, emission cross-section and fluorescence lifetime have been estimated as  $4.32 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $2.3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ , 240  $\mu\text{s}$ , respectively. The spectroscopic parameters of  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  and  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  crystal have been compared, and the  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  crystal has many advantages over  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ .

**Key words** materials; spectra properties; Czochralski method; high average power solid state laser crystal;  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  crystal

## 1 引 言

高功率固体激光器,是未来作战体系的重要组成部分。其对激光晶体有一系列严格的要求<sup>[1~6]</sup>:大的吸收和发射截面、小的斯托克斯频移、长的荧光寿命、高的热力学性能以及能够长成大尺寸高光学质量的晶体。大功率固体激光器面临的主要问题是

抽运过程中的热破坏。即使使用二极管抽运,也会有很可观的一部分热量被激光介质吸收,从而造成热透镜效应、机械应力及其他效应。为了降低晶体由于斯托克斯频移而引起的热效应,人们开始寻找吸收和发射线相近的离子。

众所周知,目前应用最广泛的激光晶体是  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ ,但  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  晶体生长时伴有杂质应力核

收稿日期:2004-02-13;收到修改稿日期:2004-07-20

作者简介:姜本学(1980—),男,山东青州人,中国科学院上海光学精密机械研究所硕士研究生,主要从事激光晶体生长、光谱和激光性能的研究。E-mail:jiangbx@eyou.com

\* 通信联系人。E-mail:zzw8006@sina.com;zzw@siom.ac.cn

心等问题,使得毛坯的中心部分不能用作激光介质,无法获得大尺寸的激光元件。而  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  容易在平坦固液界面下生长,不存在杂质、应力中心等,整个截面都可有效利用,容易得到应用于大功率激光器的大尺寸板条和板状元件,并且  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  具有好的力学和化学稳定性、高的热导率、宽的抽运吸收带、长的荧光寿命,抽运光的吸收和储能性都较好,可实现连续光和脉冲式激光运转。 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  已成为大平均功率固体激光器的首选材料之一<sup>[7]</sup>。

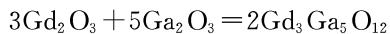
$\text{Nd}^{3+}$  在 YAG 中的分凝系数<sup>[5]</sup> 仅为 0.2,在生长过程中极易造成 Nd 的浓度分布不均且摩尔分数小于 0.015,其生长速度较慢,且直径小于 50 mm。而 GGG 却可以以 5 mm/h 的速度长成 150 mm 甚至更大,并且  $\text{Nd}^{3+}$  取代  $\text{Gd}^{3+}$  属于同态取代, $\text{Nd}^{3+}$  的激光上能级没有显著的发光猝灭,所以  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  与  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  比较有非常大的优点<sup>[8~14]</sup>。

本文通过改进对原料的前期处理,以生长高质量的  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  晶体。测试晶体的光谱性质,探讨此晶体作为高功率固态激光晶体的可行性。

## 2 实 验

### 2.1 原料配制

$\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  晶体生长所用的初始原料为  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.999%),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (99.99%) 和  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (99.9999%)。  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  按 3:5 的比例称量



为减轻由于  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的挥发所造成的不均匀,加入了过量  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 。实验中按  $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3 = 4\%$  (摩尔比)称量后的原料经充分混合后,在液压机下压成

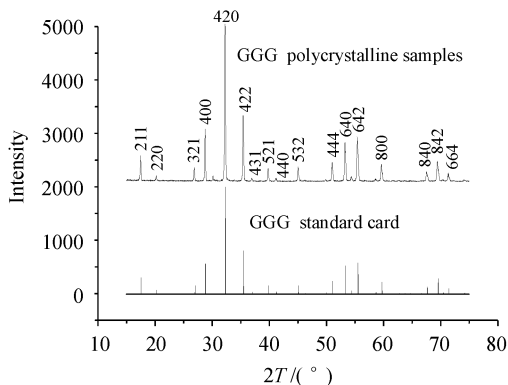


图 1 GGG 多晶粉末的 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 Patterns of X-ray diffraction of the as-obtained GGG polycrystalline samples

