

文章编号: 0258-7025(2003)08-0709-04

高温 H₂ 退火对 Yb:YAG 晶体 光谱性能的影响

徐晓东, 赵志伟*, 宋平新, 邓佩珍, 司继良, 周国清, 徐 军

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 研究了不同掺杂浓度的 Yb:YAG 晶体氢气退火前后的色心吸收,发现随着 Yb₂O₃ 浓度的增加,色心浓度并不增加。测量了退火前后不同浓度晶体的荧光光谱和荧光寿命,指出低浓度掺杂时,色心对发光强度和荧光寿命没有猝灭作用,只有在掺杂浓度大于 10 at.-%时,色心吸收的加强对发光强度和荧光寿命才有明显猝灭作用。

关键词 人工晶体; Yb:YAG 晶体; 色心; 荧光寿命; 浓度猝灭

中图分类号 TN 244; O 433.5 **文献标识码** A

Influence of H₂-annealing on Spectroscopy Performances of Yb³⁺ doped YAG Crystals

XU Xiao-dong, ZHAO Zhi-wei, SONG Ping-xin,

DENG Pei-zhen, SI Ji-liang, ZHOU Guo-qing, XU Jun

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

Abstract The color center absorption properties of as-grown and H₂-annealing Yb:YAG with different Yb³⁺ doped concentration have been studied, and its concentration is not consistent with doping concentration of Yb₂O₃. The fluorescence spectra and fluorescence lifetime of Yb:YAG are measured. It is only when the doped concentration more than 10at.-% that the color center has a evident quenching effect on fluorescence intensity and fluorescence lifetime of Yb:YAG.

Key words synthetic crystal; Yb:YAG crystal; color center; fluorescence lifetime; concentration quenching

1 引言

目前,在 LD 抽运的激光材料研究中,掺 Yb³⁺ 激光材料引起了人们极大的兴趣^[1~3]。Yb³⁺ 激活离子能级结构简单,电子构型为 4f¹³,仅有两个电子态,即基态²F_{7/2}和激发态²F_{5/2},两者的能量间隔约为 10 000 cm⁻¹,在晶体场作用下,产生斯托克分裂,分别分裂为 4 个和 3 个子能级,形成准三能级的激光运行机制。Yb³⁺ 高的量子效率和掺杂浓度,低的热损耗,且无激发态吸收和交叉弛豫,使其较 Nd³⁺ 离子更适应于 LD 抽运下的激光工作。与其他的掺 Yb³⁺ 晶体相比, Yb:YAG 晶体被认为是最有前途

的晶体之一,这是由于其适合 LD 抽运的宽的吸收峰,相对大的受激发射截面,高的热导率以及较易生长高质量的晶体^[4]。美国劳伦斯·里弗莫尔国家实验室(LLNL)预言掺 Yb³⁺ 晶体激光器的输出功率将达到 10 kW,因而是惯性约束受控核聚变驱动器的一种非常有实用价值的工作物质^[5]。

本文对不同浓度退火前后的 Yb:YAG 晶体进行了吸收光谱、发射光谱以及荧光寿命的测量,研究了色心吸收随浓度的变化,以及色心对 Yb:YAG 晶体发光强度和荧光寿命的影响。

收稿日期:2003-01-20;收到修改稿日期:2003-02-25

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)资助项目(2002AA311030)。

作者简介:徐晓东(1979—),男,江苏省人,博士,主要从事激光晶体生长、光谱和激光性能的研究。E-mail:xdxu79@sina.com

* 通信联系人, E-mail:zzw8006@sina.com;zzw@siom.ac.cn

2 实 验

2.1 晶体生长

Yb:YAG 晶体是采用中频感应提拉法生长的,生长方向 $\langle 111 \rangle$,充以氮气保护。Yb³⁺离子的掺杂浓度分别为 5,10,15,20,25 (at.-%)。生长出来的晶体为蓝绿色。经过 1350℃ H₂ 气氛退火 12 h 后,晶体的颜色进一步加深。

2.2 吸收与发射光谱测定

实验所用样品经 X 射线定向后,垂直于 $\langle 111 \rangle$ 方向切割,样品经粗、细磨和抛光,厚度为 1 mm。所有的光谱测试均在室温下进行,吸收光谱测量所用的仪器是 JASCO V-570 UV/VIS/NIR 光谱仪。荧光光谱和荧光寿命的测试用 TRIAX 550 型荧光光谱仪,激光波长为 940 nm,V-1050F 100 MHz 型示波器用来观察和记录信号。

