

# YAG 晶体中 $\text{Cr}^{4+}$ 和 $\text{Yb}^{3+}$ 的光谱 和荧光特性研究

董 俊 邓佩珍 徐 军

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘 要** 报道了  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+})$ ·YAG 晶体的吸收光谱和荧光光谱特性。在室温下,  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+})$ ·YAG 晶体在 937 nm 和 968 nm 处存在两个吸收带, 能与 InGaAs 激光二极管有效耦合; 而且在 1030 nm 处有一  $\text{Cr}^{4+}$  吸收峰, 可以实现对  $\text{Yb}^{3+}$  的自调  $Q$  激光输出。 $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+})$ ·YAG 晶体的荧光光谱与  $\text{Yb}^{3+}$ ·YAG 晶体一样, 发光中心也是位于 1029 nm, 但其强度比  $\text{Yb}^{3+}$ ·YAG 晶体的要低。 $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+})$ ·YAG 晶体和  $\text{Yb}^{3+}$ ·YAG 晶体的荧光寿命分别为 0.3 ms 和 1.4 ms。因此双掺  $\text{Cr}^{4+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的 YAG 晶体将有可能成为一种自调  $Q$  激光晶体, 从而实现固体激光器的小型化, 全固化。

**关键词**  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+})$ ·YAG 晶体, 光谱性质, 自调  $Q$  激光晶体。

## 1 引 言

调  $Q$  激光具有高脉冲能量和峰值功率, 可用于钻孔和切割高强度材料、测距、污染监控、非线性光学处理以及遥视等方面。目前被动  $Q$  开关材料主要有有机染料和无机色心晶体<sup>[1, 2]</sup>, 有机染料由于受到热稳定性差、破坏阈值低、易老化等缺点限制, 用在连续抽运激光时需附加循环冷却系统; 而色心晶体如 LiF 则具有低的色心浓度和短的激发态寿命(约 105 ns), 能级寿命太短, 会由于自发辐射而明显地减少处于激发态的粒子数目, 色心浓度低, 则需要增大晶体尺寸, 因而增加了晶体内损耗, 此外 LiF 晶体色心随时间衰退的特点也限制了其稳定运行的寿命。

最近发现掺  $\text{Cr}^{4+}$  的 YAG、GSGG、 $\text{MgSiO}_4$  晶体在 1064 nm 的  $\text{Nd}^{3+}$  激光中具有色心的可饱和吸收特性<sup>[3-6]</sup>。现已证实这一可饱和吸收特性与  $\text{Cr}^{4+}$  有关<sup>[6, 7]</sup>, 可用作自调  $Q$  开关, 尤其是  $\text{Cr}^{4+}$ ·YAG 晶体, 是被动调  $Q$  开关的理想材料, 特别适用于高功率和高重复率激光器, 双掺  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Nd}^{3+})$ ·YAG 是一种性能很好的自调  $Q$  激光材料<sup>[3, 4, 8]</sup>。

近年来, 由于高性能的二极管(InGaAs, 波长 900~ 1100 nm)的发展, 可以有效地抽运  $\text{Yb}^{3+}$  离子, 因而掺  $\text{Yb}^{3+}$  激光材料引起人们浓厚的兴趣<sup>[9, 10]</sup>。美国利夫莫尔实验室的 Payne 和 Krupe 预言在 5 年之内掺  $\text{Yb}^{3+}$  激光器的输出功率将达 10 kW<sup>[11]</sup>。 $\text{Yb}^{3+}$  的电子构型为  $4f^{13}$ , 仅有  $F_{7/2}$  基态和  $F_{5/2}$  激发态, 相隔大约  $10000 \text{ cm}^{-1}$ , 因此它只有一个吸收带, 吸收峰位于 970 nm 附近, 由于缺乏其它的  $4f$  能级结构, 各种对激光性能不利的效应如浓度淬灭、上转换和激发态吸收等均不存在, 因此, 它具有热负荷低、高的转换效率和长的荧光寿命、储能能

