

Yb³⁺:Y₃NbO₇ 的制备、结构及发光性能

宁凯杰^{1,2} 张庆礼¹ 孙敦陆¹ 殷绍唐¹

(¹中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽省光子器件与材料重点实验室, 安徽 合肥 230031)
(²中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 采用固相法以 Li₂SO₄ 作助熔剂制备了 Yb³⁺:Y₃NbO₇ 多晶, 通过 X 射线粉末衍射用 Rietveld 全谱拟合确定了其结构, 研究了它的吸收和光致发光。Yb³⁺:Y₃NbO₇ 的光致发光峰位于 973, 1040 和 1083 nm; 吸收谱峰位于 863, 975 和 1040 nm。Yb³⁺:Y₃NbO₇ 表现出强的晶场能级分裂, 基态晶场分裂约为 1022 cm⁻¹。Yb³⁺:Y₃NbO₇ 具有比 Yb³⁺:YAG 更宽吸收光谱和发射谱, 有利于实现超短脉冲和可调谐激光输出, 有望成为新型 Yb 激光材料。

关键词 激光材料; Yb³⁺:Y₃NbO₇; 固相法; X 射线衍射; 光致发光

中图分类号 O782 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.s100102

Polycrystalline Powder Preparation, Structural and Spectral Properties of Yb³⁺:Y₃NbO₇

Ning Kaijie^{1,2} Zhang Qingli¹ Sun Dunlu¹ Yin Shaotang¹

(¹Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)
(²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract The Yb³⁺:Y₃NbO₇ polycrystalline powder is fabricated by the solid-phase method using Li₂SO₄ as flux. The structure of Yb³⁺:Y₃NbO₇ is determined by Rietveld fitting to X-ray powder diffraction. The photoluminescence spectra of the Yb³⁺:Y₃NbO₇ power show three peaks at 975, 1040 and 1083 nm. The absorption spectra has the peaks at 863, 913, 975 and 1040 nm. The Yb³⁺:Y₃NbO₇ has relatively strong crystal field with the group ²F_{7/2} state splitting value 1022 cm⁻¹. Compared with Yb³⁺:YAG, Yb³⁺:Y₃NbO₇ with the large absorption and emission spectra bands is advantageous for tunable and ultrafast pulse laser output and will become a new promising Yb laser material.

Key words laser material; Yb³⁺:Y₃NbO₇; solid-phase method; X-ray diffraction (XRD); photoluminescence

OCIS codes 300.1030; 250.5230; 340.7460; 160.5690; 160.4670

1 引 言

Yb³⁺ 掺杂激光材料在高效率、大功率、可调谐和超短脉冲激光方面有着优越的性能, 随着适用于其抽运的 900~980 nm 波段的高功率 InGaAs 激光二极管的成熟和商业化, 此类材料引起了人们的广泛关注^[1~4]。Yb³⁺ 离子电子结构为 4f¹³, 可视为一个等价空穴, 其共轭电子态为 4f¹, 因而仅具有基

态 ²F_{7/2} 和激发态 ²F_{5/2} 两个多重态, 不存在激发态吸收、上转换和交叉弛豫, 猝灭浓度高, 能够高浓度掺杂, 且激光上能级寿命长, 因而它具有热负荷低, 储能效率高的优点, 可用于大功率高能量激光^[5]。另一方面, Yb³⁺ 有较大的吸收和发射带宽, 可以实现全固态超短脉冲^[6] 和可调谐激光^[7] 输出。但是, Yb³⁺ 的激光能级结构属于准三能级, 激光下能级有

收稿日期: 2010-08-20; 收到修改稿日期: 2010-11-09

基金项目: 国家自然科学基金(90922003, 50772112, 50872135, 51932005)和中国科学院知识创新工程项目(YYYJ-1002)资助课题。

作者简介: 宁凯杰(1984—), 男, 博士研究生, 主要从事激光材料及新型光电子材料等方面的研究。

E-mail: kaijie_ning@163.com

导师简介: 张庆礼(1973—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事晶体生长、结构和发光物理等方面的研究。

E-mail: zql@aiofm.ac.cn

较少的热布居粒子数,因而要求抽运光具有较大的抽运强度,激光抽运阈值高。为减小 Yb^{3+} 激光下能级的热布居,降低激光抽运阈值,通常希望 Yb^{3+} 的基态能级 $^2\text{F}_{7/2}$ 具有较大的能级分裂值,使激光输出在准四能级下运转^[8]。因此,需要继续探索物理化学性能优良,能实现准四能级激光输出的新型 Yb^{3+} 激光材料。

