

# Сравнительные характеристики образцов лазерной керамики $\text{Yb}:(\text{YLa})_2\text{O}_3$

И.Л.Снетков, И.Б.Мухин, О.В.Палашов

*Исследованы образцы отечественной лазерной керамики, изготовленной двумя различными методами. Измерено оптическое качество образцов, на одном из них при накачке на длине волны 940 нм получена эффективная лазерная генерация (36.6%).*

**Ключевые слова:** лазерная керамика, оксид иттрия, лантаноиды, дисковый лазер.

## 1. Введение

За последнее двадцатилетие наметился существенный прогресс в развитии технологии изготовления оптически прозрачной керамики [1, 2]. Технология позволяет быстрее и дешевле изготавливать оптические элементы большого размера (в том числе активные) высокого оптического качества, сравнимого с качеством монокристалла. Кроме того, имеется возможность контролировать пространственное распределение активаторов в объеме элемента [2] и обеспечивать большую концентрацию активаторов, чем у монокристаллов [3]. Гибкость технологии позволяет изготавливать керамику из самых различных материалов с кубической симметрией и активировать ее самыми различными ионами. Это особенно важно в случае, когда вырастить соответствующий монокристалл сравнимой апертуры и оптического качества технологически невозможно (или экономически нецелесообразно) вследствие высокой температуры плавления или особенностей кристаллизации и фазовых переходов материала.

Таковыми материалами являются, например, полуторные оксиды редкоземельных металлов  $\text{Re}_2\text{O}_3$  ( $\text{Re} = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ) активированные ионом  $\text{Yb}^{3+}$ . Благодаря большому коэффициенту теплопроводности [4–7], лучшим термооптическим свойствам, ответственным за тепловую линзу и термонаведенную деполяризацию [8, 9], и более широкому спектру усиления [10, 11], чем у широко используемого  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , эти материалы несомненно перспективны для изготовления активных элементов лазеров с высокой средней и пиковой мощностью.

Настоящая работа посвящена исследованию иттриевой керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Этот материал обладает высоким показателем преломления, широким спектром пропускания (0.3–7 мкм), хорошей химической стабильностью и высокой механической прочностью. Дополнительным преимуществом перед вышеупомянутыми полуторными окси-

дами является существенно меньшая стоимость исходных веществ. Первое упоминание о получении полупрозрачной иттриевой керамики относится к 1966 г. [12]. Год спустя заявлено о получении прозрачной иттриевой керамики, активированной ионом  $\text{Eu}^{3+}$  [13]. Первая лазерная генерация получена на керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , изготовленной с добавлением  $\text{ThO}_2$  в качестве спекающей добавки и активированной ионом  $\text{Nd}^{3+}$  (Nd-doped Yttralox) [14, 15]. О первой демонстрации лазерной генерации на керамике  $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  сообщалось относительно недавно [16]. На сегодняшний день на лазерной керамике  $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  в непрерывном режиме достигнута мощность 70 Вт с дифференциальной эффективностью  $\eta_{\text{slope}} = 70\%$  [17] и в режиме синхронизации мод – 7.4 Вт с  $\tau_{\text{pulse}} = 547$  фс [17] или 540 мВт с  $\tau_{\text{pulse}} = 68$  фс [18]. Все последние результаты получены на керамике производства компании Konoshima Chemical Co Ltd (Япония), которая на сегодняшний день зарекомендовала себя одной из лучших производителей лазерной керамики.

В настоящей работе проведено исследование и сравнение оптического качества и лазерных характеристик двух образцов отечественной керамики  $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученных разными технологическими методами.

## 2. Керамические элементы

Исследовались отличающиеся технологией изготовления два образца лазерной керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , легированной ионом  $\text{Yb}^{3+}$ . Первый из них (аналогичный образцу, исследованному в работе [19]) был изготовлен в Институте химии высококачественных веществ (ИХВВ) РАН. Порошки для спекания состава  $\text{Yb}_{0.1}\text{Y}_{1.7}\text{La}_{0.2}\text{O}_3$  получены методом СВС с использованием ацетатонитратных комплексов металлов [20, 21]. В качестве исходных веществ использовались оксид иттрия (99.99%), оксид лантана (99.99%), оксид иттербия (99.99%), азотная кислота (99.9999%) и уксусная кислота (99.9999%). Дополнительной обработки порошков размолот или гранулированием не проводилось. Для получения компактов порошки были одноосно спрессованы под давлением 500 МПа в диски диаметром 15 и толщиной 2 мм. Спекание осуществлялось в вакуумной печи (СНВЭ 1.3.1) с вольфрамовыми нагревателями (остаточное давление  $\sim 10^{-3}$  Па) и экранной теплоизоляцией [19].

