

纳米 Yb:LuScO₃ 的制备和发光

丁丽华, 张庆礼, 刘文鹏, 邵淑芳, 肖进, 殷绍唐

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 晶体材料研究室, 安徽 合肥 230031)

摘要: 采用液相共沉淀方法, 制备了纳米材料 Yb:LuScO₃。X 射线衍射分析结果表明, 它的晶格参数为 $a = 1.0126 \text{ nm}$, 粒度为 50 nm 。在 937 nm 光激发下, 发射谱带很宽, 发射峰分别位于 $976, 1037, 1085 \text{ nm}$ 。通过漫反射吸收光谱, 确定零吸收线在 976 nm 处, 能级分裂达 1029 cm^{-1} , 表明它的晶场分裂比较大。

关键词: LuScO₃; 共沉淀法; 发光; 纳米粉体

中图分类号: O482.31

PACC: 7855

文献标识码: A

1 引言

Yb³⁺ 具有简单的能级结构, 仅有²F_{7/2}和²F_{5/2}两个多重态, 不存在上转换和激发态的吸收, 从而降低了材料中的热负荷比, 具有很高的光转换效率; 与 Nd³⁺ 相比, Yb³⁺ 的荧光寿命是 Nd³⁺ 的 3~4 倍, 有利于储能, 并有小的量子缺陷。这些特点, 减少了 Yb³⁺ 激活激光介质的热透镜效应和热损伤, 使其更适用于产生高功率强脉冲激光。另外 Yb³⁺ 具有很强和很宽的吸收、发射光谱, 适合于激光二极管抽运的飞秒激光器和可调谐激光器^[1-4]。但 Yb³⁺ 掺杂介质的缺点是它为准三能级结构, 激光发射终态能级位于基态 Stark 分裂的子能级, 导致了很高热布居粒子数, 造成不可忽略的激发波长的再吸收以及较高的抽运阈值。为了限制激光终态能级的热布居粒子数, 需要一个相对较强的晶场, 提高 Yb³⁺ 基态²F_{7/2}的 Stark 分裂^[4], 减少激光下能级的热布居粒子数, 以降低激光阈值, 提高激光效率。

本工作采用液相共沉淀法制备了 Yb:LuScO₃ 的纳米材料, 并用 XRD 研究了其结构, 测试了它的发光光谱和漫反射吸收光谱。发射光谱表明 Yb³⁺ 在 LuScO₃ 中有很强的 Stark 能级分裂, 可能是一种优良的 Yb³⁺ 激活激光材料。

2 实验

2.1 粉体的制备

将适量的光谱纯级 ($> 99.99\%$) Yb₂O₃、

Lu₂O₃、Sc₂O₃ 用过量的 HNO₃ 溶液溶解。根据 LuScO₃ 的理论组成及掺杂浓度, 将 Yb(NO₃)₃、Lu(NO₃)₃、Sc(NO₃)₃ 溶液按 $(1-x)\text{Lu}^{3+}:x\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}^{3+}$ 比例混合。取 $x = 0.01$, 获得掺杂浓度为 1% (原子数分数) 的 Yb:LuScO₃ 的粉体。以分析纯氨水作为沉淀剂, 将混合硝酸盐溶液、氨水同时滴定到少量 pH = 9 的氨水溶液中, 调节滴速, 保持 pH 为 8~10。待滴定完毕后, 继续搅拌 45 min。而后用离心机对胶体溶液进行离心沉淀并用去离子水清洗。将获得的白色沉淀在 110 °C 烘干, 研磨后得到 Yb:LuScO₃ 前驱体粉体, 将前驱体在 1500 °C 的温度下煅烧, 获得实验样品。

2.2 表征

在室温下, 用日本 DM ax-rA 转靶 X 射线衍射仪测量了 Yb:LuScO₃ 的 X 射线衍射谱。用法国 JOBN YVON 公司 FLUOROLOG 3 TAU 荧光光谱仪测量 Yb:LuScO₃ 粉体的发光光谱, 光谱仪的探测头用液氮冷却。利用日本岛津公司的 Solid Spec-3700 DUV 紫外可见近红外光谱仪测试 Yb:LuScO₃ 的漫反射吸收光谱。

3 结果与讨论

3.1 (1%) Yb:LuScO₃ 的 X 射线衍射分析

图 1 为 Yb:LuScO₃ 粉体的 X 射线衍射 (XRD) 谱, 与 Sc₂O₃ 的 XRD 谱比较^[5], 两者相似, 只是 Yb:LuScO₃ 相应的衍射峰向高角度移动, 强

