

文章编号: 0253-2239(2005)04-511-4

铬、钕双掺钐石榴石(Cr^{4+} , Nd^{3+}): $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 激光晶体光学性能的研究

姜本学^{1,2} 赵志伟^{1*} 徐晓东^{1,2} 宋平新^{1,2} 王晓丹^{1,2} 张连翰¹ 何晓明¹ 徐 军¹

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

摘要: 用提拉法生长了掺铬、钕的钐石榴石(Cr^{4+} , Nd^{3+} :GGG)自调 Q 激光晶体。报道了室温下的吸收光谱和荧光光谱特性。分析了 Cr 离子浓度对光谱性质的影响。比较了 Cr^{4+} :GGG, Nd^{3+} :GGG 和 (Cr^{4+} , Nd^{3+}):GGG 晶体吸收光谱的关系。测量了 (Cr^{4+} , Nd^{3+}):GGG 晶体和 Nd^{3+} :GGG 晶体的荧光寿命, 它们分别是 33 μs 和 250 μs 。实验表明, (Cr^{4+} , Nd^{3+}):GGG 晶体是一种非常有潜力的自调 Q 激光晶体, 可以实现大功率激光器的小型化和全固态化。

关键词: 光学材料; (Cr^{4+} , Nd^{3+}):GGG; 光谱性质; 高功率固体激光晶体

中图分类号: TN248.1 文献标识码: A

Optical Properties of Cr, Nd Co-Doped Solid-State Laser Crystal (Cr^{4+} , Nd^{3+}): $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

Jiang Benxue^{1,2} Zhao Zhiwei¹ Xu Xiaodong^{1,2} Song Pingxin^{1,2} Wang Xiaodan^{1,2}

Zhang Lianhan¹ He Xiaoming¹ Xu Jun¹

(¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)
(² Graduate School of The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: The high-average-power solid-state-laser (HAP SSL) crystal (Cr^{4+} , Nd^{3+}): $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [(Cr^{4+} , Nd^{3+}):GGG] has been grown by the Czochralski method. The optical spectra of (Cr^{4+} , Nd^{3+}): $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ single crystals with 2at. % Nd and different Cr^{4+} concentrations were measured. The effect of Cr concentrations on, fluorescence lifetime and fluorescence peak wavelength of (Cr, Nd):GGG crystals were analyzed. The absorption spectra of Cr^{4+} :GGG, Nd^{3+} :GGG and (Cr^{4+} , Nd^{3+}):GGG crystal are compared. The fluorescent lifetime of (Cr^{4+} , Nd^{3+}):GGG and Nd^{3+} :GGG are 33 μs and 240 μs , respectively. This crystal may be potential materials for compact, efficient, high stability laser-diode-pumped passive Q-switched solid-state laser.

Key words: optical materials; (Cr^{4+} , Nd^{3+}):GGG; spectral properties; high-average power laser crystal

1 引 言

激光二极管抽运的被动调 Q 激光器是产生纳秒和亚纳秒范围内具有高峰值功率和高重复率脉冲的激光光源。它具有结构紧凑、经济、全固态化的特点, 可以广泛应用于雷达、测距、遥视非线性光学处理和材料加工等方面。最近发现的掺 Cr^{4+} 的 YAG、GSGG、 MgSiO_4 等晶体^[1~6] 在波长为 1060 nm 附近的掺 Nd^{3+} 激光器中具有饱和吸收特性, 可作自调 Q 开

关, (Cr^{3+} , Nd^{3+}):YAG 已经被证明^[7] 是一种性能较好的自调 Q 激光材料。由于 Cr^{3+} 离子吸收的能量可以有效地传递给 Nd^{3+} 离子, 使得双掺 (Cr^{4+} , Nd^{3+}):GGG 晶体比单掺的 Nd^{3+} :GGG 晶体具有更高的斜率效率。Nd 离子的掺入可以使 GGG 晶体的晶格常量变大, 而 Cr 离子可以使晶格常量变小, 起到减小畸变的作用。所以 (Cr, Nd):GGG 晶体比 Nd^{3+} :GGG 晶体具有更强的抗辐照能力^[6]。

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博士生, 主要从事激光晶体生长、光谱和激光性能的研究。

* 通信联系人。E-mail: zzw@siom.ac.cn

收稿日期: 2004-04-23; 收到修改稿日期: 2004-10-18

实验中,之所以选择研究($\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}$):GGG 是因为掺 Nd^{3+} 的 GGG 晶体与掺 Nd^{3+} 的 YAG 相比有一系列的优点^[9~12]:

1) Nd^{3+} :YAG 晶体生长时伴有杂质应力核心等问题,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 Nd^{3+} :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。

2) Nd 在 YAG 中的分凝系数仅为 0.18,在生长过程中极易造成 Nd 含量分布不均且小于 0.015,其生长速度较慢,且直径小于 50 mm。而 GGG 却可以 5 mm/h 的速度长成 150 mm,甚至更大。

3) Nd^{3+} 取代 Gd^{3+} 属于同态取代, Nd^{3+} 的激光上能级没有显著的发光猝灭。

4) Nd^{3+} :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。

Cr^{4+} 离子在石榴石晶体中处于四面体配位,其能级结构如图 1 所示^[13]。处于基态 3B_1 的电子吸收光子后跃迁到 3A_2 态,然后弛豫到 3B_2 态。 Cr^{4+} :GGG 晶体中 3B_2 态的荧光寿命 τ 是 2.2 μs 。

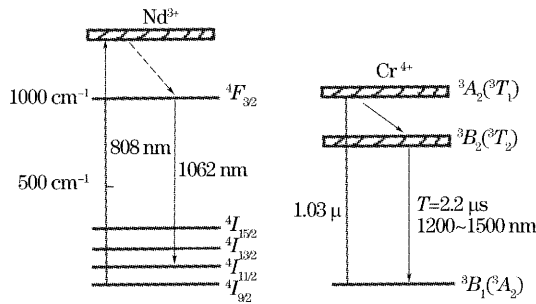


图 1 Nd^{3+} 离子和 Cr^{4+} 离子的能级图与弛豫机理

Fig. 1 Energy levels of Nd^{3+} and Cr^{4+} ions and relaxation mechanisms

生长并研究了($\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}$):GGG($x_{\text{Cr}}=0.005$, $x_{\text{Nd}}=0.020$)晶体。研究了晶体的吸收光谱和荧光光谱特性,分析了 Cr^{3+} 离子和 Cr^{4+} 离子对晶体光谱特性的影响。

2 实 验

2.1 原料配制

Nd :GGG 晶体生长所用的初始原料为 Gd_2O_3 ($x_{\text{Gd}_2\text{O}_3}=99.999\%$), Ga_2O_3 ($x_{\text{Ga}_2\text{O}_3}=99.99\%$), Nd_2O_3 ($x_{\text{Nd}_2\text{O}_3}=99.9999\%$), Cr_2O_3 (AR) 和 CaCO_3

($x_{\text{CaCO}_3}=99.999\%$)。 Gd_2O_3 和 Ga_2O_3 按 3:5 的摩尔比例称量,为减轻由于 Ga_2O_3 的挥发所造成的不均匀,加入过量 Ga_2O_3 。 $x(\text{Nd}_2\text{O}_3)/x(\text{Gd}_2\text{O}_3)=0.040$ (摩尔分数比), $x(\text{Ca})/x(\text{Cr})=2$ 。称量后的原料经充分混合后,在液压机下压成块。然后在高温下烧结 24 h,以得到 GGG 多晶粉末。X 射线粉末衍射表明,烧结后的粉末几乎已经成为 GGG 单相。

2.2 晶体生长

Nd^{3+} :GGG 晶体是利用提拉法生长的。将烧结好的原料放入 Ir 坩锅中,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 Ga_2O_3 的挥发。采用(111)方向的籽晶,晶体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。生长过程中利用下秤重电子称和欧陆 818 自动进行等径控制。晶体生长速度为 3 mm/h,晶转速度为 15 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 25 mm 的($\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}$):GGG 晶体,如图 2 所示。经宏观检测无气泡,无散射颗粒,不开裂。

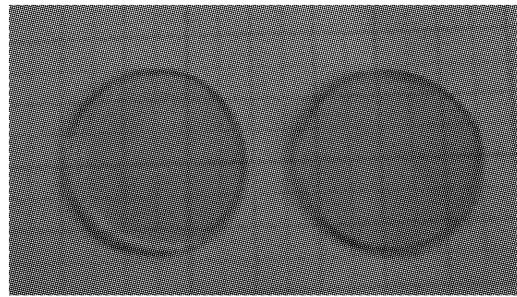


图 2 $\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}$ 的单晶图

Fig. 2 Photographs of as-grown $\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}$:GGG single crystal