Y_3NbO_7 是立方相有缺陷的萤石结构,空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (No. 225)。在 Y_3NbO_7 晶胞中, Y^{3+} 离子占据了立方体晶格的面心位置, Nb^{5+} 占据了立方体晶格顶点位置, O^{2-} 占据了晶格中(1/4,1/4,1/4)位置。在晶胞中, Y^{3+} 和 Nb^{5+} 离子分别与周围的 8 个 O^{2-} 构成 YO_8 和 NbO_8 配位立方体,配位立方体之间通过共棱相连。 Y_3NbO_7 作为基质材料在介电性质^[9]、电导性质^[10,11]、磁性^[12]、拉曼光谱^[13]、光催化性质^[14]以及 Er^{3+} 掺杂发光性能^[15,16]等方面受到关注和研究。本文对 Yb^{3+} 掺杂 Y_3NbO_7 多晶粉体的制备、晶体结构及光致发光性能作了研究。

2 实 验

2.1 多晶粉体制备

采用 Li_2SO_4 作为助熔剂,用固相法制备立方相萤石结构的原子数分数 5% $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{NbO}_7$ (化学式: $\text{Y}_3\text{Yb}_{3-x}\text{NbO}_7$, $x=0.15$) 多晶。原料为高纯 Yb_2O_3 (5N), Y_2O_3 (5N), Nb_2O_5 (5N) 粉体。按照 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}^{3+}:\text{Nb}^{5+}$ 的摩尔计量比 0.15:2.85:1 计算原料,用高精度电子天平分别称量原料,并放置玛瑙研钵中,经手工研磨 30 min 后,把质量分数为 30% 的 Li_2SO_4 放到研钵中,再手工研磨 10 min。将研磨好的样品放入刚玉坩埚中,在马弗炉中按设定程序升温至 1250 °C,在空气气氛下煅烧 12 h 后,自然冷却至室温后,取样经研磨,用去离子水清洗掉 Li_2SO_4 ,再用红外灯烘干即得到 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{NbO}_7$ 多晶粉末。

2.2 性能表征

采用荷兰飞利浦公司生产的 X'pert PRO X 射线衍射(XRD)仪对实验制备的 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{NbO}_7$ 多晶粉末做了 XRD 测试。XRD 仪为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,波长 $\lambda_{\alpha 1}=1.540598$ nm, $\lambda_{\alpha 2}=1.544426$ nm,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描方式为连续扫描,扫描速率为 0.0334923 (°)/s,扫描范围 10°~90°。采用法国 Jobin Yvon 公司的 Fluorolog-3-Tau 型稳态/寿命荧光光谱仪测量了 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{NbO}_7$ 多晶粉体的发射光谱。采用日本 Shimadzu 公司 Solid Spec-

3700 DUV-UV-Visible-Near Infrared 分光光度计测量了 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{NbO}_7$ 多晶粉体的漫反射吸收光谱。所有测试均在室温下进行。

3 结果和讨论

3.1 结构表征

为了获取准确的结构信息,用 Rietveld 方法对 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{NbO}_7$ 多晶粉体的 XRD 图谱进行了全谱拟合。 Yb^{3+} 掺杂的 Y_3NbO_7 的 XRD 图谱与没有掺杂的 Y_3NbO_7 图谱^[17]在峰位和相对强度上很好吻合,表明 Yb^{3+} 掺杂的 Y_3NbO_7 与 Y_3NbO_7 具有相同的结构,都属于立方相萤石结构,空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 。掺杂 Yb^{3+} 离子的化学价与 Y^{3+} 离子相同,且离子半径与 Y^{3+} 相近(Yb^{3+} 半径为 0.086 nm, Y^{3+} 半径为 8.9 nm, Nb^{5+} 半径为 6.9 nm), Yb^{3+} 离子在引入 Y_3NbO_7 晶格中应取代 Y^{3+} 进入其所在的格位。因此,对 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{NbO}_7$ 的结构进行精修时,以 Y_3NbO_7 的结构数据作为初始参数进行 XRD 全谱拟合,使 Yb^{3+} 和 Y^{3+} 在晶胞中处在相同格位中,按掺杂比例固定 Yb^{3+} 和 Y^{3+} 的占有率,对 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{NbO}_7$ 的晶格参数,氧原子占有率和各原子的各向同性温度因子进行了精修,精修结果如图 1 和表 1 所示。精修使用的软件为 GSAS^[18],峰型函数为 Pseudo-Vogit。

