

Yb :Y₂O₃ 透明陶瓷的光学性能研究

漆云凤[†] 楼祺洪 朱洪涛 周 军 董景星 魏运荣 何 兵

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2006 年 7 月 11 日收到, 2006 年 8 月 20 日收到修改稿)

介绍了一种基于纳米粉末真空烧结技术的新型固体激光材料——Yb :Y₂O₃ 多晶陶瓷的制备工艺、物理化学特性、能级结构和光谱特性, 并与 Yb :YAG 单晶进行了对比. 采用紧凑型有源镜激光器(CAMIL)的抽运方式, 验证了 Yb :Y₂O₃ 透明陶瓷的激光输出性能. 在 35W 的最大抽运功率下, 得到波长 1078 nm, 功率 10.5 W 的连续激光输出, 斜率效率达到 37.5%. 实验中还观察到激光输出波长随抽运功率增加而红移以及随输出耦合镜变化而漂移的现象. Yb :Y₂O₃ 多晶陶瓷是一种理想的激光材料, 不仅具有与 Yb :YAG 单晶同样优秀的物理化学性能和光谱特性, 而且其热导率和发射带宽约为 Yb :YAG 单晶的两倍, 非常适合于高亮度激光器和超短脉冲激光器领域的发展应用.

关键词: Yb :Y₂O₃ 陶瓷, 陶瓷激光器, 透明陶瓷

PACC: 4255R, 4270Y

1. 引 言

探索开发性能优秀的新型激光材料是固体激光技术发展的重要方向. 1990 年以来, 随着发射光谱范围位于 900—980 nm 的 InGaAs 高功率激光二极管的迅速发展, 二极管抽运掺 Yb 材料的激光器成为国内外固体激光研究的新热点之一. 掺 Yb 激光材料具有准三能级结构, 相对与掺 Nd 介质具有量子效率高、上能级寿命长、发射带宽宽、对抽运光的热转换效率低等优点, 而且吸收带宽宽(约 18 nm), 对抽运源没有苛刻的温控限制, 允许掺杂浓度高, 吸收系数大, 有利于抽运光的充分吸收和减小晶体厚度, 能够取得良好的冷却效果和实现系统的小型化, 因此在高功率高效率的固体激光器和超短脉冲激光器等方面具有诱人的应用前景^[1]. 由于 YAG 基质硬度高、光学质量好、热导率高、光学各向同性、物理化学性能稳定, Yb :YAG 晶体是目前掺 Yb 系列激光材料中获得最广泛应用的介质. 据报道, 目前 Yb :YAG 单晶激光器已实现 2.5kW 的激光输出. 然而, 由于掺 Yb³⁺ 激光材料是准三能级结构, 严重的热效应是制约其向更高输出功率发展的瓶颈, 探索热传导性能更为优越的激光介质成为需要. 与 YAG 基质相比,

同为立方体结构的 Y₂O₃ 基质不仅具有与 YAG 同样优秀的物理化学稳定性, 而且还具有更高的热导率和较低的热膨胀系数, 更加适合向高亮度高平均功率激光器发展. 但是, 传统方法生长 Y₂O₃ 单晶主要采用火焰熔融法, 由于其烧结温度(2280 °C)和熔融温度(2430 °C)非常相近, 很难生长出有效尺寸的 Y₂O₃ 晶体以形成激光输出^[2].

