

高掺杂浓度 Yb:YAG 晶体的生长及激光性能

杨培志¹, 邓佩珍², 徐 军², 殷之文¹

(1. 中国科学院无机功能材料开放实验室, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050;

2. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要: 用引上法生长了 30% Yb:YAG (摩尔分数, 下同) 晶体, 研究了晶体的生长工艺参数和退火工艺参数; 用 940 nm 的吸收系数表征了 Yb³⁺ 离子在 Yb:YAG 晶体中的分布情况, 结果表明: Yb³⁺ 离子在 Yb:YAG 晶体中分布均匀. 研究了晶体微片的激光特性, 用钛宝石激光器泵浦 30% Yb:YAG 微片, 获得了 1.053 μm 的高效激光输出.

关键词: 掺铋钇铝石榴石晶体; 引上法晶体生长; 均匀性; 激光性能
中图分类号: O 782.5

文献标识码: A 文章编号: 0454-5648(2000)06-0566-04

GROWTH OF HIGH DOPING Yb:YAG AND ITS LASER PERFORMANCE

Yang Peizhi¹, Deng Peizhen², Xu Jun², Yin Zhiwen¹

(1. Laboratory of Functional Inorganic Materials Shanghai Institute of Ceramics Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050; 2. Shanghai Institute of Optics and Fine mechanics Chinese Academy of Sciences Shanghai 201800)

Abstract Yb:YAG crystal with Yb³⁺ doping level up to 30% (in mol) was grown by CZ method. The growth parameters and annealing conditions are studied. The optimal growth conditions were found to be as follows: rotation rate is 15 r/min, pull rate is 0.8 mm/h. The growth atmosphere was nitrogen or argon. The optimal annealing processing is as follows: in oxygen atmosphere Yb:YAG crystal boule is fired at 1600 °C for 36 h, and then cools to room temperature at a rate of 10 °C/h. After annealing, the crystal changes from blue to colorless, suggesting that Yb²⁺ and color center are eliminated. The distribution of Yb³⁺ in Yb:YAG was characterized by the intrinsic absorption performances of Yb:YAG at 940 nm. The result shows that 30% (mol) Yb:YAG crystal is uniformity. The purpose of

growing high doping Yb:YAG is to realize Yb:YAG microchip laser with high power and high efficiency, thus the laser performance of 30% (mol) Yb:YAG microchip was investigated. The laser resonator is formed from flat-flat cavity, and CW output at 1.053 μm is obtained with Ti:sapphire laser (940 nm) pumped 5mm×5mm×0.25mm Yb:YAG chip.

Key words: yttrium aluminium garnet with ytterbium doping crystal; crystal pulling; uniformity; laser performance

1965 年贝尔实验室的 Johnson 等人^[1]用闪光灯泵浦 Yb:YAG 晶体, 当时由于高的阈值(325 J)和低的转换效率未引起人们的重视. 1971 年, Reinberg 等人^[2]用 GaAs:Si 发光二极管(LED)泵浦 Yb:YAG 晶体, 在 80 K 时, 获得 0.7 W 波长为 1.03 μm 的激光输出, 从而揭开了掺 Yb³⁺ 激光材料的研究序幕. 这之后的近 20 年里, 由于缺乏更为有效的泵浦源, 掺 Yb³⁺ 激光材料的研究几乎处于停滞状态. 90 年代以来, 随着 InGaAs 激光二极管(LD)的不断发展和完善^[3], 掺 Yb³⁺ 激光材料的研究风起云涌^[4~6]. 在众多的掺 Yb³⁺ 激光晶体的研究中, Yb:YAG 晶体由于量子效率高, 不存在激发态吸收和上转换, 具有宽的吸收带和发射带, 长的荧光寿命, 优良的光学、热力学和机械性能等特点而成为最具应用潜力的固体激光介质之一. 尤为重要是: Yb:YAG 晶体可实现较高浓度掺杂, 因而可加工成薄片作为增益介质, 这对实现固体激光器的小型化和集成化将具有十分重要的意义.