块。然后在高温下烧结 24 h,以得到 GGG 多晶粉末。X 射线粉末衍射图(如图 1)表明,烧结后的粉末几乎已经成为 GGG 单相。

### 2.2 晶体生长

$\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  晶体是利用提拉法生长的。将烧结好的原料放入铈坩埚中,利用中频感应加热,炉内抽真空并充以氮气作保护气体。快速升温至一定温度时充入一定量的氧气,以减轻  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的挥发。采用 (111) 方向的籽晶,开始生长时固液界面凸向熔体,这有利于位错和杂质的减轻和消除,实现晶体的稳定生长。接着,固液界面转为平的。生长过程中利用下称电子称和欧陆 818 自动进行等径控制,晶体生长速度为 3 mm/h,晶转速度为 12 r/min。为防止晶体开裂,生长结束后缓慢降温。最终得到了直径为 31 mm 的  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  晶体,如图 2 所示。经宏观检测无气泡,无散射颗粒,不开裂。

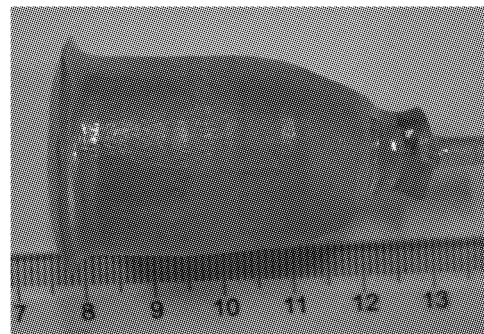


图 2  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  单晶照片

Fig. 2 Photographs of as-grown  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  single crystal

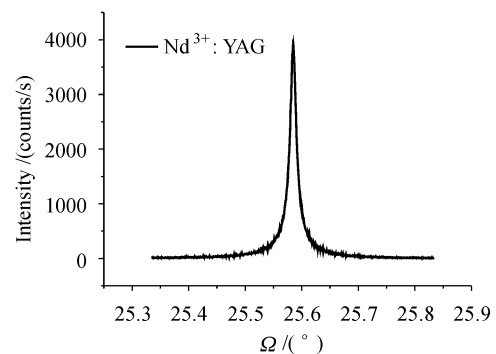


图 3  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  晶体(444)面的双晶摇摆曲线

Fig. 3 (444) rocking curve of  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  crystal

将刚生长好的晶体放入  $\text{MoSi}_2$  坩埚中加热到  $1500^\circ\text{C}$ ,24 h 后进行退火,其升温 and 降温速度都是  $150^\circ\text{C}/\text{h}$ 。最终晶体为粉红色,这是  $\text{Nd}^{3+}$  离子所显示的颜色。 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  晶体(444)面的双晶摇摆曲

线如图 3 所示, 曲线的半高宽为 50.3 s, 这表明晶体的质量非常好。

Nd<sup>3+</sup>:GGG(2%) 晶体有规则的外型(其结构线比较明显), 由 X 射线衍射可以得到它的结构为立方晶系, 空间群为  $O_h(10)-I_a3d$ , 晶胞参数为  $a = 1.23857 \text{ nm}$ ,  $\beta = 90$ ,  $V = 1.9000 \text{ nm}^3$ , 晶体密度为  $D_c = 7.0895 \text{ g/cm}^3$ 。

将生长成的晶体沿垂直于  $\langle 111 \rangle$  方向切割为  $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$  的样品, 精细抛光成平行度为  $15'$ , 平面度  $N < 1/4$ ,  $\Delta N < 1/8$ , 光洁度为 III 级的样品, 在正交偏光显微镜下没有观测到晶体的生长条纹, 在室温下利用 Mark III 型干涉仪测量了 Nd<sup>3+</sup>:GGG 晶体的干涉条纹。该样品的干涉条纹由几条平行的直线组成, 说明晶体沿垂直于  $\langle 111 \rangle$  方向折射率没有明显变化, 光学均匀性良好。

### 3 晶体的谱性质

#### 3.1 实验结果

用于光谱测试的样品垂直于生长方向  $\langle 111 \rangle$  切割, 样品经粗磨、细磨和抛光, 厚度为 1.2 mm。吸收光谱的测试是在室温下进行的。所用仪器为 UV/VIS/NIR 光谱仪(型号 JASCO V-570)。荧光光谱和荧光寿命的测试用法国 Jobin-Yvon Spex 公司生产的 TRIAX 550 荧光光谱仪, 激光波长为 808 nm, 日本东芝公司的 V-1050 100 MHz 型示波器用来观察和记录信号。图 4 为室温下 Nd<sup>3+</sup>:GGG 晶体的特征吸收谱(450~950 nm), 可以看到峰位和峰形与 Nd<sup>3+</sup>:YAG 相似<sup>[12]</sup>, 有 8 个吸收带。808 nm 和 881 nm 的吸收系数分别为  $60 \text{ cm}^{-1}$  和  $26 \text{ cm}^{-1}$ , 吸收半高宽(FWHM)分别为 30 nm 和 10 nm。宽的吸收半高宽意味着激光晶体可以忍受抽

