

Er³⁺激活的 Gd₃Ga₅O₁₂ 和 Lu₃Ga₅O₁₂ 中红外激光 晶体的生长、光谱与激光性能

郑龙兴^{1,2}, 朱昭捷¹, 游振宇³, 王 燕¹, 涂朝阳¹

(1. 中国科学院福建物质结构研究所, 功能晶体与器件全国重点实验室, 福州 350002; 2. 中国科学院大学, 北京 100039;
3. 泉州师范学院光子技术研究院, 福建 泉州 362000)

摘 要: Er³⁺ 基于其 ⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2} 在 2.7~3.0 μm 的特征发射, 常作为中红外固态激光器增益介质的激活离子。采用提拉法生长了一系列 Er³⁺ 掺杂的 Gd₃Ga₅O₁₂ (GGG) 和 Lu₃Ga₅O₁₂ (LuGG) 晶体, 计算了吸收截面、发射截面以及能级寿命等光谱参数, 研究了 Er³⁺ 掺杂浓度、Pr³⁺ 共掺对 Er:GGG 晶体中红外波段荧光发射的影响。对生长的晶体进行了激光实验, 采用氙灯泵浦 Er/Pr:GGG 晶体实现了平均功率为 297 mW 的 2.75 μm 中红外脉冲激光输出, 通过 965 nm 的半导体 LD 激光泵浦 Er:GGG、GGG/Er:GGG 以及 Er/Pr: GGG 晶体分别实现了最大输出功率为 325、453 mW 以及 372 mW 的中红外连续激光输出。最后, 采用石墨烯和 Bi₂Te₃ 二维材料作为可饱和吸收体, 对 GGG/Er, Pr:GGG/GGG 键合晶体和 Er:LuGG 晶体实现的中红外激光进行了调 Q 实验(激光调谐品质因数实验), 实现了最大平均输出功率分别为 186 mW 和 274 mW 的中红外脉冲激光, 最短脉冲宽度为 243 ns。

关键词: 钇掺杂钆镓榴石晶体; 激光晶体; 提拉法生长晶体

中图分类号: O782 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3446-15

网络出版时间: 2025-10-16



中红外激光在环境监测、军事制导及生物医疗等方面具有极其重要的应用, 纳秒级脉冲中红外激光具有较高的峰值功率及优异的时域特性, 广泛应用于医疗、环境、军事以及传感等领域, 是国内外研究的热点^[1-4]。随着激光二极管(LD)的发展, 利用 LD 直接泵浦增益介质的全固态激光器因其体积小、效率高、稳定性好、寿命长等优点越来越受到研究人员的青睐。此外, 基于可饱和吸收体的无源被动调 Q 技术的中红外脉冲激光器因其结构简单、脉冲时间短等的优点更是备受关注^[5-9]。

三价钇离子(Er³⁺)具有[Xe] 4f¹¹ 电子构型, 能级丰富^[10]。图 1 为 Er³⁺ 能级图。由图 1 可见, 4f 轨道内 ⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2} 的跃迁可实现约 2.7 μm 中红外荧光发射, 同时其 ⁴I_{15/2}→⁴I_{11/2} 和 ⁴I_{15/2}→⁴I_{9/2} 的吸收跃迁

与商业化的 980 nm InGaAs LD 和 808 nm AlGaAs LD 泵浦源相匹配。Er³⁺ 4f 轨道内电子受 5s²5p⁶ 壳层屏蔽, 外界电场、磁场及配位场影响较弱^[11], 使得其 4f 壳层内部的电子跃迁产生的吸收峰和发射峰较为尖锐, 且基本不随晶体结构的变化而变化, 因此, Er³⁺ 掺杂的激光增益介质有望通过商业化半导体激光器进行泵浦, 实现 2.7~3.0 μm 中红外激光。至今已有较多的关于 LD 直接泵浦 Er³⁺ 掺杂的激光晶体实现约 3 μm 中红外激光输出的报道^[12-17], 但是激光运行普遍存在阈值高、重复频率低、斜率效率低、输出功率受限等问题, 难以实现高重频、大功率激光输出, 限制了激光器的应用, 因此探索新的大尺寸 Er³⁺ 掺杂的中红外激光材料具有重要研究意义。

收稿日期: 2025-02-17。 修订日期: 2025-03-12。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3605700); 国家自然科学基金区域创新与发展联合基金(U21A20508); 福建省科技计划引导性项目(2024H0033, 2022H0043)。

第一作者: 郑龙兴(1997—), 男, 博士研究生。

通信作者: 涂朝阳(1963—), 男, 博士, 研究员;

王 燕(1975—), 女, 博士, 研究员。

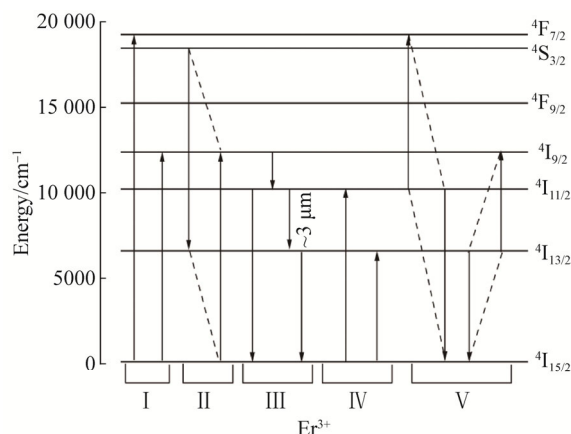
Received date: 2025-02-17. Revised date: 2025-03-12.

First author: ZHENG Longxing (1997—), male, Doctoral candidate.

E-mail: zhenglongxing@fjirsm.ac.cn

Correspondent author: TU Chaoyang (1963—), male, Ph.D., Professor;
WANG Yan (1975—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: tcy@fjirsm.ac.cn; wy@fjirsm.ac.cn



I is pumping, II is cross-relaxation; III is radiation and multiphonon relaxation; IV is fluorescence capture effect (resorption); V is upconversion.

图 1 Er^{3+} 能级图

Fig. 1 Er^{3+} energy level diagram

固态激光器增益介质的灵魂在于激活离子,而承载其灵魂的载体的选择至关重要。近年来,研究人员针对激光晶体^[18-21]、激光陶瓷^[22-25]、激光光纤^[26-29]作为固态激光器增益介质进行了一系列的研究。由于发光机理相同,晶体、陶瓷和光纤激光器在增益介质选择方面具有许多相似之处,但是各自的激光性能方面又有着不同的特点:光纤极易制备为单模激光器,其在高光束质量低阈值连续激光方面具有独特的优势,然而增益介质过长使得中红外激光器的系统复杂,结构冗重,体积较大,同时光在介质中传导时具有很大的损耗,泵浦效率低,在大功率激光运行时,光纤的热管理不善导致的热损伤会使得激光转换效率变低;激光陶瓷最大的优势在于其制备简单,且比较容易在短时间内制备出大尺寸、大体积的透明陶瓷材料,以及可以制成具有复杂结构的多相激光介质材料,同时陶瓷材料更易于激光激活离子的高浓度和均匀性掺杂,这在高功率激光器上有独特的优势,然而激光陶瓷对致密度要求较高,陶瓷内部晶界、气孔、晶粒大小等显微结构均会对泵浦光造成散射,即制备能够实现中红外激光输出的激光陶瓷较为困难;与光纤及陶瓷相比,晶体的声子能量较低、热导率较高、易制备、损伤阈值高、热管理特性优良,此外,中红外晶体激光器往往具有高功率效率、高光束质量、窄线宽、稳固耐用的特点,因此,选择激光晶体作为激活离子的载体。

激光晶体由激活离子和基质晶体组成,基质晶体的选择对于激光晶体至关重要,其对激活离子的发射峰位和线型有很大的影响^[30],同时,中红外激

光光子能量低,高声子振动频率会使得无辐射跃迁加剧,故中红外激光晶体需选择声子能量低的材料。 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG)、 $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (LuGG)晶体均为立方晶系,石榴石结构,空间群为 $Ia\bar{3}d$,其中 GGG 晶胞参数 $a=12.38 \text{ \AA}$, LuGG 晶胞参数 $a=1.204 \text{ \AA}$,均为同成分熔化,熔点较低,可采用提拉法生长大尺寸晶体^[31-32]。GGG 和 LuGG 晶体均具有较高的热导率和较低的声子能量,硬度高,激光损伤阈值高,在中红外区域透光率高^[33-34],可作为 Er^{3+} 中红外激光的基质材料。

可饱和吸收体作为被动调 Q 技术的核心元件^[35],其选择至关重要,近年来二维材料由于其具有独特的物理、化学特性及优异的非线性光学特性,被广泛应用于各种被动调 Q 及锁模全固态激光器中^[36-38]。石墨烯二维材料在可见光到中红外光谱范围内均具有线性饱和的吸收性能,且与波长的变化无关,同时其具有较低的饱和光强、合理的非饱和损耗、高激光损伤阈值以及超快的恢复时间,是一种很好的调 Q 材料^[39-41]。 Bi_2Te_3 是一种三维拓扑材料,晶体结构简单,制备简单,物化性能稳定,具有波长调制范围广、调制深度高、饱和强度低、调 Q 稳定区域阈值低等优点^[42-43],与石墨烯进行复合形成复合饱和吸收体后,可以实现对中红外激光更好的调控,以实现稳定的脉冲输出。

本工作选择 GGG 和 LuGG 晶体作为基质材料, Er^{3+} 作为激活离子,采用提拉法成功生长了一系列的 $\text{Er}:\text{GGG}$ 和 $\text{Er}:\text{LuGG}$ 晶体,研究了 $\text{Er}:\text{GGG}$ 和 $\text{Er}:\text{LuGG}$ 晶体中红外光谱性能,通过 LD 泵浦,晶体实现了功率较高的中红外激光输出。同时,采用石墨烯及 Bi_2Te_3 二维材料作为可饱和吸收元件,进行了中红外激光调 Q 研究,获得了输出功率高、脉冲时间短的中红外调 Q 激光。

1 晶体生长工艺

GGG 晶体为同成分熔化,熔点较高,采用提拉法进行晶体生长。晶体生长步骤可分为配料、压片烧结和晶体生长。首先,以 5 N 纯度的 Gd_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Er_2O_3 粉末根据化学计量比配置原料各组分,由于 Ga_2O_3 高温易挥发, Ga_2O_3 过量 1%~2% (质量分数)。配置好的原料通过加入酒精液相混合的方式利用球磨机球磨 24 h,随后烘干酒精,利用压片机进行压片成块。压好的块体通过高温固相反应生成多晶料,多晶料通过多次烧结的方式来纯化,成功的标志在于多晶料 X 射线衍射(XRD)谱无任何杂峰,GGG、LuGG 晶体多晶料往往需要 3 次以上的

