

Nd³⁺ 掺杂的氧化镧钇透明激光陶瓷的光谱性能研究^{*}

丁 君¹⁾ 杨秋红^{1)†} 唐在峰¹⁾ 徐 军²⁾ 苏良碧²⁾

1) 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

2) 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2006 年 3 月 17 日收到, 2006 年 6 月 16 日收到修改稿)

采用传统无压烧结工艺制备了 Nd³⁺ 掺杂的 Y_{2-2x}La_{2x}O₃ (x = 0.08) 透明陶瓷并对其光谱性能进行了研究. 结果表明: Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 透明陶瓷在 780—850 nm 的波长范围内有较宽的吸收带. 当 Nd³⁺ 掺杂量为 1.5at% 时, 在 820 nm 和激光二极管抽运的 808 nm 处的吸收截面分别为 $\sigma_{\text{abs}}(820 \text{ nm}) = 1.81 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\sigma_{\text{abs}}(808 \text{ nm}) = 1.54 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 最强的发射峰位于 1078 nm 处, 并具有荧光寿命长、发射带宽宽、量子效率高等特点. 加入 La₂O₃ 后, 基质的光谱品质参数 X_{Nd} 由 1.6 减小到 0.46, 因此和 ⁴F_{3/2}—⁴I_{11/2} 跃迁相对应的荧光分支比 $\beta_{J, J1/2}$ 增大为 56.82%. Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 透明陶瓷的这些性质有利于高效率的激光输出和超短锁模激光脉冲的实现.

关键词: 氧化镧钇透明陶瓷, 光谱性能, Nd³⁺

PACC: 4262A, 0765, 7820, 8120E

1. 引 言

Nd³⁺ 是较早被人们研究的一种稀土离子. Nd³⁺ 掺杂的激光器是四能级结构, 因此具有量子效率高、受激辐射面大、阈值低等特点^[1]. Y₂O₃ 是立方晶系倍半氧化物中具有代表性的一种氧化物, 具有很好的光学、热学、化学和物理性能, 而且在很宽的光谱范围内都是光学透明的. Y₂O₃ 的热导率是 Y₃Al₅O₁₂ (YAG) 热导率的 2 倍, 是 Sr₅(P₃O₄)F 热导率的 10 多倍^[2], 因此 Y₂O₃ 是一种理想的激光介质材料. 早在 1964 年就开始了 Nd³⁺:Y₂O₃ 单晶光谱性能的研究^[3]. 但 Y₂O₃ 的熔点很高, 大约在 2430 °C 左右 (比 YAG 还高 400 °C 左右), 并且在 2280 °C 附近还会发生立方相到高温六方相的晶型转变, 因此会产生体积膨胀而难以得到高质量的晶体. 近年来, 随着透明陶瓷制备技术和纳米技术的不断发展, Y₂O₃ 透明激光陶瓷引起了人们的广泛兴趣. 与单晶相比, 透明陶瓷具有掺杂浓度高、制备周期短、成本低、制备尺寸大、形状可控性好等特点, 因此透明陶瓷有望成为 21 世纪新兴的高功率激光材料. Y₂O₃ 透明陶瓷的烧结温度一般在 2000 °C 以上, 采用真空烧结和纳米

粉体制备技术后, 烧结温度可降低到 1700 °C 左右^[2,4], 这意味着制备大尺寸、高质量的透明 Y₂O₃ 陶瓷成为可能.

杨秋红等^[5]报道了 Yb³⁺ 掺杂的氧化镧钇透明陶瓷的光谱性能. 研究发现: La³⁺ 的添加能显著降低陶瓷的烧结温度, 并具有良好的光谱性能. 本文将主要讨论 Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 透明陶瓷的光谱性能.

2. 实 验

以市售的高纯 Nd₂O₃ (99.95%), Y₂O₃ (99.99%) 和 La₂O₃ (99.95%) 为原料, 采用传统陶瓷烧结工艺, 在无压还原气氛下制备 Nd³⁺ 掺杂的氧化镧钇透明陶瓷. Nd³⁺ 的掺杂量为 1at%, 1.5at% 和 5at%, La³⁺ 的添加量为 8at%. 烧结好的样品经切片、粗磨、细磨以及双面镜面抛光后, 样品厚度为 0.3—0.8 mm.

