

Y₂O₃-MgO 纳米复相中红外激光基质材料研究进展

穆浩洁, 李晓东

(东北大学材料科学与工程学院, 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

摘 要: 采用激光二极管直接泵浦中红外激光材料的激光器具具有系统简单、转换效率高及激光光束质量好等优势, 受到越来越广泛的关注。目前, 常用的激光材料如玻璃、晶体、单相多晶透明陶瓷均存在不足。具有优异的光学、热学及力学性能的纳米复相陶瓷成为了中红外激光器的理想激光材料。本文介绍了 Y₂O₃-MgO 纳米复相陶瓷的性能, 同时概述了其新型的制备方法、性能优化思路以及稀土离子掺杂中红外激光基质材料的研究现状, 并对 Y₂O₃-MgO 纳米复相陶瓷作为中红外激光基质材料的发展前景做了展望与分析。

关键词: 纳米复相陶瓷; 红外透明; 中红外激光; 基质材料

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-1117-11

网络出版时间: 2024-02-06



工作波长位于 3~5 μm 的中红外激光不仅是大气窗口, 还位于“分子指纹”区, 包含了许多重要分子的化学键特征振动吸收峰, 在红外对抗、生物医疗、大气遥感和环境监测等众多领域都具有极大的应用价值^[1-4]。目前, 实现 3~5 μm 波段中红外激光输出的技术手段主要有 3 种: 1) 基于非线性光学晶体, 如周期极化 LiNbO₃(PPLN)晶体^[5-6]、ZnGeP₂(ZGP)晶体^[7-9]等, 利用频率转换技术将可见光或近红外光波段的激光调谐到中红外波段, 此技术方案较为复杂且晶体制备困难; 2) 基于过渡金属离子(Fe²⁺、Cr²⁺等)掺杂的II~VI族材料, 通过光纤激光器或固态激光器抽运实现中红外激光输出^[10], 但是可选择的泵浦源较少; 3) 采用 LD 直接泵浦中红外激光材料^[11-12], 此类激光器具具有系统简单、转换效率高及激光光束质量好等优势, 受到了越来越广泛的关注, 但激光输出质量在很大程度上取决于激光材料。虽然高质量单晶和玻璃的成功制备极大地促进了此类中红外激光器的应用, 但是这些材料还存在一些缺点, 例如, 单晶材料受本身有效分凝系数的影响不能完成较大摩尔分数的掺杂, 玻璃的荧光谱线较宽、硬度较低及激光振荡阈值较大很难实现大功率激光输出。多晶透明陶瓷不仅在制备工艺上更加灵活, 避

免了晶体生长过程中的浓度梯度和分凝问题, 可以获得较高的掺杂浓度, 并且具有更加优异的机械和热力学性能^[13]。此外, 多晶陶瓷由众多晶粒组成, 即使在去除杂质、气孔和色心等缺陷以后, 陶瓷中的晶界、晶向和晶粒的排布方式为激光陶瓷带来了独特的性质, 比如应力的分布和传导、热传导系数与热应力双折射特性等^[12], 成为了激光材料更有价值的候选者。尽管如此, 激光材料在激光器运行过程中产生的热效应仍然是限制高功率激光器发展的主要原因。人们为了缓解热效应开发了一系列方法, 例如, 在准连续波状态下操作激光器^[14]、使用环形泵浦光源^[15]、利用低温液氮冷却^[16]以及设计复合结构激光材料^[17]等。其中, 设计并改善激光材料的结构与性能可以在不改变激光器结构的前提下, 提高激光器的热管理能力, 从而提高激光器的稳定性、输出功率和光束质量。

最近, Y₂O₃-MgO 纳米复相陶瓷的高红外透过率、低声子能量, 相比于单一相陶瓷所具备的更高的热导率及更好的机械性能不断地被报道^[18-20], 这些性能对于激光材料来说都是极为理想的。Y₂O₃-MgO 纳米复相陶瓷的性能一方面取决于复合材料的组成; 另一方面取决于纳米复相陶瓷的显微结构。在

收稿日期: 2023-07-22。 修订日期: 2023-08-22。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0310300)。

第一作者: 穆浩洁(1999—), 女, 博士研究生。

通信作者: 李晓东(1971—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-07-22. Revised date: 2023-08-22.

First author: MU Haojie (1999—), female, Doctor candidate.

E-mail: 2110169@stu.neu.edu.cn

Correspondent author: LI Xiaodong (1971—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xdli@mail.neu.edu.cn

纳米复相陶瓷中包含着尺寸均为纳米级别的 Y_2O_3 和 MgO 两相, 在常压 2 110 $^{\circ}\text{C}$ (远高于陶瓷烧结温度) 以下互不固溶。因此, 在陶瓷的高温烧结过程中, 晶界之间的钉扎效应可以起到阻碍晶粒长大的作用^[21–22]。为了最大程度的发挥钉扎效应, 一方面要求 Y_2O_3 和 MgO 两相的体积比为 1:1; 另一方面还要保证两相均匀分布^[23], 从而将晶粒尺寸控制在纳米级别, 构成独特的纳米复相结构。 Y_2O_3 – MgO 纳米复相红外透明陶瓷的高红外透光性、高热导率、低声子能量以及优异的机械性能很好地满足了激光器基质材料的性能要求, 这对中红外激光器的发展具有重要价值。此外, Y_2O_3 作为一种宽能带间隙 (约为 5.6 eV) 的发光基质材料, 不仅物化性能稳定, 还与稀土激活剂具有相同的价位及晶体结构, 有利于实现不同稀土离子的高浓度掺杂, 从而提高发光效率^[24]。迄今为止, 中国内外已经报道了几种稀土离子掺杂的 Y_2O_3 – MgO 纳米复相陶瓷的显微结构及性能^[25–28]。纳米复相陶瓷优异的热光性能将为激光器基质材料提供更加灵活的选择, 有望进一步拓展中红外激光器的发展空间。

本文主要围绕 Y_2O_3 – MgO 纳米复相陶瓷的性能展开, 介绍了改善其光学透过率的新方法, 并对 Y_2O_3 – MgO 纳米复相陶瓷作为中红外激光基质材料的研究与发展前景做了总结和展望。

1 Y_2O_3 – MgO 纳米复相陶瓷作为中红外激光基质材料的性能优势

1.1 高红外透光性

Y_2O_3 – MgO 纳米复相陶瓷由折射率不同的两相组成, 必然会在两相连接的界面处产生光学散射, 这种光学特性与具有光学各向异性的单相多晶陶瓷类似, 因为在光学各向异性的陶瓷中, 当光从一个晶粒传播到另一个晶粒时会产生双折射现象, 分别对应于寻常光和非常光的 2 个折射率(n_o , n_e)^[29]。除了孔隙率, 光学各向异性陶瓷中散射损耗还受晶粒尺寸的影响。当晶粒尺寸与入射光波长相近时发生 Mie 散射, 而将晶粒尺寸细化到远小于入射光波长时, 晶界处的 Mie 散射可以忽略不计, 无论晶粒的取向如何都会提高透过率^[30]。例如, 具有光学各向异性的 Al_2O_3 陶瓷通常是半透明的, 将晶粒尺寸减小到 300 nm 后在 620 nm 处的透过率达到了 71%^[31]。Furuse 等制备的平均晶粒尺寸为 140 nm 的非立方结构的掺铈氟磷灰石(Nd:FAP)陶瓷, 在 1 063 nm 处的透过率达到理论值的 98.7%^[30]。但是 Al_2O_3 和

