

# Влияние микроструктурных особенностей на эффективность лазерной генерации керамики $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$

И.О.Ворона, Р.П.Явецкий, А.В.Толмачев, О.Л.Шпилинская,  
Цзян Ли, Юбай Пань, В.Л.Возный

*Изучены оптические свойства и микроструктура прозрачной керамики  $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ , полученной методом реакционно-го спекания с использованием различных маршрутов. Обнаружено, что величина остаточной пористости оптической керамики напрямую связана с однородностью микроструктуры исходных компактов, мерой которой может являться наличие фракции агломератов частиц с размером более 1 мкм в исходных нанопорошках. Установлена качественная взаимосвязь между остаточной пористостью, оптическими потерями и дифференциальной эффективностью лазерной генерации керамики  $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ . Максимальная эффективность лазерной генерации ( $\eta = 49\%$ ) наблюдается в образцах с самой низкой пористостью ( $2.3 \times 10^{-3}$  об.%).*

**Ключевые слова:** лазерная керамика YAG: Nd, пористость, оптические потери, эффективность лазерной генерации.

## 1. Введение

В последние годы наблюдается значительный интерес к прозрачной керамике легированной ионами неодима алюмоиттриевого граната  $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$  (YAG: Nd), используемой в качестве активной среды компактных лазеров с высокой средней и пиковой мощностью [1, 2]. По сравнению с монокристаллами аналогичного состава керамика YAG: Nd обладает рядом преимуществ, таких как невысокая стоимость изготовления, возможность введения более высоких концентраций активатора (типичные концентрации ионов неодима в кристаллах YAG составляют 1–3 ат. % [3], тогда как в керамике – до 10 ат. % [4, 5]), сравнительная простота получения композитных элементов.

Разработка твердотельных микролазеров, способных работать без активного охлаждения, требует создания активных сред с высоким структурным совершенством и низкими оптическими потерями. Однако получение оптически однородной прозрачной керамики YAG представляет собой комплексную технологическую задачу. Дефекты, возникающие на различных стадиях приготовления керамики (остаточная пористость, включения примесных фаз и др.), неизбежно снижают ее оптическую прозрачность за счет скачка преломления света на границе раздела двух фаз – матрицы и дефекта (поры, примесная фаза). Оптическое пропускание и лазерные свойства керамики также зависят от размера зерна, концентрации легирую-

щих ионов и ее примесного состава [6–8], и во многом определяются технологическим маршрутом получения керамики.

Недавно мы сообщали о получении монофазной прозрачной керамики YAG: Nd, демонстрирующей дифференциальную эффективность лазерной генерации 33% [9], тогда как эффективность лучших образцов керамики превышает 50% [10–12]. В связи с этим представляет интерес изучить влияния микроструктуры керамики YAG на ее оптические и лазерные свойства. Ранее было установлено влияние остаточной пористости на оптические свойства [13] и эффективность лазерной генерации керамики YAG: Nd [14], исследована взаимосвязь ее оптических свойств и генерационных характеристик [15]. В настоящей работе изучено влияние структурной и оптической неоднородности керамики YAG: Nd на параметры лазерной генерации. Выявленные закономерности позволят оптимизировать режимы синтеза высокоэффективных керамических лазерных сред.

## 2. Методика эксперимента

Керамика YAG: Nd была получена методом твердофазного реакционного спекания согласно [16]. В качестве исходных компонентов использовались порошки  $Y_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  (99.999%,  $d = 3–5$  мкм) и  $Al_2O_3$  (99.99%,  $d \approx 0.25$  мкм), а в качестве спекающей добавки – тетраэтиловый эфир ортокремниевой кислоты (TEOS, более 99.999%). Порошковые смеси исходных оксидов измельчали в планетарной шаровой мельнице в среде изопропилового спирта в течение 15 ч, высушивали при 70 °С и гранулировали путем перетирания сквозь сито. Компакты были получены методом изостатического прессования при  $P = 250$  МПа. Перед вакуумным спеканием их отжигали на воздухе 2 ч при 800 °С. Керамику получали методом вакуумного спекания при температуре 1750 °С в течение 10 ч. Для восстановления стехиометрии по кислороду образцы керамики отжигали на воздухе при 1300 °С в течение 15 ч, а затем полировали. В результате были получены образцы прозрачной керамики YAG: Nd цилиндри-

И.О.Ворона, Р.П.Явецкий, А.В.Толмачев, О.Л.Шпилинская. Институт монокристаллов «НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины», Украина, 61001 Харьков, просп. Ленина, 60; e-mail: vorona@isc.kharkov.ua, yavetskiy@rambler.ru

Jiang Li, Yubai Pan. Key Laboratory of Transparent Opto-functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

В.Л.Возный. ООО Специализированное предприятие «Голографія», Украина, 02088 Киев, ул. Ленина, 64

Поступила в редакцию 15 мая 2015 г., после доработки – 7 июля 2015 г.