1995 年, 透明陶瓷的制备工艺取得突破性进展^[3,4], 第一台 Nd :YAG 陶瓷激光器成功演示^[5]. 此后, 各类新的激光陶瓷材料不断开发成功. 采用纳米粉末真空烧结技术, 能够将 Y₂O₃ 透明陶瓷的烧结温度降低到 1700 °C, 低于熔融温度约 700 °C, 从而使高品质大尺寸的 Y₂O₃ 陶瓷基质块体的制备成为现实. 其具体制备过程如下: 首先将 YCl₃ 和 YbCl₃ 溶液与尿素混合, 加热, 然后沉淀形成直径约 100 nm 的颗粒, 将沉淀物多次过滤和水洗, 然后在 120 °C 温度下烘烤 2 天; 将烘干物置于 1000 °C 温度下煅烧形成 Yb :Y₂O₃ 前体粉末, 将前体粉末研磨 24 h, 然后置于石膏模具中干燥形成需要的块体形状; 最后将块体在 1700 °C 下真空烧结 5 h, 就形成了高透明的 Yb :Y₂O₃ 激光陶瓷^[6]. 新型 Yb :Y₂O₃ 激光陶瓷具有宽的吸收和发射带宽, 长的荧光寿命, 高的热导率, 引起了研究界的关注. 1999 年, Yb :Y₂O₃ 陶瓷激光器获得

[†] E-mail: dreamer_7@mail.siom.ac.cn

1077 nm 激光输出;此后, Yb:Y₂O₃ 陶瓷激光器的研究取得了不断进展:连续运转下,输出功率从 4.2 W 到 10.5 W 不断提高.脉冲运转下,锁模宽度从 810 fs 到 430 fs 不断压缩^[7-14].透明 Yb:Y₂O₃ 陶瓷有望成为新的优秀激光介质,本文对这种新型陶瓷激光材料的激光性能进行了有益的探索.

2. 材料与光谱特性

2.1. 基质的物理化学特性

表 1 详细列举了 Y₂O₃ 和 YAG 基质材料的物理化学性质.它表明 Y₂O₃ 基质具有理想发光材料基质的许多优点:1)熔点高、化学和光化学性能稳定性好、光学透明性范围较宽;2)Y₂O₃ 由于具有足以容纳大多数三价稀土离子发射能级的较大的导带到价带的带隙,可以通过选择不同的掺杂稀土离子,实现发光性能的有效裁剪,从而实现其应用的多功能化;3)进行三价稀土离子的掺杂时不存在电荷补偿问题;4)在 2200℃ 以下, Y₂O₃ 均为稳定的立方相结构,不存在双折射现象;5)声子能量低,其最大声子能量大约为 550 cm⁻¹,低的声子能量可以抑止无辐射跃迁概率,提高辐射跃迁概率,从而提高发光量子效率;6)热导率高,约为 27 W/m·K,大约是 YAG 热导率的一倍.

表 1 物理化学性质

物理化学性质	Y ₂ O ₃	YAG
熔点/℃	2430 ± 30	1970
晶体结构类型	立方结构	立方结构
空间群	T _h ⁷	O _h ⁷
格位对称性	C ₂ , S ₆	D ₂ , C _{3i} , S ₄
配位数	6	6
阳离子格位浓度 /10 ²⁰ cm ⁻³	268.7	138
有效离子半径/Å	0.90	1.02
晶格常数/Å	10.603	12.00
光透过范围/μm	0.23—8	0.18—6
折射率(@ 1050 nm)	1.89	1.815
莫氏硬度	6.8	8.5
密度/(g/cm ⁻³)	5.03	4.56
热膨胀系数/10 ⁻⁶ ·K ⁻¹	6—7	6.8
热导率/(W/m·K)	27	13

2.2. Yb 离子的能级分裂结构图

Yb³⁺ 离子的电子构型为 [Xe]4f¹³, 只有一个基态 ²F_{7/2} 和一个激发态 ²F_{5/2}, 两者的能级间隔约为 10000 cm⁻¹, 室温下,在晶体场的作用下,能级场产生 Starks 分裂, ²F_{7/2} 基态分裂为 4 个能级, ²F_{5/2} 激发态分裂为 3 个能级, 终端能级比基态能级高出数百 cm⁻¹, 形成准三能级的激光运行机理.图 1(a)和(b) 对比了 Yb³⁺ 离子在 Y₂O₃ 和 YAG 基质中能级跃迁的精细结构,^[13,14] 两者的能级分裂非常相近.在 Y₂O₃ 基质中, Yb³⁺ 离子能级跃迁将产生 1076.0 和 1031.0 nm 的激光输出,而在 YAG 基质中,将产生 1048 和 1029.3 nm 的激光输出.

