

Yb·YAG 晶体中的色心*

尹红兵 邓佩珍 张俊洲 吴光照 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 在用引上法生长的 Yb·YAG 晶体中, 存在一个独特的色心, 其吸收带位于 375 nm 和 625 nm, 随着 Yb₂O₃ 掺杂浓度的增加, 色心浓度增加。探讨了晶体生长过程中色心形成机理。高强度 γ 射线辐照 Yb·YAG 晶体, 诱导大量色心的形成。晶体中的色心对激发态 Yb³⁺ 离子的荧光寿命具有淬灭效应, 因此, Yb·YAG 激光晶体需要经高温退火, 消除色心的影响。

关键词 Yb·YAG, 晶体, 色心。

1 引 言

早在 1967 年, Bass 用氙灯辐照 YAG 晶体, 就观察到了在可见光区的宽带色心吸收^[1]。强 X 射线和 γ 射线辐照 YAG 晶体也会诱发色心的形成。Bernhard 采用约束极化子模型描述这种色心的特征^[2]。色心的形成不仅与 YAG 晶体中的杂质离子密切相关, 也受晶体生长时的气氛影响^[3-5]。

目前, 随着激光二极管性能的完善和成本的降低, 用二极管激光泵浦代替闪光灯和离子激光泵浦已成为固体激光器发展的主要趋势^[6]。Yb·YAG 晶体作为极具前景的二极管激光泵浦晶体材料, 光谱和激光性能得到了广泛的研究^[7, 8]。本文报道 Yb·YAG 晶体中独特色心的存在, 研究了色心的形成机制和消除方法。

2 实 验

Yb·YAG 晶体是用中频感应加热钨坩埚熔体引上法生长的, 充以氦气保护。晶种方向为 $\langle 111 \rangle$ 。晶种杆转速为 12 r. p. m, 等径生长时的引上速率为 1 mm/h。生长出来的晶体为蓝绿色。生长晶体用的原料纯度为 4N, Yb·YAG 晶体中 Yb₂O₃ 的掺杂浓度有两种, 分别为 10 atm% 和 20 atm%, 晶体的尺寸为 $\phi 25 \times 120$ mm³。经过 14 小时 1400°C 的退火, 晶体变为无色透明。

辐照晶体用的辐照源为 Co₆₀, 晶体吸收辐射剂量为 3×10^7 rad。吸收谱的测定是在 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR 光谱仪上进行的。

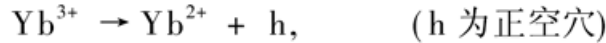
* 国家自然科学基金和国家科委 863 高科技资助项目。

收稿日期: 1996-07-19; 收到修改稿日期: 1997-04-09

3 结果与讨论

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, 未退火晶体存在两个明显的吸收带, 分别位于 375 nm 和 625 nm, 并且随着 Yb³⁺ 掺杂浓度的增加, 吸收强度增加。经过高温退火后, 这两个吸收带消失。

由于生长晶体所用原料是高纯的, 故可排除杂质离子引起色心的可能性。在氮气氛下生长 Yb·YAG 晶体时, 由于缺氧, 极易在晶体中形成氧离子空位。氧离子空位可俘获电子, 形成 F 心。若将 Yb·YAG 晶体中的色心吸收归结于纯的 F 心吸收, 则能量稍低。作者认为这个特殊的 F 心的形成主要与 Yb³⁺ 离子的变价有关, 色心形成机理如下:



由于在晶体生长过程中, 形成了 Yb²⁺ 离子, 为负电中心, 为了达到电价平衡, 降低系统能量, 需要在其周围有正空穴, 由此形成了 Re-F 心。至于 Re-F 心的两个吸收峰(见图 1), 既可能是氧离子空位微扰下的 Yb²⁺ 离子吸收, 也可能是 Yb²⁺ 离子微扰下的氧离子空位吸收, 后者的可能性大, 即在 Yb²⁺ 离子微扰下, F 心激发态产生分裂, 形成了两个吸收带。有关这类色心的形成机制尚需深入研究。Re 离子微扰下的 F 心在 CaF₂·Ce 晶体中已有报道^[9]。在 Yb·YAG 晶体中, 由于 Re-F 心的形成是与 Yb³⁺ 离子的变价有关, 很明显, Yb³⁺ 掺杂浓度的增加会引起色心浓度的增加和色心吸收的加强。

Co₆₀辐照源发射的是 γ 射线。经高强 γ 射线辐照后, 退过火的 Yb·YAG 晶体由无色透明变为黄色, 在晶体中形成了宽带色心吸收, 吸收峰从可见到紫外(如图 2 所示)。经氙灯辐照的 YAG 晶体中色心的吸收谱与图 2 非常相近^[11]。在高强射线辐照下, Yb·YAG 晶体中形成了多种离子缺陷, 例如晶体格位上的正离子空位、负离子空位、空位聚集、填隙离子或原子。离子缺陷色心吸收峰相互叠加, 在谱图上分别不出明显的吸收峰位。因此, 高强射线辐照下形成的色心与图 1 所示的 Re-F 心完全不同, 没有明显的某类色心的光学特性。