用于光谱测试的样品垂直于生长方向 $\langle 111 \rangle$ 切割,样品经过粗磨、细磨和抛光,厚度为 10 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。

3 ($\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}$):GGG 晶体的吸收和荧光光谱的研究分析

($\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}$):GGG、 Cr^{4+} :GGG 和 Nd^{3+} :GGG 晶体室温下的吸收谱如图 3 和图 4 所示。从

图3可以看到: $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}$ 在400 nm附近有较强的吸收峰,它对应于 Cr^{3+} 的 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 和 Cr^{4+} 的 $^3A_2 \rightarrow ^3T_1$ 跃迁。 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 在808 nm附近有较强的吸收峰,这适合于二极管抽运,从而实现固体激光器的小型化、集成化。如果按有效比例将 $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}$ 和

$\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 的吸收谱叠加到一起,就可以得到几乎与 $(\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}):\text{GGG}$ 完全相同的吸收谱线。图4表明 $(\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}):\text{GGG}$ 晶体的吸收谱已将 $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}$ 和 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体的吸收特性结合起来。

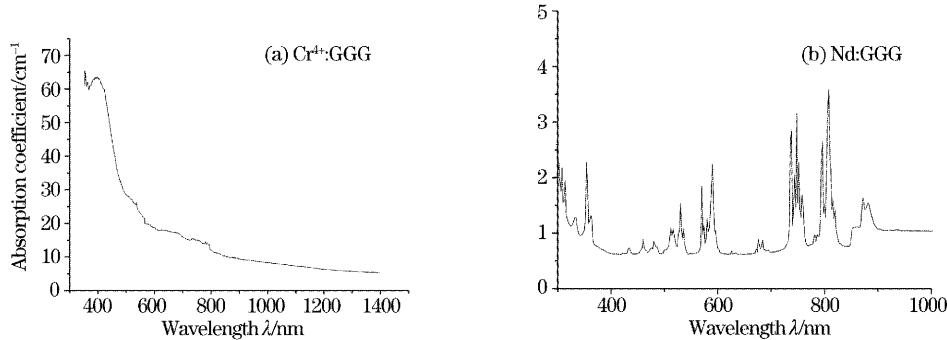


图3 室温下 $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}$ (a)和 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ (b)单晶的吸收谱

Fig. 3 Absorption spectra of $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}$ (a) and $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ (b) single crystal at room temperature

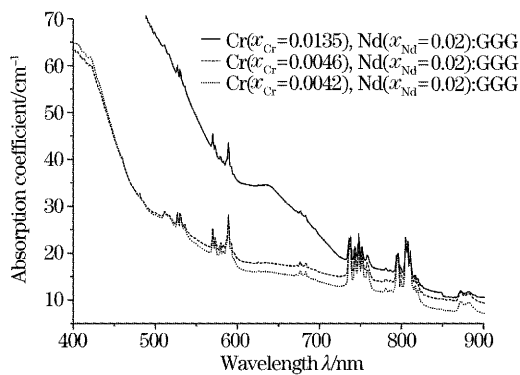


图4 室温下不同 Cr^{4+} 离子摩尔分数 $\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体的吸收谱

Fig. 4 Absorption spectra of crystal with different concentration x_{Cr} at room temperature

晶体试样中离子的浓度可由(1)式计算:

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

其中 g 是熔体的结晶比, k_m 是离子在GGG晶体中的分凝系数。 C_0 是混料中的原始浓度。 Cr 离子在GGG晶体中的分凝系数 k_m 为2.7,所以随着晶体的生长 Cr 离子的浓度变小。由图4可以看出,晶体在400 nm左右的吸收系数从头部到尾部在变小,它对应于 Cr^{3+} 离子的 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 跃迁。 $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}$ 在1100 nm附近有较强的吸收是由于 Cr^{4+} 离子的 $^3A_2 \rightarrow ^3T_1$ 跃迁。

$(\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}):\text{GGG}$ 晶体的荧光光谱如图5所示,它再一次验证了随着晶体的生长 Cr 离子浓度减小(作为吸收体的 Cr^{4+} 离子浓度减小,对 Nd^{3+} 离子在1060 nm附近的荧光强度吸收减弱,从而使得荧光强度在增加)。Kaminskii 已经从理论上和实验