3 结果与讨论

3.1 H₂ 退火对 Yb:YAG 晶体中色心的影响

从中频感应提拉炉中取出的 Yb:YAG 毛坯呈淡蓝绿色,存在宽的色心吸收带,中心波长位于 375 nm 和 625 nm。经过高温氧气退火后,晶体变为无色,色心已完全消除。此色心被认为与 Yb²⁺ 有关^[6]。为了探索色心形成机制以及研究色心对晶体发光和其荧光寿命的影响,采取了高温 H₂ 还原气氛对 Yb:YAG 退火。

Yb:YAG 晶体退火前后的吸收光谱见图 1。在 250~800 nm 波长范围内,未退火的晶体存在两个明显的吸收带,分别位于 375 nm 和 623 nm 附近。经过高温氢气退火后,两处的吸收强度加强,其中掺杂 25

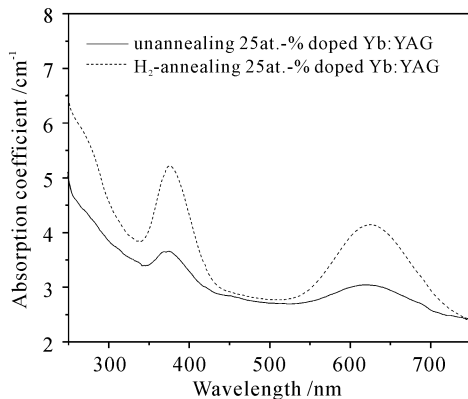


图 1 H₂ 退火前后 Yb:YAG 晶体的色心吸收光谱
Fig. 1 Absorption spectra of color centers in the unannealing and H₂-annealing Yb:YAG crystals

at.-% 的样品在 375 nm 处的吸收系数从 3.64 cm⁻¹ 增加到 5.20 cm⁻¹。并且吸收峰位置向长波方向移动,即发生了“红移”。在 Yb²⁺:YAG 晶体中也存在这样的两个吸收带^[7],故认为此吸收带与 Yb²⁺ 离子有关。晶体在高纯氮的惰性气氛中生长,外界缺氧,故晶体中的 O 以 O₂ 的形式扩散到外界,使得金属离子过剩,形成氧空位。氧空位带负电,这些电子不同于一般的自由电子,它们是被束缚在空位周围的准自由电子。这种电子与附近的 Yb³⁺ 离子相联系,Yb³⁺ 离子就变成了 Yb²⁺ 离子。H₂ 退火,外界气氛严重缺氧,故晶体中氧离子继续扩散到外界,使得此处的吸收系数增加。375 nm 处的吸收带是由于晶体中 Yb²⁺ 离子的 $f \rightarrow d$ 跃迁引起的,而 630 nm 处的吸收带为晶体中的 Re-F 色心所致^[8]。

文献[6,8]也报道了 Yb:YAG 晶体在 375 nm 和 623 nm 附近的色心吸收,他们认为在未退火的样品中,此处的吸收随着掺杂浓度的增加而增加,但是未对氢气退火的样品进行研究。我们的研究表明退火前后这两处的吸收并不随 Yb 离子浓度的增加而增加,这与生长环境的真空度以及退火气氛有关,如图 2 和图 3 所示。从图 2 还可以看出,掺杂为 5 at.-% 的样品看不到明显的色心吸收峰,这可能是样品中 Yb 离子掺杂很少,转化为二价的离子在吸收光谱检测的范围之外有关。其他掺杂浓度样品在 375 nm 处的吸收系数从 3.21 cm⁻¹ 到 3.81 cm⁻¹ 不等。

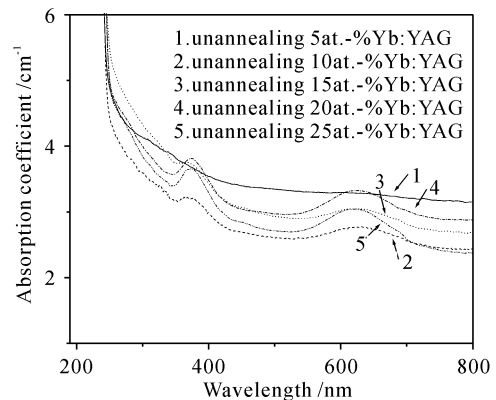


图 2 不同掺杂浓度未退火 Yb:YAG 晶体的色心吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of color centers in the unannealing Yb:YAG crystals with different Yb ion concentration

3.2 H₂ 退火对 Yb:YAG 晶体发射光谱和荧光寿命的影响

图 4(a),(b)分别为室温下低浓度和高浓度掺杂

YAG 晶体的发射光谱。与 Nd:YAG 晶体在 1064 nm 处的发射线宽仅为 0.4 nm 相比, Yb:YAG 晶体有较宽的发射光谱, 这就允许短脉冲的产生和宽的波长调谐^[9]。Yb:YAG 已经实现了飞秒激光输出, 并且可以在 1016~1062 nm 光谱范围内实现波长调谐。氢气退火后, 低浓度 Yb:YAG 晶体荧光强度变化不大, 但是高浓度的 Yb:YAG 晶体的荧光强度却下降了 60%。这与表 1 中低浓度 Yb:YAG 晶体氢气退火前后荧光寿命基本不变, 而高浓度 Yb:YAG 晶体氢气退火前后荧光寿命下降很快是一致的。