ческой формы с диаметром 15 мм и толщиной 1.75 мм (образцы 1 и 2).

Образцы керамики, изготовленные в Шанхайском институте керамики АН Китая (далее образец 3), были получены по аналогичной технологии [17]. В качестве спекающей добавки использовали TEOS и оксид магния. Помол исходных порошков проводился в этиловом спирте в течение 10 ч. После сушки и грануляции порошки отжигали при температуре 800 °С в течение 1 ч. Спекание керамики проводилось при температуре 1760 °С в течение 30 ч, спеченные образцы отжигали 10 ч при 1450 °С на воздухе. Образцы имели диаметр 10 мм и толщину 1.55 мм.

Морфологию керамики изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LV, наличие в ней оптической анизотропии выявляли путем наблюдения образцов в поляризационный оптический микроскоп. Спектры линейного оптического пропускания керамики YAG:Nd измеряли на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-35 в диапазоне 250–1100 нм. Поскольку толщина исследуемых образцов была различной, критерием оптической однородности служил линейный коэффициент оптических потерь  $k$ , рассчитанный согласно закону Ламберта–Бера с учетом однократного френелевского отражения от границ образца с воздухом:

$$k = \frac{1}{h} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{T} \right], \quad (1)$$

где  $h$  – толщина образца керамики;  $R$  – коэффициент отражения, зависящий от длины волны;  $T$  – коэффициент линейного пропускания света.

Для получения данных о размерах пор и определения величины остаточной пористости использовался метод оптической микроскопии, описанный в [13]. Дифференциальную эффективность лазерной генерации образцов измеряли при их накачке излучением полупроводникового диода ( $\lambda_p = 808$  нм), сочлененного с оптоволоком. Диаметр пучка накачки составлял 105 мкм. Лазерный резонатор формировали два отдельно стоящих зеркала: глухое ( $R = 100\%$ ) и выходное ( $R = 80\%$ ). Для минимизации потерь на отражение образцы были расположены под углом Брюстера к оптической оси.

Спектральная ширина линии генерации контролировалась спектрометром S150-3648 (SolarLS JSC, Беларусь), имеющим линейную дисперсию 5 нм/мм. Исследование генерационных характеристик проводилось при импульсном возбуждении на частоте 1 кГц. Требуемая для минимизации нагрева образца скважность сигнала составила 25%, кроме того, образцы были смонтированы в теплоотводящую медную пластину.

### 3. Результаты и их обсуждение

Морфология поверхности образцов керамики YAG:Nd, полученных при использовании различных маршрутов спекания, приведена на рис.1. Средний размер зерна образцов 1 и 2 составил около 11.0 мкм, а образца 3 – 8.5 мкм. Несмотря на разницу во времени спекания, все три образца керамики характеризуются однородной микроструктурой и имеют близкий размер зерен. Наблюдение образцов в поляризационный микроскоп не выявило изменений в поляризации проходящего излучения, что свидетельствует об оптической изотропности исследуемой керамики. Рентгенофазовый анализ не зафиксировал

