

激光 / 磁光复合功能晶体—Nd:Bi₄Ge₃O₁₂*

胡关钦 冯锡淇 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所无机功能材料开放实验室 上海 200050)

周复正 杨义

(中国科学院上海光学精密机械研究所 上海 201800)

摘 要

随着半导体二极管激光泵浦技术的发展,掺铈锆酸铋(Bi₄Ge₃O₁₂)晶体重新成为一种引人注目的激光材料.本文给出Nd:BGO在800nm附近的光吸收和激发谱,以及1.06μm波段的受激发射性能.并首次测得它在1.06μm处室温Verdet常数为0.033°/cm·Gs.比FR-4磁光玻璃高27%,这意味着,Nd:BGO已成为目前唯一的激光/磁光复合功能材料.本文讨论了Nd:BGO中各类缺陷的形成机制及消除办法,通过改进工艺参数,生长出光学性质优良、Nd₂O₃掺入量达到1.5wt%的晶体.利用其自身的磁光效应,研制成二极管激光泵浦、自调Q Nd:BGO激光器,获得100ns的稳定脉冲输出.

关键词 Nd:Bi₄Ge₃O₁₂, Verdet常数, 磁光自调Q激光

1 引言

Bi₄Ge₃O₁₂(BGO)晶体作为一种优良闪烁体已广泛地被使用于高能物理和核医学.最近BGO作为激光介质的应用取得了重大进展.英国南安普敦大学1990年12月采用上海硅酸盐研究所的Nd:BGO晶体以590nm的若丹明6G染料激光作泵浦源,实现了1.064μm的连续激光输出.此外通过注入H⁺离子,电光晶体BGO能够被制成低损耗的光波导^[1~4].由于Bi³⁺的吸收系数大,泵浦光只能进入晶体极短距离,并且短波光泵辐照易引起色心^[5],当用传统光泵作为泵源时,BGO作为激光基质应用就受到限制.最近几年二极管激光泵浦技术的发展使BGO晶体重新成为一种有吸引力的激光材料.

BGO晶体是一种逆磁性晶体.王焕元等测定的BGO晶体在可见光范围的Verdet常数是水晶的七倍^[6].这可能与Bi³⁺对磁光旋转的增强作用有关.大的法拉第旋转以及各向同性的光学性质使BGO有较大的应用价值.但是至今还没有λ≥800nm以上BGO磁光常数的实验结果.本文介绍高浓度掺铈BGO晶体的生长及其在1.06μm受激发射波长的激光和磁光性质,并展示了LDA泵浦自调Q Nd:BGO激光器的实验结果.

2 掺Nd 锆酸铋晶体的生长

将5N Bi₂O₃和6N GeO₂粉末按化学计量混和后放在铂坩锅中,然后置于自制的

* 1993年10月20日收到初稿,11月18日收到修改稿

国家自然科学基金资助课题

参加本工作的还有赵元龙、王效仙、古佩新、徐力、范滇元同志

Bridgman 炉内下降生长, 将生长出的晶体作为原料, 掺入不同含量的 Nd_2O_3 (从 0.3~1.6wt%), 生长掺杂晶体.

Nd^{3+} 取代 Bi^{3+} 无需电荷补偿. Kaminskii 曾指出, 比起离子半径较小的 M^{3+} (如从 Dy^{3+} 到 Yb^{3+}), Bi_{3+} 离子的结晶化学行为更接近于离子半径较大的 M^{3+} , 如 Nd^{3+} [7]. 这点与我们的实验结果是相符合的. 掺 Nd 的 BGO 晶体比掺相同浓度的 Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} 的 BGO 晶体容易生长.

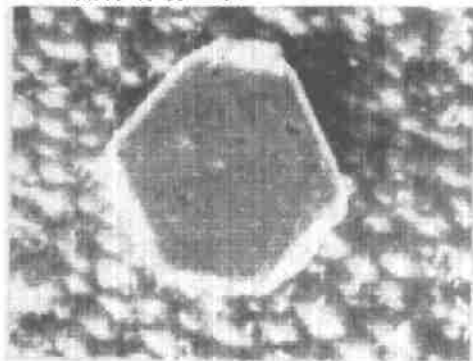


图 1 BGO 晶体灰黑层中包裹体的扫描电镜照片

Fig.1 SEM image of the inclusion in the dark-coloured layer in BGO crystal

用高纯原料生长的 BGO 晶体无色透明, 在 400nm 透过率 >65%, 在氧气氛下退火 850 °C /24h 可增加到 70%. 原料中 Ca, Mg, Al, Si 离子含量较高时, 容易导致在生长过程中组份过冷, 而在晶体中形成淡黄色的生长层. 为了限制此类缺陷, 调整生长过程的温度场, 降低原料中杂质含量是必要的. 在晶体生长期间, 当炉子温度大幅度波动时, 在晶体中就会出现一层灰黑色. 反光显微镜下观察, 可以看见生长层中有许多亮黄色的、几何形状规则的包裹体 (图 1). 电子探针分析其成分为 Pt. 这可能是在高温条件下, 铂坩埚表面被 BGO 熔体腐蚀, 经对流扩散到熔体中去, 当温度大幅度波动时, Pt 包裹物就从熔体中析出, 沉到固

