

ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

doi: 10.51639/2713-0568_2024_4_2_4
УДК 548.313, 538.958, 621.373.8
ГРНТИ 29.33.15, 61.35.29
ВАК 2.2.6, 2.2.8

Получение и исследование лазерных активных элементов на основе оксида иттрия

* Осипов В. В., Шитов В. А.

Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук

email: * osipov@iep.uran.ru, vlad@iep.uran.ru

Приводятся результаты исследований по созданию высокопрозрачных активных элементов твердотельных лазеров на основе нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Показано, что производительность получения наночастиц со средним размером 13 нм составляет 30 г/час. Их диапазон распределения по размерам не превышает 40 нм. Приготовленные из Yb:Y₂O₃ порошков керамические образцы имели пропускание на длине волны генерации ~82 %, то есть близкое к теоретическому. Накачка синтезированных образцов на длине волны $\lambda = 929$ нм позволила получить генерацию на $\lambda = 1073$ нм мощностью ~8 Вт с рекордным оптическим КПД 69,3 % при дифференциальной эффективности 74,5 %.

Ключевые слова: нанопорошок, оптическая керамика, спектры пропускания, генерация лазерного излучения

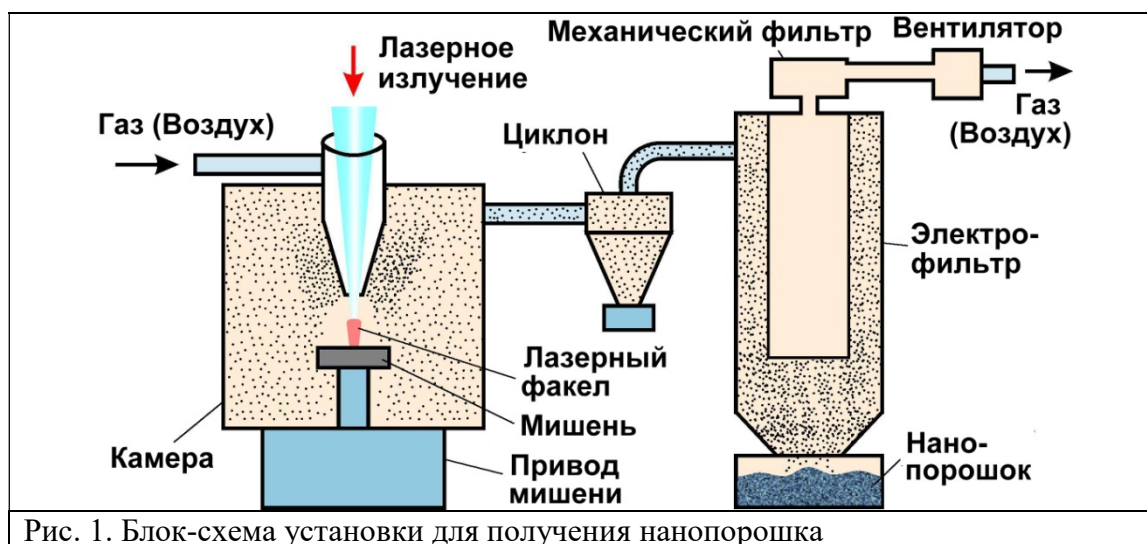
Введение

После того, как в работе [1] была показана возможность создания высокопрозрачной Nd:YAG керамики и получения в ней высокоэффективной генерации, не уступающей тому, что реализуется в монокристаллах, интерес к ней резко вырос. Это связано с тем, что керамический подход позволяет создавать активные среды большего размера и получать излучение мощностью более 100 кВт [2], а также значительно снижает время их приготовления и стоимость затрат. Дело в том, что температура, необходимая для синтеза высокопрозрачных керамик, на 700 °С ниже требуемой для роста монокристаллов аналогичного состава. Более того, керамический подход позволяет создавать активные элементы нового состава, включая композитные [3], которые невозможно было приготовить, используя ранее известные методы. Широкие возможности открылись для создания новых активных материалов на основе полупроводниковых оксидов. Они обладают высокой теплопроводностью, возможностью накачки лазерными диодами, широкой полосой усиления, а значит и возможностью создания лазеров с широким диапазоном плавной перестройки длины волны и лазеров с фемтосекундной длительностью излучения. Именно в таких лазерах в наибольшей степени реализуются основные достоинства, присущие керамическим активным элементам: возможность введения ионов активаторов с большей концентрацией, распределение их по образцу заданным образом, сочетание в одном керамическом элементе свойств генератора и модулятора.

