

Yb YAG晶体的光谱性能*

杨培志¹ 邓佩珍² 黄国松² 吴光照² 殷之文¹

¹中科院无机功能材料开放实验室,中科院上海硅酸盐研究所,200050 上海

²中国科学院上海光机所,201800 上海

摘要 系统地研究了不同掺杂浓度的 Yb YAG晶体的光谱特性,通过吸收光谱的测量计算了晶体的吸收截面,用对易法计算了晶体的发射截面。在 Yb YAG晶体毛坯中发现 Yb²⁺和色心,其浓度随 Yb YAG晶体中 Yb³⁺的增加而增加。经 1400℃氧气氛退火后消失。首次用光子激发和 X射线激发研究了 Yb YAG晶体的荧光特性。

关键词 Yb YAG晶体, 吸收截面, 发射截面, 色心, 荧光特性

引言

随着激光二极管的发展,用 LD泵浦代替闪光灯和离子激光泵浦已成为固体激光发展的主要趋势,这将有利于实现固体激光器的高效、高功率、小型化、集成化、结构紧凑和降低成本^[1],InGaAs激光二极管(泵浦波长 0.9~1.1μm)的出现^[2],兴起了掺 Yb³⁺激光材料的研究热潮^[3,4]。Yb³⁺作为能级结构最简单的激活离子,电子构型为 4f¹³,仅有一个基态²F_{7/2}和一个激发态²F_{5/2},两者的能量间隔约为 10 000 cm⁻¹,由于缺少其他的 4f电子,一些对激光性能不利的因素如激发态吸收和上转换均不存在。在晶场作用下,能级产生斯托克分裂,形成准三能级的激光运行机制。在掺 Yb³⁺激光材料中,Yb YAG晶体由于具有大的晶场分裂能,优异的光学和热力学性能,材料中的热负荷低,可进行较高浓度掺杂等特点而成为最具有发展潜力的掺 Yb³⁺激光材料之一。目前 Sumida等人^[5]用连续 LD端面泵浦 Yb YAG晶体,获得 1.03μm的高效激光输出,平均输出功率高达 950 W。DeLoach等人^[6]测定了掺 Yb³⁺激光晶体的吸收光谱和发射光谱,结合对易法和 F-L公式,计算了晶体的吸收截面和发射截面,并由此推断晶体可能具有的潜在的激光特性。从目前的研究现状来看,进行深入系统的 Yb YAG晶体的光谱性能研究是十分必要的,这将有利于进一步提高晶体质量和改善晶体的激光性能。

本文系统地研究了不同掺杂浓度的 Yb YAG晶体的光谱特性,发现在未退火的晶体毛坯中存在色心和 Yb³⁺离子,并首次用光子激发和 X射线激发研究了 Yb YAG晶体的荧光特性。

1 实验

所有光谱的测试均在室温下进行,吸收光谱在 Lambda9UV/VIR/NIR光谱仪上测定,发射光谱的测试用 InGaAs二极管激发,激发波长为 970 nm,东芝的 V-1050F 100 MHz X型示波器用来观察和记录信号;红外透过光谱的测试采用美国 Perkin Elmer 580-B型红外光谱仪,选用综合扫描方式 4,扫描时间为 10 min,分辨率为 2.3 cm⁻¹;光子激发的荧光光谱采用日立 850荧光分光光度计测得,且经过校准;X射线荧光的测试以钨靶 X射线管为激发源,用单色仪来测量晶体在 X射线激发下的荧光光谱,X射线管的工作电压为 80 kV,电流为 5 mA,测量的波长范围是 200 nm~1 μm,记录量程为 0~5 mV;红外光谱测试所用样品的厚度为 20 mm,其余的光谱测试所用样品的厚度均为 2~3 mm。

2 吸收截面和受激发射截面的计算

吸收光谱测试得到的数据为各波长下的光密 D,亦即 log(I₀/I),它与吸收系数 T和吸收截面积 e_{abs}具有如下关系:

$$T = \frac{2.303 \log(I_0/I)}{L} \quad (1)$$

$$e_{\text{abs}} = \frac{2.303 \log(I_0/I)}{L \cdot N} \quad (2)$$

其中 L为样品厚度,N为 Yb³⁺离子的掺杂浓度。

受激发射截面的计算采用对易法,其原理参见文献 [6]

$$e_{\text{em}}(\nu) = e_{\text{abs}}(\nu) \frac{Z_l}{Z_u} \exp[(E_l - h\nu)/kT] \quad (3)$$

