

终端声子激光器研究进展

李运奎

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

一、历史回顾

固体可调谐激光器有三种类型：终端声子激光器、d-f 跃迁激光器及色心激光器。其中终端声子激光器具有低阈值室温运转、调谐范围宽及高峰值功率输出等特点，因此近年来倍受人们重视。

终端声子激光器的研制工作最早主要集中在美国贝尔实验室，后来西德汉堡大学在此方面进展很快，苏联只是在近期才着手这方面的工作并取得了一定的进展。我国起步较晚，但近年来这方面的研究工作也很活跃。

在终端声子激光器中，受激跃迁不仅引起激活离子中电子能态的变化，而且伴随着晶体晶格振动模的变化，跃迁的终端为声子能级。与纯电子跃迁(R线)不同，终端声子跃迁光谱一般具有较宽的振动边带。过去人们曾认为，要实现激光运转，必须具有锐而强的发射谱线。然而，美国贝尔实验室 L. F. Johnson 等人的工作(1963—1967)证明了锐而强的发射谱线并不是激光运转的必要条件^[1]，利用一定的调谐手段，宽带发射谱线同样可以实现激光输出。他们首先将二价的过渡族离子 Ni^{2+} 掺入具有反演对称中心的氟化镁 (MgF_2) 晶体中，在低温 20 K 及 77K 观察到了电子振动发射谱。由于在电子线上没有观察到激光振荡，他们推断在粒子数反转以前，激光作用已经出现在声子发射区域。以后他们又将 Ni^{2+} 掺入 MgO 和 MnF_2 ，将 Co^{2+} 掺入 MgF_2 和 ZnF_2 ，将 V^{2+} 掺入 MgF_2 中，在电子振动边带区域也实现了激光振荡。他们利用热调谐手段，以钨灯为泵浦源，在波长为 1.636—1.797 μm 范围内实现间断

可调。同时，他们还利用棱镜在一定光谱区域也实现了间断可调。导致调谐不连续的主要原因之一是电子振动边带的尖峰结构较多。

在理论方面，美国贝尔实验室 D. E. McCumber 于 1964 年发表了终端声子激光器理论^[2]，他根据细致平衡原理得到增益表达式：

$$g_1(\mathbf{k}, \omega) = \sigma_{a1}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \{N_+ \exp[-\hbar(\omega - \mu)/kT] - N_-\} \quad (1)$$

其中 a 和 λ 分别表示吸收和偏振， \mathbf{k} 为波矢， ω 为发射频率， μ 为零声子线频率， σ_{a1} 为吸收截面， N_+ 和 N_- 分别表示激发态与基态的粒子数密度， \hbar 为普朗克常数， k 为玻耳兹曼常数， T 为绝对温度。在发射谱中，零声子线位于电子振动边带的高能端，即 $\omega < \mu$ ，因此，即使在粒子数不反转 ($N_+ < N_-$) 的情况下，只要发射频率比零声子频率足够低，同样可以使增益大于零，即产生激光振荡。因此，终端声子激光器具有较低的阈值。但由于当时输出能量低，而且只能在低温下运转，在一段时间内这种激光器并未引起人们的重视。1968 年至 1977 年年间几乎没有见到这方面的文献报道，仅在 1974 年 L. F. Johnson 等人报道过 $\text{BaY}_2\text{F}_8 : \text{Ho}^{3+}$ 晶体的室温终端声子激光运转，波长为 2.171 μm ，但阈值较高，且不可调谐。

二、最新发展

七十年代末期，人们对终端声子激光器又发生了新的兴趣。

美国林肯实验室 P. F. Moulton 及其合作者对二价过渡族金属离子掺杂的各类晶体做了大量的研究工作^[3,4]。他们所研制的 $\text{MgF}_2 : \text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{MgF}_2 : \text{Co}^{2+}$ 激光器在 80 K 下分别在

1.61—1.74 μm 和 1.63—2.08 μm 波长范围内连续可调，并且连续波(CW)输出无尖峰结构。由于使用了 1.32 μm 连续 YAG:Nd 激光器作为泵浦源，使晶体的冷却得以简化， $\text{MgF}_2:\text{Ni}^{2+}$ CW 输出功率达 1.7W，转换效率达 38%。虽然 P. F. Moulton 等人的工作在调谐的连续性及输出功率等方面取得了重大进展，但是低温运转这一缺点仍然存在。