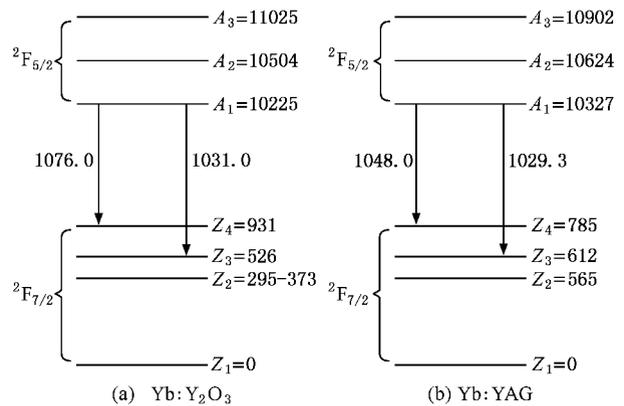


图 1 掺 Yb³⁺ 离子能级结构图 (a) Y₂O₃ 基质 (b) YAG 基质

2.3. 光谱特性

实验采用日本 Konoshima 公司制造的 Yb:Y₂O₃ 透明陶瓷样品,规格为掺杂原子数分数为 8%,直径为 10 mm,厚度为 2.7 mm.首先测量了该样品室温下的吸收光谱和荧光光谱,并与掺杂原子数分数为 10% 的 Yb:YAG 单晶样品进行了对比.图 2(a)显示了由 Model V-570 JASCO 吸收光谱仪测量得到的室温下样品在 800—1100 nm 范围内的吸收光谱. Yb:Y₂O₃ 陶瓷有三个吸收峰,906 nm,950 nm 和 976 nm,吸收系数分别为 12.1 cm⁻¹,14.7 cm⁻¹和 19.2 cm⁻¹;吸收峰的宽度分别为 10 nm,24 nm 和 7 nm.而 Yb:YAG 单晶的吸收峰则分别为 915 nm,940 nm 和 969 nm,吸收系数分别为 5.7 cm⁻¹,11.0 cm⁻¹和 6.5 cm⁻¹,吸收峰宽度分别为 9 nm,20 nm 和 6 nm. Yb³⁺ 离子在 Y₂O₃ 陶瓷基质中的吸收峰的强度较 Yb:YAG 单晶的高,而宽度基本相同.这意味着 Yb:Y₂O₃ 陶瓷

介质将获得较大的光抽运效率. 图 2(b) 显示了由 Triax 550 荧光光谱仪测量的室温下样品在 950 nm—1150 nm 范围内的荧光光谱. Yb:Y₂O₃ 陶瓷的发射峰为 1031 nm 和 1075 nm, 发射带宽约为 20 nm; Yb:YAG 单晶的发射峰则为 1029 nm 和 1048 nm, 发射带宽约为 10 nm. Yb:Y₂O₃ 陶瓷的荧光谱带宽约为 Yb:YAG 单晶的两倍. 这是由于陶瓷独特的结构引起 Yb³⁺ 离子周围环境、配位场对称性以及配位场力的改变从而造成了荧光发射峰的非均匀展宽. 较大的发射带宽将能获得较窄的锁模压缩效果, 因此在超短脉冲领域将具有广阔的应用前景.