Приготовление керамических образцов можно условно подразделить на три этапа: синтез нанопорошков, их компактирование и спекание компактов. Приготовление нанопорошков является одним из наиболее сложных и важных этапов, поскольку нанопорошкам предъявляются особые требования [4]: малые сферические размеры, слабая агломерация, высокая чистота, кубическая кристаллическая решетка. Существует достаточно большое количество методов получения нанопорошков: механическое дробление, осаждение из растворов, золь-гель, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, конденсация из паровой фазы. Подробный анализ методов получения нанопорошков выполнен в работе [5]. По нашему мнению, наиболее полно предъявляемым требованиям отвечают нанопорошки, получаемые методом лазерной абляции. Такие порошки имеют малые размеры ($\sim 10^{-8}$ м) и диапазон распределения по размерам (2...45 нм), высокую чистоту, определяемую чистотой исходного материала, слабую агломерацию, обусловленную ван-дер-ваальсовыми силами. Малые размеры частиц нанопорошка указывают на их значительную поверхностную энергию, давая возможность спекания компактов при более низких температурах или за меньшее время. В настоящей работе исследуется возможность создания методики приготовления активных элементов на основе оксида иттрия, который по своим энергетическим характеристикам является одним из лучших при низкой стоимости исходного сырья с использованием нанопорошков, синтезированных методом лазерной абляции.

1. Получение и характеристики нанопорошка

На рис. 1 приведена принципиальная блок-схема лазерного комплекса по получению нанопорошка.



Данная схема поясняет сам принцип получения нанопорошка, который заключается в испарении мишени и конденсации пара в потоке несущего газа. Излучение лазера фокусировалось на мишени через окно-линзу таким образом, чтобы перетяжка излучения находилась на её поверхности. Пары захватывались потоком несущего газа и переносились в циклон, где из него удалялись наиболее крупные частицы (обломки мишеней, капли и т.д.), а наночастицы, пролетая дальше, оседали в электро-и механофильтрах. На рис. 2 приведены характеристики нанопорошков, получаемых с производительностью ~ 30 г/час.

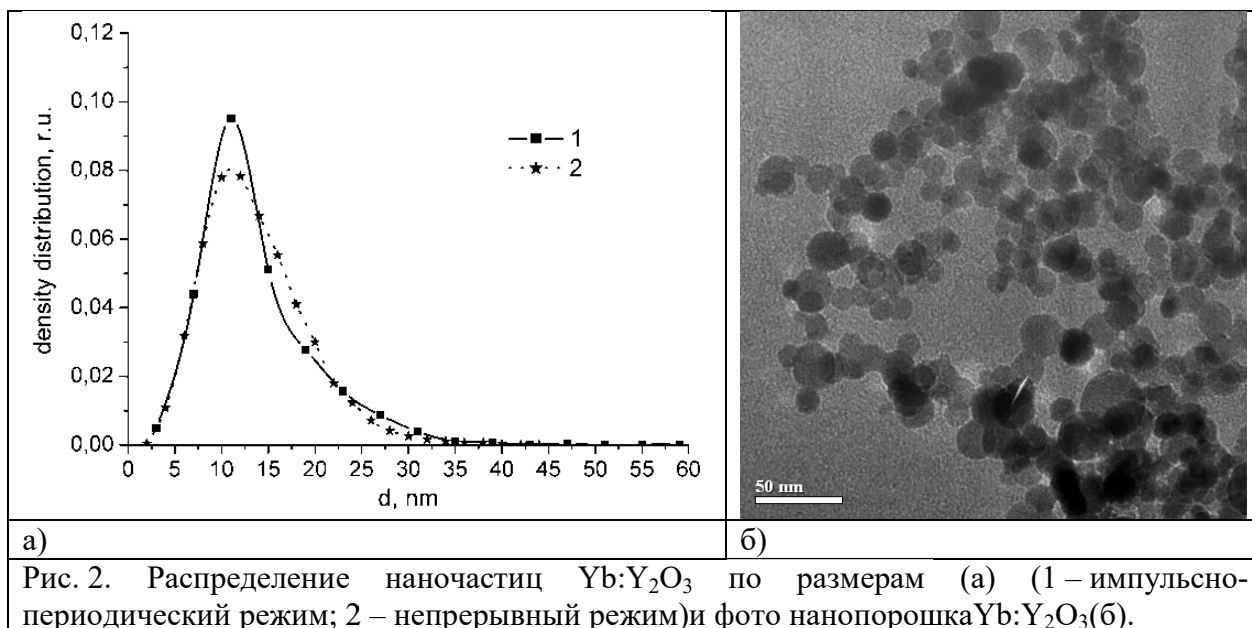


Рис. 2. Распределение наночастиц $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$ по размерам (а) (1 – импульсно-периодический режим; 2 – непрерывный режим) и фото нанопорошка $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$ (б).

Фотография подтверждает, что нанопорошок слабо агломерирован, имеет средние размеры наночастиц ~ 13 нм, а диапазон распределения по размерам составляет порядка 40 нм. Следующей важной характеристикой нанопорошка является его фазовый состав. Эти данные приведены на рис. 3.

