

La₂O₃ 对 Yb³⁺掺杂的氧化钇透明激光陶瓷性能的影响

张浩佳¹ 杨秋红^{*,1} 周洪旭¹ 徐 军²

(¹上海大学材料与工程学院,上海 200072)

(²中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 200050)

摘要: 本文研究了 La₂O₃ 的含量对(Yb_{0.05}Y_{0.95})₂O₃ 透明激光陶瓷的结构性能和烧结性能的影响。结果表明:随着 La₂O₃ 含量的增加,拉曼光谱特征峰发生红移,声子能量降低,半高宽增大,相对强度先增大后减小;同时密度、相对密度和透过率都增大,陶瓷的晶粒减小,而当 La₂O₃ 含量继续增加时,晶粒基本保持不变。但适量的 La₂O₃ 掺杂量对(Yb_{0.05}Y_{0.95})₂O₃ 透明激光陶瓷的发射性能影响不大。最合适的 La₂O₃ 添加量为 10at%,最合适的烧结温度为 1 700 °C,最后样品的直线透过率可达到 75%。

关键词: Yb³⁺掺杂;透明激光陶瓷;透过率;拉曼光谱

中图分类号: O614.32²; O614.33¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)04-0578-06

Effect of La₂O₃ on Properties of Yb³⁺ Doped Yttrium Oxide Transparent Laser Ceramics

ZHANG Hao-Jia¹ YANG Qiu-Hong^{*,1} ZHOU Hong-Xu¹ XU Jun²

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

(²Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Abstract: The effect of La₂O₃ on the structure and sintering performance of the (Yb_{0.05}Y_{0.95})₂O₃ transparent laser ceramics was investigated. The results show that red shift of the characteristic Raman peaks occurs and the full width at half-maximum increases with the increase of La₂O₃ content in yttrium oxide transparent laser ceramics. But the relative intensity increases at first, and then decreases. At the same time, the density, the relative density and the transmittance of the yttrium oxide transparent laser ceramics are increased, the phonon energy and the grain size are decreased. With addition of more La₂O₃, the grain size keeps unchanged. However, there is little effect on the AES performance of the (Yb_{0.05}Y_{0.95})₂O₃ transparent laser ceramics after adding La₂O₃. The optimal content of La₂O₃ is 10at% and the optimum sintering temperature is 1 700 °C, and the inline optical transmittance of sample can reach 75%.

Key words: Yb³⁺ doped; transparent laser ceramics; transmittance; Raman spectra

0 引 言

自从 1960 年第一台红宝石晶体激光器问世以来^[1],固体激光器一直是最重要的研究和开发应用对象,激光基质材料作为固体激光器的主体,是固体激光技术的重要支柱。透明激光陶瓷作为优异的

激光基质材料的研究在近 10 年中得到蓬勃发展。与单晶相比,透明激光陶瓷具有掺杂浓度高、掺杂均匀性好、烧结温度低、周期短、成本低、质量可控性强、尺寸大、形状自由度大以及可以实现多层多功能激光器等优点;与玻璃相比,透明激光陶瓷具有单色性好、结构组成更为理想、热导率高、可承受

收稿日期:2008-11-04。收修改稿日期:2009-01-07。

国家自然科学基金(No.60578041)和上海市科学技术委员会基础重大项目资助课题(No.07DJ14001)。

*通讯联系人。E-mail: yangqiu hongcn@yahoo.com.cn; Tel: 021-56331687

第一作者:张浩佳,男,23岁,硕士研究生;研究方向:氧化钇透明激光陶瓷。

的辐射功率高等优点。

立方结构的Y₂O₃,具有优良的物理化学特性^[2],有望成为优异的固体激光基质材料。然而Y₂O₃单晶生长困难,且在2280℃左右,Y₂O₃会发生由立方到六方相的相变^[3]。目前的生长技术尚无法获得较高光学质量和较大尺寸的Y₂O₃单晶,因此制备具有高光学质量的Y₂O₃透明陶瓷具有十分重要的意义,并引起了人们的广泛的兴趣^[4]。Y₂O₃透明陶瓷的烧结温度很高,一般在2000℃左右,采用了纳米技术和真空烧结技术以后,其烧结温度可降至1700℃,但是与一般陶瓷的烧结温度相比仍然较高。