烧结。晶体生长设备为中国电子科技集团有限公司制造的 DJL600–中频提拉炉，坩埚为 $\phi 55\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的铱金坩埚，多晶料块置于坩埚中加热至原料完全熔化，随后找到不熔不长点进行晶体生长。在初次晶体生长时采用铱金丝作为籽晶，后续采用 (111) 方向的 GGG 晶体作为籽晶。提拉过程中，由于高温下会存在 $\text{GGG}(\text{LuGG}) \rightarrow 3\text{GdGaO}_3(\text{LuGaO}_3) + \text{Ga}_2\text{O}_3$ ， $\text{Ga}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ga}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ ， $\text{Ir} + \text{O}_2 \rightarrow \text{IrO}_2$ 这些反应，故熔体组分发生偏离及铱金产生损耗。为保护铱金坩埚及抑制 Ga_2O_3 挥发，炉膛内充满 N_2 作为保护气，同时快速升温至一定温度时充入 2% 的 O_2 以抑制 Ga_2O_3 的分解，此外充入少量的 O_2 可以抑制 GGG 和 LuGG 晶体色心的产生。晶体生长过程可分为引晶、放肩、等径、缩径、拉脱和退火，其主要通过自动程序通过称重系统精确控制和调整每个过程的生长工艺参数。GGG、LuGG 晶体的工艺参数见表 1。

图 2 为提拉生长出的部分 GGG 晶体。由图 2 可见，晶体质量较好，然而，GGG 系列晶体在生长过程常常出现螺旋现象(见 Er:LuGG 晶体)。晶体螺旋生长的原因较为复杂，经过生长一系列 GGG 晶体后，认为螺旋生长原因在于晶体生长过程中温场的不均匀分布。在生长初期，缓慢放肩晶体螺旋的概率较大，而快速放肩则可以减小螺旋的概率，这是因为晶体直径的快速增大可增大晶体散热面积，使原有的不均匀温场分布重新调整。在晶体生长至一定长度后，液面下降较为厉害，裸露的坩埚壁产生的热辐射又可能导致温场分布不均匀从而导致出现螺旋。此外，直径越大，生长的晶体也越容易出现螺旋。转速过快往往会导致晶体底部出现包裹与开裂，这是因为当晶体生长到一定长度时，过快的转速会使得固液界面变成凹界面，生长籽晶也承受较大的扭矩，因此在晶体等径至一段长度后，需将籽晶转速调小。

表 1 GGG、LuGG 晶体的生长工艺参数

Table 1 Growth process parameters of GGG and LuGG crystals

Crystal	Growth atmosphere	Pressure/MPa	T/°C	Crucible inner dimension/mm	Seed orientation	Rotation rate/(r·min ⁻¹)	Pulling rate/(mm·h ⁻¹)	Cooling rate during shouldering/(°C·h ⁻¹)	Annealing cooling rate/(°C·h ⁻¹)
GGG	98% N ₂ +2% O ₂	0.04	1800	$\phi 55 \times 30$	(111)	12–20	1.5–2.0	6–15	12–25
LuGG	98% N ₂ +2% O ₂	0.04	>1500	$\phi 55 \times 30$	(111)	5–15	0.5–1.2	3–10	10–35



(a) 30% Er:GGG



(b) 10% Er/0.17% Pr:GGG



(c) 20% Er:LuGG

图 2 提拉生长出的部分晶体

Fig. 2 Grown crystals by Czochralski method

2 晶体的光谱特性

利用 Lambda 900 紫外/可见/近红外分光光度计、FLS920 和 FSP920 荧光光谱仪测量了 Er: GGG、

Er/Pr: GGG 及 Er: LuGG 晶体室温下的吸收光谱、950~1750 nm 近红外荧光光谱、500~700 nm 上转换荧光光谱、2500~3000 nm 中红外荧光光谱以及 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级和 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级衰减曲线，如图 3~图 6 所示。

其中, 上转换荧光光谱和中红外荧光光谱测试的光源为 OPO 激光器, 近红外荧光光谱测试的光源为氙灯。

室温下不同浓度 Er: GGG 晶体的光谱图如图 3 所示。由图 3a 可得, Er: GGG 晶体室温下在 965 nm 处有很强且宽的吸收峰, 掺杂浓度为 10%、30%、50% (%为原子数分数, 下同) 的 Er:GGG 晶体在 965 nm 处的吸收截面分别为 1.03×10^{-21} 、 1.07×10^{-21} 、 $2.75 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 吸收峰半峰宽分别为 8、11、12 nm, 很好地匹配 980 nm InGaAs LD 泵浦源; 图 3b 为在 965 nm 泵浦下 Er: GGG 晶体 2500~3000 nm 波段的中红外荧光光谱, Er:GGG 晶体在 2500~3000 nm 波段出现 5 个荧光峰, 峰值波长位于 2636、2704、2792、2860 nm 和 2916 nm 处, 对应 $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁, 随着 Er 离子掺杂浓度的增加 5 个荧光峰强度均变强且出现略微的红移, 利用 F-L 法计算了 10%、30%、50% 的 Er:GGG 晶体在 2704 nm 处的发射截面, 分别为 7.24×10^{-20} 、 7.77×10^{-20} 、 $13 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; 图 3c 为 10%、30%、50% 的 Er:GGG 晶体在 965 nm 泵浦下、2700 nm 处测试的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的荧光衰减曲线, 计算得到寿命分别为 1.06、0.9 ms 和 0.45 ms; 图 3d 为 Er:GGG 晶体在 965 nm 泵浦下的 500~700 nm 上转换荧光光谱, 530~570 nm 之间与 640~

680 nm 之间的荧光发射峰, 分别对应于 Er^{3+} : $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁和 Er^{3+} : $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁, 其中, 掺杂浓度增大, 上转换荧光发射强度减小; 图 3e 为 Er:GGG 晶体在 965 nm 泵浦下 1000~1650 nm 波段的近红外荧光光谱, 1013 nm 和 1612 nm 的发射峰分别对应于 Er^{3+} : $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 Er^{3+} : $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁, 掺杂浓度增大, 2 个荧光峰的强度均大幅度减弱; 图 3f 为 Er:GGG 晶体在 965 nm 泵浦下 1612 nm 处测试的 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的荧光衰减曲线, 计算得到的寿命分别为 8.77、7.55、3.39 ms。浓度增大, 中红外荧光强度和上下能级寿命比值(10%、30%、50% 的 Er:GGG 晶体分别为 0.121、0.120、0.132)增大, 近红外发射强度和上转换发射强度减小, 这些现象均表明高掺有利于实现 Er^{3+} 的 $\sim 3 \mu\text{m}$ 中红外激光输出。

图 4 为室温下 Er/Pr: GGG 晶体的光谱。由图 4a 可以看出, Pr^{3+} : $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3 + ^3\text{F}_4$ 与 Er^{3+} : $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁产生的吸收峰重合, 在 1364~1652 nm 波段形成强度较大的宽吸收带, Er^{3+} 单掺及 Pr^{3+} 、 Er^{3+} 双掺 GGG 晶体在 965 nm 处的吸收峰位置基本相似, 强度有所增加, 其中, 10%(摩尔分数) Er, 0.17% Pr: GGG 的吸收截面为 $3.59 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 吸收峰半峰宽为 12 nm, 30% Er, 0.5% Pr: GGG 的吸收截面为 $5.13 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 吸收峰半峰宽为 15 nm; 由图 4b

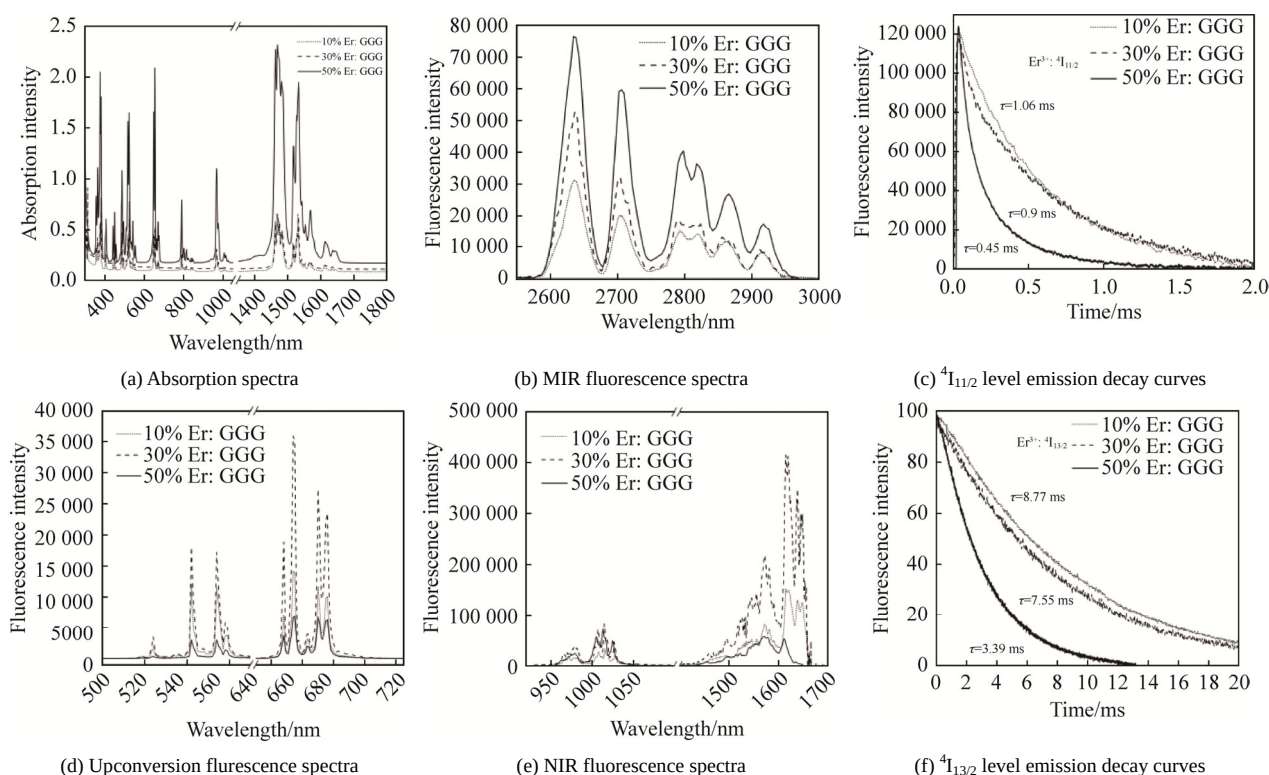


图 3 室温下不同浓度 Er: GGG 晶体的光谱

Fig. 3 Spectra of Er: GGG crystals with different doping concentration at room temperature

