

## ОКСИДНАЯ $Y_3Al_5O_{12}$ КЕРАМИКА ЛАЗЕРНОГО КАЧЕСТВА, СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЕЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ЛАЗЕРНОЙ КЕРАМИКИ ИЗВЕСТНОГО ПРОИЗВОДИТЕЛЯ

А. А. Каминский<sup>1</sup>, В. В. Балашов<sup>2</sup>, Е. А. Чешев<sup>3,4</sup>, Ю. Л. Копылов<sup>2</sup>,  
А. Л. Коромыслов<sup>3,4</sup>, О. Н. Крохин<sup>3,4</sup>, В. Б. Кравченко<sup>2</sup>, К. В. Лопухин<sup>2</sup>,  
И. М. Тупицын<sup>4</sup>, В. В. Шемет<sup>2</sup>

*Исследовано влияние спекающих добавок оксидов  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$  and  $MgO$  на величину оптимальной температуры спекания, рост зерен керамики, суммарный объём остаточных пор и уровень оптического качества получаемых керамик. Были найдены лучшие комбинации спекающих добавок и, в итоге, получены образцы  $YAG:Nd$  (1 at.%) керамик высокого оптического качества. Разработан и опробован оригинальный метод характеристики лазерных свойств керамик. Выполнены сравнительные измерения основных лазерных характеристик полученных керамик и образцов керамики *Konoshima Chemical Corp. Ltd*, хорошо известной в мировой практике.*

**Ключевые слова:** лазерная керамика, спекающие добавки, синхронизация поперечных мод.

Основной проблемой технологии получения ИАГ керамики лазерного качества является задача устранения остаточных пор. В рамках процесса твердофазного реактивного спекания большое число факторов ответственно за появление остаточной пористости. В частности, исследовались такие факты как морфология и дисперсность порошков исходных оксидов [1–4], отступление от стехиометрии в химическом составе смеси оксидов

<sup>1</sup> ИК РАН, 119333 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 59.

<sup>2</sup> ФИРЭ им. В. А. Котельникова РАН, 141190 Россия, Московская обл., Фрязино, Площадь им. Академика Б. А. Введенского, д. 1.

<sup>3</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

<sup>4</sup> НИЯУ МИФИ, 115409 Россия, Москва, Каширское шоссе, д. 31; e-mail: cheshev\_e2003@mail.ru.

[5], условия компактирования и спекания [6–10], а также наличие и тип спекающих добавок (СД). Есть попытки получить качественную керамику в отсутствие каких-либо (специальных) СД (см., напр., [11]). Однако практически все керамики хорошего качества были получены с использованием СД. Как правило, для оксидных керамик спекающими добавками являются оксиды. Для YAG керамики наиболее традиционной СД является  $\text{SiO}_2$  [12–15]. Кроме того  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$  комбинации были использованы в очень интересных и успешных работах [16–18]. По эффекту воздействия нет большой разницы между  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgO}$ . В то же время при использовании  $\text{B}_2\text{O}_3$  и комбинации  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  наблюдался существенный контраст с применением простой СД  $\text{SiO}_2$  или комбинации  $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$  [19]. Представляло интерес расширить исследования влияния индивидуальных добавок и их комбинаций на процесс спекания.

В качестве исходных материалов для получения керамик были использованы особо чистые порошки оксидов редкоземельных элементов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  производства компании Ланхит (Россия) и порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AKP-50}$  производства Sumitomo Chem. Corp. (Япония) и ВМА-15 производства Baikowski Corp. (Франция). Оксиды  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  в различных комбинациях были использованы как СД для  $(\text{Y}_{1-x}\text{RE}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG:RE) составов. Диапазоны концентраций СД были следующими:  $\text{B}_2\text{O}_3 - (0.45-1.5) \text{ mol.}\%$ ;  $\text{SiO}_2 - (0.45-1.35) \text{ mol.}\%$ ;  $\text{MgO} - (0.05-0.45) \text{ mol.}\%$ ;  $\text{ZrO}_2 - 0.2 \text{ mol.}\%$ . Все добавки были класса ХЧ. Порошки взвешивались в отношениях, соответствующих химическому составу соединения, и смешивались в планетарной мельнице в среде безводного изопропанола и с использованием шаров из особо чистого оксида алюминия. После помола и сушки порошки просеивались через сито 200 меш и смешивались в шаровой мельнице вновь в среде безводного изопропанола с добавлением поливинилбутираля (ПВБ). После сушки и протирки через сито порошки подвергались одноосному прессованию при 50 МПа для формирования компактов. ПВБ был выпарен при нагреве компактов до 800 °С, после чего компакты окончательно прессовались изостатически при давлении 200–250 МПа. Компакты состава YAG:RE спекались в вакууме при температурах 1500–1780 °С. Скорость нагрева была порядка 0.3 °С/min в областях максимумов скоростей усадки. После спекания образцы отжигались в атмосфере воздуха при температуре 1100 °С в течение 32 часов. Для измерений концентраций пор использовался метод световой томографии, подобный описанному в работе [20]. Пример полученных Nd :YAG керамик для 1 at.% Nd представлен на рис. 1.

