

四价铬离子可调谐激光器研究的进展

张国威

(北京理工大学工程光学系,北京,100081)

徐天华

(西南技术物理研究所,成都,610041)

摘要: 本文主要介绍了两种掺四价铬离子(Cr^{4+})可调谐激光器——掺 Cr^{4+} 镁橄榄石激光器和掺 Cr^{4+} 钇铝石榴石激光器的进展,着重叙述了其光谱特性和激光特性,并对正发展中的几种新的掺 Cr^{4+} 激光材料做了简要的评述。

关键词: Cr^{4+} 离子可调谐激光器 $\text{Cr}^{4+} : \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ $\text{Cr}^{4+} : \text{YAG}$

Advances in the tunable Cr^{4+} -doped laser

Zhang Guowei

(Beijing Institute of Technology)

Xu Tianhua

(Southwest Institute of Technical Physics)

Abstract: Two tunable Cr^{4+} -doped lasers—— $\text{Cr}^{4+} : \text{forsterite}$ laser and $\text{Cr}^{4+} : \text{YAG}$ laser——are mainly introduced, emphasizing their spectroscop and laser performances, and several other Cr^{4+} -doped new laser materials under development are appraised and prospected simply.

Key words: Cr^{4+} -doped tunable laser $\text{Cr}^{4+} : \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ $\text{Cr}^{4+} : \text{YAG}$

一、引言

在70年代末至80年代初,掺三价铬离子(Cr^{3+})的紫翠宝石(Alexandrite)和绿宝石(Emerald)激光器在室温下实现690~820nm调谐运转的成功研究重新激起了从事激光技术的科学家和工程师对固体可调谐激光器研究的热情。尔后,人们广泛研究了 Cr^{3+} 离子在各种基质晶体中的光谱特性,并对其中一些有希望的材料激光性能进行了深入研究,如 $\text{Cr}^{3+} : \text{GSGG}$ (钇钽镓石榴石晶体),调谐范围为700~900nm; $\text{Cr}^{3+} : \text{LiCAF}$, $\text{Cr}^{3+} : \text{LiSAF}$ 和

Cr^{3+} : LiSGF 等几种氟化物晶体,调谐范围分别为 700~900nm, 800~1010nm 和 800~950nm。各种掺 Cr^{3+} 激光材料可能复盖的光谱范围约在 690~1010nm 谱区,相当于掺 Ti^{3+} 的蓝宝石晶体的调谐范围。

1988年,V. Petricevic 等人报导了掺铬镁橄榄石(Cr^{3+} : Mg_2SiO_4)的激射作用^[1],其调谐范围为 1167~1345nm。这使得首次出现了掺铬离子材料在大于 $1\mu\text{m}$ 谱区的调谐运转。有人认为,在此谱区产生辐射的激活离子不是 Cr^{3+} ,而是 Cr^{4+} ^[2]。尔后的光谱特性研究证实,产生该谱区的辐射中心确实是 Cr^{4+} ,从而引起了人们对四价铬离子——可调谐过渡族金属离子的一个新成员的极大兴趣。初步研究表明, Cr^{4+} 离子产生的可调谐范围可能复盖由 $1.1\mu\text{m}$ 到 $1.8\mu\text{m}$ 的很宽光谱区。这将使掺铬离子(含 Cr^{3+} 和 Cr^{4+})的固体可调谐激光器成为过渡金属离子调谐激光器中一个最大的家族,其调谐范围可从 690nm 的红光一直扩展到 $1.8\mu\text{m}$ 左右的中红外。其间,包括了许多十分重要的波段,如 $1.5\mu\text{m}$ 以上的人眼安全波段, $1.3\sim 1.5\mu\text{m}$ 的光纤通讯用波段等。因此,对掺铬过渡金属离子激光材料的研究已成为当前固体可调谐激光器研究的主要热点课题,也是今后一个相当长时期内的重要发展方向。

二、掺 Cr^{4+} 镁橄榄石激光器

V. Petricevic 等人首次报导这种激光器时所用的晶体是由日本 MMS 公司电子材料研究实验室提供的。该晶体采用提拉法生长,铬掺杂浓度为 0.04at%,相当于 $1.1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ^[1]。实验样品尺寸为 $9\text{mm} \times 9\text{mm} \times 4.5\text{mm}$,室温时的荧光光谱范围为 $0.7\sim 1.4\mu\text{m}$ 。

