评述

2.5~5.0 μm 波段中红外激光晶体的生长和性能研究

王燕, 李坚富, 游振宇, 夏侯平, 朱昭捷, 徐金龙, 涂朝阳*

中国科学院福建物质结构研究所, 中国科学院光电材料化学与物理重点实验室, 福州 350002

* E-mail: tcy@fjirsm.ac.cn

收稿日期: 2016-04-27; 接受日期: 2016-06-01; 网络出版日期: 2016-08-24

国家自然科学基金(批准号: 51472240, 91122033)、中国科学院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室开放课题(编号: RERU2015018)、山东大学功能晶体材料及器件教育部重点实验室开放课题(编号: JG1403)和中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室开放课题(编号: 20160012)资助项目

摘要 中红外激光在大气污染监控、气体流量监测、海洋探测、激光医疗、军事对抗、基础科学研究等方面具有极其重要的价值. 本文总结了近年来2.5~5.0 μm 波段中红外激光晶体的生长、物化、光谱及激光性能研究进展. 采用提拉法生长出了一系列 Er^{3+} 激活及稀土离子共掺的低声子能镓酸盐、铝酸盐晶体, 如 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG), $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$, $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$, CaYAlO_4 和 CaGdAlO_4 等晶体, Ho^{3+} 激活及敏化离子共掺的GGG晶体, 以及 $\text{Dy}^{3+}:\text{YAlO}_3$ 等晶体, 实现了2.5~3.4 μm 波段的发光. 采用坩埚下降法生长出高质量 $\text{Dy}^{3+}:\text{KPb}_2\text{Cl}_5$, $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$, $\text{Cr}^{2+}:\text{Fe}^{2+}:\text{CdSe}$ 等晶体, 实现了2.5~5.0 μm 波段的发光. 系统地研究了这些晶体的物化和光谱性能. 重点研究了 Er^{3+} 激活离子在中红外波段的荧光动力学: 分析了激活离子的浓度效应、共掺敏化离子的敏化机制以及退激活离子在抑制自终态效应方面所起的作用, 计算了激活离子与共掺敏化离子、激活离子与共掺退激活离子之间的能量传递效率, 诠释了能量传递机制. 根据光谱性能研究结果, 筛选出不同晶体中 Er^{3+} 的最佳掺杂浓度、共掺敏化离子及退激活离子的种类和浓度. 研究了 Er^{3+} 激活的GGG和 CaYAlO_4 等晶体的激光性能. 采用965 nm LD端面泵浦 $\text{Er}:\text{GGG}$, $\text{Er}:\text{Pr}:\text{GGG}$ 和 $\text{Er}:\text{GGG}/\text{GGG}$ 键合晶体, 采用氙灯泵浦 $\text{Cr}:\text{Er}:\text{YSGG}$ 等晶体, 均实现了高效的2.7~2.8 μm 多波长连续或脉冲激光输出, 并在 $\text{Er}:\text{GGG}$ 晶体上首次实现单纵模微片激光输出.

关键词 中红外激光晶体, 晶体生长, 光谱性能, 激光性能, 敏化机理, 能量传递

1 引言

2.5~5.0 μm 波段中红外激光是当前最缺乏也是最急需的光源波段, 位于“分子指纹区”, 大气中的多种气体在该波段都有着各自的特征吸收峰, 例如: CH_4 (3.3 μm), HCHO (3.5 μm), HCl (3.5 μm), N_2O (3.9 μm 与4.5 μm), SO_2 (4 μm), CO_2 (4.25 μm)和 CO (4.6 μm)^[1], 采用这些特征波长的激光可用于微量化学气体的成分分析,

因此中红外波段激光可用于大气污染监控、气体流量监测、海洋探测、工业过程控制等. 由于水对2.5~3.0 μm 波段的光存在强的吸收, 水的吸收系数($\alpha=13000\text{ cm}^{-1}$)分别是2.1 μm ($\alpha=50\text{ cm}^{-1}$)或1.064 μm ($\alpha=1\text{ cm}^{-1}$)的2或4个数量级, 而消融阈值和周围组织的热扩散与吸收系数成反比, 这种强吸收使得激光发射以很浅的深度被吸收($d=1/\alpha$), 因此该波段激光在眼科、牙科及内窥镜显微外科手术中十分有效^[2]. 2.5~5.0 μm 波段激

引用格式: 王燕, 李坚富, 游振宇, 等. 2.5~5.0 μm 波段中红外激光晶体的生长和性能研究. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 894~909
Wang Y, Li J F, You Z Y, et al. Bulk crystal growth and characterization of 2.5~5.0 μm mid-infrared laser crystals (in Chinese). Sci Sin Tech, 2016, 46: 894~909, doi: [10.1360/N092016-00155](https://doi.org/10.1360/N092016-00155)

光对烟尘等具有较强的穿透力,在海平面上传输受到的气体分子散射小,红外制导导弹和红外预警系统的探测器都对该波段敏感,因此高功率中红外激光在军事对抗中有很多潜在的应用.此外,该波段激光在激光光谱科学研究、光孤子通信、精细机械加工等方面也有着重要的应用,还是研究窄能隙半导体和超晶格多量子阱带间瞬态光跃迁过程、半导体内光激发动力学、以及分子内和分子间的能量转移和相变现象等基础科学问题的重要手段,还可充当中远红外波段激光的有效泵浦源.当前各国都在致力于各种中红外激光器的研制,随着新型激光材料的开发和新型器件结构的创新,中红外激光器会出现在越来越广泛的应用领域,必将深刻影响人类历史的发展进程.

目前,实现2.5~5.0 μm 激光输出的方案主要有三种:

(1) 基于磷锗锌(ZGP)、硫镓银(AGS)、周期性极化的LiNbO₃(PPLN)晶体等,通过光学参量振荡、和频差频等非线性频率转换技术获得中红外激光输出^[3,4].此方案需要高相干性的泵浦源和合适的红外非线性光学晶体,而且激光阈值较高;

(2) 过渡金属离子Cr²⁺、Fe²⁺等掺杂的II~VI半导体化合物,采用二极管激光器抽运实现激光输出^[5,6].这类晶体生长比较困难,晶体的品质不高,缺陷多,晶体中的掺杂离子浓度难以控制,而且对泵浦源的波长要求苛刻,可供选择的抽运光源很少.但是由于这类晶体的吸收光谱和荧光光谱超宽,因此非常有利于实现中红外波段的超快激光输出;

(3) Er³⁺、Dy³⁺或Ho³⁺等稀土离子激活的激光晶体,

采用氙灯或LD泵浦实现激光输出^[7~16].此方案激光光束质量高、稳定性好,器件装置更简便.其中,由于有些激活离子如Er³⁺可以直接泵浦其晶体的激光上能级,因此效率较高.

Er³⁺激活晶体的研究相对较多,例如Er:Y₃Al₅O₁₂(YAG), Er:Y₃Sc₂Ga₃O₁₂(YSGG)晶体具备良好的激光特性,在医学上被用于采血、皮肤美容、牙科手术等等.自1974年首次在Er:YAG晶体上实现2.94 μm 波段激光输出以来,已在GGG, YSGG, Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂(GSGG), Gd_{1.17}Y_{1.83}Sc₂Ga₃O₁₂(GYSGG), LiYF₄, CaF₂和SrF₂等晶体上陆续实现了激光输出,几种典型的Er³⁺激活中红外激光晶体的激光性能比较见表1,最大输出功率达到瓦级,最高斜效率达到36%,但是高的输出功率与斜效率往往不可在同一晶体上兼得,而且激光重频低、激光输出功效受限,难以实现高重频、大功率激光输出,限制了激光器的应用.随着科技的飞速发展,对钕激光器激光性能的要求也越来越高,例如OPO激光器中,通常要求泵浦源工作在千赫兹以上高重复频率,现有钕激光器还达不到要求.

