

Yb:YAG 晶体的荧光特性研究*

徐晓东 赵志伟 宋平新 周国清 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 测量了不同掺杂浓度 Yb:YAG 晶体氧化和还原气氛退火前后的色心吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命. 研究了色心对 Yb:YAG 晶体的荧光强度和荧光寿命的影响. 结果表明, 只有当 Yb 的掺杂浓度大于 10 at. % 时, 色心吸收的加强对发光强度和荧光寿命有明显猝灭作用.

关键词 Yb:YAG 晶体; 色心吸收; 荧光光谱; 荧光寿命; 浓度猝灭

中图分类号 O782 **文献标识码** A

0 引言

激光增益材料的热负载是发展高功率、高脉冲重复频率二极管泵浦固体激光器首要考虑的问题, 其主要来源于泵浦光子和发射光子间的能量差(也称为量子缺陷). Yb^{3+} 离子由于小的量子缺陷(Yb^{3+} 在 YAG 中的吸收波长为 941 nm 以及激光发射波长为 1.03 μm)而引起广泛的关注^[1,2]. 与 Nd^{3+} 离子相比, 由于它的荧光寿命为 Nd^{3+} 离子的 3~4 倍, 增加了储能并减少了吸收光子和发射光子间的能量差, 小的斯托克位移减少了热耗, 提高了激光效率. Yb^{3+} 离子的吸收峰宽较宽, 无需严格的温度控制即可获得相匹配的 LD 泵浦源的泵浦波长. 因此国内外对以 Yb^{3+} 离子为激活中心的激光晶体进行了大量的研究. 其中, YAG 晶体不仅能为激活中心提供较大的晶格场分裂能, 同时 YAG 晶体还具有各种优良的物理化学性质. 因此对 Yb:YAG 晶体的研究格外引人注目, Yb:YAG 已成为激光二极管抽运固体激光器增益介质中的研究热点^[3]. 目前, 国外很多机构实现了千瓦量级的全固态 Yb:YAG 激光器, 并展现出向更高功率发展的势头.

本文采用提拉法生长了不同掺杂浓度的 Yb:YAG 晶体, 测量了退火前后 Yb:YAG 晶体的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命, 讨论了色心对荧光浓度猝灭的影响.

1 实验

1.1 样品制备

Yb:YAG 晶体由中频感应提拉法沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长, 晶体生长时采用氮气保护, 晶体杆的转速为 10~20 rpm, 等径生长时提拉速度为 1~2 mm/h.

在 Yb:YAG 晶体中, Yb^{3+} 的掺杂浓度分别为 5 at. %, 10 at. %, 15 at. %, 20 at. % 和 25 at. %. 生长出来的晶体为蓝绿色. 经过 1350°C \times 12 h H_2 气氛的退火后, 晶体的颜色进一步加深. 在空气中 1600°C \times 48 h 退火后, 晶体的颜色消失. 实验所用样品经 X 射线定向后, 垂直于 $\langle 111 \rangle$ 方向切割, 样品经粗磨、细磨和抛光, 即可用于光谱测试.

1.2 光谱测试

吸收光谱是在 JASCO V-570 UV/VIS/NIR 光谱仪上测定, 荧光光谱和荧光寿命的测试用法国 Jobin-Yvon Spex 公司生产的 TRIAX 550 荧光光谱仪, 激光波长为 940 nm, 日本东芝公司的 V-1050F 100 MHz 型示波器用来观察和记录信号. 用于吸收光谱测试的样品厚度为 1 mm, 而用于荧光光谱和荧光寿命测试的样品厚度为 0.5 mm. 稀土杂质离子的分析采用等离子体发射光谱(ICP).

