

氧化铽磁光材料及应用

周 鼎, 祁华贝, 李艳华, 徐仕琦, 申 慧, 徐家跃

(上海应用技术大学材料科学与工程学院, 上海 201418)

摘 要: 高 Verdet 常数、大尺寸的磁光材料是发展高性能光隔离器的核心光学元件, 能够促进光隔离系统向集成化、小型化方向发展。氧化铽(Tb_2O_3)在 500~1 500 nm 波长范围内无吸收峰, 其 Verdet 常数是铽镓石榴石单晶($\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, TGG)的 3.5 倍以上。由于氧化铽在 1 550 °C 至熔点温度区间存在多级相变, 使得通过熔体法生长氧化铽单晶十分困难。本文综述了氧化铽单晶和陶瓷制备的发展历史、工艺过程和制备难点, 对纳米晶无压氢气烧结制备氧化铽陶瓷进行了概述, 涉及钇稳定氧化铽、镨稳定氧化铽及氧化锆和氧化钬掺杂氧化铽陶瓷等, 并展望了 NC-PLSH 技术在制备氧化铽材料方面的优势。

关键词: 氧化铽; 光学性能; 磁光隔离; 研究进展

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-1149-08

网络出版时间: 2024-02-05



1 磁光材料概述

磁光材料是一类具有磁致旋光效应的光功能材料, 是光与磁场发生相互作用的媒介^[1-2]。磁光材料的性能取决于光学质量、体块尺寸以及在工作波长下的 Verdet 常数大小^[3]。随着光纤激光器和半导体激光器在高能激光和光通讯领域的发展, 对于大功率、高脉冲能量激光, 反射噪声对系统的稳定性影响越来越大^[4]。为稳定激光输出以及避免反向光对激光器造成的损伤, 开发高性能光隔离器尤为重要。光隔离器也称 Faraday 旋转器, 其主要构成为起偏器、检偏器、磁光介质和磁场发生器, 其原理是利用 Faraday 效应使偏振光来回 2 次通过磁光介质时偏振面发生 90° 的旋转, 以达到隔离反射光的目的。随着激光输出功率从千瓦级提高至太瓦级, 对高 Verdet 常数和大尺寸磁光材料的需求越来越高^[5-10]。

1958 年, 美国 Bell 实验室 Dillon 等^[11]采用助熔剂法成功生长出 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) 单晶, 并报道了该单晶材料在红外波段的 Faraday 旋转和光吸收特性。由于它在近红外-中红外波段优异的综合性能, 受到

极大关注。各国科学家先后采用助熔剂法^[12]、加速坩埚旋转法^[13]、浮动区熔法^[14]、液相外延法^[15]、脉冲激光沉积^[16]等多种方法生长 YIG 晶体。但是, 由于 YIG 晶体为非一致熔融合合物, 且组分较复杂, YIG 体块单晶的尺寸和光学质量一直没有实现大的突破。近期, 文献[17-18]通过改进的助熔剂-坩埚下降法成功生长出了直径达 20 mm 的 YIG 单晶, 其中厚度为 0.5 mm 的 YIG 单晶样品在 1 200~2 500 nm 的透过率超过 75%, 吸收系数为 1.55 cm^{-1} 。相较 YIG 单晶生长, 烧结 YIG 陶瓷有效规避了非一致熔融的制备问题, 但控制 Fe^{3+} 的价态以获得高性能 YIG 陶瓷是一项挑战。2018 年, 日本科学家^[19]报道了采用氧气气氛预烧、氧气-氩气真空烧结制备了 2 inch 高质量的 YIG 陶瓷, 并通过 Bi^{3+} 和 Ce^{3+} 等离子掺杂提升磁光性能, 将 Faraday 旋转角提升了约 1 个数量级^[20-22]。

在可见光至近红外波段, TGG 单晶是目前商用最广泛的磁光材料。 $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (TGG) 单晶具有高透过率和较低的吸收系数(约 $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), 在 633 nm 波长处的 Verdet 常数为 $134 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 但其在生长过程中会出现 Ga_2O_3 挥发, 限制了大尺寸晶体的制

收稿日期: 2023-08-31。 修订日期: 2023-11-15。

基金项目: 国家自然科学基金(52172121); 上海应用技术大学协同创新基金(XTCX2023-08)。

第一作者: 周 鼎(1982—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 徐家跃(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-08-31. Revised date: 2023-11-15.

First author: ZHOU Ding (1982—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: dzhou@sit.edu.cn

Correspondent author: XU Jiayue (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xujiayue@sit.edu.cn

备。中国电子科技集团公司第二十六研究所龙勇^[8]改进温场,选用富 Ga_2O_3 配比原料成功生长了 $\phi 53\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ 大尺寸 TGG 单晶。中国科学院安徽光学精密机械研究成功生长了 $\phi 95\text{ mm} \times 70\text{ mm}$ 的大尺寸 TGG 单晶^[10]。高质量、大口径的 TGG 单晶契合大功率激光系统对大通光孔、低热效应的需求。

