

文章编号: 0258-7025(2010)04-1099-05

不同退火气氛下 Yb:Lu₃Al₅O₁₂ 晶体的 光谱和激光性能研究

王晓丹¹ 马春兰¹ 徐晓东² 赵志伟² 梁晓燕² 徐 军³

¹ 苏州科技学院物理科学与技术系, 江苏 苏州 215009
² 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800
³ 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800

摘要 采用提拉法生长 Yb³⁺ 掺杂原子数分数为 10% 高质量的 Yb:Lu₃Al₅O₁₂ (Yb:LuAG) 晶体。对晶体在不同气氛下退火的光谱性能进行了表征。研究发现, 吸收光谱中 363 和 562 nm 附近的吸收带与 Yb²⁺ 有关。晶体在空气气氛下退火后, 测得的荧光光谱强度最强, 荧光寿命最长。增益截面曲线的研究表明 Yb:LuAG 晶体具有宽的发射带。在抽运功率为 9.59 W 的激光二极管 (LD) 抽运下, Yb:LuAG 晶体获得 3.05 W 的连续激光输出, 斜率效率为 41.7%, 激光抽运阈值为 40 mW。

关键词 材料; Yb:LuAG 晶体; 吸收光谱; 荧光光谱; 激光性能

中图分类号 TN244 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103704.1099

Spectroscopic and Laser Properties of Yb:Lu₃Al₅O₁₂ Crystal under Different Annealing Atmospheres

Wang Xiaodan¹ Ma Chunlan¹ Xu Xiaodong² Zhao Zhiwei² Liang Xiaoyan² Xu Jun³

¹ Department of Physics, University of Science and Technology of Suzhou, Suzhou, Jiangsu 215009, China
² Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China
³ Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract High quality Yb:Lu₃Al₅O₁₂ (Yb:LuAG) crystal doped with 10% atom fraction Yb³⁺ was grown by the Czochralski method. After annealing under different atmospheres, the spectral properties of the crystal were characterized. The experiment indicates that the absorption band in 363 nm and 562 nm are connected with Yb²⁺. After air annealing, the intensity of fluorescence spectra is the strongest and the fluorescent lifetime is the longest. The curve of gain cross-section indicates that Yb:LuAG crystal has a wide emission band. Under laser diode (LD) pumping with 9.59 W power, the maximum output power, the slope efficiency, and the lasing threshold of Yb:LuAG crystal are 3.05 W, 41.7%, and 40 mW, respectively.

Key words materials; Yb:LuAG single crystal; absorption spectrum; fluorescence spectrum; laser activity

1 引 言

掺 Yb³⁺ 的石榴石晶体是发展高功率大能量固体激光器的最具应用潜力的激光介质之一。在掺 Yb³⁺ 的石榴石晶体中, Yb:Y₃Al₅O₁₂ (Yb:YAG) 的研究最为成熟^[1~3], 在不到 10 年的时间里, Yb:YAG 固体激光器的平均输出功率从最初的 23 mW 增加到 4 kW^[4]。近几年来, 研究人员把研究重点转向 Yb:Lu₃Al₅O₁₂ (Yb:LuAG) 晶体, LuAG

与 YAG 晶体同为石榴石系基质晶体, 具有优异的物理和机械性能, 易于生长出大尺寸、高质量的晶体。2007 年, 法国的 Boulon 小组^[5] 重新提出的评估 Yb³⁺ 激光晶体的准三能级激光模型中新增加了 LuAG 这种基质, 从小信号增益和振荡器两方面来看, Yb:LuAG 晶体的性能都要优于 Yb:YAG 晶体。在热导率方面, Yb:LuAG 晶体的热导率随 Yb³⁺ 掺杂浓度的增加基本不变, 而 Yb:YAG 晶体的热导率