本实验室在对Y₂O₃基陶瓷的研究中发现^[5,6],添加了La₂O₃以后,可以显著降低(Yb_{0.05}Y_{0.95})₂O₃透明激光陶瓷的烧结温度^[6],但适量的La₂O₃掺杂量对(Yb_{0.05}Y_{0.95})₂O₃透明激光陶瓷的发射性能影响不大。本文主要研究La₂O₃对(Yb_{0.05}Y_{0.95})₂O₃透明激光陶瓷的结构性能和烧结性能的影响。

1 实验部分

1.1 氧化镧钇透明激光陶瓷的制备

本实验以商业高纯Yb³⁺掺杂的氧化镧钇纳米粉体(纯度为99.99%)为原料,用等静压在2t·cm⁻²的压力下压制直径为15mm,厚度为4mm的(Yb_{0.05}Y_{0.95-x}La_x)₂O₃(x=0,0.05,0.10)透明激光陶瓷样品,最后在1600~1750℃下烧结5~50h,烧结气氛为氢气。

将烧结好的样品进行粗磨、细磨和镜面抛光后,厚度为2~4mm,然后再做各种性能测试。样品的显微结构采用盐酸化学腐蚀法,然后观测其显微结构。

1.2 氧化镧钇透明激光陶瓷的性能表征

采用OLYMPUS BX 60F型金相显微镜观测氧化镧钇透明激光陶瓷显微结构;陶瓷的密度根据

Archimedes原理采用排水法测定;采用JASCO公司的V-570型UV/Vis/NIR分光光度计测定样品的直线透光率(in-line transmittance),分光光度计测试波长范围为190~2500nm,吸收光谱分辨率为1~2nm;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0.3nm,激光二极管(LD)抽运的激发波长为940nm;拉曼光谱的测试采用英国Renishaw公司生产的Invia+Plus型显微激光拉曼光谱仪,该仪器的最高分辨率为0.1cm⁻¹;激光器为美国Spectra Physics公司生产的2000型Ar⁺激光器,采用514.5nm的波长的激光作为激发源。

2 结果与讨论

2.1 样品的显微结构分析

2.1.1 La₂O₃的含量对氧化钇透明激光陶瓷显微结构的影响

图1是相同烧结温度(1700℃)和保温时间(40h)下,(Yb_{0.05}Y_{0.95-x}La_x)₂O₃透明激光陶瓷的显微结构图。从图中可以看到掺La₂O₃后透明陶瓷的晶粒明显变小,这说明添加La₂O₃能够有效抑制陶瓷晶粒的过分生长。同时可以看到添加La₂O₃后样品晶粒更致密,晶界处基本不存在气孔和其他杂相,晶粒尺寸在20~40μm之间。

设晶界移动速率为 V_b ,气孔移动速率为 V_p 。烧结初期,纯(Yb_{0.05}Y_{0.95})₂O₃粉料以点接触,还未形成晶界,此时 $V_b \ll V_p$;当进入烧结中后期,晶界形成,此时纯(Yb_{0.05}Y_{0.95})₂O₃晶界未受阻碍, V_b 迅速增大并超过 V_p ,造成(Yb_{0.05}Y_{0.95})₂O₃晶粒的过分生长,形成二次再结晶。因为气孔被包裹在晶粒内部,所以很难排除,并最终使样品的致密度,透过率很低。从图1(a)中可以看到样品的晶粒很大,且晶粒中含有很多小气孔(图中小黑点表示气孔),所以样品的致密度和

