

УДК 621.373.826

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ LuAG:Cr⁴⁺© 2023 г. К. В. Лопухин^a, *, В. В. Балашов^a, С. М. Козлова^a,
А. Ю. Канаев^b, А. А. Ефимов^c, П. П. Файков^c^a Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
пл. Введенского, 1, Фрязино Московской обл., 141190 Российская Федерация^b Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Ленинский просп., 53, Москва, 119991 Российская Федерация^c Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Российская Федерация

*E-mail: kvl215@fireras.su

Поступила в редакцию 17.05.2023 г.

После доработки 17.05.2023 г.

Принята к публикации 25.05.2023 г.

Получены образцы керамики Cr⁴⁺:LuAG с использованием коммерческого и пересажженного порошков Lu₂O₃. Определены оптимальные условия синтеза пересажженного порошка Lu₂O₃, проведен диатометрический анализ керамики и исследовано влияние исходного порошка Lu₂O₃ на оптические свойства керамики.

DOI: 10.31857/S0033849423100091, EDN: DOZVIN

ВВЕДЕНИЕ

Насыщающиеся поглотители на основе кристаллов с легированием Cr⁴⁺ известны уже несколько десятилетий. Все началось с кристаллов галлий-скандий-гадолиниевого граната (GSGG), легированных Nd³⁺, Cr⁴⁺. Немного позже применимость данной концепции была подтверждена исследованиями кристаллов насыщающего поглотителя Cr⁴⁺:YAG, изготовленных методом Чохральского. Впоследствии насыщающиеся поглотители на основе кристаллов YAG стали широко использоваться для создания лазеров с модуляцией добротности. Однако изготовление кристаллов ростом из расплава, в том числе Cr⁴⁺:YAG, является дорогостоящим процессом, который требует много времени. Еще одним недостатком технологии роста кристаллов из расплава является ограниченный диапазон концентраций легирующих примесей и невозможность получения композиционных структур в рамках одного процесса. Первые насыщающиеся поглотители Cr⁴⁺:YAG, изготовленные по керамической технологии, были получены в 1995 г. [1]. В 1996 г. было несколько сообщений [2, 3] о насыщающихся поглотителях Cr⁴⁺:LuAG в виде монокристаллов, выращенных из расплава. В работе [2] установлено, что эти насыщающиеся поглотители имеют поперечное сечение поглощения из

возбужденного состояния $\sigma_{\text{esa}} < 3 \times 10^{-20}$ см² и из основного состояния $\sigma_{\text{gsa}} = (1.0 + 0.2) \times 10^{-18}$ см². Это означает $\gamma = \sigma_{\text{gsa}}/\sigma_{\text{esa}} > \approx 30$, в то время как поглотители Cr⁴⁺:YAG имеют $\gamma \approx 10$. Нам неизвестно о каких-либо публикациях по керамическим насыщающимся поглотителям Cr⁴⁺:LuAG, поэтому мы начали работы по получению и исследованию данного материала, чтобы сравнить их с нашими образцами Cr⁴⁺:YAG. В данной работе мы исследовали влияние исходного порошка Lu₂O₃ на свойства получаемой керамики.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья использовались коммерчески доступные Lu₂O₃ (ЛюО-Л, Россия), Al₂O₃ (АКР-50, Sumitomo chemical, Япония), Ca(NO₃)₂ и Mg(NO₃)₂ высокой чистоты. Для пересаждения исходный коммерческий порошок Lu₂O₃ растворяли в азотной кислоте, а потом осаждали смесью NH₄OH и NH₄HCO₃. Полученный осадок был несколько раз промыт, сначала деионизованной водой, а потом изопропиловым спиртом. После промывки порошок сушили при температуре 50°C до полного высухания. Высушенный порошок протирали через сито 180 меш (ячейки 83 мкм), после чего порциями прокаливали при различных температурах для установления оптимальной температура синтеза. Спекующие добавки (MgO

¹ Работа удостоена премии на 19-м конкурсе молодых ученых имени Ивана Анисимкина.

