

## 钕离子掺杂硅酸镓钙铈晶体的生长和激光性能研究

张琮<sup>1</sup>, 夏聪<sup>1</sup>, 马世会<sup>1\*</sup>, 于永贵<sup>1\*\*</sup>, 胡章贵<sup>1</sup>, 叶宁<sup>1</sup>, 王继扬<sup>2</sup>, 吴以成<sup>1</sup><sup>1</sup>天津理工大学材料科学与工程学院功能晶体研究院, 天津 300384;<sup>2</sup>山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100

**摘要** Nd<sup>3+</sup>离子由于其独特的能级结构, 在近红外激光应用方面受到了广泛关注。硅酸镓钙铈(CNGS)晶体作为硅酸镓镧体系的一员, 具有较好的力学性能和热学性能。使用提拉法生长了Nd<sup>3+</sup>掺杂的CNGS晶体, 直径为30 mm, 等径部分长度为45 mm, 并对其折射率、吸收光谱、发射光谱等光学性能进行了表征。使用880 nm泵浦光, 沿*b*向获得了1065 nm的激光输出, 泵浦功率为6.69 W时激光输出功率为1.88 W, 转换效率为28.1%。

**关键词** 激光光学; 晶体生长; 提拉法; Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub>; 钕离子; 激光

**中图分类号** O782+.5

**文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/CJL230723

## 1 引言

功能晶体是微电子、光电子、通信及航天等科技领域中的关键材料, 在高新技术发展中具有不可替代的重要作用<sup>[1]</sup>。激光是功能晶体的重要应用, 全固态激光器是其前沿应用, 而功能晶体是制备全固态激光器最重要的基础材料之一。可见光波段激光的波长处于人眼最为敏感的视觉区, 并且激光具有高能量、高亮度、高纯度、低色散等固有特性<sup>[2]</sup>, 因此常被应用于激光指示、激光显示、测距及医疗各个领域<sup>[3-6]</sup>。

Nd<sup>3+</sup>离子属于激光激活稀土离子, 具有四能级结构、激发阈值低及吸收和发射截面大等特点。自20世纪70年代使用钕离子掺杂的石榴石晶体成功制备全固态激光器以来<sup>[7]</sup>, Nd<sup>3+</sup>离子在激光方面的应用获得了广泛的研究。激光二极管(LD)不断发展成熟<sup>[8]</sup>, Nd<sup>3+</sup>离子位于808 nm和880 nm的两个吸收带适用于LD直接泵浦, 通过Nd<sup>3+</sup>离子的<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>跃迁可以实现1 μm左右的激光输出。但是, 由于传统Nd<sup>3+</sup>离子掺杂的激光晶体的增益线宽较窄, 因此无序晶体对Nd<sup>3+</sup>离子掺杂的激光晶体材料的发展具有重要意义。由于无序晶体的特殊结构, 同一格位被两个或多个半径或价态相似的离子占据, 因此其光谱非均匀加宽, 有利于实现高效超快激光的运转。

硅酸镓镧体系主要包括硅酸镓镧(LGS)、铈酸镓镧(LGN)、钽酸镓镧(LGT)、硅酸镓钙铈(CNGS)、硅酸镓钙钽(CTGS)等晶体, 属于三方晶系, 无对称中心。1982年, Kaminski首次报道了Nd:LGS及其同系

物晶体的光学、激光、弹性和压电等性质<sup>[9-11]</sup>; 随后对Nd:LGS晶体的非线性光学性质进行了研究<sup>[12]</sup>; 1986年, 采用LGS晶体制作声体波(BAS)滤波器和声表面波(SAW)滤波器等, 开启了其在压电领域的应用。晶体本身的旋光特性限制了电光方面的应用, 且晶体在可见-近红外波段的双折射小, 不能满足相位匹配条件, 因此其在非线性光学方面的应用研究一直被忽视。直到2002年, 使用LGS晶体制作的调Q光开关<sup>[13]</sup>使得该系列晶体的电光应用获得了人们的重视。2015年, Zhang等<sup>[14]</sup>报道了Nd:CNGS晶体的生长、结构、光学性质等, 使用808 nm泵浦光实现了1.63 W的1065 nm激光输出, 斜率效率为31%。2016年, 研究者利用LGN晶体, 通过光参量产生(OPG), 实现了4 μm中红外激光输出<sup>[15]</sup>。在Nd:CNGS晶体中实现了1064.2 nm的锁模激光输出, 锁模时间为759 fs, 重复频率为43.2 MHz。当泵浦功率为6.7 W时, 获得了133 mW的最大锁模激光输出, 单脉冲能量和峰值功率分别为3.1 nJ和4.1 kW。Ren等<sup>[16]</sup>对Nd:CNGS晶体的介电、弹性和压电特性进行了报道, 与LGS晶体相比, Nd:CNGS晶体具有较好的力学性能和热学性能, 并且具有较大的介电常数、压电常数和弹性柔量。CNGS晶体结构中的离子分布有序, 晶体的熔点与LGS晶体相比有所降低<sup>[17]</sup>, 同时晶体中镓元素的含量较低, 不仅可以降低生长成本, 而且有助于减少Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的挥发, 得到组分均匀的晶体。

本文使用提拉法生长了Nd<sup>3+</sup>掺杂的CNGS晶体, 通过X射线单晶衍射分析了晶体结构, 对其折射率、吸收光谱、发射光谱等光学性能进行了表征, 并且使用输

收稿日期: 2023-04-17; 修回日期: 2023-04-30; 录用日期: 2023-05-22; 网络首发日期: 2023-06-01

基金项目: 国家自然科学基金(52002272, 92163207)

通信作者: \*shihuima@email.tjut.edu.cn; \*\*yuyg@email.tjut.edu.cn

出波长为 880 nm 的 LD 进行泵浦,沿  $b$  向获得了 1065 nm 的连续激光输出,泵浦功率为 6.69 W 时激光输出功率为 1.88 W,转换效率为 28.1%。其激光发射截面的对比分析结果表明,Nd:CNGS 晶体在调 Q 激光和超快激光领域中具有广阔的应用前景。

## 2 实验

### 2.1 实验原料和制备方法

由于 CNGS 晶体属于同成分熔融,熔点为 1900 °C 左右,因此可以采用提拉法进行晶体生长。相比于其他的晶体生长方法,提拉法具有生长过程可视可控、生长速率快等优点。使用 99.99% 高纯度(质量分数)的  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  原料,按照化学方程式  $0.005\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2.99\text{CaCO}_3 + 0.5\text{Nb}_2\text{O}_5 + 1.5\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Nd}_{0.01}\text{Ca}_{2.99}\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14} + 3\text{CO}_2$ ,通过混合、

