

文章编号: 1000-324X(2006)06-1307-06

Yb:YAG 微晶玻璃的制备与光谱特性

张约品¹, 夏海平¹, 张新民¹, 王金浩¹, 姜 淳²

(1. 宁波大学光电子功能材料研究所, 宁波 315211; 2. 上海交通大学电子信息学院, 上海 200030)

摘 要: 高温熔制摩尔组分为 $32\text{CaO}-12\text{Y}_2\text{O}_3-24\text{Al}_2\text{O}_3-31\text{SiO}_2-1\text{Yb}_2\text{O}_3$ 的玻璃, 制得的玻璃于 950、1050、1100°C 三个不同温度进行热处理, 用 XRD 分析热处理后样品的相变, 用 TEM 观察 1050°C 热处理后的样品, 并研究了 1050°C 热处理前后样品的光谱特性. 研究表明: 玻璃在 1050°C 热处理后, 在玻璃中产生单一 YAG 相微晶颗粒; 热处理前后样品光谱特性的变化表明热处理后掺杂的 Yb^{3+} 离子择优进入到 YAG 晶格位, 制备得到了透明 Yb:YAG 微晶玻璃.

关 键 词: 镱; 钇铝石榴石; 微晶玻璃; 制备; 光谱特性

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A

1 引言

目前固体激光器广泛应用于军事、通信、工业和医疗等各个领域, 其工作物质主要为晶体和玻璃^[1,2]. 稀土离子掺杂的钇铝石榴石晶体 (RE:YAG) 已得到广泛应用, 钇铝石榴石 (YAG) 分子式为 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG 晶体具有良好的机械强度、透明度、化学稳定性和导热性, 并能给激活离子提供良好的晶场环境, YAG 晶体是一种可掺杂稀土离子的基质材料^[3,4]; 而稀土离子掺杂的 YAG 激光器产生激光振荡的阈值低, 因此可以连续输出激光, 稀土离子掺杂的 YAG 单晶已经成为目前最重要的固体激光基质^[5,6].

掺 Yb^{3+} 离子钇铝石榴石晶体 ($\text{Y}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、Yb:YAG) 是理想的 InGaAs 二极管泵浦的激光材料, 热学性能优异, 吸收带宽, InGaAs 二极管泵浦能量完全吸收, 荧光寿命长, 能有效储能, 发射截面大, 能高效输出激光能量, 晶场分裂能大, 降低了激光阈值功率^[7]. 用二极管泵浦 Yb:YAG 晶体被视为发展高功率激光的一个途径. 但目前 Yb^{3+} 离子掺杂 YAG 晶体主要是由提拉法制备得到的, 这种制备方法有成本昂贵, 工艺复杂、速度慢等缺点; 同时受到尺寸的限制, 难以拉制光纤及激光输出功率难以提高. 掺 Yb^{3+} 激光玻璃则具有物理化学性能和光谱性质易于调配、材料制备容易、光学质量高, 易拉制成光纤等优点^[8], 但由于玻璃基质中 Yb^{3+} 的吸收和发射截面积值太小, 比晶体低一个数量级, 输出激光较难.

若把稀土离子掺杂到合适配方的玻璃母体中, 通过对玻璃材料的加热微晶化处理, 使得稀土离子掺杂到结晶相的格位中, 则可以获得具有发光效应的、均匀透明的微晶玻璃,

收稿日期: 2005-12-12, **收到修改稿日期:** 2006-03-17

基金项目: 宁波市博士基金 (2005A610023、2005A610010); 浙江省教育厅科研项目 (20051747)、浙江省高校青年教师资助计划 (2004921)

作者简介: 张约品 (1968-), 男, 博士, 副教授. E-mail: zhangyuepin@nbu.edu.cn

或拉制成微晶玻璃光纤,这类微晶玻璃同时具有晶体与玻璃的优点^[9~11].美国 Corning 公司 P.A. Tick^[12~14] 等人的研究工作表明当微晶玻璃中微晶的尺度控制在纳米量级时,则光损耗可忽略不计,透明微晶玻璃可以用作光电子器件.近年来稀土离子掺杂的微晶玻璃引起了人们的很大兴趣,尤其是对稀土离子掺杂的氧氟化合物微晶玻璃的研究^[15].我们的研究表明 Yb:YAG 微晶玻璃有望成为又一种固体激光基质.

