

文章编号: 0258-7025(2002)05-0439-05

Yb:YAG 激光晶体的高温退火和高浓度掺杂效应

邱宏伟, 杨培志, 钟鹤裕, 李红军, 邓佩珍, 徐 军, 陈 伟

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 测定了提拉法生长的不同掺杂浓度的 Yb:YAG 晶体从紫外到近红外区的吸收光谱,发现高温氧化气氛退火后原先可见光区色心宽带吸收消失的同时,在紫外区出现新的吸收带,并通过色心的转化对这一现象进行了解释。在紫外区和近红外区吸收光谱中,发现随掺杂浓度的升高 220 nm 和 940 nm 附近的吸收带的位置略有移动,提出是由于 Yb³⁺ 离子掺杂引起的晶格结构畸变导致了 Yb:YAG 晶体光谱性质的改变。通过 X 射线衍射对不同掺杂浓度 Yb:YAG 晶体晶胞参数的测定,证实高的掺杂浓度导致 Yb:YAG 晶体发生较大的晶格畸变。在不同掺杂浓度 Yb:YAG 晶体的激光实验中,观察到 Yb³⁺ 离子掺杂浓度影响晶体的激光性能。

关键词 Yb:YAG, Re-F 色心, 吸收光谱, X 射线衍射, 晶格畸变

中图分类号 TN 244 文献标识码 A

Influence of Annealing and Doping on Yb:YAG

QIU Hong-wei, YANG Pei-zhi, ZHONG He-yu,

LI Hong-jun, DENG Pei-zhen, XU Jun, CHEN Wei

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract The UV, visible and IR absorption spectra of annealed and as-grown Yb:YAG grown by Czochralski technique were measured, and some changes of absorption bands and shifts of absorption peaks are observed and discussed. With the disappearance of broad absorption bands of color center at 370 nm and 625 nm, the new absorption band at 254 nm of annealed Yb:YAG is probably the result of change of color center. The little shifts of absorption peaks at 220 nm and 940 nm are regarded as the result of crystal lattice deformation, which was proved by X-ray diffraction. In laser experiment of Yb:YAG crystals, the influence of doping level on laser performance has been observed.

Key words Yb:YAG, color center, absorption spectra, X-ray diffraction, crystal lattice deformation

1 引 言

近年来,随着激光二极管(LD)的发展,掺杂 Yb³⁺ 离子激光材料由于具有很多适于 LD 抽运的优点,如吸收带在 900~1000 nm 范围,能与 InGaAs 半导体抽运源(870~1100 nm)有效耦合,且吸收带较宽,对半导体器件温度控制的要求有所降低;抽运波长与激光输出波长接近,量子效率高达 90%;由于量子缺陷较低(8.6%),材料的热负荷(<11%)仅为掺 Nd³⁺ 同种基质材料的 1/3;不存在激发态吸收

和上转换,光转换效率高;在相对较高的掺杂浓度下也不会出现浓度猝灭等^[1~5],因此此类晶体引起了人们的极大兴趣。Yb:YAG 晶体更由于其良好的热力学、机械加工性能,以及优良的化学稳定性、光谱性能等,对其激光性能的研究也越来越深入。

目前,LD 抽运微片 Yb:YAG 固体激光器是研究热点之一。微片增益介质要求晶体具有高掺杂浓度,但当晶体掺杂浓度增加时,晶体的均匀性、光学性质等很可能发生变化,进而影响到晶体的激光性能。为了观察 Yb:YAG 晶体中的高温退火及高浓度

收稿日期:2001-01-15;收到修改稿日期:2001-04-09

作者简介:邱宏伟(1976.4—),男,山东人,硕士,主要从事激光晶体生长、光谱和激光性能研究。E-mail:qhongwei@163.

掺杂效应,对晶体从紫外区到近红外区的吸收光谱进行了测试,并通过 X 射线粉末衍射实验测定了晶体的晶胞参数。通过不同掺杂浓度 Yb:YAG 晶体的激光实验,观察了高掺杂浓度对激光性能的影响。

2 实验

采用中频感应提拉法(Czochralski technique)生长了不同掺杂浓度的 Yb:YAG 晶体。晶体生长时采用氮气保护,晶体生长方向为 $\langle 111 \rangle$,晶种杆的转速约为 20 r/min,等径生长时提拉速度为 2~3 mm/h。为消除晶体的颜色和应力,在 1600 C 氧气氛下进行退火处理。