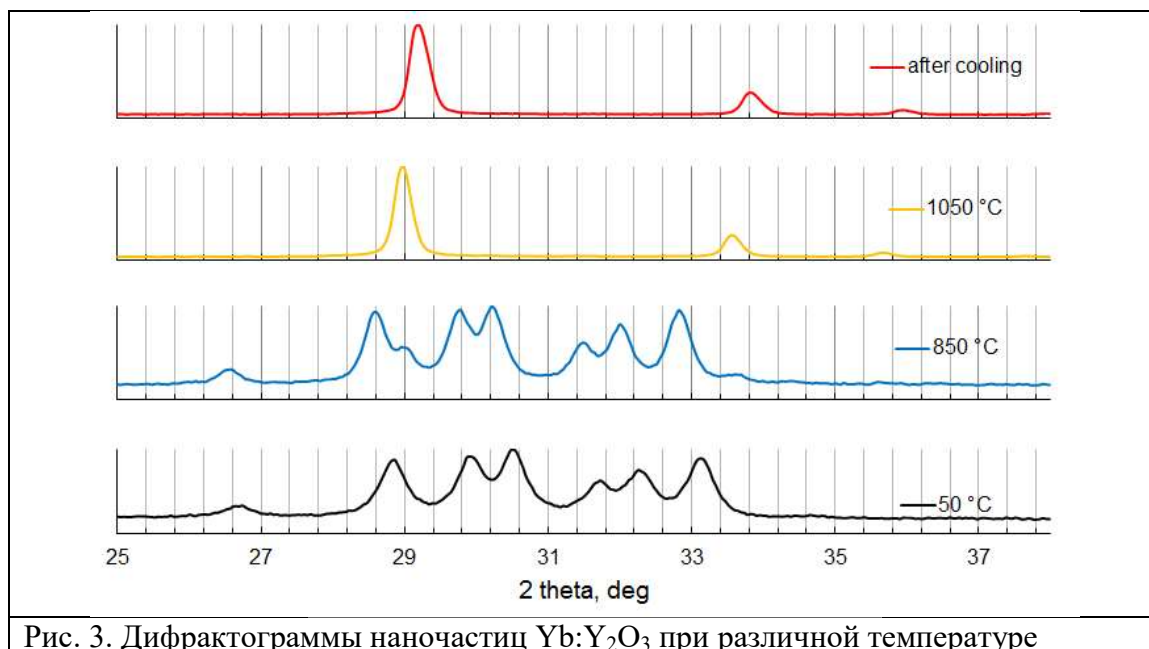


Рис. 3. Дифрактограммы наночастиц $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$ при различной температуре

Они позволяют утверждать, что кристаллическая структура синтезированных частиц на основе $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$ представляет собой твердый раствор компонентов моноклинной модификации (пространственная группа $C2/m$). Согласно результатам высокотемпературного рентгенофазового анализа, выполненного с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS, Германия), оснащенного печью AntonPaar НТК2000, при нагреве образца со скоростью 10 °С/мин на воздухе вплоть до 800 °С

никаких значительных фазовых превращений не происходит. Изменение дифракционной картины наблюдается при достижении температур 850...900 °С, когда начинают отчетливо проявляться линии, соответствующие наличию кубической фазы, а при 900...1050 °С происходит полный переход в эту фазу.

Также в ходе работы исследовалась однородность химического состава индивидуальных наночастиц, синтезированных в лазерном факеле. Эксперименты выполнялись с использованием методов растровой электронной микроскопии, просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), позволяющих получать сведения о составе материала с высоким пространственным разрешением вплоть до ~ 1 нм. В качестве объекта исследования был выбран нанопорошок $(Yb_{0.058}Sc_{0.508}Y_{0.434})_2O_3$, содержащий ~ 2 масс.% ZrO_2 в качестве спекающей добавки (далее по тексту $Yb:YScO_3$), поскольку в данном составе отношение концентраций Y_2O_3 к Sc_2O_3 близко к 1 и в случае, если изучаемые объекты будут однородны, то аналогичный вывод будет справедлив и для меньших содержаний оксида скандия.

На рис. 4 показано темнопольное изображение наночастиц твёрдого раствора $Yb:YScO_3$, полученное с помощью ПРЭМ, а также карты распределения обнаруженных химических элементов. Видно, что все компоненты состава равномерно распределены в отдельных частицах на наномасштабном уровне; сегрегация элементов или структура типа «ядро-оболочка» не наблюдаются. Это объясняется специфической особенностью лазерного синтеза нанопорошков, а именно быстрым протеканием процессов испарения, охлаждения и конденсации паров вещества в потоке несущего газа, что предотвращает сегрегацию матричных катионов и катионов спекающих добавок, впоследствии обеспечивая равномерный и предсказуемый фазовый состав и показатель преломления спеченной керамики. Данные факторы совместно влияют на оптические и лазерные характеристики материала. Рентгенофазовый анализ позволил установить наличие в наночастице двух кристаллических фаз, соответствующих моноклинной Y_2O_3 (90 %) и кубической Sc_2O_3 (10 %).