GGG晶体中Er³⁺的发光机制简图如图1所示,可见Er³⁺能级非常丰富,除了产生2.5~3.0 μm 激光的⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2}跃迁之外,还存在多渠道竞争性发光,如对应红外波段1.013 μm 发光的⁴I_{11/2}→⁴I_{15/2}跃迁、对应1.612 μm 发光的⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}跃迁,对应可见光波段上转换红光和绿光的⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}和²H_{11/2}+⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}跃迁等.此外,Er³⁺在可见波段特征吸收峰比较弱,对泵浦光的吸收效率低,再加上⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2}跃迁的自终态瓶颈效

表1 几种典型Er³⁺激活晶体的激光性能比较

晶体类型	Er掺杂浓度	泵浦方式	输出功率 (mW)	斜效率	激光波长(μm)	文献
Er:GGG	30at%	970nmLD端泵	293	19%	2.821	[7]
Er:YAG	30at%	970nmLD端泵	171	12%	2.937	[7]
Er:YSGG	30at%	970nmLD端泵	511	26%	2.797	[7]
Er:GSGG	30at%	钛宝石端泵	125	36%	2.8	[8]
Er,Pr:GGG	10at%	965nmLD端泵	354	16.06%	2.704, 2.794, 2.823	[9]
Er:YSGG	30at%	966nmLD端泵	439	12.5%	2.796	[10]
Er,Pr:GYSGG	18at%	968nmLD端泵	825	19.2%	2.79	[11]
Er:YSGG	38at%	970nmLD侧泵	1840	11.2%	2.79	[12]
Er:YSGG	30at%	966nmLD侧泵	10100	6.5%	2.79	[13]
Er:LiYF ₄	15at%	钛宝石端泵	2000	17%	2.66, 2.81, 2.83, 2.85	[14]
Er:CaF ₂	4at%	974nmLD端泵	282	13.9%	2.79	[15]
Er:SrF ₂	5at%	980nmLD端泵	2000	4.7%	2.75	[16]

应,这3种因素导致钇激光功效较低,实际应用受限.其中,自终态效应的产生是因为钇激光下能级 $^4I_{13/2}$ 的寿命远远大于激光上能级 $^4I_{11/2}$ 的寿命,如表2所示,有的相差1个数量级,因此,在激光试验中受激辐射过程中跃迁下来的粒子积累在 $^4I_{13/2}$ 能级上,导致聚集在下能级的粒子数不能快速弛豫以保证足够的粒子数反转,致使激光运转自终止,它是阻碍2.5~3.0 μm激光输出功效提高的最重要的因素.

为了提高2.5~3.0 μm波段激光输出功率、运转效率和重复频率等激光性能,以便更好地满足实际需求,针对阻碍激光功效提高的3个因素,我们分别针对性地设计了3种方案进行改进和提高:

(1) 在 Er^{3+} 激活的激光晶体中共掺入 Cr^{3+} , Nd^{3+} 或 Yb^{3+} 等敏化离子,共掺敏化离子可增强晶体的吸收,并将晶体吸收的泵浦能量传递给 Er^{3+} ,从而有效增大晶体对泵浦光的吸收效率;

(2) 调控 Er^{3+} 离子掺杂浓度(>10at%),产生交叉弛豫,减少 $^4I_{13/2}$ 、增加 $^4I_{11/2}$ 的寿命和粒子数,有利于抑制竞

争性发光和自终态效应;

(3) 共掺 Pr^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} 和 Eu^{3+} 等退激活离子,加快 $^4I_{13/2}$ 能级的粒子抽运速率,降低荧光寿命值,抑制自终态问题和竞争性发光.

除了 Er^{3+} 之外, Ho^{3+} , Dy^{3+} 等稀土离子也可产生2.5~5.0 μm的发光. $Ho^{3+}: ^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ 跃迁可产生2.8~3.0 μm发光,但是由于 Ho^{3+} 在红外波段的特征吸收峰与商业化LD泵浦源不匹配,可共掺入其他类型的敏化离子,图2是在 Yb^{3+} 的敏化作用下 Ho^{3+} 在2.8~3.0 μm波段的激光运转机制简图.

Wang等人^[20]采用970 nm激发Yb, Ho: GGG晶体,在2.84 μm波段探测到了强的荧光发射,证实了 Ho^{3+} 在2.8~3.0 μm波段的发光以及 Yb^{3+} 对 Ho^{3+} 的敏化作用. Anthon和Pier^[21]采用1123 nm Nd: YAG激光器泵浦Ho: YAG晶体,实现了100 μJ、中心波长为2.94 μm的激光输出; Zavartsev等人^[22]采用氙灯泵浦Cr, Yb, Ho: YSGG晶体实现了2.92 μm的激光输出,输出能量为

图1 GGG晶体中 Er^{3+} 的发光机制简图^[17]

图2 Ho^{3+} 在2.8~3.0 μm波段激光运转机制简图^[20]

表2 几种典型 Er^{3+} 激活晶体的能级寿命值

晶体材料	$^4I_{11/2}$ 寿命(ms)	$^4I_{13/2}$ 寿命(ms)	参考文献
30at%Er:YAG	0.12	7.25	[7]
30at%Er:GGG	0.96	4.86	[7]
30at%Er:YSGG	1.3	3.4	[7]
30at%Er:GYSGG	1.2	3.9	[14]
50at%Er:GGG	0.45	3.39	[17]
30at%Er:CaYAlO ₄	0.35	1.18	[18]
20at%Er:SrLaGa ₃ O ₇	0.71	9.74	[19]

58 mJ, 斜效率为0.08%. Zhang等人^[23]采用783 nm激发Tm:Ho:LuYAG晶体获得2.9 μm 波段荧光发射. Zhang等人^[24]在Ho,Pr:LiLuF₄晶体上也实现了2.9 μm 波段的荧光.

图3为Dy³⁺在3.0~3.4和~4.3 μm 波段激光运转机制简图, 它是实现3.0~5.0 μm 波段激光输出的最有效离子, 主要是由于它的电子能级间隔比较小(1500~3300 cm^{-1}), $^6\text{H}_{13/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 和 $^6\text{H}_{11/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 能级跃迁可分别产生3.0~3.4和~4.3 μm 波段的激光, 引起科学家们极大的研究兴趣.

Djeu等人^[25]采用1.3 μm Nd:YAG泵浦源抽运Dy:BaYb₂F₈晶体实现了3.4 μm 脉冲激光输出, 室温下最大输出功率70 μJ , 斜效率为4%. Nostrand等人^[26]采用1.319 μm Nd:YAG泵浦源在室温下抽运Dy:CaGa₂S₄晶体, 获得4.31~4.38 μm 激光输出, 最大输出功率0.12 mJ, 最大斜效率1.6%. Jelínková等人^[27]采用1.7 μm 泵浦Dy:PbGa₂S₄晶体, 产生4.3 μm 激光, 最大平均输出功率9.5 mW, 斜效率9.3%. Hömmerich等人^[28]采用800 nm激发Dy:KPb₂Br₅晶体, 探测到中心波长为4.3 μm 的强荧光发射. 迄今为止, 基于Dy³⁺的 $^6\text{H}_{13/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 和 $^6\text{H}_{11/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 能级跃迁实现3.0~5.0 μm 波段激光输出的大多局限于硫化物、氟化物和卤化物等晶体基质上, 这主要是因为它们的声子能量较低, 如BaY₂F₈(415 cm^{-1}), PbGa₂S₄(350 cm^{-1}), KPb₂Br₅(140 cm^{-1})^[25,27,28], 可有效降低Dy³⁺: $^6\text{H}_{13/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 或 $^6\text{H}_{11/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 无辐射跃迁几率, 从而增加发光量子效率. 但是, 这类晶体容易潮解、机械性能差、抗光损伤阈值低; 生长条件苛刻, 大都需要绝水绝氧, 需封闭在石英或铂金管里进行坩埚下降法生长, 而且高温下管内蒸汽压急剧升高容易

导致炸管, 产生毒害性气体物质, 生长制备非常困难; 生长过程中管内排杂困难致使晶体质量难以提高; 晶体中掺杂离子浓度不高且不均匀等, 这些问题成为阻碍硫系、氟卤化物晶体中红外激光器的功效提升的桎梏, 更限制其未来的应用.

