

倍半氧化物激光陶瓷的研究进展

李 晴^{1,2}, 王 俊², 马 杰², 刘 鹏², 沈德元², 章 健³, 于浩海¹, 张怀金¹, 唐定远⁴

(1. 山东大学, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100; 2. 江苏师范大学, 江苏省先进激光材料与器件重点实验室, 江苏 徐州 221116; 3. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201899; 4. 深圳技术大学聚龙学院, 广东 深圳 518118)

摘 要: 倍半氧化物透明陶瓷具有声子能量低、热膨胀系数低、损伤阈值高、热导率高等优势, 在固体激光领域有着极大的应用前景。提出了研制高质量倍半氧化物透明陶瓷亟需解决的瓶颈问题, 阐述了在倍半氧化物陶瓷制备过程中提高光学质量、减少晶格缺陷的关键措施, 总结了稀土离子掺杂倍半氧化物陶瓷在 1~3 μm 波段固体激光器应用中的代表性成果, 并对倍半氧化物激光陶瓷的未来发展进行了展望。

关键词: 倍半氧化物; 透明陶瓷; 稀土离子; 激光陶瓷; 固体激光

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-1006-17

网络出版时间: 2024-02-05



20 世纪 60 年代初, 美国通用电气(GE)公司的 Coble 博士成功制备了半透明 Al_2O_3 陶瓷并将其应用于高压钠灯放电管^[1], 自此传统上陶瓷无法实现透明化的观念被打破, 开启了陶瓷材料在光学领域应用的篇章。透明陶瓷相对于单晶材料, 具有制备工艺较为简单、可实现激活离子高浓度且均匀掺杂、易于实现大尺寸制备等优势; 而相较于玻璃材料, 则具备更高的机械强度和导热系数^[2-4]。而且, 陶瓷较短的制备周期使其更适合大批量生产, 根据需求可灵活设计样品结构和形状(如图 1 所示^[5-6]), 适用于红外窗口、闪烁体、高温透镜、头罩等^[7-9]。

另一方面, 固体激光作为透明陶瓷最具潜力的应用领域, 激光物理和技术的发展为透明陶瓷带来了新的契机。1964 年, 美国柯达公司成功设计了第 1 台基于陶瓷材料的固体激光器($\text{Dy}^{2+}:\text{CaF}_2$), 证明了陶瓷材料用作激光增益介质的可行性^[10]。1973 年, GE 公司首次实现了氧化物陶瓷($\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$)的激光振荡, 但由于样品内部的散射损耗较为严重, 所

获得的斜效率仅约为 0.1%^[11]。在接下来很长一段时间内, 受限于当时制备水平的不成熟, 高质量激光

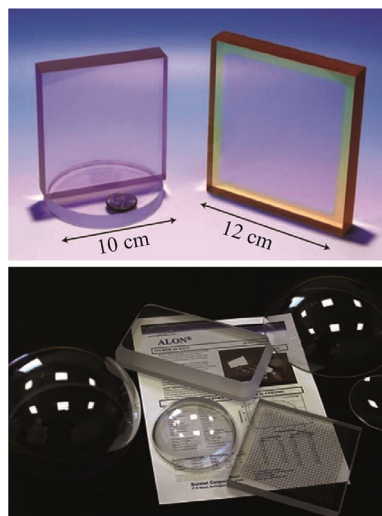


图 1 大尺寸及各种形状的透明陶瓷^[5-6]

Fig. 1 Transparent ceramics with large size and various shapes^[5-6]

收稿日期: 2023-08-31。 修订日期: 2023-11-15。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB3605800); 国家自然科学基金基金项目(62105130, 62075089); 广东省科研能力提升计划项目(2022ZDJS116)。

第一作者: 李 晴(1997—), 女, 博士研究生。

通信作者: 王 俊(1987—), 男, 博士, 副教授;

于浩海(1981—), 男, 博士, 教授;

唐定远(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-08-31.

Revised date: 2023-11-15.

First author: LI Qing (1997—), female, Doctoral candidate.

E-mail: liqing970304@163.com

Correspondent author: WANG Jun (1987—), male, Ph.D., Associate Professor;

YU Haohai (1981—), male, Ph.D., Professor;

TANG Dingyuan (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jwang025@e.ntu.edu.sg;

haohaiyu@sdu.edu.cn;

tangdingyuan@sztu.edu.cn

陶瓷的研发一直非常缓慢。直至 1995 年,日本科学家 Ikesue 等合成了窄粒径、高纯度纳米粉体,采用真空烧结成功制备了高透明度 Nd:YAG 陶瓷,基于该陶瓷材料的激光振荡得以实现,且激光性能与高质量 Nd:YAG 单晶相当甚至更优^[12](如图 2 所示),这是激光陶瓷发展过程中的一个关键转折点。后来,科研人员对激光陶瓷进行了大量的研发工作,通过不断改进粉体合成、烧结技术等制备工艺,材料品质和激光效率都得到大幅度的提升。2002 年,日本电气通信大学利用 Nd:YAG 陶瓷首次突破千瓦输出功率(1.46 kW)^[13];中国科学院上海硅酸盐研究所通过自研高光学质量 Nd:YAG 陶瓷,于 2006 年在中国国内实现了激光输出^[14];目前,NGC 公司和 Textron 公司的 Nd:YAG 陶瓷激光器的输出功率最高可达 100 kW 以上^[15-16],进一步证明了透明陶瓷材料在高功率固体激光领域具有极其重要的发展潜力。

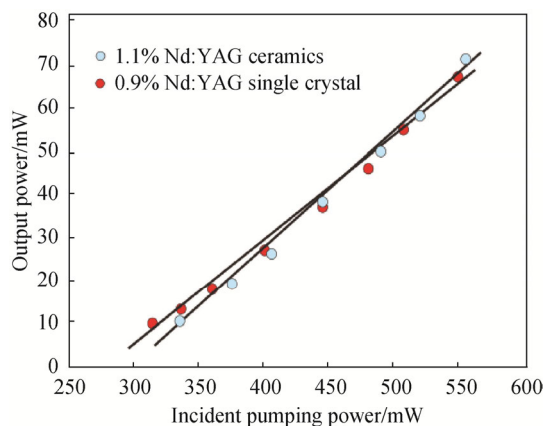


图 2 首个 Nd:YAG 激光陶瓷与 Nd:YAG 单晶的激光性能对比^[12]

Fig. 2 Comparison of laser performance between the first Nd:YAG laser ceramic and Nd:YAG single crystal^[12]

近 20 年来,稀土离子掺杂的倍半氧化物材料(Lu_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3)因具有低声子能量、高损伤阈值、宽增益带宽、高热导率(如图 3 所示^[2])等优点,已成为激光技术研究人員日益重视的增益介质^[6, 17-18]。倍半氧化物隶属于高对称立方晶系,其光学各向同性可避免双折射效应导致的光路散射。尤其是与目前最普遍应用的 YAG 激光基质材料相比,倍半氧化物的声子能量、热导率和热膨胀系数均较低^[19-20],能够尽可能地减少非辐射跃迁造成的能量损失,确保更高的发光效率。但是,由于倍半氧化物材料的熔点高达 2 400 °C 以上,难以实现高光学质量的大尺寸单晶制备。与传统单晶生长不同的是,倍半氧化物陶瓷可在远低于熔点的温度下(1 400 ~

1 800 °C)进行烧结^[6];采用先进的成型工艺,较易制备大尺寸、复杂形状坯体;同时结合粉体合成、烧结技术的调制,能够有效实现高光学质量倍半氧化物陶瓷的制备^[21-22],在高功率、短脉冲激光领域表现出了极大的潜在应用能力^[23-26]。

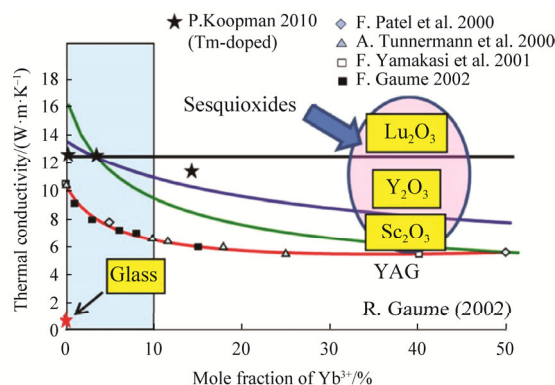


图 3 材料的热导率随 Yb^{3+} 掺杂浓度的变化规律^[2]

Fig. 3 Thermal conductivity variation of materials vs Yb^{3+} doping concentration^[2]

1 倍半氧化物陶瓷的研究现状

目前, Konoshima 化学公司和世界实验室的透明陶瓷研发技术占据了国际领先地位,并且已经成功步入了商业化推广阶段,包括美国海军实验室、南洋理工大学等国外高校和科研院所也建立了深厚的研究积累。相比之下,国内针对倍半氧化物透明陶瓷的研究起步稍晚,总体上在材料的光学品质上(散射损耗、光学均匀性)与日本仍存在一定的差距,但整体呈现迅速发展的趋势。当前的主要研发单位有中国科学院上海硅酸盐研究所、中国科学院上海光学精密机械研究所、中国工程物理研究院化工材料研究所、四川大学、东北大学、上海大学、江苏师范大学等,并且已经取得了一系列具有国际代表性的成果。值得注意的是,由于激光陶瓷材料的军事敏感性,日本长期以来对我国实施技术封锁及样品禁运,因此考虑如何进一步研发出具有我国自主知识产权、高性能的激光陶瓷将具有十分重要的现实意义。

1.1 面临的主要问题

如何在保证样品内部无杂质、第二相的同时,有效排除残余孔隙且最终获得与单晶相当的光学质量,是倍半氧化物陶瓷实现高效率、高功率激光输出需要解决的首要问题。通过严格把握生产细节、精确控制所添加原料的化学计量比以及减少烧结助剂的使用,可有效避免杂质及非主晶相的产生。而

残余气孔作为陶瓷内部最主要的散射源, 通常需要一定高的烧结温度来提供足够的烧结驱动力进行消除。然而, 当进入烧结末期阶段后, 陶瓷的晶界迁移率会显著加快, 容易导致“孔-界”分离现象并形成顽固的晶内气孔, 这将大大影响材料透明度进而造成激光性能的恶化。因此, 如何在烧结温度尽可能低、烧结助剂添加量尽可能少的情况下, 制备出低散射、高光学均匀性的倍半氧化物陶瓷, 仍然是当前的主要挑战。

1.2 关键解决措施

坯体的差异化致密是导致残余气孔存在的关键因素之一, 若要消除这种不利因素, 需要以密度分布均匀以及元素分布均匀的素坯为支撑, 这对粉体合成及适用于该粉体的成型技术提出了更严苛的要求: 首先, 需要以纯度高、团聚少(以软团聚为主)以及粒径分布均匀的初始粉体为基础, 继而选用合适的成型工艺, 实现初始密度高、气孔尺寸小、密度分布均匀的素坯的制备; 其次, 从烧结角度来看, 在残余气孔尚未被消除之时, 需尽可能将气孔控制在晶界三角处, 而对晶界迁移率的调控是其中最为关键的因素。通过添加烧结助剂、采用两步烧结或者压力辅助烧结等手段, 均能实现对晶界迁移的有效控制, 避免晶内气孔的产生。为了达到以上目的, 研究人员在制备工艺方面采取了各类优化措施。

1.2.1 粉体合成 首先, 粉体的性能很大程度上决定了陶瓷烧结性能和最终样品光学品质的好坏。粉体的分散性、均匀性越高, 则更容易获得微观结构均匀的陶瓷坯体。相反, 若粉体的团聚程度严重, 经成型后坯体内部会呈现出孔隙分布不均的现象, 最终在烧结过程中会产生差异化致密, 甚至会因晶粒生长过快而形成难以消除的晶内气孔, 导致光学质量大幅度降低。因此, 为了实现高光学质量倍半氧化物透明陶瓷的制备, 需要在粉体的纯度、分散性、均匀性、粒径分布度等方面严格把控。目前, 最常用的方法是将各种商业高纯原料粉体进行高能机械球磨处理, 从而达到物料均匀混合、降低粉体的团聚程度及粒径的目的。机械球磨法具有简单、便捷的特点, 更适合大批量生产^[27–29]。球磨过程中, 浆料固含量、磨球大小、球料比、球磨时间及转速等工艺参数均会影响粉体的表面特性, 进而影响陶瓷的致密化及微结构演变过程^[30–32]。此外, 球磨过程容易引入少量杂质, 对粉体颗粒的细化程度也较为有限。为了获得粒径更均匀以及以及烧结活性更高的粉体, 研究人员开展了大量湿化学法(如化学共