1999-02-25收,1999-08-26接受; * 本课题由国家自然科学基金委员会(69578026)和国家高技术 863项目资助

杨培志,1966年生,中科院无机功能材料开放实验室,中科院上海硅酸盐研究所博士后

其中 Z_u, Z_l 分别为上下能级的配分函数, 通过测定晶体在低温下的吸收光谱和发射光谱, 可确定上下能级的配分函数比 Z_l/Z_u , E_d 为零线能级, 对 Yb^{3+} 离子而言, E_d 是激发态 $^2F_{5/2}$ 和基态 $^2F_{7/2}$ 的最低晶场子能级的能量差。

3 晶体中氢氧根浓度的计算 [7]

$$c_{\text{OH}}(\%) = 1.18 \times 10^{-1} T_{\text{OH}}/d \quad (4)$$

$$T_{\text{OH}} = \frac{\ln(T_0/T)}{L} \quad (5)$$

式中 c_{OH} 为 OH 根的浓度, T_{OH} 为 OH 根的吸收系数, d 为晶体的厚度, L 为样品的厚度, T_0, T 分别为晶体基质和含 OH 根晶体在 3340 cm^{-1} 处的透射率。

4 实验结果与讨论

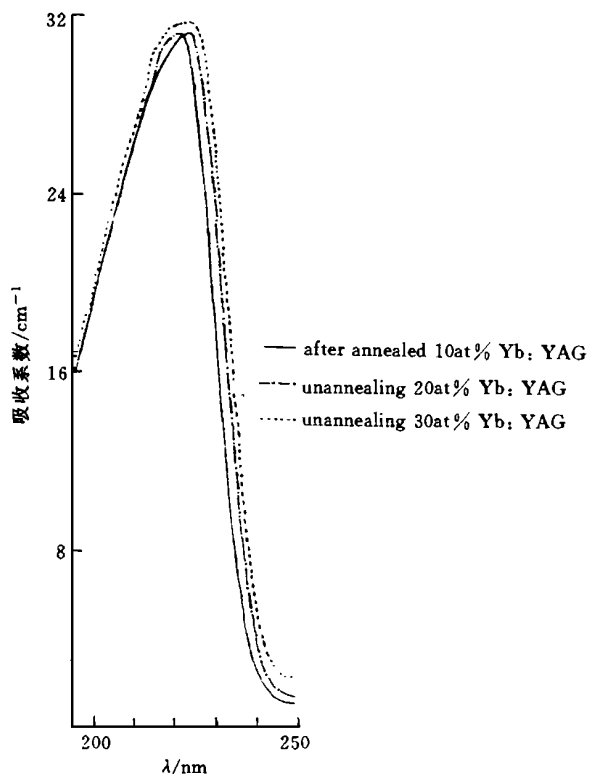


Fig. 1 The UV absorption spectra of Yb:YAG

图 1 为 Yb:YAG 晶体在 190~250 nm 的吸收光谱, 晶体在 223 nm 附近存在强吸收, 用公式 (1) 计算吸收系数高达 30 cm^{-1} , 为便于比较, 作者还测定了 Nd:YAG 晶体在此波长的吸收, 结果发现 Nd:YAG 晶体在 225 nm 处同样存在强吸收, 由于此吸收峰与掺杂离子及其浓度无关, 故认为这一吸收是 YAG 晶体基质引起的。图 2 为未退火的不同掺杂浓度的 Yb:YAG 晶体在 300~700 nm 波长范围内的吸收光谱, 图中存在两个吸收带, 其中心波长分别位于 370 和 670 nm 附近, 370 nm 处的吸收带是由于 Yb^{3+} 离子的 $f-d$ 跃迁所致, 它具有宽谱带、短寿命, 并受基质晶场影响较大等特点。而 670 nm 处的吸收带对应于 Yb:YAG 晶体中的 Re-F 色心吸收, 跃迁过

