



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

## 博士学位论文

稀土离子掺杂  $Gd_2SrAl_2O_7$  晶体生长与性能研究

作者姓名: 苑菲菲

指导教师: 林州斌 研究员

中国科学院福建物质结构研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 凝聚态物理

培养单位: 中国科学院福建物质结构研究所

2018年6月

**Study on crystal growth and properties of rare-earth ions doped**  
**Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> crystals**

**A dissertation submitted to**  
**University of Chinese Academy of Sciences**  
**in partial fulfillment of the requirement**  
**for the degree of**  
**Doctor of Philosophy**  
**in Condensed Matter Physics**

**By**

**Yuan Feifei**

**Supervisor: Professor Lin Zhoubin**

**Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese**  
**Academy of Sciences**

**June 2018**

**中国科学院大学**  
**研究生学位论文原创性声明**

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：苑菲菲  
日期：2018.6.5

**中国科学院大学**  
**学位论文授权使用声明**

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究的公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：苑菲菲  
日期：2018.6.5

导师签名：林州斌  
日期：2018.06.05

## 摘要

随着激光二极管(LD)的快速发展,探索适合LD泵浦的新型激光晶体成为研究热点。 $\text{Gd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ (GSAO)属于四方晶系,空间群 $I4/mmm$ , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 结构类型。相比于YAG,GSAO晶体具有各相异性的特点,能输出线偏振激光;它所具有的自然双折射特性可以抑制热致双折射效应;较大的层间距使其具有掺杂较大离子浓度的能力;且熔点( $1780^\circ\text{C}$ )低,易于生长。考虑到GSAO自身的优势,本文研究了稀土离子 $\text{Ln}^{3+}$ 掺杂GSAO( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Yb}, \text{Tm}$ )晶体的生长、热学、光谱及激光性能。

1. 研究了 $\text{Ln}:\text{GSAO}$ ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Yb}, \text{Tm}$ )晶体的生长及基本物理性质表征。

采用提拉法生长了 $\text{Ln}:\text{GSAO}$ ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Yb}, \text{Tm}$ )晶体,测定了晶体中激活离子 $\text{Ln}^{3+}$ 的掺杂浓度,并计算了其分凝系数。此外,还测定了 $\text{Nd}:\text{GSAO}$ 晶体的热膨胀系数和热导率。

2. 测量了 $\text{Ln}:\text{GSAO}$ ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Yb}, \text{Tm}$ )晶体的吸收谱、荧光谱和荧光寿命,并运用J-O理论、倒易法和F-L公式进行了光谱参数计算。

$\text{Nd}:\text{GSAO}$ 晶体在 $\sim 808\text{ nm}$ 处有较大的吸收跃迁截面和半峰宽,适合LD泵浦。根据 $\text{Nd}:\text{GSAO}$ 晶体吸收光谱,利用J-O理论,计算了其光谱参数。 $\text{Nd}:\text{GSAO}$ 晶体最强的发射峰位于 $1080\text{ nm}$ 附近,很容易获得激光输出。

$\text{Yb}:\text{GSAO}$ 晶体在 $980\text{ nm}$ 处有较大的吸收跃迁截面和半峰宽,非常适合LD泵浦。通过倒易法和F-L法分别计算了其发射截面。利用吸收截面、发射截面和荧光寿命等参数,计算了 $\text{Yb}:\text{GSAO}$ 晶体的激光性能参数。

$\text{Tm}:\text{GSAO}$ 晶体在 $793\text{ nm}$ 附近具有较大的吸收截面和半峰宽,适合LD泵浦。利用J-O理论计算了其光谱参数。 $\text{Tm}:\text{GSAO}$ 晶体最强发射峰位于 $1770\text{ nm}$ 附近。

3. 研究了 $\text{Ln}:\text{GSAO}$ ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Yb}, \text{Tm}$ )晶体的激光性能。

利用 $808\text{ nm}$ 光纤耦合半导体激光器作为泵浦源, $\text{Nd}:\text{GSAO}$ 晶体在 $\sim 1.08\text{ }\mu\text{m}$ 处实现了最大功率为 $1.55\text{ W}$ ,斜率效率为 $30.5\%$ 的连续激光输出。

利用 $980\text{ nm}$ 光纤耦合半导体激光器泵浦 $\text{Yb}:\text{GSAO}$ 晶体,获得了最大功率 $7.345\text{ W}$ ,斜效率为 $53.7\%$ 的连续激光输出。

利用 $788\text{ nm}$ 光纤耦合半导体激光器作为泵浦源, $\text{Tm}:\text{GSAO}$ 晶体在 $\sim 1.9\text{ }\mu\text{m}$ 处实现了最大功率为 $754\text{ mW}$ ,斜效率为 $25.3\%$ 的连续激光输出。

研究表明，GSAO 晶体是一种有潜力的较理想的激光基质材料。

**关键词：**Ln: $\text{Gd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  (Ln=Nd, Yb, Tm) 晶体, 晶体生长, 热性能, 光谱性质, 激光性能

## Abstract

With the rapid development of laser diodes (LD), the exploration of new laser crystals suitable for LD pumping has become a hot spot of research.  $\text{Gd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  (GSAO) belongs to tetragonal system, space group  $I4/mmm$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  structure type. Compared with YAG, GSAO crystal owns the anisotropy characteristic and can output linearly polarized light; its natural birefringence can suppress thermally induced birefringence effect; larger layer distance is favorable for more activators doped as luminescence centers and lower melting point (1780 °C) makes it easy to grow. Taking into account the advantages of GSAO, the growth, thermal, spectral and laser properties of the Ln:GSAO (Ln=Nd, Yb, Tm) crystals were studied in this work.

1. Growth and basic physical properties of Ln:GSAO (Ln=Nd, Yb, Tm) crystals were studied.

Ln:GSAO (Ln=Nd, Yb, Tm) crystals have been grown by the Czochralski method. The doping concentrations of  $\text{Ln}^{3+}$  ions in crystals were measured and the segregation coefficients were also calculated. In addition, the thermal expansion coefficients and thermal conductivities of Nd:GSAO crystal were measured.

2. The absorption spectra, fluorescence spectra and fluorescence lifetimes of rare earth ions  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  doped GSAO crystals were investigated. The spectral properties of the above crystals were analyzed based on the Judd-Ofelt theory, the reciprocity method and F-L method.

Nd:GSAO crystal has large absorption cross sections and FWHMs at 808 nm, which is suitable for laser diode pumping. According to the absorption spectra of Nd:GSAO crystal, the spectral parameters were calculated using the J-O theory. The strongest emission is located near 1080 nm, and Nd:GSAO crystal is easy to obtain laser output.

The Yb:GSAO crystal has large absorption cross sections and FWHMs at 980 nm, which are very suitable for LD pumping. The emission cross sections were calculated by the reciprocity method and F-L method, respectively. Using the absorption cross sections, emission cross sections and fluorescence lifetime, the laser performance parameters of Yb:GSAO crystal were also calculated.

Tm:GSAO crystal has large absorption cross sections and FWHMs near 793 nm, which are suitable for laser diode pumping. The spectral parameters of Tm:GSAO

crystal have been calculated by J-O theory. The strongest emission is located near 1770 nm.

3. The lasing characteristics of the Ln:GSAO (Ln=Nd, Yb, Tm) crystals were investigated.

The Nd:GSAO crystal was pumped by a fiber-coupled 808 nm laser diode, and the maximum 1.55 W continuous-wave laser output at  $\sim 1.08 \mu\text{m}$  was achieved with a slope efficiency of 30.5%.

Pumped by a fiber-coupled 980 nm laser diode, the maximum 7.345 W continuous-wave laser output was achieved with a slope efficiency of 53.7% in the Yb:GSAO crystal.

The Tm:GSAO crystal was pumped by a fiber-coupled 788 nm laser diode, and the maximum 754 mW continuous-wave laser output at  $\sim 1.9 \mu\text{m}$  was achieved with a slope efficiency of 25.3%.

The results show that GSAO crystal is a promising excellent laser host material.

**Key Words:** Ln: $Gd_2SrAl_2O_7$  (Ln=Nd, Yb, Tm) crystals, Crystal growth, Thermal properties, Spectral properties, Lasing characteristics

目 录	
第 1 章 引言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 激光晶体.....	1
1.2.1 激光晶体简介.....	1
1.2.2 激光晶体的发展.....	4
1.3 本论文研究目的和内容.....	5
第 2 章 实验原理与方法.....	8
2.1 高温固相化学反应.....	8
2.2 晶体生长方法.....	8
2.2.1 晶体生长方法概述.....	8
2.2.2 提拉法生长晶体的原理与装置.....	8
2.3 晶体定向.....	11
2.3.1 偏光显微镜法.....	11
2.3.2 X 射线晶体定向.....	13
2.4 X 射线粉末衍射法物相分析.....	13
2.5 热学性质的测量.....	13
2.6 电感耦合等离子体原子发射光谱分析.....	14
2.7 晶体的光学性质.....	14
2.7.1 折射率的测量.....	15
2.7.2 拉曼光谱的测量.....	15
2.7.3 吸收光谱的测量.....	15
2.7.4 荧光光谱的测量.....	16
2.7.5 荧光寿命的测量.....	16
2.8 Judd-Ofelt 理论.....	17
2.9 Yb <sup>3+</sup> 离子的光谱计算.....	18
2.10 激光产生的原理与实验装置.....	20
第 3 章 Nd:GSAO 晶体的生长、热性能、光谱和激光性能.....	21
3.1 Nd:GSAO 晶体生长.....	21
3.2 Nd:GSAO 晶体的 X 射线衍射.....	24
3.3 Nd:GSAO 晶体的热学性质.....	25

3.3.1	Nd:GSAO 晶体的热膨胀 .....	25
3.3.2	Nd:GSAO 晶体的热导率 .....	26
3.4	Nd:GSAO 晶体的折射率 .....	28
3.5	Nd:GSAO 晶体的光谱性质 .....	29
3.5.1	Nd:GSAO 晶体的偏振吸收光谱 .....	29
3.5.2	Nd:GSAO 晶体的偏振荧光光谱和荧光寿命 .....	30
3.6	Nd:GSAO 晶体 J-O 理论计算 .....	32
3.7	Nd:GSAO 晶体的连续激光特性 .....	33
小结	.....	34
<b>第 4 章</b>	<b>Yb:GSAO 晶体的生长、光谱和激光性能</b> .....	<b>35</b>
4.1	Yb:GSAO 晶体生长 .....	35
4.2	Yb:GSAO 晶体的 X 射线衍射 .....	36
4.3	Yb:GSAO 晶体的光谱性质 .....	36
4.3.1	Yb:GSAO 晶体的偏振吸收光谱 .....	36
4.3.2	Yb:GSAO 晶体的荧光光谱和荧光寿命 .....	37
4.4	Yb:GSAO 晶体的光谱和激光参数计算 .....	39
4.5	Yb:GSAO 晶体的连续激光特性 .....	41
小结	.....	43
<b>第 5 章</b>	<b>Tm:GSAO 晶体的生长、光谱和激光性能</b> .....	<b>44</b>
5.1	Tm:GSAO 晶体生长 .....	44
5.2	Tm:GSAO 晶体的 X 射线衍射 .....	45
5.3	Tm:GSAO 晶体的光谱性质 .....	45
5.3.1	Tm:GSAO 晶体的拉曼光谱 .....	45
5.3.2	Tm:GSAO 晶体的偏振吸收光谱 .....	46
5.3.3	Tm:GSAO 晶体的偏振荧光光谱和荧光寿命 .....	47
5.4	Tm:GSAO 晶体 J-O 理论计算 .....	50
5.5	Tm:GSAO 晶体的连续激光特性 .....	52
小结	.....	55
<b>第 6 章</b>	<b>结论</b> .....	<b>56</b>
	<b>参考文献</b> .....	<b>59</b>
	<b>致 谢</b> .....	<b>65</b>
	<b>作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果</b> .....	<b>67</b>

## 第1章 引言

### 1.1 研究背景

1960年, Maiman成功研制出世界上第一台固体激光器( $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 从此人类进入了激光时代(1960)。激光以其良好的单色性、相干性、方向性及高能量、高亮度等特点被广泛应用于工业、通讯、医疗等各个领域(邓开发, 2002)。目前, 激光工作物质已达上千种, 主要分为激光晶体、玻璃、陶瓷等, 其波长覆盖了从深紫外到远红外波段的广大区域。其中, 激光晶体因具有良好的物理及机械性能、丰富的光谱特性等优势, 在激光技术研究和应用中占有重要的地位。

### 1.2 激光晶体

#### 1.2.1 激光晶体简介

激光晶体一般由基质晶体和激活离子组成。基质晶体为激活离子提供一个合适的晶体场, 主要决定晶体的基本物理化学性质; 激活离子是激光晶体的发光中心, 主要决定其所具有的光谱特性。

当被掺入基质晶体中的激活离子的某两个能级形成激光能级对, 可通过受激辐射产生激光。目前可用作激活离子的有过渡族金属离子、稀土离子、铜系离子, 在这几类激活离子当中, 人们对三价稀土离子的研究最为广泛, 90%左右的激光晶体属于稀土激光晶体(倪嘉缙, 1998; Krupke, 1996)。

目前, 研究和应用最广泛的稀土激光晶体是掺 $\text{Nd}^{3+}$ 和 $\text{Yb}^{3+}$ 离子的激光晶体, 其次是掺 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 等离子的激光晶体。本论文主要研究 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 三种离子掺杂的 $\text{Gd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ 晶体。因此, 我们先讨论一下这三种离子的特征。

$\text{Nd}^{3+}$ 离子的电子构型为 $4f^3$ , 其能级结构如图1.1所示,  $^4I_{9/2}$ 为基态能级,  $^4F_{5/2}$ 和 $^2H_{9/2}$ 及以上为激发态能级。 $\text{Nd}^{3+}$ 离子掺杂的激光晶体最常见辐射波长为 $1.06\ \mu\text{m}$ , 其发生于亚稳态能级 $^4F_{3/2}$ 和另一中间能级 $^4I_{11/2}$ 之间。 $^4I_{11/2}$ 为中间能级, 不是基态能级, 在热平衡的条件下, 中间能级上集居的粒子数极少, 因而在 $\text{Nd}^{3+}$ 离子中很容易实现粒子数反转, 使得掺 $\text{Nd}^{3+}$ 离子的激光晶体阈值很低。 $\text{Nd}^{3+}$ 离子是典型的四能级系统, 在 $808\ \text{nm}$ 处有较强的吸收, 与 $\text{AlGaAs}$ 激光二极管能很

好地匹配。

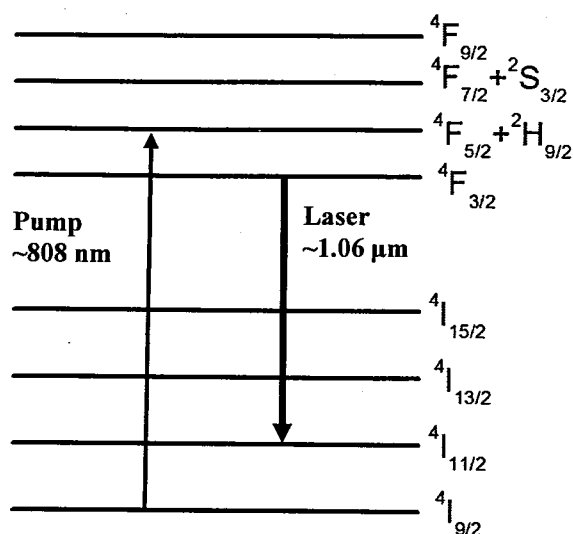


图 1.1  $Nd^{3+}$  离子能级示意图

Figure 1.1 Energy level schema of  $Nd^{3+}$  ions

$Yb^{3+}$  离子的电子构型为  $4f^{13}$ ，能级结构如图 1.2 所示。 $Yb^{3+}$  离子仅有两个电子态—基态  $^2F_{7/2}$  和激发态  $^2F_{5/2}$ ，在晶体场的作用下，产生斯塔克 (Stark) 分裂。激光过程发生在激发态  $^2F_{5/2}$  最低的 Stark 能级和基态  $^2F_{7/2}$  的子能级之间，形成准三能级的激光运行机制。 $Yb^{3+}$  离子掺杂激光材料有望取代  $Nd^{3+}$  离子掺杂激光材料，如  $Nd:Y_3Al_5O_{12}$  ( $Nd:YAG$ )、 $Nd:YVO_4$ ，成为新一代高功率全固态激光材料 (Giesen 等., 1994; Fan, 1993)。

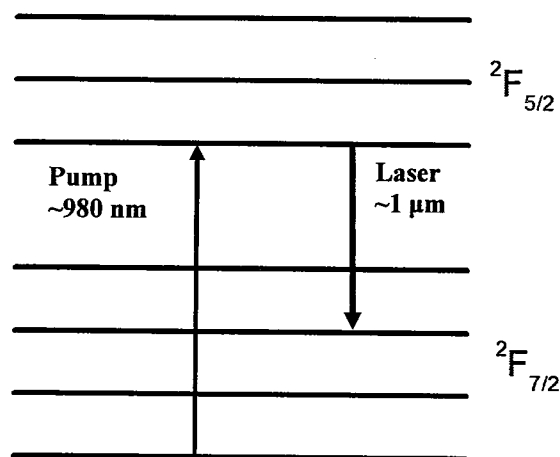


图 1.2  $Yb^{3+}$  离子能级示意图

Figure 1.2 Energy level schema of  $Yb^{3+}$  ions

$\text{Tm}^{3+}$ 离子电子构型为  $4f^{12}$ ，图 1.3 是  $\text{Tm}^{3+}$ 离子的能级示意图。 $\text{Tm}^{3+}$ 离子在 800 nm 附近的吸收正好与商品化的 AlGaAs 激光二极管发射波长相匹配。LD 泵浦实现  $\text{Tm}^{3+}$ 离子~1.9  $\mu\text{m}$  激光运转的主要过程为：基态  $\text{Tm}^{3+}$ 离子吸收泵浦光跃迁到  $^3\text{H}_4$  多重态，通过交叉弛豫（Cross relaxation, CR） $^3\text{H}_4+^3\text{H}_6\rightarrow^3\text{F}_4+^3\text{F}_4$  过程布居到  $^3\text{F}_4$  多重态，然后从  $^3\text{F}_4$  多重态向基态  $^3\text{H}_6$  跃迁产生~1.9  $\mu\text{m}$  激光发射，理论量子效率可达 2。对  $\text{Tm}^{3+}$ 离子而言，除了  $^3\text{F}_4\rightarrow^3\text{H}_6$  跃迁发射位于~1.9  $\mu\text{m}$  附近激光外，由  $^3\text{H}_4\rightarrow^3\text{H}_5$  跃迁产生的~2.3  $\mu\text{m}$  红外发射（de Matos 等., 2008; Pinto 等., 1994）等也受到人们的关注。

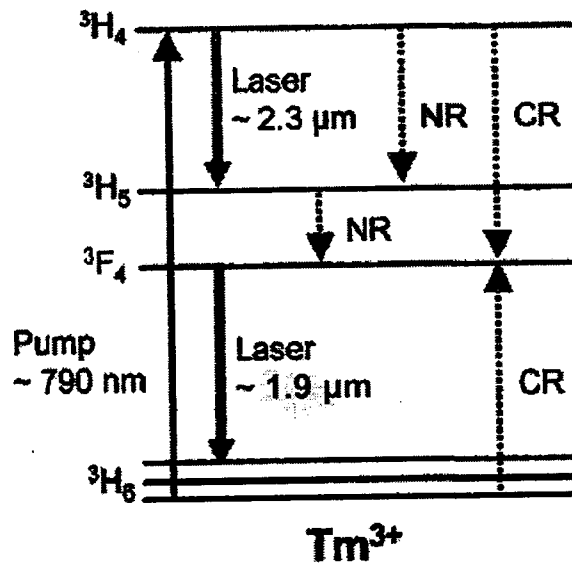


图 1.3  $\text{Tm}^{3+}$ 离子能级示意图

Figure 1.3 Energy level schema of  $\text{Tm}^{3+}$  ions

一种优良的激光晶体应具有良好的光谱性能、光学均匀性、热稳定性、机械性能及容易生长成较大尺寸的单晶（中国科学技术协会，2010）。

到目前为止，实现激光运转的晶体已有 200 多种，根据基质晶体种类的不同，可划分为三大类（陈长康 等，1981）：

(a) 氟化物晶体，如  $\text{BaY}_2\text{F}_8$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{LiYF}_4$  (YLF)、 $\text{BaY}_2\text{F}_8$  等（Kaminskii 等., 1998）。该类晶体一般具有较低的声子能量、热透镜效应小等优点。

(b) 氧化物基质晶体，如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG)， $\text{YAlO}_3$  (YAP) 等。该类晶体一般有较高的熔点容易生长出高品质的单晶。

(c) 含氧氧化物基质晶体，如钨酸盐晶体、钒酸盐、硼酸盐、钼酸盐、硅

酸盐等。

## 1.2.2 激光晶体的发展

至今为止,实用化的激光晶体已从最初的几种发展到数十种,但应用最广泛的还是  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  和  $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$  晶体。其中,  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  用于可调谐及超快激光器,  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  用于高功率和中等功率激光器,  $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$  用于低功率激光器。从整体看,当前激光晶体材料发展有以下特点: 1. 高功率和高平均功率激光晶体; 2. 可调谐激光晶体; 3. 超快激光晶体; 4. 新波段激光晶体。