1. 晶体结构、光谱特性和能级图

镁橄榄石(Forsterite,化学式为 Mg_2SiO_4)是橄榄石家族 $[(\text{Fe},\text{Mg})_2 \cdot \text{SiO}_4]$ 的成员之一,具有斜方晶格结构,属 P_{mnb} 点群,晶格常数为 $a=4.76\text{\AA}$, $b=10.22\text{\AA}$, $c=5.99\text{\AA}$ 。其中,Si 离子占据着四面体格位,Mg 离子占据着两个不等价的八面体格位 M_1 和 M_2 。 M_1 具有倒反对称 C_i , M_2 为镜对称 C_s 。在掺杂晶格中, Cr^{3+} 取代 Mg^{2+} ,其占据比为 $M_1/M_2=3/2$ 。文献[1]认为,吸收带 $350\sim 550\text{nm}$ 和 $600\sim 850\text{nm}$ 是由于 Cr^{3+} 的 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ 和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ 跃迁的结果,而荧光带 $700\sim 1400\text{nm}$ 则源于 Cr^{3+} 的 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁。由于该晶体是各向异性材料,不同取向的晶体呈现出明显的偏振特性。图 1 表示室温下 $\bar{E} // b$ (偏振光平行于 b 轴,沿 a 向传播)时 Cr^{3+} : Mg_2SiO_4 的吸收谱和荧光谱。文献[2]是用激光热基座法生长的高掺杂晶体测得的结果,明显观察到在 $1\mu\text{m}$ 附近的红外吸收带。认为这是由四面体上的 Cr^{4+} 引起的,而荧光带 $0.7\sim 1.4\mu\text{m}$ 则是 Cr^{4+} 辐射的结果。之后,V. Petricevic 等也证实了镁橄榄石在 $0.85\sim 1.1\mu\text{m}$ 区的红外吸收谱确是由 Cr^{4+} 的 ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ 跃迁所致^[3]。对其 Tanabe-Sugano 能级图分析表明, $1.1\sim 1.4\mu\text{m}$ 的荧光谱乃是 ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$ 跃迁的结果。1991年,R. Moncorge 等人进一步从其荧光动力学特性搞清了 Mg_2SiO_4 中同时存在着三种发光中心:取代 Mg^{2+} 的 Cr^{3+} (C_i)和 Cr^{3+} (C_s)以及取代 Si^{4+} 的 Cr^{4+} (C_s)。掺铬镁橄榄石的光谱则是 Cr^{3+} 和 Cr^{4+} 两种铬离子光谱迭加的结果。

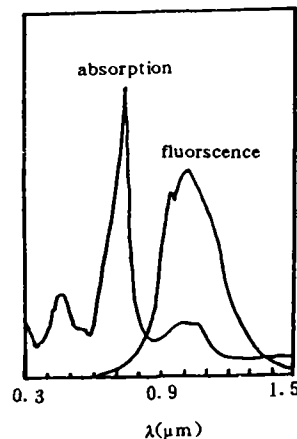


Fig. 1 Absorption and fluorescence spectra of $\text{Cr} : \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ at room temperature ($\bar{E} // b$)

图 2 是 Cr⁴⁺ 和 Cr³⁺ 的能级图。图中, 左边为 Cr⁴⁺ 的能级。其中, σ_{g1} , σ_{g2} 分别为基态至 ³T₁ 和 ³T₂ 的吸收截面, σ_{em} 为受激态吸收截面, σ_e 为 ³T₂ → ³A₂ 跃迁的辐射截面, τ_f 为上能级的荧光寿命, NR 为非辐射跃迁, ET 表示能量转移; 右边为 Cr³⁺ 的能级, 符号意义与前同。Cr³⁺ 上能级 (⁴T₂) 的荧光寿命为 40~290 μ s, 而 Cr⁴⁺ 上能级仅 2.7 μ s, 即 Cr⁴⁺ 的 ³T₂ → ³A₂ 跃迁速率远高于 Cr³⁺ 的 ⁴T₂ → ⁴A₂ 跃迁速率。因此, 在非选频的激射时, 显然 Cr⁴⁺ 起着主导作用。

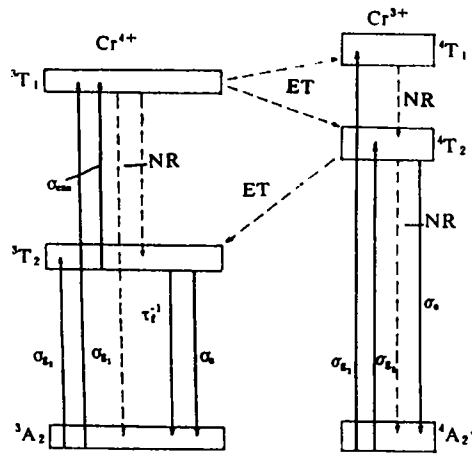


Fig. 2 Energy level diagram of Cr⁴⁺, Cr³⁺ in Mg₂SiO₄ crystal

2. 激光特性

由图 2 看出, 当用 Nd : YAG 的 1.06 μ m 激光泵浦 Cr⁴⁺ : Mg₂SiO₄ 时, 吸收光子后产生 ³A₂ → ³T₂ 跃迁, 然后由 ³T₂ → ³A₂ 跃迁而发光。