本工作用引上法生长了高质量的 30% Yb:YAG

收稿日期: 2000-01-04.

基金项目: 国家高技术 863-416-2 项目和国家自然科学基金资助项目(69578026).

作者简介: 杨培志(1966~), 男, 博士.

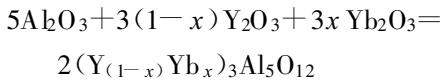
Received date: 2000-01-04.

Biography: Yang Peizhi (1966-), male, doctor.

(摩尔分数,下同)晶体,研究了晶体的生长工艺和退火工艺.用钛宝石激光器泵浦 30%Yb:YAG 晶体微片,获得了 1.053 μm 的激光输出.

1 晶体生长

晶体生长所用原料为 Al_2O_3 , Y_2O_3 和 Yb_2O_3 . Al_2O_3 和 Y_2O_3 为国产的高纯原料(4N), Yb_2O_3 为日本进口的高纯原料(3N5),整个固相反应的化学方程式如下:



生长配料按上式进行,其中 $x=30\%$ (摩尔分数).

$\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 与 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的结构类似,两者晶胞大小仅相差 1.5%^[4], Y^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子在十二面体晶格中的有效离子半径相近,分别是: $R_{\text{Yb}^{3+}} = 0.0985 \text{ nm}$, $R_{\text{Y}^{3+}} = 0.1019 \text{ nm}$. 因此,在 Yb:YAG 晶体中, Yb^{3+} 可取代晶格中位于十二面体中心具有八配位的 Y^{3+} 离子格位.

晶体生长采用中频感应引上法(Czochralski).先将各高纯氧化物粉末按化学计量配比严格称量,称量精度为 10 mg,并研磨、混匀、加压成块.然后放入铂金坩埚中,并在空气中 1100 $^{\circ}\text{C}$ 预烧 24 h 后置于钽金坩埚中,坩埚大小为 $\phi 70 \text{ mm} \times 65 \text{ mm}$.晶种方向为 $\langle 111 \rangle$,生长速率为 0.8 mm/h,晶转速率为 15 r/min,氮气或氩气作为保护气体.为防止晶体开裂,生长结束后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率缓慢降温.生长的晶体毛坯为蓝色,尺寸为 $\phi 32 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$.如图 1 所示.

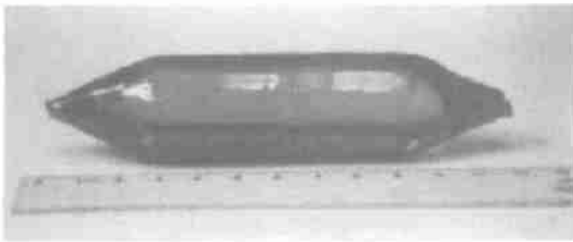


图1 沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长的 30%Yb:YAG 晶体

Fig.1 30% Yb:YAG crystal grown along $\langle 111 \rangle$ direction

晶体的吸收光谱测量在 Lambda 9 UV/VIS/NIR 光谱仪上进行;发射光谱和荧光寿命的测量采

用 InGaAs 激光二极管作为泵浦源,单色仪是国产的 WDG30 型, X-Y 记录仪为 WXT-264 型,荧光信号和荧光寿命的观测用东芝公司的 V-1050F 100MHz 型示波器.

未退火的晶体毛坯的应力较大,在 300 ~ 700 nm 波长范围有吸收,如图 2 所示. 625 nm 和 375 nm 波长的吸收分别相应于 Yb^{2+} 和 Re-F 色心^[7]. Yb^{2+} 在八配位时的有效离子半径 $R_{\text{Yb}^{2+}} = 0.114 \text{ nm}$, 比较八配位时 $R_{\text{Yb}^{3+}}$, $R_{\text{Y}^{3+}}$ 和 $R_{\text{Yb}^{2+}}$ 的相对大小可见: Yb^{2+} 与 Y^{3+} 间存在较大的晶格失配,这将造成晶格畸变,使对称性降低.晶体毛坯的 XRD 研究结果也证实了这一情况.通过吸收光谱和发射光谱的测量,发现 Yb^{2+} 和 Re-F 色心的存在降低了 Yb:YAG 晶体的本征吸收和本征发射,并使晶体的荧光寿命严重猝灭.为消除毛坯中的 Yb^{2+} , Re-F 色心和应力,我们探索了 Yb:YAG 晶体的退火工艺,理想的退火工艺如下:在氧气气氛条件下缓慢升温至 1600 $^{\circ}\text{C}$,并保温 36 h;然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率缓慢降至室温.

