

文章编号: 0258-7025(2004)06-0669-04

准分子激光对钛宝石辐照作用的研究

蒋成勇, 周国清, 徐 军, 邓佩珍, 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 采用波长为 193 nm 的 ArF 准分子激光对钛宝石进行辐照, 对比辐照前后的吸收光谱, 218 nm 处的吸收增加幅度明显大于 193 nm 和 266 nm 的吸收峰。通过对不同品质因素(FOM)值样品在 420 nm 处的荧光强度检测, 发现 FOM 值随荧光强度减小而增大, 对比钛宝石样品在准分子激光辐照前后的 420 nm 荧光谱, 可以发现荧光强度明显降低。在检测样品的电子顺磁共振(EPR)谱后发现, Ti^{3+} 离子的电子顺磁共振信号在辐照后强度明显增强。表明钛宝石在准分子激光辐照过程中有 Ti^{4+} 离子向 Ti^{3+} 离子转变趋势。

关键词 激光技术; 钛宝石; 准分子激光; 吸收谱; 荧光谱; 电子顺磁共振谱

中图分类号 TN 248.2⁺2; TN 244; O 433.5 **文献标识码** A

Effect of Irradiation on Ti-Doped Sapphire by Excimer Laser

JIANG Cheng-yong, ZHOU Guo-qing, XU Jun, DEN Pei-zhen, GAN Fu-xi

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

Abstract Ti-doped sapphire crystals were irradiated by the argon fluoride (ArF) excimer laser. Comparing the spectra before and after irradiation, the increasing of absorption spectrum peak at 218 nm is much larger than that at 193 nm and 266 nm. Fluorescence spectra of different figure of merit (FOM) samples at 420 nm were measured, and the results indicated that fluorescence intensity decreased with increasing the FOM. The fluorescence intensity of samples at 420 nm decreased after the excimer laser irradiation. In the EPR spectrum of the Ti-doped sapphire, the intensity of the Ti^{3+} signal increased after the irradiation. All results indicated that Ti^{4+} ions changed to Ti^{3+} ions during the irradiation of the excimer laser.

Key words laser technique; Ti-doped sapphire; excimer laser; absorption spectrum; fluorescence spectrum; electron paramagnetic resonance spectrum

1 引 言

在不同辐照条件下材料结构变化, 特别是采用适当辐照源对材料进行辐照改性已成为研究的一个热点。目前采用的辐照源多为高速粒子流及高能射线, 此类辐照虽然效果明显, 但大都会使材料内部产生色心等缺陷, 其实质是使材料产生损伤。而采用适当的辐照条件使材料的性能提高则更具有应用价值。

掺钛蓝宝石($Ti: Al_2O_3$)自从 20 世纪 80 年代首次报道其激光作用以来, 发展到今天, 已经成为使用最多的可调谐固体激光器的激光材料。其突出的优

越性是具有很宽的调谐范围。通过对蓝绿波段吸收区的激发, 可以使钛宝石在 600~1050 nm 处产生荧光, 其峰值为约在 750 nm 处。此处钛宝石的氧化铝基质具有热导率非常高、化学性质异常稳定、结构非常坚固等特点^[1]。

对于一般的光学材料, 材料对光的吸收随波长的减小而增大, 特别是对于紫外波段有较强的吸收, 目前人们大多使用氙闪光灯进行辐照, 而对激光辐照改性的研究相对较少。本实验采用 193 nm 的准分子激光对钛宝石样品进行辐照, 对比辐照前后的光谱及电子顺磁共振(EPR)谱的变化, 并对其结果进行了讨论。

收稿日期: 2003-03-20; 收到修改稿日期: 2003-04-17

作者简介: 蒋成勇(1975—), 男, 辽宁沈阳人, 中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事晶体材料缺陷的研究。E-mail: conan75@21cn.com