固体激光器实现中红外激光输出的还有Cr²⁺, Fe²⁺掺杂的II~VI族半导体晶体, 包括ZnS, ZnSe, ZnTe和CdSe等^[5,6,29]. 例如, 在Cr²⁺:ZnSe晶体中Cr²⁺处于四面体晶格结构, 由于反转不对称, 晶体发射截面大, 上能级寿命短. 低的晶体场分裂能使得其发射光谱波长在红外至中红外区域. Cr²⁺在上能级时处于唯一的一个光子态 $e^2t_2^2$, Cr²⁺在半导体基体材料中只有⁵T₂和⁵E两个能级. 由于上能级处于半导体材料禁带中, 因此任何向Cr²⁺的跃迁是自旋禁止的或非常弱, 使其上转换和激发态吸收可以忽略, 晶体具有优良的性能^[5]. 在Fe²⁺:ZnSe晶体中, Fe²⁺部分取代正四面体晶格中心的Zn²⁺. Fe²⁺的外层电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3p^6 3d^6$, 其最外层3d⁶电子的基态5D在ZnSe晶体场中分裂为⁵T₂和⁵E能级, 能级间隔对应中红外波段^[29]. Cr²⁺和Fe²⁺掺杂半导体晶体具有非常宽的吸收带和中红外发射波段, 且固体激光光束质量好, 备受科技界关注.

目前, 2.5~5.0 μm 波段中红外激光晶体研究存在的问题是: 激光输出功效较低, 离实际需求较远; 激光输出波长单一, 亟需拓展新波长激光; 研究的晶体基质单一; 中红外激光相关的科学问题研究不够深入. 所以, 寻找一些性能优异的、可实现2.5~5.0 μm 波段中红外激光的新型晶体材料, 提高其激光输出功效或发现新波长激光, 并深入研究相关的科学问题是该领域研究的前沿和热点, 具有重大的科学意义和实用价值.

2 基质晶体的结构选型

为了实现2.5~3.0 μm 波段具有实用价值的高效激光, 基质晶体至少应同时满足以下若干条件: ① 声子能量低、离子与晶格之间的轨道耦合强度弱等. 这样使得多声子弛豫和无辐射跃迁几率降低, 有助于提高激光效率, 所以近红外波段常用的基质晶体如钨酸盐、硼酸盐、钒酸盐等声子能量都太高, 难以实现中红外激光, 可选择声子能量较低的镓酸盐、铝酸盐等; ② 激活离子Er³⁺, Ho³⁺和Dy³⁺等及共掺杂敏化离子掺入后, 具有优秀的光谱性能, 例如中红外荧光发射谱线

图3 Dy³⁺在3.0~3.4 μm 和~4.3 μm 波段激光运转机制简图

宽,发射截面大,荧光分支比高,激光上能级寿命长以实现粒子数反转等;③具有良好的物化性能和热特性,机械性能好,抗光损伤阈值高,透过波段宽等;④晶体生长条件不苛刻,较容易生长获得大尺寸晶体,最好可首选提拉法进行晶体生长,获得的晶体光学质量好等。

而要实现3.0~5.0 μm 波段的高效发光和激光输出,要求晶体的声子能量非常低,一般应在 600 cm^{-1} 以下,一般局限于硫、硒化物和氟、卤化物等晶体基质上,因此晶体的机械性能比较差,抗光损伤阈值低,晶体生长条件苛刻,获得高质量晶体比较困难。可以实现该波段发光的稀土离子有 Dy^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} 和 Pr^{3+} 等^[25~28],过渡金属离子有 Cr^{2+} 和 Fe^{2+} ^[5,6,29]等。

在上述研究现状分析及理论设想的指导下,我们选择 Er^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} 激活的低声子能镓酸盐和铝酸盐晶体, Dy^{3+} 激活的氯化物和 Cr^{2+} , Fe^{2+} 掺杂的硒化物晶体作为研究对象,研究这些晶体的生长、物化和光谱性能。重点是优化激活离子 Er^{3+} 的掺杂浓度,并共掺入其他稀土离子,深入研究激活离子发光的浓度效应、共掺稀土离子对于激活离子的敏化效应和退激活作用,寻找出有利于产生中红外发光的最佳激活离子掺杂浓度、最佳的敏化离子和退激活离子的种类及其掺杂浓度,然后进行激光性能研究,获得高效激光输出。选择以下六类晶体作为中红外激光基质材料。

2.1 石榴石结构的GGG和YSGG改性晶体

$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 属于石榴石结构晶体,与商业化晶体YAG同构,立方晶系,空间群为 $O_h^{10}-Ia\bar{3}d$,晶胞参数 $a=12.38\text{ \AA}$, $Z=8$ 和 $d=7.09\text{ g/cm}^3$ ^[30]。作为激光基质材料,它具有以下特性^[30]:较高的热导率(例如 Nd:GGG , $6.43\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$)、高的热容(例如 Nd:GGG , $380\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$)、高的硬度(莫氏硬度7.5)、低的热光效应、较低的声子能量(约 604 cm^{-1})、中红外透过波段至 $6.5\text{ }\mu\text{m}$,还具有有良好的物化性能,不溶于强酸强碱,硬度高,抗光损伤阈值高。 GGG 熔点 1750°C ,同成分熔化,可采用提拉法生长^[30]。 Gd^{3+} 和三价稀土离子的半径比较接近,十二面体格位中可掺入稀土离子,八面体格位中可掺入 Cr^{3+} 。与商业化的YAG晶体(熔点 1910°C)相比, GGG 的熔点低近 200°C ,没有小面生长问题,而且声子能量低。近年来,随着激光二极管(LD)技术的进步,由于 GGG 具有优异的特性,使其在全固化高功率激光器领域中的地位越来越重要,被美国劳伦斯利夫莫尔国家实验

室选为固体热容激光武器的激光工作介质。

YSGG晶体也属于石榴石结构,立方晶系,晶格常数 $12.4584\text{ \AA}$,密度 5.643 g/cm^3 ,熔点 1877°C ,同成分熔化,可采用提拉法生长^[31]。与YAG晶体相比,YSGG晶体具有较低的声子能量,因此可降低 $\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{11/2}\rightarrow^4\text{I}_{13/2}$ 的无辐射跃迁几率,从而降低激光阈值,提高激光输出功效。在YSGG晶体结构中引入其他稀土离子形成改性晶体,如 $\text{Lu}_{0.15}\text{Y}_{2.85}\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (LuYSGG)和 $\text{La}_{0.3}\text{Y}_{2.7}\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (LaYSGG)等,具有比YSGG更好的光谱和激光性能。

我们系统研究了一系列 Er^{3+} , Ho^{3+} 激活的GGG, YSGG系列晶体的生长、物化、光谱和激光性能,分别为 Er:GGG , Cr,Er:GGG , Yb,Er:GGG , Er,Pr:GGG , Cr,Er,Re:GGG ($\text{Re}=\text{Tm, Ho, Eu}$), Er:YSGG , Nd,Er:LuYSGG , Yb,Er,Eu:LaYSGG , Ho:GGG 和 Yb,Ho:GGG 等晶体。

2.2 黄长石结构 ABC_3O_7 系列晶体

ABC_3O_7 ($\text{A}=\text{Ca, Sr, Ba}$; $\text{B}=\text{Gd, Y, La}$ 等; $\text{C}=\text{Ga, Al}$)晶体族属于四方晶系,空间群 $P\bar{4}2_1m$,具有黄长石结构^[32]。该体系物化性能良好(不吸潮、不溶于酸碱),机械强度大、热导率高、声子能量低(例如 $\text{Sr-LaGa}_3\text{O}_7$: 560 cm^{-1}),熔点 $1500\sim 1650^\circ\text{C}$ 左右、同成分熔化,可采用提拉法生长获得单晶^[33]。声子能量低有利于抑制无辐射跃迁,提高发光效率,降低热透镜效应。这些特点使得该系列晶体掺入 Er^{3+} 之后不仅满足2.5~3.0 μm 波段中红外激光的一般要求,而且具有高的抗光损伤阈值和激光量子效率。

ABC_3O_7 晶体具有局部无序的结构,以体系中的 $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ 晶体为例,该分子由层状 GaO_4^{5-} 四面体构成,层与层之间 Sr^{2+} , Gd^{3+} 离子以1:1比例、镜面对称分布在相应晶格点位置上^[33]。由于价态、粒子半径和结晶性能的差异,造成晶体内部的无序结构,使得掺杂离子 Er^{3+} 取代 Gd^{3+} 离子后基质晶体中形成许多结构各异的激活中心,导致它的吸收和发射光谱显著展宽。由于 ABC_3O_7 体系结构组分比较丰富,通过调控混晶的无序度,还可能使谱线进一步展宽。这样,一方面将有利于锁模激光的产生,另一方面也将引起 Er^{3+} 准三能级系统激光下能级的劈裂增大,从而克服 Er^{3+} 系统中存在的上转换和反向能量传递等能量损耗问题,降低激光阈值和提高激光输出功效,有助于实现可调谐或

超快激光.

