

УДК 538.911, 538.958

Синтез керамической активной Nd:YAG лазерной среды

С.Н. Багаев¹, В.В. Осипов², В.А. Шитов², С.М. Ватник¹, К.Е. Лукьяшин^{2*}

¹Институт лазерной физики СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 13/3

²Институт электрофизики УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

Поступила в редакцию 23.10.2011 г.

Представлены результаты исследования процессов получения высокопрозрачной YAG-керамики и генерации излучения в ней. Изучаются возможности синтеза высокопрозрачной керамики из нанопорошков в стехиометрии граната ($\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) и смесевых нанопорошков ($\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, Al_2O_3). Приводятся сведения о фазовых превращениях в компактах из нанопорошков обоих сортов, полученные по результатам калориметрического и рентгеновского анализа. Показано, что более высокая прозрачность (~83%) достигается в образцах, синтезированных из смесевых порошков. По данным оптической микроскопии центров extinction в керамике установлено, что меньшая прозрачность по сравнению с теоретической (83,8%) обусловлена рассеянием на порах, возникших вблизи крупных агломератов частиц. Сообщается о результате экспериментов по получению непрерывной генерации излучения на длине волны 1064 нм мощностью 3,8 Вт и дифференциальной эффективностью 19,1% в образце керамики с наибольшей прозрачностью.

Ключевые слова: нанопорошок, лазерная керамика, светопропускание, генерация излучения; nanopowder, laser ceramics, transmittance, lasing.

Введение

В последние годы особое внимание уделяется керамике из иттрий-алюминиевого граната. Связано это с ее сравнительно низкой стоимостью, простотой изготовления, отсутствием ограничений на размеры, возможностью обеспечения большой концентрации активных центров, многослойности и многокомпонентности [1–7].

В ходе исследований в этом направлении сложилось два наиболее важных метода, позволяющих обеспечить высокую прозрачность керамик. В первом методе [3], получившем название метода твердофазного синтеза [4], или метода твердофазного спекания [5], компакты готовятся из нанопорошков Nd_2O_3 , Y_2O_3 и Al_2O_3 . Их фазовые превращения в YAG происходят в процессе вакуумного спекания компактов. Согласно второму методу синтез керамик производится из нанопорошков $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$, приготовленных методом соосаждения [6, 7], цирратного геля [8], самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [9, 10].

Эти методы имеют множество разновидностей, отличающихся не только способом получения нанопорошков, но их смешиванием, введением в них связующих и спекающих добавок типа TEOS, MgO и т.д. [2, 3, 11], наличием или отсутствием грануляции нанопорошка, методами компактирования и режимами спекания [3, 4, 6, 7, 12, 13]. Однако, несмотря на обилие работ и исследованных подходов по синтезу высокопрозрачных керамик, количество научных групп, которыми получены керамики с теоретической прозрачностью (84%), по-прежнему невелико [2–4, 6, 7, 14–17].

Целью настоящей работы является исследование возможности синтеза высокопрозрачной $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -керамики из нанопорошков $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$ и Al_2O_3 , когда их превращение в $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ происходит в процессе вакуумного спекания (1-й подход), в процессе прокаливания на воздухе перед спеканием (2-й подход) или компакты изначально готовятся из $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -порошка (3-й подход), а затем уже спекаются.

1. Эксперименты по приготовлению керамик

Для получения нанопорошков использовались грубые коммерческие порошки Nd_2O_3 , Y_2O_3 и Al_2O_3 чистотой не хуже 99,99%. Нанопорошки производились методом лазерного синтеза, что подробно изложено нами в [18]. На фрагменте рис. 1 показа-

* Сергей Николаевич Багаев (bagayev@laser.nsc.ru); Владимир Васильевич Осипов (osipov@iep.uran.ru); Владислав Александрович Шитов (vlad@iep.uran.ru); Сергей Маркович Ватник (vatnik@laser.nsc.ru); Константин Егорович Лукьяшин (kostya@iep.uran.ru).