收稿日期: 2007-09-10 修订日期: 2008-01-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50772112)

作者简介: 丁丽华 (1982-), 女, 山东人, 在读博士, 主要从事新型激光材料的制备及发光性质的研究。

E-mail: dlhxs@aiofm.ac.cn Tel: (0551) 5591039

度略有变化,表明此化合物与 Sc_2O_3 同属于立方晶系,空间群 $Ia3$ 。它的形成可这样认为: Lu^{3+} 占据了部分 Sc 位置,形成了 LuScO_3 。 Yb^{3+} 半径与

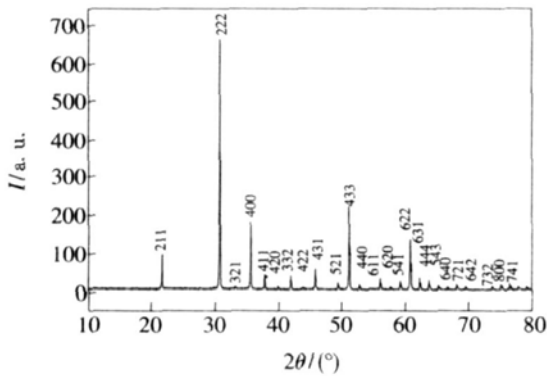


图 1 (1% Yb:LuScO₃) 的 XRD 图

Fig 1 XRD patterns of the (1% Yb:LuScO₃) powder

表 1 Yb:LuScO₃ 纳米粉末的 X 射线衍射数据

Table 1 X-ray diffraction data of the Yb:LuScO₃ nanometer powder

2θ(实验值)	d(实验值)	d(计算值)	h	k	l
21.625	4.10617	4.13426	2	1	1
30.698	2.91011	2.92336	2	2	2
33.207	2.69575	2.70651	3	2	1
35.571	2.52181	2.53170	4	0	0
37.798	2.37819	2.38691	4	1	1
39.921	2.25648	2.26443	4	2	0
41.951	2.15186	2.15905	3	3	2
43.885	2.06141	2.06713	4	2	2
45.789	1.98002	1.98603	4	3	1
49.381	1.84407	1.84890	5	2	1
51.108	1.78574	1.79019	4	4	0
52.796	1.73255	1.73674	4	3	3
56.058	1.63922	1.64279	6	1	1
57.642	1.59788	1.60119	6	2	0
59.207	1.55933	1.56260	5	4	1
60.733	1.52375	1.52668	6	2	2
62.252	1.49017	1.49312	6	3	1
63.738	1.45896	1.46168	4	4	4
65.207	1.42960	1.43215	5	4	3
66.646	1.40218	1.40434	6	4	0
68.102	1.37570	1.37809	7	2	1
69.518	1.35110	1.35325	6	4	2
73.706	1.28434	1.28611	7	3	2
75.072	1.26432	1.26585	8	0	0
76.447	1.24497	1.24653	7	4	1

Lu^{3+} 的半径相近,掺入的 Yb^{3+} 取代了部分 Lu 的位置, Lu^{3+} 、 Yb^{3+} 的半径要比 Sc^{3+} 的大,导致最终形成的 Yb:LuScO₃ 产物的晶格常数要比 Sc_2O_3 的大。表现在 XRD 图上, Yb:LuScO₃ 与 Sc_2O_3 相比,对应的衍射峰向高角度移动。根据文献 [5],将 (1%) Yb:LuScO₃ 的粉末衍射图进行了衍射指标化,结果如表 1 所示。

由布拉格方程 $d = \lambda / \sin\theta$ 可知,角 θ 的测量误差 $\Delta\theta$ 会引起晶面间距误差 Δd ,其关系为 $\Delta d = -\Delta\theta \lambda \cos\theta / (\sin\theta)^2$ 。 $\Delta\theta$ 为仪器的测量精度,为 0.0025° ,以弧度表示为 0.00004361 , $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 0.1540598 \text{ nm}$,由此得精度为 $\Delta d \approx 0.00050$ 。根据粉末衍射数据,采用最小二乘法,以 $\cos^2\theta / (1/\sin\theta + 1/\theta)$ 为外推函数,计算了 Yb:LuScO₃ 的晶格常数,结果为 $a = 1.0126 \text{ nm}$ 。实验 d 值、理论 d 值如表 1 所示,可以看出两者吻合得比较好。

