

NÜYICHANZAGAJIASHILISHI

钕镜掺杂钐铍石榴石

JIGUANGJINGTI

激光晶体

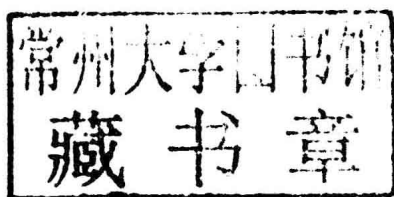
曾繁明 著



 吉林大学出版社

钕镜掺杂钇镓石榴石激光晶体

曾繁明 著



吉林大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

铽掺钕钐石榴石激光晶体 / 曾繁明著.
—长春: 吉林大学出版社, 2012. 6
ISBN 978-7-5601-8502-6

I. ①铽… II. ①曾… III. ①激光材料—晶体—材料
科学 IV. ①TN244

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 137567 号

书 名: 铽掺钕钐石榴石激光晶体
作 者: 曾繁明 著

责任编辑: 邵宇彤 责任校对: 唐万新
吉林大学出版社出版、发行
开本: 787×1092 毫米 1/16
印张: 7.5 字数: 200 千字
ISBN 978-7-5601-8502-6

封面设计: 林 雪
吉林市海阔工贸有限公司 印刷
2012 年 6 月 第 1 版
2012 年 6 月 第 1 次印刷
定价: 22.50 元

版权所有 翻印必究
社址: 长春市明德路 501 号 邮编: 130021
发行部电话: 0431-89580026/28/29
网址: <http://www.jlup.com.cn>
E-mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

前 言

激光材料是激光技术的核心和基础，具有里程碑的意义和作用。激光晶体材料用于制作固体激光器的工作介质，是固体激光技术及产业的基础支撑材料。掺钕钐石榴石激光晶体是性能优异的激光材料，可实现高功率激光输出，从 21 世纪初成为研究的热点。另外，随着波长在 $0.9-1.1\mu\text{m}$ 的高性能 InGaAs 激光二极管的发展，在高效高能二极管泵浦激光系统中，掺 Yb^{3+} 晶体材料的应用越来越广泛。本书对钕钐掺杂钐石榴石激光晶体生长及性能进行探讨。

全书共分六章，第一章介绍固体激光工作物质及激光晶体的研究进展，第二章介绍多晶原料合成及表征，第三章介绍晶体生长工艺，第四章介绍晶体完整性，第五章介绍晶体光谱性能，第六章介绍晶体激光性能。本书希望能够为从事本领域研究、开发、生产和应用的相关专业技术人员以及大专院校学生提供一定的参考。

在本书即将出版之际，谨向长春理工大学和吉林大学出版社对本书的出版所给予的大力支持表示衷心地感谢，并对本书中所引用的文献资料的作者致以诚挚的谢意！

激光晶体种类繁多、发展日新月异，由于作者水平和能力有限，时间仓促，书中难免有疏漏与不足之处，敬请专家和读者予以批评指正。

作 者

二〇一二年五月于长春

目 录

第一章 绪 论	1
§ 1.1 固体激光工作物质	1
§ 1.2 激光晶体的研究进展	4
§ 1.3 ND:GGG 激光晶体	10
§ 1.4 YB:GGG 激光晶体	13
§ 1.5 研究背景及意义	14
§ 1.6 主要研究内容	18
本章小节	18
第二章 多晶原料合成与表征	19
§ 2.1 化学原料及实验仪器	19
§ 2.2 固相法合成多晶原料	20
§ 2.3 液相共沉淀法合成多晶原料	22
§ 2.4 溶胶—凝胶法合成多晶原料	25
本章小节	37
第三章 晶体生长	38
§ 3.1 提拉法生长技术	38
§ 3.2 生长设备与装置	39
§ 3.3 晶体生长	42
§ 3.4 晶体生长工艺参数分析	45
§ 3.5 晶体的退火	52
§ 3.6 晶体生长中挥发物质的分析	52
§ 3.7 晶体 XRD 分析	57
本章小节	58
第四章 晶体完整性研究	59
§ 4.1 晶体开裂分析	59
§ 4.2 晶体组分过冷分析	65

§ 4.3 晶体位错分析	70
本章小节	72
第五章 晶体的光谱性能研究	73
§ 5.1 稀土离子光谱计算理论基础	73
§ 5.2 吸收光谱与荧光光谱的测量与计算	80
§ 5.3 ND:GGG 晶体光谱研究	82
§ 5.4 YB:GGG 晶体光谱研究	91
本章小节	93
第六章 晶体激光性能研究	94
§ 6.1 激光原理分析	94
§ 6.2 LD 泵浦 ND:GGG 晶体的激光性能测试	96
§ 6.3 灯泵浦 ND:GGG 晶体的激光性能测试	97
§ 6.4 LD 泵浦 YB:GGG 晶体的激光性能测试	99
本章小节	100

第一章 绪 论

上世纪 60 年代激光器的问世,开创了光学领域的崭新局面,促进了光电子技术的发展.激光技术是光电子技术的核心组成部分,而激光晶体是激光器的核心与基础.自 1960 年第一台红宝石激光器问世以后,人们对激光工作物质进行了广泛深入的研究与探索.固体激光晶体经历了 60 年代的起步,70 年代的探索,80 年代的发展过程,已从最初几种基质晶体发展到常见的数十种.作为固体激光器的主体,激光晶体是具有广阔发展前景的固体激光材料,已经发展成固体激光技术的重要支柱^[1].

