

文章编号 : 0253-2239(2002)01-0107-03

Cr,Ca:YAG 的液相外延生长*

饶海波 成建波 高 涛 黄宗琳

(电子科技大学光电子技术系,成都 610054)

摘要: 报道了可饱和吸收体 Cr⁴⁺:YAG 的液相外延生长,对双掺杂 Cr,Ca:YAG 外延层的吸收特性进行了分析。通过对 Cr 离子掺杂浓度以及外延层厚度的控制,λ = 1.064 μm 的饱和与非饱和透过率差 ΔT 可以在 5% ~ 30% 的范围内进行调节,满足单片式被动调 Q 微晶片激光器对饱和吸收体的设计要求。分析结果同时表明外延 Cr,Ca:YAG 层中还有 Cr⁵⁺ 离子的存在。

关键词: Cr⁴⁺:YAG;饱和吸收体;被动调 Q;液相外延
中图分类号: TN204 文献标识码: A

1 引 言

近年来,Cr⁴⁺:YAG 作为一种新型的可饱和吸收材料被广泛地运用于 Nd³⁺ 离子激活的各类调 Q 激光器中,在国内外受到了高度重视^[1-3]。

由于这类 Cr⁴⁺:YAG 的被动调 Q 激光器具有全固化的结构特征,从而使得中、小功率激光器的微型化成为可能。二极管抽运被动调 Q 微晶片激光器就是目前倍受重视的一类微型固体激光器^[4,5],由于它能够实现超短脉冲(纳秒数量级)高峰值功率(大约 10 kW)的激光脉冲输出,且这种高峰值光强度的输出脉冲无需聚焦就可直接用来倍频产生波长为 532 nm、355 nm、266 nm 的绿色和紫外激光输出,而此类微激光器谐振腔的体积仅仅是几个立方毫米的数量级,因而具有广泛的应用价值。

2 问题的提出

为了实现尽可能小的体积以及尽可能低的器件装配要求,通常的二极管抽运被动调 Q 微晶片激光器采用的是将作为被动 Q 开关的 Cr⁴⁺:YAG 晶片同激光增益介质(如 Nd³⁺:YAG、Nd³⁺:YVO₄)直接粘贴在组合式结构^[4]。此种结构的优势还在于,在组合前可分别将两种晶体材料进行结构与性能的优化,以期实现整个微晶片激光器的高性能,但是这种结构中两种晶体界面处光学、热学性能的匹

配就成为了制约整个器件性能的关键。

为此,法国电子学、技术和仪器实验室(LETI)的 Fulbert 等人提出了直接在激光增益介质 Nd³⁺:YAG 上外延生长一层 Cr⁴⁺:YAG 薄膜的新型单片式微晶片激光器结构。由于采用的是同质外延工艺,能够保证 Cr⁴⁺:YAG 外延饱和吸收层与激光介质 Nd³⁺:YAG 衬底间良好光学、热学性能的实现。较之组合式结构,这种单片式微激光器谐振腔结构应具有更加优良的界面特性,从而保证更加优异的激光性能的实现,图 1 为示意图。

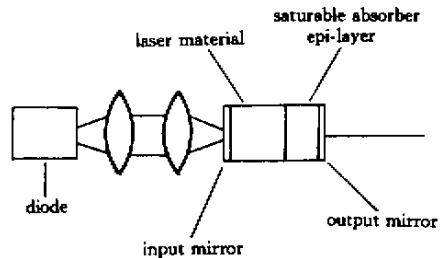


Fig.1 Passively Q-switched monolithic microchip laser

并且,在 Nd³⁺:YAG 衬底晶片上一次性外延生长 Cr⁴⁺:YAG 饱和吸收层后,例如直径约 2.54 cm 的外延片,就可以同时切割出几十甚至几百个微激光器谐振腔,从而使整个器件的成本大大降低。因此这种基于液相外延工艺的单片式被动调 Q 微晶片激光器应具有巨大的应用前景,而其技术的关键在于高性能饱和吸收层 Cr⁴⁺:YAG 的液相外延生长。

