

面向高功率激光隔离器的磁光材料 (特邀)

陈杰 周圣明

Review of magneto-optic materials for high power laser isolators *Invited*

Chen Jie, Zhou Shengming

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/IRLA20201072>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于涡流热成像的铁磁材料近表面微裂纹检测

Micro crack detection near surface of ferromagnetic materials based on eddy current thermography
红外与激光工程. 2017, 46(3): 317001–0317001(6) <https://doi.org/10.3788/IRLA201746.0317001>

用于增加三维磁光阱装载率的二维冷原子束系统

2D cold atomic beam system for increasing the loading rate of 3D MOT
红外与激光工程. 2019, 48(5): 506003–0506003(6) <https://doi.org/10.3788/IRLA201948.0506003>

高功率光纤激光器功率合束器的研究进展(特邀)

Review of all-fiber signal combiner for high power fiber lasers(*Invited*)
红外与激光工程. 2018, 47(1): 103005–0103005(7) <https://doi.org/10.3788/IRLA201746.0103005>

人工制备红外消光材料及其消光性能研究进展 (特约)

Research progress on artificially prepared infrared extinction materials and their extinction properties(*Invited*)
红外与激光工程. 2020, 49(7): 20201018–1–20201018–14 <https://doi.org/10.3788/IRLA20201018>

基于氟碲酸盐光纤的高功率中红外超连续光源(特邀)

High power mid-infrared supercontinuum light sources based on fluorotellurite glass fibers (*invited*)
红外与激光工程. 2018, 47(8): 803004–0803004(11) <https://doi.org/10.3788/IRLA201847.0803004>

线性调频激光外差技术测量磁致伸缩系数

Magnetostrictive coefficient measurement method combined linear frequency modulation with laser heterodyne
红外与激光工程. 2018, 47(12): 1217002–1217002(5) <https://doi.org/10.3788/IRLA201847.1217002>

面向高功率激光隔离器的磁光材料 (特邀)

陈 杰^{1,2}, 周圣明¹

- (1. 中国科学院上海光学精密机械研究所 微纳光电子功能材料实验室, 上海 201800;
2. 中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049)

摘 要: 磁光材料作为激光隔离器中的核心部分, 在激光系统尤其是高功率激光器中起到确保激光单向传输、保护种子源及前端系统、稳定激光输出的重要作用。介绍了目前近红外波段高功率隔离器中磁光材料的国内外研究现状, 阐述了磁光材料在高功率条件下的关键磁光特性及其对器件性能的影响。对比了常用的 TGG 单晶、铽玻璃与数种新型高功率磁光材料如 TSAG 单晶、TAG 陶瓷和 TGG 陶瓷的高功率性能, 重点讨论了掺杂离子和制备工艺对 TAG 陶瓷高功率磁光性能、热光性能的影响以及最近 TAG 陶瓷研究的新进展, 及其重要应用需求, 探讨了仍处于起步阶段的 3~5 μm “大气窗口”中红外波段磁光材料的发展方向及前景。

关键词: 激光隔离器; 磁光材料; TAG 磁光透明陶瓷; 高功率热退偏效应; 磁光品质因子; 3~5 μm 中红外磁光材料

中图分类号: O734 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20201072

Review of magneto-optic materials for high power laser isolators (*Invited*)

Chen Jie^{1,2}, Zhou Shengming¹

- (1. Laboratory of Micro-Nano Optoelectronic Materials and Devices, Key Laboratory of Materials for High-Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;
2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: As the key component of optical isolators, magneto-optic(MO) materials play an important role especially in high power laser system to ensure one-way light propagation, protect the laser sources and stabilize the laser output. The recent research progress of the MO materials used in near-infrared high power optical isolators was introduced. The key thermal-optic characteristics of MO materials under high power laser conditions and their effects on device performance were illustrated in detail. The studies and high power performance of several newly developed MO material candidates like TSAG crystal, TAG ceramic, and TGG ceramic were reviewed and compared with the commonly used TGG single crystal and Tb-doped glasses on aspects of Verdet constant, thermal conductivity, magneto-optic figure of merit and so on. Among them, TAG ceramics were discussed emphatically including the effects of ions doping and synthesis technology on its magneto-optic and thermal-optic properties. At last, the newest progress on the study of TAG ceramics was introduced, as well as the

收稿日期: 2020-10-15; 修订日期: 2020-11-19

基金项目: 中国科学院国际合作重点项目 (181231KYSB20160005)

作者简介: 陈杰 (1996-), 男, 博士生, 主要从事高功率磁光材料, 荧光材料等方面的研究。Email: chenjie2@siom.ac.cn

导师简介: 周圣明 (1964-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事新型磁光、荧光、倍半氧化物透明陶瓷, 以及非极性 GaN 外延衬底铝酸锂晶体等方面的研究。Email: zhousm@siom.ac.cn

application prospect and research trend of MO materials used in the 3-5 μm mid-infrared region.

Key words: laser isolators; magneto-optic materials; TAG magneto-optic ceramics; high power thermal depolarization effect; magneto-optic figure of merit; 3~5 μm mid-infrared magneto-optic materials

0 引言

近年来,高功率全固态激光器和光纤激光器在激光医疗、信息产业、激光加工、空间探测、聚变能源和国防工业等领域的技术应用突飞猛进。而伴随着激光输出功率的快速增长,在激光器使用过程中强烈的反射光对脆弱的前端系统如谐振腔和种子源的破坏风险大大增加,对激光系统的稳定性和可靠性造成严重威胁,迫切需要能够有效隔离反射光的手段。

基于磁光材料的非互易性法拉第效应,法拉第隔离器是一种在激光系统中确保入射光单向传输并隔离反向光的光无源器件^[1]。不同种类激光器对隔离器结构的设计要求有所差别,其原理如图 1 所示,对于全固态激光器,一般采用自由空间 (free space) 型隔离

器,其原理是通过两个透光轴成 45° 的偏振片使正向线偏振光经旋光器旋转 45° 后通过,反向光继续沿同一方向旋转 45° 被偏振片隔离;对于光纤隔离器,一般采用在线 (in-line) 型隔离器,是将入射光经由分光晶体分束为 o 光和 e 光,使正向光合束后通过,而反向光则被分开无法耦合回光纤,从而实现隔离。

然而,相对于激光器输出功率的快速增长和应用场景的多样化,高功率法拉第隔离器的发展远远滞后,无法满足实际需求。目前,商用高功率法拉第隔离器采用的磁光材料基本为铽石榴石 (TGG) 单晶,其两端带尾纤的光纤隔离器持续工作功率一般不超过 200 W,难以满足动辄达上千瓦的高功率宽带光纤激光加工需求。其原因主要是 TGG 晶体带核心的生长方式以及晶体的热力学各向异性在高功率激光辐照下加剧了材料的热透镜效应和光弹效应,引起光束退偏、隔离度下降,从而导致隔离器性能恶化甚至失效,更有可能对前端系统造成破坏。此外,为了减小高功率激光带来的寄生热效应,避免激光损伤和热损伤,在国防工业和聚变能源等国家战略领域需要的高重频大功率固体激光系统要求元件具有更大通光口径以减小单位面积的功率密度,避免对材料和器件产生破坏^[2-3],但目前大尺寸高均匀性 TGG 单晶的生长仍存在很大难度。目前大口径磁光隔离器仍只能采用低热导率 ($<1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 和低 Verdet 常数 ($\sim 0.3 \text{ min/Oe/cm}$) 的铽玻璃作为磁光材料,限制了器件的性能上限^[4-5]。