当泵浦速率足够大时, 将在激光上能级 ³T₂ 上形成粒子数反转, 从而有可能产生受激发射。但是, 如果泵浦速率过高, ³T₂ 粒子数密度较大, 将产生 ³T₂ → ³T₁ 受激态吸收。这种受激态吸收, 白白耗费了泵浦光, 对提高激光效率不利。不过, 由于受激态吸收截面远小于受激发射截面和基态吸收截面, 在泵浦速率不太高时, 可将其忽略, 正如长脉冲泵浦或连续泵浦时的情形。³T₁ 上的激活粒子还有另一条可能的能量转移途径: ³T₁ → ⁴T₂ 或 ⁴T₁ (Cr³⁺), 这也会引起 ³T₂ 上粒子数密度的减少而影响激光效率。显然, 它与晶体中的 Cr³⁺ 浓度有关。为了减小 Cr³⁺ 浓度, 提高 Cr⁴⁺ 的浓度, 往往要在氧化性气氛下进行生长和/或退火处理, 以实现 Cr³⁺ → Cr⁴⁺ 的转变。

V. Petricevic 在 1.06 μ m 连续光泵浦时, 测量了 Cr⁴⁺ : Mg₂SiO₄ 的阈值功率和斜率效率^[5]。所用样品同文献[1], 选用的四种输出耦合镜为 T=0.65, 3.4, 7.8 和 11% (波长范围 1.2~1.3 μ m)。输出功率的斜率效率

方程为
$$\eta_s = (\lambda_p / \lambda_L) [T / (L + T)]$$

式中, λ_p 为泵浦波长, λ_L 为激射波长, T 为输出镜透过率, L 为腔内损耗。表 1 给出了实验结果。由这些结果可求得 L=0.65%, 并可得到极限斜率效率为 65%, 这非常接近于其量子效率 $\eta_q=75\%$ 。

Table 1 Threshold and slope efficiency of various output mirrors

transmissivity of output mirror (%)	threshold (mW)	slope efficiency (%)	operation wavelength (μ m)
0.65	0.5	5.69	1.260
3.4	1.2	24.65	1.258
7.8	1.6	31.76	1.265
11.0	1.8	37.85	1.242

由测定值求得的有效增益截面 $\sigma_e=1.9 \times 10^{-19} \text{cm}^2$ 。这比早先报导的 $(1.40 \sim 1.47) \times 10^{-19} \text{cm}^2$ 稍大。H. R. Verdun 等在 1991 年 ASSL 会议上报导的受激发射截面为 $4.5 \times 10^{-19} \text{cm}^2$, 比上述数值大一倍多。但在他们稍后发表的论文中, 又删去了这一数据^[6]。

为了增大对泵浦光的吸收系数, 提高掺铬离子浓度是主要的途径。不过, 同时也会使 1.2~2.0 μ m 谱区的红外吸收增大。当铬离子浓度达到 $3.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 时, 红外吸收显著增加, 对泵浦波长 (1.06 μ m) 的吸收系数约为 1.0cm^{-1} , 而对激射波长 (1.25 μ m) 的吸收系数将为

0.07cm^{-1} [7]。由晶体品质因数(Figure of Merit,简称FOM值)的定义:

$$\text{FOM} = \text{泵浦光的吸收系数} / \text{激光光中心波长的吸收系数} = \alpha_{1.06} / \alpha_{1.25}$$

得出 $\text{FOM}=14$ 。在铬离子浓度为 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 时, $\text{FOM}=80$ 。实验证实,对泵浦光的吸收系数的提高并不与铬离子浓度的增大呈线性关系,当浓度大于 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 以后,呈现明显的吸收饱和,从而导致 FOM 值的下降。为实现低阈值、高效率的有效激光振荡,一般要求 $\alpha_{1.25} < 0.02\text{cm}^{-1}$ 。为此,除控制适当的掺铬的浓度外,还可通过退火处理来提高晶体的 FOM 值。如在一定氧化条件下经过 100h 的处理后,将晶体的 FOM 值由原来的 17 提高到 34。

有关掺铬镁橄榄石晶体的主要性能列于表 2 中 [1-8]。

Table 2 Properties of $\text{Cr}^{4+} : \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ crystal

item	symbol	value
absorption cross section ($1.06\mu\text{m}$)	σ_{ab}, σ_{ga}	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-19}\text{cm}^2$
stimulated absorption cross section ($1.06\mu\text{m}$)	σ_{sa}	$(7.5 \pm 2.5) \times 10^{-20}\text{cm}^2$
stimulated emission cross section ($1.25\mu\text{m}$)	σ_e	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-19}\text{cm}^2$
fluorescence spectrum	$\Delta\lambda_f$	$0.7 \sim 1.4\mu\text{m}$
fluorescence life time	τ_f	$3.2\mu\text{s}$ (room temperature)
quantum efficiency	η_q	$75\% \sim 77\%$
slope efficiency limit	η_{∞}	68%
damage threshold (surface)	q_s	$4.4\text{J}/\text{cm}^2$ ($t_p = 0.6\text{ns}$) $9.5\text{J}/\text{cm}^2$ ($t_p = 6\text{ns}$)
thermal expansion coefficient	α_T	$(13 \pm 1) \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$
thermal conductivity	K_T	$(4.7 \pm 0.5) \times 10^{-2}\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}$

