

Nd³⁺, La³⁺共掺杂氧化钇透明陶瓷的制备及其性能

黄毅华^{1,2} 江东亮^{*,1} 张景贤¹ 林庆玲¹

(¹ 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用氨水共沉淀法制备出 Nd³⁺, La³⁺共掺杂氧化钇粉体, 将粉体在 1 700 ℃真空条件下烧结 4h 成功制备出高质量的 Nd³⁺, La³⁺共掺杂氧化钇透明陶瓷。对粉体和透明陶瓷样品的显微结构、光谱特性等用 XRD、SEM、UV-Vis、FL 等手段进行了表征和研究。结果表明: Nd³⁺和 La³⁺均匀地溶解于氧化钇晶格之中, 从而使氧化钇原有晶格常数变大, 有序度下降。1 100 ℃煅烧后粉体颗粒大小均匀, 近似球形, 粒径约 60 nm, 粉体具有 Nd³⁺特有的荧光发射光谱特性。烧结后, 透明陶瓷晶粒均匀, 粒径约 22.2 μm, 晶粒内和晶界处都未见气孔存在; 样品(厚度为 2 mm)对 800 nm 光的透过率高达 76%; 主吸收峰位于 821 nm 处, 吸收峰半高宽为 5 nm。 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 这组发射跃迁的强度最大, 荧光发射主峰位于 1 078 nm 处, 适合于作为激光透明陶瓷应用。

关键词: 透明陶瓷; 氧化钇粉体; 共沉淀法

中图分类号: O614.32²; O614.33; TF123; TB321

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)04-0571-07

Synthesis and Optical Properties of Nd³⁺, La³⁺ Codoped Y₂O₃ Transparent Ceramics

HUANG Yi-Hua^{1,2} JIANG Dong-Liang^{*,1} ZHANG Jing-Xian¹ LIN Qing-Ling¹

(¹ State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Structure, Shanghai Institute of Ceramics, Shanghai 200050)

(² Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Nd³⁺, La³⁺:Y₂O₃ nanocrystalline powder was prepared by co-precipitation method. The 2% Nd, 3% La codoped Y₂O₃ transparent ceramic was fabricated by vacuum sintering at 1 700 ℃ for 4 h. The structural, morphological and luminescence properties of the sample were characterized by low temperature N₂ adsorption-desorption, SEM, XRD, UV-Vis and fluorescence analysis. The results show that Nd³⁺ and La³⁺ dissolves completely in the Y₂O₃ cubic phase and the lattice parameters become bigger. After calcining at 1 100 ℃ for 4 h, the particles are nearly spherical with narrow size distribution with the average diameter of 60~80 nm. Transparent polycrystalline ceramics with uniform lanthanum distribution was obtained. The grain size was around 22 μm. The in-line transmittance of the transparent ceramics exceeded 76% at 800 nm for 2 mm thick samples. The main absorption peak centered at 821 nm.

Key words: transparent ceramic; yttrium powder; co-precipitation method

Nd³⁺被广泛应用于固体激光器的制备中^[1~3]。目前, 至少有 40 种不同的基质材料用钕离子掺杂获得受激发射, 而且从钕激光器获得的功率较高, 大于任何其他形式的四能级材料。Nd³⁺在室温下即可实现 1.06、1.35 和 0.9 μm 的激光振荡^[4]。

立方相氧化钇晶体的熔点大于 2 400 ℃, 化学稳定性好, 对较宽光谱区域的光具有光学透过性, 且没有双折射现象。特别是氧化钇具有低声子能量和高的热导, 其热导率是钇铝石榴石(YAG)的 2 倍, 可以降低对激光器冷却系统的要求。因此, 立方相

收稿日期: 2008-11-04。收修改稿日期: 2009-01-04。

上海市科委(No.07DJ14001); 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室资助项目。

*通讯联系人。E-mail: dlJiang@mail.sic.ac.cn; Tel: 021-52412606

第一作者: 黄毅华, 男, 26 岁, 博士研究生; 研究方向: 透明陶瓷。

氧化钇是一种潜在镧系离子激光器基质材料^[5,6]。但是要得到适合于激光基质应用的氧化钇单晶材料非常困难,原因是氧化钇在 2280 ℃左右会发生立方相到六方相的相变,从而使制备条件变得异常苛刻^[7]。氧化钇陶瓷的制备相对简单很多,其烧结温度低于其熔点 700 ℃左右,并且可以制备出大尺寸高掺杂的氧化钇材料,因此受到人们的广泛关注。2001 年 Lu 等^[8]通过碳酸盐沉淀法制备出具有优异烧结性能的 Nd:Y₂O₃ 粉体。该粉体经过 1700 ℃烧结后,首次获得了氧化钇陶瓷的激光输出,斜率效率为 32%,其激光最大输出功率在 160 mW 左右。