作为隔离器的核心,对新一代高功率磁光材料的研究是突破目前高功率隔离器发展困境的重要途径。近年来,以 TGG 陶瓷,铽铝石榴石 (TSAG) 单晶, Tb_2O_3 陶瓷、铽铝石榴石 (TAG) 陶瓷等为代表的新型磁光材料研究在国内外得到了广泛开展^[6-11]。其中, TAG 透明陶瓷在磁光性能、热光性能和大尺寸制备等方面显示出较大的优势,是重要的下一代高功率磁光候选材料^[12-15]。TAG 陶瓷在 2011 年首次由上海光机所制备,发现其 Verdet 常数在 632 nm 达

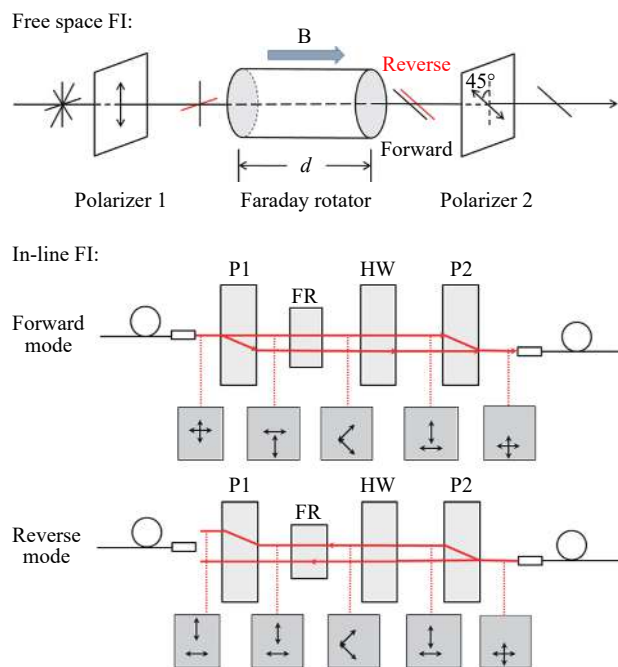


图 1 自由空间偏振相关型和在线偏振无关型光隔离器工作原理,其中 P1、P2 为分光晶体,FR 为法拉第旋转器,HW 为半波片

Fig.1 Working schemes of free space polarization dependent and in-line polarization independent optical isolators, in which P1, P2 are birefringent crystals, FR is the Faraday rotator, and HW is a half wave plate

到 $173 \text{ rad}\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 高于 TGG 晶体 25%, 在 1064 nm 达到 $\sim 48 \text{ rad}\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 高于 TGG 晶体 $\sim 21\%$, 且热导率达到 $6.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 同样高于 TGG 晶体, 但此时的 TAG 陶瓷限于制备工艺问题, 散射损耗较大, 尚无法实用^[8]。后续工作中, 研究人员通过 Y^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Si^{4+} 、 Zr^{4+} 等离子掺杂改性和 TEOS 加 MgO 的复合烧结助剂对 TAG 陶瓷的磁光性能和光学质量实现大幅度提高^[16-20]。2014 年, 在俄罗斯应用物理研究所的高功率激光测试中, 证实光机所制备的 TAG 陶瓷热退偏达 1.5×10^{-4} , 低于 TGG 陶瓷约 5 倍, 在 300 W 运行时能保持 38 dB 的高隔离度^[21]。2017 年, 日本 Akio Ikesue 博士通过 Y^{3+} 掺杂和 HIP 预处理的方法, 制备出在 1064 nm 的光学损耗达到 $1\% \text{ cm}^{-1}$ 以下, 插入损耗达 0.05 dB, 消光比达 40.3 dB 的极高质量 TAG 陶瓷, 其各项器件指标均已优于 TGG 晶体^[14]。

另一方面, 随着现代卫星遥感、激光制导、环境监测、生物医疗和红外光谱等领域的发展, 对中红外激光的研究正受到前所未有的重视, 尤其是 $3\sim 5 \mu\text{m}$ 波段的“大气窗口”中红外激光^[22]。目前, 对中红外激光材料的研究较多, 如 Cr^{2+} 、 Fe^{2+} 等过渡金属离子掺杂的 II-VI 族如 ZnSe、CdMnTe 等晶体^[23-25] 以及具有非线性效应的 PPLN、ZnGeP₂、AgGaSe₂ 等晶体的研究等^[26-29]。但对应的激光隔离器和磁旋光材料的研究报道较少, 在国内外都处于起步阶段。在商用器件方面, 仅美国 Thorlabs、EOT 等公司可提供某些特定波段的数瓦级低功率中红外隔离器, 难以满足未来高功率需求, 而国内尚且没有类似产品的报道。可以预见, 随着中红外激光工作功率的提高, 在提高激光系统稳定性、保护前端器件方面, 对相应磁光材料的前瞻性研究有着重要的战略意义。

文中介绍了目前高功率磁光材料的研究现状, 阐述了材料的高功率热效应对光束退偏和隔离度下降的影响, 对比了 TGG 单晶、TAG 磁光陶瓷以及其他高功率磁光候选材料的磁光品质因子等综合性能, 说明 TAG 陶瓷的优势和问题, 详细介绍了 TAG 磁光陶瓷在磁光性能、热光性能和光学质量上的研究进展和机理, 指出了 TAG 陶瓷的发展前景和方向。同时也为 $3\sim 5 \mu\text{m}$ 的中红外磁光材料研究尝试做出总结, 为其材料体系的开发提出了一些想法和观点。

1 磁光材料高功率热效应及磁光品质因子

隔离器在高功率下性能退化的根本原因是由于磁光材料在高功率激光入射下热吸收使得其内部产生温度梯度, 导致了热退偏和热透镜效应的产生。其中, 热透镜效应 (Thermal lensing effect) 是指不均匀的温度场导致的折射率分布梯度, 对入射光形成了类似透镜的会聚效果, 造成激光的波前辐射畸变。热透镜效应可以通过外加透镜补偿, 较容易消除。而热退偏效应主要来自温度梯度导致的机械应力使传输光在材料中产生的线性双折射现象, 又称为光弹效应 (Photo-elastic effect), 补偿难度较大, 是影响器件隔离度的决定性因素。热退偏效应大小可以由退偏度 γ 确定, 其定义为出射光中垂直于正常偏振方向的光功率与正常偏振方向的光功率比值, 测试装置如图 2 所示^[21]。

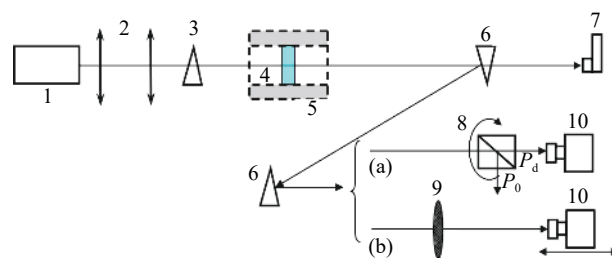


图 2 磁光材料高功率热效应测试装置示意图。(a) 热退偏测试; (b) 热透镜测试。1-Yb 光纤激光器, 2-聚焦透镜, 3-方解石光楔, 4-磁光材料, 5-NdFeB 永磁体, 6-石英光楔, 7-吸光体, 8-格兰棱镜, 9-测试透镜, 10-CCD 相机^[21]

Fig.2 Diagrammatic sketch of test device of high power magneto-optic thermal effects. (a) Thermal depolarization test; (b) Thermal lensing test, in which 1-Yb fiber laser, 2-focusing lense, 3-calcite wedge, 4-magneto-optic material, 5-NdFeB permanent magnet, 6-quartz wedge, 7-light absorber, 8-Glan prism, 9-focusing lens, 10-CCD camera^[21]