本工作以掺 Yb³⁺ 的 CaO-Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 玻璃作前驱体,经热处理后,得到了透明的 Yb:YAG 微晶玻璃,用 XRD 分析了不同温度热处理后样品的相变,并研究了 1050°C 热处理前后样品的光谱特性.

2 实验

2.1 试样的制备与微晶化过程

按 32CaO-12Y₂O₃-24Al₂O₃-31SiO₂-1Yb₂O₃ 的配方称量 50g 分析纯原料,将原料混合均匀后倒进石英坩埚中熔化,熔化温度为 1650°C,保温 2h,将玻璃熔体倒入铸铁模内,然后置于马弗炉中进行退火,于玻璃转变温度 T_g 保温 2h 后,以 10°C/h 的速率降温至 50°C,关闭马弗炉电源自动降温至室温,取出玻璃.

将玻璃样品放入精密退火炉中在 950、1050、1100°C 下保温处理 2h,然后再以 10°C/h 的速率降温至 50°C,关闭精密退火炉电源自动降至室温,得到热处理后的样品.将热处理前后的样品加工成厚 1mm 两大面抛光的试样,用作光谱测试.

2.2 测试方法

差热分析由 CRY22P 型差热分析仪测得, XRD 由 D/MAX2 III C 型 X 射线衍射仪测得,电压 40kV,电流 30mA,用 TEM-200CX 透射电镜观察粉末微晶玻璃.荧光光谱采用法国 J-Y 公司的 TIA550 型荧光光谱仪测试,用 940nm LD 作为激发源,透过光谱由 Perkin-Elmer Lambda 35 紫外可见光谱仪测试.

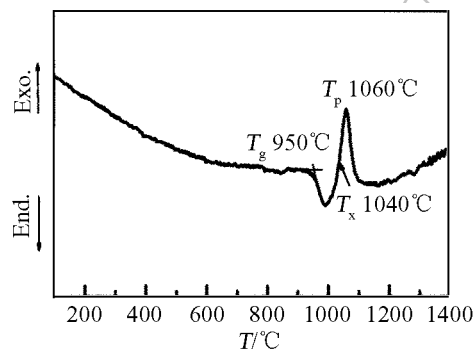


图 1 样品的差热分析曲线

Fig. 1 DTA curve of the Yb³⁺ doped CaO-Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glass

容易析晶,但有利于微晶玻璃的制备.选取析晶起始温度附近三个不同温度进行热处理,分别为 950、1050、1100°C,保温 2h,确定最佳微晶化温度.

用 XRD 分析不同温度下热处理后样品的相变,图 2 是原始玻璃经不同温度晶化处理后的 XRD 图谱,结果显示,在 950°C 晶化处理后没有衍射峰,因此玻璃样品仍为非晶态;

3 结果和讨论

3.1 加热微晶化处理过程的相变

为了能获得透明的微晶玻璃,避免晶粒的过分粗化或析晶程度的差异,在晶化处理时,需选取合适的晶化温度、保温时间及控制均匀的温度场.图 1 为原始玻璃从 100~1400°C 的差热曲线,其玻璃转变温度 T_g 为 950°C,析晶起始温度 T_x 为 1040°C,析晶峰温度 T_p 为 1060°C.玻璃转变温度 T_g 与析晶温度 T_x 的温度差值 $\Delta T(\Delta T = T_x - T_g)$ 为 90°C,玻璃热稳定性较差,

1050°C 热处理后出现了一系列没有择优取向的衍射峰, 与标准石榴石 XRD 衍射峰相一致, 因此形成了单一的石榴石晶相, 且有玻璃态的衍射峰, 因此得到微晶相为 YAG 的微晶玻璃. 1100°C 热处理的薄膜 XRD 衍射图中有 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (211)、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (111)、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (201) 等峰, 除石榴石晶相外还出现了 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 的杂质相, 因 Yb^{3+} 的离子半径与 Y^{3+} 的离子半径相近, 因此 Yb^{3+} 离子易进入到 YAG 晶格位, 而不易进入到 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 这一杂质相晶格位.