截至目前, 我们系统研究了 ABC_3O_7 体系中5个掺杂系列晶体的生长、单晶结构分析、第一性原理计算、物化和光谱性能等, 分别为: $Er^{3+}:SrGdGa_3O_7$, $Yb^{3+}/Er^{3+}:SrGdGa_3O_7$, $Er^{3+}/Pr^{3+}(Ho^{3+}):SrGdGa_3O_7$, $Yb^{3+}/Er^{3+}/Re^{3+}:SrGdGa_3O_7$ ($Re=Pr^{3+}$, Ho^{3+} , Eu^{3+}) 和 $Er^{3+}:SrLaGa_3O_7$ 等.

2.3 $CaReAlO_4$ ($Re=Gd, Y$)晶体

$CaReAlO_4$ ($Re=Gd, Y$)晶体属于四方晶系, 具有 K_2NiF_4 结构, 空间群 $I4/mmm$, 晶胞参数: $a=3.6451 \text{ \AA}$, $c=11.8743 \text{ \AA}$, 密度 4.64 g/cm^3 [34,35]. 该体系晶体熔点高(1830°C)、硬度大、热导率高; 同成分熔化, 可采用提拉法生长晶体. 物化性能良好、抗光损伤阈值高. 该体系晶体也具有无序结构特征, 有利于实现可调谐或超快激光. 我们系统研究了 $Er:CaGdAlO_4$, $Er:CaYAlO_4$, $Er,Pr(Ho):CaYAlO_4$, $Er,Pr(Ho):CaGdAlO_4$ 和 $CaErAlO_4$ 等晶体的生长、单晶结构解析、光谱和激光性能等.

2.4 $YAlO_3$ (YAP)晶体

YAP晶体属于正交晶系, 空间群 $Pnma-D_{2h}^{16}$ (No.62), 具有畸变的钙钛矿结构[36]. YAP物化性能好, 机械强度大, 声子能量低(570 cm^{-1}), 熔点 1850°C 左右, 同成分熔化, 可采用提拉法生长获得单晶[36]. 该晶体可掺杂高浓度的激活离子, 具有较大的吸收和荧光发射截面, 增益高. 该晶体声子能量低的特点使其适合作为中远红外激光基质. 我们研究了 $Dy^{3+}:YAP$ 等晶体的生长和光谱性能.

2.5 KPb_2Cl_5 晶体

该晶体声子能量低(203 cm^{-1}), 不潮解, 透光范围为 $0.4\sim 20 \mu\text{m}$, 同成分熔化, 熔点约 430°C [37]. 可采用坩埚下降法生长, 但需在绝水绝氧的条件下进行合成与生长. 我们研究了 $Dy^{3+}:KPb_2Cl_5$ 等晶体的生长和光谱性能, 实现了 $2.2\sim 4.0 \mu\text{m}$ 波段的荧光发射.

2.6 $CdSe$ 晶体

$CdSe$ 熔点为 1240°C , 它具有两种结构类型, 即六方结构和立方结构, 禁带宽度 1.74 eV , 透过波段 $0.75\sim 25 \mu\text{m}$ [6]. 该晶体密度为 5.74 g/cm^3 . $CdSe$ 化学稳定性好, 不潮解, 机械强度适中, 加工稳定性好. 可采用坩埚下

降法生长 $CdSe$ 晶体. 我们研究了 Cr^{2+} , Fe^{2+} 掺杂的 $CdSe$ 等晶体的生长和光谱性能, 实现了 $1.8\sim 5.4 \mu\text{m}$ 波段的荧光发射.

3 原料合成和晶体生长

采用提拉法生长晶体之前首先合成多晶料, 采用以下两种方法. (1) 固相烧结法. 先根据要生长的晶体分子式按照化学计量比进行称量、研磨、混合均匀, 然后使用压片机在一定的压力下将粉末状原料压成圆柱形饼状, 然后放入烧结炉按照设定的温控程序进行升温, 停留在合适的温度下烧结一定的时间, 然后降至室温, 再进行研磨、混合、压片和烧结程序, 多次反复, 直至获得的多晶料经XRD验证为纯相的目标物, 就可以进行晶体生长. (2) 液相共沉淀法. 按计量比称取的原料溶解在一定浓度的酸溶液之后, 用合适浓度的碱性溶液滴定使之共沉淀, 使各组分在分子水平上均匀混合, 再通过烘干、研磨、压片和固相烧结等程序, 可全部转化为性能稳定的多晶料. 进行XRD验证, 确定无杂峰、纯相之后才能进行晶体生长, 分析原料烧结时间、温度与目标组分的关系. 然后, 将获得的多晶料放入铱金坩埚中, 在单晶提拉炉里进行晶体生长, 炉膛充入惰性气体作为保护气氛, 然后经历升温化料、引晶、颈生长、放肩、转肩、等径生长、收尾、降温等工艺流程, 最终获得晶体. 在晶体生长过程中, 由于每种晶体的性质不同, 生长习性亦不同. 例如, 若晶体具有各向异性的热学性质, 则生长过程中容易出现孪晶、开裂等, 为了减少晶体生长过程中孪晶和开裂现象的产生, 必须尽量减小温度梯度. 通过改变炉膛结构(坩埚、线圈、保温罩尺寸以及彼此之间的相对位置, 配置后加热器等)调节温场. 选择合适的材料制作保温罩, 改进保温罩的抗裂性能, 提高温场的稳定性. 依据结晶生长的化学键合理理论对晶体生长进行热力学和动力学控制, 揭示熔体中微观结构演变过程, 对晶体生长速度和籽晶方向等进行模拟和计算, 有助于快速、稳定地获得大尺寸晶体[38,39]. 探索温控程序、籽晶杆旋转与提拉速率、退火程序和生长气氛等工艺条件, 多次试验并不断优化, 寻找出晶体生长的最佳工艺条件, 获得优质晶体. 晶体生长结束后还需进行缺陷消除处理, 需要探索处理温度和气氛等工艺参数, 在一定温度、气氛下将晶体退火,

以减少色心、包裹等晶体缺陷, 提高晶体品质.

镓酸盐晶体生长时碰到的最大问题是 Ga_2O_3 挥发问题, 挥发会导致组分偏离, 影响晶体的实验观察和光学质量. 采取以下方法可适当减轻挥发^[30]: 配料时 Ga_2O_3 过量1wt%~2wt%; 采用液相共沉淀法合成原料; 设计合适的温场; 生长时充入少量氧气; 适当加快晶体生长速率等. 而在生长铝酸盐晶体时, 晶体由于色心缺陷, 呈现鲜艳的红色, 经 H_2 退火处理之后颜色变浅^[34].

总之, 我们通过研究晶体的生长工艺技术, 探索优化不同晶体的最佳工艺参数, 如温场、提拉速度、转速、降温速率等, 最后生长出多种不同 Er^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} 激活的优质晶体. 部分晶体照片及加工的激光元件如图4~6所示.

采用坩埚下降(Bridgman)法生长晶体时, 由于 KPb_2Cl_5 的合成原料 KCl 和 PbCl_2 容易水解和氧化, 先对原料进行氯化处理, 并成功合成出稀土氯化物 DyCl_3 等, 然后在自制的垂直两温区晶体生长炉内, 用Bridgman法成功生长出透明的、尺寸为 $\Phi 10\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 的 $\text{Dy:KPb}_2\text{Cl}_5$ 单晶体, 如图7所示, 然后进行物化性能表征和光谱测试研究等.

CdSe 晶体的生长流程如图8所示, 在 CdSe 装料时加入适量 CrSe 和 FeSe 原料可掺入 Cr^{2+} 和 Fe^{2+} , 采用坩埚下降法获得的晶体照片图9所示.