由隔离器工作原理不难看出, 隔离器的隔离度指标在高功率下完全可以由退偏度表示, 即

$$I = -10\lg\gamma \quad (1)$$

E. Khazanov 提出, 当旋光角度为 $\pi/4$ 时, 退偏度理论值可以通过以下公式计算, 即^[30]:

$$\gamma = \frac{A}{\pi^2} \left(\frac{\alpha QLP_{las} X}{\lambda\kappa} \right)^2 \quad (2)$$

式中: A 是取决于光束空间分布的参数; α 为吸收系数; Q 为热光常数; L 为材料长度; P_{las} 为入射激光功率; λ 为激光波长; κ 为材料热导率。对于高斯光束 $A=0.137$, X 为晶轴取向和光学各向异性参数 ζ 的函数, 对于 TGG 单晶 [001] 取向, $X=1$, 对于陶瓷材料, $X=(2+3\zeta)/5$, 而 ζ 满足:

$$\xi = \frac{2p_{44}}{p_{11}-p_{12}} \quad (3)$$

式中: p_{ij} 为材料光弹系数张量中的对应值。

显然, 材料的退偏度会随着工作功率的上升而增加, 因而, 在高功率时造成器件的隔离度下降, 这是目前隔离器工作功率受限的根本原因。

由公式 (2) 可以看出: 热退偏效应的大小由多方面参数决定, 是一个综合指标。由于磁光材料长度在磁场和旋光角度大小一定的情况下可以由 Verdet 常数确定。在高功率情况下, 磁光材料的综合性能可以由磁光品质因子 (Magneto-optic figure of merit) 的大小评判, 即

$$M = \left| \frac{V\kappa}{\alpha QX} \right| \quad (4)$$

式中: V 为费尔德常数, 其他参数与上式中一致。相比于传统的磁光品质因子定义, 即品质因子 $M^*=V/\alpha$, 此种定义更能显示高功率下热效应对材料性能的影响, 突出了与热效应相关的热导率、热光系数和光学各向异性的重要性。通过磁光品质因子的定义可以得出, 高功率磁光材料应该具有更高的 Verdet 常数和热导率, 更低的吸收系数, 更小的热光常数和更小的光学各向异性参数。

2 高功率磁光材料特性对比

表 1 给出了美国 Kigre 公司 M24 磁光铽玻璃、TGG 晶体与新兴的如 TSAG 晶体、 Tb_2O_3 陶瓷、TGG 陶瓷和一系列 TAG 基陶瓷等高功率磁光材料室温下的磁光常数、热导率、吸收系数、磁光品质因子等参数。从中可以看出, 在所有材料中 Tb 玻璃的 Verdet 常数和热导率最低, 其磁光品质因子低于 TGG 单晶一个数量级。相比于 TGG 晶体, TSAG 晶体 632 nm 的 Verdet 常数高出 ~20%, 但热导率略低。TSAG 单晶的一个特点是具有达到 $\zeta=-101$ 的光学各向异性参数 (TGG 仅为 2.2), 导致了其退偏值计算需要考虑与 ζ 有关的高阶项, 不能简单用公式 (2) 计算磁光品质因子。值得注意的是, 2019 年, Starobor 等采用 TSAG 晶体作为磁光介质, 在 1440 W 的高功率激光隔离系统中得到了 35.4 dB 的高隔离度, 是目前高功率激光隔离的最高纪录, 证明了 TSAG 的优异磁光性能^[31]。尽管 TSAG 单晶的生长避免了易在高温下挥发的 Ga_2O_3 的添加, 降低了生长难度和成本, 但其生长中的晶核和较大的应力问题是目前限制其生长尺寸的瓶颈, 仍有待解决^[41]。

随着透明陶瓷技术的发展和日趋成熟, 其在大尺寸制备、材料均匀性和成本控制方面相对于晶体展现出显著优势, 且陶瓷烧结一般采用高温固相反应, 对一些熔点极高或具有不一致熔融特性而难以生长高质量单晶的材料制备具有重要意义。在磁光陶瓷方面, 由日本神岛化学制备的 TGG 陶瓷达到了和 TGG 晶体几乎完全一致的 Verdet 常数, 且已有 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 的大尺寸陶瓷制备报道, 如图 3 所示, 证明了磁光陶

表 1 室温下几种高功率磁光材料费尔德常数 V , 热导率 κ , 吸收系数 α , 及磁光品质因子 M 比较

Tab.1 Comparison of Verdet constant(V), thermal conductivity(κ), absorption coefficient(α), and magneto-optic figure of merit(M) of several high power MO candidates at room temperature

MO materials	$V/\text{rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ @632 nm	$\kappa/\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	α/cm^{-1} @1070 nm	$M/\text{rad} \cdot \text{W} \cdot (\text{T} \cdot \text{m})^{-1}$ @1070 nm
M24-Tb glass	88.2 ^[5]	0.68 ^[32]	2×10^{-3} ^[32]	1×10^8 ^[33]
TGG crystal[001]	138.2 ^[34]	4.2 ^[35]	1×10^{-3} ^[33]	11×10^8 ^[33]
TSAG crystal	165.8 ^[33]	3.6 ^[33]	—	—
Tb_2O_3 ceramic	447.5 ^[9]	—	2.9×10^{-3} ^[36]	—
TGG ceramic	139.6 ^[37]	4.9 ^[38]	1.4×10^{-3} ^[38]	4.4×10^8 ^[38]
TAG ceramic	173 ^[8]	5 ^[35]	1.5×10^{-3} ^[21]	8.4×10^8 ^[39-40]



图 3 日本神岛化学制备的超过 10×10 cm 尺寸的 TGG 陶瓷^[42]
Fig.3 TGG ceramic with a size over 10 cm×10 cm prepared by Konoshima Chemical, Japan^[42]

瓷在大尺寸制备上相比于单晶的巨大优势^[40, 42]。尽管 TGG 陶瓷的散射损耗仍相对晶体较高,磁光品质因子要差于 [001] 晶向的 TGG 晶体,限制了其在高功率隔离器中进一步的发展,但其可大尺寸制备和成本较低等优点仍具有相当的吸引力。

相比于 TGG, TAG 具有更高的 Verdet 常数,但其面临的问题在于 TAG 不一致熔融的特性导致了其无法生长大尺寸单晶^[43-45]。2011 年,中国科学院上海光学精密机械研究所通过高温固相反应克服了 TAG 不一致熔融的缺点,首次制备出 TAG 磁光陶瓷,其 1064 nm 的 Verdet 常数高于 TGG 晶体~21%,且热导率也高于 TGG 晶体。从表 1 中可以看到,中国科学院上海光学精密机械研究所制备的 TAG 陶瓷测得的磁光品质因子高于日本神岛化学 TGG 陶瓷近两倍,达到 $8.4 \times 10^8 \text{ rad} \cdot \text{W}/(\text{T} \cdot \text{m})$ ^[40, 46]。与之对应地,如图 4 所示,在 300 W 的高功率激光隔离实验中, TAG 陶瓷保持了 1.5×10^{-4} 的低退偏度,相比 TGG 陶瓷低 5 倍,提供的隔离度为 38 dB,证明其具有优异的高功率性

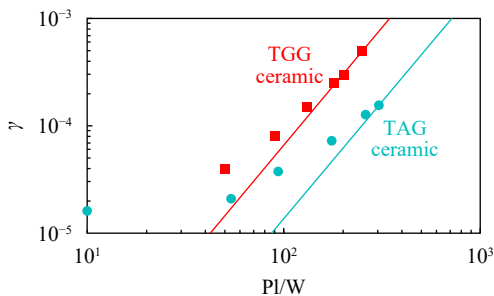


图 4 基于 TAG 陶瓷(圆形)和 TGG 陶瓷(方形)的隔离器高功率热退偏测试结果^[21]
Fig.4 Results of high power thermal depolarization test based on TAG ceramic(circle) and TGG ceramic(square)^[21]