烧结、研磨、二次烧结等过程合成 Nd:CNGS 晶体的多晶料,使用直径为 70 mm 的钨合金坩埚作为容器和热发生器,采用高纯度的氩气作为保护气体,可防止铈金氧化。使用(001)方向的籽晶,在  $10\sim 15\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的转速条件下,生长速度为  $1\sim 2\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ 。通过改变上保温腔在温场中的结构尺寸,如减小上保温腔的内径、上保温盖的开口直径和上保温腔的高度,可以防止晶体因为保护气体的流动而暴露在与环境有明显温差的气氛中。在经过下种、放肩、等径和收尾等晶体生长过程后,Nd:CNGS 晶体在不同的冷却速率下,经过 20~40 h 后降温至室温,成功生长了纯相 CNGS 晶体和  $\text{Nd}^{3+}$  离子掺杂的 Nd:CNGS 晶体,如图 1 所示,晶体直径为 30 mm,等径部分长度为 45 mm,无离子掺杂的 CNGS 晶体为淡黄色,Nd:CNGS 晶体呈淡紫色。晶体生长面清晰,整体无开裂。

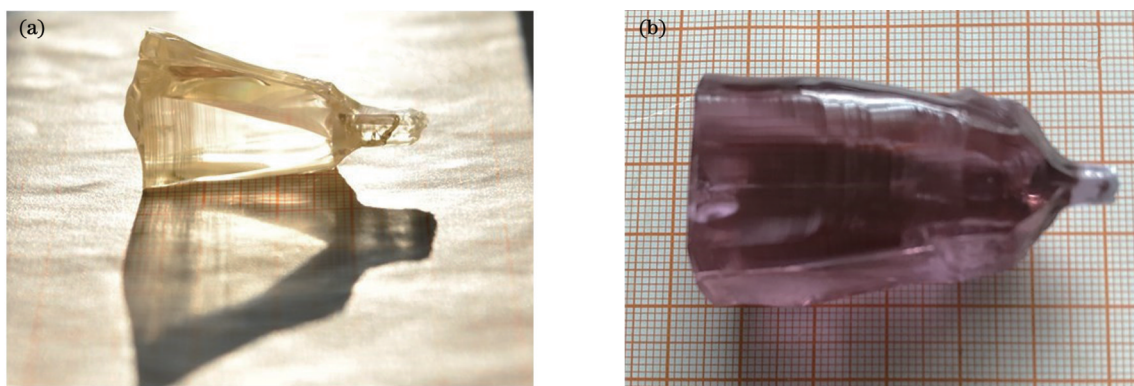


图1 提拉法生长的纯 CNGS 晶体和 Nd:CNGS 晶体。(a)纯 CNGS 晶体;(b) Nd:CNGS 晶体

Fig. 1 Pure CNGS crystal and Nd:CNGS crystal grown by Czochralski method. (a) Pure CNGS crystal; (b) Nd:CNGS crystal

### 2.2 性能测试与表征

在室温下,使用衍射仪( $\text{Cu K}\alpha$ )进行了单晶 X 射线衍射分析,衍射角范围为  $10^\circ\sim 80^\circ$ ,步长为  $0.02^\circ$ ,计数时间为每步长 1 s。使用衍射仪对单晶 X 射线的衍射数据进行收集,并使用 SHELEX 软件对衍射数据进行处理,然后用全矩阵最小二乘法对结构中的所有原子进行细化处理。使用 PLATON 软件检查该结构的对称性,没有发现更高的对称性。

折射率是指激光在真空中的传播速度与在介质中的传播速度之比。一般来说,材料的折射率越高,其对入射激光束的折射能力就越强。折射率不仅是评价晶体光学特性的重要指标,也是开展各种实验、设计相关设备、计算各种光学参数的基础和前提。晶体的折射

率与它的光学特性密切相关。沿  $c$  方向将所生长的 CNGS 晶体和 Nd:CNGS 晶体样品加工成棱镜,在室温下用光谱仪进行折射率测量。

使用紫外-可见-近红外分光光度计,沿  $a$ 、 $b$  方向记录了尺寸为  $6\text{ mm}\times 6\text{ mm}\times 2\text{ mm}$  的晶体的吸收光谱,波长范围为  $400\sim 950\text{ nm}$ 。使用荧光光谱分析器测量了激发光谱、荧光寿命、光致发光光谱。

激光实验采用光斑放缩比例为 1:1 的透镜组合,数值孔径为  $NA=0.22$ ,泵浦尾纤输出的激光光斑半径为  $200\ \mu\text{m}$ ,焦距为 7.5 cm。如图 2 所示,输入镜为曲率半径为  $R=50\text{ mm}$  的凹镜( $800\sim 900\text{ nm}$  高透, $1000\sim 1100\text{ nm}$  高反),输出镜为平面镜,透过率( $T$ )分别采用 1%、8%、10%、15%。晶体加工尺寸为  $3\text{ mm}\times$

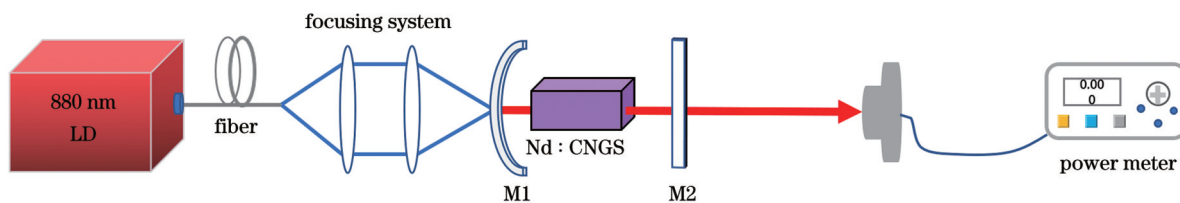


图2 Nd:CNGS 晶体激光实验示意图

Fig. 2 Schematic of Nd:CNGS crystal laser experiment

3 mm × 13 mm, 谐振腔长 2 cm, 制冷系统恒定为 12 °C。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 结构分析