程中电子-声子相互作用使谱带呈宽带结构。两个吸收带的形成原因是晶体在还原气氛 (N_2 或 Ar 保护气体) 下生长, 使晶体中产生大量氧空位, 并由此形成 Re-F 色心, 还原气氛还促使部分 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ 转变。图 3 为 Yb:YAG 晶体中 Yb^{3+} 的特征吸收光谱, 其吸收带较宽, 位于 930~1030 nm 波长间, 四个吸收峰的中心波长分别位于 915, 938, 968 和 1029 nm。退火前的 Yb:YAG 晶体中存在的 Yb^{2+} 和色心使其特征吸收减弱, 并对 Yb^{3+} 的上能级荧光寿命产生严重的猝灭作用, 经过 1400°C 、氧气气氛条件下退火 24 小时, 300~700 nm 的吸收消失, 而 Yb^{3+} 的特征吸收则得到加强, 用公式 (2) 进行计算, 两个主要吸收峰 938 和 968 nm 处的峰值吸收截面分别为 $7.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $4.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 吸收线宽 (FWHM) 分别为 19 和 4 nm。大的峰值吸收截面有利于实现 LD 泵浦, 大的线宽允许泵浦过程不太精确的温度控制。

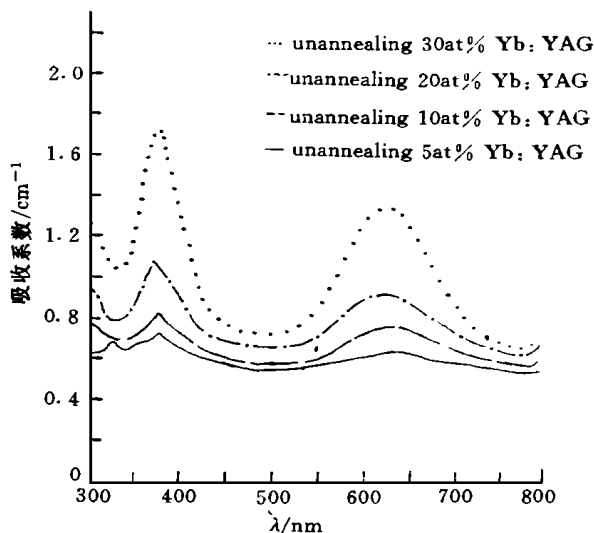


Fig. 2 The absorption spectra of Yb^{2+} and color center in Yb:YAG

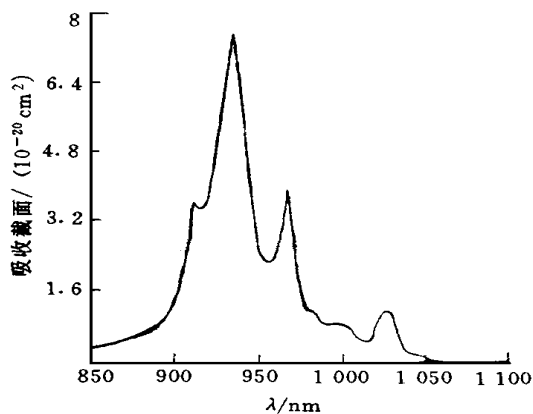


Fig. 3 The intrinsic absorption spectra of Yb^{2+} in Yb:YAG

图 4 为室温下 Yb:YAG 晶体的发射光谱, 在 970~1060 nm 波长间, Yb^{3+} 均有发射峰, 因此可在较长的波长范围内调谐, 其上能级荧光寿命较长, 为 1.30 ms, 这些特点主要是 $f \rightarrow f$ 电子间的跃迁特征所决定的, $4f^3$ 电子结构具有大的自旋-轨道耦合系数, 因而存在较强的耦合, 对晶体基

质声子而言仅有一个空位。这种大的均匀线宽对单频高功率调谐运行将是非常有用的。用公式 (3) 计算晶体在最强发射峰 $1.029\mu\text{m}$ 处的发射截面为 $2.8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 这与文献 [6] 报道的结果十分相近。对比 Yb^{3+} 的特征吸收光谱和发射光谱可看出: Yb^{3+} 离子在 Yb:YAG 晶体中的吸收谱带和发射谱带相互重叠, 激发态能级发射的光子可以被基态离子所吸收, 造成荧光捕获效应 [8], 荧光捕获效应的存在有利于降低晶体的阈值功率, 但不利于准确测定荧光寿命。