所有的光谱测试均在室温下进行. 用日本 JASCO 公司的 V-570 型 UV/VIS/NIR 分光光度计测试吸收光谱. 用法国 Jobin Yvon Spex 公司生产的 Fluorolog-3 型荧光光谱仪测试荧光光谱和荧光寿命, 激发波长为 808 nm. 用 Hamamatsu 5509-72 型探测器

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60578041)资助的课题.

[†] E-mail: yangqiu hongcn@yahoo.com.cn

观察和记录信号。

3. 结果及讨论

3.1. 吸收光谱

目前采用纳米粉制备的 Y₂O₃ 透明陶瓷的烧结温度最低为 1700 °C^[2,4,6],而添加 La₂O₃ 以后,烧结温度可以降低到 1450—1600 °C. 图 1 是在 1450 °C 下烧结的 Nd³⁺ 掺杂氧化镧钇透明陶瓷的照片,样品具有较好的透光性. 本文主要讨论 1.5at% Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 透明陶瓷的光谱性能.



图 1 Nd³⁺:Y_{2-2x}La_{2x}O₃ 透明陶瓷圆片的照片. 左侧陶瓷片的 Nd³⁺ 掺杂量为 1.5at%, 厚度为 0.3 mm. 右侧陶瓷片的 Nd³⁺ 掺杂量为 5at%, 厚度为 0.8 mm.

图 2 是 1.5at% Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 透明陶瓷的室温吸收谱. 由图 2 可见,最强的吸收峰位于 580 nm 处,对应了 Nd³⁺ ⁴I_{9/2}—⁴G_{5/2} 的吸收跃迁. 吸收系数为 16 cm⁻¹. 780—850 nm 波长范围内的宽带吸收对应的是 Nd³⁺ ⁴I_{9/2}—⁴F_{5/2} + ²H(2)_{9/2} 的吸收跃迁. 在这个波段内,最大的吸收峰出现在约 820 nm 处(吸收系数约为 7.13 cm⁻¹),吸收带宽为 5.5 nm. 与激光二极管(LD)抽运波长对应的 808 nm 处也有较大的吸收(吸收系数约为 6.06 cm⁻¹),吸收带宽为 14.16 nm.

根据吸收光谱的数据可以用下式计算各波长吸收截面:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{2.303 I_0(I)}{LN}, \quad (1)$$

式中 $I_0(I)$ 为各波长下的光密度, L 为样品厚度, N 为单位体积的激活离子数. 经计算得到样品在 808 和 820 nm 处的吸收截面分别为: $\sigma_{\text{abs}}(808 \text{ nm}) = 1.54 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\sigma_{\text{abs}}(820 \text{ nm}) = 1.81 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

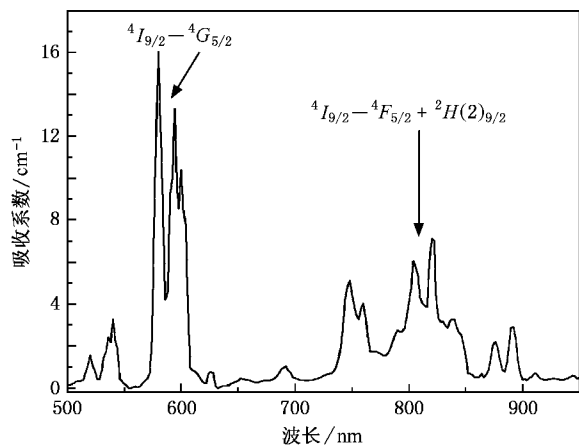


图 2 1.5at% Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 透明陶瓷的室温吸收谱

3.2. 荧光光谱和荧光寿命

图 3 是 1.5at% Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 的室温荧光光谱. 图 3 中共有三组发射峰,分别对应了 Nd³⁺ ⁴F_{3/2}—⁴I_{9/2}, ⁴F_{3/2}—⁴I_{11/2} 以及 ⁴F_{3/2}—⁴I_{13/2} 的能级跃迁. 其中最强的发射峰位于 1078 nm 附近,发射带宽约为 7 nm,这与 Nd³⁺:Y₂O₃ 透明陶瓷中 ⁴F_{3/2}—⁴I_{11/2} 能级跃迁中最强发射峰的位置一致. 根据 Judd-Ofelt 理论可以计算 1.5at% Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 透明陶瓷的三个晶体强度参数,分别为 $\Omega_2 = 6.57 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 2.04 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 4.38 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (晶体强度参数均方根误差 $\delta = 0.11 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). 根据这三个参数可以计算发射谱中三组主要的荧光发射峰的荧光分支比 $\beta_{J,J'}$ ($J = ^4F_{3/2}$, $J' = ^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$, 分别记为 $\beta_{J,9/2}$, $\beta_{J,11/2}$ 和 $\beta_{J,13/2}$) 和光谱品质参数 X_{Nd} ($X_{\text{Nd}} = \Omega_4/\Omega_6$)^[7]. 这里, $\beta_{J,11/2}$ 最大,为 56.82%; 其次是 $\beta_{J,9/2}$,为 31.54%; $\beta_{J,13/2}$ 最小,为 11.01%; X_{Nd} 为 0.46.