为了促进氧化钇透明陶瓷的烧结,通常会加入各种烧结助剂。如世界上第一块氧化钇透明陶瓷是由 Lefever 等^[8]加入 3%~5% LiF 后,在 950 ℃、70 MPa 压力下烧结得到。LiF 的作用是在烧结过程中形成液相促进致密化。而 Jorgensen 等^[9]利用溶质拖拽机理,加入 10% ThO₂ 等 4 价烧结助剂限制晶粒生长,在 2170 ℃烧结后制备出透明氧化钇陶瓷。Takayasu 等^[10]发现引入硫酸铵后,在氧化钇透明陶瓷烧结时会形成液相,从而促进其致密化。镧离子可以作为烧结助剂固溶于氧化钇晶格中^[11]。当氧化钇晶格中溶解了 La³⁺后,氧化钇原有晶格常数变大,有序度降低,具有较大的吸收线宽,有助于降低对泵浦光源的选择性和制备微型激光器^[12]。目前国内对 Nd:Y₂O₃ 纳米粉^[13]和 Nd:YAG 激光透明陶瓷^[14,15]的报道较多,而对于 Nd:Y₂O₃ 透明陶瓷的报道较少,尚未有得到 Nd:Y₂O₃ 透明陶瓷激光输出的报道。

良好的粉体性能如单分散、超细以及低团聚是制备透明陶瓷的关键。目前已有很多方法制备氧化钇超细粉体,比如自燃烧法^[16,17]、共沉淀法^[18]、水热法^[19]、喷雾热解法^[20]、溶胶凝胶法^[21]、激光热解法^[22]等。沉淀法具有工艺简单,原材料成本低的优点,利用无机盐沉淀法制备氧化钇超细粉体已被证明其可行性^[23]。

本工作采用氨水共沉淀法制备了 La³⁺、Nd³⁺共掺杂的 Y₂O₃ 纳米粉体,考察了该粉体的微结构和荧光光谱性能。1700 ℃真空烧结 4 h 后制备出透明陶瓷,并研究了该透明陶瓷的光谱性能。

1 实验部分

1.1 实验过程

将微米级氧化钇、氧化镧和氧化钕粉体(上海跃

凯,99.99%)溶于 65% 的浓硝酸(分析纯)中,按照 (Nd_{0.02}Y_{0.95}La_{0.03})₂O₃ 的计量比配制 0.25 mol·L⁻¹ 钕镧共掺杂硝酸钇溶液,加入少量硫酸铵。将母液置于冰浴环境中,控制温度在 5 ℃,剧烈搅拌 30 min。然后将浓度为 2 mol·L⁻¹ 的氨水滴入母液,控制滴加速度为 2 mL·min⁻¹。当 pH=7.9 时停止滴加,维持搅拌和冰浴环境。3 h 后停止搅拌,过滤得到前驱体凝胶,用去离子水洗涤 4 次,然后将得到的前驱体凝胶放入冰箱中冷冻,再用真空冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司 型号:FD-1A-50) 在 -50 ℃,8 Pa 的真空度下干燥前驱粉体。干燥后的粉体过 74 μm 筛,放入马弗炉内煅烧 4 h,得到的粉体置于 Φ 20 mm 钢模中,用 40 MPa 压力干压成型,然后将圆片在 200 MPa 压力下冷等静压成型。再把圆片放入真空钨丝炉中 1700 ℃保温 4 h,保温时真空度高于 1.5×10⁻³ Pa。最后将烧结体置于马弗炉中 1500 ℃退火 20 h。