50 多年来,激光理论、各类激光晶体材料和激光技术发展非常迅速,激光技术已在军事、科技和国民经济等方面得到了广泛应用.大量的固态激光器的基础研究工作是在 60 年代中期进行的,继红宝石激光晶体之后,出现了各类固态激光工作物质^[2],但是掺杂的离子晶体在当今有发展前途的激光介质中仍占有重要的位置.晶体结构的完整性、对称性和光谱特性参数,使其具有多种多样的性质^{[3]~[4]}.激光晶体的发展推动了现代量子电子学、光谱学和激光物理学的发展,并使激光科学技术日益显示出强大的生命力.

根据国外有关资料,世界激光器市场具有持续稳定增长的前景.多年来各国政府在拨款方面逐渐减少,迫使各企业努力开发民用产品,采用新技术和降低成本的措施,并结合用户市场的需求开发新产品,尤其自 1996 年以来,激光器市场,包括材料加工、医疗、通讯等迅速扩大,销售持续稳定增长.据 BCC 公司的统计表明,仅美国激光材料和元部件市场从 1996 年的 4.763 亿美元达到 2000 年的 7.653 亿美元,到 2008 年,已经突破 20 亿美元^[5].

§ 1.1 固体激光工作物质

激光工作物质是激光器的核心部件.根据工作物质的状态不同,可将激光器分为气体、液体、固体及等离子体等.而固体激光工作物质由于优异的性能而成为激光材料发展的重点.固体激光工作物质的基质有晶体、玻璃、陶瓷等,其中晶体和玻璃是应用最广的两种.基质材料为发光中心提供晶格场环境,可决定荧光线宽、荧光分支比、荧光寿命、发光效率等;其光学性能、机械性能和化学性能则对材料的实际应用有重要意义^{[6]~[7]}.

一、固体激光工作物质的特点

1. 良好的荧光和激光性能

为了获得较小的阈值和尽可能大的激光输出能量,一般要求材料在源辐射区交界有较强的有效吸收,而在激光发射波段上应无光吸收.要有强的荧光辐射,高的量子效率,适当的荧光寿命和受激发射截面等.

若材料的荧光线宽($\Delta\nu$)窄,则光泵浦阈值(E_0)小,这对连续器件有利,但对大功率、大能量输出的器件反而希望 $\Delta\nu$ 宽,以便减少自振,增加储能.因为谱线加宽会使阈值提高,但对同样粒子数反转,谱线加宽减少了放大的自发辐射损耗,在使用锁模技术时就得到较短的巨脉冲.晶体中离子的光谱宽度,除晶格畸变引起加宽外,主要是由激活离子和声子的相互作用(即基质晶格振动与激活离子中“发光电子”间的相互作用)所决定的.

较小的荧光寿命 τ 可以使光泵浦阈值降低,但同时限制了振荡能量的提高.所以光泵浦水平较低(接近阈值)的激光器要求 τ 较小,以便获得较低的光泵浦阈值和较大的振荡输出能量.但是对光泵浦水平较高的激光器要求 τ 大一些,以利于获得较多的粒子数反转,从而取得较大的振荡能量.

尽量大的荧光量子效率(η),宽的激发吸收带 $\Delta\nu_p$ 和高吸收系数 α_p ,吸收光谱和光源的辐射带尽可能的重叠,有利于充分利用泵浦光的能量.一般来说激活离子的荧光亮度随基质结合键能的加大而增强,电子-声子耦合系数越小,则荧光转换效率越大.

大的能量转换效率($\eta_l = \text{辐射光子数}/\text{吸收光子数}$),大的荧光分支比才能使吸收的激发能量尽可能地转化为激光能量.

基质的声子截止能量高,无辐射弛豫快,无辐射跃迁几率也是衡量激光工作物质的依据之一,这就要求基质在光泵浦区的透明度要高,并且在激光发射波段上无吸收.

2. 优良的光学均匀性

晶体内的光学不均匀性不仅使光通过介质时波面变形,产生光程差,而且还会使振荡阈值升高,激光效率下降,光束发散度增加.晶体的静态光学均匀性好,即要求内部没有杂质颗粒、包裹物、气泡、生长条纹和应力等缺陷,折射率不均匀性尽量小.同时要求该材料在光放大的作用下,不因热和电磁场强度的影响而破坏晶体静态光学均匀性.

激光晶体还必须有良好的热稳定性.激光器在工作时,由于激活离子的无辐射跃迁和基质吸收光泵的一部分能量而转化为热能,同时由于吸热和冷却条件不同,在激光棒的径向就会出现温度梯度,从而导致晶体光学均匀性降低.

