

文章编号: 1000-324X(2004)06-1427-04

Cr,Yb:YAG 晶体的光谱性质

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: 采用提拉法生长了原子分数为 10% 的 Yb 和不同掺杂浓度 Cr 的 Cr,Yb:YAG 激光晶体. 测试了室温下晶体的吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命. 随着晶体中 Cr 离子掺杂浓度的增加, 晶体在 $1.03\mu\text{m}$ 处的吸收系数增大、荧光强度和荧光寿命下降, 同时 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ 能量转移效率增加、量子效率降低. 确定了 Cr,Yb:YAG 晶体中 Cr 的最佳浓度值.

关 键 词: Cr,Yb:YAG 晶体; 光谱性质; 能量转移; 浓度效应

中图分类号: TN 244 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 激光二极管 (LD) 泵浦的被动调 Q 激光器引起了人们的极大关注, 已经成功地应用于被动调 Q 激光器的可饱和吸收体主要有掺 Cr^{4+} 的晶体^[1~4]、染料^[5]和 LiF:F^{2+} 色心晶体^[6]等. 然而, 染料由于其热稳定性差而容易老化, 且需要一套复杂的冷却系统来保证其连续抽运运行, 色心晶体通常表现出色心衰退的现象而不适合于长寿命的激光应用. 近年来发展起来的掺 Cr^{4+} 离子的晶体如 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ ^[1]、 $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ^[2]、 $\text{Cr}^{4+}:\text{GSGG}$ ^[3]和 $\text{Cr}^{4+}:\text{YSO}$ ^[4]等作为掺 Nd^{3+} 离子固体激光器的被动调 Q 开关引起了人们的极大兴趣. 它们具有优良的光学、化学和热稳定性, 以及大的吸收截面、低的饱和强度和高的损伤阈值等优点, 可以作为脉冲激光和连续激光的 Q 开关. 尤其是 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 晶体, 是被动调 Q 开关的理想材料, 特别适用于高功率和高重复频率激光器, 当 YAG 晶体中同时掺杂 Nd 和 Cr 时, 增益介质和可饱和吸收体的特性被结合到一起, 从而实现了晶体的自调 Q 运行^[7].

随着 $1\mu\text{m}$ 左右高功率、结构紧凑激光二极管泵浦源的出现, 掺 Yb^{3+} 激光材料引起了人们极大的兴趣^[8,9]. 由于 Yb^{3+} 离子掺杂浓度可以达到很高, 且 Yb^{3+} 离子仅有两个电子态, 这样可以实现器件的小型化和集成化, 并且不存在掺 Nd^{3+} 激光材料中遇到的上转换和激发态吸收等影响激光性能的因素. 同时, Yb^{3+} 离子在 $1.03\mu\text{m}$ 附近宽的发射带能与 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 的可饱和吸收有效耦合. 目前多次报道了用 Cr:YAG 被动调 Q 的 Yb:YAG 激光器^[10,11], 并且实现了 Cr,Yb:YAG 晶体的自调 Q 运行^[12]. 与 Nd^{3+} 离子相比, Yb^{3+} 离子由于能级结构简单而且具有优异的激光特性而更适用于二极管激光抽运. 同时 Yb:YAG 晶体具有长的荧光寿命 ($950\mu\text{s}$) 和低的量子缺陷 (8.6%), 使得 Yb:YAG 晶体在激光运行过程中产生的热量比 Nd:YAG 低三倍. 此外 Yb:YAG 晶体在 940nm 处更适用于 InGaAs 二极管激光抽运, 其吸收带宽是 Nd:YAG 晶体在 808nm 处的 5 倍, 这样就放宽了二极管泵浦源所需的温度控制. 因此 Cr,Yb:YAG 晶体是一种比 Cr,Nd:YAG 晶体性能更好的自调 Q 晶体, 是用于产生纳米激光脉冲的潜在自调 Q 激光晶体.

