

# Cr, Ca : YAG 晶体中 Cr<sup>4+</sup> 的吸收 和退火特性\*

徐 军 邓佩珍 王四亭 钟鹤裕 陈杏达 干福熹

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

**提要** 用 Czochralski 法生长了 Cr<sup>4+</sup> : YAG 可调谐激光晶体, 对样品进行氧化气氛高温退火实验, 分析比较了退火前后 Cr<sup>4+</sup> 吸收特性的变化, 发现退火后样品中 Cr<sup>4+</sup> 的吸收显著增强; Cr<sup>3+</sup> 的主要吸收峰值红移, 并提出相应模型对此现象进行了解释。

**关键词** Cr<sup>4+</sup> : YAG, 可调谐激光晶体, 吸收光谱

## 1 引 言

自从 80 年代末期首次在 Cr<sup>4+</sup> : Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) 晶体中获得 1.35~1.45 μm 可调谐激光输出以来<sup>[1]</sup>, 该晶体由于在光通讯、遥感等领域具有潜在的应用价值而引人注目。至今已经有许多关于 Cr<sup>4+</sup> : YAG 晶体激光性能的报道<sup>[2]</sup>。

虽然起初认为 Cr : YAG 的发光中心是由杂质引起的色心, 但大量的光谱<sup>[3]</sup>分析均表明其发光归因于取代 Al<sup>3+</sup>-O 四面体的 Cr<sup>4+</sup> 的 <sup>3</sup>T<sub>2</sub> → <sup>3</sup>A<sub>2</sub> 跃迁。YAG 晶体属立方晶系, 空间群 I<sub>h</sub>3d, 每个晶胞含 8 个分子式单元, Y 占据十二面体格位, 40% 的 Al 占据八面体格位( $\bar{3}$ ), 其余 60% 的 Al 占据四面体格位( $\bar{4}$ )。要使 Cr<sup>4+</sup> 进入晶格, 必须同掺二价阳离子(Ca<sup>2+</sup> 或 Mg<sup>2+</sup> 等)进行电荷补偿, Ca<sup>2+</sup> 或 Mg<sup>2+</sup> 取代 Y<sup>3+</sup> 十二面体, 而 Cr<sup>4+</sup> 进入 Al-O 四面体格位。由于该格位无对称中心, Cr<sup>4+</sup> 的吸收截面是该晶体中 Cr<sup>3+</sup> 的二倍以上, 且产生更强的振荡强度(oscillator strength)。

在 YAG 晶体中 Cr 离子以不同的价态, 主要以 Cr<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>4+</sup> 存在, 其中以 Cr<sup>3+</sup> 最稳定, 占据 Al-O 八面体格位。如果单掺 Cr, 即使在氧化气氛下生长, Cr 也只能以 Cr<sup>3+</sup> 进入<sup>[4]</sup>。只有在双掺 Ca, Cr : YAG 的情况下, 才存在稳定的 Cr<sup>4+</sup>, 因此控制 Cr 的价态获得高浓度的 Cr<sup>4+</sup> 是生长的关键。A. Sugimoto 等人认为晶体毛坯在氧化气氛下进行退火是提高 Cr<sup>4+</sup> 浓度的有效途径之一<sup>[5]</sup>。本文在用引上法生长了 Cr, Ca : YAG 晶体后, 对晶体在氧化气氛中进行高温退火处理, 发现退火后 Cr<sup>4+</sup> 的吸收大幅度增强, 主要吸收峰值红移, 前者与有关文献报道一致, 后者与 A. Sugimoto 等人的研究结果相反。

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1995年5月4日; 收到修改稿日期: 1995年7月14日

## 2 晶体生长和样品制备

Cr,Ca : YAG 晶体是采用中频感应加热引上法生长,初始原料是光谱纯  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  和  $CaCO_3$  粉末,分步进行烘料、称量、混匀、压块、高温烧结。 $Cr_2O_3$  含量为 0.02at.-%,  $CaCO_3$  含量为 0.04at.-%。优质 Cr,Ca : YAG 晶体尺寸达  $\phi 30 \times 80$  mm,晶体外形颜色呈棕黑色。单掺的 Cr : YAG 晶体, $Cr_2O_3$  含量为 0.0at.-%,晶体呈绿色透明。分别沿生长方向[111]和垂直于生长方向切片、粗磨、抛光,样品加工避开晶体中心小面区和应力区。