对退火前后不同掺杂浓度的样品测量了其可见光区和紫外区吸收光谱,并测量了退火后近红外吸收光谱,测量仪器为 Lambda 9UV/VIR/NIR 分光光度计,测试样品尺寸约为 10 mm×10 mm×4 mm,测量结果如图 2~5 所示。对提拉法生长的 Yb:YAG 和纯的 YAG 的晶格参数进行了测量。实验仪器为 RAX-10 型 X 射线衍射仪,所用波长为 0.1540598 nm, Yb:YAG 晶体的掺杂浓度为 30 at.-%。

不同掺杂浓度 Yb:YAG 晶体的激光实验所用装置如图 1 所示。采用 Ar⁺激光器抽运的钛宝石激光器为抽运源。会聚透镜焦距为 4 cm。激光腔结构为平-平腔,腔镜一面镀 940 nm 增透膜,另一面镀 1053 nm 高反膜,940 nm 增透膜。晶体的输入面镀 1053 nm 和 940 nm 增透膜,另一面镀 1053 nm 和 940 nm 高反膜,输出耦合镜 $T_{1053 \text{ nm}} = 1.18$ 。在这一装置中,腔镜紧贴晶体并固定在热沉板上,热沉板通水冷却。

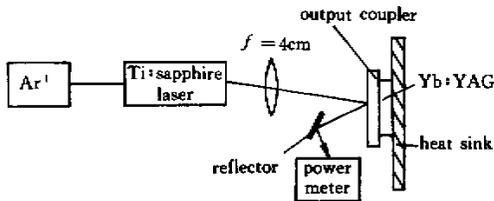
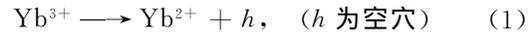


图 1 Yb:YAG 晶体的激光实验示意图

Fig.1 Experimental setup of Ti:sapphire pumped Yb:YAG thin disk laser

3.1 高温退火对 Yb:YAG 晶体中色心的影响

图 2,3 为 Yb:YAG 晶体在可见光和紫外范围内的吸收光谱,其中图 2 为可见光范围的吸收光谱。由图 2 可知,在高温退火前 Yb:YAG 晶体在 370 nm 和 625 nm 处存在宽的色心吸收带^[6]。因为晶体生长过程中采用的原料是高纯的(99.99%),因此杂质离子可能不是 Yb:YAG 晶体中色心的形成原因。在还原气氛下(N₂ 保护气体)生长 Yb:YAG 晶体的过程中,由于缺氧,一方面使 Yb:YAG 晶体中极易形成大量氧离子空位,另一方面使 Yb³⁺ 离子还原为 Yb²⁺ 离子而形成负电中心。氧离子空位俘获电子,形成了 F 心。文献[7]认为若将这一吸收带归结于纯 F 心吸收,则其能量稍低,并认为 Yb:YAG 晶体中色心的形成还与 Yb³⁺ 离子的变价有关,其形成机理为



由此形成稀土离子(Yb³⁺ 离子)微扰的 F 心,即 Re-F 心。

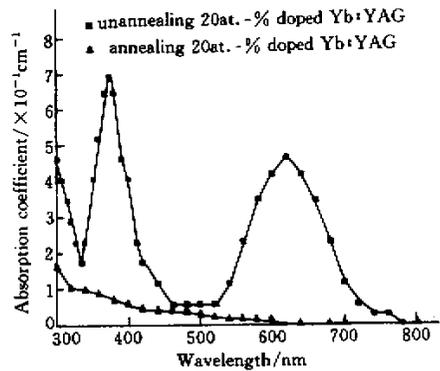


图 2 Yb:YAG 晶体的色心吸收带

fig.2 Absorption spectra of color center in Yb:YAG boules

Yb:YAG 晶体在高温氧气氛条件下退火后,晶体由蓝绿色变为无色,上述两处色心吸收带同时消失(图 2)。图 3(a),(b)分别为退火前后不同掺杂浓度 Yb:YAG 晶体的紫外吸收光谱,可以看出高温氧气氛退火导致晶体在紫外区的吸收发生了变化,退火后在波长 254 nm 附近出现了吸收带。图 4 为 2.5 at.-% 掺杂的 Yb:YAG 晶体退火前后的紫外吸收光谱,可以看到,退火后 Yb:YAG 晶体在紫外区吸收谱 240~280 nm 间出现了新的吸收带。由于这一吸收带伴随 370 nm 和 625 nm 处色心吸收带的消失而产生,故我们认为 254 nm 处的吸收带可能与色心的转变有关,即色心经过高温退火并没有完全