3. 良好的物理化学性能

要求热膨胀系数小,弹性模量大,热导率高,化学价态和结构组分稳定,

还有良好的光照稳定性等。此外,还要求晶体易于加工,容易制成大尺寸、光学均匀性良好的单晶。

二、固体激光工作物质的分类

1. 激光晶体^{[8]~[9]}

(1) 掺杂激光晶体

绝大部分激光晶体都是掺杂激光晶体,它是由激活离子和基质晶体两部分组成。激光晶体的研究其本质是为各种激活离子提供合适的晶格场,使之产生所需要的受激辐射。常用的激活离子绝大部分是过渡金属离子和稀土金属离子。过渡金属离子的 3d 电子没有外层电子屏蔽,在晶体中受周围晶格场的直接作用,因此在不同类型的晶体中,其光谱有很大差异。三价稀土离子的 4f 电子被 5s 和 5p 外壳层电子所屏蔽,这种屏蔽作用减少了周围晶场对 4f 电子的作用,但晶场的微扰作用使本来禁戒的 4f-4f 跃迁成为可能,产生吸收较弱和宽度较窄的吸收线,而 4f 到 6s, 6p 和 5d 的宽吸收带处于远紫外区,因而这类激活离子对一般光泵吸收效率低,为了提高效率必须采用一定的技术,如敏化技术、提高掺杂浓度等。但在具体的无序结构的基质晶体中,稀土离子之间的谱线较宽,有利于对泵浦光源的吸收。高掺杂浓度时,由于稀土离子间的能量作用,导致荧光的浓度猝灭效应。若掺杂的稀土离子在基质晶体中形成“孤岛”结构,可以减少发光中心之间的相互作用,减少荧光猝灭效应,提高发光效率。

激光晶体对基质晶体的要求是其阳离子与激活离子半径、电负性接近,价态尽可能相同,物理化学性能稳定和易生长出光学均匀性好的大尺寸晶体。符合上述要求的基质晶体主要有氧化物和氟化物晶体两大类。

常见的氧化物激光晶体有: LiNbO_3 , Al_2O_3 , YVO_4 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, CaWO_4 等。其中 $\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 常用作连续激光器和大功率激光器的工作物质。 $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ 具有较宽的吸收线宽,发射截面大,泵浦阈值低,特别适合用半导体激光器泵浦。

常见的氟化物激光晶体有: LiYF_4 , MgF_2 , CaF_2 , BaY_2F_8 等。其中 $\text{Nd}:\text{LiYF}_4$ 晶体较为重要,该晶体荧光谱线宽,荧光寿命长,热效应小,适于在单模、高稳态工作,是超短脉冲激光器的优选品种。

(2) 自激活激光晶体

当激活离子成为基质的一种组分时,称为自激活晶体。在通常的掺杂型晶体中,激活离子浓度增加到一定程度时,就会产生浓度猝灭效应,使荧光寿命下降。但是在自激活激光晶体中,虽然掺杂离子含量很高,但荧光寿命并未产生明显下降。由于激活离子浓度高,很薄的晶体就可以得到足够大的增益,这使得它们成为高效、小型化激光器的晶体材料。主要的自激活激光晶体有 $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$, $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Na}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 等。

(3) 色心激光晶体

色心激光晶体是由束缚在基质晶体格点缺位周围的电子或其它元素离子与晶格相互作用形成发光中心, 由于束缚在缺位中的电子与周围晶格间存在强的耦合, 电子能级显著加宽, 使吸收和荧光光谱呈现连续的特征, 因此, 色心激光器可实现可调谐激光输出. 目前色心晶体主要由碱金属卤化物的离子缺位俘获电子形成色心, 最主要的是 LiF, KF 等晶体.

(4) 半导体激光晶体

半导体激光器是指以半导体晶体为工作物质的一类激光器, 常用的半导体激光晶体有 AlGaAs, InGaAlP, InGaAs 和 InGaAsP 等.

2. 激光玻璃

激光玻璃易制成光学质量高的大型元件, 能均匀掺入高浓度的激活离子, 获得高的激光效率等优点. 已成为大能量、高功率固体激光器最重要的激光工作物质. 在玻璃基质中, 掺钕的激光玻璃性能最好. 掺钕的激光基质玻璃有硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、氟化物玻璃、氟磷玻璃等多种.

3. 激光陶瓷

早在 1964 年就有人开始了激光陶瓷的研究, 然而相对于激光晶体与激光玻璃来, 这类研究工作是零星的, 直至 1995 年 Nd:YAG 制成陶瓷激光材料, 其研究才取得了突破, 已制备出性能与晶体相当的或在某些性能上优于晶体的高透明陶瓷激光材料, 达到了实用的要求. 对激光陶瓷的研究, 至今只在约 9 种基质材料 5 种激活离子的组合物上进行, 这类研究正在成为固体激光工作物质探索的一个新的热点. 目前, 对激光陶瓷材料的研究工作已在: 氧化物激光陶瓷、倍半氧化物激光陶瓷、氟化物激光陶瓷及 II-VI 族化合物激光陶瓷等多个方向展开.