以上所有晶体生长获得之后, 首先进行XRD测试, 验证其是否为目标物晶体, 以及是否为纯相. 将晶体研磨成粉末, 测试晶体中不同离子的浓度, 计算得到激

图5 (网络版彩图)采用提拉法生长的 Er,Pr:CaGdAlO_4 (a); 20at% Er:CaGdAlO_4 (b); 50at% Er:CaGdAlO_4 (c)和 CaErAlO_4 (d)晶体

图6 (网络版彩图)采用提拉法生长的 $\text{Er:SrLaGa}_3\text{O}_7$ (a); $\text{Er:SrGdGa}_3\text{O}_7$ (b); $\text{Nd,Er:SrGdGa}_3\text{O}_7$ (c)和 $\text{Er:SrLaGa}_3\text{O}_7$ (d)晶体

活离子和共掺敏化离子的分凝系数. 测试得到晶体的热膨胀系数、热导率等热学性能参数.

4 光谱性能研究

对生长获得的各个晶体进行切割、定向、加工, 详细测试各掺杂晶体的吸收光谱、上转换荧光光谱和

图4 (网络版彩图)采用提拉法生长的 Er:GGG 晶体(a)及加工的 Er,Pr:GGG (b); Er:GGG (c); Er,Pr:GGG (d)激光元件

图 7 (网络版彩图) Bridgman 法生长获得的 Dy:KPb₂Cl₅ 晶体^[37]

图 8 CdSe 晶体生长的流程图

图 9 (网络版彩图) 坩埚下降法生长获得的 Cr²⁺, Fe²⁺:CdSe 晶体照片

近红外、中红外波段的荧光光谱及衰减曲线, 对光谱进行 J-O 理论计算, 获得 Er³⁺, Ho³⁺, Dy³⁺ 等激活晶体的强度参数、跃迁线强度、振子强度、主要能级的荧

光分支比、跃迁几率、辐射寿命等, 通过计算还可获得吸收截面、发射截面、荧光寿命、量子效率、增益截面等光谱参数, 为下一步激光实验提供理论和数据支持. 例如, Er³⁺ 激活黄长石结构 ABC₃O₇ 晶体的光谱性能参数如表 3 所示, 几种 Er³⁺ 激活石榴石结构晶体的光谱参数对比如表 4 所示.

根据实现 2.5~3.0 μm 激光的要求, 对 Er:ABC₃O₇ 晶体的光谱参数进行对比、筛选, 从表 3 中优选出最适合进行激光性能测试的晶体类型为 30at%Er:SrGdGa₃O₇, Yb,Er,Pr:SrGdGa₃O₇ 和 Nd,Er:SrGdGa₃O₇ 等. 从表 4 可以看出, 与类似结构的晶体相比, Nd,Er:LuYSGG 具有更大的吸收截面, 非常有利于晶体对泵浦光的吸收, 再者由于该晶体在 ~1.54 μm 波段的荧光淬灭, 使得该晶体在 2.5~3.0 μm 波段的荧光增强, 非常有利于激光输出. 这几种晶体的激光性能测试正在进行中.

对于生长的 Er³⁺ 激活的镓酸盐和铝酸盐晶体, 分别重点研究了激活离子的浓度效应、共掺敏化离子的敏化机制以及退激活离子在抑制自终态问题方面的作用机制. 例如, 为了获得 GGG 晶体中激活离子 Er³⁺ 的最佳掺杂浓度, 生长了 10at%, 30at% 和 50at% Er³⁺ 激活的 GGG 晶体, 详细测试其吸收光谱、上转换荧光光谱、近红外和中红外波段的荧光光谱, 以及荧光衰减曲线等. 通过比较不同浓度 Er³⁺ 掺杂 GGG 晶体的光谱特性可知^[17,30]: 三种晶体的吸收峰、上转换荧光峰、近红外和中红外波段荧光峰的位置基本相似, 但强度不同, 具体说来, 随着 Er³⁺ 浓度的增加, 吸收峰强度以及中红外波段荧光峰强度随之增加, 吸收截面和发射截面增大. 与此同时, 随着 Er³⁺ 浓度增加, 上转换荧光强度以及近红外波段的荧光强度减弱. 通过比较 3 种 Er:GGG 晶体在 ⁴I_{11/2} 和 ⁴I_{13/2} 能级的寿命可知^[17,30]: 随着 Er³⁺ 浓度的增加, 两能级的寿命均降低, 但激光下能级寿命远大于激光上能级寿命, 造成了自终态瓶颈效应. 因此需要在 Er:GGG 晶体中共掺入退激活离子, 通过能级匹配和耦合作用, 设法加快下能级的粒子抽运速率, 降低其寿命, 降低激光阈值.

根据钪稀土离子的能级结构, 选择出与 Er³⁺ 激活晶体的泵浦波段吸收相吻合的稀土或过渡族离子作为敏化离子, 例如图 10 Cr-Er-Tm(Eu, Ho) 的敏化机理图中的 Cr³⁺, 从图中可以看出闪光灯泵浦 Cr³⁺ 从基态到 ⁴T₁ 激发态, 无辐射跃迁到 ⁴T₂ 和 ²E, 然后将能量传递到 Er³⁺, 所有受激发的 Er³⁺ 离子处于 ⁴I_{11/2} 态, 产生 ~3.0 μm

表 3 Er³⁺激活ABC₃O₇晶体的光谱性能参数

晶体类型	吸收截面σ _a at 980 nm (10 ⁻²¹ cm ²)	⁴ I _{13/2} 寿命 (ms)	⁴ I _{11/2} 寿命 (ms)	发射截面σ _e at 1534 nm (10 ⁻²¹ cm ²)	发射截面σ _e at 2710 nm (10 ⁻¹⁹ cm ²)	参考文献
15at%Er:SrGdGa ₃ O ₇	2.1	10.81	0.62	—	1.64	[40]
20at%Er:SrGdGa ₃ O ₇	1.91	11.62	0.62	2.04	1.69	[41]
30at%Er:SrGdGa ₃ O ₇	1.67	12	0.61	1.68	1.84	[42]
5at%Yb/15at%Er:SrGdGa ₃ O ₇	3.5	10.58	0.63	2.57	1.75	[40]
5at%Yb/15at%Er/0.15at%Pr: SrGdGa ₃ O ₇	3.6	1.02	0.44	—	2.57	[40]
5at%Yb/15at%Er/0.1at%Ho: SrGdGa ₃ O ₇	3.5	10.55	0.65	—	1.54	[43]
5at%Yb/15at%Er/0.1at%Eu: SrGdGa ₃ O ₇	3.4	6.87	0.63	—	2.18	[43]
20at%Er/0.1at%Pr:SrGdGa ₃ O ₇	1.95	1.1	0.51	—	2.27	[41]
20at%Er/0.2at%Ho:SrGdGa ₃ O ₇	—	6.35	0.55	—	1.92	[41]
5at%Nd,30at%Er:SrGdGa ₃ O ₇	—	淬灭	0.164	淬灭	—	[42]
20at%Er:SrLaGa ₃ O ₇	1.01	9.74	0.71	0.54	1.53	[19]

表 4 几种Er³⁺激活石榴石结构晶体的光谱参数对比^[44]

晶体类型	吸收截面σ _a (cm ²)	⁴ I _{13/2} 寿命 (ms)	⁴ I _{11/2} 寿命 (ms)	发射截面σ _e (cm ²)
50at%Er:YAG	—	0.12	7.25	3×10 ⁻²⁰ @2.936 μm
10at%Er:GGG	1.03×10 ⁻²⁰ @965 nm	1.06	8.77	7.24×10 ⁻¹⁹ @2.7 μm
35at%Er:GSGG	—	1.3	7.6	8.6×10 ⁻²⁰ @2.64 μm
20at%Er,0.3at%Pr:GYSGG	1.6×10 ⁻²¹ @968 nm	0.52	0.60	4.7×10 ⁻¹⁹ @2.79 μm
1at%Yb,10at%Er,0.1at%Ho:GYSGG	1.47×10 ⁻²¹ @967 nm	1.23	4.92	1.4×10 ⁻¹⁹ @2.794 μm
20at%Er:YSGG	1.56×10 ⁻²¹ @790 nm	0.57	2.06	1.02×10 ⁻¹⁹ @2.64 μm
5at%Nd,20at%Er:LuYSGG	5.25×10 ⁻²⁰ @808 nm	0.38	Quenched	1.84×10 ⁻¹⁹ @2.64 μm