2 实 验

实验用的样品为电阻加热温梯法 (temperature gradient technique, TGT) 生长的钛宝石晶体, 样品经过还原退火处理, 呈紫红色状, 表面垂直 c 轴, 方向误差 $< 10'$, 尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, 并经过光学检测抛光。

实验所采用的激光器为 ASX-750 型 ArF 准分子激光器, 工作频率为 15 Hz, 脉冲宽度为 17 ns, 输出激光波长为 193 nm。激光光束经聚集后, 光斑尺寸约为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。单发脉冲的能量约为 120 mJ/cm^2 。辐照时样品表面垂直于激光束, 经 5×10^4 发激光脉冲的照射。

样品的吸收光谱及荧光光谱分别采用 JASCO V-570 UV/VIS/NIR 光谱仪和 JASCO FP-6500 荧光光谱仪在室温下检测, 其中吸收光谱的测试波长范围为 $190 \sim 1000 \text{ nm}$ 。荧光光谱测量波长为 $200 \sim 750 \text{ nm}$ 。顺磁共振谱是采用 ER200D-SRC 型电子顺磁共振谱仪进行检测, 测试温度为室温, 方向为样品表面垂直磁场 H 。微波功率为 20 mW, 中心磁场 $25 \times 10^{-2} \text{ T}$, 扫宽 $50 \times 10^{-2} \text{ T}$, 调制频率为 100 kHz。

3 结果与分析

钛宝石在经过准分子激光辐照前后的紫外-可见-近红外的吸收谱如图 1 所示, 在紫外区共发现三个吸收峰, 分别为 193 nm, 218 nm 及 266 nm。在经过准分子激光辐照后, 除 193 nm, 218 nm 及 266 nm 处的吸收峰增强以外, 其他波长的吸收与辐照前的吸收基本上完全重合, 而三个吸收峰中, 以 218 nm 处的吸收峰最为明显。

对于钛宝石的紫外区的吸收峰产生的原因目前有不同的说法, 人们通过离子团簇 (cluster) 电子状态的自适应场计算来模拟 Al_2O_3 的 F^+ 型色心, 其团簇包括一个氧空位和一个捕获的电子, 以及相邻的四个 Al^{3+} 离子和十二个 O^{2-} 离子, 通过计算的能级, 预测其吸收峰位置分别在 4.7, 5.5, 5.7, 6.0 和 6.1 eV (即 264, 225, 217, 206 及 203 nm), 并在电子辐照及中子辐照纯的 Al_2O_3 晶体时, 发现了 4.86, 5.4, 5.55 及 6.3 eV (即 263, 229, 223 及 196 nm) 的吸收峰, 并将其归结于 F^+ 心。Wei Chen 等在提拉法生长的钛宝石吸收谱中发现了 187.5, 193.8, 212.5, 217.9 及 250.9 nm 的弱吸收峰也归结于晶

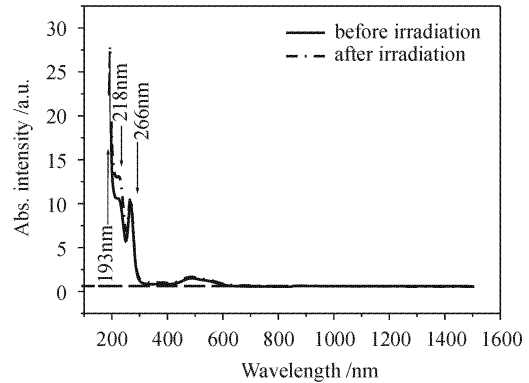


图 1 钛宝石辐照前后的紫外-可见-近红外的吸收谱
Fig. 1 UV-VIS-NIR absorption spectra of Ti-doped sapphire before and after irradiation