Nd: CNGS 晶体的 X 射线单晶衍射结构数据如图 3 所示, 由于 Nd<sup>3+</sup> 离子和 Ca<sup>3+</sup> 离子半径相似, 通过分析衍射结果发现, 纯相的 CNGS 晶体和 Nd: CNGS 晶体的结构测试结果没有区别。CNGS 晶体属于三方晶系, 同时含有四个离子基团, 即 NbO<sub>6</sub> 六面体、CaO<sub>6</sub> 六面体、SiO<sub>4</sub> 四面体和 GaO<sub>4</sub> 四面体。Ca<sup>2+</sup> 与 8 个 O<sup>2-</sup> 原子以八配位方式结合。Nb<sup>5+</sup> 与 6 个相同的 O<sup>2-</sup> 原子结合, 形成 NbO<sub>6</sub> 八面体, 与 6 个相同的 GaO<sub>4</sub> 四面体共享角。所有 Nb—O 键的长度都是 2.02 × 10<sup>-10</sup> m。Ga<sup>3+</sup> 与 4 个 O<sup>2-</sup> 原子结合, 形成 GaO<sub>4</sub> 四面体, 与两个等效的

NbO<sub>6</sub> 八面体共享角, 与两个等效的 SiO<sub>4</sub> 四面体共享角。共享角的八面体倾斜角为 65°。有两个较短 (1.86 × 10<sup>-10</sup> m) 和两个较长 (1.88 × 10<sup>-10</sup> m) 的 Ga—O 键的长度。Si<sup>4+</sup> 与 4 个 O<sup>2-</sup> 原子结合, 形成 SiO<sub>4</sub> 四面体, 与 3 个相同的 GaO<sub>4</sub> 四面体共享角。有一个较短 (1.61 × 10<sup>-10</sup> m) 和三个较长 (1.67 × 10<sup>-10</sup> m) 的 Si—O 键的长度。有 3 个不对等的 O<sup>2-</sup> 位点: 在第一个 O<sup>2-</sup> 位点, O<sup>2-</sup> 以扭曲的单键几何结构与三个相同的 Ca<sup>2+</sup> 和一个 Si<sup>4+</sup> 原子结合; 在第二个 O<sup>2-</sup> 位点, O<sup>2-</sup> 以三配位的方式与一个 Ca<sup>2+</sup>、一个 Nb<sup>5+</sup> 和一个 Ga<sup>3+</sup> 原子结合; 在第三个 O<sup>2-</sup> 位点, O<sup>2-</sup> 以三配位的方式与两个等价的 Ca<sup>2+</sup>、一个 Ga<sup>3+</sup> 和一个 Si<sup>4+</sup> 原子结合。由此可以看出, 所有六面体和四面体都存在一定程度的扭曲, 造成晶体结构的无序度增加, 进而使晶体的吸收和发射截面增大。

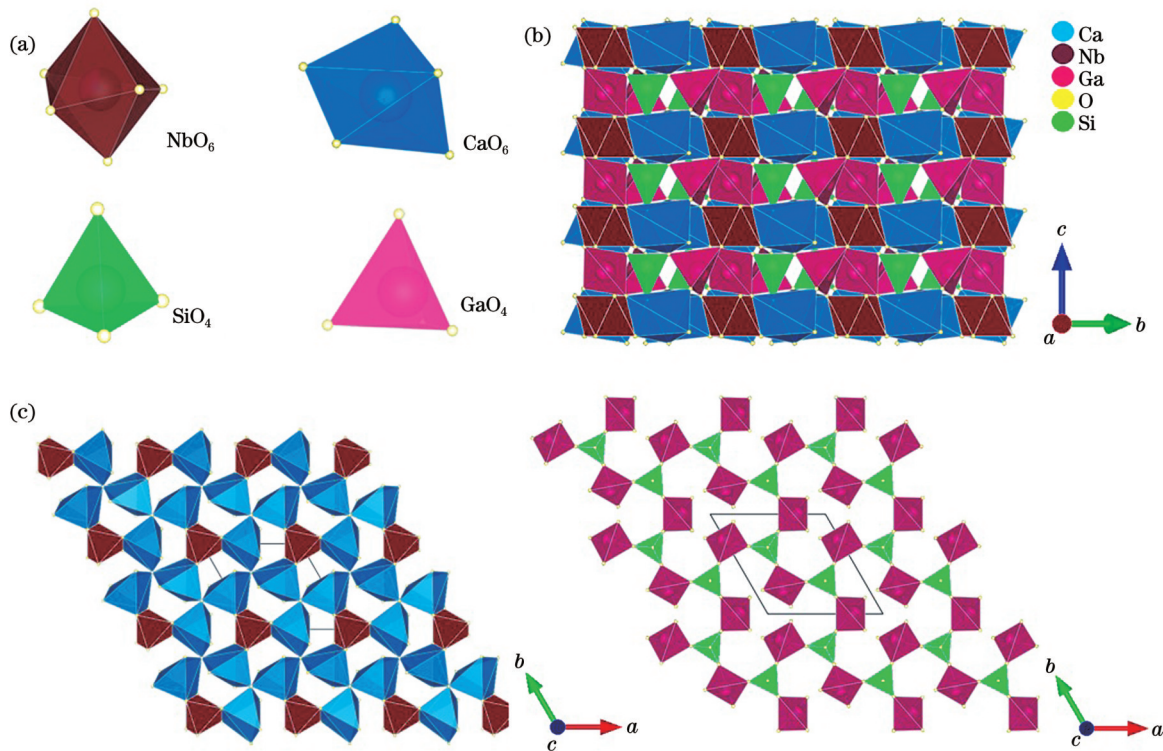


图 3 CNGS 晶体结构。(a) 沿 a 轴观察的三维结构; (b) 沿 c 轴观察含有 Nb<sub>0.68</sub>Ga<sub>0.32</sub>O<sub>6</sub> 和 CaO<sub>6</sub> 六面体的二维层状结构; (c) 沿 c 轴观察包含 SiO<sub>4</sub> 和 GaO<sub>4</sub> 四面体的二维层状结构

Fig. 3 Structure of CNGS crystal. (a) Three-dimensional structure observed along a-axis; (b) two-dimensional lamellar structure containing Nb<sub>0.68</sub>Ga<sub>0.32</sub>O<sub>6</sub> and CaO<sub>6</sub> hexahedra observed along c-axis; (c) two-dimensional lamellar structure containing SiO<sub>4</sub> and GaO<sub>4</sub> tetrahedra observed along c-axis

#### 3.2 光学性能

在可见光波段, 使用最小偏转法分别对 CNGS 晶体和 Nd: CNGS 晶体进行了折射率测试, 测试结果如图 4 所示, 并使用 Sellmeier 方程对折射率测试结果进行了拟合, 即

$$n_{\lambda}^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D \times \lambda^2, \quad (1)$$