根据 Debye Scherrer 公式 $d = k\lambda / (\beta \cos\theta)^{1/2}$,估算粒度的大小。 k 为 0.9 附近的常数,一般取 0.89 , λ 为衍射实验中 Cu 靶的入射波长(上面已给出), β 为衍射峰的半峰全宽,单位为弧度, θ 为相对应的衍射角,扣除实验背底,再把 $\text{CuK}\alpha_2$ 线的衍射峰分离出去,计算得到粒度大小约为 50 nm 。

3.2 (1% Yb:LuScO₃) 粉体的荧光光谱和漫反射吸收光谱

937 nm 光激发下的 (1%) Yb:LuScO₃ 纳米粉体的荧光发射光谱如图 2(a) 所示,漫反射吸收光谱如图 2(b) 所示。

从图 2(a) 可见,976 nm 和 1037 nm 处的发射峰强度最强,1085 nm 次之。根据发射光谱和吸收光谱图,可以确定 976 nm 处的吸收峰为零声子线吸收,1085 nm 处的发射峰为 $^2F_{5/2}$ 能级分裂的最低态到基态能级分裂最高态的跃迁(即 Yb^{3+} 能级 $5 \rightarrow 4$ 跃迁),基态能级分裂达到 1029 cm^{-1} (Yb:YAG 的基态分裂仅 785 cm^{-1} [7])。由发射光谱和吸收光谱,确定了 Yb^{3+} 在 LuScO_3 中基态的能级图,如图 3 所示,其中 1085, 1037 nm 的发射峰分别来自于 Yb^{3+} 能级的 $5 \rightarrow 4$ 和 $5 \rightarrow 3$ 跃迁。Yb:LuScO₃ 与 Yb:YAG 相比较,发射峰向长波段移动,且发射峰的间距也增大了,也表明 Yb^{3+} 在 LuScO_3 中的基态能级分裂更大。基态能级分裂增大,使 Yb^{3+} 趋向形成准四态能级,减少了激光下能级的热布局粒子数,从而有利降低激光阈值,

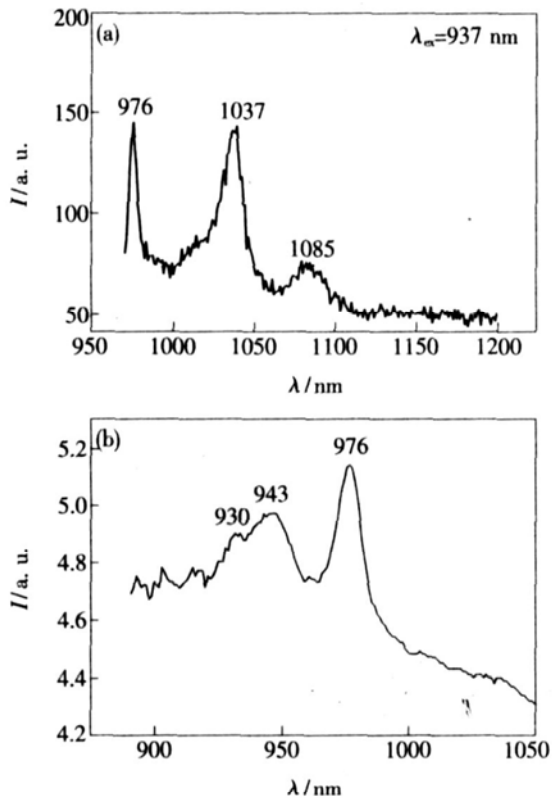


图 2 (a) (1% Yb:LuScO₃) 的荧光发射光谱; (b) 室温下 (1% Yb:LuScO₃) 的漫反射吸收光谱

Fig 2 (a) The emission spectrum of nanometer polycrystalline (1% Yb:LuScO₃); (b) The diffuse reflection absorption spectrum of polycrystalline Yb:LuScO₃.

参 考 文 献:

[1] Laura D DeLoach, Stephen A Payne, Chase L L, *et al* Evaluation of absorption and emission properties of Yb³⁺ doped crystals for laser applications [J]. *Quant Elect*, 1993, **29**(4): 1179-1191.

[2] Baney D M, Rankin G, Chang K W, *et al* Simultaneous blue and green up-conversion lasing in a laser-diode-pumped Pr³⁺/Yb³⁺ doped fluoride fiber laser [J]. *Appl Phys Lett*, 1996, **69**(12): 1662-1664.

[3] Brenier A, Yoshikawa A, Lebbou K, *et al* Growth and spectroscopic properties of Yb³⁺-doped Lu₂Y(BO₃)₃ single crystal [J]. *J. Lum in*, 2007, **126**(2): 547-550.

