

Yb :Y_{2-2x}La_{2x}O₃ 激光透明陶瓷的光谱性能^{*}

杨秋红^{1)†} 徐 军²⁾ 苏良碧²⁾ 张红伟¹⁾

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)

(2005 年 3 月 31 日收到, 2005 年 8 月 16 日收到修改稿)

对一种低温易烧结的 Yb :Y_{2-2x}La_{2x}O₃ 激光透明陶瓷的光谱性能进行了初步研究, Yb :Y_{2-2x}La_{2x}O₃ 激光透明陶瓷具有宽的吸收带和大的吸收截面, 在最强的吸收峰 977nm 处吸收截面达 $4.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; 其荧光发射寿命为 1.1ms, 发射截面在 1033nm 处为 $1.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 在 1077nm 处为 $0.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Yb :Y_{2-2x}La_{2x}O₃ 陶瓷的各项光学性能指标接近或达到单晶的指标.

关键词: 氧化镧钇, 激光陶瓷, 低温烧结, 光谱性能

PACC: 4262A, 9575F, 8120E

1. 引 言

掺 Yb³⁺ 的晶体是用激光二极管(LD)抽运的一种极有前景的固体激光材料^[1,2]. Yb³⁺ 为最简单的激光活性离子, 电子构型为[Xe]f¹³, 仅有一个基态²F_{7/2} 和一个激发态²F_{5/2}, 两者的能量间隔为 $10\,000 \text{ cm}^{-1}$, 在晶场作用下, 能级产生斯塔克分裂, 形成准三能级的激光运行机理. 与其他传统的稀土激活离子如 Nd³⁺, Er³⁺ 等相比, Yb³⁺ 离子具有如下特点:

1) Yb³⁺ 离子吸收带在 0.9—1.1 μm 波长范围, 能与 InGaAs LD 抽运源有效耦合, 且吸收线宽(FWHM)宽;

2) 本征量子缺陷低, 抽运波长与激光输出波长非常接近, 这将导致大的激光斜率效率, 理论上量子效率高达 90% 左右;

3) 由辐射弛豫引起的材料中的热负荷低 (< 11%), 仅为掺 Nd³⁺ 同种激光材料的三分之一;

4) 不存在激发态吸收和上转换, 光转换效率高;

5) 荧光寿命长(ms 级), 为掺 Nd³⁺ 离子同种材料的三倍多, 长的荧光寿命有利于储能;

6) 在 Yb³⁺ 离子掺杂浓度较高的情况下, 不出现浓度猝灭现象. Yb³⁺ 的²F_{5/2} → ²F_{7/2} 的宽发光带对于超

短脉冲的产生很有吸引力.

Y₂O₃ 为立方晶体, 作为三价镧系激活离子的激光基质晶体, 它具有良好的热、化学、光学和机械性能, 是一种非常有前景的固态激光材料. Y₂O₃ 的热导率是 YAG 的 2 倍, 是 Sr₅(PO₄)₃F 的 10 多倍. 但 Y₂O₃ 熔融温度高达 2410℃, 且在 2350℃ 时 Y₂O₃ 会发生立方相向六方相的多晶相变, 使得 Y₂O₃ 单晶很难制备. 而采用陶瓷工艺制备透明激光 Y₂O₃ 陶瓷成为研究的热点和趋势^[3].

但 Y₂O₃ 透明陶瓷样品一般是在高温 ($\geq 2000^\circ\text{C}$) 热压烧结而成. Saito 等人采用纳米技术制备纳米粉来制备 Y₂O₃ 透明陶瓷, 其烧结温度降至约 1700℃^[4]. 孙旭东等也把对 Y₂O₃ 透明陶瓷的研究重点放在制备 Y₂O₃ 超细粉或纳米粉上^[5].

最近, 本课题组在对 Y₂O₃ 基透明陶瓷的研究中发现 Y_{2-2x}La_{2x}O₃ ($x = 0.01—0.30$) 陶瓷具有更好的透光性和烧结性能, 实现了真正意义上的 Y_{2-2x}La_{2x}O₃ 透明陶瓷的低温单相烧结^[6].