TGG 陶瓷可在远低于熔点温度下实现透明化,低的烧结温度有效降低了镓挥发。日本神岛化学公司^[23]通过注浆成型及真空烧结制备尺寸为 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 10\text{ mm}$,晶粒尺寸大小均匀,所制备的 TGG 陶瓷在 $1\,064\text{ nm}$ 处的透过率及散射损耗与商用 TGG 单晶基本一致。 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TAG)的 Verdet 常数在 633 nm 波段约为 $180\text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,是 TGG 的 1.3 倍,在高功率激光隔离器上体现出明显的优势。然而, TAG 是非一致熔融化合物,熔体法生长高质量单晶存在困难,研究人员^[24–25]通过掺杂 Sc 替换 TAG 八面体中部分 Al 原子格位,成功生长了 TSAG 晶体,但其在生长过程中易受到组分偏析和热应力积累导致晶体开裂。从 TAG 的非一致熔融特性来说,通过烧结途径制备 TAG 透明陶瓷是可能的选项。戴佳卫等^[26–27]研究对比了固相反应烧结和化学沉淀对 TAG 粉体质量的影响,研究发现,掺杂 Ce^{3+} 、 Pr^{3+}

和 Ho^{3+} 等稀土离子可以提升 TAG 陶瓷的 Verdet 常数,但掺杂稀土顺磁性离子影响晶体场及磁场下造成的能级劈裂和电子跃迁等理论分析还需深入研究。

对于铽基石榴石结构,铽离子含量占据阳离子格位为 37.5%,限制了 Verdet 常数的提升。为了获得磁光性能更好的材料,提高 Tb^{3+} 在阳离子中的占比是最有效途径。 Tb_2O_3 晶体结构中 Tb^{3+} 含量更高,其 Verdet 常数在可见光至近红外波段是 TGG 材料的 3.5 倍以上,是制备高性能光隔离器的核心候选材料之一。

图 1 是以 $(\text{Tb}_{0.6}\text{Y}_{0.4})_2\text{O}_3$ (TYO)为磁光介质搭建的光隔离器与商业 TGG 光隔离器及 Faraday 旋转材料特性比较^[28]。图 1a 展示了选用 TYO 磁光介质搭建的隔离器体积相比较 TGG 隔离器尺寸缩减 50%以上。如图 1b 所示,使偏振面旋转 45° 角的 TGG 单晶长度为 20 mm 时,所需的 TYO 和 Tb_2O_3 陶瓷长度将缩短至 8.0 mm 和 5.1 mm ,相应的磁场强度可减少 50%以上。磁光材料的 Verdet 常数越大,所需磁光介质尺寸越小,系统对外部施加的磁场越小,越有利于磁光隔离器以及光学系统向集成化、小型化方向发展。

(1) $\phi 36\text{ mm} \times L 74\text{ mm}$ (2) $\phi 25\text{ mm} \times L 68\text{ mm}$



(a)

Material	TGG single crystal	TYO (Tb-60%) ceramics	Tb_2O_3 ceramics
Length of media for 45 deg. Rotation	20.0 mm	8.0 mm	5.1 mm
Normalized ratio of magnet volume	100%	49%	<35%

(b)

图 1 (a)使用 TYO (Tb-60%)陶瓷的光隔离器实物图与商用 TGG 光隔离器比较; (b)各种磁光材料性能比较^[28]

Fig. 1 (a) Prototype of optical isolator using TYO (Tb-60%) ceramic in comparison with commercial TGG optical isolator; (b) Comparison of features of each magneto-optical medium^[28]

2 氧化铽磁光晶体

Tb_2O_3 材料具有超高熔点(约 $2\,400\text{ }^\circ\text{C}$),且存在多级可逆相变,如 $1\,550\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的立方相和单斜相、 $2\,160\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的单斜相和六方相以及 $2\,370\text{ }^\circ\text{C}$ 附近

的立方相和六方相之间的转变,使得难以通过熔体法生长完整、高质量 Tb_2O_3 单晶。此外, Tb_2O_3 在空气中加热易被氧化为 Tb^{4+} ,加剧吸收影响材料的热光性能并且会降低材料的 Verdet 常数。2015 年,法国国家研究中心 Veber 等^[29]用 $\text{Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ 做助溶

剂, 在远低于相变温度(1 550 °C)以下, 成功生长出 Tb_2O_3 单晶, 尺寸为 5 mm×5 mm×1.2 mm。所得 Tb_2O_3 单晶的 Verdet 常数在 633 nm 下为 $476 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 是商用 TGG 单晶的 3.55 倍。 Tb_2O_3 晶体的超高 Verdet 常数在 Faraday 隔离器的应用端展现出巨大应用前景。日本精细陶瓷研究中心 Ikesue 等^[28]使用光学浮区法生长 $(\text{Tb}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{O}_3$ 晶体, 其策略是添加 50%(摩尔分数) Y_2O_3 抑制 Tb_2O_3 在降温阶段相结构变化。然而晶体质量不高, 通过偏光显微镜可以观察到孔洞、裂纹、双折射和夹杂物。测得 5 mm 样品的插入损耗和消光比分别为 2.57 dB 和 10.6 dB, 表明所得晶体具有很高的光学损耗。此外, 胡章贵等^[30]采用激光浮区法, 通过控制激光器的功率调控温场, 成功生长了口径为 5 mm 的 TbYO_3 单晶。但在高温生长过程中, 陶瓷多晶料棒中的空气不仅会造成单晶中含有气泡包裹物, 而且会将 Tb^{3+} 氧化成 Tb^{4+} , 降低了材料的 Verdet 常数。上述单晶生长的研究表明, 很难通过传统的熔体法生长大尺寸 Tb_2O_3 单晶。由于 Tb_2O_3 材料高熔点和多级相变的特性, 透明陶瓷技术为 Tb_2O_3 体块材料的制备带来了希望。