力强的特点。

与掺  $\text{Nd}^{3+}$  的晶体相比,  $\text{Yb}^{3+}$  具有宽的二极管抽运吸收带, 相对大的发射截面, 高的热传导率, 荧光寿命长, 容易生长高质量高掺杂浓度的晶体且没有浓度淬灭。如果生长共掺 ( $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) 的 YAG 晶体将会把  $\text{Yb}^{3+}$  的优点与  $\text{Cr}^{4+}$  的可饱和吸收特性结合起来, 将有可能成为一种比  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  ·YAG 晶体性能更好的自调 Q 激光晶体。这样可实现二极管抽运固体激光器的小型化、集成化和实用化。

我们制备了原子数分数为 0.1 的 Yb 和 0.001 Cr 的 ( $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) ·YAG 晶体, 研究了晶体的吸收光谱特性以及退火对晶体吸收特性的影响。

## 2 试验过程

采用中频感应加热提拉法生长 ( $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) ·YAG 晶体, 所用生长设备及热腔结构如文献[12]所述。先将各种高纯氧化物粉末 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}$ ) 按化学计量配比严格称量, 配好的混合氧化物粉末经搅拌研磨均匀, 加压成块, 在空气中  $1400^\circ\text{C}$  恒温烧结数小时后装入铍金坩埚。生长时以未掺杂的 YAG 晶体为籽晶, 生长方向为  $\{111\}$ , 生长速率  $1\text{ mm/h}$ , 晶体转速为  $15\text{ r.p.m.}$ 。用  $\text{N}_2$  做保护气体。生长出的晶体呈褐色, 毛坯尺寸为  $\phi 30 \times 100\text{ mm}$ 。试验所用的  $\text{Cr}^{4+}$  ·YAG 和  $\text{Yb}^{3+}$  ·YAG 晶体也是用同样的中频感应加热提拉法生长的。用提拉法生长的 ( $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) ·YAG 晶体由于存在如核心和应力条纹等缺陷以及  $\text{Cr}^{4+}$  离子的浓度较低, 因此有必要进行退火处理。退火过程如下: 将晶体在  $1400^\circ\text{C}$  氧化气氛下保温 50 小时, 以  $10^\circ\text{C/h}$  的速率降至室温, 晶体的颜色变为棕褐色, 而且核心及应力条纹均有所减小。

光谱测量所用的样品经 X 射线定向后, 垂直于  $\{111\}$  方向切割, 样品经粗、细磨和抛光, 样品厚  $0.19\text{ cm}$ 。晶体的吸收光谱测量所用的仪器是 Perkin-Elmer 9 UV/RIS/NIR 型分光光谱仪。用于荧光光谱测试的抽运光源是连续钛宝石激光器, 激发波长为  $968\text{ nm}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  离子的荧光光谱是通过一台  $0.25\text{ m}$  的单色仪来记录并通过 PbS 来探测。试验过程中, 用一个锁相放大器来提高信噪比。在  $968\text{ nm}$  脉冲激光激发下, 由 Tektronix TDS 420 示波器记录了  $\text{Yb}^{3+}$  的荧光寿命,  $\text{Yb}^{3+}$  离子的荧光寿命是由 InGaAs 管探测的, 其精度可达到  $1\text{ }\mu\text{s}$ 。

## 3 $\text{Cr}^{4+}$ 和 $\text{Yb}^{3+}$ 吸收和荧光特性的研究分析

( $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) ·YAG、 $\text{Cr}^{4+}$  ·YAG 和  $\text{Yb}^{3+}$  ·YAG 晶体的室温吸收光谱分别如图 1、图 2 和图 3 所示, 图中所有的吸收光谱都对样品的背底吸收加以修正。