能^[21]。必须提到的是,散射损耗对 TAG 陶瓷的磁光品质因子影响极大,如参考文献^[47]中所制备的 TAG 陶瓷,由于光学质量问题,其热退偏值仅在~100 W 激光系统中已达到 3×10^{-4} ,导致其磁光品质因子仅为 $0.58 \times 10^8 \text{ rad} \cdot \text{W}/(\text{T} \cdot \text{m})$,数值相差达一个数量级以上,说明了陶瓷光学质量对其高功率性能的决定性作用。

2017 年,日本 A. Ikesue 等人通过 HIP 后处理和 Y³⁺掺杂的方法,成功制备出 $\alpha < 1\% \text{ cm}^{-1}$ 的极低散射 Y-TAG 陶瓷^[14],其散射损耗可以降低到了和晶体同等的水平,证明随着陶瓷制备水平的提高 TAG 陶瓷磁光品质因子进一步提高的空间,且尺寸达到 $\phi 45 \text{ mm}$,如图 5 所示。可以预见的是,在未来高功率磁光材料选择中, TAG 陶瓷显然是优于 TGG 陶瓷的选项,并且随着 TAG 陶瓷制备工艺的改善,其高磁光品质因子、大尺寸制备和成本控制方面的优势将意味着 TAG 陶瓷在替代 TGG 晶体方面有着巨大潜力。

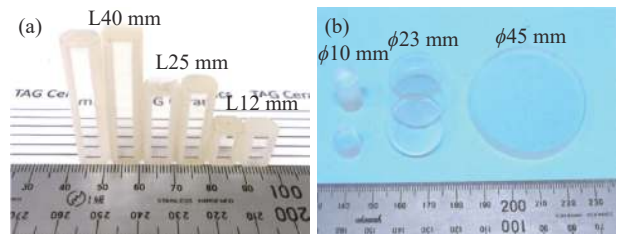


图 5 日本 A. Ikesue 制备的大口径超低散射高质量 TAG 陶瓷^[14]
Fig.5 TAG ceramics with large aperture and extreme low scattering loss prepared by A. Ikesue et al^[14]

另一方面,由于近红外波段磁光材料的 Verdet 常数和其 Tb³⁺离子浓度直接相关, Tb₂O₃ 的 Tb³⁺相对含量在所有含铽氧化物中最高,是理论上最理想的高功率磁光材料^[48]。但实际上,由于此类倍半氧化物熔点极高,且随温度变化存在数种相变和体积变化过程,极易碎裂,在现有技术下难以生长单晶,而透明陶瓷的制备也存在很大难度^[49-50]。2017 年,日本 A. Ikesue 等人通过优化工艺,成功制备出 632 nm 处 Verdet 常数高于 TGG 晶体 3.2 倍,达 $447.5 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 的完整 Tb₂O₃ 陶瓷^[36]。虽然由于其散射损耗仍相对较高,暂不适用于高功率激光系统,但可以预见,由于极高的 Verdet 常数对磁场要求和材料长度要求的大幅降低, Tb₂O₃ 磁光陶瓷在元件小型化上的巨大优势,如空间激光应用等方面仍相当具有吸引力。且随着制备技

术的改进,更低散射损耗的 Tb₂O₃ 陶瓷制备技术一旦实现,将在磁光性能上远优于其他磁光材料,很可能是未来高功率磁光隔离器的最佳选择。

3 提高 TAG 陶瓷高功率性能的探索

3.1 掺杂对 TAG 磁光性能影响

从反映热退偏效应大小的公式 (2) 和磁光品质因子大小的公式 (4) 可以看出,对于特定材料,降低退偏

度、提高磁光品质因子的方法之一是提高其 Verdet 常数。因此,通过离子掺杂提高 TAG 陶瓷的 Verdet 常数是一种进一步改善其高功率热退偏效应,提高磁光品质因子的思路。

表 2 给出了几种稀土离子如 Ce³⁺、Tm³⁺、Ho³⁺、Pr³⁺、Y³⁺以及非稀土离子 Zr³⁺在 Tb³⁺位的掺杂和 Si⁴⁺、Ti⁴⁺在 Al³⁺位的掺杂对 TAG 陶瓷 Verdet 常数、吸收系数和磁光品质因子的影响。

表 2 几种离子掺杂对 TAG 陶瓷费尔德常数 *V*, 吸收系数 *α*, 及磁光品质因子 *M* 影响

Tab.2 Effects of several ions doping on the Verdet constant(*V*), absorption coefficient(*α*), and magneto-optic quality factor (*M*) of TAG ceramics

MO materials	Doping concentration	<i>V</i> /rad·T ⁻¹ ·m ⁻¹ @632 nm	<i>α</i> /cm ⁻¹ @1070 nm	<i>M</i> /rad·W·(T·m) ⁻¹ @1070 nm
Ce:TAG	0.5 at%	199 ^[16]	3.7×10 ⁻³ [39]	6.43×10 ⁸ [46]
Si:TAG	0.2 at%	192 ^[46]	—	6.8×10 ⁸ [46]
Ti:TAG	0.3 at%	192 ^[46]	—	0.97×10 ⁸ [46]
Tm:TAG	0.16 at%	189.5	—	—
Ho/Pr:TAG	0.5/1 at%	183/187 ^[51-53]	—	~0.17×10 ⁸ [47]
Y:TAG	0-50 at%	91-194 ^[14]	<1×10 ⁻³ [14]	—
Zr:TAG	0.1 wt%	173 ^[18]	—	0.99×10 ⁸

可以看出,顺磁性的稀土离子 Ce³⁺、Tm³⁺、Ho³⁺、Pr³⁺掺杂能将 TAG 的 Verdet 常数提高 6~15% 左右,且掺杂浓度在一定范围内的变化并不会对 Verdet 常数的提高量产生明显影响,而仅取决于掺杂离子的种类^[47]。然而,尽管理论上 Verdet 常数的提高可提高磁光品质因子,实际测试结果却与之相反。在高功率激光实验中,发现 TAG 陶瓷的磁光品质因子随稀土离子的掺杂出现了不同程度的降低。其中, Ce³⁺离子掺杂退偏度高于纯 TAG 陶瓷,使 *M* 值降低了 23%,如图 6 所示。而 Ho³⁺、Pr³⁺离子的掺杂甚至使 *M* 值降低至仅~0.17×10⁷ rad·W/(T·m)。需要指出,由于陶瓷制备方的不同,表 2 中 Ho³⁺、Pr³⁺掺杂的 TAG 陶瓷异常低的磁光品质因子有很大因素是来源于工艺不足导致的散射损耗,考虑到其同组的纯 TAG 的 *M* 值仅 0.58×10⁸ rad·W/(T·m),预计 Ho³⁺、Pr³⁺掺杂的 TAG 陶瓷 *M* 值可以通过改善工艺提高 10 倍左右。然而即使如此, Ho³⁺、Pr³⁺离子掺杂仍然会降低 TAG 陶瓷的磁光品质因子。

