

Yb·YAG 晶体的制备与光谱特性*

尹红兵 邓佩珍 张俊洲 徐 军 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 用引上法生长 Yb·YAG 晶体, 确定了合适的退火工艺, 研究了 Yb·YAG 晶体中 Yb³⁺ 的光谱性能以及晶体缺陷对 Yb³⁺ 光谱性能的影响。

关键词 Yb·YAG, 晶体, 制备, 光谱特性。

用二极管激光代替闪光灯和离子激光泵浦固体激光器, 有利于激光器件的小型化、集成化和成本的降低^[1]。目前, 在二极管泵浦的激光材料研究中, 掺 Yb³⁺ 激光材料引起了人们的极大兴趣。Yb³⁺ 电子构型为 4f¹³, 仅有两个电子态, 即基态 $F_{7/2}$ 和激发态 $F_{5/2}$, 在晶体场作用下, 产生斯塔克分裂, 形成准三能级的激光运行机构。Yb³⁺ 激光材料的吸收峰处于 970 nm 附近, 能与 InGaAs 二极管激光泵浦波长(0.9~1.1 μm) 有效耦合^[2]; 作为能级结构最简单的激活离子, Yb³⁺ 不存在上转换和激发态吸收, 极大降低了材料中的热负荷, 具有很高的光转换效率。这些特点是传统激活离子 Nd³⁺、Er³⁺ 等所不具有的。许多国际著名研究机构, 如美国的劳伦斯·利弗莫尔国家实验室(LLNL)、林肯实验室(MIT)、德国的斯图加特大学、英国的安普敦大学、日本的大坂大学等纷纷展开研究^[3], 将其视为发展高功率激光的一个主要途径。国内尚没有进行这方面研究的报道。作者制备出了 Yb·YAG 晶体, 研究了晶体的退火工艺, 测定了晶体的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命, 研究了晶体光谱性质的影响因素。

1 实 验

1.1 样品制备

Yb·YAG 晶体用中频感应加热熔体引上法、在铍坩埚中充以氦气保护生长, 晶种方向为 $\leq 111 \geq$ 方向, 晶种杆转速为 12 r. p. m, 等径生长时的引上速率为 1 mm/h。生长出来的晶体为淡蓝绿色, 经过退火, 可消除晶体中的颜色和应力。

1.2 光谱测试

光谱测试均在常温下进行。吸收光谱在 Lambda 9 UV/VIS/NIR 光谱仪上测定。测定荧光光谱所用泵浦源为可调谐高频钛宝石激光器, 泵浦波长为 940 nm, 所用单色仪是国产的 WDG30 型, 光电倍增管是日本的 R940-02 型, 荧光信号由 XWT-264 型记录仪记录。测定荧

* 国家自然科学基金和国家科委 863 高科技项目的资助课题。

收稿日期: 1995 年 12 月 4 日; 收到修改稿日期: 1996 年 4 月 9 日

光寿命时, 将泵浦源脉冲频率调到 25 Hz。抛光好的测试样品尺寸均为 $10 \times 10 \times 2$ mm。

1.3 发射截面的计算

用对易法计算受激发射截面。对易法的基本原理见文献[4], 计算时, 需已知绝对吸收截面、系统能级的详尽情况和能级的简并度。第 i 、 j 能级的各单个子能级的截面之和可以用来描述吸收和受激发射截面:

$$\sigma_{em}(\nu) = \sum_{ij} d_j \frac{\exp(-E_j/kT)}{Z_u} \sigma_{ji}(\nu) d_i \quad (1)$$

$$\sigma_{abs}(\nu) = \sum_{ij} d_i \frac{\exp(-E_i/kT)}{Z_l} \sigma_{ji}(\nu) d_j \quad (2)$$