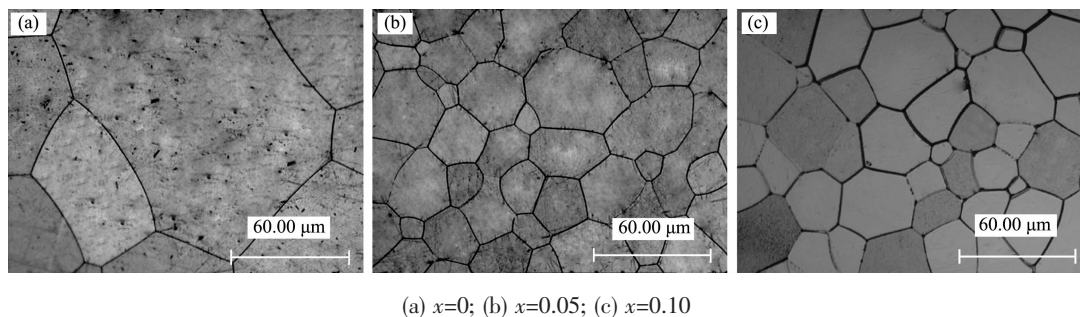


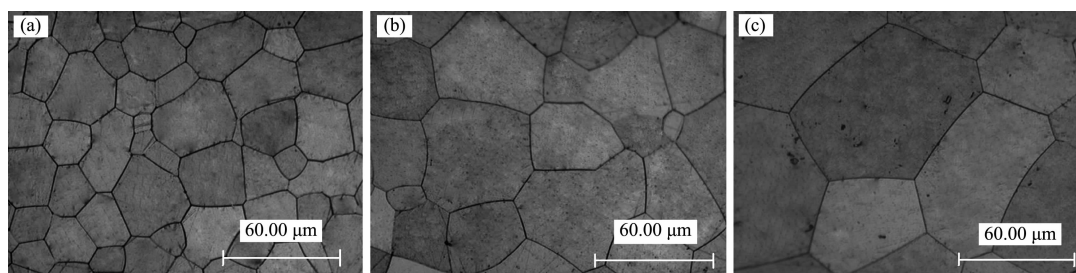
图1 (Yb_{0.05}Y_{0.95-x}La_x)₂O₃透明激光陶瓷的显微结构图

Fig.1 Microstructures of (Yb_{0.05}Y_{0.95-x}La_x)₂O₃ transparent laser ceramics doped with different La₂O₃ contents

透过率都比较低(这可以从后面的图中看出)。

添加 La_2O_3 后, 由于 La_2O_3 容易富集在 $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95})_2\text{O}_3$ 晶界处, 且它在晶界处的浓度分布为非平衡态热力学成分分布^[7], 这就阻碍了 $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95})_2\text{O}_3$ 晶界的过快移动, 从而减小了 V_b , 使得 $V_b \leq V_p$, 这时气孔保持在晶界上并利用晶界作为空位传递的快速通道而迅速汇集或消失, 最后使得 $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95})_2\text{O}_3$ 晶粒细小而致密, 并且几乎没有气孔, 从而使得陶瓷的致密度和透过率大大提高。

从图中还可以看到掺 La_2O_3 分别为 5at% 和 10at% 时, 样品的晶粒尺寸比较接近, 这说明随着 La_2O_3 含量的增加, $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95})_2\text{O}_3$ 晶粒尺寸基本保持不变。



(a) 1 680 °C; (b) 1 700 °C; (c) 1 720 °C

图 2 不同烧结温度下的 $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.85}\text{La}_{0.10})_2\text{O}_3$ 透明激光陶瓷的显微结构图

Fig.2 Microstructures of Yb^{3+} doped yttrium lanthanum oxide transparent laser ceramics sintered at different temperatures

2.2 样品的密度分析

2.2.1 La_2O_3 的含量对氧化钇透明激光陶瓷相对密度的影响

图 3 是相同烧结温度(1 700 °C)和保温时间(40 h)下, $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ 透明激光陶瓷的相对密度图。从图中可以看出, 随着 La_2O_3 含量的增加, 样品的相