Nd:FAP 陶瓷中双光轴折射率差异 Δn ($\Delta n = |n_e - n_o|$) 较小, 分别为 0.008 和 0.003, 而 Y_2O_3 ($n_{600\text{ nm}} = 1.962$) 和 MgO ($n_{600\text{ nm}} = 1.736$) 之间的折射率差异很大^[32]。因此, 对 Y_2O_3 – MgO 纳米复相陶瓷的显微结构要求更加苛刻。Harris 等^[19]预测了 Y_2O_3 – MgO 纳米复相陶瓷的透过率随晶粒尺寸的变化趋势, 如图 1 所示。从图 1 可以看出, 若晶粒尺寸小于 100 nm, 可以在红外乃至可见光范围内实现较高的光学透过率; 而晶粒尺寸增大到 200 nm 时, 从可见光到中红外范围的光学透过率都明显降低。进一步扩大晶粒尺寸的变化范围, 光学透过率则会随着晶粒粗化而继续下降。目前, 随着 Y_2O_3 – MgO 纳米复相陶瓷制备技术的不断改进, 报道了大量结构致密且晶粒尺寸小于 200 nm 的 Y_2O_3 – MgO 纳米复相陶瓷, 在 4–5 μm 中红外波段的透过率可达到 80%^[18, 33–34], 而拓展更短波长范围的透过率还需要进一步细化晶粒。

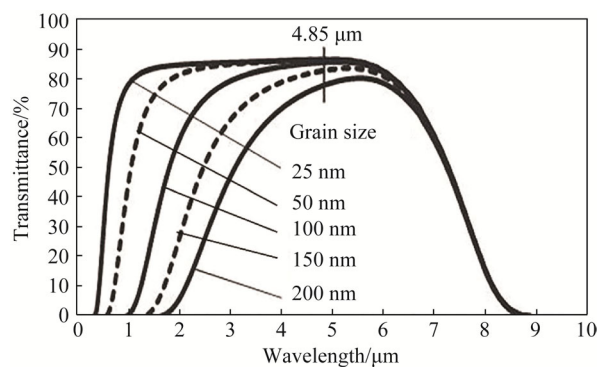


图 1 预测 Y_2O_3 – MgO 纳米复相陶瓷透过率与晶粒尺寸的关系^[19]

Fig. 1 Predicted transmission of Y_2O_3 – MgO nanocomposite ceramic as a function of grain size^[19]

1.2 高热导率

在激光器运行过程中还会产生大量的热, 这将在激光材料内部产生温度梯度, 使得材料的折射率、热导率、热应力等不均匀分布, 进而产生热致双折射、热透镜和去极化等热效应。激光器的热效应不仅会恶化激光质量, 增加损耗, 严重情况下还会使激光器的运行稳定性下降。因此, 使用高热导率的激光材料可以显著提高其散热能力, 保证激光输出质量和稳定性。结果表明, 通过添加具有较高热导率的第二相, 可以使复相材料内部的热传递更快^[19, 35–37]。对于 Y_2O_3 – MgO 纳米复相陶瓷, 第二相 MgO 在室温下热导率高达 53.5 W/(m·K)^[38], 约为 Y_2O_3 的 4 倍, 均匀分布的 MgO 可以起到促进热扩散, 降低热梯度的作用, 从而减少热效应的产生。

复相材料的热导率应位于严格的界限内。当除了体积分数之外, 没有关于复相材料微观结构的更多信息时, 可以用 Wiener 界限对材料的热导率进行大致的估算^[39], 如式(5)所示:

$$k_w^+ = \varphi_1 k_1 + \varphi_2 k_2, \quad k_w^- = \frac{k_1 k_2}{\varphi_1 k_2 + \varphi_2 k_1} \quad (1)$$

其中: k_w^+ 、 k_w^- 分别代表 Wiener 界限的上限和下限; φ_i 和 k_i 分别代表两相的体积分数和热导率。Wiener 界限适用于任何类型的微观结构, 为了获得更加准确的复相材料热导率, 就需要更多的微观结构信息。当复相材料中两相均为各向同性时, 热导率受 Hashin-Shtrikman 界限的约束^[39], 如式(6)所示:

$$k_{\text{HS}}^+ = \varphi_1 k_1 + \varphi_2 k_2 - \frac{\varphi_1 \varphi_2 (k_1 - k_2)^2}{3k_1 - \varphi_1 (k_1 - k_2)} \quad (2)$$

$$k_{\text{HS}}^- = \varphi_1 k_1 + \varphi_2 k_2 - \frac{\varphi_1 \varphi_2 (k_1 - k_2)^2}{3k_2 + \varphi_2 (k_1 - k_2)}$$

随后, Pabst 等^[39]在 Hashin-Shtrikman 界限的基础上提出了一种新的热导率计算模型, 如式(7)所示。当两相体积分数为 50:50 时, 该模型计算的结果恰好是 Hashin-Shtrikman 上界和下界的算术平均值。

$$k_\sigma = \varphi_1 k_{\text{HS}}^+ + \varphi_2 k_{\text{HS}}^- \quad (3)$$

以文献中报道的 Y_2O_3 [$13.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]^[40]和 MgO [$53.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]^[38]陶瓷的热导率为理论值, 对不同体积分数比的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷在室温下的热导率进行了计算, 并与文献中报道的结果进行了比较, 如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着高热导率的 MgO 体积积分增大, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 复相陶瓷的热导率明显增大, MgO 在纳米复相陶瓷的热传输过程中起着重要作用, 这与 Chen 等^[41]的报道结果一致。此外, Wiener 界限的范围很大, 很难准确地估算复相材料的热导率, 而 Hashin-Shtrikman 界限较为精确, k_σ 则介于 Hashin-Shtrikman 上下界之间。虽然掺杂稀土离子导致的强烈声子散射会降低 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 复相陶瓷的热导率, 但与相应地 Y_2O_3 单相透明激光陶瓷相比, 纳米复相陶瓷仍具有明显的热传输性能优势。然而, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 复相陶瓷的热导率与计算结果之间存在着较大的差距, 这是因为陶瓷内部存在的孔隙和晶界同样会增强声子散射, 降低声子平均自由程, 从而导致热导率下降^[38]。Chen 等^[41]通过调控烧结温度制备了相对密度为 99.97%, 平均晶粒尺寸为 $8.7 \mu\text{m}$ 的 3% $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 复相陶瓷。由于基本消除了陶瓷中的孔隙, 减小了晶界数量, 从而获得了 $31.63 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的高热导率。然而, 过大的晶粒尺寸又不利于复相陶瓷的光学透过率。所以, 控

制 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 复相陶瓷的微观结构, 权衡 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 复相陶瓷的透光性与热导率十分关键。

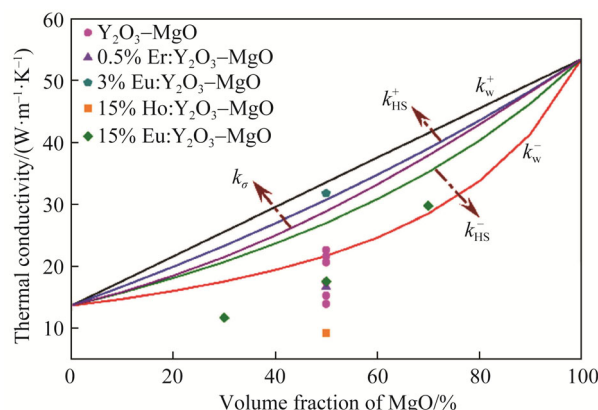


图 2 不同体积分数比的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷在室温下的热导率^[25, 28, 41-42]

Fig. 2 Thermal conductivity of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposite ceramics with different volume fraction ratios at room temperature^[25, 28, 41-42]

1.3 低声子能量

激光器基质材料的选择不仅要考虑热传输性能, 还要求有较低的声子能量。这是由于当激活离子吸收光被激发后, 体系会从激发态回到基态, 然而从激发态向基态的辐射发光跃迁并不是唯一的途径, 吸收的能量中不通过发光放出的部分会消散于晶格中, 也就是非辐射跃迁过程。为了提高发光效率, 必须抑制与发光过程竞争的非辐射跃迁过程。

