

Измерение оптического поглощения образцов нанокерамики из CaF_2

О.В.Палашов, Е.А.Хазанов, И.Б.Мухин, А.Н.Смирнов, И.А.Миронов, К.В.Дукельский, Е.А.Гарибин, П.П.Федоров, С.В.Кузнецов, В.В.Осико, Т.Т.Басиев, Р.В.Гайнутдинов

Проведено сравнение оптических характеристик монокристалла и двух образцов керамики из CaF_2 , изготовленных в России. Результаты исследований показали, что образцы керамики обладают высоким оптическим качеством, малым показателем поглощения ($\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ на длине волны $\sim 1 \text{ мкм}$) и пригодны для использования в качестве материала для оптических элементов. Экспериментально подтвержден эффект пространственной модуляции термонаведенной деполяризации в керамике.

Ключевые слова: оптическая керамика, флюорит, термонаведенная деполяризация.

1. Введение

В последнее время поликристаллическая керамика из кристаллов кубической сингонии все шире используется в лазерной технике в качестве модуляторов добротности, а также активных и магнитоактивных сред [1–7]. Это обусловлено уникальным набором ее свойств, которыми не обладают ни монокристаллы, ни стекла. Можно выделить три главных преимущества керамики, позволяющих использовать ее в лазерах большой мощности (средней и пиковой). Во-первых, большая, как у стекла, апертура (до 450 мм [8,9]) и высокая, как у монокристалла, теплопроводность. Во-вторых, возможность создания керамики из материалов, обладающих привлекательными спектроскопическими и механическими свойствами (например, Y_2O_3 , YAG, YScAG и т. д.), выращивание которых в виде монокристалла затруднено. В-третьих, большой параметр теплового разрушения керамики (в несколько раз выше, чем у монокристалла [7, 10]). Поэтому использование керамики в лазерах большой мощности является весьма перспективным.

Современная технология позволяет изготавливать оптические элементы из керамики с хорошим оптическим качеством, большой апертурой и высокой концентрацией активных ионов. Наиболее популярной на сегод-

няшний день является оксидная лазерная керамика (например, Nd:YAG, Cr:YAG). До последнего времени сообщалось только о керамических образцах, изготовленных в Японии [11], и лишь совсем недавно появились сообщения об образцах, изготовленных в России [12, 13], Китае [14] и США [15].

В настоящей работе приведены результаты измерений оптических характеристик фторидной керамики из CaF_2 , изготовленной методом горячего прессования [16–18] в Научно-исследовательском и технологическом институте оптического материаловедения ВНЦ «ГОИ им. С.И.Вавилова» и в Научном центре лазерных материалов и технологий ИОФ РАН. Отличительной особенностью фторидной керамики является ее оптическая прозрачность до длин волн $\sim 10 \text{ мкм}$. Кристаллы CaF_2 , легированные ионами редкоземельных элементов, используются в качестве активных элементов лазеров [19–21]. Впервые лазерная керамика на основе $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$ была получена в работе [22]. Результаты исследования генерации лазеров на основе фторидной лазерной керамики $\text{LiF}:\text{F}_2^-$ и $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{F}_2:\text{Yb}^{3+}$ представлены в [23–25].

Целью настоящей работы является сравнение оптических характеристик монокристаллического флюорита и оптически прозрачной керамики того же химического состава методом термонаведенной деполяризации лазерного излучения.

2. Получение и характеристика образцов

В эксперименте исследовались три образца CaF_2 . Первый и второй образцы были вырезаны из пластины искусственной оптической керамики диаметром 100 мм. Первый образец керамики с размерами $9 \times 14 \times 45 \text{ мм}$, исследованный в работах [17, 26], был вырезан из центральной части були, второй образец (рис.1, $8 \times 12 \times 35 \text{ мм}$) из периферийной части той же пластины. Третий образец – монокристалл (ориентация [001], размеры $9 \times 12.5 \times 45 \text{ мм}$), был вырезан из були, выращенной методом вертикальной направленной кристаллизации.

