

无序激光晶体 Nd:BaLaGa₃O₇ 的光谱研究

张园园¹ 王旭平¹ 刘冰¹ 吕宪顺¹ 杨玉国¹ 魏磊¹ 于浩海² 张怀金²

¹山东省科学院新材料研究所, 山东 济南 250014

²山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100

摘要 稀土离子掺杂的无序激光晶体, 具有宽的发射光谱和较高的热导率, 在超短脉冲研究应用中受到广泛关注。利用提拉法生长无序激光晶体 Nd:BaLaGa₃O₇, 测量室温下偏振吸收谱、发射谱及荧光寿命表征其光谱性能。Nd:BaLaGa₃O₇ 在 808 nm 处的吸收半峰全宽达到 15 nm, ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} 发射半峰全宽为 27 nm, 受激发射截面为 3×10⁻²⁰ cm², 荧光寿命为 311 μs, 是优良的超短脉冲激光增益材料。实验对 Nd:BaLaGa₃O₇ 光谱性质的表征对其在激光中的应用具有重要指导意义。

关键词 激光光学; 光谱; 无序激光晶体; Nd:BaLaGa₃O₇

中图分类号 O73 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201535.s230003

Spectroscopic Characterization of Disordered Nd:BaLaGa₃O₇ Crystal

Zhang Yuanyuan¹ Wang Xuping¹ Liu Bing¹ Lü Xianshun¹ Yang Yuguo¹ Wei Lei¹
Yu Haohai² Zhang Huaijin²

¹New Materials Institute, Shandong Academy of Sciences, Jinan, Shandong 250014, China

²State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China

Abstract Rare earth-ion doped, disordered laser crystals have attracted a great deal of research interest because of their broad emission spectra and high thermal conductivity. Nd:BaLaGa₃O₇ crystal is grown by the Czochralski method. The polarized absorption, emission spectra, and the fluorescence lifetime are measured at room temperature. The bandwidth at 808 nm is found to be 15 nm. The ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} luminescence bandwidth and the stimulated emission cross section are 27 nm and 4.24×10⁻²⁰ cm² respectively. The ⁴F_{3/2} lifetime is calculated to be 311 μs. Disordered crystal Nd:BaLaGa₃O₇ is an excellent ultrafast pulse laser gain material, and the spectroscopic characterization will provide a basis for its laser application.

Key words laser optics; spectra; disordered laser crystal; Nd:BaLaGa₃O₇

OCIS codes 300.1030; 300.2140; 140.3380

1 引 言

稀土离子掺杂的无序激光晶体, 具有宽的吸收、发射光谱, 利于二极管抽运, 又利于产生超短脉冲; 与无序激光玻璃相比, 具有较高的热导率, 可应用于高功率激光器中。因此, 对于无序激光晶体的研究一直备受关注。例如无序激光晶体 Yb:CaGdAlO₄、Nd:Ca₃(Nb, Ga)₅O₁₂ 和 Tm:Ca₃(Nb, Ga, Li)₅O₁₂ 等, 提高了晶体的无序度, 实现了超短脉冲输出^[1-3]。

激光材料的发射谱宽度决定了该材料可实现的激光脉冲的长短, 要获得短脉冲的激光输出, 必须加大激光材料的荧光光谱宽度。无序晶体中, 具有不同化合价的阳离子随机分布在相同的晶格点上, 形成多种激活离子中心, 导致晶格场的无序分布, 增加了发射谱的宽度^[4-5]。

收稿日期: 2015-03-02; **收到修改稿日期:** 2015-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(51302158, 51202135)

作者简介: 张园园(1984—), 女, 博士, 助理研究员, 主要从事激光晶体和非线性光学晶体研制和表征等方面的研究。

E-mail: zhangyuanyuan@sdas.org

BaLaGa₃O₇ 晶体属于一类静态无序黄长石晶体 ABC₃O₇, 其中, A 元素为 Ca, Sr, Ba; B 元素为 La, Gd; C 元素为 Ga, Al。空间群是 $P\bar{4}2_1m$ 。BaLaGa₃O₇ 晶体由层状 GaO₄⁵⁻ 四面体构成, 层与层之间, Ba²⁺ 和 La³⁺ 以 1:1 比例随机分布在相应相同的晶格点位置上, 由 8 个氧原子以镜面对称性配位^[6]; 但由于 Ba²⁺ 和 La³⁺ 化合价、粒子半径和结晶性能的差别, 造成晶体的无序结构。掺杂激活离子 Nd³⁺ 取代 Ba²⁺ 和 La³⁺ 离子, 基质晶体中形成许多结构上不同的 Nd³⁺ 激活中心, 造成吸收光谱和发射光谱的非均匀加宽, 是优良的超短脉冲激光增益材料。