激光材料非辐射跃迁速率可通过式(4)进行计算:

$$W_{\text{NR}} = \beta_{\text{el}} \exp[-\alpha(\Delta E - 2\omega)] \quad (4)$$

其中: W_{NR} 为非辐射跃迁速率; β_{el} 、 α 为掺杂离子所在基质中的常数; ΔE 为上能级与下能级之间的带隙; ω 为基质声子能量^[43]。由此可见, 非辐射跃迁速率主要取决于上下能级带隙 ΔE 和基质声子能量 ω 。因此, 较低的声子能量可以减少非辐射跃迁速率, 提高发光效率。尤其是对于发光上下能级带隙窄, 非辐射跃迁损耗强的激活离子来说, 基质声子能量对发光效率的影响更显著。

表 1 为常见激光器基质材料的最大声子能量和热导率。由表 1 可以看出, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷中的发光基质相 Y_2O_3 在与氟化物相比具有高热导率的同时, 声子能量还低于 YAG 、 Lu_2O_3 和 Sc_2O_3 , 是良好的发光基质材料。

1.4 高硬度

尽管在不同的材料体系中提出并观察到了不同的强化机制, 但是对于纳米复相陶瓷中的强化机制

表 1 常见激光器基质材料的最大声子能量和热导率
Table 1 Maximum phonon energy and thermal conductivity of common laser matrix materials

Material	Maximum phonon energy/cm ⁻¹	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Reference
YAG	857	10.8	[44]
Y ₂ O ₃	591	13.6	[24]
Sc ₂ O ₃	672	18.0	[24]
Lu ₂ O ₃	612	12.5	[24]
CaF ₂	328	10.3	[44]
LaF ₃	350	5.1	[44]
BaY ₂ F ₈	350	3.5	[44]

并没有达成普遍共识。目前, 常用 Hall-Petch 关系解释 Y₂O₃-MgO 纳米复相陶瓷的高硬度^[18, 45]。由于晶界对位错运动具有强烈的阻碍作用, 对材料施加外加切应力时, 晶粒取向最有利位向上的位错源首先开动, 领先位错在靠近晶界后而停止运动, 从而导致随后发出的位错依次塞积在滑移面上, 起到强化硬化的作用。因此, 晶界越多, 晶粒越细小, 越有利于陶瓷强度硬度的提高, 并且硬度与晶粒尺寸的平方根之间存在线性关系^[46]。此外, 气孔的存在会导致硬度降低, 消除气孔可以显著地提高 Y₂O₃-MgO 纳米复相陶瓷的硬度和机械性能。

2 提高 Y₂O₃-MgO 纳米复相陶瓷光学透过率的新思路和方法

如前所述, 纳米复相陶瓷的微观结构决定着陶瓷的性能, 拓展更短波长范围的透过率还需要进一步细化晶粒。自纳米复相陶瓷问世以来, 研究人员一直致力于制备致密且晶粒细小的 Y₂O₃-MgO 纳米复相陶瓷, 开发出了一系列纳米复合粉体制备技术(例如溶胶-凝胶法和喷雾热解法)和烧结技术(例如热压烧结、放电等离子烧结、微波烧结和热等静压烧结), 李江团队已经对此进行了全面的总结^[32]。最近, 随着陶瓷制备技术与设备的不断进步, 一些提高 Y₂O₃-MgO 纳米复相陶瓷光学透过率的新思路和方法相继被报道, 本文主要对这些报道进行介绍。

2.1 提高坯体密度

在陶瓷成型过程中, 制备高致密度的坯体可以减小颗粒间的气孔尺寸, 促进烧结, 降低烧结温度, 从而有利于获得致密度且晶粒小的陶瓷材料。然而, 在 Y₂O₃-MgO 纳米复相陶瓷的坯体成型过程中常常忽略了这一点。直到 2019 年, Mahmoudabad 等^[47]利用胶态成型的方法制备了 Y₂O₃-MgO 陶瓷坯体。

胶态成型与干压成型相比, 可以通过颗粒的流动和重排更有效地控制坯体团聚, 减少坯体的缺陷, 提高坯体致密度。在胶态成型工艺中, 制备高固相含量、流动性好的稳定浆料是其中的关键步骤。通过添加分散剂可使其吸附在颗粒表面, 以增加颗粒之间的排斥力, 减少颗粒的团聚, 保持浆料的稳定性^[48]。Mahmoudabad 等根据黏度和固相含量确定了最佳的悬浮液配制条件。对于固相含量(体积分数)为 35% Y₂O₃-MgO 悬浮液, 在 3 MPa 压力下成型后获得了相对密度为 65.91%的坯体。随后, 采用 SPS 技术在 1 250 °C、70 MPa 下烧结得到了致密度为 99.5%的 Y₂O₃-MgO 纳米复相陶瓷。2020 年, Abbasloo 等^[22]使用 1% (质量分数)聚甲基丙烯酸铵作为分散剂配制了 Y₂O₃-MgO 浆料。通过测试不同 pH 值下浆料的沉积速度和 Zeta 电位确定了浆料的等电点在 pH=11.5 左右。最终, 在 pH=12.0 的条件下将固相含量进一步提高到了 60%, 成型后坯体相对密度为 50%。Liu 等^[21]首先利用胶态技术, 在 pH=10.6 的条件下, 添加 7%的聚醚酰亚胺(PEI)分散剂制备了高度分散和稳定的 Y₂O₃-MgO 悬浮液, 经过离心煅烧后获得了平均粒径为 20~30 nm 且分布均匀的 Y₂O₃-MgO 纳米复合粉体。该粉体经 1 250 °C SPS 烧结后致密度达到了 99.4%, 平均晶粒尺寸为 142 nm, 陶瓷在 5 μm 透过率达到 84.3%, 与理论值(85%)几乎相同。结果表明, 胶态技术还是一种获得高度分散和均匀纳米复合粉末的有效方法。

2.2 新烧结方法

根据固态烧结理论, 分散的开孔可以固定晶界, 阻碍晶界迁移。因此, 当烧结相对密度超过 90%进入烧结末期后, 开孔之间的通道坍塌成孤立的闭孔, 削弱了对晶界的钉扎作用, 使得晶粒快速生长^[49-50]。为了克服这一问题, 目前制备 Y₂O₃-MgO 纳米复相陶瓷常常使用的烧结方法, 例如热压烧结^[33, 45, 51]、热等静压烧结^[52-53]、放电等离子烧结^[34, 54-55]和微波烧结^[56-57], 都具有升温快和烧结温度低等特点。最近, 两步烧结和高压烧结也被首次应用到了 Y₂O₃-MgO 纳米复相陶瓷的制备过程中, 旨在得到致密且晶粒细小的 Y₂O₃-MgO 纳米复相陶瓷。

2.2.1 两步烧结 2005 年, Chen 等^[58]提出了一种分两段烧结的新方法, 不需要采用新的设备, 而是对烧结过程进行了创新, 该方法将 Y₂O₃ 坯体先加热至较高温度 T_1 , 随后降低温度至 T_2 , 保温 20 h 后获得了致密度为 100%且晶粒尺寸小于 150 nm 的 Y₂O₃ 陶瓷, 而在常规的烧结方法下, 晶粒已经长大到了