Образцы керамики были получены методом горячего прессования. Условия получения – вакуум $5 \times 10^{-3} \text{ Тор}$,

О.В.Палашов, Е.А.Хазанов, И.Б.Мухин. Институт прикладной физики РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Ульянова, 46; e-mail: palashov@appl.sci-nnov.ru

А.Н.Смирнов, И.А.Миронов, К.В.Дукельский. Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ФГУП НИК «ГОИ им. С.И.Вавилова», Россия, 192171 С.-Петербург, ул. Бабушкина, 36/1; e-mail: mia@atlant.ru

Е.А.Гарибин. ЗАО ИНКРОМ, Россия, 192171 С.-Петербург, ул. Бабушкина, 36/1; e-mail: incrom@pop3.rcom.ru

П.П.Федоров, С.В.Кузнецов, В.В.Осико, Т.Т.Басиев. Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: prf@lst.gpi.ru

Р.В.Гайнутдинов. Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, Россия, 119333 Москва, Ленинский просп., 59

Поступила в редакцию 20 ноября 2008 г., после доработки – 5 марта 2009 г.

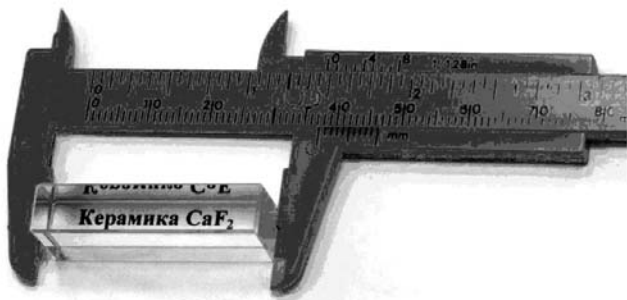


Рис.1. Внешний вид второго образца.

температура 1100 °С, давление 200 МПа, выдержка под давлением в течение 60 мин.

Структура керамики исследовалась методами химического травления и атомно-силовой микроскопии. Для выявления зеренной структуры керамики полированная механически поверхность образца подвергалась воздействию серной кислоты. Атомно-силовая микроскопия проводилась в контактном режиме на микроскопе SOLVER P47H (NT-MDT, Россия). Использовались кремниевые кантилеверы (TL02, MikroMasch, Эстония) с резонансной частотой ~60 кГц и силовой постоянной ~3 Н/м. Все исследования проводились на воздухе при комнатной температуре в условиях чистой комнаты (TRACKPORE ROOM 02) с точностью поддержания температуры и влажности ±0.05 % и ±1 % соответственно.

Поликристаллическая керамика состоит из множества монокристаллических зерен размером ~100 мкм, разделенных тонкими межзеренными границами (рис.2, а, б [17, 27]). Каждое зерно имеет слоистую структуру (расстояние между слоями менее 100 нм) (рис.2, в), что, по-видимому, связано с процессами двойникования при изготовлении керамики.

3. Метод измерения поглощения

Существенным отличием керамики от монокристалла является то, что ориентация кристаллографических осей в каждом зерне случайна. Поскольку монокристалл изотропен, керамика тоже изотропна. При поглощении излучения в ней выделяется тепло и, следовательно, появляются температурные градиенты, что приводит к возникновению механических напряжений. Вследствие

фотоупругого эффекта такие механические напряжения приводят к термонаведенной деполяризации проходящего через образец излучения, характеризуемой коэффициентом деполяризации γ_T . Как известно (см., напр., [28]), величина γ_T имеет пространственное распределение в форме «мальтийского креста». В отличие от нерегулярной структуры коэффициента «холодной» деполяризации при малых тепловыделениях в случае гауссова пучка для цилиндрического кристалла с ориентацией [001] [29] и керамики [30, 31] γ_T определяется по следующим формулам:

$$\gamma_{T[001]} = 0.137 \frac{p^2}{8} [1 + (\xi^2 - 1) \cos^2(2\theta)], \tag{1}$$

$$\gamma_{Tcer} = 0.137 \frac{p^2}{8} \left(\frac{1 + 2\xi_{eff}}{3} \right)^2,$$

