

06

## Влияние величины остаточной пористости на оптические свойства лазерной керамики $Y_3Al_5O_{12} : Nd^{3+}$

© И.О. Ворона, Р.П. Явецкий, О.Л. Шпилинская, Д.Ю. Косьянов,  
А.Г. Дорошенко, С.В. Пархоменко, А.В. Лопин, А.В. Толмачев

Институт монокристаллов НТК Институт монокристаллов НАН Украины,  
Харьков, Украина

E-mail: vorona@isc.kharkov.ua, malklar@outlook.com

Поступило в Редакцию 15 декабря 2014 г.

Изучена связь между величиной остаточной пористости, линейным коэффициентом оптических потерь и температурно-временными условиями спекания лазерной керамики  $Y_3Al_5O_{12} : Nd^{3+}$  (4 at.%). Экспериментально установлен линейный характер зависимости между величиной остаточной пористости керамики и линейным коэффициентом оптических потерь. В керамике, изготовленной методом реакционного спекания при  $1750^\circ C$  в течение 12 h, характеризующейся остаточной пористостью на уровне 0.0016 vol.%, достигнуто значение дифференциальной эффективности лазерной генерации 31%. Полученные данные представляют интерес для оптимизации режимов получения лазерной керамики  $Y_3Al_5O_{12} : Nd^{3+}$ .

Оптические керамики  $Y_3Al_5O_{12} : Nd^{3+}$  (YAG:Nd<sup>3+</sup>) в последнее время активно исследуются как новые поликристаллические лазерные материалы для фотоники, лазерной инженерии и квантовой электроники [1]. Разработка керамических лазеров с высокой средней мощностью требует достижения высокого структурного совершенства материала активной лазерной среды и минимизации оптических потерь. Оптические свойства лазерных керамик во многом определяются их микроструктурой — наличием примесных фаз, размером зерен, совершенством межзеренных границ, размером и концентрацией остаточных пор. Передовые керамические технологии обеспечивают получение монофазных керамик с высокой оптической однородностью (ширина межзеренных границ составляет  $\sim 1$  nm), основными центрами рассеяния в которых выступают остаточные поры [2,3]. В [4–7] установлена связь оптических свойств керамики YAG:Nd<sup>3+</sup> с концентрацией и размерами пор.

Для обеспечения высокой прозрачности (на уровне соответствующих монокристаллов) плотность керамики  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  должна составлять не менее 99.985% [8,9]. Влияние величины остаточной пористости на эффективность лазерной генерации керамики  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  изучено в [8–10]. Показано [9], что при концентрации пор  $< 10^{-4}$  vol.% эффективность лазерной генерации керамики  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  (1 at.%) не уступает таковой для монокристаллов. Разработка технологий производства высокоэффективной лазерной керамики невозможна без установления корреляции между величиной остаточной пористости, оптическими свойствами керамик и условиями их формирования. Однако взаимосвязь микроструктуры керамики и ее оптических свойств недостаточно изучена в современной литературе. Целью данной работы было установление зависимости оптических потерь от величины остаточной пористости керамики  $\text{YAG:Nd}^{3+}$ .

Образцы керамики  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  (с содержанием неодима 4 at.%) были получены методом твердофазного реакционного спекания разноразмерных оксидных порошков [11,12] при различных температурах (1500–1800°C) и фиксированном времени спекания 2 h, а также при постоянной температуре 1750°C и времени спекания 0.5–12 h. Исходными материалами выступали оксиды  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (средний диаметр частиц 100 nm, 99.999%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (250 nm, 99.99%); в качестве спекающей добавки применяли тетраэтиловый эфир ортокремниевой кислоты (чистота  $> 99.999\%$ ). Керамика была монофазной, за исключением образцов, синтезированных при  $T = 1800^\circ\text{C}$ . Величина линейного оптического пропускания образцов измерена на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-35 в диапазоне длин волн  $\lambda = 300\text{--}1100$  nm. Линейный коэффициент оптических потерь рассчитывался 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, и  $T$  — коэффициент линейного пропускания света.