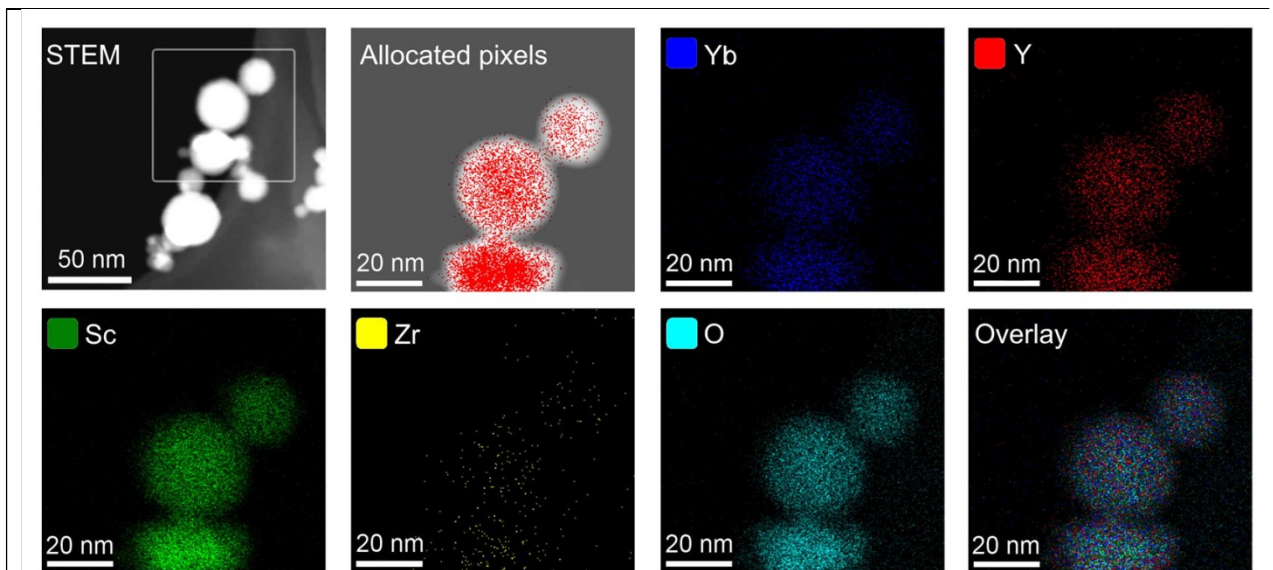


Рис. 4. Темнопольное ПРЭМ-изображение наночастиц $Yb:YScO_3$, синтезированных методом лазерной абляции, и результаты картирования химических элементов с помощью ЭДС

2. Приготовление, оптические и генерационные характеристики керамик

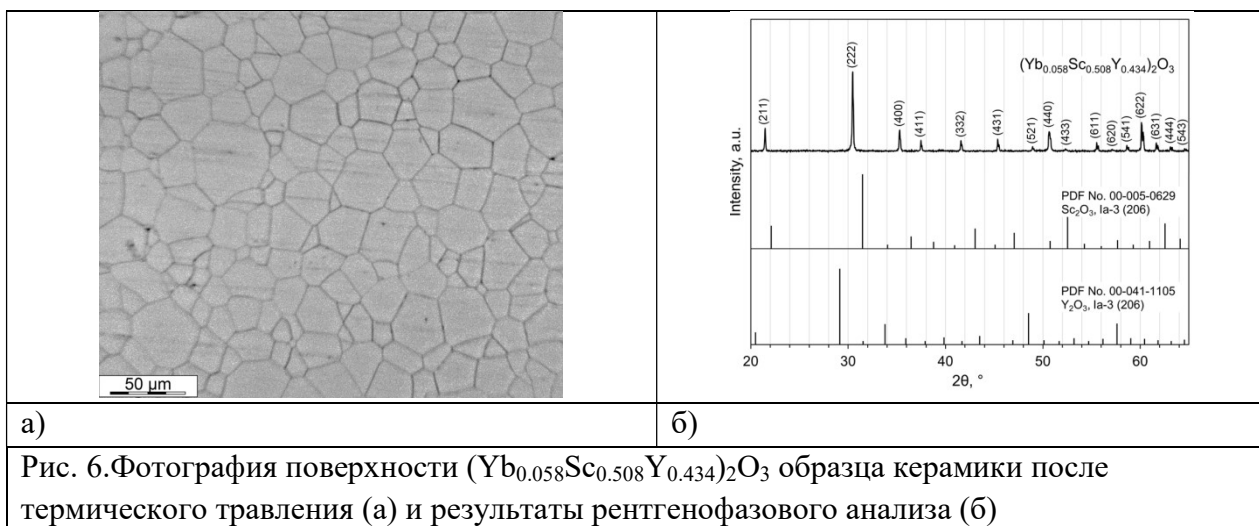
Для приготовления компактов используют различные методы прессования: шликерное литье, шликерное литье под давлением, статическое прессование с ультразвуковым воздействием на наночастицы и без него, магнито-импульсное прессование. При этом основным требованием, предъявляемым к методу, является обеспечение высокой плотности компакта при сохранении ее однородного распределения по всему объему. Ранее нами было показано, что, наиболее важным фактором, определяющим плотность компакта, является давление [4]. Поэтому в дальнейшем при приготовлении компактов диаметром менее 30 мм использовался наиболее простой метод – одноосное статическое прессование при давлении 200 МПа.

