

La₂O₃ 对 Yb :Y₂O₃ 透明陶瓷光谱性能的影响*

杨秋红^{1)†} 徐 军²⁾ 豆传国¹⁾ 张红伟¹⁾
丁 君¹⁾ 唐在峰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)

(2006 年 9 月 13 日收到, 2006 年 11 月 3 日收到修改稿)

研究了 La₂O₃ 对 Yb :Y₂O₃ 透明陶瓷光谱性能的影响, 添加适量 La₂O₃ 以后, Yb :Y₂O₃ 透明陶瓷的吸收峰和发射峰的位置不变, 但由于 La³⁺ 的离子半径大于 Y³⁺ 的离子半径, 在 Y₂O₃ 中引入 La³⁺ 离子后, 导致 Y₂O₃ 晶格常数变大, 晶场强度变弱, 同时降低了 Y₂O₃ 晶体的有序度, 致使发射峰强度有所下降, 发射截面变小. 过量的 La₂O₃ (x = 0.16) 造成 Yb³⁺ 激活离子发射强度明显下降, 其荧光寿命在添加 La₂O₃ 后总体增大 45%—60%.

关键词: 氧化镧, 氧化钇, 透明陶瓷, 光谱性能

PACC: 4262A, 0765, 7820, 8120E

1. 引 言

氧化钇属立方晶系, 无双折射现象, 热导率高, 是 YAG 的两倍多, 掺入激活离子 Nd³⁺ 和 Yb³⁺ 的 Y₂O₃ 晶体是一种优良的固体激光介质材料. 但由于 Y₂O₃ 的熔点高达 2430℃, 且在 2280℃ 附近会发生立方相向六方相的多晶相变, 因而难以生长出大尺寸和高光学质量的 Y₂O₃ 单晶. 随着陶瓷制备技术及纳米制粉技术的发展, Y₂O₃ 透明陶瓷的烧结温度可降低为 1700℃ 左右, 使得 Yb :Y₂O₃ 透明陶瓷成为优良的固体激光介质并引起了广泛的关注. 早在 1967 年, Lefever 等^[1] 采用热压烧结工艺制备出了透明 Y₂O₃ 陶瓷, 随后 Anderson, Ikkesue 等^[2, 3] 报道采用热等静压工艺制备了 Nd³⁺ :Y₂O₃ 透明陶瓷, Anderson 以 ThO₂ 为烧结助剂在 Nd³⁺ :Y₂O₃-ThO₂ 陶瓷中实现了激光输出.

Yb³⁺ 离子不存在激发态吸收和上转换, 具有很高的光转换效率和长的荧光寿命(约是 Nd³⁺ 同种材料的 3 倍), 储能能力强, 量子效率高, 因此 Yb³⁺ 掺杂的激光晶体得到了广泛研究^[4, 5], 近年来, Yb³⁺ 掺杂的激光陶瓷也得到了广泛关注, Kong 等^[6] 报道了

Yb :Y₂O₃ 体系陶瓷的激光输出, 采用激光二极管端面抽运, 抽运功率为 27 W, 获得 9.2 W 的激光输出, 斜率效率为 41%, Shirakawa 等^[7] 报道了二极管抽运的 Yb :Y₂O₃ 飞秒陶瓷激光器, 在吸收的抽运功率为 2.6 W 时, 获得中心波长 1076.5 nm 脉宽 615 fs 的飞秒激光, Takaichi 等^[8] 在室温下用 976 nm 的激光二极管抽运 Yb :Y₂O₃ 陶瓷激光介质, 当吸收的抽运光功率为 1.3 W 时, 获得 0.6 W 的 1030 nm 的激光输出. Yb :Y₂O₃ 透明陶瓷已成为新一代优良的固体激光介质. 国内对 Yb :Y₂O₃ 透明陶瓷的研究才刚刚起步. 本课题组通过添加 La₂O₃ 作为 Y₂O₃ 的烧结助剂, 在无压还原气氛下制备出透明性良好的掺 Yb³⁺ 氧化镧钇透明陶瓷, 并对其光谱性能进行了初步研究^[9, 10]. 至今未见有其他有关 La₂O₃ 对稀土活性离子掺杂的 Y₂O₃ 透明陶瓷光谱性能的影响的研究报道.