式中:  $n_{\lambda}$  为晶体折射率;  $\lambda$  为对应波长;  $A$  为系数, 表示短波吸收对折射率的贡献近似值;  $B$ 、 $C$  和  $D$  为实验确定的 Sellmeier 系数。将不同波长下测量得到的折射

率值代入式 (1), 并通过最小二乘法拟合折射率的色散参数。所有拟合结果如表 1 所示。根据拟合结果计算, 在 1064 nm 处, Nd: CNGS 晶体的折射率分别为  $n_o = 1.7721$ ,  $n_e = 1.8534$ , 其中,  $n_o$  为寻常光折射率,  $n_e$  为非寻常光折射率。

使用分光光度计对 Nd: CNGS 晶体的吸收光谱进行了测量, 测试范围为 400~950 nm; 并使用荧光光度计测量了其激发光谱, 如图 5(a)、(b) 所示。可以看出, Nd: CNGS 晶体的吸收带位于 431 nm

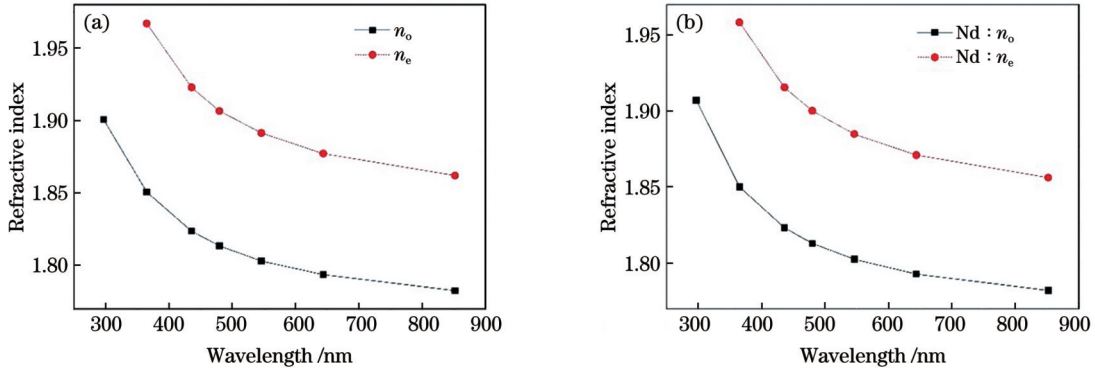


图 4 折射率测试结果。(a) CNGS 晶体; (b) Nd:CNGS 晶体

Fig. 4 Test results of refractive index. (a) CNGS crystal; (b) Nd:CNGS crystal

表 1 CNGS 和 Nd:CNGS 晶体的折射率拟合结果

Table 1 Refractive index fitting results for CNGS and Nd:CNGS crystals

CNGS		Nd:CNGS	
$n_o$	$n_e$	$n_o$	$n_e$
3.1201300	3.4085600	3.1241800	3.4089100
0.0301945	0.0441659	0.0302278	0.0445181
0.0250132	0.039526	0.0258692	0.038137
0.0099237	0.0118264	0.0099339	0.0118514

( $^4I_{9/2} \rightarrow ^2D_{5/2} + ^2P_{1/2}$ ), 475 nm ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{9/2} + ^2D_{3/2} + ^4G_{11/2} + ^2K_{15/2}$ ), 530 nm ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{9/2} + ^2D_{3/2} + ^4G_{11/2} + ^2K_{15/2}$ ), 586 nm

( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ ), 630 nm ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ ), 686 nm ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ ), 741 nm ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ ), 808 nm ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ ) 和 878 nm ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ )。并且通过对比两个方向的吸收光谱可知,  $c$  轴在 586、741、808 nm 处的吸收较强, 因此  $c$  轴方向可作为最有效的激光泵浦方向。图 5(c)、(d) 显示了 Nd:CNGS 晶体的荧光发射光谱, 可以看出: 在 1000~1600 nm 范围内有两组主要的发射峰; 在 1064 nm 处, Nd:CNGS 晶体有最强的发射峰。其半峰全宽 (FWHM) 约为 22.58 nm, 比 Nd:YAG (FWHM 为 10 nm) 和 Nd:YVO<sub>4</sub> (FWHM 约为 2 nm) 晶体的带宽大得多<sup>[17-18]</sup>。较大的带宽表明, Nd:CNGS 晶体可用于产生超快脉冲<sup>[19]</sup>。图 6 显示了 Nd:CNGS 晶体沿  $b$  向和  $c$  向的荧光衰减曲线。通过