收稿日期: 2009-06-11; 收到修改稿日期: 2009-07-09

作者简介: 王晓丹(1980—), 女, 博士, 讲师, 主要从事激光材料的生长及性能表征方面的研究。

E-mail: xdwang0416@yahoo.com.cn

随 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加迅速减小。综上所述, $\text{Yb}:\text{LuAG}$ 晶体将成为未来发展高功率、大能量固体激光器更具潜力的激光晶体之一。

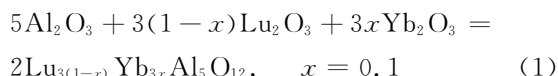
首次报道 $\text{Yb}:\text{LuAG}$ 晶体的是在 77 K 的低温下, 在 Xe 灯的抽运下, 实现了 1029.4 nm 的激光输出, 激光的阈值为 1 J。随着激光二极管(LD)的发展, 研究人员在 970 nm 激光二极管的抽运下, 研究 $\text{Yb}:\text{LuAG}$ 晶体激光效率和温度的关系^[6]。此后 $\text{Yb}:\text{LuAG}$ 晶体的闪烁性能被较多地研究^[7, 8]。

本文研究了高质量的 $\text{Yb}:\text{LuAG}$ 晶体的光谱和激光性能。对不同气氛下退火的吸收光谱和荧光光谱进行了详细的表征, 分析退火气氛对光谱性能的影响。采用激光二极管抽运, 研究了 $\text{Yb}:\text{LuAG}$ 晶体的激光性能。

2 实 验

2.1 晶体生长和样品准备

晶体生长所用的原料为 Lu_2O_3 (5 N), Al_2O_3 (5 N), Yb_2O_3 (5 N), 整个固相反应的方程式为



晶体生长采用中频感应提拉法, 铈坩锅, 中频感应加热, 选择 $\langle 111 \rangle$ 方向的纯 LuAG 晶体作为籽晶, 生长过程中, 转速为 27.5 r/min, 拉速为 1.22 mm/h, 高纯氮气作为保护气体。具体生长过程参考文献[9]。晶体的尺寸为 $\phi 26 \text{ mm} \times 85 \text{ mm}$, 如图 1 所示。晶体形状完整, 无宏观缺陷, 晶体内部亦无散射颗粒。生长完成的晶体毛坯为淡蓝色, 高温空气气氛退火后, 晶体变为无色透明。

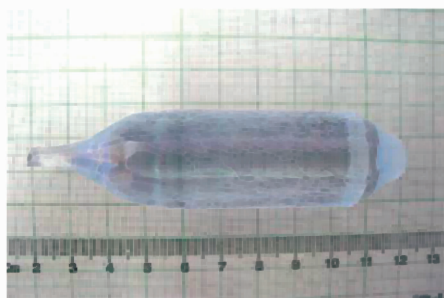


图 1 提拉法生长的原子数分数为 10% 的 $\text{Yb}:\text{LuAG}$ 晶体

Fig. 1 As grown by Czochralski method Yb doped 10% atom fraction $\text{Yb}:\text{LuAG}$ crystal

2.2 吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命的测试

晶体的吸收光谱是在 V-570 型 ultraviolet/visible/near-IR spectrophotometer 上测定的, 测试

范围为 250~1100 nm, 分辨率为 1 nm。荧光光谱由 JOBIN-YVON 公司生产的 TRIAX 550 型光谱仪测得, 抽运波长为 940 nm, 测试范围为 950~1100 nm, 分辨率为 1 nm, 同时测试了在 940 nm 激发下, 由 Tektronix TDS 420 示波器记录了 Yb^{3+} 离子的荧光寿命。光谱测试所用样品有 3 种: 原始生长未退火晶体样品, 经 1600 °C (空气气氛), 48 h 退火后的晶体样品, 经 1600 °C (氢气气氛), 48 h 退火后的晶体样品, 3 种样品均双面抛光, 其尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。所有测试均在室温下进行。