ны наночастицы после седиментации. Видно, что частицы слабоагломерированы, имеют форму, близкую к сферической, со слабой огранкой. Были измерены 4800 наночастиц, и построено распределение по размерам (рис. 1) для порошков различного химического состава.

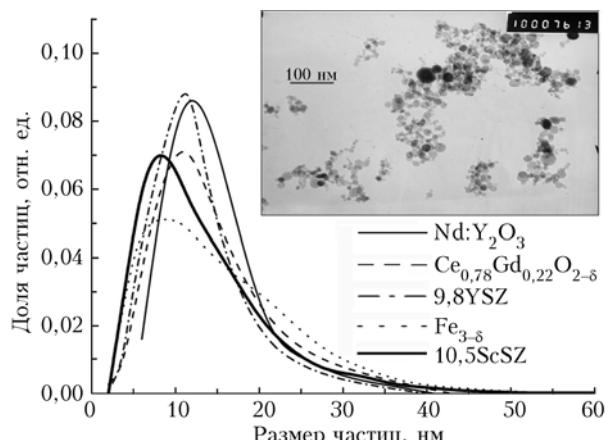


Рис. 1. Распределение частиц по размерам. На фрагменте нанопорошок Nd:Y₂O₃

Видно, что независимо от сорта частиц эти распределения достаточно близки друг другу, их максимумы реализуются при 8–12 нм, при этом средние размеры частиц меняются от 11 до 15 нм. Удельная поверхность, согласно данным ВЕТ-метода, для порошка Nd³⁺:Y₂O₃ составляет 50,74 м²/г.

Рентгенофазовый анализ показал, что материал содержит только моноклинную кристаллическую фазу с параметрами решетки: $a = 13,92 \text{ \AA}$, $b = 3,494 \text{ \AA}$, $c = 8,611 \text{ \AA}$, $\beta = 101,2^\circ$.

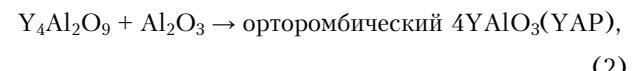
Поскольку трансформация метастабильной моноклинной фазы в основную кубическую сопровождается значительным увеличением объема элементарной ячейки ($a = 12,011 \text{ \AA}$), то во избежание разрушения керамического образца при спекании это фазовое превращение производят заранее. Данное превращение происходит при прокаливании нанопорошка и сопровождается его агломерацией. Разрушение образовавшихся при прокаливании агло-

мератов производилось в изопропиловом спирте с помощью ультразвукового генератора УЗГ4-1,0/22 с последующим выпариванием в вакуумном ротационном испарителе. После седиментации удельная поверхность прокаленного порошка составляла 25 м²/г, т.е. размер частиц увеличивался с 12 до 49 нм. Именно такой порошок Nd³⁺:Y₂O₃ использовался в дальнейшем для синтеза Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂.

Нанопорошок Al₂O₃ производился также методом лазерного испарения мишени с последующей конденсацией паров в потоке воздуха. Его удельная поверхность, измеренная ВЕТ-методом, составляла 109,67 м²/г. Рентгенофазовый анализ показал, что порошок состоит в основном из фазы γ -Al₂O₃, в котором содержание фазы δ -Al₂O₃ менее 10%.

Для проведения работ согласно трем вышеупомянутым подходам нанопорошки оксидов Nd³⁺:Y₂O₃ и Al₂O₃ смешивались так, чтобы выполнялось соотношение (Nd + Y) : Al = 3 : 5. Смешивание производилось в течение 48 ч в пластиковом баллоне с добавлением этилового спирта и шаров из YSZ. Соотношение массы нанопорошка, шаров и спирта равнялось 1 : 4 : 8 соответственно. Далее смесь подвергалась выпариванию в вакуумном ротационном испарителе и термическому отжигу для удаления органических примесей.

