

# 新型激活离子 $\text{Cr}^{4+}$ 的潜力和发展<sup>1)</sup>

邓佩珍 徐 军 千福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要**  $\text{Cr}^{4+}$  作为激活中心离子的发现, 填补了固体可调谐激光在近红外波段的空白, 扩展了目前实用化固体激光的可调谐范围。在概括介绍  $\text{Cr}^{4+}$  离子特性的基础上, 提出了  $\text{Cr}^{4+}$  作为新型敏化离子的可能性; 800nm 宽吸收带, 易于二极管激光 (LD) 直接泵浦; 宽增益谱, 可产生超短飞秒 fs 脉冲。光通信、医疗两大领域为其开辟了广阔的应用前景。

**关键词** 四价铬, 二极管泵浦, 敏化离子, 超短脉冲

**Abstract** The tetravalent-chromium-doped host laser is an important tunable solid-state laser that fills the spectral void in the near infrared region. Its speciality and potential applications are discussed. The  $\text{Cr}^{4+}$  ion is a new kind of sensitive ions. Laser crystals doped with  $\text{Cr}^{4+}$  can be pumped by high efficient diode laser. This kind of host laser has a broad tunability and gain profile, so that it is easy to produce ultrafast laser output. The tuning range covers the spectral range which can be used extensively in the fields of communication and medicine.

**Key words**  $\text{Cr}^{4+}$ , diode laser, sensitive ion, ultrafast laser

固体可调谐激光器具有结构紧凑、调谐范围宽、调谐方便、输出功率高、高重复率等优点。这些正好克服染料激光器的不足, 因此可调谐固体激光晶体正逐步取代染料介质, 在科研、生物化学、环境监测、遥感、军事、激光医疗等领域有着广泛的应用前景。70年代末至今, 一系列性能优异的可调谐激光晶体, 如  $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ , 掺铬 ( $\text{LiCAF:Cr}$ ) 氟铝钙锂, 掺铬 ( $\text{LiSAF:Cr}$ ) 氟铝锶锂等的研制成功和在室温下实现激光运转, 从而使可调谐固体激光器成为目前激光研究的活跃领域。这些激光晶体都先后商品化(见表1)。

从表1可以看出, 这些实用化的激光晶体的调谐限制在 1100nm 波长以下, 以  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$  调谐范围为最宽, 覆盖范围为 660—1100nm。这严重限制了其应用(如光通信应用), 光纤在 1300nm 波长具有最低散射。因此, 获取近红

表1 几种实用可调谐激光晶体

激活离子	激光晶体	主要吸收带峰值 (nm)	调谐范围 (nm)
$\text{Cr}^{4+}$	$\text{BeAl}_2\text{O}_4$	680, 590	701—858
$\text{Cr}^{4+}$	$\text{LiCAF}$	630, 430	720—840
$\text{Cr}^{4+}$	$\text{LiSAF}$	630, 430	760—920
$\text{Ti}^{4+}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	490	660—1180

外 ( $> 1100\text{nm}$ ) 的可调谐激光输出成为研究焦点。1988年, V. Petricevic 等人<sup>[1]</sup>终于在掺铬镁橄榄石晶体中获得 1167—1345nm 可调谐激光输出, 起初怀疑起源于点缺陷,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  等杂质发光中心, 稍后即提出是  $\text{Cr}^{4+}$  并被确证。因此, 掺铬  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  是被确认  $\text{Cr}^{4+}$  为发光中心的第一种材料。同一年在  $\text{YAG:Cr}^{4+}$  中, 也获得 1350—1500nm 调谐激光输出<sup>[2]</sup>。随后至今,  $\text{Cr}^{4+}$  作为激活中心离子的激光基质晶体的研究, 成为异常活跃的领域。

1) 1994年2月7日收到。

$\text{Cr}^{4+}$  作为激活中心, 填补了固体可调谐激光在近红外波段的空白, 它具有高的增益截面 [ $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$  为  $2 \times 10^{-19}\text{cm}^{-2}$ ), 这个值与 YAG:Nd 晶体相当, 为一般过渡金属激活离子所不及 (如  $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  为  $6 \times 10^{-21}\text{cm}^{-2}$ )], 激发态吸收损耗很弱等优异性能。掺  $\text{Cr}^{4+}$  的激光器已先后获得准连续、连续、短脉冲、超短脉冲激光运转, 并开辟了极其广阔的应用前景。以下就其与众不同的几点和应用潜力作一探讨。