И.Л.Снетков, И.Б.Мухин, О.В.Палашов. Институт прикладной физики РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Ульянова, 46; e-mail: snetkov@appl.sci-nnov.ru, mib\_1982@mail.ru, palashov@appl.sci-nnov.ru

Второй образец был изготовлен в Институте электрофизики (ИЭ) УрО РАН и спечен в Институте радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН. В качестве исходных веществ использовались коммерческие порошки  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99% REO),  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (99.99% REO) и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99.99% REO), которые смешивались в стехиометрической пропорции для получения состава  $\text{Yb}_{0.12}\text{Y}_{1.61}\text{La}_{0.27}\text{O}_3$ . Из полученной смеси путем лазерного испарения в вакууме [22] получался наноразмерный порошок, который подвергался дополнительному размалыванию в шаровой мельнице циркониевыми шарами. Далее порошок подвергался холодному изостатическому прессованию для получения компакта дисковой формы диаметром 20 мм и толщиной 4 мм. Спекание осуществлялось в вакуумной печи с графитовыми нагревателями при температуре 1625 °C в течение 12 ч [23].

Из керамических образцов были изготовлены два оптических элемента толщиной 0.5 мм (рис.1, а, б) и исследовано их оптическое качество. Измерения качества проводились тем же способом, что и в работах [19, 21]. Тестовое излучение на длине волны 1075 нм пропускалось через исследуемый образец, и измерялась мощность прошедшего сигнала сразу после образца (на расстоянии менее 5 мм) и на расстоянии 5 м после него. В этих же положениях измерялась мощность излучения в отсутствие исследуемого образца. Исходя из данных проведенного эксперимента, была сделана оценка пропускания и рассеяния исследуемого элемента на длине волны тестового излучения. Пропускание составило 82.6% для первого элемента и 82.4% для второго с погрешностью  $\pm 0.5\%$ , что достаточно точно совпадает с теоретическим значением пропускания для данного материала. Рассеяние соответственно составило 3.9% и 3.2%, что согласуется со значениями потерь на рассеяние 0.78 и 0.64  $\text{см}^{-1}$ . Далее из оптических элементов были изготовлены активные лазерные элементы путем нанесения диэлектрических покрытий на их торцы – просветляющее с одной стороны и зеркальное с другой на длины волн накачки (940 нм) и генерации (1030 нм). Элементы с диэлектрическими покрытиями для их эффективного охлаждения припаивались к медному теплоотводу квантрона с помощью индиевого

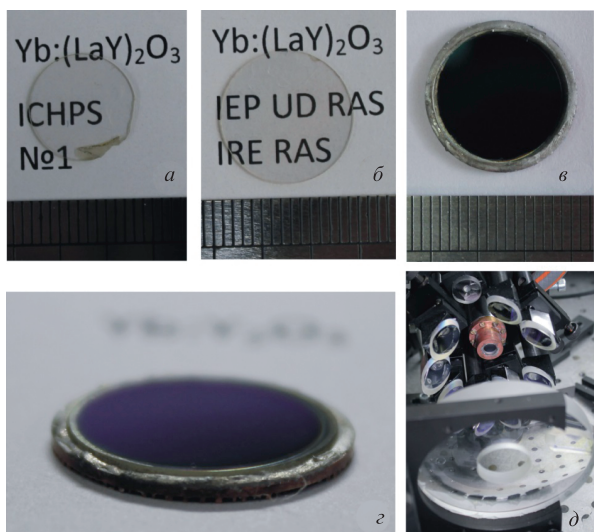


Рис.1. Фотографии исследуемых образцов толщиной 0.5 мм после оптической обработки (а, б) и образцов, припаянных к медному теплоотводу (в, г), а также фотография квантрона дискового лазера с установленным активным элементом (д).