### 1.2.2.1 掺 Nd 激光晶体的研究进展

常见的掺  $\text{Nd}^{3+}$  激光晶体主要有  $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ 、 $\text{Nd}:\text{GdVO}_4$ 、 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 、 $\text{Nd}:\text{YAP}$ 、 $\text{Nd}:\text{YLF}$ 、 $\text{Nd}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  ( $\text{Nd}:\text{KGW}$ )、 $\text{Nd}:\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{Nd}:\text{LSB}$ ) 等。 $\text{Nd}:\text{YAG}$  晶体的吸收峰在 808 nm 处,目前已实现了 67 kW 的激光输出(姜学本 等, 2007)。 $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ ) 晶体易实现高掺杂,已被选为 100 kW 固体热熔激光武器的工作介质(姜本学 等, 2004)。1966 年,  $\text{Nd}:\text{YVO}_4$  晶体被 J.R. Oconner 发现(1966),后来被大量使用于中小功率激光器中(Lin 等., 2017; Feugnet 等., 1995; Brignon 等., 1995)。 $\text{Nd}:\text{GdVO}_4$  的光谱性能比之更优越,而且热导率与  $\text{Nd}:\text{YAG}$  相当,因此也是一种很有应用前景的新型激光晶体(Liu 等., 2002)。1986 年,山东大学首次在  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAl}(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{NYAB}$ ) 激光晶体中实现了激光自倍频运转(Jing 等., 2003; Lu 等., 1986)。

### 1.2.2.2 掺 Yb 激光晶体的研究进展

随着 LD 泵浦源的发展  $\text{Yb}^{3+}$  作为激光掺杂离子受到了重视,目前,通过双端抽运  $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$  晶体已获得 KW 级激光(张庆礼 等, 2004)。近年来,掺  $\text{Yb}^{3+}$  的激光晶体作为可调谐和飞秒激光器的工作物质成为研究的重点。目前,在  $\text{CaGdAlO}_4$ 、 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  和  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  等晶体中均实现了超短脉冲输出(徐军 等, 2005; Chenais 等., 2002; Druon 等., 2002); 在  $\text{Yb}^{3+}:\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  晶体中实现了低温飞秒激光输出(Pugzlys 等., 2009; Li 等., 2007; 薛迎红 等, 2005); 在  $\text{Yb}^{3+}:\text{LuVO}_4$  晶体中获得了脉冲宽度为 58 fs 的锁模激光输出(Rivier 等., 2006)。

### 1.2.2.3 掺 Tm 激光晶体的研究进展

2  $\mu\text{m}$  附近激光具有相对人眼安全特性,在外科手术、遥感和激光雷达等领

域具有广泛的应用(Bilici 等., 2011; Allegretti 等., 2008; Nikitichev and Stepanov, 1999)。目前实现 2  $\mu\text{m}$  波段激光输出的晶体材料主要集中在铝酸盐体系如 YAG、YAP 等, 氟化物体系如 LYF、BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> 等, 钒酸盐体系如 YVO<sub>4</sub>、GdVO<sub>4</sub> 等, 以及钨酸盐体系如 KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 等晶体(陆燕玲 等, 2005)。Kintz 等人(1988)采用 LD 泵浦 Tm<sup>3+</sup>:YAG 晶体首次在室温下实现 2.0  $\mu\text{m}$  激光输出, 斜率效率高达 56%; Borodin 等人(2005)将 Tm<sup>3+</sup>:YAP 激光最大输出功率提高到 10 W 以上; 中科院上海光机所在 Tm:YAP 晶体中采用端面泵浦方式获得了输出功率为 72 W, 斜效率为 37.9%的 1993 nm 连续激光输出(Cheng 等., 2011)。Schellhorn 等人(2009)将连续运转下的 Tm<sup>3+</sup>:LYF 激光最大输出功率提升到 148 W; Lescroart 等人(1997)在 LD 泵浦 Tm<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub> 晶体微片激光中获得了 1.92  $\mu\text{m}$  激光输出; Batay 等人(2002)在 Tm<sup>3+</sup>:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 晶体获得了 1.8 W 的最大输出功率。

#### 1.2.2.4 其它稀土激光晶体的研究进展

目前除了 Nd<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup> 掺杂离子之外, 主要还有 Ho<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup> 等掺杂离子(干福熹 等, 1994)。1.55  $\mu\text{m}$  波段激光对人眼安全, 在光纤通信中, 由于石英光纤在 1550 nm 附近有个损耗最低的窗口, 所以通过在光纤中掺入 Er<sup>3+</sup> 作为激活离子, 可以解除光纤通信传输距离受光纤损耗的限制。另外, 1.55  $\mu\text{m}$  波段的激光具有良好的大气传输性能, 对战场的硝烟穿透力较强, 利用该波段激光可以制成具备军事用途的测距和测速仪器。

与 Tm<sup>3+</sup> 离子相比, Ho<sup>3+</sup> 离子激光上能级的重心位置更低, 激光输出波长在多数情况下略长于 Tm<sup>3+</sup> 离子激光。Ho<sup>3+</sup> 离子输出的 2  $\mu\text{m}$  波段激光大气透过性能更好且对生物组织的穿透深度较浅, 从而被广泛应用于军事和外科手术中。但是在目前已商品化的半导体激光器发射范围内, Ho<sup>3+</sup> 离子无合适的吸收带, 因此通常采用掺入敏化离子, 借助于能量传递的方式来实现对 Ho<sup>3+</sup> 的有效泵浦, 较普遍的为 Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> 共掺。

### 1.3 本论文研究目的和内容

从上述研究进展可以看出, 激光晶体在各个领域获得了广泛的应用, 但它们也都不同程度地存在不足, 使得应用范围受到限制。如: YAG 晶体为各向同性,

在高功率泵浦时会产生热致双折射现象，导致较大的热致退偏损耗；YAP 易出现开裂、色心和散射颗粒等缺陷； $\text{YVO}_4$  晶体热性能不好；LYF 是一种较脆的晶体，晶体生长非常困难，热致损伤阈值较低，限制了其输出功率的提高。鉴于激光晶体在诸多领域的广泛应用，探索适合 LD 泵浦的新型激光晶体是极有必要的。

本论文的目的在于寻找新的适合 LD 泵浦，能实现连续激光输出的高质量大尺寸单晶。晶体基质材料的选择需要考虑多方面的因素，例如掺杂浓度、声子能量、物化性能、热导率、大尺寸晶体是否易获得等。铝酸盐由于普遍具有较高的热导率，较好的机械性能，较低的声子能以及容易生长出高质量晶体等优点，受到广大研究者的青睐，如 YAG、YAP 等。

通过广泛的文献调研，我们发现  $\text{Gd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  (GSAO) 是一种潜在的激光基质材料。GSAO 属于四方晶系，空间群  $I4/mmm$ ， $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  结构类型（见图 1.4）（Zvereva 等., 2007; Zvereva 等., 2004; Zvereva 等., 2000）。在 GSAO 晶体结构中， $\text{AlO}_6$  八面体共顶相连形成双层钙钛矿型结构层 (Double-perovskite layer)， $\text{Sr}^{2+}$  离子优先占据钙钛矿型结构层中 12 配位的格位，形成  $\text{SrO}_{12}$  多面体， $\text{Gd}^{3+}$  离子优先占据岩盐层 (Rock-salt layer) 中 9 配位的格位，形成  $\text{GdO}_9$  多面体，双层钙钛矿型结构层与岩盐层在  $c$  轴方向上交替堆积。晶胞参数为  $a=b=3.7052 \text{ \AA}$ ， $c=19.781 \text{ \AA}$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ， $V=271.56 \text{ \AA}^3$ ， $d_{\text{cal}}=6.94 \text{ g/cm}^3$ ， $Z=2$ 。

相比于 YAG，GSAO 晶体具有各相异性的特点，能输出线偏振激光；它所具有的自然双折射特性可以抑制热致双折射效应；较大的层间距使其能掺杂较大的离子浓度；且熔点 ( $1780 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 更低 (Zvereva 等., 2005; Popova 等., 2004)，易于生长，是一个值得深入研究的激光晶体。相图数据表明 GSAO 化合物是一种同成分熔化化合物（见图 1.5），可用丘克拉斯基法（提拉法）来生长其单晶。提拉法是一种十分成熟的生长方法，具有生长速度较快，周期较短，容易得到大尺寸、高光学质量单晶，易于实现大规模生产等优点。但迄今为止未见其单晶体生长及应用方面的报道，更无其掺杂稀土离子单晶体作为激光晶体材料的报道。

从以上论述可知，GSAO 是一种潜在的激光基质材料，开展稀土掺杂 GSAO 晶体的研究工作具有重要的科研价值及应用价值。因此，本论文选用 GSAO 晶体为基质，以稀土离子  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  为激活离子，进行了相关晶体生长、热性能、光谱性能和激光性能等的研究，以期获得新的适合 LD 泵浦的且具有应用前景的激光晶体材料。

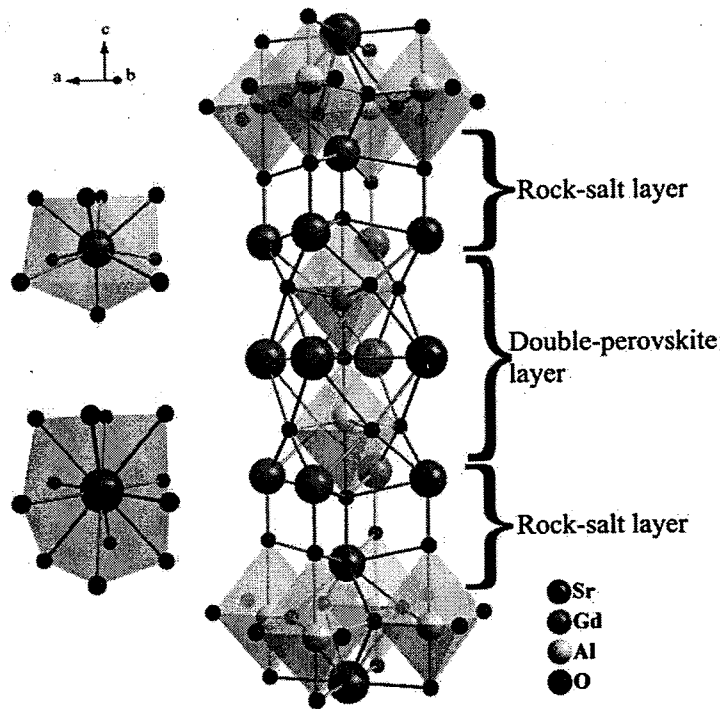


图 1.4 GSAO 结构图及 AlO<sub>6</sub>、GdO<sub>6</sub>和 SrO<sub>12</sub>多面体配位情况

Figure 1.4 Crystal structure of the GSAO and coordination polyhedral AlO<sub>6</sub>, GdO<sub>6</sub>, and SrO<sub>12</sub>

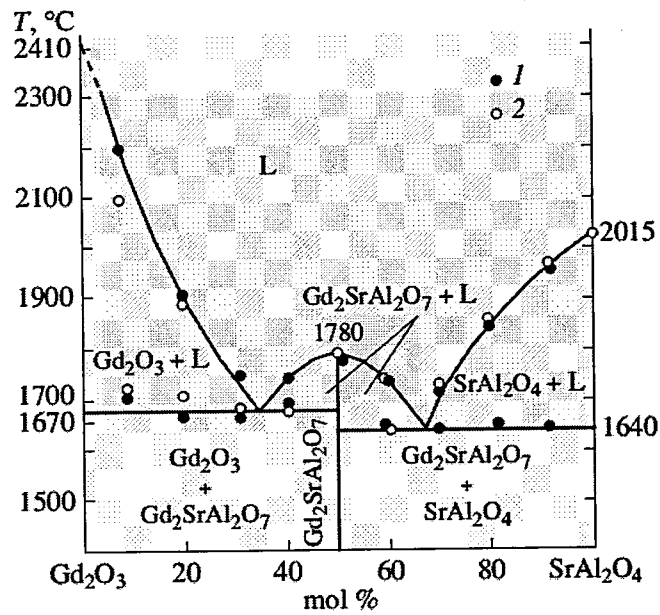


图 1.5 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>体系相图

Figure 1.5 Phase diagram of the Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system

## 第 2 章 实验原理与方法

本章对研究中所涉及到的材料和光学等方面的知识、实验仪器和技术、理论计算方法等作简要介绍。

### 2.1 高温固相化学反应

高温固相化学反应就是在高温下通过灼烧按化学计量比配制的各组分的混合粉末来制备多晶原料，其烧结温度一般是低于熔点  $200\text{ }^\circ\text{C}$  左右，高温直接提供发生反应所必要的能量。

### 2.2 晶体生长方法

#### 2.2.1 晶体生长方法概述

人工生长晶体的方法可分为气相，液相及固相生长法三种。从液相中生长又分为从溶液和从熔体中生长。其中，熔体生长法的应用比较广泛和成熟。由于 GSAO 的熔点约  $1780\text{ }^\circ\text{C}$ ，为同成分熔化化合物，本论文中的晶体均是采用提拉法生长的，因此下面着重对提拉法进行详细的介绍。

#### 2.2.2 提拉法生长晶体的原理与装置

##### 2.2.2.1 提拉法概述

1917 年，Czochralski 发明了提拉法，许多重要的晶体，如：红宝石、变石和钇铝榴石等都是由该方法生长的（于永贵 等，2008；张克从 等，1997）。提拉法是将预先固相合成好的多晶原料放在坩埚中加热熔化，之后引入籽晶，找到饱和点后提拉熔体，通过调节加热功率使籽晶逐渐长大，最终得到所需直径的晶体。

##### 2.2.2.2 提拉法装置

提拉法生长装置如图 2.1，由以下五部分组成：

##### (1) 加热系统

一般提拉炉中都是采用高频感应加热。感应加热是放置在线圈中心的坩埚本身发热，优点是可以提供一个干净的生长环境，并且可以实现精确控温。

(2) 坩埚

用作坩埚的材料要求纯度高、化学性质稳定，有良好的抗热振性能和机械加工强度，熔点高于原料的熔点 200 °C 左右。在高温下多用铌坩埚，在 1500 °C 以下大多采用铂坩埚。

(3) 传动系统

由籽晶杆、水平转动和升降系统组成。

(4) 控制系统。

控制系统分为温度控制系统和气氛控制系统。温度控制系统用于精确控制晶体生长过程中的温度，其由传感器、控制器等组成。气氛控制系统主要控制炉膛内的气氛，其由真空装置和充气装置组成。

(5) 后热器

后热器可用高熔点氧化物如氧化铝、陶瓷或金属反射器如钼片、铂片等制成，主要作用是调节晶体和熔体中的温度梯度。

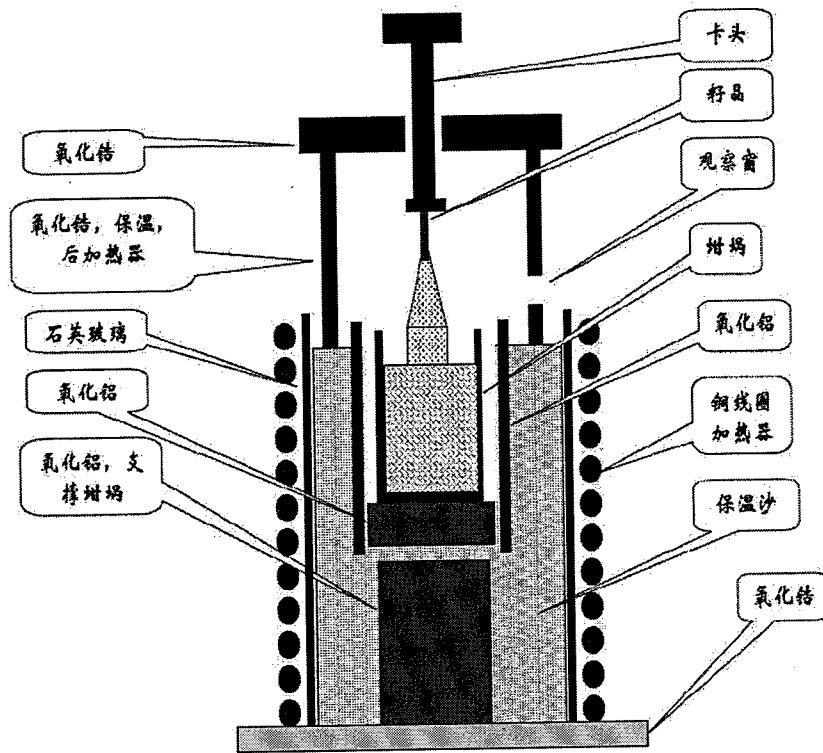


图 2.1 单晶炉结构示意图

Figure 2.1 Structure diagram of single crystal furnace

### 2.2.2.3 提拉法的优点和缺点

提拉法与其它晶体生长方法相比有以下优点：

- (1) 在晶体生长过程中可以直接进行观察，有利于控制生长条件。
- (2) 通过使用高质量的定向籽晶和“缩颈”技术，可减少晶体缺陷，使位错密度大大减少。
- (3) 晶体生长速度较快。
- (4) 通过调节转速调节液流。
- (5) 通过调整发热体、保温体、后加热器等，可以很方便地控制温度梯度。
- (6) 可以方便地控制晶体直径。

提拉法的不足之处在于：

- (1) 坩埚材料对晶体可能产生污染。
- (2) 熔体的液流作用、传动装置的振动和温度的波动都会对晶体的质量产生影响。
- (3) 不适用于具有相变的、蒸汽压高的或非同成分熔化的化合物。

### 2.2.2.4 提拉法主要参数的选择

要生长得到高质量和大尺寸的晶体，必须根据所生长晶体的物理化学特性，选择合适的坩埚、加热方式、温场以及其它合适的生长参数。一般来说，要生长出高质量大尺寸的晶体，必须有合理的温场设计和科学的提拉工艺，选用优质籽晶，采用收颈、放肩和等径等合适的生长工艺。温场对晶体成核、生长速度、结构完整性都有重要影响。控制单晶的温场可以简化地用三个物理量来描述：晶体

中的纵向温度梯度  $\left(\frac{dT}{dy}\right)_s$ ；熔体中的纵向温度梯度  $\left(\frac{dT}{dy}\right)_l$ ；熔体表面（固液界面）

的径向温度梯度  $\left(\frac{dT}{dy}\right)_{l,s}$ 。

从有利于成核考虑， $\left(\frac{dT}{dy}\right)_s$  越大越好；从有利于晶体生长界面平坦从而减少

缺陷考虑， $\left(\frac{dT}{dy}\right)_l$  也越大越好。但是，晶体生长速率表示为：

$$f = \frac{K_s \left( \frac{dT}{dy} \right)_s - K_l \left( \frac{dT}{dy} \right)_l}{H \cdot d} \quad \dots (2.1)$$

式中,  $H$  表示晶体潜热,  $d$  表示晶体密度,  $K_s$  表示晶体导热系数,  $K_l$  表示熔体导热系数。考虑到要保证足够大的生长速率,  $\left( \frac{dT}{dy} \right)_s$  越大越有利, 而  $\left( \frac{dT}{dy} \right)_l$  不能太大。

综合考虑, 只能适当提高  $\left( \frac{dT}{dy} \right)_l$ , 而  $\left( \frac{dT}{dy} \right)_s$  也不能过大, 因为该梯度过大会使处于生长界面上的晶体经受较大的热应力, 从而导致缺陷增加。 $\left( \frac{dT}{dy} \right)_{l,s}$  应保持较小的值使固液界面平坦, 但不能太小, 以防止盛装熔体的坩埚边缘出现结晶。

## 2.3 晶体定向

GSAO 晶体属于四方晶系, 单轴晶, 晶体的光轴方向与晶体学  $c$  轴方向重合, 定向时只需找出晶体的光轴方向即可。晶体定向中所用到的仪器主要是偏光显微镜和 X 射线定向仪。

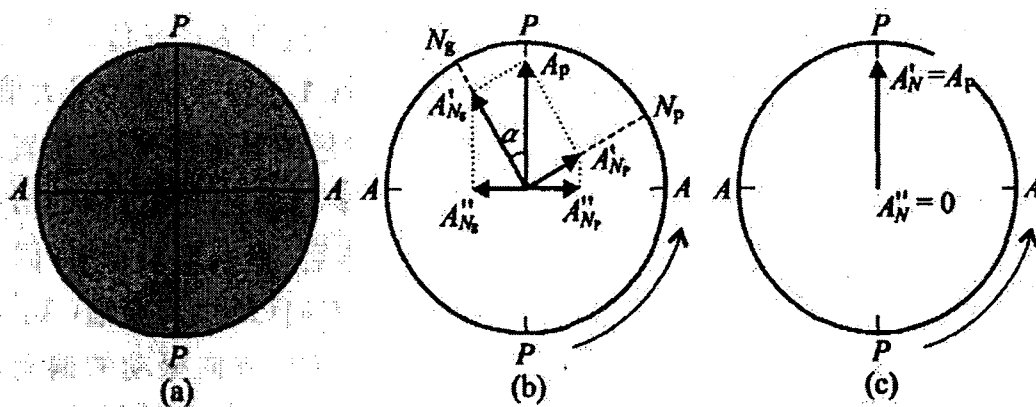
### 2.3.1 偏光显微镜法

#### 2.3.1.1 正交偏光系统下晶体的光学性质

偏光显微镜装有上、下两个偏光镜。通常下偏光镜的振动方向调节在南北向, 并以符号“PP”表示; 而将上偏光镜的振动方向固定在与下偏光镜的振动方向垂直的方向, 即东西向, 以“AA”表示。