Для получения данных о размерах пор использовался неразрушающий метод оптической микроскопии, аналогичный [4]. Для каждого

образца было получено 20 снимков на разной глубине от поверхности, охватывающих область  $1440 \times 1368 \mu\text{m}$  (около  $2 \text{mm}^2$ ) каждый, с разрешением  $0.5 \mu\text{m}$ . Анализ микрофотографий производился при помощи компьютерной программы, подсчитывающей количество  $N$  и длину  $x$  отрезков пересечений изображений пор на фотографиях и секущих прямых, проводимых параллельно через равные промежутки. Полученные статистические ряды использовались для оценок среднего диаметра пор [13]

$$d = \frac{\pi N}{2} \left[ \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{x_i} \right) \right]^{-1}. \quad (2)$$

Рассеяние света порами может быть описано сечением рассеяния

$$C_{sca} = \frac{3V_{pore}}{2d} Q_{sca}, \quad (3)$$

где  $V_{pore}$  — величина остаточной пористости;  $d$  — средний диаметр пор;  $Q_{sca}$  — коэффициент эффективности рассеяния, вычисляемый согласно алгоритму [14]. Сечение рассеяния определяет величину коэффициента линейного оптического пропускания

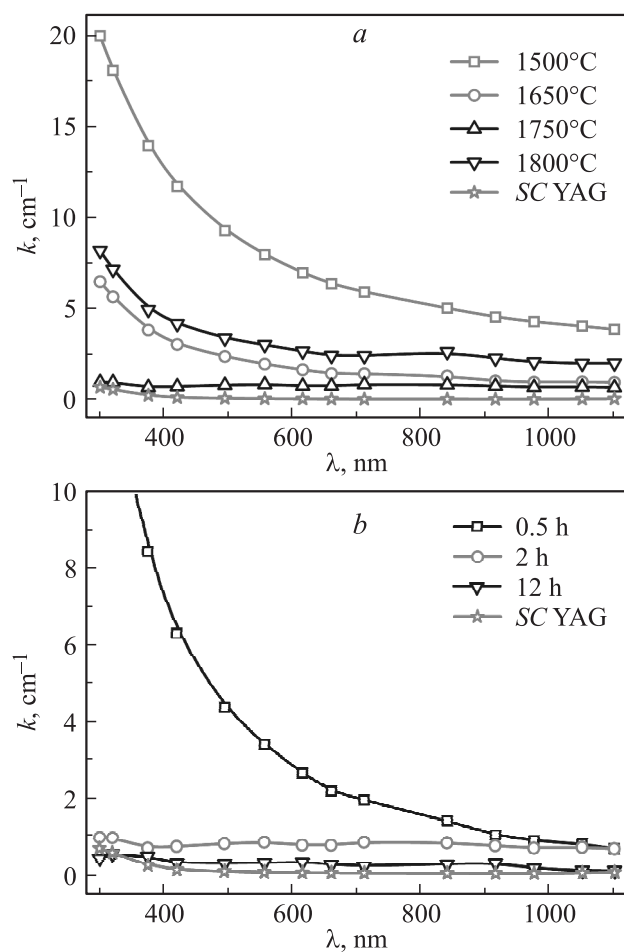
$$T = (1 - R)^2 \exp(-C_{sca}h). \quad (4)$$

Используя (3) и (4), можно определить величину остаточной пористости как

$$V_{pore} = \frac{2d}{3hQ_{sca}} \ln \frac{(1 - R)^2}{T}. \quad (5)$$

Для части образцов оценка пористости была произведена также с использованием данных о размерах пор, полученных методом электронной микроскопии по методике [5].

Зависимость коэффициента оптических потерь от длины волны для исследованных образцов керамики  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  представлена на рис. 1. Увеличение как температуры, так и времени спекания керамики повышает оптическую однородность материала за счет более полного удаления остаточных пор. Повышение температуры спекания приводит к значительному снижению величины оптических потерь, в первую очередь в коротковолновой области спектра (рис. 1, *a*). Это явление естественно связать с удалением из керамики наноразмерных пор, которые эффективно рассеивают свет с малыми длинами волн. В [15]