收稿日期: 2003-11-10, 收到修改稿日期: 2003-12-08

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA311030)

作者简介: 徐晓东 (1979-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 赵志伟. E-mail: zzw8006@sina.com

本工作采用提拉法生长了原子分数为 0.1 的 Yb:YAG 晶体以及原子分数为 0.1 的 Yb 和不同掺杂浓度 Cr 的 Cr,Yb:YAG 晶体,研究了晶体的光谱特性以及 Cr 的含量对晶体光谱特性的影响.

2 实验

采用中频感应提拉法生长 Yb:YAG 及 Cr,Yb:YAG 晶体,先将各高纯氧化物粉末在空气中适当的预干燥,然后按化学计量比严格称量,称量精度为 10mg,并研磨均匀,加压成直径略小于坩埚内径的块体,在空气中 1350°C 恒温预烧数小时后装入铱坩埚中开始生长晶体.晶体生长方向 $\langle 111 \rangle$,晶转速率 10~20r/min,生长速率 1mm/h,生长气氛为氮气.从炉中取出的晶体毛坯为蓝绿色,为了消除毛坯中的色心和应力,我们探索了晶体的退火工艺,理想的退火工艺如下:在氧气气氛中缓慢升温至 1400°C,并保温 36h,然后以 10°C/h 的速率缓慢降至室温, Yb:YAG 晶体变为无色,而 Cr,Yb:YAG 晶体的颜色变为褐色,这主要是由于经过高温退火,晶体中 Cr^{4+} 离子浓度得到很大程度的提高.

用于吸收光谱测试的样品垂直于生长方向 $\langle 111 \rangle$ 方向切割,样品经粗、细磨和抛光,厚度为 1mm.吸收光谱的测试是在室温下进行的,所用仪器为 UV/VIS/NIR 光谱仪(型号 V-570 JASCO).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,激光源的工作中心波长为 940nm,日本东芝公司的 V-1050F 100MHz 型示波器用来观察和记录信号.用于荧光光谱和荧光寿命测试的样品的厚度为 0.5mm.

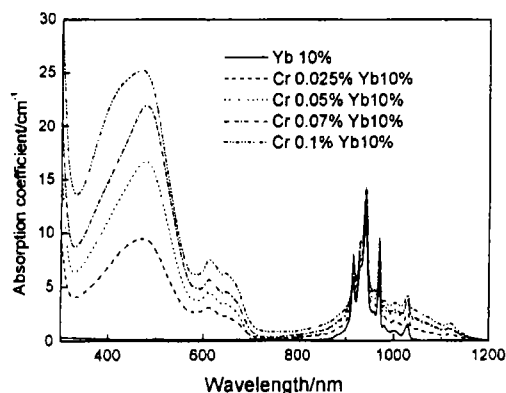


图 1 Yb:YAG 及 Cr,Yb:YAG 晶体吸收光谱
Fig. 1 Absorption spectra of Yb:YAG and Cr,Yb:YAG crystals with different Cr concentrations

3 结果和讨论

在 Cr,Yb:YAG 晶体中,绝大多数 Cr 离子以三价 Cr^{3+} 形式存在,仅有少量离子以四价 Cr^{4+} 形式存在, Cr^{4+} 离子浓度与 Cr^{3+} 离子浓度的关系大约为 $[\text{Cr}^{4+}] \approx 0.04[\text{Cr}^{3+}]^{[13]}$.图 1 为室温下不同 Cr 浓度的晶体在 300~1200nm 范围内的吸收光谱.在可见光范围内, Cr,Yb:YAG 的吸收光谱特性与 Cr:YAG 的吸收特性一样,都有两个很强很宽中心位于 470 和 611nm 的吸收带,它们分别对应于 Cr^{3+} 的 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 和 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 跃迁,并且吸收系数随着 Cr 离子浓度的增加而增大.