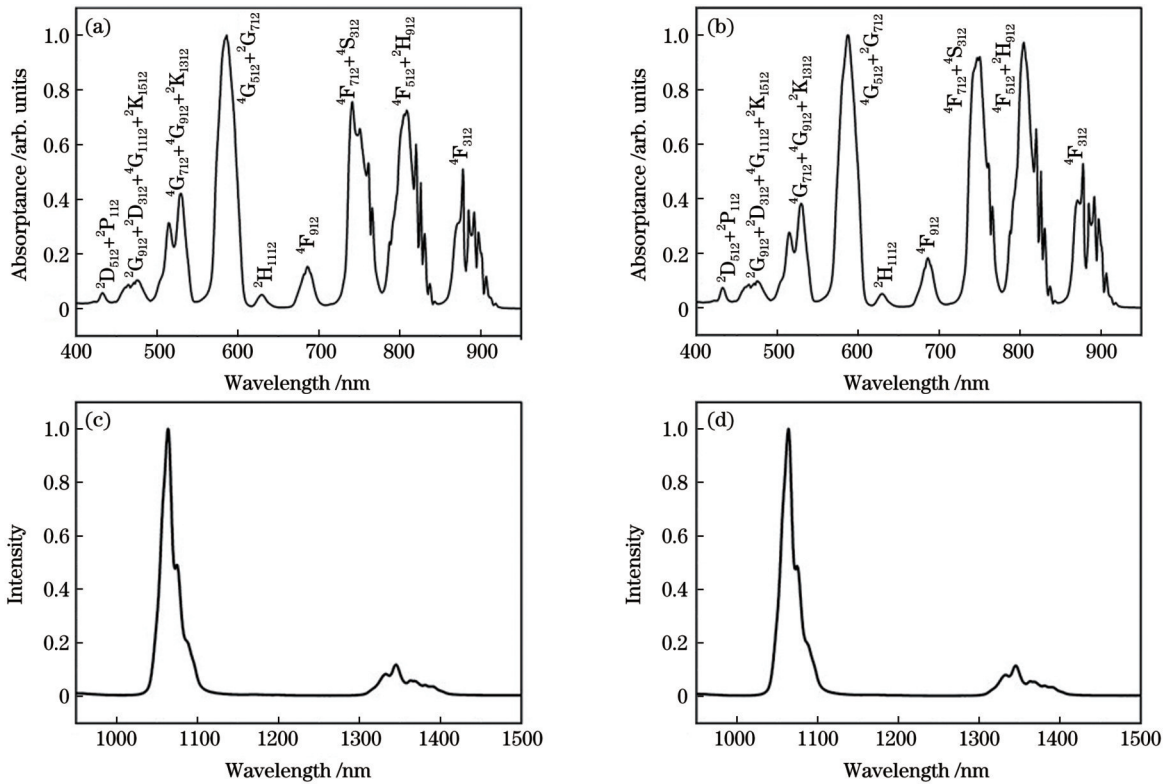
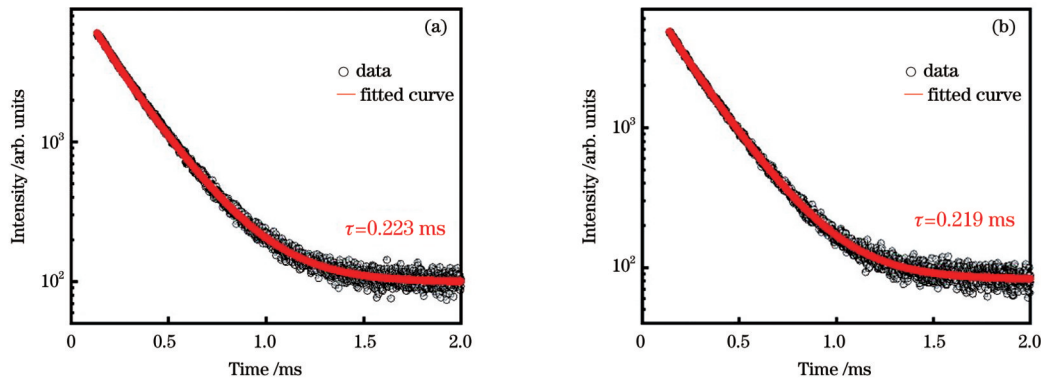


图 5 Nd:CNGS 晶体的光谱。(a) 沿  $b$  轴的吸收光谱; (b) 沿  $c$  轴的吸收光谱; (c) 沿  $b$  轴的发射光谱; (d) 沿  $c$  轴的发射光谱

Fig. 5 Spectra of Nd:CNGS crystals. (a) Absorption spectrum along  $b$ -axis; (b) absorption spectrum along  $c$ -axis; (c) emission spectrum along  $b$ -axis; (d) emission spectrum along  $c$ -axis

图 6 Nd:CNGS 晶体的荧光衰减曲线。(a)沿  $b$  轴;(b)沿  $c$  轴Fig. 6 Fluorescence decay curves of Nd:CNGS crystals. (a) Along  $b$ -axis; (b) along  $c$ -axis

线性拟合发现,其荧光寿命分别为 0.223 ms ( $b$  向)和 0.219 ms ( $c$  向)。

Nd:CNGS 晶体的受激发射截面通过 Fuchtbauer-Ladenburge (F-L) 公式计算,即

$$\sigma_e = \frac{\lambda^4 I(\lambda)}{8\pi c n^2 \tau_r \int I(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

式中:  $I(\lambda)$  为  $\text{Nd}^{3+}$  离子的激发强度;  $\tau_r$  为上能级辐射寿命;  $c$  为真空中的光速;  $n$  为激发波长处的折射率。Nd:CNGS 晶体在 1064 nm 处的发射截面为  $9.89 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 如图 7 所示。

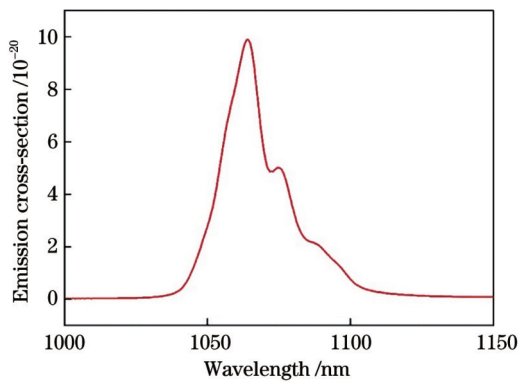


图 7 Nd:CNGS 晶体在 1064 nm 处的发射截面

Fig. 7 Emission cross section of Nd:CNGS crystal at 1064 nm

表 2 列举了几种常见的  $\text{Nd}^{3+}$  离子掺杂激光晶体在

表 2  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂晶体激光发射截面的比较Table 2 Comparison of laser emission cross sections of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped crystals

$\text{Nd}^{3+}$ -doped crystal	Emission cross section	Reference
CNGS	$9.89 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 @ 1064 \text{ nm}$	
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)	$27 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 @ 1064 \text{ nm}$	[20]
$\text{YVO}_4$	$135 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 @ 1064 \text{ nm}$	[21]
$\text{GdVO}_4$	$76 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 @ 1063.1 \text{ nm}$	[22]
$\text{LuVO}_4$	$146 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 @ 1063.1 \text{ nm}$	[23]
$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ (KGW)	$21 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 @ 1064 \text{ nm}$	[24]
$\text{LiYF}_4$ (YLF)	$18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 @ 1047 \text{ nm}$	[25]

$1 \mu\text{m}$  处的发射截面,可以看出, Nd:CNGS 晶体的发射截面较小,极易积攒能量,结合其发射峰的半峰全宽, Nd:CNGS 晶体更适用于调 Q 激光和超快激光<sup>[18-19]</sup>, 后续研究正在进行中。