где

$$p = \frac{Q\alpha LP_0}{\lambda k}; \quad Q = \alpha_T \frac{n_0^2}{4} \frac{1 + \nu}{1 - \nu} (p_{11} - p_{12});$$

$$\xi = \frac{2p_{44}}{p_{11} - p_{12}}; \quad \xi_{eff} = 1 + (\xi - 1) \frac{225}{256}; \tag{2}$$

α – показатель поглощения в образце; λ – длина волны лазерного излучения; θ – угол между направлением поляризации излучения и одной из кристаллографических осей; L – длина образца; P_0 – мощность излучения лазера. Остальные константы приведены ниже. Таким образом, измеряя экспериментально величину коэффициента термонаведенной деполяризации γ_T и используя константы среды и формулы (1) и (2), можно вычислить показатель поглощения α .

Фотоупругие коэффициенты

p_{11}	0.056 [28], 0.035 [32, 33]
p_{12}	0.228 [28], 0.127 [32, 33]
p_{44}	-0.024 [28], 0.042 [32, 33]
Параметр фотоупругой анизотропии ξ	0.3 [28], -0.9 [32, 33]
Коэффициент теплопроводности k (Вт·К ⁻¹ ·м ⁻¹)	10.3
Коэффициент Пуассона ν	0.24
Показатель преломления n_0	1.428
Коэффициент линейного расширения α_T (К ⁻¹)	18×10^{-6}

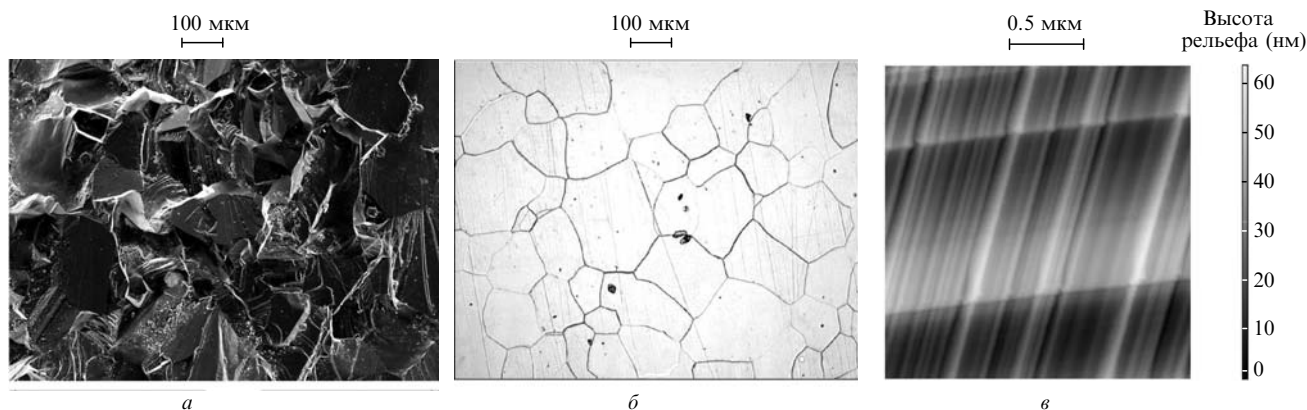


Рис.2. Микро- и наноструктура керамики из CaF₂: а – картина скола, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol 5910; б – результат травления полированного образца, съемка на микровизоре μVizo-103 (ЛОМО), размер кадра 1.07 × 0.80 мм; в – картина скола, полученная с помощью атомно-силового микроскопа.

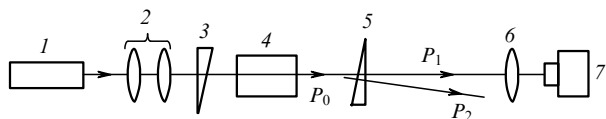


Рис.3. Схема эксперимента:

1 – лазер; 2 – телескоп; 3, 5 – клинья из исландского шпата; 4 – образец; 6 – объектив; 7 – CCD-камера.