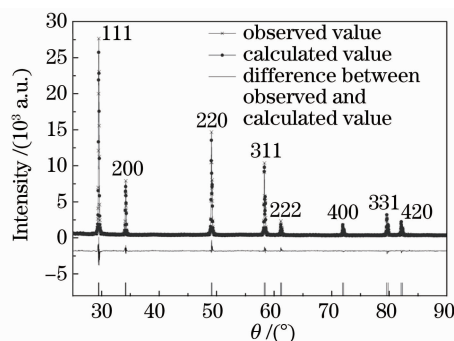


图 1 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{NbO}_7$ X 射线粉末衍射的 Rietveld 全谱拟合结果

Fig. 1 Rietveld fitting results to the X-ray powder diffraction of $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{NbO}_7$

图 1 给出了 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{NbO}_7$ 多晶粉体 XRD 数据的 Rietveld 全谱拟合图谱,可以看出精修结果很好,全谱拟合图谱与实验观测图谱的差值很小,两者吻合很好。表 1 中给出了拟合的加权剩余方差因子 $w(R_p)=7.2\%$,剩余方差因子 $R_p=5.48\%$,两者均小于 10%,拟合结果可信。表 1 给出的 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{NbO}_7$ 晶格常数 $a=52.48213(53)$ nm,与文献^[9]中给出的

Y₃NbO₇ 的晶格常数 $a = 52.534(6)$ nm 相比变小,这是由于半径较小的 Yb³⁺ 离子掺杂替位 Y³⁺ 离子引起

了晶格畸变,说明实验采用助熔剂固相法成功将 Yb³⁺ 离子引入基质 Y₃NbO₇ 晶格。

表 1 Rietveld 全谱拟合给出的 Yb³⁺:Y₃NbO₇ 晶体结构参数

Table 1 Crystal structural parameters of Yb³⁺:Y₃NbO₇ obtained by Rietveld full-profile fitting

	Atom	Wyckoff site	x, y, z	Occupancy	U_{iso}/nm^2
Cubic, Fm $\bar{3}m$	Y	4a	0, 0, 0	0.7125	1.966(60)
$a = 52.48213(53)$ nm	Yb	4a	0, 0, 0	0.0375	1.966(60)
$R_p = 5.48\%$, $w(R_p) = 7.2\%$	Nb	4a	0, 0, 0	0.25	2.439(188)
	O	8c	1/4, 1/4, 1/4	0.7222(7)	2.259(190)

3.2 光谱性能研究

由 Yb³⁺:Y₃NbO₇ 的多晶粉末漫反射谱获得的吸收谱如图 2 所示。在测试波长 800~1100 nm 范围内,主要存在 3 个吸收峰,峰位分别在 863, 913, 975 nm。在 921 nm 激发下,它的光致发光谱如图 3 所示。比较吸收谱和发射谱,可知 975 nm 的发射峰和吸收峰应为零声子线。通过 3 个峰可较好的拟合发射谱,得到的 3 个发射峰的峰值分别为 975, 1040, 1083 nm。由于 Yb³⁺ 在 Y₃NbO₇ 晶格中占据的对称性为 m $\bar{3}m(O_h)$, ²F_{5/2}, ²F_{7/2} 分裂分别为^[19]

$${}^2F_{5/2} \rightarrow \Gamma_7^- + \Gamma_8^-, {}^2F_{7/2} \rightarrow \Gamma_6^- + \Gamma_7^- + \Gamma_8^-.$$

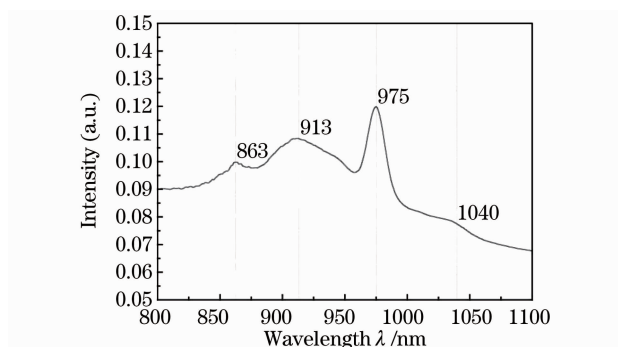


图 2 室温下 Yb³⁺:Y₃NbO₇ 多晶粉末的漫反射吸收光谱

Fig. 2 Diffuse reflection spectra for Yb³⁺:Y₃NbO₇ polycrystalline powder at room temperature