体内的色心^[2]。本实验中除了超出测量范围的 187 nm 吸收峰以及可能被湮没的 250 nm 吸收峰外, 其他的 193 nm, 218 nm 及 266 nm 吸收峰与以上的报道相一致。如果在准分子辐照过程使晶体中色心浓度增加, 则以上三个吸收峰均应增大, 但对比辐照前后的吸收谱可以看出: 三个吸收峰中, 以 218 nm 处的吸收峰增加最为明显, 而其他两个吸收峰的变化并不明显。所以对于 218 nm 吸收峰产生原因并不完全是由一种色心引起的, 很可能与 Ti 离子有关。

钛宝石的品质因数 (FOM) 值是激光晶体性能的一个重要参数, 定义为中心吸收系数与中心发射波长系数之比。对于钛宝石晶体, 品质因数值为 490 nm 吸收波长的吸收系数 $\alpha_{490 \text{ nm}}$ 与 800 nm 的吸收系数 $\alpha_{800 \text{ nm}}$ 之比。品质因数值越大, 晶体的光增益越高^[3]。此外, 品质因数值也体现出钛宝石样品中 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 浓度之比。

图 2 为钛宝石经准分子辐照前后 420 nm 处荧光的激发谱和发射谱。可以看出经过辐照后, 激发谱和发射谱的位置及谱线形状没有发生明显变化, 但经过辐照后激发谱和发射谱强度都有所降低。为了确定 420 nm 荧光强度与 Ti 离子之间的关系, 对三种不同品质因数值钛宝石样品的 420 nm 荧光谱进行了检测, 如图 3 所示。可以看到随着品质因数值的增大荧光强度逐渐减小, 而品质因数值的增大意味着 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 的浓度比值增大。

早在 1985 年人们就发现钛宝石在 420 nm 的蓝光发射带, 并对其进行了不同温度下荧光寿命及偏振下的荧光强度研究, 但对此荧光峰产生的根本原因大致上有三种不同的说法, 一是认为由于 Ti^{4+} 离子的跃迁; 二是认为 F 或 F^+ 类色心造成了此类荧

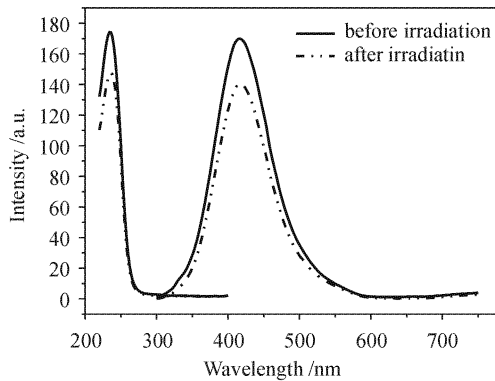


图 2 钛宝石辐照前后激发谱及发射谱

Fig. 2 Excitation and emission spectra of Ti-doped sapphire before and after irradiation

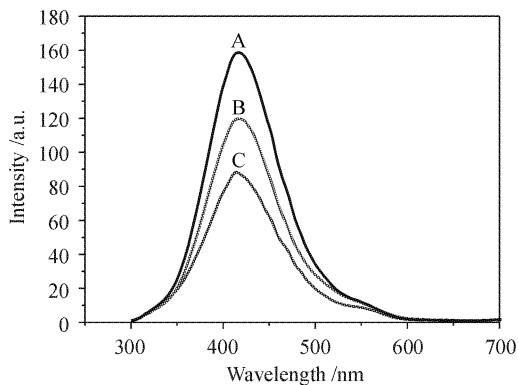


图 3 室温下不同 FOM 值的钛宝石荧光发射谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of different FOM Ti-doped sapphire samples at room temperature
A: FOM=48; B: FOM=102; C: FOM=200

光,而色心的形成又与 Ti^{4+} 有关;三是认为这一荧光是由色心与 Ti^{4+} 共同形成的^[4~6]。虽然最终的荧光起源没有确定,但从中可以看出都与 Ti^{4+} 的浓度有关。由品质因数与荧光强度的关系及荧光起源可知,钛宝石样品经准分子激光辐照后 420 nm 处荧光强度降低表明样品中 Ti^{4+} 离子浓度降低, Ti^{3+} 离子浓度增大。