припоя (рис.1, в, г) [24, 25]. Охлаждение осуществлялось водой. Общий вид квантрона дискового лазера с установленным активным элементом представлен на рис.1, д.

После припаивания дополнительно исследовалось качество изготовленных активных элементов. Измерялась мощность тестового лазерного излучения (1075 нм), падающая на активный элемент и прошедшая через него, а также мощность излучения в бликах, возникающих из-за отражения излучения от переднего просветленного торца активного элемента. Полные потери при прохождении активного элемента для первого образца составили 3.5%, для второго – 3% от мощности падающего излучения. Мощность излучения в бликах для обоих образцов составила 0.17%, что свидетельствует о высоком качестве просветляющего покрытия. Как следует из представленных выше данных, второй образец керамики продемонстрировал лучшее, по сравнению с первым, оптическое качество как до нанесения диэлектрических покрытий и припаивания на теплоотвод, так и на конечной стадии готового активного элемента дискового лазера.

### 3. Исследование лазерных свойств

Оптическая схема лазера изображена на рис.2. Источником излучения накачки служил диодный лазер с волоконным выходом (Laserline LDM 2000) с длиной волны  $\lambda_p = 940$  нм. Излучение накачки собиралось сферическим зеркалом 3 на исследуемом образце 1 в пятно диаметром 2 мм и после одного V-образного прохода через образец отводилось на поглотитель 4 (при этом поглощалось 30% мощности излучения).

Смонтированный на хладопроводе 2 активный элемент помещался в резонатор, образованный зеркалами 5 (сферическое с радиусом 30 мм; отражение  $\sim 100\%$  на длине волны 1030 нм) и 6 (плоское выходное) и задней зеркальной поверхностью элемента. Использовались плоские выходные зеркала с отражением 98%, 95% и 90% на длине волны 1030 нм. Длина одного плеча резонатора составляла 40 мм.

При квазинепрерывной накачке импульсами длительностью  $\tau = 3$  мс с периодом следования  $T = 150$  мс на выходе лазера наблюдалось излучение в режиме свободной генерации. Мощность генерируемого излучения измерялась с помощью Ophir 3A и Ophir 10A. Генерация наблюдалась для всех трех выходных зеркал, отличаясь лишь порогом и дифференциальной эффективностью. Для первого образца лучшим с точки зрения дифференциальной эффективности оказалось выходное зеркало с пропусканием 10%, а для второго – 5%. Это может быть следствием больших потерь во втором образце, не связанных с его оптическим качеством. Лучшие результаты по мощности генерации обоих элементов представлены на рис.3,а. Для первого образца генерация возникала с максимумом на длине волны 1033 нм при превышении средней поглощен-

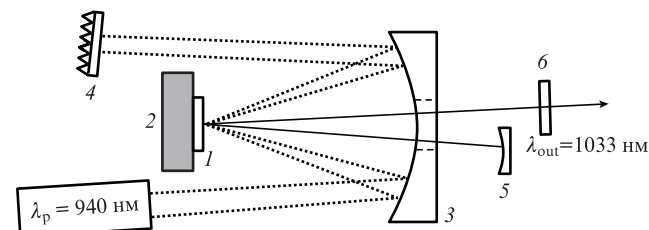


Рис.2. Оптическая схема лазера.