本文初步研究了 Yb :Y_{2-2x}La_{2x}O₃ 透明陶瓷的光谱性能.

2. 实验过程

以市售高纯 Y₂O₃ (99.99%)、La₂O₃ (99.95%) 和

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60578041)资助的课题.

[†] E-mail: yangqihongcn@yahoo.com.cn

Yb_2O_3 (99.99%) 原料, 用传统无压烧结工艺制备 $\text{Yb}:\text{Y}_{2-2x}\text{La}_{2x}\text{O}_3$ ($x = 0.01-0.30$) 透明陶瓷, Yb_2O_3 掺杂量为 5at.%, 当 $x = 0.10$ 时, 具有适中的烧结温度 1450—1550℃, 保温时间 2—10h. 烧结好的样品经切片、粗磨、细磨、双面镜面抛光后, 厚 1mm. 进行光谱测试.

所有的光谱性能均在室温下测试. 采用日本 JASCO 公司的 V-570 型 UV/VIS/NIR 分光光度计测定了 $\text{Yb}:\text{Y}_{2-2x}\text{La}_{2x}\text{O}_3$ 透明陶瓷样品的吸收光谱, 分光光度计测试波长范围为 190—2500nm, 分辨率为 1—2nm. 采用法国 Jobin-Yvon Spex 公司生产的 TRIAX 550 荧光光谱仪测试了其荧光光谱和荧光寿命, LD 抽运源的激发波长为 940nm.

3. 结果与讨论

Y_2O_3 熔点高达 2410℃, 采用传统无压陶瓷烧结工艺制备陶瓷, 其烧结温度往往高达 2000℃, 并且很难获得透明陶瓷. 目前国内外研究人员都将 Y_2O_3 基透明陶瓷的研究重点放在 Y_2O_3 纳米粉制备技术和真空烧结技术上^[4-5]. 而当采用 $\text{Y}_{2-2x}\text{La}_{2x}\text{O}_3$ ($x = 0.01-0.30$) 固溶体组成时, 不仅其烧结温度大大降低, 并且采用市售粉料用传统无压陶瓷制备工艺可获得透过率高的 $\text{Y}_{2-2x}\text{La}_{2x}\text{O}_3$ 和 $\text{Yb}:\text{Y}_{2-2x}\text{La}_{2x}\text{O}_3$ 透明陶瓷^[6]. 当 $x = 0.10$ 时, 具有适中的烧结温度 1450—1550℃ 和高的透明性, 如图 1 所示.

图 2 是 $\text{Yb}:\text{Y}_{2-2x}\text{La}_{2x}\text{O}_3$ ($x = 0.10$) 透明陶瓷的室温吸收谱线和荧光发射光谱, $\text{Yb}:\text{Y}_{2-2x}\text{La}_{2x}\text{O}_3$ 在 890—990nm 波长范围内有很宽的吸收带和很尖锐的吸收峰, 有四个明显的吸收峰, 中心波长分别位于 907nm, 939nm, 951nm 和 977nm 处, 其中最强的吸收峰 977nm 处的线宽为 5nm, 所有的谱线都对应着 Yb^{3+} 离子从基态 $^2F_{7/2}$ 到激发态 $^2F_{5/2}$ 的跃迁. 由吸收光谱测试得到的数据可以计算出各波长的吸收系数 α 和吸收截面 σ_{abs} :

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

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

其中 $\log(I_0/I)$ 为各波长下的光密度 D , L 为样品厚度, N 为激活离子 Yb^{3+} 单位体积的离子数. 经计算得到峰值吸收截面为 $\sigma_{\text{abs}}(977\text{nm}) = 4.0 \times 10^{-20} \text{cm}^2$. $\text{Yb}:\text{YAG}$ 激光晶体的峰值吸收截面一般在 $0.8 \times$

10^{-20}cm^2 左右, 因此, 掺 Yb^{3+} 的 $\text{Y}_{2-2x}\text{La}_{2x}\text{O}_3$ 透明激光陶瓷的吸收截面相对较大, 是其 5 倍. 宽的吸收光谱和大的吸收截面能充分吸收抽运光, 提高抽运光的转换效率, 有利于实现激光二极管抽运. 大的吸收



使得二极管不需要复杂的温度控制系统.