2 实验结果与讨论

2.1 Yb:YAG 晶体的色心吸收

Yb:YAG 退火前后的色心吸收光谱如图 1 所示, 在 250~750 nm 范围内, 未退火的晶体存在两个明显的吸收带, 中心分别位于 375 nm 和 625 nm. 由于生长晶体是在高纯氮的惰性气氛中生长, 故晶体内部易形成氧空位, 375 nm 处的吸收带是由于晶体中 Yb^{2+} 离子的 $f \rightarrow d$ 跃迁引起的, 而 630 nm 处的吸收

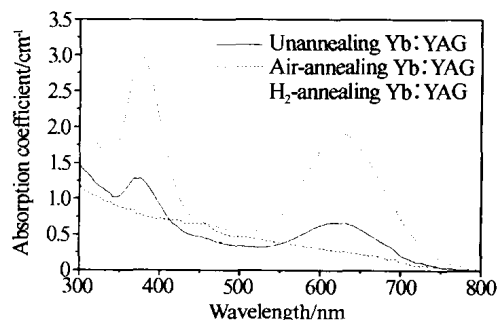


图1 Yb:YAG 晶体的色心吸收
Fig. 1 Absorption spectra of color centers in the Yb:YAG crystals

*国家高技术研究发展计划(863)资助(2002AA311030)

Email: zzw8006@sina.com

收稿日期: 2003-06-09

带为晶体中的 Re-F 色心所致. 经过高温还原气氛退火后, 两处的色心吸收加强, 并且中心吸收位置向长波方向移动, 即发生了“红移”. 而在高温氧化气氛退火后, 两处的色心吸收消失.

2.2 Yb:YAG 晶体的荧光光谱

图 2 为室温下, 掺杂浓度为 5 at. % 的 Yb:YAG 晶体的荧光光谱, 可以看出, 不论氧化气氛还是还原气氛退火, 对其发光强度和峰值位置影响不大. 图 3 为室温下掺杂浓度 25 at. % 的 Yb:YAG 晶体的荧光光谱, 可以看出, 高温还原气氛退火使得晶体的发光强度降低, 氧化气氛退火使得晶体的发光强度增加, 并且未退火和还原气氛退火的样品在 1049 nm 处的发射峰不明显. Yb:YAG 晶体较宽的发射光谱允许了短脉冲的产生和宽的波长调谐. Yb:YAG 已经实现了飞秒激光的输出^[4], 并且在 1018 ~ 1053 nm 光谱范围内, 获得了连续可调的激光输出^[5].

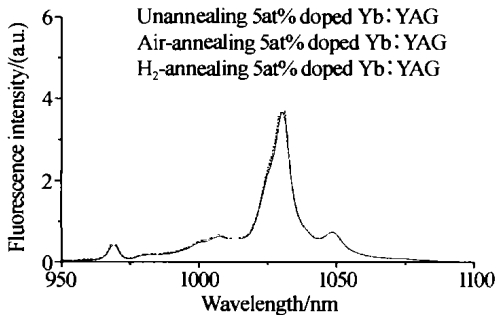


图 2 5 at. % Yb:YAG 的荧光光谱
Fig. 2 Fluorescence spectra of 5 at. % Yb:YAG

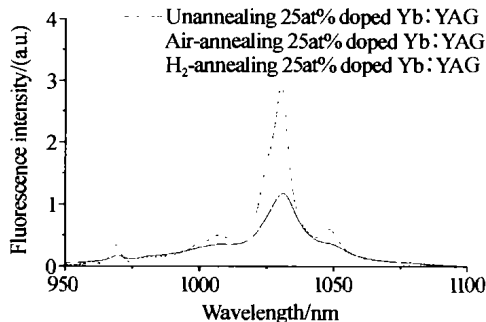


图 3 25 at. % Yb:YAG 晶体的荧光光谱
Fig. 3 Fluorescence spectra of 25 at. % Yb:YAG

2.3 Yb:YAG 晶体的荧光寿命

图 4 为不同浓度 Yb:YAG 晶体以及在不同条件高温退火后的样品的荧光寿命. 可以看出, 掺杂

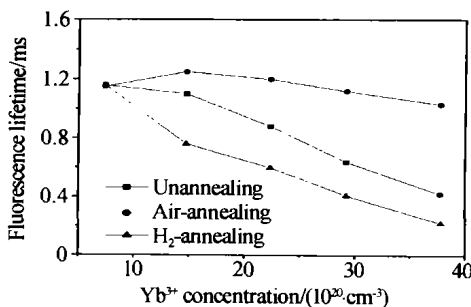


图 4 不同掺杂浓度晶体的荧光寿命
Fig. 4 Fluorescence lifetime as a function of Yb³⁺ concentration

浓度为 5 at. % 的样品经过高温氧化和还原气氛退火后, 其荧光寿命变化不大, 但是当掺杂浓度高于 10 at. % 时, 氧化气氛退火的样品, 荧光寿命最高, 未退火样品其次, 还原气氛退火的样品荧光寿命最低. 由于荧光捕获效应使得氧气退火后实测的荧光寿命均较理论值 (0.951 ms) 偏高.