1985 年, 波兰科学院最早提拉生长 BaLaGa₃O₇ 单晶, 质量较差, 有开裂现象^[7]。1988 年, Nd:BaLaGa₃O₇ 晶体热导率被报道为 11.27 W·m⁻¹·K⁻¹, 与 Nd:YAG 相当^[8]。1996 年, 波兰低温机构研究所报道了激光二极管抽运 Nd:BaLaGa₃O₇ 晶体激光输出, 抽运功率为 1.4 W 时, 最大输出功率为 0.35 W^[9]。2014 年, Agnesi 等^[10] 用 808 nm 的钛宝石抽运 Nd:BaLaGa₃O₇ 晶体, 获得了 316 fs 的激光输出, 这是在掺钕晶体超快激光研究中取得的国际最好水平。Nd:BaLaGa₃O₇ 作为优良的超短脉冲激光增益材料, 对其光谱、荧光寿命等光学性质的表征, 对于其激光应用研发具有重要指导意义。

2 实验及结果

2.1 晶体生长

生长装置为 JTL-400B 型激光晶体提拉炉, 2 kHz 中频加热, 控温装置为 EUTOTHERM818 型欧姆表, 控温精度为 ±0.5 °C, 提拉杆爬行精度小于 1 μm。铌金坩埚生长, 生长气氛为 N₂ 和 O₂ 混合气体, O₂ 所占体积为 2%, 少量 O₂ 的掺杂可以避免 Ga₂O₃ 的挥发, 又可以避免高温下铌金坩埚的氧化^[11]。考虑 Ga₂O₃ 挥发, 质量过量总质量的 1%。一般控制拉速为 1~3 mm/h, 转速约为 20 r/min。图 1 为生长 1% (原子分数) Nd 掺杂 BaLaGa₃O₇ 晶体, 晶体颜色为淡紫色, 晶体尺寸为 Φ30 mm×40 mm。晶体生长过程中克服 Ga₂O₃ 挥发、镱离子变价、晶体熔点较高等困难。



图 1 c 向生长 Nd:BaLaGa₃O₇ 晶体

Fig. 1 Nd:BaLaGa₃O₇ crystal grown along the c-direction

2.2 偏振吸收光谱

将晶体沿 a 向切割, 加工成 6 mm×6 mm×2 mm (b×c×a) 大小, 并且对 6 mm×6 mm 的端面进行双面抛光, 所用仪器为 V-570 JASCO 型 UVNIS/NIR 光谱仪。为了测得偏振吸收光谱, 在光谱仪中加入偏振片, 入射光沿 a 向传播, 测试的波长范围为 190~2500 nm, 温度为室温。图 2 为测得 Nd:BaLaGa₃O₇ 晶体的偏振吸收光谱, Nd³⁺ 的特点是拥有未完全充满的 4f 层, 其电子组态为 [Ar]4s²4p⁶4d¹⁰4f³5s²5p⁶, 4f 电子不是最外层, 它们受到 5s²5p⁶ 电子的屏蔽, 因此即使在介质中, 其能级和光谱仍然在很大程度上保持了自由离子能级和光谱的特征。可以看出, Nd:BaLaGa₃O₇ 对 σ 偏振方向的吸收大于对 π 偏振方向的吸收, 符合文献报道^[12], 利用偏振性好的光源作为抽运源, 可以得到较高的抽运效率。σ 偏振在 808 nm 附近有一个宽的吸收峰, 吸收截面为 3.49×10⁻²⁰ cm², 适于选用 808 nm 的激光器作为抽运源; 其半峰全宽达到 15 nm, 远大于 Nd:YAG(2 nm)^[13]。这是由于在 Nd:BaLaGa₃O₇ 中, Nd³⁺ 取代 Ba²⁺ 和 La³⁺ 的随机性, Nd³⁺ 周围晶格场的不同, 导致 Nd³⁺ 吸收光谱出现非均匀加宽, 有利于激光二极管(LD)抽运, 提高抽运效率^[14]。