图 1 $\text{Y}_{2-2x}\text{La}_{2x}\text{O}_3$ (左) 和 $\text{Yb}:\text{Y}_{2-2x}\text{La}_{2x}\text{O}_3$ (右) 透明陶瓷

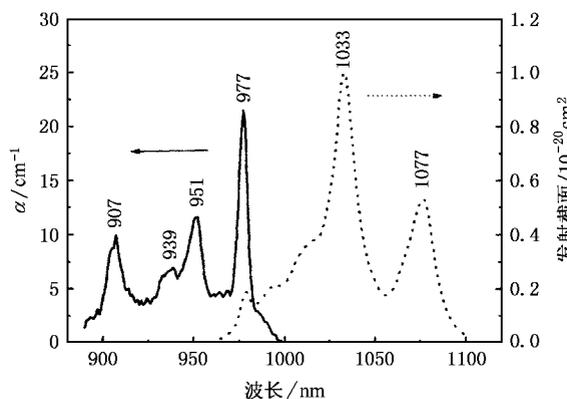


图 2 $\text{Yb}:\text{Y}_{2-2x}\text{La}_{2x}\text{O}_3$ (Yb 5at.%) 透明陶瓷的室温吸收光谱和荧光发射光谱

其荧光发射光谱, 对应着 Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 能级的跃迁, 在 1033nm 处的线宽为 16.7nm, 在 1077nm 处的线宽为 20.8nm. 最强的荧光峰位于 1033nm 处, 但存在自吸收, 而在 1077nm 处的发射虽然强度有所降低, 但由于其自吸收大为减少, 所以反而容易实现激光输出的波长, 此处峰值相对强度越强越有利于获得较强的激光输出. 本实验在 1077nm 处的峰值相对强度远大于 Takaichi 等人报道的 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 的实验结果, 如图 3 所示^[3]. 从图 2 和图 3 中 $\text{Yb}:\text{Y}_{2-2x}\text{La}_{2x}\text{O}_3$ 及 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的吸收光谱和荧光发射光谱可以看到, 它们的吸收峰和荧光发射峰的位置基本一致, 只是峰的相对强弱有所变化. Y^{3+} , La^{3+} 和 Yb^{3+} 的离子半径分别为 89pm, 103.2pm 和 86.8pm, 因此 Y_2O_3 与 La_2O_3 只能形成部分固溶体, 在固溶范围内, La_2O_3 不会改变 Y_2O_3 的晶体结构, 也不会形成新的配位体, 但会引起结构的畸变; 而 Yb^{3+} 与 Y^{3+} 的离子半径很接近, Yb^{3+} 主要取代 Y^{3+} 离子的位置, 因此无论是在 $\text{Y}_{2-2x}\text{La}_{2x}\text{O}_3$ 还是 Y_2O_3 基质透明陶瓷中, Yb^{3+} 都是处在相同的发光中心, 这大概就是 $\text{Yb}:\text{Y}_{2-2x}\text{La}_{2x}\text{O}_3$ 及 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷具有基本一

致的光谱性能的原因.