3 氧化铽透明陶瓷

3.1 钇稳定氧化铽透明陶瓷

透明陶瓷的烧结温度通常是其熔点的 60%~80%。由于不需要熔融, 通过陶瓷制备工艺有效地避免了氧化铽在 2 160、2 370 °C 2 个高温相变点。然而, 制备块状不裂的 Tb_2O_3 透明陶瓷仍需规避 1 550 °C 的低温相变。该温度发生的立方相与单斜相之间的可逆相变, 将导致 Tb_2O_3 陶瓷在降温阶段碎裂甚至粉化, 很难采用常规的方法低温烧结获得 Tb_2O_3 透明陶瓷^[31]。

2016 年, Snetkov 等^[32]率先报道了不同氧化钇含量掺杂的 Tb_2O_3 陶瓷。采用高温自蔓延法合成粉体, 并通过热压法烧结透明陶瓷。但是, 所制备的陶瓷样品表面发黑, 可能是热压渗碳所致。陶瓷样品的 Verdet 常数随着钇含量的增加呈线性增加, 无掺杂的 Tb_2O_3 陶瓷的 Verdet 常数在 500~1 500 nm 波段是 TGG 单晶的 3.5 倍以上。2017 年, Ikesue 等^[33]添加微量的 ZrO_2 为烧结助剂, 通过固相反应真空烧结法成功制备了光学级的 $(\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3$ 透明陶瓷。样品陶瓷从 500~1 400 nm 的直线透过率接近 80%, 8 mm 厚的 $(\text{Tb}_{0.6}\text{Y}_{0.4})_2\text{O}_3$ 陶瓷样品的插入损耗和消光比分别为 0.04 dB 和 42.00 dB, 展现了良好的应用前景。

透明陶瓷的制备对粉体纯度、颗粒粒径大小及均匀度要求极高, 粉体的烧结活性决定了陶瓷光学质量。高温自蔓延烧结法可能会造成粉体比表面积下降, 影响陶瓷的烧结活性^[34]; 固相球磨法所得粉体非纳米级, 通常需要加入烧结助剂促进烧结。从粉体烧结活性角度考虑, 共沉淀法合成的粉体颗粒尺寸均匀且一般为纳米级, 有利于降低陶瓷的烧结温度。由于 Tb_2O_3 中铽离子极易氧化的原因, 通过无压氢气处理和真空烧结制备氧化铽陶瓷是一个可行选项。此外, 纳米晶无压氢气烧结(NC-PLSH)技术已在镱基透明陶瓷中得到了验证, 由于氢原子小、还原性强等特性, 在陶瓷素坯烧结过程中能有效引入氧空位提升物质输运, 促进烧结进程^[35-38]。

2019 年, 文献[39]以 Y_2O_3 为相稳定剂, 采用湿化学共沉淀法结合无压氢气烧结技术制备了 $(\text{Tb}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{O}_3$ (YST)透明陶瓷, 在未添加烧结助剂和使用热等静压的情况下, 成功稳定了 Tb_2O_3 陶瓷的相结构, 所测的 Verdet 常数在 633 nm 为 $220 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 是商业 TGG 单晶的 1.64 倍, 所制备的陶瓷透过率以及外观照片如图 2 所示, 陶瓷样品在 1 400 nm 波长处最高透过率为 71.9%, 陶瓷样品的光学质量、磁光性能仍有待提高。

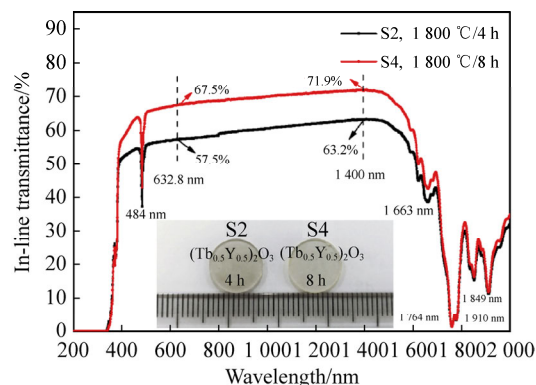


图 2 YST 透明陶瓷的透过率曲线以及陶瓷照片
Fig. 2 In-line transmittance curves and photograph of YST transparent ceramics

为开发更高 Verdet 常数、高透明性的 YST 陶瓷, 最有效直接的方法就是进一步提高材料组分中铽的含量。通过添加少量烧结助剂、减少相稳定剂 Y_2O_3 的含量从而提高铽含量来平衡相变温度和 YST 陶瓷的烧结驱动力是一种有效策略。如图 3a 所示, Y^{3+} 、 Tb^{3+} 和 La^{3+} 的半径分别为 0.089、0.092 nm 和 0.106 nm。相较之下, Y^{3+} 与 Tb^{3+} 的半径差为只有 3%, 这使得 Y^{3+} 进入 Tb_2O_3 晶格引起的畸变很小。此外,

Y_2O_3 的相结构非常稳定, 在烧结过程中无相变。而 La^{3+} 的半径和 Tb^{3+} 相差超过 15%, 当 La_2O_3 作为烧结助剂, 可以引入更多的点缺陷, 加速物质输运过程、有效排除气孔。图 3b 为通过 NC-PLSH 技术制备的 $\phi 20\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 和 $\phi 30\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 大尺寸 $(\text{Tb}_{0.8}\text{Y}_{0.16}\text{La}_{0.04})_2\text{O}_3$ 陶瓷, 该样品透过率为 $73.3\% @ 1\,400\text{ nm}$ 、Verdet 常数为 $352\text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} @ 633\text{ nm}$, 相较于 50% 铽含量的 YST 陶瓷 Verdet 常数提高了 60%, 是 TGG 商业单晶的 2.63 倍, 有望装配高性能磁光隔离器^[40–41]。