根据光学原理, 光波的亮度(光强)取决于它的振幅( $I = kA^2$ )。在正交偏光系统下, 非均质矿物任意切面上两束偏光的振幅大小( $A_{Ng}$ 和 $A_{Np}$ )及其在上偏光镜振动方向上的矢量( $A_{Ng}$ 和 $A_{Np}$ )是随着载物台的选择而变化的, 如图 2.2 所示。事实上, 在  $0^\circ$  或  $90^\circ$  位置, 只有一束平行下偏光镜振动方向的偏光通过晶体(另一束振幅为 0), 而该束偏光的振动方向与上偏光镜振动方向完全垂直, 不能通过上偏光镜, 视域黑暗, 故称  $0^\circ$  或  $90^\circ$  位置为消光。在  $45^\circ$  位置, 两束偏光在上偏光镜振动方向上的振幅矢量( $A_{Ng}$ 和 $A_{Np}$ )为最大值, 干涉亮度

最大，故我们把晶体切面处于最亮干涉色的位置称为  $45^\circ$  位置（汪相，2003）。



(a) 正交偏光系统；(b) 非均质体任意切面上两束偏光的振幅矢量分解；  
(c) 均质体或非均质体垂直光轴切面上一束偏光的振幅矢量分解

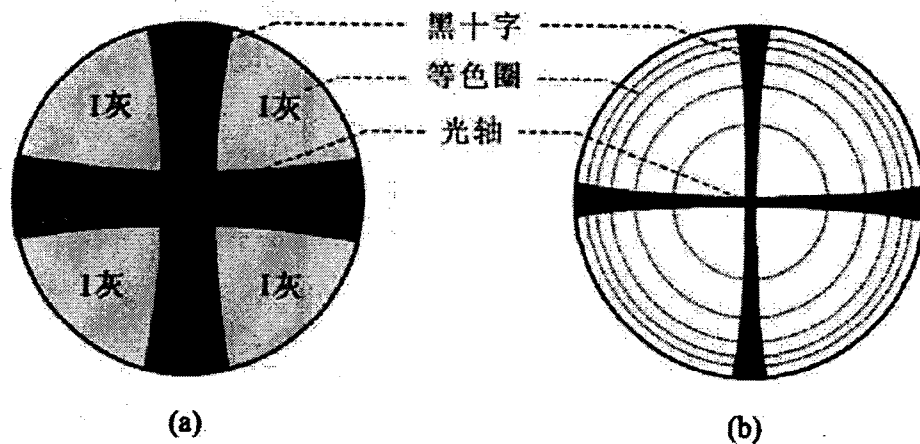
图 2.2 正交偏光系统下的消光及其原因

Figure 2.2 Extinction and its reasons under orthogonal polarization system

### 2.3.1.2 一轴晶矿物的光轴干涉图

图 2.3 为一轴晶矿物垂直光轴切片所呈现的干涉图：在目镜十字丝及其近侧，因消光形成一较粗的黑十字；其余部位不消光，显示干涉色。

通过偏光显微镜法确定的光轴位置与实际存在一定的偏差，因此，还需要使用 X 射线定向仪来进一步精确确定光轴位置。



(a) 双折射率或切片厚度较小的切面；(b) 双折射率或切片厚度较大的切面

图 2.3 一轴晶矿物垂直光轴切片的干涉图

Figure 2.3 Interferogram of vertical optical axis slices of uniaxial crystal mineral

### 2.3.2 X 射线晶体定向

X 射线定向仪能快速地测定天然和人造晶体的晶面，因而被广泛用于晶体材料加工行业。其工作原理是由高压变压器产生的高电压加在 X 射线管上产生 X 射线，X 射线照射到样品上，在符合公式  $n\lambda = 2d \sin \theta$  时，产生衍射，衍射线被计数管接收，通过放大器的微安表把它显示出来（刘来保 等，2001），如图 2.4 所示。

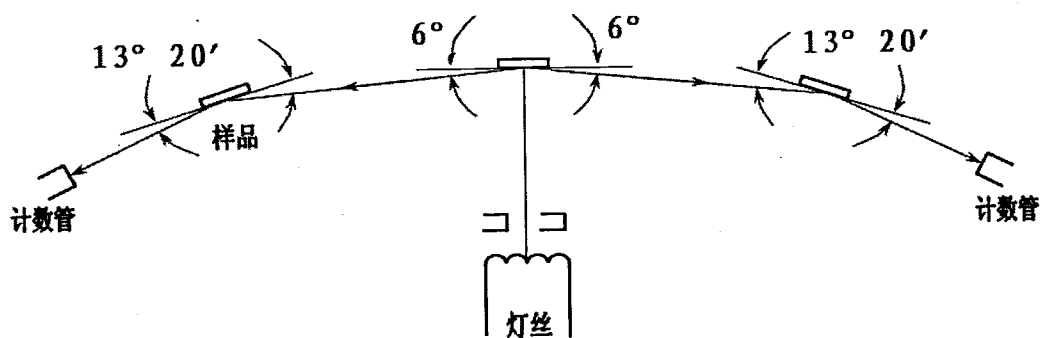


图 2.4 光路图

Figure 2.4 Light path diagram

### 2.4 X 射线粉末衍射法物相分析

多晶样品中的小晶粒是随机取向的，当某个晶面满足布拉格方程时，衍射就会发生。利用 X 射线衍射图可以对样品进行定性和定量分析（杨传铮，1989；何崇智 等，1988）。定性分析主要是鉴别样品由哪些物相组成，特别是结合其它测定物质成分的手段（如化学分析、X 射线荧光分析等），可以准确的区分多相物质的结构相。同时，利用 X 射线粉末衍射谱，可以对晶体进行指标化，确定晶体的单胞参数，由晶体的宏观对称性和衍射峰的系统消光规律确定晶体的空间群。

### 2.5 热学性质的测量

晶体的热学性质是决定其生长和应用的一个重要因素。热膨胀是晶格点阵作非简谐振动引起的原子间的平均距离随温度的升高而增加（胡荣祖 等，2001；刘振海，1991）。不同物质的热膨胀特性是不同的，它一般与物质材料的结合能、结构、热容等有关系。温度变化时，固体试样的长度变化可表示为：

$$\frac{L_t - L_o}{L_o} = \alpha_l(T - T_o) \text{ 或 } \alpha_l = \frac{1}{L_o} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad \dots (2.2)$$

其中  $\alpha_l$  称为热膨胀系数，其单位为  $K^{-1}$ ， $L_o$  和  $L_t$  分别为温度从  $T_o$  变化到  $T_t$  时试样的起始长度和最终长度。

热导率是激光晶体中最重要的热学性质，决定着晶体的应用范围。热导率是表征固体热传导能力的常用物理量，其测定是通过对热扩散系数的间接测量进行的，测试常用方法为激光闪射法 (Nye, 1985)，相关计算公式为：

$$\kappa = \lambda \rho C_p \quad \dots (2.3)$$

$\kappa$  为热导率，单位为  $W/(m \cdot K)$ ； $\lambda$ 、 $\rho$ 、 $C_p$  分别为热扩散系数 ( $cm^2/s$ )、密度 ( $g/cm^3$ ) 和比热容 ( $J/g \cdot K$ )。在进行测试之前，须在样品上喷上一层薄薄的石墨，以避免激光直接照射到晶片上而产生漏光或是引起晶体炸裂。

## 2.6 电感耦合等离子体原子发射光谱分析

等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 是以电感耦合等离子体为激发光源，利用物质被激发后产生的原子发射光谱来进行分析的方法 (辛仁轩, 2005; 江祖成等, 1999)。该方法具有灵敏度高、检出限低、精密度好、基体效应小等特点，可有效地用于测定常量、微量和痕量的元素。

由 ICP-AES 测得的激活离子在基质中的掺杂浓度，通常是原子百分数 (at.%) 或重量百分数 (wt.%)。掺杂离子的格位浓度  $N_c$  可依据以下公式计算 (杜戈果, 2000)：

$$N_c = \frac{C \times m_h \times N_A \times \rho}{M_h} \text{ 或 } N_c = \frac{C \times m_h \times Z}{V} \quad \dots (2.4)$$

式中  $C$  为掺杂离子的原子百分数浓度， $m_h$  是基质分子中被激活离子取代的离子的个数， $N_A$  是阿伏伽德罗常数， $\rho$  为密度， $M_h$  是基质的摩尔质量， $Z$  是单胞中所含的分子数， $V$  为单胞体积。

## 2.7 晶体的光学性质

晶体光学性质的表征是其实现光功能应用的基础，本论文主要测试了 GSAO 晶体的折射率、拉曼光谱、吸收光谱以及荧光光谱等。

### 2.7.1 折射率的测量

折射率是计算各种光学参量和相关器件设计的基础和前提,是晶体非常重要的一个光学参数。

椭圆偏振法是通过测量已知偏振态的光与样品发生作用后偏振态的变化(图 2.5),进而根据 Sellmeier 模型进行分析拟合,得出折射率的方法(余平等,2007),该方法具有测量精度高、非破坏性等优点,广泛应用于各种块材及膜层的测量。

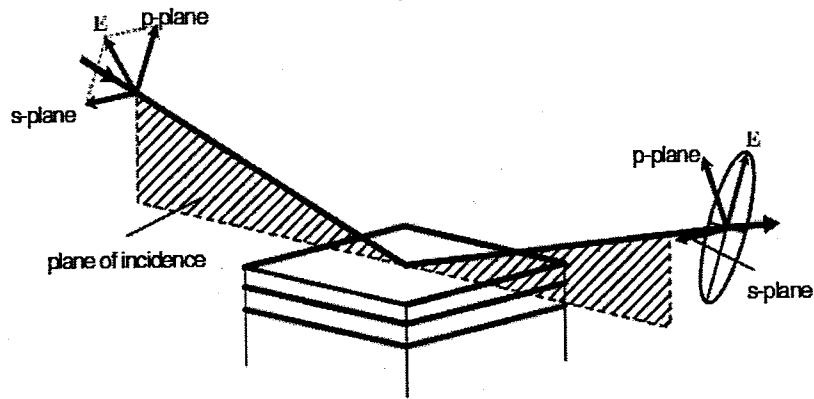


图 2.5 椭偏仪的测量光经过样品表面时偏振态的变化

Figure 2.5 The change of the polarization state of the ellipsometer's measurement light passing through the sample surface

### 2.7.2 拉曼光谱的测量

一束单色光入射于试样后,由于试样中分子振动和分子转动的作用,散射光中一小部分波长与入射光不同,发生偏移。这种波长发生偏移的光的光谱就是拉曼光谱。通过对拉曼光谱的研究,可以得到有关分子振动或转动的信息(张光寅等,2001)。拉曼光谱分析技术具有快速、简单、可重复;样品无需制备;且对样品无接触、无损伤等优点。

### 2.7.3 吸收光谱的测量

吸收光谱是指物质在光频段范围内吸收系数或吸收强度随频率或波长的变化而连续分布的总体(孙汉文,2002)。

一般吸收谱图是以入射光的波长或波数为横坐标,以光密度  $OD$  或透过率  $T$  为纵坐标  $OD = \log_{10}(1/T)$ ,  $T = I(\nu, \epsilon) / I_0(\nu, \epsilon)$ , 给出物质对不同波长光的吸收特性。这样吸收系数  $a(\nu, \epsilon)$  可用透过率或光密度来表示:

$$\alpha(\nu, \varepsilon) = \frac{2.303}{l} \lg\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{2.303}{l} OD \quad \dots (2.5)$$

吸收跃迁截面可以衡量一种材料对入射光的吸收程度，定义为：

$$\sigma_{abs} = \frac{\alpha}{N_c} \quad \dots (2.6)$$

式中  $\sigma_{abs}$  表示吸收跃迁截面， $\alpha$  表示吸收系数， $N_c$  表示晶体中单位激活离子的浓度。吸收跃迁截面越大，光的利用率越高。

#### 2.7.4 荧光光谱的测量

基态稀土离子吸收外界辐射的光子能量后跃迁到激发态，再从激发态能级向较低能级跃迁，将吸收的能量以荧光辐射形式沿空间各个方向释放出来，这就是荧光发射。采用荧光光谱仪记录的荧光发射光谱（范康年，2001）通常是发光强度随波长或频率变化的曲线，它能够反映跃迁初始能级到下面能级的辐射跃迁几率和荧光分支比等重要信息，并能直接提供晶体的最佳发射波长。低温条件下测得的荧光发射光谱还能提供稀土离子的多重态能级在所处晶体场中的劈裂情况。选择某一固定波长探测荧光发射强度随时间的变化，则可获得对应发射能级的荧光衰减曲线。

#### 2.7.5 荧光寿命的测量

固体激光材料的荧光寿命是指当激发源被撤去后，其荧光强度  $I$  衰减至初始值  $I_0$  的  $1/e$  时所经历的时间（方荣川，2001）。

假设一个含有荧光体的样品被一强脉冲光源激发，如果进一步的辐射不再介入，那么荧光体上的激发态粒子数的衰减将符合下式：

$$\frac{dN}{dt} = -N(A + K_{nr}) \quad \dots (2.7)$$

其中  $N$  是激发态的初始布居数， $A$  为自发辐射几率， $K_{nr}$  为无辐射跃迁几率。通过积分上式可以得到：

$$N(t) = N_0 \exp[-(A + K_{nr})t] \quad \dots (2.8)$$

在荧光实验中，我们观察到的不是激发态的粒子数目，而是正比于粒子数  $N(t)$  的荧光光强，因此 (2.8) 式可以写为荧光光强形式：

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad \dots (2.9)$$

其中  $I_0$  为零时刻的光强， $\tau = (A + K_{nr})^{-1}$  即为荧光寿命。

## 2.8 Judd-Ofelt 理论

J-O 理论 (Judd, 1962; Ofelt, 1962) 广泛应用于估算稀土发光材料的辐射寿命、跃迁几率、荧光分支比等重要光谱参数。J-O 理论的简单计算过程如下:

### 1. 跃迁谱线强度和 J-O 参数计算

首先测量晶体吸收光谱, 标定吸收谱能级, 求出平均波长; 稀土离子  $4f^n$  电子组态的  $SLJ$  能级跃迁到  $S'L'J'$  的谱线强度可由下列公式得到:

理论谱线强度

$$S_{cal}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle 4f^n [S, L] J \| U^t \| 4f^n [S', L'] J' \rangle \right|^2 \quad \dots (2.10)$$

实验谱线强度

$$S_{exp}(J \rightarrow J') = \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 e^2} \frac{9n}{(n^2+2)^2 \bar{\lambda}} \frac{1}{0.43N_0 l} \int OD(\lambda) d\lambda \quad \dots (2.11)$$

其中  $J$  为角动量量子数,  $n$  为晶体折射率,  $c$  为真空中的光速,  $e$  为电子电量。各离子跃迁矩阵元可由文献查询。

$$S_{exp} = S_{ed} + S_{md} \quad \dots (2.12)$$

$$S_{md} = \frac{1}{4m^2 c^2} \left| \langle (S, L) J \| L + 2S \| (S', L') J' \rangle \right|^2 \quad \dots (2.13)$$

随后利用公式

$$S_{exp} = \Omega_2 \cdot U_2 + \Omega_4 \cdot U_4 + \Omega_6 \cdot U_6 \quad \dots (2.14)$$

解线性方程组, 可求出  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ 。其中,  $U_2, U_4, U_6$  为吸收跃迁矩阵元。将拟合得到的  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$  回代, 即利用

$$S_{cal} = \Omega_2 \cdot U_2 + \Omega_4 \cdot U_4 + \Omega_6 \cdot U_6 \quad \dots (2.15)$$

就可以计算出理论跃迁谱线强度  $S_{cal}$ 。

理论跃迁谱线强度与实验谱线强度之间的均方根误差计算公式如下:

$$RMS\Delta S = \sqrt{\sum_{J'} (S_{exp} - S_{cal})^2 / (N-3)} \quad \dots (2.16)$$

### 2. 自发辐射跃迁几率、荧光分支比和辐射寿命的计算

首先标定自发辐射能级, 根据吸收谱计算出各能级间自发辐射波长; 由得到的  $\Omega_t$  强度参数, 通过下式计算自发辐射谱线强度

$$S_{ed} = \Omega_2 \cdot U_2 + \Omega_4 \cdot U_4 + \Omega_6 \cdot U_6 \quad \dots (2.17)$$

$S_{md}$  与基质无关, 根据磁偶极跃迁的选择定则, 强度可由文献直接查得。

自发辐射几率:

$$A_{ed}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} \quad \dots (2.18)$$

$$A_{md}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2 n^3}{3h(2J+1)\lambda^3} S_{md} \quad \dots (2.19)$$

$$A[(S, L)J; (S', L')J'] = A_{ed} + A_{md} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[ \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right] \quad \dots (2.20)$$

荧光分支比:

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \quad \dots (2.21)$$

上能级辐射寿命:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A(J, J')} \quad \dots (2.22)$$

辐射寿命  $\tau_r$  与荧光寿命  $\tau_f$  的比值则为量子效率:

$$\eta = \frac{\tau_f}{\tau_{rad}} \quad \dots (2.23)$$

## 2.9 $Yb^{3+}$ 离子的光谱计算

$Yb^{3+}$  离子能级结构简单, 不能用 J-O 理论来计算  $\Omega_t$  参量和发光参数。对于像  $Yb^{3+}$  离子这样的发光离子, 可由吸收光谱和发射光谱直接算出吸收及发射跃迁截面、跃迁几率等光谱参数。辐射寿命可以直接从吸收谱计算得到, 发射跃迁截面可通过倒易法 (Reciprocity Method, 简称 RM) (Payne 等., 1992; Krupke and Chase, 1990; McCumber, 1964) 或 F-L 公式 (Fuchtbauer-Ladenburg, 简称 F-L) 算出 (Pujol 等., 2002; Deloach 等., 1993) 获得。

倒易法适用于能级跃迁所产生的强荧光峰, F-L 法适用于没有自吸收的荧光谱。对于  $Yb^{3+}$  离子的荧光谱来说, 它在零声子线处有很强的自吸收, 另一方面, 它的荧光谱也非常宽, 这两种方法可以结合起来使用。

利用倒易法计算晶体中  $Yb^{3+}$  离子的发射跃迁截面需要知道其吸收跃迁截面、Stark 能级以及能级简并度。吸收跃迁截面和发射跃迁截面的交互关系为:

$$\sigma_{em}^{RM}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{E_o - hc/\lambda}{k_B T}\right) \quad \dots (2.24)$$

式中  $E_0$  是高低能级组最低能级的能量差,  $h$  是 Plank 常数,  $c$  是光速,  $k_B$  是 Boltzmann 常数,  $T$  是绝对温度, 高低能级组对应的  $Z_u$  和  $Z_l$  可用下式求出:

$$Z_k = \sum_k g_k \exp(-E_k / k_B T) \quad \dots (2.25)$$

$k$  是各个子能级。这样可直接由吸收谱计算出发射跃迁截面。利用倒易法计算出发射跃迁截面  $\sigma_{em}^{RM}$  后可以由下式得到辐射寿命  $\tau_r$ :

$$\tau_r = \frac{\bar{\lambda}^4}{8\pi n^2 c \int \sigma_{em}^{RM}(\lambda) d\lambda} \quad \dots (2.26)$$

$$\bar{\lambda}^4 = \int \lambda^4 g(\lambda) d\lambda \quad \dots (2.27)$$

其中,  $n$  是折射率,  $g(\lambda)$  是发射跃迁截面  $\sigma_{em}^{RM}(\lambda)$  的标准线型因子。

得到了辐射寿命就可以利用 F-L 法计算发射跃迁截面  $\sigma_{em}^{FL}(\lambda)$ :

$$\sigma_{em}^{FL}(\lambda) = \frac{\lambda^5}{8\pi n^2 c \tau_r} \frac{I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad \dots (2.28)$$

其中,  $n$  是折射率,  $c$  是光速,  $I(\lambda)$  是相对荧光强度。

利用吸收跃迁截面、发射跃迁截面和荧光寿命可以估算晶体的激光参数  $I_{sat}$ 、 $I_{min}$  和  $\beta_{min}$ 。

(1) 饱和泵浦功率密度  $I_{sat}$  为:

$$I_{sat} = hc [\lambda_p \sigma_{abs}(\lambda_p) \tau_{em}] \quad \dots (2.29)$$

饱和泵浦功率密度可以表征在一定泵浦强度下的激发态粒子数, 在低掺杂浓度下, 激发态粒子数为  $I_{abs}/I_{sat}$ , 其中  $I_{abs}$  是实际吸收的泵浦功率。

(2) 在激光输出波长  $\lambda_{ext}$  处净透过时, 所需激发的粒子的最小分数  $\beta_{min}$  为:

$$\beta_{min} = \frac{\sigma_{abs}(\lambda_{ext})}{\sigma_{abs}(\lambda_{ext}) + \sigma_{em}(\lambda_{ext})} \quad \dots (2.30)$$

(3) 最小泵浦功率  $I_{min}$  为:

$$I_{min} = \beta_{min} I_{sat} \quad \dots (2.31)$$

最小泵浦功率表示在忽略谐振腔损耗的情况下, 达到阈值功率所需要吸收的泵浦功率强度。

## 2.10 激光产生的原理与实验装置

根据爱因斯坦的光量子理论，光波与原子系统的相互作用有两个重要的过程：受激吸收和受激发射。在热平衡时，材料中的粒子是服从玻耳兹曼统计分布的，处于基态的粒子数远比激发态的多，光波与其发生相互作用时，受激吸收大于受激发射，不能使光进行放大，要想光进行放大，就要使粒子反转，即激发态的粒子数多于基态的粒子数（陈家璧，2010；周炳琨，2009）。激光器的运转要求改变材料的能量平衡，通过外部能量的激励使激光材料中的粒子从基态跃迁到激发态，从而形成粒子数反转。这种激励就是泵浦，这是形成激光的前提条件。另外，要产生激光还需要达到最低的阈值条件。