4. Результаты экспериментов

Схема измерения коэффициента термодеполяризации представлена на рис.3. Излучение иттербиевого волоконного лазера 1 мощностью до 330 Вт (длина волны 1.07 мкм) использовалось как для нагрева исследуемых образцов, так и для измерения деполаризации. Пучок имел гауссово распределение интенсивности, и его диаметр мог изменяться варьированием кратности телескопа 2. Лазерное излучение проходит клин 3 из исландского шпата, который обеспечивает линейную поляризацию излучения, падающего на образец 4. Шпатовый клин 5 настроен так, чтобы интенсивность излучения, попадающего на CCD-камеру 7, была минимальной. Контраст клиньев был не хуже 10^5 . При наличии образца 4 на CCD-камеру попадало деполаризованное излучение. Перенос изображения с выходного торца образца на CCD-камеру осуществлялся объективом 6. Коэффициент деполаризации γ рассчитывался по формуле

$$\gamma = P_1/P_0, \quad (3)$$

где $P_0 = P_1 + P_2$; P_1 и P_2 – мощности излучения деполаризованной и поляризованной компонент лазерного излучения.

На рис.4 приведены результаты измерения коэффициента «холодной» деполаризации, характеризующей качество трех образцов при мощности лазера 1 Вт. Диаметр лазерного пучка по уровню $1/e$ составлял 12 мм. Видно, что, во-первых, деполаризация в монокристалле существенно меньше деполаризации в керамических образцах, а во-вторых, деполаризация в первом (керамика) и третьем (монокристалл) образцах более неоднородна, чем деполаризация во втором образце (керамика), и локализована в углах апертуры. Это, возможно, вызвано напряжениями, возникшими при резке или обработке образцов.

На рис.5 приведены результаты измерения коэффициента деполаризации в исследуемых образцах в зависимости от мощности лазера. Диаметр лазерного пучка составлял 1.5 мм. Области на апертурах образцов, для которых проводились измерения, отмечены кружками на рис.4. Из рис.5 видно, что коэффициент «холодной» деполаризации в монокристалле не превышает 10^{-4} , и во всем диапазоне мощности он больше коэффициента термодеполаризации. Следовательно, мы не можем точно рассчитать показатель поглощения. Однако,

