

# Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺的氧化镧钇透明陶瓷的光谱性能研究\*

丁 君<sup>1)</sup> 杨秋红<sup>1)†</sup> 唐在峰<sup>1)</sup> 徐 军<sup>2)</sup> 苏良碧<sup>2)</sup>

1) 上海大学电子信息材料系, 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 7 月 11 日收到, 2006 年 12 月 1 日收到修改稿)

采用传统无压烧结工艺制备了 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 共掺的氧化镧钇透明陶瓷并对其光谱性能进行了研究. 样品具有较大的吸收和发射截面. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加使样品的荧光寿命( $\tau_s$ )与玻璃接近, 当 Yb<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup> 的掺杂量分别为 5at% 和 0.5at% 时, 测得  $\tau_s = 9.65$  ms. 这种荧光寿命长、发射截面大和线宽窄的特性有利于微型、可集成化和大功率激光输出的实现.

关键词: 透明陶瓷, 吸收光谱, 发射光谱, 荧光寿命

PACC: 4262A, 0765, 7820, 8120E

## 1. 引 言

Er<sup>3+</sup> 有着丰富的能级, 其<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级到基态能级<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的辐射跃迁可以发出 1.54  $\mu$ m 左右的激光, 这个波长正好对应光纤和大气通信的低衰减、低色散窗口, 与当前通信网系统的第三通信窗口匹配兼容. 此外, 这个范围的波长可以被眼组织强烈吸收, 而不会损害视网膜. 因此, Er<sup>3+</sup> 掺杂的激光器在高速宽带通信、高精度测量以及医学领域都有广泛的应用. 但是由于 Er<sup>3+</sup> 的吸收截面较低, 因此一般在掺杂 Er<sup>3+</sup> 的同时加入比它浓度高 1—2 个数量级的 Yb<sup>3+</sup> 作为敏化剂. 这样不但可以有效地消除 Er<sup>3+</sup> 的浓度猝灭现象, 而且由于 Yb<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup> 的吸收带重叠较大, 因此还可以大大提高 Er<sup>3+</sup> 的抽运效率. 近十几年来, 随着 InGaAs 激光二极管(LD) 的出现, 使 Yb<sup>3+</sup> 的抽运效率得到了很大的提高和改善. 由于 LD 的体积小、成本低, 因此也更有利于高集成度、小型化器件的设计<sup>[1-3]</sup>.

以透明陶瓷作为激光介质是 20 世纪 60 年代开始出现, 90 年代开始兴起的. 与单晶相比, 透明陶瓷具有掺杂浓度高、制备周期短、成本低、制备尺寸大以及形状可控性好等特点. 其中, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 因为具有高热导率、热稳定性好、化学稳定性好、机械强度高、本

身不具有双折射现象和光学均匀性好等优点而成为理想的激光增益介质<sup>[4]</sup>. 随着陶瓷制备技术和纳米技术的发展, 已经可以制备出高透明度、高光学均匀性的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明陶瓷, 其烧结温度在 1700 °C 左右. 在 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中添入一定量的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成固溶体从而大大降低烧结温度, 并具有良好的透光性<sup>[5]</sup>.

目前对玻璃和单晶中 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺发光的研究较多. 而本文将主要研究 Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 共掺的氧化镧钇多晶陶瓷的光谱性能.

## 2. 实 验

以市售高纯 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.95%), Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%), Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺的氧化镧钇(Y<sub>1.84</sub>La<sub>0.16</sub>O<sub>3</sub>) 透明陶瓷, 烧结温度为 1500 °C, 保温时间为 3 h. 样品的组成如表 1 所列, 其中 E4 为单掺 Er<sup>3+</sup> 的样品.

表 1 样品的化学组成

样 品	E1	E2	E3	E4
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /at%	86.9	86.7	86.5	87.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /at%	8	8	8	8
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /at%	0.1	0.3	0.5	5.0
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /at%	5	5	5	—

\* 国家自然科学基金(批准号 60578041)资助的课题.

† E-mail: yangqiu hongcn@yahoo.com.cn

烧结好的样品经切片、双面抛光后,制成厚度为 0.6—1 mm 的试样,用作光谱测试.吸收光谱采用日本 JASCO 公司的 V-570 型 UV/VIS/NIR 分光光度计测试,测试波长范围为 190—2500 nm.发射光谱和荧光寿命采用法国 Jobin Yvon Spex 公司生产的 Fluorolog-3 型荧光光谱仪测试,激发波长为 940 nm,用 Hamamatsu 5509-72 型探测器观察和记录荧光信号.