图 4 和图 5 分别是文献[8]中报道的 1.5at% Nd³⁺:Y₂O₃ 透明陶瓷和 0.5at% Nd³⁺:YAG 透明陶瓷的 $\beta_{J,J'}$ 与 X_{Nd} 的关系. 由于材料的晶体场存在差异,因此 $\beta_{J,J'}$ 的大小与 X_{Nd} 有关. 如图 5 所示, X_{Nd} 越小则 $\beta_{J,11/2}$ 越大. YAG 的 X_{Nd} 为 0.43,因此其 $\beta_{J,11/2}$ 较大,为 54%,而 Y₂O₃ 的 X_{Nd} 为 1.6,因此其 $\beta_{J,11/2}$ 下降为 42%,小于 $\beta_{J,9/2}$ 的 49.5%. 与 Nd³⁺:Y₂O₃ 不同,添加了 La₂O₃ 以后, Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 陶瓷的 X_{Nd} 减小到了 0.46,与 Nd³⁺:YAG 的 X_{Nd} 接近. 由于 X_{Nd} 的减小使得 $\beta_{J,11/2}$ 增大为 56.82%,这与图 5 中的理论值基本

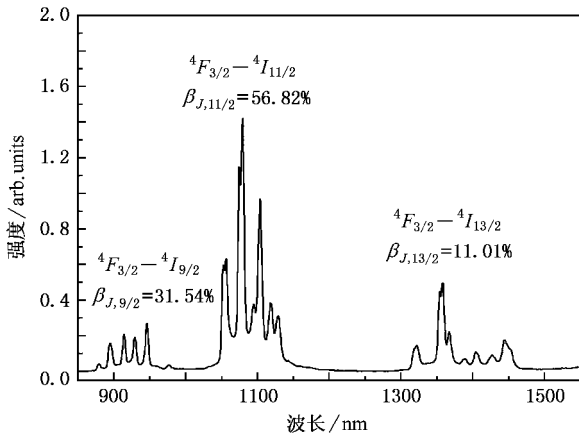


图 3 1.5at% Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 透明陶瓷的室温荧光光谱

符合。因此, La₂O₃ 的加入不但降低了烧结温度,同时也改变了 Y₂O₃ 的晶体场环境,使光谱品质参数减小,从而使 β_{J,11/2} 增大。β_{J,11/2} 越大说明⁴F_{3/2} 能级上的多数电子选择⁴F_{3/2}—⁴I_{11/2} 这个跃迁通道退激发而产生光子,因此与这个跃迁相对应波长处的发射截面就越大,发射效率也越高。与 Nd³⁺:Y₂O₃ 相比, Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 的这种性质更有利于高效率、高增益、低阈值的激光输出。

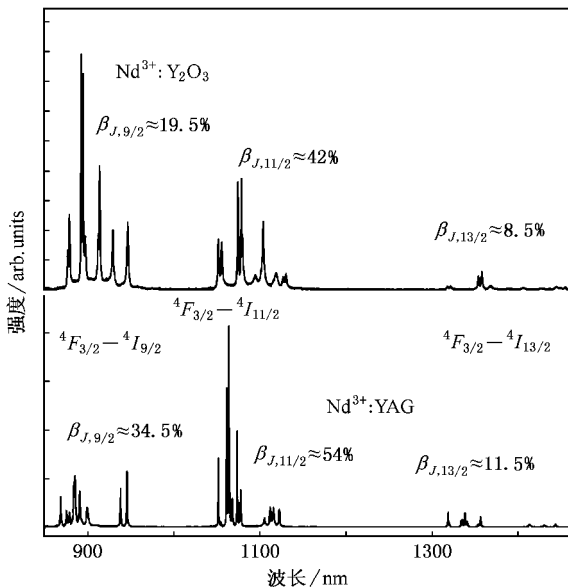


图 4 Nd³⁺ 掺杂的 Y₂O₃ 透明陶瓷和 YAG 透明陶瓷的室温发射光谱^[8]