从图 1 中的实线可以看到, 在可见光范围内, ( $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) ·YAG 的吸收光谱特性与  $\text{Cr}^{4+}$  ·YAG 的吸收特性(图 2) 一样, 都有两个很强很宽的吸收带, 它们分别对应于  $\text{Cr}^{3+}$  的  $\text{A}_2 \rightarrow \text{T}_1$  和  $\text{A}_2 \rightarrow \text{T}_2$  跃迁; 中心位于  $937\text{ nm}$  和  $965\text{ nm}$  的吸收带是对应于  $\text{Yb}^{3+}$  的  $\text{F}_{7/2} \rightarrow \text{F}_{5/2}$  的跃迁, 它与图 3 所示的  $\text{Yb}^{3+}$  ·YAG 晶体中  $\text{Yb}^{3+}$  的吸收特性一样。在  $\text{Cr}^{4+}$  ·YAG 的吸收光谱中(图 2 所示), 中心位于  $1064\text{ nm}$  吸收带是对应于  $\text{Cr}^{4+}$  的  $\text{A}_2 \rightarrow \text{T}_1$  跃迁。把  $\text{Yb}^{3+}$  ·YAG 的吸收光谱叠加到  $\text{Cr}^{4+}$  ·YAG 上, 便可以简单地把  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{4+}$  的吸收特性结合到一起(如图 1 中的虚线所示)。与 ( $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) ·YAG 晶体的吸收光谱(图 1 中的实线所示) 相比, 两条曲线的形状几乎一样, 只是在峰值处的吸收系数有一点差别, 特别是在  $940\text{ nm}$  附近, 虚线的吸收系数比实线的要高一些。造成这一不同的主要原因可能与双掺 ( $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) ·YAG 晶体掺杂浓度和晶格场的变化有关。图 1 表明 ( $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) ·YAG 晶体的吸收光谱把  $\text{Cr}^{4+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  离子的吸收特性结合到了一起,  $\text{Cr}^{4+}$  的吸收带位于  $900\sim 1100\text{ nm}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  的两个吸收带位于  $\text{Cr}^{4+}$  的

吸收带上。另外,  $\text{Yb}^{3+}$  离子在 InGaAs 二极管激光抽运范围内有强吸收, 因此适合于用 In-GaAs 激光二极管抽运, 从而实现固体激光器的小型化、集成化。

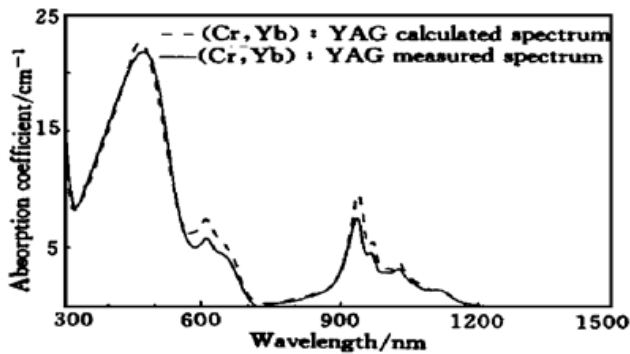


Fig. 1 The absorption spectra of  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+})$  · YAG crystal after annealing at room temperature, dot line shows the figure superimposed the spectrum of  $\text{Yb}^{3+}$  · YAG over the absorption spectrum of  $\text{Cr}^{4+}$  · YAG

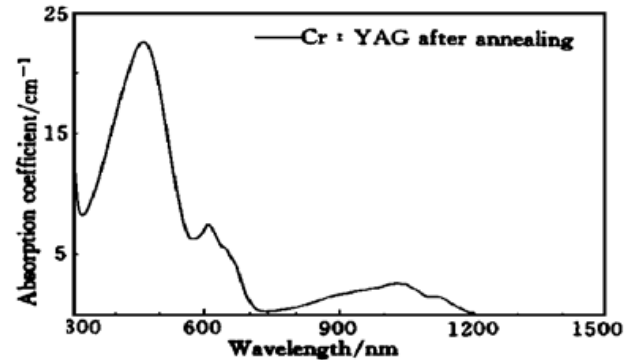


Fig. 2 The absorption spectrum of  $\text{Cr}^{4+}$  · YAG crystal after annealing at room temperature