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. 吸收光谱

图 1 是  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  的能级图.  $\text{Yb}^{3+}$  的基态能级和激发态能级  ${}^2F_{5/2}$  的能隙约为  $10250\text{ cm}^{-1}$ ,和  $\text{Er}^{3+}$  从基态到中间态能级  ${}^4I_{11/2}$  的能隙大小十分接近,因此当  $\text{Yb}^{3+}$  吸收了能量以后可以将能量传递给  $\text{Er}^{3+}$ ,从而获得  $1.5\text{ }\mu\text{m}$  左右的激光输出.

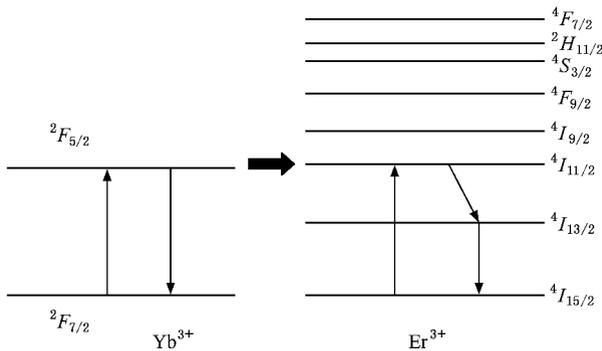


图 1  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  的相关能级图

图 2 是样品的室温吸收光谱.从图 2(a) 可以看到,样品 E1、E2、E3 在 901、943 和 970 nm 处均显示了较强的吸收,这是  $\text{Yb}^{3+}$  的三个特征吸收峰.其中 970 nm 处的吸收最强,而 940 nm 处的吸收带很宽.从图 2(b) 可以看到,样品 E1、E2、E3、E4 在 1524 nm 附近也有吸收,对应了  $\text{Er}^{3+}$   ${}^4I_{15/2}$ — ${}^4I_{13/2}$  的跃迁吸收,其吸收强度随着  $\text{Er}^{3+}$  浓度的增加而显著增强.

在 970 nm 处的强吸收峰为  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  的共同吸收峰,分别对应了  $\text{Yb}^{3+}$   ${}^2F_{7/2}$ — ${}^2F_{5/2}$  和  $\text{Er}^{3+}$   ${}^4I_{15/2}$ — ${}^4I_{11/2}$  的跃迁吸收.但是由于  $\text{Yb}^{3+}$  的吸收较大,所以对 970 nm 处的吸收起主要贡献的是  $\text{Yb}^{3+}$ .单掺  $\text{Er}^{3+}$  的样品 E4 在 960—995 nm 的波长范围内有一个宽带吸收,但是吸收强度很弱.由于  $\text{Er}^{3+}$  在 940 nm 处不

存在吸收,因此如果采用 940 nm LD 抽运,就完全可以通过能量传递来激励  $\text{Er}^{3+}$ .

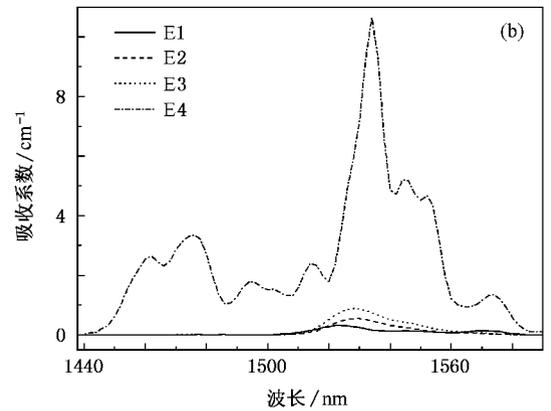
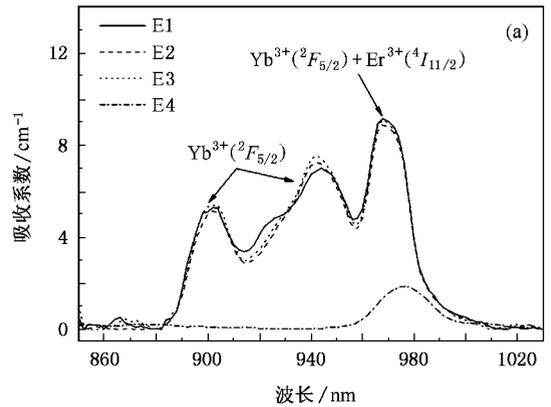