正如上节所提到的, TAG 陶瓷在高功率下的磁光品质因子对散射和吸收损耗极为敏感,同样对于纯

TAG 陶瓷,其由制备工艺造成的光学质量的不同就可以导致 10 倍以上的磁光品质因子差值。而对于 Ce³⁺等稀土离子,其对不同波段激光存在大量的吸收

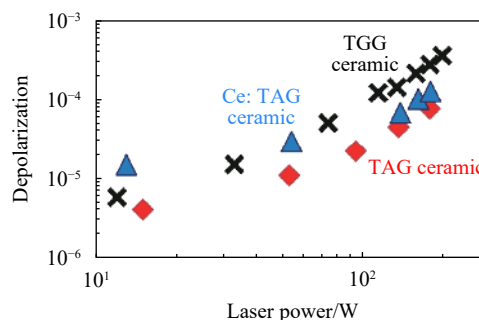
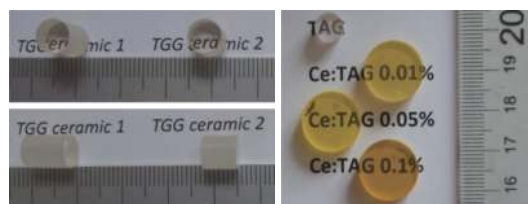


图 6 TGG 陶瓷、TAG 陶瓷、Ce:TAG 陶瓷图片及其隔离器热退偏效应测试结果^[40]

Fig.6 Pictures of TGG, TAG, and Ce:TAG ceramics and their thermal depolarization test result^[40]

峰,因此会严重影响 TAG 的退偏效应,相比而言,由于 Ce 离子的吸收峰较少且位于较短波段,而 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Pr^{3+} 的吸收峰更加庞杂,分布更广泛,因此造成了磁光品质因子更严重的下降。

另一方面,由于 Tb 本身存在两种常见价态,即 Tb^{3+} 和 Tb^{4+} ,而 Tb_2O_3 在室温下并不稳定,商业用于合成磁光材料的原料粉体一般为 Tb_4O_7 ,是三价与四价的混合。因此,在 TAG 中对 Tb 价态的控制理论上有益于提高其 Verdet 常数。基于此,由中国科学院上海光学精密机械研究所制备的 Al 位掺杂 Si^{4+}/Ti^{4+} 的 TAG 陶瓷于 2016 年分别得到了报道。如图 7 所示^[46,54],发现 Si^{4+}/Ti^{4+} 掺杂通过抑制 Tb^{4+} 的存在,可以提高 TAG 陶瓷 Verdet 常数~10%左右,并且仅 0.2 at% 左右的低掺杂浓度就可以达到提高 Verdet 常数的效果,而更高浓度的掺杂没有进一步提高的效果。这说明低浓度的掺杂即可以达到控制体系中所有 Tb 离子到三价的效果。但与稀土离子掺杂引起的吸收效应类似的,由于 Ti^{3+} 的形成本身带来的宽吸收带,其测得的高功率热退偏值较大,如图 8 所示,对应的磁光品质因子仅为 $0.97 \times 10^8 \text{ rad} \cdot \text{W}/(\text{T} \cdot \text{m})$,而 Si^{4+} 由于价态稳定,且在可见及近红外波段无吸收峰,因此磁光品质因子达到了 $6.8 \times 10^8 \text{ rad} \cdot \text{W}/(\text{T} \cdot \text{m})$,是目前除纯 TAG 陶瓷外的最高值。

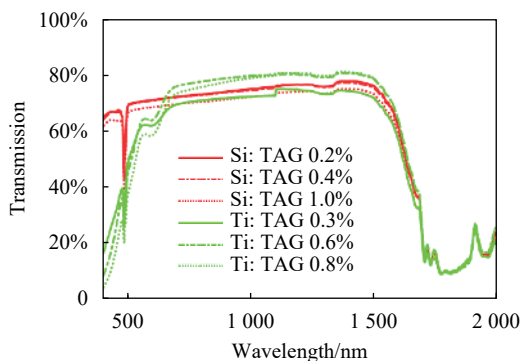
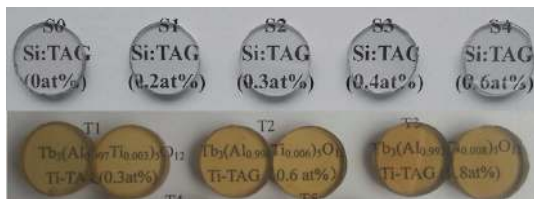


图 7 Si^{4+}/Ti^{4+} 掺杂的 TAG 陶瓷照片及其透过率曲线^[11,17,46]

Fig.7 Pictures of Si^{4+}/Ti^{4+} -doped TAG ceramics and their transmittance curves^[11,17,46]

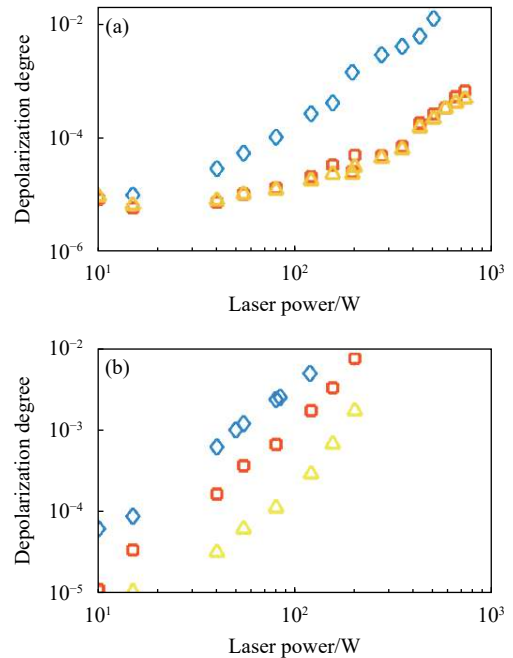


图 8 基于 (a) Si^{4+} 和 (b) Ti^{4+} 掺杂的 TAG 陶瓷隔离度的高功率热退偏测试结果^[46]

Fig.8 High power thermal depolarization test results of (a) Si^{4+} and (b) Ti^{4+} doped TAG ceramics^[46]

由通过离子掺杂提高 TAG 的磁光性能的系列实验可以看出,尽管理论上提高 TAG 陶瓷的 Verdet 常数可以提高其磁光品质因子,但实际实验中,伴随掺杂离子而来的吸收损耗往往会造成更严重的热退偏效应,反而导致磁光品质因子不同程度的下降。因此,对掺杂离子的选择必须满足不能增加吸收峰的前提,否则将会得不偿失,损害 TAG 的高功率性能。

3.2 添加剂对 TAG 光学质量影响

从掺杂离子导致的吸收和制备工艺的差异对 TAG 陶瓷磁光品质因子的显著影响可以看出,降低吸收系数,提高光学质量才是改善 TAG 陶瓷高功率性能的最根本途径。一般来说,透明陶瓷的吸收和散射损耗主要来自于第二相、气孔、晶界相、杂质等各类散射源,而随着原料纯度和制备手段的提高,目前气孔和晶界相已经成为造成散射的主要来源。

由于 YAG 和 TAG 可以以任意比例固溶,而 YAG 陶瓷的烧结难度要显著低于 TAG,2012 年,陈冲等首次通过在 Tb^{3+} 位的 20 at% Y^{3+} 替代,制备了 Y-TAG 陶瓷,其光学质量大幅提升,但是,由于 Y^{3+} 为抗磁性稀土离子,其大量掺杂导致 TAG 的 Verdet 常数下降至 $108.8 \text{ rad}/\text{T} \cdot \text{m}$,甚至低于 TGG^[16]。2015 年,他们又通过

采用 TEOS 加 MgO 的复合烧结助剂, 进一步改善了 TAG 陶瓷的光学质量, 其 1064 nm 透过率达到~80%, 接近单晶的透过率水平^[20]。

3.3 TAG 磁光陶瓷研究新进展

引入掺杂和添加剂其本身在陶瓷中的存在和残留会在晶界引入杂相而导致散射的增加。为了解决这一问题, 陈杰等在 TAG 陶瓷制备中进一步开发了 ZrO₂ 作为烧结助剂, 发现其可以在烧结前期起到抑制晶粒过快生长, 促进陶瓷致密化的作用, 而在高温烧结后期, 排出到陶瓷表面, 同时引起晶粒在此时无气

