

文章编号: 1000-324X(2004)03-0536-05

熔盐提拉法生长的  $\text{Nd}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  单晶的性能研究涂朝阳<sup>1</sup>, 李坚富<sup>1</sup>, 游振宇<sup>1</sup>, 朱昭捷<sup>1</sup>,吴柏昌<sup>1</sup>, 罗 涛<sup>2</sup>, 赖洪章<sup>2</sup>

(1. 中科院福建物质结构研究所, 福州 350002; 2. 江苏扬州曙光光电有限责任公司, 扬州 225000)

**摘 要:** 采用熔盐提拉法生长出  $\phi 20\text{mm} \times 35\text{mm}$  的优质  $\text{Nd}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  晶体, 对晶体三个轴向的光谱进行了测试研究, 结果表明  $\alpha$  轴向的吸收和荧光谱峰最强, 最适合于进行激光实验研究. 采用脉冲氙灯泵浦  $\phi 3.5\text{mm} \times 26\text{mm}$  的激光器件, 在  $1.067\mu\text{m}$  处得到  $125.5\text{mJ}$  的激光输出. 在同等条件下对  $\text{YAG}:\text{Nd}$  激光晶体进行了激光实验研究, 并对两种结果进行了比较, 结果表明: 和  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$  晶体相比,  $\text{KGW}:\text{Nd}^{3+}$  晶体具有激光阈值低、效率高和输出光为偏振光等优点, 因此在小型激光器的应用方面具有明显的优势.

**关 键 词:**  $\text{Nd}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  晶体; 熔盐提拉法; 光谱性能; 激光性能

**中图分类号:** O 78 **文献标识码:** A

## 1 引言

在激光技术及其应用中,  $1\mu\text{m}$  波长的激光光源是十分重要的, 从工业上的激光测量、加工和科学技术上采用的多种相干光源到军事上的定向, 测距, 跟踪, 制导和激光在国民经济许多领域的应用中无不采用这种激光. 三十多年来,  $\text{Nd}:\text{YAG}$  是公认的质量最好, 用途最广泛的激光材料, 在历年的激光材料市场上总是居于首位. 但是, 近年来在中小功率和能量范围内,  $\text{Nd}:\text{YAG}$  的地位已经受到稀土掺杂的  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  晶体和  $\text{YVO}_4$  晶体的挑战.

$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  简称 KGW, 属于单斜晶体结构, 空间群为  $C2/c$ , 晶胞参数为:  $a=10.652(4)\text{\AA}$ ,  $b=10.374(6)\text{\AA}$ ,  $c=7.582(2)\text{\AA}$ ,  $\beta=130.80(2)^\circ$ ,  $V=634.2\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ <sup>[1]</sup>. KGW 是一种优秀的激光基质材料, 对稀土掺杂激活离子具有较高发射截面, 泵浦阈值低, 可掺杂较高浓度的激活离子, 对泵浦光的吸收较强, 在  $808\text{nm}$  附近的吸收线的半高宽为  $12\text{nm}$ , 比  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  的  $1.5\text{nm}$  大得多, 这正好处在 LD 发射的主波长范围, 能容纳 LD 发射波长随温度的漂移<sup>[2]</sup>, 有利于开展二极管泵浦的 KGW 激光试验和器件研究. 同时其转换效率高, 激光输出能量(功率)较高. 另一方面, 这种晶体具有高效的斯托克转换, 可同时实现拉曼和多波长激光运转, 这一特性将使 KGW 的应用范围更广, 在应用中具有极大的吸引力(例如在分光光谱中的应用).

在此之前, 我们已经采用熔盐法生长出优质的  $\text{Nd}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  晶体<sup>[3]</sup>. 但是, 采用熔盐法生长时, 生长速率很慢, 为此, 采用改进的提拉法来生长晶体, 同时对所生长的晶体进

收稿日期: 2003-04-28, 收到修改稿日期: 2003-06-13

基金项目: 国家自然科学基金(50072032)

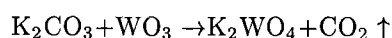
作者简介: 涂朝阳(1963-)男, 硕士, 研究员. E-mail: tcy@ms.fjirsm.ac.cn

行了激光和光谱性能的测试研究.

## 2 熔盐提拉法生长实验

$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  晶体在  $1075^\circ\text{C}$  时成份熔化, 但是在  $1005^\circ\text{C}$  发生相变, 因此晶体必须采用熔盐法生长. 但是, 采用单纯的熔盐法生长时, 生长速率很慢, 晶体的纵向尺寸很小, 为此, 采用熔盐提拉法来生长晶体, 并采用周期性加速旋转坩埚的方法<sup>[4]</sup>, 以便提高熔体的输运速率和晶体的生长速率和质量.