§ 1.2 激光晶体的研究进展

激光诞生的理论基础可以追溯到 1916 年 A. Einstein 提出的受激辐射概念^[10]. 1954 年 C. H. Townes 等将这一概念应用到微波放大与振荡^[11].

1958 年, Schawlow 和 Townes 首次描述了光频波段产生激光作用的条件, 概括地讨论了理论原理, 提出选择激活介质和激励方法的具体设想, 并且注意到了掺杂稀土离子介质在这方面应用的可能性^[12].

1960 年夏, T. Maiman 在《自然》杂志上报道了人造红宝石 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) 脉冲激光器, 其发射波长为 694.3nm^[13]. 继红宝石激光器后, 同年 Sorokin 和 Stevenson 报道了掺 U^{3+} 的 CaF_2 晶体激光器^[14]. 与第一台三能级运转的晶体激光器不同, 该激光器已属于四能级系统, 液氮温度下的发射波长接近 2.6 μm . 1961 年, 他们又用 $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ 晶体得到可见波段 ($\sim 0.7\mu\text{m}$) 的受激激光发射^[15]. 这样, Sm^{2+} 成为第一种激光稀土离子. 之后, 稀土离子, 尤

其是三价稀土离子作为受激发射的激活离子在激光晶体中占据了重要的位置。在这方面, П. П. Феофилов 等人所进行的各种介质中稀土离子光谱性质的基础研究对稀土离子在激光器的应用起到了极大的促进作用^{[16]~[17]}。

20 世纪六七十年代是探索新型激光晶体的主要阶段。1961 年, Johnson 和 Nassu 研制成功以 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 为工作物质的第一台连续激光器, 自此, 稀土激活离子便大大显示出其优良的性能。 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ 激光器能在室温下发射约为 $1\mu\text{m}$ 的激光, 激励阈值极低^[18]。目前 Nd^{3+} 离子已成为激光晶体中最常用的激活离子之一。

1962 年出现了 $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$ 晶体的连续受激发射和红宝石脉冲激光器^[19]。1963 年, L. F. Johnson 等人使用 $\text{Ni}^{2+}:\text{MgF}_2$ 晶体, 首次实现了低温条件下的固态可调谐激光运转^[20]。Johnson, Dietz 和 Guggenheim 等人的研究表明, 在一些掺有二价铁离子的晶体中, 电子振动能级跃迁也可以引起感应发射^[21]。接着, 发现了掺钕钇铝石榴石($\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$)^[22], 这是一种性能优良、高效率、低阈值的激光晶体。1979 年, J. C. Walling 发现了金绿宝石($\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$), 首次实现了室温下固态可调谐激光输出^[23]。

上述受激发射均取决于激活离子电子能级间的跃迁。同时, 这一时期也对如何提高激光器效率进行探索, 研究了应用敏化原理以改善激光器的振荡参数。Ю. К. Воронько, В. В. Осико, А. М. Прохоров 和 А. А. Каминский 采用另一种方法来提高晶体激光器的效率, 即所用基质晶体不是简单化合物而是混合无序系统化合物, 即固溶体^{[24]~[25]}。

80 年代初, 基质晶体已从最初几种发展到常见的几十种, 出现了如 $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[26], $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ^[27], $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ ^[28] 和 $\text{Cr}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$ ^[29] 等一系列重要的可调谐激光晶体。到了 80 年代中期, 激光二极管(LD)作为泵浦源引入激光器, 大大提高了激光器的输出效率, 促进了激光技术的飞速发展。LD 泵浦激光器是利用激光二极管作为泵浦源来激励激光晶体, 产生激光振荡。与传统灯泵浦相比, LD 泵浦技术具有明显优势: 可使用小尺寸晶体, 而且激光棒的热负荷低。这是由于 LD 泵浦减少了灯泵浦时高能量存储和随后带来的激光棒内在热。

在这个时期, $\text{Nd}:\text{YAG}$ 仍是相当重要的激光晶体, 因为早期的 LD 输出功率只有几十毫瓦, 还不能马上形成对闪光灯泵浦 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 激光器的威胁。

进入 90 年代, 形势开始变化, 进入高功率 LD 泵浦的时代, LD 输出功率已经提高了几十倍, 达到数十瓦, 如 InGaAs 量子阱连续激光输出功率已打破了 10W 界限, 达到 10.6W。半导体激光器本身已可达到大功率激光输出, 但为什么人们不直接利用它而是要用它去泵浦其它晶体材料获得激光输出呢? 因为半导体激光器还存在着某些问题: ①光束质量、模式太差, 难于满足激光应用的要求; ②半导体激光器波长不确定; ③可见光区的 LD 输出功率还不