Спекание компактов проводилось в вакуумной печи при температуре 1780°C и остаточном давлении 10^{-5} мбар в течение 20 часов. На рис. 5 приведена фотография приготовленного образца $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ керамики после просветляющего обжига и полировки.



Рис. 5. Фотография керамического $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ образца

На следующем рисунке приведена фотография характерной поверхности керамики после термического травления (рис. 6, а). Структура образцов состоит из плотноупакованных кристаллитов полиэдрической формы, а также пор, расположенных, в основном, в межзеренных границах. По мере увеличения содержания скандия средний размер зёрен керамики возрастал от 7,3 до 38,4 мкм, достигая максимальной величины при соотношении $\text{Y}/\text{Sc} \sim 0,9$. Параметры решётки при этом линейно уменьшались согласно правилу Вегарда [6], как это следует из данных РФА (рис 6, б).



На рис. 7 приведены спектры пропускания керамических образцов на основе оксида иттрия. Для того, чтобы оценить полученные результаты необходимо знать теоретические значения пропускания для керамик приведённых составов, которое определяется следующим образом:

$$T_{теор} = 2n / (n^2 + 1), \quad (1)$$

где n – коэффициент преломления образца. Поскольку n для растворов $(Sc_xY_{1-x})_2O_3$ неизвестны, их примерные значения могут быть рассчитаны с использованием данных, полученных в [6–8] для беспримесных оксидов Y_2O_3 и Sc_2O_3 с последующей корреляцией в соответствии с балансом Y/Sc в синтезированных керамических образцах. Расчёты показали, что в пределах погрешности измерения (1%) для образцов с $Y/Sc > 0,3$ пропускание достигает теоретического значения, в частности, для $Yb:Y_2O_3$ оно составляет 82% при теоретическом значении 82,6%. Это свидетельствует о высоком качестве синтезированных образцов.

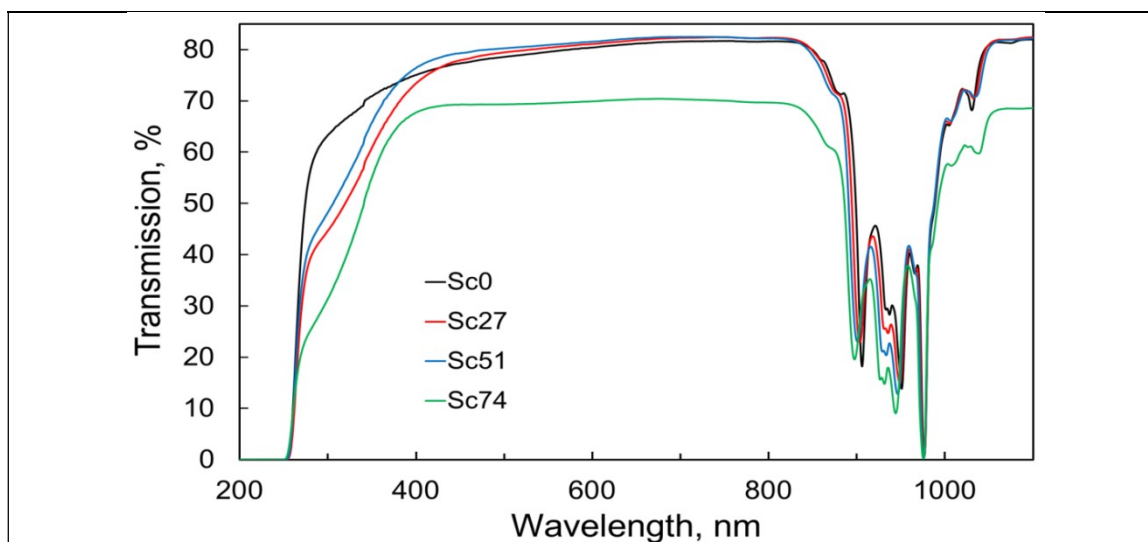


Рис. 7. Спектры пропускания полученных $Yb:(Sc_xY_{1-x})_2O_3$ керамических образцов с различным содержанием скандия