图 4 为钛宝石经准分子激光辐照前后的电子顺磁共振谱,参照 E. Larry 对钛宝石电子顺磁共振的研究结果可知 35×10^{-2} T 附近的信号峰对应 Ti^{3+} 离子^[7]。从本实验结果中可以看出,钛宝石在经过准分子激光辐照后,该信号强度有明显增加,表明 Ti^{3+} 浓度增大。这与前面所述的样品经准分子激光辐照后 420 nm 荧光强度减弱的结果相符合。

由于辐照过程中 Ti 的浓度不可能发生变化,而经过辐照后样品中 Ti^{4+} 浓度降低, Ti^{3+} 浓度增加表明在辐照过程中有两种不同价态的离子发生转化,

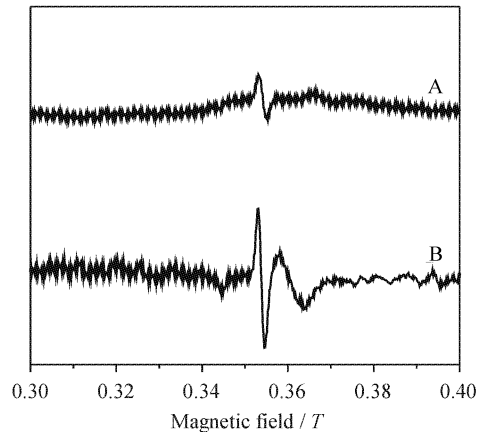


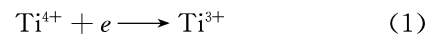
图 4 钛宝石的电子顺磁共振谱

A: 辐照前; B: 辐照后

Fig. 4 EPR spectra of Ti-doped sapphire

A: before irradiation; B: after irradiation

即准分子激光与材料相互作用产生自由电子, Ti^{4+} 离子获得一个电子转变成 Ti^{3+} ,如下式所示



而 Ti^{3+} 离子对于钛宝石的激光性能起着重要作用,对生长出的钛宝石进行氢气还原退火就是为了使晶体中 Ti^{4+} 尽可能地转化为 Ti^{3+} 离子,虽然还原退火有着很高的转化率,但达到饱和时很难使更多的 Ti^{4+} 向 Ti^{3+} 转化。通过准分子激光辐照,促进更多的 Ti^{4+} 向 Ti^{3+} 转化,对提高晶体激光性能有着重要的应用价值。

4 结 论

经过准分子激光辐照后,钛宝石样品除 193 nm, 218 nm 及 266 nm 处的吸收峰增强以外,其他波长的吸收与辐照前的吸收基本上完全重合。而三个吸收峰中,以 218 nm 处的吸收峰最为明显,由辐照后吸收峰增加幅度不同可知,218 nm 吸收峰并不完全是由一种色心所引起的,此吸收可能与晶体中的 Ti 离子有关。对比不同品质因数样品在 420 nm 处的荧光强度,发现荧光强度随品质因数增大而减小,样品在准分子激光辐照前后的 420 nm 荧光强度降低,以及对样品的电子顺磁共振谱检测后发现, Ti^{3+} 离子的电子顺磁共振信号在辐照后强度明显增强。表明钛宝石在准分子激光辐照过程中有 Ti^{4+} 离子向 Ti^{3+} 离子转化。