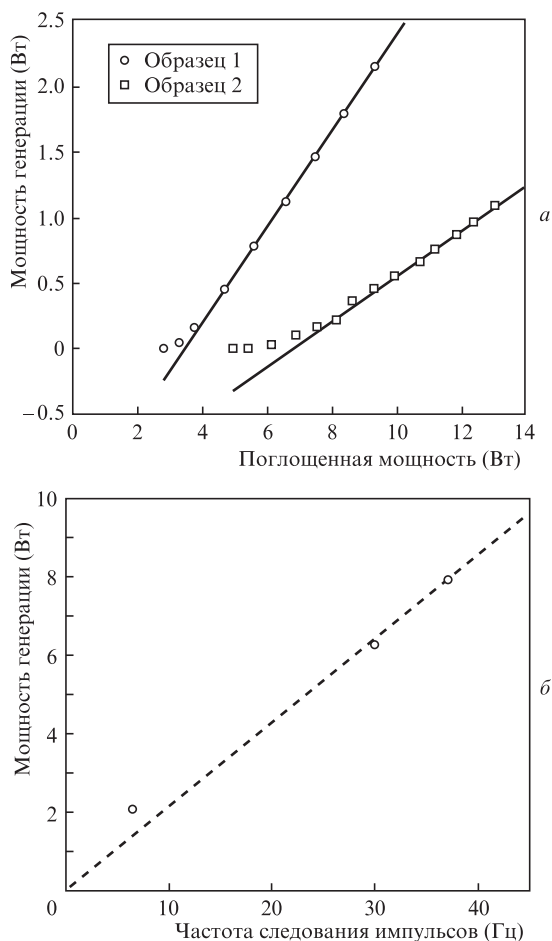


Рис.3. Зависимости средней мощности генерации от средней поглощенной мощности накачки в квазинепрерывном режиме ( $\tau = 3$  мс,  $T = 150$  мс) для образцов 1 и 2 (а), а также зависимость средней мощности генерации образца 1 от частоты следования импульсов накачки (б).

ной мощности накачки порога в 2.8 Вт, а для второго образца – на длине волны 1032 нм при превышении средней поглощенной пороговой мощности накачки 4.9 Вт. Дифференциальная эффективность лазерной генерации соответственно составила 36.6% и 17.5%.

При пропускиании выходного зеркала 10% была измерена зависимость средней мощности генерации первого образца от частоты следования импульсов накачки длительностью 3 мс (рис.3,б). При частоте 37 Гц средняя мощность, генерируемая в квазинепрерывном режиме, составила 8 Вт. При дальнейшем увеличении частоты следования импульсов накачки средняя мощность генерации переставала расти из-за паразитных тепловых эф-

фектов, вызванных высоким тепловыделением в активных элементах.

Как следует из рис.3, второй образец, несмотря на лучшее оптическое качество, продемонстрировал в два раза меньшую эффективность генерации лазерного излучения, при этом в нем визуально наблюдалась интенсивная люминесценция в видимом диапазоне. С помощью спектрометра SOLAR TII S150-2 были измерены в видимом и ближнем ИК диапазонах спектры люминесценции первого и второго образцов в одинаковых условиях при возбуждении излучением (940 нм) одинаковой мощности. Излучение люминесценции собиралось кварцевой короткофокусной линзой диаметром 40 мм без диэлектрических покрытий на приемное волокно спектрометра, и регистрировался спектр попадающего в волокно излучения (рис.4, сплошные кривые). Спектр генерируемого ослабленного излучения также был зарегистрирован на спектрометре (рис.4,б, пунктирные кривые). Черным пунктиром на рис.4,а показан уменьшенный по амплитуде спектр люминесценции в ближнем ИК диапазоне на половинной длине волны.

Спектры в ближней ИК области соответствуют характерному спектру люминесценции иона  $\text{Yb}^{3+}$  в материале  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [19, 21]. В видимом диапазоне спектра наблюдаются четыре группы спектральных линий с максимумами на 409.6, 490, 550 и 662 нм. Излучение волн в этих диапазонах обычно связывают с кооперативными процессами взаимодействия иона  $\text{Yb}^{3+}$  с другими ионами редкоземельных металлов [26, 27]. Так, с корпоративными процессами между ионами  $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$  связывают излучение в районах 409 нм [28] и 550 нм [29, 30], а также в диапазоне 650–680 нм [29, 31]. Излучение в районе 490 нм связывают с кооперативной люминесценцией кластеров ионов  $\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$  на удвоенной от спектра люминесценции частоте [32, 33], либо с корпоративными процессами между ионами  $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$  [34, 35]. Похожие спектры получены в керамике  $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  в работе [36]. Основное отличие спектров заключается в различных соотношениях интенсивностей пиков на разных длинах волн, что может свидетельствовать о различных концентрациях примесей редкоземельных элементов в наших и других образцах.