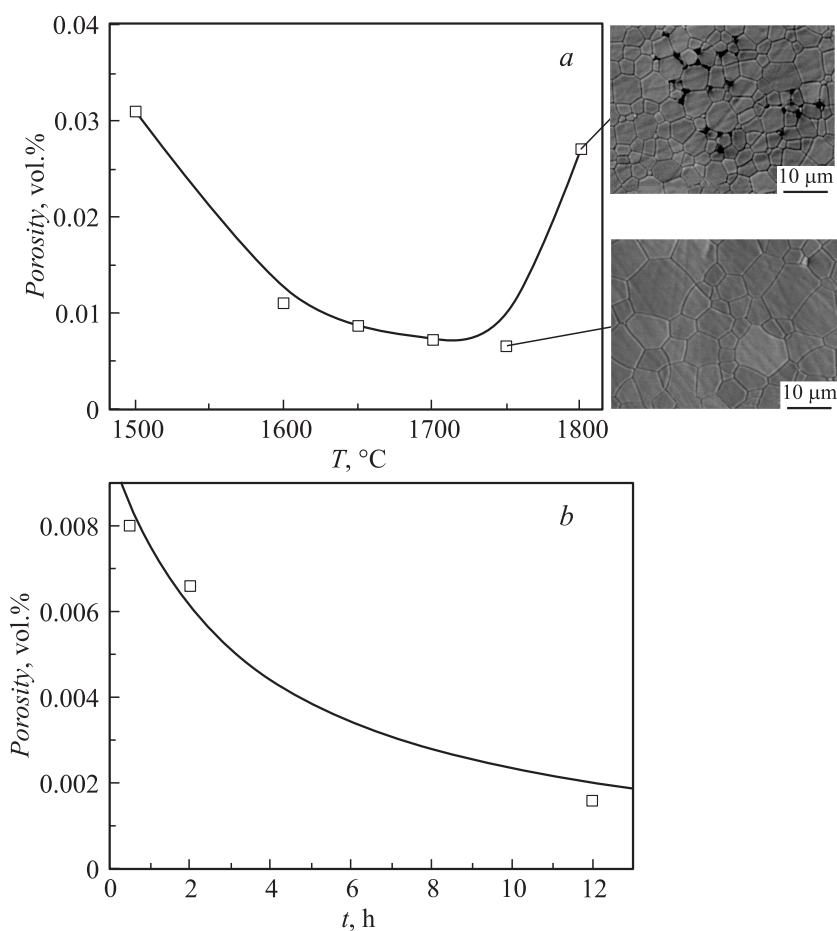
**Рис. 1.** Линейный коэффициент оптических потерь в зависимости от длины волны для керамики  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ , полученной при различных температурах спекания (время выдержки 2 h) (a) и при  $T = 1750^\circ\text{C}$  в течение 0.5–12 h (b), и монокристалла YAG.

было показано, что именно поры с диаметром меньше 100 nm обладают наибольшим значением коэффициента эффективности рассеяния света

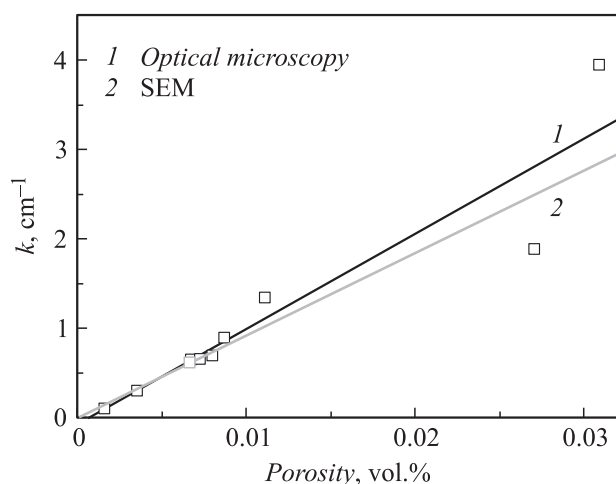
в коротковолновой области спектра. Увеличение температуры спекания сопровождается как существенным уменьшением общей концентрации пор в керамике, так и ростом их среднего диаметра с 1.5 до 2.5  $\mu\text{m}$ . Как видно из рис. 1, оптимальной температурой спекания, обеспечивающей получение керамики  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$  с минимальными оптическими потерями, является  $T = 1750^\circ\text{C}$ . Обращают на себя внимание сравнительно высокие оптические потери в образце, полученном при температуре спекания  $1800^\circ\text{C}$ , связанные со структурными фазовыми переходами в керамике, как будет показано ниже.

