

文章编号: 0253-2239(2003)10-1273-4

# 飞秒脉冲激光对 YAG 晶体的辐照作用的研究

蒋成勇 周国清 姜雄伟 徐 军 邓佩珍 于福熹  
(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要:** 采用波长为 800 nm, 脉冲宽度为 120 fs 的飞秒激光对提拉法和温梯法生长的 YAG 晶体进行辐照。并对辐照后的样品进行吸收光谱及电子顺磁共振(EPR)的检测。结果表明, 提拉法的晶体在经过辐照后, 255 nm 吸收峰减弱, 同时在 370 nm 处产生新的宽峰吸收, 其产生原因是由于样品内部分  $Fe^{3+}$  转化成  $Fe^{2+}$ , 并有少量  $F^+$  心生成。对比两种不同方法生长的晶体, 温梯法生长的 YAG 晶体的抗激光辐照能力略优于提拉法生长的晶体。

**关键词:** 钇铝石榴石晶体; 飞秒激光辐照; 吸收光谱; 电子顺磁共振

中图分类号: TN304 文献标识码: A

## 1 引 言

随着激光技术的发展和激光器功率水平的提高, 对光学材料抗激光辐照的要求也越来越高。特别是近年来飞秒脉冲激光的出现, 高功率激光与光介质材料相互的作用受到越来越多的重视。飞秒激光具有脉冲宽度窄、功率密度高等特点, 它与光介质相互作用时, 作用时间短, 主要是激光电场效应起作用, 而强电场易产生非线性吸收、非线性折射和自聚焦等效应, 而这种非线性光学效应与材料的损伤有直接关系<sup>[1]</sup>。在激光辐照作用下, 材料发生宏观破坏之前, 光学介质内部会发生结构调整并产生微观缺陷, 从而影响其光学性能, 所以对其进行研究有着重要的意义。目前, 光学玻璃在飞秒激光作用下发生暗化现象, 人们将其归结为辐照产生色心<sup>[2]</sup>。而晶体作为重要的光学材料, 其在飞秒激光作用下光学性能及微观结构的变化越来越引起人们的重视。

YAG 晶体是一种重要的窗口材料, 具有优异的机械性能和光学性能(见表 1)及易于生长出大尺寸单晶等特点, 由于 YAG 属于立方晶系, 不存在双折射现象。此外, YAG 作为激光基质材料、衬底材料及荧光材料已得到了广泛的应用<sup>[4]</sup>。

本文通过分析不同方法生长的 YAG 晶体在飞秒激光辐照前后的吸收光谱及电子顺磁共振(EPR)变化, 对 YAG 晶体在辐照作用下光学性能及显微结构的变化及产生原因进行了研究。

Table 1 Properties of YAG<sup>[3]</sup>

Composition	$Y_3Al_5O_{12}$
Structure	Cubic
Isotropic	Yes
Density / (g/cm <sup>3</sup> )	4.55
Melt point / °C	1950
Hardness	8~8.5
Flexural strength / MPa	6.9
Poisson's ratio	0.25
Thermal expansion coeff / (10 <sup>-6</sup> /K)	6.9
High transmission spectral range / μm	0.3~4

## 2 实 验

本实验采用感应加热的提拉法和电阻加热的温梯法生长的 YAG 晶体, 二者均经过退火处理, 样品呈无色透明状, 样品表面垂直于〈111〉方向, 误差小于 10', 样品尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm, 并经过光学抛光。

飞秒激光器由上海光机所光子技术(Photonic Craft)实验室提供, 其装置如图 1 所示。其输出的激光波长为 800 nm, 脉冲宽度为 120 fs, 重复频率为 1 kHz。激光脉冲经过光学显微镜聚焦于样品内部, 同时垂直光束移动样品, 移动速度为 1000 μm/s, 在晶体内部扫描出 6 mm×6 mm 的平面。然后对样品进行光谱及微观结构的检测。

采用 JASCO V-570 UV/VIS/NIR 光谱仪进行吸收光谱的测定。顺磁共振谱是采用德国 Bruker 公司的 ER200D-SRC 型电子顺磁共振谱仪进行检测, 测试温度为室温, 方向为样品表面(111)垂直于磁场  $H$ , 微波功率为 20 mW, 中心磁场 0.25 T, 扫描宽度为 0.5 T, 调制频率为 100 kHz。