3 Cr⁴⁺:YAG 的液相外延生长

由于工艺以及相应熔料配比的不同,常见于文献报道的有关 Cr⁴⁺:YAG 提拉法生长的工艺参数

* 国防预研基金和国防重点实验室基金资助课题。

E-mail: raohaibo@st.uestc.edu.cn

收稿日期 2001-02-19

对 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 液相外延生长并没有实际的指导意义,为此,我们通过在 $\text{Cr}^{3+}:\text{YAG}$ 外延熔料配方^[7]中逐步加入具有电荷补偿作用的 CaO 成份来达到 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 外延生长的目的,相关实验数据如下(单位为 g):

CaO	Cr_2O_3	Y_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3	PbO
0.1 ~ 1.0	4.5 ~ 11.5	3.85	6.52	11.65	450

采用上述熔料配方,在直径约 2.54 cm 的 $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 单晶衬底上获得了晶格完整无缺陷的、厚度可达到 $250\ \mu\text{m} \times 2$ (双面)的 $\text{Cr}:\text{Ca}:\text{YAG}$ 外延层,随着 Cr 离子掺杂浓度的增加,外延层颜色由棕红色向棕黑色变化。

如果用解析式 $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Al}_5\text{Cr}_y\text{O}_{12}$ 来描述外延层的化学成份,则通过成份分析可粗略估算出液相外延过程中 Ca 、 Cr 离子相应的离析系数 K_{Ca} 、 K_{Cr} ,实验得到 $K_{\text{Ca}} \approx 0.03$, $K_{\text{Cr}} \approx 0.006$, $K_{\text{Ca}}/K_{\text{Cr}} > 1$,与用提拉法生长的 $\text{Cr}:\text{Ca}:\text{YAG}$ 材料所得出的相关数据结论相反^[1,2]。

4 $\text{Cr}:\text{Ca}:\text{YAG}$ 外延层的吸收特性与讨论

室温下,双掺杂 $\text{Cr}:\text{Ca}:\text{YAG}$ 外延层在可见光及近红外波段的光透过率谱如图2所示,曲线 a、b、c 分别对应于不同的 Cr 离子掺杂浓度。可以发现,外延层在 $600\ \text{nm} \sim 700\ \text{nm}$ 的可见光以及 $800\ \text{nm} \sim 1200\ \text{nm}$ 的近红外波段都有较强的吸收带,其主要特征与参考文献 [1~3] 报道中采用提拉法生长的 $\text{Cr}:\text{Ca}:\text{YAG}$ 材料一致,它们都是源于占据 YAG 晶格中四面体中心位的 Cr^{4+} 离子的电子跃迁过程。

Cr^{4+} 离子具有 $3d^2$ 的电子组态,在四面体中心附近具有 D_{2d} 对称性的强晶体场作用下,相应能级产生分裂, $600\ \text{nm} \sim 700\ \text{nm}$ 的可见光吸收带对应于 ${}^3B_1({}^3A_2) \rightarrow {}^3E({}^3T_1)$ 的跃迁过程,带中的双峰结构可能是由于 ${}^3E({}^3T_1)$ 能级的低对称(D_2 对称性)轨道分裂所致。而强的近红外吸收带则主要是 ${}^3B_1({}^3A_2) \rightarrow {}^3A_2({}^3T_1)$ 电子跃迁的结果,当然其中也可能有 ${}^3B_1({}^3A_2) \rightarrow {}^3E({}^3T_2)$ 电子跃迁的贡献。

由图2可见,在 Ca 离子掺杂浓度一定时,这两个 Cr^{4+} 离子吸收带,特别是中心在 $1000\ \text{nm}$ 附近的近红外吸收带强度,随着 Cr 离子掺杂浓度的增加而增加。如曲线 a 所示,当晶体中 $N_{\text{Ca}}/N_{\text{Cr}} \leq 1$ 时,吸收带强度(即 Cr^{4+} 离子浓度)达到最大,这与 Sugimoto

等人^[1]报道的 Cr^{4+} 离子浓度最大时材料成份浓度比例 $N_{\text{Ca}}/N_{\text{Cr}} \approx 6$ 不一致,分析认为其源于液相外延与提拉法生长工艺上的区别,液相外延过程本身是在强氧化氛围下进行的,外延层中的氧缺位浓度必然较低,不会出现类似提拉法生长晶体中多数 Ca^{2+} 离子为大量氧缺位 $\text{V}^{2+}(\text{O})$ 而非 Cr^{4+} 离子电荷补偿的情况,这一点也可以从图3所示的外延层氧气氛围长时间退火前后的光透过特性中得到证实,在氧气氛围中 $T = 1380\ ^\circ\text{C}$ 下经过 48 h 退火后,外延层的吸收特性(曲线 b)较之退火前(曲线 a)没有较大的、明显的变化,并没有出现提拉法生长单晶在退火后 Cr^{4+} 离子吸收峰显著增强的效果,说明外延 $\text{Cr}:\text{Ca}:\text{YAG}$ 层中较低的氧缺位浓度。