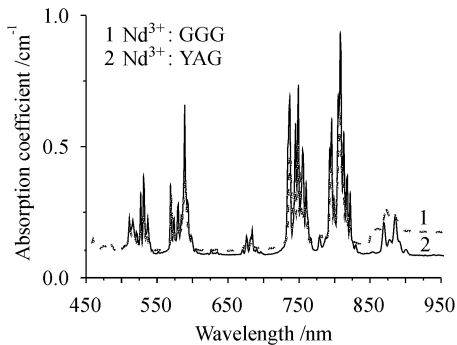


图 4 Nd<sup>3+</sup>:GGG 和 Nd<sup>3+</sup>:YAG 单晶的吸收谱  
Fig. 4 Absorption spectra of Nd<sup>3+</sup>:GGG and Nd<sup>3+</sup>:YAG single crystals at room temperature

运光的热位移, 并且激光的输出可以比较稳定。因此抽运光的吸收半高宽对于激光晶体来说是一个比较重要的参数。

图 5 为 Nd<sup>3+</sup>:GGG 晶体室温下在 1040~1080 nm 波段的荧光谱线, Kaminskii 已经从理论上和实验上计算了 Nd<sup>3+</sup> 在 GGG 中的能级结构<sup>[14]</sup>。图 6 为  $^4F_{3/2}$  和  $^4I_{11/2}$  的能级结构。可以看到 1060 nm 附近的荧光谱线谱峰与 Nd<sup>3+</sup> 在 GGG 中的能级副带结构吻合得非常好。实验测得荧光寿命为 240  $\mu\text{s}$ 。

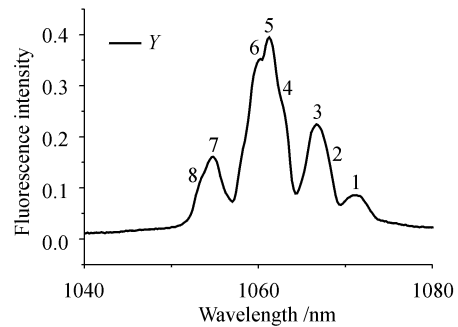


图 5 室温下 Nd<sup>3+</sup>:GGG 晶体的荧光谱  
Fig. 5 Fluorescence spectrum of Nd<sup>3+</sup>:GGG crystal at room temperature

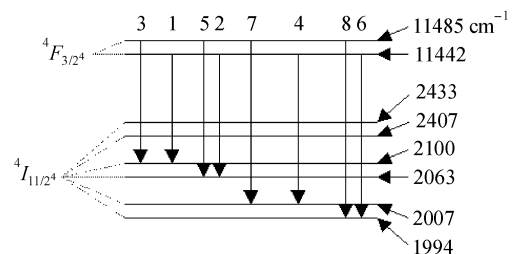


图 6 Nd<sup>3+</sup> 离子在 GGG 中的  $^4F_{3/2}$  和  $^4I_{11/2}$  能级  
Fig. 6  $^4F_{3/2}$  and  $^4I_{11/2}$  energy levels of Nd<sup>3+</sup> in GGG

#### 3.2 数据分析

试样中 Nd<sup>3+</sup> 离子的摩尔分数可用下式计算

$$C_s = C_0 k_m (1 - g)^{k_m - 1} \quad (1)$$

其中,  $g$  为熔体的结晶分数,  $k_m$  为 Nd<sup>3+</sup> 在 GGG 晶体中的分凝系数。  $C_0$  为混料中的原始浓度。本次测试用的样品取自晶体的开始部位, 由(1)式可以计算出  $C_s = 0.02(g(0), C_0(0.04), k_m(0.52))$ 。

图 3 显示, Nd<sup>3+</sup>:GGG 晶体在 808 nm 附近有一很强的吸收峰, 这与 GaAlAs 激光二极管的发射波长正好匹配。Nd<sup>3+</sup> 在波长为  $\lambda$  处的吸收截面  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$  可用下式计算

$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = 2.303 \lg(I_0/I) / Nl \quad (2)$$

式中  $\lg(I_0/I)$  为光强度,  $N$  为单位体积内激活粒子的浓度,  $l$  为样品的厚度。808 nm 处的吸收截面为

4.  $32 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。吸收半高宽为 8 nm。

$\text{Nd}^{3+}$  在波长为  $\lambda$  处的发射截面  $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$  可用公式 (3) 和 (4) 得出