采用 60mol% $\text{K}_2\text{WO}_4$  作为助熔剂, 所用原料为分析纯  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , 和 4N 的  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Gd}_2\text{O}_3=5:95$ . 按下列化学反应式进行配料:



原料称量后, 用玛瑙研钵研磨混合均匀后装入  $\phi 50\text{mm} \times 60\text{mm}$  的铂坩埚内, 采用  $c$  轴向的晶体作为籽晶, 当原料熔化后, 用尝试籽晶法测定熔体的饱和温度, 在饱和温度以上约  $50^\circ\text{C}$  左右恒温 24h, 使熔体熔化完全. 然后, 在饱和温度以上约  $30^\circ\text{C}$  左右将籽晶下至熔体中, 0.5h 后降至饱和温度, 开始以  $2 \sim 8^\circ\text{C}/\text{day}$  的速率降温. 晶体的提拉速率为  $1 \sim 3\text{mm}/\text{day}$ , 坩埚的最大转动速率为  $20\text{r}/\text{min}$ , 周期为  $3.5\text{min}$ , 具体的周期加速旋转程序如图 1 所示. 生长 18 天后, 将晶体提离液面, 然后以  $50^\circ\text{C}/\text{h}$  的速率降至室温, 得到尺寸为  $\phi 20\text{mm} \times 35\text{mm}$  的透明晶体 (如图 2 所示), 从中切割出优质激光器件的尺寸  $\phi 3.5\text{mm} \times 26\text{mm}$ .

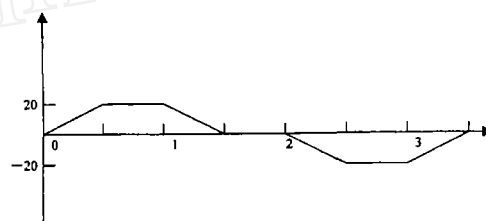


图 1 坩埚的周期加速旋转程序

Fig. 1 Accelerated rotation program of the crucible

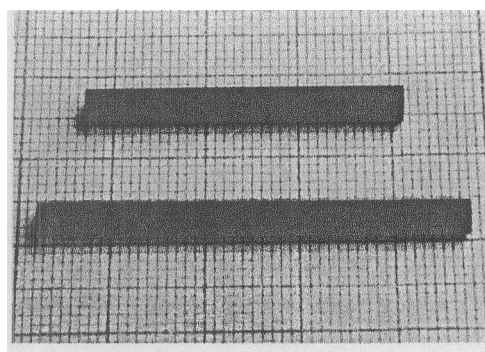
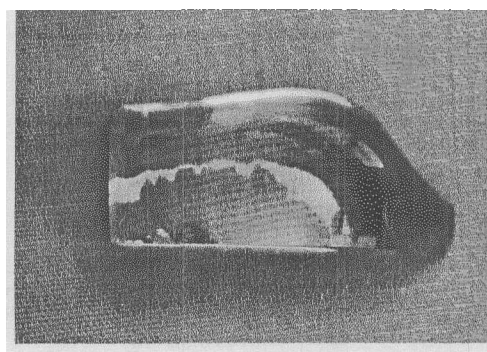


图 2 生长的  $\text{Nd}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  晶体

Fig. 2 Grown crystal of  $\text{Nd}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$

由于  $\text{Nd}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  晶体的熔点较助熔剂  $\text{K}_2\text{WO}_4$  的熔点高, 并且比重也较大, 所以在熔料时, 助熔剂  $\text{K}_2\text{WO}_4$  首先熔化浮于坩埚上部, 而  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  原料则沉淀于坩埚下部, 如果是采用一般熔盐法, 则需要在高于熔化温度  $50^\circ\text{C}$  下长时间 ( $2 \sim 3$  天) 恒温熔化, 且较难熔化完全. 而在采用旋转坩埚法时, 由于提高了熔体的输运速率, 则可以缩短熔化时间 (约为 24h 以内), 且熔化较完全. 虽然采用旋转坩埚法可以明显提高晶体的生长速率, 但

是, 由于实验影响因素多, 需要调控的参数较多, 例如: 坩埚旋转速率、晶体提拉速率和降温速率等, 因此较难控制生长条件. 另外, 采用熔盐提拉法生长时, 由于纵向温度梯度较小, 而横向温度梯度较大, 因此晶体横向生长速率较大, 这将影响到纵向的生长速率和晶体质量, 常常使得晶体上部质量较好, 而下部分的质量较差. 为了控制晶体横向长度, 必须加大纵向温度梯度, 同时控制好晶体的提拉速率.