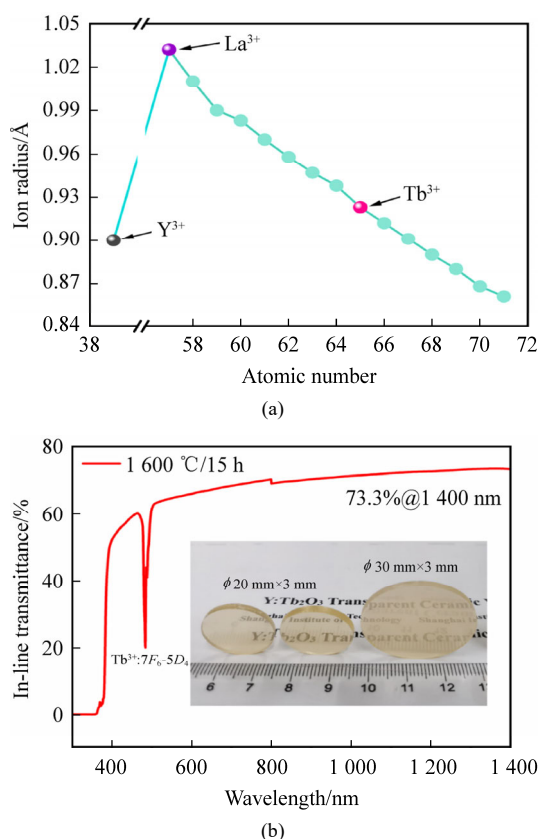


图 3 (a)三价稀土离子的元素半径; (b)大尺寸 YST 陶瓷的透过率曲线及样品照片^[40]

Fig. 3 (a) Element radius of trivalent rare earth ions; (b) In-line transmittance curve and photograph of large dimension YST transparent ceramics^[40]

3.2 镱稳定氧化铽透明陶瓷

Lu_2O_3 与 Tb_2O_3 有着相似的晶体结构, 其摩尔质量与 Tb_2O_3 更为接近。此外, 镱离子与铽离子均为镧系元素, 有着相似的核外电子排布。相较于钇离子, 镱离子半径和原子质量与铽更为接近, 可与 Tb_2O_3 形成连续固溶体^[41]。2020 年, 章健等^[42]采用 Lu_2O_3 作为相稳定剂, 在稳定 Tb_2O_3 相结构基础上可减少材料热导率下降。该课题组采用真空烧结和

热等静压后处理成功制备出一系列 $(\text{Tb}_x\text{Lu}_{1-x})_2\text{O}_3$ 陶瓷, 实验结果表明 Lu_2O_3 能够较好地稳定 Tb_2O_3 的相结构, 所制备的陶瓷在 $800 \sim 1\,400\text{ nm}$ 波段最高透过率接近 80%, 3 mm 厚的大尺寸陶瓷样品依然有着不错的透明性。

为了进一步提升磁光性能, 文献[43]通过相稳定剂、烧结助剂的组分优化, 将铽含量从 50% 的提升到 80%, 并通过 NC-PLSH 技术成功制备了 $(\text{Tb}_{0.8}\text{Lu}_{0.16}\text{La}_{0.04})_2\text{O}_3$ 陶瓷如图 4a 所示, 样品的直线透过率在可见光至近红外波段的透过率均超过 75%, 在 633 nm 和 1 064 nm 波长处分别为 76.61% 和 79.1%。陶瓷样品在可见光段透过率略低的原因主要是由于陶瓷内部微气孔的存在造成的瑞利散射。图 4b 为透过陶瓷样品观察距离 100 m 远处的景观依旧清晰可见, 进一步证明该陶瓷具有良好的光学质量。图 4c 为氢气烧结获得的不同尺寸的陶瓷样品, 最大圆片陶瓷直径为 32 mm, 最小的陶瓷孔径为 5 mm。小口径 $\phi 5\text{ mm}$ 的磁光介质在集成化光隔离系统中有重要应用, 口径超过 $\phi 32\text{ mm}$ 的氧化铽磁光透明陶瓷有望用于高能激光物理等大科学装置。

3.3 氧化镧和氧化锆掺杂氧化铽透明陶瓷

掺杂 Y_2O_3 或 Lu_2O_3 作为相稳定剂, 可与 Tb_2O_3 形成固溶体从而稳定氧化铽的相结构。随着 Y_2O_3 或 Lu_2O_3 引入, 造成 Tb^{3+} 含量降低, 削弱了磁光性能。文献[40,43]分别采用 Y_2O_3 、 Lu_2O_3 作相稳定剂, 成功制备了 Tb 含量达到 80% 的 Tb_2O_3 透明陶瓷, 测得在 633 nm 波长处的 Verdet 常数为 $350\text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。为了制备性能更好的磁光材料, 国内外研究人员尝试通过添加烧结助剂、提高粉体的烧结活性, 制备无稀土掺杂的 Tb_2O_3 透明陶瓷。 ZrO_2 是一种性能优异的烧结助剂, 在烧结过程中可抑制晶粒长大^[44–45]。李江等^[46]引入 ZrOCl_2 为锆源, 使用化学共沉淀法合成粉体, 结合真空烧结和热等静压处理, 成功获得了 $\text{Zr}:\text{Tb}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷。敬畏等^[34]在没有使用相稳定剂和烧结助剂的情况下, 通过喷雾共沉淀合成高烧结活性的粉体, 在氢气气氛下 $1\,520\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结获得了纯 Tb_2O_3 透明陶瓷, 测得 633 nm 波长处的 Verdet 常数为 $466.3\text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。祁华贝^[41]等采用 ZrO_2 和 La_2O_3 作为复合烧结助剂, 通过 NC-PLSH 技术成功制备了氧化铽透明陶瓷, 如图 5 所示, 3% $\text{ZrO}_2 + 2\%$ La_2O_3 含量掺杂的 Tb_2O_3 陶瓷透明性最佳, 在 1 400 nm 波长处的直线透过率为 77%。测得样品在 633 nm 波长处的 Verdet 常数为 $432\text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 接近纯 Tb_2O_3 的磁光 Verdet 常数。