3. 关于器件的研究

于 1988 年最早报导的 $\text{Cr}^{4+} : \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 激光器是脉冲运转的器件。它用脉冲 $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ 激光器的 $1.06\mu\text{m}$ 或 $0.53\mu\text{m}$ 波长进行激光泵浦,是一种“增益调 Q 型”的脉冲激光器,调谐范围为 $1.167 \sim 1.345\mu\text{m}$,中心波长在 $1.24\mu\text{m}$ 附近 [1,2]。1989 年, T. J. Carrig 等用 7.3W 连续 YAG 激光器的 $1.06\mu\text{m}$ 激光泵浦,实现了 $\text{Cr}^{4+} : \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 激光器的连续运转。在 $1.2 \sim 1.3\mu\text{m}$ 波段,在 77K 低温下,得到了 1.8W 的输出;室温下,得到了 740mW 的输出 [9]。同年, A. Sugimoto 等用 $\varnothing 5\text{mm} \times 52\text{mm}$ 激光棒,采用两支闪光灯泵浦,实现了灯泵脉冲运转。当输入能量为 283J 时,得到了 49.5mJ 的输出,并用棱镜实现了 $1.206 \sim 1.250\mu\text{m}$ 的调谐 [10]。1991 年,他们又用 $\varnothing 5\text{mm} \times 75\text{mm}$ (铬离子浓度为 $6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) 激光棒,得到了 87.6mJ 的输出(输入仍为 283J),调谐范围扩宽为 $1.204 \sim 1.264\mu\text{m}$;并首次实现了电光调 Q 运转,动态输出达 13mJ [11]。在 1991 年的先进固体激光会议上, A. Seas 等首次报导了一种主动锁模的 $\text{Cr}^{4+} : \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 激光器,谐振腔采用三镜腔结构 ($R_1 = 5\text{cm}, R_2 = 10\text{cm}, R_3 = \infty$),晶体长 $1\text{cm}, \alpha_{1.06} = 0.75\text{cm}^{-1}$ 。用腔长 1.8m 的锁模 YAG 激光器进行同步泵浦,在 $1.195 \sim 1.295\mu\text{m}$ 之间获得了 260ps 的同步锁模脉冲。当在腔内用声光调制器进行主动锁模时,脉冲宽度压缩到 20ps [12]。1992 年, T. J. Carrig 等用 5W 连续 $\text{Nd} : \text{YAG}$ 激光泵浦,腔内插入棱镜和双折射滤光片限制激光带宽,腔长 200cm ,在 $1.23\mu\text{m}$ 处实现了自锁模运转,平均输出功率为 275mW ,重复率 75MHz ,脉冲宽度小于 2ns [13]。1993 年, Y. Pang 等又实现了 100fs 的自锁模运转,在 $1.23 \sim 1.28\mu\text{m}$ 范围,最大

平均输出功率为 700mW^[14]。

三、掺铬石榴石激光器

在 1989 年可调谐固体激光会上,原苏联的 A. P. Shkaderevich 等首次报导了掺 Cr⁴⁺ 的钇铝石榴石晶体(Cr⁴⁺:YAG)^[15],接着 S. Kuck 和 H. Eilers 等系统地研究了它的光谱特性和激光性能^[16,17]。YAG(Y₃Al₅O₁₂)是石榴石晶体家族中的重要成员,具有立方晶格结构。用提拉法生长,易获得高光学质量的晶体。它是一种具有综合优良性能的激光材料。

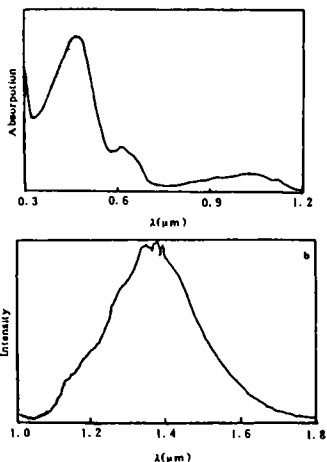


Fig. 3 Absorption and emission spectra of Cr⁴⁺:YAG at room temperature
a-absorption spectrum
b-emission spectrum

Cr⁴⁺在 YAG 中的能级图如图 2 所示。Cr⁴⁺:YAG 室温时的吸收谱和发射谱如图 3 所示。吸收带主要有 0.48μm, 0.65μm 和 1μm。1μm 处的长波吸收带是³A₂→³T₂ 跃迁的结果,0.65μm 则为³A₂→³T₁ 的吸收跃迁。1μm 处的吸收截面为 7×10⁻¹⁸cm²,³T₂→³T₁ 的受激态吸收截面为 5×10⁻¹⁹cm²。发射谱范围为 1.1~1.7μm,峰值在 1.37μm 附近,发射截面为 3×10⁻¹⁹cm²,室温时的荧光寿命为 3.4μs^[18]。