样品在 1078 nm 处的荧光寿命 τ_s = 168 μs, 根据 Judd-Ofeit 理论计算得到辐射寿命 τ_{rad} = 257 μs, 因此当 Nd³⁺ 掺杂量为 1.5at% 时,样品的量子效率 η =

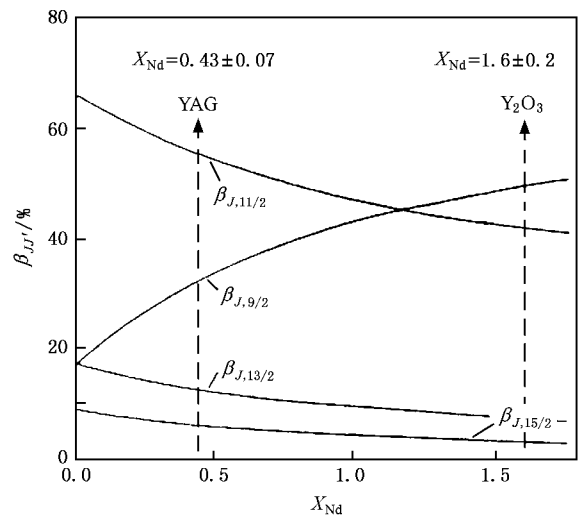


图 5 β_{J, J'} 与 X_{Nd} 的关系^[8]

$$\tau_s / \tau_{rad} = 65.4\%$$

根据辐射寿命和荧光光谱,利用 Füchtbauer-Ladenburg 公式可计算 Nd³⁺ 在 Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 透明陶瓷中的发射截面

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{1}{8\pi n^2 c} \frac{1}{\tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

式中, n 为折射率, c 为光速, τ_{rad} 为辐射寿命, I(λ) 为发射光谱中波长 λ 处的强度。利用(2)式,计算得到样品在 1079 nm 处的发射截面 σ_{em} = 4.16 × 10⁻²⁰ cm²。

表 1 给出了 Nd³⁺ 掺杂的 Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 透明陶瓷和其他陶瓷的荧光寿命、发射截面及量子效率。

表 1 Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 透明陶瓷与其他陶瓷的荧光寿命、发射截面及量子效率的比较

样品	Y _{1.84} La _{0.16} O ₃			YAG	Y ₂ O ₃
添加量/at%	1	1.5	5	1	1
X _{Nd}	0.46	0.46	0.46	0.43	1.6
τ _s /μs	244	168	77	240	210
σ _{em} /10 ⁻²⁰ cm ²	6.2	4.16	13.5	29.7	5.2
η/%	94.94	65.4	27.24	88.8	—

注:表 1 中 YAG 透明陶瓷的数据引自文献 [9], Y₂O₃ 透明陶瓷的数据引自文献 [10]。

由表 1 可以看出,随着 Nd³⁺ 浓度的增加,样品的荧光寿命下降。1at% Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 陶瓷的荧光寿命和 Nd³⁺:YAG 陶瓷相当,但是其量子效率略高;与 1at% Nd³⁺:Y₂O₃ 相比,1at% Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃

陶瓷的荧光寿命较长、发射截面较大。量子效率越高则激光阈值越低,因此 Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 的这种量子效率高、荧光寿命长、发射截面大的特性对于低阈值高增益的激光输出很有利。此外,由于 Nd³⁺ 在 YAG 中的发射带宽很窄(约为 0.7 nm^[11]),因此难以实现飞秒级的锁模激光脉冲。但是在 1.5at% Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 中 1078 nm 处的发射带宽约为 7 nm,这种宽的发射带宽对于超短脉冲的实现是十分有利的。

综上所述,添加 La₂O₃ 不但可以降低陶瓷样品的烧结温度,更可以有效改善 Nd³⁺:Y₂O₃ 陶瓷的光谱性能,这种 Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 透明陶瓷有利于高效率、高增益激光输出的实现。

4. 结 论

1)采用传统陶瓷烧结工艺,在无压还原气氛下制备透明性良好的 Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 透明陶瓷。样

品在 780—850 nm 的波长范围内有较宽的吸收带,其最大吸收峰位于 820 nm;在与 LD 抽运波长相对应的 808 nm 处也有较大的吸收。当 Nd³⁺ 掺杂浓度为 1.5at% 时,样品在 808 和 820 nm 的吸收截面分别为:σ_{abs}(808 nm)=1.54×10⁻²⁰ cm²,σ_{abs}(820 nm)=1.81×10⁻²⁰ cm²。