沉淀法、燃烧法、溶胶-凝胶法等^[33–35])粉体合成研究工作。其中最普遍的是化学共沉淀法, 即先将原料粉体溶解到稀盐酸或稀硝酸中制备成金属盐溶液(母液), 然后将沉淀剂加入到母液中形成前驱体化合物, 接着将前驱体烘干碾碎后再进行煅烧处理, 最后得到倍半氧化物粉体。采用化学共沉淀法合成的粉体具有纯度高、混合均匀性好、粒径小、团聚度低的特点, 从而烧结活性得到提升, 甚至能够在未借助烧结助剂或压力辅助烧结技术的情况下, 仍能够大幅度降低传统真空烧结技术所需要的温度。采用化学共沉淀法需要适当控制变量参数, 其中沉淀剂类型、滴定方式、滴定终点 pH 值、煅烧制度等因素均会影响粉体的形貌及烧结性能^[33, 36–40]。例如, 南洋理工大学研究团队曾采用改进的喷射化学共沉淀法合成了高纯度、高分散性、窄粒径分布的 Y_2O_3 纳米粉体。相较于普通的滴定法, 该粉体合成法有效降低了前驱体及粉体的团聚程度(如图 4 所示), 具有更高的烧结活性制备的 Y_2O_3 陶瓷的致密度明显更高^[41]。

1.2.2 成型方式 素坯的整体均匀性对后续陶瓷的烧结行为将产生非常重要的影响。通过成型过程获得颗粒堆积均匀且致密度较高的坯体, 结合适当的烧结制度来控制微结构, 可有效实现残余气孔的排除。干压成型结合冷等静压成型(CIP)是目前最普遍的倍半氧化物陶瓷成型方法^[18, 35, 42]。该方法具有操作简单、耗时较短、成本较低等特点, 易于大批量生产, 比较适合用于制备形状规则的样品。然而, 干压成型过程中容易存在压力施加不均的情况, 且粉体颗粒之间也存在一定的摩擦力, 可能会产生颗粒之间排列不均匀、坯体在烧结过程收缩不一致的现象, 造成样品光学质量变差、甚至开裂的问题。

相比之下, 湿法成型(主要分为注浆成型和凝胶注模成型)更容易制备复杂形状的倍半氧化物陶瓷样品。湿法成型过程中, 通过选用合适的有机添加剂以及调控浆料 pH 值可以改善悬浮液的稳定性与流变性能, 粉体颗粒的堆积密度也能够得到有效提高, 有利于获得微观结构均匀且致密的陶瓷素坯^[43–45]。例如: 通过合适比例的分散剂、单体、交联剂、引发剂或催化剂添加, 利用静电稳定或/和位阻稳定机制制备高固含量、分散性好的浆料, 通过调整温湿度使单体发生自由基聚合反应, 从而浆料固化形成高密度、高强度素坯。中国科学院上海硅酸盐研究所王士维教授团队曾报道了在凝胶注模成型中采用水溶性共聚物 Isobam 兼作分散剂和

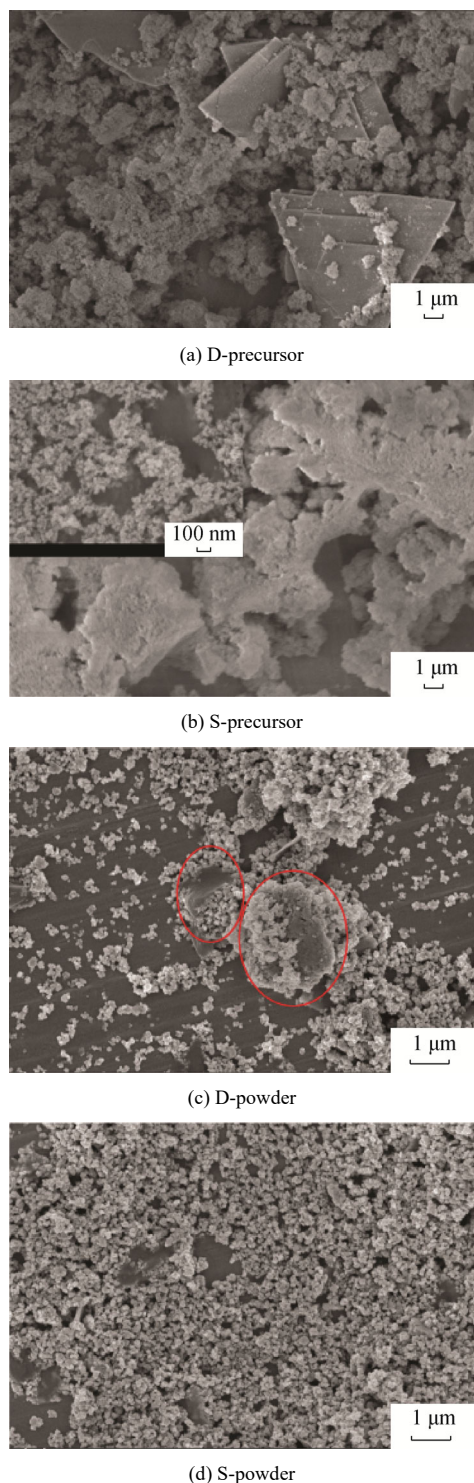


图 4 采用滴定法和喷射沉淀法合成的 Y_2O_3 前驱体(a-b)和煅烧后粉体(c-d)的 FESEM 照片^[41]

Fig. 4 FESEM images of the Y_2O_3 precursors (a-b) and calcined powders (c-d) synthesized by drip precipitation and spray precipitation method^[41]

凝胶剂作用, 通过聚氨酯和四乙烯五胺之间的亲核加成反应有效阻止粉体的水解, 制备的浆料普遍具有较高的固含量, 最终陶瓷样品微观结构均匀且具有高透明度(如图 5 所示)^[46]。该方法制备的坯体微

观结构均匀且相对密度高, 素坯形状可灵活设计, 烧结过程中坯体收缩均匀, 容易实现烧结致密化。但是, 大尺寸透明陶瓷的湿法成型工艺仍然是一项挑战。相比于小尺寸样品, 大尺寸素坯往往需要更精细的固化及干燥过程控制, 对浆料的稳定性和固含量具有更高要求。另外, 湿法成型过程中引入的部分有机物, 在后续热处理过程中容易由于内部存在应力而导致样品开裂, 其工艺稳定性仍然需要进一步探索和研究。

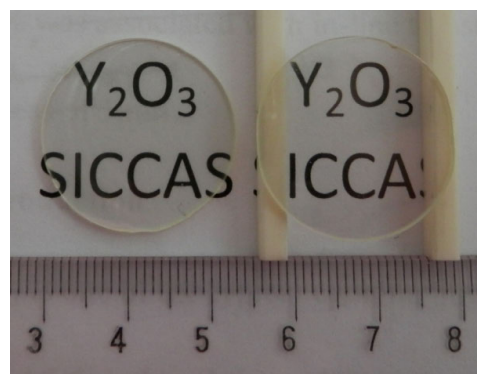


图 5 凝胶注模成型法制备的 Y_2O_3 透明陶瓷^[46]

Fig. 5 Y_2O_3 transparent ceramics fabricated through aqueous gelcasting^[46]

1.2.3 烧结工艺 真空烧结作为最传统的烧结技术之一, 在过去几十年里得到了广泛的使用。在烧结末期, 气孔处于封闭状态。若难溶性气体(如氮气、空气)被包裹于其中, 则当气孔继续收缩时直至内部压强增大到与烧结驱动力持平时, 烧结进程将会因此阻滞, 最终气孔难以得到完全消除。而在真空环境下烧结可以有效避免以上状况。另外, 由于氢原子尺寸较小, 在烧结过程中可通过晶界扩散和晶格扩散机制有效排出, 因此氢气烧结也被认为是制备倍半氧化物透明陶瓷的一种有效方式^[47]。中国科学院上海硅酸盐研究所黄毅华教授团队提出了采用氧气气氛烧结来制备倍半氧化物透明陶瓷的方法, 通过抑制 $[\text{Y}_i^{\bullet}]$ 浓度有效控制了晶粒生长速率, 最终制备的 Y_2O_3 陶瓷样品具有高透明度和较小的晶粒尺寸^[48]。

但是, 由于在烧结末期陶瓷内部气孔数量大幅度减少, 气孔对晶界的“钉扎”效应减弱, 会导致晶界迁移率快速增加, 容易产生难以消除的晶内气孔而降低透过率。因此研究人员也在探索新的烧结工艺来促进致密化。其中, 压力辅助烧结, 即在高温烧结过程中额外施加外部压力来大幅度提高烧结致密化速率, 被认为是能够有效排除透明陶瓷内部

残余气孔的方法, 常见的有热压烧结(HP)和热等烧结(HIP)。热压烧结通常将粉体装入石墨模具中, 在施加压力的同时, 在较低温度下实现样品的烧结致密化^[49–51]。但是热压烧结过程中容易引入碳污染, 导致样品颜色发黑, 且烧结过程中残余的机械应力容易引发样品开裂问题。而热等静压烧结通常是先在相对低的温度下将样品真空烧结至一定致密度(此时微观结构表现为闭气孔), 然后在高压惰性气体(如氩气)、高温的协同作用下最终实现陶瓷的完全致密。这种方法制备的倍半氧化物陶瓷微观结构均匀, 最主要的是能够有效避免高温真空烧结过程中晶粒在烧结末期的快速生长, 从而避免晶内气孔的产生^[4, 52]。Ikesue 等曾采用真空烧结和 HIP 的方式制备了 Nd:Y₂O₃ 陶瓷, 样品的微观结构均匀且无明显残余气孔, 在可见及红外波段范围内的透过率与 Nd:Y₂O₃ 单晶相当^[53]; 2022 年, 作者团队采用真空加 HIP 烧结方法制备了光学品质接近 Y₂O₃ 单晶的 Yb:Y₂O₃ 陶瓷, 样品 400 nm 处的直线透过率达到 80%, 在 He–Ne 激光检测下未见散射光路^[54] (如图 6 所示)。值得注意的是, 晶内气孔即使通过压力辅助烧结也难以彻底去除, 因此, 确定合适的预真空烧结温度和微观结构也是后续利用热等静压烧结以获得高致密性倍半氧化物陶瓷的关键^[55]。

近年来, 利用放电等离子烧结(SPS)通入高密度脉冲电流以及微波烧结(MS)中微波与材料粒子发生相互作用而产生热量这类新型的烧结方式, 可以在较低温度下实现倍半氧化物陶瓷的快速致密化, 制备的陶瓷样品粒径极小且均匀, 避免了晶粒在烧结末期快速生长的阶段^[56–58]; 另一方面, 通过对烧结工艺及步骤的有效调控, 也可实现对晶界迁移率的有效控制。例如, 南洋理工大学研究团队通过对比快速烧结对 Y₂O₃ 透明陶瓷的致密化和微观结构

演变的影响, 采用在中间温度对样品进行保温处理的烧结方式避免了快速升温导致的致密化差异, 促进了气孔的有效排除, 实现了高光学质量 Ho:Y₂O₃ 陶瓷的制备^[59]; 美国密歇根大学 Chen 团队设计了一种无压两步烧结法, 即先将样品加热到较高温度(样品密度大于 75%), 然后降低烧结温度并保温至完全致密, 同时不产生晶粒生长(如图 7 所示)。这种烧结方式可以有效抑制晶界迁移, 最后烧结出的 Y₂O₃ 陶瓷晶粒尺寸仅为 60 nm^[60]。但是, 两步烧结通常需要较高的升温速率来避免晶粒在升温过程中的粗化, 而高升温速率可能导致较严重的差异化致密。因此, 两步烧结工艺是否真正适合激光陶瓷的制备, 仍然值得进一步研究。

1.2.4 烧结助剂 为了提高致密化速率、有效促进残余气孔的排除, 各种类型的烧结助剂也被普遍应用到倍半氧化物陶瓷的制备过程。首个 Y₂O₃ 透明陶瓷的制备是采用碱卤化物 LiF 作为烧结助剂并结合 HP 烧结实现^[61]。利用 LiF 添加所产生的液相烧结作用可以增强倍半氧化物陶瓷中的烧结驱动力, 促进致密化进程^[50, 62]。也有研究表明, 通过添加二价离子(如 Ca²⁺、Mg²⁺)促进晶界扩散速率, 降低倍半氧化物陶瓷的烧结温度, 进而提高致密化速率^[63–65]。同时, 三价阳离子 La³⁺ 也被验证是提高倍半氧化物陶瓷烧结性能的一种有效烧结助剂(如图 8 所示)^[66], 利用 La₂O₃–Y₂O₃ 可控瞬态第二相烧结机理可以有效避免孔–界分离现象^[67–70], 且适宜浓度的 La₂O₃ 作为烧结助剂可以有效提高晶界扩散速率、降低晶粒尺寸, 同时增强陶瓷的力学和热学性能^[71]。但是, 采用 La₂O₃ 作烧结助剂往往需要较高浓度来触发晶界钉扎效应, 这在一定程度上会损害激光陶瓷的热导率, 而高热导率是激光增益介质实现高功率和高光束质量输出的关键因素之一。