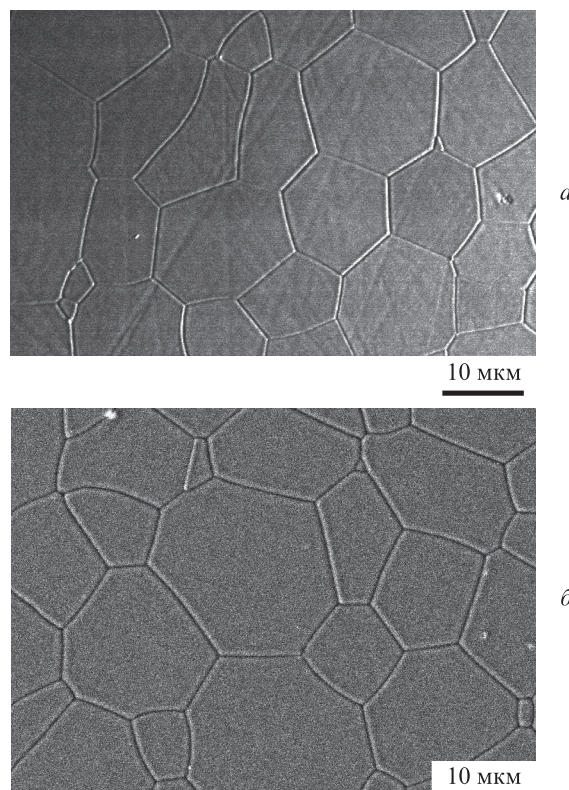


Рис.1. Морфология поверхности керамики YAG:Nd после термического травления – образец 1 (а) и образец 3 (б).

в образцах иных фаз, кроме фазы алюмоиттриевого граната. Таким образом, основным механизмом возникновения оптических потерь в исследуемой керамике является рассеяние света на остаточных порах.

На рис.2,а изображены спектры линейного оптического пропускания керамики YAG:Nd. Группы линий поглощения в области длин волн 300–900 нм соответствуют переходам с основного уровня  $^4I_{9/2}$  на возбужденные уровни ионов  $Nd^{3+}$ . Зависимость линейного коэффициента оптических потерь  $k$  от длины волны, рассчитанная из (1), приведена на рис.2,б. Обращает на себя внимание высокий уровень потерь на поглощение и рассеяние в коротковолновой области спектра для образцов 1 и 2. Резкое увеличение  $k$  с уменьшением  $\lambda$  проходящего света в диапазоне 300–700 нм обусловлено рассеянием на малых порах с диаметрами не более 100 нм [18]. В свою очередь образец 3 демонстрирует высокий уровень прозрачности во всей исследованной области спектра, что указывает на пренебрежимо малую концентрацию наноразмерных пор в керамике.

Величина остаточной пористости керамики YAG:Nd показана на рис.3,а. Наличие мелких (не более 500 нм) пор в образцах 1 и 2 вносит небольшую погрешность в оценку среднего диаметра пор, поэтому рассчитанное значение остаточной пористости для них является несколько заниженным [13]. Несмотря на это объемная доля пор в образце 3, полученном согласно [17], значительно ниже, чем в образцах 1, 2, полученных по методике [16], и составляет  $2.3 \times 10^{-3}$ ,  $7.9 \times 10^{-3}$  и  $11 \times 10^{-3}$  об.% соответственно. Средний диаметр пор в образцах 1 и 2 также несколько выше (3.0 и 4.5 мкм), чем в образце 3 (2.1 мкм) (рис.3,б).

На рис.4 показано распределение пор по размерам в керамиках YAG:Nd. Образцы 1 и 2 содержат поры, достигающие 25–40 мкм, которые являются устойчивыми

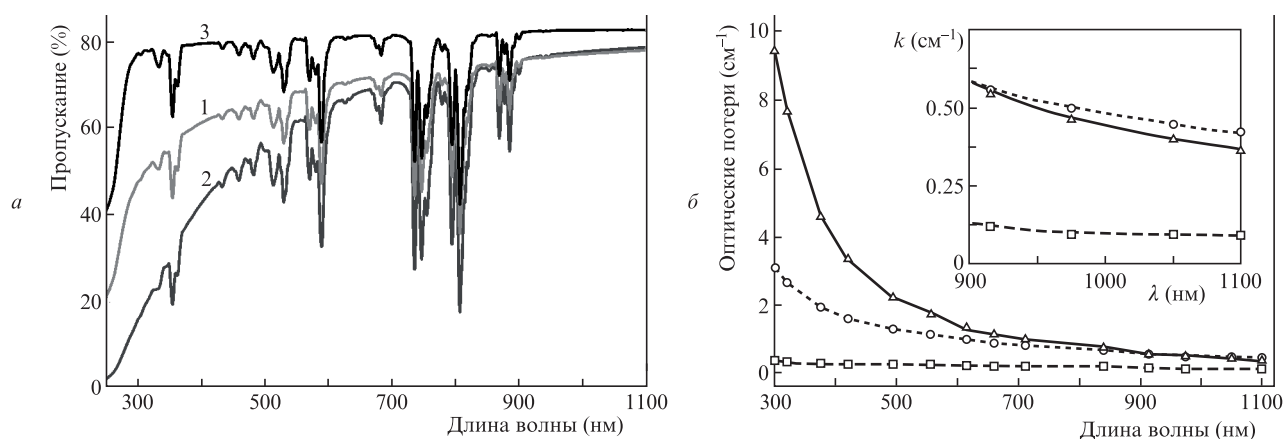


Рис.2. Спектры линейного оптического пропускания (а) и линейный коэффициент оптических потерь (б) для образцов керамики YAG:Nd 1, 2 и 3. На вставке – коэффициент оптических потерь вблизи длины волны генерации ионов неодима.