金绿宝石($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$)激光器的室温连续可调谐激光运转的成功开创了激光晶体研究的新局面，新的室温终端声子激光器相继出现。

金绿宝石晶体早在六十年代就已生长出，但是作为激光晶体，特别是四能级室温终端声子激光晶体却是在七十年代末期，由 J.C. Walling 等人在旧金山举行的美国光学年会上首先报道^[5,6]。同年 H. P. Jenssen 及 J.C.Walling 等人又在国际激光会议上发表了金绿宝石在更高温度下的宽带可调谐激光运转。据报道，金绿宝石四能级室温激光运转调谐范围为 701—794 nm，中心波长为 750 nm，CW 输出功率从几瓦至数十瓦。其输出特性随工作温度的升高而逐渐改善，不仅可以 CW 运转，而且可以脉冲运转、Q 开关运转和主、被动锁模运转等。金绿宝石具有良好的激光性能，且原料便宜，生长工艺简单，商品化生产较容易，是目前最有发展前途的激光晶体之一。

继金绿宝石之后，又出现了一种新的终端声子激光晶体——绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ (又称祖母绿)。这种晶体在许多方面都优于金绿宝石。1982 年，J.Buchert 和 M. L. Shand^[7,8]报道了绿宝石的激光作用并证实了激光振荡的可能性。绿宝石的发射截面 ($\sigma_e = 1.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) 和增益是金绿宝石的二倍，而理论估计约为四倍。其荧光谱带在目前固态激光材料中是最宽的(室温荧光带 700—850 nm)，其较高的增益及良好的储能性 ($\Delta = 400 \text{ cm}^{-1}$) 允许产生高峰值功率输出，同金绿宝石一样，绿宝石在室温或更高的温度下均可工作，这个特性正是导致电子振动跃迁增益提高的直接原因。不足的是，此种晶体在生长工艺上还存在一定困难。

以 $\text{Gd}_3(\text{Sc}, \text{Ga})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ (简称 GSGG:Cr³⁺) 晶体为代表的 Ga 石榴石型终端声子激光晶体的研究工作近年来非常活跃，并取得了很大进展^[9]。1982 年西德汉堡大学 B. Struve 和 G. Huber 首先报道了 GSGG:Cr³⁺ 激光器的可调谐室温 CW 激光运转，同时也报道了 $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ (简称 GGG:Cr³⁺)， $\text{Y}_3\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ (简称 YGG:Cr³⁺) 及 $(\text{La}, \text{Lu})_3(\text{Lu}, \text{Ga})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ (简称 LLGG:Cr³⁺) 等晶体的光谱特性。这四种晶体在室温下均实现了可调谐脉冲激光。据报道，GSGG:Cr³⁺ 室温连续波激光运转中心波长为 770 nm，可调谐范围 745—805 nm，室温荧光寿命为 120 μs ，泵浦源为氮离子激光器时斜率效率为 11%，使用 R6G 染料激光器时斜率效率为 6.5%。在蓝绿及黄红波段激光泵浦阈值约 250 mW。GSGG:Cr³⁺ 室温脉冲运转中心波长为 790 nm，泵浦源为 R6G 染料激光器(波长 590 nm)，阈值 2mJ，斜率效率 1%。由于反射镜的非均匀镀膜 (790 nm 处反射率为 99%，760 nm 处只有 90%)，使得激光峰值波长位于荧光谱峰的长波边，脉宽为 10 μs 。这种晶体具有较大的斯托克斯频移 (2400cm^{-1})，较宽的荧光光谱范围 (660—950 nm)。前者可以避免激发态的再吸收，因而能产生较大的量子效率；后者表明 GSGG:Cr³⁺ 晶体具有较强的电-声子耦合，调谐范围比较宽。另据 B. Struve 1984 年报道^[10]，GSGG:Cr³⁺ 在 700—950 nm 范围的强宽带荧光的寿命及发射截面分别为 100—200 μs 和 $1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ，由氩和氮离子激光器泵浦，GSGG:Cr³⁺ 可调谐 CW 激光输出功率大于 200 mW，调谐范围约 100 nm (742—842 nm)，斜率效率为 28%。总之，GSGG:Cr³⁺ 激光晶体具有 YAG 晶体同样好的力学、化学稳定性以及较高的热导率，在可见光区域调谐范围宽，是目前最好的激光晶体之一。只是由于 Sc 的稀有昂贵，使其开发和利用受到限制。目前这种激光器在西德 Sprindler & Hoyer/Physitec 公司已有产品。