2.3 激光性能的测试

激光二极管抽运 $\text{Yb}:\text{LuAG}$ 晶体的激光实验装置如图 2 所示。使用的抽运源是光纤耦合二极管激光器, 抽运源的发射波长为 938 nm, 通过调整激光二极管温度抽运光波长可控制到 940 nm。采用 1:1 耦合成像系统将抽运光耦合进晶体。采用平凹腔, 晶体尺寸为 $5 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 晶体未镀膜, 侧面包裹铝箔固定在热沉板上, 热沉板通水冷却, 温度控制在 14 °C。腔镜中 M1 镀 938 nm 增透和 $(1045 \pm 30) \text{ nm}$ 高反膜, M2 的直径为 300 mm, 镀 938 nm 增透和 $(1045 \pm 30) \text{ nm}$ 高反膜。利用输出耦合镜实现激光输出。

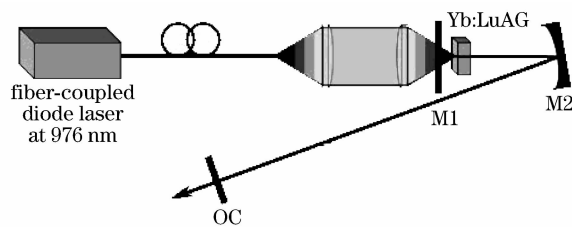


图 2 激光实验装置图

Fig. 2 Schematic of diagram of the laser experimental setup

3 结果和讨论

3.1 $\text{Yb}:\text{LuAG}$ 晶体吸收光谱分析

图 3 为室温下在不同气氛下退火 $\text{Yb}:\text{LuAG}$ 晶体样品的吸收光谱图, 测试范围为 250~1100 nm。从图 3(a) 可以看出, 在 800~1100 nm 范围内, 晶体的吸收峰位于 918, 939, 969, 1030 nm, 对应于 Yb^{3+} 的 ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ 跃迁。 $\text{Yb}:\text{LuAG}$ 晶体的吸收主峰位于 939 nm, 不同气氛退火对这一范围内的吸收峰的峰形和峰位基本无影响, 氢气和空气气氛退火的样品在 939 nm 处的吸收系数略小于未退火的样品, 相差约为 1 cm^{-1} 。在 250~800 nm 范围内, 不同气氛退火对晶体样品吸收峰的形状有很大影响, 如图 3(b)

所示。从图中可以看出，未退火的晶体存在两个明显的吸收带，分别位于 363 和 562 nm 附近。经过高温氢气退火后，两处的吸收系数增大，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^[10]，故认为此吸收带与 Yb²⁺ 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⁺ 相联系，Yb³⁺ 就变成了 Yb²⁺。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。363 nm 处的吸收带是由于晶体中 Yb²⁺ 离子的 f→d 跃迁引起的，而 562 nm 处的吸收带为晶体中的 Re-F 色心所致。退火后两处的吸收峰发生了“红移”，这主要是由于 Yb²⁺ 所处的晶体场环境不同所引起的。氧化气氛退火后，吸收峰消失，分析晶体中的 Yb²⁺ 变成了 Yb³⁺，故位于 363 和 562 nm 附近的 Yb²⁺ 特征吸收带消失。

