

双掺 Cr, Nd ZW 晶体的光性、热学和激光性能

臧竞存 董治长* * 詹永玲* 江少林* 刘燕行

(北京工业大学化学与环境工程系

* 应用物理系, 北京 100022)

摘要: 生长出 $\text{Cr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}:\text{ZnWO}_4(\text{Cr}, \text{Nd}:\text{ZW})$ 单晶, 尺寸为 $125\text{mm} \times 50\text{mm}$, 研究了 Cr, Nd: ZW 晶体的光学性质、热学性质, 测定了其吸收和发射截面, 激发态寿命和激光性能。结果表明, 双掺有效地改善了激光性能, 室温下获得 $0.95\mu\text{m}$ 单脉冲激光能量输出 1.62mJ , 斜效率为 0.79% 。

关键词: $\text{Cr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}:\text{ZnWO}_4$ 热膨胀系数 可调谐激光晶体 激光性能

Research on optical, thermomechanical and laser properties of Cr, Nd: ZW crystal

Zang Jingcun, Dong Zhichang, Zhan Yongling, Jiang Shaolin, Liu Yanhang

(Department of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing, 100022)

Abstract: The $\text{Cr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}:\text{ZnWO}_4(\text{Cr}, \text{Nd}:\text{ZW})$ single crystals to size of $125\text{mm} \times 50\text{mm}$ have been grown by CZ method in our laboratory. The optical and thermomechanical properties such as the absorption section, emission section, life of excitation state, laser action, are experimentally investigated. The results show that the Cr, Nd: ZW laser can operate at 950nm with 1.62mJ/pulse output energy and 0.79% slope efficiency obtained at room temperature.

Key words: Cr, Nd: ZnWO_4 thermomechanical properties tunable laser crystal laser properties

一、引 言

近年来, 信息科学技术发展迅速。由于光纤孤子在长距离传输中保持波形不变或波形周期性变化, 所以被认为是一种实现超长距离通信的方法^[1], 掺铒光纤放大器(EDFA)是实现这一目标的关键性元件, 它的理想泵浦波长为 980nm ^[2], 目前在这一波段还没有理想的激光晶体材料。 $\text{Cr}^{3+}:\text{ZnWO}_4$ 单晶是一种新型可调谐激光晶体, 它的荧光峰值波长为 924nm (随掺杂浓度不同和敏化离子不同而变化), 波长复盖范围可以从 $0.8\mu\text{m}$ 到 $1.3\mu\text{m}$, 荧光峰半高宽为 $874\sim 984\text{nm}$, 因而属于宽带可调谐激光材料。1984 年 K. Petermann 等实现了 77K 温度下的可调谐激光输出, 并报导用氦离子激光器泵浦室温下有脉冲激光输出, 但未见具体实验结果^[3,4,5]。我们对晶体采取新的退火方式, 即在退火温度有相变发生的固态介质如 Al_2O_3 及 TiO_2 中退火^[6], 晶体的光吸收减少近三分之一, 光学均匀性也有很大提高。在 1991 年, 首次采用红宝石激光泵浦, 室温下获得 270mJ 脉冲激光^[7], 随后开展了双掺敏化以提高其激光性能研究。

二、晶体的光学性能

将退火后的晶体进行定向切割, 定向仪为 YX-1 型 X 射线定向仪, 精度为 $3'$, 沿 $[100]$,

[010]和[001]方向加工成测试样品,表面抛光。ZW晶体属黑钨矿结构,单斜晶系,空间群为PZ/C,为双光轴正光性晶体, N_g, N_m, N_p 分别为晶体大中小三个主折射率值,当测试光波长为 $\lambda = 546.1\text{nm}$ 时,晶体结晶学主轴与光率体主轴 N_g 轴的夹角为光性方位角 $\rho = 9^\circ 54'$, $N_p \parallel b$, 二光轴所夹锐角等分线 $Bxa = N_g$, 取 $\lambda = 690.7\text{nm}$ 时的一组折射率按式

$$\tan V = \sqrt{(N_m - N_p)/(N_g - N_m)}$$

计算,求得 $2V = 19.86^\circ$ 按上述 ρ, V 值进行加工,得到一垂直于光轴的晶体切片,在正交偏光显微镜下观察,旋转放置晶体切片的载物台一周,视野中一直黑暗消光,证明垂直晶体切片的方向为光轴^[8]。

