

УДК 538.911, 538.958

Nd:YAG / Cr:YAG композитная лазерная керамика

С.Г. Гаранин¹, В.В. Осипов², В.А. Шитов², В.И. Соломонов²,
К.Е. Лукьяшин², А.В. Спирина², Р.Н. Максимов^{2,3}, Е.В. Поздняков^{1*}

¹ Российский Федеральный ядерный центр –
Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики
607188, г. Саров, пр. Музрукова, 10

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

³ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 11.12.2015 г.

Сообщается о синтезе композитных керамик следующего состава: 1Nd:YAG – центральная область и Cr:YAG – оправа. При этом центральные части дисков выполнялись либо в форме круга диаметром 14 мм, либо квадрата со стороной 11 мм, внешний диаметр оправы составлял 18 и 23 мм соответственно. Пропускание центральной части образцов на длине волны 1,06 мкм составляло ~84%. С использованием полученных спектров пропускания и известных сечений поглощения Cr⁴⁺ определены его концентрации в Cr⁴⁺:YAG-керамиках трех различных составов. Это позволило оценить характеристики оправы, при которых условия самовозбуждения в Nd:YAG не реализуются, и выбрать состав оправы 2,5 мол.% Cr + 0,5 мол.% Ca + 97 мол.% YAG.

Ключевые слова: керамика, лазер, композит, прозрачность, синтез, Nd:YAG, Cr:YAG, тонкий диск, методика; ceramics, laser, composite, transmittance, synthesis, Nd:YAG, Cr:YAG, thin disk, method.

Введение

В настоящее время лазеры на тонких дисках являются одним из наиболее быстроразвивающихся классов лазеров. Их средняя мощность уже достигла десятков киловатт [1], и имеются прогнозы о возможности получения нескольких мегаватт с одного диска [2]. Толщина дисков обычно составляет 100–300 мкм, а диаметр не превышает, как правило, 5 см. Диски крепятся на медном зеркале, которое охлаждается до криогенных температур. Малая толщина активной среды и ее охлаждение предопределяют ряд достоинств этих лазеров: узость генерирующей линии, отсутствие фазовых искажений и т.д. Однако существенное превышение диаметра над толщиной может привести к формированию «паразитного» излучения в радиальном направлении, что ведет к подавлению генерации или существенному снижению ее эффективности. Для предотвращения этого явления необходимо безотражательно соединить активную среду с сильно

поглощающим материалом. В работе [3] показано, что таким материалом может быть Cr:YAG, содержащий ионы Cr⁴⁺, имеющие существенное поглощение в ближней ИК-области 800–1100 нм с максимумом при $\lambda \approx 1000$ нм. Однако вхождение четырехвалентного иона Cr⁴⁺ в матрицу, содержащую трехвалентные катионы Y³⁺ и Al³⁺, подразумевает наличие в ней и двухвалентных катионов, компенсирующих избыточный заряд. Целью настоящих исследований является создание методики приготовления композитной керамики для лазеров на тонких дисках.

Образцы

В ходе работы на первом этапе готовились образцы Cr⁴⁺:YAG-керамики. При этом для компенсации четырехвалентного иона Cr⁴⁺ использовались ионы Ca²⁺. В качестве образцов были взяты порошки Ca²⁺:Y₂O₃ и Cr⁴⁺:Al₂O₃, приготовленные методом лазерного синтеза [4]. Диски Cr⁴⁺:Ca²⁺:YAG диаметром 12 мм и толщиной 2 мм спекались при температуре 1780 °С в течение 20 ч. Методика их приготовления разработана нами ранее [5].

Для создания композитной керамики вначале формировался брикет из Nd:YAG, подпрессовка которого проводилась при давлениях 15–20 МПа. Этот брикет устанавливался в центре матрицы, и по его контуру производилась засыпка Cr⁴⁺:Ca²⁺:YAG-порошка. Окончательное прессова-

* Сергей Григорьевич Гаранин (garanin@otd13.vniief.ru); Владимир Васильевич Осипов (osipov@ier.uran.ru); Владислав Александрович Шитов (vlad@ier.uran.ru); Владимир Иванович Соломонов (plasma@ier.uran.ru); Константин Егорович Лукьяшин (kostya@ier.uran.ru); Альфия Виликовна Спирина (rasuleva@ier.uran.ru); Роман Николаевич Максимов (romanmaksimov@e1.ru); Евгений Владимирович Поздняков (postmaster@iskra5.vniief.ru).