致谢 感谢中国科学院上海光学精密机械研究所方祖捷研究员及高侃博士在辐照方面给予的帮助。

参 考 文 献

- 1 W. Koechnerr. Solid-state Laser Engineering [M]. Beijing: Science Press, 2002. 67~70
W. 克希耐而. 固体激光工程[M]. 北京:科学出版社,2002. 67~70
- 2 Wei Chen, Hong Gao, Chao Shushi *et al.*. Investigation on the origin of the blue emission in titanium doped sapphire; is F^+ color center the blue emission center [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(3):317~319
- 3 Yan Ping, Su Lin, Ding Boye *et al.*. Determination of the figure of merit (FOM) of Ti-doped sapphire laser crystal [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 1997, **24**(5):46~49
阎平, 苏林, 丁伯瑜等. 掺钛蓝宝石激光晶体品质因素的测定[J]. 光电工程, 1997, **24**(5):46~49
- 4 Antonnio Sanchez, Alan J. Stauss, Roshan L. Aggarwal *et al.*. Crystal growth, spectroscopy, and laser characteristics of Ti: Al_2O_3 [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **24**(6):995~1002
- 5 P. F. Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of Ti: Al_2O_3 [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1986, **3**(1):125~133
- 6 Liu Jianhua, Qi Chanhong, Deng Peizhen *et al.*. Investigation on the concentration dependent ultraviolet and visible band spectroscopies of Ti: Al_2O_3 crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 1995, **15**(1):103~107
刘建华, 祁长鸿, 邓佩珍等. Ti: Al_2O_3 晶体紫外及可见光谱的浓度效应研究[J]. 光学学报, 1995, **15**(1):103~107
- 7 Larry E. Halliburton, Michael P. Scripsick. An investigation of EPR spectra in Ti-doped sapphire [C]. *SPIE*, 1986, **681**:109~112



LD 单端抽运 Nd:GdVO₄ 晶体 16 W 连续波 1.34 μm 激光器*

Nd:GdVO₄ 晶体除了具有 Nd:YVO₄ 晶体的优点(发射截面大、吸收系数大、输出为线偏振等)之外, Nd:GdVO₄ 晶体在全固态高功率激光器领域具有良好的表现。由于 1.3 μm 波长附近的激光与光通信中广泛采用的硅光纤传输窗口相吻合, 而且它的倍频又是得到红色激光的有效途径, 所以 1.3 μm 激光的用途也将非常广泛。

我们利用 LD 单端抽运 Nd:GdVO₄ 晶体, 采用平凹谐振腔结构, 获得了 16 W 连续波 1.34 μm 激光输出。抽运源为光纤耦合输出的大功率半导体激光器, 光纤输出口径为 0.4 mm, 室温下的峰值波长在 808 nm 附近。从光纤输出的抽运光经过特定的光学聚焦系统, 在激光晶体前表面附近被聚焦成半径约为 400 μm 的抽运光斑。Nd:GdVO₄ 晶体的尺寸为 3 mm \times 3 mm \times 10 mm, 沿 a 轴方向切割, Nd³⁺ 浓度为 0.3 at.-%, 两个通光面均镀 808 nm 和 1.34 μm 增透膜(透过率大于 99%)。为了去除激光晶体在大功率抽运下产生的大量热量, 减小激光晶体的热效应, Nd:GdVO₄ 晶体侧面用铝箔包裹置于紫铜块内, 并直接用循环水冷却。

实验中, 测得的阈值抽运功率为 4.6 W。当入射抽运功率为 70.6 W 时, 获得最大连续波 1.34 μm 激光输出功率为 16 W, 相应的光-光转换效率为 22.7%, 斜率效率为 24.2%。在如此高的端面抽运功率下, 激光输出功率仍然没有出现饱和现象, 而且激光晶体的温度也能够被有效地控制住, 证明 Nd:GdVO₄ 晶体具有非常良好的导热性能。

因此, 如果进一步优化谐振腔结构, 使抽运光与振荡光得到更好的模匹配, 从而提高转换效率, 在更高抽运功率条件下, 一定能获得输出功率更高的连续波 1.34 μm 激光。

¹ 深圳大学工程技术学院, 广东 深圳 518060

² 天津大学精密仪器与光电子工程学院,
天津 300072

³ 山东大学晶体材料国家重点实验室,
山东 济南 250100

杜晨林¹, 阮双琛¹, 曾峰¹,
于永芹^{1,2}, 张怀金³

收稿日期:2004-05-09