图 10 Cr-Er-Tm(Eu, Ho)的敏化机理图^[45]

发射, 研究表明Cr³⁺可显著增强晶体对氙灯泵浦光的吸收和利用效率^[45,46]; 再如, 图11 Yb-Er-Pr的敏化机理图中的Yb³⁺, 研究表明它可以显著增强晶体

对LD泵浦光的吸收和利用效率^[40]. 在Er³⁺激活晶体中, 也可同时共掺与下能级有相近能级位置的稀土离子作为退激活离子, 例如图10中的Tm³⁺, Eu³⁺和Ho³⁺, 以及

图 11 (网络版彩图)Yb-Er-Pr的敏化机理图^[40]

图11中的 Pr^{3+} , 研究表明这些共掺的退激活离子与激活离子之间存在有效的能量传递, 使得基质晶体中激活离子获得合适的下能级寿命, 有助于提高中红外激光输出的效率和功率^[40,45]. 在研究工作中我们发现 Nd^{3+} 可同时实现敏化和退激活作用, 而且使得 $\sim 1.54\ \mu\text{m}$ 近红外波段的荧光淬灭, 非常有利于实现高效中红外激光输出, 图12给出Nd-Er的敏化机理图^[44]. 通过计算可获得上述各种敏化机制里敏化离子与激活离子之间、以及激活离子与退激活离子之间的能量传递效率^[40,44-46].

除了上述 Er^{3+} 激活 $2.5\sim 3\ \mu\text{m}$ 波段中红外激光晶体的光谱特性之外, 我们还研究了几种可实现 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 发光的晶体材料, 分别为 $\text{Dy}^{3+}:\text{YAlO}_3$, $\text{Dy}^{3+}:\text{KPb}_2\text{Cl}_5$, $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$ 和 $\text{Cr}^{2+}, \text{Fe}^{2+}:\text{CdSe}$ 晶体等. $2\text{at}\%\text{Dy}:\text{YAlO}_3$ 晶体的吸收光谱和荧光光谱如图13所示^[36], 从图13(a)中可以看出该晶体在 $1300\ \text{nm}$ 附近有最强的宽带吸收, 能与Nd:YAG的 $1319/1338\ \text{nm}$ 激光波长相匹配, 因此我们采用 $1300\ \text{nm}$ 光参量振荡器(OPO)激发测试了 $2.5\sim 3.5\ \mu\text{m}$ 波段的荧光光谱, 如图13(b)所示, 在该晶体上实现了 $2600\sim 3400\ \text{nm}$ 的超宽带荧光发射, 半峰宽达到 $520\ \text{nm}$. 与其他掺 Dy^{3+} 晶体的光谱参数对比, $\text{Dy}:\text{YAlO}_3$ 晶体光谱参数与已经实现激光输出的 $\text{Dy}:\text{CaGa}_2\text{S}_4$, $\text{Dy}:\text{BaYb}_2\text{F}_8$ 和 $\text{Dy}:\text{BaY}_2\text{F}_8$ 晶体相当^[36], 说明 $\text{Dy}:\text{YAlO}_3$ 晶体是潜在的、优秀的 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段的全固态激光增益介质. 与此类似, 采用 $1300\ \text{nm}$ 激发测试 $\text{Dy}^{3+}:\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ 晶体的荧光光谱, 如图14所

图 13 Dy:YAlO₃晶体光谱
(a) 室温下的吸收光谱; (b) 2.5~3.5 μm 波段的荧光光谱

图 14 (网络版彩图)Dy:KPB₂Cl₅晶体在1300 nm激发下的中红外荧光光谱

Cr²⁺,Fe²⁺:CdSe晶体在民用和军事上都具有广阔的应用前景。

在对2.5~5.0 μm 波段中红外激光晶体研究过程中,

图 15 (网络版彩图)Cr²⁺:CdSe晶体在1670 nm激发下的中红外荧光光谱

图 16 Cr²⁺, Fe²⁺:CdSe晶体在氙灯泵浦下的中红外荧光光谱

我们首次报道了一些新型的中红外激光晶体, 如 Yb,Er:GGG^[47], Er,Pr:GGG^[17], Yb,Ho:GGG^[20], Yb,Er,Pr:SrGdGa₃O₇^[40], Nd,Er:SrGdGa₃O₇^[42], Yb,Er,Eu:LaYSGG^[48], Nd,Er:LuYSGG^[44], Dy:YAlO₃^[36], Er,Pr:CaGdAlO₄^[35], CaErAlO₄^[49], Er,Ho(Eu):CaYAlO₄^[50] 和 Cr,Fe:CdSe等, 采用常用的商业化LD或氙灯激发这些晶体, 均首次获得了2.5~5 μm 波段的强荧光发射, 其中CaErAlO₄晶体是一种新型自激活中红外激光晶体材料。

5 激光性能研究

根据上述晶体生长和光谱性能研究筛选出适合进行激光实验的晶体类型, 定向、切割、加工出晶体样品, 采用激光原理和ABCD理论进行计算, 镀膜并设计

激光器腔镜,采用合适的泵浦源对生长的晶体进行激光性能测试研究.我们加工出 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times (1\sim 3)\text{ mm}$ 的Er:GGG和Er,Pr:GGG激光晶体器件,以及Er:GGG与GGG键合晶体器件,采用965 nm的半导体LD激光泵浦源抽运,进行 $2.5\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ 波段的激光性能的测试研究.图17为激光试验装置示意图,共振腔采用平凹腔结构^[9].在Er:GGG和Er,Pr:GGG晶体上获得的激光输出与吸收的泵浦能量关系曲线如图18所示,在Er,Pr:GGG晶体中实现了最大平均功率为354 mW的脉冲激光和324 mW的连续激光输出,斜效率分别为16.06%和15.18%,而相同实验条件下Er:GGG晶体获得最大平均功率为312 mW的脉冲激光和299 mW的连续激光输出,斜效率分别为14.32%和13.84%.与Er:GGG晶体相比,Er,Pr:GGG晶体输出功率和效率更高,说明共掺入退激活离子 Pr^{3+} 之后,自终态效应和竞争性发光得到有效抑制,有助于提高激光输出功效^[9,17].从图19的激光光谱中可以看出,激光输出波长为2704.7, 2794.2与2823.6 nm.

我们在0.6 mm厚的Er:GGG晶体中首次实现了单纵模微片激光输出,如图20和21所示,获得最大平均功率50.8 mW,激光输出波长在2704 nm附近,图22给出其光束质量图,通过测量得到光束传输因子 $M^2=1.46$ ^[51].采用974 nm LD (400 Hz, 脉宽为1 ms)泵浦Er:CaYAlO₄晶体器件,实现了平均功率为225 mW的脉冲激光输出,峰值波长2733 nm,光转换效率14.9%^[34,52].另外,我们对Er:GGG与GGG键合的晶体进行了激光性能测试研究,激光输出峰值波长为2824 nm,功率>1 W,明显高于未键合晶体Er:GGG的峰值功率580 mW.采用氙灯抽运尺寸为 $\Phi 6\text{ mm}\times 80\text{ mm}$ 的Er,Pr:GGG, Er:GGG和Cr,Er:YSGG等晶体,均实现了平均功率为瓦级的脉冲激光输出,最高为6 W,重频10 Hz,单脉冲600 mJ.