### 3 晶体的光谱和激光特性

从晶体中切割出通光方向平行于  $a$ 、 $b$ 、 $c$  三个轴向的激光晶体, 三个轴向通光长度相等, 采用美国制造的 Lambda 分光光度计, 测量了晶体三个方向的紫外-近红外的吸收光谱, 并进行了比较 (如图 3 所示). 从吸收光谱图上可以看到, 晶体存在着 886.3nm; 812.5(793.74,

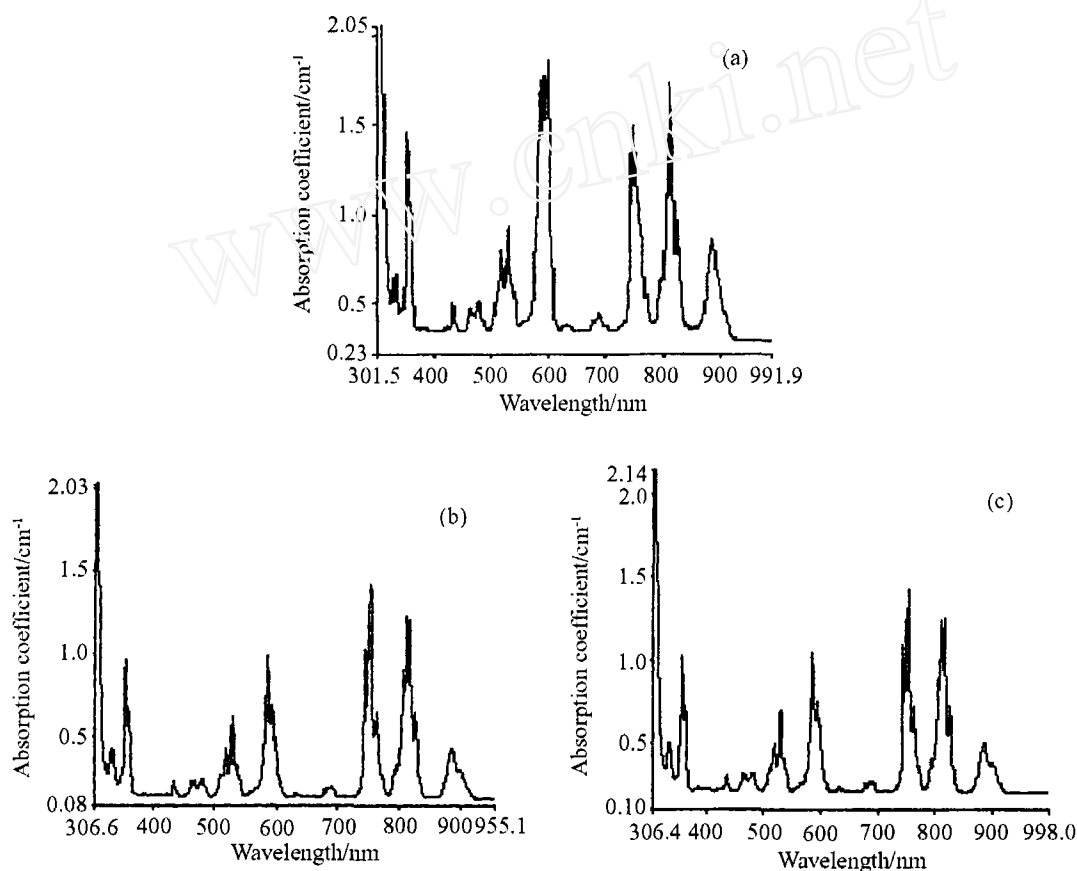


图 3  $\text{Nd}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  晶体  $a$ 、 $b$ 、 $c$  轴向的吸收光谱图

Fig. 3 Absorption spectra of  $\text{Nd}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  crystal

(a) In the direction of  $a$  axis; (b) In the direction of  $b$  axis; (c) In the direction of  $c$  axis