本文较系统地研究了添加 La₂O₃ 后 Yb :Y₂O₃ 透明陶瓷光谱性能(包括吸收光谱、发射光谱及荧光寿命)的变化, 并初步探讨了其原因.

2. 实 验

以商业高纯 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: yangqiu hongcn@yahoo.com.cn

Yb_2O_3 (99.95%) 为原料, 按所需化学组成 ($\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x$) $_2\text{O}_3$ (其中 $x=0$ 时, 采用自制的 Y_2O_3 纳米粉) 配制原料, 采用传统陶瓷烧结工艺, 在无压氢气下制备透明陶瓷, 烧结温度为 1300—1750℃, 保温 3 h. 将烧结好的样品进行切割、粗磨、细磨和镜面抛光后, 样品厚度为 1 mm 左右. 采用日本 JASCO 公司的 V-570 型 UV/VIS/NIR 分光光度计测定样品的吸收光谱, 波长范围为 190—2500 nm, 分辨率为 1—2 nm. 采用法国 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, 荧光光谱测试的分辨率为 0.3 nm, 激光二极管 (LD) 抽运的激发波长为 940 nm.

3. 结果与讨论

图 1 为 ($\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x$) $_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的烧结温度随 La_2O_3 添加量变化的曲线, 可以看出, 当 La_2O_3 的添加量 x 从 0 增加到 0.16 时, ($\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x$) $_2\text{O}_3$ 陶瓷的烧结温度从 1750℃ 几乎呈线性降低为 1350℃, La_2O_3 能有效降低 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的烧结温度, 改善其烧结性能. La_2O_3 能与 Y_2O_3 形成单相固溶体, 从理论上讲, 添加 La_2O_3 不会影响 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷的透过率, 但由于添加 La_2O_3 后烧结工艺, 尤其是烧结温度大幅下降, 不同组成的陶瓷烧结工艺产生差异, 引起光的散射不同, 可能会影响 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的透过率, 需做进一步研究.

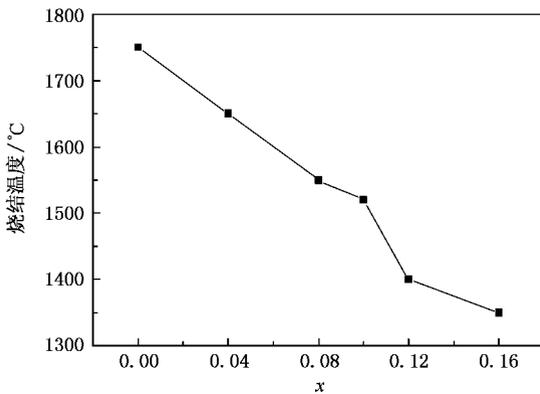


图 1 ($\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x$) $_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的烧结温度与 La_2O_3 添加量 x 的关系

图 2 为 ($\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x$) $_2\text{O}_3$ 透明陶瓷在室温下的吸收光谱, 由图可知, 在近红外光谱区域 ($\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x$) $_2\text{O}_3$ 透明陶瓷具有很宽的吸收带和很尖

锐的吸收峰, 3 个明显的吸收峰的中心波长分别位于 904 nm, 948 nm 和 974 nm 处, 均对应于 Yb^{3+} 离子从基态 $^2F_{7/2}$ 到激发态 $^2F_{5/2}$ 的跃迁.