够大；④频率不可调谐限制了其应用范围^{[30]~[32]}。

总之，半导体激光器不能满足社会的需求，多样化的固体激光器仍是研究的热点。LD泵浦源的发展促进了激光晶体和激光技术的发展，掀起了一场探索新型激光晶体和重新评价现有激光晶体的热潮。例如，早在1966年，J. R. Oconner发现了Nd:YVO₄^[33]，但由于这种晶体不易长成大晶体，而且热导率小，所以在灯泵浦时代没有引起人们的重视。后来由于使用LD作为泵浦源，Nd:YVO₄晶体重新获得重视和大量使用^{[34]~[38]}。这是由于Nd:YVO₄晶体在808nm吸收峰处的半峰宽较大，可与AlGaAs激光二极管的808nm发射波长相匹配，使得它在中小功率激光器方面得到广泛应用。

目前，人们已研制出数百种激光晶体。其中，常用的有红宝石(Cr: Al₂O₃)、钛宝石(Ti: Al₂O₃)、掺钕钇铝石榴石(Nd: Y₃Al₅O₁₂)、掺钕钨酸钇(Nd: KGW)、掺镱氟化钙(Dy: CaF₂)、四硼酸铝钕(NdAl₃(BO₃)₄)等晶体。近年来，由于新的激光晶体的不断出现以及非线性倍频、差频、参量振荡等技术的发展，利用激光晶体得到的激光已涉及紫外、可见光到红外谱区，并被成功地应用于军事技术、宇宙探索、医学、化学等众多领域。例如，在各种材料的加工上，晶体产生的激光大显身手，特别是对于超硬材料的加工，它具有无可比拟的优越性。比如，同样是在金刚石上打一个孔，用传统方法需要2h以上的时间，而用晶体产生的激光连0.1s的时间都不用。此外，用激光进行焊接，可以高密度地把很多电子元件组装在一起，并能够大大提高电路的工作可靠性，从而大幅度地减小电子设备的体积。激光晶体还可以制成激光测距仪和激光高度计，进行高精度的测量。令人兴奋的是，法国天文台利用具有红宝石晶体的装置，首次实现了对同一颗人造卫星的跟踪观察实验，精确地测定了这颗卫星到地面的距离。

80年代后期，作为泵浦源的激光二极管(LD)的飞速发展给激光晶体的研究带来复苏。LD泵浦晶体激光器的高效率、高质量、长寿命、小型化、高可靠性以及导致激光器实现全固化等优越性，引起了学术界、产业界和军方的高度重视。近年来围绕应用要求掀起了一场探索新型激光晶体和重新评价现有激光晶体的热潮。研究工作主要集中在以下几个方面^{[40]~[45]}。

一、可调谐激光晶体

近年来可调激光晶体是探索激光晶体的另一热点。早在激光发展的初期，贝尔实验室的L. F. Johnson就提出利用声子终端技术获得可调谐激光。早期可调谐激光的探索主要集中在掺V²⁺、Co²⁺、Ni²⁺的氟化物和个别氧化物晶体上。但除Co²⁺:MgF₂和Ni:MgO等少数晶体外，大部分晶体需在低温下工作，因此其发展受到限制。1979年J. C. Walling等利用Cr³⁺:BeAl₂O₄晶体在室温下获得了可调谐激光，激起了探索可调谐激光的热潮。1982年P. Tkenyon等根据八面体配位场中Cr³⁺离子的能级图研究了晶场参数D_q/B

与荧光光谱的关系,提出了晶体分类的依据。

上世纪 80 年代后期 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体在室温下实现了可调谐激光,将可调谐晶体的探索推向一个新的高潮,发现了一系列新的可调谐晶体,其中 Cr^{3+} 掺杂的各种石榴石晶体和 Cr^{3+} 掺杂的 LiCaAlF_6 ($\text{Cr}:\text{LiCAF}$) 和 LiSrAlF_6 (LiSAF) 晶体引起了人们广泛的兴趣,后两种晶体分别获得了 700~830nm 和 800~1000nm 的可调谐激光。与 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体相比,这些晶体的泵浦带处在 600~700nm 之间,可以用 AlGaInP LD 泵浦,不仅提高了效率,而且使可调谐激光器进入了全固化时代,增加了其应用中的竞争能力。

除了弱晶场晶体中 Cr^{3+} 的宽带可调谐激光外,1988 年发现了 Cr^{4+} 离子在 Mg_2SiO_2 和 YAG 晶体中的可调谐激光,它们的调谐范围分别在 1.1~1.3 μm 和 1.39~1.51 μm 。此后又发现了一批掺 Cr^{4+} 离子的在近红外具有宽带荧光的晶体,并且以 Ti^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Cr^{4+} 为激活离子的激光晶体可能把调谐范围从 700nm 延伸到 1800nm。

在近紫外,基于 Ce^{3+} 离子振动加宽的 5d-4f 跃迁的激光作用,在 LaF_3 、 YLiF_4 、 LuLiF_4 、 LiCaAlF_6 和 LiSrAlF_6 等晶体中获得调谐激光。如利用 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 四倍频的 266 μm 激光泵浦 $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSAF}$ 晶体获得峰值在 290nm,调谐范围在 285~297nm 的激光。由于可调谐晶体激光器的飞速发展,70 年代广泛应用的可调谐染料激光器已完全被取代,并成为参量振荡器的有力竞争者。