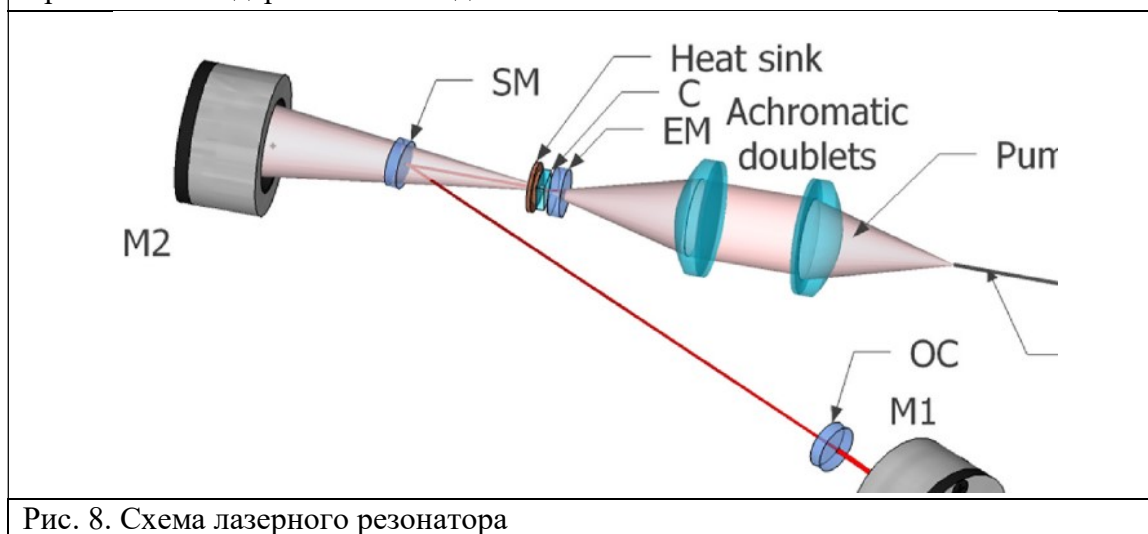
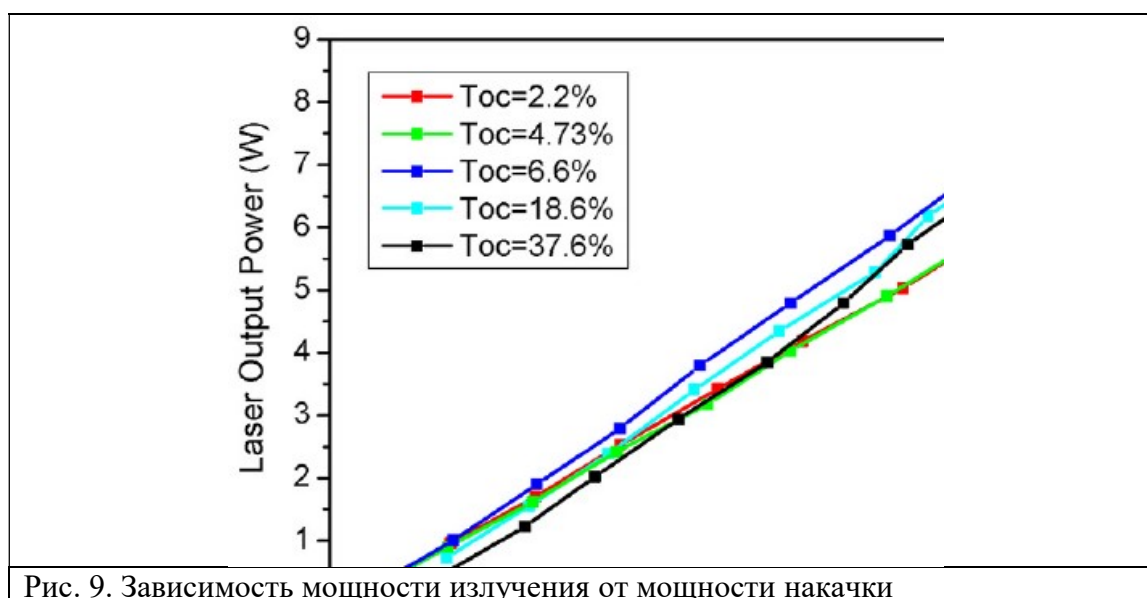


Рис. 8. Схема лазерного резонатора

Исследование генерационных характеристик проводилось совместно с сотрудниками Национального института оптики (г. Флоренция, Италия) [9]. Лазер имел V-образный резонатор (рис. 8), который был образован плоским торцевым зеркалом EM, имеющим дихроичное покрытие (высокое пропускание на длинах волн накачки и высокое отражение на длинах волн выше 1000 нм), а также сферическим зеркалом SM с фокусным расстоянием 50 мм и плоским выходным зеркалом ОС с различным коэффициентом пропускания (от 1,8 до 37,8 %).