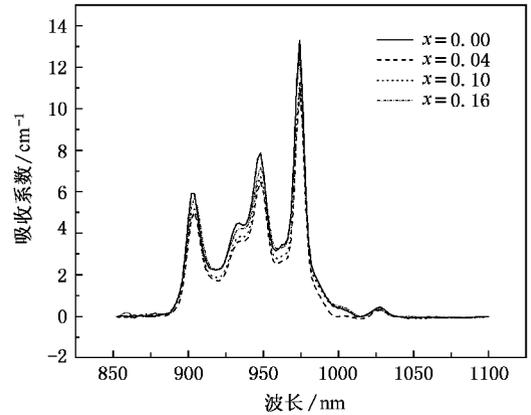


图 2 ($\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x$) $_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的室温吸收光谱

根据吸收光谱可以计算出各波长吸收系数 α 和吸收截面 σ_{abs} :

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

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

其中 $lg(I_0/I)$ 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 ($\text{ions} \cdot \text{cm}^{-3}$). 由 (2) 式计算得到不同 La_2O_3 掺杂的透明陶瓷在 904 nm, 948 nm 和 974 nm 波长处的吸收截面分别为 $0.40\text{--}0.46 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $0.51\text{--}0.62 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $0.88\text{--}0.99 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 随着 La_2O_3 添加量 x 从 0 增加到 0.16, 吸收峰的位置基本不变, 吸收系数有所下降. 未掺 La_2O_3 的样品 (Yb^{3+} 为 5at. %) 在 974 nm 处的吸收系数 (为 13.7 cm^{-1}) 与国外报道的 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 激光陶瓷 (Yb^{3+} 为 10at. %) 的吸收系数相近^[11] (其在 970 nm 处为 14 cm^{-1}). La_2O_3 添加以后, 在 974 nm 处 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的吸收截面与玻璃中掺 Yb^{3+} 的吸收截面^[12] 相比有相似之处, 而相比晶体^[13] 有所下降, 这说明添加 La_2O_3 以后, $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷有序度降低, 从而引起吸收截面和吸收系数降低.

图 3 为 ($\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x$) $_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的室温发射光谱. 由图可知 ($\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x$) $_2\text{O}_3$ 透明陶瓷具有很宽的发射带, 主发射峰位于 1031 nm 和 1075 nm 处, 均对应于 Yb^{3+} 离子从激发态 $^2F_{5/2}$ 到基态 $^2F_{7/2}$ 的跃迁. 随着 La_2O_3 的增加, 使得样品发射峰的强度有所下降, 在 x 为 0.04—0.10 之间无明显变化; 而当

$x = 0.16$ 时,发射峰的强度大大降低,这表明过多的 La_2O_3 掺杂量对 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的发射性能产生不利的影响。

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^[14], 用来直接计算 Yb^{3+} 离子受激发射截面 σ_{em} :

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

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. 由 (3) 式计算得到不同 La_2O_3 掺杂浓度的 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明激光陶瓷的室温发射截面(见图 4). 掺杂 La_2O_3 以后, $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明激光陶瓷的发射截面变小, 但随着 La_2O_3 掺杂浓度的继续增加发射截面的变化不大. 本实验未掺 La_2O_3 的 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的发射截面与文献[15]报道的 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 激光陶瓷发射截面相比显著增大(见表 1), 而掺 La_2O_3 的 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的发射截面与其发射截面接近.

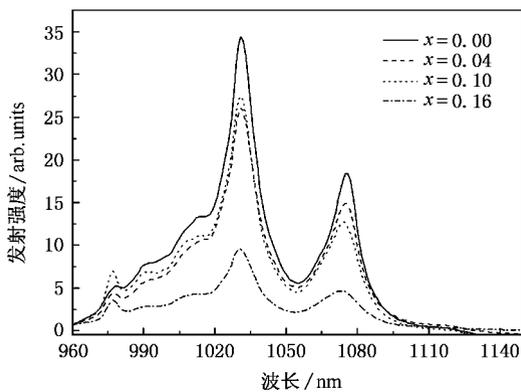


图 3 $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的室温发射光谱

图 5 为 $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ 透明陶瓷在室温下的荧光寿命. 可以看出, 当不掺 La_2O_3 ($x = 0$) 时, $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的荧光寿命为 0.84 ms. 与文献[15]报道的基本一致(见表 1); 当掺 La_2O_3 后 ($x > 0$),