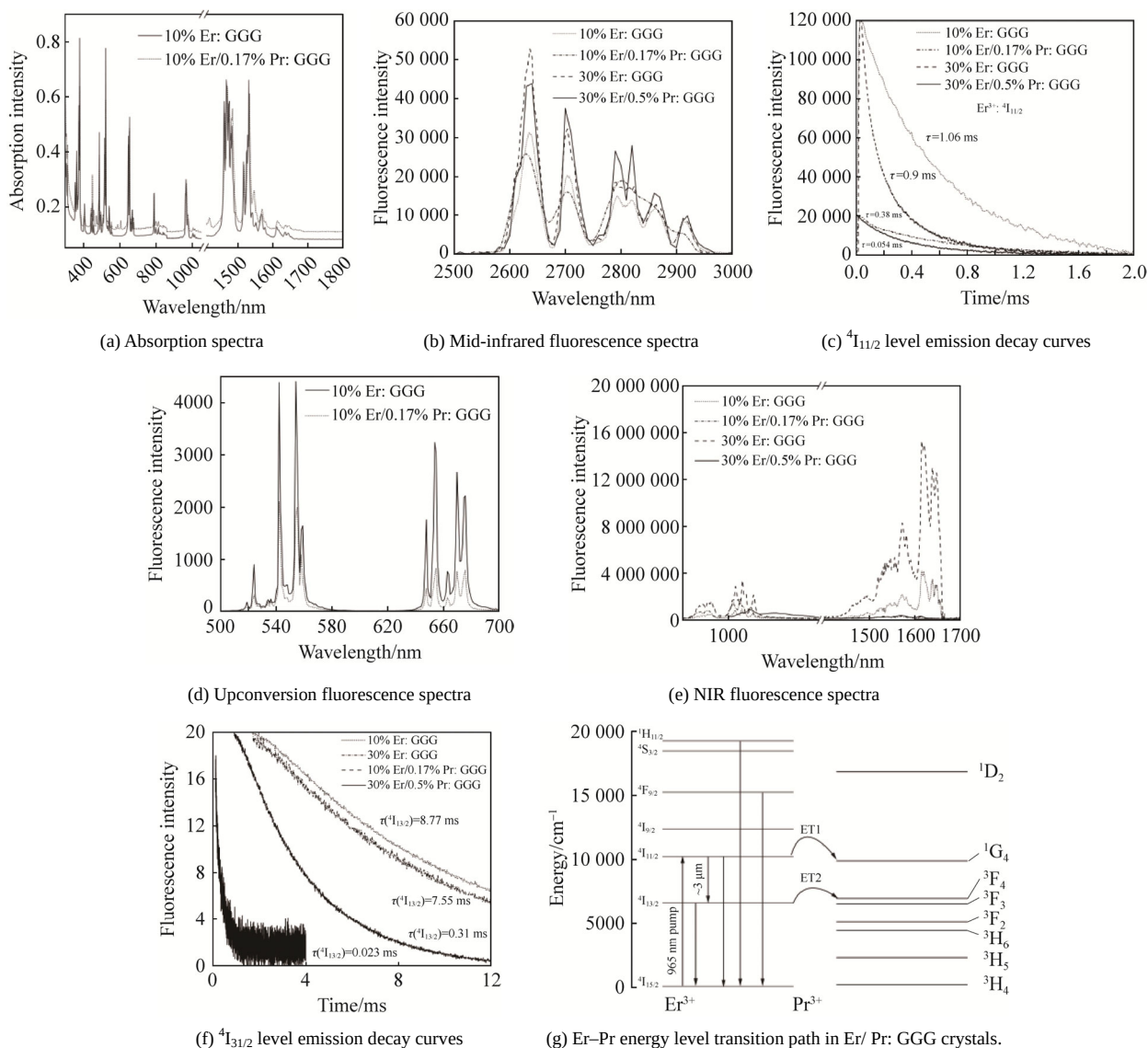


图4 室温下 Er/Pr: GGG 晶体的光谱
Fig. 4 Spectra of Er/Pr: GGG crystals at room temperature

和图 4c 可以看出,与相同 Er 离子掺杂浓度的 GGG 晶体相比,共掺入 Pr^{3+} 之后,中红外荧光峰强度有所增强, $^4\text{I}_{11/2}$ 能级寿命有所缩短,其中,10% Er, 0.17% Pr: GGG 晶体在 2704 nm 的发射截面为 $13.74 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$,对应的能级寿命为 0.38 ms,30% Er, 0.5% Pr: GGG 晶体在 2704 nm 的发射截面为 $18.62 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$,对应的能级寿命为 0.054 ms;由图 4d~图 4f 可见,共掺 Pr^{3+} 后,Er: GGG 晶体的中红外发射增强,上转换发射和近红外发射减小,中红外上下能级寿命比值实现翻转(10% Er, 0.17% Pr: GGG 晶体为 1.226, 30% Er, 0.5% Pr: GGG 晶体为 2.348),表明共掺少量 Pr^{3+} 有利于实现 Er: GGG 中红外激光。由图 4g 可见,结合单掺和双掺晶体的上转换发射光谱、近红外荧光光谱及中红外荧光

光谱的强度变化以及对应能级寿命的变化,推测在 Er: GGG 和 Er, Pr: GGG 晶体中存在的能量传递路径主要有:当晶体被 965 nm 的光激发后, Er^{3+} 基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 吸收泵浦能量跃迁至激发态 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级,上转换发射谱说明布居在 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的粒子可以通过激发态吸收($^4\text{I}_{11/2} + \text{photon} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$)或者交叉弛豫($^4\text{I}_{11/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{15/2}$)跃迁至 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级,布居在 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级上的粒子快速弛豫至 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级, $^4\text{S}_{3/2}$ 能级上的部分粒子直接跃迁至基态产生黄色上转换发光($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$),另一部分粒子则弛豫至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级,随后通过 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁产生红色上转换发光,这部分能量传递路径会消耗 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的粒子数,抑制了中红外发射;另外,中红外发射谱和近红外发射谱表明,布居在 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的粒子跃迁至 $^4\text{I}_{13/2}$

能级产生约 $2.7\ \mu\text{m}$ 的中红外荧光, 随后 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的粒子跃迁至基态发射 $1.5\ \mu\text{m}$ 的近红外荧光。此外, $^4\text{I}_{13/2}$ 能级上的粒子还存在激发态吸收 ($^4\text{I}_{13/2} + \text{photon} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$) 跃迁至 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级, 这增强了中红外发射。当共掺 Pr^{3+} 后, Er: GGG 晶体的中红外发射、近红外发射以及上转换发光均被减弱, 尤其是上转换发射和近红外发射, $^4\text{I}_{11/2}$ 能级和 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命均被缩短, 由此可知 Er^{3+} 和 Pr^{3+} 存在 $^4\text{I}_{11/2} + ^3\text{H}_4 \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} + ^1\text{G}_4$ (ET1) 能量传递路径, ET1 消耗了 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级上的粒子数, $^4\text{I}_{11/2} + \text{photon} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{I}_{11/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow$

$^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁均被削减, 抑制了中红外发射; 另外, 上转换发射和近红外发射强度双掺晶体削减的比中红外发射更为厉害, $^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命削减值远大于 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级, 随着共掺 Pr^{3+} 浓度增加出现了寿命比值的翻转, 即双掺晶体 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级寿命长于 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级寿命, 由此可知, Er^{3+} 和 Pr^{3+} 之间还存 $^4\text{I}_{13/2} + ^3\text{H}_4 \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} + ^3\text{F}_4$ (ET2) 能量传递路径, ET2 使得 $^4\text{I}_{13/2}$ 粒子数被快速消耗, 打破了 Er^{3+} 中红外激光的自终态效应, 使得上下能级粒子数可以轻易实现翻转, 这有利于中红外激光输出。

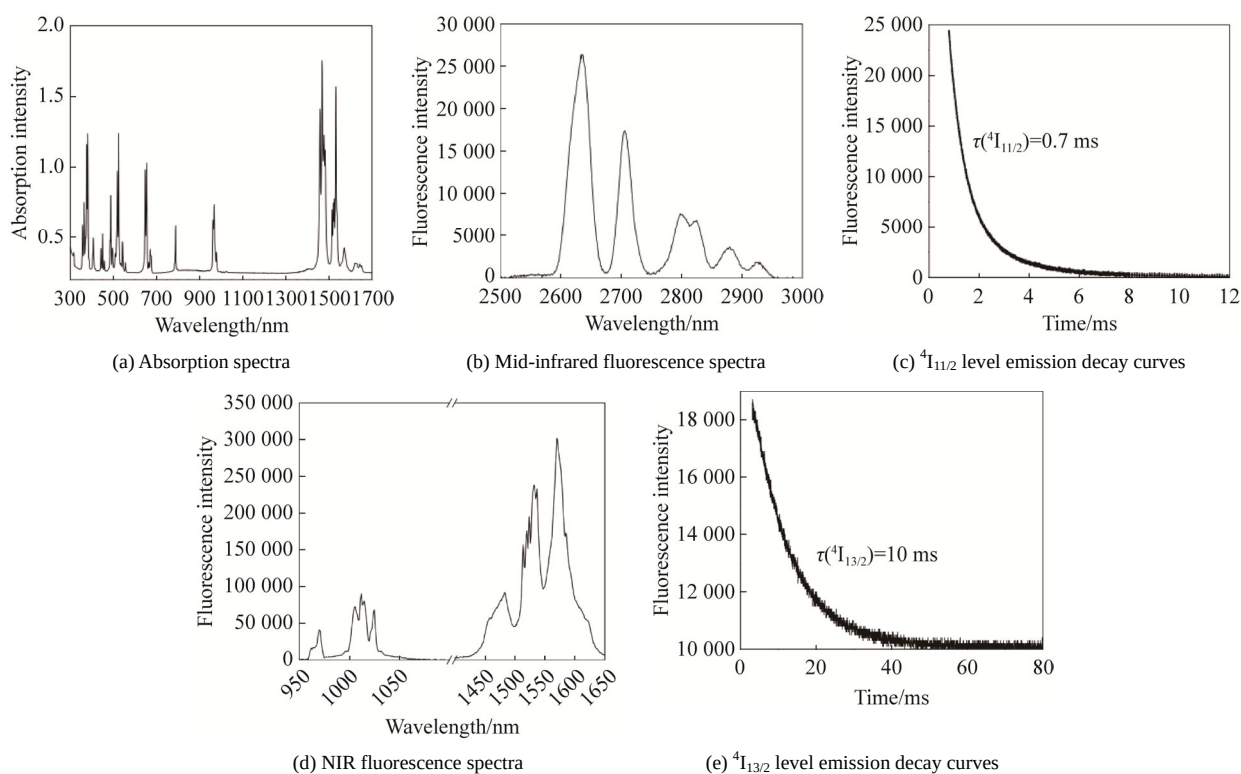
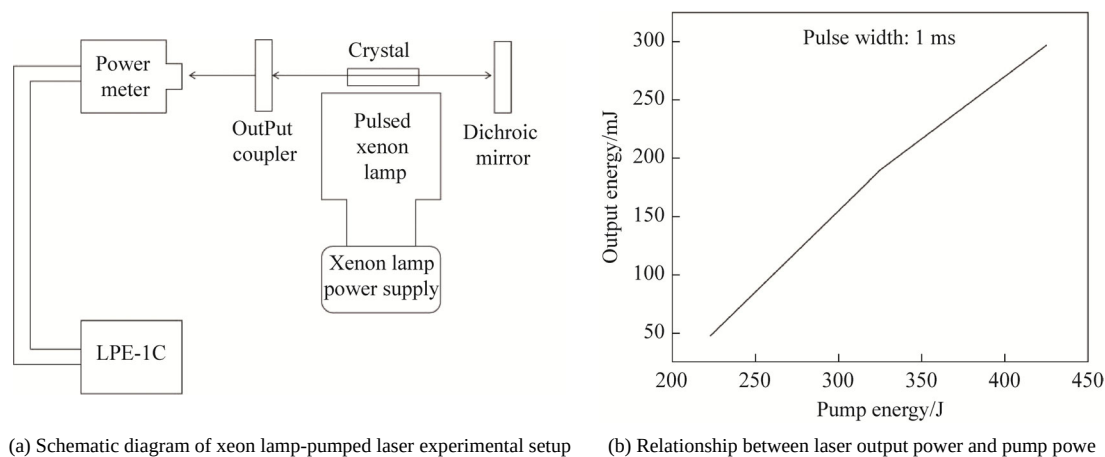