约 400 nm。两步烧结是利用了晶界扩散和晶界迁移之间的动力学差异,从而在较低温度下实现致密化而不发生晶粒粗化。这一方法在其他陶瓷材料中也得到了很好的应用,例如 ZnO ^[59]、 Al_2O_3 ^[60]、 TiO_2 ^[50]、 WC-MgO 复合材料^[61]等。2014 年, Sun 等^[56]对微波烧结过程进行了分段式优化来制备 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷,第一阶段将坯体加热至 T_1 (1 380 °C) 保持 2 min,然后冷却至 T_2 (1 285 °C) 保温 55 min 获得了平均晶粒尺寸为 300 nm,接近完全致密的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷,再根据烧结致密化曲线确定了两步烧结的温度,以进入烧结末期的温度作为 T_1 ,而 T_2 选择在了致密化速率最大的温度点附近。2019 年, Ma 等^[62]使用压力辅助两步烧结技术制备 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷,并且确定了该方法下 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷在不发生晶粒粗化的情况下获得完全致密的动力学窗口。当烧结温度从 1 400 °C 降低到 1 200 °C 保温 1 h 后可以获得相对密度为 100%,晶粒尺寸为 159 nm 的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷。致密且细小的晶粒使其红外透过率接近 Stefanik 理论值,近红外 1 500 nm 处的最大透过率达到了 74.4%。2023 年, Brard 等^[63]提出了一种新的 SPS 两步烧结工艺。认为在两步烧结中通过快速的冷却和压力释放可以形成利于晶界扩散的微观结构,这对于实现致密化十分重要。利用这种两步烧结方法制得了平均晶粒尺寸约为 150 nm,密度超过 99% 的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷,而传统方法烧结的陶瓷晶粒尺寸生长到了 350 nm,并且气孔率高达 10%。总之,两步烧结可以作为一种抑制晶粒在烧结末期快速生长,同时实现完全致密化的有效手段。然而,目前针对 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷的两步烧结工艺并没有给出明确的 T_1 和 T_2 选择依据,还有待深入研究。

2.2.2 高压烧结 对于无压烧结,由于没有任何外部的烧结驱动力,往往需要更高的温度和更长的时间来实现完全致密化,这就会导致显著的晶粒生长,特别是在烧结末期。高压辅助烧结可以通过动态激活塑性变形和扩散过程来增加烧结的驱动力,因此,通过与低温烧结相结合,可以有效地抑制晶粒生长^[64]。例如, Huang 等^[65]使用 5 GPa 高压在 500 °C 制备出了平均晶粒尺寸为 20 nm 的 Y_2O_3 透明陶瓷。随后他们又在 50 MPa 压力下对比了不同形貌的 Y_2O_3 粉体经 SPS 烧结后的微观结构演变过程^[66],证明了压力辅助烧结可以通过粉体颗粒断裂和重排促进致密化。Munir 等^[67]在 1 GPa 压力下通过 SPS

在低至 930 °C 的温度下成功地制备了致密和细小晶粒(50 nm)的 ZrO_2 陶瓷。Chen 等^[68]在 5 GPa 和 300 °C 的条件下烧结制备了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷,致密且精细的微观结构使其在 0.6~1.2 μm 范围内的最大透过率为 86%,与单晶蓝宝石性能相当。目前,只有 Liu 等^[69]报道了在 300 MPa 的高压下利用 SPS 烧结 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷。由于施加了较大的外部驱动力,烧结温度降低至 1 130 °C 时制备的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷也能实现基本致密,而且平均晶粒尺寸仅为约 70 nm,这是已知 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷研究工作中最小的晶粒尺寸。

2.3 缩小两相折射率差异

提高 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷的透过率最根本的问题在于减小两相之间的折射率差异。研究表明,添加掺杂剂可以调控基质材料的折射率。Zhang 等^[70]报道了掺杂 10% La^{3+} 可使透明 Y_2O_3 陶瓷的光学折射率增加约 0.009。这是因为折射率受不同离子极化率的影响,在相同的结构中,极化率越高,折射率越高,而 La^{3+} (1.04 $\text{\AA}^3$) 的极化率几乎是 Y^{3+} (0.55 $\text{\AA}^3$) 极化率的 2 倍。因此,掺杂 La^{3+} 的 Y_2O_3 陶瓷的折射率变高^[71]。类似的现象在其它的报道中也存在^[72-73],这为缩小 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 陶瓷两相之间的折射率差异,从而改善光学透过率提供了可行性。2022 年, Zhang 等^[74]利用这一想法,将高折射率的 ZnO 固溶到 MgO 晶格中形成固溶体。结果表明, ZnO 的加入缩小了 MgO 和 Y_2O_3 之间的折射率差异。随着 ZnO 含量的增多,近红外短波截止波长逐渐蓝移。该工作证明缩小两相折射率差异是拓宽 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷光学透过率的一种非常有效的方法。

对于 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷来说,其光学质量主要由其显微结构决定。研究表明,通过改进制备技术和工艺可以有效的改善纳米复相陶瓷的显微结构,进而提高光学质量,拓展更短波长范围的透过率。虽然目前 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷在中红外范围可以实现较高的透过率,但是与红外激光材料的光学质量要求还存在差距,但是新型制备技术的有效性和可行性为进一步改善纳米复相陶瓷的光学质量提供了方向和途径。

3 稀土离子掺杂 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 中红外激光材料的研究进展

在 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷中, Y_2O_3 是一种典型的稀土倍半氧化物基质材料,中红外发光的稀土激活离子,如 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Pr^{3+} 和 Dy^{3+} 等掺

杂到 Y_2O_3 基质晶格中, 对基质起激活作用。当温度低于 $2\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时 Y_2O_3 以稳定的立方相结构存在, 在立方 Y_2O_3 晶格中, 单位晶胞内分子数为 16, 其中 8 个 Y^{3+} 占据高对称格位(S_6 格位), 24 个 Y^{3+} 占据低对称格位(C_2 格位), 并且由于高对称格位较弱的电子耦合振动, 在 S_6 格位发生电子跃迁的概率较小, 因此 C_2 格位是发光的主要来源。自 2017 年开始, 国内外相继开始报道了稀土离子掺杂 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 中红外激光材料的制备及性能, 包括 $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 和 $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米复相陶瓷。

3.1 $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米复相陶瓷

Er^{3+} 在 980 nm 附近的强而宽的吸收带归因于 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 的能级跃迁, 这与工作在约 $0.98\text{ }\mu\text{m}$ 的 GaAs 激光二极管十分匹配。 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 2 种能级之间的跃迁, 可以分别用于在约 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 和约 $2.7\text{ }\mu\text{m}$ 的波长产生激光^[16, 24]。2017 年, Blair 等^[26] 采用共沉淀法合成了 2% $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米复合粉体, 其中 $\text{Er:Y}_2\text{O}_3$ 的质量分数为 5%, 经冷等静压成型后在 $1\,550\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 1 h 制备 $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米复相陶瓷。制得的 $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米复相陶瓷在 804 nm 光源的激发下, 表现出了与商用 $\text{Er:Y}_2\text{O}_3$ 单相陶瓷相同的发射光谱, 如图 3 所示。这表明 MgO 作为第二相不会影响 Er^{3+} 发光离子周围的电子环境。然而, 由于 $\text{Er:Y}_2\text{O}_3$ 含量太少, 没有起到钉扎效果, 反而对入射光造成了散射, 使制备的复相陶瓷呈黑色。2018 年, Ma 等^[28] 采用甘氨酸-硝酸盐法和热压烧结技术制备了两相体积分数比为 50:50 的 $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米复相陶瓷。使用 975 nm 连续氙灯激发陶瓷后, 在 $1\,535\text{ nm}$ 处出现了明显的发射峰, 经计算后得出发射截面为 $4.07 \times 10^{-21}\text{ cm}^2$ 。通过增益截面的计算, 表明 $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米复相陶瓷实现 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 激光输出的泵浦阈值较低。他们还测量了不同掺杂浓度的 $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米复相陶瓷的热导率。可以看到, 当 Er^{3+} 掺杂量从 0.5% 增加到 10% 时, 复相陶瓷在室温下的热导率从 $16.49\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 逐渐降低到 $11.58\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 即便如此, 该值也明显高于 10% $\text{Er:Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷的热导率 $[4.89\text{ W/(m}\cdot\text{K)}]$ ^[75], 证明了 $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 复相陶瓷在减弱激光器的热透镜效应、改善光束质量等方面具有很大的优势。2023 年, Permin 等^[76] 扩展了稀土离子掺杂纳米复相陶瓷的体系, 首次制备了 $\text{Er:Lu}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 和 $\text{Er:Sc}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米复相陶瓷, 进一步拓展了纳米复相激光材料的选材范围。他们还成功地观察到了纳米复相陶瓷中 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 能级跃迁, 发射峰