0.025 at.% Cr,Yb:YAG 晶体在 470nm 处的吸收系数为

9.49cm^{-1} ,而 0.01 at.% Cr,Yb:YAG 晶体在此处的吸收系数高达 25.14cm^{-1} . Yb:YAG 晶体在此范围内没有吸收.在近红外区域, Cr,Yb:YAG 晶体中 Yb^{3+} 离子的吸收带对应于 $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 跃迁,主吸收峰有 2 个,其中心波长分别为 941 和 970nm,在 InGaAs 二极管抽运范围内有强的吸收,因此适合于 InGaAs 二极管激光泵浦.中心位于 1030nm 的吸收带对应于 Cr^{4+} 的 $^3\text{A}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1$ 跃迁^[13].从图中可以看出, Cr,Yb:YAG 晶体和 Yb:YAG 晶体的峰形和峰位相差很小,只是由于晶体内 Cr^{4+} 离子的掺入导致双掺晶体在此区域的吸收系数比单掺晶体要大.并且随着 Cr^{4+} 浓度的增加,吸收系数增大. 0.025at.% Cr,Yb:YAG 晶体在 1030nm 处的吸收系数为 2.54cm^{-1} ,而 0.01at.% Cr,Yb:YAG 晶体在此处的吸收系数为 4.27cm^{-1} . Cr,Yb:YAG 晶体中 Cr^{4+} 离子在 1030nm 处的吸收使得晶体可以作为一种可饱和吸收体,与 Yb^{3+} 离子激光

增益结合在一起, 实现自调 Q 激光输出, 但是发光波长 1030nm 处吸收的增加, 使得 Cr,Yb:YAG 晶体的泵浦阈值比相同掺杂浓度 Yb:YAG 晶体的泵浦阈值更高.

室温下, Yb:YAG 及 Cr,Yb:YAG 晶体的荧光光谱如图 2 所示. 在 950~1200nm 之间, 晶体有很宽的发射带, 其中心位于 1030 和 1050nm. 随 Cr^{4+} 浓度的增加, 发光强度下降. 图 3 为实验所测 Yb:YAG 及 Cr,Yb:YAG 晶体的荧光寿命, 同样随着 Cr^{4+} 浓度的增加荧光寿命下降, 这与其发光强度的下降是一致的. 相比与 Yb:YAG 晶体, Cr,Yb:YAG 晶体在发光强度和荧光寿命上都下降, 表明 Cr,Yb:YAG 晶体的饱和流量比 Yb:YAG 晶体要高, 能存储更多的能量用于放大自发辐射 (ASE), 并可用于调 Q 激光器的自发振荡. 由于 Yb^{3+} 离子 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 的发射带与 Cr^{4+} 离子 $^3B_1(^3A_2) \rightarrow ^3A_2(^3T_1)$ 吸收带重叠, 因此存在着能量转移.

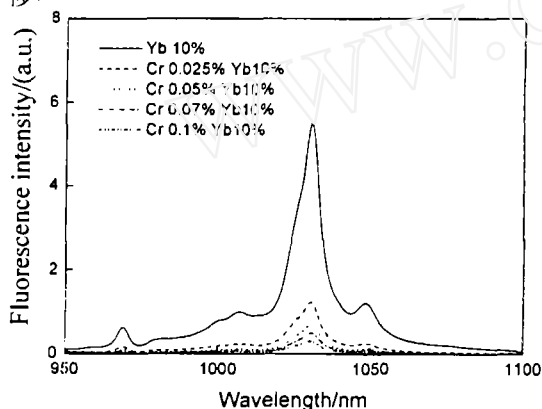


图 2 Yb:YAG 及 Cr,Yb:YAG 晶体的发射光谱
Fig. 2 Emission spectra of Yb:YAG and Cr,Yb:YAG crystals with different Cr concentrations