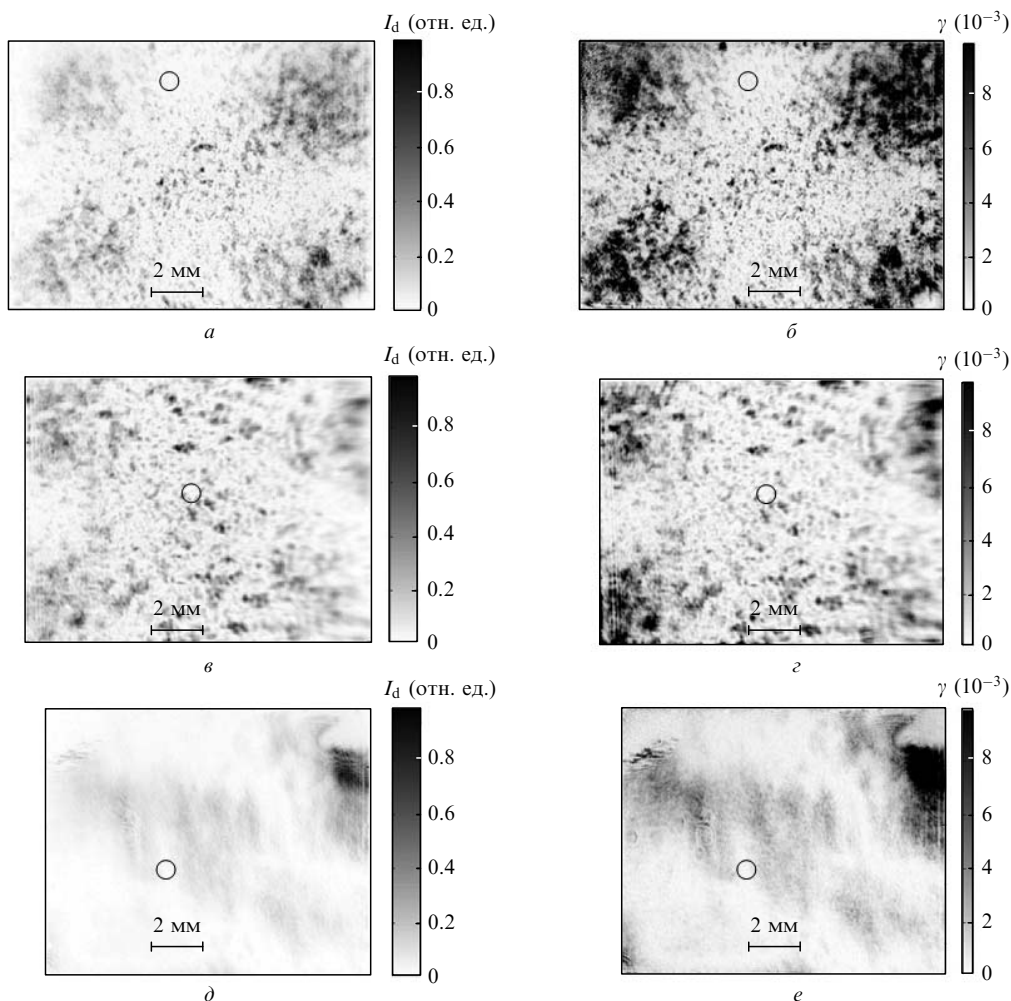


Рис.4. Пространственное распределение интенсивности деполаризованной компоненты I_d (а, в, д) и коэффициента деполаризации γ (б, г, е) для первого (а, б) и второго (в, г) керамических образцов и для монокристаллического (д, е) образца при мощности излучения лазера 1 Вт.

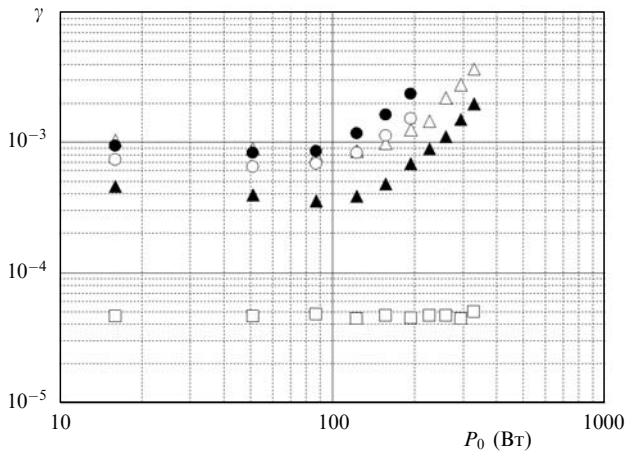


Рис.5. Зависимости коэффициента деполаризации от мощности лазера в первом (Δ , \blacktriangle) и втором (\circ , \bullet) керамических и третьем (\square) монокристаллическом образцах при диаметре пучка 4.2 мм (\bullet) и 1.5 мм (остальные точки).

согласно результатам измерений и использованию фотоупругих коэффициентов из работы [28] (наиболее достоверных, на наш взгляд), можно утверждать, что $\alpha < 2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. В то же время коэффициент «холодной» деполаризации в керамических образцах (не превышающий 10^{-3}) значительно больше, чем в монокристалле, однако приемлем для большинства приложений. При мощности лазера более 100 Вт (рис.5) коэффициент термонаведенной деполаризации в керамических образцах превышает коэффициент «холодной» деполаризации, а ее зависимость от мощности становится квадратичной в соответствии с формулами (1), (2). Показатель поглощения, рассчитанный по описанной выше методике, составил 1.09×10^{-3} и $1.5 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ для первого и второго керамических образцов соответственно. Заметим, что поглощение в других областях апертуры больше, причем неоднородность деполаризации в первом образце больше, чем во втором. На рис.5 треугольниками представлены результаты измерений, проведенных при попадании лазерного пучка диаметром 1.5 мм на два различных участка первого образца. Второй образец значительно однороднее первого. На рис.5 кружками изображены результаты измерений, проведенных при попадании лазерных пучков двух разных диаметров примерно в одну область керамики. Видно, что при увеличении диаметра пучка от 1.5 до 4.2 мм коэффициент деполаризации увеличивается незначительно (не более чем в 2 раза).