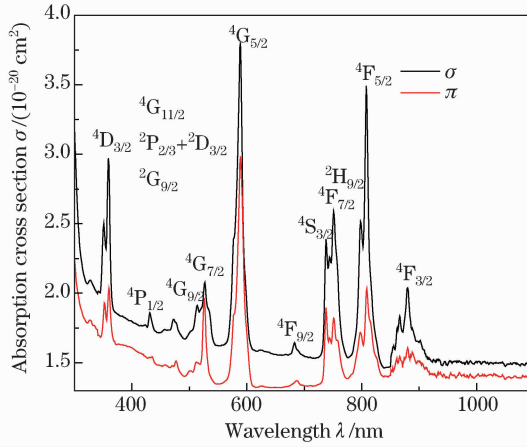


图 2 Nd:BaLaGa₃O₇ 晶体 Nd³⁺ 的偏振吸收光谱

Fig. 2 Polarization absorption spectra of the Nd³⁺ doped into BaLaGa₃O₇

利用 Judd-Ofelt(J-O)理论计算了 Nd³⁺ 吸收光谱参数,结果如表 1 所示,其中平均吸收谱线强度 S_{exp} 由 σ 偏振吸收强度的 2/3 与 π 偏振吸收强度的 1/3 之和求得:

$$S_{\text{exp}}(J \rightarrow J') = \frac{9hc(2J+1)}{8\pi^3 N_0 e^2 \bar{\lambda}} \left[\frac{2n}{(n_0^2 + 2)^2} \int K_{\sigma}(\lambda) d\lambda + \frac{2n}{(n_e^2 + 2)^2} \int K_{\pi}(\lambda) d\lambda \right]. \quad (1)$$

将吸收谱线强参数用最小二乘法拟合得到三个晶场调节参数 Ω_t ($t=2, 4, 6$) 分别为 1.52×10^{-20} , 4.15×10^{-20} , 1.85×10^{-20} cm², 产生的均方根误差为 1.5×10^{-21} cm²。通常情况下, J-O 强度参数 Ω_2 大小反映了玻璃无序结构或有序性特征, 该晶体的 Ω_2 较大, 证明了结构的无序性。计算晶体发射光谱参数, 在 1060 nm 处的荧光分支率为 41%, 对应于 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 发射的荧光分支比为 52%, 说明该晶体也可以很好地实现 906 nm 的激光振荡。

表 1 Nd:BaLaGa₃O₇ 晶体偏振吸收参数

Table 1 Measured and calculated absorption line strength for Nd:BaLaGa₃O₇

Transition final state $4f^n \psi J'$	Central wavelength $\bar{\lambda} / \text{nm}$	Absorption coefficient K_c / cm^{-1}	$S_{\text{exp}}(J \rightarrow J')$ $/(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$P_{\text{exp}}(J \rightarrow J')$ $/10^{-6}$	$\sigma_n(\lambda)$ $/(10^{-20} \text{ cm}^2)$
${}^4D_{1/2}$	360	1.49	1.42	7.86	2.66
${}^4D_{3/2}$					
${}^2P_{1/2}$	432	0.98	0.14	0.61	1.75
${}^4G_{11/2}$	472	0.95	0.34	1.31	1.71
${}^2P_{3/2}$					
${}^2D_{3/2}$					
${}^2G_{9/2}$					
${}^4G_{9/2}$	528	1.14	1.10	3.83	2.04
${}^4G_{7/2}$					
${}^4G_{5/2}$	588	1.97	3.18	9.91	3.52
${}^4F_{9/2}$	684	0.87	0.11	0.31	1.55
${}^4S_{3/2}$	754	1.31	1.49	3.66	2.36
${}^4F_{7/2}$					
${}^2H_{9/2}$	808	1.68	1.98	4.50	3.00
${}^4F_{5/2}$					
${}^4F_{3/2}$	868	1.06	0.94	1.96	1.89