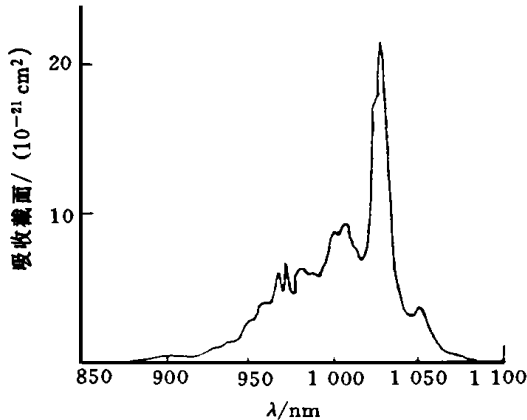


Fig. 4 The emission spectra of Yb:YAG at room-temperature

图 5 为晶体的红外透光谱, 3340 和 3374 cm^{-1} 处未见有明显的吸收峰, 这说明晶体中 OH^- 的含量很低, 用公式 (4) 和 (5) 进行计算: 在四种掺杂浓度的晶体中 OH^- 的含量均在 100 ppm 以下, OH^- 根的存在会形成能量猝灭中心, 从而降低晶体的激光效率。

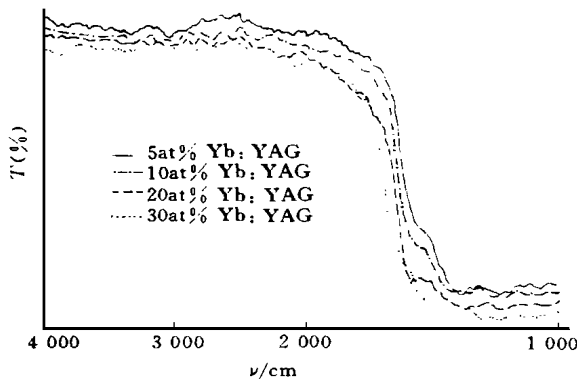


Fig. 5 The IR spectra of Yb:YAG

Yb:YAG 晶体的激发线分别位于 240 和 341 nm 附近, 图 6 为用 240 nm 光子激发 Yb:YAG 晶体的荧光光谱, 共有三个发射峰, 分别位于 340 、 456 和 644 nm , 其中 340 和 644 nm 的发射峰可能为 Yb:YAG 晶体中基质的引起, 在低掺杂浓度 ($\text{Yb}^{3+} < 10 \text{ at\%}$) 时, 发射峰强度在退火前后无明显变化, 且与晶体中 Yb^{3+} 的掺杂浓度的高低无关。在高掺杂浓度 ($\text{Yb}^{3+} > 10 \text{ at\%}$) 时, 发射峰强度在退火前后变化明显。掺杂浓度愈高, 退火前晶体的发射峰强度愈小, 这可能是退火前晶体中存在的 Yb^{3+} 和色心对此发射峰有严重的猝灭作用。 456 nm 处的宽带发光峰的形成可能与 Yb:YAG 晶体中的缺陷 (主要是氧空位) 和 Re-F 色心有关, 确切的机制尚在研究中。

晶体经过 1400°C 氧气氛退火 24 小时后, 此宽带发射峰消失。用 341 nm 的光子激发时, 在 $350\text{--}900 \text{ nm}$ 波长范围未见发射峰。

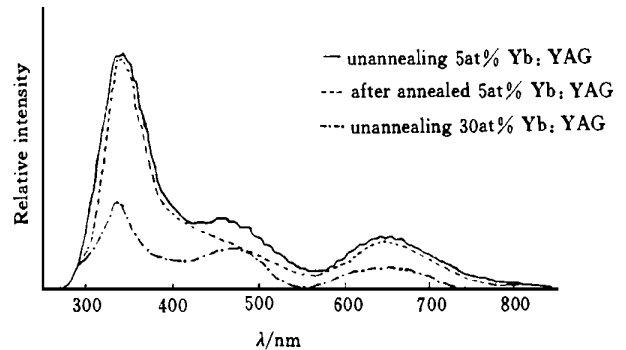


Fig. 6 The fluorescence spectra of Yb:YAG under photon excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 240 \text{ nm}$)