## 1 二极管泵浦可调谐激光

固体激光器正经历着一场新的技术革命, 在这场革命中, 惯用的闪光灯将被激光二极管及其列阵代替。固体激光器的效率、工作可靠性和使用寿命将会因此而获得惊人的提高。二极管泵浦获得宽可调谐激光是不容忽视的领域。二极管泵浦的首要条件是必须要求被泵浦材料在二极管发光波长区 (800nm 附近) 有强而宽的吸收带。但由表 1 可见, 作为实用的几个可调谐晶体如  $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ ,  $\text{LiCAF}:\text{Cr}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$  的吸收带都远离 800nm。尽管这三种材料在 1990—1991 年间都先后通过二极管泵浦获得激光输出, 但都必须通过频率转换手段, 输出效率低。

$\text{Cr}^{4+}$  作为中心激活离子, 为二极管直接泵浦提供了可能, 已在一些掺  $\text{Cr}^{4+}$  的材料如  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$  中发现宽而强的吸收带<sup>[3]</sup>, 覆盖 500—850nm 范围, 吸收峰值分布于 600nm, 650nm, 740nm。 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Cr}^{4+}$  晶体<sup>[4]</sup>在 800nm 和 600nm 处也有两个宽吸收带。更重要的是  $\text{Cr}^{4+}$  的典型吸收峰为 1μm, 对应  $\text{InGaAs}$  发射。

## 2 新型敏化离子 $\text{Cr}^{4+}$

限制光泵固体激光材料效率的一个很重要的原因, 是缺少与现有光源匹配的吸收带, 特别是三价稀土离子作激活剂的光泵工作物质, 它

的吸收光谱是由  $4f \rightarrow 4f$  禁戒跃迁决定的, 它由弱而细的谱线组成, 难以有效地吸收光泵能量, 因此限制了激光效率。为此提出“敏化”问题, 即把另一种离子作为敏化剂, 与激活剂同时掺入晶体, 使之吸收更多的光泵能量, 再通过一定方式转移给激活离子。GSGG:Cr, Nd 通过  $\text{Cr}^{3+}$  敏化 Nd, 创造了闪光灯泵浦最高效率记录。

$\text{Cr}^{4+}$  作为敏化离子具有如下特征: (1) 与其他过渡金属离子一样, 具有宽的吸收带 (如  $\text{Cr}^{3+}$ ), 但发射截面远高于  $\text{Cr}^{3+}$ ; (2)  $\text{Cr}^{4+}$  进入晶格一般总是进入四面体格位, 无中心对称, 因此其发光寿命为几个 μs 至几十个 μs, 能量转移所需时间短; (3) 发射谱带处于近红外区 1150—1500nm 范围, 为其他各类激活离子所不能。这一发射范围与  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  这些有实用前途的激活离子吸收谱带相重叠, 使得  $\text{Cr}^{4+}$  可以直接敏化  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  等激活离子。

## 3 飞秒 (fs) 超短脉冲激光

飞秒激光脉冲的产生和测量是当前激光领域中十分活跃的课题, 它具有极其广泛的潜在应用, 特别是在基础科学及光和物质相互作用的超快速过程的研究方面显示出惊人的时间分辨能力。此外在精密光学、光通信、激光受控热核聚变、探索 X 射线激光等方面, 都占据十分重要的地位。许多国家投入了大量的人力和资金开展这方面的工作。获取超短脉冲输出的主要技术手段有: 主动锁模、被动锁模(包括对撞脉冲锁模), 主-被动锁模、光纤-光栅对压缩脉冲、同步泵浦、注入种子锁模、附加腔脉冲锁模和自锁模。

可调谐激光晶体由于有很宽的增益谱, 根据  $\Delta t \Delta \gamma \approx 1$  (其中  $\Delta t$  为输出脉冲宽度,  $\Delta \gamma$  为光谱宽度), 因此可调谐固体激光器很容易实现超短脉冲输出。掺  $\text{Cr}^{4+}$  的  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  激光器近两年超短脉冲激光输出获得飞速发展。