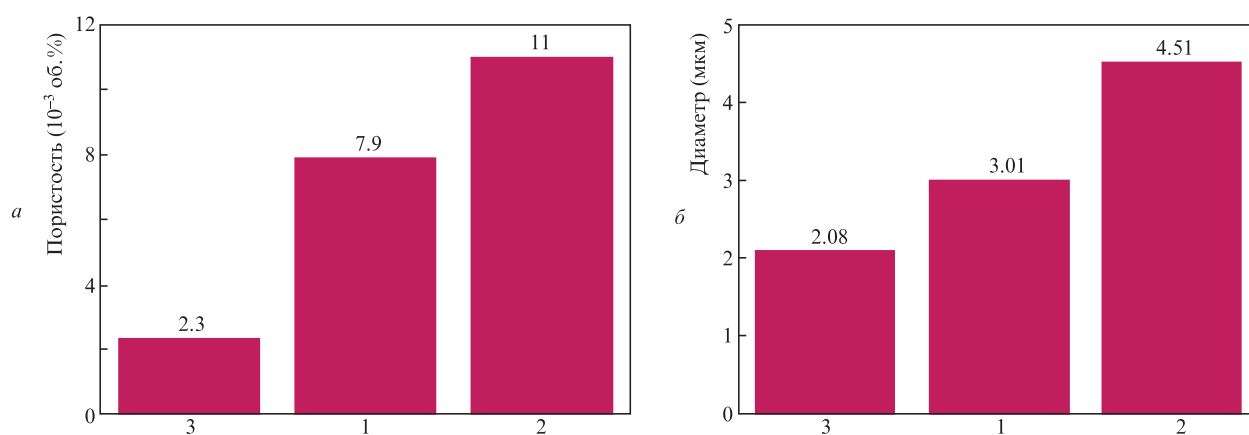


Рис.3. Остаточная пористость (а) и средний диаметр пор (б) образцов керамики YAG:Nd 1, 2 и 3.

по отношению к спеканию. Формирование крупных пор естественно связать с агломерацией (агрегацией) исходных порошков, что проявляется в неоднородной микроструктуре исходных компактов [19]. Как следствие, агрегаты, не разрушенные в процессе компактирования, существенно влияют на кинетику уплотнения нанопорошков [20]. Таким образом, именно гомогенность микроструктуры прессовки, количественным критерием которой может служить процентное содержание агломератов с размером более 1 мкм в исходных порошках, во многом определяет оптическую однородность и концентрацию рассеивающих центров в лазерной керамике. В нанопорошках  $2.97Y_2O_3-0.03Nd_2O_3-5Al_2O_3$ , приготовленных согласно [16], была обнаружена фракция крупных частиц размером более 1 мкм, массовое содержание которой превышало 10%. Как следствие, образцы керамики 1 и 2 характеризовались сравнительно низкой оптической однородностью. Более высокая гомогенность исходных порошков, использовавшихся при получении образца 3 [17, 21, 22], позволила избежать формирования крупных пор и обеспечить значительно меньшую остаточную пористость. В свою очередь, более длительное спекание (30 ч), которому подвергался образец 3, способствовало снижению размеров пор вследствие их повакансионного растворения по сравнению с образцами 1 и 2, время спекания которых составляло 10 ч.

Средняя мощность излучения на пороге генерации и дифференциальная эффективность генерации  $\eta_{dif}$  керамики YAG:Nd, полученной различными маршрутами реак-

ционного спекания, представлены в табл.1. Мощность лазерной генерации в исследованных образцах как функция мощности накачки изображена на рис.5. Видно, что образцы 1 и 2, имеющие различную концентрацию ионов неодима, (1 и 2 ат.% соответственно), демонстрируют близкие значения  $\eta_{dif}$  (27%). Дифференциальная эффективность генерации образца 3 (1 ат.%) достигает 49%. Таким образом, эффективность усиления лазерного излучения образцов 1 и 2 ограничена не столько концентрацией активных центров, сколько оптической однородностью среды.