1.2 测试方法

利用 X 射线衍射仪(Model D/MAX-2550V, Rigaku, Japan) 分析前驱体和煅烧粉体的物相组成,采用 Cu K α 射线,λ=0.154 06 nm, 2θ 角的扫描范围为 10°~70°, 狹缝宽度 0.30 mm。用 Guinier-Hagg 相机(XDC-1000, Stockholm, Sweden) 测量并计算粉体的晶格常数, 测试时采用严格单色化的 Cu K α_1 射线, λ=0.154 059 8 nm, 在试样中以 Si 为内标。采用氮气吸附法(ASAP-2010, USA) 测定粉体的比表面积, 根据测出的粉体比表面积计算球形颗粒的粒径 d_{BET}。采用紫外/可见/近红外分光光度计(Perkin Elmer Lambda 950) 测试双面抛光样品的透过率和吸收光谱, 测试范围为 200~1700 nm。采用热分析仪(NETZSCH STA 449C, Netzsch, Germany) 分析前驱体在加热时的物相变化, 空气气氛, 升温速度为 10 °C·min⁻¹。采用场发射扫描电子显微镜(Model JSM-6700, JEOL, Japan) 观察前驱体和氧化钇粉体的形貌, 样品蒸 Au 处理。采用 EPMA-8705QH2 电子探针仪观察抛光后烧结体的表面形貌以及晶粒分布, 利用其 EDX 配件进行元素线扫描, 样品蒸 C 处理。晶粒尺寸是将统计了 200 个晶粒后所得平均值乘以 1.5 而来。利用阿基米德排水法测抛光后透明烧结体的密度。利用 Fluorolog-3 型荧光光谱仪(Jobin Yvon, France) 测试粉体和透明陶瓷的荧光光谱及荧光寿命, 激发波长为 808 nm。测量粉体激发光谱时, 将粉体压成厚度为 2 mm 块体后测试。

2 结果与讨论

2.1 共掺杂粉体的制备和表征

图1为氨水共沉淀制备的Nd³⁺,La³⁺:Y₂O₃前驱体的TG-DTA曲线。从TG曲线可以看出主要有3个失重过程,分别为90~200℃脱去结晶水,250~380℃部分氢氧根分解和420~650℃硝酸盐分解。以上失重过程分别对应着DTA曲线中的3个吸热峰(114、312、533℃),3个过程的总失重为36%,主要的失重过程发生在600℃之前。根据稀土盐溶液与氨水反应的特性和热分析过程中的失重比例,可以推算出前驱粉体的化学式可能为R₂NO₃(OH)₅·1.5H₂O(R=Y,La, and Nd)。3个失重过程分别对应于以下反应:

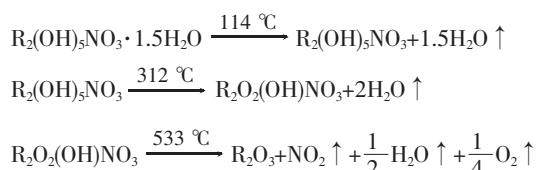


图2为前驱粉体在不同温度煅烧后的微观形貌。图2a是原始前驱体粉体的形貌,图2b、c、d分别为前驱体在600、900和1100℃煅烧后的形貌。从图2a可以看出原始前驱体具有较为明显的片状

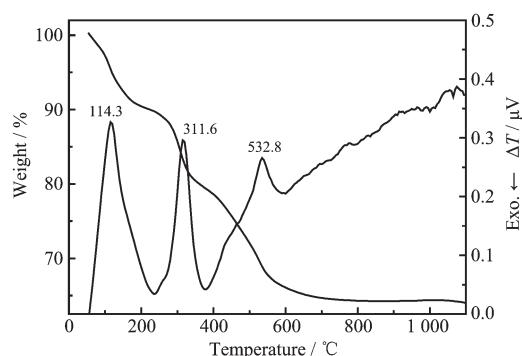


图1 前驱粉体TG-DTA曲线

Fig.1 TG-DTA curves of the precursors (at a heating rate of 10 °C·min⁻¹)

形貌,团聚不明显。经过600℃煅烧后见图2b,可以观察到更多的片状颗粒,厚度变化不大,面积开始减小,粉体部分发生分解,但基本保持其片状轮廓。在图2c中可以观察到更多的粉体开始分解,出现棒状和小片状交织在一起的形貌。进一步提高煅烧温度后,由图2d可以发现棒状粉体再次分解,成为均匀的近球形粉体颗粒,未见大的团聚体出现,粉体粒度在60 nm左右。