811.8, 818.0, 826.7)nm; 765.4(744.18, 749.37, 753.2)nm; 687.3nm; 590.6(579.0, 587.2, 595.3, 599.9)nm; 525.0(518.8, 531.13)nm; 479.6nm; 435.0nm; 355.2nm 和 333.2nm 十个吸收峰带, 把各个吸收峰带按照  $\text{Nd}^{3+}$  离子的能级跃迁进行了归属 (如表 1 所示). 从吸收光谱图上可以看到: 通光方向平行于  $a$  轴向的激光晶体的吸收峰最强, 通光方向平行于  $c$  轴向和平行于  $b$  轴向的激光

晶体的吸收峰较弱. 同时, 通光方向平行于  $a$  轴向的激光晶体的吸收峰与其它两个方向的吸收峰相比, 可以看到红移的现象. 另外, 波长为 812.5(793.74, 811.8, 818.0, 826.7)nm 的吸收峰很强, 它与 AlGaAs 半导体的发射峰可以很好的匹配, 有利于进行半导体泵浦的激光实验研究.

同时采用 Edinburgh-Instrument F920 荧光谱仪在室温下对晶体的  $a$ 、 $b$ 、 $c$  三个轴向进行了荧光测试, 并进行了比较, 泵浦光的波长为 808nm, 测量的  $a$ 、 $b$ 、 $c$  三个轴向荧光光谱如图 4 所示. 从荧光光谱图上可以看到: 三个通光方向的荧光谱都存在有三个发射峰: 929.4、1355 和 1074nm. 通光方向平行于  $a$  轴向的激光晶体的荧光峰最强, 其次是  $c$  轴向, 而通光方向平行于  $b$  轴向的激光晶体的荧光峰最弱, 特别是对 929.4nm 的荧光峰, 在通光方向平行于  $b$ 、 $c$  轴向的激光晶体中非常弱, 而在  $a$  轴向却很强. 相对于  $b$  轴向的激光晶体, 其它两个通光方向的荧光峰都有红移的现象.

表 1 各个吸收峰带相应于  $\text{Nd}^{3+}$  离子  $^4I_{9/2}$  基态的能级跃迁

Table 1 Absorption peaks corresponding to the transitions of  $\text{Nd}^{3+}$  ions from the  $^4I_{9/2}$  ground state

Excited state ( $f^N[a'SL']$ )	Wavelength, $\lambda/\text{nm}$
$^4F_{3/2}$	886.3
$^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$	812.5
$^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}$	765.4
$^4F_{9/2}$	687.3
$^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$	590.6
$^2K_{13/2}, ^4G_{7/2}, ^4G_{9/2}$	525
$^2K_{15/2}, ^4G_{11/2}, ^2G_{9/2}, ^2D_{3/2}$	479.4
$^2P_{1/2}, ^2D_{5/2}$	435
$^4D_{3/2}, ^4D_{5/2}, ^4D_{1/2}, ^2I_{11/2}$	355.2
$^2I_{12/2}, ^4D_{7/2}, ^2I_{17/2}$	333.2

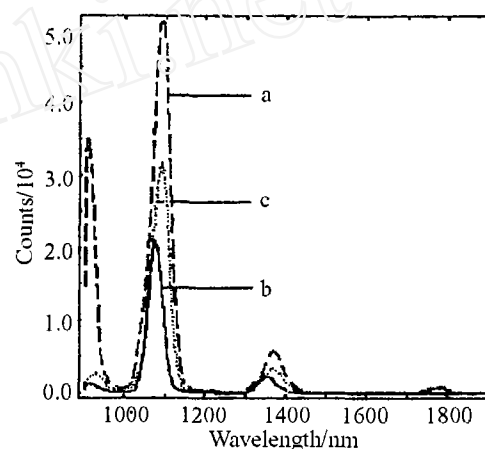


图 4  $\text{Nd}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  晶体  $a$ 、 $b$ 、 $c$  轴向的发射光谱图

Fig. 4 Emission spectra of  $\text{Nd}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  crystal in the  $a$ ,  $b$  and  $c$  directions

从生长的晶体中加工出  $\phi 3.5\text{mm} \times 26\text{mm}$  的激光器件, 晶体两端平行差为  $\leq 20''$ , 测定了晶体的光学均匀性, 其光学畸变  $\leq 0.5$  条/英寸. 采用新型脉冲氙灯作为泵浦源, 采用平-平谐振腔(腔长为 60mm, 输出镜透过率  $T=65\%$ ), 激光能量计为美国三泰克 S310 型, 对 KGW:Nd 和 YAG:Nd 两种晶体进行了器件测试分析, 在同等条件下, 输入能量为 7.5J 时, 测量了两种晶体的输出能量、偏振特性等参数, 结果如表 2 所示.