图 2 样品的室温吸收光谱 (a) 850—1050 nm 波长范围内的吸收谱 (b) 1440—1590 nm 波长范围内的吸收谱

#### 3.2. 发射光谱

图 3 是样品 E1、E2、E3 的室温发射光谱.  $\text{Er}^{3+}$  在 1534、1546、1554 和 1575 nm 附近的发射峰和  $\text{Er}^{3+}$   ${}^4I_{13/2}$ — ${}^4I_{15/2}$  的发射跃迁相对应,其中 1534 nm 处的发射峰最强.由于发射峰具有不对称性,因此用发射峰的有效线宽  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$  代替半高全宽更能够准确地反映发射谱的带宽特性<sup>[6]</sup>.  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$  定义为

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = \int \frac{K(\lambda)}{I_p} d\lambda, \quad (1)$$

式中  $I_p$  为峰值波长处的荧光强度.通过计算得到样品 E1、E2 和 E3 的  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$  分别为 19、24 和 28 nm.随着样品中  $\text{Er}^{3+}$  掺杂浓度的增加,样品谱线逐渐展宽,这可能与  $\text{Er}^{3+}$  的荧光俘获效应有关<sup>[6]</sup>.

由于 940 nm 的光无法被  $\text{Er}^{3+}$  直接吸收,因此  $\text{Er}^{3+}$  的辐射发光是通过  $\text{Yb}^{3+}$  与  $\text{Er}^{3+}$  之间的无辐射能量传递来实现的.这一过程的机制推断如下:在

940 nm 的抽运光作用下,  $\text{Yb}^{3+}$  中的基态电子吸收能量后跃迁到激发态, 激发态的中间能级上发生多声子弛豫, 电子被弛豫到激发态的最低能级. 然后通过  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  的共振能量传递过程将  $\text{Er}^{3+}$  的电子从基态激发到  $^4I_{11/2}$  能级, 接着多声子弛豫使  $^4I_{13/2}$  能级上的粒子数增加, 最后得到了  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  能级间的辐射发射.

从图 3 可以看到, 随着  $\text{Er}^{3+}$  浓度的增加, 发光强度明显增强. 正如以上所述,  $\text{Er}^{3+}$  的发光是由于  $\text{Yb}^{3+}$  与  $\text{Er}^{3+}$  之间的能量传递实现的. 因此, 当  $\text{Yb}^{3+}$  与  $\text{Er}^{3+}$  的原子比例保持较大时, 随着  $\text{Er}^{3+}$  浓度的增加,  $\text{Yb}^{3+}$  的敏化作用更加明显.  $\text{Yb}^{3+}$  的离子半径 ( $R_{\text{Yb}^{3+}} = 0.1 \text{ nm}$ ) 和  $\text{Er}^{3+}$  的离子半径 ( $R_{\text{Er}^{3+}} = 0.099 \text{ nm}$ ) 非常接近, 因此当掺入比  $\text{Er}^{3+}$  高 1—2 个数量级的  $\text{Yb}^{3+}$  时, 可以看作一个  $\text{Er}^{3+}$  周围被若干个  $\text{Yb}^{3+}$  包围. 这样,  $\text{Yb}^{3+}$  不但可以起到敏化的作用, 还可以大大改善  $\text{Er}^{3+}$  严重的浓度猝灭现象.

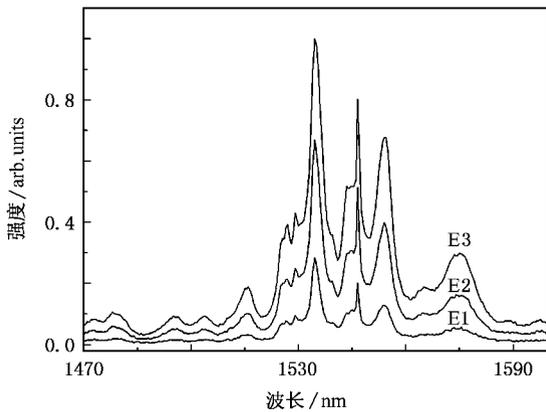


图 3 样品的室温发射光谱

表 2 给出了各样品的光谱数据. 吸收系数  $\alpha$ 、吸收截面  $\sigma_a$  和发射截面  $\sigma_e$  分别由下列各式计算得到:

$$\alpha = \frac{2.303 \lg(I_0/I)}{L}, \quad (2)$$

$$\sigma_a = \frac{\alpha}{N}, \quad (3)$$

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{1}{8\pi n^2 c} \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (4)$$

式中  $\lg(I_0/I)$  为各波长下的光密度,  $L$  为样品的厚度,  $N$  为单位体积的激活离子数,  $n$  为样品的折射率,  $c$  为光速,  $\tau_{\text{rad}}$  为辐射寿命,  $I(\lambda)$  为波长  $\lambda$  处的发射强度.