由于 YAG 是一种各向同性的晶体,因而无偏振选择性。实验表明,沿晶轴[100]方向泵浦,晶体呈现最佳透过性能和激光作用。图 4 为 1.06μm 脉冲激光泵浦的 Cr⁴⁺:YAG 激光器,晶体尺寸∅5mm×48mm,平-平腔结构,腔镜对 1.06μm 有高透过率。输入镜在 1.48μm 为中心的辐射范围有>99.9%的高反射率,而输出镜反射率为 85%。腔中用一双折射滤光片调谐,泵浦光经透镜会聚后照射在晶

体上的光斑直径约为 3mm。1.4~1.5μm 范围的阈值能量为 60mJ。当泵浦能量为 135mJ 时,调谐范围为 1.36~1.53μm,在 1.42μm 处最大激光输出为 7.5mJ,斜率效率为 22%。

图 5 表示 1.06μm 连续激光泵浦的 Cr⁴⁺:YAG 激光器,属三镜腔结构,R₁=R₂=10cm,R₃=∞。M₁和 M₂对泵浦光有高透过率,对激光光则有高反射率;M₃在激光区的透过率为 1%。晶体尺寸为∅5mm×20mm,装在水冷的黄铜块上。透镜焦距为 12cm,泵浦光斑直径约 0.2mm。阈值功率约 4W,调谐范围为 1.39~1.51μm,斜率效率为 4.2%。当工作于准连续时(占空比为 1:15),其阈值功率降到 0.5W,斜率效率提高到 11.7%。

与 Cr⁴⁺:Mg₂SiO₄ 晶体相比,Cr⁴⁺:YAG 晶体具有一定的优点,不仅具有更长的激光波长,更好的光学性能和热性能,而且吸收截面,发射截面和寿命等参数也优于 Cr⁴⁺:Mg₂SiO₄,可望得到更高的转换效率和更适于高能量、高功率工作。

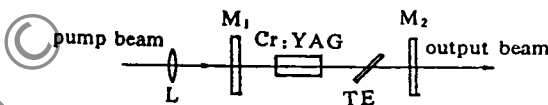


Fig. 4 Cr⁴⁺:YAG laser pumped by the pulsed Nd:YAG laser beam

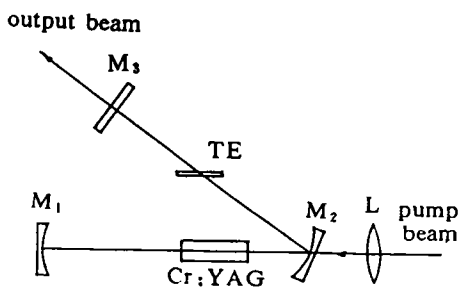


Fig. 5 Cr⁴⁺:YAG laser pumped by the continuous Nd:YAG laser beam

K. Spariosu 等最近提出了一种新思想。他们把 $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ 和 $\text{Cr}^{4+} : \text{YAG}$ 两种晶体组成一种特殊的复合腔(见图 6), 在 $1.06\mu\text{m}$ 和 $1.44\mu\text{m}$ 同时实现了双调 Q 运转^[19]。由 M_1, M_3 组成 $1.06\mu\text{m}$ 谐振腔, $\text{Cr}^{4+} : \text{YAG}$ 在此腔中是被动调 Q 元件。因 Cr^{4+} 的吸收截面比 $\text{Nd} : \text{YAG}$

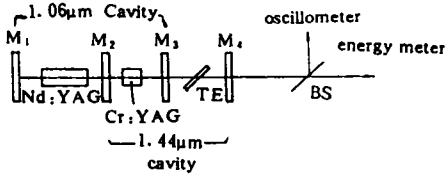


Fig. 6 Dual Q-switched and wavelength laser

Table 3 Reflectances of various mirrors

reflectance (%)	M_1	M_2	M_3	M_4
R ($1.06\mu\text{m}$)	100	5	65	5
R ($1.44\mu\text{m}$)	5	99	5	98

的发射截面大一个量级, $\text{Cr}^{4+} : \text{YAG}$ 已作为 $1.06\mu\text{m}$ 的饱和吸收体而实现了调 Q (损耗调 Q)。同时, $\text{Cr}^{4+} : \text{YAG}$ 的 3A_2 基态被倒空后, 将由 3T_2 上激光能级产生调 Q 的激光跃迁(增益调 Q)。如在 M_2 和 M_4 组成的 $1.44\mu\text{m}$ 腔内插入调谐元件, 将能实现 $1.35 \sim 1.6\mu\text{m}$ 的调谐。所用晶体尺寸为 $\varnothing 8\text{mm} \times 4.8\text{mm}$, $\alpha_{1.06} = 2.7\text{cm}^{-1}$, 各腔镜的反射率如表 3 所列。由实验确定的 $\sigma_a = (3 \pm 0.5) \times 10^{-18}\text{cm}^2$, $\sigma_{em} = (2 \pm 0.5) \times 10^{-19}\text{cm}^2$, 这比文献 [18] 报道的值约小一倍。