## 3 $Cr^{4+}$ 的吸收和退火特性

晶体的吸收光谱测量所用仪器是 PERKIN-ELMER LAMBDA 9 UV/VIS/NIR 型分光光度计,精度优于 1 nm。

Cr,Ca : YAG 晶体的吸收光谱见图 1,曲线 a 代表单掺 Cr : YAG 晶体的吸收,曲线 b 为双掺 Cr,Ca : YAG 晶体的吸收。曲线 b 有三个主要吸收峰,分别位于 442.0 nm, 607.0 nm 和 1018.6 nm 处,前面两个峰分别对应  $Cr^{3+}$  的  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ ,  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  能级跃迁,长波长的吸收带从 900 nm 至 1100 nm 则对应  $Cr^{4+}$  的  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$  能级跃迁( $T_i$  对称)。位于 607.0 nm 处的吸收肩 645.0 nm 未能标定,可能是由于八面体的  $Cr^{4+}$  或色心所引起<sup>[2]</sup>。与图 1 中单掺 Cr : YAG 晶体比较, $Cr^{3+}$  的吸收峰明显红移,红移值分别达 11 nm 和 18.8 nm,列于表 1。

Table 1 Variation of absorption band of  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{4+}$  in Cr : YAG and Cr, Ca : YAG crystals

Crystals	$Cr^{3+}$		$Cr^{4+}$
	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$
Cr : YAG	431.0 nm	588.2 nm	not observed
Cr,Ca : YAG as grown	442.0 nm	607.0 nm	1018.6 nm
annealed	466.4 nm	611.1 nm	1020.5 nm

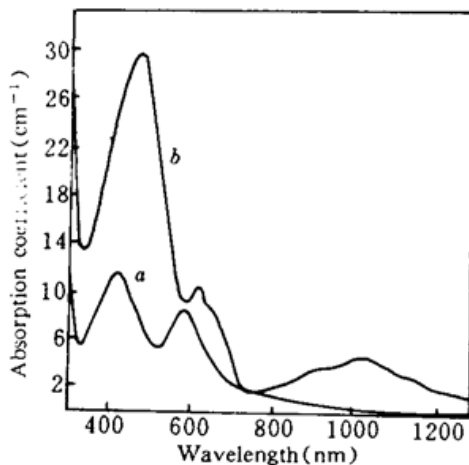


Fig. 1 Absorption spectra of (a) Cr : YAG and (b) Cr,Ca : YAG

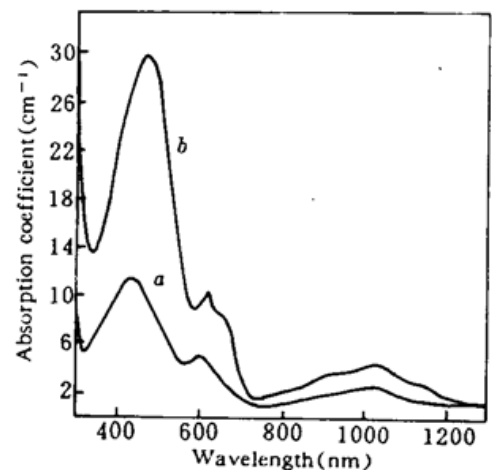


Fig. 2 Absorption spectra of (a) as grown and (b) annealed Cr,Ca : YAG

同一 Cr,Ca : YAG 晶体样品在 1600 °C 温度下氧化气氛退火 20 h,其吸收光谱见图 2,曲线 a, b 分别为退火前后 Cr,Ca : YAG 晶体的吸收光谱。退火前  $Cr^{4+}$  在 1064.0 nm 处的吸收系数为  $1.09 \text{ cm}^{-1}$ ,退火后  $Cr^{4+}$  在 1064.0 nm 处的吸收系数增大至  $2.7 \text{ cm}^{-1}$ ,增幅近 2.5 倍,这