中心位于约 $2.7\text{ }\mu\text{m}$, 如图 4 所示, 并且纳米复相陶瓷与 $\text{Er:Lu}_2\text{O}_3$ 陶瓷的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的荧光寿命相近, 表明这两种复相陶瓷都具有中红外激光器材料的潜力。

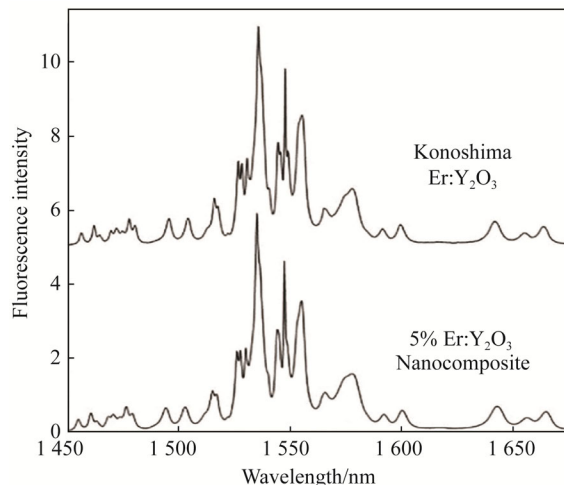


图 3 5% $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米复相陶瓷的发射光谱并与 $\text{Er:Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷做对比^[26]

Fig. 3 Emission spectra of 5% $\text{Er:Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ nanocomposite ceramics, compared with $\text{Er:Y}_2\text{O}_3$ ceramics^[26]

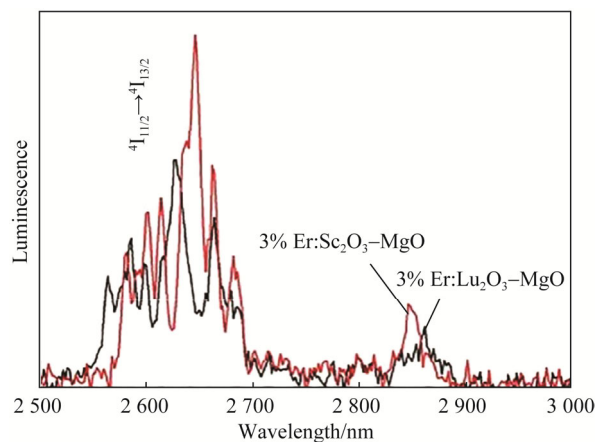


图 4 975 nm 激发下 3% $\text{Er:Lu}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 和 3% $\text{Er:Sc}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 陶瓷在中红外波段的发光^[76]

Fig. 4 Luminescence of 3% $\text{Er:Lu}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ and 3% $\text{Er:Sc}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ ceramics in the mid infrared region under 975 nm excitation^[76]

3.2 $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米复相陶瓷

在所有稀土离子中, Ho^{3+} 的能级结构最为复杂, 从可见光到中红外区域共有 12 个发射峰, 其中 $2\text{ }\mu\text{m}$ 激光发射可以通过 $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 能级跃迁来实现, 而且 $^5\text{I}_7$ 能级的长寿命(约为 10 ms)有利于低激光阈值和调 Q 激光操作^[24, 77]。2021 年, Safronova 等^[27] 采用甘氨酸-硝酸盐法和 SPS 烧结技术制备了 $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$

纳米复相陶瓷。6% $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷在 1925~1975 nm 波长范围内表现出了最强的发射强度, 计算得到的 2118 nm 处的发射截面为 $2.9 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 接近于已报道的 $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷在 2119 nm 处的发射截面($4.5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$)。随着 Ho^{3+} 掺杂浓度继续增大出现了浓度猝灭现象。然而, 在他们制备的 $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷中存在一些微小的杂质。由于尺寸太小, 因此无法确定杂质的具体成分, 但是其对陶瓷的光学透过性造成了恶劣的影响。2022 年, Wang 等^[25]利用溶胶-凝胶法可将材料的成分在分子级别上均匀混合的特点, 合成了 $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复合粉体。经 1250 °C 热压烧结后制备了不同 Ho^{3+} 掺杂量的高热导率 $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷。即使在掺杂浓度增大到 15% Ho^{3+} 后, 复相陶瓷的热导率下降到了 $9.08 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 仍然高于 2% $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷的热导率 $[7.7 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}]$ ^[78]。但是当 Ho^{3+} 掺杂浓度超过 5% 后在陶瓷中同样观察到了细小的杂质, 与前述 Safronova 等的工作相比进一步改善了成分均匀性。3% $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷具有最均匀的微观结构, 因此在 $5 \mu\text{m}$ 处的透过率高达 85.2%,

如图 5 所示。复相陶瓷经 450 nm 光源激发后表现出了典型的 Ho^{3+} 能级跃迁, 如图 6 所示, 证明了 $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷是一种很有潜力的用于 $2 \mu\text{m}$ 波长高功率人眼安全激光器的激光材料。

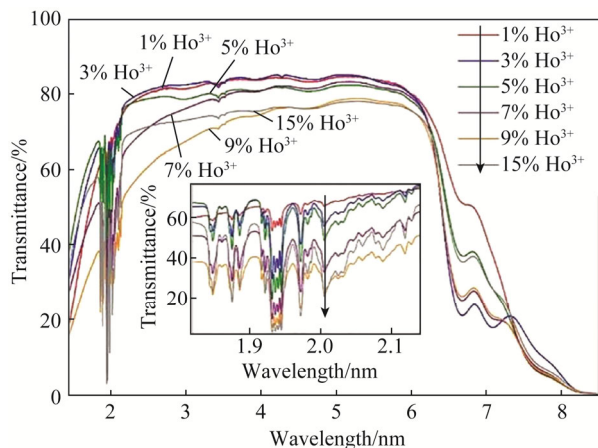
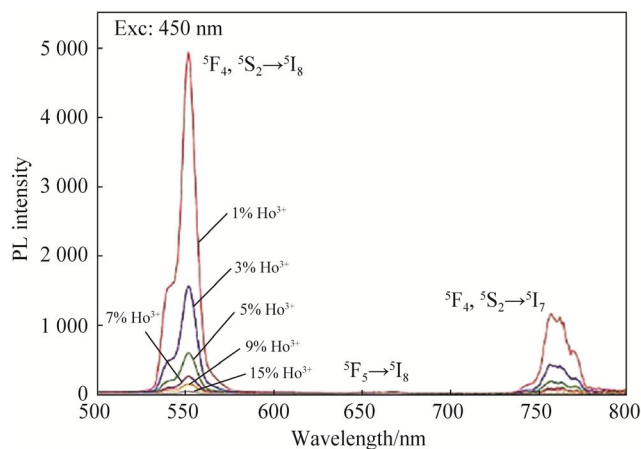
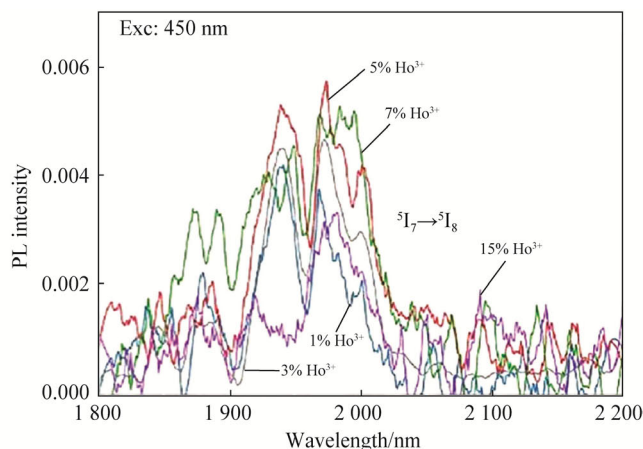