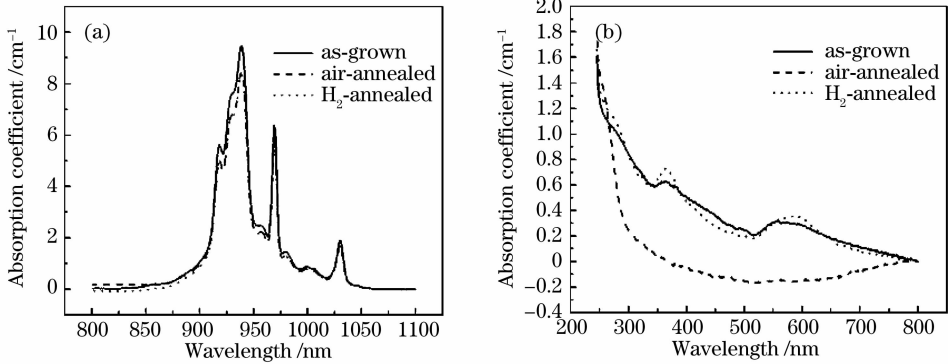


图 3 不同气氛下退火的 Yb:LuAG 晶体的吸收光谱图。(a) 800~1100 nm 范围；(b) 250~800 nm 范围
Fig. 3 Absorption spectrum of Yb:LuAG single crystal with different annealing atmospheres
(a) 800~1100 nm; (b) 250~800 nm

3.2 Yb:LuAG 晶体的荧光光谱与荧光寿命

室温下不同气氛退火的 Yb:LuAG 晶体样品的荧光光谱如图 4 所示，从图中可以看出，荧光光谱的峰形和峰位未发生变化，荧光峰的强度发生了很大的变化，氧化气氛退火使得晶体的发光强度显著增加。不同气氛下退火的 Yb:LuAG 晶体²F_{5/2} 能级荧光衰减曲线和荧光寿命也出现了相同的情况，如图 5 所示。从图 5(b) 中可以看出，相对于原始生长和还原气氛退火的晶体样品，氧化气氛退火的晶体样

品荧光寿命要稍有增长。氧化气氛下退火使得晶体样品的发光峰强度增强，荧光寿命增长。出现上述情况，分析是由于氧化气氛使得晶体中存在的 Yb²⁺ 变成了 Yb³⁺。Yb:LuAG 晶体中的 Yb³⁺ 浓度增大，所以晶体的发光峰强度增加，荧光寿命增长。氧化气氛退火后，晶体的颜色由生长完成时的淡蓝色变成无色透明，也充分说明了晶体中的 Yb²⁺ 变成了 Yb³⁺。因此，将 Yb:LuAG 晶体应用于固体激光器时，应先将晶体进行氧化气氛退火处理。

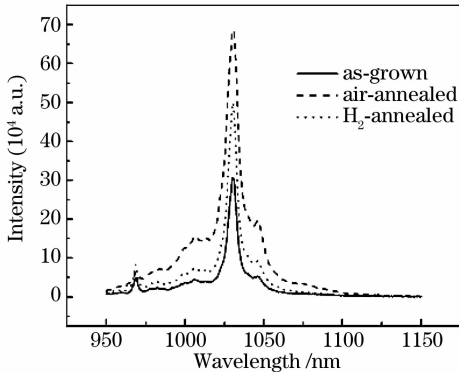


图 4 不同气氛下退火的 Yb:LuAG 晶体的荧光光谱图
Fig. 4 Fluorescence spectrum of Yb:LuAG single crystal with different annealing atmospheres

荧光寿命也是表征晶体激光性能的一个重要参数，荧光寿命越长，越有利于储能。测量的²F_{5/2} 能级荧光衰减曲线，通过数据拟合得到的²F_{5/2} 能级的荧光寿命在 0.993 ms 左右，比文献[11]报道的荧光寿命 0.925 ms 稍长，分析是由于晶体的自吸收效应引起的。图 6 给出了 Yb:LuAG 晶体中 Yb³⁺ 能级结构图，结合 Yb³⁺ 能级结构图可以解释晶体中出现的自吸收效应。从能级结构图可以看出，Yb:LuAG 晶体的吸收峰和发射峰在 969 和 1030 nm 处存在着重叠，1030 nm 处吸收峰的存在，使晶体在 1030 nm 处的发射有一部分被处于邻近位置的基态 Yb³⁺ 所吸收，从而产生了自吸收效应(荧光捕获效应)。由