При мощности лазера свыше 200 Вт поперечный профиль интенсивности деполаризованной компоненты лазерного пучка приобретает форму «мальтийского креста» (рис.6, а). Модуляцию поперечной структуры интенсивности объяснить идеальностью керамики нельзя, т. к. даже в случае разного поглощения в различных гранулах в стационарном распределении температуры линейный масштаб, на котором эта температура меняется по сечению образца, не может быть меньше 1 мм. Модуляция поперечной структуры интенсивности деполаризованной компоненты объясняется зависимостью фотоупругого эффекта от ориентации кристаллографических осей в грануле [30, 31]. Из-за случайной ориентации этих осей в гранулах коэффициент деполаризации также становится случайной функцией.

На рис.7 изображены зависимости среднеквадратичного отклонения (СКО) коэффициента деполаризации от

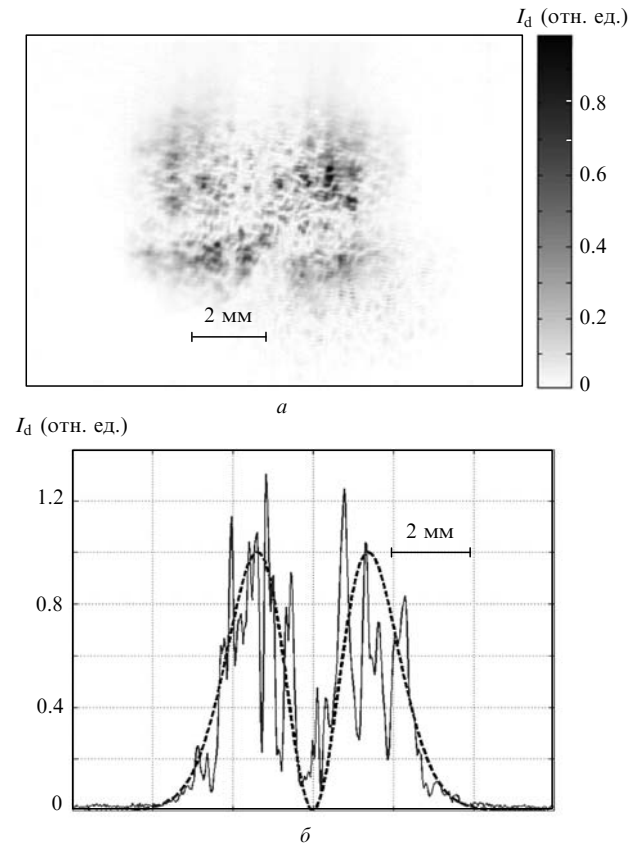


Рис.6. Пространственное распределение по сечению образца интенсивности I_d деполаризованной компоненты (а) и сечение распределения (б) для второго керамического образца при мощности излучения лазера 200 Вт (штриховая кривая – теоретическая зависимость).

лазерной мощности, вычисленные из экспериментальных данных и теоретических расчетов. Экспериментальное СКО рассчитывалось как отклонение от рассчитанного теоретически [30] среднего значения интенсивности деполаризованной компоненты излучения. Для расчета теоретического СКО мы использовали методику, подробно описанную в [31]. Она заключается в численном моделировании большого количества керамических образцов, состоящих из произвольно ориентированных случайно расположенных монокристаллических гранул, и в последующем расчете поляризационных искажений проходящего через них мощного лазерного излучения. По этому ансамблю затем вычисляется СКО. На рис.7