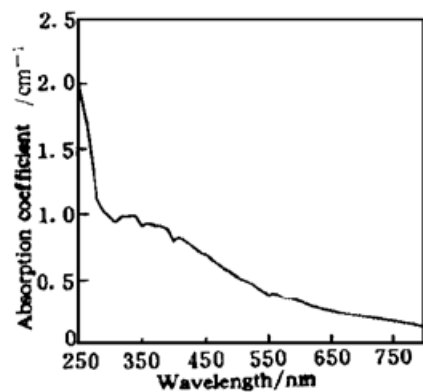
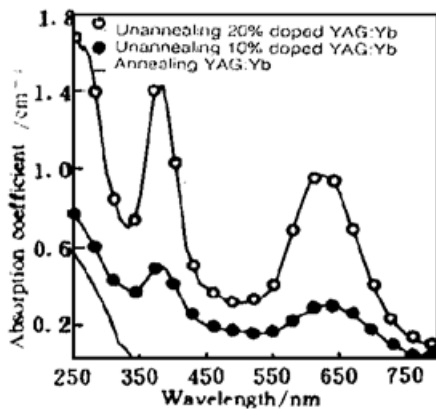


Fig. 1 Absorption spectra of color centers in the annealing and unannealing Yb·YAG crystals

Fig. 2 Absorption spectrum of annealing Yb·YAG after radiation by Co₆₀

无论是晶体生长过程中形成的色心, 还是辐照形成的色心都对激光晶体的光谱、激光性能有极大的影响。Yb·YAG 晶体的激光跃迁波长为 1.03 μm, 作者在此波长处测量了 Yb³⁺ 离子激发态荧光寿命值。在退火后的 Yb·YAG 晶体中 Yb³⁺ 的荧光寿命为 1.3 ms, 而在未退火的 Yb·YAG 晶体中 Yb³⁺ 离子的荧光寿命分别只有 1.1 ms(掺杂浓度为 10 atm%) 和 0.65 ms(掺杂浓度为 20 atm%)。在 Yb·YAG 晶体中, 色心吸收带(625 nm)一直延续到红外, 故能对 Yb³⁺ 离子荧光寿命造成严重的淬灭。晶体需要经过长时间的高温退火, 消除色心对晶体

光谱和激光性能的影响。

结 论 在用引上法生长的 Yb·YAG 晶体中,存在着独特的色心吸收,吸收带位于 375 nm 和 625 nm。随着 Yb³⁺ 掺杂浓度的增加,色心浓度增加。强 γ 射线辐照晶体,诱导大量色心的形成。晶体中的色心对激发态离子的荧光寿命具有淬灭效应,因此, Yb·YAG 激光晶体需要经高温退火,消除色心的影响。

参 考 文 献

- [1] M. Bass, A. E. Paladino, Color centers in gallium garnet and yttrium aluminum garnet. *J. Appl. Phys.*, 1967, **38**(7) : 2706~ 2709
- [2] H. J. Bernhardt, Bound polarons in YAG crystals. *Phys. Stat. Sol. (B)*, 1978, **87**(1) : 213~ 219
- [3] D. P. Devor, R. C. Pastor, L. G. Deshazer, Hydroxyl impurity effects in YAG. *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**(9) : 4104~ 4116
- [4] J. Kvapil, J. Kvapil, B. Perner *et al.*, Nonstoichiometric defects in YAG and YAP. *Cryst. Res. Technol.*, 1985, **25**(1) : 473~ 476
- [5] 吴光照, 张秀荣, YAG 的色心发光. *中国激光*, 1987, **14**(5) : 318~ 319
- [6] D. W. Hughes, J. R. M. Bar, Laser diode pumped solid-state lasers. *J. Phys. (D): Appl. Phys.*, 1992, **25**(2) : 563~ 586
- [7] L. D. Deloach, S. A. Payne, L. L. Chase *et al.*, Evaluation of absorption and emission properties of Yb³⁺ doped crystals for laser applications. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1993, **QE-29**(3) : 1179~ 1191
- [8] 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
- [9] D. L. Staebler, S. E. Schnatterly, W. Zernik, F-4-Linear dichroism in photochromic CaF₂. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1968, **QE-4**(1) : 179~ 191

Color Centers in Yb·YAG Crystals

Yin Hongbing Deng Peizhen Zhang Junzou Wu Guangzao Gan Fuxi
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 19 July 1996; revised 9 April 1997)

Abstract In unannealing Yb·YAG crystals, the absorption peak positions of the color center were located at the wavelengths of 375 nm and 625 nm, and its concentration was increased with doping concentration of Yb₂O₃. The formation mechanism of the color centers was discussed. Large quantity of color centers were produced in Yb·YAG crystal under γ -irradiation. In order to improve the fluorescence lifetime of Yb³⁺, the color centers should be eliminated.

Key words Yb·YAG, crystal, color centers.