Предложен оригинальный метод определения остаточной концентрации пор путем измерения порога лазерной генерации полученных керамик при продольной диодной



Рис. 1: Общий вид керамик группы "2". Диаметр образцов равен 21 мм.

накачке в условиях синхронизации поперечных мод. Детали этого метода описаны в работах [21–23]. При измерениях длины резонатора  $L$  измерялась величина мощности накачки, соответствующая порогу генерации. Диодная продольная накачка имела размер в активном элементе в 2.5 раза меньше, чем размер нулевой пространственной моды резонатора, что удовлетворяло условию реализации синхронизации поперечных мод [24]:

$$\arccos(\sqrt{g_1 g_2}) = \pi \frac{r}{s},$$

где  $r/s$  – параметр, характеризующий вырождение [24],  $g_{1,2} = 1 - L/R_{1,2}$  – параметр устойчивости резонатора,  $L$  – длина резонатора,  $R_{1,2}$  – радиусы зеркал.

При каждом значении  $L$ , определяемом условием синхронизации поперечных мод, мощность накачки, соответствующая порогу генерации, резко уменьшается. В этих условиях величина накачки становится очень чувствительной к любым неоднородностям активной среды. Используя образцы керамики Konoshima Chemical Corp. как эталон, были измерены спектры пороговых величин накачки образцов керамик YAG:Nd (1 at.%) с различной концентрацией остаточных пор. Результаты представлены на рис. 2.

Видно, что данный метод реально чувствителен к наличию дефектов и пор в образцах керамики, особенно в случае малых концентраций дефектов и остаточных пор. Эти данные соответствуют результатам, полученным в работе [25] прямым измерением выходной мощности лазера в зависимости от мощности накачки для образцов с различной концентрацией остаточных пор. Как видно на рис. 2(а) увеличение объёмной концентрации пор  $V$  с величины 1-2 ppm (для керамики Konoshima) до 20 ppm и с 20 до 60 ppm приводит к увеличению порога генерации в 10 и 20 раз соответственно.

Видно, что пороги генерации керамики Konoshima и керамики ФИРЭ РАН хорошего качества рис. 2(б) очень близки. Были также измерены генерационные характеристики образцов керамики ФИРЭ РАН хорошего качества. Результаты представлены на рис. 3. Измерения выполнены в условиях полного поглощения накачки в активном элементе. Дифференциальная эффективность, определенная из этих измерений, составила 72 и 55% для образцов Konoshima и образцов ФИРЭ РАН соответственно.

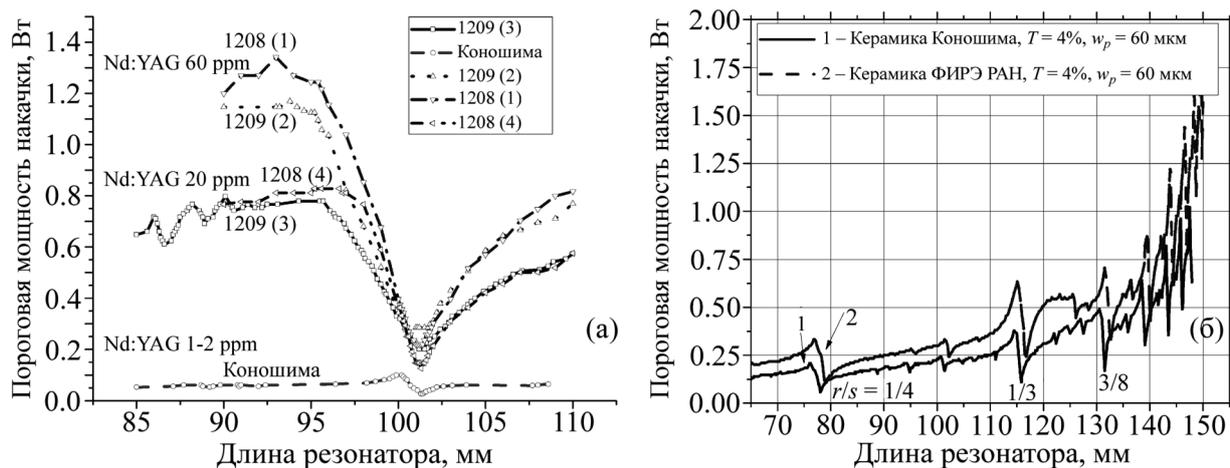


Рис. 2: Зависимости пороговой мощности накачки от длины резонатора вблизи полу-конфокальной конфигурации,  $r/s = 1/4$ . (а) для образца керамики Konoshima YAG:Nd (1 at.%) и четырех образцов керамик YAG:Nd (1 at.%) с объемной концентрацией пор (V) 20 и 60 ppm, (б) для образца керамики Konoshima (объемная концентрация пор 1-2 ppm) и образцов ФИРЭ РАН хорошего качества.