1991 年<sup>[5]</sup>, A. Seas 运用主动锁模技术获得 37ps 超短脉冲激光输出, 同年获得 105fs 超

短脉冲激光输出; 1992 年 A. Seas 报道<sup>[6]</sup>, 运用主动锁模技术获得 60fs, 平均功率为 85mW 的超短脉冲激光输出; 1992 年 A. Sennaroglu 等人运用主动锁模获得 48fs<sup>[7]</sup>, 平均功率为 380mW 的超短脉冲激光输出; 1993 年 Y. Pang 采用自锁模技术获得 100fs<sup>[8]</sup>, 平均功率为 700mW 的超短脉冲激光输出. 最新报道<sup>[9]</sup>, V. Yanovsky 采用优化腔体散射自锁模技术, 获得 25fs 超短脉冲激光输出.

这些  $Mg_2SiO_4:Cr^{4+}$  激光器输出脉冲的峰值功率都很高, 因此很容易在橙红光谱 (575—675nm) 内产生二次谐波, 而这个光谱带过去只能由染料激光器产生.

#### 4 医学应用

在掺  $Cr^{4+}$  的  $Mg_2SiO_4$  晶体的发光波段内, 发现水的吸收变化非常大(图 1), 这一现象作为医学应用潜力将很有趣. 既然水是人体组织的主要成分, 因此只要通过调节激光器的波长, 就能够控制吸收体的穿透深度<sup>[10]</sup>.

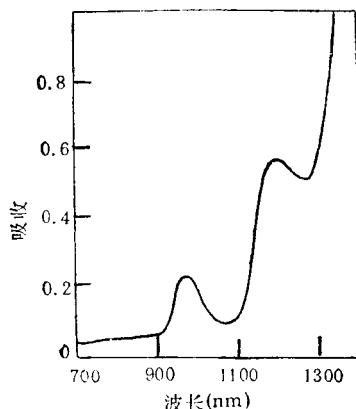


图 1 水的吸收随  $Mg_2SiO_4:Cr^{4+}$  发光波长的变化<sup>[10]</sup>

#### 参 考 文 献

- [1] V. Petricevic, S. K. Gayen and R. R. Alfano, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988), 1040.
- [2] N. B. Angert, N. Borodin and V. Garmash, *Sov. J. Quantum Electron.*, **18**(1988), 73.
- [3] R. G. Pappalardo, W. J. Miniscalco and T. E. Peters, *Journal of Luminescence*, **55**(1993), 87.
- [4] C. Deka, M. Bass and B.H.T. Chai, *J. Opt. Soc. Am. B*, **10-9** (1993), 1499.
- [5] A. Seas, V. Petricevic and R. R. Alfano, *Opt. Lett.*, **16**(1991), 1668.
- [6] A. Seas, V. Petricevic and R. R. Alfano, *Opt. Lett.*, **17**(1992), 937.
- [7] A. Sennaroglu, C. R. Pollock and H. Nathel, *Opt. Lett.*, **18** (1993), 826.
- [8] Y. Pang, V. Yanovsky and F. Wise, *Opt. Lett.*, **18**(1993), 14.
- [9] V. Yanovsky, Y. Pang, F. Wise et al., *Opt. Lett.*, **18**(1993), 1541.
- [10] V. Petricevic, A. Seas and R. R. Alfano, *Laser Focus World*, **26-11** (1990), 109.

## 一种新型光电材料—— $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的结构, 光电特性及其制备

王连卫 陈向东 林成鲁 邹世昌

(中国科学院上海冶金研究所信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

**摘要**  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 是近年来发展起来的新型硅基光电材料. 详细介绍了  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 的结构, 电学、光学性质以及它的制备技术. 对目前存在的问题以及未来的研究动向作了简要的讨论.

**关键词** 光电材料,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, 结构, 光电特性, 制备

#### 1 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 研究的重要意义

集成电路工业是当今世界的战略性工业, 是一个国家进入信息化社会的重要指标. 迄今

为止, 硅仍是集成电路的主要材料, 硅器件工艺是最成熟的工艺. 与此同时, 光电子学作为信息工程的一个前沿领域, 已越来越显示出其优越性, 如高容量的信息传输, 高的传输及处理速度, 可靠性强等特点. 目前光电子学技术渗透