图3是经过冷冻干燥后的Nd³⁺,La³⁺:Y₂O₃前驱体及在不同温度煅烧后样品的XRD图,煅烧温度

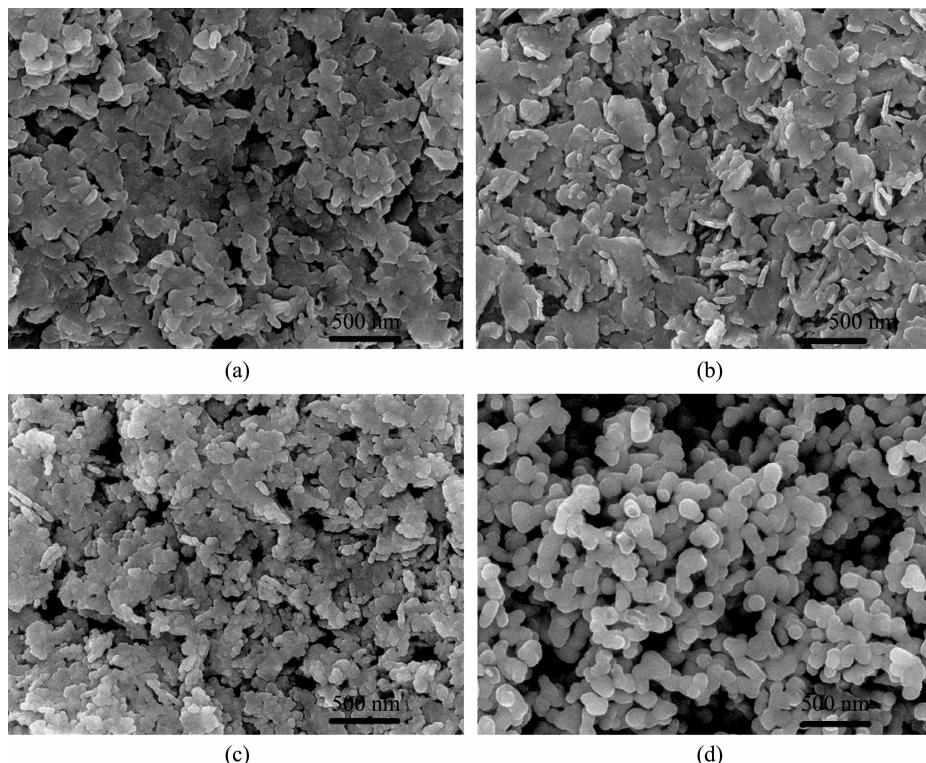


图2 不同煅烧温度下共掺杂粉体的SEM形貌

Fig.2 SEM photographs of La³⁺ Nd³⁺ doped yttria precursor (a) and calcined at 600 (b), 900 (c), 1100 °C (d)

分别为 1100、900、750、600 °C。由前驱体 XRD 图对照可知前驱粉体为含 1.5 倍结晶水的碱式硝酸钇相。前驱粉体的 XRD 图中未观察出 Nd 和 La 相关晶相的出现。600 °C 以上温度煅烧后前驱体即分解为氧化钇立方相，各样品衍射峰位置都一一对应，然而与氧化钇立方相标准图(PDF No.41-1105)相比可以发现衍射峰位置均匀地向着 2θ 变小的方向移动了 $0.1\text{--}0.2^\circ$ 。原因可能是由于 La^{3+} 和 Nd^{3+} 的半径都大于 Y^{3+} (分别为 103.2, 99.5 和 90.0 pm)，当 La^{3+} 和 Nd^{3+} 进入氧化钇晶格后，晶格参数变大，晶面间距 d 值也相应变大。根据 Blagg 公式， d 值变大后衍射角 θ 值变小，体现在 XRD 图上就是衍射峰位置向左移动。根据 Guinier-Hagg 相机观察计算，可以发现共掺杂后晶格参数由原来的 $1.0603 \pm 0.0001 \text{ nm}$ 变为 $1.0630 \pm 0.0001 \text{ nm}$ 。随着煅烧温度的升高，样品衍射峰位置不变，但是衍射峰半高宽变窄，说明煅烧温度升高，晶粒长大，结晶程度提高。

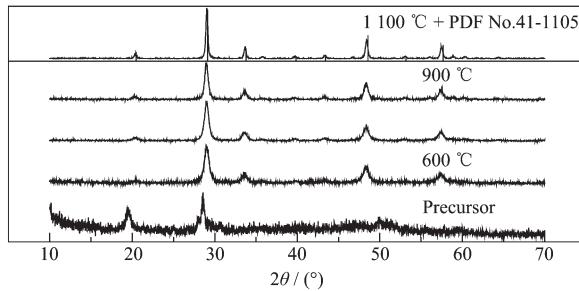


图 3 前驱粉体在不同温度煅烧前后得到共掺杂氧化钇粉体的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the precursor before and after calcining at different temperatures