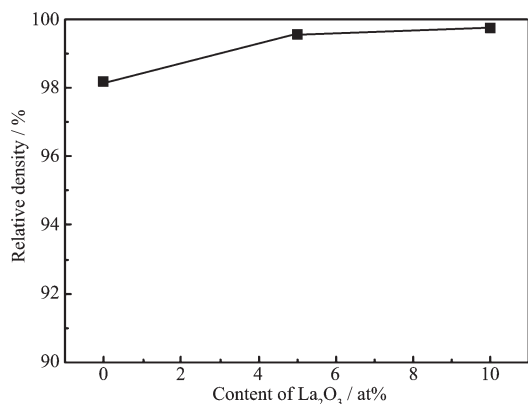


图 3 $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0$, $x=0.05$, $x=0.10$) 透明激光陶瓷的相对密度

Fig.3 Relative density of $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0$, $x=0.05$, $x=0.10$) transparent laser ceramics

2.1.2 烧结温度对氧化钇透明激光陶瓷显微结构的影响

图 2 是不同烧结温度下 $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.85}\text{La}_{0.10})_2\text{O}_3$ 透明激光陶瓷的显微结构图。从图中可以看到, 当烧结温度为 1 680 °C, 样品的晶粒小而均匀, 晶界和晶界交汇处几乎看不到气孔的存在; 随着烧结温度升到 1 700 °C, 样品的晶粒增大且均匀, 看不到气孔的存在; 温度升高到 1 720 °C, 样品的晶粒进一步增大, 晶粒也比较均匀, 但可以看到晶粒内有少量气孔(小黑点表示气孔), 说明烧结温度过高, 易引起晶粒的过分长大, 形成二次再结晶。由此可知当烧结温度为 1 700 °C 的样品的性能较好, 因为晶粒大而均匀, 且气孔少可以有效提高透明陶瓷的透过率。

对密度逐渐增大, 这说明掺入 La_2O_3 后可以显著提高样品的相对密度。掺 Yb^{3+} 氧化钇透明激光陶瓷在掺 La_2O_3 量为 10at% 时, 相对密度最大, 致密度也较高。

2.2.2 烧结温度对氧化钇透明激光陶瓷密度的影响

图 4 是 $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.85}\text{La}_{0.10})_2\text{O}_3$ 透明激光陶瓷的密度与烧结温度的变化关系图, 保温时间为 40 h。从图

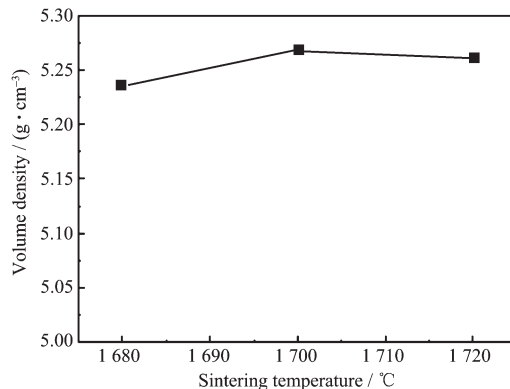


图 4 $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.85}\text{La}_{0.10})_2\text{O}_3$ 透明激光陶瓷的密度与烧结温度的变化关系图

Fig.4 Volume density of $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.85}\text{La}_{0.10})_2\text{O}_3$ transparent laser ceramics sintered at different temperatures

中可以看出,随着烧结温度的增加,样品的密度是先增大后减小,这说明烧结温度的增加,有利于样品内部气孔的排出,但烧结温度过高,易引起晶粒的过分长大,可能发生二次再结晶,这就会影响样品的致密度,使气孔增加。因此可以看出掺Yb³⁺氧化钇透明激光陶瓷在1700℃达到最佳烧结温度,这与前面显微结构分析的结果相一致。