三、晶体的热膨胀

采用德国 WELSS 的 4300 立式膨胀仪,测试了 Cr, Nd: ZW 晶体沿三个晶轴方向的线性热膨胀系数。实验方法如下:将晶体从室温缓慢匀速加热到 700°C ,每隔 50°C ,记录下晶体的长度,以温度和相对长度作图,根据下列公式求出热膨胀系数 α :

$$\alpha = (\Delta L/L) \cdot \Delta t \cdot k + 5.4 \times 10^{-7}$$

式中, L 为晶体室温下的长度 (mm), ΔL 为晶体相对伸长量, Δt 取 50°C , k 为放大倍数取 400, 5.4×10^{-7} 为仪器常数。测试结果为:

a 轴 $\alpha_a = 9.40 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$; b 轴 $\alpha_b = 9.46 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$; c 轴 $\alpha_c = 8.26 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$

Table 1 Properties of Cr, Nd: ZW crystals

formula	$\text{Cr}^{3+}, \text{Nd}^{3+} : \text{ZnWO}_4$
cell parameters	$a = 0.46826\text{nm}, b = 0.37073\text{nm}, c = 0.49198\text{nm}$ $\beta = 90.59^\circ, Z = 2$
space group	$P2_1/C - C_{2h}^4 (13)$
melting point	$T = 1220^\circ\text{C}$
density	$d = 7.843\text{g}/\text{cm}^3$
optical direction	$\rho = 9^\circ 54' (\lambda = 546.1\text{nm})$ $2V = 39.68^\circ (\lambda = 690.7\text{nm})$
thermal expansion	$\alpha_a = 9.40 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ $\alpha_b = 9.46 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ $\alpha_c = 8.26 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
refractive indices	$n_g^2 = 4.46378 + \frac{8.3068 \times 10^6}{\lambda^2 - 4.5425 \times 10^6} - 1.96006 \times 10^{-10} \lambda^2$ $n_m^2 = 4.4873 + \frac{9.67393 \times 10^6}{\lambda^2 - 3.99071 \times 10^6} + 2.27804 \times 10^{-10} \lambda^2$ $n_p^2 = 5.02134 + \frac{1.04921 \times 10^7}{\lambda^2 - 5.672 \times 10^6} + \frac{9.56848 \times 10^6}{\lambda^2 + 6.80679 \times 10^7}$ $\lambda = 9800\text{\AA}, n_g = 2.2794, n_m = 2.1481, n_p = 2.1313$

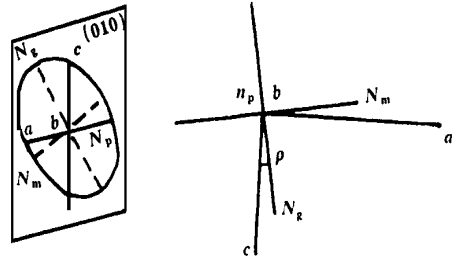


Fig. 1 Optical direction of ZW crystals

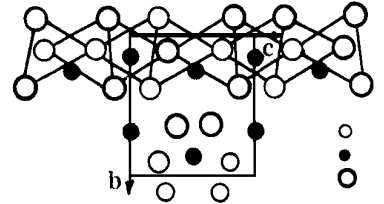


Fig. 2 The link microstructure model of ZW crystal projected on (100). Here the rings are oxygen, the black speckles are tungsten and the small shaded speckles are zinc

由于该晶体中的 a, c 轴间夹角 $\beta = 90.63^\circ$ 加之该晶体 a, b 两轴方向热膨胀系数近乎相等,所以该晶体近似于正交系晶体。影响晶体热膨胀的因素主要有两个方面;原子间的键强;晶体结构的几