表 2 激光实验结果

Table 2 The Parameters of laser experiment

Crystal	Dimensions	Wavelength/ $\mu\text{m}$	Threshold/J	Output/mJ	Polarization
KGW:Nd <sup>3+</sup>	$\phi 3.5\text{mm} \times 26\text{mm}$	1.067	$\leq 1.6$	125.5	200:1
YAG:Nd <sup>3+</sup>	$\phi 3.5\text{mm} \times 35\text{mm}$	1.064	2.7	63.5	NO

从激光的实验结果可以看到: KGW:Nd<sup>3+</sup> 晶体与 YAG:Nd<sup>3+</sup> 晶体相比, 具有阈值低, 效率高 (约为 YAG:Nd<sup>3+</sup> 晶体的两倍), 并且输出光为偏振光等优点, 因此在小型激光器的应用方面具有明显的优势.

#### 4 结果和讨论

采用熔盐提拉法生长出尺寸为  $\phi 20\text{mm} \times 35\text{mm}$  的优质 Nd<sup>3+</sup>:KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 晶体, 对晶体 *a*、*b*、*c* 三个轴向的吸收和荧光光谱进行了测试研究, 并进行了比较, 结果表明 *a* 轴向的吸收和荧光谱峰最强, 适合于进行激光实验研究. 加工出尺寸为  $\phi 3.5\text{mm} \times 26\text{mm}$  的激光器件, 采用新型脉冲氙灯泵浦, 在 1.067  $\mu\text{m}$  处得到 125.5mJ 的激光输出. 在同等条件下对 YAG:Nd 激光晶体进行了激光实验研究, 并对两种结果进行了比较, 结果表明: 与 YAG:Nd<sup>3+</sup> 晶体相比, KGW:Nd<sup>3+</sup> 晶体具有激光阈值低, 效率高 (约为 YAG:Nd<sup>3+</sup> 晶体的两倍), 并且输出光为偏振光等优点, 在小型激光器的应用方面具有明显的优势.

采用周期性加速旋转坩埚的方法, 虽然可以提高熔体的输运速率, 但是如果旋转速率不合适, 可能会造成熔体中的湍流现象, 使得晶体难以生长, 质量很差. 为了提高晶体的生长速率和质量, 必须进行很多次的实验, 优化生长条件.

#### 参考文献

- [1] Pujol M C, Rico M, Zaldo C, *et al.* *Applied Physics*, 1999, **B68**: 187-197.
- [2] 戴竞存, 詹永玲. 光电子·激光, 1997, **8** (2): 90-93.
- [3] 涂朝阳, 李坚富, 朱昭捷, 等. 人工晶体学报, 2001, **30** (2): 135-139.
- [4] Schulz-Dubios E O. *J. Crystal Growth*, 1972, **12**: 81-87.

#### Modified CZ. Growth and the Properties of Nd<sup>3+</sup>:KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Crystal

TU Chao-Yang<sup>1</sup>, LI Jian-Fu<sup>1</sup>, YOU Zheng-Yu<sup>1</sup>, ZHU Zhao-Jie<sup>1</sup>, WU Bai-Chang<sup>1</sup>,  
LUO Tao<sup>2</sup>, LAI Hong-Zhang<sup>2</sup>.

(1. Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China; 2. Shu Guang Limited Liability Company of Photoelectron, Yangzhou 225000, China)

**Abstract:** The crystal of Nd<sup>3+</sup>:KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> with the size of  $\phi 20\text{mm} \times 35\text{mm}$  was grown by using the modified CZ. method. The absorption and emission spectra in the directions of *a*, *b* and *c* axes were measured, the result shows that the intensity of absorption and emission spectra in the direction of *a* axis is the strongest. Therefore, the direction of *a* axis is the most suitable for laser experiment. A laser output of 125.5 mJ at 1.067  $\mu\text{m}$  was obtained when a laser crystal with the size of  $\phi 3.5\text{mm} \times 26\text{mm}$  was pumped by a Xe lamp. Compared with the YAG:Nd<sup>3+</sup> laser crystal, which was performed the same laser experiment at the same conditions, Nd<sup>3+</sup>:KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> has the advantages of lower laser threshold and higher efficiency as well as the polarized laser output. Therefore, it is expected that Nd<sup>3+</sup>:KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal will be very useful in the miniature laser.

**Key words** Nd<sup>3+</sup>:KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal; crystal growth modified CZ. method; spectroscopy character; laser character