E-mail: xujun@mail.shcnc.ac.cn

收稿日期: 2002-09-27; 收到修改稿日期: 2002-12-16

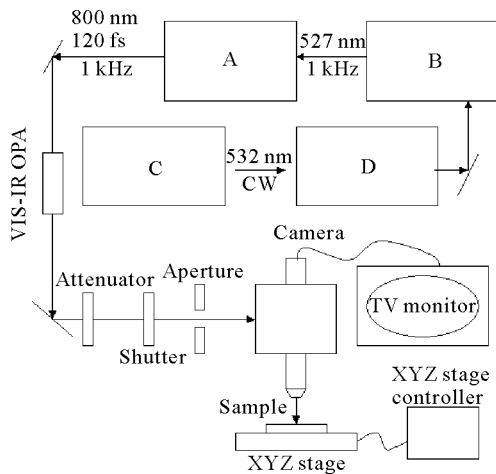


Fig. 1 Experimental setup for irradiation on YAG crystals with femtosecond pulse laser. VIS: visible light; IR: infrared; OPA: optical parameter amplifier; LD: laser diode. A: Spitfire evolution pumped Ti: sapphire regenerative amplifier; B: Evolution LD pumped and frequency doubled Nd:LiYF<sub>4</sub> laser; C: Millennia VS laser diode pumped and frequency doubled Nd:YVO<sub>4</sub> laser; D: Tsunami millennia pumped and mode locked Ti: sapphire laser

### 3 结果与讨论

本实验所采用的飞秒脉冲激光聚焦后的功率密度约为  $4.88 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 。由于激光聚焦后的光斑很小,光谱及顺磁共振谱只能检测样品的宏观性质,所以本实验在辐照时,用光斑扫描出长为6 mm,间距为20  $\mu\text{m}$ 的300条线,即6 mm $\times$ 6 mm的平面。在实验过程中可以观测到,随着样品的移动,激光在晶体的内部扫出暗灰色的轨迹,其微观形貌如图2所示。经激光辐照的区域边界较平滑,并没有放射状裂纹产生。从图中可以看出材料中只有受到照射

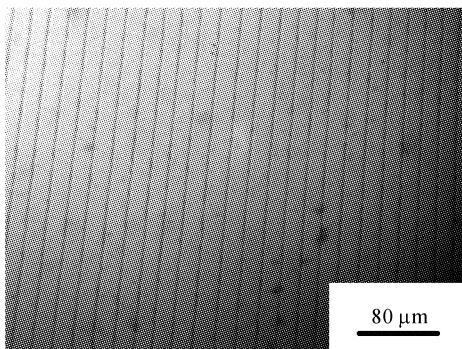


Fig. 2 Photograph of YAG irradiated by 800 nm femtosecond pulse laser

的区域变成暗灰色,其它区域并没有受到明显影响。

提拉法生长的 YAG 晶体在经过功率密度为  $4.88 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  的飞秒激光辐照前后的紫外-可见光及近红外吸收光谱如图3所示,从中可以看出,经飞秒激光辐照后,样品的吸收有明显增加。YAG 晶体中由于  $\text{Fe}^{3+}$  所引起的255 nm的吸收峰在经过飞秒激光的辐照后变得不很明显了。此外,在辐照后样品在370 nm处产生宽峰吸收。关于此处的吸收早在1974年就有报道<sup>[5]</sup>,但对于该色心的类型人们却有着不同的观点。吴光照等<sup>[6]</sup>研究了该色心的吸收和荧光,但并没有指出色心的种类。尹红兵等<sup>[7]</sup>在研究掺 Yb 的 YAG 时,认为该处的吸收为 F 心所引起的。Ashurov 等<sup>[8]</sup>对 neutron irradiation 的 YAG 晶体的荧光寿命及其与温度的关系的研究,得出370 nm的吸收及521 nm的荧光是由 F<sup>+</sup> 所引起的。该吸收峰一般只出现在提拉法生长的 YAG 经还原退火的样品中,本实验的所用的 YAG 为氧化退火的样品,如图3所示,并没有 F<sup>+</sup> 心吸收,只有  $\text{Fe}^{3+}$  的255 nm吸收。但在辐照后 F<sup>+</sup> 心又重新出现,而255 nm吸收却减弱。从辐照后吸收曲线总的趋势来看,辐照所引起的附加吸收随波长的减小而明显地增加。

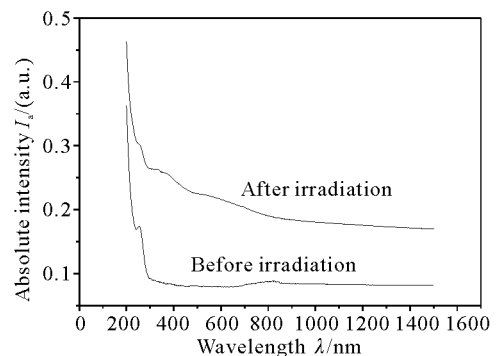


Fig. 3 UV-VIS-NIR absorption spectra of CZ grown YAG crystals before and after irradiation