Для установления кинетики фазовых превращений оксидов в YAG нанопорошки подвергались дифференциально-сканирующему калориметрическому (ДСК)-анализу. Эти данные приведены на рис. 2. Видны три экзотермических пика, которые, как показал рентгенофазовый анализ (РФА), соответствуют следующим твердофазным реакциям:



При переходе от динамического отжига, проявляющегося при анализе ДСК, к изотермическому отжигу РФА в нанопорошке обнаружено присутствие алюминатов иттрия, соответствующих более

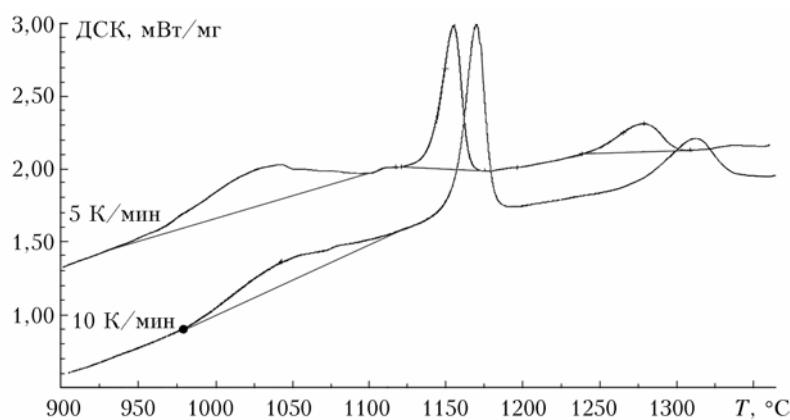


Рис. 2. Зависимости теплового потока от температуры для смеси Nd:Y₂O₃ и Al₂O₃ при разных скоростях нагрева

высокотемпературным реакциям. В частности, следы граната появляются после изотермического отжига при $T = 950$ °C, а после отжига при $T = 1200$ °C обнаруживается уже 97% YAG и 3% YAP. Кроме того, после изотермического отжига при $T > 950$ °C не были обнаружены первичные оксиды. Данные факты можно объяснить локальным повышением температуры при экзотермической реакции, которая может достигать 150–200 °C. Очевидно, что такого перегрева достаточно для стимулирования реакций последующего этапа при прокаливании при температуре предыдущего этапа.

Компактирование нанопорошков производилось методом одноосного статического прессования. Давление прессования в этих экспериментах было неизменно и составляло 200 МПа. Компакты имели форму диска диаметром 15 мм и толщиной 1,5–4,5 мм.

Для реализации первого подхода компактировалась смесь порошков Nd³⁺:Y₂O₃ и Al₂O₃. Компакты имели плотность 2,08 г/см³, что составляло 45,7% теоретической плотности YAG (4,55 г/см³). В этих компактах фазовые превращения оксидов в YAG происходили далее в процессе вакуумного спекания.

При реализации второго подхода фазовые превращения оксидов в YAG должны производиться в компакте заранее до вакуумного спекания. В этом случае компакты, приготовленные так же, как для реализации первого подхода, прокаливались в воздухе при температуре 1200 °C в течение 3 ч. При этом плотность компактов увеличивалась с 2,08 до 2,81 г/см³ и соответственно повышалась относительная плотность с 45,7 до 61,8%. Катодолюминесцентный анализ содержания YAG-фазы показал, что ее содержание составляет не менее 98%.

Компакты для реализации третьего подхода приготавливались из уже прокаленного нанопорошка в YAG-фазе (рис. 3). Поскольку порошок был достаточно агломерирован, плотность компактов была выше, чем при использовании слабоагломерированных оксидов для приготовления компактов первого подхода. Плотность компактов из агломерированных Nd³⁺:YAG-порошков составляла 2,18 г/см³, что соответствовало относительной плотности 47,9%.

На рис. 4 приведены результаты дилатометрических измерений, характеризующих усадку компактов при повышении температуры, что позволяет правильно выбирать режимы спекания.