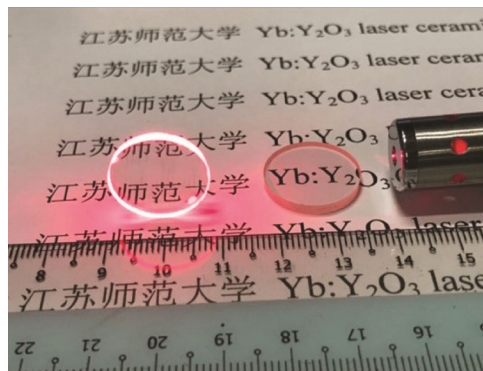
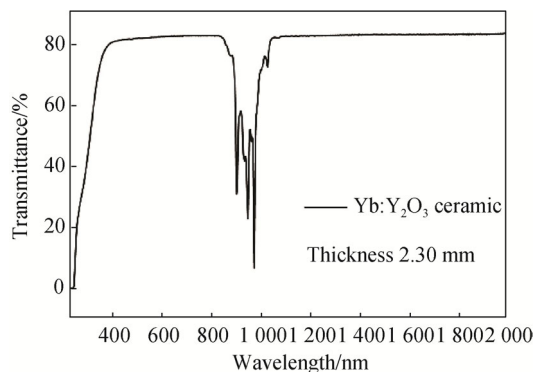


图6 采用真空烧结结合热等静压烧结制备的3% Yb:Y₂O₃ 透明陶瓷的透过率曲线(左)和 He–Ne 激光下的样品检测照片(右)^[54]
Fig. 6 Transmittance curve (left) and photograph (right) under He–Ne laser inspection of 3%(mole fraction)Yb:Y₂O₃ transparent ceramics fabricated using vacuum sintering combined with HIP^[54]

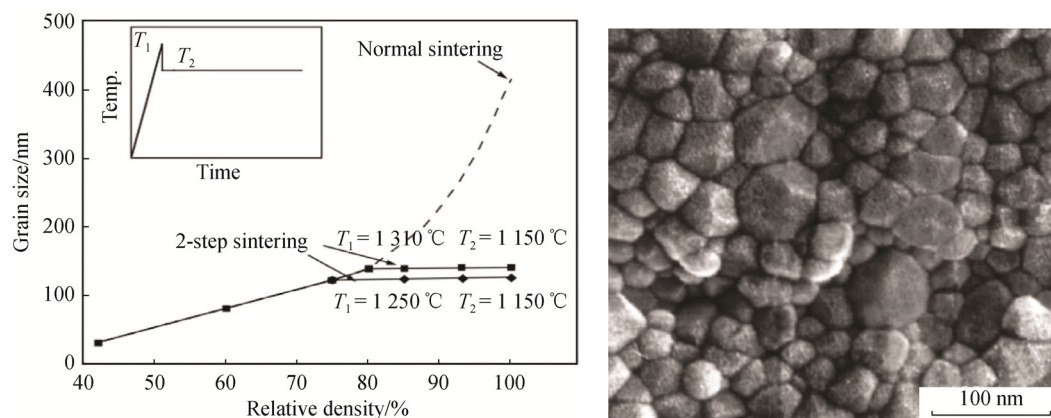


图 7 两步烧结过程中 Y_2O_3 陶瓷的晶粒尺寸变化趋势(左)及最终致密的样品微观结构(右)^[60]

Fig. 7 Grain size variation of Y_2O_3 ceramics during two-step sintering process (left) and microstructure of the fully dense compact (right)^[60]



图 8 La_2O_3 掺杂制备的 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (左)和 $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (右)透明陶瓷^[66]

Fig. 8 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (left) and $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (right) transparent ceramics doped with La_2O_3 ^[66]

目前, 四价烧结助剂(如 Th^{4+} 、 Zr^{4+})在倍半氧化物陶瓷的制备过程中使用更为广泛。在倍半氧化物体系材料中, O^{2-} 离子的扩散速率远大于基质阳离子(Y^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Lu^{3+})的扩散速率, 因此倍半氧化物陶瓷的晶界迁移率主要由阳离子扩散所主导。当高价阳离子作为施主掺杂离子时, 可以有效降低基质阳离子的扩散速率, 从而抑制晶粒生长^[72]; 另一方面, ThO_2 在晶界处存在溶质偏析, 能够降低晶界能和晶界迁移率, 从而实现对倍半氧化物陶瓷晶粒生长的抑制^[73]; 晶界处 ZrO_2 和倍半氧化物可以形成固溶体, 由此产生的溶质拖拽效应可以有效阻碍晶界迁移, 避免了烧结末期晶内气孔的产生, 样品可实现高透明度^[74-75] (如图 9 所示)。同时, 多种烧结助剂的结合使用也可有效提高倍半氧化物陶瓷致密性和透明度。南洋理工大学研究团队采用 ZrO_2 - MgO 双烧结助剂来调控晶界迁移率, 但同时不会产生晶粒异常生长, 制备的 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷透明度相比于单一烧结助剂掺杂的样品得到显著提升^[76]; 中国工程物理研究院化工材料所敬畏等提出了一种利用 ZrO_2 和 LiF 共掺杂结合多步烧结工艺调控以制备 Lu_2O_3 透明陶瓷的方法, 可以在减少 ZrO_2 用量的同时避免 LiF 高温易挥发特性导致的样品开裂问题, 由此制

备的一系列稀土掺杂 Lu_2O_3 陶瓷在各自激光中心发射波长均具有超过 80% 的透过率^[77]。

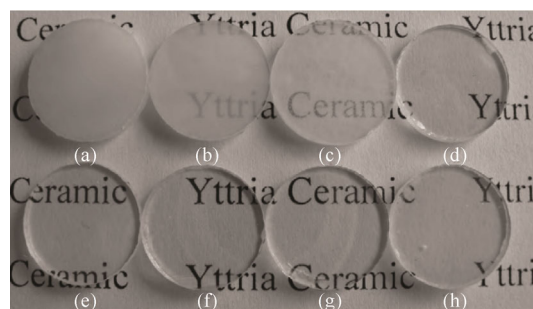


图 9 不同 ZrO_2 掺杂浓度的 Y_2O_3 透明陶瓷^[74]

Fig. 9 Y_2O_3 transparent ceramics with different ZrO_2 doping concentrations^[74]

然而, 四价烧结助剂作为施主掺杂离子, 其添加会导致倍半氧化物晶格电荷失配, 从而晶格点缺陷增多, 使倍半氧化物激光陶瓷(例如 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$)在半导体激光器(LD)泵浦激光诱导下产生暗化, 严重损害激光输出性能, 2019 年, 本团队首次报道了倍半氧化物陶瓷中的泵浦光致暗化效应, 认为当四价离子 Zr^{4+} 作为烧结助剂时, 会易于捕获激活离子(如 Yb^{3+})的激发电子而形成 Zr^{3+} 色心吸收, 因此样品经过 LD 泵浦光激发后的部位会呈现红棕色, 同时激光效率和功率发生严重降低, 而未掺杂 ZrO_2 的样品没有产生这种现象^[78] (如图 10 所示)。由此看来, ZrO_2 虽然对提高倍半氧化物陶瓷的透明度(如用作窗口材料)是一种非常有效的烧结助剂, 但在固体激光器用倍半氧化物陶瓷的制备中, 需预知 ZrO_2 添加剂可能带来的问题。

总之, 若要制备具有高光学质量的倍半氧化物激光陶瓷, 关键在于要同时解决材料的散射损耗、

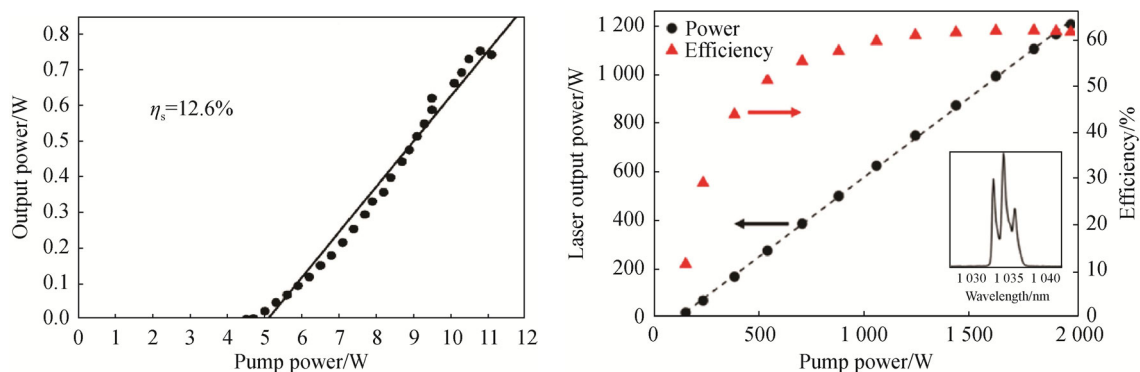


图 12 Yb:Y₂O₃ 陶瓷首次实现激光输出^[86-87](左)及首个千瓦级 Yb:Lu₂O₃ 陶瓷碟片激光器的激光性能(右)^[25]

Fig. 12 First laser output of Yb:Y₂O₃ ceramic (left)^[86-87] and laser performance of the first kilowatt level Yb:Lu₂O₃ ceramic thin-disk laser (right)^[25]

的输出功率提升到了近 10 W^[90], 证明了倍半氧化物陶瓷用作激光增益介质的巨大潜力。美国海军实验室、俄罗斯科学院也陆续开展了对 Yb³⁺ 掺杂倍半氧化物陶瓷的激光性能研究^[50, 52], 目前, Yb:Lu₂O₃ 陶瓷最高已达到 74% 的斜效率。中国对于倍半氧化物陶瓷的研究起步较晚, 但发展迅速。例如, 中国科学院上海硅酸盐研究所制备的高光学质量 Yb:Lu₂O₃ 陶瓷已经获得了高功率、高效率激光输出^[91]; 江苏师范大学采用自制 Yb:Y₂O₃ 陶瓷, 获得了近 60% 光-光效率^[54]。另外, 基于 Yb³⁺ 掺杂倍半氧化物陶瓷的高功率碟片激光器研究也取得了较大进展。日本电气通信大学和 Konoshima 化学公司合作, 实现了首个

Yb:Y₂O₃ 陶瓷碟片激光器的高功率连续激光和锁模激光输出^[92], 后续又获得了基于 Yb:Lu₂O₃ 陶瓷碟片的百瓦激光输出^[93]; 德国 Stuttgart 大学、中国科学院上海硅酸盐研究所以及江苏师范大学三方合作, 实现了基于 Yb:Lu₂O₃ 陶瓷的千瓦级高功率碟片激光振荡(如图 12(右)所示)^[25]。

倍半氧化物陶瓷材料中 Nd³⁺ 的最强发射峰位于 1.08 μm 附近, 对应于 ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} 跃迁; 其丰富的能级结构也可实现 ~ 0.95(Nd³⁺: ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2}) 和 ~ 1.36 μm 波段(Nd³⁺: ⁴F_{3/2} → ⁴I_{13/2}) 的激光辐射, 相应的发射光谱如图 13(上)所示^[94]。另外, 由于在倍半氧化物基质中约 1075 nm 和 1079 nm 波长具有相似的