В эксперименте при одинаковой мощности накачки в образце 2 наблюдалась интенсивность люминесценции в районе 490 и 550 нм, превышающая более чем в 5 раз таковую в образце 1. Люминесценции в районе 409 нм и в области 650–680 нм в первом образце с экспериментальной точностью не обнаружено. Слабая люминесценция в видимой области спектра может свидетельствовать о химической чистоте и более высоком качестве керамического элемента, а следовательно, о возможности получения более эффективной лазерной генерации. Таким образом,

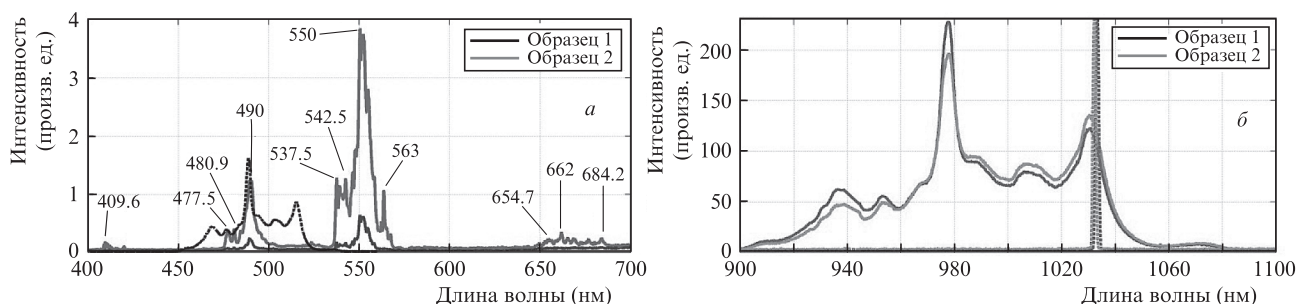


Рис.4. Спектры люминесценции образцов 1 и 2 в видимом (а) и ближнем ИК (б) спектрах.

сравнивая (до изготовления активного элемента) интенсивность люминесценции в видимом диапазоне с интенсивностью эталонного образца, можно дополнительно к оптическому качеству характеризовать керамические элементы с точки зрения их лазерных свойств.

#### 4. Заключение

Проведено исследование оптического качества, спектральных и лазерных свойств образцов лазерной керамики, различающихся методами получения и подготовки исходных порошков. Изготовлены активные элементы для дискового лазера и получена генерация в квазинепрерывном режиме. Дифференциальная эффективность лазерной генерации на керамическом элементе, изготовленном в ИХВВ РАН, при накачке на длине волны 940 нм достигала 36.6%, а изготовленном в ИЭ УрО РАН, – 17.5%. Интенсивность люминесценции в видимом диапазоне, связанная с корпоративными процессами взаимодействия примесных ионов, может служить показателем химической чистоты керамического элемента и критерием качества керамического материала для дальнейшего использования его при изготовлении активных элементов лазеров. Существенное отличие в значениях эффективности лазерной генерации в исследуемых керамических образцах при сравнимом оптическом качестве может быть связано именно с корпоративными процессами.

Исследование оптического качества, спектральных и генерационных свойств керамического элемента, изготовленного в Институте химии высококичистых веществ РАН, выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект №15-12-30021) на базе Института прикладной физики РАН.

Исследование оптического качества, спектральных и генерационных свойств керамического элемента, изготовленного в Институте электрофизики УрО РАН, выполнено в рамках государственного задания ИПФ РАН (проект №0035-2014-0107).