固体激光器种类繁多，通常由激光工作物质、泵浦源、光学谐振腔三部分组成，如图 2.6 所示。泵浦源为激光系统提供能量，是实现粒子数反转的必要条件。最常用的泵浦源是闪光灯、连续弧光灯和激光二极管。激光工作物质也称为增益介质，可以是气体、液体或固体，是激光器的核心。光学谐振腔的主要作用是提供光学正反馈，实现光放大。

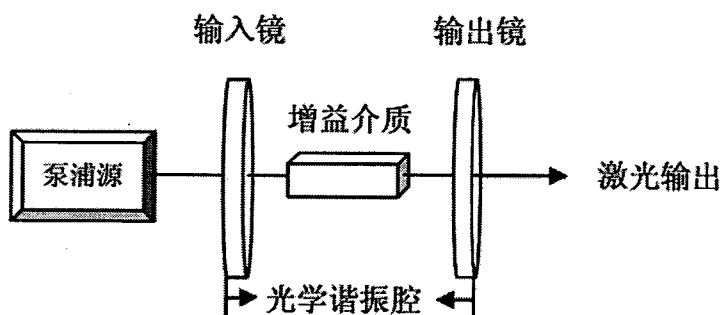


图 2.6 激光器的基本组成

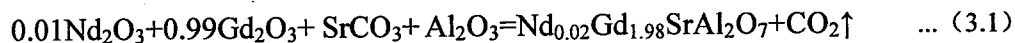
Figure 2.6 The basic composition of the laser

### 第3章 Nd:GSAO 晶体的生长、热性能、光谱和激光性能

GSAO 属于四方晶系，空间群  $I4/mmm$ ， $Sr_3Ti_2O_7$  结构类型。GSAO 具有各相异性，较大的层间距且熔点 ( $1780\text{ }^\circ\text{C}$ ) 低，是一个值得深入研究的激光晶体。但迄今为止未见其单晶体生长及应用方面的报道，更无其掺杂稀土离子单晶体作为激光晶体材料的报道。考虑到  $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$  激光在医疗、通讯等诸多领域的广泛应用，本章对 Nd:GSAO 晶体的生长、热性能、光谱和激光性能进行了深入地研究，探讨了该晶体的生长特点、热性能、光谱性能及在激光应用方面的可能性。

#### 3.1 Nd:GSAO 晶体生长

在提拉法生长工艺中，原料的合成非常关键，其质量直接影响所生长晶体质量。本实验中采用固相合成法得到 Nd:GSAO 化合物的多晶原料，所用的实验药品是  $Nd_2O_3$  (4N)、 $Gd_2O_3$  (4N)、 $SrCO_3$  (A.R)、 $Al_2O_3$  (A.R)。相关的化学反应方程式为：



根据上述化学反应方程式，按化学计量比称取原料，将称量好的原料放入  $Al_2O_3$  研钵中，仔细研磨混合均匀。然后通过特定尺寸的模具将这些原料加压成片，将压片后的原料放入  $Al_2O_3$  坩埚中，再置于马弗炉中，升温至  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ，恒温烧结 10 h 后取出。将原料在研钵中充分粉碎和研磨，再次压片后置于马弗炉中并升温至  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ，恒温烧结 10 h，便得到 Nd:GSAO 的多晶原料。图 3.1 为两次固相烧结后 Nd:GSAO 多晶原料的 XRD 图，从图中可以看出，经过两次固相合成，Nd:GSAO 多晶原料的衍射峰与标准 GSAO 的衍射峰完全吻合，因此该多晶原料可用于单晶生长。

Nd:GSAO 晶体生长所用提拉炉型号为 DJL-400。由于 GSAO 晶体的熔点较高，大约在  $1780\text{ }^\circ\text{C}$  左右，因此使用铌金坩埚作为晶体生长的容器，尺寸为  $\varnothing 50 \times 45\text{ mm}^3$ 。

为了避免杂质进入铌金坩埚中，先将其密封，再将其置于石英杯中，空余部分用氧化锆 ( $ZrO_2$ ) 粉末予以填充。将石英杯置于感应线圈中央后，调整其高度使坩埚锅口上沿略低于感应线圈，再将其与提拉杆进行准直，直至整个坩埚锅口

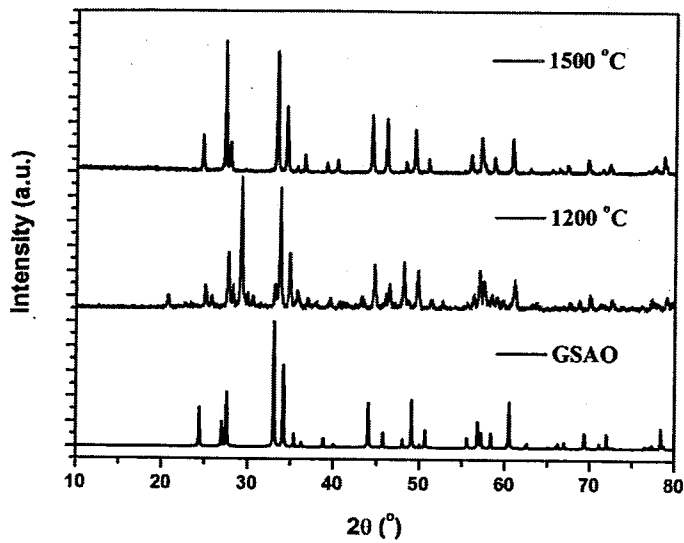


图 3.1 Nd:GSAO 多晶原料 X 射线衍射图

Figure 3.1 XRD patterns of Nd:GSAO polycrystalline materials

上沿处于水平状态且提拉杆与坩埚中心竖直准直。将铂铑热电偶用  $Al_2O_3$  陶瓷管保护后埋入  $ZrO_2$  粉末中，并使其距离锅壁约 1 cm，然后用  $ZrO_2$  粉末填实予以固定。去掉坩埚口的密封胶布，把合成好的多晶原料分两次装入坩埚中，在石英杯上部放置双层  $ZrO_2$  保温罩，并在其侧壁留有约  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  的观察窗口以便观察晶体的生长，观察窗口用透明石英片密封以保证温场的稳定，在保温罩上部放置 4-6 片  $ZrO_2$  盖片，最后将整个炉膛密封。由于铽金在高温状态下极易被氧化，所以在晶体生长过程中，采用  $N_2$  作为保护气体，在充入  $N_2$  之前，须先将整个炉膛内抽取为真空状态。

首先使用 0.8 mm 的铂金丝作籽晶，然后以  $5-6 \text{ }^\circ\text{C/h}$  速度降温，待晶体直径达到预期尺寸后，以  $5 \text{ }^\circ\text{C/h}$  速度升温至等径。等径后温度保持不变，生长 12 h，然后以  $8-10 \text{ }^\circ\text{C/h}$  速度升温至拉脱。待获得晶体后，切出质量较好的部分作为籽晶，进行 Nd:GSAO 晶体的生长。所有生长过程参数相同：拉速  $1 \text{ mm/h}$ ，转速  $10 \text{ rpm}$ ，退火速度  $15-30 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 。在不同条件下，我们使用同一块籽晶生长了 3 块 Nd:GSAO 晶体。其中，1#晶体没有进行缩颈，2#和 3#晶体缩颈，区别在放肩过程，放肩过程中，2#晶体降温速率为  $5-6 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ，3#晶体为  $2-3 \text{ }^\circ\text{C/h}$ ，所生长出的晶体如图 3.2 所示。

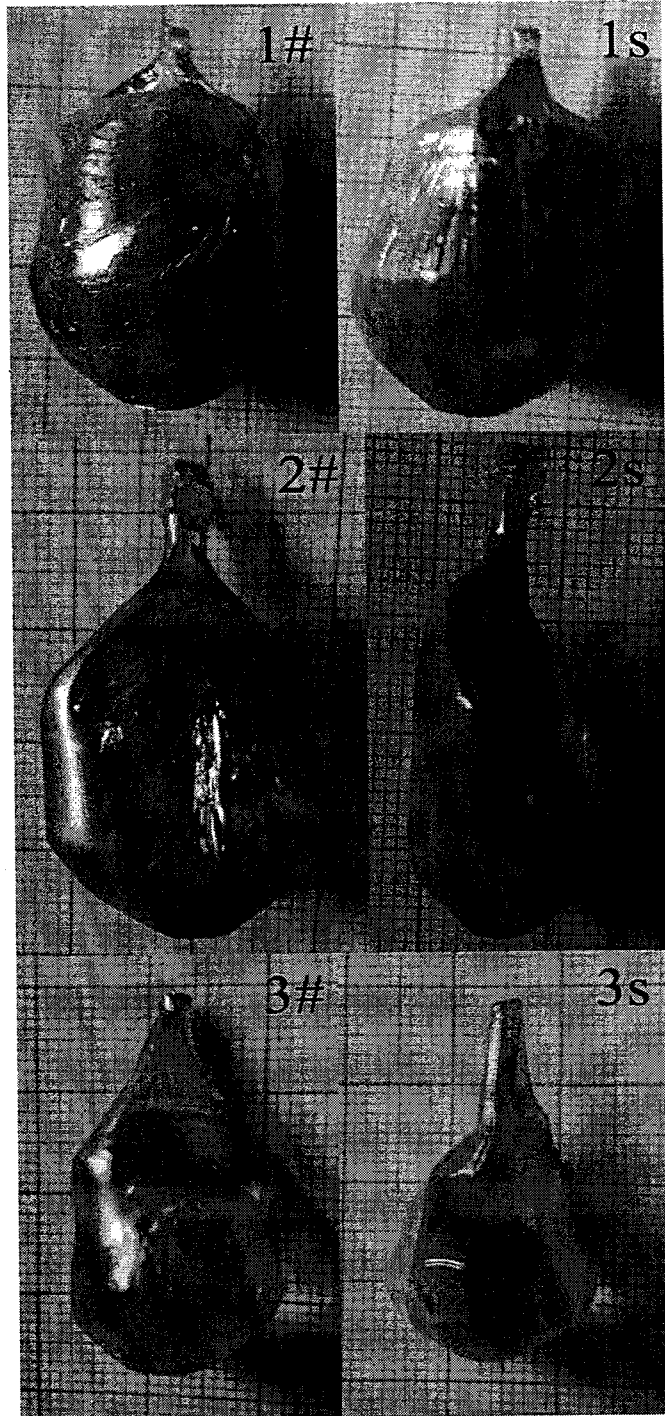


图 3.2 Nd:GSAO 晶体照片

Figure 3.2 The photos of as-grown Nd:GSAO crystals

图 3.2 为 Nd:GSAO 晶体照片。其中，1#，2#和 3#为晶体正面照，1s，2s 和 3s 为晶体侧面照。从图 3.2 可以看出，随着生长条件的改变，晶体的质量（尤其是在厚度和开裂方面）得到了显著改善；缩颈和放肩过程对晶体生长非常重要，

放肩过程中较低的降温速率 ( $2-3\text{ }^\circ\text{C/h}$ ) 更有利于晶体生长。此外, 在 2#和 3#晶体中出现了(001)自然面, 这有利于晶体的加工和应用。同时, 在晶体的边缘部分有一些开裂, 这主要是由层状结构引起的。可以通过使用不同方向籽晶, 改善温场和降温程序来消除。在本论文中, 全部的测试均使用 3#晶体完成。

$Nd^{3+}$ 离子在 Nd:GSAO 晶体中的掺杂浓度由 Jobin Yvon 公司生产的等离子发射光谱仪 (ICP-AES) 测定, 样品为取自晶体的上部、中部及下部的小块晶体研磨并混合均匀的粉末, 测得的掺杂浓度为  $1.38\text{ at.}\%$  ( $1.013\times 10^{20}\text{ ions/cm}^3$ ), 熔体中  $Nd^{3+}$ 离子掺杂浓度为  $1\text{ at.}\%$ , 计算获得其分凝系数为 1.38。

### 3.2 Nd:GSAO 晶体的 X 射线衍射

取少量多晶粉末和晶体粉末利用 MiniFlex 600 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 如图 3.1, 图 3.3 所示。测试条件为:  $Cu\ K\alpha$  辐射, 扫描步长  $0.02^\circ$ , 扫描速度  $5^\circ/\text{min}$ ,  $2\theta$  范围为  $10^\circ-80^\circ$ 。GSAO 为通过无机结晶学数据库 (ICSD) 获得的标准 X 射线衍射图谱。由图 3.3 可以看出, Nd:GSAO 晶体粉末 XRD 谱图中的衍射峰与 GSAO 标准粉末 XRD 谱图中的衍射峰一致, 因此可以确定生长出的晶体为 GSAO 晶体。

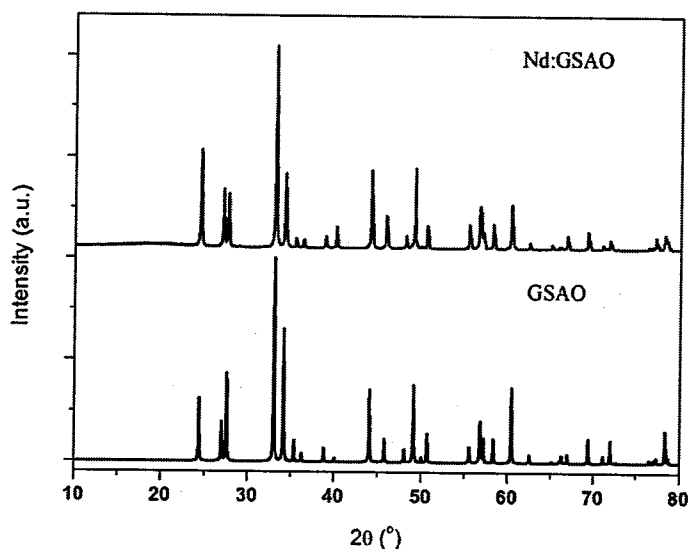


图 3.3 Nd:GSAO 和标准 GSAO X 射线衍射图

Figure 3.3 XRD patterns of Nd:GSAO and standard GSAO

### 3.3 Nd:GSAO 晶体的热学性质

由于 Nd:GSAO 晶体属于四方晶系，其热学性质存在各向异性。本节分别从热膨胀、热导率两方面对 Nd:GSAO 晶体进行测试与表征。

#### 3.3.1 Nd:GSAO 晶体的热膨胀

将 Nd:GSAO 晶体分别沿着 a 轴和 c 轴进行切割，加工成尺寸分别为  $3 \times 3 \times 11.2 \text{ mm}^3$  和  $3 \times 3 \times 9.2 \text{ mm}^3$  的长方体样品（图 3.4），使用 DIL 402 PC 型热膨胀仪进行测试，以  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率从  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  升温至  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ，获得 Nd:GSAO 晶体长度随温度的变化曲线，如图 3.5 所示。从图 3.5 可以看到在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  到  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内 a 轴和 c 轴  $dL/L$  随温度的变化均为线性。利用公式 (2.2) 得到 a 轴和 c 轴方向的热膨胀系数分别为  $12.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  和  $14.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。计算结果表明，c 轴比 a 轴更容易随温度的升高而膨胀，c 轴方向的热膨胀系数大约为 a 轴方向的 1.18 倍。

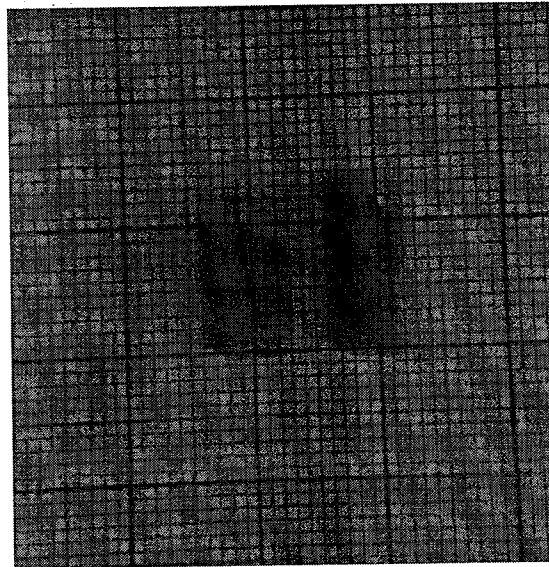


图 3.4 用于热膨胀测试的 Nd:GSAO 晶体样品

Figure 3.4 Nd:GSAO crystal samples for thermal expansion test

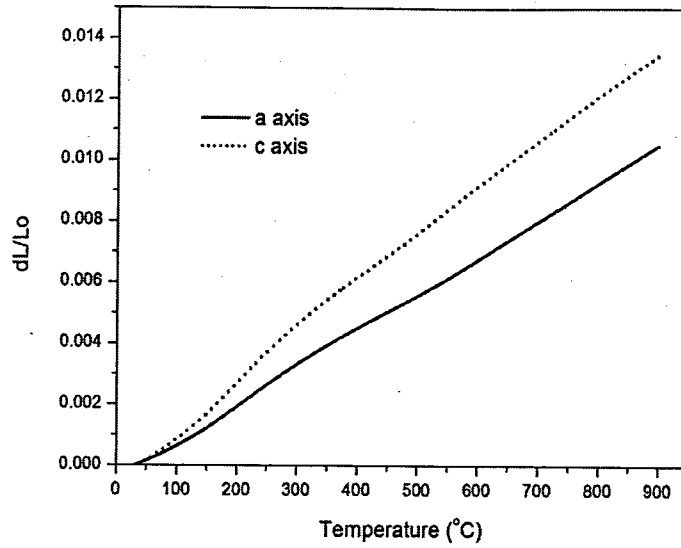


图 3.5 Nd:GSAO 晶体热膨胀曲线

Figure 3.5 Thermal expansion curves of Nd:GSAO crystal

### 3.3.2 Nd:GSAO 晶体的热导率

将 Nd:GSAO 晶体分别沿 a 和 c 方向进行切割, 加工成尺寸为  $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  的标准样品 (图 3.6), 采用 NETZSCH LFA 457 型热分析仪进行热导率测试, 结果如图 3.7 所示。从图 3.7 可以看出, a 方向和 c 方向的热导率均随温度的升高而降低。当温度从  $28^\circ\text{C}$  升高到  $400^\circ\text{C}$  时, a 方向的热导率从  $4.98$  降到  $4.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ; c 方向的热导率从  $5.24$  降到  $4.42 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

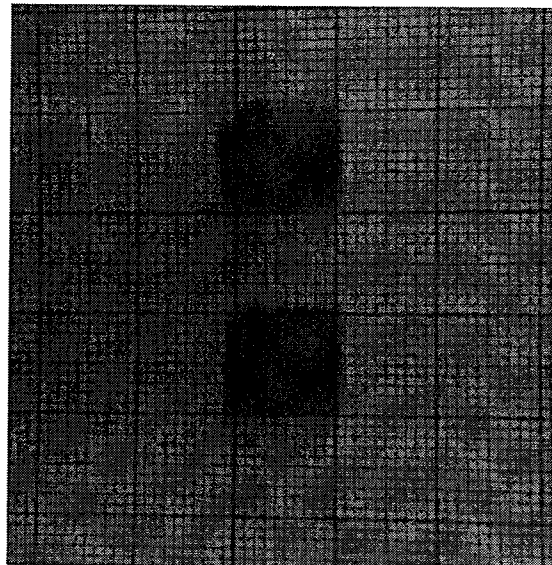


图 3.6 用于热导率测试的 Nd:GSAO 晶体样品

Figure 3.6 Nd:GSAO crystal samples for thermal conductivities test

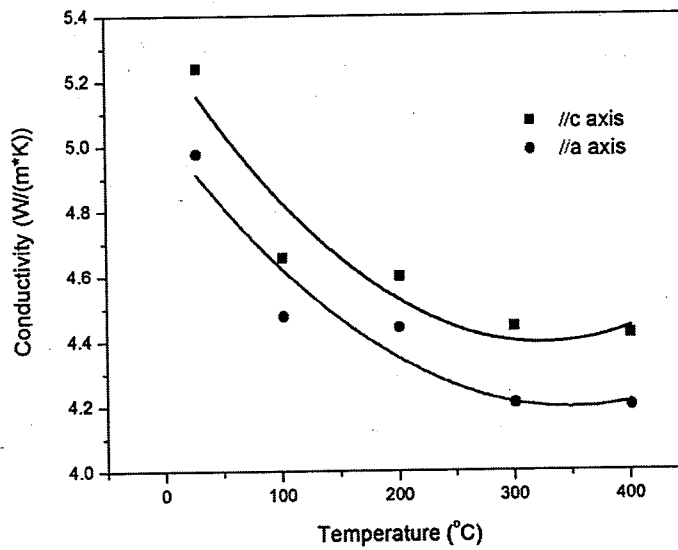


图 3.7 Nd:GSAO 晶体热导率

Figure 3.7 Thermal conductivities of Nd:GSAO crystal

表 3.1 Nd:GSAO 和其它掺 Nd 晶体的热性能

Table 3.1 Thermal properties of Nd:GSAO and some Nd<sup>3+</sup>-doped crystals

Crysals	Thermal expansion coefficients	Thermal conductivities
	( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	(W/(m*k))
GSAO	12.6 (IIa)	4.98 (IIa)
	14.9 (IIc)	5.24 (IIc)
YAG	7	13
YAP	9.5 (IIa)	11
	4.3 (IIb)	
	10.8 (IIc)	
CaGdAlO <sub>4</sub>	9	6.9 (IIa)
		6.3 (IIc)
YVO <sub>4</sub>	4.43 (IIa)	5.1
	11.4 (IIc)	

YAG, YAP (Moncorgé 等., 1997) ; CaGdAlO<sub>4</sub> (Di 等., 2016) ; YVO<sub>4</sub> (Xia 等., 2000)

表 3.1 列出了 Nd:GSAO 晶体与其它 Nd<sup>3+</sup>掺杂晶体的热膨胀系数和热导率。通过表 3.1 可以看出 Nd:GSAO 晶体虽具有较大的热膨胀系数和较小的热导率；但其各向异性较小（YAG 除外）。较小的各向异性有利于减少激光运转过程中晶