2.3 样品的透过率分析

2.3.1 La₂O₃的含量对氧化钇透明激光陶瓷透过率的影响

图5是相同烧结温度(1700℃)和保温时间(40 h)下,(Yb_{0.05}Y_{0.95-x}La_x)₂O₃(x=0,0.05,0.10)透明激光陶瓷的直线透过率图,样品厚度为3.5 mm。当不添加La₂O₃时,样品的最大透过率只有35%;当La₂O₃含量为5at%时,样品的最大透过率达到60%;而当La₂O₃含量为10at%时,样品的最大透过率达到75%左右。可以看到,随着La₂O₃含量的提高,样品的透过率显著升高。其原因可能与ThO₂在Y₂O₃中的作用类似^[8],即由于La₂O₃在多晶陶瓷的界面上形成固溶体,抑制晶界的迁移速率,使得气孔能够充分迁移到晶界处并最终排除,从而获得高的烧结密度和均匀的显微结构,显著降低了影响陶瓷透明的因素,因此提高了陶瓷样品的透明度。从图中可以看到当La₂O₃含量为10at%时透过率最高。

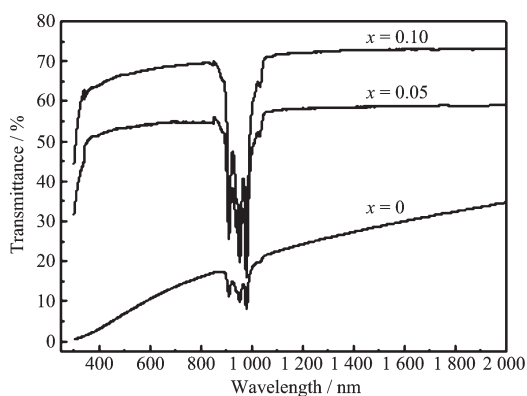


图5 (Yb_{0.05}Y_{0.95-x}La_x)₂O₃透明激光陶瓷的直线透过率图

Fig.5 Inline optical transmittance of (Yb_{0.05}Y_{0.95-x}La_x)₂O₃ transparent laser ceramics

2.3.2 烧结温度对氧化钇透明激光陶瓷透过率的影响

图6是不同烧结温度的(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.10})₂O₃透明激光陶瓷的直线透过率,保温时间为40 h,样品厚度为3.5 mm。由图可以看到,当烧结温度为1680℃,样品在可见光范围的最大透过率只有60%左右,

当烧结温度提高到1700℃,其透过率显著提高,最大透过率可达75%左右,而当烧结温度为1720℃时,透过率有略微下降,因为烧结温度过高会引起晶粒过分长大,不利气孔排除。因此适当的提高掺Yb³⁺氧化钇透明激光陶瓷的烧结温度,可以使陶瓷的晶粒长大,气孔减小,同时单位长度晶界数量减小,致密度增加,从而使透明陶瓷的透过率明显提高,这与前面显微结构分析的结果相一致。

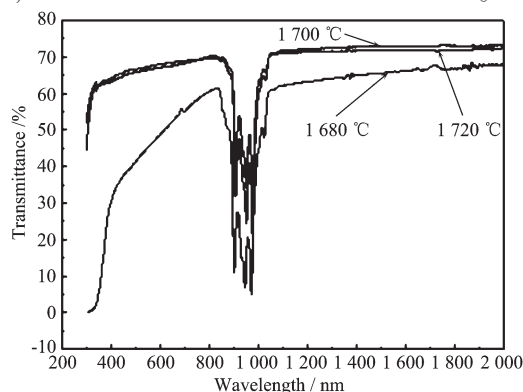


图6 不同烧结温度的(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.10})₂O₃透明激光陶瓷的直线透过率图

Fig.6 Inline optical transmittance of (Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.10})₂O₃ transparent laser ceramics sintered at different temperatures

2.4 制得的样品

图7是在烧结温度为1700℃和保温时间为40 h下,本实验制得的(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.10})₂O₃透明激光陶瓷的实物照片,样品尺寸为Φ12×3.5 mm。透过图中的掺Yb³⁺氧化钇透明激光陶瓷,我们能够清楚地看到样品下面的文字,这表明该掺Yb³⁺氧化钇透明激光陶瓷具有很高的透光性。