最近报道^[11]， $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 晶体 (简

GSAG:Cr³⁺) 也实现了可调谐室温 CW 激光运转,发射峰 784 nm,发射截面是 GSGG:Cr³⁺的 5.5 倍,寿命为 150 μs,氩离子或氟离子激光器泵浦阈值为 170 mW,其应用前景也很广阔。

此外, H. P. Christensen 及 H. P. Jensen 研究了 Cr³⁺掺杂的镥石榴石激光晶体的宽带发射谱^[12]。通过改变镥石榴石的成分,在较大范围内改变了晶格常数从而改变了晶场强度。生长出的三种 Cr³⁺掺杂的镥石榴石单晶为 Ca₃Al₂Ge₃O₁₂:Cr³⁺, CaY₂Mg₂Ge₃O₁₂:Cr³⁺, 和 MgY₂Mg₂Ge₃O₁₂:Cr³⁺。光谱分析表明,在这些材料中,室温宽带发射很强,并总是优于 R 线发射,光谱覆盖区域从 700 nm 到 1 μm 以上。室温荧光寿命从 60 到 290 μs,有产生室温可调谐激光的可能性,但有关的激光实验工作尚未见报道。

最近报道的 Cr³⁺掺杂的立方晶体 KZnF₃ 是第一个室温脉冲及连续波运转、宽带可调谐的氟化物激光晶体^[13]。用 647 nm, 676 nm 的氪离子激光器泵浦, KZnF₃:Cr³⁺ 产生了室温脉冲运转, 波长范围 775—826 nm, 峰值波长为 790 nm, 半宽为 120 nm, 斜率效率约为 1%。连续波室温运转波长从 786—865 nm 可调。研究表明,这种晶体具有与金绿宝石、石榴石以及钨酸盐等氧化物激光晶体可以比拟的特性。而且,这种各向同性晶体的生长并不难于具有高熔点的氧化物晶体的生长。缺点是,CW 运转阈值随温度升高而升高。

由于 Cr³⁺离子存在较大的激发态吸收,近年来,人们对 Ti³⁺离子的光谱发生了浓厚兴趣^[14]。1982 年,林肯实验室 P. F. Moulton 等人首先在 Al₂O₃ 中掺 Ti³⁺ 获得了激光运转。掺 Ti³⁺ 蓝宝石 (Al₂O₃:Cr³⁺) 的可调谐范围从 718 至 770 nm, 峰值输出功率可达 50 kW, 脉宽 500 ns。根据荧光谱分析,估计可调谐范围至少在 700—850 nm。此种晶体具有一个显著的优点,就是激活离子 Ti³⁺ 的单电子 (3d) 结构避免了激发态吸收的可能性。除此之外,掺 Ti³⁺ 蓝宝石还有其他一些优点: (1) 增益截面 ($\sigma_e = 10^{-19} \text{ cm}^2$) 比绿宝石还要大, 用 Q 开关技术可以

产生更高的峰值功率和短脉冲; (2) 热导率和机械强度高, 已长出 $\phi 32 \text{ cm}$ 的大尺寸晶体, 因而可使器件尺寸扩大, 提高输出功率; (3) 原材料来源丰富, 价格便宜; (4) Ti³⁺ 离子的能级分裂强烈地依赖于特定的基质晶体, 发射波长线性地依赖晶场强度参数 D_q, 而与 Racah 参数无关, 并可以采用不同的基质晶体以获得不同波长的工作物质。缺点是荧光寿命较小, 用通常的闪光灯进行泵浦较难。