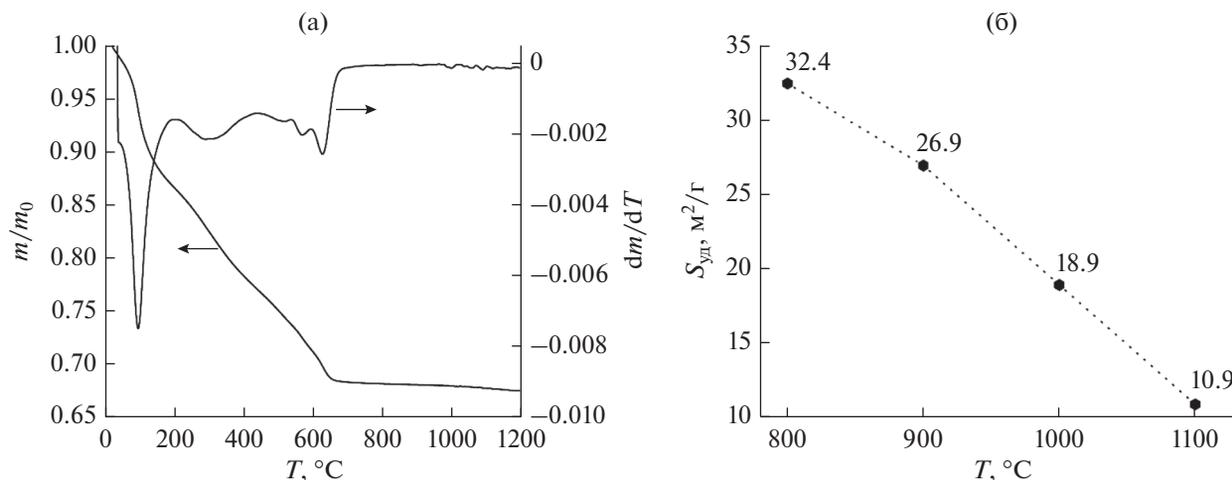


Рис. 1. Измеренные кривые ТГА/ДТГА (а), удельная поверхность пересажженного порошка Lu₂O₃ в зависимости от температуры синтеза (б).

и CaO), основной задачей которых является содействие усадке, также работали как компенсаторы заряда для ионов Cr. Суммарная концентрация спекающих добавок была выбрана равной 0.1 мол. %, такой же, как и уровень легирования Cr, а молярное соотношение CaO/MgO составляло 1/1.

Также мы изготовили образцы Cr⁴⁺:LuAG с теми же добавками и с использованием пересажженного Lu₂O₃, чтобы изучить его влияние на характеристики конечного образца. После смешения исходных порошков в стехиометрических соотношениях, производили их помол на планетарной мельнице в безводном изопропанол в течение 15 ч. Приготовленные таким образом порошки односно прессовали в пресс-форме из нержавеющей стали в компакты диаметром 10 мм при 100 МПа, а затем подвергали СІР-обработке при 250 МПа. Для удаления летучих веществ компакты прокаливали при 1000°C на воздухе в течение 5 ч. Затем их спекали при 1850°C в течение 8 ч в вакуумной печи с вольфрамовыми нагревателями при давлении 5×10^{-4} Па. После вакуумного спекания проводили отжиг на воздухе для удаления кислородных вакансий и изменения степени окисления ионов хрома с +3 до +4. Отжиг на воздухе проводили при 1000...1400°C в течение 10 ч.

Термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный термогравиметрический (ДТГА) анализы были проведены на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА-анализаторе SDT Q600. Кривые усадки измеряли на dilatometre NETZSCH DIL 402С, а удельную поверхность — на анализаторе удельной поверхности Micromeritics ASAP 2020. Спектры пропускания получены с помощью спектрофотометра Agilent Cary 5000.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ТГА приведены на рис. 1а, измерения удельной поверхности на рис. 1б. Из рис. 1а следует, что минимально возможная температура синтеза пересажженного порошка Lu₂O₃ составляет порядка 700°C. Мы выбрали температуры в диапазоне 800...1100°C с шагом 100°C. Время выдержки для всех температур было равно 5 ч. Синтез при температурах ниже 800°C не проводился, поскольку на температурах около минимальной получается порошок со слишком маленьким размером частиц. По результатам предыдущих экспериментов при температурах синтеза выше 1100°C порошок получается слишком крупным. Из рис. 1б видно, что удельная поверхность синтезированного порошка Lu₂O₃ практически линейно зависит от температуры синтеза. Оптимальным диапазоном значений удельной поверхности исходного порошка для применения в оптической керамике является 7...15 м²/г. Исходя из этих данных синтез прекурсора ($S_{уд} = 53.2$ м²/г) был проведен при 1100°C в течение 5 ч, чтобы получить удельную поверхность порошка $\approx 10...12$ м²/г. Для сравнения отметим, что удельная поверхность используемого коммерческого Lu₂O₃ равна 2.1 м²/г. На рис. 2 представлены результаты измерения кривых усадки образцов, изготовленных с использованием коммерческого и пересажженного порошков Lu₂O₃.

Можно отметить, что пересажженный порошок имеет выраженные пики усадки при температурах 1227 и ≈ 1550 °C. Первый из этих пиков, вероятно, связан с образованием фаз LuAP и LuAM, и поэтому расположен на одной температуре для обоих порошков. Второй пик связан собственно с усадкой, и температура, на которой он находится, зависит от гранулометрических характеристик

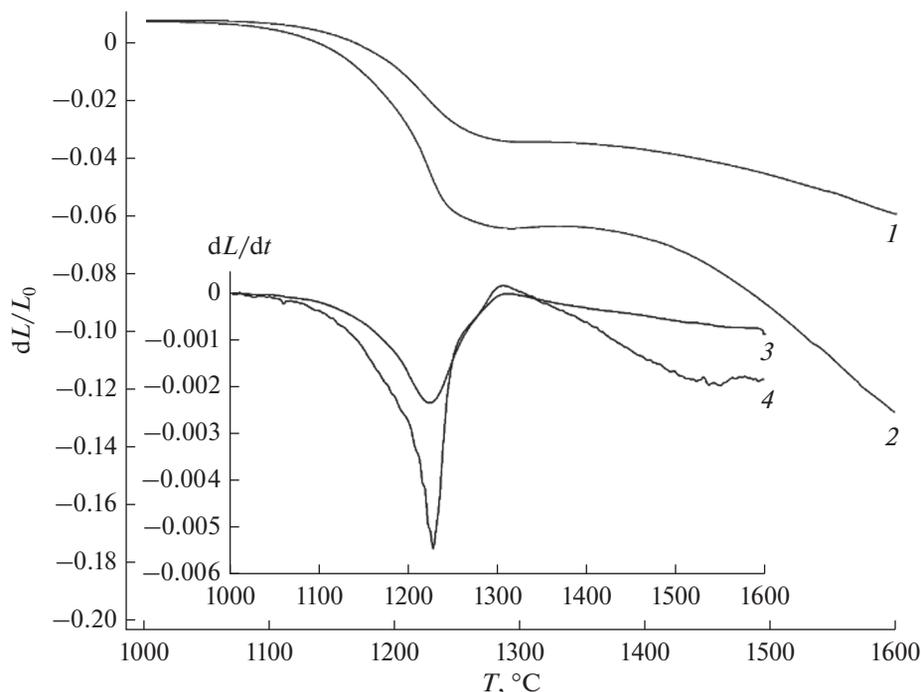


Рис. 2. Интегральная (1, 2) и дифференциальная (3, 4) кривые усадки образцов, изготовленных с использованием коммерческого (1 и 3) и пересажженного (2 и 4) порошков Lu_2O_3 .