液界面上形成生长层. 大量 Pt 粒子作为光散射颗粒将大大增加 Nd:BGO 激光晶体的插入损耗. 在本工作中发现, 提高温度梯度达到 66 °C /cm 时, 或者把此生长层送入较高温区域, 使 Pt 包裹物重新溶解扩散到整个熔液中去, 生长出的晶体就不再有此黑灰色层.

表 1 掺 Nd 1.0wt%BGO 晶体的过冷区缺陷部分和正常部位 (基体) 的电子探针分析

Table 1. Electron probe analysis for BGO:Nd(1.0wt%) crystal

	Bi	Ge	Nd	Pt
Defect area	73.58	17.27	0.73	8.32
Non-defect area	94.74	4.99	0.26	

高浓度的 Nd 掺入也将在晶体中引入各种结构缺陷. 但通过调整工艺条件, 得到了 $\phi 18 \times 50 \text{mm}$ 光学性质优良, 掺 Nd_2O_3 量达到 1.6wt% 的 Nd:BGO 晶体. 在生长方向 Nd 浓度变化 $\leq 4\%/\text{cm}$; 未观察到包裹体. 生长条件不好时, 在垂直 (001) 生长方向上会出现生长条纹, 这些条纹对 (001) 方向光传播无明显影响. 对生长条纹深的部分用电子探针进行分析 (见表 1), 可以看到在缺陷部位的组分偏离很大, Pt 含量较多, 晶体基体部分的钨含量仅为 0.26wt%, 这说明 Nd 在晶体中分凝系数 < 1 . 用 X 荧光方法测定了一组 Nd:BGO 晶体中的 Nd 浓度与熔体中 Nd_2O_3 含量的关系, 同时列出这些晶体在 $\lambda = 810 \text{nm}$ 的光吸收系数. 见图 2. 它们之间互相十分接近, 掺 Nd_2O_3 浓度高达 1.5wt% 时仍不显示饱和.

3 Nd:BGO 晶体的激光性质

有关 BGO 内 Nd 离子的受激发射光谱性质已初步报道 [3~5]. 本文主要把室温下掺钕 BGO 晶体在半导体两极管激光泵浦下的光谱和激光性质作为研究对象. 这在国际上还未

见有报道。

我们对比了 Nd:BGO 和 Nd:YAG 在 800μm 附近的吸收光谱, 通常半导体两极管激光以此波段作为泵浦波长. 从图 3 我们看到: 在 800nm 波段附近, Nd:BGO 晶体比之 Nd:YAG 能更有效地吸收泵浦光, 这是作为激光应用所希望的.

Nd:BGO 的荧光谱用德国 Osnabruck 大学的高分辨率的荧光谱仪测定, 激发光分别为 882nm 和 810nm. 从图 4 可看到, 从 1.0~1.4μm 有两个荧光峰. Nd:BGO 受激跃迁的主要荧光峰在 λ=1.064μm, 相对于 ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} 跃迁, 在 λ=1.342μm, 还有一个强度较弱的荧光峰. 以 1.064μm 和 1.342μm 作为发射波长, 测定了 Nd:BGO 在常温下近红外的激发光谱. 从图 5 可以看到 700~900nm 之间有三个峰, 二极管激光可以选择 750, 800 或 880nm 作为激发波长. 用常规的方法测定了 Nd₂O₃ 掺入量为 1.2wt%, 厚度为 5mm 的 BGO 晶体在 1.064μm 波段的荧光寿命 τ 为 320ns, 受激发射截面积 σ 为 1.34×10⁻¹⁹cm². 计算 σ 所使用的 ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} 跃迁分支比率取自于参考