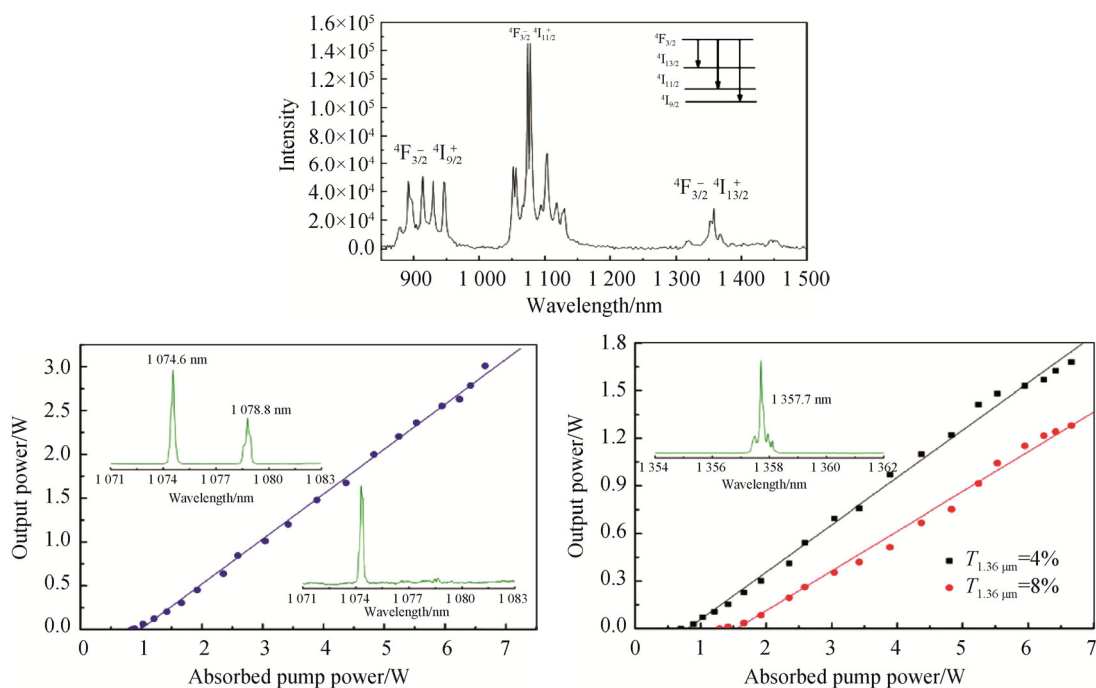


图 13 1.0 at. % Nd:Y₂O₃ 陶瓷在 808 nm LD 激发下的发射光谱(上)^[94]及在约 1.08 μm 和约 1.36 μm 波段的高效激光输出(下)^[79]

Fig. 13 Emission spectra of 1.0 at. % Nd:Y₂O₃ ceramic under 808 nm LD pumping (up)^[94] and high efficiency laser operation at about 1.08 μm and about 1.36 μm (down)^[79]

受激发射截面,可较为容易地获得双波长激光输出,在基于差频技术产生太赫兹辐射、激光遥感等领域具有潜在的应用前景^[95–96]。2001年,Konoshima 化学公司制备了具有激光级光学质量的 Nd:Y₂O₃ 陶瓷并获得了斜效率 32% 的激光输出^[97],紧接着又实现了基于 Nd:Lu₂O₃ 陶瓷的激光输出^[98]。日本东北大学也开展了对 Nd:Lu₂O₃ 陶瓷的研发工作并获得了激光输出^[99–100],但是激光输出功率和效率未实现进一步突破。直到 2017 年,World-Lab 公司制备了高光学质量 Nd:Y₂O₃ 陶瓷样品并获得了 3.5 W 的激光输出^[101]。2018 年,南洋理工大学制备的 Nd:Y₂O₃ 陶瓷在输出效率上实现了进一步提升,1.08 μm 激光斜效率达到 49.6%^[79] (如图 13(下)所示)。2019 年,团队进一步将 Nd:Y₂O₃ 陶瓷 1.08 μm 波段输出功率提升至 3.6 W^[42]。但是,目前 Nd³⁺ 掺杂倍半氧化物陶瓷的输出功率仍普遍较低(尚未突破 10 W 量级),且斜效率较 Nd³⁺ 量子效率还存在一定差距,需要研究人员进一步探究 Nd³⁺ 在倍半氧化物陶瓷晶格及晶界中的占位与偏析问题,找到提升 Nd³⁺ 掺杂倍半氧化物材料激光效率的方案。

2.2 Tm³⁺、Ho³⁺ 掺杂(2 μm 波段应用)

基于倍半氧化物陶瓷的 2 μm 波段激光输出主要通过掺杂稀土 Ho³⁺ 和 Tm³⁺ 实现,工作在这个波长范围的激光系统在激光雷达、气体传感、光通信领域具有巨大的应用潜力^[82, 102–103]。Tm³⁺ 在约 800 nm

泵浦光激发下,粒子从基态 ³H₆ 能级跃迁到激发态 ³H₄ 能级,处于 ³H₄ 能级的离子与另一个处于基态 ³H₆ (同时也是激光下能级)的离子相互作用,处于 ³H₄ 能级的离子把能量转移给基态粒子,使得 2 个 Tm³⁺ 同时跃迁到激光上能级 ³F₄ 中^[104]。在这种交叉弛豫过程的影响下,其量子效率可以接近 200%。2013 年,俄罗斯科学院应用物理研究所与 Konoshima 化学公司合作,采用 Tm:Lu₂O₃ 陶瓷,在 796 或 811 nm LD 泵浦下分别实现了 2 μm 波段高效连续、调 Q 及锁模激光输出^[105]。随后,该团队采用 1 670 nm 的 Raman 位移 Er 光纤激光器同带泵浦 Tm:Lu₂O₃ 陶瓷,成功获得了连续激光振荡及主动调 Q 激光输出^[106]。这种同带泵浦方式无需交叉弛豫过程,可以降低激光介质的掺杂浓度,一定程度上避免了影响激光高效运转的热效应。国内高校和科研院所也陆续开展了对 Tm³⁺ 掺杂倍半氧化物陶瓷激光性能的研究:例如,2017 年,江苏师范大学利用 Tm:Y₂O₃ 陶瓷在 2.1 μm 波段实现被动调 Q 激光输出,为开发小型化、紧凑型 2.1 μm 纳秒 Tm 激光器提供了新的设计思路^[103];中国工程物理研究院化工材料研究所制备了高光学质量 Tm:LuScO 混晶陶瓷,结合 SESAM 锁模技术实现了 63 fs (相当于约 9.2 个光学周期)脉冲激光输出^[26] (如图 14 所示);中科院长春光机所制备的 Tm:LuScO 混晶陶瓷在光学透明度、尺寸等方面也取得了进步,在 2 μm 波段获得了 11 W 连续激

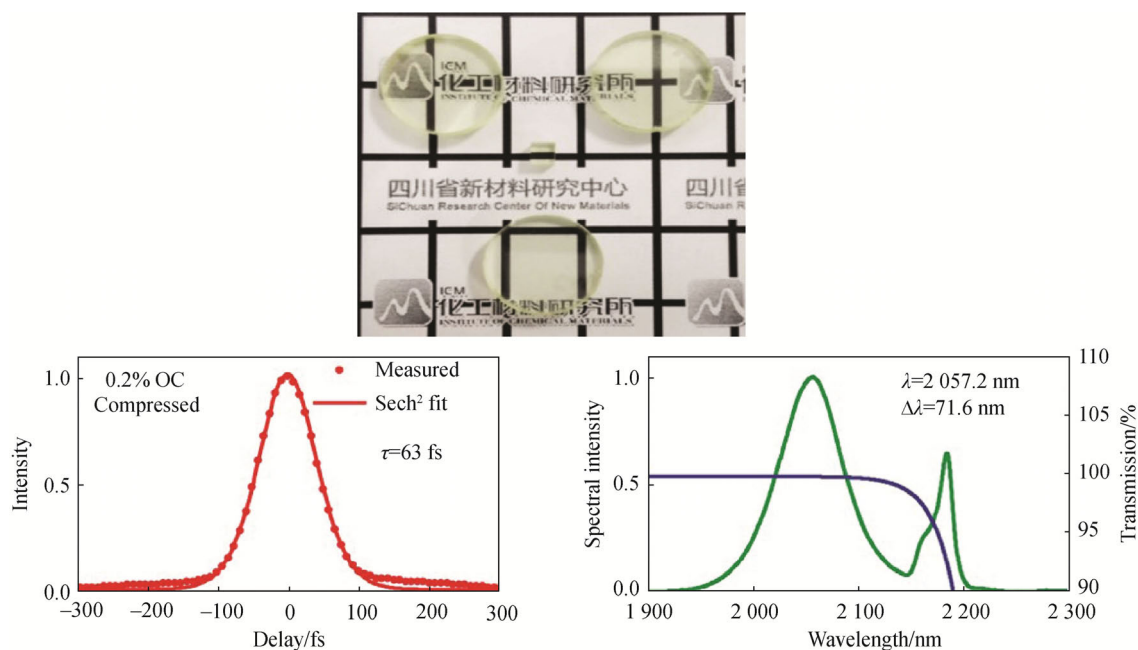


图 14 Tm:LuScO 混晶陶瓷(上)及其在 0.2% OC 下的脉冲激光自相关曲线及光谱(下)^[26]

Fig. 14 Tm:LuScO mixed ceramics (up) and measured autocorrelation traces and optical spectra of pulse laser with 0.2% OC (down)^[26]

光输出及 28.9% 光-光效率^[107]; 2021 年, 采用高功率 1 620 nm 光纤 Raman 激光器同带泵浦方式, 本团队制备的低损耗 Tm:Y₂O₃ 陶瓷实现了 74.4% 斜效率以及 11.3 W 连续激光输出, M² 因子约为 1.2^[104]; 2023 年, 法国 Caen 大学采用 811 nm Ti 蓝宝石激光器泵浦 5% Tm 掺杂 Y₂O₃ 陶瓷及 (Y,Sc)₂O₃ 陶瓷, 在约 2 μm 波段分别获得了 70.2% 和 44.7% 的高效激光输出, 高浓度掺杂时发生的交叉弛豫过程, 使得激光效率能够大于 Stokes 效率(约 39.6%)^[132]。总之, 采用约 800 nm 泵浦源激发 Tm³⁺ 掺杂倍半氧化物陶瓷, 需要进一步优化激活离子浓度从而妥善利用交叉弛豫机制; 若面向高功率激光应用发展, 采用同带泵浦是更为合适的泵浦方式, 需要考虑进一步提高泵浦源的功率。

相较于 Tm³⁺, Ho³⁺ 具有更大的发射截面, 其发射峰位于 2.1 μm 波段附近, 通常采用 1.9 μm 光源进行同带泵浦, 具有较高的 Stokes 效率^[24]。2011 年, 美国陆军实验室利用 World-Lab 公司制备的样品, 在液氮温度下(77 K)采用约 1.93 μm LD 共振泵浦, 实现了 Ho:Y₂O₃ 陶瓷的激光输出^[108]。由于是在低温冷却下进行激光操作, 对样品光学质量、均匀性、热导率等的要求在一定程度上可能有所降低; 2013 年, 美国海军实验室在室温下获得了基于 Ho:Lu₂O₃

陶瓷的激光输出。但是由于陶瓷内部仍存在较大的散射损耗, 激光功率和斜效率很低, 仅为 182 mW 和 1%^[109]; 此后数年, Ho³⁺ 掺杂倍半氧化物陶瓷的激光性能未能进一步突破, 直至 2018 年, 本团队采用化学共沉淀法合成了高纯度、低团聚纳米粉体, 结合真空烧结和热等静压烧结的方式制备了高光学质量 Ho:Y₂O₃ 陶瓷(如图 15(左)所示), 并首次在室温环境下实现了 Ho:Y₂O₃ 陶瓷在 2.1 μm 波段的连续激光输出^[82]; 2019 年, 陶瓷光学质量经过进一步优化, 实现了 113.6 W 的输出功率^[110]; 2022 年, 团队使用自制的合束器将三路 1 931.2 nm 高功率、窄线宽掺 Tm 全光纤激光器进行非相干合束, 同带泵浦 Ho:Y₂O₃ 陶瓷将输出功率进一步提升至 210.5 W (如图 15(右)所示), 这也是迄今公开报道中 Ho³⁺ 掺杂激光振荡器最高输出功率, 且激光器腔内损耗仅为 0.25% cm⁻¹^[24], 证明了 Ho³⁺ 掺杂倍半氧化物陶瓷在 2 μm 波段高功率固体激光器中的巨大应用潜力, 同时也在一定程度上说明了高质量倍半氧化物透明陶瓷用作高功率固体激光增益介质的潜在价值。和 Tm³⁺ 掺杂的倍半氧化物陶瓷发展现状类似, Ho³⁺ 掺杂的 Sc₂O₃ 陶瓷的激光性能研究极少, 需要研究人员从材料质量和激光实验设计等方面加强关注, 进一步挖掘 Sc₂O₃ 陶瓷在 2 μm 波段的激光应用潜力。

