

УДК 621.373.826

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ LuAG:Cr<sup>4+</sup>© 2023 г. К. В. Лопухин<sup>a, \*</sup>, В. В. Балашов<sup>a</sup>, С. М. Козлова<sup>a</sup>,  
А. Ю. Канаев<sup>b</sup>, А. А. Ефимов<sup>c</sup>, П. П. Файков<sup>c</sup><sup>a</sup> Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
пл. Введенского, 1, Фрязино Московской обл., 141190 Российская Федерация<sup>b</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
Ленинский просп., 53, Москва, 119991 Российская Федерация<sup>c</sup> 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 Cr<sup>4+</sup>:LuAG с использованием коммерческого и пересаженного порошков Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Определены оптимальные условия синтеза пересаженного порошка Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проведен диатометрический анализ керамики и исследовано влияние исходного порошка Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на оптические свойства керамики.

DOI: 10.31857/S0033849423100091, EDN: DOZVIN

## ВВЕДЕНИЕ

Насыщающиеся поглотители на основе кристаллов с легированием Cr<sup>4+</sup> известны уже несколько десятилетий. Все началось с кристаллов галлий-скандий-гадолиниевого граната (GSGG), легированных Nd<sup>3+</sup>, Cr<sup>4+</sup>. Немного позже применимость данной концепции была подтверждена исследованиями кристаллов насыщающего поглотителя Cr<sup>4+</sup>: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 Cr<sup>4+</sup>: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 Cr<sup>4+</sup>:YAG, изготовленные по керамической технологии, были получены в 1995 г. [1]. В 1996 г. было несколько сообщений [2, 3] о насыщающихся поглотителях Cr<sup>4+</sup>:LuAG в виде монокристаллов, выращенных из расплава. В работе [2] установлено, что эти насыщающиеся поглотители имеют поперечное сечение поглощения из

возбужденного состояния  $\sigma_{\text{esa}} < 3 \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup> и из основного состояния  $\sigma_{\text{gsa}} = (1.0 + 0.2) \times 10^{-18}$  см<sup>2</sup>. Это означает  $\gamma = \sigma_{\text{gsa}}/\sigma_{\text{esa}} > \approx 30$ , в то время как поглотители Cr<sup>4+</sup>:YAG имеют  $\gamma \approx 10$ . Нам неизвестно о каких-либо публикациях по керамическим насыщаемым поглотителям Cr<sup>4+</sup>:LuAG, поэтому мы начали работы по получению и исследованию данного материала, чтобы сравнить их с нашими образцами Cr<sup>4+</sup>:YAG. В данной работе мы исследовали влияние исходного порошка Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на свойства получаемой керамики.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья использовались коммерчески доступные Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЛюО-Л, Россия), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (АКР-50, Sumitomo chemical, Япония), Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> высокой чистоты. Для пересаждения исходный коммерческий порошок Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в азотной кислоте, а потом осаждали смесью NH<sub>4</sub>OH и NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>. Полученный осадок был несколько раз промыт, сначала деионизованной водой, а потом изопропиловым спиртом. После промывки порошок сушили при температуре 50°C до полного высыхания. Высушенный порошок протирали через сито 180 меш (ячейки 83 мкм), после чего порциями прокаливали при различных температурах для установления оптимальной температуры синтеза. Спекующие добавки (MgO

<sup>1</sup> Работа удостоена премии на 19-м конкурсе молодых ученых имени Ивана Анисимкина.