ние производилось при 200 МПа. На рис. 1 показаны два образца композитной керамики разной геометрии, но одинакового состава Nd:YAG/1,9Cr,0,15Ca:YAG.

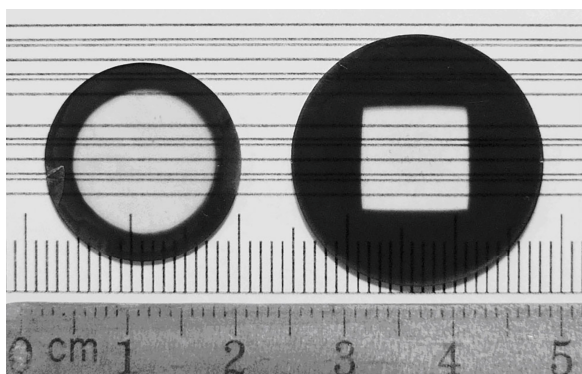


Рис. 1. Фотографии образцов композитной керамики с геометрией «круг в круге» (слева) и «квадрат в круге» (справа)

В первом типе образцов композитной керамики с геометрией «круг в круге» в центре располагается керамика Nd:YAG в форме круга диаметром 14 мм, а по окружности — керамика 1,9Cr,0,15Ca:YAG в виде кольца с внешним диаметром 18 мм. Во втором типе образцов с геометрией «квадрат в круге» в центре находится керамика Nd:YAG в виде квадрата размером 11×11 мм, а по окружности — керамика 1,9Cr,0,15Ca:YAG с внешним диаметром 23 мм. Толщина образцов составляла ~3 мм.

Результаты исследований и их обсуждение

Керамика Cr:YAG. Все образцы этой керамики после спекания, просветляющего отжига и ручной полировки в видимой области оставались непрозрачными. На рис. 2 приведены спектры пропускания трех образцов (таблица), снятые с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1700 в диапазоне от 200 до 1100 нм при комнатной температуре образцов.

Сильное поглощение в видимой области обусловлено в основном переходами $^4A_2 \rightarrow ^4T_2, ^4T_1, ^2T_2$ иона Cr^{3+} . Переход $^4A_2 \rightarrow ^2E_2$ Cr^{3+} проявляется в виде слабой узкой R-линии при $\lambda = 689$ нм на коротковолновом краю окна прозрачности. Длинноволновый край окна прозрачности при $\lambda > 800$ нм формируется полосой поглощения на оптическом переходе $^3B_1(^3A_2) \rightarrow ^3E(^3T_2)$ иона Cr^{4+} . Для этого перехода известны эффективные сечения поглощения при $\lambda_1 = 1064$ нм ($\sigma_1 = 5,7 \cdot 10^{-18}$ см² [6]),

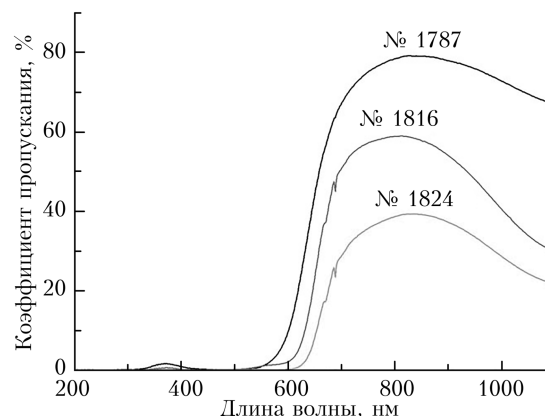


Рис. 2. Спектры пропускания образцов № 1787, 1816 и 1824 керамики Cr:YAG с разным содержанием хрома (таблица)

$\lambda_2 = 946$ нм ($\sigma_2 = 4,0 \cdot 10^{-18}$ см² [7]) и $\lambda_3 = 914$ нм ($\sigma_3 = 3,9 \cdot 10^{-18}$ см² [7]), позволяющие оценить концентрацию ионов Cr^{4+} . Для этой оценки по данным рис. 2 были определены коэффициенты поглощения $\alpha_i(\lambda_i)$ при трех указанных выше длинах волн ($i = 1, 2, 3$) по формуле

$$\alpha_i(\lambda_i) = -\frac{1}{l} \ln \left(\frac{T(\lambda_i)}{(1-R)^2} \right). \quad (1)$$

Здесь $T(\lambda_i)$ — пропускание при длине волны λ_i ; l — толщина образца; $R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 = 0,085$ — коэффициент отражения от одной поверхности образца, $n = 1,82$ — показатель преломления Cr:YAG при $\lambda_1 = 1064$ нм [8]. Это же значение показателя преломления использовалось для определения $\alpha_2(\lambda_2)$ и $\alpha_3(\lambda_3)$. Концентрация ионов Cr^{4+} определялась как $N_i = \alpha_i / \sigma_i$. Определенные таким способом для трех длин волн полосы поглощения α_i и N_i приведены в таблице.