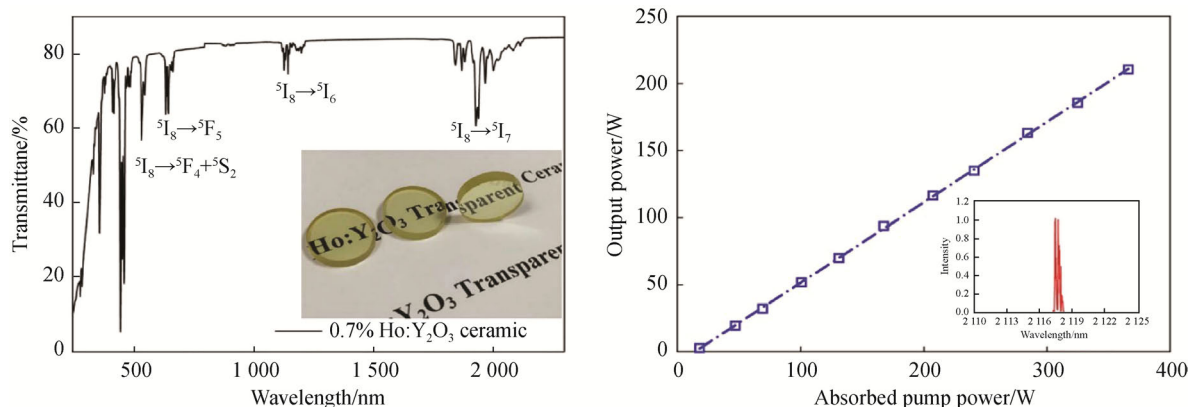


图 15 Ho:Y₂O₃ 透明陶瓷照片(左)^[82]及 >200 W 高功率激光性能(右)^[24]

Fig. 15 Photograph (left) and high-power laser performance (right)^[82] (>200 W) of Ho:Y₂O₃ transparent ceramics^[24]

2.3 Er³⁺ 掺杂(3 μm、1.6 μm 波段应用)

3 μm 波段中红外激光在材料加工、大气监测、医疗手术、红外制导等民用和军事等领域具有极大的应用前景^[111-113]。目前, 研究人员主要是致力于利用 Er³⁺ ⁴I_{11/2} → ⁴I_{13/2} 能级跃迁以实现倍半氧化物陶瓷 ~3 μm 激光输出的方案。掺 Er³⁺ 的约 3 μm 波段激光面临着自猝灭效应(即自终止现象)的问题, 即其激光上能级 ⁴I_{11/2} 的寿命远低于其激光下能级 ⁴I_{13/2}

的寿命。通常需要提高 Er³⁺ 离子掺杂浓度或共掺敏化离子以缩短上下能级之间的寿命差, 从而实现高效率的约 3 μm 激光运转。美国陆军实验室采用日本 Konoshima 化学公司生产的样品, 在过去十几年来开展了大量基于 Er³⁺ 掺杂倍半氧化物陶瓷的激光实验: 2010 年, 室温下采用 974 nm LD 泵浦 Er:Y₂O₃ 陶瓷, 实现了基于 Er³⁺ 掺杂 Y₂O₃ 材料的约 2.7 μm 激光输出, 但是输出功率和斜效率较低^[114]; 同年,

又报道了液氮温度下 $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷的约 $2.7\ \mu\text{m}$ 激光输出, 由于在低温冷却条件下具有显著的热管理优势, 输出功率和斜效率得到了较大提升^[115]; 后来, 在 $77\ \text{K}$ 低温下 $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷的输出功率进一步提升至 $24\ \text{W}$ ^[116]。2014 年, 江苏师范大学团队在室温下分别实现了 $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Er}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 陶瓷的连续激光输出, 经对比发现高掺杂 $\text{Er}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 陶瓷比 $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷具有更优异的 $2.7\sim 2.8\ \mu\text{m}$ 激光性能表现^[117]。2018 年, Konoshima 化学公司制备的 $\text{Er}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 陶瓷在室温下实现了 $2.3\ \text{W}$ 连续激光输出, 斜效率达到 29% ^[118]。2022 年, 江苏师范大学团队基于自制的高

光学质量 $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷, 将 $2.7\ \mu\text{m}$ 连续激光输出功率提升至 $13.4\ \text{W}$ ^[3, 119](如图 16 所示); 2023 年, 该团队将泵浦光耦合进毛细管光纤, 利用环形光端面泵浦 $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷, 获得了约 $2.7\ \mu\text{m}$ 高功率涡旋光输出, $3\ \mu\text{m}$ 光谱区域涡旋光为高分辨分子光谱、材料加工等应用带来了新的契机^[120]。总之, 目前利用液氮冷却是 Er^{3+} 掺杂倍半氧化物陶瓷激光器获得 $3\ \mu\text{m}$ 波段高效率、高功率激光输出更为有效的方法。未来若要优化 Er^{3+} 掺杂倍半氧化物陶瓷的激光性能, 还需要注意合理调控能量上转换和交叉弛豫过程, 以及进一步解决材料的散热问题。

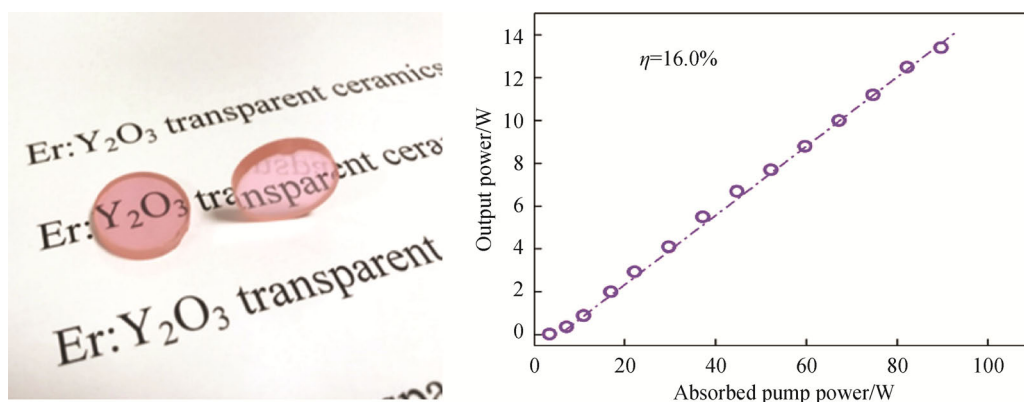


图 16 高光学质量 $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷(左)^[3]及其高功率激光性能(右)^[119]
Fig. 16 High-quality $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ceramics (left)^[3] and related high-power laser performance (right)^[119]

另外, $\text{Er}^{3+}{}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁可以产生 $1.6\ \mu\text{m}$ 波段激光, 属于典型的人眼安全光源, 在车载激光雷达、激光探测、激光遥感等领域有着广泛的应用^[121–122]。而且, 约 $1.6\ \mu\text{m}$ 波段的激光位于大气传输窗口, 在大气参数探测方面也表现出巨大的优势^[123–124]。近十几年来, 美国陆军实验室针对 Er^{3+} 掺杂的倍半氧化物陶瓷约 $1.6\ \mu\text{m}$ 激光实验进行了大量的研究: 2008 年, 采用 $1535\ \text{nm}$ 光纤激光器共振泵浦 $\text{Er}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ 陶瓷(World-Lab 公司制备), 在低温条件下实现 $1605.5\ \text{nm}$ 准连续激光输出, 斜效率高达 77% ^[125]; 经进一步优化后, 激光输出功率超过 $3.3\ \text{W}$, 且量子数亏损仅为 1.5% , 实现了当时人眼安全激光最低量子数亏损的突破^[126]; 后来, 基于 Konoshima 化学公司样品, 在低温下又实现了 $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷 $1.6\ \mu\text{m}$ 激光振荡, 输出功率和斜效率分别达到了 $9.3\ \text{W}$ 和 64.6% ^[123]; 2015 年, 在液氮温度下通过级联泵浦同时实现了 $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷的 $1.6\ \mu\text{m}$ 和 $2.7\ \mu\text{m}$ 激光输出, 总效率高达 62% , 同时也是首次实现高效率、高功率、级联 Er 体块固体激光器^[127]。2022 年, 江苏师范大学团队通过优化 Er^{3+}

掺杂浓度(0.25%, 摩尔分数)以降低能量上转换过程的影响, 自主研发了低散射损耗、高光学质量的 $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷, 首次在室温下实现了倍半氧化物陶瓷约 $1.6\ \mu\text{m}$ 激光输出, 如图 17 所示^[83]。利用 Er^{3+} 实现约 $1.6\ \mu\text{m}$ 激光输出并不需要较高的掺杂浓度, 在一定程度上更易实现高光学均匀性、高热导率倍半

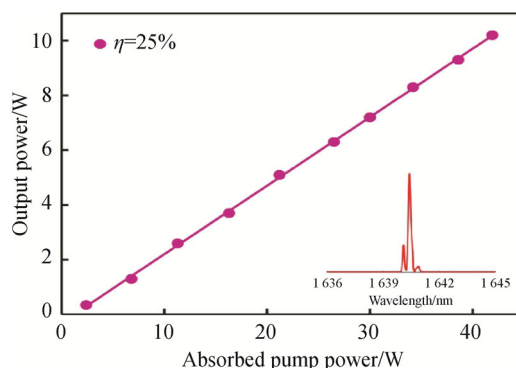


图 17 $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷首次在室温下实现人眼安全波段(约 $1.6\ \mu\text{m}$)激光输出^[83]

Fig. 17 $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ transparent ceramics realized eye-safe laser output (about $1.6\ \mu\text{m}$) at room temperature for the first time^[83]

表 1 倍半氧化物激光陶瓷的代表性研究进展
Table 1 Representative research progress of sesquioxide laser ceramics

Year	Gain medium	Output power	Slope efficiency	Laser wavelength	Reference
2001	1.5 at.% Nd:Y ₂ O ₃ ceramic	160 mW	32%	1 074.6 and 1 078.6 nm	[97]
2002	0.15 at.% Nd:Lu ₂ O ₃ ceramic	10 mW	—	1.075 9 and 1.080 μm	[98]
2002	8 at.% Yb:Y ₂ O ₃ ceramic	0.75 W	12.6%	1 078 nm	[86–87]
2003	2.5 at.% Yb:Sc ₂ O ₃ ceramic	420 mW	9%	About 1 094 nm	[88]
		200 mW	—	About 1 041 nm	
2005	3 at.% Yb:Lu ₂ O ₃ ceramic	0.7 W	~36%	1 035 nm	[89]
		0.95 W	~53%	1 079 nm	
2005	8 at.% Yb:Y ₂ O ₃ ceramic	9.2 W	41%	1 078 nm	[90]
2008	0.25 at.% Er:Sc ₂ O ₃ ceramic	2.35 W	77%	1 605.5 nm	[125]
2010	2 at.% Er:Y ₂ O ₃ ceramic	380 mW	15%	About 2.7 μm	[114]
2011	10 at.% Yb:Lu ₂ O ₃ ceramic	>16 W	74%	1 080 nm	[52]
2011	3 at.% Ho:Y ₂ O ₃ ceramic	2.5 W	35%	About 2.12 μm	[108]
2012	2 at.% Yb:Y ₂ O ₃ ceramic	70 W (Thin disk)	68.2%	1 031 nm	[92]
		7.4 W (Thin disk)	17.2%	About 1 031 nm (547 fs)	
2013	2 at.% Tm:Lu ₂ O ₃ ceramic	34 W	44%	2 068 nm	[105]
2013	2 at.% Ho:Lu ₂ O ₃ ceramic	182 mW	1%	2 124 nm	[109]
2015	0.5 at.% Er:Y ₂ O ₃ ceramic	24 W	38%	1.6 μm	[127]
		13 W	24%	2.7 μm	
2016	2 at.% Er:Y ₂ O ₃ ceramic	24 W	24%	2.74 μm	[116]
2016	1 at.% Tm:Lu ₂ O ₃ ceramic	23 W	59.1% (Optical-to-optical efficiency)	1 966 nm	[106]
2017	3 at.% Yb:Lu ₂ O ₃ ceramic	174 W (Thin disk)	54%	—	[93]
2017	0.4 at.% Nd:Y ₂ O ₃ ceramic	3.5 W	31.1%	1.074 μm	[101]
		1 W	12.4%	0.946 μm	
2017	4.76 at.% Tm:LuScO ceramic	34 mW	—	About 2.057 μm (63 fs)	[26]
2018	1.5 at.% Tm:LuScO ceramic	11 W	28.9% (Optical-to-optical efficiency)	2.09 μm	[107]
2018	0.6 at.% Nd:Y ₂ O ₃ ceramic	3.01 W	49.6%	About 1.08 μm	[79]
		1.68 W	29.3%	About 1.36 μm	
2018	11 at.% Er:Lu ₂ O ₃ ceramic	2.3 W	29%	2.8 μm	[118]
2018	0.7 at.% Ho:Y ₂ O ₃ ceramic	1.3 W	31.2%	2 116.8 nm	[82]
2019	5 at.% Yb:Lu ₂ O ₃ ceramic	8.15 W	58.4%	1 033.4 nm	[91]
2019	0.5 at.% Ho:Y ₂ O ₃ ceramic	113.6 W	55.6%	2 117 nm	[110]
2021	2 at.% Tm:Y ₂ O ₃ ceramic	11.3 W	74.4%	About 2 050 nm	[104]
2021	4 at.% Yb:Lu ₂ O ₃ ceramic	1 190 W (Thin disk)	65%	About 1 034 nm	[25]
2022	3 at.% Yb:Y ₂ O ₃ ceramic	32 W	58.2% (Optical-to-optical efficiency)	About 1 077 nm	[54]
2022	7 at.% Er:Y ₂ O ₃ ceramic	13.4 W	23.7%	About 2.7 μm	[119]
2022	0.25 at.% Er:Y ₂ O ₃ ceramic	10.2 W	25%	1 640 nm	[83]
2022	0.5 at.% Ho:Y ₂ O ₃ ceramic	210.5 W	60%	2 117 nm	[24]
2023	7 at.% Er:Y ₂ O ₃ ceramic	4.65 W	25.9%	About 2.7 μm	[120]
2023	3 at.% Tm, 0.6 at.% Ho:(Y,Sc) ₂ O ₃ ceramic	291 mW	54.3%	About 2.1 μm	[131]
2023	0.5 at.% Tm:Y ₂ O ₃ ceramic	812 mW	70.2%	About 2.05 μm	[132]
2023	0.5 at.% Tm:(Y,Sc) ₂ O ₃ ceramic	523 mW	44.7%	About 2.09 μm	[132]