其中, 配分函数 Z 定义如下:

$$Z_\kappa = \sum_\kappa d_\kappa \exp(-E_\kappa/kT) \quad (3)$$

配分函数简单地等于某一温度下的两能级的简并度, $\sigma(\nu)$ 包含了线型因子, 能量 E 和配分函数 Z 都可从电子态 $F_{5/2}$ 和 $F_{7/2}$ 的最低晶场能级测得。利用对易性, (1) 式除以(2)式, 得到以吸收截面为变量的受激发射截面公式。定义零线能量 E_{z1} 为能级 $F_{5/2}$ 和 $F_{7/2}$ 的最低晶场子能级的能量差, 因此, 上下某两个子能级的能量差可表示为:

$$E_j - E_i = h\nu - E_{z1} \quad (4)$$

因此, 受激发射截面的计算公式如下:

$$\sigma_{em}(\nu) = \sigma_{abs}(\nu) (Z_l/Z_u) \exp[(E_{z1} - h\nu)/kT] \quad (5)$$

这样, 从吸收光谱可计算得到发射光谱。

Fichtbauer-Ladenburg(简称 F-L) 公式描述了自发辐射跃迁几率和受激发射几率的基本关系^[5], 因此, 可直接计算受激发射截面; 同时, 结合对易法, 可用 F-L 公式来计算荧光寿命。F-L 公式如下:

$$\sigma_{em}(\nu) = (\lambda^2 g(\nu)/8\pi c n^2 \tau_{rad}) \quad (6)$$

式中, n 为折射率, τ 为荧光寿命, $g(\nu)$ 为归一化线型函数, c 为光速。

2 结果与讨论

用引上法生长 Yb·YAG 晶体是比较容易的。Yb₃Al₅O₁₂ 晶体和 Y₃Al₅O₁₂ 晶体同属于立方晶系, 两者晶胞参数仅相差 1.5%, 熔点相差 200℃, 因此, 在 YAG 晶体中, Yb³⁺ 可以取代 Y³⁺, 进入晶格中, 且 Yb³⁺ 掺杂浓度可很高, 在作者制备的晶体中, 高达 20 atm%。

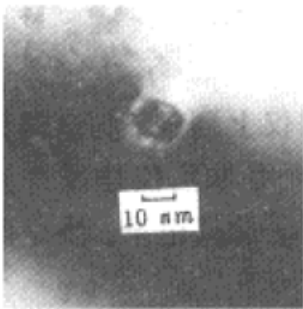


Fig. 1 Inclusion in the Yb·YAG crystal

对制备的 Yb·YAG 晶体进行了显微镜观察, 仅发现了非常少量的粒状包裹物, 尺寸在 10 μm 左右, 图 1 是晶体中包裹物在正交偏光显微镜下的形貌图, 从图中可见, 包裹物周围存在应力场, 表现为亮场。推测粒状包裹物的形成与晶体中熔进了坩埚的铍有关。

在用引上法生长的 Yb·YAG 晶体中, 存在着小晶界造成的应力场, 如图 2 所示。这种应力通过退火是无法消除的。为了消除晶体中的色心和热应力, 设定了两种退火工艺。将 Yb·YAG 晶体在 1400℃ 氧气氛下保温 18 小时后, 分别以 60℃/hr、10℃/hr 两种降温速率降温。经过退火的晶体均变成无色, 表明色心已完全消除。

色心的形成与晶体生长的气氛有关。图 3、图 4 分别是经过两种退火工艺退火后的晶体样品在正交偏光显微镜下的应力图，图中较亮的区域表明该处的应力大，从图中不难看出，高的降温速率会造成小晶界应力场的发散，形成更大范围的应力场；低的降温速率则能减弱小晶界应力场的应力。

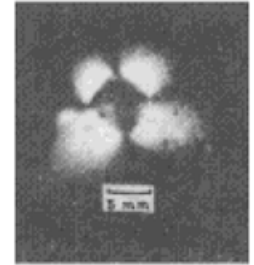
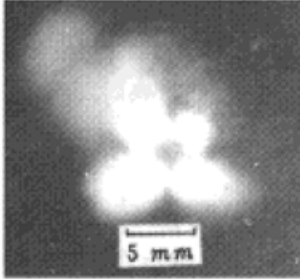