二、新波段激光晶体

开拓新波段以适应多种应用的要求一直是激光晶体的研究方向。如 Nd^{3+} 离子 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁的 1.3 μm 波段激光接近光纤零色散和处于光纤低损耗区。尤其是 $\text{Nd}:\text{YAP}$ 晶体,由于 Nd^{3+} 离子在 YAP 晶体中的跃迁截面是 YAG、YLF 等晶体的 2.4 倍以上;灯泵浦的 1.34 μm 连续激光已获得 195.8W,脉冲输出已达 5.1J/脉冲,这种晶体能用 GaAlAs 激光泵浦。 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁的 2.0 μm 波段激光和 Tm^{3+} 离子 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁的 1.9 μm 波段和 Er^{3+} 离子 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 跃迁的 1.5~1.6 μm 波段激光,处于人眼安全波段。 Er^{3+} 离子 $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁的 2.7~2.9 μm 波段激光和 Ho^{3+} 离子 $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ 跃迁的 3.0 μm 波段激光处于 OH 强吸收区,是精细外科手术理想的工作波段。这些激活离子均为镧系元素,因而它们几乎都能掺入激光晶体,尤其重要的是 $\text{Ho}^{3+}:\text{YAG}(\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+})$; YAG 和 $\text{Er}^{3+}:\text{LYF}$ 晶体都能用工作波段处在 780~810nm 的 GaAlAs LD 泵浦,其中 $\text{Er}^{3+}:\text{LYF}$ 晶体用 970nm 的 In-GaAsLD 泵浦比用 800nm 的 GaAlAs 泵浦能获得更高的效率。近年来用 LD 泵浦的这些新波段晶体激光器已在实际的应用中引起了人们的广泛注意。

除了近红外到中红外波段的激光晶体外,可见光波段的激光晶体一直是人们关注的研究课题。但是这一波段激光晶体的发展存在一定的困难。主要是泵浦效率较低、激光上能级的寿命较短、荧光分布在多个跃迁通道以及有

些激光终止在基态. 一些以镧系元素为激活离子的可见波段的激光晶体大部分激光工作在低温区. 值得一提的是近年来在 $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ 晶体中在室温下用脉冲持续时间为 $5\mu\text{s}$ 的 Xe 灯通过荧光变换器将 Xe 的紫外辐射转换成深蓝色辐射, 这不仅避免了 Xe 灯中紫外辐射在基质中诱发色心, 而且将其转换成有用的泵浦辐射. 这些措施有效地提高了泵浦效率, 从而在室温下获得 120mJ 的暗红色的 746.9nm 的激光, 效率达 0.16%.

三、适合 LD 泵浦的激光晶体

与泵浦灯比较, LD 的显著特点是具有很强的光谱和空间亮度、高的电光转换效率、长的寿命和输出辐射在时间波形上有更大的灵活性. 目前 LD 的发光波长已从紫色延伸到中红外, 作为泵浦用的 GaAlAs、AlGaIn 和 InGaAs 激光二极管的发射波长分别处于 797~810nm、670~690nm 和 940~990nm, 它们分别处在钕(Nd^{3+})、铥(Tm^{3+})、铥(Ho^{3+})、铬(Cr^{3+})和铒(Er^{3+})的离子激光晶体的主吸收带.

从晶体材料固有的特性着眼, 作为激光晶体首先要考虑激活离子的荧光寿命(τ)和跃迁截面(σ), 这对 LD 泵浦的激光晶体也不例外, 因为脉冲和连续激光的阈值分别与 σ 和 $\sigma\tau$ 成反比. σ 和 $\sigma\tau$ 大的晶体容易实现激光振荡. 在相同的输入下能得到较大的输出, 这对连续激光器是非常重要的. 但对大能量和大功率的脉冲激光器而言, 大器件容易起振, 不利于储能, 从而限制了器件能量和功率的提高. 荧光寿命长的激光晶体能在亚稳能级上积累起更多的粒子. 增加了储能, 有利于器件输出功率或能量的提高. 因而不论对大能量、大功率器件还是连续激光器都是有利的.

表 1-1 中给出一些激光晶体 σ 、 τ 和 $\sigma\tau$ 的值, 从这些值可以把表 1-1 中的晶体分为两类: 一类具有较大的 σ 值($\sigma>10\times10^{-20}\text{cm}^2$); 另一类反之($\sigma<10\times10^{-20}\text{cm}^2$).