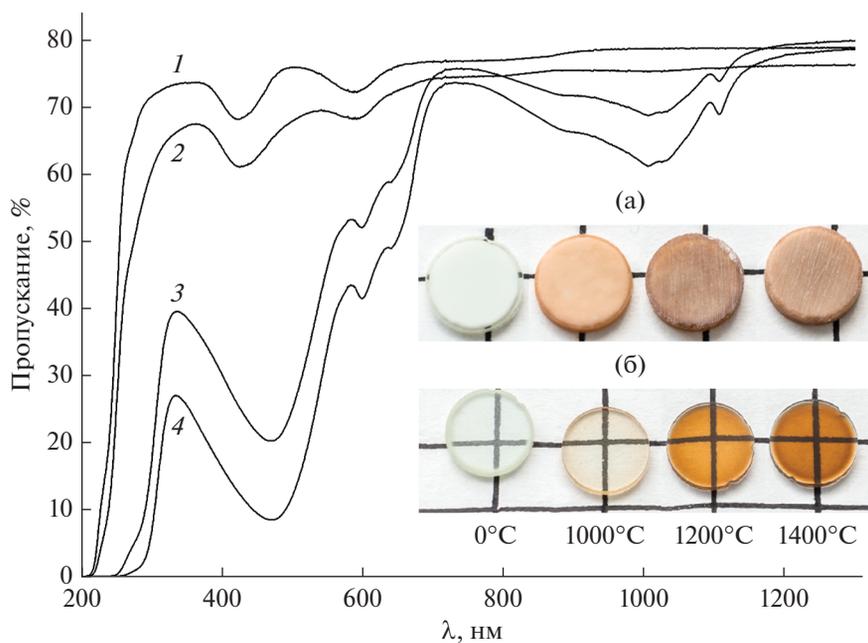


Рис. 3. Спектры пропускания образцов из пересажженного порошка Lu_2O_3 (кривые 1–4) и внешний вид всех полученных образцов: из коммерческого порошка (а), из пересажженного (б). Температуры отжига образцов слева направо: неотожженные (1), 1000 (2), 1200 (3), 1400°C (4); время отжига 10 ч.

порошка. У коммерческого порошка второй пик соответствует температуре $>1600^\circ\text{C}$. Следовательно, температура спекания образцов из пересажженного порошка будет ниже, чем из коммерческого. Более низкая температура спекания означает меньший размер зерна готовой керамики и меньший износ оборудования.

На рис. 3 приведены спектры пропускания и внешний вид образцов керамики Sr:LuAG . На вставке (а) показаны образцы, изготовленные из коммерческого Lu_2O_3 . Без измерений спектров пропускания видно, что данные образцы не прозрачны. Керамика, изготовленная из пересажженного порошка (вставка б) имеет пропускание, близ-

кое к теоретическому. Пропускание самого лучшего (отожженного при 1200°C) из полученных образцов составляет 80% при длине волны 1300 нм, при теоретическом пропускании 83.5%, что является удовлетворительным результатом. Технология изготовления образцов требует дальнейшей оптимизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получены образцы керамических насыщающихся поглотителей Cr⁴⁺:LuAG с использованием коммерческого и переосажденного порошков Lu₂O₃. Определены оптимальные условия синтеза переосажденного порошка Lu₂O₃, измерены кривые усадки керамики и исследовано влияние исходного порошка Lu₂O₃ на оптические свойства керамики. Было выяснено, что коммерческий порошок Lu₂O₃ малопригоден для изготовления образцов керамики Cr:LuAG с использованием CaO/MgO в качестве спекающих добавок,

которые необходимы как компенсаторы заряда для Cr⁴⁺.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН по теме № 075-01110-23-01.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ikesue A., Yoshida K., Kamata K.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 2. P. 507.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08154.x>
2. *Moncorge R., Manaa H., Deghoul F. et al.* // Optics Communications. 1996. V. 132. № 3–4. P. 279.
[https://doi.org/10.1016/0030-4018\(96\)00349-5](https://doi.org/10.1016/0030-4018(96)00349-5)
3. *Kalisky Y., Ben-Amar Baranga A., Shimony Y. et al.* // Opt. Mater. 1996. V. 6. № 4. P. 275.
[https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(96\)00053-5](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(96)00053-5)