Fig. 2 Internal strains in the unannealing Yb:YAG crystal

Fig. 3 Internal strains in the badly-annealing Yb:YAG crystal

Fig. 4 Internal strains in the well-annealing Yb:YAG crystal

对于 Yb³⁺ 离子，由于荧光带和吸收带相互重叠，激发态的 Yb³⁺ 离子发出的光子可为基态的 Yb³⁺ 离子吸收，然后再发射出光子，光子如此不断地被发射，吸收，再发射，整个过程不断重复，造成实测的荧光寿命值偏大，这一现象称为荧光捕获效应^[6]。作者用 F-L 公式计算的荧光寿命值为 1.03 ms，实测的荧光寿命值 1.3 ms，后者比前者大了 25%，证明在荧光寿命测试中存在荧光捕获效应的影响，这是用互易法计算受激发射截面的原因，即避开实测的荧光寿命偏差对计算受激发射截面的影响。

图 5 是 Yb:YAG 晶体的吸收光谱图，其中，实线相应于退火后的 Yb:YAG 晶体的吸收光谱，虚线表示未退火的 Yb:YAG 晶体的吸收光谱。从图 5(a) 可见，在未退火的 Yb:YAG 晶体中，存在色心的宽的吸收带，峰值分别在 370 nm、640 nm，退火可以消除色心。由于退火前后 Yb:YAG 晶体的吸收光谱在 850~ 1100 nm 范围没有变化，在图 5(b) 中仅列出了退火后的 Yb:YAG 晶体的吸收光谱。晶体中色心的消除是非常重要的，色心的存在会严重影响 Yb:YAG 晶体的光谱性能，造成荧光寿命变短，在未退火的 Yb:YAG 晶体中 Yb³⁺ 的荧光寿命仅为 1.1 ms，比退火后的 Yb:YAG 晶体中 Yb³⁺ 的荧光寿命(1.3 ms)短了 15%。

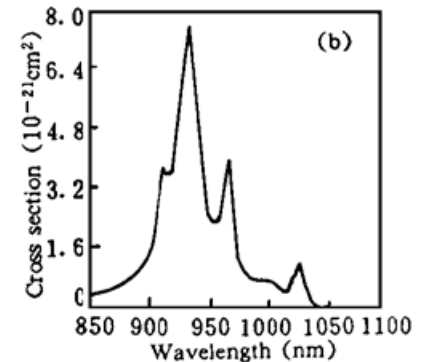
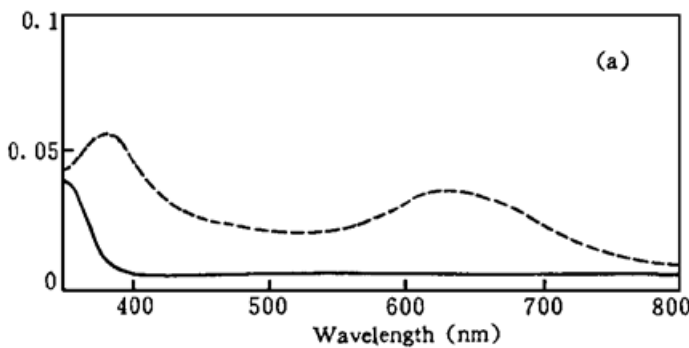


Fig. 5 Absorption spectra of unannealing and annealing Yb:YAG crystals
 —: well-annealing Yb:YAG crystal, - - -: unannealing Yb:YAG crystal

在图 6 中，用对易法计算得到的荧光光谱曲线为虚线，实线是 Yb:YAG 晶体的实测荧光光谱，发射截面由 F-L 公式计算得到。从图 6 中可看出，用对易法计算得到的荧光光谱图是可靠的。Yb:YAG 晶体主吸收峰处于 940 nm，在 1.03 μm 处存在强的荧光峰，可作为激光输出波长。在 1.03 μm 处的峰值受激发射截面为 1.8 × 10⁻²⁰ cm²。