Влияние времени изотермической выдержки на оптические свойства керамики  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$  иллюстрирует рис. 1, *b*. Характер изменения коэффициента оптических потерь позволяет заключить, что большая часть пор, обуславливающих рассеяние в коротковолновой части спектра, удаляется в течение первых 2 h спекания. Дальнейшее увеличение времени спекания незначительно повышает прозрачность керамики, и при времени спекания 12 h коэффициент оптических потерь составляет  $0.11\text{ cm}^{-1}$ , что сравнимо со значением для монокристалла. Отметим, что коэффициент оптических потерь образцов, полученных при температуре  $175^\circ\text{C}$  и времени спекания 2–12 h, практически не зависит от длины волны падающего света.

Оценка величины остаточной пористости образцов керамики  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ , полученная из уравнения (5) с учетом данных об оптическом пропускании керамики и среднем диаметре пор, изображена на рис. 2. Как видно, с ростом температуры спекания вплоть до  $175^\circ\text{C}$  пористость снижается, но при достижении температуры спекания  $1800^\circ\text{C}$  резко возрастает (рис. 2, *a*). Микрофотографии образцов, полученных при температуре  $1800^\circ\text{C}$ , свидетельствуют о наличии по границам зерен включений второй фазы со средним размером зерна около  $1\ \mu\text{m}$  (рис. 2, *a*, верхняя вставка). В образцах, полученных при меньших температурах, таких включений не наблюдается (рис. 2, *a*, нижняя вставка). Согласно данным электронно-зондового микроанализа, данная фаза обогащена алюминием относительно основной фазы  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ , и, вероятно, формируется в результате распада пересыщенного твердого раствора замещения  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+},\text{Si}^{4+}$  [6]. Примесная фаза имеет плотность, отличную от плотности алюмоиттриевого граната, поэтому распад твердого раствора может служить причиной возникновения пор в объеме таких образцов [16]. Вероятно, оптическая анизотропия примесной фазы дает завышенное значение оптических потерь, связанных



**Рис. 2.** Величина остаточной пористости керамики  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  в зависимости от температуры спекания (время выдержки 2 h) (a) и времени спекания при  $T = 1750^\circ\text{C}$  (b). На вставках — полученные с помощью растрового электронного микроскопа изображения поверхности образцов керамики, сформированных при разной температуре спекания (верхняя вставка —  $1800^\circ$ , нижняя —  $1750^\circ\text{C}$ ).



**Рис. 3.** Зависимость линейного коэффициента оптических потерь керамики  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  от пористости, полученная при использовании данных оптической (1) и растровой электронной микроскопии (2).

с пористостью, и, как следствие, завышенную величину остаточной пористости керамики, спеченной при температуре  $T = 1800^\circ\text{C}$ . Увеличение времени спекания ожидаемо приводит к снижению пористости, а скорость удаления пор из объема керамики снижается со временем (рис. 2, b). Значение остаточной пористости керамики  $\text{YAG:Nd}^{3+}$ , полученной при  $1750^\circ\text{C}$  в течение 12 h, достигает  $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ vol.}\%$ .

Зависимость коэффициента оптических потерь лазерной керамики алюмоиттриевого граната от величины остаточной пористости, полученной из уравнения (5), приведена на рис. 3, 1. Экспериментальные данные хорошо согласуются с прямой, рассчитанной методом наименьших квадратов, что позволяет говорить о линейном характере зависимости (рис. 3, 1). Для сравнения: на рис. 3, 2 представлена величина коэффициента оптических потерь как функция пористости, полученной с использованием метода растровой электронной микроскопии согласно [5] в допущении, что в „беспористой“ керамике оптические потери отсутствуют. Таким образом, экспериментально установлен линейный характер изменения линейного коэффициента оптических потерь от

величины остаточной пористости керамики. Образцы оптической керамики  $\text{YAG:Nd}^{3+}$ , полученные спеканием при температуре  $1750^\circ\text{C}$  в течение 12 h, демонстрируют оптические потери на уровне  $0.11 \text{ cm}^{-1}$  на длине волны лазерной генерации ионов неодима 1064 nm и характеризуются величиной остаточной пористости  $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ vol.}\%$ . Дифференциальная эффективность лазерной генерации лучших образцов керамики составила 31%; возбуждение активной среды осуществлялось полупроводниковым лазером с длиной волны генерации 808 nm. Снижение уровня остаточной пористости как минимум на порядок позволит улучшить этот показатель до уровня „бездефектного“ монокристалла  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  [9].