Видно, что значения концентраций ионов Cr^{4+} , определенных по коэффициентам поглощения при $\lambda_2 = 946$ и $\lambda_3 = 914$ нм, почти в 1,5 раза больше определенных по α_1 ($\lambda_1 = 1064$ нм). Это связано, скорее всего, с недостаточной точностью сечений возбуждений, так как погрешность определения α_i , обусловленная пренебрежением зависимости показателя преломления от длины волны, в нашем случае не превышает 0,0001. В последнем столбце таблицы приведены отношения концентраций N_1 ионов Cr^{4+} , вычисленных для $\lambda_1 = 1064$ нм, к полной концентрации ионов хрома. Видно, что с ростом содержания ионов хрома в керамике наблюдается

Полосы поглощения α_i и N_i

№ образца	Cr; Ca, мол. %	l , мм	α_1 , см ⁻¹	α_2 , см ⁻¹	α_3 , см ⁻¹	$N_1 \cdot 10^{17}$, см ⁻³	$N_2 \cdot 10^{17}$, см ⁻³	$N_3 \cdot 10^{17}$, см ⁻³	N_1/N_{Cr} , %
1787	0,25; 0,25	2,0	1,00	0,49	0,40	1,76	2,51	2,58	0,49
1816	1,90; 0,15	2,0	4,75	2,73	2,34	8,34	11,8	12,2	0,30
1824	2,50; 0,25	2,2	5,81	4,12	3,79	10,2	14,5	14,9	0,28

явная тенденция к возрастанию концентрации четырехвалентных ионов хрома и к уменьшению их доли относительно полного содержания хрома. Стоит заметить, что эта доля не превышает 0,5%, т.е. основная часть ионов хрома остается в трехвалентном состоянии. Они хорошо проявляются в спектре импульсной катодолюминесценции [9] в виде красной полосы (рис. 3), состоящей из R -линии Cr^{3+} ($\lambda = 689 \text{ нм}$) и N -линий Cr^{3+} – Cr^{3+} -пар.

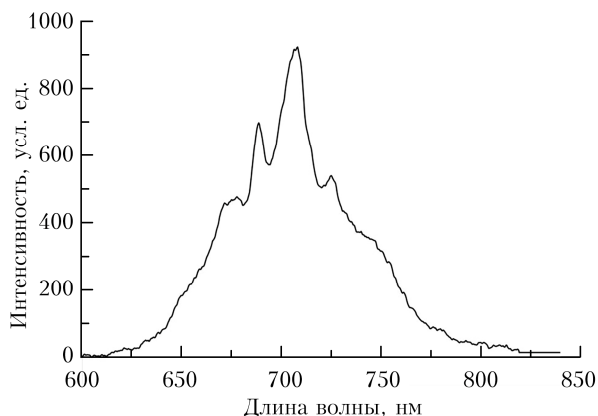


Рис. 3. Спектр импульсной катодолюминесценции образца № 1787 керамики Cr:YAG

Дисковая композитная керамика Nd:YAG/Cr,Ca:YAG. В ее составе роль okayмляющей керамики Cr,Ca:YAG заключается в подавлении усиления лазерного излучения при $\lambda = 1064 \text{ нм}$ в плоскости диска. Для этого необходимо выполнение условия недопустимости самовозбуждения лазерной генерации вдоль плоскости диска:

$$gL - \alpha_1 h = -\ln R \approx 2,5, \quad (2)$$

или более жесткого условия:

$$gL \leq \alpha_1 h, \quad (3)$$

где g – коэффициент усиления в керамике Nd:YAG; L – ее максимальная длина в плоскости диска; h – ширина оправы (см. рис. 1); α_1 – коэффициент поглощения при $\lambda = 1064 \text{ нм}$ керамики Cr,Ca:YAG; $R \approx 0,085$ – коэффициент отражения керамики Cr:YAG.