氧化物陶瓷的制备。目前, Er³⁺掺杂倍半氧化物陶瓷在约 1.6 μm 波段的激光性能研究较少, 通过优化 Er³⁺掺杂浓度、样品光学质量和激光腔镜参数, 有望进一步挖掘其在人眼安全波段的应用潜力。

21 世纪初, 国内外曾先后多家科研单位和企业开展倍半氧化物激光陶瓷的研发工作。表格 1 为近 20 年来采用稀土离子掺杂倍半氧化物激光陶瓷获得的具有代表性的研究进展。其中, 日本 Konoshima 化学公司、日本 World-Lab 公司在倍半氧化物激光

陶瓷的制备上实现了开创性的突破, 也是目前国际上公认的透明陶瓷研发技术最为成熟的单位。相较之下, 国内对于倍半氧化物激光陶瓷的研究起步较晚, 但近些年来在样品光学质量与激光性能方面已开始逐渐逼近甚至赶超国际最高水平。

3 总结与展望

倍半氧化物透明陶瓷具有透光范围宽, 耐腐蚀强、热稳定性高等优异性能, 在窗口材料、装甲、

闪烁体领域具有潜在应用。尤其是在固体激光领域，稀土离子掺杂的倍半氧化物陶瓷被认为是目前最理想的激光增益介质之一，在 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 近、中红外波段获得了一系列高功率、高效率、超短脉冲激光输出。若要实现具有激光级光学质量倍半氧化物陶瓷的制备，最重要的就是要尽可能地排除残余气孔。其中，粉体的性能好坏是制备高质量倍半氧化物激光陶瓷的关键，需要进一步改进粉体合成技术，掌握高分散性、高烧结活性粉体的批量合成方法；结合不同粉体的特性，针对性开发适配的成型方法及烧结手段。同时，倍半氧化物陶瓷的研发还存在以下几个主要的关键科学问题需要解决：1) 探究晶格缺陷对激光性能的影响规律；2) 面向激光工程应用，突破大尺寸、高光学均匀性倍半氧化物透明陶瓷的制备技术；3) 借助流延成型、热扩散键合、3D 打印等不同工艺路径，实现激光级倍半氧化物透明陶瓷的复合结构设计，从而有效提高激光系统的热管理能力或大大简化激光系统的结构^[128]；4) 关注“陶瓷单晶化”技术，即通过多晶陶瓷烧结技术来衍生单晶材料^[129–130]，利用该类型单晶可高浓度掺杂、光学均匀性高、结构可设计、损伤阈值高等特性，为高功率倍半氧化物激光材料的研发开拓新的方向。

总之，倍半氧化物透明陶瓷在微观结构调控及最大程度减少光学损耗(尤其是短波长范围)的制备技术上还需要进一步改进，在如何制备具有激光级光学质量的大尺寸、复杂结构倍半氧化物陶瓷设计等关键问题上的技术攻克依旧任重而道远。相信未来在材料研究人员的共同努力下，倍半氧化物透明陶瓷将实现更高水平的技术创新、拥有更为广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] COBLE R L. Transparent alumina and method of preparation [P]. US Patent, 3026210. 1962–3–20.
- [2] SANGHERA J, KIM W, VILLALOBOS G, et al. Ceramic laser materials[J]. *Materials*, 2012, 5(2): 258–277.
- [3] YIN D L, WANG J, WANG Y, et al. Fabrication of Er: Y_2O_3 transparent ceramics for $2.7\ \mu\text{m}$ mid-infrared solid-state lasers[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(2): 444–448.
- [4] WANG J, MA J, ZHANG J, et al. Yb: Y_2O_3 transparent ceramics processed with hot isostatic pressing[J]. *Opt Mater*, 2017, 71: 117–120.
- [5] An ISO 9001:2008 Certified Company [EB/OL]. [2023–08–29]. <http://www.surmet.com/technology/alon-optical-ceramics/index.php>
- [6] IKESUE A, AUNG Y L. Ceramic laser materials[J]. *Nat Photonics*, 2008, 2(12): 721–727.
- [7] EILERS H. Fabrication, optical transmittance, and hardness of IR-transparent ceramics made from nanophase yttria[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(16): 4711–4717.
- [8] HARRIS D C. Durable $3\text{--}5\ \mu\text{m}$ transmitting infrared window materials[J]. *Infrared Phys Technol*, 1998, 39(4): 185–201.
- [9] NIKL M, LAGUTA V V, VEDDA A. Complex oxide scintillators: Material defects and scintillation performance[J]. *Phys Status Solidi B*, 2008, 245(9): 1701–1722.
- [10] HATCH S E, PARSONS W F, WEAGLEY R J. Hot-pressed polycrystalline CaF_2 : Dy^{2+} laser[J]. *Appl Phys Lett*, 1964, 5(8): 153–154.
- [11] GRESKOVICH C, CHERNOCH J P. Polycrystalline ceramic lasers[J]. *J Appl Phys*, 1973, 44(10): 4599–4606.
- [12] IKESUE A, KINOSHITA T, KAMATA K, et al. ChemInform abstract: Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd: YAG ceramics for solid-state lasers[J]. *ChemInform*, 1995, 26(35): 1033–1040.
- [13] LU J R, UEDA K I, YAGI H, et al. Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) nanocrystalline ceramics—A new generation of solid state laser and optical materials[J]. *J Alloys Compd*, 2002, 341(1/2): 220–225.
- [14] 潘裕柏, 徐军, 吴玉松, 等. Nd: YAG透明陶瓷的制备与激光输出[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(5): 1278–1280.
PAN Yubai, XU Jun, WU Yusong, et al. *J Inorg Mater*, 2006, 21(5): 1278–1280.
- [15] MCNAUGHT S J, KOMINE H, WEISS S B, et al. 100 kW coherently combined slab MOPAs[C]//2009 Conference on Lasers and Electro-Optics and 2009 Conference on Quantum Electronics and Laser Science Conference. Baltimore, MD, USA. IEEE, 2009: 1–2.
- [16] 雷小丽, 孙玲, 刘洋, 等. 达信公司百千瓦陶瓷激光器技术综述[J]. *激光与红外*, 2011, 41(9): 948–952.
LEI Xiaoli, SUN Ling, LIU Yang, et al. *Laser Infrared*, 2011, 41(9): 948–952.
- [17] SERIVALSATIT K, KOKUOZ B, YAZGAN-KOKUOZ B, et al. Synthesis, processing, and properties of submicrometer-grained highly transparent yttria ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(5): 1320–1325.
- [18] YIN D L, MA J E, LIU P, et al. Submicron-grained Yb: Lu_2O_3 transparent ceramics with lasing quality[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(5): 2587–2592.
- [19] PETERS V, BOLZ A, PETERMANN K, et al. Growth of high-melting sesquioxides by the heat exchanger method[J]. *J Cryst Growth*, 2002, 237–239: 879–883.
- [20] 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.
- [21] WANG Y, WANG J, NI M, et al. Exploring the evolution of pores in HIPed Y_2O_3 transparent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(8): 11637–11643.
- [22] SANGHERA J, BAYYA S, VILLALOBOS G, et al. Transparent ceramics for high-energy laser systems[J]. *Opt Mater*, 2011, 33(3): 511–518.
- [23] KIM W, BAKER C, VILLALOBOS G, et al. Ceramic materials for high power solid state lasers[C]//SPIE LASE. Proc SPIE 8235, Solid State Lasers XXI: Technology and Devices, San Francisco, California, USA. 2012, 8235: 44–54.