图 4 是共掺杂粉体的比表面积以及晶粒粒径随着不同煅烧温度的变化。从图中可以发现，随着煅烧温度的升高，晶粒长大，比表面积减小。600 °C 煅烧后比表面积(纵坐标左轴)为 $32.64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，1100 °C 煅烧后比表面积减小至 $10.27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。可以观察到从 900~1100 °C 比表面下降趋势明显高于其他温度段，这可能是在 1000 °C 左右，粉体颗粒之间出现部分烧结所致。从图中还可以观察到煅烧后结晶氧化钇相的晶粒粒径(d_{XRD} 和 d_{BET})随着煅烧温度的变化(纵坐标右轴)。600 °C 煅烧后粉体一次晶粒大小 d_{XRD} 为 10 nm 左右，而 d_{BET} 为 35 nm 左右。说明晶粒相互之间存在一定的团聚。随着煅烧温度升高，在 1100 °C 时 d_{XRD} 为 39 nm， d_{BET} 为 116 nm，依然是 3 倍左右。说明在煅烧温度升高，粉体晶粒长大的过程中，晶粒之间的团聚并没有明显加剧。

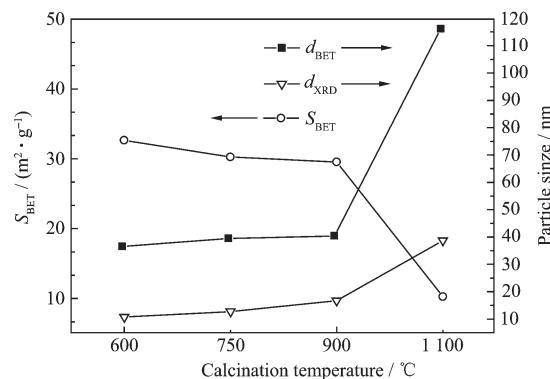


图 4 不同煅烧温度下共掺杂粉体的比表面积和晶粒粒径的变化

Fig.4 Dependence of specific surface area and primary grain size of Nd^{3+} , La^{3+} doped yttria powder as a function of calcining temperature

从图 5 中可以看出，1100 °C 煅烧后共掺杂粉体在 808 nm LD 激发下其荧光光谱在 900~1400 nm 范围内存在 3 组发射峰，分别对应 Nd^{3+} 的 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 以及 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ 能级跃迁，其中最强峰是 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 位于 1078 nm，发射带宽约为 18 nm。由于 ${}^4F_{3/2}$ 以上能级上的离子不稳定，很快会弛豫到平均寿命较长的 ${}^4F_{3/2}$ 能级，激活离子得以聚积，所以得到的发射峰都由 ${}^4F_{3/2}$ 能级向以下能级跃迁。

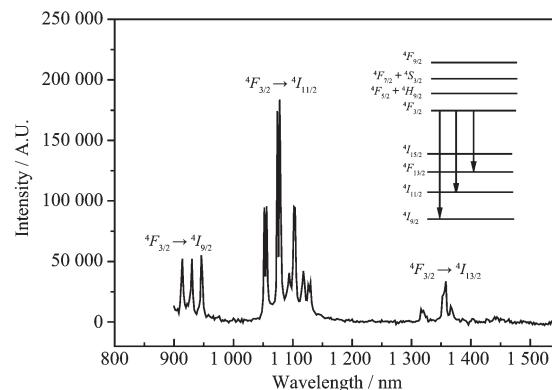


图 5 $\text{Nd}^{3+}, \text{La}^{3+}$ 共掺杂氧化钇粉体室温发射光谱

Fig.5 Emission spectrum of Nd^{3+} , La^{3+} co-doped yttria powder at room temperature (808 nm pumping wavelength)

共掺杂粉体的最强峰位置与未掺 La^{3+} 的 $\text{Nd}: \text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的能级跃迁最强峰一致。在 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 单晶/陶瓷中， ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 能级跃迁的主发射波长为 1064 nm。由于晶体场环境的不同， Nd^{3+} 在 Y_2O_3 基质中的主发射波长比在 YAG 中红移了 14 nm。在 1078 和 1074 nm 处的发射带比在 YAG 中要宽 2 倍左右，可以较为容易的获得短脉冲锁模激光输出。