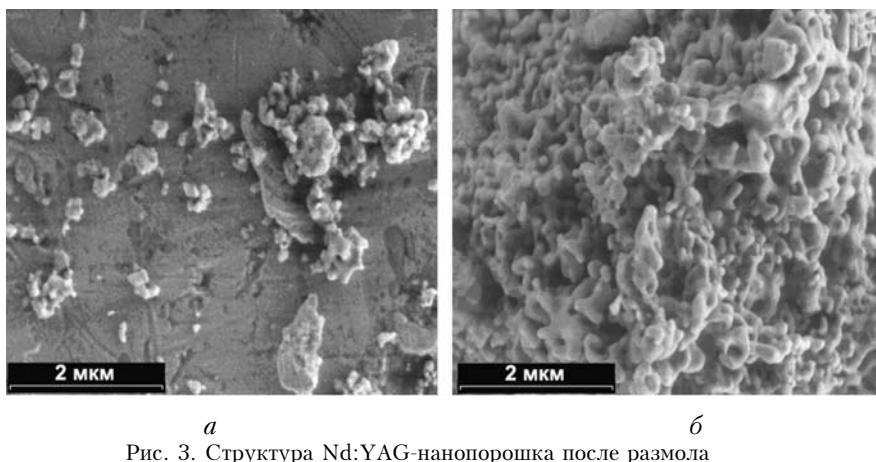


Рис. 3. Структура Nd:YAG-нанопорошка после размола

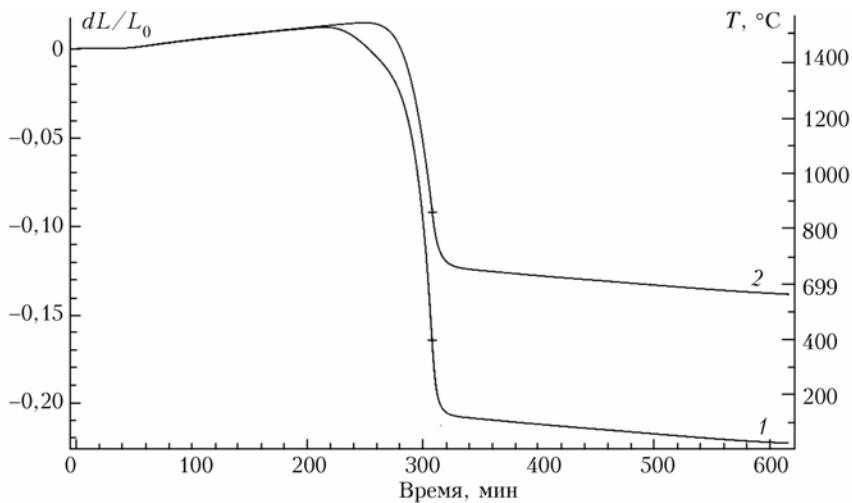


Рис. 4. Зависимости относительного изменения линейных размеров компактов от температуры при скорости ее роста 10 К/мин. Кривая 1 характеризует поведение компакта, спрессованного из Nd:YAG-порошка. Кривая 2 соответствует поведению компакта, в котором преобразование Nd₂O₃ и Al₂O₃ произведено непосредственно в компакте

Максимальная температура нагрева составила 1539,83 °С. Кривая 2 характеризует усадку компакта, в котором фазовые превращения нанопорошков Nd³⁺:Y₂O₃ и Al₂O₃ в Nd³⁺:YAG происходили непосредственно в компакте перед дилатометрическими измерениями (второй подход). Кривая 1 соответствует усадке компакта, приготовленного из заранее прокаленных нанопорошков, в которых превращение в YAG уже прошло (третий подход). В обоих компактах содержание YAG-фазы составляло 97%, YAP – 3%.

Геометрические оценки в предположении однородной усадки компактов показывают, что их относительные плотности в точках нижних перегибов кривых в первом случае ниже 70%, а во втором более 90%.