何因素。ZW 晶体的键型为离子键,不具有很强的方向性,对晶体不同方向热胀影响是相同

的,对 ZW 晶体,几何因素对其热膨胀系数各向异性的影响是最主要的,原因在于:1. 在层状晶体中,垂直于层的方向热膨胀最大,故 α_b 应最大。2. 从图 2, ZW 晶体(100)面结构投影图中可以看出,沿 c 轴方向为氧八面体连接而成的链状结构,当温度升高时,该方向具有明显的结构强度优势,因而 c 轴的热膨胀系数最小。3. a 向的晶格点阵与 b 向近似,当温度升高时,由于原子间的振动,使 a 向的热膨胀性加强。

综上所述,形成 $\alpha_b > \alpha_a > \alpha_c$ 。现将 Cr, Nd: ZW 晶体的有关性能列于表 1。

四、激 光 性 能

双掺 Cr, Nd: ZW 晶体的光谱特征与单掺 Cr: ZW 的光谱相近。图 3 为室温下 Cr, Nd: ZW 沿 c 轴方向的吸收光谱和荧光光谱。 4T_2 的吸收峰为 737.8nm, 荧光峰为 945nm, 带宽为 885~1050nm。低温(12.7K)时,斯托克斯位移达 3012 cm^{-1} , 是所有掺 Cr^{3+} 离子材料中最大的。晶体场强度为 $D_q/B = 1.78^{[9]}$, 场强相当弱,它具有较高的猝灭温度,电声子耦合作用强,显示出良好的宽谱带可调谐激光性能。荧光寿命采用 SL-48000 荧光谱仪测定, $\tau = 5.6\mu\text{s}$ 。

根据吸收光谱, Cr, Nd: ZW 晶体在 694nm 的吸收截面 $\sigma_{694} = 3.60 \times 10^{-19}\text{ cm}^2$, 虽不如 738nm 的最强峰大,但分别是 676nm 和 647nm 处的 1.3 和 1.5 倍,因此激光实验没有

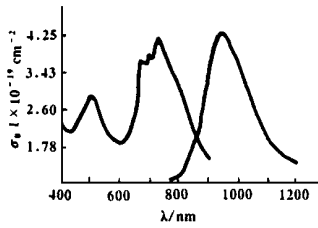


Fig. 3 Absorption spectrum ($K \parallel [001], E \parallel b$) and emission spectrum of Cr, Nd: ZW at room temperature

Table 2 Laser properties of Cr^{3+} -doped and codoped zinc tungstate crystals

	Cr: ZnWO_4 ^[10]	Cr, Mn: ZnWO_4 ^[11]	Cr, Nd: ZnWO_4 ^[12]
concentration of Cr^{3+} ions mol/ %	0.0103	0.0144	0.0206
wt%	0.005	0.007	0.010
n_0/cm^3	3.13×10^{18}	4.38×10^{18}	6.26×10^{18}
distribution coefficient k	1.17	1	1
emission wavelength λ (nm)	924	970	945
wide emission peak $\Delta \lambda$ (nm)	874~984	870~1100	885~1050
absorption cross section(4T_2) σ_a (cm^2)	1.4×10^{-18} (4T_1)	2.52×10^{-19}	4.19×10^{-19}
luminescence emission section σ_e (cm^2)	1.81×10^{-20}	4.92×10^{-19}	2.31×10^{-19}
fluorescence life τ (μs)	3.0	8.0	5.6
efficiency ($E_{in} = 225\text{mJ}$) η_p (%)	0.076	0.31	0.67
	($E_{in} = 525\text{mJ}$)		
slp efficiency η_s (%)	—	0.51	0.79
threshold pump energy P (mJ)	525	75	81
output energy E_0 (mJ)	0.40	1.34	1.62
damage threshold(W)	$< 1.2 \times 10^8$	$> 1.2 \times 10^8$	$> 1.2 \times 10^8$

采用氦离子激光器,而是采用了红宝石激光器作为泵浦源。为了便于调整,采用了平平激光谐振腔技术和纵向泵浦方式。实验结果表明,当沿晶体 a 轴方向泵浦,且泵浦光矢量 \vec{E} 与晶体的 b 轴方向交角为 60° 时,可获得最大的输出能量。