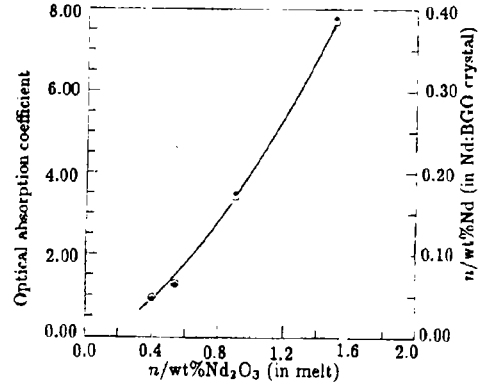


图 2 在 Nd:BGO 晶体和熔体中 Nd 含量之间的关系

Fig.2 Relations between Nd³⁺ concentration in Nd:BGO crystal and Nd₂O₃ content in melt The Nd³⁺ concentration in the crystal was measured with X-ray fluorescence method and the ordinate dimension on the left side is the optical absorption coefficient of these crystals at about 810nm

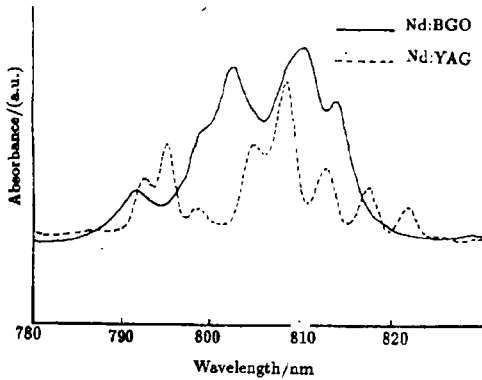


图 3 Nd:BGO 和 Nd:YAG 吸收光谱的比较 Fig.3 The comparison of the absorption spectra of Nd:BGO with of Nd:YAG at about 800nm

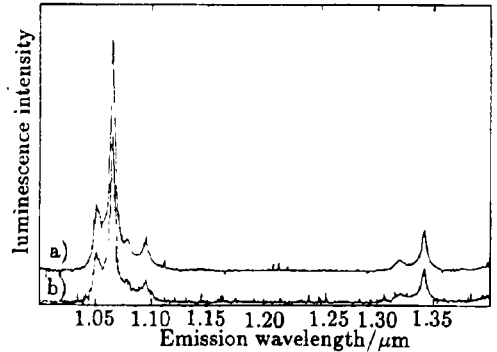


图 4 Nd:BGO 在室温下的荧光谱 Fig.4 The fluorescence spectra of Nd:BGO at room temperature from 1.0 to 1.4μm the excitation wavelength of 810nm (a) and 882nm (b) respectively

文献 [4]. σ·τ 乘积是钕玻璃的 4 倍. 在本工作中使用此晶体成功地制作了一个 LDA(激光二极管阵列) 泵浦 Nd:BGO 固体激光器. LD 的型号为 SDL-2430-HI. Nd:BGO 晶体棒为 4×4×5mm, 一端为 R=50mm 的球面, 作为输入端, 镀有双色膜, 对 810nm 透过率 >85%, 对

1.06 μm 反射率 > 98%. 另一端为平面, 镀有 1.06 μm 的高增透膜. 输出镜的曲率半径为 50mm, 对 1.064 μm 的透过率为 4%. 该激光器泵浦阈值为 25mW, 泵浦光功率为 300mW 时, 输出功率为 40mW, 光-光效率为 13.3%. 图 6 表示为连续输出时用 CCD 记录的激光近场分布以及通过计算机处理得到的光强的空间分布图, 激光模式为 TEM₀₀ 模.

4 BGO 晶体的磁光性质

在铁石榴石中, Bi³⁺ 能增加磁光旋转, 在逆磁性晶体 BGO 中是否也有这样的性质, 这是非常令人感兴趣的一个问题. 王等在可见光范围测定了 BGO 晶体的 Verdet 常数. BGO 的电子跃迁与铁磁性晶体不同, 但 Bi³⁺ 的自转轨道的强耦合对于增强 BGO 晶体的旋转是有

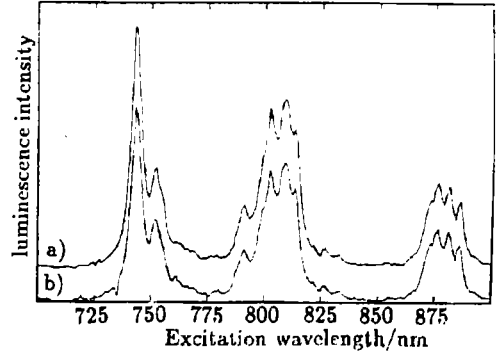


图 5 Nd:BGO 在室温下的激发光谱
Fig.5 The excitation spectra of Nd:BGO at room temperature from 700nm to 900nm and in the emission wavelength of 1.064 μm (a) and 1.342 μm (b) respectively