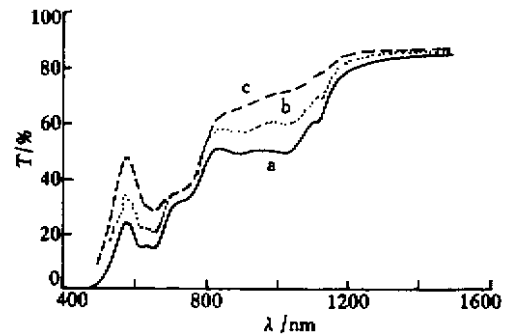


Fig.2 Transmission spectra of $\text{Cr}:\text{Cr}:\text{YAG}$ grown by LPE.

The fraction of atomic number of Ca is $x = 1\%$.
a : $N_{\text{Ca}}/N_{\text{Cr}} \approx 0.94$; b : $N_{\text{Ca}}/N_{\text{Cr}} \approx 1.43$; c : $N_{\text{Ca}}/N_{\text{Cr}} \approx 2.14$

进一步观察图2、图3中 $\text{Cr}:\text{Ca}:\text{YAG}$ 外延层及其退火后的吸收谱线可发现, $600\ \text{nm} \sim 700\ \text{nm}$ 的可见光吸收带在 $760\ \text{nm}$ 附近都有一个明显的肩部结构,它实际上是一个强度相对较弱的 $\lambda_{\text{max}} \approx 760\ \text{nm}$ 的吸收峰叠加在 Cr^{4+} 离子吸收带边缘的结果。

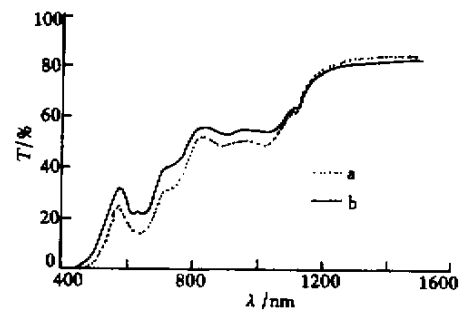
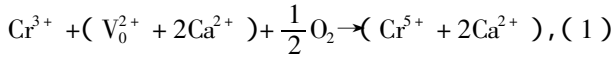


Fig.3 Transmission spectra of a as grown and b annealed $\text{Cr}:\text{Ca}:\text{YAG}$ epilayer

此吸收峰对应的能量约为 $1.3 \times 10^4\ \text{cm}^{-1}$,而在 Cr^{3+} 、 Cr^{4+} 离子中却找不到与此相应的激发态能级^[3,6],考虑到 YAG 晶格中,一个(AlO_4)四面体附近有两个(YO_8)十二面体存在,即使外延层中

$N_{Ca}/N_{Cr} \leq 1$ (如图 2 中曲线 a 所示), 外延生长过程中也有可能出现如下的反应过程:



这意味着除 Cr^{3+} 、 Cr^{4+} 离子外, 外延层中还有 Cr^{5+} 离子存在的可能, Cr^{5+} 离子为 $3d^1$ 电子组态, 当处在具有立方对称 (T_d 对称) 性的晶体场中时, $3d$ 电子轨道能级分裂成两个能级 2E_g 和 ${}^2T_{2g}$, 其中:

$$E({}^2T_{2g}) - E({}^2E_g) = 10D_q, \quad (2)$$

再考虑到 YAG 晶格中四面体中心位实际上较低的对称 (D_{2d}) 性, 会进一步导致基态 2E_g 的变化以及激发态能级 ${}^2T_{2g}$ 的分裂, 从而增大高能量激发态与基态的间隔, Eilers 等人^[3]通过对 YAG 晶体中 Cr^{4+} 离子晶场能级的计算得到了相应的晶体场参数 $D_q = 915 \text{ cm}^{-1}$, 对 Cr^{4+} 离子而言, 在 D_{2d} 扭曲下, 立方场 (T_d) 能级的分裂程度能够达到 5000 cm^{-1} [对应于 3A_2 (3T_1) 到 3E (3T_1) 能量差], 因此, 位于四面体中心的 Cr^{5+} 离子是有可能存在 $E \approx 1.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 的激发态能级, 从而产生对应于上述 $\lambda_{\max} \approx 760 \text{ nm}$ 的吸收峰。