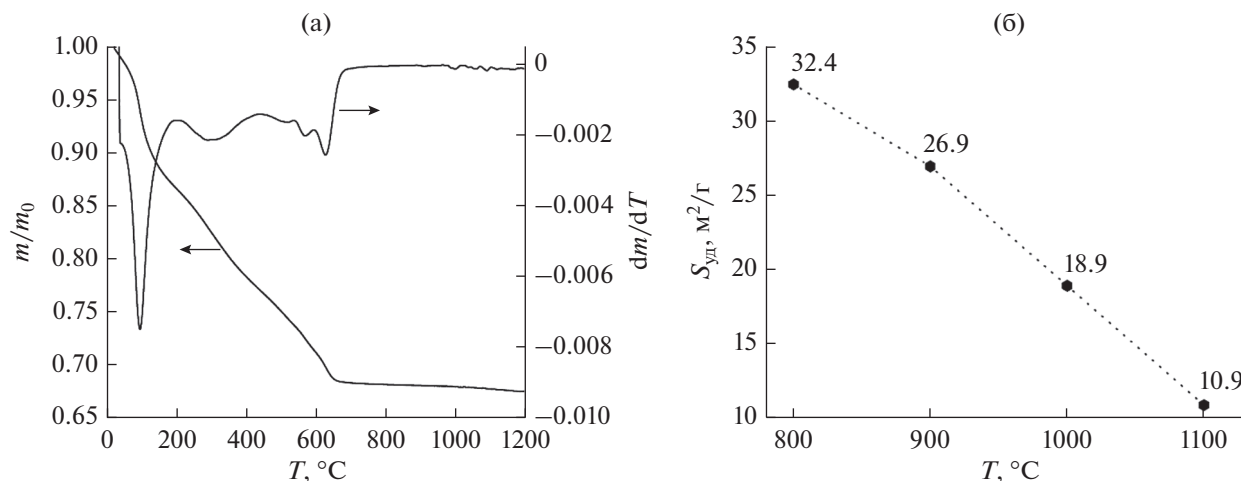


Рис. 1. Измеренные кривые ТГА/ДТГА (а), удельная поверхность пересажженного порошка Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от температуры синтеза (б).

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.

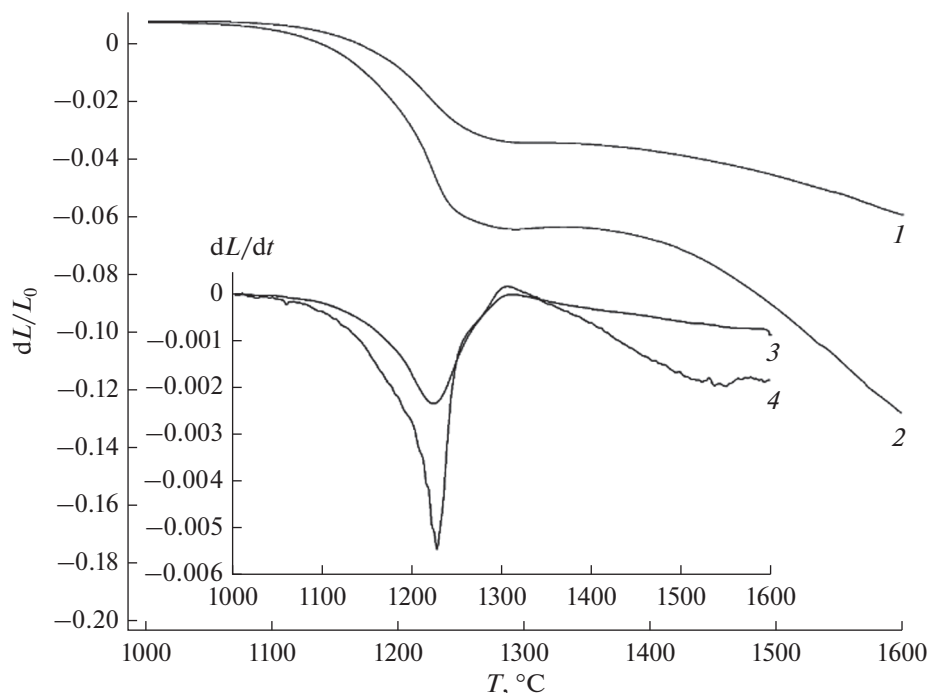
Также мы изготовили образцы Cr<sup>4+</sup>:LuAG с теми же добавками и с использованием пересажженного Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, чтобы изучить его влияние на характеристики конечного образца. После смешения исходных порошков в стехиометрических соотношениях, производили их помол на планетарной мельнице 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  $5 \times 10^{-4}$  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 dilatометре NETZSCH DIL 402С, а удельную поверхность — на анализаторе удельной поверхности Micromeritics ASAP 2020. Спектры пропускания получены с помощью спектрофотометра Agilent Cary 5000.