从图 2(b)X 射线衍射的实验结果, 利用 X 射线线宽法, 即用 Scherrer 公式:

$$D = 0.89\lambda / (b \cos \theta)$$

式中, D 为晶粒尺寸, λ 为 X 射线波长, 即 1.54nm, θ 为衍射角, b 为衍射线半强度处的宽度, 计算微粒子的平均粒径, 估算其平均粒径 <45nm. 从样品外观上观察, 1050°C 热处理后的微晶玻璃还相当透明. 1100°C 热处理的微晶玻璃基本上不透明, 这是由于玻璃中的微晶粒进一步长大, 以及出现 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 等微晶使光的散射增强.

图 3 为 1050°C 热处理后样品的透射电镜照片, 照片中颜色较浅的块状物为玻璃基体, 玻璃基体中分布的黑点为微晶颗粒, 较大的颗粒直径约 35nm, 小的颗粒直径约 10nm. 根据 XRD 分析结果与透射电镜观察可知 1050°C 热处理后制得了 YAG 纳米微晶玻璃.

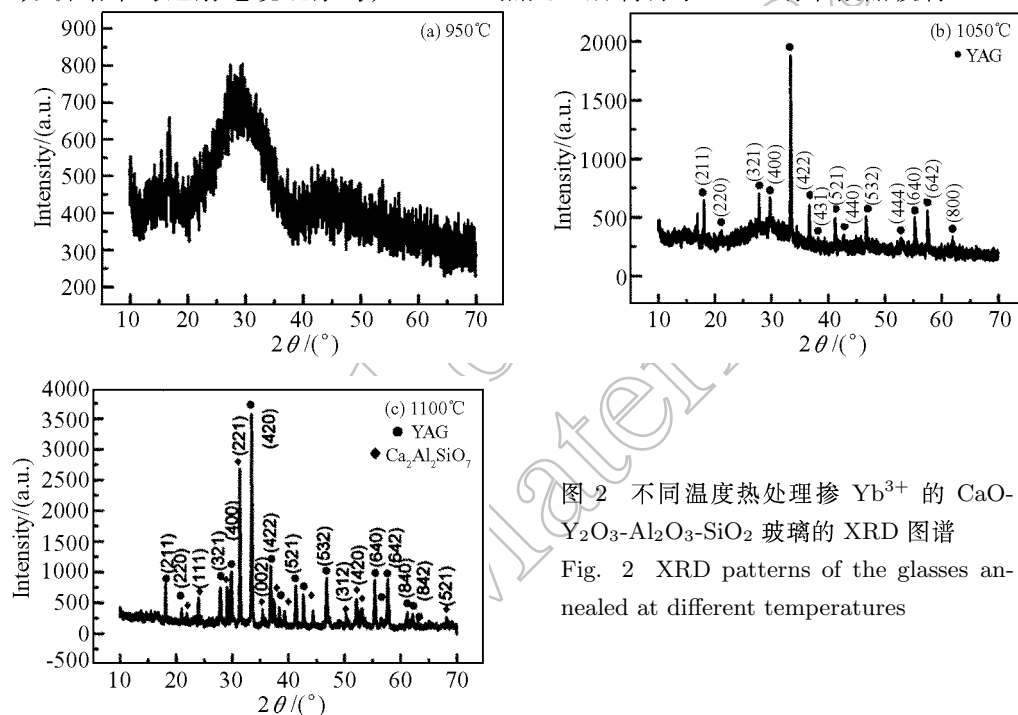


图 2 不同温度热处理掺 Yb^{3+} 的 $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the glasses annealed at different temperatures

3.2 微晶玻璃的光谱特性

荧光光谱与透过光谱测试所用样品均为 1050°C 热处理前后的样品. 图 4(a) 是掺 Yb^{3+} 的 $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃的荧光光谱, 从图中可知 Yb^{3+} 荧光光谱有两个峰值, 分别位于 978 和 1024nm, 对应于激发态能级 $^2F_{5/2}$ 最低状态到基态能级 $^2F_{7/2}$ 的不同状态的跃迁, 其中 978nm 为主峰位置, 它对应于 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 两能级的最低斯塔克能态之间的跃迁. 由于 Yb^{3+} 离子处于多种格位, 玻璃的荧光光谱由于它是非均匀转换后叠加的, 光谱宽化严重, 只会有几个包囊. 图 4(b) 为 1050°C 热处理后微晶玻璃的荧光光谱, 在 1030nm 处有最