图 5 室温下 Er: LuGG 晶体的光谱

Fig. 5 Spectra of Er: Lu GGG crystals at room temperature



(a) Schematic diagram of xenon lamp-pumped laser experimental setup

(b) Relationship between laser output power and pump power

图 6 氙灯泵浦 Er/Pr:GGG 晶体中红外脉冲激光

Fig. 6 Mid-infrared pulsed laser operation in xenon lamp pumped Er,Pr:GGG crystal

图 5 为室温下 Er: LuGG 晶体的光谱。由图 5 可见, Er: LuGG 晶体在 967 nm 处具有强且宽的吸收带, 吸收截面为 $4.33 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 吸收峰半峰宽为 9.5 nm, 较好地匹配商业化 InGaAs LD 泵浦源; 以 967 nm 激发, Er: LuGG 晶体在中红外波段的发射峰中心波长分别为 2636、2706、2798、2822、2879 nm 及 2962 nm, 近红外发射中心波长分别为 1484、1532 nm 及 1570 nm, 其中计算得到 2706 nm 处发射截面为 $3.21 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; 测得中红外发射上下能级寿命分别为 0.7 ms 和 10 ms, 上下能级寿命比为 0.07。

表 2 对比了常见 Er^{3+} 激活的中红外晶体的光谱性能^[44–54]。由表 2 可知, Er: GGG 的在 980 nm 附近的吸收截面和 Er: LuSGG、Er: LuScO₃ 晶体接近, 大于 Er: CaLaGa₃O₇、Er: CaF₂ 和 Er: SrF₂ 晶体和 Er: Y₂O₃、Er: Lu₂O₃、Er, Pr: Lu₂O₃ 陶瓷, Er, Pr: GGG 和 Er: LuGG 晶体的吸收截面大于常规的 Er^{3+} 掺杂的其他镓酸盐晶体(LuGG、LuSGG、SGGG、Er:CaLaGa₃O₇)、稀土倍氧化物陶瓷(Y₂O₃、Lu₂O₃、LuScO₃)和氟化物晶体(CaF₂、SrF₂), 说明 Er: GGG、

Er, Pr: GGG 及 Er: LuGG 晶体可实现商业化的 980 nm InGaAs LD 高效泵浦; Er: GGG、Er, Pr: GGG 及 Er: LuGG 晶体在 980 nm 附近的吸收峰半峰宽 FWHM 较小, 说明其泵浦源波长的可调谐性较差; Er: GGG 和 Er, Pr: GGG 在 2.7 μm 附近的发射截面大于常见的 Er^{3+} 掺杂的其他镓酸盐晶体、稀土倍氧化物陶瓷和氟化物晶体, Er: LuGG 在 2.7 μm 附近的发射截面大于常见的 Er^{3+} 掺杂的稀土倍氧化物陶瓷和氟化物晶体, 说明 Er: GGG、Er, Pr: GGG 及 Er: LuGG 晶体以 967 nm 泵浦可以发射出很强的中红外荧光, 是很有潜力的中红外激光晶体; Er: GGG 及 Er: LuGG 晶体中红外上能级寿命以及上下能级寿命比值小于 Er^{3+} 掺杂的稀土倍氧化物陶瓷和氟化物晶体, 这不利于中红外激光输出, 然而, Pr^{3+} 掺杂后可以很容易使得上下能级粒子数翻转, 同时 Er, Pr: GGG 晶体吸收截面、中红外发射截面以及上下能级寿命比值均大于 Er, Pr: Lu₂O₃ 和 Er, Pr: CaF₂ 晶体, 这说明 Er, Pr: GGG 晶体是一种优异的中红外激光晶体, 有望实现 Er^{3+} 中红外激光输出。

表 2 Er^{3+} 中红外激光晶体光谱性能对比
Table 2 Comparison of spectral performance of Er^{3+} mid-infrared laser crystals

Crystal	Absorption cross section $\times 10^{-21} / \text{cm}^2$	FWHM/nm	Emission cross section $\times 10^{-20} / \text{cm}^2$	$\tau(^4\text{I}_{11/2})/\text{ms}$	$\tau(^4\text{I}_{13/2})/\text{ms}$	$\tau(^4\text{I}_{11/2})/\tau(^4\text{I}_{13/2})$	Reference
Er: GGG	2.75@965 nm	12.00	13@2704 nm	0.450	3.390	0.132	This work
Er, Pr: GGG	5.13@965 nm	15.00	18.62@2704 nm	0.054	0.023	2.348	
Er: LuGG	4.33@967 nm	9.50	3.21@2706 nm	0.700	10.000	0.070	
Er: LuSGG	2.42@966 nm	11	4.34@2794 nm	1.75	4.64	0.377	[44]
Er: SGGG	4.29@962 nm	19	3.16@2724 nm	0.836	3.443	0.243	[45]
Er: CaLaGa ₃ O ₇	1.91@969 nm	26	1.79@2702 nm	0.77	8.41	0.091	[46]
Er: LuScO ₃	2.26@973 nm	40.3	1.29@2715 nm	0.92	9.33	0.098	[47]
Er: GdScO ₃	3.77@980 nm	19.5	0.93@2720 nm	2.24	4.57	0.49	[48]
Er: Y ₂ O ₃	1.83@971 nm	20.3	1.41@2723 nm	2.95	17.57	0.168	[49]
Er: Lu ₂ O ₃	1.45@981 nm	21.7	2.47@2772 nm	1.62	4.02	0.403	[50]
Er, Pr: Lu ₂ O ₃	1.82@982 nm	21.56	0.529@2735 nm	1.05	1.71	0.614	[51]
Er: SrF ₂	1.74@971 nm	19.42	0.65@2727 nm	7.43	10.03	0.741	[52]
Er: CaF ₂	2.3@967 nm	22	0.67@2727 nm	4.59	8.46	0.543	[53]
Er, Pr: CaF ₂	1.7@980 nm	24	0.50@2727 nm	4.67	6.33	0.738	[54]

3 全固态 Er^{3+} 激活的 GGG 激光实验

利用氙灯泵浦 $\phi 6 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ 的 Er/ Pr:GGG 晶体进行了激光实验, 激光实验装置示意图如图 6a 所示。当激发电源的电压为 700 V、重复频率为 1 Hz 时, 在 2.70~2.86 μm 波段实现了激光输出, 激光输出的峰值波长约为 2.75 μm , 激光脉冲能量为 297 mJ/脉冲, 在激光输出期间的平均功率为 297 mW, 激光输出能量同注入能量的关系曲线如

图 6b 所示。

采用 965 nm 的半导体 LD 激光泵浦源泵浦进行大功率中红外激光实验, 对比了不同 Er 离子掺杂浓度以及 Pr 离子共掺对 Er 激光输出的影响, 激光实验装置如图 7 所示。由图 7 可见, 激光器运行时, 激光晶体对泵浦能量的吸收是有限的, 大部分能量会转化为废热, 而由于 Er^{3+} 的高浓度掺杂, GGG 晶体的热导率会降得更低, 晶体内部热量更难以扩散出去, 热量主要聚集在晶体棒中, 使得晶体棒产生

热透镜效应, 激光光束质量变差, 激光输出能量受限。废热会导致晶体内部的温度升高, 晶格振动加剧, 激发态的粒子无辐射跃迁加剧, 即产生荧光热淬灭, 这会使得激光运行终止, 严重时还会导致晶体碎裂。虽然在激光运行中会加入水冷装置, 可以加速其导热性, 在一定程度上可以减缓热淬灭效应, 但是水冷系统会使得晶体内部和表面产生温度梯度, 晶体内部会发生不均匀膨胀, 易产生热形变。由于激光晶体端面不能用散热材料包裹, 只能暴露于传热系数较低、导热性较差的空气中, 使得晶体端面与内部的温梯加大, 而不均匀的温场往往会加剧晶体开裂的风险。在降低激光晶体的热效应方面, 键合技术在高功率激光器中发挥着重要作用。由于基质晶体对泵浦光无吸收, 本身无热量产生, 且基质晶体与激光晶体热导率接近, 激光晶体与之可以很好的进行热交换, 起到热沉的作用, 激光晶体与基质晶体键合, 一方面可以起到保护激光晶体端面的作用, 使得晶体端面热量快速扩散出去; 另一方面有助于激光晶体与冷却系统充分接触, 增大冷却效果, 同时使得激光晶体内部的温场更加均匀。考虑到激光运行时的晶体的热透镜效应和热淬灭效应, 采用了键合晶体的方案来抑制大功率注入导致晶体内部的热效应。本工作采用未掺杂的 GGG 晶体与 56% Er 离子掺杂的 GGG 进行键合来进行激光实验; 其次, 考虑到高掺会导致晶体内部热效应严重, 采用 Pr^{3+} 共掺时可以达到 Er^{3+} 高掺抑制自终态效应的效果, 同时 Er^{3+} 可以低掺来避免晶体热导率的大幅降低, 故选择在共掺少量 Pr^{3+} 的低掺晶体来进行激光实验。晶体基本参数如下: 36% Er: GGG (3 mm×3 mm×5 mm)、56% Er: GGG (3 mm×3 mm×5 mm)、键合 GGG/56% Er: GGG (2 mm×2 mm×2 mm+2 mm×2 mm×5 mm), 以及 11% Er, 0.4% Pr: GGG (2 mm×2 mm×5 mm) 晶体。

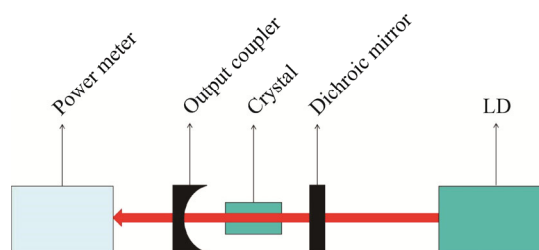


图 7 LD 泵浦中红外激光实验装置示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the LD pumped laser experimental setup

图 8 为连续激光输出功率以及激光焦点附近光

斑尺寸信息。由图 8a 可见, 56% Er: GGG 在 1%、2% 与 3% 的输出镜下的激光阈值分别为 0.38、0.38 W 与 0.42 W, 而 36% Er: GGG 在 1%、2% 与 3% 的输出镜下的激光阈值分别 0.44、0.45 W 与 0.49 W, 高浓度掺杂激光阈值明显降低, 这一现象主要归因于高浓度掺杂有利于激光下能级产生交叉弛豫跃迁($^4\text{I}_{13/2} + ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} + ^4\text{I}_{9/2}$), 下能级粒子数减少, 同时补充至 $^4\text{I}_{9/2}$ 能级的粒子数可无辐射跃迁至 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级, 提高上能级粒子数, 这一过程使得高浓度晶体更容易实现粒子数翻转。56% Er: GGG 和 36% Er: GGG 晶体在 2% 的输出镜下输出功率最大, 分别为 325 mW 及 287 mW, 斜率效率最高, 分别为 16.15% 及 14.64%, 主要原因也是由于高掺有利于实现粒子数翻转, 同时对比 3 种输出镜可知, 2% 透过率的输出镜是最佳选择。比较 2 种晶体在不同输出镜下的斜率效率, 在泵浦功率低于 2.5 W 时, 2 种晶体在不同输出镜的输出功率均近似线性提高, 当吸收泵浦功率超过 2.32 W 后, 56% 浓度掺杂的晶体输出功率出现下降, 再增大泵浦功率下降趋势加剧, 而 36% 浓度掺杂的晶体则在泵浦功率超过 2.72 W 后出现这一趋势, 这主要是晶体的热效应导致, 高掺导致晶体的热导率降低, 晶体内部热量难以扩散出去, 热透镜效应更加严重。由图 8b 可以看出, 高掺和低掺 M^2 因子分别为 1.72 和 1.59。由图 8c 可见, 在 2% 的输出镜下, 键合晶体使得激光最大输出功率由 325 mW 提升至 453 mW, 斜率效率增大至 17.1%, 同时键合晶体降低了晶体内部热效应堆积, 键合晶体吸收泵浦功率超过 3.28 W 后才出现功率下降现象。此外, 与非键合晶体相比, 在连续激光实验下, 非键合晶体往往更容易出现开裂, 这表明对晶体键合处理有利于优化 Er: GGG 晶体激光输出时的热管理, 有利于 Er: GGG 晶体中红外激光输出。由图 8d 可见, 键合晶体的光束质量 (M^2 因子=1.48) 明显优于未键合晶体 (M^2 因子=1.68), 这再次证明键合晶体可以大幅度降低晶体内部的热效应, 提高了光束质量。