В монокристаллах Nd:YAG при инверсной населенности порядка 10^{18} см^{-3} коэффициент усиления не превышает $0,45 \text{ см}^{-1}$. Отсюда следует, что для дисковых элементов композитной керамики геометрии «круг в круге» и «квадрат в круге» с вышеуказанными размерами условие (3) выполняется при $\alpha_1 h > 0,63$ и $0,7$ соответственно. Из таблицы видно, что для обеспечения этих условий ширина оправы состава $0,25\text{Cr}, 0,25\text{Ca:YAG}$ (образец № 1787) должна быть более 2 мм, состава $1,9\text{Cr}, 0,15\text{Ca:YAG}$ (образец № 1816) – менее 2 мм. Поэтому для приготовления композитной керамики мы использовали керамику состава, близкого к $1,9\text{Cr}, 0,15\text{Ca:YAG}$.

Внутренняя структура керамик Nd:YAG исследовалась с помощью оптического микроскопа Olympus BX51TRF. Для этого диски композитной

керамики подвергались ручной полировке. Как показали исследования, внутренняя структура керамики сложена из плотно упакованных кристаллитов размером $10\text{--}30 \text{ мкм}$ и представляет собой почти идеальный поликристалл, в котором присутствуют редкие инородные включения. Для определения их содержания анализу подвергались пять участков керамики размерами $577 \times 433 \text{ мкм}$. На них фокусная плоскость объектива микроскопа дискретно (через 50 мкм) перемещалась от верхней к нижней плоскости образца. Усреднение содержания инородных включений для каждой фокусной плоскости проводилось по пяти участкам керамики. По фотографиям, полученным с микроскопа, мы не смогли отличить поры от включений второй фазы, поэтому все обнаруженные неоднородности были классифицированы как центры экстинкции.

Среднее содержание этих центров составляет 13 ppm . Причем основной вклад (10 ppm) дают крупные поры диаметром более 5 мкм . Следует заметить также, что наибольшее количество центров экстинкции располагается в приповерхностных слоях керамики толщиной около 200 мкм , которые удаляются в процессе полировки керамики.

Спектры пропускания керамик снимались с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1700 в диапазоне от 200 до 1100 нм при комнатной температуре образцов. На рис. 4 приведены спектры пропускания лазерного монокристалла Nd:YAG и центральной части керамики (Nd:YAG). Видно, что при длинах волн $\lambda > 450 \text{ нм}$ они практически совпадают. Отличие спектров керамики от монокристалла проявляется в длинноволновом смещении края фундаментального поглощения.

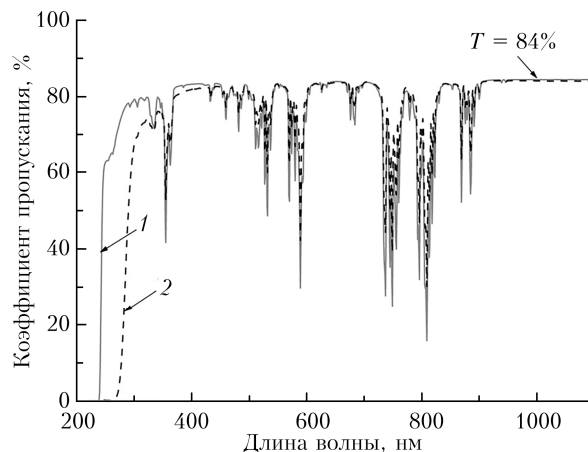


Рис. 4. Спектры пропускания: 1 – лазерный монокристалл Nd:YAG; 2 – керамика Nd:YAG центральной части

Такое смещение может быть связано с повышенным содержанием донорных и акцепторных центров или с наличием второй фазы с меньшей шириной запрещенной зоны. Вторая фаза на основе SiO_2 могла образоваться в керамике, поскольку при ее синтезе использовалась спекающая добавка ТЭОС (тетраэтилортосиликат). Однако анализ, проведенный на дифрактометре D8 Discover, не

обнаружил вторых фаз содержанием более его предела обнаружения (около 3%). В связи с этим можно предположить, что наблюдаемый сдвиг является следствием образования в керамике донорных центров типа Si^{4+} . Однако их образование не влияет на оптические характеристики керамики в области длин волн лазерной генерации (1060 нм) и накачки (808 нм).

Керамика оправы 1,9Cr,0,15Ca:YAG после спекания, просветляющего отжига и ручной полировки оставалась непрозрачной в видимой области. Спектр ее пропускания практически совпадал со спектральным пропусканием образца № 1816 (рис. 2).