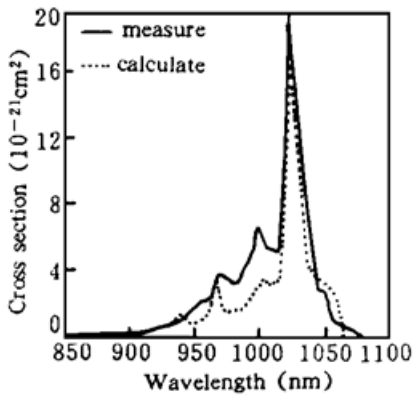


Fig. 6 Emission spectrum of the Yb:YAG crystal

在 Yb:YAG 晶体中, Yb^{3+} 取代 Y^{3+} 格位, 处于畸变的八配位格位, 晶场作用使激发态 $F_{5/2}$ 和基态 $F_{7/2}$ 分别分裂为 3 个和 4 个斯塔克子能级。在基态 $F_{7/2}$ 的子能级中, 较高能量的子能级为激光下能级, 与最低的子能级的能量差 ΔE 为 611 cm^{-1} [17]。高的能量差有利于克服由于玻尔兹曼热效应造成的激光下能级的热粒子数增加的不利因素。室温下, 玻尔兹曼热效应为 200 cm^{-1} 。

综上所述, 用引上法生长出了高质量的 Yb:YAG 晶体, 确定了合适的退火工艺, 测定了 Yb:YAG 晶体中 Yb^{3+} 的吸收、荧光光谱和激光上能级荧光寿命, 确定了它们的受激发射截面积, 研究了晶体缺陷对 Yb^{3+} 光谱性能的影响。

研究表明, Yb:YAG 晶体是非常理想的 InGaAs 二极管泵浦的激光材料, 是高光学质量的晶体, 易于制备, 热学性能优异, 吸收带宽, InGaAs 二极管激光泵浦能量吸收完全, 荧光寿命长, 能有效储能, 发射截面较大, 能高效输出激光能量, 晶场分裂能大, 降低了激光阈值功率。

参 考 文 献

- [1] D. W. Hughes, J. R. M. Bar, Laser diode pumped solid-state lasers. *J. Phys. (D)*, 1992, **25**(4) : 563 ~ 586
- [2] R. M. Kolba, N. G. Anderson, W. D. Laidig *et al.*, Strained-layer InGaAs-GaAs-AlGaAs photopumped and current injection lasers. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1988, **24**(8) : 1605~ 1613
- [3] L. D. Deloach, S. A. Payne, L. L. Chase *et al.*, Evaluation of absorption and emission properties of Yb^{3+} doped crystals for laser applications. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1993, **29**(4) : 1179~ 1191
- [4] W. F. Krupke, L. L. Chase, Ground-state depleted solid-state lasers. *Opt. & Quant. Electron.*, 1990, **22** : S1~ S22
- [5] P. F. Moulton, Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃. *J. Opt. Soc. Amer. (B)*, 1986, **3** (1) : 125~ 133
- [6] D. S. Sumida, T. Y. Fan, Effect of radiation trapping on fluorescence lifetime and emission cross section measurement in solid-state laser media. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(17) : 1343~ 1345
- [7] A. R. Reinberg, L. A. Riseberg, R. M. Brown *et al.*, GaAs:Si LED pumped Yb-doped YAG laser. *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **19**(1) : 11~ 13

Growth of Yb:YAG Crystal and Its Spectral Properties

Yin Hongbin Deng Peizeng Zhang Junzou Xu Jun Gan Fuxi
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 4 December 1995; revised 9 April 1996)

Abstract Yb:YAG crystal was grown by czochralski method, and an adequate annealing condition was determined to remove all of the color and most of the strain in the crystal. Spectral properties of Yb:YAG crystal were studied as well as the influence of crystal defects on its spectral properties.

Key words Yb:YAG, crystal, growth, spectral properties.