分别采用提拉法和温梯法生长的 YAG 经过飞秒激光辐照后的吸收曲线如图4所示。采用温梯法生长的 YAG 晶体由于没有  $\text{Fe}^{3+}$  存在,所以不存在255 nm吸收,在经过辐照后该处也没有发现明显变化。与提拉法相比,温梯法的吸收曲线更加平滑,没有明显的宽峰吸收。这与温梯法生长的晶体质量有关。由于工艺上的优势,温梯法比提拉法生长的晶体含有较低的微观缺陷,而由于这些微观缺陷具有比材料的本征吸收大得多的吸收率,在材料与激光脉冲相互作用过程中,缺陷吸收占主导地位,样品的缺陷浓度越高,越容易吸收光子能量,产生更多的缺陷,使材料的吸收增大。因此晶体质量高的 YAG

晶体抗激光辐照能力也较高。

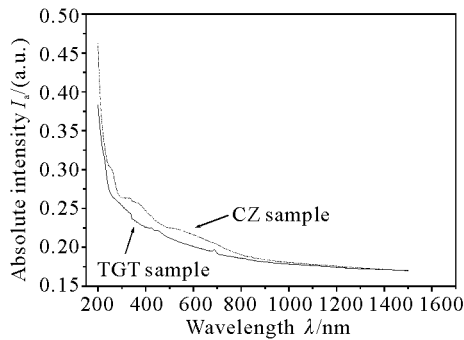


Fig. 4 UV-VIS-IR absorption spectra of CZ and TGT grown YAG crystals after irradiation

图 5 和图 6 分别为提拉法及温梯法生长的 YAG 在辐照前后的电子顺磁共振谱,对于提拉法的晶体,由  $\text{Fe}^{3+}$  的信号在经过飞秒激光辐照后变小甚至消失,这与吸收谱中 255 nm 吸收峰在经过辐照后变弱相一致。这说明晶体内  $\text{Fe}^{3+}$  浓度减小。在

辐照过程中,由于将光斑聚焦在样品的内部,激光只与晶体内部相互作用,所以 Fe 离子从材料内部逸出的可能性很小。 $\text{Fe}^{3+}$  浓度减小说明发生经过辐照后  $\text{Fe}^{3+}$  离子向  $\text{Fe}^{2+}$  转变。我们知道,电子雪崩和多光子电离是激光引起材料破坏的两种重要机理。当入射光的光子能量大约为固体材料带隙能量的 1/3 时,多光子电离则起主要作用。YAG 的理论吸收能带宽度为 7.01 eV (约 176 nm),入射光波长为 800 nm,为能带宽度的 0.22,所以多光子吸收成为材料内部结构调整的主要机制。该机制指出:当材料与激光相互作用时,介质原子的价带电子通过对激光的多光子吸收,跃迁到导带中,使得导带中的电子数目剧增,直至在样品局部区域形成强烈吸收的激光等离子体,然后通过等离子体与后续激光的相互作用,使得初始损伤发展为宏观的破坏<sup>[1]</sup>。而在这段过程中, $\text{Fe}^{3+}$  获得一个电子转变成  $\text{Fe}^{2+}$ ,即

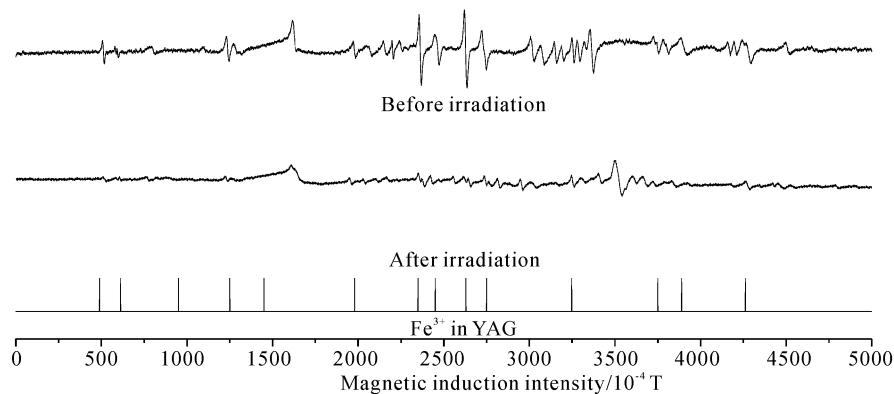
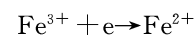