Заключение

Разработана методика приготовления композитных керамик. Синтезированы образцы со следующей конфигурацией: центральная часть изготавливалась в виде круга диаметром 14 мм или квадрата со стороной 11 мм, ее состав — 1Nd:YAG, а внешний диаметр диска (оправы) равнялся 18 или 23 мм соответственно. Для выбора состава оправы, обеспечивающей подавление паразитной генерации, изготовлены образцы Cr:YAG-керамик различного состава. Измерены их спектры пропускания, люминесценции, и по известным данным о сечении поглощения Cr^{4+} определены его концентрации в образцах керамик Cr:YAG. Это позволило выбрать состав оправы (2,5 мол.% Cr + 0,5 мол.% Ca + 97 мол.% YAG) и ее толщину (> 2 мм), при которых подавляется самовозбуждение Nd:YAG.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2014-0003, при поддержке

проекта РФФИ № 14-08-00181 и проекта Президиума УрО РАН № 15-17-2-19.

1. Ларионов М., Даузингер Ф., Зоммер Ш., Гизен А. Лазеры на тонких дисках. Принцип работы и применение. Ч. 1 // Фотоника. 2009. Т. 15, № 3. С. 2–8.
2. Speiser J. Scaling of thin-disk lasers – influence of amplified spontaneous emission // J. Opt. Soc. Amer. B. 2009. V. 26, N 1. P. 26–35.
3. Hideki Yagia, Kazunori Takaichi, Ken-ichi Ueda, Takagimi Yanagitani, Alexander A. Kaminskii. 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, iss. 4. P. 392–396.
4. Osipov V.V., Kotov Yu.A., Ivanov M.G., Samatov O.M., Lisenkov V.V., Platonov V.V., Murzakaev A.M., Medvedev A.I., Azarkevich E.I. Laser Synthesis of Nanopowders // Laser Phys. 2006. V. 16, N 1. P. 116–125.
5. Bagaev S.N., Osipov V.V., Solomonov V.I., Shitov V.A., Maksimov R.N., Lukyashin K.E., Vatnik S.M., Vedin I.A. Fabrication of Nd^{3+} :YAG laser ceramics using various approaches // Opt. Mater. 2012. V. 34, N 8. P. 1482–1487.
6. Eilers H., Hoffman K.R., Dennis W.M., Jacobsen S.M., Yen W.M. Saturation of 1.064 μm absorption in Cr,Ca:Y₃Al₅O₁₂ crystals // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61, N 25. P. 2958–2960.
7. Zhang X., Brenier A., Wang J., Zhang H. Absorption cross-sections of Cr^{4+} :YAG at 946 and 914 nm // Opt. Mater. 2004. V. 26, N 3. P. 293–296.
8. Eilers H., Hommerich U., Jacobsen S.M., Yen W.M. Spectroscopy and dynamics of Cr^{4+} :Y₃Al₅O₁₂ // Phys. Rev. B. 1994. V. 49, N 22. P. 15505–15513.
9. Solomonov V.I., Michailov S.G., Lipchak A.I., Osipov V.V., Shpak V.G., Shunailov S.A., Yalandin M.I., Ulmaskulov M.R. CLAVI Pulsed Cathodoluminescence Spectroscopy // Laser Phys. 2006. V. 16, N 1. P. 126–129.

S.G. Garanin, V.V. Osipov, V.A. Shitov, V.I. Solomonov, K.E. Lukyashin, A.V. Spirina, R.N. Maksimov, E.V. Pozdnyakov. Nd:YAG/Cr:YAG composite laser ceramics.

This work reports the fabrication of composite transparent ceramics consisting of Nd:YAG as the central part and Cr^{4+} :YAG as the edge cladding. The central part of ceramics was shaped into 14-mm-diameter disk or 11-mm-side square and an outer diameter of the edge cladding was 18 mm or 23 mm, respectively. The central part of ceramics exhibited an optical transmittance of ~84% at a wavelength of 1.06 μm . The concentration of Cr^{4+} in Cr^{4+} :YAG ceramics with three different compositions was evaluated using measured transmission spectra and known absorption cross sections. Taking into account the infeasibility condition for self-excitation, the optimal composition of edge cladding was estimated to be 2.5 mol.% Cr + 0.5 mol.% Ca + 97 mol.% YAG.