$(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+})$  · YAG 晶体退火前和退火后的吸收光谱如图 4 所示, 退火使得样品的吸收系数有所增大。在可见光范围内, 退火不仅使对应于  $\text{Cr}^{3+}$  的  $A_2 \rightarrow T_1$  和  $A_2 \rightarrow T_2$  跃迁的吸收系数增大, 而且使得在其它波长处的吸收光谱形状有所改变。 $\text{Cr}^{3+}$  的主要吸收峰位置分别从 440 nm 移到 470 nm 和从 605 nm 移到 610 nm, 即发生了“红移”。退火前样品的吸收系数在 1030 nm 处为  $1.64 \text{ cm}^{-1}$ , 在 940 nm 处为  $7.07 \text{ cm}^{-1}$ ; 退火后, 吸收系数在 1030 nm 处为  $3.64 \text{ cm}^{-1}$ , 在抽运波长 940 nm 处为  $9.16 \text{ cm}^{-1}$ 。1030 nm 处吸收系数的增大表明晶体中  $\text{Cr}^{4+}$  浓度的提高, 同时晶体由退火前的褐色变为退火后的棕褐色, 也说明晶体中的  $\text{Cr}^{4+}$  离子浓度有了进一步的提高。图 5 中虚线的数据是从经退火后的  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+})$  · YAG 晶体毛坯的顶端切割的 0.19 cm 厚的样品测量的吸收光谱; 另一条实线是从经退火后的  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+})$  · YAG 晶体毛坯的底部切割的 0.19 cm 厚的样品测量的吸收光谱。两条曲线较好的重合表明了沿着晶体的  $\langle 111 \rangle$  生长方向几乎不存在  $\text{Yb}^{3+}$  的浓度梯度, 表明  $\text{Yb}^{3+}$  在 YAG 晶体的分凝系数几乎接近 1。

$\text{Yb}^{3+}$  · YAG 和  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+})$  · YAG 晶体的荧光光谱如图 6 所示。从图 6 可以看到,  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+})$  · YAG 晶体中  $\text{Yb}^{3+}$  的荧光强度比  $\text{Yb}^{3+}$  · YAG 晶体中的弱。而且测量所得的

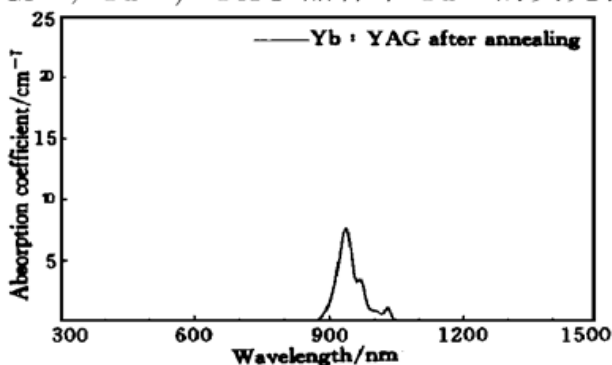


Fig. 3 The absorption spectrum of  $\text{Yb}^{3+}$  · YAG crystal after annealing at room temperature

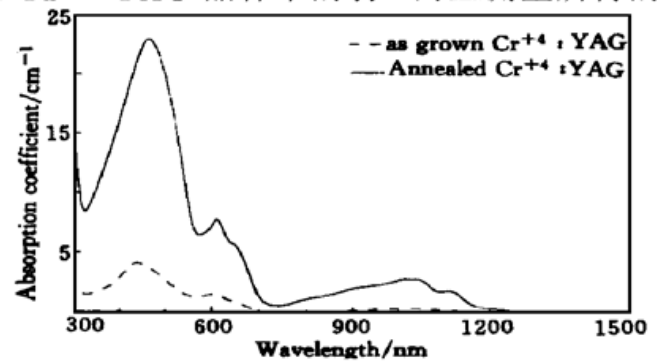


Fig. 4 The absorption spectra of  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+})$  · YAG after annealing and as grown at room temperature