强的荧光峰, 另有 1050、970nm 等小峰. Yb:YAG 晶体的能级结构见图 5^[16], Yb³⁺ 离子在钇铝石榴石晶场里, 它的激发态能级 $^2F_{5/2}$ 和基态能级 $^2F_{7/2}$ 产生 Stark 分裂, 分别分裂为 3 个子能级和 4 个子能级, 在 Yb:YAG 晶体中, 强的晶场作用导致了 Yb³⁺ 离子能级大的 Stark 分裂. 显然, 微晶玻璃荧光光谱中 1030nm 处的荧光峰对应于 Yb:YAG 晶体中 Yb³⁺ 离子激发态 $^2F_{5/2}$ 最低子能级 10327cm⁻¹ 到基态 $^2F_{7/2}$ 的第三子能级 612cm⁻¹ 的跃迁, 1050nm 荧光峰对应于激发态 $^2F_{5/2}$ 最低子能级 10327cm⁻¹ 到基态 $^2F_{7/2}$ 的第四子能级 725cm⁻¹ 的跃迁, 970nm 荧光峰对应于激发态 $^2F_{5/2}$ 最低子能级 10327cm⁻¹ 到基态 $^2F_{7/2}$ 的最低子能级的跃迁.

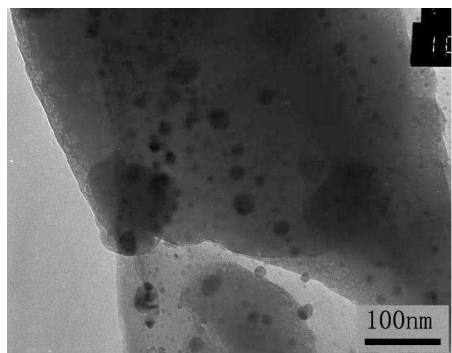


图 3 1050°C 热处理后样品的透射电镜照片

Fig. 3 TEM photograph of the sample annealed at 1050°C

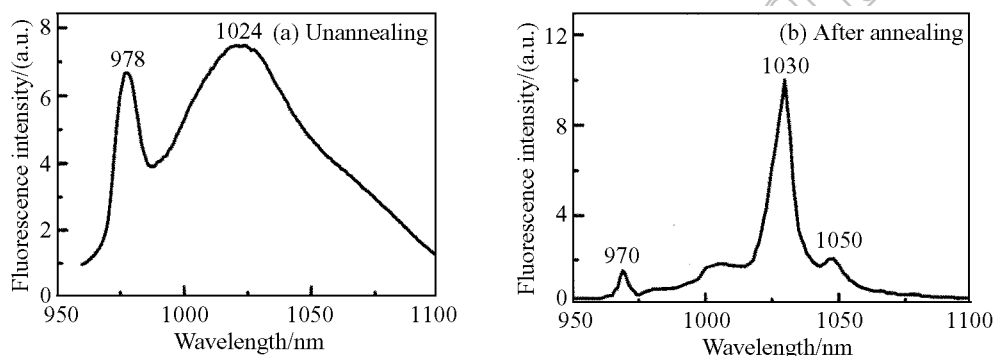


图 4 掺 Yb³⁺ 的 CaO-Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 玻璃热处理前后的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of the Yb³⁺ doped CaO-Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glass before and after annealing

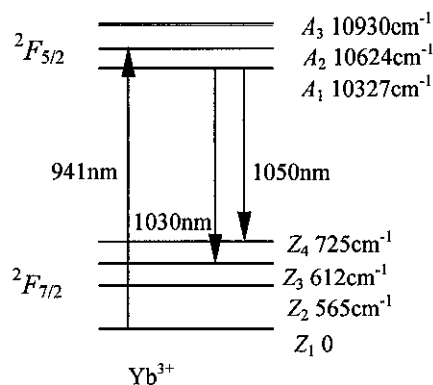


图 5 Yb:YAG 晶体里 Yb³⁺ 的能级图

Fig. 5 Energy level diagram of Yb:YAG indicating Stark level separation

图 6(a) 为热处理前掺 Yb³⁺ 的 CaO-Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 玻璃的透过光谱, 测量波长范围为 400~1100nm, 在这个波长范围内观察到 976nm 一个大的吸收峰, 来自于基态能级 $^2F_{7/2}$ 到激