出。通过测试得到粉体的荧光寿命为 287 μs, 根据荧光寿命计算得到粉体的发射截面为 $0.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。如此大小的发射截面具有作为激光核聚变应用的潜力。通常要求受激发射截面在 $1.0 \times 10^{-20} \sim 1.0 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ 之间。太大有可能导致寄生振荡的发生, 太小又不能满足饱和激发密度的要求。

2.2 透明陶瓷的表征

图 6 是共掺杂样品在 1700 ℃烧结 4 h 后的表面形貌。经过统计, 晶粒大小为 22.2 μm。晶粒大小均匀, 晶界和晶粒内部未见气孔存在。晶粒表面的

白色杂质可能是抛光时留下的抛光液残余。图 6 还显示了穿过样品晶粒和晶界表面的 EPMA 元素线扫描, 自上而下分别为 Y, La 和 Nd 元素在晶界和晶粒内部的分布情况(见右图)。可以看出, 共掺杂样品中所有元素在晶粒和晶界间的分布是一致的, 没有形成成分的偏析。元素相对含量分别为 94.39%、3.20% 和 2.41%, 与制备粉体时的加入量一致, 可见共掺杂离子 La³⁺ 和 Nd³⁺ 都均匀溶解于氧化钇晶格。透明陶瓷内部没有异相的存在, 这点和尽量排除气孔一样都是保持陶瓷透过率的关键。

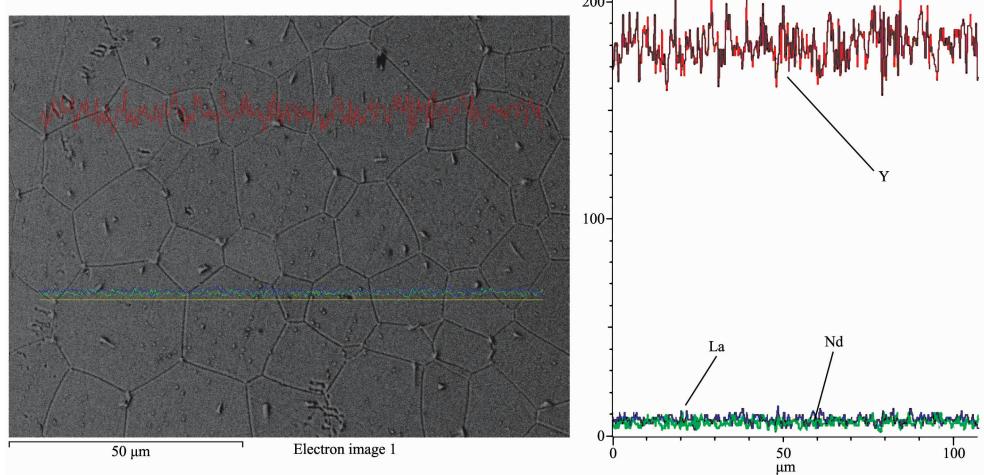


图 6 共掺杂透明陶瓷晶粒热腐蚀后的成分 EPMA

Fig.6 Photograph of the co-doped yttria transparent ceramic surface after thermal etch and EPMA results

1100 ℃煅烧的 Nd³⁺,La³⁺:Y₂O₃ 纳米粉体在 1700 ℃真空烧结 4 h 后, 得到相对密度大于 99.8% 的透明陶瓷烧结体。图 7 是共掺杂透明陶瓷 2 mm 厚度时的透过率曲线, 从图 7 中可以发现在 500~900 nm 之间存在 Nd³⁺特有的 7 组吸收峰。样品在 1078 nm 等无吸收区域透过率为 76%, 达到其理论透过率的 95%。对于 2 mm 厚的样品, 95% 的理论透过率说明

样品本身接近完全致密化, 一般的测试方法也很难观察到气孔的存在。进一步改进实验条件和样品性能后可以用来进行激光输出实验测试。由此可见采用氨水滴定法制备 Nd³⁺,La³⁺ 共掺杂氧化钇粉体可以制备出具有良好透过率的透明陶瓷。