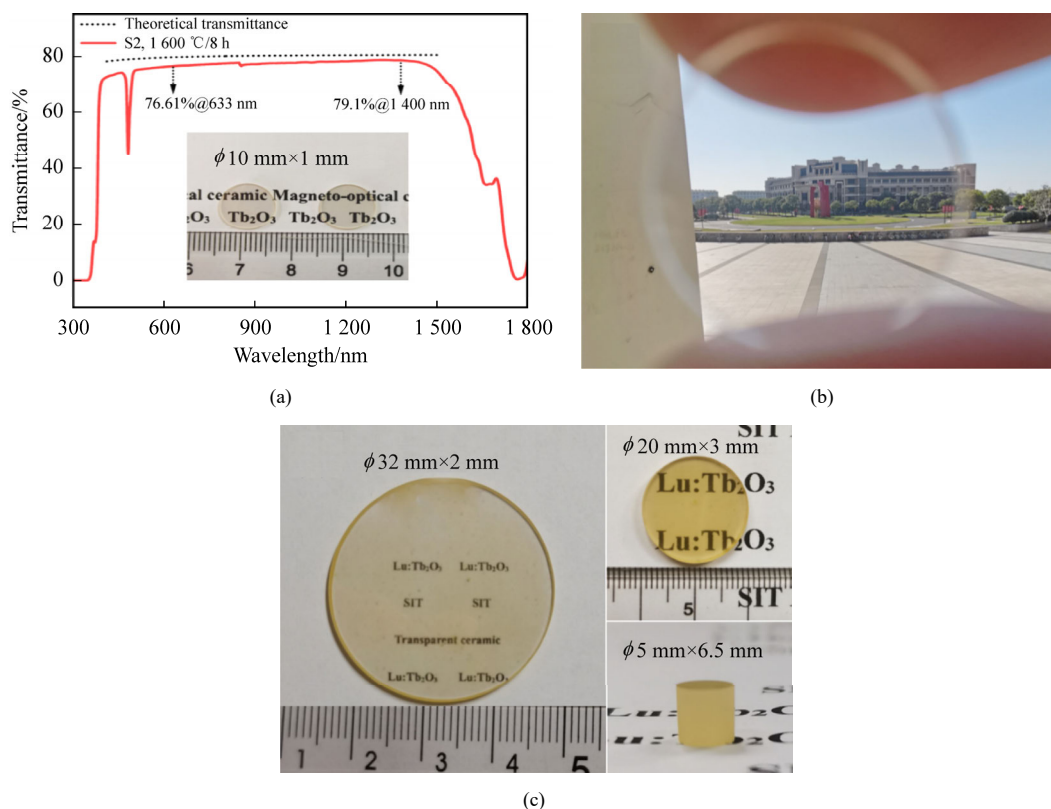


图 4 (a) $(\text{Tb}_{0.8}\text{Lu}_{0.16}\text{La}_{0.04})_2\text{O}_3$ 陶瓷透过率曲线; (b) 透过陶瓷的观察外部视野; (c) 不同尺寸的大口径陶瓷外观^[43]

Fig. 4 (a) In-line transmittance of $(\text{Tb}_{0.8}\text{Lu}_{0.16}\text{La}_{0.04})_2\text{O}_3$ ceramics; (b) outside view seen through this ceramic (outside building is about 100 m); (c) Appearance of large-scaled ceramics having various sizes^[43]

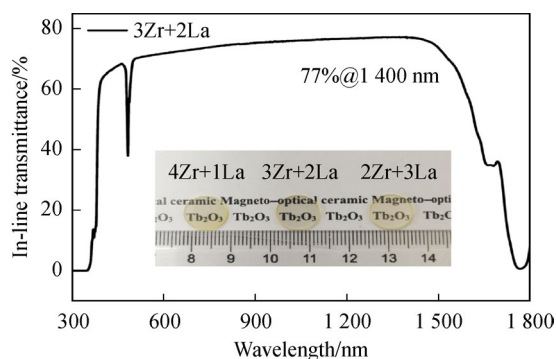


图 5 镧锆复合烧结助剂制备的氧化铽陶瓷样品照片及透过率曲线^[41]

Fig. 5 Photograph and transmittance curve of La-Zr doped Tb_2O_3 ceramics^[41]

4 总结与展望

在可见光波段至近红外波段, 氧化铽具有超高的磁光 Verdet 常数, 是制备高性能、小型化光隔离器的核心材料之一。然而, Tb_2O_3 从室温到熔点温度区间存在立方相、单斜相和六方相的多级相变会造成材料结构坍塌, 无法获得块状不裂(碎)的体块材料。本文概述并总结了氧化铽单晶和透明陶瓷的制备方法、工艺过程以及制备难点。氧化铽单晶通

常采用助溶剂法、光学浮区法生长, 但晶体尺寸、光学质量以及制备效率均很难提升到应用层面。相较于单晶生长, 透明陶瓷路径为制备块状不裂氧化铽陶瓷提供了可能。为了获得大尺寸、高光学质量的氧化铽磁光材料, 本文提出了 NC-PLSH 技术制备氧化铽磁光透明陶瓷的方案, 展望如下:

1) 粉体的烧结活性(包括纯度、颗粒粒径大小、均匀性)是制备高光学质量氧化铽透明陶瓷的关键因素, 进一步探索湿化学共沉淀工艺, 精确控制纳米粉体微观形貌和质量是研究重点;

2) 从陶瓷成型方面考虑, 湿法成型易于获得均匀好、气孔连通的陶瓷素坯, 有利于制备大尺寸、高质量的氧化铽透明陶瓷;

3) 热等静压烧结技术是有效的排除微气孔的手段。使用无压氢气烧结技术可有效保证铽离子维持+3 价态, 结合热等静压后处理有望获得光学级的氧化铽磁光陶瓷;

4) 为满足大功率激光装置的需求, 评估氧化铽陶瓷在高能激光应用中的热效应, 如热退偏、热透镜效应以及所采取的热补偿技术, 对高性能磁光隔离器的开发至关重要。

参考文献:

- [1] 李江, 戴佳卫, 潘裕柏. 磁光透明陶瓷的研究进展[J]. 无机材料学报, 2018, 33(1): 1–8.
LI Jiang, DAI Jiawei, PAN Yubai. J Inorg Mater, 2018, 33(1): 1–8.
- [2] ZHANG L, HU D, SNETKOV I L, et al. A review on magneto-optical ceramics for Faraday isolators[J]. J Adv Ceram, 2023, 12(5): 873–915.
- [3] 郝元凯, 辛显辉, 刘蕾, 等. 高质量 $\text{Tb}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ 磁光晶体的生长及性能[J]. 发光学报, 2022, 43(7): 1070–1077.
HAO Yuankai, XIN Xianhui, LIU Lei, et al. Chin J Lumin, 2022, 43(7): 1070–1077.
- [4] 吴振, 李慧芳, 张中喆, 等. 面向磁光应用的 CeF_3 晶体生长与性能表征[J]. 无机材料学报, 2023, 38(3): 296–302.
WU Zhen, LI Huifang, ZHANG Zhonghan, et al. J Inorg Mater, 2023, 38(3): 296–302.
- [5] MIRONOV E, ZHELEZNOV D, STAROBOR A, et al. Large-aperture Faraday isolator based on a terbium gallium garnet crystal[J]. Opt Lett, 2015, 40(12): 2794–2797.
- [6] VON GRAFENSTEIN L, BOCK M, UEBERSCHAEFER D, et al. 5 μm few-cycle pulses with multi-gigawatt peak power at a 1 kHz repetition rate[J]. Opt Lett, 2017, 42(19): 3796–3799.
- [7] 李晋闽. 高功率全固态激光器研究及应用[J]. 红外与激光工程, 2007, 36(增刊1): 1–3.
LI Jinmin. Infrared Laser Eng, 2007, 36(Suppl 1): 1–3.
- [8] 龙勇, 石自彬, 丁雨潼, 等. 大尺寸TGG晶体生长与性能研究[J]. 压电与声光, 2016, 38(3): 433–436.
LONG Yong, SHI Zibin, DING Yuchong, et al. Piezoelectr Acoust, 2016, 38(3): 433–436.
- [9] 王占亮. 光学浮区法 GdFeO_3 晶体的制备及表征[D]. 山东: 山东建筑大学, 2012.
Wang Zhanliang. Optical floating zone method preparation and characterization of GdFeO_3 single crystal[D]. Shangdong: Shangdong Jianzhu University, 2012.
- [10] 张昊天, 樊仁勤, 张庆礼, 等. 磁光晶体的研究进展及应用[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(2): 346–352.
ZHANG Haotian, DOU Renqin, ZHANG Qingli, et al. J Synth Cryst, 2020, 49(2): 346–352.
- [11] DILLON J F Jr. Optical properties of several ferrimagnetic garnets[J]. J Appl Phys, 1958, 29(3): 539–541.
- [12] YANG X M, LAN J H, WEI Z T, et al. High quality and large size yttrium iron garnet crystal grown by top seeded solution growth technique[J]. J Inorg Mater, 2023, 38(3): 322.
- [13] TOLKSDORF W. Growth of magnetic garnet single crystals from high temperature solution[J]. J Cryst Growth, 1977, 42: 275–283.
- [14] KIMURA S, SHINDO I. Single crystal growth of YIG by the floating zone method[J]. J Cryst Growth, 1977, 41(2): 192–198.
- [15] 王昂. YIG单晶液相外延生长设备及生长研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2020.
Wang Ang. Study on the YIG crystal growth and liquid phase epitaxy Equipment[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2020.
- [16] 张雨薇. 脉冲激光沉积多层铁石榴石磁光薄膜微观组织与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
ZHANG Yuwei. Microstructures and properties of multilayer iron garnet magneto-optical film by pulsed laser deposition[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [17] FANG Y T, SHEN H, MA Y D, et al. Growth, optical dispersion and magnetic behavior of Dy^{3+} doped yttrium iron garnet crystals[J]. J Rare Earths, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.07.025>
- [18] JIANG Y S, SHEN H, XU J Y, et al. Large size rare earth iron garnet single crystals grown by the flux-Bridgman method[J]. J Rare Earths, 2021, 39(12): 1547–1553.
- [19] IKESUE A, AUNG Y L. Development of optical grade polycrystalline YIG ceramics for faraday rotator[J]. 2018, 101(11): 5120–5126.
- [20] IKESUE A, AUNG Y L, YASUHARA R, et al. Giant Faraday rotation in heavily ce-doped YIG bulk ceramics[J]. J Euro Ceram Soc, 2020, 40(15): 6073–6078.
- [21] TAO J W, ZOU S, HE D H, et al. Fabrication and characteristics of Ce-doped $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ceramics by hot-press sintering with oxygen/nitrogen atmosphere[J]. J Am Ceram Soc, 2023, 106(1): 381–388.
- [22] 邹顺, 何夕云, 曾霞, 等. 掺铋铁石榴石磁光陶瓷的热压烧结及其性能研究[J]. 无机材料学报, 2022, 37(7): 773–779.
ZOU S, HE X Y, ZENG X, et al. J Inorg Mater, 2022, 37(7): 773–779.
- [23] YOSHIDA H, TSUBAKIMOTO K, FUJIMOTO Y, et al. Optical properties and Faraday effect of ceramic terbium gallium garnet for a room temperature Faraday rotator[J]. 2011, 19(16): 15181–15187.
- [24] YOSHIKAWA A, KAGAMITANI Y, PAWLAK D, et al. Czochralski growth of $\text{Tb}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ single crystal for Faraday rotator[J]. Mater Res Bull, 2002, 37(1): 1–10.
- [25] PAWLAK D A, KAGAMITANI Y, YOSHIKAWA A, et al. Growth of Tb–Sc–Al garnet single crystals by the micro-pulling down method[J]. J Cryst Growth 2001, 226(2-3): 341–347.
- [26] 戴佳卫. 铋铝石榴石($\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)基磁光透明陶瓷的制备与性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
DAI Jiawei. Preparation and properties of ($\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) magneto-optic transparent ceramics[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [27] DAI J W, PAN Y B, XIE T F, et al. A novel ($\text{Tb}_{0.995}\text{Ho}_{0.005}$) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ magneto-optical ceramic with high transparency and Verdet constant[J]. Scr Mater, 2018, 150: 160–163.
- [28] IKESUE A, AUNG Y L, MAKIKAWA S, et al. Total performance of magneto-optical ceramics with a bixbyite structure[J]. Mater, 2019, 12(3): 421.
- [29] VEBER P, VELÁZQUEZ M, GADRET G, et al. Flux growth at 1230 °C of cubic Tb_2O_3 single crystals and characterization of their optical and magnetic properties[J]. CrystEngComm, 2015, 17(3): 492–497.
- [30] 赵鹏, 仵嘉玲, 夏聪, 等. 激光浮区法生长 TbYO_3 晶体[J]. 人工晶体学报, 2023, 52(10): 1758–1765.
ZHAO Peng, WU Jialing, XIA Cong, et al. J Synth Cryst, 2023, 52(10):