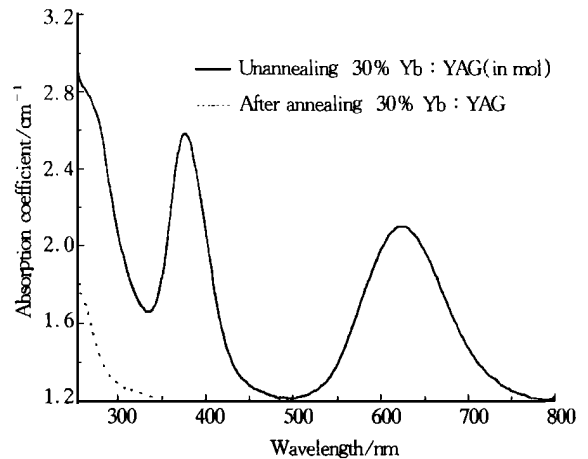


图2 Yb:YAG 晶体退火前后的吸收光谱

Fig.2 Absorption spectra of 30% Yb:YAG crystal as-grown and after annealing

2 Yb^{3+} 离子在 Yb:YAG 晶体中的分布

激活离子在激光晶体中的分布情况将直接影响晶体的光学均匀性,并进而影响晶体的激光性能.由 Yb:YAG 晶体的吸收光谱^[8]可见:最强吸收峰位于 940 nm, $[\text{Yb}^{3+}]$ 浓度与其 940 nm 的吸收系数成正比关系.因此,在 Yb:YAG 晶体中沿生长轴方向

及沿垂直生长轴方向 Yb^{3+} 的浓度分布情况可用 α_{940} 表示.

吸收光谱的测量如上所述. 测试前需对光谱仪进行校正, 测试波长范围为 850 ~ 1 150 nm. 测试精度小于 1 nm, 测试原理如下. 根据光的吸收定律 (Lambert's Law)

$$I/I_0 = e^{-\alpha L} \tag{1}$$

式中: I_0 为入射光强度, I 为透过厚度为 L 的介质后的光强度, α 为吸收系数.

测试得到的吸收光谱数据为各波长下的光密度 D , 即 $\lg(I/I_0)$. 光密度 D 和吸收系数 α 之间具有如下关系:

$$\alpha = \frac{2.303 \lg(I_0/I)}{L} \tag{2}$$

取不同位置的晶体切片, 样品的厚度为 1 mm, 然后进行机械抛光. 根据吸收光谱的测量结果和上述公式可得到不同位置的 α_{940} , 如图 3 所示. 取晶体中部的切片作为样品, 沿径向测量吸收系数, 结果如图 4 所示. 已知晶体的吸收系数, 按(3)式还可以计算晶体中激活离子的掺杂浓度

$$C = \alpha \sigma_{abs} \tag{3}$$

式中: C 为离子的掺杂浓度, σ_{abs} 为 Yb^{3+} 晶体的发射截面, 参考文献[8]的值为 $7.7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$.

由图 3 和图 4 并结合计算结果知: 随着生长的进行, Yb^{3+} 在晶体中的浓度稍有增加, Yb^{3+} 的分凝系数接近 1. 总的来说, Yb^{3+} 在 YAG 晶体中的轴向浓度分布均匀; Yb^{3+} 在晶体中的径向分布也较为均匀, 核心浓度的偏离约为 2%.