2.3 荧光光谱

测量仪器为英国 Edinburgh 公司的 FS920 系列荧光光谱仪,光源为 450 W 的 Xe 灯,测量范围为 800~1500 nm,发射光谱如图 3 所示。从图中可以看出,Nd:BaLaGa₃O₇ 晶体在 1060 nm 附近具有最强发射峰;其次为 907 nm;1333 nm 处的发射强度较弱;设计合理的谐振腔,比较容易实现 1060 nm 和 907 nm 的激光输出。对于 1060 nm 处的发射峰,其半峰全宽为 27 nm,远大于 Nd³⁺ 掺杂的钒酸盐晶体(1~2 nm)。这说明,Nd:BaLaGa₃O₇ 晶体利于实现锁模脉冲,也适合调谐激光器中的应用。如此宽的荧光谱线,是由于 Nd 离子周围晶格场的非均匀变化,使 Nd 离子的发射谱线得到了非均匀加宽。在 1333 nm 处仍具有宽的发射峰,说明在 1333 nm 也应具有好的锁模特性,有待于后续研究。

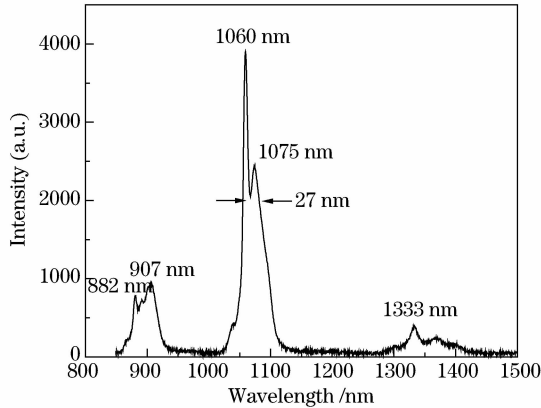


图 3 Nd:BaLaGa₃O₇ 晶体荧光光谱图

Fig. 3 Fluorescence spectrum of the Nd³⁺ doped into BaLaGa₃O₇

图 4 为 Nd:BaLaGa₃O₇ 晶体荧光衰减曲线,根据公式

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right), \quad (2)$$

式中 I 为衰减后荧光强度, I_0 为初始荧光强度, τ 为能级寿命, t 为线性拟合荧光寿命, $t = 311 \mu\text{s}$ 。

受激发射截面提供了计算激光器许多工作特性的可能性,如输出功率,光学谐振腔反射镜最佳透射率等。在测量 Nd³⁺ 激活晶体 σ_e 的很多方法中,采用了被广泛应用的夫余赫特鲍尔-拉丁伯格公式,计算公式为^[15]

$$\sigma_e = \frac{\lambda_p^2}{4\pi^2 n^2 \Delta\nu} A, \quad (3)$$

式中 λ_p 为能级跃迁的中心波长, n 为发射波长下的折射率, $\Delta\nu$ 为半峰全宽, A 为 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 跃迁几率系数。根据光学参数和发射光谱,计算得出受激发射截面为 $4.24 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$,与文献报道一致^[16],比 1.1% (原子分数)Nd:YAG 受激发射截面 $32 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 小;小的发射截面和长的荧光寿命说明 Nd:BaLaGa₃O₇ 晶体具有大的能量存储能力和好的调 Q 性质。

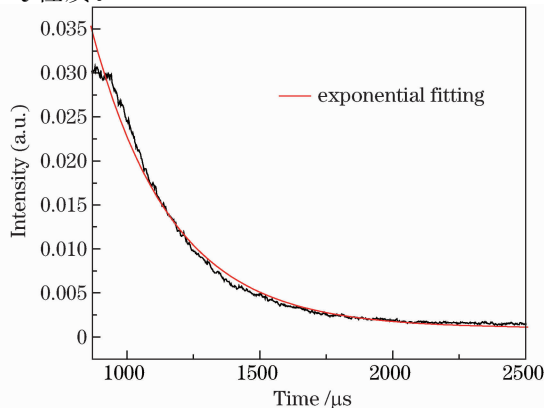


图 4 Nd:BaLaGa₃O₇ 晶体在 1.06 μm 处的荧光衰减强度曲线

Fig. 4 Fluorescence intensity decay curves at 1.06 μm in Nd:BaLaGa₃O₇

3 结 论

采用提拉法生长 Nd:BaLaGa₃O₇ 晶体并表征其光谱性质。室温下,测量其 808nm 的吸收半峰全宽为 15nm, ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} 发射半峰全宽为 27nm, 受激发射截面为 4.24×10^{-20} cm², 荧光寿命为 311μs。Nd:BaLaGa₃O₇ 具有较大的吸收半峰全宽和发射半峰全宽, 受激发射截面较小, 荧光寿命长, 具有大能量存储能力, 适合在调 Q 激光器中的应用; 而其宽的发射谱线使其适合于锁模和调谐激光器中的应用, 获得超短脉冲。