表 2 样品的光谱数据

样品	E1	E2	E3	E4
$\alpha(940 \text{ nm})/\text{cm}^{-1}$	7.00	7.27	7.50	—
$\sigma_a(940 \text{ nm})/10^{-20} \text{ cm}^2$	0.54	0.59	0.57	—
$\alpha(970 \text{ nm})/\text{cm}^{-1}$	9.13	9.10	9.12	1.86
$\sigma_a(970 \text{ nm})/10^{-20} \text{ cm}^2$	0.69	0.64	0.63	0.14
$\sigma_e(1534 \text{ nm})/10^{-20} \text{ cm}^2$	1.66	1.17	0.87	—

### 3.3. 荧光寿命

图 4 所示为样品的荧光寿命. 从图 4 可以看到, 随着  $\text{Er}^{3+}$  掺杂量的增加, 荧光寿命明显增加. 当  $\text{Er}^{3+}$  浓度达到 0.5 at% 时, 样品的荧光寿命为 9.65 ms, 而且没有出现浓度猝灭现象, 因此进一步提高  $\text{Er}^{3+}$  的掺杂浓度有可能得到更长的荧光寿命.

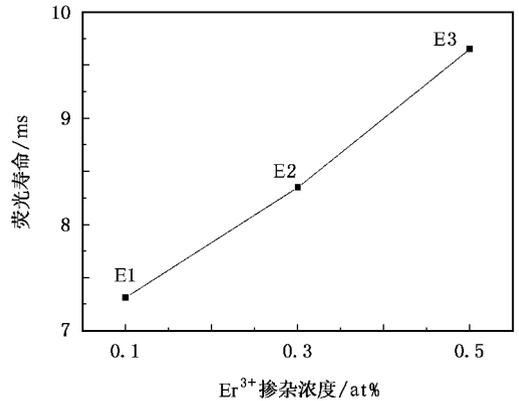


图 4 样品的荧光寿命

$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的氧化镧钇透明陶瓷的荧光寿命明显高于单晶的荧光寿命(大约 2—4 ms)<sup>[7-10]</sup> 和常见的玻璃的荧光寿命(大约 7—10 ms)<sup>[11-14]</sup> 相近. 而且与这些玻璃以及单晶相比,  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的氧化镧钇透明陶瓷的发射截面也较大. 产生这种情况可能的原因有三个. 第一, 少量的  $\text{La}_2\text{O}_3$  能够固溶于  $\text{Y}_2\text{O}_3$  并能够达到促进烧结、降低烧结温度的作用. 但是由于  $\text{La}^{3+}$  的离子半径 ( $R_{\text{La}^{3+}} = 0.103 \text{ nm}$ ) 比  $\text{Y}^{3+}$  的离子半径 ( $R_{\text{Y}^{3+}} = 0.089 \text{ nm}$ ) 大, 因此掺入  $\text{La}^{3+}$  会引起一定程度的晶格畸变, 从而使晶格常数变大. 晶格常数变大会使晶格中离子间距离增加, 从而削弱晶体场使荧光寿命变长. 第二, 掺入  $\text{La}_2\text{O}_3$  可能会降低  $\text{Y}_2\text{O}_3$  晶格的声子能量, 从而使晶体的振动能量降低. 第三, 掺入的  $\text{La}_2\text{O}_3$  也可能会使  $\text{Y}_2\text{O}_3$  晶格的有

序度降低,因此,这种  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的氧化镧钇透明陶瓷既具有玻璃荧光寿命长的特点,又具有单晶发射截面大、线宽窄的特点。

激光增益介质的增益系数是发射截面和反转粒子数的乘积,而激光上能级的荧光寿命则表征了能级储存受激粒子的能力,荧光寿命越长,该能级储存受激粒子的能力就越强,反转粒子数就越多。因此,发射截面和荧光寿命是衡量激光增益介质能够实现增益大小的重要参数。目前国际上研究较多的是  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的玻璃材料,这主要是因为与单晶材料相比,玻璃的荧光寿命更长,而  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺氧化镧钇透明陶瓷的这种荧光寿命长、发射截面大和发射线宽窄等特点有利于实现高增益的激光输出。由于陶瓷材料的热导率和熔点都较玻璃要高,因此可以承受更强的入射功率,散热性能也更好。这种  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的氧化镧钇透明陶瓷有望取代玻璃,成为新一代的高功率、高增益的激光材料。