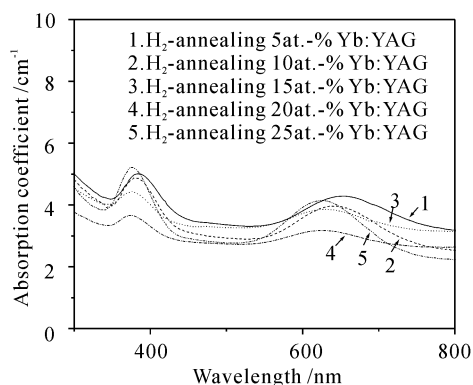


图 3 不同掺杂浓度 H₂ 退火 Yb:YAG 晶体的色心吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of color centers in the H₂-annealing Yb:YAG crystals with different Yb ion concentration

表 1 不同掺杂浓度下 Yb:YAG 晶体的吸收系数和荧光寿命

Table 1 Absorption coefficient and fluorescence lifetime of Yb:YAG crystals with different Yb ion concentration

Sample No.	Concentration ($\times 10^{20}$ Yb ³⁺ /cm ³)	Absorption coefficient at 940 nm/cm ⁻¹	Fluorescence lifetime/ms	
			unannealing	H ₂ -annealing
1	7.38	7.75	1.45	1.45
2	14.72	12.21	1.37	0.95
3	22.34	16.73	1.10	0.80
4	29.23	20.38	0.70	0.60
5	37.78	25.35	0.52	0.27

从表 1 还可以看出, 不论氢气退火与否, 随 Yb 离子掺杂浓度的增加, Yb:YAG 晶体的荧光寿命变短。在未退火的 Yb:YAG 晶体中, 掺杂浓度大于 15 at.-% 的 Yb:YAG 晶体样品存在严重的浓度猝灭效应; 氢气退火后, 掺杂浓度大于 10 at.-% 的 Yb:YAG 晶体样品就存在着浓度猝灭效应, 其中掺杂浓度为 25 at.-% 的样品的荧光寿命下降了 80%。这主要是因为, 随着 Yb 离子浓度增加, Yb 离子间的偶极相互作用, 存在合作上转换^[10]。合作上转换的存在使得上能级离子寿命降低, 浓度越高, 寿命越

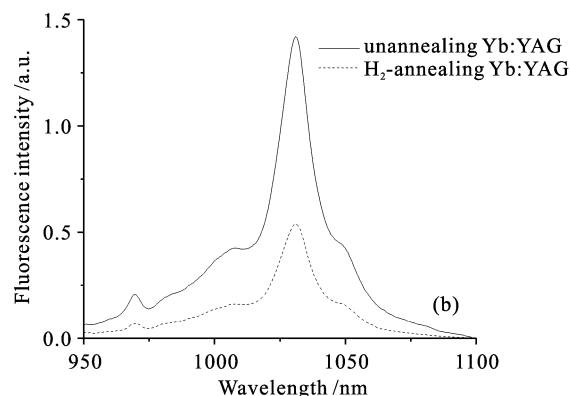
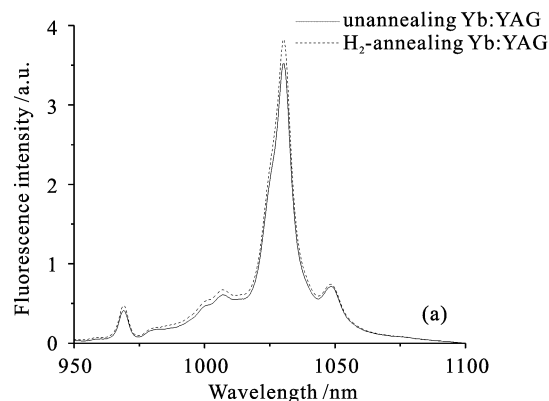
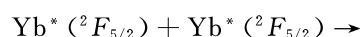


图 4 室温下 Yb:YAG 晶体的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of Yb:YAG at room-temperature (a) 5 at.-%; (b) 25 at.-%

短。在荧光光谱的测试中, 我们所观察到的绿色荧光即“合作发光”。具体过程如下



所发出的光子能量约为单离子发光能量的两倍。另外, 高浓度掺杂时, Yb 离子分离减少, 使得离子能量迁移变得可能, 当激发猝灭在缺陷(色心, OH⁻ 根和各种点缺陷)位置时, 寿命下降^[11]。