是由于高温氧化气氛下, Cr<sup>4+</sup> 浓度增加所致。同一样品退火后, 随着 Cr<sup>4+</sup> 吸收的增强, 相对发光强度显著增强, 增益提高。某些样品退火前未发现 Cr<sup>4+</sup> 的吸收, 1064 nm 和 532 nm 的 Nd : YAG 激光激发, 也没有红外荧光, 经高温强氧化气氛退火后, 不但出现典型的 Cr<sup>4+</sup> 特征吸收, 而且获得了较强的发光输出。

退火后另一个显著特点是 Cr<sup>3+</sup> 所对应的两个吸收带也发生明显红移, 红移值分别达 24.4 nm 和 4.1 nm。与 A. Sugimoto 等人所报道的退火后“紫移”的结果完全相反<sup>[5]</sup>。

可以从 YAG 晶体结构的角度解释这一“红移”现象, Cr<sup>3+</sup> 占据其中的八面体格位, 随着 Cr<sup>4+</sup> 离子浓度的增加, Cr<sup>4+</sup> 逐渐占据 Al—O 氧四面体格位, 由于高价 Cr<sup>4+</sup> 取代低价 Al<sup>3+</sup>, 将其四面体顶点的氧离子向中心吸引, 从而扩大了与其相邻的八面体, 即 Cr<sup>3+</sup> 格位, 八面体的扩大意味着晶格场的减弱, 场强减弱, Cr<sup>3+</sup> 的吸收带将产生红移。这一模型同样可以解释双掺 Cr, Ca : YAG 相对于单掺 Cr : YAG 晶体 Cr<sup>3+</sup> 吸收带的红移现象。

**致谢** 参加此工作的还有王浩炳、乔景文、朱翠花、庄 漪, 论文整理工作中得到上海科专实习生许之莹、孙培忠的帮助, 在此一并表示感谢。

### 参 考 文 献

- 1 N. B. Angert, N. I. Borodin, V. M. Garmash *et al.*. Lasing due to impurity color centers in yttrium aluminum garnet crystals at wavelengths in the range 1.35~1.45  $\mu\text{m}$ . *Sov. J. Quant. Electr.*, 1988, 18(1): 73
- 2 Hergen Eilers, William M. Yen, Stefan Kuck *et al.*. Performance of a Cr : YAG laser. *IEEE J. of Quant. Electr.*, 1993, QE-29(9): 2508
- 3 A. G. Okhrimchuk, A. V. Shestakov. Performance of YAG : Cr<sup>4+</sup> laser crystal. *Opt. Mater.*, 1994, (3): 1~13
- 4 B. M. Tissue, W. Jia, W. M. Yen. Coloration of chromium-doped yttrium aluminum garnet single-crystal fibers using a divalent codopant. *J. Appl. Phys.*, 1991, 70(7): 3775
- 5 A. Sugimoto, Y. Nobe, K. Yamagishi. Crystal growth and optical characterization of Cr, Ca : Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. *J. Crystal Growth*, 1994, 140: 349~354

## Absorption and Oxygen-annealing Characterization of Cr<sup>4+</sup> in Cr, Ca : Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Crystals

Xu Jun Deng Peizhen Wang Siting Zhong Heyu Chen Xingda Gan Fuxi  
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

**Abstract** Single crystals of Cr, Ca : Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) were grown by the Czochralski (CZ) method. The absorption characterization of both as-grown and oxygen-annealed crystals was carried out and compared with each other. Every absorption peak of Cr<sup>4+</sup> and Cr<sup>3+</sup> increased in intensity by annealing. It's also found that the main band position of Cr<sup>3+</sup> was red shifted. These phenomena and formation mechanism were analysed and discussed.

**Key words** Cr<sup>4+</sup> : YAG, tunable laser crystal, absorption spectra