2)1.5at% Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 透明陶瓷的三组荧光峰中,最强的荧光峰位于 1078 nm,与⁴F_{3/2}—⁴I_{11/2} 的能级跃迁对应,β_{J,11/2} 为 56.8%,发射带宽为 7 nm。添加 La₂O₃ 不但可以降低烧结温度,同时也改变了材料的晶体场,因此使基质的 X_{Nd} 减低至 0.46,β_{J,11/2} 增大至 56.82%。

3)Nd³⁺:Y_{1.84}La_{0.16}O₃ 透明陶瓷具有的量子效率高、荧光寿命长、发射截面大、发射带宽宽等特点,因此有利于低阈值、高增益以及超短脉冲的实现。

感谢赵广军博士和温磊先生在 Judd-Ofelt 光谱计算中给予的帮助和支持。

- [1] Liu J H , Xu R F 1995 *Laser Device and Technology* (Beijing : Beijing Institute of Technology Press) p90 (in Chinese) [刘敬海、徐荣甫 1995 激光器件与技术(北京:北京理工大学出版社)第 90 页]
- [2] Takaichi K , Yagi H , Lu J *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 317
- [3] Hoskins R H , Soffer B H 1964 *Appl. Phys. Lett.* **4** 22
- [4] Huang Z G , Xiu Z M , Sun X D 2004 *Chin. J. Mater. Res.* **18** 399 (in Chinese) [黄振国、修稚萌、孙旭东 2004 材料研究学报 **18** 399]
- [5] Yang Q H , Xu J , Su L B *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1207 (in Chinese) [杨秋红、徐 军、苏良碧等 2006 物理学报 **55** 1207]
- [6] Lupei V , Lupei A , Ikessue A 2005 *J. Alloys Compd.* **380** 61
- [7] Ajroud M , Haouari M , Ben Ouada H *et al* 2000 *J. Phys. : Condens. Matter* **12** 3181
- [8] Lu J , Murai T , Tazanori K *et al* 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L1277
- [9] Kumar G A , Lu J , Kaminskii A A *et al* 2004 *IEEE J. Quantum Electron.* **40** 747
- [10] Creskovich C , Chernoch J P 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 4599
- [11] Ma H X , Lou Q H , Qi Y F *et al* 2004 *Laser Technol.* **28** 488 (in Chinese) [马海霞、楼祺洪、漆云凤等 2004 激光技术 **28** 488]

Spectroscopic characteristics of Nd^{3+} -doped yttrium lanthanum oxide transparent ceramics^{*}

Ding Jun¹⁾ Yang Qiu-Hong^{1)†} Tang Zai-Feng¹⁾ Xu Jun²⁾ Su Liang-Bi²⁾

¹⁾ School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

²⁾ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(Received 17 March 2006 ; revised manuscript received 16 June 2006)

Abstract

Nd^{3+} -doped $\text{Y}_{2-2x}\text{La}_{2x}\text{O}_3$ ($x = 0.08$) transparent ceramics were fabricated by conventional fabrication process. Spectroscopic properties of the samples were investigated. The absorption band of $\text{Nd}^{3+} : \text{Y}_{1.84}\text{La}_{0.16}\text{O}_3$ was broad covering the wavelength range 780—850 nm. When doped with 1.5at% Nd^{3+} , the cross sections of the sample at 820 nm and laser diode pumped 808 nm were $1.81 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ and $1.54 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, respectively. The strongest emission peak of the sample was centered at 1078 nm with long fluorescent lifetime, broad emission bandwidth and high quantum efficiency. Because of the additive La_2O_3 , the spectroscopic quality parameter (X_{Nd}) of matrix was decreased from 1.6 to 0.46, thus the fluorescence branch ratio of ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ transition was increased to 56.82%. These properties of $\text{Nd}^{3+} : \text{Y}_{1.84}\text{La}_{0.16}\text{O}_3$ transparent ceramic are beneficial to achieve high efficient laser output and ultrashort modelocked pulse.

Keywords : yttrium lanthanum oxide transparent ceramics, spectroscopic characteristics, Nd^{3+}

PACC : 4262A, 0765, 7820, 8120E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60578041).

[†] E-mail : yangqiuHongen@yahoo.com.cn