Это указывает на тот факт, что при прокаливании нанопорошков в компакте для трансформации оксидов в YAG образуются агломераты существенно большего размера, чем при прокаливании свободных нанопорошков. Именно припекание существенно большего числа частиц друг к другу ограничивает в большей степени усадку компактов, приготовленных согласно второму подходу.

Спекание компактов производилось в вакуумной печи с вольфрамовыми нагревателями НТК-8W/22-1G-HV фирмы GERO. Компакты, приготовленные согласно всем трем вышеупомянутым подходам, спекались одновременно при температуре 1760 °С и давлении $3 \cdot 10^{-8}$ бар в течение 20 ч.

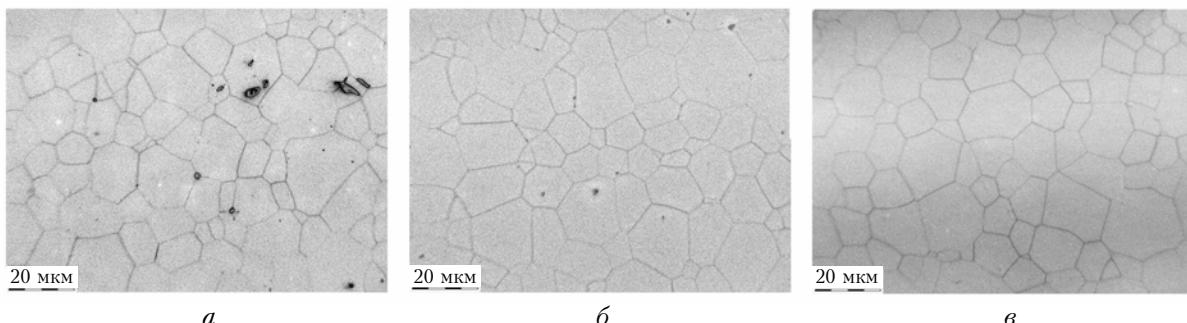


Рис. 5. Вид поверхностей полированных образцов после термического травления, синтезированных согласно первому (а), второму (б) и третьему (в) подходам



Рис. 6. Вид синтезированных Nd:YAG-керамик. Цифры под образцами соответствуют номеру подхода синтеза

2. Характеристики синтезированных образцов

При анализе характеристик Nd:YAG-керамик основное внимание уделялось измерениям размеров кристаллитов, содержания и распределения пор в их объеме, спектров пропускания образцов, полученных в соответствии с тремя подходами, а также их генерационным характеристикам.

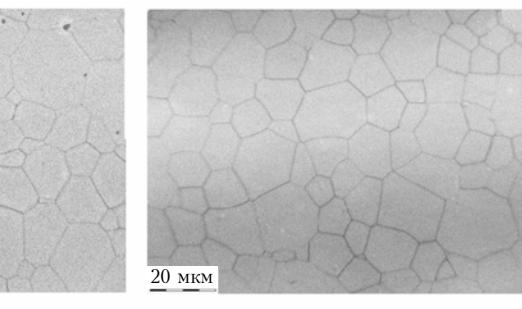
На рис. 5 приведены изображения полированых образцов Nd:YAG-керамик после термического травления, полученные с помощью оптического микроскопа OLYMPUS BX51TRF-5. Их анализ показал следующее.

В образце, приготовленном из смесей нанопорошков Nd₂O₃ и Al₂O₃, преобразование которых в Nd:YAG производилось в процессе вакуумного спекания (рис. 5, а), средний размер кристаллитов d равен 11,4 мкм, содержание пор $\epsilon = 399,4$ ppm. Согласно данным катодолюминесцентного анализа в нем присутствует вторая фаза.

В образце (рис. 5, б), в котором фазовые превращения оксидов в YAG произошли в компакте до спекания $d = 11,6$ мкм, $\epsilon = 254,5$ ppm, вторая фаза присутствует.

В образце, синтезированном из Nd:YAG-порошка (рис. 5, в), эти параметры следующие: $d = 11,8$ мкм, $\epsilon = 62,8$ ppm.