最近, H. Eilers 等又报导了一种性能优良的掺 Cr^{4+} 的石榴石晶体 LAG ($\text{Cr}^{4+} : \text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 镱铝石榴石)^[20], 它与 $\text{Cr}^{4+} : \text{YAG}$ 有非常相似的性能。实验晶体是由美国联合碳化物公司生长的, 掺铬离子浓度为 0.1%, 并共掺了 Ca^{2+} 。样品尺寸 $\varnothing 5\text{mm} \times 15\text{mm}$ 。实验中, 与俄罗斯科学院提供的 $15\text{mm} \times 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ $\text{Nd} : \text{YAG}$ (共掺 Mg) 做了比较, 其吸收谱, 发射谱和寿命与 $\text{Cr}^{4+} : \text{YAG}$ 极为相近。图 7 为其室温时的发射光谱, 这时的寿命为 $4.3\mu\text{s}$ 。这是一种很有希望的新的固体可调谐激光材料, 其量子效率有可能高于 $\text{Cr}^{4+} : \text{YAG}$ 晶体。

Table 4 Emission spectra of Cr^{4+} -garnets

host crystal	emission spectrum	central wavelength
YGAG	$1.1 \sim 1.8\mu\text{m}$	$1.4\mu\text{m}$
YGG	$1.2 \sim 1.8\mu\text{m}$	$1.48\mu\text{m}$
YSAG	$1.2 \sim 1.8\mu\text{m}$	$1.54\mu\text{m}$
GSAG	$1.2 \sim 1.8\mu\text{m}$	$1.57\mu\text{m}$
YSGG	$1.2 \sim 1.8\mu\text{m}$	$1.57\mu\text{m}$

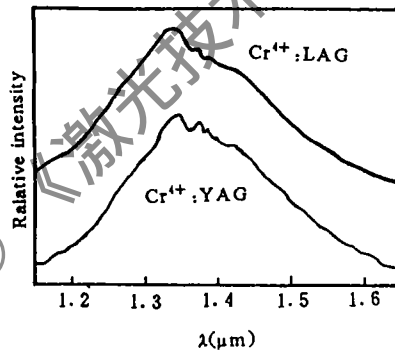


Fig. 7 Emission spectrum of $\text{Cr}^{4+} : \text{LAG}$ crystal at room temperature

正在研究的掺 Cr^{4+} 的石榴石晶体还有 YGAG, YGG, YSAG, GSAG 和 YSGG 等, 它们在室温时的发射谱范围见表 4。

四、掺 Cr^{4+} 的其它基质材料

掺 Cr^{4+} 的其它基质材料, 有晶体, 也有玻璃。如 $\text{Cr}^{4+} : \text{Y}_2\text{SiO}_5$ (YSO)^[21], 它属 C_{2h} 点群, 其 $^3A_2 \rightarrow ^3T_1$ 跃迁有宽而强的 $0.55 \sim 0.80\mu\text{m}$ 吸收带, 而 $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ 吸收带较弱, 与 Mg_2SiO_4 的光谱相似, 室温时的荧光寿命为 $1.1\mu\text{s}$ 。文献 [22] 报导了四种黄长石晶体: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS), $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$ (CGS), $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{GeO}_7$ (CAG) 和 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ (CGG), 有关性能见表 5。文献 [23] 则报

导了两种镁黄长石晶体 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (CMSO) 和 $\text{Ba}_2\text{MgGe}_2\text{O}_7$ (BMAG) 的吸收谱。1992 年, N. I. Borodin 等还研究了 CaAl_2O_4 (CAO) 和 SrAl_2O_4 (SAO), 并实现了 $1.15\sim 1.65\mu\text{m}$ 的调谐。最近, 还有人研究了在铝酸盐玻璃和镓酸盐玻璃中掺 Cr^{4+} 的光谱性能。

Table 5 Spectrum properties of other Cr^{4+} -doped crystals

host	absorption band	emission spectrum	life time (room temperature)
YSO	$0.64\mu\text{m}, 0.75\mu\text{m}, 1.0\mu\text{m}$	$1.1\sim 1.8\mu\text{m}$	$1.1\mu\text{s}$
CGS	$0.58\mu\text{m}(\bar{E}\parallel c), 0.7\sim 0.8\mu\text{m}(\bar{E}\perp c)$	$0.8\sim 1.8\mu\text{m}$	$7\mu\text{s}(1.25\mu\text{m})$
CAS	$0.58\mu\text{m}(\bar{E}\parallel c), 0.7\sim 0.8\mu\text{m}(\bar{E}\parallel a)$	$1.0\sim 1.8\mu\text{m}$	$0.7\mu\text{s}(1.25\mu\text{m})$
BMAG	$0.64\mu\text{m}(\bar{E}\parallel c), 0.73\mu\text{m}(\bar{E}\parallel a), 0.83\mu\text{m}(\bar{E}\parallel a)$		
CMSO	$0.58\mu\text{m}(\bar{E}\parallel c), 0.66\mu\text{m}(\bar{E}\parallel a), 0.77\mu\text{m}(\bar{E}\parallel a)$		