Рассмотрим взаимосвязь микроструктурных свойств керамики с ее лазерными характеристиками. Образец 3, демонстрирующий высокую дифференциальную эффективность генерации ( $\eta_{dif} = 49\%$ ), имеет остаточную пористость на уровне  $2.3 \times 10^{-3}$  об.%, а линейный коэффициент оптических потерь этой керамики на длине волны лазерной генерации (1064 нм) не превышает  $0.1 \text{ см}^{-1}$ . Образцы 1 и 2 характеризуются существенно более высокой

Табл.1. Генерационные параметры образцов 1, 2 и 3 керамики YAG:Nd.

Образец	Концентрация ионов $Nd^{3+}$ (ат.%)	Средняя мощность излучения на пороге лазерной генерации (Вт)	$\eta_{dif}$ (%)
1	1	0.9	27
2	2	0.97	27
3	1	0.6	49



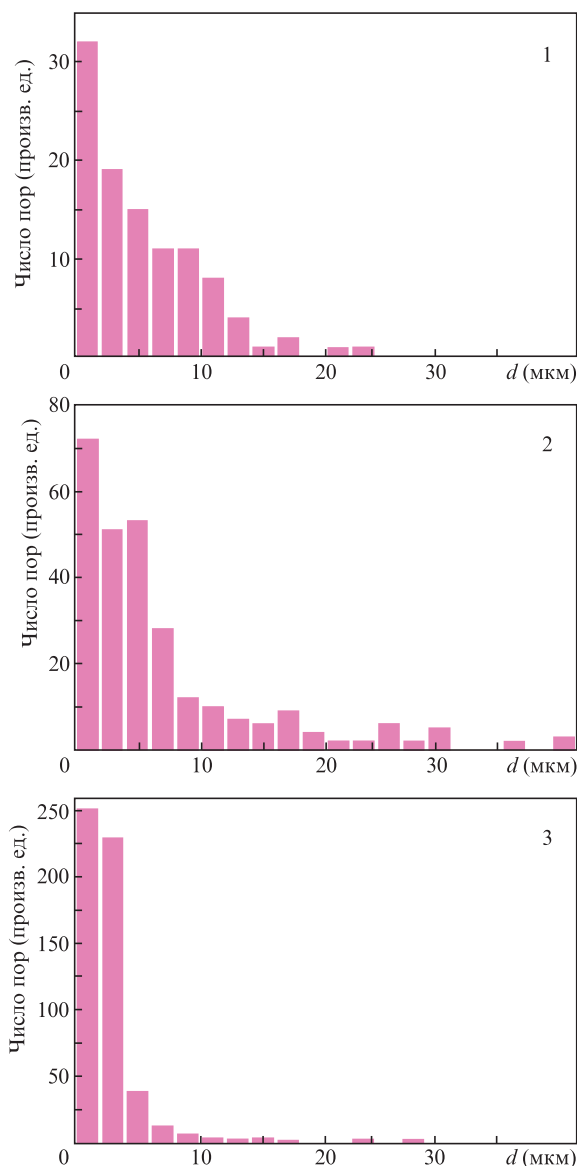


Рис.4. Распределение пор по размерам в образцах лазерных керамик YAG:Nd 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

объемной долей пористости и содержат поры диаметром до 40 мкм при незначительном различии их средних размеров. Низкая остаточная пористость является ключевым требованием для достижения высокой эффективности лазерной генерации керамики YAG:Nd. Дальнейший прогресс в повышении оптического качества лазерной керамики возможен при решении задач оптимизации гранулометрического состава исходных порошков и совершенствования однородности микроструктуры исходных прессовок.