На рис. 6 показаны синтезированные образцы по технологии трех подходов.



Большой образец диаметром 46 мм и толщиной 3 мм приготовлен по 3-му подходу с использованием изостатического прессования.

На рис. 7 представлены спектры пропускания образцов, синтезированных в соответствии с вышеупомянутыми подходами (кривые 1 – 3 соответственно). Здесь увеличение неоднородностей в микроструктуре образцов значительно повлияло на пропускание излучения образцом. Действительно, наименее прозрачными оказались образцы, приготовленные согласно первому подходу и обладающие светопропусканием на длине волны $\lambda = 1,06$ мкм только 68,47% (кривая 1). Для образцов, синтезированных по технологии второго и третьего подходов, этот параметр увеличился соответственно до 75,98 и 83,28%, для монокристалла до 84,12% (кривая 4).

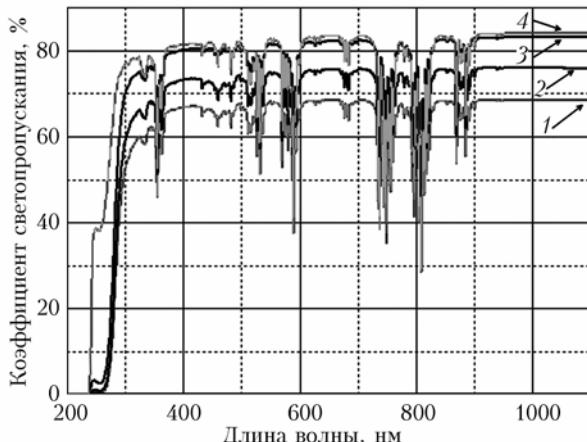


Рис. 7. Спектры пропускания образцов Nd:YAG-керамики, приготовленных соответственно подходами 1–3, и монокристалла 4

Генерация излучения получена на образце с наибольшей прозрачностью (рис. 7, кривая 3). После окончательной обработки он имел диаметр 11,0 мм и толщину ~1,0 мм. На одну из полированых поверхностей было нанесено диэлектрическое покрытие с высоким коэффициентом отражения ($R > 99,8\%$) на длинах волн генерации ($\lambda_g = 1064$ нм) и накачки (808 нм). Вторая поверхность была просветлена для этих длин волн, остаточное отражение не превышало 0,2%. Резонатор лазера с физической длиной $L = 12$ мм был образован сферическим входным зеркалом (радиус кривизны $r = 50$ мм, коэффициент пропускания $T = 3,0\%$ на $\lambda_g = 1064$ нм) и плотным зеркалом на образце, на которое наносился слой металла для последующей пайки на теплоотвод с использованием низкотемпературного припоя. На фрагменте (рис. 8) показана экспериментальная установка для исследования генерационных характеристик при четырехпроходной схеме накачки.

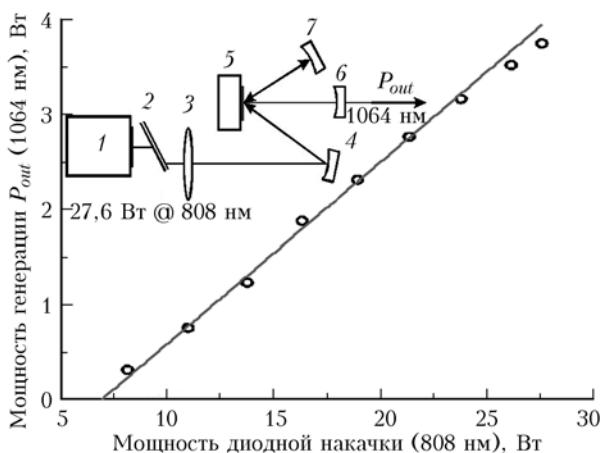


Рис. 8. Зависимость мощности излучения от мощности накачки. На фрагменте: 1 – линейка лазерных диодов; 2 – двухзеркальный коллиматор; 3 – фокусирующая оптика; 4 – вспомогательное сферическое зеркало; 5 – дисковый модуль; 6 – выходное сферическое зеркало; 7 – возвратное сферическое зеркало

В качестве источника накачки использовалась линейка лазерных диодов, излучение которой фокусировалось в активный элемент при помощи двухзеркального коллиматора [19] и вспомогательной фокусирующей оптики, что обеспечило приблизительно круглую форму пятна в фокусе диаметром 700 мкм.