图 8 是 2 mm 厚共掺杂透明陶瓷的吸收光谱。在光泵的激发下, 处于基态的大量 Nd³⁺ 离子获得相应的能量后跃迁到各能级, 从图中可以看出 Nd³⁺ 在镧钇固溶氧化钇晶格中主要存在 7 组吸收峰, 中心波长分别位于 538、592、626、689、746、821 和 890 nm 左右, 分别对应于从其基态 $^4I_{9/2}$ 能级到 $^4F_{3/2}$ 、 $^4F_{5/2}$ 、 $^4F_{7/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 等能级的吸收跃迁, 以及基态 $^4I_{9/2}$ 能级到 $^2H_{11/2}$ 、 $^4G_{5/2}$ 和 $^4G_{11/2}$ 等更高能级的跃迁(如图 8 小图中所示)。与 Nd³⁺ 在 YAG 晶体中的吸收中心不同, 这 7 组吸收峰的中心波长分别红移了 10 nm 左右。这点可能是因为 Nd³⁺ 在共掺杂 Y₂O₃ 晶格环境中能级分裂相对于 YAG 晶格中的能级分裂较小的缘故, 与粉体发射光谱图 5 相对应。一般 Nd³⁺ 固体激光器的激发波长选在 808 nm 左右。对应于基态到 $^4F_{5/2}$ 能

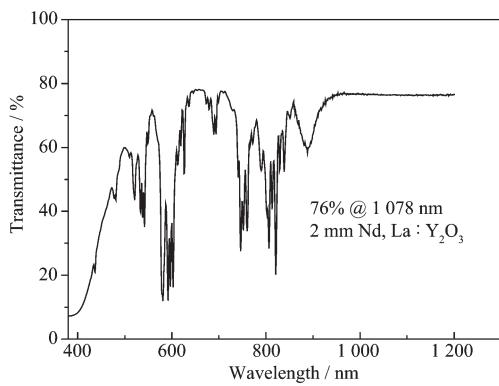


图 7 Nd³⁺,La³⁺共掺杂 Y₂O₃ 透明陶瓷的透过光谱(2 mm)

Fig.7 Transmittance of Nd³⁺, La³⁺:Y₂O₃ transparent ceramics with 2 mm thickness

级的吸收,以实现四能级激光系统的工作。Nd³⁺离子在固溶了镧离子的氧化钇晶体场中吸收半高宽为 5 nm,比在纯氧化钇晶体场中变宽,有利于在使用 LD 泵浦时简化温度控制系统,可以用来实现 LD 泵浦装置的小型化。

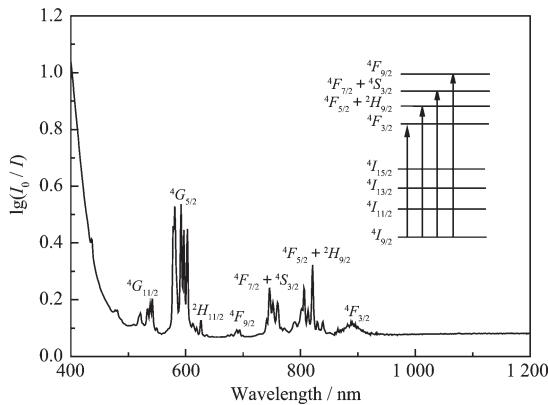


图 8 Nd³⁺, La³⁺:Y₂O₃ 透明陶瓷的吸收光谱(2 mm)

Fig.8 Absorption spectrum of Nd³⁺, La³⁺:Y₂O₃ transparent ceramics with 2 mm thickness

从图 9 可以看出,在 808 nm LD 激发下 Nd³⁺, La³⁺:Y₂O₃ 透明陶瓷具有与其粉体类似的 3 组发射峰,分别对应 Nd³⁺的具有较长荧光寿命的激发态⁴F_{3/2}到⁴I_{9/2}、⁴I_{11/2}以及⁴I_{13/2}能级的跃迁。但是透明陶瓷的发射强度是其粉体的 3 倍左右。原因主要是烧结后样品接近完全致密化,单位体积中存在的 Nd³⁺离子数目大于未烧结粉体样品中的数目。并且未烧结粉体中的气孔散射也是造成其强度不高的原因。每组发射峰都是由多个小峰组成,Nd³⁺离子在基质晶格场的作用下,能级产生斯塔克分裂而产生精细结构。由于粒子在⁴F_{3/2}能级的寿命较长,而⁴I_{11/2}能级上粒子寿命极短,容易实现粒子数目反转;⁴F_{3/2}→