表 1-1 一些激光晶体的荧光和光谱特性

Tab. 1-1 Fluorescent and spectroscopy property of some laser crystals

Crystal	Fluorescent lifetimes $\tau(\mu\text{s})$	Transition cross section $\sigma(\times10^{-20}\text{cm}^2)$	Fluorescent width $\Delta\lambda(\text{cm}^{-1})$	width of absorption band $\Delta\lambda(70\%\text{nm})$
Nd:YAG	230	40	6.5	5.5
Nd:GGG	240	20	8.0	8.0
Nd:YVO ₄	98	100	6.9	24
Nd:LNA	260	4	18	22
Nd:GGG(Ca, Zr)	230	7	18	14
Nd:YLF	520	30	10.0	2.0

从表 1-1 中可以看出, Nd:YLF 不仅荧光寿命长,而且荧光寿命和跃迁截面乘积的值也大,因而在大能量和大功率脉冲激光器或者连续激光器中均是

较理想的候选者。但是考虑到 LD 的发光带宽和发射波长的温度系数后, 激光晶体具有较宽的吸收带是非常重要的。

因为这不仅有利于激光晶体对泵浦光的吸收, 而且放松了泵浦 LD 温度控制的要求。对需要多管泵浦的高功率 LD 泵浦的固体激光器来说, 降低了对管子发射辐射波长一致性的要求。如表 1-1 给出了一些晶体中钕离子 ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$ 、 ${}^2\text{H}_{9/2}$ 跃迁的吸收带的宽度 $\Delta\lambda(70\%)$ (即吸收最大值 70% 处的全宽度), 可以看出, 尽管 Nd:YLF 是大能量大功率和连续激光器的理想的晶体材料, 但其吸收带宽度仅 2.0nm, 与 LD 发光的光谱宽度相当, 所以 LD 结温度变化将引起泵浦效率的变化, 从而导致激光输出变化。对表中最后 3 种晶体由于吸收带的宽度大于 14nm 以上, 所以即使结温有一定变化, 仍保持在晶体的吸收带内使得激光输出变化不大。吸收带宽度对激光器的影响可以从文献^[2]报道的实验结果说明。该文利用直径 5mm、长 4~5mm 的激光晶体在端泵技术下, 用发射波长 805~815nm 和 798~804nm 的 SDL-340 型 LD 来泵浦吸收带峰值处在不同波长的各种激光晶体。为了避免改变 LD 驱动电流引起输出辐射波长的变化, 利用可变光密度的中性滤光片来改变泵浦的输入功率, 各种晶体在同一个激光器上, 通过改变 LD 的工作温度 (改变了 LD 输出辐射的波长), 检测光学效率 (激光输出功率与射入到晶体上泵浦功率之比) 的变化值。

四、高功率连续和高平均功率的激光晶体

随着激光在加工应用上的发展, 迫切需要输出千瓦级的连续或高平均功率的激光器。晶体激光器输出的 $1\mu\text{m}$ 左右的激光比 $10.6\mu\text{m}$ 的 CO_2 激光的加工效率高得多。因此, 发展高功率连续和高平均功率的激光晶体已成为科技界和产业界关注的问题。这类晶体除了要能获得高的转换效率外, 还要求晶体具有优良的热光特性和热机械性能。晶体的热导率要大, 热膨胀系数和折射率温度系数要小, 此外要便于得到光学均匀性好的大晶体。

Nd:YAG 晶体是发展千瓦级高功率连续和高平均功率的激光晶体, 但这种晶体中钕离子对泵浦灯的利用率很低。80 年代前期前苏联科学院的学者发现 Nd:GSGG 的效率比 Nd:YAG 高, 尤其是在这种晶体中再掺入 Cr^{3+} 能有效地起到敏化剂的作用而进一步提高了效率。加拿大 Lumonico 公司 6 根串接输出达 2300W。利用板条状激光晶体可以改善它的热负荷能力。另外, 让激光束在这种晶体中的一对冷却面沿 Z 字形通过晶体, 使入射的光束遭受几乎平均的折射率的影响。美国通用电器公司研究发展中心用 2 根闪光灯输入 17kW, 从 $6.3 \times 25 \times 203\text{mm}$ 的 Nd:YAG 板条一级振荡得到 1000W 输出。近来, 柏林激光所的 H. Weber 等利用 $7 \times 26 \times 191\text{mm}$ 的 Nd:YAG 板条一级振荡得到 860W, 加一个放大级输出 1570W, 加第二个放大级获得 2260W 输出。除了 Nd:YAG 外, Nd:GGG 也是这种激光器工作物质的候选者。日本住友公司利用 $9.5 \times 55 \times 201\text{mm}$ 的 Nd:GGG 得到 830W 输出, 器件效率 1.8%。

随着 LD 的发展，在 $4\times16\times90\text{mm}$ 的 Nd:YAG 板条中已用 LD 泵浦得到了 1000W 的输出. 与灯泵相比晶体尺寸显著缩小，这样大小尺寸对大多数晶体来说都有可能达到. 因而用 LD 泵浦的高功率连续和高平均功率激光晶体的探索是一项有待开展的研究工作.