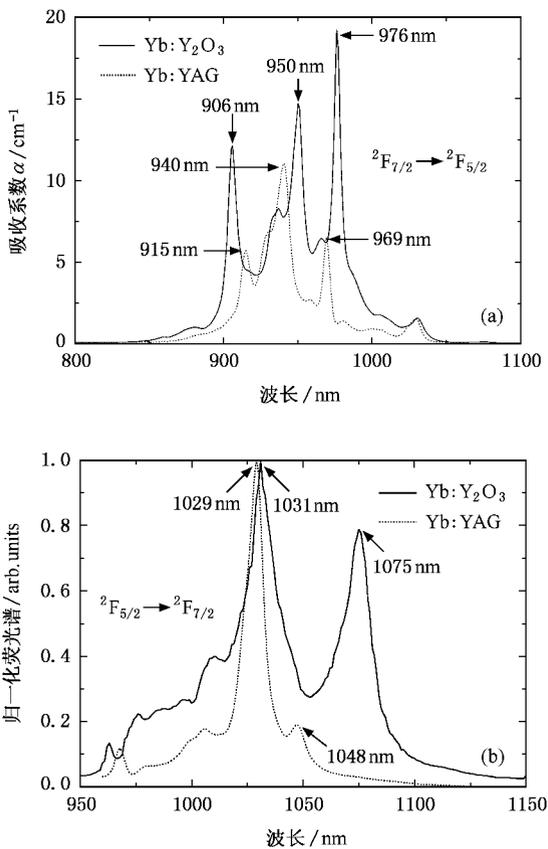


图 2 Yb:Y₂O₃ 陶瓷和 Yb:YAG 单晶的测量光谱图 (a) 吸收光谱 (b) 荧光光谱

3. 实验装置和仪器

如图 3 所示, 实验采用紧凑型有源镜激光器 (CAMIL) 抽运方式, 以中心波长约为 970 nm 准直输出的大功率 LD 模块作为抽运源, 抽运光通过焦距约 10 cm 的非球面透镜在陶瓷的后表面附近形成约 400 μm 的聚焦光斑. Yb:Y₂O₃ 透明陶瓷样品的前表

面镀有 1075 nm 的减反膜以减少腔损耗, 后表面镀有对 970 nm 和 1075 nm 的全反膜作为谐振腔的有源镜. 这种腔型设计能够双倍增加吸收长度以有效利用抽运能量, 同时在原理上取得良好的面冷却效果以克服热透镜效应. 陶瓷有源镜前表面紧贴双面镀有对 900—1100 nm 波长宽带增透膜的白宝石片, 后表面紧贴铜片, 采用压力箔位技术将它们固定于一个紫铜热沉中并安装在半导体热电制冷器上, 冷却温度约 12℃. 在聚焦透镜和陶瓷片之间呈 45° 放置对激光波长全反, 抽运波长高透的双色片腔镜以改变激光的方向. 实验准备了透过率从 1% 到 10%, 曲率半径从 50 mm 到 +∞ 的一系列输出耦合镜进行比较, 适当调节谐振腔长, 获得连续激光输出.

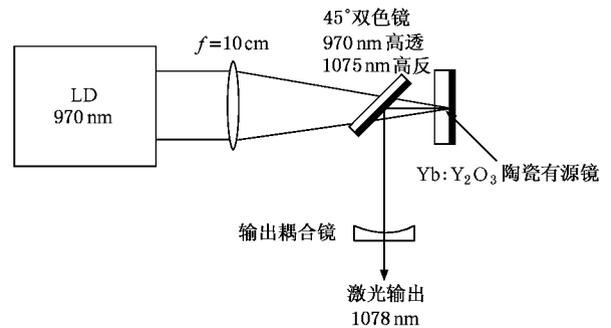


图 3 LD 端面抽运 Yb:Y₂O₃ 陶瓷有源镜激光器实验装置示意图

4. 激光实验结果与讨论

图 4(a) 显示了采用不同透过率的平面输出耦合镜的输出功率随抽运功率增大的变化图; 图 4(b) 显示了采用透过率为 5% 的不同曲率半径输出耦合镜的输出功率与抽运功率的关系. 当采用透过率为 5% 曲率半径为 50 mm 的输出耦合镜, 腔长约 3 cm 时获得最佳耦合输出. 当抽运功率达到 7 W 时, 开始出现波长为 1076.5 nm 的激光输出. 升高抽运功率至最大值 35 W 时, 得到波长为 1078 nm, 功率为 10.5 W 连续激光输出, 光-光转换效率为 30%, 斜率效率达到 37.5%. 实验测得的激光输出功率与抽运功率形成良好的线性关系, 并未出现饱和现象, 这意味着注入更高的抽运功率将会获得更高的输出功率.