参 考 文 献

- 1 Y Zaouter, J Didierjean, F Balembois, *et al.*. 47-fs diode-pumped Yb³⁺:CaGdAlO₄ laser [J]. *Optics Letters*, 2006, 31(1): 119–121.
- 2 G Q Xie, L J Qian, P Yuan, *et al.*. Generation of 534 fs pulses from a passively mode-locked Nd:CLNGG-CNGG disordered crystal hybrid laser [J]. *Laser Physics Letters*, 2010, 7(7): 483–486.
- 3 J Ma, G Q Xie, W L Gao, *et al.*. Diode-pumped mode-locked femtosecond Tm:CLNGG disordered crystal laser [J]. *Optics Letters*, 2012, 37(8): 1376–1378.
- 4 Fan Jintao, Hu Minglie, Gu Chenglin, *et al.*. High power femtosecond green-pumped optical parametric oscillator based on lithium triborate [J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(9): 0902009.
范锦涛, 胡明列, 顾澄琳, 等. 基于 LBO 的高功率飞秒绿光抽运的光学参量振荡器[J]. *中国激光*, 2014, 41(9): 0902009.
- 5 Cao Yuexin, Jiang Dapeng, Zhan Yaoyu, *et al.*. Spectroscopic and laser properties of Nd/Y-codoped CaF₂ single crystals [J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(s1): s106002.
曹月鑫, 姜大朋, 詹曜宇, 等. Nd/Y 共掺 CaF₂ 单晶的光谱与激光性能[J]. *中国激光*, 2013, 40(s1): s106002.
- 6 S Kubota, M Izumi, H Yamane, *et al.*. Luminescence of Eu, Tb and Tm in SrLaGa₃O₇ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 283(1-2): 95–101.
- 7 W Piekarczyk, M Berkowski, G Jasio? ek. The czochalski growth of BaLaGa₃O₇ single crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1985, 71(2): 395–398.
- 8 W Ryba-Romanowski, B Jezowska-Trzebiatowska, W Piekarczyk, *et al.*. Optical properties and lasing of BaLaGa₃O₇ single crystals doped with neodymium [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1988, 49(2): 199–203.
- 9 W Ryba-Romanowski. Growth and characterization of new disordered crystals for the design of all-solid-state lasers [J]. *International Journal of Electronics*, 1996, 81(4): 457–465.
- 10 A Agnesi, F Pirzio, L Tartara, *et al.*. Tunable femtosecond laser based on the Nd³⁺: BaLaGa₃O₇ disordered crystal [J]. *Laser Physics Letters*, 2014, 11(3): 035802.
- 11 Pan Zhongben, Cai Huaqiang, Huang Hui, *et al.*. Characterization of the nonlinear optical crystal YCOB [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2014, 26(7): 25–29.
潘忠奔, 蔡华强, 黄 辉, 等. 非线性光学晶体 YCOB 的性能表征[J]. *强激光与离子束*, 2014, 26(7): 25–29.
- 12 M H Randles, J E Creamer, R F Belt, *et al.*. Disordered oxide crystals as hosts for diode-pumped lasers [C]. *OSA Proceedings of Advanced Solid-State Lasers*, 1992, 13: 318–321.
- 13 M H Randles. *Solid-State Laser Engineering* [M]. Berlin: Springer-Verlag Press, 2006.
- 14 W F Krupke. Optical absorption and fluorescence intensities in several rare-earth-doped Y₂O₃ and LaF₃ single crystals [J]. *Physical Review*, 1966, 145(1): 325–337.
- 15 A A Kaminskigi, A Boqomolovda, N Vyleczhanin, *et al.*. Spectroscopic properties of Nd³⁺ ions in garnet compounds forming in the Y₂O₃-Ga₂O₃ system [J]. *Physica Status Solidi A*, 1976, 38: 409–422.
- 16 F Hanson, M Roser. Gain saturation in Nd:SrGdGa₃O₇[C]. *OSA Proceedings of Advanced Solid-State Lasers*, 1992, 13: 206–208.

栏目编辑: 马 沂