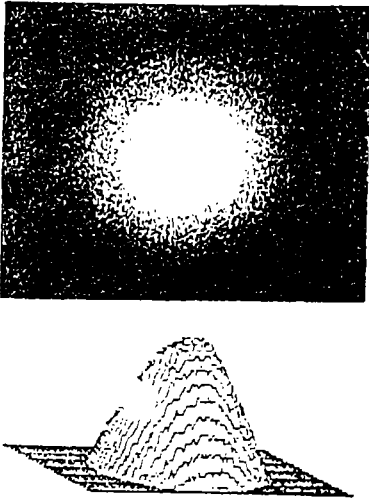


图 6 TEM₀₀ 模 Nd:BGO 连续激光输出
Fig.6 CW output of TEM₀₀-mode Nd:BGO laser

影响的 [8]. 到目前为止, 关于 BGO 晶体的磁光旋转的机理还不清楚. BGO 晶体有高的 Verdet 常数, 各向同性, 从 305nm 到 6 μm 有较宽的透过波段, 它将是一种有应用价值的磁光材料, 然而至今为止还没有 BGO 近红外磁光性质的报道.

我们使用高功率钕玻璃激光系统测量了 $\phi 70 \times 20\text{mm}$ BGO 大单晶的 Verdet 常数 (室温下, $\lambda = 1.06\mu\text{m}$), 激光脉冲宽度 1ns、能量密度大约为 $6 \times 10^8 \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$. 在两个透射轴成 45° 的线偏振镜中间放入一个空心螺旋线圈, 在线圈内放置 BGO 晶体棒. 通过螺线管放电, 由一个 LC 方波网络提供磁场. 偏振镜由几片玻璃根据布儒斯特角放置构成 [9]. 表 2 所列的结果表明, BGO 的室温 Verdet 常数比 FR-4 磁光玻璃高 27%, BGO 作为磁光材料应用是很有希望的.

最近我们设计并试制了一台 LD 泵浦 Nd:BGO 自调 Q 固体激光器. 它是由绕有多匝线圈的 Nd:BGO 晶体和一块外加的布儒斯特片构成. 用 Nd:BGO 晶体本身进行磁光调制. 如图 7 所示. 在 LD 开始泵浦时, 通过同步系统在晶体外励磁线圈加上电流, 在光轴方向产

表 2 BGO晶体和FR-4磁光玻璃的Verdet常数

Table 2. The Verdet constant of BGO crystal and FR-4 magneto-optic glass at 1.06 μm

Sample	Dimensions /mm	Wavelength / μm	Verdet constant /min·cm ⁻¹ ·G ⁻¹
Undoped BGO	$\phi 70 \times 20$	1.06	0.033
FR-4 Magneto-optic glass (Japan)		1.06	0.026

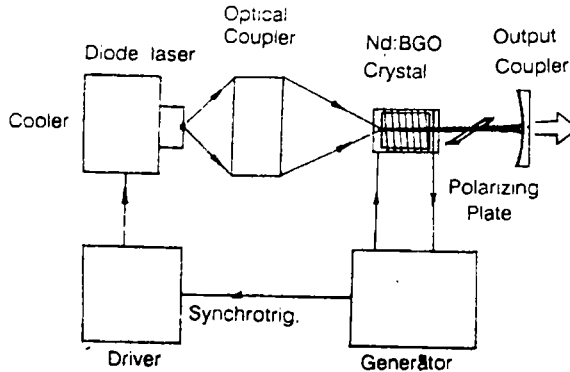


图 7 LD泵浦自调Q Nd:BGO激光器的示意图

Fig.7 Scheme of a self Q-switched Nd:BGO laser pumped by the diode laser

生强磁场, 由于BGO晶体本身具有法拉第旋光效应. 光束在腔内往返一次, 其偏振方向产生旋转, 偏离偏振方向, 在布氏窗上产生反射损耗 δm . 使谐振腔处于高损态, 激光振荡被抑制, 激光上能级的粒子数不断积累, 当泵浦结束退去线圈电流, 磁场消失, 相应的偏振损耗趋零, 使得激光上能级积累的反转粒子数雪崩式跃迁到下能级, 形成调Q脉冲. 图8表明自调Q激光形成过程. 当脉冲电流达400A时, 磁场强度峰值大约 4.6×10^4 Gs, 偏振光旋转 6.9° , 实验得到了稳定的脉冲. 灵敏能量计测得单脉冲能量为 $2 \mu\text{J}$, 脉宽100 ns. 激光波形起伏为 $\pm 0.5\%$. 器件以1kHz重复频率运行. 激光脉冲宽度取决于放电电路的特性. 若增大峰值电流和减少晶体上的线圈, 脉冲宽度能变窄到50ns. 此装置略去一个分立的调制器, 使Q开关激光器变得紧凑、稳定和简单.