实验中我们观察到, 与 Yb:YAG 单晶不同, Yb:Y₂O₃ 陶瓷激光器的输出波长随输出功率的增加而产生红移. 图 5(a) 显示了在最佳耦合输出情况下的,

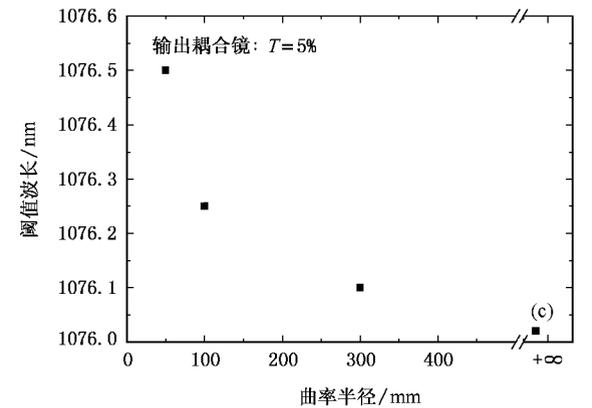
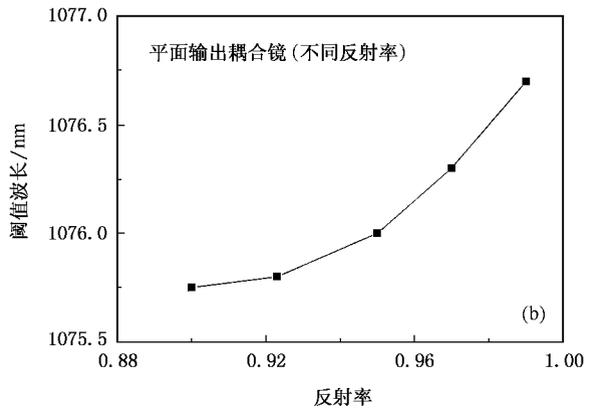
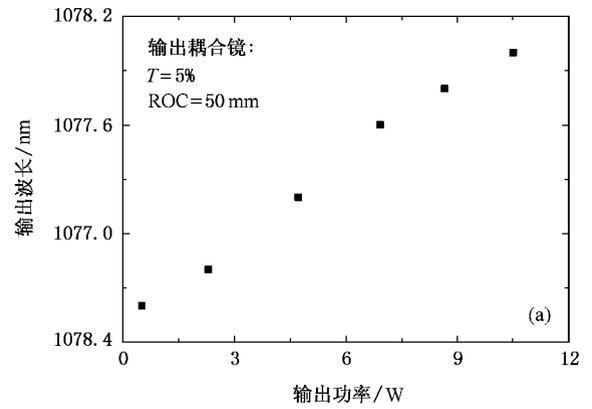
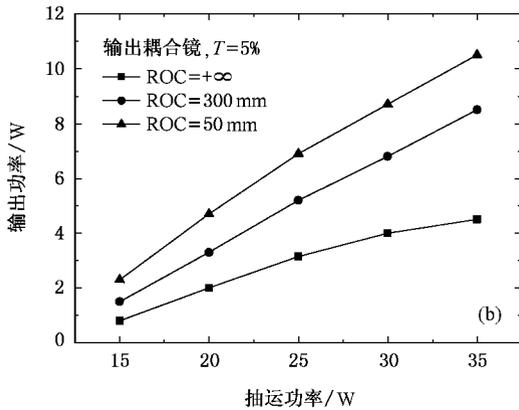
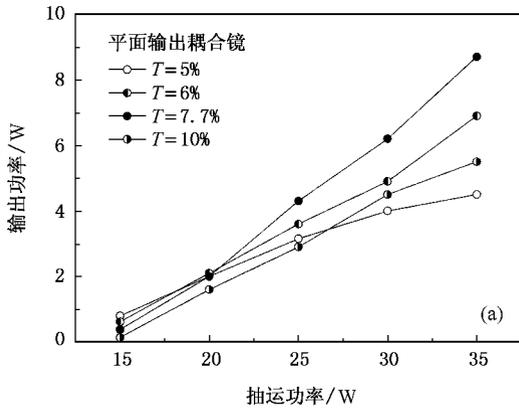