从上述 1050°C 热处理前后样品的荧光光谱分析可知, Yb³⁺ 离子在热处理前后, 表现出不同的荧光特性. Yb³⁺ 的荧光特性直接与 Yb³⁺ 的配位情况有关, 热处理后微晶玻璃的荧光峰位置与 Yb:YAG 晶体的能级结构相一致, 证明微晶玻璃样品中 Yb³⁺ 离子择优进入到 YAG 晶格位. 这是由于钇铝石榴石中钇离子与铽离子 (Yb³⁺) 半径比较接近, 分别是 Y³⁺ (0.1019nm)、Yb³⁺ (0.0985nm), 所以 Yb³⁺ 离子容易进入畸变的八配位钇离子格位, 在热处理过程中 Yb³⁺ 离子可以置换 Y³⁺ 离子而成为 Y_(3-x)Yb_xAl₅O₁₂ 晶体. 因此掺 Yb³⁺ 离子 CaO-Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 玻璃经过微晶化处理后得到了 Yb:YAG 纳米微晶玻璃.

发态能级 $^2F_{5/2}$ 最低状态的吸收. 图 6(b) 为热处理后微晶玻璃的透过光谱, 由于微晶玻璃中存在的微晶引起光散射, 使微晶玻璃的透过率有所降低, 但在 400~760nm 范围内的可见光基本上透过, 制得的微晶玻璃是透明的. 在 850~1100nm 红外波长范围内共观察到 4 个吸收峰, 对应的吸收波长分别为: 913、940、970 和 1030nm, 从 Yb:YAG 晶体里 Yb^{3+} 的能级图可以看出, 913、940 和 970nm 的吸收分别来自于 $^2F_{5/2}$ 的三个分裂能级 A_1 10327 cm^{-1} 、 A_2 10624 cm^{-1} 、 A_3 10930 cm^{-1} 的吸收, 1030nm 的吸收来自于 $^2F_{7/2}$ 的第三子能级 612 cm^{-1} 到 $^2F_{5/2}$ 子能级 10327 cm^{-1} 的吸收. 透过光谱中的 Yb^{3+} 吸收峰位置与 Yb:YAG 单晶相一致, 这也表明热处理后 Yb^{3+} 离子择优进入到 YAG 微晶相中.

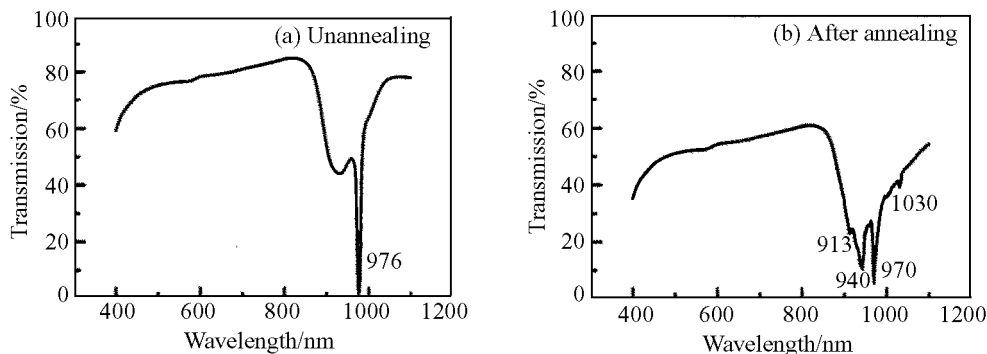


图 6 掺 Yb^{3+} 的 $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃热处理前后的透过光谱

Fig. 6 Transmission spectra of the Yb^{3+} doped $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass before and after annealing

4 结论

在 $32\text{CaO-12Y}_2\text{O}_3\text{-24Al}_2\text{O}_3\text{-31SiO}_2\text{-1Yb}_2\text{O}_3$ 系统玻璃中, 1050 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后在玻璃中产生 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 微晶颗粒.