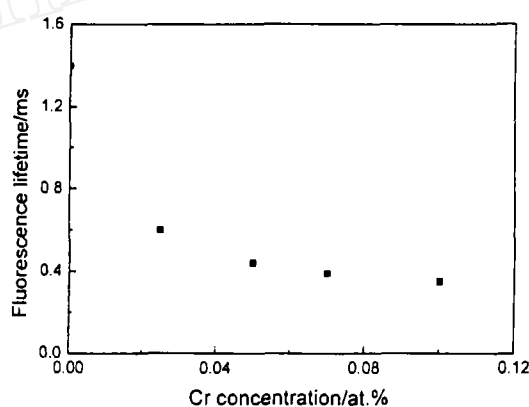


图 3 Yb:YAG 及 Cr,Yb:YAG 晶体的荧光寿命
Fig. 3 Fluorescence lifetimes of Yb:YAG and Cr,Yb:YAG crystals

在 Cr,Yb:YAG 晶体中, 能量转移效率可按下式计算:

$$\eta = 1 - \tau/\tau_0 \quad (1)$$

式中 τ 是双掺 Cr,Yb:YAG 晶体中施主离子 Yb^{3+} 的荧光寿命, τ_0 是单掺 Yb:YAG 晶体中施主离子的辐射寿命. 量子效率可以由下式计算所得:

$$\eta_Q = \tau_f/\tau_r \quad (2)$$

式中 τ_f 是 Cr,Yb:YAG 晶体的实测荧光寿命, τ_r 是 Cr,Yb:YAG 晶体中 Yb^{3+} 离子的辐射寿命. 其中 Yb:YAG 晶体中 Yb^{3+} 离子的辐射寿命为 951 μs .

图 4 为 Cr,Yb:YAG 晶体中 Yb^{3+} 离子到 Cr^{4+} 离子的能量转移效率以及不同浓度下的量子效率. 从图中可以看出, 随着 Cr,Yb:YAG 晶体中 Cr^{4+} 离子浓度的增加, 量子效率下降很快, 从 Yb^{3+} 离子到 Cr^{4+} 离子的能量转移效率迅速增加. 但是晶体中 Cr^{4+} 离子浓度增加导致 Yb^{3+} 离子浓度淬灭, 因此可以达到一个折衷以获得最佳的 Yb^{3+} 离子发射和 Yb^{3+} 离子到 Cr^{4+} 离子的能量. 随着 Cr^{4+} 离子浓度的增加, 晶体中 Yb^{3+} 离子的量子效率下降到 0.37(0.1 at.% Cr,Yb:YAG), 可以看出 Cr^{4+} 离子对 Yb^{3+} 离子的荧光寿命和量子效率影响是显著的. 当 Cr 浓度增加到一定值时, 能量转移效率增加很慢, 因此存在一个 Cr 的最佳浓度值, 在获得高的能量转移效率的同时使得荧光寿命和量子效率保持适当的值. 从图 3 中可以看出, 当 Cr 的浓度为 0.044 at.% 时, 量子效率和能量转移效率保持一个最佳值 50%.

Cr,Yb:YAG 晶体中的 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ 能量转移过程可用图 5 加以说明, Yb^{3+} 离子激发态能级发射的光子被相邻的 Cr^{4+} 离子吸收, 基态 $^3B_1(^3A_2)$ 上粒子被激发到中间态 $^3A_2(^3T_1)$, 然后快速弛豫到能级 $^3B_2(^3T_2)$, 并且能量存储在这一高能级状态, 直到 Cr^{4+} 离子达到饱和,