图 4 陶瓷激光器输出功率与抽运功率变化关系 (a)采用不同透过率的平面输出耦合镜 (b)采用透过率为 5% 不同曲率半径的输出耦合镜

图 5 (a)激光输出波长的随输出功率的变化曲线 (b)激光阈值波长随输出耦合镜反射率的变化曲线 (c)激光阈值波长随输出镜曲率半径的变化曲线

激光输出波长与输出功率之间的关系.这主要是因为随着抽运功率的增加,陶瓷材料的热加宽引起波长向长波方向漂移.图 5(b)展示了激光波长随输出耦合镜反射率的增加而向长波方向漂移;图 5(c)则表现出激光波长随输出耦合镜的曲率半径的增大而减小的趋势.我们推测这是由于陶瓷内部晶相、玻璃相、气相和晶界共存的结构引起了强烈的非均匀加宽,从而影响了谐振腔的模式竞争.我们改变输出耦合镜的参数,就会引起腔内光子数的变化,腔模和抽运光的模式匹配也随之改变,从而多纵模输出的激光中心波长发生变化.对这种现象的理论解释需要进一步探索.

5. 结 论

本文介绍了一种基于纳米技术真空烧结而成的新型固体激光材料——Yb:Y₂O₃ 多晶陶瓷.详细阐述了这种材料的制备工艺、物理化学特性、能级结构

和光谱特性,并与 Yb:YAG 单晶材料进行了对比.应用紧凑型有源镜激光器(CAMIL)的抽运方式,验证了 Yb:Y₂O₃ 陶瓷激光器的连续激光输出性能.实验准备了透过率从 1% 到 10%,曲率半径从 50 mm 到 +∞ 的一系列输出耦合镜进行比较.当采用透过率为 5%,曲率半径为 50 mm 的输出耦合镜,腔长约 3 cm 时获得最佳耦合输出.阈值抽运功率约为 7 W,阈值波长 1076.5 nm.当最大抽运功率为 35 W 时,得

到波长为 1078 nm, 功率为 10.5 W 连续激光输出, 光-光转换效率为 30%, 斜率效率达到 37.5%。试验中观察到激光输出波长随着抽运功率的增加而发生红移。同时, 更换不同输出耦合镜, 激光阈值波长也会发生改变。对此现象的理论解释需要进一步探索。下一步我们将采用高功率 LD 抽运源, 进一步优化腔型结构和加强冷却效果, 实现大功率、高效率和高光束质量的 Yb:Y₂O₃ 陶瓷激光器。Yb:Y₂O₃ 陶瓷与 Yb:YAG 单晶具有相似的能级结构, 同样优秀的物理化学性质和光谱特性, 而且具有比 Yb:YAG 单晶

高一倍的热导率和发射带宽。同传统的提拉法生长单晶相比, 新型激光陶瓷具有明显的制备优点: 1) 易于构造; 2) 制备费用低; 3) 能够制备大尺寸和高浓度; 4) 能够制备多层和多功能结构; 5) 能够大规模生产。这些优点给予了陶瓷激光器更加灵活的潜在设计优势。不断改善中的 Yb:Y₂O₃ 透明陶瓷是一种理想的激光材料, 将在未来的二极管抽运全固态高亮度激光器和超短脉冲激光器领域获得长足发展和应用。