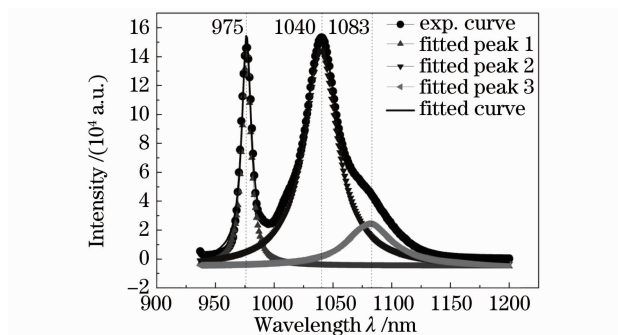


图 3 室温下 Yb³⁺:Y₃NbO₇ 多晶粉末的发射光谱($\lambda_{ex} = 921$ nm)

Fig. 3 Photo luminescence spectra for Yb³⁺:Y₃NbO₇ polycrystalline powder at room temperature ($\lambda_{ex} = 921$ nm)

由发射光谱数据,可得到²F_{7/2}的能级分裂为 0, 641, 1022 cm⁻¹,²F_{5/2} 的下能级为 10256 cm⁻¹。Y863 nm 和 913 nm 处的吸收峰可能来自²F_{7/2} 分裂的最低和次低晶场能级到²F_{7/2} 分裂的最高晶场能级的吸收。基于这些考虑,给出 Yb³⁺ 在 Y₃NbO₇ 中的能级如图 4 所示。图 4 中同时也给出了 1040 nm 的发光跃迁来源。

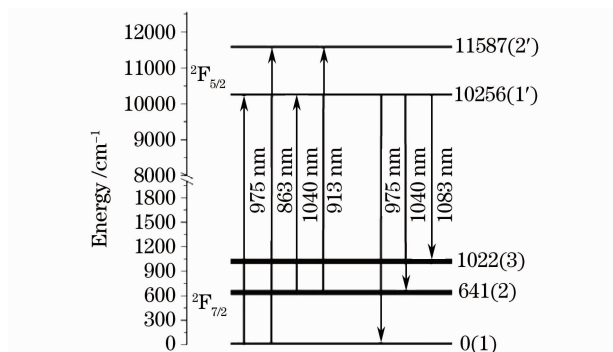


图 4 Y₃NbO₇ 基质中 Yb³⁺ 的基态²F_{7/2} 和激发态²F_{5/2} 的斯塔克能级分裂图

Fig. 4 Stark energy level diagram of the ²F_{7/2} and ²F_{5/2} manifold for Yb³⁺ ion in Y₃NbO₇

可以看出,Yb³⁺ 离子在 Y₃NbO₇ 的基质晶场中的基态能级分裂值为 1022 cm⁻¹,比 Yb³⁺:YAG 的 785 cm⁻¹^[20] 大很多。由于 Yb³⁺:Y₃NbO₇ 中,975 nm 发射峰与吸收谱中的 975 nm 吸收峰峰位一致,因此,作为激光材料,此波长不能用作作为激光输出波长。而 1040 nm 处的强发射峰,半峰全宽多达 28 nm(Yb³⁺:YAG 在 1025 nm 处为 12 nm^[21]),但吸收谱中 1040 nm 吸收峰非常小,因此,选择此波长有望产生可调谐和超短脉冲激光输出;而在 1083 nm 处则有望实现激光四能级运转。

4 结 论

采用固相法,用 Li₂SO₄ 作助熔剂成功制备了立方相萤石结构 Yb³⁺:Y₃NbO₇ 多晶粉末,其空间群为 Fm $\bar{3}m$,晶格常数为 $a = 52.48213(53)$ nm, Yb/

Y, Nb 的原子坐标为 $4a(0, 0, 0)$, 占位比例分别为 $1/4, 3/4$, O 的原子坐标为 $8c(1/4, 1/4, 1/4)$, 占位比例为 $0.722(7)$ 。Yb³⁺:Y₃NbO₇ 的光致发光峰位于 975, 1040 和 1083 nm, 吸收谱峰位于 863, 913, 975 和 1040 nm。Yb³⁺:Y₃NbO₇ 中表现出强的晶场能级分裂, 基态晶场分裂约为 1022 cm^{-1} 。Yb³⁺:Y₃NbO₇ 具有比 Yb³⁺:YAG 更宽吸收和发射光谱, 有利于实现超短脉冲和可调谐激光输出, 有望成为新型 Yb 激光材料。