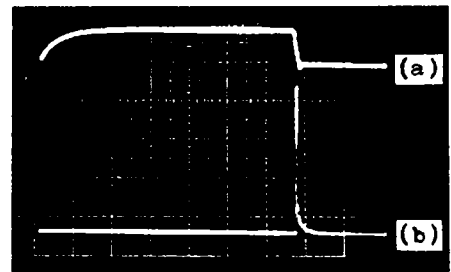


图 8 自调Q Nd:BGO激光的形成过程

Fig.8 Formation process of self-Q-switched Nd:BGO laser

(a) Magnetic pulse (b) Nd:BGO laser pulse

5 总结

1. 讨论了Nd:BGO晶体中不同缺陷的形成机理和消除方法. 通过改进工艺生长出光学性质优良、掺Nd₂O₃量高达1.6wt%的Nd:BGO晶体.

2. Nd:BGO的受激截面积 σ 和荧光寿命 τ 的乘积是Nd玻璃的4倍(在 $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$).

在 200~900nm 之间有 750、810、880nm 三个激发波段. 国际上首次实现了 LDA 泵浦 Nd:BGO 固体激光器的 1.064 μ m 激光输出, 泵浦阈值功率为 25mW, 输出功率是 CW 40mW, 光-光效率为 13.3%.

3. 证实 Nd:BGO 不仅是一种优良的激光介质, 还有优良的磁光性能. 常温下在高功率激光系统中测定 BGO 晶体的 Verdet 常数为 0.033min \cdot cm $^{-1}\cdot$ Gs $^{-1}$ ($\lambda=1.064\mu$ m), 比 FR-4 磁光玻璃高 27%. 首次设计并试制了无分立调 Q 元件的自调 Q 激光器, 获得了 100ns 的稳定脉冲输出.

参 考 文 献

- [1] Mahdari S M, Chandler P J, Townsend P D. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1989, **22**: 1354.
- [2] Braklesby W S, Chandler P J, Feng X Q, et al. *Optical Materials*, 1992, **1**: 177.
- [3] Dickinson S K, Hilton R M, Lipeon H G. *Mat. Res. Bull.* 1972, **7**: 181.
- [4] Kaminskii A A, Schultze D, Hermoneit B, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)* 1976, **33**: 737.
- [5] Weber M J, Monchamp R R. *J. Appl. Phys.* 1973, **44**: 5495.
- [6] 王焕元、贾惟义、沈建祥. 物理学报, 1985, **34**: 126.
- [7] Kaminskii A A, Sarkisov S E, Butaera T I, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)* 1979, **56**: 725.
- [8] Feldman A, et al. *Appl. Phys. Lett.* 1970, **16**: 201.
- [9] Xu Z Z, Li A M, Chen S S. *Laser J. (Chian)* 1979, **6**: 12.

Laser/Magneto-Optic Compound Function Crystal—Nd:Bi₄Ge₃O₁₂

Hu Guanqin Feng Xiqi Yin Zhiwen

(Laboratory of functional Inorganic Materials, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050)

Zhou Fuzheng Yang Yi

(Shanghai Institute of Optic and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 201800)

Abstract

The progress in diode laser pumping technology in recent years makes Nd:BGO of most attractive as laser material again. In this paper, the excitation spectrum of Nd:BGO crystal in near infrared at room temperature as well as the optical absorption spectrum and the fluorescence spectrum around 800nm were given. The room temperature Verdet Constant at 1.06 μ m of BGO crystal ($\phi 70\times 20$ mm) was measured to be 0.033 min \cdot cm $^{-1}\cdot$ G $^{-1}$, which is about 27% larger than that of FR-4 magneto-optic glass. This means that Nd:BGO has been a sole laser/magneto-optic compound function material. The mechanism of formation of different kinds of defects in Nd:BGO crystal were studied and the methods to remove these defects were also discussed. A 1.5wt% Nd₂O₃-doped BGO crystal with excellent optical properties was grown. A diode laser pumping self Q-Switched Nd:BGO laser has been made for the first time by the large Faraday effect in BGO crystal. Pulsed energy 2 μ J with width of 100ns has been detected.

Key words Nd-doped Bi₄Ge₃O₁₂, verdet constant, magneto-optic self-Q-switched laser .