图17 (网络版彩图)激光实验装置示意图^[9]

图18 (网络版彩图) $\sim 2.8\text{ }\mu\text{m}$ 激光输出与吸收的泵浦能量之间的关系曲线

(a) 连续模式; (b) 脉冲模式^[9]

图19 Er,Pr:GGG晶体实现多波长激光输出^[9]

研究表明: 由于中红外光子能量较低, 因此晶体的声子能量越低越有利于抑制 $\text{Er}^{3+}:\text{I}_{11/2}$ 能级的无辐射跃迁, 从而提高激光输出功效. 镓酸盐和铝酸盐是氧化物里声子能量较低的材料, 上述开展的激光试

图 20 (网络版彩图)Er:GGG晶体在不同的重复频率和透过率下,吸收泵浦功率与激光输出功率的关系曲线

图 21 (网络版彩图)Er:GGG晶体的激光光谱图

验表明这类晶体是非常优秀的激光增益介质。

6 结论与展望

本文从理论和试验两个方面总结了近年来在2.5~5.0 μm 波段中红外激光晶体方面的研究工作,围绕2.5~5.0 μm 中红外波段激光,选择 Er^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} 激活的低声子能铝酸盐和镓酸盐等晶体,包括GGG, ABC_3O_7 ,

图 22 (网络版彩图)Er:GGG晶体在50.8 mW激光输出下的光束质量图

CaReAlO_4 , YSGG, YAlO_3 等, $\text{Dy}^{3+}:\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ 以及 Cr^{2+} , Fe^{2+} 掺杂的CdSe等晶体作为研究对象,进行了晶体生长、物化、光谱和激光性能等系统研究。

在光谱性能研究中,着重研究 Er^{3+} 激活离子的浓度效应,共掺敏化离子 Cr^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} 等的敏化机制以及退激活离子 Pr^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Eu^{3+} 等的作用机理及能量传递过程,计算获得敏化离子与激活离子之间、以及激活离子与退激活离子之间的能量传递效率。针对阻碍2.5~3.0 μm 激光输出的三大因素进行了相应的改进,成功增大了晶体的吸收泵浦效率、抑制了上转换和近红外波段的荧光发射等竞争性发光,同时增大了中红外波段的荧光发射,克服了 $\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁自终态瓶颈效应。通过比较晶体的光谱性能,优化出有利于实现中红外激光输出的晶体类型进行激光性能测试研究,在Er:GGG, Er,Pr:GGG, Er:Ca YAlO_4 , Cr,Er:YSGG等晶体上实现了2.5~3.0 μm 波段的脉冲激光或连续激光输出,并在Er:GGG晶体上首次实现单纵模微片激光输出。

通过以上这些研究,发现了一批优秀的中红外激光晶体,如Yb,Er:GGG, Er,Pr:GGG, Yb,Ho:GGG, Yb,Er,Pr:SrGdGa $_3$ O $_7$, Nd,Er:SrGdGa $_3$ O $_7$, Nd,Er:LuYSGG, Yb,Er,Eu:LaYSGG, Dy:YAlO $_3$, Er,Pr:CaGdAlO $_4$, CaErAlO $_4$, Er,Ho(Eu):CaYAlO $_4$ 和Cr,Fe:CdSe等晶体,具有潜在的应用前景。

参考文献

- 1 Sorokina I T. Crystalline mid-infrared lasers. Topics Appl Phys, 2003, 89: 255–351
- 2 孙敦陆, 罗建乔, 张庆礼, 等. 2.7 μm 激光晶体Yb,Er,Ho:GSGG的生长与光谱性能研究. 人工晶体学报, 2012, 41: 547–550
- 3 张冬燕, 王戎瑞. 高功率中红外激光器的进展. 激光与红外, 2011, 41: 14–18
- 4 阮鹏, 谢冀江. 中红外光参量振荡器的最新进展. 激光杂志, 2010, 31: 1–3

- 5 杨勇, 徐剑秋, 杭寅. $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 中红外激光器. 激光与光电子学进展, 2007, 44: 50–55
- 6 张利明, 周寿桓, 赵鸿, 等. Fe^{2+} 掺杂中红外固体激光器技术综述. 激光与红外, 2012, 42: 360–364
- 7 Dinerman B J, Moulton P F. 3- μm cw laser operations in erbium-doped YSGG, GGG, and YAG. *Opt Lett*, 1994, 19: 1143–1145
- 8 陈家康, 孙敦陆, 张会丽, 等. 2.7–3 μm 稀土激光晶体研究进展. 人工晶体学报, 2013, 42: 824–832
- 9 You Z, Wang Y, Xu J, et al. Diode-end-pumped midinfrared multiwavelength Er:Pr:GGG laser. *IEEE Photon Technol Lett*, 2014, 26: 667–670
- 10 罗建乔, 孙敦陆, 张庆礼, 等. 中红外激光晶体Er:YSGG的生长及LD泵浦的激光性能. 人工晶体学报, 2012, 41: 564–567
- 11 Chen J, Sun D, Luo J, et al. Performances of a diode end-pumped GYSGG/Er,Pr:GYSGG composite laser crystal operated at 279 μm . *Opt Express*, 2014, 22: 23795–23800
- 12 Shen B, Kang H, Chen P, et al. Performance of continuous-wave laser-diode side-pumped Er:YSGG slab lasers at 2.79 μm . *Appl Phys B*, 2015, 121: 511–515
- 13 Wang J, Cheng T, Wang L, et al. Compensation of strong thermal lensing in an LD side-pumped high-power Er:YSGG laser. *Laser Phys Lett*, 2015, 12: 105004
- 14 陈家康. 2.7–3 μm 新型抗辐射激光晶体Er:GYSGG的生长、敏化与退激活研究. 硕士学位论文. 合肥: 中国科学院合肥物质科学研究院, 2014. 1–7
- 15 Ma W, Su L, Xu X, et al. Effect of erbium concentration on spectroscopic properties and 279 μm laser performance of Er:CaF₂ crystals. *Opt Mater Express*, 2016, 6: 409–415
- 16 Basiev T T, Orlovskii Y V, Polyachenkova M V, et al. Continuously tunable cw lasing near 2.75 μm in diode-pumped Er³⁺:SrF₂ and Er³⁺:CaF₂ crystals. *Quantum Electron*, 2006, 36: 591–594
- 17 Wang Y, You Z, Li J, et al. Spectroscopic investigations of highly doped Er³⁺:GGG and Er³⁺/Pr³⁺:GGG crystals. *J Phys D-Appl Phys*, 2009, 42: 215406
- 18 Lv S, Zhu Z, Wang Y, et al. Spectroscopic investigations of Pr³⁺/Er³⁺:CaYAlO₄ crystal for 2.7 μm emission. *Optical Mater*, 2013, 35: 1623–1626
- 19 Wang Y, Li J, Zhu Z, et al. Bulk crystal growth, first-principles calculation, and optical properties of pure and Er³⁺-doped SrLaGa₃O₇ single crystals. *Cryst Growth Des*, 2016, 16: 2289–2294
- 20 Wang Y, Li J, Zhu Z, et al. Activation effect of Ho³⁺ at 284 μm MIR luminescence by Yb³⁺ ions in GGG crystal. *Opt Lett*, 2013, 38: 3988
- 21 Anthon D W, Pier T J. Laser-Pumped 3- μm Ho:YAG and Ho:GGG Lasers. In: OSA Proceeding on Advanced Solid-State Lasers. Salt Lake City, 1990. 251–253
- 22 Zavartsev Y D, Zagumennyi A I, Il'ichev N N, et al. Lasing and amplification in YSGG:Cr³⁺:Yb³⁺:Ho³⁺ crystal at self-limited transition ⁵I₆–⁵I₇ (λ ~2.9 μm). *Laser Phys*, 2001, 11: 1245–1248
- 23 Zhang H, Sun D, Luo J, et al. Growth and spectroscopic properties of the 2.9 μm Tm,Ho:LuYAG laser crystals. *Optical Mater*, 2015, 47: 490–494
- 24 Zhang P, Hang Y, Zhang L H. Deactivation effects of the lowest excited state of Ho³⁺ at 29 μm emission introduced by Pr³⁺ ions in LiLuF₄ crystal. *Opt Lett*, 2012, 37: 5241–5243
- 25 Djeu N, Hartwell V E, Kaminskii A A, et al. Room-temperature 34- μm Dy:BaYb₂F₈ laser. *Opt Lett*, 1997, 22: 997–999
- 26 Nostrand M C, Page R H, Payne S A, et al. Room-temperature laser action at 43–44 μm in CaGa₂S₄:Dy³⁺. *Opt Lett*, 1999, 24: 1215–1217
- 27 Jelínková H, Doroshenko M E, Jelínek M, et al. Dysprosium-doped PbGa₂S₄ laser generating at 43 μm directly pumped by 17 μm laser diode. *Opt Lett*, 2013, 38: 3040–3042
- 28 Hömmerich U, Nyein E E, Freeman J A, et al. Crystal growth and optical properties of Dy-doped potassium lead bromide (KPb₂Br₃). *J Cryst Growth*, 2006, 287: 230–233
- 29 潘其坤. 中红外固体激光器研究进展. 中国光学, 2015, 8: 557–566
- 30 王燕. 钪离子激活的Gd₃Ga₅O₁₂~3.0 μm 波段中红外激光晶体的研究. 博士学位论文. 福州: 中国科学院福建物质结构研究所, 2011. 1–12
- 31 苏静. Nd:YAG透明陶瓷的研制和新型激光晶体Er:YSGG的生长和光谱性能研究. 博士学位论文. 合肥: 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 2006. 60–65
- 32 Zhang Y, Yin X, Yu H, et al. Growth and piezoelectric properties of melilite ABC₃O₇ crystals. *Cryst Growth Des*, 2012, 12: 622–628
- 33 张园园. 无序黄长石ABC₃O₇系列晶体的生长和性质表征. 博士学位论文. 济南: 山东大学, 2012. 13–18
- 34 吕少珍. 稀土离子激活的CaYAlO₄/Gd₃Ga₅O₁₂激光晶体和LED荧光粉研究. 博士学位论文. 福州: 中国科学院福建物质结构研究所, 2014. 1–15
- 35 Zhu Z, Li J, You Z, et al. Benefit of Pr³⁺ ions to the spectral properties of Pr³⁺/Er³⁺:CaGdAlO₄ crystal for a 27 μm laser. *Opt Lett*, 2012, 37: 4838–4840
- 36 Wang Y, Li J, Zhu Z, et al. Mid-infrared emission in Dy:YAlO₃ crystal. *Opt Mater Express*, 2014, 4: 1104–1111
- 37 Wang Y, Li J, Tu C, et al. Crystal growth and spectral analysis of Dy³⁺ and Er³⁺ doped KPb₂Cl₅ as a mid-infrared laser crystal. *Cryst Res Technol*,