$(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+}) \cdot \text{YAG}$  晶体的荧光寿命是 0.30 ms, 比  $\text{Yb}^{3+} \cdot \text{YAG}$  晶体的荧光寿命 1.48 ms 要短。当然, 这也表明  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+}) \cdot \text{YAG}$  晶体的饱和流量比  $\text{Yb}^{3+} \cdot \text{YAG}$  晶体的要高, 进而表明  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+}) \cdot \text{YAG}$  晶体能存储更多的能量用于放大自发辐射 (ASE), 并且可用于调  $Q$  激光器的自发振荡。

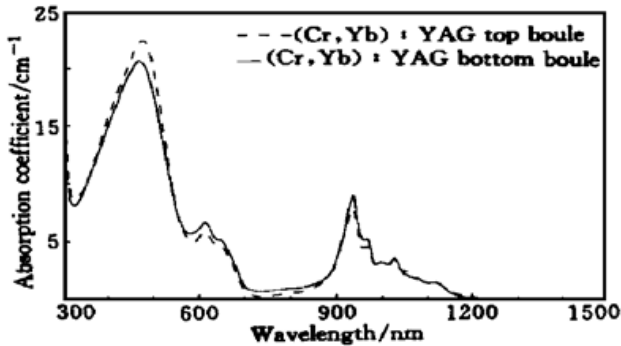


Fig. 5 The absorption spectra of  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+}) \cdot \text{YAG}$  crystal in top and bottom at room temperature

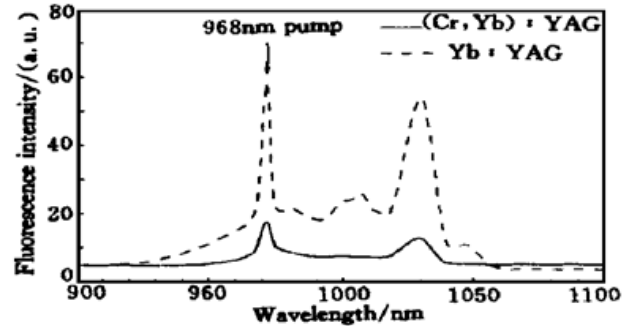


Fig. 6 The fluorescence spectra of  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{Yb} \cdot \text{YAG}$  and  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+}) \cdot \text{YAG}$  crystals at room temperature

上述分析表明, 退火后,  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+}) \cdot \text{YAG}$  晶体的颜色进一步加深以及在 1030 nm 处的吸收系数的增大都说明  $\text{Cr}^{4+}$  离子的浓度有了进一步的提高, 使得晶体可以作为一种可饱和吸收体; 同时,  $\text{Yb}^{3+}$  离子的吸收特性在  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+}) \cdot \text{YAG}$  晶体中保持不变, 从而把  $\text{Cr}^{4+}$  离子的可饱和吸收特性和  $\text{Yb}^{3+}$  离子的激光增益特性结合到一起,  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+}) \cdot \text{YAG}$  晶体的荧光光谱也证实了这一点。因此,  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+}) \cdot \text{YAG}$  晶体有可能成为一种自调  $Q$  激光晶体。进一步的激光研究正在进行中。

**结 论** 研究了掺杂原子数分数为 0.1 的 Yb 和 0.001 Cr 的  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+}) \cdot \text{YAG}$  晶体的吸收和荧光光谱特性。 $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+}) \cdot \text{YAG}$  晶体的吸收光谱存在着五大吸收带, 在可见光范围内, 退火使得吸收光谱的峰值由 440 nm 和 605 nm 分别移到 470 nm 和 610 nm; 同时, 退火后吸收系数也有了明显的增加。与  $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{YAG}$  和  $\text{Yb}^{3+} \cdot \text{YAG}$  晶体的吸收光谱相对照, 可以得到  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+}) \cdot \text{YAG}$  晶体把  $\text{Cr}^{4+}$  离子的可饱和吸收性和  $\text{Yb}^{3+}$  离子的激光增益特性结合到一起。另外,  $\text{Yb}^{3+}$  在 InGaAs 激光二极管抽运范围内有强吸收, 适合于制造轻便的激光二极管抽运的固体激光器。而且, 在  $\text{Yb}^{3+}$  离子的发光波段处有  $\text{Cr}^{4+}$  离子的吸收,  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+}) \cdot \text{YAG}$  晶体的荧光光谱也证实了这一点。因此综合看来经退火处理后的  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+}) \cdot \text{YAG}$  晶体将有可能是一种自调  $Q$  激光晶体。