Керамический активный элемент $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$ толщиной $\sim 1,5$ мм монтировался на медный теплоотвод, охлаждаемый водой с температурой 17°C , и накачивался в продольном направлении излучением лазерных диодов с волоконным выходом на длине волны 929 нм. Распределение интенсивности в пятне накачки радиусом 45 мкм было близко к гауссовому. Значение мощности регистрировалось измерителем мощности M1. Мощность непоглощённой части накачки фиксировалась вспомогательным измерителем M2, в результате чего появлялась возможность рассчитать поглощённую мощность накачки и затем фактическую эффективность лазера в процессе генерации.

Активный элемент не имел просветляющих покрытий и для снижения потерь из-за френелевского отражения на поверхностях образец керамики располагался внутри резонатора таким образом, чтобы вернуть отраженное излучение обратно в резонатор. Для этой цели поверхности образца подвергались тщательной механической обработке до высокой степени плоскопараллельности (клиновидность менее $0,3$ мрад). Накачка активного элемента осуществлялась в импульсном режиме с коэффициентом заполнения 20 % и частотой 10 Гц.



На рис. 9 приведены зависимости мощности излучения от мощности накачки, полученные при различном пропускании выходного зеркала. Следует отметить, что высокие удельные характеристики реализуются при изменении пропускания выходного зеркал в широком диапазоне от 2,2 до 37,6 %. Максимальная мощность достигала ~ 8 Вт при пропускании выходного зеркала 6,6 %. Наилучшие реализованные результаты сведены в таблицу 1. Их

анализ показывает, что в ходе этих экспериментов достигнут максимальный на данный момент времени оптический КПД, составляющий 69,3 % при дифференциальной эффективности 74,5 %.

Таблица 1

Генерационные характеристики керамического Yb:Y₂O₃ лазера с импульсной накачкой

Лазер с керамическим активным элементом (Yb _{0.056} Y _{0.944}) ₂ O ₃				
T, %	λ_L , нм	η_s , %	η_o , %	P_{out}^{max} , Вт
2,2	1076,4	57,8	56,6	6,64
4,7	1077,0	61,5	58,4	6,62
6,6	1076,8	74,5	69,3	7,9
18,6	1076,7	73,5	66,7	7,1
37,6	1032,5	69,4	64,2	6,7

Заключение

В ходе настоящей работы получены следующие основные результаты.

1. Путём лазерной абляции мишеней с заданным соотношением компонент получены слабоагломерированные нанопорошки со средним размером частиц 13 нм и диапазоном распределения по размерам 45 нм.
2. Установлено на наноуровне, что распределение химических элементов в наночастице однородно.
3. Найдено, что пропускание излучения полученными образцами близко к теоретическому. Например, для Yb:Y₂O₃ образцов оно составляет 82%, при теоретическом пропускании 82,6%.
4. Получена генерация излучения мощностью ~ 8 Вт при рекордной оптической эффективности 69,3% с дифференциальным КПД 74,5%.

Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов по материалам данной статьи с третьими лицами и им ничего не известно о возможных конфликтах интересов в настоящем со стороны третьих лиц.

Финансирование

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 24-19-20074, <https://rscf.ru/project/24-19-20074/>, при финансовой поддержке со стороны Правительства Свердловской области.

Список литературы

1. Ikesue A., Kimoshita T., Kamata K., Yoshida K., Fabrication and optical properties of high performance polycrystallineNd:YAG ceramics for solid state lasers // J. Am. Ceram.Soc. 1995. V.78, No.4.P. 26–30. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08433.x
2. Northrop's 100kW laser weapon runs for six hours. // Web-site:<https://optics.org/news/1/7/13>.

3. Osipov V.V., Shitov V.A., Solomonov V.I., Lukyashin K.E., Spirina A.V., Maksimov R.N. Composite Nd:YAG/Cr⁴⁺YAG transparent ceramics for the disk laser // *Ceram. Int.* 2015. V.41, No.10. P. 13277–13280. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.07.109.
4. Осипов В.В., Платонов В.В., Шитов В.А., Максимов Р.Н., Высокопрозрачные керамики, приготовленные на основе нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Ч. 1. Особенности получения // *Фотоника.* 2017. Т. 67. С.52–70. DOI: 10.22184/1993-7296.2017.67.7.52.70.
5. Гаранин С.Г., Дмитрук А.В. Жилин А.А., Михайлов М.Д., Рукавишников Н.Н. Лазерная керамика. I. Методы получения // *Оптический журнал.* 2010. Т. 27. С.52–68.
6. Denton A.R., Ashcroft N.W. Vegard's law. *Phys. Rev. A.* 1991. V. 43. P. 3161–3164. DOI: 10.1103/PhysRevA.43.3161.
7. Kaminskii A.A., Akchurin M.Sh., Becker P., Ueda K., Bohaty L., Shirakawa A., Tokurakawa M., Takaichi K., Yagi H., Dong J., Yanagitani T. Mechanical and optical properties of Lu₂O₃ host-ceramics for Ln³⁺ lasants // *Laser Physics Letters.* 2008. V. 5, No. 4. P. 300–303. DOI: 10.1002/lapl.200710128.
8. Takaichi K., Yagi H., Becker P., Shirakawa A., Ueda K., Bohaty L., Yanagitani T., Kaminskii A.A. New data on investigation of novel laser ceramic on the base of cubic scandium sesquioxide: two-band tunable CW generation of Yb³⁺:Sc₂O₃ with laser-diode pumping and the dispersion of refractive index in the visible and near-IR of undoped Sc₂O₃. // *Laser Physics Letters.* 2007. V. 4, No.7. P. 507–510. DOI: 10.1002/lapl.200710020.
9. Pirri A., Patrizi B., Maksimov R.N., Shitov V.A., Osipov V.V., Vannini M., Toci G. Spectroscopic investigation and laser behavior of Yb-doped laser based on crystalline structure (Sc_xY_{1-x})₂O₃ // *Ceram. Int.* 2021. V.47. P.29483–29489. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.07.116.