低浓度 Yb:YAG 晶体氢气退火后, 色心吸收加强, 但是并没有看到荧光寿命降低。由此可见, 低浓

度掺杂、色心的存在不会导致荧光猝灭效应。只有当掺杂浓度大于 10 at.-% 时,色心吸收的加强将会导致荧光寿命的下降。我们认为 Yb^{2+} 及由此引起的色心对荧光寿命的猝灭并不是单独起作用的,只有当掺杂浓度增加(大于 10 at.-%)时, Yb^{3+} 离子能量迁移,激发猝灭在色心位置,导致浓度猝灭。

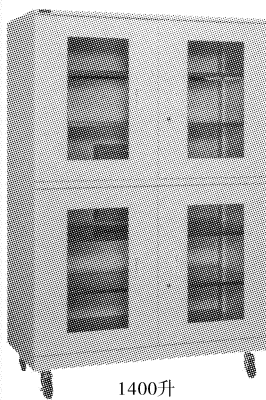
4 结 论

本文对 $\text{Yb}:\text{YAG}$ 晶体 H_2 退火前后的色心吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命进行了系统的研究。发现,色心浓度并不随 Yb 掺杂浓度的增加而增加。氢气退火后,低浓度 $\text{Yb}:\text{YAG}$ 晶体样品的发光强度和荧光寿命基本不变,只有当掺杂浓度大于 10 at.-% 时,色心吸收的加强对发光强度和荧光寿命有明显猝灭作用。

参 考 文 献

- 1 Laura D. DeLoach, Stephen A. Payne, L. L. Chase *et al.*. Evaluation of absorption and emission properties of Yb^{3+} doped crystals for laser applications [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1993, **29**(4):1179~1191
- 2 Hans W. Bruesselbach, David S. Sumida, Robin A. Reeder *et al.*. Low-heat high-power scaling using InGaAs-diode-pumped $\text{Yb}:\text{YAG}$ lasers [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 1997, **3**(1):105~116
- 3 W. F. Krupke. Ytterbium solid-state lasers—the first decade [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2000, **6**(6):1287~1297
- 4 P. Lacovara, H. K. Choi, C. A. Wang *et al.*. Room-temperature diode-pumped $\text{Yb}:\text{YAG}$ laser [J]. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(14):1089~1091
- 5 S. A. Payne, R. J. Krupke. A glimpse into the laser crystal ball [J]. *Opt. & Photonics News*, 1996, **7**(8):31~35
- 6 Yin Hongbing, Deng Peizhen, Zhang Junzhou *et al.*. Color centers in $\text{Yb}:\text{YAG}$ crystals [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(2):247~249 (in Chinese)
- 7 M. Henke, J. Perbon, S. Kück. Preparation and spectroscopy of Yb^{2+} -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 and LiBaF_3 [J]. *J. Luminescence*, 2000, **87~89**:1049~1051
- 8 Yang Peizhi, Deng Peizhan, Yin Zhiwen. Concentration quenching in $\text{Yb}:\text{YAG}$ crystal [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 1999, **20**(12):325~329 (in Chinese)
- 9 C. Hönninger, R. Paschotta, M. Graf *et al.*. Ultrafast ytterbium-doped bulk lasers and laser amplifiers [J]. *Appl. Phys. B*, 1999, **69**:3~17
- 10 Lei Ning, Jiang Zhonghong. Concentration quenching mechanism in Yb^{3+} doped solids [J]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1995, **A22**(11):857~860 (in Chinese)
- 11 Falgun D. Patel, Eric C. Honea, Joel Speth *et al.*. Laser demonstration of $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YbAG) and materials properties of highly doped $\text{Yb}:\text{YAG}$ [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 2001, **37**(1):135~144

• 广告 •



1400升

光学器材防潮防霉防氧化必备 卡特曼常温自动干燥箱

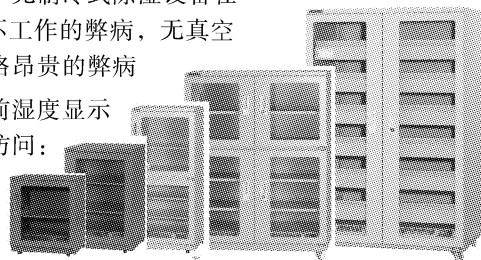
高可靠
全自动
免维护

常温自动干燥,全年高效除湿,无制冷式除湿设备在气温 25°C 效果不佳, 20°C 以下不工作的弊病,无真空干燥箱使用不便,噪音大,价格昂贵的弊病
箱内湿度设定,智能控制,当前湿度显示
规格多种,欢迎垂询,详情请访问:

www.autodry.net

中外合资

卡特曼(成都)电子有限公司



54升

70升

105升

320升

470升

成都市均隆街59号 邮编:610021 电话:028-84463888 传真:028-84457827