上计算除了 Nd^{3+} 在GGG中的能级结构,可以看到1060 nm附近的荧光谱线谱峰与 Nd^{3+} 在GGG中的能级副带结构吻合得非常好^[12]。

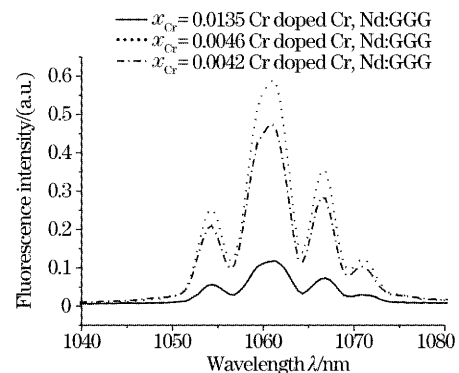


图5 室温下 $(\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}):\text{GGG}$ 单晶的荧光谱

Fig. 5 Fluorescence spectrum of $(\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}):\text{GGG}$ single crystal at room temperature

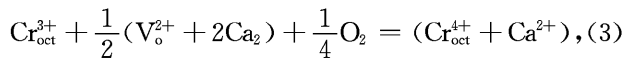
掺 Cr 离子摩尔分数分别为0.0135,0.0046和0.0042的 $(\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}):\text{GGG}$ 晶体分别对应的荧光寿命是118 μs ,128 μs 和130 μs 。这比 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体的250 μs 缩短非常多,能量转移效率可以按照下列计算得出:

$$\eta = \tau / \tau_0, \quad (2)$$

式中 τ 是双掺 $(\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}):\text{GGG}$ 晶体中施主离子 Nd^{3+} 的荧光寿命, τ_0 是单掺 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体中施主离子 Nd^{3+} 的荧光寿命。随着 Cr 离子浓度的增加, Nd^{3+} 离子的荧光寿命迅速降低,这表明从 Nd^{3+} 离子到 Cr^{4+} 离子的能量转移效率是非常高的。说明 $(\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}):\text{GGG}$ 晶体的饱和流量比 $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 晶体的高, $(\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}):\text{GGG}$ 晶体能够存储更多的

能量用于放大自发发射,并可用于调 Q 激光器的自发振荡。

生长晶体时加入 CaCO_3 , 主要目的是平衡电价以生成 Cr^{4+} 离子。其形成过程可以由下列公式表示:



方程(3)表示晶体中的氧空位向表面扩散的过程,八面体中的 Cr^{3+} 得到一个氧而形成八面体的 Cr^{4+} ($\text{Cr}_{\text{oct}}^{4+}$)。方程(4)则是八面体的 Cr^{4+} 不稳定,向临近的 Ga—O 四面体扩散形成四面体的 Cr^{4+} ($\text{Cr}_{\text{tetra}}^{4+}$)。用 940 nm 激光抽运 ($\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}$):GGG 晶体可以得到荧光峰在 1.35 μm 附近的荧光谱,1.35 μm 附近的荧光峰对应于 Cr^{4+} 离子的 ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$ 跃迁,这与 PLD 生长^[13]的 ($\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}$):GGG 薄膜的荧光谱相似。由于 Cr^{4+} 离子的吸收光谱和 Nd^{3+} 离子的发射光谱重叠, Nd^{3+} 离子的能量可以有有效的传递给 Cr^{4+} 离子,能量转移机制为: Nd^{3+} 离子吸收能量后,将能量转移给了 Cr^{4+} 离子的 3A_2 能级,使 3A_2 能级快速跃迁到 3T_2 能级,并且存储在这一高能级状态,直到 Cr^{4+} 离子达到饱和和发生漂白,使得聚集的能量在瞬间释放,产生高峰值功率脉冲。由于 ($\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}$):GGG 晶体可以在平界面下生长,且 Nd 离子的分凝系数较大,可以生长成大尺寸晶体。 Cr^{4+} 离子的饱和吸收特性可以有有效的与 Nd^{3+} 离子的激光特性结合起来,所以 ($\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}$):GGG 晶体是一种非常有潜力的自调 Q 激光晶体,可以实现大功率激光器的小型化和全固化。