最近还报道了有关 CsCaF₃:V²⁺ 晶体 80 K 连续波终端声子激光运转的工作, 可调谐范围在红外波段 (1.24—1.33 μm)^[15]。

综上所述, 到目前为止, 报道的终端声子激光晶体约四十种, 其中实现激光运转的约有三十种。归纳起来, 所采用的基质晶体大致可分为如下五大类:

(1) 氟化物晶体: (i) 具有立方结构的二氟化物, 如 MgF₂, MnF₂ 及 ZnF₂ 等; (ii) 具有立方结构的钙钛矿型的三氟化物, 如 KMgF₃, KZnF₃ 及 CsCaF₃; (iii) 具有立方结构的钙钛矿型的六氟化物, 如 K₂NaAlF₆, K₂NaScF₆ 及 K₂LiScF₆ 等。

(2) 氧化物晶体: (i) 石榴石型, 如镓石榴石 YGG, YSGG, GGG, GSGG 及 LLGG 等, 钕石榴石 Ca₃Al₂Ge₃O₁₂, CaY₂Mg₂Ge₃O₁₂ 及 MgY₂Mg₂Ge₃O₁₂ 等以及铝石榴石 GSAG; (ii) 含金属酸化物, 如 ZnWO₄, BeAl₂O₄, KAl₃·(MoO₄)₃, AlNbO₄, AlTaO₄ 及 Al₂(WO₄)₃; (iii) 非金属酸化物, 如 LuAl₃(BO₃)₄, Be₃Al₂(SiO₃)₆ 及 Al(PO₄)₃; (iv) 金属氧化物, 如 Al₂O₃ 及 MgO 等。

(3) 氯化物晶体: 如 Cs₂NaYCl₆。

(4) 硫化物晶体: 如 LuS₃。

(5) 玻璃。

所采用的激活离子主要是过渡族金属离子, 按价数可分为如下几种: (1) 一价离子: Cu⁺; (2) 二价离子: Ni²⁺, Co²⁺, V²⁺ 和 Cu²⁺; (3) 三价离子: Cr³⁺ 和 Ti³⁺。

在基质晶体中, 过渡族金属离子的激光跃迁为 d-d 跃迁, 而 d 电子又处于电子壳层的最

外层,因此这些离子与晶格有较强的耦合,以致晶场的强弱直接关系到晶体的激光性能。当晶场较强时,不可能产生终端声子跃迁,只有当晶场强度较弱时,才有可能产生。

三、探索途径

在过渡族金属离子中,作为激活离子 Cr^{3+} 占有相当重要的地位。近年来,人们围绕着 Cr^{3+} 掺杂的终端声子激光晶体进行了广泛深入的研究,摸索出一套探索新型激光材料的基本原理和方法。下面讨论的内容虽然只是针对 Cr^{3+} 离子的,但如作适当推广,对 V^{3+} , Ti^{2+} 和 Ni^{2+} 等激活离子也适用。

由 Cr^{3+} (V^{3+}) 离子的 Tanabe-Sugano 能级图^[16](图 1)可知, ^2E 能级相对于基态 $^4\text{A}_2$ 的跃迁是自旋禁戒的,故其寿命较长,相反, $^4\text{T}_2$ 能级的寿命由于自旋允许而较短。在弱晶场时,这两个能级比较接近,在室温或更高的温度下,由于热激发, ^2E 能级上的粒子就会跃迁到较高的 $^4\text{T}_2$ 能级上。 ^2E 能级在此就相当于一个粒子

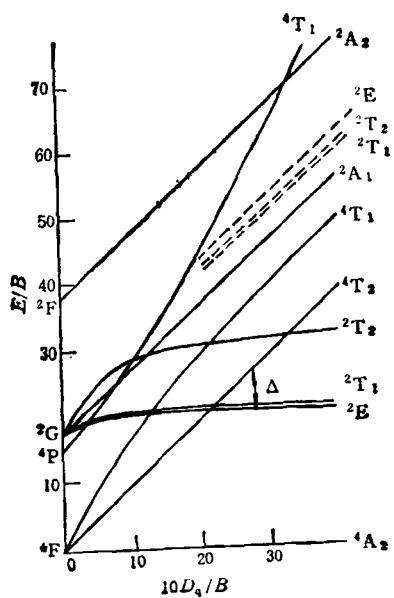


图 1 具有 3d^3 电子组态的 Cr^{3+} (V^{3+}) 离子的 Tanabe-Sugano 能级图
 d^3 , Cr^{3+} , $r = 4.502$, $B = 918 \text{ cm}^{-1}$