### 参 考 文 献

- [1] Morris J A, Pollock C R. Passive  $Q$  switching of a diode-pumped and Nd  $\cdot \text{YAG}$  laser with a saturable absorber. *Opt. Lett.*, 1990, **15**(8): 440~ 442
- [2] Beach R, Davin J, Mitchell S *et al.*. Passive  $Q$ -switched transverse-diode-pumped Nd<sup>3+</sup>  $\cdot \text{YLF}$  laser oscillator. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(2): 124~ 126
- [3] Gui Y, Yao G, Ji T *et al.*. Passive  $Q$ -switching of Nd  $\cdot \text{YAG}$  laser using  $\text{Cr}^{4+} \cdot \text{YAG}$  as a saturable absorber. in *Digest of Conference on Lasers and Electro-Optics*, Washington, D. C.: Optics Society of America, 1984. 166~ 172
- [4] Danilov A A, Evstigneev V L, Il'ichev N N *et al.*. Compact GSGG  $\cdot \text{Cr}^{3+} \cdot \text{Nd}^{3+}$  laser with passive  $Q$  switching. *Sov. J. Quantum Electron.*, 1987, **17**(5): 573~ 574

- [5] Demchuk M I, Mikhailov V P, Zhavoronkov N I *et al.*. Chromium-doped forsterite as a solid-state saturable absorber. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(13) : 929~ 930
- [6] Stokowski S E, Randles M H, Morris R C. Growth and characterization of large Nd, Cr :GSGG crystals for high-average-power slab lasers. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1988, **QE-24**(6) : 934~ 948
- [7] Petricevic V, Gayen S K, Alfano R R. Laser action in chromium-activated forsterite for near-infrared excitation: Is Cr the lasing ion? *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**(26) : 2590~ 2592
- [8] Zhou S, Lee K K, Chen Y C. Self-stabilized single-longitudinal-mode operation in a self-Q-switched Cr, Nd :YAG laser. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(17) : 1418~ 1419
- [9] Kolbas R M, Anderson N G, Laidig W D *et al.*. Strained-layer InGaAs-GaAs-AlGaAs photopumped and current injection lasers. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1988, **QE-24**(8) : 1605~ 1613
- [10] Pour D P, Gilbert D B, Fabian K B *et al.*. Low degradation rate in strained InGaAs/AlGaAs single quantum well lasers. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 1990, **2**(2) : 173~ 174
- [11] Payre S A, Krupke W F. A glimpse into the laser crystal ball. *Optics & Photonics News.*, 1996, **7**(8) : 31~ 35
- [12] 张克从, 张乐蕙主编. 晶体生长科学与技术. 北京: 科学出版社, 1997. 467~ 471

## Spectral and Luminescence Properties of $\text{Cr}^{4+}$ and $\text{Yb}^{3+}$ ions in YAG

Dong Jun    Den Peizhen    Xu Jun

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

(Received 14 January 1998; revised 22 March 1999)

**Abstract** The spectral and luminescence properties of  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+})$  :YAG crystal, and the absorption spectra of  $\text{Cr}^{4+}$  :YAG crystal and  $\text{Yb}^{3+}$  :YAG crystal are reported. In the absorption spectra of  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+})$  :YAG crystal, there are two absorption bands at 937 nm and 968 nm respectively, which are suitable for In-GaAs diode laser pumping; and there is a absorption band of  $\text{Cr}^{4+}$  at 1030 nm, which is suitable for passive Q-switched laser output at 1030 nm. This  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+})$ -codoped YAG crystal may be a promising material for compact, efficient and high-stable diode laser pumped solid-state passive Q-switched laser.

**Key words**  $(\text{Cr}^{4+}, \text{Yb}^{3+})$  :YAG crystal, spectral properties, self-Q-switched laser crystal.