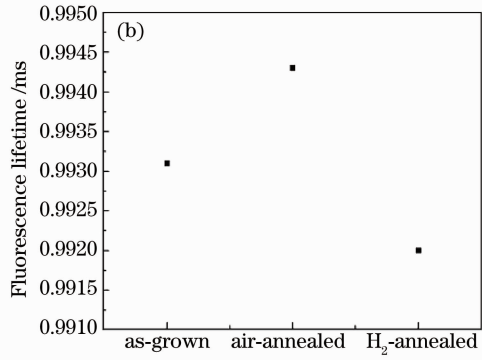
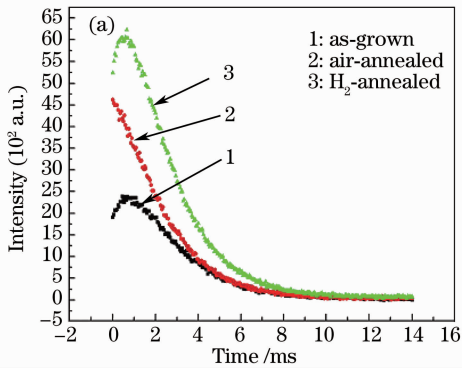


图 5 Yb:LuAG 晶体 $^2F_{5/2}$ 能级荧光衰减曲线(a)和荧光寿命(b)

Fig. 5 Decay curves of the $^2F_{5/2}$ manifold of the Yb:LuAG single crystal (a) and fluorescent lifetime (b)

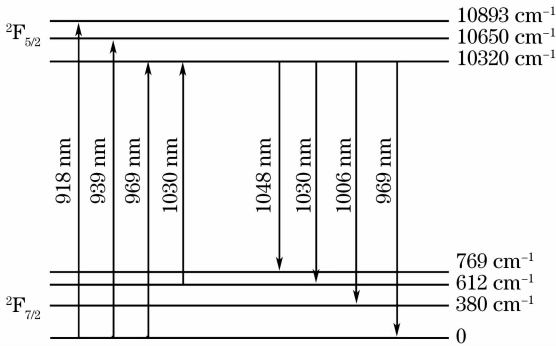


图 6 Yb³⁺在 LuAG 基质中的能级结构图

Fig. 6 Energy level structure of Yb³⁺ in LuAG

于荧光捕获效应的存在,导致实测的荧光寿命比单个离子的荧光寿命要长。D. S. Sumida 等^[11]采用在 Yb:LuAG 晶体两边复合纯 LuAG 晶体制成“三明治”结构来消除荧光捕获效应的影响,测量得到了相对准确的荧光寿命。

3.3 Yb:LuAG 晶体的增益截面

对于准三能级系统,增益截面是与激光应用直接相关的一个重要参数,图 7 给出了室温下 Yb:LuAG 晶体在不同激发态布居分数 β ($\beta = N_2 / N$)

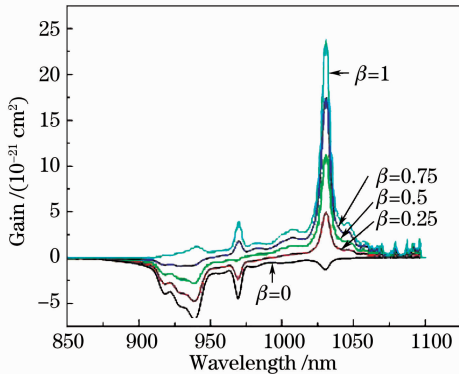


图 7 Yb:LuAG 晶体在不同 β 下的增益截面 σ_g

Fig. 7 Gain cross-section σ_g of the Yb:LuAG single crystal with different β

N) 下的增益截面 σ_g 曲线。增益截面 σ_g 表示为

$$\sigma_g(\lambda_l) = \beta \sigma_e(\lambda_l) - (1 - \beta) \sigma_a(\lambda_l), \quad (2)$$