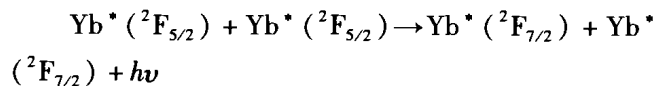
Yb³⁺ 离子作为能级结构最简单的离子, 电子构型为 4f¹³, 仅有两个电子态: 基态 ²F_{7/2} 和激发态 ²F_{5/2}. 理论上由于缺乏其他 4f 能级, 浓度猝灭不存在. 因此, 一般认为, 可以将 Yb³⁺ 尽可能多的掺入基质中以提高泵浦效率. 但目前已有实验发现 Yb³⁺ 掺杂的固体激光介质中存在浓度猝灭效应. Sumida 等人^[6] 将高浓度下的 Yb:YAG 晶体中出现的浓度猝灭归结于, 其中的稀土杂质 (如 Er³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺ 等) 离子的存在. Peizhi Yang 等人^[7] 认为退火前严重的浓度猝灭主要由 Yb²⁺ 离子和由此产生的色心和晶格缺陷所引起的, 氧气退火后高掺杂浓度的 Yb:YAG 晶体荧光寿命的降低主要由其中的稀土杂质离子引起.

晶体生长时, 所用原料 Yb₂O₃、Y₂O₃ 和 Al₂O₃ 为光谱纯 (纯度大于 4N5). 其他稀土离子几乎不存在, 不可能引起如果严重的浓度猝灭. 用等离子体发射光谱 (ICP) 分析了提拉法生长的 Yb:YAG 晶体中杂质稀土离子的含量, 如表 1 所示. 通过计算, 稀土杂质离子的含量小于 2 ppm, 因而这些稀土杂质离子的影响可忽略不计.

表 1 Yb:YAG 晶体中的杂质

Impurity	Concentration (wt%)
Er	<0.001
Tm	<0.001
Ho	<0.001

运用合作上转换机制^[8], 随着 Yb 离子浓度增加, Yb 离子间的偶极相互作用, 存在合作上转换. 合作上转换的存在使得上能级离子寿命降低, 浓度越高, 寿命越低. 在荧光光谱的测试中, 我们所观察到的绿色荧光即“合作发光”. 具体过程如下



所发出的光子能量约为单离子发光能量的两倍. 氧气退火后, 15 at. % Yb:YAG 和 25 at. % Yb:YAG 晶体的荧光寿命分别降低 4% 和 18%. 这些小的变化可能与“合作上转换荧光”有关.

图 4 中, 掺杂浓度为 5 at. % 的样品经过高温氧化和还原气氛退火后, 其荧光寿命变化不大, 这与图 2 中其发光强度变化不大是一致的. 但是当掺杂浓度高于 10 at. % 时, 氧化气氛退火的样品, 荧光寿命

最高,未退火样品其次,还原气氛退火的样品荧光寿命最低.尤其是掺杂浓度为 25 at. % 的样品,氧化气氛退火后,荧光寿命增加了 145%;而在还原气氛中退火,荧光寿命减少了 48%.不管是未退火样品,还是氧化气氛或还原气氛退火的样品,当掺杂浓度大于 10 at. % 时,都出现浓度猝灭效应.

氢气退火后,色心吸收加强,而氧气退火后,吸收消失.但是低浓度 Yb:YAG 退火前后荧光寿命和发光强度变化不大,很显然 Yb^{2+} 离子和由此产生的色心和晶格缺陷不能引起低浓度 Yb:YAG 晶体的荧光猝灭.只有当浓度大于 10 at. % 时, Yb 离子分离减少,使得离子能量迁移变得可能,当激发猝灭在缺陷(色心、 OH^- 根和各种点缺陷)位置时,寿命下降,导致浓度猝灭.