参 考 文 献

- 1 Krupke W. F.. Ytterbium solid-state lasers-the first decade[J]. *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, 2000, **6**(6): 1287~1296
- 2 Stewen C., Contag K., Larionov M. *et al.*. A 1-kW CW thin disc laser[J]. *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, 2000, **6**(4): 650~657
- 3 Taira T., Saikawa J., Kobayashi T. *et al.*. Diode-pumped tunable Yb:YAG miniature lasers at room temperature: modeling and experiment[J]. *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, 1997, **3**(1): 100~104
- 4 Matsushima I., Tanabashi A.. Development of high-efficiency 10 kHz μps Yb:YAG laser for industry[J]. *Opt. Rev.*, 2010, **17**(3): 294~299
- 5 Ternane R., Ferid M., Guyot Y. *et al.*. Luminescent properties of Yb-doped monoclinic yttrium poly phosphates[J]. *J. Lumin.*, 2008, **128**(3): 387~393
- 6 Baer C. R. E., Krankel C., Saraceno C. J. *et al.*. Femtosecond thin-disk laser with 141 W of average power[J]. *Opt. Lett.*, 2010, **35**(13): 2302~2304
- 7 Saikawa J., Kurimura S., Shoji I. *et al.*. Tunable frequency-doubled Yb:YAG microchip lasers[J]. *Opt. Mater.*, 2002, **19**(1): 169~174
- 8 Boulon G., Collombet A., Brenier A. *et al.*. Structural and spectroscopic characterization of nominal Yb³⁺:Ca₈La₂(PO₄)₆O₂ oxyapatite single crystal fibers grown by the micro-pulling-down method[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2001, **11**(4): 263~270
- 9 Cai L., Nino J. C.. Structure and dielectric properties of Ln₃NbO₇ (Ln = Nd, Gd, Dy, Er, Yb and Y) [J]. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2007, **27**(13-15): 3971~3976
- 10 Yamamura H., Matsui K., Kakinuma K. *et al.*. Electrical conductivity of the systems, (Y_{1-x}M_x)₃NbO₇ (M = Ca, Mg) and Y₃Nb_{1-x}M_xO₇ (M' = Zr and Ce) [J]. *Solid State Ionics.*, 1999, **123**(1-4): 279~285
- 11 Kobayashi H., Ogino H., Mori T. *et al.*. Preparation of Y₃NbO₇ powders with excess oxygen vacancies and conductivity of the sintered bodies [J]. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1993, **101**(6): 671~674
- 12 Doi Y., Harada Y., Hinatsu Y.. Crystal structures and magnetic properties of fluorite-related oxides Ln₃NbO₇ (Ln = lanthanides) [J]. *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**(4): 709~715
- 13 Kobayashi H., Ogino H., Mori T. *et al.*. High-temperature structural disorder in R₃NbO₇ [J]. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1993, **101**(6): 671~674
- 14 Abe R., Higashi M., Sayama K. *et al.*. Photocatalytic activity of R₃MO₇ and R₂Ti₂O₇ (R = Y, Gd, La; M = Nb, Ta) for water splitting into H₂ and O₂ [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(5): 2219~2226
- 15 Walasek A., Zych E., Jian Z. *et al.*. Synthesis, morphology and spectroscopy of cubic Y₃NbO₇:Er [J]. *J. Lumin.*, 2007, **127**(2): 523~530
- 16 Walasek A., Zhang H., Wang S. *et al.*. Synthesis and up-converted luminescence of Y₃NbO₇:Er [J]. *Opt. Mater.*, 2007, **30**(1): 188~191
- 17 Rooksby H. P., White E. A. D.. Rare-earth niobates and tantalates of defect fluorite-type and weberite-type structures [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1964, **47**(2): 94~96
- 18 Larson A. C., Von Dreele R. B.. General Structure Analysis System (GSAS) [R]. Los Alamos National Laboratory Report No. LAUR 86~748, 2004
- 19 Gschneidner K. A., Jr., LeRoy E.. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths [M]. North-Holland, 1996, **36**(23): 262
- 20 Xiaodan W., Xiaodong X., Xionghui Z. *et al.*. Effects of Yb concentration on the spectroscopic properties of Yb:Y₃Al₅O₁₂ [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2006, **63**(1): 49~54
- 21 Chénais S., Duron F., Balembos F. *et al.*. Diode-pumped Yb:GGG laser: comparison with Yb:YAG [J]. *Opt. Mater.*, 2003, **22**(2): 99~106