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) Z_l / Z_u \exp[(E_{z_l} - h\nu) / kT] \quad (3)$$

$Z_l, Z_u$  分别代表下能级和上能级的配分函数;  $k$  为 Boltzmann 常数;  $E_{z_l}$  为零线能量,  $E_{z_l} = hc / \lambda_d, \lambda_d$  为零线波长;  $T$  为实验温度,  $h$  为普朗克常数。

另外一个方法是 Fuchtbauer-Ladenburg (F-L) 公式, 它是从 Einstein 公式得出的, 其表达式如下

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \lambda^4 g(\lambda) / (8\pi c n^2 t_r) \quad (4)$$

$g(\lambda)$  为归一化线性函数 ( $\text{cm}^{-1}$ );  $c$  为光速 ( $\text{cm/s}$ ),  $n$  为晶体的折射率,  $t_r$  为上能级辐射寿命。由上述的两个公式可以得出  $\sigma_{\text{em}}(1062 \text{ nm}) = 2.3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ 。

## 4 结 论

1) 通过对原料的前期处理, 生长出了高质量的  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  晶体。晶体 (444) 面的双晶摇摆曲线半高宽仅为 50.3 s。

2) 测试了晶体的光谱性质, 计算了晶体的光谱参数。结果表明,  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  晶体具有较高的吸收和发射截面。

3) 与  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  晶体的性质比较,  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  晶体是一种非常有潜力的高功率固态激光晶体。

## 参 考 文 献

- John Vetovec. Gain Media for High-Average Power Solid-State Lasers [C]. GCL/HPL'2002 Conference in Wroclaw, Poland, 2002. August 26~30
- John Vetovec. Solid-state Scalable to Ultrahigh-Average Power [C]. GCL/HPL'2002 Conference in Wroclaw, Poland, 2002. May 21~24
- John Vetovec. Materials for High-Average Power Solid-State Laser [C]. SPIE LASE 2003 Conference, San Jose, CA, 2003. January 26~31
- Zhang Lianhan, Hang Yin, Sun Dunlu *et al.*. Spectral properties of  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$  [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(3):339~341  
张连翰, 杭 寅, 孙敦陆 等.  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4$  晶体的光谱性质[J]. *中国激光*, 2004, **31**(3):339~341
- Xu Xiaodong, Zhao Zhiwei, Song Pingxin *et al.*. Growth of high doping Yb:YAG crystal and its spectral performance [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(8):955~958  
徐晓东, 赵志伟, 宋平新 等. 高浓度掺杂 Yb:YAG 晶体的生长及光谱性能的研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(8):955~958
- Qiu Hongwei, Zhong Heyu, Li Hongjun *et al.*. Thermal properties of Yb:YAG laser crystal [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(2):173~175  
邱宏伟, 钟鹤裕, 李红军 等. Yb:YAG 晶体的热学性质[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(2):173~175
- Zhang Lehui. Investigation, development and application of synthetic garnets [J]. *Chinese Journal of Synthetic Crystal*, 1985, **14**(2):110~117  
张乐惠. 人工石榴石的研究、运用与发展[J]. *人工晶体学报*, 1985, **14**(2):110~117
- Zhang Qingli, Yin Shaotang, Wang Aihua *et al.*. Research progress of the laser crystal GGG species [J]. *Chinese J. Quantum Electronics*, 2002, **19**(6):481~484  
张庆礼, 殷绍棠, 王爱华 等. GGG 系列激光晶体研究进展[J]. *量子电子学报*, 2002, **19**(6):481~484
- Walter Koechner. Solid-State Laser Engineering [M]. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999. 40
- Guangjun Zhao, Tao Li, Jun Xu. Growth of epitaxial substrate  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG) single crystal through pure GGG phase polycrystalline material [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, **237~239**:720~724
- B. Keszei, J. Paits, J. Vandlik *et al.*. Control of Nd and Cr concentration in Nd, Cr: $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  single crystal grown by Czochralski method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **226**(1):95~100
- J. E. Geusic, H. M. Marcos, L. G. Van Uitert. Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum [J]. *Yttrium, Gallium and Gadolinium Garnets*, 1964, **4**(10):182~184
- S. Chenais, F. Druon, F. Balembois *et al.*. Diode-pumped Yb:GGG laser; comparison with Yb:YAG [J]. *Optical Materials*, 2003, **22**(2):99~106
- Alexander A. Kaminskii. Laser Crystal [M]. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1981. 133