## 4. 结 论

1)  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共掺的氧化镧钇透明陶瓷具有较大的吸收截面和发射截面。4 个样品中,当  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  的掺杂量分别为 5at% 和 0.1at% 时,在 970 和 1534 nm 处得到了最大的吸收截面和发射截面,分别为  $\sigma_a = 0.69 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\sigma_e = 1.66 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 1534 nm 处的  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$  为 19 nm。发射强度随着  $\text{Er}^{3+}$  浓度的增加而增大,这说明当  $\text{Yb}^{3+}$  与  $\text{Er}^{3+}$  的原子比例较大时,  $\text{Yb}^{3+}$  的敏化作用更加明显。

2)  $\text{La}_2\text{O}_3$  的添加使材料的荧光寿命大大增加。样品 E1, E2, E3 的荧光寿命与玻璃接近,均大于 7 ms,其中样品 E3 的荧光寿命达到了 9.45 ms。随着  $\text{Er}^{3+}$  浓度的增加并没有观察到浓度猝灭现象。这种发射截面大、荧光寿命长和线宽窄的特性有利于微型、可集成化大功率激光输出的实现。

- 
- [ 1 ] Mierczyk Z, Kwasny M, Koczynski K *et al* 2000 *J. Alloys Compd.* **300—301** 398
- [ 2 ] Song X X, Zhang X X, Dong M F *et al* 2005 *Optoelectron. Technol. Inform.* **18** 18 (in Chinese) [ 宋新祥、张晓霞、董梅峰等 2005 光电子技术与信息 **18** 18 ]
- [ 3 ] Krupke F 2000 *IEEE J. Quantum Electron.* **36** 1287
- [ 4 ] Takaichi K, Yagi H, Lu J *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 317
- [ 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 ] Li J C, Li S G, Hu H F *et al* 2004 *Chin. J. Lumin.* **25** 662 (in Chinese) [ 李家成、李顺光、胡和方等 2004 发光学报 **25** 662 ]
- [ 7 ] Cantelar E, Munoz J A, Sanz-Garcia J A *et al* 1998 *J. Phys. B* **10** 8893
- [ 8 ] Han X M, Wang G F 2002 *J. Chin. Rare Earth. Soc.* **20** 584 (in Chinese) [ 韩秀梅、王国富 2002 中国稀土学报 **20** 584 ]
- [ 9 ] Cantelar E, Csso F 1999 *Appl. Phys. B* **69** 29
- [ 10 ] Sokolska I, Heumann E, Kuck S *et al* 2000 *Appl. Phys. B* **71** 893
- [ 11 ] Zhu M H, Gu T Z, Cao W H 2005 *Optoelectron. Technol. Inform.* **18** 15 (in Chinese) [ 朱茂华、谷彤昭、曹望和等 2005 光电子技术与信息 **18** 15 ]
- [ 12 ] Obaton A F, Parent C, Le Flem G *et al* 2000 *J. Alloys Compd.* **300—301** 123
- [ 13 ] Shen X, Nie Q H, Xu T F *et al* 2005 *Spectrochim. Acta A* **61** 2189
- [ 14 ] Zhang L Y, Wen L, Hu L L 2004 *Acta Opt. Sin.* **24** 1397 (in Chinese) [ 张丽艳、温 磊、胡丽丽 2004 光学学报 **24** 1397 ]

# Spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped transparent yttrium lanthanum oxide ceramic<sup>\*</sup>

Ding Jun<sup>1)</sup> Yang Qiu-Hong<sup>1)†</sup> Tang Zai-Feng<sup>1)</sup> Xu Jun<sup>2)</sup> Su Liang-Bi<sup>2)</sup>

1 *Department of Electronic Information Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China*

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

( Received 11 July 2006 ; revised manuscript received 1 December 2006 )

## Abstract

$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  co-doped yttrium lanthanum oxide transparent ceramics were fabricated and their spectroscopic properties were investigated. The specimens have large absorption and emission cross section. Because of the additive  $\text{La}_2\text{O}_3$ , the fluorescence lifetime of the specimens were close to that of the glasses. When the  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  contents were 5at% and 0.5at%, the lifetime reached 9.65 ms. The properties of the specimens such as long lifetime, high emission cross section and narrow line width are favorable for the microminiaturization, integration and high power output of lasers.

**Keywords** : transparent ceramic, absorption spectrum, emission spectrum, fluorescence lifetime

**PACC** : 4262A, 0765, 7820, 8120E

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60578041 ).

<sup>†</sup> E-mail : yangqiu hongen@ yahoo. com. cn