Согласно полученным данным (рис. 8), дифференциальная эффективность генерации составляет 19,1%, полная оптическая эффективность – 13,6%. Вспомогательные измерения поглощенной мощности показали, что за два прохода в любом из активных элементов поглощается 50% мощности накачки, т.е. для четырехпроходной схемы накачки поглощение составляет 75%. Таким образом, дифференциальная эффективность на данном образце может увеличиться до 25% при использовании многопроходных схем накачки (8 – 12 проходов).

Заключение

Для синтеза высокопрозрачных керамик исследованы три подхода, отличающиеся преобразованием нанопорошков Nd₂O₃ и Al₂O₃ в Nd:YAG: при вакуумном спекании (1), в компакте при прокаливании на воздухе до спекания (2) и при прокаливании нанопорошков на воздухе до их компактирования (3).

В образцах керамики, полученной с использованием первого подхода, присутствует вторая фаза, содержание пор составляет 399,4 ppm, светопропускание при $\lambda = 1064$ нм составляет 68,47%.

Образцы, приготовленные согласно второму подходу, имеют несколько лучшие параметры: содержание второй фазы и концентрация пор (254,5 ppm) меньше, а светопропускание выше (75,98%).

Наилучшие результаты достигаются при использовании третьего подхода. В этом случае вторая фаза в керамике отсутствует, концентрация пор соответствует 62,8 ppm, а светопропускание 83,28%. Используя данный подход, с применением холодного изостатического прессования синтезированы образцы керамики диаметром 46 мм и толщиной 3 мм с прозрачностью 80,1%.

На образце керамики с прозрачностью 83,28% получена генерация излучения на длине волны $\lambda = 1064$ нм с дифференциальной эффективностью 19,1% и полной оптической эффективностью 13,6%.

1. With G., Van Dijk H.J.A. Translucent Y₃Al₅O₁₂ ceramics // Mat. Res. Bull. 1984. V. 19, N 12. P. 1669–1674.
2. Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers // J. Amer. Ceram. Soc. 1995. V. 78, N 4. P. 1033–1040.
3. Ikesue A., Aung Y.L., Taira T., Kamimura T., Yoshida K., Messing G.L. Progress In Ceramic Lasers // Annu. Rev. Mater. Res. 2006. V. 36, N 1. P. 397–429.
4. Kochawattana S., Stevenson A., Lee S.-H., Ramirez M., Gopalan V., Dumm J., Castillo V.K., Quarles G.J., Messing G.L. Sintering and grain growth in SiO₂ doped Nd:YAG // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28, N 7. P. 1527–1534.