- [1] William F K 2000 *IEEE J. STQE* **6** 1287
- [2] Stone J, Burrus C A 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 2281
- [3] Yanagitani T, Yagi H, Ichikawa M 1998 *Japan Patent* 10 - 101333
- [4] Yanagitani T, Yagi H, Hiro Y 1998 *Japan Patent* 10 - 101411
- [5] Ikesue A, Kinoshita T, Kamata K, Yoshida K 1995 *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 1033
- [6] Lu J, Takaichi K, Uematsu T, Shirakawa A, Musha M, Ueda K, Yagi H, Yanagitani T, Kaminskii A A 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** L1373
- [7] Takaichi K, Yagi H, Lu J, Bisson J F, Shirakawa A, Ueda K, Yanagitani T, Kaminskii A A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 317
- [8] Ma H, Lou Q, Qi Y, Dong J, Wei Y 2005 *Opt. Com.* **246** 465
- [9] Kong J, Tang D Y, Lu J, Ueda K, Yagi H, Yanagitani T 2004 *Opt. Lett.* **29** 1212
- [10] Kong J, Tang D Y, Zhao B, Lu J, Ueda K, Yagi H, Yanagitani T 2005 *Appl. Phys.* **86** 161116
- [11] Qi Y F, Lou Q H, Dong J X, Wei Y R, Zhou J 2006 *Acta Opt. Sin.* **5** 797 [in Chinese] 漆云凤、楼祺洪、董景星、魏运荣、周军 2006 光学学报 **5** 797]
- [12] Shirakawa A, Tahaichi K, Yagi H, Bisson J F, Lu J, Musha M, Ueda K, Yanagitani T, Petrov T S, Kaminskii A A 2003 *Opt. Exp.* **11** 2911
- [12] Shirakawa A, Takaichi K, Yagi H, Bisson J F, Lu J, Musha M, Ueda K, Yanagitani T, Petrov T S, Kaminskii A A 2004 *Laser Phys. Lett.* **14** 1375
- [13] Zhu H T, Lou Q H, Qi Y F, Ma H X, Dong J X, Wei Y R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5648 [in Chinese] 朱洪涛、楼祺洪、漆云凤、马海霞、董景星、魏运荣 2005 物理学报 **54** 5648]
- [14] Zhu H T, Lou Q H, Qi Y F, Ma H X, Dong J X, Wei Y R 2005 *Acta Phys. Sin.* **55** 5221 [in Chinese] 朱洪涛、楼祺洪、漆云凤、马海霞、董景星、魏运荣 2005 物理学报 **55** 5221]

Optical characteristics of Yb :Y₂O₃ transparent ceramic

Qi Yun-Feng Lou Qi-Hong Zhu Hong-Tao Zhou Jun Dong Jing-Xing Wei Yun-Rong He Bing

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

(Received 11 July 2006 ; revised manuscript received 20 August 2006)

Abstract

A new solid-state laser material——Yb :Y₂O₃ transparent ceramic based on nano crystalline technology and the vacuum sintering (NTVS) method is reported. The manufacture technology, the physical and chemical properties, the energy level split structure and the spectra characteristics of Yb :Y₂O₃ ceramic media are discussed and compared with those of Yb :YAG single crystal. Further more, with the compact active mirror laser (CAMIL) design, the laser parameters of Yb :Y₂O₃ ceramic are demonstrated at room temperature. An optimum output power of 10.5 W has been obtained under the maximum pumping power of 35 W. Its corresponding slope efficiency was 37.5%. The laser wavelength red-shift was observed with the increasing of the pump power and the reflectivities while the decrease of the radius of output coupler (ROC). In fact, Yb :Y₂O₃ ceramic is an ideal laser material, it has excellent physical and chemical properties and spectra characteristics comparable with those of the Yb :YAG single crystal. Further more, its thermal conductivity and emission bandwidths are nearly twice those of Yb :YAG, which shows that it is a promising candidate in high power and femto-second pulsed laser applications.

Keywords : Yb :Y₂O₃ ceramic, ceramic laser, transparent ceramic

PACC : 4255R, 4270Y