进一步对 Cr,Ca:YAG 外延层在 $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ 处的可饱和吸收特性进行了测试, 发现通过控制 Cr 离子掺杂浓度或直接选择外延层的厚度, 就能够轻易地实现可饱和吸收体透过率差 ΔT (即饱和与非饱和透过率之差) 在 5% ~ 30% 之间变化, 满足不同功率被动调 Q 微晶片激光器对饱和吸收体的设计要求。

结论 采用 Cr,Ca 双掺杂工艺实现了可饱和吸收单

晶 Cr^{4+} :YAG 的液相外延生长, 外延层厚度可达到 $250 \mu\text{m}$, 在 $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ 处的饱和与非饱和透过率之差 ΔT 也可达到 30% 以上, 满足单片式被动调 Q 微晶片激光器对饱和吸收体的要求。

当 Cr,Ca:YAG 外延层中 $N_{Ca}/N_{Cr} \leq 1$ 时, 近红外吸收带强度 (即 Cr^{4+} 离子浓度) 达到最大, 表明外延层中较低的氧缺位浓度, 外延生长后无需长时间的氧化气氛高温退火过程。

外延 Cr,Ca:YAG 层在 $\lambda \approx 760 \text{ nm}$ 附近表现出独特的吸收特性, 考虑到 Cr、Ca 离子的电荷补偿效应, 并从 YAG 晶体的结构出发, 推断外延层中还有 Cr^{5+} 离子存在的可能。

参 考 文 献

- [1] Sugimoto A, Nobe Y, Yamagishi K. Crystal growth and optical characterization of Cr,Ca:Y₃Al₅O₁₂. *J. Crystal Growth*, 1994, (140) 349 ~ 354
- [2] Xu Jun, Deng Peizhen, Wang Siting et al.. Absorption and oxygen-anncaling characterization of Cr⁴⁺ in Cr,Ca:Y₃Al₅O₁₂ crystals. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1996, **A23**(4) 363 ~ 365 (in Chinese)
- [3] Eilers H, Hommerich U, Jacobsen S M et al.. Spectroscopy and dynamics of Cr⁴⁺:Y₃Al₅O₁₂. *Phys. Rev. (B)*, 1994, **49**(22):15505 ~ 15513
- [4] Zayhowski J J, Dill III C. Diode-pumped passively Q-switched picosecond microchip lasers. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(18):1427 ~ 1429
- [5] Guillot D. Microlaser: Short pulses, Increase applications. *Photonics Spectra*, 1998, **2**:143 ~ 146
- [6] Rao Haibo, Cheng Jianbo, Huang Zonglin et al.. Cr³⁺-activated YAG monocrystalline luminescent layers grown by liquid phase epitaxy. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(5) 630 ~ 633 (in Chinese)

Growth of Cr,Ca:YAG by Liquid Phase Epitaxy

Rao Haibo Cheng Jianbo Gao Tao Huang Zonglin

(Department of Optoelectronic Technology, University of Electronic Science & Technology of China, Chengdu 610054)

(Received 19 February 2001)

Abstract: The growth of saturable absorber Cr⁴⁺:YAG crystals by liquid phase epitaxy (LPE) is reported. The absorption characteristics of this co-doped Cr,Ca:YAG epilayer is analyzed. The transmission variation ΔT (i.e. the difference between saturated and unsaturated transmissions at $1.06 \mu\text{m}$) could be adjusted easily in a range of 5% ~ 30% by adjusting the concentration of Cr and/or the thickness of the epilayer during LPE and or by polishing. It is believed that this Cr,Ca:YAG epilayer is well qualified for the development of passively Q-switched monolithic microchip laser as a solid-state saturable absorber. It shows that there is also the existence of Cr⁵⁺ ion in this Cr,Ca:YAG epilayer.

Key words: Cr⁴⁺:YAG; saturable absorber; passive Q-switching; liquid phase epitaxy