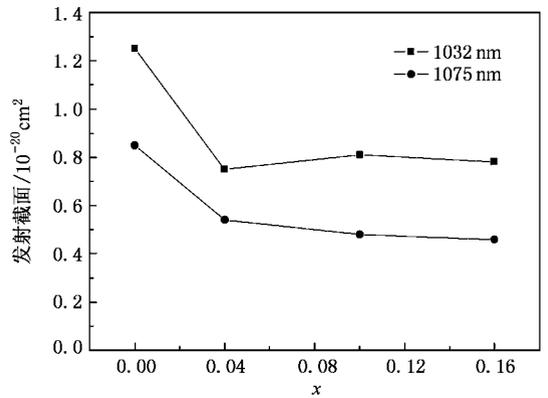


图 4 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明激光陶瓷的发射截面与 La_2O_3 掺杂浓度的关系

($\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x$)₂O₃ 透明陶瓷的荧光寿命大大增加. $x = 0.04$ 时, 其荧光寿命最大为 1.34 ms. 随着 La_2O_3 掺杂浓度的继续增加, 荧光寿命反而有所降低, 但总体上, 添加 La_2O_3 可以较大地提高 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷荧光寿命, 提高了 45%—60%, 长的荧光寿命能够增加能量储存, 有利于提高激光发射功率.

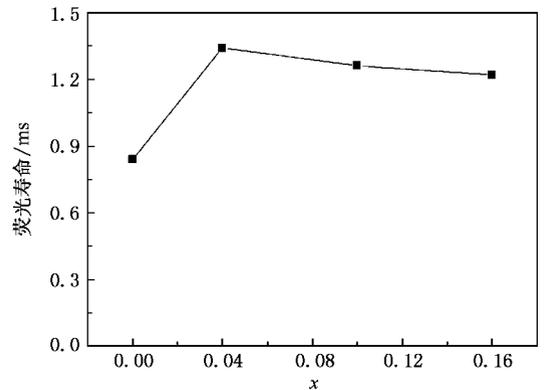


图 5 $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的室温荧光寿命

由于 La^{3+} 的离子半径 (101.6 pm) 大于 Y^{3+} 的离子半径 (89.3 pm), 在 Y_2O_3 中引入 La^{3+} 离子后, 晶格常数增大, 导致其晶场强度变弱, 同时 La_2O_3 在与

表 1 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 激光陶瓷^[15]和掺 Yb^{3+} 氧化钪透明激光陶瓷的发射截面

透明陶瓷	发射截面/ 10^{20}cm^2		荧光寿命/ms	
	1032 nm	1075 nm	1032 nm	1075 nm
$\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$	0.95*	0.5*	0.82*	0.82*
$\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$	1.25	0.85	0.84	0.83
$(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ ($x > 0$)	0.75—0.81	0.46—0.54	1.22—1.34	1.26—1.34

注: * 数据取自参考文献[15], 其余为本实验数据.

Y_2O_3 形成固溶体时,降低了 Y_2O_3 晶体的有序度,这些都可能引起 $Yb:Y_2O_3$ 透明陶瓷的发射截面降低,荧光寿命增大,这与激活离子在无定非晶态玻璃中的发射峰强度比其在晶体中低的情况非常类似^[16].但在 $(Yb_{0.05}Y_{0.95-x}La_x)_2O_3$ 透明陶瓷中激活离子的发射峰仍非常尖锐,与其在 $Yb:Y_2O_3$ 透明多晶体中的发射峰一致.综上所述,添加 La_2O_3 以后, Y_2O_3 透明陶瓷既具有一些类似玻璃的发射峰强度降低,荧光寿命增大的性质,又具有明显晶体的发射峰尖锐的特性.有望成为优良的固体激光介质.