3 结论

在成功生长出不同 Yb^{3+} 掺杂浓度的 Yb:YAG 晶体后,研究了氧化和还原气氛退火前后 Yb:YAG 晶体的色心吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命.解释了 Yb:YAG 晶体的浓度猝灭效应,研究了色心对 Yb:YAG 晶体的发光强度和荧光寿命的影响.不管是氧气还是氢气退火前后,低浓度 Yb:YAG 晶体的发光强度和荧光寿命基本不变,只有当 Yb 的掺杂浓度大于 10 at. % 时,色心吸收的加强对发光强度

和荧光寿命有明显猝灭作用.

参考文献

- 1 Xu X D, Zhao Z W, Xu J, *et al.* Crystal growth and spectral properties of $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. *J Cryst Growth*, 2003, **225** (3-4): 272 ~ 275
- 2 Xu X D, Zhao Z W, Zhao G J, *et al.* Comparison of Yb:YAG crystals grown by CZ and TGT method. *J Cryst Growth*, 2003, **225** (3-4): 297 ~ 300
- 3 Yang P Z, Deng P Z, Xu J, *et al.* Growth of high-quality single crystal of 30 at% Yb:YAG and its laser performance. *J Cryst Growth*, 2000, **216** (1-4): 328 ~ 351
- 4 Honninger C, Kartner F X, Zhang G, *et al.* Femtosecond modelocked Yb:YAG laser. *Advanced Solid-State Lasers*, 1996, **1** (1): 16 ~ 18
- 5 Brauch U, Giesen A, Karszewski M, *et al.* Multiwatt diode-pumped Yb:YAG thin disk laser continuously tunable between 1018 and 1053 nm. *Opt Lett*, 1995, **27** (7): 713 ~ 715
- 6 Sumida D S, Fan T Y. Effect of radiation trapping on fluorescence lifetimes and emission cross section measurements in solid-state laser media. *Opt Lett*, 1994, **19** (17): 1343 ~ 1345
- 7 Yang P Z, Deng P Z, Yin Z W. Concentration quenching in Yb:YAG. *J Lumin*, 2002, **97** (1): 51 ~ 54
- 8 雷宁,姜中宏. Yb^{3+} 掺杂固体中的浓度猝灭机制. *中国激光*, 1995, **22** (11): 857 ~ 860
Lei N, Jiang Z H. *Chinese Laser*, 1995, **22** (11): 857 ~ 860

A Study on Fluorescence Characteristics of Yb:YAG Crystals

Xu Xiaodong, Zhao Zhiwei, Song Pingxin, Zhou Guoqing, Deng Peizhen, Xu Jun

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

Received date: 2003-06-09

Abstract The fluorescence characteristics on active ions in laser crystals are necessary to study. Recently, Yb^{3+} doped solid state materials are attractively used as gain media for high efficiency, high power laser. Among the numerous Yb^{3+} -doped crystals, Yb:YAG has many other attractive characteristics such as high thermal conductivity, excellent physical and chemical properties of the host material. The trivalent ytterbium ion's simple $[\text{Xe}]4f^{13}$ electronic structure allows for no excited state absorption, upconversion or low concentration quenching even at high doping concentration of Yb^{3+} ions. The color center absorption spectra, fluorescence spectra and fluorescence lifetimes of Yb:YAG as-grown and after annealing with different doping level were measured at room temperature. The effect of color centers on fluorescence intensity and lifetime of Yb:YAG was also investigated. The color centers do not react on the quenching solely, it aggravates the concentration quenching until the doping level is larger than 10 at. %.

Keywords Yb:YAG crystal; Color center absorption; Fluorescence spectrum; Fluorescence lifetime; Concentration quenching



Xu Xiaodong was born on January 11, 1979, in Dongtai, Jiangsu Province. He earned bachelor's in 2000 at Qingdao University of Technology. Now he is a Ph. D. candidate in Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences. His research interests include laser crystal growth and study of spectroscopy and laser performances.