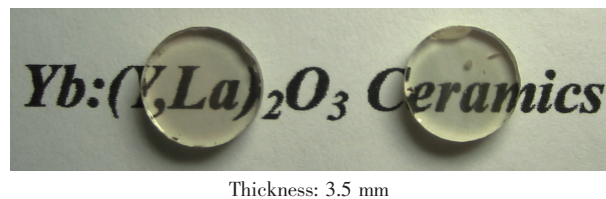


图7 掺(Yb_{0.05}Y_{0.85}La_{0.10})₂O₃透明激光陶瓷的照片

Fig.7 Photograph of Yb³⁺ doped yttrium lanthanum oxide transparent laser ceramics

2.5 发射光谱

图8为(Yb_{0.05}Y_{0.95-x}La_x)₂O₃透明激光陶瓷的室温发射光谱。从图中可以看出(Yb_{0.05}Y_{0.95-x}La_x)₂O₃透明激光陶瓷有2个明显的发射峰,分别位于1032和1075 nm处,发射线宽(FWHM)分别为20和25 nm。较宽的发射线宽可以使氧化钇透明激光陶瓷在

一定波长范围内调谐和锁模脉冲的形成成为可能。添加 La_2O_3 后,样品发射峰的强度,峰宽和位置并没有明显变化,这表明适量的 La_2O_3 掺杂量对 $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95})_2\text{O}_3$ 透明激光陶瓷的发射性能影响不大。

2.6 样品的拉曼光谱分析

立方型氧化钇的拉曼光谱有 6 个特征峰,分别在 129 、 160 、 329 、 377 、 468 、 592 cm^{-1} 处。其中最强峰位于 377 cm^{-1} ,这是立方型稀土氧化物的振动特征, 468 和 592 cm^{-1} 处的谱峰是由 YO_6 八面体的反对称伸缩振动引起的, 329 和 160 cm^{-1} 处的谱峰则是由 YO_6 八面体的弯曲振动引起的,而 129 cm^{-1} 处的谱峰出自于 YO_6 八面体的晶格振动或平动^[9]。

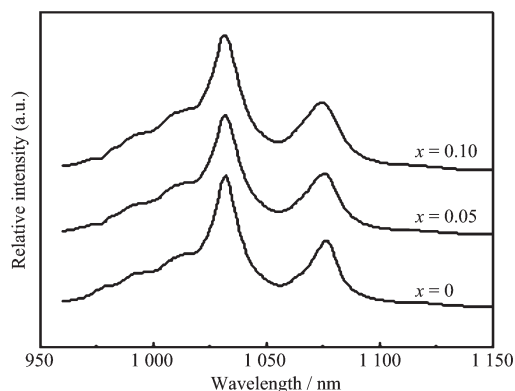


图 8 $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ 透明激光陶瓷的室温发射光谱
Fig.8 Emission spectra of $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ transparent laser ceramics with different La_2O_3 content at room temperature

图 9 是 $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ 透明激光陶瓷的拉曼光谱图。由图可知,掺入 Yb^{3+} 和 La_2O_3 后的氧化钇透明激光陶瓷的谱峰除了 1 个小于 150 cm^{-1} 的谱峰没检测到(这可能是由于谱峰强度低仪器检测不出的缘故),其他的谱峰与氧化钇的谱峰基本一致,所以掺 Yb^{3+} 和 La_2O_3 后氧化钇立方型的结构并没有改变。但随着 La_2O_3 含量的增加,样品谱峰的位置发生了红移,样品的声子能量减小,而低的声子能量可以抑制无辐射跃迁的几率,提高辐射跃迁的几率,从而提高发光量子效率,使激光输出效率提高^[10]。峰的相对强度以及半高宽也发生了变化。半高宽增加,最高峰半高宽从 10.312 cm^{-1} 到 12.035 cm^{-1} 再到 18.919 cm^{-1} 。半高宽的增大使材料出现类玻璃化的性质;最高峰相对强度先变大后变小,通常掺杂后的样品的相对强度都会降低(因为加入镧后,样品的结构对称性下降),但这里当掺 La_2O_3 为 5at% 的样品的相对强度却比不掺 La_2O_3 的样品的高,这主要