1. Ikesue A., Furusato I., Kamata K. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **78**, 225 (1995).
2. Ikesue A., Aung Y.L. *Nat. Photon.*, **2**, 721 (2008).
3. Ikesue A., Kamata K., Yoshida K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1921 (1996).
4. Klein P., Croft W. *J. Appl. Phys.*, **38**, 1603 (1967).
5. Fan T.Y., Ripin D.J., Aggarwal R.L., Ochoa J.R., Chann B., Tillemann M., Spitzberg J. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **13**, 448 (2007).
6. Peters R., Krankel C., Fredrich-Thornton S. T., Beil K., Petermann K., Huber G., Heckl O.H., Baer C.R.E., Saraceno C.J., Südmeyer T., Keller U. *Appl. Phys. B*, **102**, 509 (2011).
7. Sudmeyer T., Kränkel C., Baer C.R.E., Heckl O.H., Saraceno C.J., Golling M., Peters R., Petermann K., Huber G., Keller U. *Appl. Phys. B*, **97**, 281 (2009).
8. Cardinali V., Marmois E., Garrec B.L., Bourdet G. *Opt. Mater.*, **34**, 990 (2012).
9. Snetkov I.L., Silin D.E., Palashov O.V., Khazanov E.A., Yagi H., Yanagitani T., Yoneda H., Shirakawa A., Ueda K.-I., Kaminskii A.A. *Opt. Express*, **21**, 21254 (2013).
10. Marchese S.V., Baer C.R.E., Peters R., Kränkel C., Engqvist A.G., Golling M., Maas D.J.H.C., Petermann K., Südmeyer T., Huber G., Keller U. *Opt. Express*, **15**, 16966 (2007).
11. Tokurakawa M., Shirakawa A., Ueda K.-i., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Opt. Lett.*, **32**, 3382 (2007).
12. Brissette L.A., Burnett P.L., Spriggs R.M., Vasilos T. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49**, 165 (1966).
13. Lefever R.A., Matsko J. *Mater. Res. Bull.*, **2**, 865 (1967).
14. Greskovich C., Chernoch J.P. *J. Appl. Phys.*, **44**, 4599 (1973).
15. Greskovich C., Chernoch J.P. *J. Appl. Phys.*, **45**, 4495 (1974).
16. Lu J., Takaichi K., Uematsu T., Shirakawa A., Musha M., Ueda K.-I., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A. A. *Jap. J. Appl. Phys.*, **41**, L1373 (2002).
17. Tokurakawa M., Shirakawa A., Ueda K.-I., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A.A., Beil K., Kränkel C., Huber G. *Opt. Express*, **20**, 10847 (2012).
18. Tokurakawa M., Shirakawa A., Ueda K.-I., Yagi H., Noriyuki M., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Opt. Express*, **17**, 3353 (2009).
19. Снетков И.Л., Мухин И.Б., Балабанов С.С., Пермин Д.А., Палашов О.В. *Квантовая электроника*, **45** (2), 95 (2015).
20. Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Kut'in A.M., Permin D.A. *Inorg. Mater.*, **47**, 484 (2011).
21. Balabanov S.S., Bykov Y.V., Egorov S.V., Ereemeev A.G., Gavrishchuk E.M., Khazanov E.A., Mukhin I.B., Palashov O.V., Permin D.A., Zelenogorsky V.V. *Opt. Mater.*, **35**, 727 (2013).
22. Ivanov M., Kopylov Y., Kravchenko V., Li J., Medvedev A., Pan Y. *J. Rare Earths*, **32**, 254 (2014).
23. Ivanov M.G., Kopylov Y.L., Kravchenko V.B., Lopukhin K.V., Shemet V.V. *Inorg. Mater.*, **50**, 951 (2014).
24. Кузнецов И.И., Мухин И.Б., Вадимова О.Л., Палашов О.В. *Квантовая электроника*, **45** (3), 207 (2015).
25. Yang Q.H., Ding J., Zhang H.W., Xu J. *Opt. Commun.*, **273**, 238 (2007).
26. Schaudel B., Goldner P., Prassas M., Auzel F. *J. Alloy. Compd.*, **300–301**, 443 (2000).
27. Dong H., Sun L.-D., Yan C.-H. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 1608 (2015).
28. Lojpur V., Ahrenkiel P., Dramicanin M. *Nanoscale Res. Lett.*, **8**, 131 (2013).
29. Lu S., Yang Q., Zhang B., Zhang H. *Opt. Mater.*, **33**, 746 (2011).
30. Ivanov M., Kopylov Y., Kravchenko V., Li J., Pan Y., Kynast U., Leznina M., Strek W., Marciniak L., Palashov O., Snetkov I., Mukhin I., Spassky D. *Opt. Mater.*, **50**, 15 (2015).
31. Zha C., Osvath P., Launikonis A., Scully A.D. *J. Alloy. Compd.*, **603**, 136 (2014).
32. Nakazawa E., Shionoya S. *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 1710 (1970).
33. Dou C.G., Yang Q.H., Hu X.M., Xu J. *Opt. Commun.*, **281**, 692 (2008).
34. Boulon G., Lupei V. *J. Lumin.*, **125**, 45 (2007).
35. Velázquez M., Veber P., Buşe G., Petit Y., Goldner P., Jubera V., Rytz D., Jaffres A., Peltz M., Wesemann V., Aschehough P., Aka G. *Opt. Mater.*, **39**, 258 (2015).
36. Ma H.X., Lou Q.H., Qi Y.F., Dong J.X., Wei Y.R. *Opt. Commun.*, **246**, 465 (2005).