3 结果与讨论

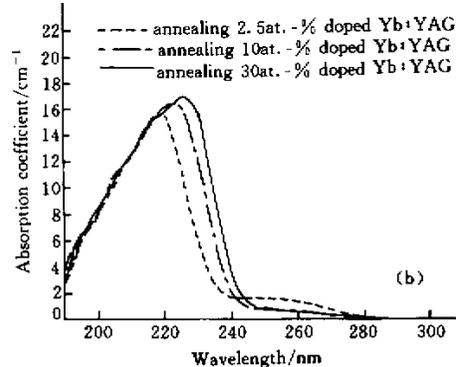
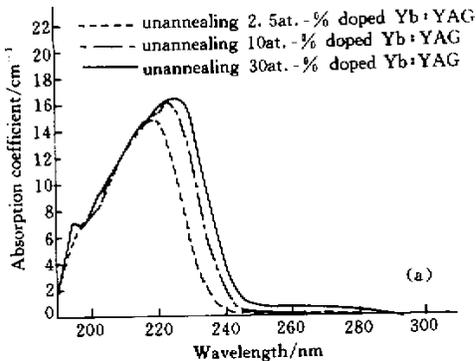


图 3 未退火(a)和退火后(b) Yb:YAG 晶体紫外吸收光谱

Fig. 3 UV absorption spectra of Yb:YAG without annealing (a) and annealed (b)

消失而是发生了能级结构的转化。

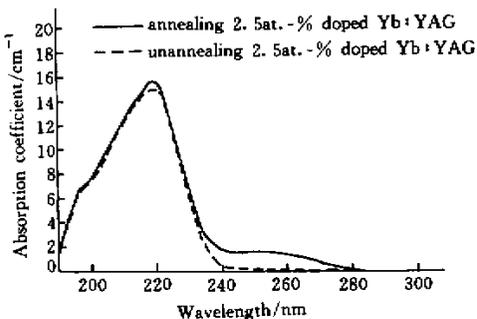


图 4 退火前后 2.5 at.-% 掺杂的 Yb:YAG 晶体的紫外吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of As-grown and annealed Yb:YAG (2.5 at.-% doped)

在 Yb:YAG 晶体中,伴随 Yb³⁺ 离子掺杂浓度的增加,杂质离子的浓度也将增加。而退火后不同掺杂浓度 Yb:YAG 晶体的紫外吸收光谱(图 3(b))表明,254 nm 处在退火后产生的吸收带其吸收系数随

掺杂浓度的增加并没有增加,因此转化后的色心很可能与杂质无关。考虑到退火气氛为氧气氛,我们认为 Yb:YAG 晶体中 Re-F 色心的转化可能与 Yb²⁺ 离子在高温氧化条件下的价态变化有关。退火后, Yb²⁺ 离子转化为 Yb³⁺ 离子,导致稀土离子微扰的 F 色心发生了转变。目前,对紫外区 254 nm 处退火后新出现的吸收带还有待于进一步研究。

3.2 Yb³⁺ 离子掺杂浓度对 Yb:YAG 晶体吸收光谱的影响

Yb:YAG 晶体生长中的分凝系数约为 1,对 Yb:YAG 晶体近红外吸收光谱(如图 5 所示)的测定也说明测试样品的实际掺杂浓度与生长时的掺杂浓度接近,高掺杂浓度的样品达到了比较高的实际掺杂浓度。

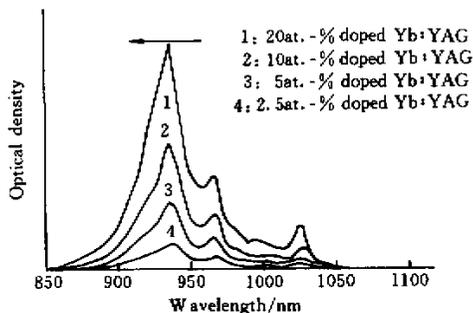


图 5 不同掺杂浓度 Yb:YAG 晶体的吸收光谱

Fig. 5 Intrinsic absorption spectra of Yb³⁺ in YAG crystal with the Yb³⁺ concentration from 2.5 at.-% to 20 at.-%