Preparation and study of laser active elements based on yttrium oxide

* Osipov V. V., Shitov V. A.

*Institute of Electrophysics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
106, Amundsena street, Yekaterinurg, 620016, Russia*

email: * osipov@iep.uran.ru, vlad@iep.uran.ru

The results of research on the creation of highly transparent active elements of solid-state lasers based on nanopowders synthesized in a laser plume are presented. It has been shown that the productivity of obtaining nanoparticles with an average size of 13 nm is 30 g/hour. Their size distribution range does not exceed 40 nm. Ceramic samples prepared from Yb:Y₂O₃ powders had a transmission at the lasing wavelength of ~82%, that is, close to theoretical. Pumping the synthesized samples at a wavelength of $\lambda = 929$ nm made it possible to obtain lasing at $\lambda = 1073$ nm with a power of ~8 W with a record optical efficiency of 69,3% with a differential efficiency of 74,5%.

Keywords: nanopowder, optical ceramics, transmission spectra, lasing

Funding

The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 24-19-20074, <https://rscf.ru/project/24-19-20074/>, with financial support from the Government of the Sverdlovsk region.

References

1. Ikesue A., Kimoshita T., Kamata K., Yoshida K., Fabrication and optical properties of high performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid state lasers // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V.78, No.4. P. 26–30. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08433.x
2. Northrop's 100kW laser weapon runs for six hours. // Web-site: <https://optics.org/news/1/7/13>.
3. Osipov V.V., Shitov V.A., Solomonov V.I., Lukyashin K.E., Spirina A.V., Maksimov R.N. Composite Nd:YAG/Cr⁴⁺YAG transparent ceramics for the disk laser // Ceram. Int. 2015. V.41, No.10. P. 13277–13280. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.07.109.
4. Osipov V.V., Platonov V.V., Shitov V.A., Maksimov R.N. Highly transparent ceramics prepared on the basis of nanoparticles synthesized in a laser plume. Part 1. Features of obtaining // Photonics. 2017. V.67. P.52–70. DOI: 10.22184/1993-7296.2017.67.7.52.70
5. Garanin S.G., Dmitruk A.V., Zhilin A.A., Mikhailov M.D., Rukavishnikov N.N. Laser ceramic. 1. Production methods // Optical Journal. 2010. V. 27. P.52–68. DOI: 10.1364/JOT.77.000565.
6. Denton A.R., Ashcroft N.W. Vegard's law. Phys. Rev. A. 1991. V. 43. P. 3161–3164. DOI: 10.1103/PhysRevA.43.3161.
7. Kaminskii A.A., Akchurin M.Sh., Becker P., Ueda K., Bohaty L., Shirakawa A., Tokurakawa M., Takaichi K., Yagi H., Dong J., Yanagitani T. Mechanical and optical properties of Lu₂O₃ host-ceramics for Ln³⁺ lasers // Laser Physics Letters. 2008. V. 5, No. 4. P. 300–303. DOI: 10.1002/lapl.200710128
8. Takaichi K., Yagi H., Becker P., Shirakawa A., Ueda K., Bohaty L., Yanagitani T., Kaminskii A.A. New data on investigation of novel laser ceramic on the base of cubic scandium sesquioxide: two-band tunable CW generation of Yb³⁺:Sc₂O₃ with laser-diode pumping and the dispersion of refractive index in the visible and near-IR of undoped Sc₂O₃. // Laser Physics Letters. 2007. V. 4, No.7. P. 507–510. DOI: 10.1002/lapl.200710020.
9. Pirri A., Patrizi B., Maksimov R.N., Shitov V.A., Osipov V.V., Vannini M., Toci G. Spectroscopic investigation and laser behavior of Yb-doped laser based on crystalline structure (Sc_xY_{1-x})₂O₃ // Ceram. Int. 2021. V. 47. P.29483-29489. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.07.116.