Таким образом, установлено, что оптические потери керамики  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  могут быть эффективно снижены путем оптимизации условий ее получения. Зависимость коэффициента оптических потерь от величины остаточной пористости хорошо описывается линейным законом. Для образцов, полученных при  $T = 1750^\circ\text{C}$  в течение 12 h линейный коэффициент оптических потерь достигает значения  $0.11 \text{ cm}^{-1}$  при величине пористости 0.0016 vol.%, что сравнимо по порядку величины с монокристаллами аналогичного состава. Образцы керамики  $\text{YAG:Nd}^{3+}$ , полученные в оптимальных режимах спекания, демонстрируют эффективность лазерной генерации 31%. Усовершенствование технологии формирования лазерной керамики с целью повышения оптической однородности и снижения концентрации рассеивающих центров является целью дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность Ю.Л. Копылову, В.Б. Кравченко и В.Л. Возному за плодотворную дискуссию и помощь в исследовании экспериментальных образцов.

Работа выполнена при поддержке совместного проекта УНТЦ-НАНУ № 5966.

## Список литературы

- [1] *Ikesue A., Aung Y.L.* // Nat. Photonics. 2008. V. 2. N 12. P. 721–727.
- [2] *Ikesue A., Yoshida K., Yamamoto T.* et al. // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. N 6. P. 1517–1522.
- [3] *Apetz R., Bruggen M.* // J. Am. Ceram. Soc. 2003. V. 86. N 3. P. 480–486.
- [4] *Jin G., Jiang B., Zeng Y.* et al. // Proc. SPIE. 2011. V. 8206. P. 82061W1-7.



- [5] Zhang W., Lu T., Wei N. et al. // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 520. P. 36–41.
- [6] Boulesteix R., Maitre A., Chretien L. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. V. 96. N 6. P. 1724–1731.
- [7] Pabst W., Hostasa J., Esposito L. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. V. 34. N 11. P. 2745–2756.
- [8] Ikesue A., Yoshida K. // *J. Mater. Sci.* 1999. V. 34. P. 1189–1195.
- [9] Boulesteix R., Maitre A., Baumard J.-F. et al. // *Opt. Express.* 2010. V. 18. N 14. P. 14992–15002.
- [10] Ikesue A., Yoshida K. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81. N 8. P. 2194–2196.
- [11] Багаев С.Н., Каминский А.А., Копылов Ю.Л. и др. // *Квантовая электроника.* 2013. Т. 43. № 3. С. 271–275. [Bagayev S.N., Kaminskii A.A., Kopylov Yu.L. et al. // *Quantum Electron.* 2013. V. 43. N 3. P. 271–275.]
- [12] Yavetskiy R.P., Vaumer V.N., Doroshenko A.G. et al. // *J. Cryst. Growth.* 2014. V. 401. P. 839–843.
- [13] Амбарцумян Р.В., Мекке Й., Штойян Д. // *Введение в стохастическую геометрию.* М.: Наука, 1989. 400 с.
- [14] Bohren C.F., Huffman D.R. // *Absorption and Scattering of Light by Small Particles.* NY: A Wiley-Interscience Publication, 1986. 660 p.
- [15] Yavetskiy R.P., Shpilinskaya O.L., Vaumer V.N. et al. // *Funct. Mater.* 2013. V. 20. N 4. P. 445–450.
- [16] Гетьман О.И., Паничкина В.В., Парицкая Л.Н. и др. // *Порошковая металлургия.* 2014. Т. 2. С. 12–25. [Getman O.I., Panichkina V.V., Paritskaya L.N. et al. // *Powder Metall. Met. Ceram.* 2014. V. 53. N 1–2. P. 8–18.]