Длительности импульсов генерации в обоих образцах практически идентичны (рис. 3(б)). Также были измерены при разных коэффициентах отражения выходного зеркала импульсная мощность (рис. 3(д)), средняя выходная мощность (рис. 3(е)), длительность импульса (рис. 3(с)).

*Выводы.* Показана роль спекающих добавок из ряда оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  and Mg в получении высококачественных керамик YAG. Предложен оригинальный метод оценки качества керамики путем измерения пороговых значений мощности накачки. Измерены основные генерационные характеристики новых оксидных керамик, полученные характеристики сопоставлены с характеристиками эталонной керамики. Показано, что по генерационным характеристикам новая оксидная керамика практически не уступает эталонной керамике Konoshima Chemical Corp. Ltd.

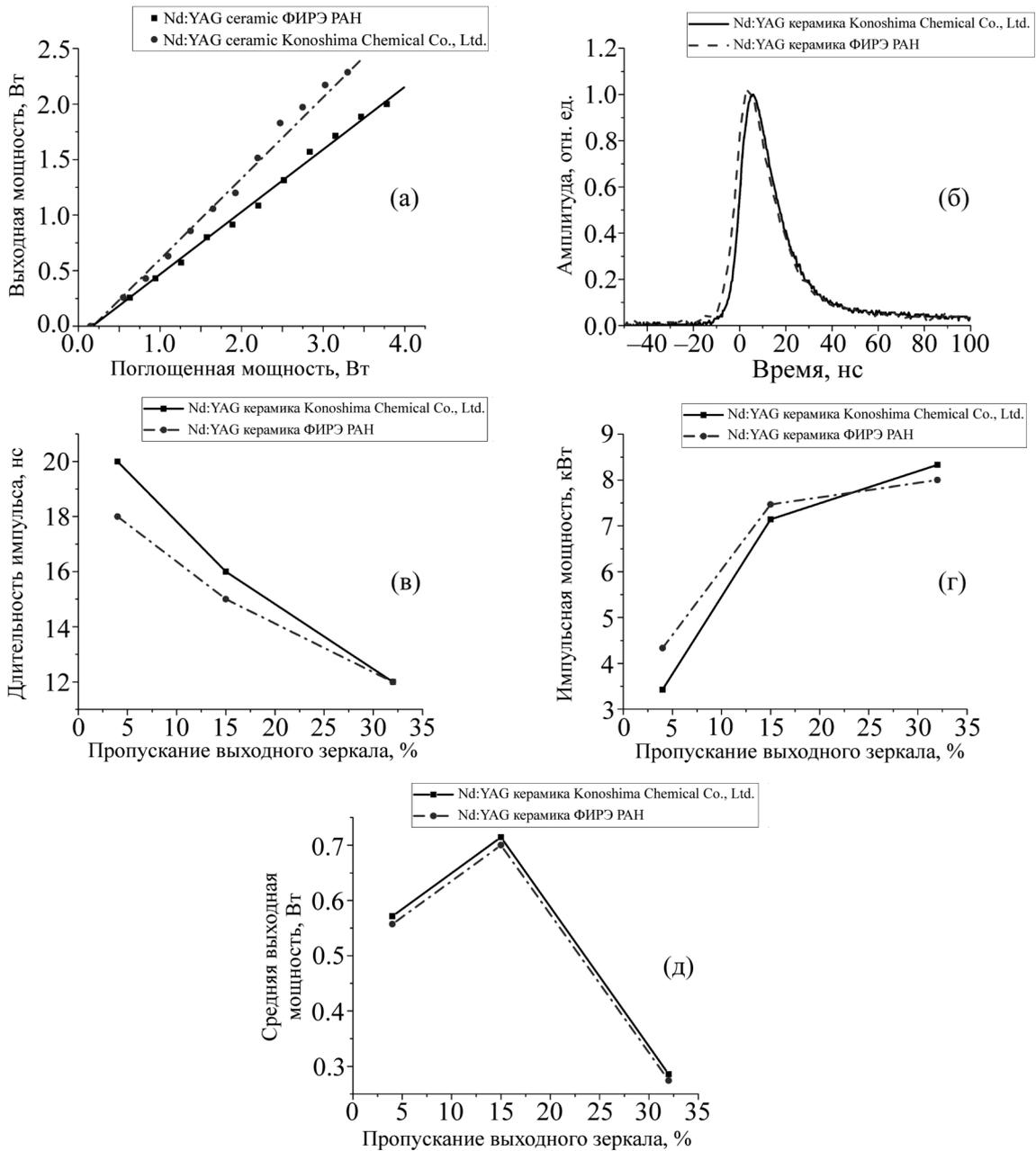


Рис. 3: Генерационные характеристики полученных керамик YAG:Nd (1 at. %) в сравнении с эталоном Konoshima. Выходная мощность в зависимости от мощности накачки (а); длительность и форма импульса (б); длительность импульса (в); импульсная мощность (г) и средняя выходная мощность (д) как функция коэффициента отражения выходного зеркала.

Работа выполнена в НИЯУ МИФИ и ФИАН по Соглашению № 14.575.21.0047 с Министерством образования и науки, уникальный идентификационный номер прикладных научных исследований RFMEFI57514X0047, при поддержке Программы Президиума РАН № П25 и РФФИ, проект № 14-02-90446 Укр\_а.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] L. Esposito, A. L. Costa, V. Medri, *J. Europ. Ceram. Soc.* **28**, 1065 (2008).
- [2] A. Ikesue, I. Furusato, K. Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**(1), 225 (1995).
- [3] Liu Jun, Lin Li, Li Jiang, et al., *Ceram. International.* **40**, 7(A), 1271 (2014).
- [4] Li Xiaodong, Li Ji-Guang, Xiu Zhimeng, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **92**(1), 241 (2009).
- [5] A. P. Patel, M. R. Levy, R. W. Grimes, et al., *Appl. Phys. Lett.* **93**, 191902 (2008).
- [6] R. Boulesteix, A. Maitre, L. Chretien, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 1724 (2013).