库,不断地将粒子输送到 $^4\text{T}_2$ 能级,从而能够获得较大的电子振动模的粒子数反转,提高增益并降低阈值。

由此可见,获得弱晶场是探索新型终端声子激光晶体的基本途径之一。由此出发,具体的研究方法有如下三种:

1. 光谱化学序列原理^[17]

根据实验结果得到如下光谱化学序列:

配位: $\text{Br} < \text{Cl} < \text{F} < \text{O} < \text{S} < \text{N} < \text{C}$

发射: $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$; $^4\text{T}_2$, $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$; $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$
 其中所列各原子为距离发光中心离子最邻近的原子。该序列将吸收光谱与最邻近的原子特性联系起来,从左至右,吸收光谱中心向短波方向移动。因此,低场介质在某些氧化物和卤化物中比在硫化物和氯化物中更可能获得。

2. 间距原理

根据晶场理论,在点电荷模型中,晶场强度参数 D_q 与配位离子距中心离子距离 R 的五次方成反比^[18]:

$$D_q = \frac{Z}{6R^5} r^4. \quad (\text{八面体}) \quad (2)$$

因此,选择晶格参数较大的基质,或者选取半径较小的离子,均可有效地使晶场强度降低。

3. 阴离子极化原理^[19]

在含有激活离子的晶体中,激活离子主要受最邻近的若干阴离子的电场作用。若在次邻近的格位上置入电价较高的阳离子,就会使这些阴离子极化,从而使阴离子的负电性减弱,以致削弱晶场强度。

P.T.Kenyon 和 B. Struve 等人运用前两种原理,在探索新型终端声子激光晶体中获得了成功。例如, B.Struve 和 G.Huber 等人在石榴石激光晶体中,研制成功 YGG:Cr³⁺, GGG:Cr³⁺, YSGG:Cr³⁺, GS_{GG}:Cr³⁺ 和 LLGG:Cr³⁺ 等激光晶体,晶场强度依次降低,宽带荧光强度及带宽依次增加,发射波长依次向长波方向移动。

国内有人成功地运用阴离子极化原理,研制出 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_3$, AlNbO_4 和

表1 Cr³⁺掺杂的材料场强分类

	D_q/B	$\Delta(\text{cm}^{-1})$	发 射
强场	>2.3	>0	锐线发射(磷光)
中场	~2.3	~0	锐线与宽带发射混合 (磷光与荧光)
弱场	<2.3	<0	宽带发射(荧光)

Al₂TaO₆等掺铬离子(Cr³⁺)的终端声子激光晶体^[19],发射峰波长从0.82 μm至0.88 μm。这类介质波长红移如此明显的主要原因是,W⁶⁺,Mo⁶⁺,Nb⁵⁺和Ta⁵⁺等高价阳离子对O²⁻阴离子的极化作用使得晶场强度减弱。

晶场强度的强弱可以从荧光谱中定性地看出。D. T. Kenyon为了判定铬掺杂的激光晶体晶场的强弱,曾作了定量分析。他根据Cr³⁺离子的Tanabe-Sugano能级图,引入参数Δ,Δ代表⁴T₂的零声子线与²E能级之间的间隔(见图1)。详细分析见表1。

对于其他过渡族金属离子,如V³⁺,Ti²⁺及Ni²⁺,掺杂的材料有如表1中相类似的结论。不过 D_q/B 之值及Δ的定义对不同掺杂离子有所不同。由V³⁺(Ti²⁺)及Ni²⁺离子的Tanabe-Sugano能级图可知^[16],在V³⁺,Ti²⁺和Ni²⁺离子掺杂的材料中,Δ的定义分别为³T₂的零声子能级与¹T₂能级和³T₂的零声子能级与¹E能级的间隔。Δ~0的条件与这两种类型材料的 $\Delta E_s/B$ 和C/B的数值相关,其中 ΔE_s 为斯托克斯频移。表2列举了若干Cr³⁺掺杂的激光晶体的Δ值以及 D_q/B 值。