本实验测试的 Yb:Y_{2-2x}La_{2x}O₃ 陶瓷的荧光发射寿命为 1.1ms. Füchtbauer-Ladenburg (F-L) 公式描述了自发辐射跃迁概率和受激发射概率的基本关系^[7], 可用来直接计算 Yb³⁺ 离子受激发射截面 σ_{em} :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{1}{8\pi n^2 c} \frac{1}{\tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (3)$$

其中 n 为折射率, c 为光速, τ_{rad} 为辐射寿命, $I(\lambda)$ 为发射光谱中波长 λ 处的强度. 用上能级荧光寿命代替辐射寿命, 计算得到掺 Yb³⁺ 的氧化镧钇透明激光陶瓷在 1033nm 和 1077nm 处的发射截面分别为 $1.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 由于上能级荧光寿命通常要大于辐射寿命, 因此由上式计算得到的发射截面要小于实际的发射截面. Yb³⁺ 掺杂单晶的发射截面一般在 $(1.0-2.2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 荧光寿命在 ms 级, 这说明 Yb:Y_{2-2x}La_{2x}O₃ 陶瓷的各项光学性能指标接近或达到单晶的指标.

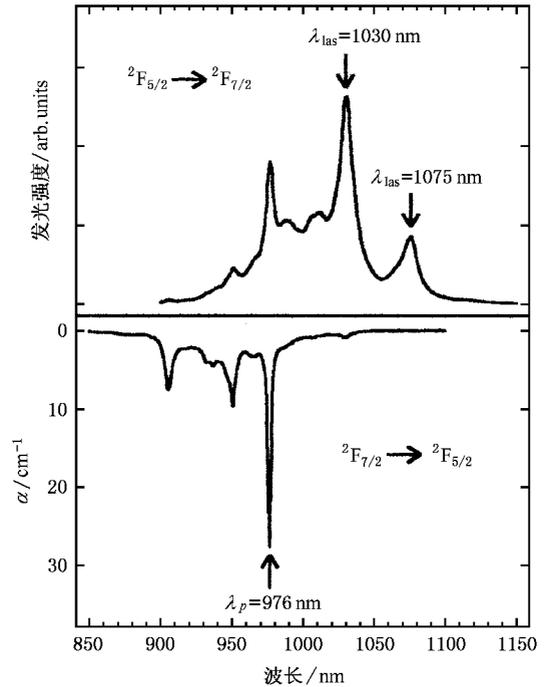


图3 Yb:Y₂O₃ 透明多晶体吸收光谱和荧光发射光谱^[3]

- [1] Knupke W F 2000 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **6** 1287
 [2] Sumida D S, Bruesselbach H, Byren R W, Mangir M, Reeder R 1998 *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* **100** 3265
 [3] Takaichi K, Yagi H, Lu J, Bisson J F, Shirakawa A, Ueda K 2004 *App. Phys. Lett.* **84** 317
 [4] Saito N, Matsuda S, Ikegami T 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 2023

- [5] Wen L, Sun X D 2003 *J. Chin. Rear Earth Soc.* **21** 166 (in Chinese) [闻 雷、孙旭东 2003 中国稀土学报 **21** 166]
 [6] Yang Q H, *Chinese invent patent*, application No. 200510023376.5. (in Chinese) [杨秋红 中国发明专利, 申请号: 200510023376.5]
 [7] Moulton P F 1986 *J. Opt. Soc. Am. (B)* **3** 125

Spectroscopic characteristics of transparent Yb :Y_{2-2x}La_{2x}O₃ laser ceramics^{*}

Yang Qiu-Hong^{1)†} Xu Jun²⁾ Su Liang-Bi²⁾ Zhang Hong-Wei¹⁾

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 31 March 2005 ; revised manuscript received 16 August 2005)

Abstract

It was first reported the spectral properties of a low-temperature sintered transparent Yb :Y_{2-2x}La_{2x}O₃ laser ceramics. Yb :Y_{2-2x}La_{2x}O₃ laser ceramics have broad absorption band and large absorption cross-section of $4.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ at wavelengths 977nm of the highest absorption peak. Its fluorescence lifetime is 1.1ms, and the emission cross-sections are $1.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ and $0.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ at wavelengths 1033nm and 1077nm, respectively. All the optical properties are similar to those of single crystals.

Keywords : yttrium lanthanum oxide, laser ceramics, low-temperature sintering, spectral property

PACC : 4262A, 9575F, 8120E

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

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