[4] Yan Chengfeng, Zhao Guangjun, Zhang Lianhan, *et al* A new Yb-doped oxyorthosilicate laser crystal Yb:Gd₂SiD₅ [J]. *Solid State Commun*, 2006, **137**(8): 451-455.

[5] Joint Committee on Powder Diffraction Standards [S]. Card No 73-1691.

[6] Wang Shufen, Gu Feng, Lu Mengkai, *et al* Preparation and characterization of sol-gel derived ZnTeD₃ nanocrystals [J]. *Mater Res Bull*, 2003, **38**(8): 1283-1288.

[7] Knipke W F, Chase L L. Ground-state depleted solid-state laser Principles characteristics and scaling [J]. *Optical & Quant Electron*, 1990, **22**(7): s1-s22.

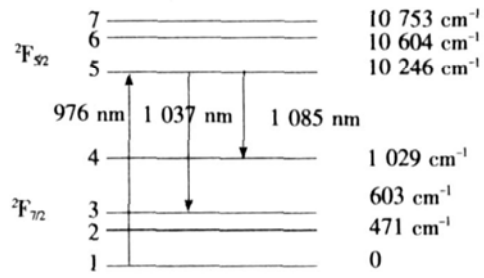


图 3 Yb:LuScO₃ 能级图

Fig 3 Energy level diagram of Yb:LuScO₃ indicating Stark level splitting

提高激光效率。另外, Yb:LuScO₃ 的发射谱带更宽, 有利于超短脉冲输出。

4 结 论

用共沉淀法制备了 Yb:LuScO₃ 的前驱体, 在 1 500 °C 下煅烧获得了粒度为 50 nm 的多晶, 空间群为 Ia $\bar{3}$ 晶格常数为 a = 1.012 6 nm。937 nm 光激发下, 发射峰分别位于 976, 1 037, 1 085 nm 处, 发射带宽很宽。通过室温下的漫反射吸收光谱和发射光谱, 计算基态能级分裂达 1 029 cm⁻¹, 表明 Yb³⁺ 的能级在 LuScO₃ 中的晶场分裂比较大, 可能是潜在的优良激光材料。

Preparation and Luminescence of Nanometer Yb: LuScO₃

DING Li-hua ZHANG Qing-li LU Wen-peng SHAO Shu-fang XIAO Jin YIN Shao-tang

(Laboratory of Crystal Materials, Anhui Institute of Optical and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract Yb³⁺ is a good active ion. It has the simplest level structure, consisting of only two multiplets ²F_{7/2} and ²F_{5/2}, which results in several advantages, such as no excited state absorption, no more up-conversion, and low quantum defect able to reduce the thermal loading. In addition, the longer fluorescence lifetime (about 1 ms) is propitious to store energy and the broad emission band allows the generation of high power laser pulse. But Yb³⁺ can only operate in a quasi-three level scheme. The terminal state of laser emission is very close to ground state, which results in high thermal population of the laser terminal state and strong re-absorption at the emission wavelengths, and high laser pumping threshold. In order to limit thermal population of the terminal level, a relatively strong crystal field, increasing the Stark-splitting of the Yb³⁺ ground manifold as large as possible is expected. In our experiment, we discover that Yb³⁺ has bigger stronger Stark-splitting in the crystalline field of LuScO₃. We take ammonia as precipitator, Yb₂O₃, Sc₂O₃ and Lu₂O₃ as starting materials to prepare Yb: LuScO₃ precursor by co-precipitation method. We obtained Yb: LuScO₃ nano-polycrystalline powders by sintering the precursor at 1500 °C. X-ray powder diffraction indicated that the polycrystalline Yb: LuScO₃ belongs to the cubic phase, space group Ia $\bar{3}$. Its lattice parameter *a* is 1.0126 nm, calculated by the least square method, and its size is about 50 nm. When excited at 937 nm, the strongest emission peaks of Yb: LuScO₃ are at 976 nm and 1037 nm, the weaker peak at 1085 nm. According to its emission and absorption spectra, the energy structure of Yb³⁺ is determined. The overall splitting value of ²F_{7/2} is 1029 cm⁻¹, which is larger than 785 cm⁻¹ of Yb: YAG. By comparison to emission spectrum with Yb: YAG, the emission peaks move to longer wavelength and the emission spectrum band is very wide, which advantages to decrease laser threshold and improves laser efficiency. In addition, the broader emission band of Yb: LuScO₃ is propitious to ultra-short pulses output.

Key words LuScO₃; co-precipitation method; luminescence; nano-polycrystalline powder