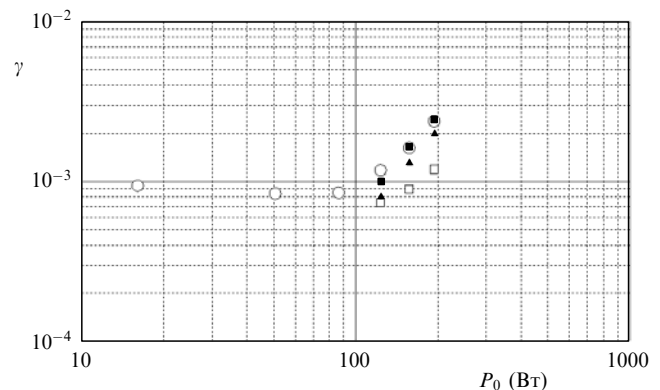


Рис.7. Зависимости коэффициента деполаризации (\circ), а также его экспериментального (\square) и теоретического СКО для среднего размера гранул 100 мкм при $\xi = 0.3$ (\blacksquare) и $\xi = -0.9$ (\blacktriangle) от мощности лазерного излучения во втором керамическом образце.

представлены две зависимости СКО, рассчитанные для различных фотоупругих коэффициентов. Отметим, что и в теории, и в эксперименте СКО сравнимо с величиной самого коэффициента деполяризации и растет при увеличении мощности проходящего излучения. При этом вклад в СКО, обусловленный неоднородностью распределений коэффициента «холодной» деполяризации и интенсивности в проходящем через керамику пучке, не превышает 8×10^{-4} . Экспериментальное и теоретическое СКО не совпадают, однако их рост при увеличении мощности лазера свидетельствует о проявлении эффекта дисперсии термонаведенной деполяризации в керамике, описанного в [30, 31].

5. Заключение

Таким образом, сравнение оптических характеристик монокристалла и двух образцов лазерной керамики из фторида кальция позволяет констатировать, что изготовленная керамика, хотя и уступает монокристаллу, имеет высокое оптическое качество, малый показатель поглощения ($\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$) на длине волны 1.07 мкм и пригодна для использования в качестве материала для оптических элементов. Причиной оптических потерь в образцах керамики, по-видимому, является рассеяние на межзеренных границах.

Экспериментально подтвержден эффект пространственной модуляции коэффициента термонаведенной деполяризации в керамике.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 08-03-12080офи) и Государственного контракта 02.513.12.3029. С.В.Кузнецов благодарен за поддержку Региональному общественному Фонду содействия отечественной науке.