尽管 Er^{3+} 浓度高掺有助于抑制自终态效应有利于中红外激光输出, 但是高掺易导致晶体内部热效应加剧, 晶体的光谱参数表明, 适量共掺 Pr^{3+} 亦可有效缓解终态粒子堆积温梯, 从而适当降低 Er^{3+} 浓度, 避免晶体热导率显著下降。由图 8e 和图 8f 可见, Er, Pr: GGG 激光的最大输出功率(372 mW)、斜率效率(15.18%)、功率下降的拐点泵浦功率(3.05 W)均高于 56% Er: GGG 晶体, 光束质量 (M^2 因子=1.42)

也优于 56% Er: GGG 晶体。Er/ Pr: GGG 晶体的激光质量优于单掺晶体的原因在于 Er^{3+} 浓度降低使得泵浦光均匀的激活晶体中的 Er^{3+} ，热堆积不易集中在晶体的前端面，降低了晶体的热效应， Pr^{3+} 和 Er^{3+} 之间的能量传递($^4\text{I}_{13/2} + ^3\text{H}_4 \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} + ^3\text{F}_4$)减少了激光

下能级的粒子数，有利于实现上下能级粒子数翻转，这表明适量的 Pr^{3+} 共掺有利于实现 Er: GGG 晶体的中红外激光输出。

表 3 对比了近年来 LD 泵浦下 $\sim 3\mu\text{m}$ 钕激活材料的连续激光性能^[44–45, 47–48, 54–64]。由表 3 可知, Er:

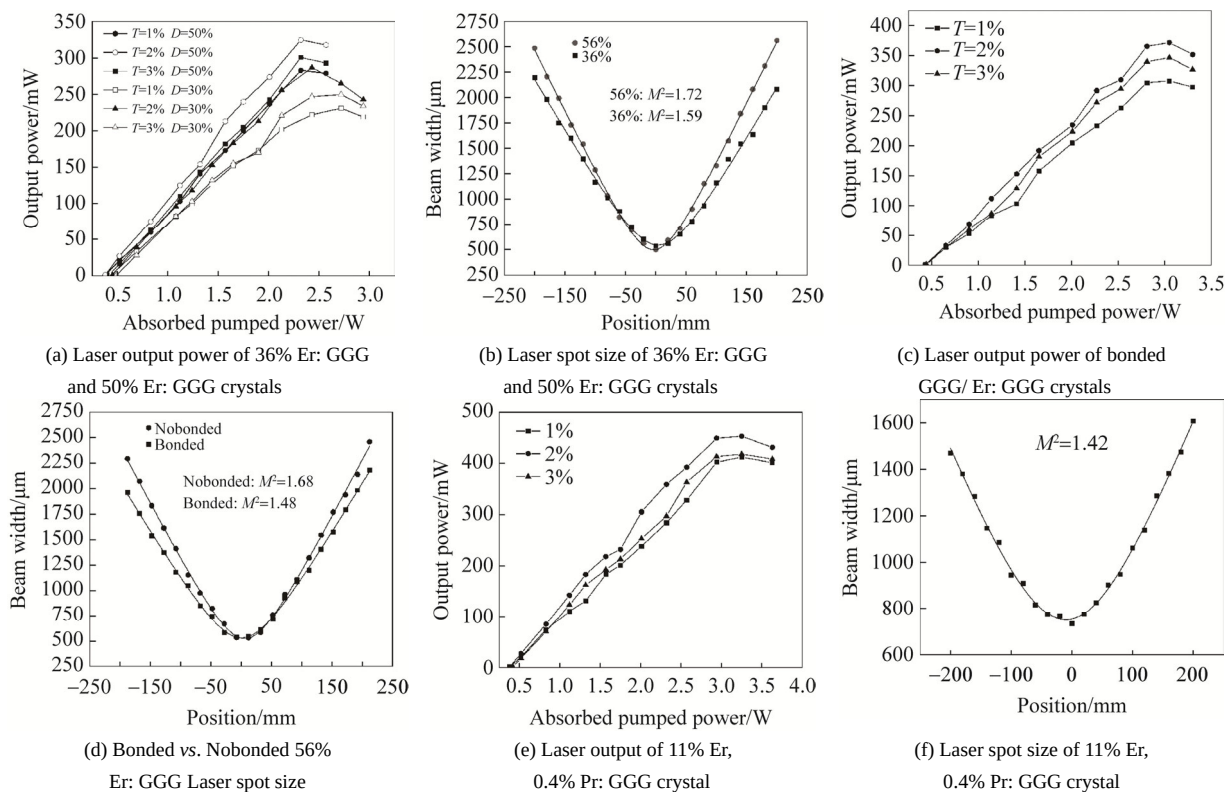


图 8 LD 泵浦的 Er: GGG 晶体、GGG/Er:GGG 键合晶体及 Er, Pr: GGG 晶体中红外连续激光

Fig. 8 Continuous-wave mid-infrared laser operation in LD-pumped Er: GGG crystal, GGG/Er: GGG bonded crystal, and Er, Pr: GGG crystal

表 3 约 $3\mu\text{m}$ 钕激活的连续激光性能对比

Table 3 Comparison of performance of about $3\mu\text{m}$ Erbium CW laser

Gain Media	Laser threshold/W	Output power/W	Slope efficiency/%	Reference
Er:GGG	<0.3	0.325	16.15	This work
GGG/Er: GGG	<0.3	0.453	17.10	
Er/ Pr: GGG	<0.3	0.372	15.20	
Er:LuSGG	0.242	0.789	26.0	[44]
Er:SGGG	≈ 0.5	0.164	13.2	[45]
Er: YSGG	>6	1.84	11.2	[55]
Er: YGG	>90	7.25	5.74	[56]
LuYSGG/Er: LuYSGG	<1	1.266	24.3	[57]
Er: YAP	>1	0.739	10.1	[58]
Er:LuYAP	≈ 0.2	0.817	17.3	[59]
Er:GYAP	>20	45.7	22.4	[60]
Er:CaF ₂	<1	2.848	26.3	[61]
Er, Pr:CaF ₂	0.268	0.264	15.8	[54]
Er: SrF ₂	0.175	0.758	28.7	[62]
Er: Lu ₂ O ₃	>2	2.3	29	[63]
Er: Y ₂ O ₃	>10	1.4	26	[64]
Er:LuScO ₃	0.56	0.326	11.3	[47]
Er:GdScO ₃	2.4	0.863	11.25	[48]

GGG、Er, Pr: GGG、Er: LuGGG 晶体的激光阈值低于 YSGG、YGG、YAP 晶体以及 Lu_2O_3 、 Y_2O_3 、 LuScO_3 、 GdScO_3 陶瓷, 接近 SGGG、LuSGG、LuYAP、 CaF_2 和 SrF_2 晶体, 斜率效率优于 SGGG、YSGG、YGG、YAP 晶体和 LuScO_3 、 GdScO_3 陶瓷, 最大输出功率则超过 SGGG 晶体、接近 LuScO_3 陶瓷。上述结果表明, Er^{3+} 激活的 GGG 系列晶体是一种优异的约 $3\text{ }\mu\text{m}$ 连续激光固态激光器增益介质, 有望实现更大功率的中红外激光输出。

4 二维材料调 Q 的 Er:GGG 激光

部分二维材料能带结构特殊, 工作波长范围广, 覆盖了可见光至中红外波段, 其直接沉积在腔镜中作为饱和吸收镜, 可以实现调 Q 激光输出(Q 是品质因素, 是衡量激光谐振腔能量存储能力的参数)。此外, 通过设计材料的微观结构、改变材料的形貌特性来, 可以调节二维材料的非线性吸收特性, 从而降低调 Q 元件的成本和难度。采用石墨烯及石墨烯/ Bi_2Te_3 异质结作为饱和吸收体, 进行了被动激光调 Q 实验, 获得了一系列的中红外被动调 Q 激光参数。

石墨烯为零带隙结构, 其价带与导带呈反向锥形结构, 在能带顶点处相交, 高强度光子激发后,

价带和导带边缘附近的子带(每个能带能量间隔 $E_f = h\nu/2$, 其中 E_f 为费米能级, ν 为入射光子频率, h 为普朗克常数, 值为 $4.135\ 667\ 662 \times 10^{-15}\text{ eV}\cdot\text{s}$)从低能量到高能逐渐填充, 当价带和导带光子能量的子带被电子和空穴完全填满后, 带间跃迁被阻断, 石墨烯达到饱和, 这时光子可在无损耗条件下穿透石墨烯。激发光子能量越低, 其 E_f 也越小, 即长波长光子激发石墨烯时, 不需要太高的功率就足以耗尽价带中与此波长相对应的量子态, 从而观察到吸收饱和现象, 即中红外波长的激光在较低的功率即可使石墨烯饱和而实现调 Q 激光输出。因此, 利用石墨烯作为可饱和吸收体, 对 Er, Pr:GGG 激光进行了被动调 Q, 其中激光装置如图 9a 所示。由以上连续实验可知, Er、Pr 离子共掺的 GGG 晶体具有较高的输出功率及较优的热管理, 同时键合技术有利于降低晶体内部的热效应, 因此, 采用 GGG/11.1% Er, 0.4% Pr:GGG/ GGG 键合晶体(GGG 尺寸为 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 、Er, Pr: GGG 为 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 6\text{ mm}$)为增益介质, 可以避免晶体在承受高泵浦功率出现开裂。由图 9b 和图 9d 可见, 1%、2% 和 3% 透镜的调 Q 激光斜率效率分别为 8.7%、12.3% 和 8.9%, 当吸收泵浦功率为 2.47 W 时获得了最大平均输出功率为 186 mW 的调 Q 激光输出, 在重复