对比不同浓度样品的紫外吸收光谱(图 3(a), (b)),可以看到退火前后 Yb:YAG 晶体在 220 nm 附近存在强吸收,此吸收带随着 Yb³⁺ 离子掺杂浓度的增加其吸收系数变化不大,吸收带的峰值随掺杂浓度增加向长波方向移动。由于 YAG^[8] 及 Nd:YAG^[9] 晶体在此处同样存在强吸收,并且 Yb:YAG 晶体此处的吸收峰强度在退火前后变化不大,随晶体掺杂浓度的增加变化也不大,故认为这一吸收带可能与 YAG 晶体基质吸收有关,即可能为基质晶体中缺陷被捕获引起的。其峰值随掺杂浓度的改变可能是掺杂引起的晶格畸变引起的。

图 6 表示 Yb:YAG 晶体中 Yb³⁺ 离子在 940 nm 附近的吸收峰随晶体掺杂浓度的改变而发生的变化。可以看出,随着掺杂浓度升高 Yb:YAG 晶体在 940 nm 处的吸收峰向短波方向移动。并且,当 Yb³⁺ 离子掺杂浓度高于 10 at.-% 时,波长降低的幅度明显大于低浓度掺杂。Yb:YAG 晶体中 Yb³⁺ 离

子这一主吸收峰波长随掺杂浓度的移动,同样可能是由于杂质掺杂引起的晶格畸变而产生的。晶格畸变导致 Yb^{3+} 离子所处十二面体对称性的改变,从而加大了 Yb^{3+} 的能级分裂。当高掺杂时这种影响尤其明显。

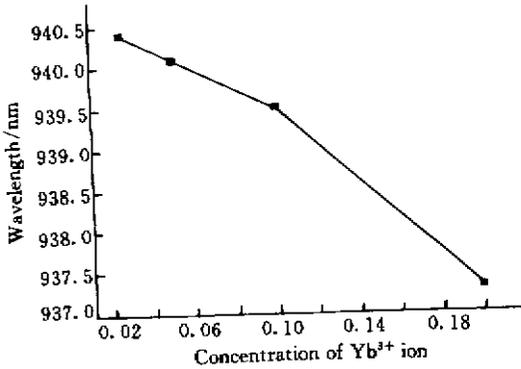


图 6 Yb:YAG 晶体 940 nm 处吸收峰波长与 Yb^{3+} 离子掺杂浓度的关系

Fig. 6 Relationship between the wavelength of absorption peak at about 940 nm and concentration of Yb^{3+} ion

在高掺杂 Yb:YAG 和纯 YAG X 射线衍射测定晶胞参数的对比实验中(如图 7 所示),我们发现高的掺杂浓度的确导致了晶体的晶胞参数发生变化。对比样品纯 YAG 的晶胞参数 $a = 1.2005 \text{ nm}$,这与从 PDF 卡片所查得的 1.2008 nm 基本相符,而掺杂浓度为 30 at.-% 的 Yb:YAG 晶体晶胞参数 $a = 1.1978 \text{ nm}$,晶胞参数发生了较大改变。晶胞参数的变化说明 Yb^{3+} 离子的掺杂,导致 Yb:YAG 晶体的晶格发生畸变。

由此可见,随着掺杂浓度的增加,Yb:YAG 晶体中 Yb^{3+} 离子在 940 nm 附近主吸收峰(通常为抽运波长)的移动足以导致激光实验中效率的降低。

3.3 Yb^{3+} 离子掺杂浓度对 Yb:YAG 晶体激光性能的影响

在相同的实验条件下,观察了 Yb^{3+} 离子的掺杂浓度对 Yb:YAG(厚度为 1 mm)晶体激光性能的影响,实验结果如表 1 所示。可以看到,随着 Yb^{3+} 离子掺杂浓度的升高,Yb:YAG 激光输出的斜率效率

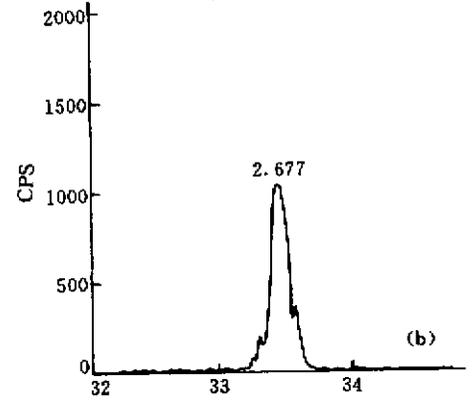
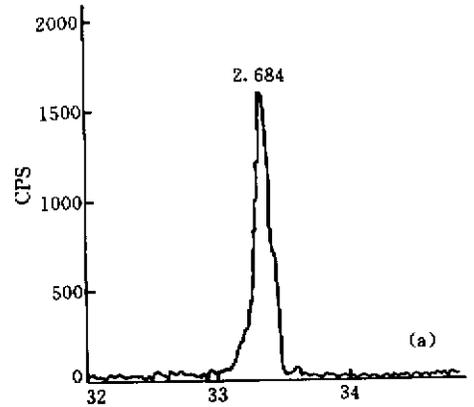