Fig. 5 EPR spectra of CZ grown YAG crystals before and after irradiation

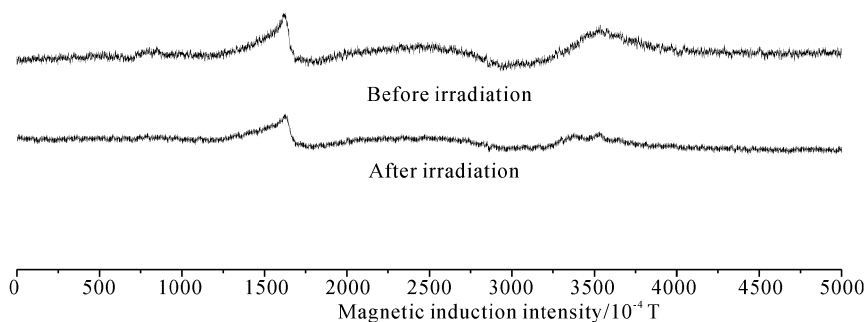


Fig. 6 EPR spectra of TGT grown YAG crystals before and after irradiation

同时,由于强电场作用,形成氧离子空位,并捕获一个电子形成  $\text{F}^+$  心。飞秒激光与材料的相互作用的热效应抑制色心的大量生成,所以吸收谱中 370 nm 的吸收并不很明显。此外,辐照过程中光斑只扫过材料的内部的一个平面,即激光与晶体中部

分材料相互作用,所以材料还存在一定浓度的  $\text{Fe}^{3+}$ ,所以在图 2 的吸收谱中,辐照后的样品还是存在 255 nm 吸收峰。而在图 6 中温梯法生长的 YAG 晶体由于没有  $\text{Fe}^{3+}$  存在,所以在辐照后电子顺磁共振谱并没有发生明显的变化,只是在 0.35 T 处稍有

变化,与提拉法晶体在辐照后 0.35 T 的信号相对应,因此该处信号可能对应 YAG 的  $F^+$  心。

**结论** YAG 晶体在经过 800 nm, 120 fs 脉冲激光辐照后,材料中只有受到照射的区域变成暗灰色,其它区域并没有受到明显影响。通过吸收光谱及电子顺磁共振谱分析发现:辐照所引起的附加吸收随波长的减小而明显地增加。经过飞秒激光辐照后,提拉法生长的晶体的 255 nm 吸收减弱,同时产生 370 nm 宽峰吸收是由于晶体内的  $Fe^{3+}$  转化成  $Fe^{2+}$ , 并有  $F^+$  色心产生。结果表明,温梯法生长的 YAG 晶体的抗激光辐照能力略大于提拉法生长的晶体。

### 参 考 文 献

- 1 Sun Chengwei. *Effect of Laser Irradiation* (激光辐照效应). Beijing: National Defence Industry Press, 2002. 1~5 (in Chinese)
- 2 Jiang Xiongwei, Zhu Chongshan, Gan Fuxi *et al.*. Picosecond laser induced darkening in optical glasses. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 2001, **A28**(7): 603~606 (in Chinese)
- 3 Fernelius N C, Graves G A. Characterization of candidate laser window materials. *Proc. SPIE*, 1981, **297**: 188~195
- 4 Jablonski R, Sarnecki J, Maxur K *et al.*. ESR and X-ray diffraction measurements of Nd substituted yttrium aluminum garnet films. *J. Alloys and Compounds*, 2000, **300**(1~2): 316~321
- 5 Wu Guangzhao. Luminescence of color center in YAG. *Research Reports of Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics* (上海光机所科研报告), 1976, **8**: 1~15 (in Chinese)
- 6 Wu Guangzhao, Zhang Xurong. Luminescence of YAG. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 1987, **14**(5): 318~319
- 7 Yin Hongbin, Deng Peizhen, Zhang Junzhou *et al.*. Color centers of Yb:YAG crystals. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(2): 247~249
- 8 Ashurov M K, Rakov A F, Erzin R A. Luminescence of defect centers in yttrium-aluminum garnet crystals. *Solid State Commun.*, 2001, **120**(12): 491~494

## Effect of Irradiation on YAG Crystals by Femtosecond Pulse Laser

Jiang Chengyong Zhou Guoqing Jiang Xiongwei Xu Jun Deng Peizhen Gan Fuxi  
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 27 September 2002; revised 16 December 2002)

**Abstract:** A 120 fs femtosecond pulse laser with wavelength of 800 nm was applied to irradiate YAG crystals grown by Czochralski (CZ) and temperature gradient technique (TGT) methods. Absorption spectra and EPR have been measured. The results show that  $Fe^{3+}$  ions have been changed to  $Fe^{2+}$  ions in CZ grown YAG crystals and  $F^+$  centers formed after irradiation. Anti-irradiation ability of YAG grown by TGT method is better than CZ sample.

**Key words:** YAG crystal; femtosecond laser irradiation; absorption spectrum; EPR