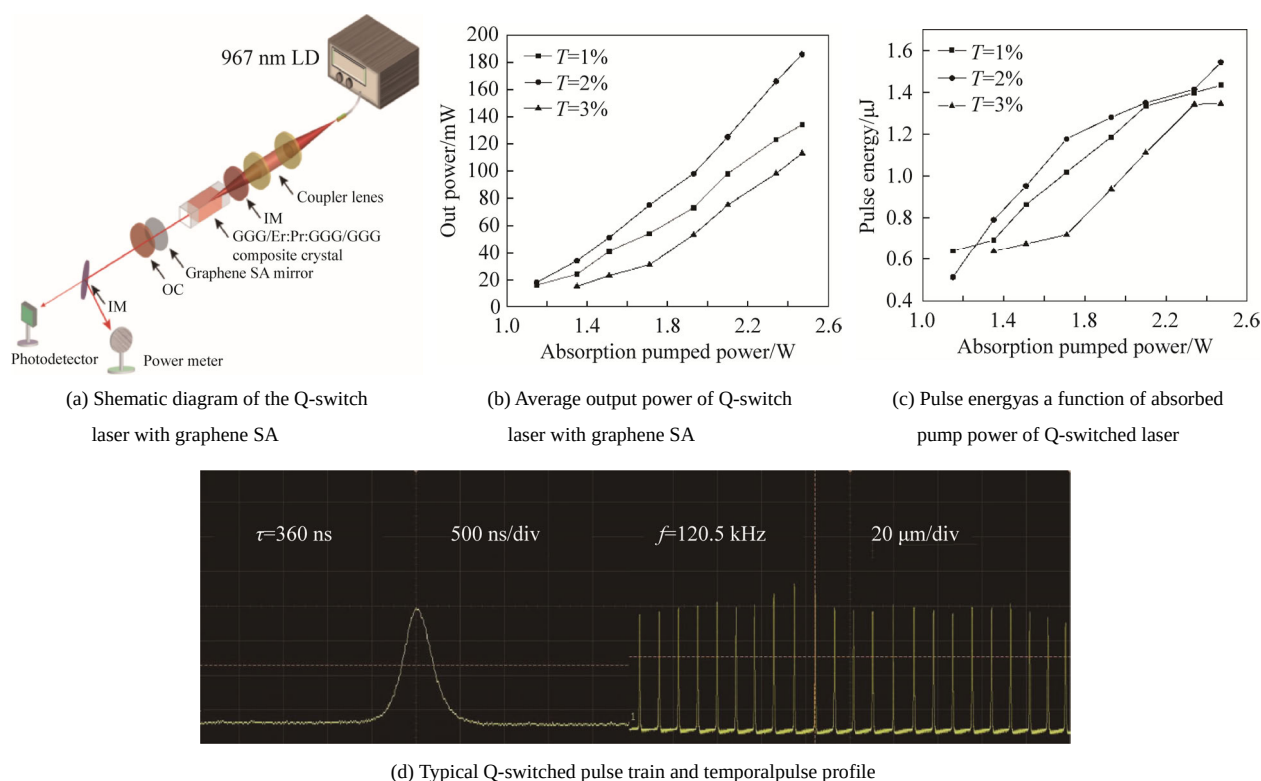


图 9 石墨烯被动调 Q 的 GGG/11.1% Er, 0.4% Pr:GGG/ GGG 键合晶体激光

Fig. 9 Graphene-based passively Q-switched laser with GGG/11.1% Er, 0.4% Pr:GGG/ GGG bonded composite crystal

频率为 120.5 kHz 及单脉冲宽度为 360 ns 时, 激光单脉冲能量约为 1.54 μJ , 峰值功率大于 4.28 W。

与石墨烯零带隙不同, Bi_2Te_3 带隙为 0.15 eV, 其体态(内部为 0.15 eV 带隙的能带结构)及表面态(边缘与表面类似于石墨烯零带隙结构)联合决定了非线性吸收特性。对于体态, 当个光子能量超过 0.15 eV 时, 光漂白效应使体态实现饱和吸收。表面态的饱和吸收机理与石墨烯类似。体态与表面态之间存在电子交互作用, 可以延长载流子的复合, 从而提高材料的吸收效率。 Bi_2Te_3 的热导率较差, 易受泵浦余热影响, 限制其非线性吸收性能的稳定性, 而采用 Bi_2Te_3 与石墨烯复合则可缓解这一问题。由于两者晶格失配率低以及接近的热膨胀系数, Bi_2Te_3 与石墨烯可以形成质量较好的复合材料, 在两界面形成的范德华异质结的层间激子态可以改变能带结构, 有效的调控光学调制深度。此外, 石墨烯二维材料导热性较为优越, Bi_2Te_3 与之复合可以提高热扩散, 间接提高热损伤阈值实现稳定的脉冲输出。因此, 利用 Bi_2Te_3 /石墨烯

复合二维材料作为饱和吸收体, 对 Er: LuGG 激光进行被动调 Q, 其中, 激光装置如图 10a 所示。采用 2 mm×2 mm×5 mm 的 21.2% Er: LuGG 晶体作为增益介质, 由图 10b~图 10d 可见, 实验获得了最大平均输出功率为 274 mW 的调 Q 激光输出, 斜率效率为 13.3%, 在重复频率为 135 kHz 及单脉冲宽度为 340 ns 时, 激光单脉冲能量约为 2.03 μJ , 峰值功率超过 5.97 W。

表 4 对比了近年来通过二维材料作为饱和吸收体实现中红外 Er 被动调 Q 激光性能参数^[65–69]。由表 4 可知, 目前基于低维材料实现被动调 Q 激光相对较少, GGG 和 LuGG 晶体基于石墨烯和 Bi_2Te_3 二维材料条件下的调 Q 激光峰值功率高于石墨烯调 Q 的 Er: CaF_2 激光。尽管稀土倍氧化物及氟化物晶体可以通过采用 MoS_2 、 ReS_2 及 BP 作为饱和吸收体可实现峰值功率更高的脉冲激光, 但是这些材料本身制备困难, 成本较高, 而 GGG 和 LuGG 晶体更容易生长出大尺寸晶体, 成本较低, 更适合规模化制备与商业应用。

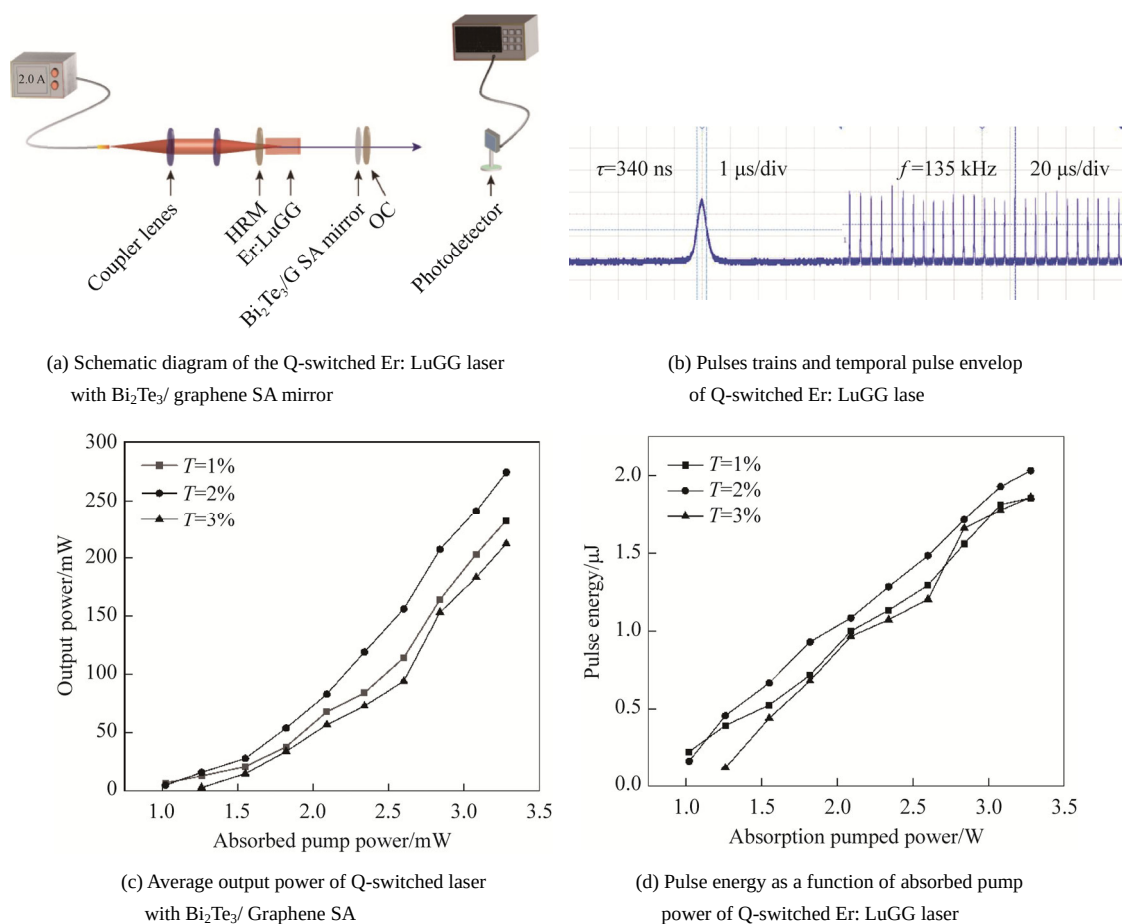


图 10 Bi_2Te_3 /石墨烯被动调 Q 的 Er: LuGG 晶体激光

Fig. 10 Bi_2Te_3 /graphene-based passively Q-switched laser with Er: LuGG crystal

表 4 二维材料实现约 3 μm 全固态调 Q 激光性能对比

Table 4 Comparison of the performance of about 3 μm all-solid-state Q-switched lasers with two-dimensional materials

Saturable absorber	Gain media	Average output power/mW	Pulse width/ns	Peak power/W	Reference
Graphene	GGG/Er, Pr: GGG/ GGG	186	360	4.28	This work This work
$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Graphene}$	Er: LuGG	274	340	5.97	
MoS_2	Er: Lu_2O_3	1030	335	23.8	[65]
BP	Er: Y_2O_3	6	4470	0.11	[66]
BP	Er: Lu_2O_3	755	359	19.7	[67]
Graphene	Er: CaF_2	172	1324	2.07	[68]
ReS_2	Er: SrF_2	580	508	23.8	[69]

5 结论

本工作以 Er^{3+} 激活的 GGG 晶体作为为核心研究对象,探索了晶体生长的工艺,成功制备了晶体质量较好的不同浓度掺杂的 Er: GGG 晶体、Er 与 Pr 双掺的 GGG 晶体以及 Er 单掺的 LuGG 晶体,系统地研究了其中红外光谱性能。通过吸收光谱、近红外荧光光谱以及上转换荧光光谱分析,研究了 Er 离子浓度以及 Pr $^{3+}$ 对 Er^{3+} 中红外发光的影响,得到了 Er^{3+} 高掺以及 Pr $^{3+}$ 共掺有利于 Er^{3+} 中红外激光的结论。同时,还进一步研究了 Er^{3+} 激活的 GGG 及 LuGG 晶体的连续及被动调 Q 激光性能。通过氙灯泵浦 Er/Pr:GGG 晶体实现了平均功率为 297 mW 的 2.75 μm 中红外脉冲激光输出;通过 965 nm 的半导体 LD 激光泵浦 Er:GGG、GGG/Er: GGG 以及 Er/Pr: GGG 晶体分别实现了最大输出功率为 325、453 mW 以及 372 mW 的中红外连续激光输出。此外,采用石墨烯及 Bi_2Te_3 二维材料作为可饱和吸收体,在 GGG/Er, Pr: GGG/ GGG 键合晶体上实现了最大平均输出功率为 186 mW 的中红外调 Q 激光,在 Er:LuGG 晶体中实现了最大平均输出功率为 274 mW 的中红外调 Q 激光。

参考文献:

[1] YASUHIRO, MOTOSHI S, KENJIRO W, et al. Infrared laser-mediated gene induction in targeted single cells in vivo[J]. Nat Methods, 2009, 6(1): 79–81.