Yb^{3+} 离子在微晶化处理前后, 表现出不同的光谱特性, 1050 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后微晶玻璃的荧光光谱在 1030nm 处有最强荧光峰, 对应于 Yb:YAG 能级图中激发态 $^2F_{5/2}$ 最低子能级 10327 cm^{-1} 到基态 $^2F_{7/2}$ 的第三子能级 612 cm^{-1} 的跃迁, 荧光特性表明 Yb^{3+} 离子处于钇铝石榴石晶格中. 微晶玻璃的透过光谱表明微晶玻璃是透明的, 且 Yb^{3+} 离子处于 YAG 微晶相中. 因此 1050 $^{\circ}\text{C}$ 微晶化处理后, Yb^{3+} 离子择优进入 YAG 晶格位, 制备得到了透明的 Yb:YAG 微晶玻璃.

参考文献

- [1] 邱宏伟, 毛艳丽, 董俊, 等 (Qiu Hong-Wei, *et al*). 量子电子学报 (Chinese Journal of Quantum Electronics), 2002, **19** (1): 1-6.
- [2] 尹红兵, 邓佩珍, 张俊洲, 等 (Yin Hong-Bin, *et al*). 光学学报 (Acta Optica Sinica), 1997, **17** (2): 227-230.
- [3] 王介强, 陶文宏, 高新睿, 等 (WANG Jie-Qiang, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (5): 1037-1042.
- [4] 李霞, 刘宏, 王继扬, 等 (Li Xia, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (5): 1068-1172.
- [5] 徐晓东, 赵志伟, 宋平新, 等 (Xu Xiao-Dong, *et al*). 光子学报 (Acta Photonica Sinica), 2004, **33** (6): 697-699.
- [6] Lacovara P, Chai H K, Wang C A, *et al*. Opt. Letters, 1991, **16**: 1089-1091.

- [7] Fan T Y. *IEEE J Quantum Electron*, 1993, **29**: 1457–1459.
- [8] 姜 淳, 曾庆济, 张俊洲, 等 (Jiang Chun, *et al*). 自然科学进展 (Progress in Natural Science), 2000, **10** (12): 1066–1071.
- [9] 胡安民, 梁开明, 周 锋, 等 (HU An-Min, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (2): 277–284.
- [10] 张光寅, 赵丽娟, 侯延冰, 等 (Zhang Guang-Yin). 科学通报 (Chinese Science Bulletin), 1999, **44** (23): 2489–2492.
- [11] Braglia M, Bruschi C, Dai G, *et al*. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **256 & 257**: 170–175.
- [12] Wang Y, Ohwaki J. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63** (24): 3268–3270.
- [13] Tick P A, Borrelli N F, Reaney I M. *Optical Materials*, 2000, **15**: 81–91.
- [14] Samson B N, Tick P A, Borrelli N F. *Optics Letters*, 2001, **26** (3): 145–147.
- [15] Tick P A. *Optics Letters*, 1998, **23** (24): 1904–1905.
- [16] Bruesselblach H W, Sumida D, Reedeer R A, *et al*. *Quantum Electronics*, 1997, **3**: 105–115.

Preparation and Spectroscopic Properties of Yb:YAG Glass-ceramics

ZHANG Yue-Pin¹, XIA Hai-Ping¹, ZHANG Xin-Min¹, WANG Jin-Hao¹, JIANG Chun²

(1. Laboratory of Photo-Electronic Material, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Department of Electronic Science and Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: The Yb³⁺-doped 32CaO-12Y₂O₃-24Al₂O₃-31SiO₂-1Yb₂O₃ glasses were prepared by a melting method, then the glasses were annealed at 950°C, 1050°C and 1100°C. The crystallographic structures of the glasses annealed at different temperatures were analyzed by XRD, the glass annealed at 1050°C was observed by TEM. The spectroscopic properties of the glass before and after annealing were investigated. The results show that the glass annealed at 1050°C is YAG glass-ceramics with no impurity crystalline phase. The spectroscopic properties indicate that Yb³⁺ ions are preferentially entered into the YAG crystal phase. The transparent Yb:YAG glass-ceramics obtained are based on the controlled nucleation and crystallization of CaO-Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ system glasses containing Yb³⁺ ions.

Key words Yb:YAG; glass-ceramics; preparation; spectroscopic properties