体受热产生的内应力以及晶体生长过程中可能导致的开裂。此外, Nd:GSAO 晶体的热导率与 Nd:YVO<sub>4</sub> 晶体相当, 因此, Nd:GSAO 晶体适合于中等功率激光应用。

### 3.4 Nd:GSAO 晶体的折射率

晶体的折射率是一项重要的光学参数, 它在晶体光谱理论计算、晶体光学参数的测定和计算等方面均具有极其重要的应用。将 Nd:GSAO 晶体加工成  $10 \times 10 \times 7 \text{ mm}^3$  的样品, 使用 V-Vase 型椭偏仪测量其折射率, 测量范围 800-1600 nm, 步长 10 nm, 测试角度  $45^\circ$ , 结果如图 3.8。从图中可以看出, Nd:GSAO 晶体折射率随波长逐渐增大而缓慢减小。在  $\sim 1.08 \mu\text{m}$  处, 折射率为 1.943。根据图 3.8 中的数据, 可以拟合得到 Sellmeier 方程, 如下所示:

$$n_\lambda^2 = 3.709198 + \frac{7.685 \times 10^{-14}}{\lambda^2 - 56.18665 \times 10^{-16}} - 0.272944 \times 10^8 \lambda^2 \quad \dots (3.2)$$

其中  $n_\lambda$  为折射率,  $\lambda$  为波长, 单位为 m。

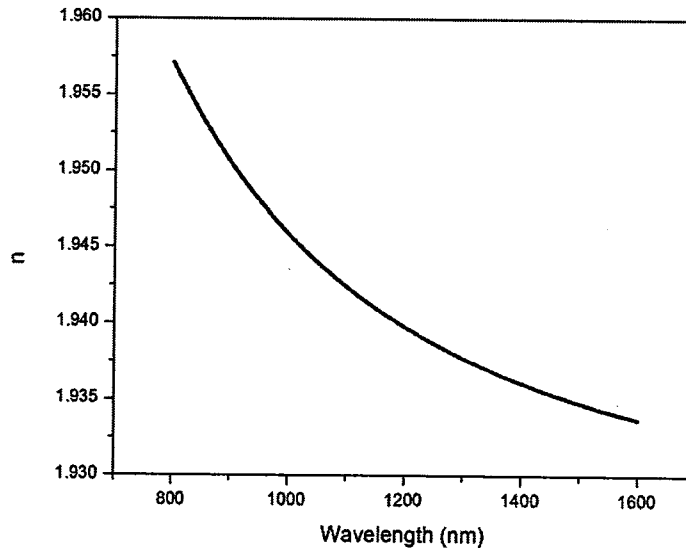


图 3.8 Nd:GSAO 晶体折射率与波长的函数关系

Figure 3.8 Refractive index as a function of wavelength of Nd:GSAO crystal

### 3.5 Nd:GSAO 晶体的光谱性质

一种新的激光晶体能不能作为激光工作物质, 而获得实际应用, 除了取决于该晶体的物化性能之外, 该晶体的光谱性能, 也是决定该晶体能否得到应用的重要判据之一。将提拉法生长得到的 Nd:GSAO 晶体沿[001]方向切割、抛光, 得到厚度为 1.28 mm 的薄片, 用于吸收谱、发射谱和荧光寿命测量。

#### 3.5.1 Nd:GSAO 晶体的偏振吸收光谱

Nd:GSAO 晶体的室温偏振吸收光谱采用美国 Perkin Elmer 公司研制的紫外/可见/近红外分光光度计 (Lambda-950) 测量, 波长精度为 1 nm, 测量范围为 280-1000 nm, 结果如图 3.9 所示。其中,  $\pi$  谱指的是平行光轴方向的光谱,  $\sigma$  谱为垂直光轴方向的光谱。从图中可以看出, Nd:GSAO 晶体吸收谱表现出较强的各向异性, 并且该晶体在 314 nm、362 nm、530 nm、753 nm 和 808 nm 附近有强烈的吸收。314 nm 附近的吸收峰是由  $Gd^{3+}$  离子引起的; 其它吸收峰是由  $Nd^{3+}$  离子的  $4f^3-4f^3$  能级跃迁引起的, 其中, 最值得关注的是位于 808 nm 处的吸收峰, 它能够与商业化激光二极管 AlGaAs (发射波长 797~810nm) 很好地匹配。在 Nd:GSAO 晶体中,  $\pi$  谱和  $\sigma$  谱的吸收峰均在 808 nm, 吸收截面分别为  $13.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  和  $11.84 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 半峰宽 (FWHM) 分别为 3.3 nm 和 3.4 nm。

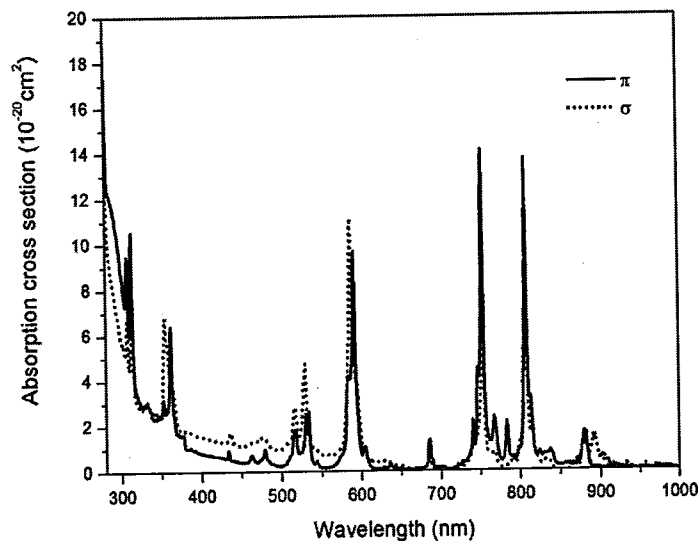


图 3.9 Nd:GSAO 晶体偏振吸收光谱

Figure 3.9 Polarized absorption spectra of Nd:GSAO crystal

### 3.5.2 Nd:GSAO 晶体的偏振荧光光谱和荧光寿命

荧光光谱和荧光寿命采用爱丁堡仪器公司生产的 FLS980 荧光光谱仪测量。图 3.10 为 Nd:GSAO 晶体的偏振荧光光谱, 激发光源为 Xe 灯, 激发波长为 808 nm, 发射波段为 810-1500 nm。图中位于 920, 1080 和 1383 nm 的发射谱带分别对应于  $Nd^{3+}$  离子的  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  和  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  能级跃迁。此外, 依据偏振荧光光谱, 利用 Füchtbauer-Ladenburg (F-L) 公式 (Pujol 等., 2002; Deloach 等., 1993) 可计算得到发射跃迁截面, Nd:GSAO 晶体在  $\sim 1080$  nm 处的发射截面分别为  $15 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  ( $\pi$ ) 和  $12.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  ( $\sigma$ ), 半峰宽为 5.1 ( $\pi$ ) 和 12.5 ( $\sigma$ )。

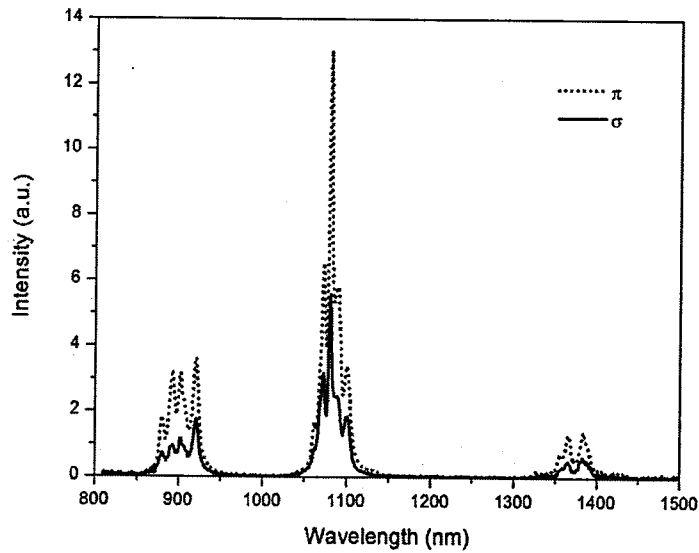


图 3.10 Nd:GSAO 晶体偏振荧光光谱

Figure 3.10 Polarized fluorescence spectra of Nd:GSAO crystal

图 3.11 为 Nd:GSAO 晶体的荧光衰减曲线, 激发波长为 808 nm, 发射波长为 1080 nm。利用指数函数  $y = y_0 + Ae^{-x/\tau}$  对荧光衰减曲线进行拟合, 得到 Nd:GSAO 晶体的荧光寿命  $\tau_f$  为 118  $\mu\text{s}$ 。

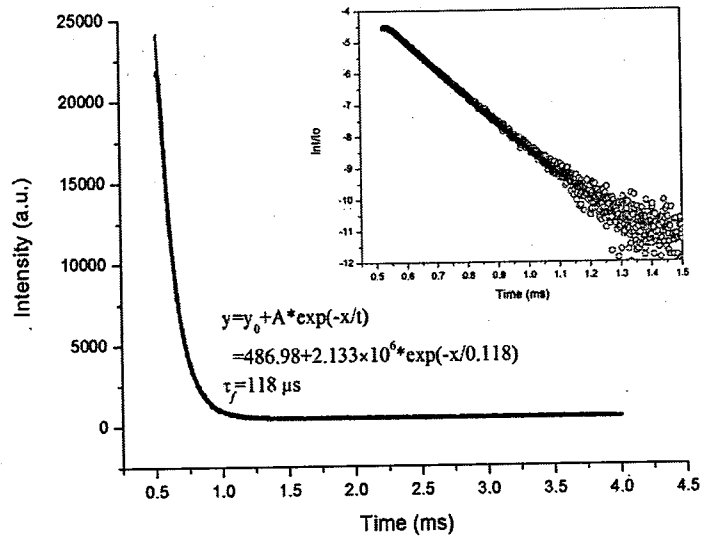


图 3.11 Nd:GSAO 晶体荧光衰减曲线

Figure 3.11 Fluorescence decay curve of Nd:GSAO crystal

表 3.2 为 Nd:GSAO 晶体和其它一些 Nd<sup>3+</sup>离子掺杂的激光晶体的主要光谱参数。从表中可以看出 Nd:GSAO 晶体具有较大的吸收截面，较宽的吸收和发射谱带，这表明 Nd:GSAO 晶体是一种潜在的~1.08 μm 激光晶体材料。

表 3.2 Nd:GSAO 晶体和其它 Nd 掺杂晶体的光谱参数

Table 3.2 Spectroscopic parameters of Nd:GSAO crystal and other Nd<sup>3+</sup>-doped laser crystals

Crystals	$\lambda_a$ (nm)	$\sigma_a$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	$FWHM_a$ (nm)	$\lambda_e$ (nm)	$\sigma_e$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	$FWHM_e$ (nm)	$\tau_f$ (μs)
GSAO	808 ( $\pi$ )	13.7 ( $\pi$ )	3.3 ( $\pi$ )	1080	15 ( $\pi$ )	5.1 ( $\pi$ )	118
	808 ( $\sigma$ )	11.84 ( $\sigma$ )	3.4 ( $\sigma$ )		12.7 ( $\sigma$ )	12.5 ( $\sigma$ )	
YAG	808	5.22	0.9	1064	27	0.6	220
YAP	813	3.24 (Ellc)	1.6	1079.6	24 (Ellc)	1.6	156
CaGdAlO <sub>4</sub>	809	6.8 ( $\pi$ )	4 ( $\pi$ )	1067	12.5( $\pi$ )	18 ( $\pi$ )	123
		7.5 ( $\sigma$ )	5 ( $\sigma$ )			( $\pi$ )	

YAG (Moncorgé 等., 1997) , YAP (Šulc 等., 2005; Moncorgé 等., 1997) , CaGdAlO<sub>4</sub> (Di 等., 2016)

### 3.6 Nd:GSAO 晶体 J-O 理论计算

利用吸收谱中 8 个吸收带, 根据式 (2.11) 计算出实验谱线强度  $S_{exp}$ ; 之后根据各吸收跃迁对应的约化矩阵元, 利用公式 (2.14), 计算出 J-O 强度参数  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ )。根据  $\Omega_t$  参数, 利用公式 (2.15) 即可获得理论谱线强度  $S_{cal}$ 。由实验谱线强度  $S_{exp}$  和理论谱线强度  $S_{cal}$  利用式 (2.16) 可计算得到均方根误差。表 3.3 列出了 Nd:GSAO 晶体的跃迁谱线强度、J-O 强度参数和均方根误差。从表中可以看出均方根误差较小, 说明实验值与理论值数据吻合较好。

随后, 计算得到了各多重态的自发辐射几率  $A$ 、荧光分支比  $\beta$  和辐射寿命  $\tau_r$  等重要光谱参数, 列于表 3.4 中。值得注意的是 Nd:GSAO 晶体的荧光寿命比辐射寿命长, 这主要是因为铝酸盐晶体的声子能量较低, 因此由多声子弛豫导致的无辐射跃迁几率非常小, 荧光量子效率高。这种现象也存在于 Nd:SrWO<sub>4</sub> (Cornacchia 等., 2004), Nd:CaYAlO<sub>4</sub> (Li 等., 2010), Nd:(Lu/Y)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (Li 等., 2010), Nd:KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Chen 等., 2007) 和 Nd:LiNa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (de Moraes 等., 2013) 等晶体中。

表 3.3 Nd:GSAO 晶体的实验谱线强度  $S_{exp}$ 、理论谱线强度  $S_{cal}$  和跃迁强度参数  $\Omega_t$   
Table 3.3 The experimental line strength  $S_{exp}$ , the calculated line strength  $S_{cal}$  and transition intensity parameters  $\Omega_t$  of Nd:GSAO crystal

Excited states	$\lambda$ (nm)	$S_{exp}(\sigma)$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{exp}(\pi)$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{exp}$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{cal}$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )
$^4F_{3/2}$	889.1	1.774	0.7102	1.4194	2.381
$^4F_{5/2} \ ^2H_{9/2}$	809.5	5.771	4.898	5.48	5.902
$^4F_{7/2} \ ^4S_{3/2}$	751.5	5.205	5.945	5.452	5.230
$^4G_{5/2} \ ^4G_{7/2}$	588.5	8.568	7.006	8.047	8.102
$^4G_{9/2} \ ^4G_{7/2} \ ^2K_{13/2}$	525	4.363	2.722	3.815	2.985
$^4G_{11/2} \ ^2D_{3/2} \ ^2G_{9/2} \ ^2K_{15/2}$	473.4	0.8815	0.7647	0.8426	0.6510
$^2P_{1/2} \ ^2D_{5/2}$	435.5	0.2517	0.1157	0.2064	0.3168
$^4D_{3/2} \ ^4D_{5/2} \ ^2I_{11/2} \ ^4D_{1/2}$	358.4	6.351	2.94	5.214	4.8997
$\Omega_2=2.55 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \Omega_4=8.63 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \Omega_6=7.33 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, RMSAS=0.64 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$					

表 3.4 Nd:GSAO 晶体  ${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_J$  跃迁参数Table 3.4 Parameters of  ${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_J$  transitions of Nd:GSAO crystal

${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_J$	$\lambda$ (nm)	$A$ ( $s^{-1}$ )	$\beta$ (%)	$\tau_{rad}$ ( $\mu s$ )
${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_{15/2}$	1852	43.08	0.45	
${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_{13/2}$	1333	835.54	8.79	103.8
${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_{11/2}$	1053	4431.15	45.87	
${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_{9/2}$	881	4508.92	44.88	

### 3.7 Nd:GSAO 晶体的连续激光特性

Nd:GSAO 晶体的连续激光实验采用端面泵浦的平平腔设计, 实验装置简图如图 3.12 所示。实验中采用 808 nm 的光纤耦合半导体激光器作为泵浦源, 最大输出功率是 30 W, 光纤芯径为 200  $\mu m$ , 数值孔径为 0.22。经 1:1 的准直聚焦系统将泵浦光耦合到腔内, 聚焦到 Nd:GSAO 晶体上。输入镜 M1 为平面镜, 一面镀 808 nm 增透膜, 另一面镀 808 nm 高透膜和 1080 nm 高反膜。输出镜 M2 为平面镜, 在 1080 nm 处的透过率分别为 4.5%, 10%和 15%。M1 和 M2 之间的距离为 16 mm。实验中所用晶体为 a 轴切割, 未镀膜, 尺寸为  $5 \times 5 \times 10$  mm<sup>3</sup>。为了降低实验过程中热效应对输出激光性能的影响, 晶体用铝箔包裹并置于水冷的铜架上, 保持冷却温度为 20 °C。

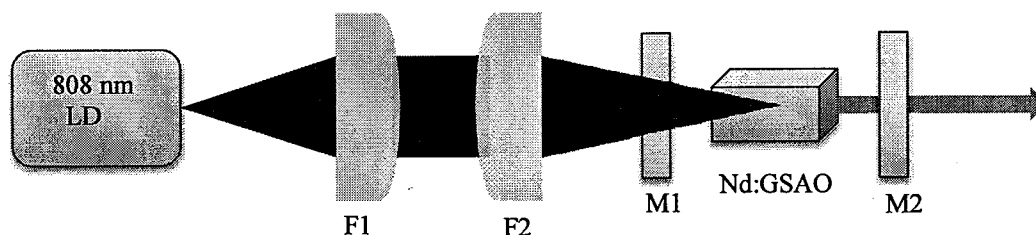


图 3.12 LD 泵浦 Nd:GSAO 晶体激光实验装置图

Figure 3.12 Schematically laser experimental setup of LD-pumped Nd:GSAO crystal

Nd:GSAO 晶体在不同输出镜透过率下的输出功率曲线如图 3.13 所示。透过率为 10%时, 输出效果最佳, 当注入功率为 5.7 W 时, 最大输出功率为 1.55 W, 斜效率为 30.5%, 激光阈值较低, 约 0.204 W。此外, 随着注入功率的增大, 输出功率几乎是线性增加, 没有出现饱和的情况, 因此可以推断如果继续增加注入功率, 输出功率能够得到进一步提升。此外, 利用 HR4000 型光谱仪, 研究了透过率为 4.5%, 输出功率为 0.304 W 时的激光光谱 (图 3.13 内置图), 激光谱中心

波长位于 1081.4 nm。

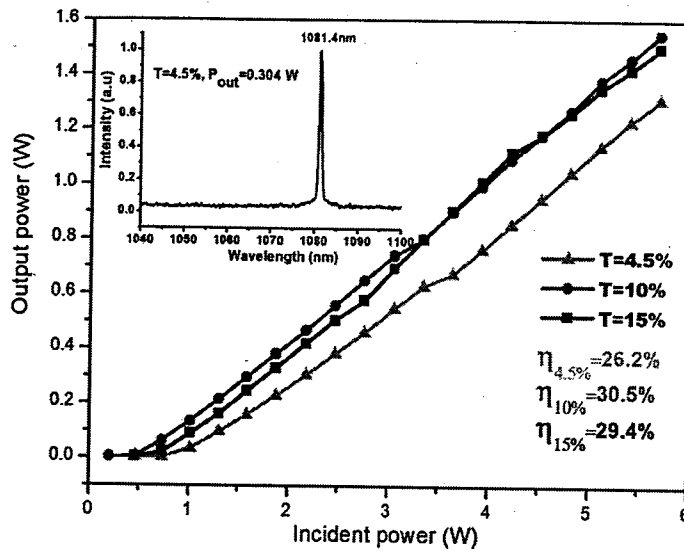


图 3.13 Nd:GSAO 晶体输出功率随注入功率变化关系，内置图为激光发射谱

Figure 3.13 Output power versus incident power of Nd:GSAO crystal. The inset is the laser emission spectrum

### 小结

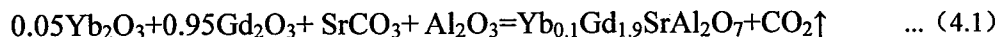
本章采用提拉法成功地进行了 Nd:GSAO 晶体的生长，并研究了其热性能、光谱和激光性能。Nd:GSAO 晶体沿 a 轴和 c 轴的热膨胀系数分别为  $12.6 \times 10^{-6} K^{-1}$  和  $14.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。当温度从  $28^\circ C$  升高到  $400^\circ C$  时，a 方向的热导率从 4.98 降到  $4.2 W/(m \cdot K)$ ；c 方向的热导率从 5.24 降到  $4.42 W/(m \cdot K)$ 。同其它  $Nd^{3+}$  离子掺杂的铝酸盐相比，Nd:GSAO 晶体具有较小的热各向异性，这有利于晶体生长和应用。Nd:GSAO 晶体在  $\sim 808$  nm 处有较大的吸收截面和较宽的吸收带，在  $\sim 1080$  nm 处有较大的发射截面。利用 808 nm 光纤耦合半导体激光器作为泵浦源，实现了最大输出功率为 1.55 W 的连续激光输出。以上结果表明 Nd:GSAO 晶体是一个潜在的激光晶体材料。

## 第4章 Yb:GSAO 晶体的生长、光谱和激光性能

$\text{Yb}^{3+}$ 离子掺杂激光材料中不存在上转换、激发态吸收和驰豫震荡等激光能量损耗过程，与 InGaAs 激光二极管能有效耦合，且热效应较小，是  $\text{Nd}^{3+}$  的 1/3。因此， $\text{Yb}^{3+}$ 离子掺杂晶体越来越受到人们的关注。本章对 Yb:GSAO 晶体进行了生长，并深入地研究了其光谱和激光性能。