- 2007, 42: 1063–1067
- 38 孙丛婷, 薛冬峰. 无机功能晶体材料的结晶过程研究. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 1123–1136
- 39 Wang Y, Sun C, Tu C, et al. Applying the chemical bonding theory of single crystal growth to a $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ Czochralski growth system: Both thermodynamic and kinetic controls of the mesoscale process during single crystal growth. *CrystEngComm*, 2015, 17: 2929–2934
- 40 Xia H, Feng J, Wang Y, et al. Evaluation of spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}:\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ crystal for use in mid-infrared lasers. *Sci Rep*, 2015, 5: 13988
- 41 Xia H, Feng J, Wang Y, et al. The effects of Ho^{3+} and Pr^{3+} ions on the spectroscopic properties of Er^{3+} -doped $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ crystals used in mid-infrared lasers. *J Phys D-Appl Phys*, 2015, 48: 435106
- 42 Wang Y, Li J, You Z, et al. Enhanced 2.7 μm emission and its origin in $\text{Nd}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ crystal. *J Quant Spectrosc Ra*, 2014, 149: 253–257
- 43 Xia H, Feng J, Ji Y, et al. 2.7 μm emission properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}:\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ crystals. *J Quant Spectrosc Ra*, 2016, 173: 7–12
- 44 Wang Y, Li J, Zhu Z, et al. Dual function of Nd^{3+} in Nd,Er:LuYSGG crystal for LD pumped $\sim 30 \mu\text{m}$ mid-infrared laser. *Opt Express*, 2015, 23: 18554–18562
- 45 Wang Y, You Z, Li J, et al. Crystal growth and optical properties of Cr^{3+} , Er^{3+} , $\text{RE}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ($\text{RE}=\text{Tm, Ho, Eu}$) for mid-IR laser applications. *J Lumin*, 2012, 132: 693–696
- 46 Wang Y, You Z, Li J, et al. Spectroscopic analysis of $\text{Cr,Er:Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ crystals as candidates of potential xenon lamp pumped $\sim 2.7 \mu\text{m}$ laser. *Optics Commun*, 2012, 285: 650–654
- 47 Wang Y, You Z, Li J, et al. Spectroscopic analyses of $\text{Yb,Er:Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ crystal as a novel candidate of LD pumped $\sim 3.0 \mu\text{m}$ laser. *Mater Res Bull*, 2013, 48: 2969–2972
- 48 Wang Y, Li J, Zhu Z, et al. Impact of codopant ions on 2.5–3.0 μm emission of $\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ transition in Yb,Er,Eu:LaYSGG crystal. *J Quant Spectrosc Ra*, 2015, 167: 76–81
- 49 Zhu Z, Zeng H, Li J, et al. Growth, structure and spectral properties of a novel crystal CaErAlO_4 for 2.7 μm lasers. *CrystEngComm*, 2012, 14: 7423–7427
- 50 Lv S, Zhu Z, Wang Y, et al. Spectroscopic investigations of $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}:\text{CaYAlO}_4$ and $\text{Eu}^{3+}/\text{Er}^{3+}:\text{CaYAlO}_4$ crystals for 2.7 μm emission. *J Lumin*, 2013, 144: 117–121
- 51 You Z, Wang Y, Xu J, et al. Single-longitudinal-mode Er:GGG microchip laser operating at 27 μm . *Opt Lett*, 2015, 40: 3846–3849
- 52 Lv S, Wang Y, Zhu Z, et al. Role of Er^{3+} concentration in spectroscopic and laser performance of CaYAlO_4 crystal. *Optical Mater*, 2015, 42: 220–224

Bulk crystal growth and characterization of 2.5–5.0 μm mid-infrared laser crystals

WANG Yan, LI JianFu, YOU ZhenYu, XIA HouPing, ZHU ZhaoJie, XU JinLong & TU ChaoYang

Key Laboratory of Optoelectronic Materials Chemistry and Physics, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China

Mid-infrared waveband lasers have demonstrated important applications in the fields of atmosphere pollution monitoring, gas flow monitoring, ocean detection, laser medicine, military confrontation and basic scientific researches etc. In this paper, we review the research development of bulk crystal growth, physicochemical, spectral and laser properties of 2.5–5.0 μm waveband mid-infrared laser crystals in recent years. A series of gallate and aluminate crystals with low phonon energy were grown by the Czochralski method, such as Er^{3+} activated and rare earth ions co-doped $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG), $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$, $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$, CaYAlO_4 and CaGdAlO_4 crystals, Ho^{3+} activated and rare earth ions co-doped GGG crystals, as well as $\text{Dy}^{3+}:\text{YAlO}_3$ crystals, and 2.5–3.4 μm waveband emissions were obtained in these crystals. High quality $\text{Dy}^{3+}:\text{KPb}_2\text{Cl}_5$, $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$ and $\text{Cr}^{2+}:\text{Fe}^{2+}:\text{CdSe}$ crystals were grown by the Bridgman method, and 2.5–5.0 μm waveband emissions were obtained in these crystals. The physicochemical and spectral properties of the above crystals were studied systematically, with focus on analyses of the concentration effect of activated ions Er^{3+} , the sensitization mechanism of the co-dopant sensitized ions and the impact of the depopulated ions on the inhibition of self-termination effect. The fluorescence dynamic of the activated ions within the mid-infrared waveband, the energy transfer efficiencies between activated ions and co-dopant sensitization ions, as well as between the activated ions and co-dopant depopulation ions were calculated, and the energy transfer mechanism was discussed. Based on the results of spectroscopic investigations, the concentrations of Er^{3+} , the types and the concentrations the co-dopant sensitization ions were optimized in different kinds of crystals. The laser properties of Er^{3+} activated GGG, CaYAlO_4 crystals were presented. Finally, 2.7–2.8 μm multi-wavelength CW or pulsed lasers were achieved in $\text{Er}:\text{GGG}$, $\text{Er,Pr}:\text{GGG}$ and $\text{Er}:\text{GGG}/\text{GGG}$ composite crystals end-pumped by 965 nm LD or in $\text{Cr,Er}:\text{YSGG}$ crystals by Xenon lamp, furthermore, the single longitudinal mode microchip laser was achieved in $\text{Er}:\text{GGG}$ crystal for the first time.

mid-infrared laser crystals, crystal growth, spectral properties, laser properties, sensitization mechanism, energy transfer

doi: 10.1360/N092016-00155