孔环境下的显著长大, 大大降低了晶界散射, 得到的 Zr: TAG 陶瓷 1064 nm 透过率达到~82%, 如图 9 所示^[18, 55]。但是, 本身在可见及近红外无吸收峰的 Zr⁴⁺ 在真空弱还原气氛下容易被还原为 Zr³⁺, 导致掺杂的 TAG 在 400~700 nm 引入了宽吸收带。利用与前文中所示的测试装置, 在图 10 所示的高功率退偏实验结果中, 发现 ZrO₂ 的引入将导致 TAG 陶瓷严重的热退偏效应, 通过计算发现, 其磁光品质因子仅为~1×10⁸ rad·W/(T·m), 远低于纯 TAG 陶瓷。

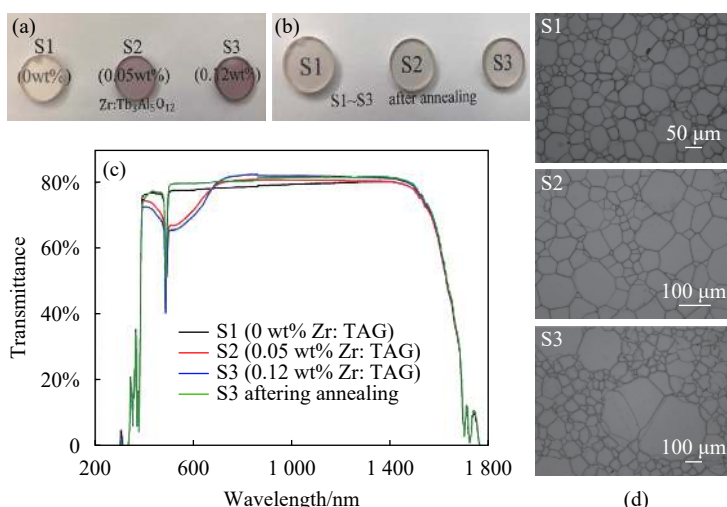


图 9 (a),(b) Zr:TAG 陶瓷 1400 °C 退火前后照片及 (c) 对应透过率变化; (d) Zr:TAG 抛光热腐蚀后 SEM 图片, ZrO₂ 的引入有利于减小晶界散射的晶粒显著长大^[18]

Fig.9 (a),(b) Pictures of Zr:TAG ceramics before and after 1400 °C annealing; (c) Change of transmittance curves ; (d) SEM micromorphology of polished S1-S3 after thermal etching, an exaggerated grain growth was observed due to the introduction of ZrO₂^[18]

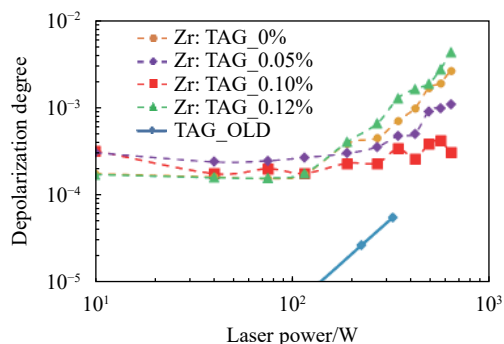


图 10 Zr:TAG 陶瓷的高功率热退偏测试结果, Zr 的引入大大增加了高功率的退偏度

Fig.10 High power thermal depolarization test result of Zr:TAG ceramics, the depolarization degree was greatly enhanced by the introduction of Zr

2017 年, 同样是采用 Y 掺杂, 激光陶瓷先驱 A. Ikesue 课题组通过 HIP 后处理, 仅使用 0.01 wt% SiO₂ 作为烧结助剂, 得到了 1064 nm 达到 82.4% 理论透过率、散射损耗在 1% cm⁻¹ 以下的极高质量 Y-TAG 陶瓷, 其 40 at% Y³⁺ 掺杂的 TAG 陶瓷搭建的隔离度插入损耗达到 0.01 dB, 隔离度达到 39.5 dB, 无掺杂的纯 TAG 隔离器插损达到 0.05 dB, 隔离度达到 40.3 dB, 优于商用 TGG 晶体的插损 (0.05 dB) 和隔离度 (35 dB), 且口径最大达到 φ45 mm^[14]。

从以上内容可以看出, 通过离子掺杂提高 TAG 陶瓷的 Verdet 常数往往会由于离子带来的吸收, 反而导致 TAG 磁光品质因子的降低。提高制备工艺水平, 降低陶瓷的吸收和散射损耗是保证 TAG 陶瓷高

功率性能的决定性因素。

4 新型 3~5 μm 中红外磁光材料

对于工作波长更长的波段,如 1.3 μm 和 1.5 μm 的通讯波段,研究较多的磁光材料是具有巨磁光法拉第效应的 YIG 基磁光薄膜或晶体,其在此波段不仅透过率好,且 Verdet 常数可达~300 rad·T⁻¹·m⁻¹,并且通过 Y³⁺位的 Bi³⁺、Ce³⁺等离子掺杂,可以进一步增强法拉第效应^[56-57],因此,在集成化、小型化器件方面已经得到广泛应用。而由于 CO₂ 激光器的普遍使用,在 9~10 μm 波段的中红外波段磁光材料同样报道较多,如 n 型掺杂的 III-V 族 InSb、InAs 等半导体材料^[58-61]。与近红外磁光材料不同,半导体法拉第磁光效应来自于掺杂后带内自由载流子在分立的量子化能级间跃迁,其 Verdet 常数极高,一般可以使用薄片或薄膜就能达到大旋光角度实现隔离^[62-63]。

但是,相对于应用较为成熟的可见及近红外波段以及通讯波段磁光材料,对于具有重要战略意义的 3~5 μm 波段的磁光材料的研究在国内外几乎为空白,仅有很少的如 n 型 InAs 在~5.4 μm 波段的隔离器制备报道^[64]。但由于以上报道的半导体材料吸收系数较大,工作功率很低。更高质量的 III-IV 族磁光半导体薄膜或薄片的制备,是满足未来中红外波段磁光材料要求的前提。

以 EuF₂ 等为代表的中红外磁光晶体,在 2 μm 波段显示出良好的高功率性能,Verdet 常数保持到 12.3 rad·T⁻¹·m⁻¹,并且本身在 3~5 μm 波段也具有较好的透过率,如图 11 所示,是有潜力的高功率中红外磁

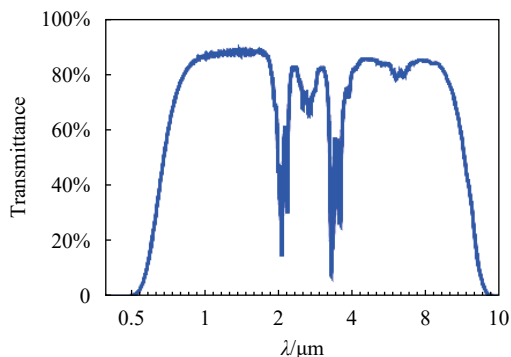


图 11 1.5 mm 厚度的 EuF_{2,11} 磁光晶体透过率曲线 (1.7~7 μm 吸收带来自 Eu³⁺)^[65]

Fig.11 Transmittance curve of EuF_{2,11} MO crystal with 1.5 mm thickness (the absorption band at 1.7-7 μm was caused by Eu³⁺)^[65]