### 4.1 Yb:GSAO 晶体生长

实验中采用固相合成法得到了 Yb:GSAO 化合物的多晶原料，所用的实验药品是  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (4N)、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (4N)、 $\text{SrCO}_3$  (A.R)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A.R)。相关的化学反应方程式为：



Yb:GSAO 原料合成步骤与 Nd:GSAO 原料合成相同，晶体生长装置和过程与 3#Nd:GSAO 晶体相同。图 4.1 是生长得到的 Yb:GSAO 晶体，晶体边缘部分存在部分开裂，右上角为用于光谱测试的晶片。

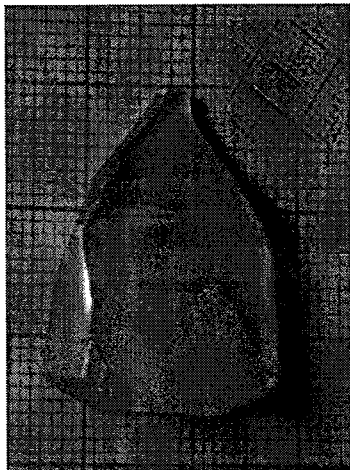


图 4.1 Yb:GSAO 晶体照片，内置图为用于光谱测试的晶片

Figure 4.1 The photo of Yb:GSAO crystal. The inset is the wafer for spectral testing

$\text{Yb}^{3+}$ 离子在 Yb:GSAO 晶体中的掺杂浓度由 Jobin Yvon 公司生产的等离子发射光谱仪 (ICP-AES) 测定，样品为取自晶体的上部、中部及下部的小块晶体研磨并混合均匀的粉末，测得的掺杂浓度为 1.97 at.% ( $1.448 \times 10^{20}$  ions/cm<sup>3</sup>)，熔体中  $\text{Yb}^{3+}$ 离子掺杂浓度为 5 at.%，分凝系数为 0.394。

## 4.2 Yb:GSAO 晶体的 X 射线衍射

Yb:GSAO 晶体粉末物相分析利用 MiniFlex 600 型 X 射线衍射仪进行, 如图 4.2 所示。测试条件为: Cu  $K\alpha$  辐射, 扫描步长  $0.02^\circ$ , 扫描速度  $5^\circ/\text{min}$ ,  $2\theta$  范围为  $10^\circ$ - $80^\circ$ 。由图 4.2 可以看出, Yb:GSAO 晶体粉末 XRD 谱图中的衍射峰在峰形和峰位上与 GSAO 标准粉末 XRD 谱图中的衍射峰一致, 因此可以确定生长出的晶体为 GSAO 晶体。

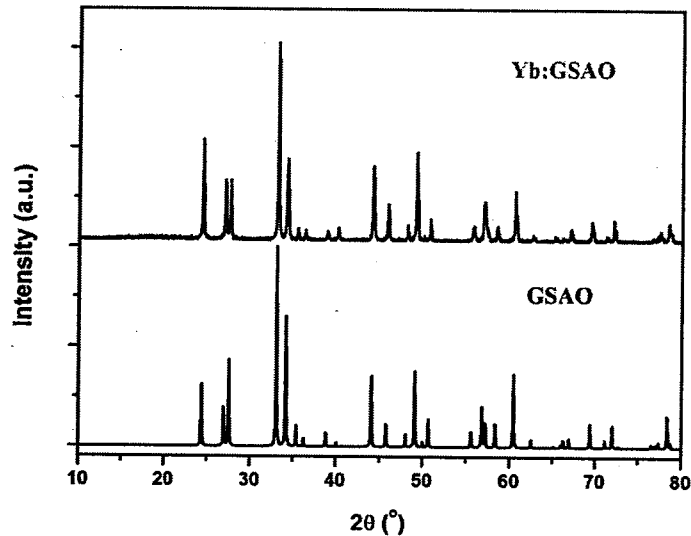


图 4.2 Yb:GSAO 和标准 GSAO X 射线衍射图

Figure 4.2 XRD patterns of Yb:GSAO and standard GSAO

## 4.3 Yb:GSAO 晶体的光谱性质

将提拉法生长得到的 Yb:GSAO 晶体沿  $[100]$  方向切割、抛光, 得到厚度为  $0.6\text{ mm}$  的薄片, 用于吸收谱、发射谱和荧光寿命测量。

### 4.3.1 Yb:GSAO 晶体的偏振吸收光谱

Yb:GSAO 晶体的室温吸收光谱采用美国 PerkinElmer 公司研制的紫外/可见/近红外分光光度计 ( $\text{Lambda-950}$ ) 测量, 波长精度为  $1\text{ nm}$ , 测量范围为  $870$ - $1050\text{ nm}$ , 如图 4.3 所示。 $870$ - $1050\text{ nm}$  区域的吸收峰对应于  $\text{Yb}^{3+}$  离子的  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  跃迁。从图中可以看出,  $\pi$  谱的吸收比  $\sigma$  谱要强, 晶体表现出较强的各向异性。 $\pi$  谱和  $\sigma$  谱的最大吸收均在  $980\text{ nm}$ , 吸收截面分别为  $5.27 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$  和  $4.23 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$ , 半峰宽则分别为  $23.3\text{ nm}$  和  $25.5\text{ nm}$ 。此外, 从  $\sigma$  谱还可以清楚的观察到位于  $963\text{ nm}$  和  $918\text{ nm}$  的两个吸收峰。

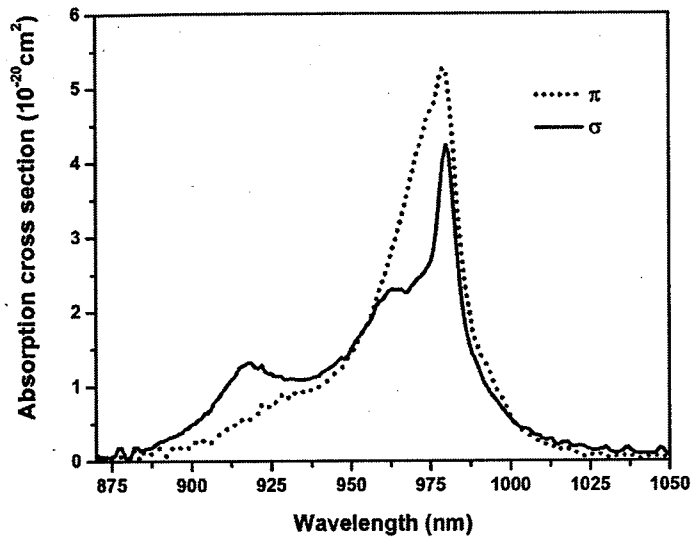


图 4.3 Yb:GSAO 晶体偏振吸收光谱

Figure 4.3 Polarized absorption spectra of Yb:GSAO crystal

#### 4.3.2 Yb:GSAO 晶体的荧光光谱和荧光寿命

Yb:GSAO 晶体的荧光光谱和荧光寿命采用爱丁堡仪器公司生产的 FLS920 荧光光谱仪测量，激发光源为 Xe 灯，激发波长为 920 nm。图 4.4 为 Yb:GSAO 晶体的室温偏振荧光光谱，图中有两个劈裂的发射峰，分别位于 997 nm 和 1063 nm 附近。 $\pi$  谱和  $\sigma$  谱的半峰宽分别为 94 nm 和 104 nm。

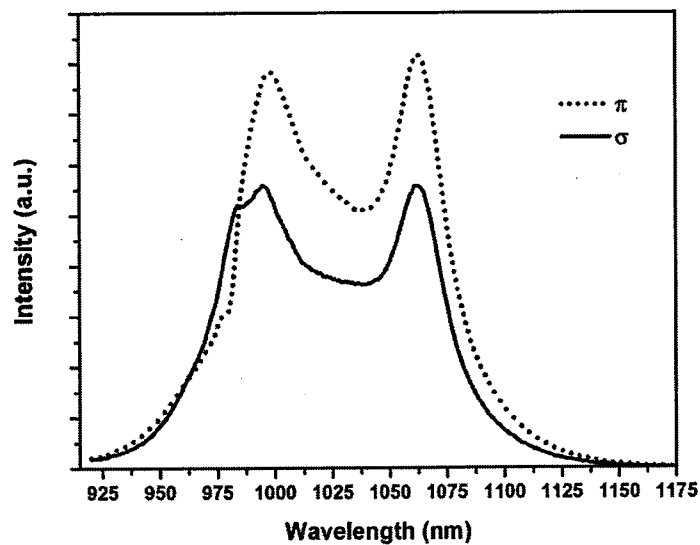


图 4.4 Yb:GSAO 晶体室温偏振荧光光谱

Figure 4.4 Polarized fluorescence spectra of Yb:GSAO crystal at room temperature

为了确定  $\text{Yb}:\text{GSAO}$  晶体中  $\text{Yb}^{3+}$  离子能级，我们还测试了其低温荧光光谱，如图 4.5 所示。在低温荧光光谱中，可以找到四个发射峰，分别位于 981 nm、995 nm、1016 nm 和 1060 nm。根据室温吸收谱中的三个吸收峰及低温荧光光谱中的四个发射峰，可以得到  $\text{Yb}^{3+}$  离子在  $\text{Yb}:\text{GSAO}$  晶体中的能级图，如图 4.6 所示。

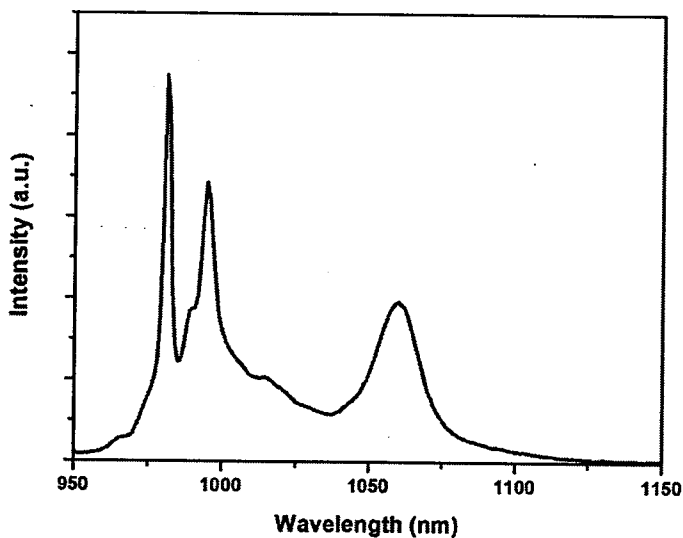


图 4.5  $\text{Yb}:\text{GSAO}$  晶体在 77 K 荧光光谱

Figure 4.5 Fluorescence spectrum of  $\text{Yb}:\text{GSAO}$  crystal at 77 K

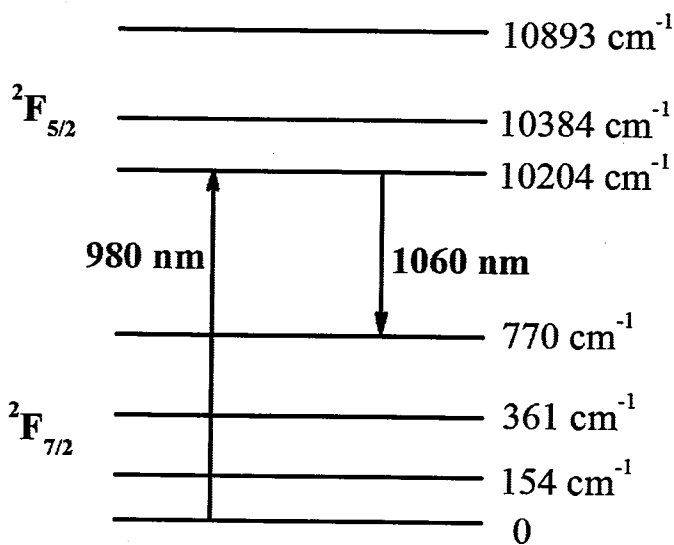


图 4.6  $\text{Yb}:\text{GSAO}$  晶体中  $\text{Yb}^{3+}$  离子能级示意图

Figure 4.6 Energy level schema of  $\text{Yb}^{3+}$  ions in  $\text{Yb}:\text{GSAO}$  crystal

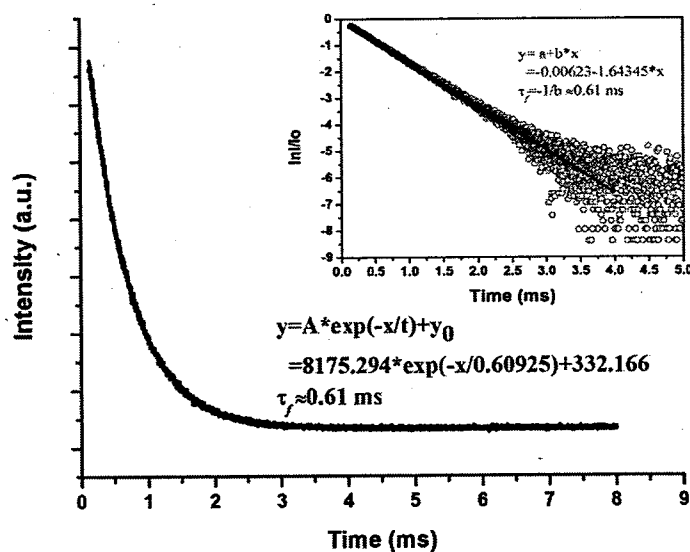


图 4.7 Yb:GSAO 晶体荧光衰减曲线

Figure 4.7 Fluorescence decay curve of Yb:GSAO crystal

图 4.7 为 Yb:GSAO 晶体的荧光衰减曲线，采用指数函数  $y = y_0 + Ae^{-x/\tau}$  对荧光衰减曲线进行拟合，得到了荧光寿命  $\tau_f$  为 0.61 ms。

#### 4.4 Yb:GSAO 晶体的光谱和激光参数计算

$\text{Yb}^{3+}$  离子结构简单，只有两个能级，因而在吸收谱中只有一个较宽的吸收峰，无法应用 J-O 理论来计算光谱性能。对于像  $\text{Yb}^{3+}$  离子这样的发光离子，可由吸收光谱和发射光谱直接算出吸收及发射跃迁截面、跃迁几率等光谱参数。辐射寿命可以直接从吸收谱计算得到，而发射跃迁截面可通过两种途径得到：（1）利用 RM 法直接由吸收跃迁截面得到；（2）利用 F-L 公式由荧光光谱直接算出。

采用倒易法通过吸收截面来计算发射跃迁截面，首先，利用图 4.6 的 Stark 能级图，求出零声子线能量  $E_{ZL}$  和各个能级的能量  $E_K$ ，再根据公式 (2.25) 求出高低能级组对应的配分函数  $Z_u$  和  $Z_l$  值，其中各 Stark 能级的简并度均为 2；计算所得的  $Z_l/Z_u=1.15$ ，再利用倒易法公式 (2.24) 求出发射跃迁截面  $\sigma_{em}^{RM}(\lambda)$ ，结果如图 4.8 所示。

利用倒易法计算出发射截面  $\sigma_{em}^{RM}(\lambda)$  之后可以进一步由公式 (2.26) 计算出辐射寿命  $\tau_r$  为 0.12 ms，这个数值与实际测量的荧光寿命 0.61 ms 相差较大，这是由自吸收效应引起的。最后利用 F-L 法通过公式 (2.28) 计算发射跃迁截面  $\sigma_{em}^{FL}(\lambda)$ ，

其结果如图 4.9 所示。由于  $Yb^{3+}$  离子在零声子线附近有很强的自吸收效应（即荧光捕获效应），所以短波长处强的吸收峰附近使用倒易法更准确；长波长部分由于  $Yb^{3+}$  离子的吸收较弱，噪音的存在对吸收曲线影响较大，使基于吸收截面而计算的倒易法发射截面存在较大误差，所以长波处应以 F-L 方法计算的发射跃迁截面为准。

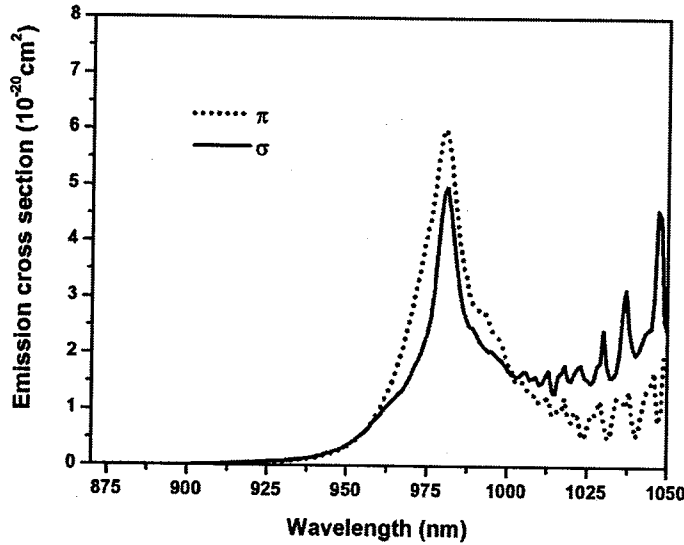


图 4.8 采用倒易法计算的 Yb:GSAO 晶体的发射截面

Figure 4.8 Emission cross sections of Yb:GSAO crystal calculated by RM method

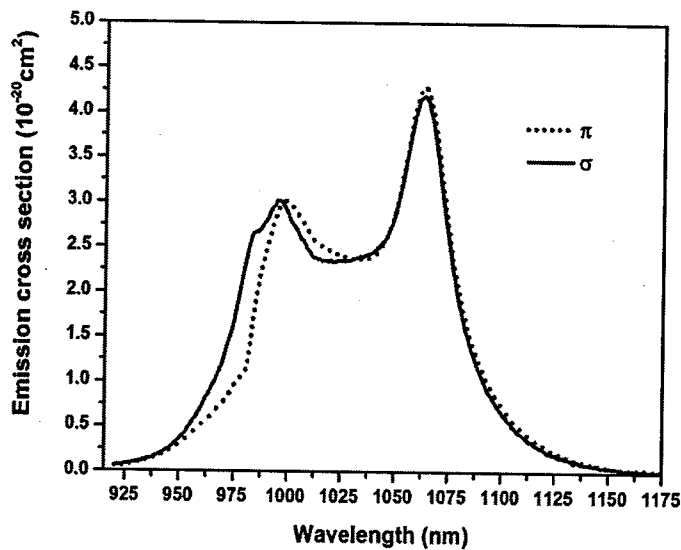


图 4.9 采用 F-L 法计算的 Yb:GSAO 晶体的发射截面

Figure 4.9 Emission cross sections of Yb:GSAO crystal calculated by F-L method

利用上述得到的吸收跃迁截面、发射跃迁截面和荧光寿命等参数,根据式(2.29)至(2.31)可以计算出晶体的激光性能参数  $I_{sat}$ 、 $\beta_{min}$  和  $I_{min}$ 。我们将 Yb:GSAO 晶体的光谱参数和激光性能参数与其它掺 Yb<sup>3+</sup> 离子的晶体进行比较,结果列于表 4.1。从表 4.1 可以看出, Yb:GSAO 晶体具有较好的光谱性能,该晶体在 980 nm 处有较大的吸收截面和半峰宽,适合 InGaAs 半导体激光二极管泵浦;在 1073 nm 处有较大的发射截面,易于实现激光振荡。

表 4.1 Yb 掺杂晶体的主要光谱和激光性能参数

Table 4.1 Main spectroscopic and laser performance parameters of Yb<sup>3+</sup>-doped laser crystals

Crystals	$FWHM_{abs}$ (nm)	$\sigma_{abs}$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	$\sigma_{em}$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	$\tau_f$ (ms)	$\beta_{min}$ (%)	$I_{sat}$ (KW/cm <sup>2</sup> )	$I_{min}$ (KW/cm <sup>2</sup> )
GSAO	23.3 ( $\pi$ )	5.27 ( $\pi$ )	4.28 ( $\pi$ )	0.61	1.1 ( $\pi$ )	6.32 ( $\pi$ )	0.068 ( $\pi$ )
	25.5 ( $\sigma$ )	4.23 ( $\sigma$ )	4.18 ( $\sigma$ )		1.8 ( $\sigma$ )	7.86 ( $\sigma$ )	0.14 ( $\sigma$ )
YAG	18	0.8	2.0	1.08	5.5	28	1.54
GdVO <sub>4</sub>		1.34 ( $\sigma$ )	0.5	0.9	8.8	46.9 ( $\sigma$ )	4.11 ( $\sigma$ )
YAB	20	3.4	0.8	0.68	4.3	8.8	0.38
KYW	3.5	1.67	1.82	1.23	9.2	34.89	3.21
	(E  X)	(E  X)	(E  X)	(E  X)	(E  X)	(E  X)	(E  X)

YAG (Deloach 等., 1993); GdVO<sub>4</sub> (Wu 等., 2009); YAB: YAl(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Wang 等., 1999);  
KYW: KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Tang 等., 2005)

#### 4.5 Yb:GSAO 晶体的连续激光特性

Yb:GSAO 晶体的连续激光实验采用端面泵浦的凹平腔和凹凹腔设计,实验装置简图如图 4.10 所示。实验中采用 980 nm 的光纤耦合半导体激光器作为泵浦源,最大输出功率是 30 W,光纤芯径为 200  $\mu$ m,数值孔径为 0.22。经 1:1 的准直聚焦系统将泵浦光耦合到腔内,聚焦到 Yb:GSAO 晶体上。输入镜 M1 为凹面镜,曲率半径为 200 mm,一面镀 980 nm 增透膜,另一面镀 980 nm 高透膜和 1060 nm 高反膜。输出镜 M2 为平面镜时,在 1060 nm 处的透过率分别为 8%和 30%;输出镜 M2 为凹面镜时,曲率半径分别为 100 mm 和 500 mm,在 1060 nm 处的透过率分别为 15%和 20%。M1 和 M2 之间的距离为 24 mm。实验中所用晶体为 c 轴切割,未镀膜,尺寸为 3×3×5 mm<sup>3</sup>。为了降低实验过程中热效应对输出激光性能的影响,晶体用铝箔包裹并置于水冷的铜架上,保持冷却温度为 20 °C。