式中 $\sigma_g(\lambda_l)$ 为激光波长 λ_l 处的增益截面, β 为处于激发态的粒子占总粒子的分数, $\sigma_e(\lambda_l)$, $\sigma_a(\lambda_l)$ 则分别为激光波长 λ_l 处的发射截面和吸收截面。

(2) 式中用到的吸收截面 (σ_a) 由晶体的吸收光谱结合公式 $\sigma_a = \alpha / N$ 计算得到。发射截面 (σ_e) 由倒易法公式 $\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \frac{Z_l}{Z_u} \exp[(E_{zl} - h\nu) / (kT)]$ 计算得到, 其中配分函数为 0.88, 零线能级 (λ_{zl}) 为 969.6 nm。吸收和发射截面分别由 $\beta = 0$ 和 $\beta = 1$ 时得到。Yb 离子的吸收和发射截面在 939 和 1031 nm 处的峰值分别为 6.69×10^{-21} 和 $23.73 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。值得注意的是, Yb³⁺ 的发射谱一直延伸到 1050 nm, 宽的发射带有利于发展宽调谐激光器, 同样也有利于设计和制作飞秒激光振荡器和放大器。

3.4 Yb:LuAG 晶体的激光性能

对 Yb:LuAG 晶体进行激光实验, 实验中调节温度至 24 °C, 使激光二极管抽运光波长与 Yb:LuAG 晶体的最大吸收峰 940 nm 相匹配, 耦合输出镜的透射率为 3% 和 6%, 晶体实现激光输出的中心波长为 1030 nm, 表现出非常低的激光抽运阈值。当耦合输出镜的透射率为 3% 时, 激光抽运阈值为 34 mW。激光二极管抽运功率为 9.59 W 时, Yb:LuAG 晶体获得 2.83 W 连续激光输出, 在实验过程中没有出现饱和现象, 斜率效率为 36.5%。当耦合输出镜的透射率为 6% 时, 激光抽运阈值为 40 mW, 抽运功率为 9.59 W 时, 晶体获得 3.05 W 连续激光输出, 斜率效率为 41.7%。激光二极管抽运下, 激光输出与输入功率的关系曲线如图 8 所示。由以上激光实验数据可以看出, 耦合输出镜的透射率为 6% 时, 激光的输出功率和斜率效率较大, 因此

耦合输出镜的透射率选 6% 较为合适。晶体的最大输出功率达到 3.05 W, 斜率效率达到 41.7%, 此数据也说明生长的原子数分数为 10% 的 Yb:LuAG 晶体质量较好, 适合于较高功率激光输出, 因此采用更高功率的激光二极管作为抽运源, 晶体的激光输出功率将会得到进一步提高。