图 5 不同 Ho^{3+} 掺杂浓度的 $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷的红外透过率光谱^[25]

Fig. 5 IR transmission spectra of $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposite ceramics with different Ho^{3+} ion doping concentrations^[25]



(a)



(b)

图 6 不同 Ho^{3+} 掺杂浓度的 $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷的(a)可见光和(b)近红外发射光谱^[25]

Fig. 6 Emission spectra of (a) visible wavelength and (b) NIR wavelength of $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposite ceramics with different Ho^{3+} ion doping concentrations^[25]

4 结论与展望

采用 LD 直接泵浦激光材料的固态激光器受到越来越广泛的关注, 但是在激光运作过程中产生的热效应严重限制了固态激光器向着大尺寸和高功率方向发展, 为此, 需要设计并开发新型激光材料来解决这一问题。 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷不仅具备高红外透过率、低声子能量、高的热导率和良好的

机械性能, 并且 Y_2O_3 与稀土激活离子具有同构性, 可以实现高浓度激活离子的掺杂, 是一种优良的激光基质材料。近年来, 稀土离子掺杂纳米复相陶瓷的研究结果也证实了高热导率 MgO 的引入在不影响发光组分的光致发光性能的同时, 还能有效提高陶瓷的导热性能, 表明 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷是一类十分有潜力的激光基质材料。

然而, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 纳米复相陶瓷的光学透过性

主要受晶粒尺寸和气孔的影响, 必须保证致密且细小的显微结构才能达到良好的光学透过率, 这就对 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米复相陶瓷的制备提出了巨大的挑战。最近, 胶态成型、两步烧结、高压烧结以及缩小两相折射率差异等创新的制备方法被应用在 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米复相陶瓷的制备中, 有效地改善了 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米复相陶瓷的显微结构。即便如此, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米复相陶瓷的光学质量与红外激光材料的光学质量要求之间还存在差距。因此, 目前国内外研究人员仅对稀土离子掺杂纳米复相陶瓷的光致发光性能做了初步表征与分析, 并未实现红外激光输出, 距离实际应用还有很多问题需要深入研究与探索: 1) 发展新型制备工艺以及优化制备工艺参数将是未来研究的首要方向, 从而在获得致密样品的同时有效抑制其晶粒生长, 如果晶粒尺寸足够小, 有望将 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 纳米复相陶瓷的透光范围拓展到可见光波段并应用于中红外激光领域; 2) 针对不同波段的激光输出需要选择不同的激活离子和泵浦光源, 甚至要添加敏化剂以匹配现有的泵浦光, 因此, 需要建立稀土离子掺杂对纳米复相陶瓷体系的显微结构、热光性能及激光输出性能的影响之间的关系; 3) 开展纳米复相陶瓷多样化研究, 更好地拓展激光器基质材料选材范围。

参考文献:

- WERLE P, SLEMR F, MAURER K, et al. Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis[J]. *Opt Lasers Eng*, 2002, 37(2/3): 101–114.
- WALSH B M, LEE H R, BARNES N P. Mid infrared lasers for remote sensing applications[J]. *J Lumin*, 2016, 169: 400–405.
- TH BEKMAN H H P, VAN DEN HEUVEL J C, VAN PUTTEN F J M, et al. Development of a mid-infrared laser for study of infrared countermeasures techniques[C]//Conference on Technologies for Optical Countermeasures, London, England, 2004: 27–38.
- 李江, 田丰, 刘子玉. 中红外激光陶瓷的研究进展与展望[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(8): 1467–1487.
- LI Jiang, TIAN Feng, LIU Ziyu. *J Synth Cryst*, 2020, 49(8): 1467–1487.
- ZHANG B, WANG L, CHEN F. Recent advances in femtosecond laser processing of LiNbO_3 crystals for photonic applications[J]. *Laser Photon Rev*, 2020, 14(8): 1900407.
- XIONG B C, ZHANG B, LU Q M, et al. Micro-spectroscopy investigation on femtosecond laser writing of LiNbO_3 crystal[J]. *Opt Mater*, 2020, 107: 110103.
- WANG L, XING T L, HU S W, et al. Mid-infrared ZGP-OPO with a high optical-to-optical conversion efficiency of 75.7[J]. *Opt Express*, 2017, 25(4): 3373–3380.
- SCHELLHORN M, SPINDLER G, EICHHORN M. Mid-infrared ZGP OPO with divergence compensation and high beam quality[J]. *Opt Express*, 2018, 26(2): 1402–1410.
- LI J H, WEI D S, YAO B Q, et al. 43 W, 7 ns constant pulse duration, high-repetition-rate langasite cavity-dumped Ho:YAG laser and its application in mid-infrared ZGP OPOs[J]. *Opt Laser Technol*, 2023, 157: 108631.
- MIROV S, FEDOROV V, MOSKALEV I, et al. Progress in Cr^{2+} and Fe^{2+} doped mid-IR laser materials[J]. *Laser Photonics Rev*, 2010, 4(1): 21–41.
- ANASHKINA E A, ANDRIANOV A V, DOROFEEV V V, et al. Development of infrared fiber lasers at 1 555 nm and at 2 800 nm based on Er-doped zinc-tellurite glass fiber[J]. *J Non Cryst Solids*, 2019, 525: 119667.
- 徐剑秋, 潘裕柏, 杭寅. 2 μm 波段陶瓷激光器的进展[J]. *红外与激光工程*, 2012, 41(12): 3202–3208.
- XU Jianqiu, PAN Yubai, HANG Yin. *Infrared Laser Eng*, 2012, 41(12): 3202–3208.
- 王飞, 彭跃峰, 唐定远, 等. 基于透明陶瓷材料的激光研究进展[J]. *光学学报*, 2021, 41(1): 278–284.
- WANG Fei, PENG Yuefeng, TANG Dingyuan, et al. *Acta Opt Sin*, 2021, 41(1): 278–284.
- UEHARA H, YASUHARA R, TOKITA S, et al. Efficient continuous wave and quasi-continuous wave operation of a 2.8 μm Er:Lu₂O₃ ceramic laser[J]. *Opt Express*, 2017, 25(16): 18677–18684.
- CHEN B, DU T Y, WANG J, et al. Reduction of thermal effects in a 2.7- μm Er:Y₂O₃ ceramic laser with annular pumping[J]. *Opt Express*, 2023, 31(2): 2584–2592.
- HOU W, XU Z, ZHAO H, et al. Spectroscopic analysis of Er:Y₂O₃ crystal at 2.7 μm mid-IR laser[J]. *Opt Mater*, 2020, 107: 110017.
- 黄国灿, 刘鹏, 徐斌, 等. 复合结构激光陶瓷研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(5): 1248–1254.
- HUANG Guocan, LIU Peng, XU Bin, et al. *J Synth Cryst*, 2016, 45(5): 1248–1254.
- MA H J, JUNG W K, BAEK C, et al. Influence of microstructure control on optical and mechanical properties of infrared transparent Y₂O₃–MgO nanocomposite[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(15): 4902–4911.
- HARRIS D C, CAMBREA L R, JOHNSON L F, et al. Properties of an infrared-transparent MgO:Y₂O₃ nanocomposite[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(12): 3828–3835.
- XU S Q, LI J, KOU H M, et al. Spark plasma sintering of Y₂O₃–MgO composite nanopowder synthesized by the esterification sol–gel route[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(2): 3312–3317.
- LIU L H, MORITA K, SUZUKI T S, et al. Synthesis of highly-infrared transparent Y₂O₃–MgO nanocomposites by colloidal technique and SPS[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(9): 13669–13676.
- ABBASLOO M, SHOKROLLAHI H, ALHAJI A. Slip-casting process of MgO–Y₂O₃ nanocomposite: Investigation of powder synthesis method[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 254: 123387.
- MUOTO C K, JORDAN E H, GELL M, et al. Phase homogeneity in Y₂O₃–MgO nanocomposites synthesized by thermal decomposition of nitrate precursors with ammonium acetate additions[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(12): 4207–4217.
- LIU Z Y, IKESUE A, LI J. Research progress and prospects of rare-earth doped sesquioxide laser ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(7): 3895–3910.
- WANG Y S, MU H J, WU N, et al. Effects of Ho³⁺ concentration on the fabrication and properties of Ho:Y₂O₃–MgO nanocomposite for mid-infrared laser applications[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(7):