- Ikese A., Kinoshita T., Kmata K., Yoshida K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1033 (1995).
- Khazanov E.A. *Opt. Lett.*, **27** (9), 716 (2002).
- Lu J.R., Lu J.H., Murai T., Takaichi K., Uematsu T., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Jap. J. Appl. Phys. Part 2 – Lett.*, **40** (12A), L1277 (2001).
- Takaichi K., Lu J.R., Murai T., Uematsu T., Shirakawa A., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Jap. J. Appl. Phys. Part 2 – Lett.*, **41** (2A), L96 (2002).
- Kagan M.A., Khazanov E.A. *Appl. Opt.*, **43** (32), 6030 (2004).
- Kaminskii A.A., Eichler H.J., Ueda K., Bagaev S.N., Gad G.M.A., Lu J., Murai T., Yagi H., Yanagitani T. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **181** (2), R19 (2000).
- Kaminskii A.A., Акчуриин М.Ш., Альшиц В.И., Уеда К., Такайчи К., Лю Д., Уематсу Т., Муша М., Ширакава А., Габлер Ф., Эйхлер Г.Й., Яги Х., Янагитани Т., Багаев С.Н., Фернандес Х., Баалда Р. *Кристаллография*, **48** (3), 562 (2003).
- Lu J., Prabhu M., Xu J., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Appl. Phys. Lett.*, **77** (23), 3707 (2000).
- Lu J., Song J., Prabhu M., Xu J., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kudryashov A. *Appl. Phys.*, **39** (10), 1048 (2000).
- Ueda K. *Intern. Conf. on Lasers, Applications, and Technologies* (St. Petersburg, 2005, p. LWG2).
- Yanagitani T., Yagi H., Yamasaki Y. *Japan Patent*, 10-101411, 1998.
- Багаев С.Н., Осипов В.В., Иванов В.И., Соломонов В.И., Платонов В.В., Орлов А.Н., Расулева А.В., Иванов В.В., Кайгородов А.С., Хрустов В.Р., Ватник С.М., Ведин И.А., Майоров А.П., Пестряков Е.В., Шестаков А.В., Салков А.В. *Квантовая электроника*, **38** (9), 840 (2008).
- Kaminskii A.A., Kravchenko V.B., Kopylov Yu.L., Bagayev S.N., Shemet V.V., Komarov A.A., Kallmeyer F., Eichler H.J. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **204** (7), 2411 (2007).
- Wu Yusong, Li Jiang, Pan Yubai, Guo Jingkun, Liu Qian. *Adv. Mater. Res.*, **15-17**, 246 (2007); online at <http://www.scientific.net>.
- Ostby E.P., Ackerman R.A., Huie J.C., Richard L. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6100**, 610004 (2006).
- Вольнец Ф.К. *Изв. АН СССР. Сер. физич.*, **45** (2), 315 (1981).
- Попов П.А., Дукельский К.В., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Смолянский П.А., Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. *Докл. РАН*, **412** (2), 185 (2007).
- Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т., Орловский Ю.В., Дукельский К.В., Миронов И.А., Демиденко В.А., Смирнов А.Н. *Российские нанотехнологии*, **2** (5–6), 95 (2007).
- Liangbi Su, Jun Xu, Yinghong Xue, Chingyue Wang, Lu Chai, Xiaodong Xu, Guangjun Zhao. *Opt. Express*, **13** (15), 5635 (2005).
- Басиев Т.Т., Орловский Ю.В., Поляченкова М.В., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Алимов О.К., Дергачев А.Ю. *Квантовая электроника*, **36** (7), 591 (2006).
- Басиев Т.Т., Васильев С.В., Дорошенко М.Е., Конюшкин В.А., Кузнецов С.В., Осико В.В., Федоров П.П. *Квантовая электроника*, **37** (10), 934 (2007).
- Hatch S.E., Parson W.F., Weagley R.J. *Appl. Phys. Lett.*, **5** (8), 153 (1964).
- Басиев Т.Т., Дорошенко М.Е., Конюшкин В.А., Осико В.В., Иванов Л.И., Симаков С.В. *Квантовая электроника*, **37** (11), 989 (2007).
- Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Kouznetsov S.V., Voronov V.V., Osiko V.V. *Adv. Sol. State Photonics Conf. Program and Techn. Dig.* (Nara, Japan, 2008, MC14).
- Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Akchurin M.Sh. *Opt. Lett.*, **33** (5), 521 (2008).
- Палашов О.В., Хазанов Е.А., Мухин И.Б., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Дукельский К.В., Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. *Квантовая электроника*, **37** (1), 27 (2007).
- Хазанов Е.Н., Таранов А.В., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Басиев Т.Т., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Дукельский К.В., Гарибин Е.А. *Докл. РАН*, **424** (3), 326 (2009).
- Мезенов А.В., Сомс Л.Н., Степанов А.И. *Термооптика твердотельных лазеров* (Л.: Машиностроение, 1986).
- Мухин И.Б., Палашов О.В., Хазанов Е.А., Иванов И.А. *Письма в ЖЭТФ*, **81**, 120 (2005).
- Кagan M.A., Хазанов Е. А. *Квантовая электроника*, **33**, 876 (2003).
- Mukhin I., Palashov O., Khazanov E., Ikese A., Aung Y. *Opt. Express*, **13** (16), (2005).
- http://www.corning.com/docs/specialtymaterials/pisheets/H0607_CaF2_Product_Sheet.pdf.
- http://www.schott.com/lithotec/english/download/lit-2_stress_optical_coefficients_fs_caf2_burnett.pdf.