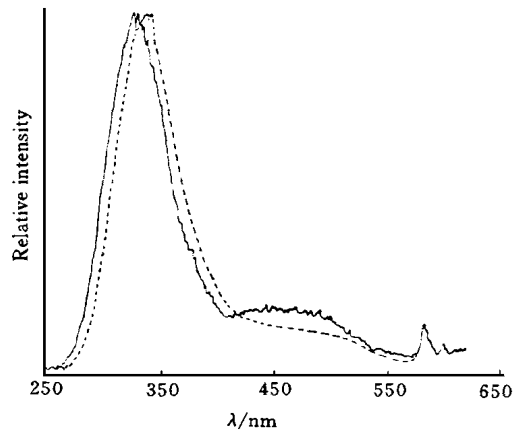


Fig. 7 The fluorescence spectra of Yb:YAG under X-ray excitation

图 7 为 X 射线激发 Yb:YAG 晶体的荧光光谱。 322 nm 处的发射峰与 YAG 基质有关, 不随晶体中 Yb^{3+} 掺杂浓度的改变而改变。中心波长位于 430 nm 的宽带发射峰可能由色心和 Yb^{2+} 所引起, 晶体经过高温退火后此发射带消失。 590 和 608 nm 处的发射峰对应于稀土杂质离子 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 的发射峰, 当 Yb^{3+} 的掺杂浓度小于 10 at\% 时, 590 和 608 nm 处的发射峰不存在。这是因为 Yb:YAG 晶体在生长过程中, 所用的 Yb_2O_3 原料为高纯试剂, 其中的 Yb_2O_3 含量大于 99.95% , 其他稀土离子的含量均在 50 ppm 以下, 在低掺杂浓度时其影响可忽略不计, 但在高掺杂浓度时对晶体的光谱性能有影响。

5 结论

1. 研究了 Yb:YAG 晶体的吸收特性, Yb^{3+} 在 Yb:YAG 晶体中具有宽的吸收带, 两个主吸收峰 938 nm 和 968 nm 处的峰值吸收截面分别为 $7.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $4.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; 在紫外波段 223 nm 附近存在强吸收。

2. 研究了用 970 nm 的 InGaAs 二极管激发的 Yb:YAG 晶体的发射光谱, 用对易法计算了晶体的发射截面。 Yb:YAG 晶体具有宽的发射谱, 在最强的发射峰 $1.029\mu\text{m}$ 处的发射截

面积为 $2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。Yb:YAG 晶体具有大的吸收截面和较大的发射截面,长的荧光寿命,这将有利于高效吸收泵浦能量和降低玻尔兹曼热效应造成的激光下能级热粒子数增加的不利因素,因此, Yb:YAG 晶体是一种适合于高效、高功率 LD 泵浦的固体激光介质。

3. 研究了未退火的 Yb:YAG 晶体中存在的 Yb^{3+} 和色

心, Yb^{3+} 和色心起源于晶体的生长气氛,其浓度与 Yb^{3+} 的掺杂浓度成正比,经过 1400°C 氧气氛退火 24 小时后则消失。首次用光子激发和 X 射线激发研究了 Yb:YAG 晶体的荧光特性,发现在 Yb^{3+} 掺杂浓度较高的 Yb:YAG 晶体中,痕量稀土杂质的存在影响晶体的光谱性能。

参 考 文 献

- 1 D W Hughes, J R M Bar. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 1992, **25**: 563
- 2 R M Klbas, N G Anderson, W D Laidig et al. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1988, **QE-24**(8): 1605
- 3 P Lacovara, H K Chai, C A Wang et al. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(14): 1089
- 4 A Giesen, H Hugel, A Vose et al. *Appl. Phys. B*, 1994, **58**: 365
- 5 D S Sumida, H Bruesselbach, R W Byren et al. *Pro. SPIE*, 1998, **3265**: 100
- 6 L D Deloach, S A Payne, L L Chase et al. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1993, **QE-29**(4): 1179
- 7 姜 淳, 高文燕, 卓敦水等. 硅酸盐学报, 1998, **26**(1): 97
- 8 D S Sumida, T Y Fan. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(17): 1343

Spectroscopy Performances of Yb^{3+} doped YAG Crystal

Peizhi YANG¹, Peizhen DENG², Guosong HU AN G² and Guangzhao W U² and Zhiwen YIN¹

¹Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 200050 Shanghai

²Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, 201800 Shanghai

Abstract The absorption and emission properties of Yb:YAG with different Yb^{3+} doped concentration have been studied systematically. The emission cross section has been evaluated using the absorption cross section and principle of reciprocity, which was consistent with previous reports. The absorption spectra of Yb^{3+} and color center were observed in as-grown Yb:YAG boules, which are removed by annealing the boules in oxygen at 1300°C for 24 h. The photon excited and X-ray excited optical luminescence of Yb:YAG were first discussed. The results indicated that Yb:YAG crystal was favourable for high-power diode-pumping.

Keywords Yb:YAG crystal, Absorption cross section, Emission cross section, Color center, X-ray excited optical luminescence

(Received Feb. 25, 1999; accepted Aug. 26, 1999)