- 10625–10633.
- [26] BLAIR V L, FLEISCHMAN Z D, MERKLE L D, et al. Co-precipitation of rare-earth-doped Y_2O_3 and MgO nanocomposites for mid-infrared solid-state lasers[J]. *Appl Opt*, 2017, 56(3): B154–B158.
 - [27] SAFRONOVA N A, YAVETSKIY R P, KRYZHANOVSKA O S, et al. A novel IR-transparent $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposite ceramics for potential laser applications[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(1): 1399–1406.
 - [28] MA H J, JUNG W K, PARK Y, et al. A novel approach of an infrared transparent $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposite for eye-safe laser ceramics[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(41): 11096–11103.
 - [29] PABST W, HRÍBALOVÁ S. Light scattering models for describing the transmittance of transparent and translucent alumina and zirconia ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(3): 2058–2075.
 - [30] FURUSE H, HORIUCHI N, KIM B N. Transparent non-cubic laser ceramics with fine microstructure[J]. *Sci Rep*, 2019, 9: 10300.
 - [31] APETZ R, VAN BRUGGEN M P B. Transparent alumina: A light-scattering model[J]. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86(3): 480–486.
 - [32] 李江, 姜楠, 徐圣泉, 等. 红外透明 $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ 纳米复相陶瓷研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(9): 1302–1314.
LI Jiang, JIANG Nan, XU Shengquan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(9): 1302–1314.
 - [33] PERMIN D A, BELYAEV A V, KOSHKIN V A, et al. Effect of hot pressing conditions on the microstructure and optical properties of $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ composite ceramics[J]. *Inorg Mater*, 2021, 57(8): 858–866.
 - [34] PERMIN D A, BOLDIN M S, BELYAEV A V, et al. IR-transparent $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ ceramics by self-propagating high-temperature synthesis and spark plasma sintering[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 15786–15792.
 - [35] CARNEIRO P M C, MACEIRAS A, NUNES-PEREIRA J, et al. Property characterization and numerical modelling of the thermal conductivity of $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ ceramic composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(14): 7241–7252.
 - [36] HOSTAŠA J, PABST W, MATĚJČEK J. Thermal conductivity of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(12): 4404–4409.
 - [37] ANGLE J P, WANG Z J, DAMES C, et al. Comparison of two-phase thermal conductivity models with experiments on dilute ceramic composites[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(9): 2935–2942.
 - [38] ITATANI K, TSUJIMOTO T, KISHIMOTO A. Thermal and optical properties of transparent magnesium oxide ceramics fabricated by post hot-isostatic pressing[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26(4/5): 639–645.
 - [39] PABST W, HOSTAŠA J. Thermal conductivity of ceramic nanocomposites—The phase mixture modeling approach[C]//12th INTERNATIONAL CERAMICS CONGRESS PART J, *Advances in Science and Technology*. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2010: 68–73.
 - [40] WANG J, ZHAO Y G, YIN D L, et al. Holmium doped yttria transparent ceramics for 2- μm solid state lasers[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(4): 1986–1989.
 - [41] CHEN S M, YANG S H, CHEN L, et al. $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ composite ceramics with high quantum yield and excellent thermal performance[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(8): 3553–3562.
 - [42] C T M, THOMAS J K, Y V S, et al. A comprehensive analysis of the influence of resistive coupled microwave sintering on the optical, thermal and hardness properties of infrared transparent yttria-magnesia composites[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(18): 17048–17056.
 - [43] 薛艳艳, 徐晓东, 苏良碧, 等. 中红外波段激光晶体的研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(8): 1347–1360.
 - XUE Yanyan, XU Xiaodong, SU Liangbi, et al. *J Synth Cryst*, 2020, 49(8): 1347–1360.
 - [44] 赵呈春, 张沛雄, 李善明, 等. 稀土离子掺杂氟化物激光晶体研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2022, 51(增刊 1): 1573–1587.
ZHAO Chengchun, ZHANG Peixiong, LI Shanming, et al. *J Synth Cryst*, 2022, 51(Suppl 1): 1573–1587.
 - [45] XU S Q, LI J, LI C Y, et al. Infrared-transparent $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposites fabricated by the glucose sol-gel combustion and hot-pressing technique[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(9): 2796–2802.
 - [46] 邹章雄, 项金钟, 许思勇. Hall-Petch 关系的理论推导及其适用范围讨论[J]. *物理测试*, 2012, 30(6): 13–17.
ZOU Zhangxiong, XIANG Jinzhong, XU Siyong. *Phys Exam Test*, 2012, 30(6): 13–17.
 - [47] MAHMOUDIAN MAHMOUDABAD M, HASHEMI B. Investigation of affecting parameters on slip casting of yttria-magnesia IR-transparent bodies[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(8): 10400–10413.
 - [48] XU Y Y, MAO X J, FAN J T, et al. Fabrication of transparent yttria ceramics by alcoholic slip-casting[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(12): 8839–8844.
 - [49] WANG X H, CHEN P L, CHEN I W. Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, I. Y_2O_3 [J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(2): 431–437.
 - [50] LI B R, LIU D Y, LIU J J, et al. Two-step sintering assisted consolidation of bulk titania nano-ceramics by spark plasma sintering[J]. *Ceram Int*, 2012, 38(5): 3693–3699.
 - [51] XU S Q, LI J, LI C Y, et al. Hot pressing of infrared-transparent $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposites using sol-gel combustion synthesized powders[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(3): 1019–1026.
 - [52] SHEN Z Y, ZHU Q Q, FENG T, et al. Fabrication of infrared-transparent $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ composites using nanopowders synthesized via thermal decomposition[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(9): 13007–13014.
 - [53] SHEN Z Y, XIE J X, QIAN K C, et al. Preparation and study of the mechanical and optical properties of infrared transparent $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ composite ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(12): 6335–6344.
 - [54] YONG S M. Influence of the SPS heating rate on the optical and mechanical properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposites[J]. *J Ceram Process Res*, 2019, 20(1): 59–62.
 - [55] SAFRONOVA N A, KRYZHANOVSKA O S, DOBROTVORSKA M V, et al. Influence of sintering temperature on structural and optical properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ composite SPS ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(5): 6537–6543.
 - [56] SUN H B, ZHANG Y J, GONG H Y, et al. Microwave sintering and kinetic analysis of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ composites[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(7): 10211–10215.
 - [57] PERMIN D A, EGOROV S V, BELYAEV A V, et al. Microwave sintering of IR-transparent $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ composite ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(5): 7236–7244.
 - [58] CHEN I W, WANG X H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth[J]. *Nature*, 2000, 404(6774): 168–171.
 - [59] MAZAHARI M, ZAHEDI A M, SADRNEZHAAD S K. Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: Effect of temperature on densification and grain growth[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(1): 56–63.
 - [60] LI J G, YE Y P. Densification and grain growth of Al_2O_3 nanoceramics during pressureless sintering[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(1): 139–143.