- 1758–1765.
- [31] ZHANG J Y, CHEN H T, WANG J P, et al. Phase transformation process of Tb_2O_3 at elevated temperature[J]. *Scr Mater*, 2019, 171: 108–111.
- [32] SNETKOV I L, PERMIN D A, BALABANOV S S, et al. Wavelength dependence of Verdet constant of Tb^{3+} : Y_2O_3 ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 108(16):161905.
- [33] IKESUE A, AUNG Y L, MAKIKAWA S, et al. Polycrystalline $(\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3$ faraday rotator[J]. *Opt Lett*, 2017, 42(21): 4399–4401.
- [34] WANG Y, JING W, LI W, et al. WANG Y Z, JING W, LI W W, et al. Synthesis of highly sinterable Tb_2O_3 powders by spray coprecipitation for transparent ceramics: The influence of ammonium hydrogen carbonate to metal ions molar ratio[J]. *Opt Mater*, 2022, 132: 112795.
- [35] SNETKOV I L, ZHOU D, YAKOVLEV A I, et al. Laser generation on Yb: LuAG ceramics produced by nanocrystalline pressure-less sintering in H_2 [J]. *Laser Phys Lett*, 2018, 15(3): 035801.
- [36] WANG R F, SHI Y, XIE J J, et al. Effect of agglomeration state of starting powder on fabrication of Tm, Ho co-doped LuAG transparent ceramics[J]. *Opt Mater*, 2020, 103: 109883.
- [37] ZHOU D, QI H B, ZHOU B, et al. Mixed precipitants derived nanocrystalline powders and RE doped LuAG transparent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(17): 24788–24792.
- [38] ZHOU D, REN Y Y, XU J Y, et al. Fine grained Nd^{3+} : Lu_2O_3 transparent ceramic with enhanced photoluminescence[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(8): 2035–2039.
- [39] YANG M Q, ZHOU D, XU J Y, et al. Fabrication and magneto-optical property of yttria stabilized Tb_2O_3 transparent ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(15): 5005–5009.
- [40] ZHOU D, QI H B, WANG T, et al. Effect of La_2O_3 on the microstructure and optical performance of $(\text{Tb}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(3): 4695–4700.
- [41] 祁华贝. 高费尔德常数氧化铽陶瓷相结构控制与磁光性能研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2023.
- QI Huabei. Phase transformation and magneto-optical properties of Tb_2O_3 ceramics with high Verdet constant[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2023.
- [42] ZHANG J Y, CHEN H T, WANG J P, et al. Preparation of $(\text{Tb}_{1-x}\text{Lu}_x)_2\text{O}_3$ transparent ceramics by solid solution for magneto-optical application[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(4): 2818–2825.
- [43] QI H B, ZHOU D, LI X H, et al. Fabrication of 4 at.% La^{3+} ion doped $(\text{Tb}_x\text{Lu}_{0.96-x})_2\text{O}_3$ transparent ceramics by using NC-PLSH technology and characterisation of their magneto-optical properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(3): 1156–1160.
- [44] CHEN J, LIN H, HAO D M, et al. Exaggerated grain growth caused by ZrO_2 -doping and its effect on the optical properties of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics[J]. *Scr Mater*, 2019, 162: 82–85.
- [45] CHEN J, TANG Y R, CHEN C, et al. Roles of zirconia-doping in the sintering process of high quality $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ magneto-optic ceramics[J]. *Scr Mater*, 2020, 176: 83–87.
- [46] HU D J, LI X Y, ZHANG L X, et al. Terbium (III) oxide (Tb_2O_3) transparent ceramics by two-step sintering from precipitated powder[J]. *Magnetochemistry*, 2022, 8(7): 73.