表 2 列出了在相同实验条件下,双掺 Cr, Mn: ZW, Cr, Nd: ZW 和单掺 Cr: ZW 晶体的激光性能。从表中可以看出, Cr, Mn: ZW 具有较低的泵浦阈值,双掺 Cr, Nd: ZW 的输出能量较高,显然,双掺对 Cr: ZW 晶体的激光性能的改善作用是很大的,不能完全由敏化来加以解释。双掺的作用还涉及到晶格调整,光学性能改善等原因。但是对于双掺 Cr, Nd 来说, Nd^{3+} 离子吸收泵浦光后,在 $0.94\mu\text{m}$ 处的发射与 Cr^{3+} 离子发射带重叠,对增强光发射的效果是有重要作用的。一般来说,稀土离子发光还有一个特点,即无斯托克斯位移的发射,因此 Cr^{3+} 离子的发射引起 $\text{Cr}^{3+}-\text{Nd}^{3+}$ 共振荧光也应是提高了激光性能的一个重要原因, Cr^{3+} 离子敏化 Nd^{3+} 离子研究的比较多,但是 Nd^{3+} 离子敏化 Cr^{3+} 离子却不多见,尽管理论上有过一些这样的分析,成功的报导还很少。 Cr^{3+} 离子处于低晶体场而导致荧光发射移到 $0.9\mu\text{m}$ 波长范围,目前还只有在 ZnWO_4 晶体等少数材料中。如果能进一步确定双掺离子的交互作用,每种离子的最佳掺杂浓度,这种新型可调谐激光晶体的激光性能将会进一步提高。

目前这一类晶体存在的主要问题是上能级荧光寿命短,泵浦阈值高,限制了它的应用,但是由于晶体易于生长,容易获得大尺寸单晶,可以通过双掺杂或多掺杂进一步改善激光性能,其晶场强度较低,晶体结构对称性低,输出激光偏振性强等一系列特点,尤其是可输出光束质量较高的 $0.98\mu\text{m}$ 波长的激光,在光纤通信方面的潜在优势,使其具有重要的研究价值。

参 考 文 献

- 1 王玉棠,李明. 激光与红外, 1994; 24(6): 3~ 7
- 2 孙军强,刘雪峰,黄德修 *et al.* 中国激光, 1994; 21(9): 731~ 733
- 3 Kolb W, Petermann K, H ber G. IEEE J O E, 1985; QE21(10): 1596~ 1599.
- 4 H ber G, Petermann K. Laser action in Cr-doped ganets and tungstates, Tunable Solid State Laser, Editors: Hammerling P *et al.* Springer-Verlag, 1985: 11~ 19
- 5 Petermann K, H ber G. J Lumit, 1984, 31& 32: 71~ 77.
- 6 臧竞存,武少华,张克从. 人工晶体学报, 1992, 21(2): 161~ 165
- 7 臧竞存,殷宝璐,何学东 *et al.* 光学学报, 1992, 12(12): 1151
- 8 汪泓,刘燕,周棠 *et al.* 物理学报, 1989, 38(4): 670~ 673.
- 9 陈伟,夏上达,汤洪高 *et al.* 物理学报, 1994, 43(5): 851~ 857
- 10 臧竞存,詹永玲,刘征. 激光技术, 1993, 17(3): 142~ 144
- 11 Zang J, Wu S, Liu Y *et al.* Chinese Science Bulletin, 1994, 39(20): 1755~ 1758
- 12 Zang J, Chen X, Wu S. SPIE, 1995, 2362: 525~ 530

* * *

作者简介: 臧竞存(附照片)男, 1947年11月出生。副教授。现从事无机非金属材料专业的教学工作,同时进行可调谐激光晶体的单晶生长、光谱和激光性能的研究。

董治长,男, 1939年12月出生。教授。现任中国计量学院副院长。从事矿物岩相学研究。现通信处: 310034, 杭州西湖区中国计量学院。

江少林,男, 1946年11月出生。副教授。现从事固体物理教学工作 and 凝聚态材料研究。

詹永玲,女, 1939年9月出生。副教授。现从事激光物理教学和激光晶体研究。

收稿日期: 1995-09-18 收到修改日期: 1996-09-20