- [61] MA J, ZHU S G, OUYANG C X. Two-step hot-pressing sintering of nanocomposite WC–MgO compacts[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2011, 31(10): 1927–1935.
- [62] MA H J, JUNG W K, YONG S M, et al. Microstructural freezing of highly NIR transparent Y_2O_3 –MgO nanocomposite via pressure-assisted two-step sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(15): 4957–4964.
- [63] BRARD N, PETIT J, EMERY N, et al. Control of the nanostructure of MgO– Y_2O_3 composite ceramics using two-step sintering for high temperature mid infrared window applications[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(11): 18187–18194.
- [64] 季伟, 傅正义. 特种陶瓷材料快速烧结新技术研究[J]. *中国材料进展*, 2018, 37(9): 662–670.
JI Wei, FU Zhengyi. *Mater China*, 2018, 37(9): 662–670.
- [65] HUANG Z Y, DENG J R, WANG H M, et al. A new method for the preparation of transparent Y_2O_3 nanocrystalline ceramic with an average grain size of 20 nm[J]. *Scr Mater*, 2020, 182: 57–61.
- [66] HUANG Z Y, SHI Y, ZHANG Y T, et al. An effective strategy for preparing transparent ceramics using nanorod powders based on pressure-assisted particle fracture and rearrangement[J]. *J Adv Ceram*, 2022, 11(12): 1976–1987.
- [67] ANSELMINI-TAMBURINI U, GARAY J E, MUNIR Z A. Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials[J]. *Scr Mater*, 2006, 54(5): 823–828.
- [68] CHEN X T, GUO W, WANG H M, et al. Highly transparent cubic γ - Al_2O_3 ceramic prepared by high-pressure sintering of home-made nanopowders[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(9): 4219–4225.
- [69] LIU L H, MORITA K, SUZUKI T S, et al. Evolution of microstructure, mechanical, and optical properties of Y_2O_3 –MgO nanocomposites fabricated by high pressure spark plasma sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(13): 4547–4555.
- [70] ZHANG H T, YANG J, BROWN J A, et al. La^{3+} and Er^{3+} co-doped Y_2O_3 transparent ceramics with a tunable refractive index and long coherence lifetime[J]. *Opt Mater Express*, 2019, 10(1): 99.
- [71] HUANG Y H, JIANG D L, ZHANG J X, et al. Precipitation synthesis and sintering of lanthanum doped yttria transparent ceramics[J]. *Opt Mater*, 2009, 31(10): 1448–1453.
- [72] ZHENG L H, ZHAO J B, WANG Y X, et al. Mid-IR optical property of Dy:CaF_2 – SrF_2 crystal fabricated by multicrucible temperature gradient technology[J]. *Crystals*, 2021, 11(8): 907.
- [73] JOSHI A, HAYNES N D, ZELMON D E, et al. Impurity concentration and temperature dependence of the refractive indices of Er^{3+} doped ceramic Y_2O_3 [J]. *Opt Express*, 2012, 20(4): 4428.
- [74] ZHANG L L, FAN J T, QIAN K C, et al. Enhanced near-infrared transmission of ZnO-doped Y_2O_3 –MgO nanocomposites with reduced light scattering due to decreased refractive index difference[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(11): 4616–4622.
- [75] SANAMYAN T, FLEISCHMAN Z. Spectroscopic properties of Er-doped Y_2O_3 ceramic related to mid-IR laser transition[J]. *Opt. Mater. Express*, 2016, 6: 3109–3118.
- [76] PERMIN D, BELYAEV A, KOSHKIN V, et al. Erbium-doped Lu_2O_3 –MgO and Sc_2O_3 –MgO IR-transparent composite ceramics[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(10): 1620.
- [77] GHEORGHE C, LUPEI A, LUPEI V, et al. Spectroscopic properties of Ho^{3+} doped Sc_2O_3 transparent ceramic for laser materials[J]. *J Appl Phys*, 2009, 105(12): 123110.
- [78] SNETKOV I L, BALASHOV V V. Thermo-optical properties of $\text{Ho:Y}_2\text{O}_3$ ceramics[J]. *Opt Mater*, 2020, 100: 109617.

Research Progress on Y_2O_3 –MgO Nanocomposite Ceramics as Medium Infrared Laser Host Materials

MU Haojie, LI Xiaodong

(School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Key Laboratory of Material Anisotropy and Texture, Ministry of Education, Shenyang 110819, China)

Extended Abstract

The 3–5 μm mid-infrared laser can be used in infrared countermeasures, biomedicine, atmospheric remote sensing and environmental monitoring. All solid-state lasers using LD directly pumped laser materials become a main output method for mid infrared lasers due to their advantages like simple system, high conversion efficiency, and good beam quality. Polycrystalline transparent ceramics are commonly used as laser materials due to their preparation easiness, superior thermal and mechanical properties as well as the ability to achieve high doping concentrations. However, the development of high-power lasers requires overcoming the inevitable thermal effects during laser operation, *i.e.*, thermal birefringence, thermal lensing, and depolarization, which arise from the temperature gradient inside the laser material. It is crucial to use laser materials with a high thermal conductivity to alleviate thermal effects and ensure the quality and stability of laser output. Moreover, laser host materials must also have a lower phonon energy to suppress non-radiative transition processes that compete with the luminescence processes. It is thus difficult for materials to simultaneously possess all of these properties.

In recent years, a large number of reports have claimed that Y_2O_3 –MgO nanocomposite ceramics have ideal properties required for laser host materials, including high infrared transmittance, low phonon energy, high thermal conductivity, and good mechanical properties. The microstructure and properties of Y_2O_3 –MgO nanocomposite ceramics doped with rare-earth activation ions are investigated, indicating that nanocomposite ceramics can be used as potential host materials for mid infrared lasers.

This review summarized the existing research results of Y_2O_3 –MgO nanocomposite ceramics as a laser host material and also represented recent technologies and methods for preparing Y_2O_3 –MgO nanocomposite ceramics.

The existing studies by theoretical models and experiments indicate that $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposite ceramics have a high thermal conductivity, compared with Y_2O_3 ceramics, and a low maximum phonon energy (591cm^{-1}). This is due to a synergistic effect of composite properties, combined with a high thermal conductivity of the second phase MgO and a low phonon energy of Y_2O_3 . However, the optical transmittance of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposite ceramics is mainly affected by grain size, porosity, and phase domain distribution, which makes it imperative to improve their microstructure. Therefore, some technologies and methods for preparing ceramics are emerged, *i.e.*, colloidal forming, two-step sintering, high-pressure sintering, and reducing a difference in refractive index between the two phases. Moreover, the research results of rare-earth ion doped nanocomposite ceramics, such as Er: $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ and Ho: $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, also confirm that the introduction of high thermal conductivity MgO can effectively improve the thermal conductivity of ceramics without affecting the photoluminescence properties of the luminescent components, indicating that $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposite ceramics can be used as promising laser host materials.

Summary and prospects $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposite ceramics are promising laser host materials. However, there is still a gap between the optical quality requirements of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposite ceramics and infrared laser materials, even though researchers have made significant efforts to improve the microstructure of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposite ceramics. This leads to the preliminary characterization and analysis of the photoluminescence characteristics of rare-earth ion doped $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposite ceramics, and has not yet achieved infrared laser output. There are still some aspects that need further research and exploration before its practical application: 1) Developing preparation methods and optimizing processing parameters are the main direction of future research to obtain the dense samples, while effectively suppressing their grain growth. If the grain size is small enough, it is expected to expand the transmittance range of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ nanocomposite ceramics to the visible light band and apply it to the field of mid infrared lasers, 2) Different activation ions and pump light sources are needed to be selected for laser output at different wavelengths, and even sensitizers need to be added to match the existing pump light. As a result, it is necessary to investigate the influence of rare-earth dopants on the microstructure, thermal properties, optical properties, and laser output performance of nanocomposite ceramic systems, and 3) In order to expand the selection range of laser host materials, a further diversified research on nanocomposite ceramics needs to be carried out.

Keywords nanocomposite ceramics; infrared transparency; mid-infrared laser; matrix material