5. *Byer R.L.* Progress in Engineering Ceramics for Advanced Solid-State Lasers // 3rd Laser Ceramics Symposium. Paris, France. October 8–10. 2007.
6. *Lu J., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Akiyama Y., Kaminskii A.A.* Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) nanocrystalline ceramics – a new generation of solid state laser and optical materials // *J. Alloys and Compounds.* 2002. V. 341, N 1–2. P. 220–225.
7. *Lu J., Yagi H., Takaichi K., Uematsu T., Bison J.-F., Feng Y., Shirakawa A., Ueda K.-I., Yanagitani T., Kaminskii A.A.* 110 w Ceramic Nd³⁺: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Laser // *Appl. Phys. B.* 2004. V. 79, N 1. P. 25–28.
8. *Chung B., Park J., Sim S.* Synthesis of yttrium aluminum garnet powder by a citrate gel method // *J. Ceram. Proc. Res.* 2003. V. 4, N 3. P. 145–150.
9. *Chen D., Jordan E.H., Gell M.* Sol–Gel Combustion Synthesis of Nanocrystalline YAG Powder from Metal–Organic Precursors // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2008. V. 91, N 8. P. 2759–2762.
10. *Ge X., Sun Y., Liu C., Qi Wu.* Influence of combustion reagent and microwave drying method on the characteristics of nano-sized Nd³⁺:YAG powders synthesized by the gel combustion method // *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 2009. V. 52, N 2. P. 179–187.
11. *Бакумов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш.* Оксидная керамика: спекание и ползучесть. М.: МОИИ РФ, 2007. 583 с.
12. *Осипов В.В., Хасанов О.Л., Шитов В.А., Девилис Э.С., Иванов М.Г., Орлов А.Н., Платонов В.В., Вьюхи на И.В., Качаев А.А., Соколов В.М.* Оптическая Nd³⁺ Y_2O_3 керамика из нанопорошков, спрессованных статическим давлением с ультразвуковым воздействием // *Рос. нанотехнол.* 2008. Т. 3, № 7–8. С. 98–104.
13. *Tachiwaki T., Yoshinaka M., Hirota K., Ikegami T., Yamaguchi O.* Novel synthesis of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) leading to transparent ceramics // *Solid State Commun.* 2001. V. 119, N 10–11. P. 603–606.
14. *Ikesue A.* Polycrystalline Nd:YAG ceramic lasers // *Opt. Mater.* 2002. V. 19, N 1. P. 183–187.
15. *Yagi H., Takaichi K., Ueda K., Yanagitani T., Kaminskii A.A.* Influence of annealing conditions on the optical properties of chromium-doped ceramic $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ // *Opt. Mater.* 2006. V. 29, N 4. P. 392–396.
16. *Lee S., Kochawattana S., Messing G.L., Dumm J.Q., Quarles G., Castillo V.* Solid-State Reactive Sintering of Transparent Polycrystalline Nd:YAG Ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2006. V. 89, N 6. P. 1945–1950.
17. *Lee S., Kupp E.R., Stevenson A.J., Anderson J.M., Messing G.L., Li X., Dickey E.C., Dumm J.Q., Castillo V.K., Quarles G.J.* Hot Isostatic Pressing of Transparent Nd:YAG Ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2009. V. 92, N 7. P. 1456–1463.
18. *Осипов В.В., Лисенков В.В., Платонов В.В.* Лазерный синтез нанопорошков в стехиометрии иттрий–алюминиевого граната // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 37, вып. 11. С. 103–110.
19. *Clarkson W.A., Hanna D.C.* Two-mirror beam-shaping technique for high-power diode bars // *Opt. Lett.* 1996. V. 21, N 6. P. 375–377.

S.N. Bagaev, V.V. Osipov, V.A. Shitov, S.M. Vatnik, K.E. Lukyashin. Synthesis of ceramic active Nd:YAG lasers medium.

In present work the results of research of the synthesis of highly transparent YAG ceramics and the emission of radiation in the samples are reported. The possibilities of the synthesis of highly transparent ceramics fabricated from nanopowders in garnet stoichiometry (Nd³⁺: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) and the mechanical mixture of nanopowders (Nd³⁺: Y_2O_3 , Al_2O_3) are studied. The data on phase transformations in compacts fabricated from both types of nanopowders where obtained from the results of calorimetric and x-ray analyses. It is shown that higher transparency (~83%) is reached in the samples synthesized from the mechanical mixture of powders. According to the optical microscopy of the extinction centers in ceramics it is established that the lower transparency in comparison with the theoretical one (83.8%) is caused by the dispersion on the pores which are located near the large agglomerates of particles. The results of experiments of continuous emission of radiation on 1,06 μm wavelength with the power of 3.8 W and the slope efficiency of 19.1% in the ceramic sample with the best transparency are reported.