§ 1.3 Nd: GGG 激光晶体

Nd^{3+} 离子是一种用于激光介质的稀土激活离子^[47]，属于四能级系统，如图 1.1 所示，基态能级是 $^4\text{I}_{9/2}$ ，当钕离子吸收了光泵的能量后，从基态跃迁到很宽的吸收带中，然后以非辐射跃迁的方式落到 $^4\text{F}_{3/2}$ 能级上，此能级寿命较长，很容易实现它与 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级之间的粒子数反转，造成对 $1.06\mu\text{m}$ 光的增益作用. 钕离子受激辐射后从 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级通过非辐射跃迁的方式回到基态. 表 1-2 列出掺 Nd^{3+} 离子的激光晶体及其主要性能.

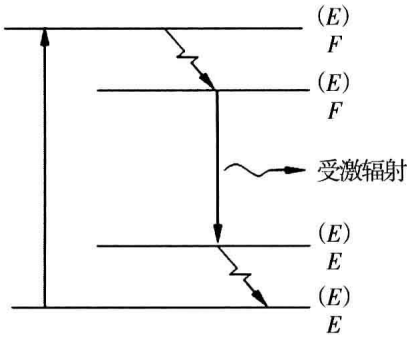


图 1.1 四能级结构

Fig. 1.1 Structure of four-level energy

表 1-2 主要掺 Nd^{3+} 激光晶体的物理性能

Table 1-2 physical properties of Nd^{3+} doped laser crystal

晶体	离子浓度 (at%)	荧光寿命 τ_{rad}	荧光线宽 $\Delta\lambda$	发射截面 σ_{emi}	发射波长 λ_{emi}
	$(10^{20} \text{ ions cm}^{-3})$	(μs)	(nm)	(10^{-20} cm^2)	(μm)
Nd:YAG	1	255	0.5	46	1.064
Nd:GGG	1	250	0.3		1.062
Nd:GSGG	1.65	240	1.6	42	1.061
Nd:CNGG	2	161	14.7	13	1.062
Nd:YAP	1	150	1.0	46	1.079
Nd:LMA	10	315	1.2	32	1.054

晶体	离子浓度 (at%)	荧光寿命 τ_{rad}	荧光线宽 $\Delta\lambda$	发射截面 σ_{emi}	发射波长 λ_{emi}
Nd:BEL	1.45	131	3.5	20	1.070
Nd:YVO ₄	1	92	0.8	300	1.064
Nd:FAP	1	250	0.8	50	1.063
Nd:YLiF ₄	2	480	1.3	30	1.050
Nd:LiNbO ₃	1	85	2.3		1.085
Nd:YAB	~4	50	2.0	50	1.052
Nd:LSB	~10	120		22	1.064

钆镓石榴石 ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) 空间群为 $Oh(10)-Ia3d$, 属立方晶系, 其晶格常数为 $12.377\text{\AA}$. 它的分子式结构又可写成 $\text{Gd}_3^{3+}\text{Ga}_2^{3+}(\text{Ga}^{3+}\text{O}_4^{2-})_3$. 它的结构模型如图 1.2 所示, 其中 A、B、C 分别代表三种格位. 在单位晶胞中有 8 个 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 分子. 一共有 24 个钆离子, 40 个镓离子, 96 个氧离子. 其中每个钆离子各处于由 8 个氧离子配位的十二面体 C 格位, 16 个镓离子各处于由 6 个氧离子配位八面体 B 格位, 另外 24 个镓离子各处于由 4 个氧离子配位的四面体 A 格位. 八面体的镓离子形成体心立方结构, 四面体的镓离子和十二面体的钆离子处于立方体的面等分线上.

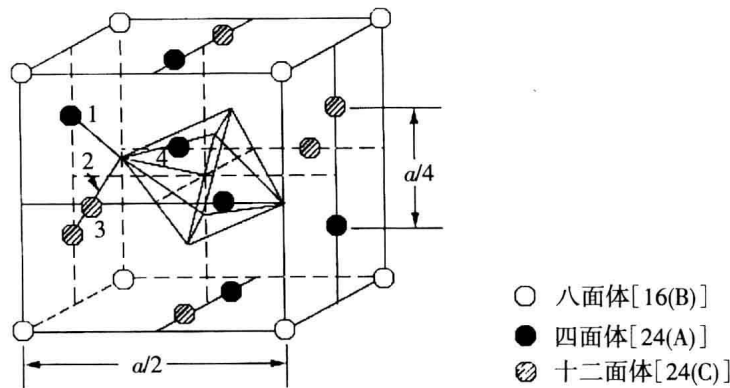


图 1.2 GGG 晶体结构模型

Fig. 1.2 Structure model of GGG crystal

钆镓石榴石中 Gd^{3+} 离子和稀土离子的半径比较接近, 使得可以在十二面体格位中有可能掺入一定数目的作为激活离子的任何三价稀土离子, 如: Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} . 而且还可以在八面体格位接受额外的作为敏化离子用的三价过渡金属离子, 如 Cr^{3+} 、 V^{3+} 、 Mn^{3+} 和 Fe^{3+} . 目前, 在上述的掺杂中以 Nd:GGG 最为流行. 结晶学性质详见表 1-3.