41.7%, 激光抽运阈值为 40 mW。这一研究对于实现 Yb:LuAG 晶体的高功率激光输出具有重要意义。

参 考 文 献

- Hong Cai, Jun Zhou, Hongming Zhao *et al.*. Continuous-wave and Q-switched performance of an Yb:YAG/YAG composite thin disk ceramic laser pumped with 970nm laser diode [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(11):852~854
- Tian Yubing, Tan Huiming, Cao Hongzhong *et al.*. Low power laser diode-pumped solid-state Yb:YAG laser at room temperature[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(5):633~636
田玉冰, 檀慧明, 曹洪忠等. 低功率激光二极管抽运的室温运转 Yb:YAG 激光器[J]. *中国激光*, 2007, **34**(5):633~636
- Wang Jingya, Wang Xiaodan, Zhao Zhiwei *et al.*. Making and spectra property of the composite Yb:Y₃Al₅O₁₂/Y₃Al₅O₁₂ crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(2):316~320
王静雅, 王晓丹, 赵志伟等. Yb:Y₃Al₅O₁₂/Y₃Al₅O₁₂ 复合晶体的制作和光谱性能[J]. *光学学报*, 2008, **28**(2):316~320
- J. Wallace. Commercial disk laser reaches 4 kW output [J]. *Laser Focus World*, 2004, **40**(9):19~20
- Georges Boulon. Why so deep research on Yb³⁺-doped optical inorganic materials [J]. *J. Alloys Compd.*, 2008, **451**(1-2):1~11
- T. Kasamatsu, H. Sekita, Y. Kuwano, Temperature dependence and optimization of 970 nm diode-pumped Yb:YAG and Yb:LuAG lasers [J]. *Appl. Opt.*, 1999, **38**(24):5149~5153
- A. Yoshikawa, H. Ogino, J. H. Lee *et al.*. Growth and optical properties of Yb doped new scintillator crystals [J]. *Opt. Mater.*, 2003, **24**(1-2):275~279
- Hiraku Ogino, Akira Yoshikawa, Jong-Ho Lee *et al.*. Growth and characterization of Yb³⁺-doped garnet crystals for scintillator application [J]. *Opt. Mater.*, 2004, **26**(4):535~539
- Wang Xiaodan, Zhao Zhiwei, Xu Xiaodong *et al.*. Spectroscopic properties of Yb:Y₃Al₅O₁₂ with Yb-doping concentration 0.5at.-% [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5):692~696
王晓丹, 赵志伟, 徐晓东等. Yb 掺杂原子数分数为 0.5% 的 Yb:Y₃Al₅O₁₂ 晶体的光谱分析[J]. *中国激光*, 2006, **33**(5):692~696
- M. Henke, J. Perbon, S. Kück. Preparation and spectroscopy of Yb²⁺-doped Y₃Al₅O₁₂, YAlO₃ and LiBaF₃[J]. *J. Lumin.*, 2000, **87-89**:1049~1051
- D. S. Sumida, T. Y. Fan, R. Hutcheson. Spectroscopy and diode-pumped lasing of Yb³⁺-doped Lu₃Al₅O₁₂ (Yb:LuAG) [C]. *OSA Proceeding on Advanced Solid-State Lasers*, 1995, **24**:348~350

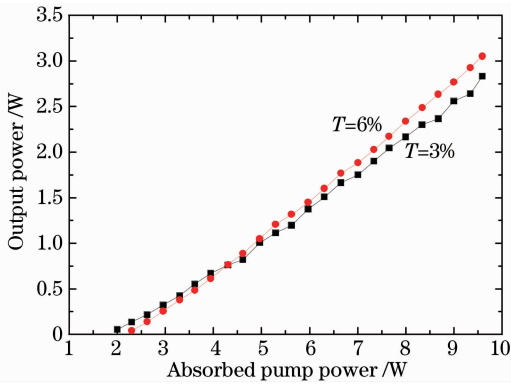


图 8 Yb:LuAG 晶体的激光输出功率随抽运吸收功率的变化曲线

Fig. 8 Laser output versus absorbed pump power of Yb:LuAG crystal

4 结 论

采用提拉法生长 Yb³⁺ 掺杂原子数分数为 10% 的高质量 Yb:LuAG 晶体。对晶体的光谱和激光性能进行了研究。通过对不同气氛下退火的 Yb:LuAG 晶体吸收光谱的分析, 得到吸收光谱中 363 和 562 nm 附近的吸收带与 Yb²⁺ 有关。通过对不同气氛下退火晶体荧光光谱和荧光寿命的研究发现, 空气气氛下退火, 晶体的荧光强度最强, 荧光寿命最长。结合吸收和荧光光谱得到 Yb³⁺ 在 LuAG 晶体中的能级结构图。对室温下 Yb:LuAG 晶体在不同激发态布居分数 β 下的增益截面 σ_g 曲线的研究表明, Yb:LuAG 晶体具有宽的发射带, 有利于发展宽调谐激光器。当激光二极管的抽运功率为 9.59 W 时, 晶体获得 3.05 W 的连续激光输出, 斜率效率为