Итак, установлено, что оптическая однородность и лазерные свойства керамики  $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$  во многом определяются гомогенностью микроструктуры исходных компактов, а также технологическим маршрутом консолидации нанопорошков. Показано, что рассеяние света на остаточных порах является основным механизмом оптических потерь в исследованной прозрачной керамике  $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ . Ключевыми параметрами, обеспечивающими высокую дифференциальную эффективность

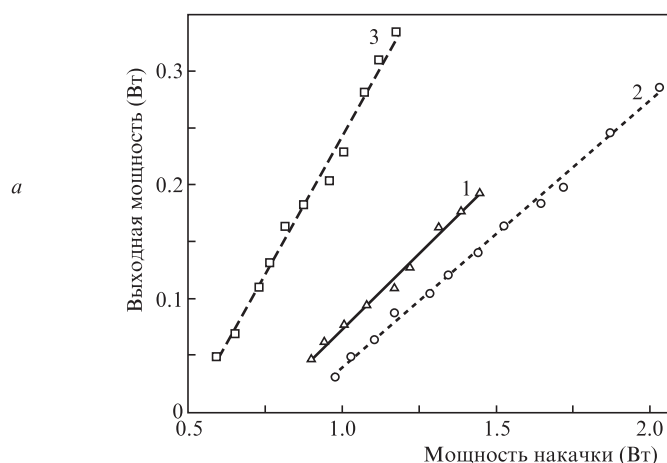


Рис.5. Зависимость мощности лазерной генерации от мощности накачки в образцах керамики YAG:Nd 1, 2 и 3.

лазерной генерации (на уровне 50%), являются монофазность, низкая пористость ( $2.3 \times 10^{-3}$  об.%) и отсутствие наноразмерных пор, обуславливающих оптические потери в коротковолновой области спектра.

Авторы выражают благодарность В.Б.Кравченко, Ю.Л.Копылову, П.В.Матейченко и А.В.Лопину за помощь в проведении экспериментальных исследований.

Работа выполнена при поддержке совместного проекта УНТЦ-НАНУ №5966 (STCU-NASU № 5966), стипендии Академии наук Китая для молодых ученых из зарубежных стран (грант № 2013Y1GA0002) и Ключевой программы Государственного фонда естественных наук Китая (грант № 3 50990301).

1. Li Jiang, Pan Yubai, Zeng Yanping, et al. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **39**, 44 (2013).
2. Багаев С.Н., Каминский А.А., Копылов Ю.Л. и др. *Квантовая электроника*, **43** (3), 271 (2013).
3. Mao Y.-L., Deng P.-Z., Zhang Y.-H., et al. *Chin. Phys. Lett.*, **19** (9), 1293 (2002).
4. Merkle L.D., Dubinskii M., Schepler K.L., Hegde S.M. *Opt. Express*, **14** (9), 3893 (2006).
5. Springer R.M., Thomas M.E., Hahn D.V., Narducci F.A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7302**, 730212 (2009).
6. Ohtomo T., Kamikariya K., Otsuka K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (42), L1013 (2007).
7. Aschauer U., Bowen P. *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** (3) 814 (2010).
8. Осипов В.В., Соломонов В.И., Орлов А.Н. и др. *Квантовая электроника*, **43** (3), 276 (2013).
9. Косьянов Д.Ю., Баумер В.Н., Толмачев А.В. и др. *Кристаллография*, **60** (2), 322 (2015).
10. Qi Y., Lou Q., Ma H., Dong J. *Chin. Opt. Lett.*, **3** (2) 89 (2005).
11. Ikesue A., Aung Y.L., Yoda T., et al. *Opt. Mater.*, **29** (10), 1289 (2007).
12. Zhu H.Y., Xu C.W., et al. *Laser Phys. Lett.*, **10** (7), 075802 (2013).
13. Ворона И.О., Явецкий Р.П., Шпилинская О.Л. и др. *Письма в ЖТФ*, **41** (10) 72 (2015).
14. Boulesteix R., Maitre A., et al. *Opt. Express*, **18** (14), 14992 (2010).
15. Ватник С.М., Осипов В.В., Лукьяшин К.Е. и др. *Квантовая электроника*, **44** (6), 585 (2014).
16. Yavetskiy R.P., Baumer V.N., Doroshenko A.G., et al. *J. Cryst. Growth.*, **401**, 839 (2014).
17. Li J., Liu J., Liu B., et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **34** (10), 2497 (2014).
18. Yavetskiy R.P., Shpilinskaya O.L., Baumer V.N., et al. *Funct. Mater.*, **20** (4), 445 (2013).
19. Krell A., Klimke J. *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (6), 1985 (2006).
20. Balakrishnan A., Pizette P., et al. *Acta Mater.*, **58** (3), 802 (2010).
21. Liu J., Lin L., Li J., et al. *Ceram. Int.*, **40** (7A), 9841 (2014).
22. Liu B., Li J., Ivanov M., et al. *Opt. Mater.*, **36** (9), 1591 (2014).