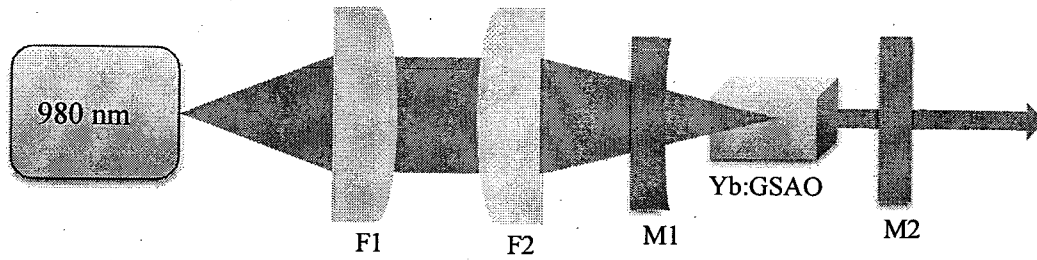


图 4.10 二极管泵浦 Yb:GSAO 晶体激光实验装置图

Figure 4.10 Schematically laser experimental setup of diode-pumped Yb:GSAO crystal

图 4.11 为不同的输出镜透过率下，Yb:GSAO 晶体的平均输出功率随吸收泵浦功率的变化情况。从图中可以看出，输出镜透过率为 15% 时，输出效果最佳，当吸收泵浦功率为 15.46 W 时，最大输出功率为 7.345 W，斜效率为 53.7%，光光转化效率为 47.5%。由透过率为 15% 的功率曲线可以看出，若采用更大吸收泵浦功率，Yb:GSAO 晶体可以取得更大的输出功率。对于透过率分别是 8%，20% 和 30% 的输出镜，最大输出功率分别为 4.95 W，6.297 W 和 5.69 W，斜效率分别为 43.2%，50.7% 和 47.4%。

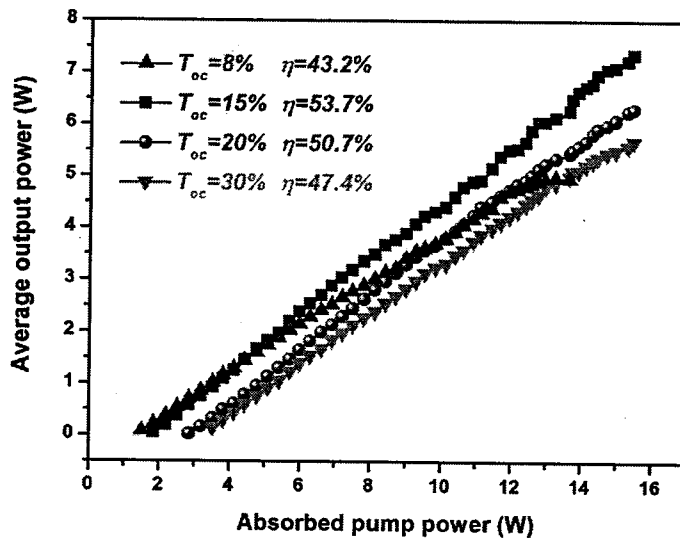


图 4.11 Yb:GSAO 晶体不同透过率下的输出功率曲线

Figure 4.11 The output power curves of Yb:GSAO crystal at different transmittances

利用 HR4000 型光谱仪，测量了吸收泵浦功率为 6.9 W 时，不同耦合输出下 Yb:GSAO 晶体的激光光谱，如图 4.12 所示。从图中可以看出，随着透过率增加，激光谱发生轻微蓝移，这是由于谐振腔内的总体损耗增加导致的。

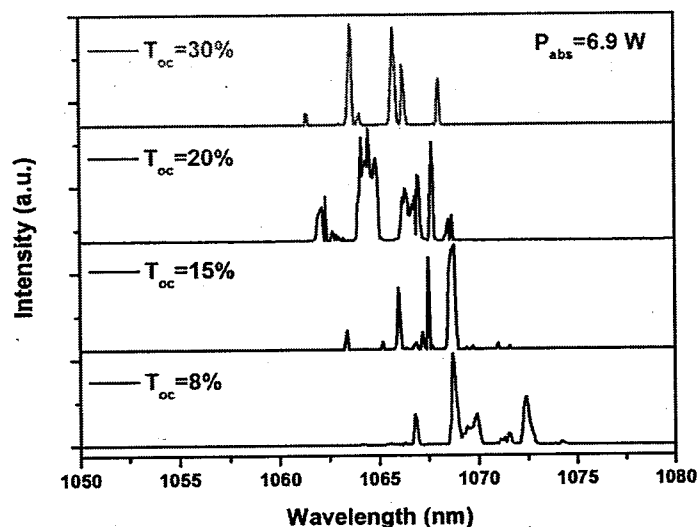


图 4.12 吸收泵浦功率 6.9 W 时, Yb:GSAO 晶体不同耦合输出下的激光光谱

Figure 4.12 Laser emission spectra of Yb:GSAO crystal at the absorbed pump power of 6.9 W for different couplers

#### 小结

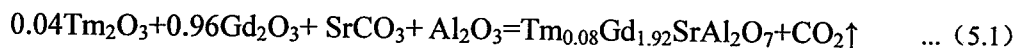
本章采用提拉法对 Yb:GSAO 晶体进行了生长,并研究了其光谱和激光性能。Yb:GSAO 晶体在 980 nm 处有较大的吸收截面和半峰宽;在 1063 nm 附近,有较大的发射截面。利用 980 nm 光纤耦合半导体激光器作为泵浦源,实现了最大输出功率为 7.345 W,斜效率为 53.7%连续激光输出。以上结果表明 Yb:GSAO 晶体是一个潜在的~1  $\mu\text{m}$  激光晶体材料。

## 第 5 章 Tm:GSAO 晶体的生长、光谱和激光性能

Tm<sup>3+</sup>离子掺杂激光器能产生~1.9 μm 人眼安全激光且适合商用价廉的 LD 泵浦。鉴于~1.9 μm 激光在诸多领域的应用，本章中，我们对 Tm:GSAO 晶体进行了生长，研究了其光谱性质，并且利用晶体进行了连续激光实验。

### 5.1 Tm:GSAO 晶体生长

实验中采用固相合成法得到 Tm:GSAO 化合物的多晶原料，所用的实验药品是 Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4N)、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4N)、SrCO<sub>3</sub> (A.R)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A.R)。相关的化学反应方程式为：



Tm:GSAO 原料合成步骤与 Nd:GSAO 原料合成相同，晶体生长装置和过程与 3#Nd:GSAO 晶体相同。图 5.1 是生长得到的 Tm:GSAO 晶体的正反面照片，从图中可以看出，放肩部分晶体出现自然面，等径生长部分晶体一面出现开裂。

Tm<sup>3+</sup>离子在 Tm:GSAO 晶体中的掺杂浓度由 Jobin Yvon 公司生产的等离子发射光谱仪 (ICP-AES) 测定，样品为取自晶体的上部、中部及下部的小块晶体研磨并混合均匀的粉末，测得的掺杂浓度为 1.85 at.% ( $1.36 \times 10^{20}$  ions/cm<sup>3</sup>)，熔体中 Tm<sup>3+</sup>离子掺杂浓度为 4 at.%，分凝系数为 0.46。

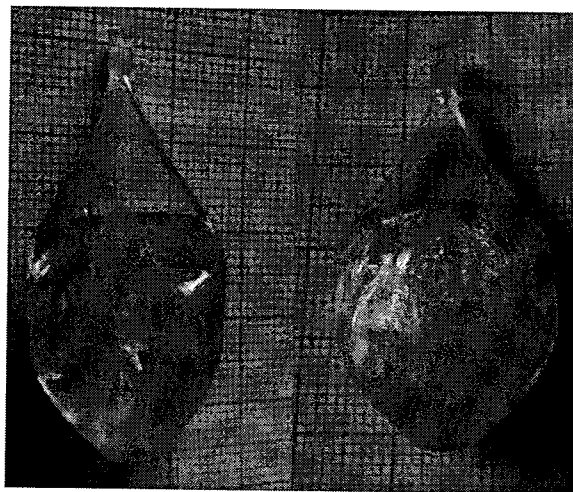


图 5.1 Tm:GSAO 晶体照片

Figure 5.1 The photos of as-grown Tm:GSAO crystals

## 5.2 Tm:GSAO 晶体的 X 射线衍射

Tm:GSAO 晶体粉末物相分析在 MiniFlex 600 型 X 射线衍射仪上进行, 测试结果如图 5.2 所示。测试条件为: Cu K $\alpha$  辐射, 扫描步长 0.02°, 扫描速度 5°/min, 2 $\theta$  范围为 10°-80°。由图 5.2 可以看出, Tm:GSAO 晶体粉末 XRD 谱图中的衍射峰与 GSAO 标准粉末 XRD 谱图中的衍射峰吻合的很好, 因此可以确定生长出的晶体为 GSAO 晶体。

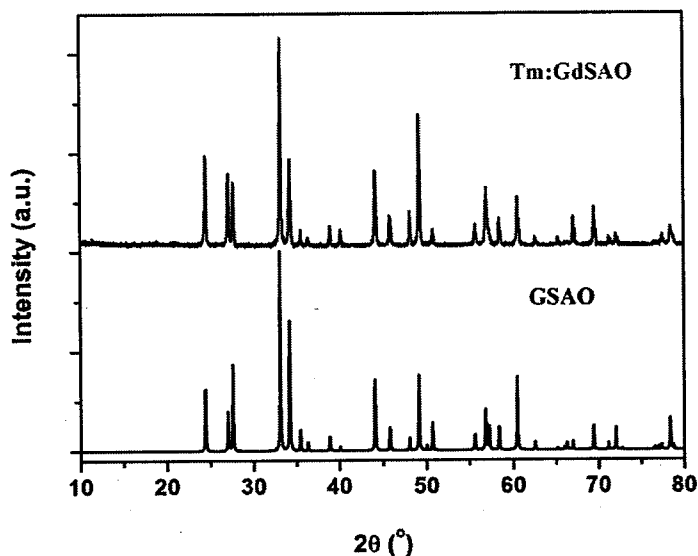


图 5.2 Tm:GSAO 和标准 GSAO X 射线衍射图

Figure 5.2 XRD patterns of Tm:GSAO and standard GSAO

## 5.3 Tm:GSAO 晶体的光谱性质

将提拉法生长得到的 Tm:GSAO 晶体沿[100]方向切割、抛光, 得到厚度为 1.94 mm 的薄片, 用于吸收谱、发射谱和荧光寿命测量。

### 5.3.1 Tm:GSAO 晶体的拉曼光谱

Tm:GSAO 晶体的室温拉曼光谱采用 Labram HR800 Evolution 型共聚焦显微拉曼光谱仪进行测量, 该仪器配置了 785 nm、633 nm、532 nm 和 325 nm 的激光作为光源。在实验过程中, 分别选择了 633 nm、532 nm 和 325 nm 的激光光源进行了测试, 扫描区间为 100-1000  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 3  $\text{cm}^{-1}$ , 其中, 激光光源为 325 nm 时, 测试结果最佳, 如图 5.3 所示。从图中可以看到, 最强拉曼振动峰位于 485  $\text{cm}^{-1}$ , 其余拉曼振动峰位于 196, 277, 330, 355, 638 和 798  $\text{cm}^{-1}$ , 最大声子能为 798  $\text{cm}^{-1}$ 。Tm:GSAO 晶体具有较小的最大声子能, 因此非辐射弛豫速度较小, 发光

效率较高(余小波等, 2008)。Tm:GSAO 晶体的简正振动模在布里渊区中心点的对称性分类为:  $\Gamma=5A_{1g}+8A_{2u}+B_{1g}+B_{2u}+9E_u+6E_g$ , 其中,  $5A_{1g}+B_{1g}+6E_g$  为拉曼活性模,  $8A_{2u}+9E_u$  为红外活性模,  $7A_{2u}+8E_u$  为红外活性光学模,  $A_{2u}+E_u$  为红外活性声学模,  $B_{2u}$  既非拉曼活性亦非红外活性(Yi 等., 1995)。通过以上分析可知, 通过拉曼光谱最多可以观察到 12 支拉曼活性模, 为识别不同对称类型的振动模, 需采用不同的几何配置。因实验条件的限制, 未进行偏振拉曼光谱的测试, 因此, 未对振动模进行指认。

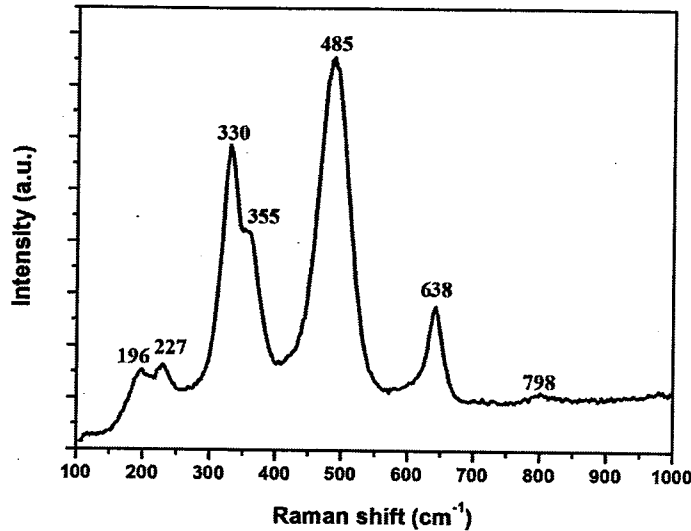


图 5.3 Tm:GSAO 拉曼光谱

Figure 5.3 Raman spectra of the Tm:GSAO crystal

### 5.3.2 Tm:GSAO 晶体的偏振吸收光谱

Tm:GSAO 晶体的室温吸收光谱采用美国 PerkinElmer 公司研制的紫外/可见/近红外分光光度计 (Lambda-950) 测量, 波长精度为 1 nm, 测量范围为 280-2100 nm, 结果如图 5.4 所示。从图中可以看出 Tm:GSAO 晶体的吸收谱具有较强的各向异性; 357、470、684、793、1213 和 1690 nm 处的吸收峰分别对应于 Tm<sup>3+</sup> 离子的  $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ ,  $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ ,  $^3H_6 \rightarrow ^3F_2+^3F_3$ ,  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ ,  $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$  和  $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$  能级跃迁。其中, 对应于  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$  跃迁的 ~793 nm 吸收带与 AlGaAs 半导体激光的发射带重合, 因此通常作为 Tm<sup>3+</sup> 离子 ~1.9  $\mu\text{m}$  激光发射的泵浦带。对  $\sigma$  谱和  $\pi$  谱来说, 最强吸收峰分别在 796 nm 和 793 nm, 吸收截面分别为  $1.56 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  和  $6.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 这比已经实现 ~1.9  $\mu\text{m}$  激光输出的 Tm:YAG、Tm:YAP 和 Tm:LYF 的吸收截面更大(表 5.1)。吸收截面大的晶体在较小的增益介质厚度下即可吸收足够的泵

浦光, 减弱了晶体光学质量对激光输出的影响。同时, 该吸收带的半峰宽分别为 9.8 nm 和 9 nm, 这比 Tm:YAG、Tm:VO<sub>4</sub> 和 Tm:KYW 的半峰宽更宽 (表 5.1)。宽的泵浦吸收带可以有效地减弱半导体激光输出波长热飘移对激光输出稳定性的影响。上述分析结果表明 Tm:GSAO 晶体是非常适合使用 AlGaAs 半导体激光泵浦的。我们将 Tm:GSAO 晶体与其它 Tm<sup>3+</sup> 离子掺杂晶体的光谱参数列于表 5.1。

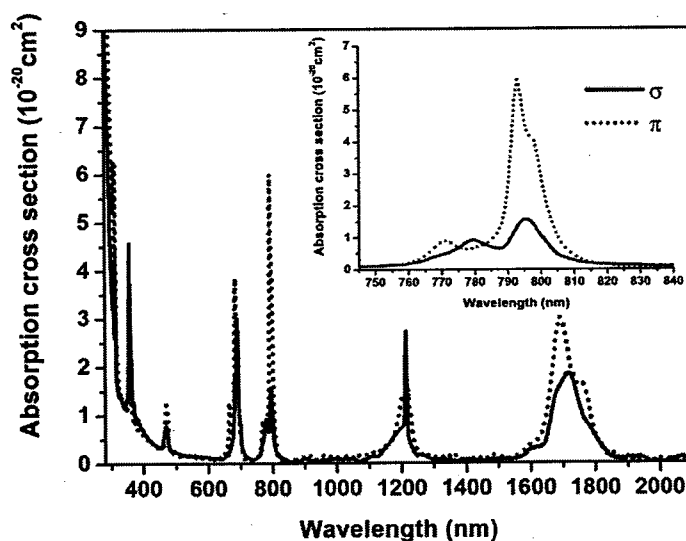


图 5.4 Tm:GSAO 晶体偏振吸收光谱

Figure 5.4 Polarized absorption spectra of Tm:GSAO crystal

### 5.3.3 Tm:GSAO 晶体的偏振荧光光谱和荧光寿命

荧光光谱和荧光寿命采用爱丁堡仪器公司生产的 FLS920 荧光光谱仪测量, 激发波长为 795 nm, 光源为 OPO 激光。图 5.5 为 Tm:GSAO 晶体的室温荧光光谱, 测量范围为 1500-2100 nm。通过 Tm:GSAO 晶体的室温荧光光谱, 利用 F-L 公式可以计算出其发射跃迁截面, 如图 5.6 所示。在 1770 nm 附近,  $\pi$  谱的发射截面为  $2.98 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 半峰宽为 136 nm; 在 1790 nm 附近,  $\sigma$  谱的发射截面为  $1.63 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 半峰宽为 192 nm。Tm:GSAO 晶体的发射跃迁截面比 Tm:YAG、Tm:YAP、Tm:LYF 等晶体相应的发射截面大 (表 5.1), 且具有较宽的发射带, 因此, 该晶体是一种潜在的可调谐激光晶体。

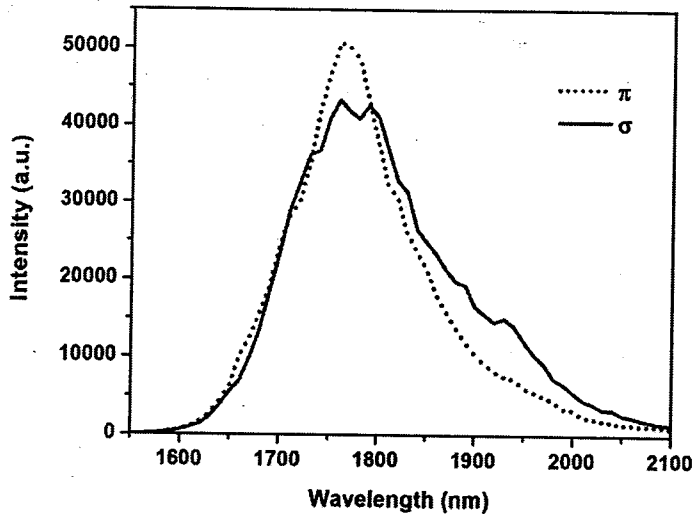


图 5.5 Tm:GSAO 晶体室温偏振荧光光谱

Figure 5.5 Polarized fluorescence spectra of Tm:GSAO crystal at room temperature

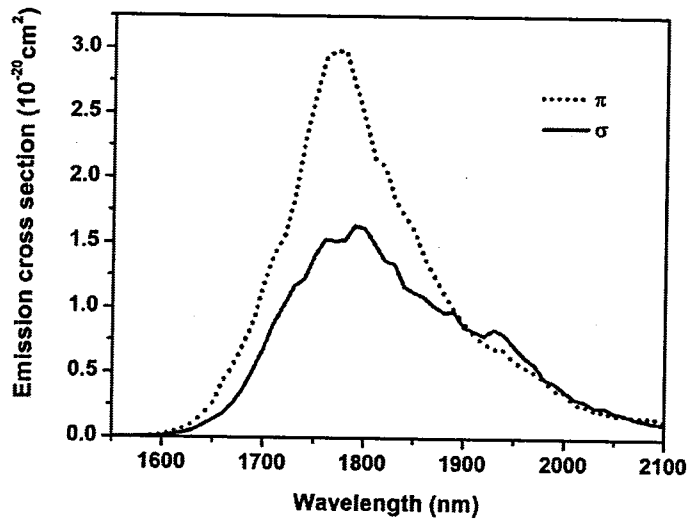


图 5.6 采用 F-L 法计算的 Tm:GSAO 晶体的发射截面

Figure 5.6 Emission cross sections of Tm:GSAO crystal calculated by F-L method

图 5.7 为在室温下测得的 Tm:GSAO 晶体  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  能级跃迁荧光衰减曲线。采用指数函数  $y = y_0 + Ae^{-x/\tau}$  对荧光衰减曲线进行拟合，荧光寿命为 3.8 ms。