五、讨 论

1. 掺 Cr^{4+} 激光材料的出现, 不仅把可调谐固体激光器的调谐范围由 $\text{Cr}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$ 离子的 $0.7\sim 1.0\mu\text{m}$ 谱区扩展到了 $1.0\sim 1.8\mu\text{m}$ 谱区, 而且也填补了至今为止其它固体激光材料(除掺 Er^{3+} 的 $\sim 1.5\mu\text{m}$ 激光材料外, 则为掺 $\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ 的 $\sim 2\mu\text{m}$ 激光材料)尚难在 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的中近红外实现有效激射的空白区。

2. 作为波长可连续调谐的相干光, 它将是这一谱区激光光谱研究和应用的重要光源。它们完全可能达到 pm 级的光谱分辨率和 fs 级的时间分辨率。不仅能用于实验室的科学研究, 而且也必将是今后各种激光雷达的主要激光光源。

3. Cr^{3+} 发射波长的长波长段 ($>1.4\mu\text{m}$) 即属人眼安全波长范围, 这种激光器在转换效率, 热性能和尺寸重量上都优于现有的喇曼频移激光器, 技术上比光参量振荡器简单, 将是人眼安全激光器的重要候选者。

4. 由 $1.37\mu\text{m}$ 基波产生的三次谐波波长为 $0.46\mu\text{m}$, 即为适用于水下探测、通讯的蓝绿激光。因它是固体的, 又可调谐, 故比准分子等气体蓝绿激光器具有工作可靠、稳定性好、体积小、重量轻等优点, 且比固定波长的蓝绿激光(如 YAG 只有 $0.53\mu\text{m}$) 还具有可随不同海域对波长的不同要求进行调谐工作, 更有利于提高水下作用距离, 且具有广泛的适应性。

5. 光通讯波段 ($1.3\sim 1.5\mu\text{m}$) 正处于 Cr^{4+} 材料发射谱的高增益区, 且这种激光器比半导体激光器更易获得高单色性的相干光, 在未来“信息高速公路”计划中将有有用武之地。

6. Cr^{4+} 的主要特点是辐射寿命短, 一般 $<10\mu\text{s}$, 难于用闪光灯泵浦来实现有效的调 Q 工作。不过, 中近红外激光材料都同时存在着吸收谱与闪光灯发射谱匹配不好的问题。针对此问题, 采用共掺敏化剂的途径也不尽如人意。Nd: YAG 至今仍是固体激光器中的佼佼者, 用它作泵浦源组成激光系统, 仍可有较高的总转换效率。通过研制双掺的固体可调谐激光材料, 例如共掺 $\text{Nd}^{3+}, \text{Cr}^{4+}$ 就可实现自调 Q 运转。 Cr^{4+} : YAG 作为 $1.06\mu\text{m}$ 调 Q 元件已显示出重要用途。西南技术物理研究所采用自行研制的 $\varnothing 6.5\text{mm}\times 22.5\text{mm}$ 的 Cr^{4+} : YAG 元件进行初步试验, 当 $1.06\mu\text{m}$ 激光能量为 150mJ 时, 获得 85.8mJ 调 Q 输出。

7. 随着长波长大功率激光二极管的发展, 全固化的 $1\sim 2\mu\text{m}$ 可调谐激光器将成为近期研究的热点。西南技术物理研究所对 Cr^{4+} : Mg_2SiO_4 和 Cr^{4+} : YAG 晶体的生长及性能正进行深

入的研究^[24,25],并已成功研制出无位错平界面(无核心侧心)的、尺寸为 $\varnothing(24\sim 28)\text{mm}\times(120\sim 185)\text{mm}$ 的优质 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 晶体和 $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 晶体。