光材料,但如何消除在 1.7~7 μm 具有多个吸收峰的 Eu³⁺离子是目前需要解决的问题^[65]。

5 结束语

文中介绍了近红外波段高功率磁光材料的研究现状,指出了磁光材料高功率热效应对其性能指标的决定性作用,基于此对比了新型 TSAG 单晶、TGG 陶瓷、TAG 陶瓷等磁光材料的高功率性能,重点阐述了具有优异综合性能的 TAG 磁光陶瓷的研究历程,包括近年来在提高 TAG 磁光性能和改善 TAG 光学质量方面的研究。对提高 TAG 陶瓷高功率磁光品质因子的研究做出了总结和提炼,提出通过优化制备工艺和离子掺杂筛选降低陶瓷散射及吸收损耗是实现 TAG 陶瓷高功率性能提升的根本途径。此外,介绍了 3~5 μm 中红外磁光材料的研究现状,指出了未来此波段的磁光材料发展方向。

参考文献:

- [1] 刘公强. 磁光学[M].上海:上海科学技术出版社,2001.
- [2] Li Jinming. Research and application of high-power all solid-state laser [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, 36(S1): 269-271. (in Chinese)
李晋闽. 高功率全固态激光器研究及应用[J]. 红外与激光工程, 2007, 36(S1): 269-271.
- [3] Long Yong, Shi Zibing, Ding Yuchong, et al. Growth and characterization of large-size Terbium Gallium Garnet single crystal [J]. *Piezoelectrics & Acousto-optics*, 2016, 38(3): 433-436. (in Chinese)
龙勇, 石自彬, 丁雨瞳, 等. 大尺寸 TGG 晶体生长与性能研究[J]. 压电与声光, 2016, 38(3): 433-436.
- [4] Xu Shiqing, Yang Zhongming, Dai Shixun, et al. Recent progress in research of Tb³⁺-doped faraday magneto optical glasses [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2003, 4: 376-381. (in Chinese)
徐时清, 杨中民, 戴世勋, 等. Tb³⁺掺杂 Faraday 磁光玻璃的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2003, 4: 376-381.
- [5] Jiang Yasi, Zhou Beiming, Wang Biao, et al. High performance large aperture paramagnetic faraday rotatory glass [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(11): 3157. (in Chinese)
蒋亚丝, 周蓓明, 王标, 等. 高性能大口径顺磁旋光玻璃[J]. 光学学报, 2009, 29(11): 3157.
- [6] Yasuhara R, Tokita S, Kawanaka J, et al. Cryogenic temperature

- characteristics of Verdet constant on terbium gallium garnet ceramics [J]. *Optics Express*, 2007, 15(18): 11255-11261.
- [7] Yasuhara R, Furuse H. Thermally induced depolarization in TGG ceramics [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(10): 1751.
- [8] Lin H, Zhou S, Teng H. Synthesis of $Tb_3Al_5O_{12}$ (TAG) transparent ceramics for potential magneto-optical applications [J]. *Optical Materials*, 2011, 33(11): 1833-1836.
- [9] Balabanov S S, Permin D A, Rostokina E Y, et al. Characterizations of REE: Tb_2O_3 magneto-optical ceramics [J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2019, 257(8): 1900474.
- [10] Starobor A, Yasyhara R, Snetkov I, et al. TSAG-based cryogenic Faraday isolator [J]. *Optical Materials*, 2015, 47: 112-117.
- [11] Chen Chong. Preparation and properties of terbium aluminum garnet (TAG) magneto-optical transparent ceramics[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
陈冲. 钽铝石榴石(TAG)磁旋光透明陶瓷的制备及性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- [12] Geho M, Sekijima T, Fujii T. Growth of terbium aluminum garnet ($Tb_3Al_5O_{12}$; TAG) single crystals by the hybrid laser floating zone machine [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 267(1-2): 188-193.
- [13] Snetkov I L, Voitovich A V, Palashov O V, et al. Review of Faraday isolators for kilowatt average power lasers [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2014, 50(6): 434-443.
- [14] Aung Y L, Ikesue A. Development of optical grade $(Tb_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$ ceramics as Faraday rotator material [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(9): 4081-4087.
- [15] Rubinstein C B, Uitert L G V, Grodkiewicz W H. Magneto-optical properties of rare earth (3) aluminum garnets [J]. *Journal of Applied Physics*, 1964, 35(10): 3069.
- [16] Chen C, Zhou S, Lin H, et al. Fabrication and performance optimization of the magneto-optical $(Tb_{1-x}R_x)_3Al_5O_{12}$ ($R=Y, Ce$) transparent ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(13): 131908.
- [17] Hao D, Shao X, Tang Y, et al. Effect of Si^{4+} doping on the microstructure and magneto-optical properties of TAG transparent ceramics [J]. *Optical Materials*, 2018, 77: 253-257.
- [18] Chen J, Lin H, Hao D, et al. Exaggerated grain growth caused by ZrO_2 -doping and its effect on the optical properties of $Tb_3Al_5O_{12}$ ceramics [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 162: 82-85.
- [19] Chen Chong, Ni Yi, Zhou Shengming, et al. Preparation of $(Tb_{0.8}Y_{0.2})_3Al_5O_{12}$ transparent ceramic as novel magneto-optical isolator material [J]. *Chinese Optics Letters*, 2013, 11(2): 021601-021603.
- [20] Chen C, Yi X, Zhang S, et al. Vacuum sintering of $Tb_3Al_5O_{12}$ transparent ceramics with combined TEOS/MgO sintering aids [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(10): 12823-12827.
- [21] Zheleznov D, Starobor A, Palashov O, et al. High-power Faraday isolators based on TAG ceramics [J]. *Optics Express*, 2014, 22(3): 2578-2583.
- [22] Wang Xiangyong. Study on the preparation and properties of transition metal doped II-VI broadly tunable Mid-IR laser[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.
王向永. 中红外宽调谐激光材料TM: II-VI的制备及其性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- [23] Myoung N, Martyshkin D V, Fedorov V V, et al. Mid-IR lasing of iron-cobalt co-doped $ZnS(Se)$ crystals via Co-Fe energy transfer [J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 133: 257-261.
- [24] Mirov S, Fedorov V, Moskalev I, et al. Progress in Cr^{2+} and Fe^{2+} doped mid-IR laser materials [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2010, 4(1): 21-41.
- [25] Hömmerich U, Wu X, Davis V R, et al. Demonstration of room-temperature laser action at 2.5 μm from Cr^{2+} : $Cd_{0.85}Mn_{0.15}Te$ [J]. *Optics Letters*, 1997, 22(15): 1180-1182.
- [26] Boyd G D, Buehler E, Storz F G. Linear and nonlinear optical properties of $ZnGeP_2$ and $CdSe$ [J]. *Applied Physics Letters*, 1971, 18(7): 301.
- [27] Lu Y Q, Wan Z L, Wang Q, et al. Electro-optic effect of periodically poled optical superlattice $LiNbO_3$ and its applications [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(23): 3719-3721.
- [28] Liao J H, Marking D M, Hsu K F, et al. α - and β - $A(2)Hg(3)M(2)S(8)$ ($A=K, Rb; M=Ge, Sn$): Polar quaternary chalcogenides with strong nonlinear optical response [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(31): 9484-9493.
- [29] Vandevender A P, Kwiat P G. High efficiency single photon detection via frequency up-conversion [J]. *Journal of Modern Optics*, 2004, 51(9-10): 1433-1445.
- [30] Khazanov E A. Compensation of thermally induced polarisation distortions in Faraday isolators [J]. *Quantum Electronics*, 1999, 29(1): 59-64.
- [31] Yasuhara R, Snetkov I. Faraday rotator based on TSAG crystal with $\langle 001 \rangle$ orientation [J]. *Optics Express*, 2016, 24(14): 15486.
- [32] Khazanov E. Faraday isolators for high average power lasers size [J]. *Advances in Solid State Lasers Development and Applications*, 2010, 3: 45-72.
- [33] Snetkov I L, Yasuhara R, Starobor A V, et al. Thermo-optical and magneto-optical characteristics of Terbium Scandium