- [7] Yu. L. Kopylov, V. B. Kravchenko, S. N. Bagayev, et al., *Opt. Mater.* **31**(5), 707 (2009).
- [8] Lin Ge, Jiang Li, Zhiwei Zhou, et al., *Optical Materials* **50** Part A, December, p. 25 (2015).
- [9] A. A. Kwadwo, G. L. Messing, J. Q. Dumm, *Ceram. Internat.* **34**, Issue 5, p. 1309 (2008).
- [10] Wei Zhang, Lu Tiecheng, B. Maa, et al., *Optical Materials* **35**, 2405 (2013).
- [11] Z. Wang, Zhang Le, H. Yang, et al., *Ceram. International.* **42**(3), 4238 (2016).
- [12] L. Ge, Li Jiang, Zhou Zhiwei, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **94**(5), 1380 (2011).
- [13] H. Yagi, T. Yanagitani, K.-I. Ueda, *J. Alloys Compd.* **421**(1-2), 195 (2006).
- [14] H. Yagi, T. Yanagitani, K. Takaichi, et al., *Opt. Mater.* **29**, 1258 (2007).
- [15] R. Gaume, He. A. Markosyan, R. L. Baer, *J. Appl. Phys.* **111**, 093104 (2012).
- [16] Y. K. Li, S. M. Zhou, H. Lin, et al., *Journal of Alloys and Compounds* **502**(1), 225e30 (2010).
- [17] H. Yang, X. P. Qin, J. Zhang, et al., *Optica Materials* **34**(6), 940 (2012).
- [18] J. C. Chen, J. Li, J. L. Xu, et al., *Optics and Laser Technology* **63**, 50 (2014).
- [19] A. J. Stevenson, X. Li, M. A. Martinez, et al., *J. Mater. Res.* **26**, 2022 (2011).
- [20] Oh-Hun, G. L. Messing, *Acta Metall, Mater.* **39**(9), 2059 (1991).

- [21] V. V. Bezotosnyi, E. A. Cheshev, M. V. Gorbunkov, et al., *Laser Phys. Lett.* **12**( 2), 025001 (2015).
- [22] V. V. Bezotosnyi, O. N. Krokhin, A. L. Koromylov, et al., *Proceedings of V symposium on coherent optical radiation of semiconductor compounds and structures. Moscow-Zvenigorod, 23-26 November, LPI*, p. 38 (2015).
- [23] A. A. Kaminskii, V. V. Balashov, L. Demianova, et al., *Optical Properties, Problems and Prospects. Proceedings of 11-th laser ceramics symposium LCS-2015 –International symposium on transparent ceramics for photonics applications, Xuzhou, China, 2015*, pp. 63-64.
- [24] H. Wu, C. Sheu, T. Chen, et al., *Optics Communications* **165**, 225 (1999).
- [25] R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, et al., *Optics Express* **18**(14), 14992 (2010).

Поступила в редакцию 1 декабря 2016 г.