Terbium Oxide Magneto-Optical Materials and Applications

ZHOU Ding, QI Huabei, LI Yanhua, XU Shiqi, SHEN Hui, XU Jiayue

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Extended Abstract

With recent development of solid-state lasers, especially high-power fiber lasers in intelligent manufacturing, scientific research and the other fields are increasingly widespread. Eliminating the reflected light to protect the optical path system and stabilize the laser output becomes a critical issue. Magneto-optical materials with a high Verdet constant and a large size are an essential optical element for developing high-performance optical isolators, which can significantly shorten the length of magneto-optical medium, thus enabling the development of integrated and miniaturized optical isolators. Terbium (III) oxide has no absorption peak in the range 500–1 500 nm and its Verdet constant is 3.5 times greater than that of commercial terbium gallium garnet single crystals. Magneto-optical transparent ceramics are a new inorganic transparent optical functional material, and its optical transparency comparable to that of single crystals and glasses, and it has the advantages of adjustable composition and structure of polycrystalline ceramics.

Tb_2O_3 is considered as a promising candidate medium for magneto-optical isolators due to its superior magneto-optical properties. However, challenges in the preparation are the oxidation of trivalent terbium oxide powder in air, and the reversible phase transition at 1 600 °C, 2 167 °C and 2 370 °C. To address the problems above, Tb_2O_3 crystals were grown via low-temperature flux growth, the optical floating zone method and the supercritical solvothermal method. However, Tb^{3+} ions are easily oxidized, undergoing multistage phase transitions at 1 550–2 400 °C (i.e., the melting point, which makes it difficult to grow Tb_2O_3 single crystal from the melt. As a representative of ceramic process routes, rare-earth ions stabilized Tb_2O_3 , TAG and TGG transparent ceramics are prepared via vacuum sintering, hot pressed sintering or NC-PLSH technology. This review represented the development, technologic process and key difficulties of Tb_2O_3 crystals and ceramics. Tb_2O_3 single crystals can be grown by flux and floating zone

methods, but it is difficult to improve the crystal size, optical quality, and production efficiency to the application level. Tb_2O_3 crystal was prepared by a flux method, but its crystal size was only $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$. Compared with the crystal growth, a transparent ceramic technology has advantages in preparing large size and optical grade bulk materials. In order to stabilize the phase structure of terbium oxide, yttria-stabilized Tb_2O_3 ceramics was prepared by a self-propagating high-temperature method and vacuum sintering. Zirconia is used as a sintering aid to reduce the sintering temperature and accelerate the mass transport process in the ceramic sintering. Preparation schemes of transparent ceramics bring a prospect for Tb_2O_3 bulk materials.

Summary and prospects Tb_2O_3 is a magneto-optical material with the maximum Verdet constant in visible bands. Its Verdet constant at 633 nm is $476\text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, which is 3.5 times greater than that of commercial TGG single crystal. However, the ultra-high melting point and multistage reversible phase transition of Tb_2O_3 make it difficult to prepare Tb_2O_3 crystals and ceramics by a conventional method. This review compared solid-solution method combined with vacuum sintering and nano-crystalline pressure-less sintering in H_2 atmosphere for preparing Tb_2O_3 ceramics involving yttrium-stabilized terbium oxide, lutetium-stabilized terbium oxide and zirconium oxide and lanthanum-doped terbium oxide ceramics, etc.. The existing progress in magneto-optical Tb_2O_3 transparent ceramics is described. The in-line transmittance of Tb_2O_3 ceramics with the diameter of 10 mm is close to 80%. Tb_2O_3 ceramics with the large diameter of $>30\text{ mm}$ can be fabricated. The future work is to improve the optical quality of Tb_2O_3 ceramics, further develop the large-diameter ceramics, and evaluate the thermal effects of Tb_2O_3 ceramics in high power lasers.

1) The sinterability (*i.e.*, purity, particle size and homogeneity) of as-synthesized powder is a key factor in the preparation of highly transparent ceramics. This is a research aspect to further explore the process of wet chemical co-precipitation and accurately control the morphology and uniformity of powder.

2) From the perspective of ceramic forming, wet molding is easy to obtain uniform green compact with connected pores, which is beneficial to producing large-size and high-quality transparent ceramics.

3) Hot isostatic pressing sintering is an effective way to eliminate micro-pores. Terbium ion can be effectively maintained in +3 valence charge *via* sintering in H_2 atmosphere. Optical grade Tb_2O_3 ceramics are expected to obtain by NC-PLSH technology and HIP post treatment.

4) In order to meet the demands of high-power laser system, it is crucial to evaluate the thermal depolarization and thermal lensing effects of Tb_2O_3 ceramics used as an optical isolator medium in high energy lasers as well as the thermal compensation techniques adopted.

Keywords terbium oxide; optical properties; magneto-optical isolation; research progress