参 考 文 献

- 1 Petricevic V, Gayen S K, Alfano R R. A P L, 1988;52:1040
- 2 Verdun H R, Thomas L M, Andrauskas D M *et al.* A P L, 1988;53:2593
- 3 Petricevic V, Gayen S K, Alfano R R. Chromium-activated forsterite laser, in tunable solid state lasers, Vol. 5 of the OSA proceeding series, Shand M L, Janssen H P, eds. Optical Society of America, Washington, D. C., 1989;77~84
- 4 Moncorge R, Cormier G, Simkin D J *et al.* IEEE J Q E, 1991;QE-27:114
- 5 Petricevic V, Seas A, Alfano R R. Opt Lett, 1991;16:811
- 6 Verdun H R, Merkle L. Evidence of excited-state absorption of pump radiation in the Cr⁴⁺ forsterite laser, in advanced solid state lasers, Vol. 10 of the OSA proceeding series, George Dubé and Lloyd Chase, eds. Optical Society of America, Washington, D. C. 1991;35~40
- 7 Yamaguchi Y, Yamagishi K, Sugimoto A *et al.* Optical properties and crystal growth atmosphere of forsterite, in advanced solid state lasers, Vol. 10 of the OSA proceeding series, George Dubé and Lloyd Chase, eds., Optical Society of America, Washington, D. C., 1991;52~56
- 8 Baryshevski V G, Korzhik M V, Livshitz M G *et al.* Properties of forsterite and the performance of forsterite lasers with lasers and flashlamp pumping, in advanced solid-state lasers, Vol. 10 of the OSA proceeding series, George Dubé and Lloyd Chase, eds., Optical Society of America, Washington D. C., 1991;26~34
- 9 Carrig T J, Pollock C R. High power, CW operation of a tunable forsterite laser, in advanced solid-state lasers, Vol. 10 of the OSA proceeding series. George Dubé and Lloyd Chase, eds., Optical Society of America, Washington, D. C., 1991;72~75
- 10 Sugimoto A, Segawa Y, Yamaguchi Y *et al.* Japane J A P, 1989;28:L-1833
- 11 Sugimoto A, Segawa Y, Nobe Y *et al.* Japane J A P, 1991;30:L-495
- 12 Seas A, Petricevic V, Alfano R R. CW mode-locked operation of chromium-doped forsterite laser, in advanced solid-state lasers, Vol. 10 of the OSA proceeding series., George Dubé and Lloyd Chase, eds., Optical Society of America, Washington, D. C., 1991;69~71
- 13 Carrig T J, Semagoglu A, Pollock C R. Self-locked operation fo Cr⁴⁺-forsterite laser, in advanced solid-state lasers, Vol. 13 of the OSA proceeding series, L. L. Chase and A. A. Pinto, eds., Optical Society of America, Washington, D. C., 1991;29~31
- 14 Pang Y, Yanovski V, Wise F *et al.* Opt Lett, 1993;18:1168
- 15 Shkadarevich A P. Growth and properties of Cr⁴⁺-doped YAG crystals, in tunable solid state lasers, Vol. 5 of the OSA proceeding series, M. L. Shand and H. P. Janssen, eds., Optical Society of America, Washington, D. C., 1989;60~64
- 16 Kück S, Petermann K, Huber G. Spectroscopic investigation of the Cr⁴⁺-center in YAG, in advanced solid-state lasers, Vol. 10 of the OSA proceeding series., Geovge Dubé and Lloyd Chase, eds., Optical Society of America, Washington, D. C., 1991;92~94
- 17 Eilers H, Dennis W M, Kuck S *et al.* IEEE J Q E, 1993;QE-29:2508
- 18 Zverev G M, Shestakov A V. Spectroscopic properties of Cr⁴⁺:Y₃Al₅O₁₂ crystals, in tunable solid state lasers, Vol. 5 of the OSA proceeding series, M. L. Shand and H. P. Janssen, eds., Optical Society of America, Washington, D. C., 1989;66~71
- 19 Spariosu K, Chen W, Stultz R *et al.* Opt Lett, 1993;18:814
- 20 Eilers H, Hömmerich U, Jacobsen S M *et al.* Opt Lett, 1993;18:1928
- 21 Koethe J, Kück S, Petermann K *et al.* Opt Commun, 1993;101:195

激光熔覆层表面皱折成因的研究

黄国栋 王新林

(中南工学院激光加工技术研究所, 衡阳, 421001)

摘要: 本文就激光熔覆过程中, 熔覆层表面极易出现的波纹皱折等缺陷的成因及解决途径进行了深入的分析研究。

关键词: 表面皱折 激光熔池 对流传质

Investigation of reason of causing surface fold in laser melting-cladding layer

Huang Guodong, Wang Xinlin

(Institute of Laser Processing Technology, Central-South Institute of Technology)

Abstract: In laser melting-cladding process, the surface fold easily happen. In this paper, the reason of causing surface fold in laser melting-cladding layer is investigated, and it shows the solution way.

Key words: surface fold laser clad pool convective mass transport

一、引 言

激光熔覆技术从70年代初提出至今已近二十年了。这项新技术近十余年在国外发展很快,在某些发达国家已经进入部分工业应用阶段,开辟了材料加工的新领域,特别是在军工、汽

22 Allik T H, Chai B H T, Merkle L D. Crystal growth and spectroscopic analysis of Cr⁴⁺-doped melilite compounds, in advanced solid-state lasers, Vol. 10 of the OSA proceeding series, George Dubé and Lloyd Chase, eds., Optical Society of America, Washington, D. C., 1991, 84~86

* 作者简介: 张国威, 男, 1933年3月出生。教授。主要从事染料和固体可调谐激光器, 分光技术, 应用激光光谱技术和红外光波导等领域的教学和研究工作。

徐天华, 男, 1942年7月出生。高级工程师。主要从事晶体生长及品质鉴定研究工作, 先后进行了 YAG: Nd, YAG: Er, YAG: Tm, YAG: Cr, Ho, Tm, YAG: Ho, Tm, YAG: Nd, Lu, YAG: Cr⁴⁺, La_(1-x)Nd_xMgAl₁₁O₁₉ (LNA 或 LMA: Nd), LMA: Er, Mg₂SiO₄: Cr⁴⁺, KNP, LN 等晶体的生长研究。

收稿日期: 1994-06-27