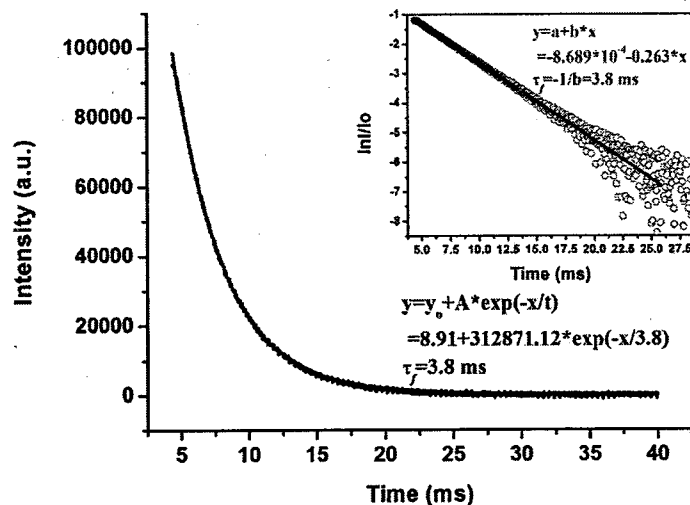


图 5.7 Tm:GSAO 晶体荧光衰减曲线

Figure 5.7 Fluorescence decay curve of Tm:GSAO crystal

表 5.1 Tm:GSAO 和其它 Tm 掺杂晶体的主要光谱参数

Table 5.1 Main spectroscopic parameters of Tm:GSAO and other Tm<sup>3+</sup>-doped laser crystals

crystal	$\lambda_a$ (nm)	$FWHM_a$ (nm)	$\sigma_a$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\lambda_e$ (nm)	$\sigma_e$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\tau_f$ (ms)
GSAO	793 ( $\pi$ )	9 ( $\pi$ )	6.0 ( $\pi$ )	1770 ( $\pi$ )	2.98 ( $\pi$ )	3.8
	796 ( $\sigma$ )	9.8 ( $\sigma$ )	1.56 ( $\sigma$ )	1790 ( $\sigma$ )	1.63 ( $\sigma$ )	
YAG	785	4	0.7	2011	0.22	10.5
YAP	794 (a)	11 (a)	0.864 (a)			5.0
	793 (b)		0.922 (b)	1860 (b)	0.433 (b)	
	793 (c)		0.680 (c)			
YLF	779 ( $\pi$ )	18 ( $\pi$ )	0.784 ( $\pi$ )	1910	0.369	15.6
	794 ( $\sigma$ )	17 ( $\sigma$ )	0.361 ( $\sigma$ )			
YVO <sub>4</sub>	797.5 ( $\pi$ )	5 ( $\pi$ )	2.5 ( $\pi$ )	1800 ( $\pi$ )	1.6 ( $\pi$ )	0.8
KYW	801.6	5.4	5.2	1910	1.15	1.11
	(E//Nm)	(E//Nm)	(E//Nm)	(E//Nm)	(E//Nm)	

YAG (Payne 等., 1992; Fan 等., 1987) ; YAP (Lu 等., 2008; Payne 等., 1992) YLF (Xiong 等., 2010; Payne 等., 1992) ; YVO<sub>4</sub> (Ohta 等., 1993) ; KYW: KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Troshin 等., 2007)

#### 5.4 Tm:GSAO 晶体 J-O 理论计算

根据 J-O 理论, 利用偏振吸收光谱中 6 个吸收谱带可以计算出 Tm:GSAO 晶体的光谱参数。表 5.2 列出了 Tm:GSAO 晶体的跃迁谱线强度、J-O 强度参数和均方根误差。从表中可以看出均方根误差较小, 说明实验值与理论值数据吻合较好。

随后, 计算得到了  $A$ 、 $\beta$  和  $\tau_{rad}$  等重要的光谱参数, 列于表 5.3 中。值得注意的是 Tm:GSAO 晶体  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  能级跃迁的荧光寿命 (3.8 ms) 远比辐射寿命 (0.764 ms) 长, 这主要是重吸收效应导致的。这种现象也存在于 Tm:PbF<sub>2</sub> (Yin 等., 2012), Tm:CaYAlO<sub>4</sub> (Moncorgé 等., 1997) 和 Tm:Li<sub>2</sub>Gd(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> (Zhao 等., 2012) 等晶体中。

表 5.2 Tm:GSAO 晶体的实验谱线强度  $S_{exp}$ 、计算谱线强度  $S_{cal}$  和跃迁强度参数  $\Omega_t$   
 Table 5.2 The experimental line strength  $S_{exp}$ , the calculated line strength  $S_{cal}$  and transition intensity parameters  $\Omega_t$  of Tm:GSAO crystal

Excited states	$\lambda$ (nm)	$S_{exp}(\sigma)$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{exp}(\pi)$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{exp}$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{cal}$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )
$^1D_2$	358.8	4.757	2.174	3.896	3.465
$^1G_4$	470.6	1.07	1.56	1.233	1.146
$^3F_3$	688.8	4.705	6.53	5.313	5.262
$^3H_4$	789.8	3.197	7.841	4.745	4.245
$^3H_5$	1192	3.79	4.779	4.12	4.675
$^3F_4$	1739	10.25	14.82	11.773	11.89

$\Omega_2=7.18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4=10.27 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_6=2.39 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $RMS\Delta S=0.705 \times 10^{-20}$

表 5.3 Tm:GSAO 晶体中各跃迁的辐射跃迁几率  $A$ , 荧光分支比  $\beta$  及辐射寿命  $\tau_{rad}$ 

Table 5.3 Radiative transition rates, branching ratios and radiative lifetime for different transition levels of Tm:GSAO crystal

Transitions	$\lambda$ (nm)	$A_{ed} (s^{-1})$	$A_{md} (s^{-1})$	$\beta$ (%)	$A (s^{-1})$	$\tau_{rad}$ (ms)
$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	1725	1308.613	0	100	1308.613	0.764
$^3H_5 \rightarrow ^3F_4$	4226	25.651	1.437	2	1305.789	0.766
$^3H_5 \rightarrow ^3H_6$	1225	1175.483	103.218	98		
$^3H_4 \rightarrow ^3H_5$	2166	279.869	12.977	6.58	5828.672	0.172
$^3H_4 \rightarrow ^3F_4$	1432	530.206	28.891	10.34		
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	784	4976.729	0	83.08		
$^3F_3 \rightarrow ^3H_4$	5552	20.815	0.3212	0.155	13741.712	0.073
$^3F_3 \rightarrow ^3H_5$	1558	1549.49	0	10.895		
$^3F_3 \rightarrow ^3F_4$	1138	208.134	77.843	2		
$^3F_3 \rightarrow ^3H_6$	686	11885.106	0	86.95		
$^3F_2 \rightarrow ^3F_3$	17513	0.149	0.0274	0.004	6048.198	0.165
$^3F_2 \rightarrow ^3H_4$	4215	60.33	0	1.029		
$^3F_2 \rightarrow ^3H_5$	1431	1526.88	0	31.047		
$^3F_2 \rightarrow ^3F_4$	1069	2372.102	0	35.565		
$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$	670	2088.71	0	32.354		
$^1G_4 \rightarrow ^3F_2$	1634	114.252	0	1.18	10757.403	0.093
$^1G_4 \rightarrow ^3F_3$	1494	257.689	4.274	2.49		
$^1G_4 \rightarrow ^3H_4$	1177	708.833	41.554	6.1		
$^1G_4 \rightarrow ^3H_5$	763	2362.967	187.89	21.42		
$^1G_4 \rightarrow ^3F_4$	646	836.407	11.201	8.11		
$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	470	6232.336	0	60.7		
$^1D_2 \rightarrow ^1G_4$	1486	953.992	0	0.589	160416.65	0.00623
$^1D_2 \rightarrow ^3F_2$	778	7861.597	74.543	5.277		
$^1D_2 \rightarrow ^3F_3$	745	4724.002	123.382	2.864		
$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	657	5664.417	0	3.148		
$^1D_2 \rightarrow ^3H_5$	504	448.248	0	0.272		
$^1D_2 \rightarrow ^3F_4$	450	63129.648	0	35.391		
$^1D_2 \rightarrow ^3H_6$	357	77436.824	0	52.459		

### 5.5 Tm:GSAO 晶体的连续激光特性

Tm:GSAO 晶体的连续激光实验采用端面泵浦的平平腔设计，实验装置简图如图 5.8 所示。实验中采用 788 nm 的光纤耦合半导体激光器作为泵浦源，最大输出功率是 30 W，光纤芯径为 200  $\mu\text{m}$ ，数值孔径为 0.22。经 1:2 的准直聚焦系统将泵浦光耦合到腔内，聚焦到 Tm:GSAO 晶体上。输入镜 M1 为平面镜，一面镀 788 nm 增透膜，另一面镀 788 nm 高透膜和 1.9  $\mu\text{m}$  附近高反膜。输出镜 M2 为平面镜，在 1.9  $\mu\text{m}$  处的透过率分别为 5%，7.8%和 10%。M1 和晶体，晶体和 M2 之间的距离分别为 5 和 20 mm。实验中所用晶体为 c 轴切割，未镀膜，尺寸为  $3\times 3\times 5\text{ mm}^3$ 。为了降低实验过程中热效应对输出激光性能的影响，晶体用铝箔包裹并置于水冷的铜架上，保持冷却温度为 15  $^{\circ}\text{C}$ 。

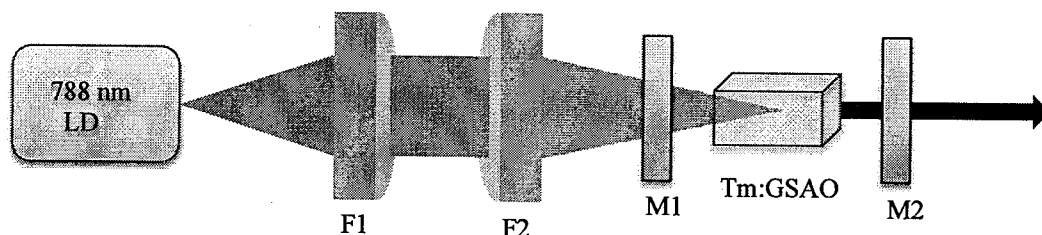


图 5.8 二极管泵浦 Tm:GSAO 晶体激光实验装置图

Figure 5.8 Schematically laser experimental setup of diode-pumped Tm:GSAO crystal

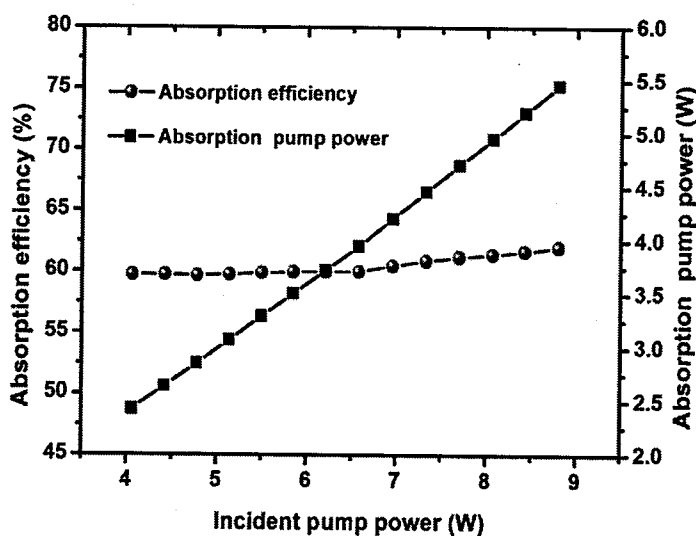


图 5.9 Tm:GSAO 晶体的吸收泵浦功率和吸收效率随注入功率的变化情况

Figure 5.9 The absorption pump power and absorption efficiency of the Tm:GSAO crystal versus the incident pump power

图 5.9 为 Tm:GSAO 晶体的吸收率和吸收泵浦功率随注入功率的变化情况。从图中可以看出,随着注入功率增加,吸收率和吸收泵浦功率平稳增大,吸收率为 60%左右。

Tm:GSAO 晶体在不同的输出镜透过率下的输出功率曲线如图 5.10 所示。透过率为 7.8%时,输出效果最佳,当吸收泵浦功率为 5.455 W 时,最大输出功率为 754 mW,斜效率为 25.3%。此外,随着吸收泵浦功率的增大,输出功率几乎是线性增加,没有出现饱和的情况,因此可以推断如果继续增加吸收泵浦功率,输出功率能够得到进一步提升。当透过率为 5%和 10%时,最大输出功率分别为 705 mW 和 633 mW,斜效率分别为 21.5%和 21.7%。

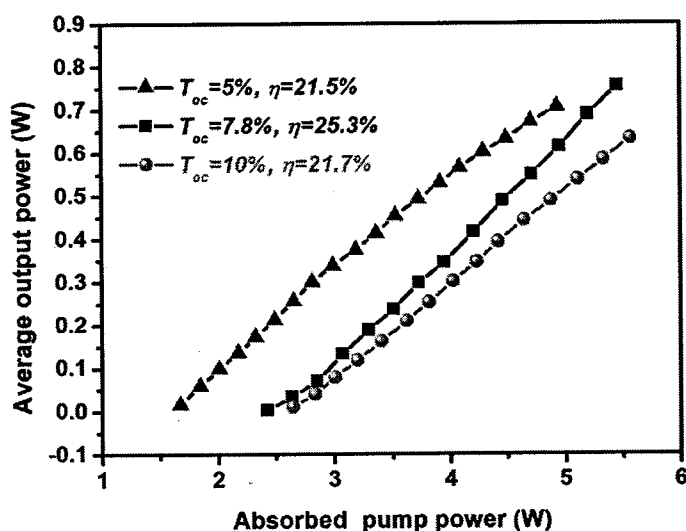


图 5.10 Tm:GSAO 晶体平均输出功率随注入功率变化关系

Figure 5.10 The average output power versus the incident power of Tm:GSAO crystal

利用 HR4000 型光谱仪,我们研究了透过率和输出功率对 Tm:GSAO 晶体的激光光谱的影响。图 5.11 为相同输出功率不同输出镜透过率下, Tm:GSAO 晶体的激光光谱。图 5.12 为相同输出镜透过率不同输出功率下, Tm:GSAO 晶体的激光光谱。从图中可以看出, Tm:GSAO 晶体激光为多纵模输出,随着输出功率和输出镜透过率的增大,激光谱中心波长发生位移,因此可以通过改变输出功率和输出镜透过率,得到不同中心波长的~1.9  $\mu\text{m}$  激光输出。

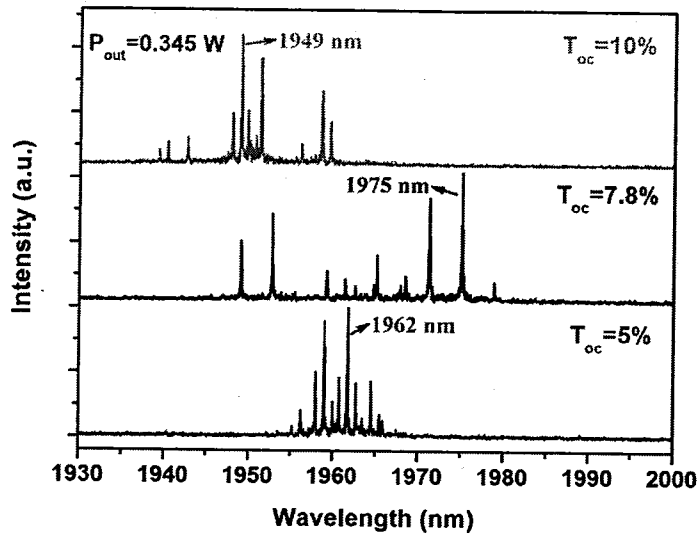


图 5.11 输出功率 0.345 W 时, Tm:GSAO 晶体不同耦合输出下的激光光谱  
Figure 5.11 Laser emission spectra of Tm:GSAO crystal at the output power of 0.345 W for different couplers

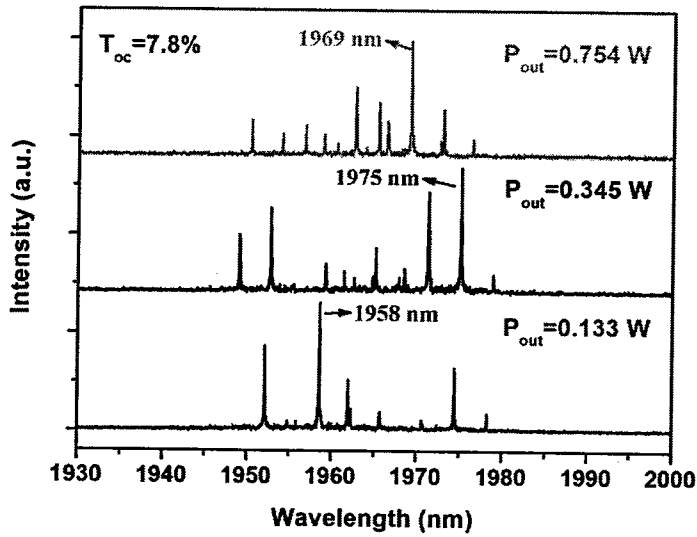


图 5.12 耦合输出  $T=7.8\%$  时, Tm:GSAO 晶体不同输出功率下的激光光谱  
Figure 5.12 Laser emission spectra of Tm:GSAO crystal at different output power for the coupler with transmissions of 7.8%

## 小结

本章采用提拉法对 Tm:GSAO 晶体进行了生长,并研究了其光谱和激光性能。Tm:GSAO 晶体最大声子能为  $798\text{ cm}^{-1}$ 。 $\sigma$  谱和  $\pi$  谱分别在  $796\text{ nm}$  和  $793\text{ nm}$  有较大的吸收截面和半峰宽;在  $1790\text{ nm}$  和  $1770\text{ nm}$  附近有较大的发射截面。利用  $788\text{ nm}$  光纤耦合半导体激光器作为泵浦源,实现了最大输出功率为  $754\text{ mW}$ ,斜效率为  $25.3\%$  连续激光输出。以上结果表明 Tm:GSAO 晶体是一个潜在的  $\sim 1.9\text{ }\mu\text{m}$  激光晶体材料。

## 第 6 章 结论

本论文采用提拉法生长了 Nd:GSAO、Yb:GSAO 和 Tm:GSAO 晶体, 使用 ICP-AES 测定了 Nd<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup>和 Tm<sup>3+</sup>离子的掺杂浓度, 粉末 X 射线衍射技术确定了所生长的晶体的结构, 对晶体的热学、光学以及激光性质进行了探讨。通过本论文的研究, 得到的研究结果如下:

(1) Nd:GSAO 晶体沿 a 轴和 c 轴的热膨胀系数分别为  $12.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  和  $14.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。室温时, Nd:GSAO 晶体 a 和 c 方向的热导率分别为  $4.98 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  和  $5.24 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。Nd:GSAO 晶体具有较小的热各向异性, 且热导率与 Nd:YVO<sub>4</sub> 相当。

(2) 在  $\sim 1.08 \mu\text{m}$  处, Nd:GSAO 晶体折射率为 1.943。 $\sim 808 \text{ nm}$  处,  $\pi$  谱和  $\sigma$  谱吸收截面分别为  $13.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  和  $11.84 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 半峰宽分别为  $3.3 \text{ nm}$  和  $3.4 \text{ nm}$ 。 $\sim 1080 \text{ nm}$  处,  $\pi$  谱发射截面为  $15 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\sigma$  谱发射截面为  $12.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。较大的发射截面易于实现激光振荡。 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  跃迁的荧光寿命为  $118 \mu\text{s}$ 。

Yb:GSAO 晶体  $\pi$  谱和  $\sigma$  谱的吸收峰均在  $980 \text{ nm}$ , 吸收截面分别为  $5.27 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  和  $4.23 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ; 半峰宽则分别为  $23.3 \text{ nm}$  和  $25.5 \text{ nm}$ 。在  $1063 \text{ nm}$  附近,  $\pi$  谱和  $\sigma$  谱的发射截面分别为  $4.28 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  和  $4.18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。荧光寿命为  $0.61 \text{ ms}$ 。

Tm:GSAO 晶体最大声子能为  $798 \text{ cm}^{-1}$ 。 $\sigma$  谱和  $\pi$  谱最强的吸收峰分别在  $796 \text{ nm}$  和  $793 \text{ nm}$ , 吸收截面分别为  $1.56 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  和  $6.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 半峰宽分别为  $9.8 \text{ nm}$  和  $9 \text{ nm}$ 。在  $1770 \text{ nm}$  附近,  $\pi$  谱的发射截面为  $2.98 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ; 在  $1790 \text{ nm}$  附近,  $\sigma$  谱的发射截面为  $1.63 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。荧光寿命为  $3.8 \text{ ms}$ 。

(3) 利用  $808 \text{ nm}$  光纤耦合半导体激光器作为泵浦源, Nd:GSAO 晶体实现了最大输出功率为  $1.55 \text{ W}$ , 斜效率为  $30.5\%$  连续激光输出。

利用  $980 \text{ nm}$  光纤耦合半导体激光器作为泵浦源, Yb:GSAO 晶体实现了最大输出功率为  $7.345 \text{ W}$ , 斜效率为  $53.7\%$  连续激光输出。

利用  $788 \text{ nm}$  光纤耦合半导体激光器作为泵浦源, Tm:GSAO 晶体实现了最大输出功率为  $754 \text{ mW}$ , 斜效率为  $25.3\%$  连续激光输出。

综上所述, 稀土掺杂 GSAO 晶体是一种潜在的激光晶体材料。

### 主要创新点

通过结构分析发现 GSAO 是一种潜在的优秀激光基质材料, 首次生长出了 Nd:GSAO、Yb:GSAO 和 Tm:GSAO 晶体, 获得了其热学和光谱学性能, 并获得了连续激光输出。

### 有待深入研究的工作

- (1) 探讨晶体开裂原因, 进一步优化和完善 GSAO 晶体生长工艺, 解决开裂问题。
- (2) 继续开展其它离子掺杂的 GSAO 激光晶体的研究工作。
- (3) 进一步优化激光腔的结构设计, 提高激光输出质量和功率。