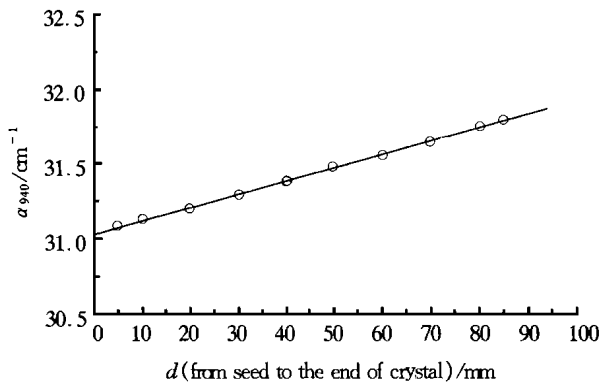


图 3 30% Yb:YAG 晶体在 940 nm 的吸收系数 (α_{940}) 沿生长轴方向的变化

Fig. 3 Change of absorption coefficient of 30% Yb:YAG at 940 nm along growth direction

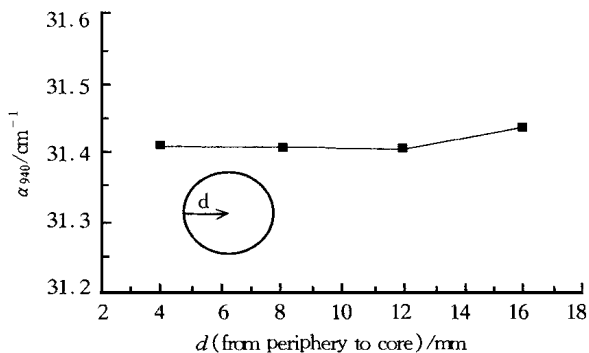


图 4 30% Yb:YAG 晶体在 940 nm 的吸收系数 (α_{940}) 沿径向的变化

Fig. 4 Change of absorption coefficient of 30% Yb:YAG at 940 nm along radius

3 激光性能

生长 30% Yb:YAG 晶体的最终目的是将其用于微片激光器, 实现固体激光器的小型化和集成化. 因此, 晶体微片的激光性能是衡量晶体质量的重要参数. 根据 Yb:YAG 晶体的光谱特性, 我们设计了微片激光器.

从 Yb:YAG 晶体的吸收光谱和发射光谱可知^[8], 940 nm 是 Yb^{3+} 离子在 YAG 晶体中的主吸收峰, 吸收线宽 (FWHM) 约为 18 nm; Yb:YAG 晶体有较宽的发射带, 其波长位于 1.03 ~ 1.055 μm 范围.

激光实验装置如图 5 所示^[10], 谐振腔为平-平腔结构, 钛宝石激光器作为泵浦源, 940 nm 的泵浦光经过一个焦距为 4 cm 的透镜和腔镜, 聚焦在 30% Yb:YAG 晶体微片 (5 mm × 5 mm × 0.25 mm) 上, 腔镜同时作为输出耦合镜, 紧贴晶体并固定在热沉板上, 这一设计冷却效率高, 特别适合于晶体微片. 腔镜的一面镀泵浦波长 940 nm 的增透膜, 另一面镀激光波长 1.03 ~ 1.055 μm 的高反膜和泵浦波长 940 nm 的增透膜. 晶体的输入面镀激光波长

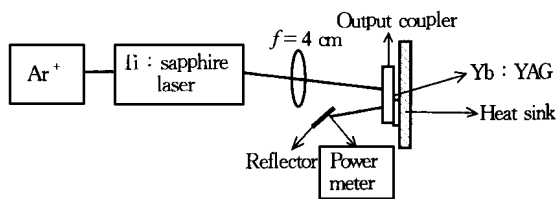


图 5 钛宝石激光器泵浦 Yb:YAG 晶体微片激光实验装置

Fig. 5 Experimental set-up of the Ti:sapphire laser pumped Yb:YAG thin chip laser

和泵浦波长的增透膜, 另一面镀两个波长的高反射膜. 用安立 ML93B 型功率计测量 Yb:YAG 微片的输出功率; 用 WDG30 型单色仪测量激光波长.