- Aluminum Garnet Crystals [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2015, 51 (7): 1-7.
- [34] Jin W, Ding J, Guo L, et al. Growth and performance research of $Tb_3Ga_5O_{12}$ magneto-optical crystal [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2018, 484(7): 17-20.
- [35] Kuznetsov I, Mukhin I, Silin D, et al. Thermal conductivity measurements using phase-shifting interferometry [J]. *Optical Materials Express*, 2014, 4 (10): 2204.
- [36] Ikesue A, Aung Y L, Makikawa S, et al. Polycrystalline $(Tb_x Y_{1-x})_2O_3$ Faraday rotator [J]. *Optics Letters*, 2017, 42(21): 4399-4401.
- [37] Slezak O, Yasuhara R, Lucianetti A, et al. Wavelength dependence of magneto-optic properties of terbium gallium garnet ceramics [J]. *Optics Express*, 2015, 23(10): 13641.
- [38] Yasuhara R, Snetkov I, Starobor A, et al. Terbium gallium garnet ceramic Faraday rotator for high-power laser application [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(5): 1145.
- [39] Zheleznov D, Starobor A, Palashov O, et al. Improving characteristics of Faraday isolators based on TAG ceramics by cerium doping [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(7): 2183-2186.
- [40] Zheleznov D, Starobor A, Palashov O, et al. Study of the properties and prospects of Ce: TAG and TGG magneto-optical ceramics for optical isolators for lasers with high average [J]. *Optical Materials Express*, 2014, 4(10): 2127.
- [41] Dou R Q, Zhang H T, Zhang A L, et al. Growth and properties of TSAG and TSLAG magneto-optical crystals with large size [J]. *Optical Materials*, 2019, 96: 109272.
- [42] Yasuhara R, Snetkov I, Starobor A, et al. Terbium gallium garnet ceramic-based Faraday isolator with compensation of thermally induced depolarization for high-energy pulsed lasers with kilowatt average power [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(24): 241104.
- [43] Sato H, Chani V I, Yoshikawa A, et al. Micro-pulling-down growth and characterization of $Tb_{3-x}Tm_xAl_5O_{12}$ fiber crystals for Faraday rotator applications [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 264(1-3): 253-259.
- [44] Geho M, Sekijima T, Fujii T. Growth mechanism of incongruently melting terbium aluminum garnet ($Tb_3Al_5O_{12}$; TAG) single crystals by laser FZ method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275(1-2): e663-e667.
- [45] Song Caigen, Lu Junye, Fu Cong, et al. Growth and characterization of terbium aluminum garnet (TAG) crystal by guided mode Czochralski method[C]//The 15th National Conference on crystal growth and materials, 2009.
- 宋财根, 卢俊业, 付聪, 等. 导模提拉法生长铽铝石榴石 (TAG)晶体及性质表征[C]//第15届全国晶体生长与材料学术会议, 2009.
- [46] Starobor A, Palashov O, Zhou S. Thermo-optical properties of terbium-aluminum garnet ceramics doped with silicon and titanium [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(7): 1510-1513.
- [47] Yakovlev A I, Snetkov I L, Palashov O V, et al. Magneto-optical and thermo-optical properties of Ce, Pr, and Ho doped TAG ceramics [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2019, 55(5): 1-8.
- [48] Snetkov I L, Permin D A, Balabanov S S, et al. Wavelength dependence of Verdet constant of $Tb^{3+}: Y_2O_3$ ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(16): 3.
- [49] Veber P, Velazquez M, Gadret G, et al. Flux growth at 1230 degrees of cubic Tb_2O_3 single crystals and characterization of their optical and magnetic properties [J]. *Crytecomm*, 2015, 17(3): 492-497.
- [50] Snetkov I L, Palashov O V. Cryogenic temperature characteristics of Verdet constant of terbium sesquioxide ceramics [J]. *Optical Materials*, 2016, 62: 697-700.
- [51] Hao D, Chen J, Ao G, et al. Fabrication and performance investigation of Thulium-doped TAG transparent ceramics with high magneto-optical properties [J]. *Optical Materials*, 2019, 94: 311-315.
- [52] Liu Q, Li X, Dai J, et al. Fabrication and characterizations of $(Tb_{1-x}Pr_x)_3Al_5O_{12}$ magneto-optical ceramics for Faraday isolators [J]. *Optical Materials*, 2018, 84: 330-334.
- [53] Dai J, Pan Y, Xie T, et al. A novel $(Tb_{0.995}Ho_{0.005})_3Al_5O_{12}$ magneto-optical ceramic with high transparency and Verdet constant [J]. *Scripta Materialia*, 2018, 150: 160-163.
- [54] Furuse H, Yasuhara R, Hiraga K, et al. High Verdet constant of Ti-doped terbium aluminum garnet (TAG) ceramics [J]. *Optical Materials Express*, 2016, 6(1): 191-196.
- [55] Chen J, Tang Y, Chen C, et al. Roles of zirconia-doping in the sintering process of high quality $Tb_3Al_5O_{12}$ magneto-optic ceramics [J]. *Scripta Materialia*, 2020, 176: 83-87.
- [56] Glebov A L, Leisher P O, Stevens G, et al. Optical isolators for 2-micron fibre lasers [J]. *Proc of SPIE*, 2015, 9346: 934600.
- [57] Gomi M, Satoh K, Furuyama H, et al. Sputter deposition of Ce-substituted iron garnet films with giant magneto-optical effect [J]. *IEEE Translation Journal on Magnetism in Japan*, 1990, 13(4): 294-299.
- [58] Hilico L, Douillet A, Karr J P, et al. Note: A high transmission Faraday optical isolator in the 9.2 μm range [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2011, 82(9): 096106.
- [59] Dennis J H. A 10.6-micron four-port circulator using free carrier

- rotation in InSb [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1967, 3(10): 416-416.
- [60] Jacobs S D, Teegarden K J, Ahrenkiel R K. Faraday Rotation Optical Isolator for 10.6-microm Radiation [J]. *Applied Optics*, 1974.
- [61] Tomasetta L R, Bicknell W E, Bates D H. 100 W average power 10.6 μm isolator based on the interband Faraday effect in InSb [J]. *Quantum Electronics IEEE Journal of*, 1979, 15(5): 266-269.
- [62] Chen Chenjia, Ma Kejun. Giant Faraday rotation effect of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [J]. *Acta Scientiarum Naturalium, Universitatis Pekinensis*, 1992, 28(1): 101-106. (in Chinese)
陈辰嘉, 马可军. $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 的巨大法拉第旋转效应[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 1992, 28(1): 101-106.
- [63] Liu Pulin. Progress in magneto-optical theory and infrared magneto-optical spectroscopy of Semiconductors [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 1997, 14(2): 97-110. (in Chinese)
刘普霖. 半导体磁光理论和红外磁光光谱研究进展[J]. 量子电子学报, 1997, 14(2): 97-110.
- [64] Carlisle C B, Cooper D E. An optical isolator for mid-infrared diode lasers [J]. *Optics Communications*, 1989, 74(3-4): 207-210.
- [65] Mironov E A, Palashov O V, Karimov D N. EuF_2 -based crystals as media for high-power mid-infrared Faraday isolators [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 162: 54-57.