### 3.3 激光性能

使用 Nd:CNGS 晶体分别沿不同方向进行了激光实验。图 8(a)、(b)所示为  $b$  切 Nd:CNGS 晶体的激光输出结果。使用不同透过率的输出镜,均实现了连续激光运转,获得了 1065 nm 波长的激光输出。在使用透过率为 8% 的输出镜的情况下,当泵浦功率为 6.69 W 时,最高输出功率为 1.88 W,斜率效率为 28.1%,输出波长为 1065 nm,相应的半峰全宽为 1.5 nm。由图 8 可以看出,在吸收泵浦功率 (6.69 W) 下,输出功率并没有出现饱和现象,晶体也没有出现损伤,说明 Nd:CNGS 晶体具有良好的抗光损伤性能,最高输出功率还有提升空间。目前大功率激光器正在采购中,相关实验将在更大功率泵浦下继续开展。当透过率为 1% 时,激光输出功率较低,因此分别采用透过率为 8%、10% 和 15% 的输出镜对  $c$  切 Nd:CNGS 晶体进行激光实验,结果如图 8(c)、(d)所示。当透过率为 8% 时,获得的最大输出功率为 0.8 W,斜效率为 14.9%。由此可以看出, Nd:CNGS 晶体沿  $b$  向的激光性能明显优于  $c$  向。对于  $b$  切的晶体,  $T=1\%$  时的激光阈值为 0.28 W,  $T=8\%$  时的激光阈值为 0.35 W,  $T=10\%$  时的激光阈值为 0.45 W,  $T=15\%$  时的激光阈值为 0.5 W。而对于  $c$  切晶体,  $T=8\%$  时的激光阈值为 0.45 W,  $T=10\%$  时的激光阈值为 0.6 W,  $T=15\%$  时的激光阈值约为 0.69 W,综上所述,激光阈值会随着输出镜透过率  $T$  的增大而增加。这主要是因为随着  $T$  的增加,腔内损耗增大,从而激光阈值增加。对于图 8 中  $b$  向和  $c$  向的激光输出光谱的差异,这是由于 CNGS 晶体属于三方晶系 (P321 空间群),晶体结构存在的各向异性导致其性质也呈各向异性,因此不同晶轴方向上的折射率、热学、光谱等性能也存在一定的差异性。体现在激光输出波长上,可能是不同切向呈现不同的输出光谱 (在相同增益长度和相同输出镜透过率下,  $b$  向输出波长为

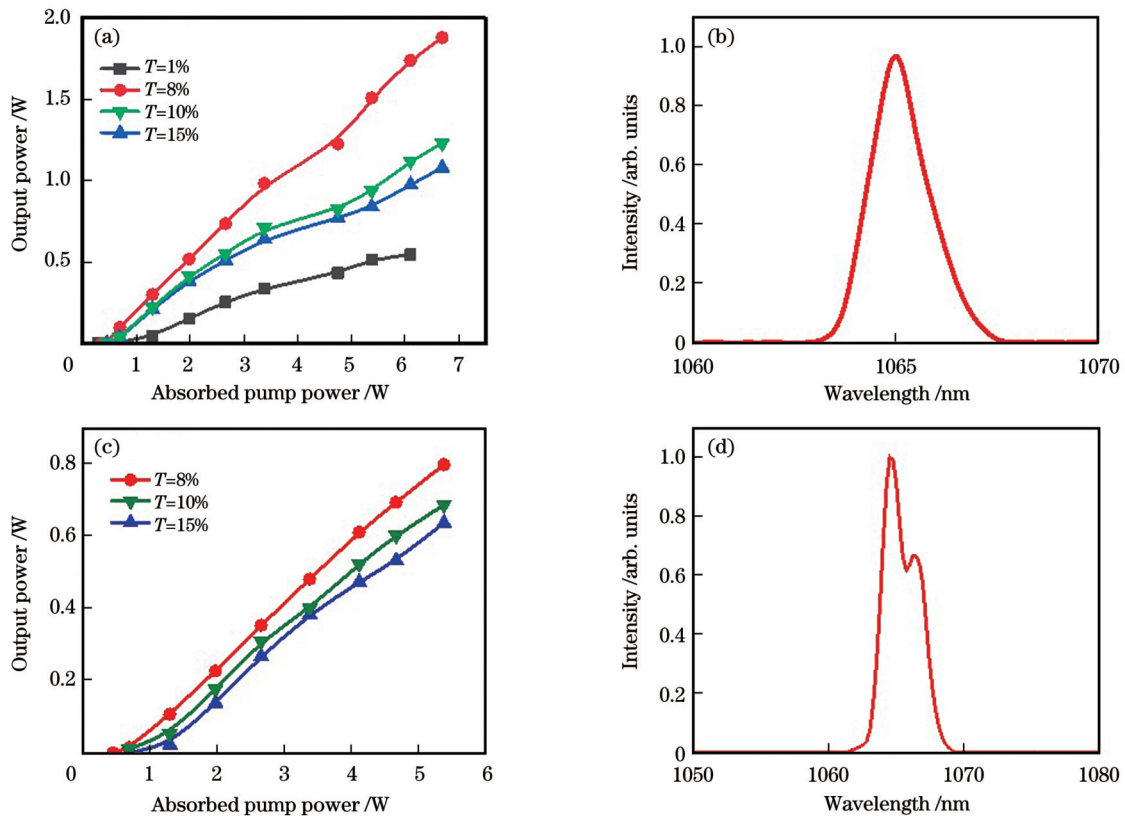


图 8 Nd:CNGS 晶体沿不同方向的激光性能。*b* 切 Nd:CNGS 晶体的 (a) 激光输出和 (b) 输出光谱; *c* 切 Nd:CNGS 晶体的 (c) 激光输出和 (d) 输出光谱

Fig. 8 Laser properties of Nd:CNGS crystals along different directions. (a) Laser output and (b) output spectrum of *b*-cut Nd:CNGS crystal; (c) laser output and (d) output spectrum of *c*-cut Nd:CNGS crystal

1065 nm, *c* 向输出波长为 1064.5 nm), 但这种差异不会很大。与文献 [14] 相比, 本文通过提拉法生长了更大尺寸的 Nd:CNGS 晶体。此外, 与 808 nm 泵浦光相比, 本文使用量子亏损更低的 880 nm 泵浦光, 在光转换效率相近的前提下, 获得了 1.88 W 激光输出, 功率有所提高。根据实验结果分析可知, 随着 LD 功率的提升, Nd:CNGS 晶体在 1065 nm 处的输出功率还有很大的提升空间。因此, 后续工作将围绕 880 nm 的 LD 泵浦功率提高和激光谐振腔优化展开。