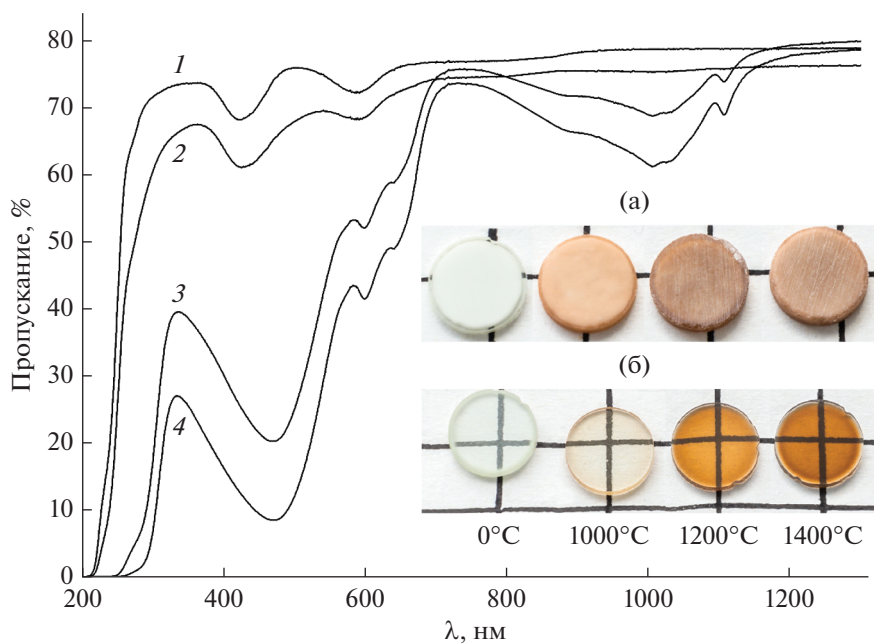
## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ТГА приведены на рис. 1а, измерения удельной поверхности на рис. 1б. Из рис. 1а следует, что минимально возможная температура синтеза пересажженного порошка Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> практически линейно зависит от температуры синтеза. Оптимальным диапазоном значений удельной поверхности исходного порошка для применения в оптической керамике является 7...15 м<sup>2</sup>/г. Исходя из этих данных синтез прекурсора ( $S_{уд} = 53.2$  м<sup>2</sup>/г) был проведен при 1100°C в течение 5 ч, чтобы получить удельную поверхность порошка  $\approx 10...12$  м<sup>2</sup>/г. Для сравнения отметим, что удельная поверхность используемого коммерческого Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равна 2.1 м<sup>2</sup>/г. На рис. 2 представлены результаты измерения кривых усадки образцов, изготовленных с использованием коммерческого и пересажженного порошков Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Можно отметить, что пересажженный порошок имеет выраженные пики усадки при температурах 1227 и  $\approx 1550$ °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 пересажденного (2 и 4) порошков  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 3.** Спектры пропускания образцов из пересажденного порошка  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (кривые 1–4) и внешний вид всех полученных образцов: из коммерческого порошка (а), из пересажденного (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 пересажденного 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  $\text{Sr:LuAG}$ . На вставке (а) показаны образцы, изготовленные из коммерческого  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Без измерений спектров пропускания видно, что данные образцы не прозрачны. Керамика, изготовленная из пересажденного 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 Cr<sup>4+</sup>:LuAG с использованием коммерческого и переосажденного порошков Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Определены оптимальные условия синтеза переосажденного порошка Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, измерены кривые усадки керамики и исследовано влияние исходного порошка Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на оптические свойства керамики. Было выяснено, что коммерческий порошок Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> малопригоден для изготовления образцов керамики Cr:LuAG с использованием CaO/MgO в качестве спекающих добавок,

которые необходимы как компенсаторы заряда для Cr<sup>4+</sup>.

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)