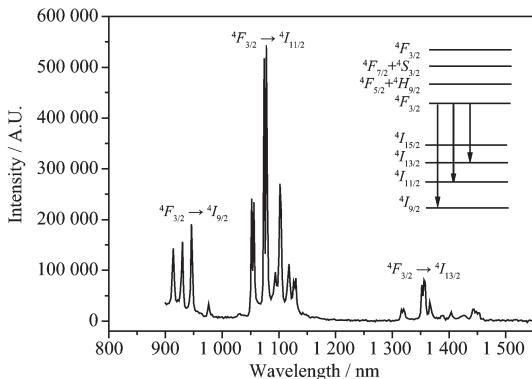


图 9 Nd³⁺, La³⁺共掺杂氧化钇透明陶瓷室温发射光谱

Fig.9 Emission spectrum of Nd³⁺, La³⁺ co-doped yttria transparent ceramic at room temperature
(808 nm pumping wavelength)

⁴I_{11/2}这组能级发射跃迁的强度最大(见图 9),即大多数的粒子通过⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}这一通道从激发态返回基态;并且这组发射谱线的中心波长 1078 nm 处在吸收谱中(见图 8)没有自吸收;因此 Nd³⁺, La³⁺共掺杂氧化钇透明陶瓷有望在中心波长 1078 nm 处实现激光输出。

3 结 论

(1) 采用氨水作为沉淀剂,制备出均匀掺杂 Nd³⁺, La³⁺的 Y₂O₃ 纳米粉体,其颗粒大小均匀,分散性好,适合制备透明陶瓷。在 808 nm LD 激发下该粉体具有 Nd³⁺特征的发射光谱。

(2) 烧结后晶粒大小在 22 μm 左右,无异常晶粒长大,晶粒内和晶界处都未见气孔存在,元素分布均匀。

(3) 烧结体 2 mm 样品在 1078 nm 处透过率达到 76%,⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} 的能级跃迁(1078 nm 处)荧光强度最大,易形成粒子反转,无自吸收,有望实现激光输出。

参考文献:

- [1] Yanagitani T, Yagi H, Hiro Y. *Japan Patent*: 10-101333, 1998.
- [2] Yanagitani T, Yagi H, Hiro Y. *Japan Patent*: 10-101411, 1998.
- [3] Ikesue A, Kinoshita T, Kamata K, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(4):1033~1040
- [4] MA Yang-Wu(马养武), CHEN Yu-Qing(陈钰清). *Laser Devices*(激光器件). Hangzhou: Zhejiang University Press, 1994.119~134
- [5] Lu J R, Murai T, Takaichi K, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**:L1277~1279
- [6] Lu J R, Takaichi K, Uematsu T, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41**:L1375~1375
- [7] Ksminskii A A. *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*. Boca Raton: CRC Press, 1996.256
- [8] Lefever R A, Matsho J. *Mater. Res. Bull.*, 1967, **2**(9):865~869
- [9] Jorgensen P J, Anderson R C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1967, **50**(11):553~558
- [10] Takayasu I, Li J G, Sakaguchi I. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**(3):517~519
- [11] Rhodes W H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, **64**(1):13~19
- [12] Yang Q H, Dou C G, Ding J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**:111918

- [13]WANG Neng-Li(王能利), ZHANG Xi-Yan(张希艳), LIU QUAN-Sheng(刘全生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(07):1137~1141
- [14]LI Jiang(李江), WU Yu-Song(吴玉松), PAN Yu-Bai(潘裕柏), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2007**,**22**(5):798~802
- [15]PAN Yu-Bai(潘裕柏), XU Jun(徐军), WU Yu-Song(吴玉松), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2006**,**21**(5):1278~1280
- [16]Zhao Y T, Zhang G W, Xia S D, et al. *Mater. Res. Bull.*, **1997**,**32**(5):501~506
- [17]Fagherazzi G, Polizzi S. *J. Mater. Res.*, **2000**,**15**(3):586~589
- [18]Ikegami T, Li J G, Mori T. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**,**85**(7):1725~1729
- [19]Sharma P K, Jilavi M H, Nab R, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1998**,**17**(10):823~825
- [20]Rulison A J, Flagan R C. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**,**77**(12):3244~3250
- [21]Subramanian R, Shankar P, Kavithaa S, et al. *Mater. Lett.*, **2001**,**48**(6):342~346
- [22]Kaygorodov A S, Ivanov V V, Khrustov V R, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**,**27**(2~3):1165~1169
- [23]Saito N, Matasuda S, Ikegami T. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**,**81**(8):2023~2028