4. 结 论

添加 La_2O_3 以后, $Yb:Y_2O_3$ 透明陶瓷的吸收峰、

发射峰位置基本不变,但由于 La^{3+} 的离子半径 (101.6 pm) 大于 Y^{3+} 的离子半径 (89.3 pm),在 Y_2O_3 中引入 La^{3+} 离子后,晶格常数增大,导致其晶场强度变弱,同时 La_2O_3 在与 Y_2O_3 形成固溶体时,降低了 Y_2O_3 晶体的有序度,因此其吸收截面和吸收系数有所降低,同时 $Yb:Y_2O_3$ 透明陶瓷的发射截面变小,荧光寿命提高了 45%—60%,添加过量 La_2O_3 ($x = 0.16$) 发射峰强度大幅下降,对制备 $Yb:Y_2O_3$ 透明陶瓷产生不利的影响, La_2O_3 最佳的添加量在 0.04—0.1 之间.

- [1] Lefever R A , Matsko J 1967 *Mater. Res. Bull.* **2** 865
- [2] Anderson R C 1972 *U. S. Pat.* No 3640887
- [3] Ikesue A , Kamata K , Yoshida K 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 359
- [4] Liu Q , Gong M L , Li C , Gong W P 2004 *Acta Phys. Sin.* **54** 721 (in Chinese) [柳 强、巩马理、李 晨、宫武鹏 2004 物理学报 **54** 721]
- [5] Wang Y W , Wang Z D , Cheng H B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4803 (in Chinese) [王英伟、王自东、程灏波 2006 物理学报 **55** 4803]
- [6] Kong J , Tang D Y , Zhao B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 1116
- [7] Shirakawa A , Takaichi K , Yagi H 2003 *Opt. Express* **1** 2911
- [8] Takaichi K , Yagi H , Lu J R , Bisson J F , Shirakawa A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 317
- [9] Yang Q H Chinese invention patent. No 200510023376. 5 (in Chinese)
- [杨秋红 中国发明专利, 申请号 200510023376. 5]
- [10] Yang Q H , Xu J , Su L B , Zhang H W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1207 (in Chinese) [杨秋红、徐 军、苏良碧、张红伟 2006 物理学报 **55** 1207]
- [11] Ma H X , Lou Q H , Qi Y F , Dong J X , Wei Y R 2005 *Opt. Commun.* **246** 465
- [12] Dai N L , Hu L L , Chen W , Boulon G , Yang J H , Dai S X , Lu P X 2005 *J. Lumin.* **113** 221
- [13] Zhang Y , Lin Z B , Hu Z S , Wang G F 2005 *J. Alloy Compd.* **390** 194
- [14] Moulton P F 1986 *J. Opt. Soc. Am. B* **3** 125
- [15] Kong J , Tang D Y , Lu J , Ueda K 2004 *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **79** 449
- [16] Jiang C , Liu H , Zeng Q J 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 1217

Effect of La_2O_3 doping on the spectroscopic properties of transparent $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ laser ceramics^{*}

Yang Qiu-Hong¹† Xu Jun² Dou Chuan-Guo¹ Zhang Hong-Wei¹ Ding Jun¹ Tang Zai-Feng¹

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 13 September 2006 ; revised manuscript received 3 November 2006)

Abstract

The effect of La_2O_3 doping on the spectroscopic properties of transparent $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ceramics was studied. After doping La_2O_3 , the shapes and positions of the absorption and emission peaks of transparent $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ ceramics were almost the same as those of $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$. When La_2O_3 was added into $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$, the lattice constant of $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ became large and the crystal field strength weaker due to introducing of larger radius of La^{3+} ion, simultaneously its degree of order is decreased, which results in the decrease of the emission intensities and the emission cross-sections. The emission intensities were reduced greatly for the excessive doping of La_2O_3 (16at%) in $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ ceramics. On the whole the fluorescent lifetimes of the samples are increased by 45%—60% after doping La_2O_3 .

Keywords : lanthanum oxide, yttrium oxide, transparent ceramics, spectroscopic property

PACC : 4262A, 0765, 7820, 8120E

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

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