4 结 论

采用中频感应加热提拉法生长出了尺寸为 $\phi 25$ mm 的 ($\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}$):GGG 晶体,晶体中 Cr 离子的摩尔分数为 0.005, Nd 离子的摩尔分数为 0.020。研究了室温下的吸收光谱和荧光光谱特性。 ($\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}$):GGG 晶体的吸收谱已将 Cr^{4+} :GGG 和 Nd^{3+} :GGG 晶体的吸收特性结合起来。940 nm 激光抽运 ($\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}$):GGG 晶体而得到的荧光谱也验证了 Cr^{4+} 离子的存在。808 nm 处强的吸收峰使得晶体可以与二极管耦合制作固体激光器。同时

由于 Cr^{3+} 离子吸收的能量可以有效地传递给 Nd^{3+} 离子,使得双掺 (Cr, Nd):GGG 比单掺的 Nd :GGG 具有更高的斜率效率。 ($\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+}$):GGG 晶体是一种非常有潜力的自调 Q 激光晶体,可以实现大功率激光器的小型化和全态固化。

参 考 文 献

- 1 Dong Jun, Deng Peizhen, Zhang Yinghua *et al.*. Ti:shapphire laser pumped self-Q-switched Cr,Nd:YAG laser with high efficiency output [J]. *Chin. J. Lasers*, 2000, **A27**(3): 256 (in Chinese)
董俊,邓佩珍,张影华等. 钛宝石激光器泵浦的 Cr,Nd:YAG 晶体获得高效率的自调 Q 激光输出[J]. *中国激光*, 2000, **A27**(3): 256
- 2 Jiang Benxue, Zhao Zhiwei, Xu Jun *et al.*. Growth and spectral properties of high average power solid state laser (HAP SSL) crystal Nd:Gd₃Ga₅O₁₂[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(12): 1465~1468 (in Chinese)
姜本学,赵志伟,徐军等. 高功率固体激光晶体 Nd:Gd₃Ga₅O₁₂ 的生长和光谱性能研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(12): 1465~1468
- 3 P. Yankov. Cr⁴⁺:YAG Q-switching of Nd: host laser oscillators [J]. *J. Phys. (D)*, 1994, **27**(6): 1118~1120
- 4 S. Zhou, K. K. Lee, Y. C. Chen. Monolithic self-Q-switched Cr,Nd:YAG laser[J]. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(7): 511~512
- 5 W. Chen, K. Spariosu, R. Stultz *et al.*. Cr⁴⁺:GSGG saturable absorber Q-switch for the ruby laser[J]. *Opt. Commun.*, 1993, **104**(1): 71~74
- 6 Y. K. Kuo, M. F. Huang. Tunable Cr⁴⁺:YSO Q-switched Cr:LiCAF laser[J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1995, **31**(4): 657~663
- 7 Dong Jun, Deng Peizhen, Xu Jun *et al.*. Investigation of the emission cross-sections and the spectra of (Cr⁴⁺, Yb³⁺):YAG crystal[J]. *Chin. J. Lasers*, 2000, **B9**(2): 187~190
- 8 H. Lundt, H. Weidner. A comparison of the Cr³⁺ to Nd³⁺ transfer efficiency in Cr, Nd:GGG and Cr, Nd:GSGG[J]. *Opt. Commun.*, 1990, **75**: 430~434
- 9 B. Keszei, I. Paitz, J. Vandlik *et al.*. Control of Nd and Cr concentration in Nd,Cr:GGG single crystal grown by Czochralski method[J]. *J. Crystal Growth*, 2001, **226**(1): 95~100
- 10 Kunio Yoshida, Hidetsugu Yoshida, Yoshiaki Kato. Characterization of high average power Nd:GGG slab lasers[J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1988, **24**(6): 2566~2569
- 11 S. Kuck, K. Petermann, U. Pohlmann *et al.*. Electronic and vibronic transitions of the Cr⁴⁺-doped garnets Lu₃Al₅O₁₂, Y₃Al₅O₁₂, Y₃Ga₅O₁₂ and Gd₃Ga₅O₁₂ [J]. *J. Luminescence*, 1996, **68**(1): 1~14
- 12 Benxue Jiang, Zhiwei Zhao, Jun Xu *et al.*. Room temperature absorption and emission properties of high average power solid state laser crystal Nd:GGG[J]. *J. Synthetic Crystals*, 2004, **33**(4): 581~585
- 13 Sachiyo Fukaya, Tetsu Hasegawa, Yoshikisa Ishida *et al.*. Fabrication of Nd³⁺, Cr⁴⁺ codoped Gd₃Ga₅O₁₂ thin film waveguide by two-target pulsed laser deposition[J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2001, **177**: 147~151