图6为微片激光器连续工作时的斜率效率曲线. 当输出耦合镜的输出耦合效率 $T_{1.03 \sim 1.055}$ 为 1.18%, 晶体微片吸收的泵浦功率为 629 mW 时, 连续激光输出功率为 180 mW, 斜率效率为 38%, 外推阈值功率为 160 mW. 激光输出波长为 1.053 μm . 优化输出耦合镜, 将获得更高的输出功率和斜率效率, 有关工作正在进行中.

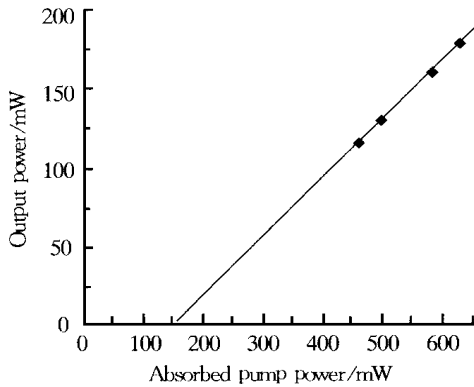


图6 钛宝石泵浦 30%Yb:YAG (5 mm×5 mm×0.25 mm) 晶体的输入—输出特性曲线

Fig. 6 Room temperature output power vs absorbed pump power of Ti:sapphire pumped 30% Yb:YAG (5 mm×5 mm×0.25 mm)

4 结 论

用引上法成功生长了 Yb³⁺ 掺杂浓度高达 30% 摩尔分数的 Yb:YAG 晶体, 研究了晶体的生长工艺参数. 在生长的晶体毛坯中, 存在 Yb²⁺ 和 Re-F 色

心, 因此呈蓝色. 经过 1 600 °C, 氧气氛退火后, Yb²⁺ 和 Re-F 色心得以消除, 晶体的应力大大降低, 晶体由蓝色变为无色. 用钛宝石激光器泵浦晶体微片 (5 mm×5 mm×0.25 mm), 采用合适的腔结构, 获得了 180 mW 波长为 1.053 μm 的高效激光输出. 优化腔参数, 可望获得更高效、高功率的激光输出.

参考文献:

- [1] Johnson L F, Geusic J E, Van Uitert L G. Coherent oscillations from Tm³⁺, Ho³⁺, Yb³⁺ and Er³⁺ ions in YAG[J]. Appl Phys Lett, 1965, 7(5): 127—129.
- [2] Reinberg A R, Riseberg L A, Brown R M, et al. GaAs:Si LED pumped Yb-doped YAG laser[J]. Appl Phys Lett, 1971, 19(1): 11—13.
- [3] Bour D P, Gilbert D B, Fabian K B, et al. Low degradation rate in strained InGaAs/AlGaAs single quantum well lasers[J]. IEEE Photo Technol Lett, 1990, 2: 173—174.
- [4] Lacovara P, Choi H K, Wang C A, et al. Room-temperature diode-pumped Yb:YAG laser[J]. Opt Lett, 1991, 16(14): 1 089—1 091.
- [5] Payne S A & Krupke W F. A glimpse into the laser crystal ball [J]. Optics & Photonics News, 1996, August: 31—35.
- [6] Kuleshov N V, Lagatsky A A, Podlipensky A V, et al. Pulsed laser operation of Yb-doped KY(WO₄)₂ and KGd(WO₄)₂[J]. Opt Lett, 1997, 22(17): 1 317—1 319.
- [7] 尹红兵, 邓佩珍, 张俊洲, 等. Yb:YAG 晶体中的色心[J]. 光学学报, 1998, 18(2): 247—249.
- [8] 杨培志, 邓佩珍, 徐 军, 等. Yb:YAG 晶体的光谱和激光性能[J]. 光学学报, 1999, 19(1): 132—135.
- [9] Deloach L D, Payne S A, Chase L L, et al. Evaluation of absorption and emission properties of Yb³⁺ doped crystals for laser applications[J]. IEEE J Quantum Electron, 1993, 29(4): 1 179—1 191.
- [10] 杨培志, 邓佩珍, 陈 伟, 等. 钛宝石泵浦 Yb:YAG 晶体的激光性能[J]. 光子学报, 1999, 28(4): 314—317.