发生漂白, 使得聚集的能量在瞬间释放, 产生高峰值功率脉冲。

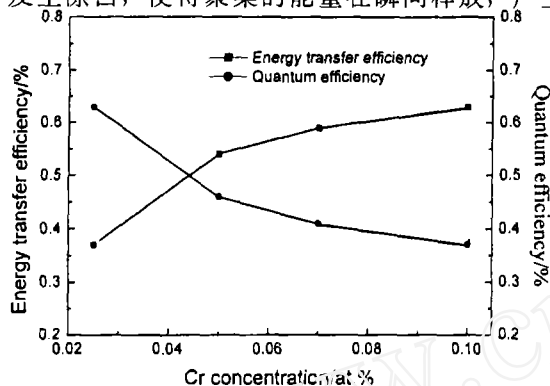


图 4 Cr,Yb:YAG 晶体中 Yb^{3+} 离子到 Cr^{4+} 离子的能量转移效率以及不同浓度下的量子效率

Fig. 4 Energy transfer efficiency from Yb^{3+} to Cr^{4+} and variation of quantum efficiency with the concentration of Cr ions in Cr,Yb:YAG crystals

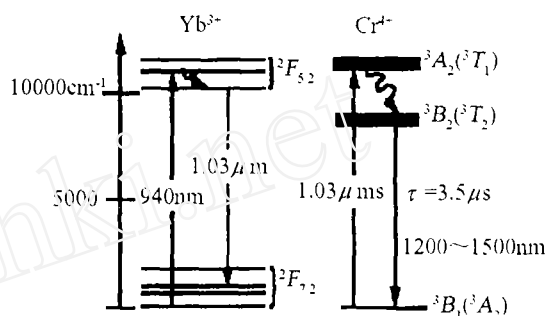


图 5 Yb^{3+} 离子和 Cr^{4+} 离子的能级图
Fig. 5 Energy levels of Yb^{3+} and Cr^{4+}

参考文献

- [1] Yankov P. *J. Phys. D*, 1994, **27** (6): 1118-1120.
- [2] Zayhowski J J. *Opt. Lett.*, 1994, **19** (18): 1427-1429.
- [3] Chen W, et al. *Opt. Comm.*, 1993, **104** (1-3): 71-74.
- [4] Kuo Y K, et al. *IEEE. J. Quantum Electron.*, 1995, **31** (4): 657-663.
- [5] Kochner W. *Solid State Laser Engineering*, fourth ed., Springer, Berlin, 1992. 489-493.
- [6] Morris J A, et al. *Opt. Lett.*, 1990, **15** (8): 440-442.
- [7] Dong J, et al. *Opt. Lett.*, 2000, **25** (15): 1101-1103.
- [8] Xu X D, et al. *J. Cryst. Growth*, 2003, **225** (3-4): 272-275.
- [9] Xu X D, et al. *J. Cryst. Growth*, 2003, **225** (3-4): 297-300.
- [10] Dong J, et al. *Appl. Opt.*, 2001, **40** (24): 4303-4307.
- [11] Kalisky Y, et al. *Opt. Mater.*, 2002, **19** (4): 403-413.
- [12] Dong J, et al. *Chin. Phys. Lett.*, 2002, **19** (3): 342-344.
- [13] Okhrimchuk A G, et al. *Opt. Mater.*, 1994, **3**: 1.

Spectroscopic Properties of Cr,Yb:YAG Crystals

XU Xiao-Dong, ZHAO Zhi-Wei, SONG Ping-Xin, ZHOU Guo-Qing, DENG Pei-Zhen, XU Jun

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

Abstract: Cr,Yb:YAG laser crystals codoped with 10 at.% Yb and different concentration Cr were grown by the Czochralski method. The absorption spectra, fluorescence spectra, and fluorescence lifetimes of Cr,Yb:YAG crystals were investigated at room temperature. With the increase of Cr concentration in Cr,Yb:YAG crystals, the absorption coefficient at $1.03\mu\text{m}$ increases, and the fluorescence intensity and lifetime decrease, the energy transfer efficiency from Yb^{3+} to Cr^{4+} increases and the quantum efficiency in Cr,Yb:YAG crystals decreases. The optimum Cr concentration for Cr,Yb:YAG crystals was estimated.

Key words Cr,Yb:YAG crystal; spectroscopic property; energy transfer; concentration effect