- [24] REN C Y, HUANG W W, XIE H B, et al. High power and efficient operation of a Ho: Y_2O_3 ceramic laser with over 210 W of output power at 2.1 μm [J]. *Opt Express*, 2022, 30(17): 31407–31414.
- [25] ESSER S, RÖHRER C, XU X D, et al. Ceramic Yb: Lu_2O_3 thin-disk laser oscillator delivering an average power exceeding 1 kW in continuous-wave operation[J]. *Opt Lett*, 2021, 46(24): 6063–6066.
- [26] WANG Y C, JING W, LOIKO P, et al. Sub-10 optical-cycle passively mode-locked Tm: $(\text{Lu}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{O}_3$ ceramic laser at 2 μm [J]. *Opt Express*, 2018, 26(8): 10299–10304.
- [27] TOCI G, PIRRI A, PATRIZI B, et al. High efficiency emission of a laser based on Yb-doped (Lu, Y) Y_2O_3 ceramic[J]. *Opt Mater*, 2018, 83: 182–186.
- [28] XIE W F, IVANOV M, YAVETSKIY R, et al. Eu: Lu_2O_3 transparent ceramics fabricated by vacuum sintering of co-precipitated nanopowders[J]. *Opt Mater*, 2018, 86: 550–561.
- [29] ALOMBERT-GOGET G, GUYOT Y, GUZIK M, et al. Nd^{3+} -doped Lu_2O_3 transparent sesquioxide ceramics elaborated by the Spark Plasma Sintering (SPS) method. Part 1: structural, thermal conductivity and spectroscopic characterization[J]. *Opt Mater*, 2015, 41: 3–11.
- [30] WANG J, ZHANG J, LUO D W, et al. Densification and microstructural evolution of yttria transparent ceramics: The effect of ball milling conditions[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(3): 1011–1019.
- [31] OH H M, PARK Y J, KIM H N, et al. Effect of powder milling routes on the sinterability and optical properties of transparent Y_2O_3 ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(1): 775–780.
- [32] OH H M, PARK Y J, KIM H N, et al. Effect of milling ball size on the densification and optical properties of transparent Y_2O_3 ceramics[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(4): 4681–4687.
- [33] IKEGAMI T, MORI T, YAJIMA Y, et al. Fabrication of transparent yttria ceramics through the synthesis of yttrium hydroxide at low temperature and doping by sulfate ions[J]. *J Ceram Soc Japan*, 1999, 107(1243): 297–299.
- [34] SUBRAMANIAN R, SHANKAR P, KAVITHAA S, et al. Synthesis of nanocrystalline yttria by sol-gel method[J]. *Mater Lett*, 2001, 48(6): 342–346.
- [35] 李剑, 代雨航, 朱忠丽. 钇镱双掺氧化钪钇钪透明陶瓷的制备与发光性能[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(10): 1474–1480.
LI Jian, DAI Yuhang, ZHU Zhongli. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(10): 1474–1480.
- [36] LI J G, IKEGAMI T, MORI T. Fabrication of transparent Sc_2O_3 ceramics with powders thermally pyrolyzed from sulfate[J]. *J Mater Res*, 2003, 18(8): 1816–1822.
- [37] SAITO N, MATSUDA S I, IKEGAMI T. Fabrication of transparent yttria ceramics at low temperature using carbonate-derived powder[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 81(8): 2023–2028.
- [38] FUKABORI A, SEKITA M, IKEGAMI T, et al. Induced emission cross section of a possible laser line in Nd: Y_2O_3 ceramics at 1.095 μm [J]. *J Appl Phys*, 2007, 101(4): 043112.
- [39] 闻雷, 孙旭东. 碳酸盐前驱物制备 Y_2O_3 超细粉及透明陶瓷[J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(2): 166–169.
WEN Lei, SUN Xudong. *J Chin Rare Earth Soc*, 2003, 21(2): 166–169.
- [40] 闻雷, 孙旭东, 其鲁, 等. 湿化学法制备 Y_2O_3 纳米粉及透明陶瓷[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(3): 539–546.
WEN Lei, SUN Xudong, QI Lu, et al. *J Inorg Mater*, 2006, 21(3): 539–546.
- [41] YIN D L, WANG J, LIU P, et al. Yttria nanopowders with low degree of aggregation by a spray precipitation method[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(16): 20472–20477.
- [42] YIN D L, WANG J, LIU P, et al. Fabrication and microstructural characterizations of lasing grade Nd: Y_2O_3 ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(12): 7462–7468.
- [43] JIN L L, MAO X J, WANG S W, et al. Optimization of the rheological properties of yttria suspensions[J]. *Ceram Int*, 2009, 35(2): 925–927.
- [44] JIN L L, ZHOU G H, SHIMAI S, et al. ZrO_2 -doped Y_2O_3 transparent ceramics via slip casting and vacuum sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30(10): 2139–2143.
- [45] BOULESTEIX R, EPPERRE R, NOYAU S, et al. Highly transparent Nd: Lu_2O_3 ceramics obtained by coupling slip-casting and spark plasma sintering[J]. *Scr Mater*, 2014, 75: 54–57.
- [46] SUN Y, SHIMAI S, PENG X, et al. Fabrication of transparent Y_2O_3 ceramics via aqueous gelcasting[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(6): 8841–8845.
- [47] ZHANG J, AN L Q, LIU M, et al. Sintering of Yb^{3+} : Y_2O_3 transparent ceramics in hydrogen atmosphere[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29(2): 305–309.
- [48] HUANG Y H, JIANG D L, ZHANG J X, et al. Sintering of transparent yttria ceramics in oxygen atmosphere[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(10): 2964–2967.
- [49] GAZZA G E, RODERICK D, LEVINE B. Transparent Sc_2O_3 by hot-pressing[J]. *J Mater Sci*, 1971, 6(8): 1137–1139.
- [50] BALABANOV S, PERMIN D, EVSTROPOV T, et al. Hot pressing of Yb: Y_2O_3 laser ceramics with LiF sintering aid[J]. *Opt Mater*, 2021, 119: 111349.
- [51] PERMIN D A, BALABANOV S S, SNETKOV I L, et al. Hot pressing of Yb: Sc_2O_3 laser ceramics with LiF sintering aid[J]. *Opt Mater*, 2020, 100: 109701.
- [52] SANGHERA J, FRANTZ J, KIM W, et al. 10% Yb^{3+} - Lu_2O_3 ceramic laser with 74% efficiency[J]. *Opt Lett*, 2011, 36(4): 576–578.
- [53] IKESUE A, KAMATA K, YOSHIDA K. Synthesis of transparent Nd-doped HfO_2 - Y_2O_3 ceramics using HIP[J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(2): 359–364.
- [54] LI Q, WANG J, MA J E, et al. Fabrication of high-efficiency Yb: Y_2O_3 laser ceramics without photodarkening[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(5): 3375–3381.
- [55] LI Q, WANG Y, WANG J, et al. High transparency Pr: Y_2O_3 ceramics: A promising gain medium for red emission solid-state lasers[J]. *J Adv Ceram*, 2022, 11(6): 874–881.
- [56] XU C W, YANG C D, ZHANG H, et al. Efficient laser operation based on transparent Nd: Lu_2O_3 ceramic fabricated by spark plasma sintering[J]. *Opt Express*, 2016, 24(18): 20571–20579.
- [57] HU Z W, XU X D, WANG J, et al. Spark plasma sintering of Sm^{3+} doped Y_2O_3 transparent ceramics for visible light lasers[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(15): 12057–12060.
- [58] MARIA JOSE S, MATHEW C T, K THOMAS J. Fabrication of dysprosium doped Y_2O_3 infrared transparent ceramic materials by a microwave sintering technique[J]. *Mater Today Proc*, 2020, 24: 2383–2393.
- [59] WANG J, NING K J, ZHANG J A, et al. Rapid rate sintering of yttria transparent ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(6): 1935–1942.
- [60] CHEN I W, WANG X H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth[J]. *Nature*, 2000, 404(6774): 168–171.

- [61] LEFEVER R A, MATSKO J. Transparent yttrium oxide ceramics[J]. *Mater Res Bull*, 1967, 2(9): 865–869.
- [62] MARDER R, CHAIM R, CHEVALLIER G, et al. Effect of 1 wt% LiF additive on the densification of nanocrystalline Y_2O_3 ceramics by spark plasma sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2011, 31(6): 1057–1066.
- [63] KODO M, SOGA K, YOSHIDA H, et al. Doping effect of divalent cations on sintering of polycrystalline yttria[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30(13): 2741–2747.
- [64] SAITO N, HANEDA H, SAKAGUCHI I, et al. Effect of the calcium dopant on oxide ion diffusion in yttria ceramics[J]. *J Mater Res*, 2001, 16(8): 2362–2368.
- [65] YIN D L, WANG J, NI M, et al. Fabrication of highly transparent Y_2O_3 ceramics with CaO as sintering aid[J]. *Materials*, 2021, 14(2): 444.
- [66] 杨秋红, 陆神洲, 张浩佳, 等. 固相法制备高光学质量氧化钪钇透明陶瓷[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(6): 1098–1101.
YANG Qihong, LU Shenzhou, ZHANG Haojia, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2010, 38(6): 1098–1101.
- [67] RHODES W H. Controlled transient solid second-phase sintering of yttria[J]. *J Am Ceram Soc*, 1981, 64(1): 13–19.
- [68] 张红伟, 杨秋红, 徐军. 掺 Yb^{3+} 的氧化钪钇透明激光陶瓷的光谱特性[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(6): 675–678.
ZHANG Hongwei, YANG Qihong, XU Jun. *J Chin Ceram Soc*, 2006, 34(6): 675–678.
- [69] YANG Q H, DING J, ZHANG H W, et al. Investigation of the spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped yttrium lanthanum oxide transparent ceramic[J]. *Opt Commun*, 2007, 273(1): 238–241.
- [70] YANG Q H, LU S Z, ZHANG B, et al. Preparation and laser performance of Nd-doped yttrium lanthanum oxide transparent ceramic[J]. *Opt Mater*, 2011, 33(5): 692–694.
- [71] ZHANG L, YANG J, YU H Y, et al. High performance of La-doped Y_2O_3 transparent ceramics[J]. *J Adv Ceram*, 2020, 9(4): 493–502.
- [72] CHEN P L, CHEN I W. Grain boundary mobility in Y_2O_3 : Defect mechanism and dopant effects[J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(7): 1801–1809.
- [73] JORGENSEN P J, ANDERSON R C. Grain-boundary segregation and final-stage sintering of Y_2O_3 [J]. *J Am Ceram Soc*, 1967, 50(11): 553–558.
- [74] HOU X R, ZHOU S M, LI W J, et al. Study on the effect and mechanism of zirconia on the sinterability of yttria transparent ceramic[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30(15): 3125–3129.
- [75] ZHANG C, WANG X L, LIANG L X, et al. Vacuum sintering of Yb_2O_3 transparent ceramics: Effect of ZrO_2 concentration on structural and optical properties[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 907: 164454.
- [76] NING K J, WANG J, LUO D W, et al. New double-sintering aid for fabrication of highly transparent ytterbium-doped yttria ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(1): 253–256.
- [77] 敬畏, 黄辉, 余盛全, 等. 一种 ZrO_2 、LiF 共掺杂真空烧结氧化钪透明陶瓷的方法[P]. CN105236980A. 2016–01–13.
JING Wei, HUANG Hui, YU Shengquan, et al. ZrO_2 –LiF-codoped vacuum sintering method for lutetium oxide transparent ceramic. CN105236980A. 2016–01–13.
- [78] WANG J, YIN D L, MA J, et al. Pump laser induced photodarkening in ZrO_2 -doped Yb: Y_2O_3 laser ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(2/3): 635–640.
- [79] ZHU H Y, ZHANG Y C, YIN D L, et al. Highly efficient CW operation of a diode pumped Nd: Y_2O_3 ceramic laser[J]. *Opt Mater Express*, 2018, 8(11): 3518.
- [80] LU J R, TAKAICHI K, UEMATSU T, et al. Yb^{3+} : Y_2O_3 ceramics: a novel solid-state laser material[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41(Part 2, No. 12A): L1373–L1375.
- [81] YUE F X, JAMBUNATHAN V, PAUL DAVID S, et al. Spectroscopy and diode-pumped continuous-wave laser operation of Tm: Y_2O_3 transparent ceramic at cryogenic temperatures[J]. *Appl Phys B*, 2020, 126(3): 1–8.
- [82] 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.
- [83] XIE H B, ZHANG J N, WANG F, et al. High-power 1640 nm Er: Y_2O_3 ceramic laser at room temperature[J]. *Opt Lett*, 2022, 47(2): 246–248.
- [84] BOULON G. Why so deep research on Yb^{3+} -doped optical inorganic materials?[J]. *J Alloys Compd*, 2008, 451(1/2): 1–11.
- [85] AMAMI J, HRENIAC D, GUYOT Y, et al. Size-effect on concentration quenching in Yb^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nano-crystals[J]. *J Lumin*, 2010, 130(4): 603–610.
- [86] KONG J, TANG D Y, SHEN D Y, et al. Diode-pumped Yb: Y_2O_3 ceramic laser[C]//*Photonics Asia. Proc SPIE 4914, High-Power Lasers and Applications II*, Shanghai, China. 2002, 4914: 74–81.
- [87] KONG J, LU J, TAKAICHI K, et al. Diode-pumped Yb: Y_2O_3 ceramic laser[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(16): 2556–2558.
- [88] LU J, BISSON J F, TAKAICHI K, et al. Yb^{3+} : Sc_2O_3 ceramic laser[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(6): 1101–1103.
- [89] TAKAICHI K, YAGI H, SHIRAKAWA A, et al. Lu_2O_3 : Yb^{3+} ceramics—A novel gain material for high-power solid-state lasers[J]. *Phys Stat Sol (a)*, 2005, 202(1): R1–R3.
- [90] KONG J, TANG D Y, ZHAO B, et al. 9.2 W diode-end-pumped Yb: Y_2O_3 ceramic laser[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(16): 161116.
- [91] LIU Z Y, TOCI G, PIRRI A, et al. Fabrication and laser operation of Yb: Lu_2O_3 transparent ceramics from co-precipitated nano-powders[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(12): 7491–7499.
- [92] TOKURAKAWA M, SHIRAKAWA A, UEDA K I, et al. Continuous wave and mode-locked Yb^{3+} : Y_2O_3 ceramic thin disk laser[J]. *Opt Express*, 2012, 20(10): 10847–10852.
- [93] KITAJIMA S, NAKAO H, SHIRAKAWA A, et al. CW performance and temperature observation of Yb: Lu_2O_3 ceramic thin-disk laser[C]//*Laser Congress 2017 (ASSL, LAC)*. Nagoya, Aichi. Washington, D.C.: OSA, 2017.
- [94] LIU W, JIN L L, WANG S W. Preparation of ZrO_2 -doped Nd^{3+} : Y_2O_3 transparent ceramic and the corresponding characteristic of luminescence[J]. *Mater Chem Phys*, 2019, 236: 121835.
- [95] HAO L Z, WU K, CONG H J, et al. Spectroscopy and laser performance of Nd: Lu_2O_3 crystal[J]. *Opt Express*, 2011, 19(18): 17774–17779.
- [96] WALSH B M, MCMAHON J M, EDWARDS W C, et al. Spectroscopic characterization of Nd: Y_2O_3 : application toward a differential absorption lidar system for remote sensing of ozone[J]. *J Opt Soc Am B*, 2002, 19(12): 2893–2903.
- [97] LU J R, LU J H, MURAI T, et al. Nd^{3+} : Y_2O_3 ceramic laser[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40(12A): L1277.
- [98] LU J, TAKAICHI K, UEMATSU T, et al. Promising ceramic laser material: Highly transparent Nd^{3+} : Lu_2O_3 ceramic[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(23): 4324–4326.