Al₂O₃:Cr³⁺是第一台固体激光器,但由于其晶场强度较强,在室温下,Δ>kT,因此从²E到⁴T₂的热激发很困难,以致其激光发射只出现在²E→⁴A₂跃迁。对石榴石型的激光晶体YAG:Cr³⁺,虽然其晶场强度有所减弱,但Δ值还是偏大(约为kT的八倍),以致仍无宽带发射。在YGG:Cr³⁺晶体中,Ga³⁺取代了Al³⁺,但由于Ga³⁺的离子半径($r_i = 0.65 \text{ \AA}$)比Al³⁺的离子半径($r_i^{3+} = 0.4 \text{ \AA}$)大60%以上,根据间距原理,YGG:Cr³⁺晶体的晶场强度要比YAG弱得多,Δ值相应变小,在室温下,发射谱中R

表2 Cr³⁺掺杂的激光晶体参数^[17,20]

	$\Delta(\text{cm}^{-1})$	D_q/B	$\lambda_E(\text{nm})$
Al ₂ O ₃	2300	2.8	694
YAG	1642	2.6	687
MgO	1050	/	720
BeAl ₂ O ₄	800	/	750
YGG	650(600)	2.55	740
GGG	380	2.55	760
Be ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	400	/	730
YSGG	350	2.56	760
GSGG	50	2.45	760
K ₂ LiScF ₆	-800	/	750
K ₂ NaScF ₆	-1000	/	765
LLGG	-1000	2.39	850

线的强度明显地比声子边带的强度弱,这就导致了YGG:Cr³⁺晶体的室温可调谐激光运转。

- [1] L. F. Johnson et al., *Phys. Rev.*, **149**-1 (1966), 179—185.
- [2] D. E. McCumber, *Phys. Rev. A*, **134**-2 (1964), 299—306.
- [3] P. F. Moulton et al., *Appl. Phys. Lett.*, **35**-11 (1979), 838—840.
- [4] P. F. Moulton et al., *Laser Spectroscopy IV*, Springer-Verlag (1979), 584—589.
- [5] J. C. Walling et al., *IEEE J. Quant. Electron.*, **QE-16**-12 (1980), 1302.
- [6] J. C. Walling et al., *Opt. Lett.*, **4**-6 (1979), 182—183.
- [7] M. L. Shand et al., *IEEE J. Quant. Electron.*, **QE-18**-11 (1982), 1829.
- [8] M. L. Shand et al., International Conference on Lasers' 82, New Orleans, Louisiana, (1982), 799—802.
- [9] G. Huber, B. Struve, International Conference on Lasers' 82, New Orleans, Louisiana, (1982), 259.
- [10] B. Struve, G. Huber, Conference on Lasers and Electro-Optics, Anaheim California, (1984), W12.
- [11] J. Drube et al., *Opt. Comm.*, **50**-1 (1984), 45—48.
- [12] H. P. Christensen et al., *IEEE J. Quant. Electron.*, **QE-18**-8 (1982), 1197.
- [13] U. Brauch et al., *Opt. Lett.*, **9**-10 (1984), 441—442.
- [14] P. F. Moulton et al., *Laser Focus*, **19**-5 (1983), 83—88.
- [15] U. Brauch et al., *Opt. Comm.*, **55**-1 (1985), 35.
- [16] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**-5 (1954), 753.
- [17] P. T. Kenyon et al., *IEEE J. Quant. Electron.*, **QE-18**-8 (1982), 1189—1197.
- [18] H. L. 施莱弗, G. 格里曼著, 曾成、王国雄等译, 配位场理论基本原理, 江苏科学技术出版社, (1982), 206.
- [19] 罗遵度等, 红外研究, **4**-5(1985), 354.
- [20] B. Struve, G. Huber, *Appl. Phys. B*, **36**-4 (1985), 195.