是因为掺入少量 La_2O_3 后样品的烧结性能改善,样品内的气孔显著减少的缘故。但随着掺镧量的继续增加,样品的结构对称性继续下降,拉曼峰的相对强度迅速降低。

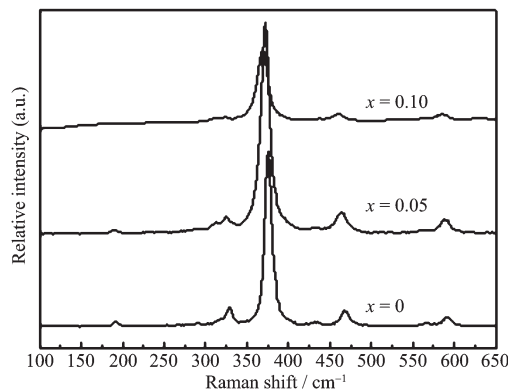


图 9 $(\text{Yb}_{0.05}\text{Y}_{0.95-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0, x=0.05, x=0.10$) 透明激光陶瓷的拉曼光谱图

Fig.9 Raman spectra of Yb^{3+} Doped yttrium lanthanum oxide transparent laser ceramics doped with different La_2O_3 contents

3 结 论

La_2O_3 的添加可以显著改善氧化钇透明激光陶瓷的结构性能和烧结性能,但适量的 La_2O_3 掺杂量对氧化钇透明激光陶瓷的发射性能影响不大。添加 La_2O_3 后,氧化钇透明激光陶瓷的拉曼光谱特征峰发生了红移,其声子能量变得更低,可以提高其发光量子效率,氧化钇透明激光陶瓷拉曼谱峰的半高宽也明显增大,使其出现一些类玻璃化的性质,其相对强度随着 La_2O_3 的增加先增大后减小。添加 La_2O_3 后,氧化钇透明激光陶瓷的晶粒尺寸明显减小,气孔也明显减少,致密度增加,从而使氧化钇透明激光陶瓷的密度,相对密度,和透过率都明显增大。结果显示:氧化钇透明激光陶瓷最合适的 La_2O_3 添加量为 10at%,最佳烧结温度为 $1700\text{ }^\circ\text{C}$,制得的样品的透过率可达到 75%。

参考文献:

- [1] Maiman T H. *Nature*, **1960**,**187**:493~494
- [2] Petermann K, Huber G, Fornasiero L, et al. *J. Lumin.*, **2000**, **87**:973~975
- [3] Ropp R C. *J. Electrochem. Soc.*, **1965**,**112**(67):181~182
- [4] TANG Zai-Feng(唐在峰), DING Jun(丁 君), YANG Qiu-Hong(杨秋红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(10):1871~1872

-
- [5] YANG Qiu-Hong(杨秋红). *Chinese Patent*, CN1660716.
- [6] YANG Qiu-Hong(杨秋红), XU Jun(徐 军), DOU Chuan-Guo(豆传国), et al. *Acta Physica Sinica(Wuli Xuebao)*, **2007**,**56**(7):39~61
- [7] YANG Qiu-Hong(杨秋红), ZENG Zhi-Jiang(曾志江), XU Jun(徐 军), et al. *J. Rare Earth(Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2006**,**24**(1):72~75
- [8] Creskovich C, Woods K N. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1973**,**52**(5):473~478
- [9] Schaack G, Koningstein J A. *J. Opt. Soc. Am. B*, **1982**,**13**(3): 284~289
- [10] Riseberg L A. *The Relevance of Nonradiative Transitions to Solid State Lasers*. New York: Plenum Press, **1980**.369 ~ 407