## 4 结 论

采用提拉法成功生长了大尺寸 Nd:CNGS 晶体, 分别对其 *b* 向和 *c* 向的光学性能进行了研究, 其在 1064 nm 处的发射截面为  $9.89 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。使用 880 nm 的泵浦光源对 Nd:CNGS 晶体的连续激光性能进行了实验测试, 该晶体沿 *b* 向的激光输出功率及转换效率均优于 *c* 向, 当输出镜透过率为 8% 时 1065 nm 的输出光功率为 1.88 W, 斜率效率为 28.1%。与前期研究相比, 量子损耗降低, 激光输出功率有所提高且随着泵浦功率的增大还可进一步提高。研究结果表明, Nd:CNGS 晶体是一款具有潜力的激光增益介质, 其在发射截面以及光谱半峰全宽方面具有优势, 非常适用于调 Q 和超快激光领域。

## 参 考 文 献

- [1] Wang J Y, Yu H H, Wu Y C, et al. Recent developments in functional crystals in China[J]. Engineering, 2015, 1(2): 192-210.
- [2] 唐华, 沈咏, 龙丽媛. 国家自然科学基金视角下我国激光科学技术发展的分析和展望[J]. 中国激光, 2023, 50(2): 0200001. Tang H, Shen Y, Long L Y. Analysis and prospect of laser science and technology development in China from the perspective of national natural science foundation[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(2): 0200001.
- [3] Qin H R, Gong X H, Luo Z D, et al. Hydrothermal syntheses, luminescent properties, and temperature sensing of monodisperse Tb-doped NaCeF<sub>4</sub> nanocrystals[J]. Nanoscale Advances, 2020, 3(2): 550-555.
- [4] 翟林君, 傅玉青, 杜永兆. 激光散斑对比血流成像关键技术及应用研究进展[J]. 中国激光, 2023, 50(9): 0907106. Zhai L J, Fu Y Q, Du Y Z. Advances in laser speckle contrast imaging: key techniques and applications[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(9): 0907106.
- [5] Lin H F, Lin Z L, Chen Y J, et al. Continuous-wave and SESAM mode-locked operation of the Yb:Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> laser[J]. Optics Express, 2021, 29(1): 105-110.
- [6] Zou J H, Li T R, Dou Y B, et al. Direct generation of watt-level yellow Dy<sup>3+</sup>-doped fiber laser[J]. Photonics Research, 2021, 9(4): 446-451.
- [7] Danielmeyer H G, Ostermayer F W, Jr. Diode-pump-modulated Nd:YAG laser[J]. Journal of Applied Physics, 1972, 43(6): 2911-2913.
- [8] 宋越, 王志敏, 杨熙航, 等. 高光束质量窄脉宽 Nd:YVO<sub>4</sub> 板条脉冲串激光器[J]. 中国激光, 2023, 50(7): 0701004. Song Y, Wang Z M, Yang X H, et al. Nd:YVO<sub>4</sub> slab burst-mode

- laser with high beam quality and short nanosecond pulse width[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(7): 0701004.
- [9] Kaminskii A A, Mill B V, Butashin A V. Stimulated emission from Nd<sup>3+</sup> ions in acentric LaBGeO<sub>5</sub> crystals[J]. Physica Status Solidi (a), 1990, 118(1): K59-K64.
- [10] Kaminskii A A, Mill B V, Khodzhabagyan G G, et al. Investigation of trigonal (La<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> crystals. I. Growth and optical properties[J]. Physica Status Solidi (a), 1983, 80(1): 387-398.
- [11] Kaminskii A A, Silvestrova I M, Sarkisov S E, et al. Investigation of trigonal (La<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> crystals. II. Spectral laser and electromechanical properties[J]. Physica Status Solidi (a), 1983, 80(2): 607-620.
- [12] Kaminsky A A. Nonlinearity-active material (La<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> [J]. Izvestiya Akademii Nauk SSR, Seriya Fizicheskaya, 1983, 47(10): 1903-1909.
- [13] Yin X, Wang J Y, Zhang H J, et al. Electrooptic properties and electrooptic Q switch of La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> single crystal[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2002, 41(Part 1, No. 12): 7419-7421.
- [14] Zhang X T, Zhang X Z, Guo S Y, et al. Growth and optical properties of a new CGG-type laser crystal Nd<sup>3+</sup>: CNGS[J]. Optical Materials Express, 2015, 5(5): 977-985.
- [15] Lu D Z, Xu T X, Yu H H, et al. Acentric langanite La<sub>3</sub>Ga<sub>55</sub>Nb<sub>05</sub>O<sub>14</sub> crystal: a new nonlinear crystal for the generation of mid-infrared parametric light[J]. Optics Express, 2016, 24(16): 17603-17615.
- [16] Ren J Y, Zhang X Z, Zhang X T, et al. Crystal growth, experimental and theoretical studies on the electronic structure of CNGS and Nd: CNGS[J]. CrystEngComm, 2016, 18(19): 3481-3487.
- [17] Wang Z M, Yuan D R, Cheng Z X, et al. Growth of a new ordered langasite structure compound Ca<sub>3</sub>TaGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> single crystal [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 253(1/2/3/4): 398-403.
- [18] Gao Q, Li L J, Zhang W S, et al. Ni-doped metal-organic frameworks as nonlinear optical material used in saturable absorption for Q-switched Tm: YAP laser[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2023, 29(1): 1600106.
- [19] Bezrodnyi V I, Derevyanko N A, Ishchenko A A, et al. Highly efficient passive Q switches for a neodymium laser based on thiopyrylotricarbocyanine dyes[J]. Quantum Electronics, 2009, 39(1): 79-83.
- [20] Dong J, Rapaport A, Bass M, et al. Temperature-dependent stimulated emission cross section and concentration quenching in highly doped Nd<sup>3+</sup>: YAG crystals[J]. Physica Status Solidi (a), 2005, 202(13): 2565-2573.
- [21] Lomheim T S, DeShazer L G. Optical-absorption intensities of trivalent neodymium in the uniaxial crystal yttrium orthovanadate [J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49(11): 5517-5522.
- [22] Jensen T, Ostroumov V G, Meyn J P, et al. Spectroscopic characterization and laser performance of diode-laser-pumped Nd:GdVO<sub>4</sub>[J]. Applied Physics B, 1994, 58(5): 373-379.
- [23] Maunier C, Doualan J L, Moncorgé R, et al. Growth, spectroscopic characterization, and laser performance of Nd: LuVO<sub>4</sub>, a new infrared laser material that is suitable for diode pumping[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2002, 19(8): 1794-1800.
- [24] Kalisky Y, Kravchik L, Labbe C. Repetitive modulation and passively Q-switching of diode-pumped Nd-KGW laser[J]. Optics Communications, 2001, 189(1/2/3): 113-125.
- [25] Ryan J R, Beach R. Optical absorption and stimulated emission of neodymium in yttrium lithium fluoride[J]. Journal of the Optical Society of America B, 1992, 9(10): 1883-1887.