- [99] AN L Q, ITO A, ZHANG J A, et al. Highly transparent Nd^{3+} : Lu_2O_3 produced by spark plasma sintering and its laser oscillation[J]. *Opt Mater Express*, 2014, 4(7): 1420.
- [100] TOCI G, VANNINI M, CIOFINI M, et al. Nd^{3+} -doped Lu_2O_3 transparent sesquioxide ceramics elaborated by the spark plasma sintering (SPS) method. Part 2: First laser output results and comparison with Nd^{3+} -doped Lu_2O_3 and Nd^{3+} - Y_2O_3 ceramics elaborated by a conventional method[J]. *Opt Mater*, 2015, 41: 12–16.
- [101] SATTAYAPORN S, AKA G, LOISEAU P, et al. Optical spectroscopic properties, 0.946 and 1.074 μm laser performances of Nd^{3+} -doped Y_2O_3 transparent ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 711: 446–454.
- [102] WANG H, HUANG H T, LIU P A, et al. Diode-pumped continuous-wave and Q-switched Tm^{3+} : Y_2O_3 ceramic laser around 2050 nm[J]. *Opt Mater Express*, 2017, 7(2): 296.
- [103] HUANG H T, WANG H, SHEN D Y. VBG-locked continuous-wave and passively Q-switched Tm^{3+} : Y_2O_3 ceramic laser at 2.1 μm [J]. *Opt Mater Express*, 2017, 7(9): 3147–3154.
- [104] HUANG W W, WANG F, SHEN D Y, et al. High efficiency operation of Tm^{3+} : Y_2O_3 ceramic laser in-band pumped at 1620 nm[C]//SPIE/COS Photonics Asia. Proc SPIE 11890, Advanced Lasers, High-Power Lasers, and Applications XII, Nantong, Jiangsu, China. 2021, 11890: 46–50.
- [105] ANTIPOV O L, NOVIKOV A A, ZAKHAROV N G, et al. Efficient 2.1- μm lasers based on Tm^{3+} : Lu_2O_3 ceramics pumped by 800-nm laser diodes[J]. *Phys Status Solidi C*, 2013, 10(6): 969–973.
- [106] ANTIPOV O, NOVIKOV A, LARIN S, et al. Highly efficient 2 μm CW and Q-switched Tm^{3+} : Lu_2O_3 ceramics lasers in-band pumped by a Raman-shifted erbium fiber laser at 1670 nm[J]. *Opt Lett*, 2016, 41(10): 2298–2301.
- [107] HAO Z D, ZHANG L L, WANG Y P, et al. 11 W continuous-wave laser operation at 209 μm in Tm : $\text{Lu}_{16}\text{Sc}_{04}\text{O}_3$ mixed sesquioxide ceramics pumped by a 796 nm laser diode[J]. *Opt Mater Express*, 2018, 8(11): 3615.
- [108] NEWBURGH G A, WORD-DANIELS A, MICHAEL A, et al. Resonantly diode-pumped Ho^{3+} : Y_2O_3 ceramic 2.1 μm laser[J]. *Opt Express*, 2011, 19(4): 3604–3611.
- [109] KIM W, BAKER C, BOWMAN S, et al. Laser oscillation from Ho^{3+} doped Lu_2O_3 ceramics[J]. *Opt Mater Express*, 2013, 3(7): 913–919.
- [110] WANG F, TANG J W, LI E H, et al. Ho^{3+} : Y_2O_3 ceramic laser generated over 113 W of output power at 2117 nm[J]. *Opt Lett*, 2019, 44(24): 5933–5936.
- [111] LI J F, HUDSON D D, JACKSON S D. High-power diode-pumped fiber laser operating at 3 μm [J]. *Opt Lett*, 2011, 36(18): 3642–3644.
- [112] GODARD A. Infrared (2–12 μm) solid-state laser sources: A review[J]. *Comptes Rendus Phys*, 2007, 8(10): 1100–1128.
- [113] MA J E, QIN Z P, XIE G Q, et al. Review of mid-infrared mode-locked laser sources in the 2.0 μm –3.5 μm spectral region[J]. *Appl Phys Rev*, 2019, 6(2): 021317.
- [114] SANAMYAN T, SIMMONS J, DUBINSKII M. Efficient cryo-cooled 2.7 μm Er^{3+} : Y_2O_3 ceramic laser with direct diode pumping of the upper laser level[J]. *Laser Phys Lett*, 2010, 7(8): 569–572.
- [115] SANAMYAN T, SIMMONS J, DUBINSKII M. Efficient cryo-cooled 2.7 μm Er^{3+} : Y_2O_3 ceramic laser with direct diode pumping of the upper laser level[J]. *Laser Phys Lett*, 2010, 7(8): 569–572.
- [116] FLEISCHMAN Z D, SANAMYAN T. Spectroscopic analysis of Er^{3+} : Y_2O_3 relevant to 27 μm mid-IR laser[J]. *Opt Mater Express*, 2016, 6(10): 3109.
- [117] WANG L, HUANG H T, SHEN D Y, et al. Room temperature continuous-wave laser performance of LD pumped Er : Lu_2O_3 and Er : Y_2O_3 ceramic at 27 μm [J]. *Opt Express*, 2014, 22(16): 19495.
- [118] UEHARA H, TOKITA S, KAWANAKA J, et al. Optimization of laser emission at 2.8 μm by Er : Lu_2O_3 ceramics[J]. *Opt Express*, 2018, 26(3): 3497–3507.
- [119] DING M M, LI X X, WANG F, et al. Power scaling of diode-pumped Er : Y_2O_3 ceramic laser at 2.7 μm [J]. *Appl Phys Express*, 2022, 15(6): 062004.
- [120] DING M M, WANG J, WANG F, et al. High-power Er : Y_2O_3 ceramic laser with an optical vortex beam output at $\sim 2.7\mu\text{m}$ [J]. *Front Phys*, 2023, 11: 1119263.
- [121] TER-GABRIELIAN N, MERKLE L D, KUPP E R, et al. Efficient resonantly pumped tape cast composite ceramic Er : YAG laser at 1645 nm[J]. *Opt Lett*, 2010, 35(7): 922–924.
- [122] GORBACHENYA K N, KISEL V E, YASUKEVICH A S, et al. Monolithic 1.5 μm Er , Yb : $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ eye-safe laser[J]. *Opt Mater*, 2019, 88: 60–66.
- [123] TER-GABRIELIAN N, MERKLE L D, NEWBURGH G A, et al. Resonantly-pumped Er^{3+} : Y_2O_3 ceramic laser for remote CO_2 monitoring[J]. *Laser Phys*, 2009, 19(4): 867–869.
- [124] GORBACHENYA K N, KISEL V E, YASUKEVICH A S, et al. CW YVO_4 : Er laser with resonant pumping[J]. *J Appl Spectrosc*, 2015, 82(2): 208–212.
- [125] DUBINSKII M, TER-GABRIELIAN N, MERKLE L D, et al. First laser performance of Er^{3+} -doped scandia (Sc_2O_3) ceramic[C]//SPIE Defense and Security Symposium. Proc SPIE 6952, Laser Source Technology for Defense and Security IV, Orlando, Florida, USA. 2008, 6952: 165–173.
- [126] TER-GABRIELIAN N, MERKLE L D, IKESUE A, et al. Ultralow quantum-defect eye-safe Er : Sc_2O_3 laser[J]. *Opt Lett*, 2008, 33(13): 1524–1526.
- [127] SANAMYAN T. Diode pumped cascade Er : Y_2O_3 laser[J]. *Laser Phys Lett*, 2015, 12(12): 125804.
- [128] TIAN F, IKESUE A, LI J. Progress and perspectives on composite laser ceramics: A review[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(5): 1833–1851.
- [129] IKESUE A, AUNG Y L. Synthesis and performance of advanced ceramic lasers[C]//2007 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO). Baltimore, MD, USA. IEEE, 2008: 1–2.
- [130] KANG S J L, PARK J H, KO S Y, et al. Solid-state conversion of single crystals: The principle and the state-of-the-art[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(2): 347–360.
- [131] EREMEEV K, LOIKO P, MAKSIMOV R, et al. Tm , Ho :(Y , Sc) $_2\text{O}_3$ Ceramic Laser at $\sim 2.1\mu\text{m}$ [C]//2023 Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe (CLEO/Europe 2023) and European Quantum Electronics Conference (EQEC 2023). Munich, Germany. IEEE, 2023.
- [132] EREMEEV K, LOIKO P, MAKSIMOV R, et al. Highly efficient lasing and thermal properties of $\text{Tm}:\text{Y}_2\text{O}_3$ and $\text{Tm}:(\text{Y}, \text{Sc})_2\text{O}_3$ ceramics[J]. *Opt Lett*, 2023, 48(15): 3901–3904.

Research Progress on Sesquioxide Laser Ceramics

LI Qing^{1,2}, WANG Jun², MA Jie², LIU Peng², SHEN Deyuan², ZHANG Jian³, YU Haohai¹, ZHANG Huaijin¹, TANG Dingyuan⁴

(1. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, Jiangsu, China; 3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201899, China; 4. Julong College, Shenzhen Technology University, Shenzhen 518118, Guangdong, China)

Extended Abstract

Solid-state lasers have the advantages of realizing laser outputs with a high energy and a high peak power, having potential applications in civil and military fields (*i.e.*, remote sensing, environmental monitoring, medical treatment and optoelectronic countermeasure). Rare-earth ions doped sesquioxide materials as one of the most promising gain media have attracted recent attention due to their low phonon energy, low thermal expansion coefficient and high thermal conductivity. However, large-size sesquioxide single crystals with a good optical quality are difficult to grow because of the high melting points (*i.e.*, >2 400 °C) and phase transition point at 2 280 °C. Fortunately, the sintering of sesquioxide ceramics as an alternative way to prepare laser host materials. It is possible to obtain the materials with a large volume and a high doping concentration, showing a superiority in large-scale production, a feasibility of shape control and better mechanical properties.

To achieve high-efficiency and high-power laser oscillation from sesquioxide ceramics, it is crucial to eliminate the main scattering centers inside microstructures, *i.e.*, residual pores and secondary phases. Raw powders with less agglomeration and high sinterability, combined with appropriate molding methods are fundamental for producing compacts with small pore size and uniform microstructures. This is favorable to avoid differentiate densification, degrading the optical homogeneity and transparency. During the sintering process, it is essential for pores to remain at grain boundaries until the final full densification. This prevents the formation of intragranular pores that are hard to remove. The effective control of grain boundary migration can be achieved to prevent pore-boundary separation through the addition of suitable sintering additives, regulation of sintering atmospheres (*i.e.*, vacuum, hydrogen and oxygen), and the use of advanced sintering techniques (*i.e.*, microwave sintering, spark plasma sintering or two-step sintering, *etc.*). In addition, pressure assisted sintering, including hot pressing and hot isostatic pressing can also improve the densification rate and facilitate the effective removal of residual pores. This even enables the full densification of sesquioxide ceramics without using sintering additives. Zirconia is once widely used as a sintering aid for sesquioxide transparent ceramics. However, it can severely degrade the laser performance of sesquioxide ceramics due to the occurrence of photodarkening phenomenon under high-power pump beam excitation. This may be attributed to the charge imbalance between Zr^{4+} and host cation ions. Consequently, the introduced point defects act as acceptors for the electrons of excited laser ions, forming Zr^{3+} color centers that cause a broad absorption in a wavelength range of 400–700 nm. This seriously affects the laser oscillation efficiency. Therefore, in addition to achieving laser-grade quality compared to single crystals, minimizing the use of sintering additives or regulating the lattice defects are also considered in the fabrication process of sesquioxide ceramics.

In general, chemical co-precipitation process for synthesizing well-dispersed powders, combined with vacuum sintering and hot isostatic pressing sintering, is considered as an effective way for fabricating high-quality sesquioxide transparent ceramics. This approach provides a great driving force for densification through well controlling grain boundary diffusion and migration. However, it is necessary to determine suitable sintering curves and microstructure morphology before hot isostatic pressing.

Summary and prospects: At present, solid-state lasers based on sesquioxide ceramics primarily emphasize the near-infrared wavelength range. These lasers can be categorized into applications near 1 μm (doped with Yb^{3+} and Nd^{3+}), 2 μm (doped with Tm^{3+} and Ho^{3+}), as well as 1.6 μm and 3 μm (doped with Er^{3+}), with significant achievements in both high power and ultra-short pulse laser outputs. It is noteworthy that Konoshima Chemical Co. and World-Lab Co. currently dominate the market with their high-quality sesquioxide laser ceramics. It is imperative to elucidate the effect of lattice defects on the laser performance in the future development of sesquioxide laser ceramics. Breakthroughs in fabrication technologies for large-size ceramics with a high optical homogeneity are crucial for laser engineering applications. Complex structure design is also essential to optimize thermal management in high-power laser systems. In addition, there should be also a focus on synthesizing single crystals through sintering methods, indicating a potential for obtaining new laser materials with heavily active ions doping and composite structures. A broad range of laser applications from sesquioxide transparent ceramics can be anticipated through the continuous improvement of powder synthesis, molding methods and sintering techniques.

Keywords solid-state laser; sesquioxides; transparent ceramics; rare-earth ions; laser ceramics