[2] Dong X, Jochmann M A, Elsner M, et al. Monitoring Microbial Mineralization Using Reverse Stable Isotope Labeling Analysis by Mid-Infrared Laser Spectroscopy[J]. Environ Sci Technol, 2017(20): 51.

[3] Rangel G F, Lorena Diaz de León Martínez, Walter L S, et al. Recent advances and trends in mid-infrared chem/bio sensors[J]. Trends Anal Chem, 2024, 180.

[4] LIU Z L, WANG X M, HU Q L, et al. Jamming effectiveness of mid-infrared lasers on the quaternary cross-shaped detector[J]. Phys Conf Ser, 2023, 2464(1).

[5] 刘永岩, 杨雪莹, 田颖, 等. 基于石墨烯/ WS_2 可饱和吸收体的中红外 Er^{3+} : ZBLAN 锁模激光器及其波长可调谐性能[J]. 发光学报, 2024, 45(8): 1354–1363.

LIU Yongyan, YANG Xueying, TIAN Ying, et al. Chin J Lumin, 2024, 45(8): 1354–1363.

[6] 叶传香, 李珺子, 王金涛. 基于 WTe_2 可饱和吸收体的超快掺铒光纤激光器[J]. 光学学报, 2024, 44(20): 2014004.

YE Chuanxiang, LI Junzi, WANG Jintao. Acta Opt Sin, 2024, 44(20): 2014004.

[7] 陈言, 张沛雄, 权聪, 等. 基于石墨烯可饱和吸收体的 Er: YAG 被动调 Q 激光器[J]. 人工晶体学报, 2024, 53(7): 1127–1135.

CHEN Yan, ZHANG Peixiong, QUAN Cong, et al. J Synth Cryst, 2024, 53(7): 1127–1135.

[8] 翟学君, 高露露, 闵欢欢, 等. 钙钛矿可饱和吸收体红外激光器研究进展[J]. 激光与红外, 2023, 53(8): 1139–1147.

ZHAI Xuejun, GAO Lulu, MIN Huanhuan, et al. Laser Infrared, 2023, 53(8): 1139–1147.

[9] 叶珊珊, 黄海波, 陈颂元, 等. TiCN 作为可饱和吸收体的 2.8 μm 被动调 Q 锁模光纤激光器[J]. 光电工程, 2023, 50(7): 89–97.

YE Shanshan, HUANG Haibo, CHEN Songyuan, et al. Opto Electron Eng, 2023, 50(7): 89–97.

[10] SOROKINA I T, VODOPYANOV K L. Solid-State Mid-Infrared Laser Sources[M]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003.

[11] Mills D P, Liddle S T. Ligand design in modern lanthanide chemistry: Reactivity and catalysis[M]. Alberta: John Wiley & Sons, Ltd, 2016.

[12] ŠVEJKAR R, ŠULC J, JELÍNKOVÁ H, et al. Diode-pumped Er: SrF_2 laser tunable at 2.7 μm [J]. Opt Mater Express, 2018, 8(4): 1025.

[13] ZHANG H L, SUN D L, LUO J Q, et al. 28.02 W LD side-pumped CW laser operated at 2.8 μm in YSGG/ Er: YSGG/ YSGG crystal[J]. Opt Express, 2024, 32(7): 11665–11672.

[14] BAE J E, LOIKO P, NORMANI S, et al. Er: LiYF_4 planar waveguide laser at 2.8 μm [J]. Appl Phys Lett, 2024, 125(8): 081101.

[15] QUAN C, SUN D L, ZHANG H L, et al. Growth, spectroscopy and high-power laser operation of Er: YAP crystal with different Er^{3+} concentrations[J]. J Lumin, 2022, 251: 119122.

[16] ZHANG H L, BIAN J T, SUN D L, et al. Improvement of 2.8 μm laser performance on LD side-pumped Lu:YSGG/Er: Lu:YSGG/Lu:YSGG bonding crystal[J]. Opt Laser Technol, 2023, 158: 108840.

[17] LIU J J, ZONG M Y, WANG D Z, et al. Acousto-optic Q-switched Er: CaF_2 – SrF_2 laser at 2.73 μm [J]. Infrared Phys Technol, 2021, 116: 103758.

[18] 赵呈春, 李善明, 徐民, 等. 激光晶体研究进展[J]. 中国激光, 2024, 51(11): 387–412.

- ZHAO Chengchun, LI Shangming, XU Min, et al. *Chin J Lasers*, 2024, 51(11): 387–412.
- [19] 任永春, 李健达, 曹笑, 等. 高熔点稀土氧化物激光晶体的研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2024, 53(11): 1829–1839.
- REN Yongchun, LI Jianda, CAO Xiao, et al. *J Synth Cryst*, 2024, 53(11): 1829–1839.
- [20] 赵呈春, 张沛雄, 李善明, 等. 稀土离子掺杂氟化物激光晶体研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2022, 51(Z1): 1573–1587.
- ZHAO Chengchun, ZHANG Peixiong, LI Shangming, et al. *J Synth Cryst*, 2022, 51(Z1): 1573–1587.
- [21] 程艳玲, 于浩海, 张怀金, 等. 自倍频晶体的研究和激光应用进展[J]. *应用技术学报*, 2021, 21(2): 95–108.
- CHENG Yanling, YU Haohai, ZHANG Huaijin, et al. *J Appl Technol*, 2021, 21(2): 95–108.
- [22] 李江, 田丰, 刘子玉. 中红外激光陶瓷的研究进展与展望[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(8): 1467–1487.
- LI Jiang, TIAN Feng, LIU Ziyu. *J Synth Cryst*, 2020, 49(8): 1467–1487.
- [23] 罗永治, 余盛全, 阴明, 等. 过渡金属离子掺杂 II–VI 族中红外激光陶瓷研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(5): 947–958.
- LUO Yongzhi, YU Shengquan, YING Ming, et al. *J Synth Cryst*, 2021, 50(5): 947–958.
- [24] 余盛全, 敬畏, 胥涛, 等. 稀土离子掺杂 CaF_2 透明激光陶瓷的研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2016, 52(7): 1–4.
- YU Shengquan, JING Wei, XU Tao, et al. *China Ceram*, 2016, 52(7): 1–4.
- [25] 李晴, 王俊, 马杰, 等. 倍半氧化物激光陶瓷的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(3): 1006–1022.
- LI Qing, WANG Jun, MA Jie, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(3): 1006–1022.
- [26] 李剑峰, 雷浩, 王森宇, 等. 2~5 μm 全固态中红外高功率光纤激光源研究进展(特邀)[J]. *中国激光*, 2024, 51(1): 105–131.
- LI Jianfeng, LEI Hao, WANG Yusen, et al. *Chin J Lasers*, 2024, 51(1): 105–131.
- [27] 罗正钱, 宋鲁明, 阮秋君. 可见光掺稀土光纤激光器研究进展: 从连续波至飞秒脉冲(特邀)[J]. *中国激光*, 2024, 51(1): 33–51.
- LUO Zhengqian, SONG Luming, RUAN Qiujun. *Chin J Lasers*, 2024, 51(1): 33–51.
- [28] 战泽宇, 陈吉祥, 刘萌, 等. 1.7 μm 超快光纤激光器研究进展(特邀)[J]. *红外与激光工程*, 2022, 51(1): 223–237.
- ZHANG Zeyu, CHEN Jixiang, LIU Meng, et al. *Infrared Laser Eng*, 2022, 51(1): 223–237.
- [29] 侯绍冬, 闫培光, 阮双琛. 中红外超快光纤激光器研究进展[J]. *强激光与粒子束*, 2021, 33(11): 37–51.
- HOU Shaodong, YAN Peiguang, QUAN Shuangchen. *High Power Laser and Particle Beams*, 2021, 33(11): 37–51.
- [30] 张会丽. 2.8–3.1 μm Ho^{3+} 掺杂激光晶体的生长与性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- ZHANG Huili. Growth and properties of 2.8–3.1 μm Ho^{3+} doped laser crystals [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017.
- [31] GALAZKA Z, UECKER R, IRMSCHER K, et al. Czochralski growth and characterization of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals[J]. *Cryst Res Technol*, 2010, 45(12): 1229–1236.
- [32] 张庆礼, 殷绍唐, 王爱华, 等. GGG 系列激光晶体研究进展[J]. *量子电子学报*, 2002, 19(6): 481–484.
- ZHANG Qingli, YIN Shaotang, WANG Aihua, et al. *Chin J Quantum Electron*, 2002, 19(6): 481–484.
- [33] 侯立群, 祖继锋, 董玥, 等. 钕玻璃、Nd: YAG 和 Nd: GGG 热容激光特性比较[J]. *强激光与粒子束*, 2006, 18(6): 881–885.
- HOU Liqun, ZU Jifeng, DONG Yue, et al. *High Power Laser Part Beams*, 2006, 18(6): 881–885.
- [34] SUN G H, ZHANG Q L, YANG H J, et al. Crystal growth and characterization of Ho-doped $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ for 2 μm laser[J]. *Mater Chem Phys*, 2013, 138(1): 162–166.
- [35] BONACCORSO F, SUN Z, HASAN T, et al. Graphene photonics and optoelectronics[J]. *Nat Photonics*, 2010, 4: 611–622.
- [36] QI X L, ZHANG S C. Topological insulators and superconductors[J]. *Rev Mod Phys*, 2011, 83(4): 1057–1110.
- [37] ZHANG H, LU S B, ZHENG J, et al. Molybdenum disulfide (MoS_2) as a broadband saturable absorber for ultra-fast photonics[J]. *Opt Express*, 2014, 22(6): 7249–7260.
- [38] CHEN B H, ZHANG X Y, WU K, et al. Q-switched fiber laser based on transition metal dichalcogenides MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , and WSe_2 [J]. *Opt Express*, 2015, 23(20): 26723.
- [39] LI X L, XU J L, WU Y Z, et al. Large energy laser pulses with high repetition rate by graphene Q-switched solid-state laser[J]. *Opt Express*, 2011, 19(10): 9950–9955.
- [40] YAO B Q, LI L J, ZHENG L L, et al. Diode-pumped continuous wave and Q-switched operation of a c-cut Tm, Ho: YAlO_3 laser[J]. *Opt Express*, 2008, 16(7): 5075–5081.
- [41] POPA D, SUN Z, HASAN T, et al. Graphene Q-switched, tunable fiber laser[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(7): 073106.
- [42] ZHANG H J, LIU C X, QI X L, et al. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single dirac cone on the surface[J]. *Nat Phys*, 2009, 5: 438–442.
- [43] CHEN Y L, ANALYTIS J G, CHU J H, et al. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 [J]. *Science*, 2009, 325(5937): 178–181.
- [44] ZHAO X Y, SUN D L, LUO J Q, et al. Spectroscopic and laser properties of Er: LuSGG crystal for high-power $\sim 2.8 \mu\text{m}$ mid-infrared laser[J]. *Opt Express*, 2020, 28(6): 8843–8852.
- [45] LI H Y, SUN D L, ZHANG H L, et al. Structure, spectroscopy and laser operation at $\sim 2.8 \mu\text{m}$ of a novel Er: SGGG crystal[J]. *Opt Laser Technol*, 2025, 181: 111797.
- [46] LIU Y Y, WANG Y, YOU Z Y, et al. Growth, structure and spectroscopic properties of melilite Er: $\text{CaLaGa}_3\text{O}_7$ crystal for use in mid-infrared laser[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 706: 387–394.
- [47] WU J L, WANG J J, ZHANG X Y, et al. Exploration of the crystal growth, spectroscopy, and LD-pumped 2.7 μm laser operation of Er: LuScO_3 sesquioxide crystals[J]. *Infrared Phys Technol*, 2023, 135: 104976.
- [48] HOU W T, ZHAO H Y, QIN Z P, et al. Spectroscopic and continuous-wave laser properties of Er: GdScO_3 crystal at 2.7 μm [J]. *Opt Mater Express*, 2020, 10(11): 2730.
- [49] HOU W T, XU Z A, ZHAO H Y, et al. Spectroscopic analysis of Er: Y_2O_3 crystal at 2.7 μm mid-IR laser[J]. *Opt Mater*, 2020, 107: 110017.
- [50] HOU W T, ZHAO H Y, LI N, et al. Spectroscopic properties of Er: Lu_2O_3 crystal in mid-infrared emission[J]. *Opt Mater*, 2019, 98: 109508.
- [51] HOU W T, XU Z A, ZHAO H Y, et al. Enhanced 2.7 μm continuous-wave emission of Er, Pr: Lu_2O_3 crystal[J]. *J Lumin*, 2020, 224: 117094.
- [52] MA W W, QIAN X B, WANG J Y, et al. Highly efficient dual-wavelength mid-infrared CW Laser in diode end-pumped Er: SrF_2