## Growth and Laser Properties of Neodymium Ion-doped Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> Crystal

Zhang Cong<sup>1</sup>, Xia Cong<sup>1</sup>, Ma Shihui<sup>1\*</sup>, Yu Yonggui<sup>1\*\*</sup>, Hu Zhanggui<sup>1</sup>, Ye Ning<sup>1</sup>, Wang Jiyang<sup>2</sup>, Wu Yicheng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Functional Crystals, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China;

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, Shandong, China

### Abstract

**Objective** Nd<sup>3+</sup> ions have received considerable attention for laser applications owing to their unique energy-level structures. Calcium niobium gallium silicate (CNGS) crystals, members of the gallium lanthanum silicate system, exhibit superior mechanical and thermal properties. In this study, Nd<sup>3+</sup>-doped CNGS crystals with the diameter of 30 mm and isometric section length of 45 mm are grown using the pull-down method, and their optical properties, including refractive index, absorption spectra, and emission spectra, are characterized. The laser output of 1065 nm is obtained along the *b*-direction using 880 nm pumping, and the laser output power is 1.88 W with the conversion efficiency of 28.1% at the pumping power of 6.69 W.

**Methods** Pure CNGS and neodymium-doped CNGS crystals with the diameter of 30 mm and isometric part length of 45 mm are prepared via the Czochralski method, using 99.99% high-purity (mass fraction) CaCO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub> raw materials, as shown in Fig. 1. Single-crystal X-ray diffraction (XRD) is performed using a diffractometer. The corresponding data are collected using a diffractometer, processed with the SHELEX software, and then all the atoms in the structure are refined using full matrix least square method. The grown CNGS and Nd: CNGS crystal samples are processed into prisms along the *c*-direction and adapt for refractive-index measurements using a spectrometer at room temperature. The absorption spectra of crystals with size of 6 mm × 6 mm × 2 mm are recorded in the wavelength range of 400–950 nm along the *a* and *b* directions by an ultraviolet-visible-near-infrared (UV-Vis-NIR) spectrophotometer. The excitation spectra, fluorescence lifetimes, and photoluminescence spectra are determined using a fluorescence spectrum analyzer. Laser experiments are performed using a lens combination with numerical aperture (NA) of 0.22, laser spot radius of 200 μm, and focal length of 7.5 cm. As shown in Fig. 2, the input mirror is concave with curvature radius *R*=50 mm, the output mirror is calm, and the transmission rates (*T*) are 1%, 8%, 10%, and 15%. The crystal processing size is

3 mm×3 mm×13 mm, the resonant cavity length is 2 cm, and the cooling system temperature remains constant at 12 °C.

**Results and Discussions** Figure 3 presents the single-crystal XRD data. Because of the similar radii of Nd<sup>3+</sup> ions and Ca<sup>3+</sup> ions, the analysis of the diffraction results reveals no difference in the structural test results between the pure-phase CNGS crystals and Nd:CNGS crystals. All hexahedra and tetrahedra are distorted to some extent, causing an increase in the disorder of the crystal structure, which in turn increases the absorption and emission cross-sections of the crystal. The refractive indices of the Nd:CNGS crystals at 1064 nm are calculated from the fitted Sellmeier equation as  $n_o=1.7721$  and  $n_e=1.8534$ , where  $n_o$  represents the refractive index of unusual light and  $n_e$  represents the refractive index of non-unusual light. Comparing the absorption spectra in the two directions, the absorption is stronger along the *c*-axis at 586, 741, and 808 nm, and therefore the *c*-direction can be considered as the most effective laser pumping direction. The full width at half maximum (FWHM) of the fluorescence emission spectra of the Nd:CNGS crystals is approximately 22.58 nm, suggesting that the Nd:CNGS crystals can be incorporated to generate ultrafast pulses. Figure 6 shows that the fluorescent lifetimes of the Nd:CNGS crystals are 0.223 ms (*b*-direction) and 0.219 ms (*c*-direction). The excited emission cross section of the Nd:CNGS crystal is calculated using the Fuchtbauer-Ladenburge (F-L) equation, as  $9.89 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>. Laser experiments are conducted using the Nd:CNGS crystals in various directions. When the output mirror with 8% transmittance is employed, the highest output power is 1.88 W for the pump power of 6.69 W, slope efficiency of 28.1%, and output wavelength of 1065 nm with the corresponding full width at half-maximum of 1.5 nm. Additionally, laser experiments are conducted on the *c*-cut Nd:CNGS crystal using output mirrors with transmittance values of 8%, 10%, and 15%, and the results are provided in Figs. 8(c) and (d). The laser performance of the Nd:CNGS crystal along the *b*-direction is significantly better than that along the *c*-direction. For the *b*-directional crystal, the laser threshold is 0.28 W at  $T=1\%$ , 0.35 W at  $T=8\%$ , 0.45 W at  $T=10\%$ , and 0.5 W at  $T=15\%$ , while for the *c*-cut crystal, the laser threshold is 0.45 W at  $T=8\%$ , 0.6 W at  $T=10\%$ , and approximately 0.69 W at  $T=15\%$ . The laser threshold increases with an increase in output transmittance  $T$ , mainly because the intracavity loss increases with an increase in  $T$ , which leads to an increase in the laser threshold.

**Conclusions** Nd:CNGS crystals are successfully grown via the Czochralski method, and their optical properties are examined in the *b*- and *c*-directions with the emission cross section of  $9.89 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup> at 1064 nm. The continuous laser performance of the Nd:CNGS crystals is evaluated using a pump light source at 880 nm, and the laser output power and conversion efficiency along the *b*-direction of the crystal are better than those in the *c*-direction, with the output power of 1.88 W at 1065 nm and slope efficiency of 28.1%. Moreover, the output power and conversion efficiency of the crystal along the *b*-direction are better than those in the *c*-direction, with the output optical power of 1.88 W at 1065 nm and slope efficiency of 28.1% at the output mirror with 8% transmittance. The results obtained demonstrate that the Nd:CNGS crystal is a promising laser gain medium; combined with its emission cross-section and spectral full width at half-maximum, it is well suited for *Q*-modulation and ultrafast laser applications.

**Key words** laser optics; crystal growth; Czochralski method; Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub>; neodymium ion; laser