图 7 (a) 纯 YAG 晶体的 X 射线衍射;
(b) 高掺杂浓度 Yb:YAG 晶体的 X 射线衍射
Fig. 7 (a) X-ray diffraction of pure YAG;
(b) X-ray diffraction of high-doped Yb:YAG

和外推阈值功率并未呈现出单一的变化趋势。在较低的掺杂浓度下(小于 10 at.-%),随着掺杂浓度的升高,Yb:YAG 晶体的激光效率增加,同时激光阈值变小。这可能是由于在低掺杂浓度时,随着 Yb^{3+} 离子掺杂浓度增加增益同时增加所致。而当晶体掺杂浓度较高时(20 at.-%),由于高掺杂导致 Yb:YAG 晶体的一些性质发生改变,如吸收波长发生漂移等,导致 Yb:YAG 晶体的激光性能降低。因此,对于 Yb:YAG 晶体, Yb^{3+} 离子的掺杂浓度影响了晶体的激光性能,过高的 Yb^{3+} 离子掺杂浓度可能导致晶体激光效率的降低和激光阈值的增加。

表 1 不同掺杂浓度 Yb:YAG 晶体的激光性能

Table 1 Laser performance of Yb:YAG crystals with different Yb^{3+} doping level

Thickness /mm	Yb^{3+} concentration	$P_{\text{abs}} / \text{mW}$	$P_{\text{out}} / \text{mW}$	$\eta / \%$	Extrapolated Threshold/mW
1.0	5 at.-%	784	110	19	205
	10 at.-%	792	206	32	148
	20 at.-%	784	138	26	253

4 结 论

通过对 Yb:YAG 晶体紫外、可见光区吸收光谱的分析,我们认为 Yb:YAG 晶体中的 Re-F 色心在经过高温氧化气氛退火之后并没有消失,只是吸收带发生了转移。对 Yb:YAG 晶体紫外和红外吸收光谱的变化,分别通过 Yb³⁺ 掺杂导致的晶格畸变及由晶格畸变引起的 Yb³⁺ 离子能级分裂增大作了解释。在相同条件下的激光实验中,观察到掺杂浓度影响了 Yb:YAG 晶体的激光性能。研究表明,Yb³⁺ 离子掺杂浓度的改变导致了晶体光谱性质的变化,进而可能影响晶体光谱和激光性能。这给 Yb:YAG 晶体高浓度掺杂的优化方向提供了参考。

参 考 文 献

- 1 William F. Krupke, L. L. Chase. Ground-state depleted lasers: principles, characteristics and scaling [J]. *Optical and Quantum Electronics*, 1990, (22):S1~S22
- 2 T. Y. Fan. Optimizing the efficiency and stored energy in quasi-three-level lasers [J]. *IEEE J. Quantum*

- Electron.*, 1992, **28**(12):2692~2697
- 3 Laura D. DeLoach, Stephen A. Payne, L. L. Chase *et al.*. Evaluation of absorption and emission properties of Yb³⁺ doped crystals for laser applications [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1993, **29**(4):1179~1191
- 4 Raymond J. Beach. CW theory of quasi-three level end-pumped laser oscillators [J]. *Opt. Comm.*, 1996, **123**:385~393
- 5 A. Giesen, H. Hügel, A. Voss *et al.*. Scalable concept for diode-pumped high-power solid-state lasers [J]. *Appl. Phys. B*, 1994, **58**(5):365~372
- 6 Hongbing Yin, Peizhen Deng, Fuxi Gan. Defects in YAG:Yb crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(7):3825~3828
- 7 Hongbing Yin, Peizhen Deng, Junzhou Zhang *et al.*. Color center in Yb:YAG crystals [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(2):247~249 (in Chinese)
- 8 M. Bass, A. E. Paladino. Color centers in yttrium gallium garnet and yttrium aluminum garnet [J]. *J. Appl. Phys.*, 1967, **38**(7):2706~2709
- 9 Cheng Li, Yuhui Cao. Color center in YAG:Nd crystals and their influence on the laser characteristics [J]. *Laser & Infrared* (激光与红外), 1993, **23**(6):7~11 (in Chinese)