- single crystals[J]. Sci Rep, 2016, 6: 36635.
- [53] MA W W, SU L B, XU X D, et al. Effect of erbium concentration on spectroscopic properties and 2.79 μm laser performance of Er: CaF_2 crystals[J]. Opt Mater Express, 2016, 6(2): 409.
- [54] MA W W, SU L B, XU X D, et al. Improved 2.79 μm continuous-wave laser performance from a diode-end pumped Er, Pr: CaF_2 crystal[J]. J Alloys Compd, 2017, 695: 3370–3375.
- [55] SHEN B J, KANG H X, CHEN P, et al. Performance of continuous-wave laser-diode side-pumped Er: YSGG slab lasers at 2.79 μm [J]. Appl Phys B, 2015, 121(4): 511–515.
- [56] QUAN C, SUN D L, ZHANG H L, et al. 7.25 W LD side-pumped Er: YGG CW laser operated at 2.8 μm [J]. Appl Phys B, 2023, 129(11): 184.
- [57] WANG Z T, SUN D L, ZHANG H L, et al. Temperature distribution and the laser performance of LD end-pumped LuYSGG/ Er: LuYSGG composite crystal[J]. CrystEngComm, 2023, 25(35): 5012–5020.
- [58] QUAN C, SUN D L, LUO J Q, et al. 2.7 μm dual-wavelength laser performance of LD end-pumped Er: YAP crystal[J]. Opt Express, 2018, 26(22): 28421–28428.
- [59] CHEN Y W, et al. 2.8 μm laser realized on a novel Er: LuYAP crystal end-pumped by a 969 nm LD[J]. Cryst Growth Des, 2024, 24(21): 8803–8810.
- [60] WANG Z T, SUN D L, ZHANG H L, et al. 45.7 W high power MIR laser operation and electro-optical Q-switched performance of Er: GYAP crystal[J]. Opt Laser Technol, 2025, 183: 112392.
- [61] YANG Z H, ZHANG Z, CONG Z H, et al. Continuous-wave and Fe^{2+} : ZnSe passively Q-switched mid-infrared lasers based on 2 at.% Er^{3+} : CaF_2 crystal[J]. Results Opt, 2024, 15: 100650.
- [62] WANG S Z, TANG F, LIU J J, et al. Growth and highly efficient mid-infrared continuous-wave laser of lightly-doped Er: SrF_2 single-crystal fibers[J]. Opt Mater, 2019, 95: 109255.
- [63] UEHARA H, YASUHARA R, TOKITA S, et al. Efficient continuous wave and quasi-continuous wave operation of a 2.8 μm Er: Lu_2O_3 ceramic laser[J]. Opt Express, 2017, 25(16): 18677–18684.
- [64] SANAMYAN T, KANSKAR M, XIAO Y, et al. High power diode-pumped 2.7 μm Er^{3+} : Y_2O_3 laser with nearly quantum defect-limited efficiency[J]. Opt Express, 2011, 19(Suppl 5): A1082–A1087.
- [65] FAN M Q, LI T, ZHAO S Z, et al. Watt-level passively Q-switched Er: Lu_2O_3 laser at 2.84 μm using MoS_2 [J]. Opt Lett, 2016, 41(3): 540–543.
- [66] KONG L C, QIN Z P, XIE G Q, et al. Black phosphorus as broadband saturable absorber for pulsed lasers from 1 μm to 2.7 μm wavelength[J]. Laser Phys Lett, 2016, 13(4): 045801.
- [67] FAN M Q, LI T, ZHAO S Z, et al. Multilayer black phosphorus as saturable absorber for an Er: Lu_2O_3 laser at $\sim 3 \mu\text{m}$ [J]. Photon Res, 2016, 4(5): 181.
- [68] LI C, LIU J, JIANG S Z, et al. 28 μm passively Q-switched Er: CaF_2 diode-pumped laser[J]. Opt Mater Express, 2016, 6(5): 1570.
- [69] FAN M Q, LI T, ZHAO J, et al. Continuous wave and ReS_2 passively Q-switched Er: SrF_2 laser at $\sim 3 \mu\text{m}$ [J]. Opt Lett, 2018, 43(8): 1726.

Growth, Spectra, and Laser Performance of Er^{3+} -Activated $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ Mid-Infrared Laser Crystals

ZHENG Longxing^{1,2}, ZHU Zhaojie¹, YOU Zhenyu³, WANG Yan¹, TU Chaoyang¹

(1. State Key Laboratory of Functional Crystals and Devices, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Institute of Photonic Technology, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, Fujian, China)

Extended Abstract

Introduction Mid-infrared (MIR) lasers operating within a spectral region of 2.7–3.0 μm have a significant importance in applications such as laser surgery and remote sensing. Trivalent erbium (Er^{3+}) ions are among the most efficient activators for MIR lasers, leveraging the $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ transition. Nevertheless, the realization of high-power and efficient laser output is often hindered due to the self-terminating effect and substantial thermal loading in Er^{3+} -doped gain medium. This study was to investigate the high-performance Er^{3+} -doped $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) and $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (LuGG) laser crystals with the low phonon energy and high thermal conductivity.

Methods High-quality single crystals of Er: GGG, Er/ Pr: GGG, and Er: LuGG were grown by the Czochralski method in an optimized atmosphere (*i.e.*, 98% N_2 + 2% O_2) with iridium crucibles and (111)-oriented seeds. Raw materials underwent multi-step sintering to guarantee the phase purity. Comprehensive spectroscopic analysis was conducted on the polished samples. The room-temperature absorption spectra were determined by a model Lambda 900 spectrophotometer. The fluorescence spectra at the mid-infrared (MIR: 2500–3000 nm), near-infrared (NIR: 950–1750 nm) and upconversion (UC: 500–700 nm) bands were measured under 965/967 nm excitation by an optical parametric oscillator (OPO) or a xenon lamp using models FLS920 and FSP920 fluorescence spectrometers. The fluorescence decay curves for the $^4\text{I}_{11/2}$ and $^4\text{I}_{13/2}$ energy levels were recorded to determine the fluorescence lifetime. The laser performance was assessed under two pumping schemes (*i.e.*, a xenon lamp and a 965 nm fiber-coupled laser diode (LD)). The crystals were fabricated into laser gain media of various sizes and doping profiles, including a bonded configuration (undoped GGG/ 56% Er: GGG) to alleviate thermal lensing. The continuous-wave (CW) performance was evaluated *via* input–output power curves, slope efficiency, laser threshold, and beam quality factor (M^2). The passive Q-switching was implemented with two-dimensional materials (*i.e.*, graphene and a Bi_2Te_3 /graphene heterostructure) as saturable absorbers. The main pulsed laser metrics (*i.e.*, pulse train profile, average output power, pulse width, repetition rate, and peak power) were systematically

determined.

Results and Discussion The as-grown crystals display a high optical quality with intense and broad absorption bands centered at 965 nm. The 30% Er, 0.5% Pr: GGG composition has a notably high absorption cross-section of $5.13 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ and a full width at half maximum (FWHM) of 15 nm, indicating a superior spectral overlap with commercial 980 nm InGaAs laser diodes and enabling efficient pump coupling. The incorporation of Pr^{3+} ions can enhance the MIR fluorescence emission based on a cross-relaxation energy transfer mechanism, *i.e.*, ${}^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^3\text{H}_4(\text{Pr}^{3+}) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^3\text{F}_4(\text{Pr}^{3+})$. This process effectively depopulates the lower laser level (${}^4\text{I}_{13/2}$), leading to a reversal of the intrinsic lifetime ratio between metastable states. Specifically, a ratio of $\tau({}^4\text{I}_{11/2})/\tau({}^4\text{I}_{13/2})$ of 2.348 appears in the sample 30% Er, 0.5% Pr:GGG, which is critical for overcoming the self-termination barrier in Er^{3+} -based $\sim 3 \mu\text{m}$ lasers.

Under 965 nm LD pumping, a CW laser emission at $2.75 \mu\text{m}$ is attained. The 56% Er: GGG crystal has a maximum output power of 325 mW with a slope efficiency of 16.15%. The bonded GGG/ 56% Er: GGG structure improves the thermal management, increasing the maximum power to 453 mW and the slope efficiency to 17.1%, while also improving beam quality (*i.e.*, M^2 reduces from 1.68 to 1.48). The Er/ Pr: GGG crystal (11% Er, 0.4% Pr) shows a superior thermal performance, reaching 372 mW output and a higher damage threshold, due to the lower Er^{3+} concentration and efficient energy transfer.

The passive Q-switching with graphene and Bi_2Te_3 /graphene absorbers produce impressive pulsed outcomes. The graphene-based Q-switched bonded GGG/Er, Pr: GGG/GGG crystal has a maximum average power of 186 mW, a pulse width of 360 ns, and a repetition rate of 120.5 kHz, corresponding to a pulse energy of $1.54 \mu\text{J}$ and a peak power exceeding 4.28 W. The Bi_2Te_3 /graphene Q-switched Er: LuGG laser can deliver a higher average power of 274 mW with a shorter pulse width of 340 ns at 135 kHz, yielding a pulse energy of $2.03 \mu\text{J}$ and a peak power of $> 5.97 \text{ W}$. These findings affirm a potential of these materials in high-performance pulsed MIR lasers.

Conclusions This work established Er^{3+} -doped GGG and LuGG crystals as highly promising gain media for efficient $\sim 2.75 \mu\text{m}$ mid-infrared lasers. The strategies of Pr^{3+} co-doping and crystal bonding proved effective in mitigating the self-terminating effect and thermal load, leading to the improvement of substantial performance. The effective operation in both continuous-wave and passively Q-switched regimes could underscore the applicability of these crystals in practical high-power MIR laser systems.

Key words erbium-doped gadolinium gallium garnet crystal; laser crystal; Crystal growth by Czochralski method