

# ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.3.026.45 109 + 620.22

ЛАЗЕРНАЯ КЕРАМИКА.

## 2. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© 2011 г. С. Г. Гаранин\*, член-корр. РАН; А. В. Дмитриук\*\*, канд. физ.-мат. наук;  
А. А. Жилин\*\*, канд. хим. наук; М. Д. Михайлов\*\*\*, доктор хим. наук;  
Н. Н. Рукавишников\*, канд. физ.-мат. наук

\* Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики. Институт лазерно-физических исследований, г. Саров

\*\* Научно-исследовательский технологический институт оптического материаловедения, ВНИЦ “ГОИ им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

\*\*\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург

E-mail: alexander\_dmitry@mail.ru

В данном разделе обзора рассматриваются основные особенности строения лазерной керамики и их влияние на спектроскопические и генерационные свойства нового материала. Рассмотрено влияние технологии получения лазерной керамики на процессы сегрегации ионов редкоземельных элементов и, как следствие, на их спектроскопические свойства.

*Ключевые слова:* лазерная керамика, спектроскопия, редкоземельные элементы.

Коды OCIS: 160.0160, 140.0140.

*Поступила в редакцию 13.12.2010.*

### Введение

Принципиальным отличием лазерной керамики от других активных сред твердотельных лазеров (лазерные стекла, кристаллы) является наличие в этом материале большого количества дефектов, таких как остаточные поры, границы микрокристаллических зерен. Указанные дефекты определяют отличие генерационных и спектроскопических свойств лазерной керамики от свойств монокристаллов того же состава.

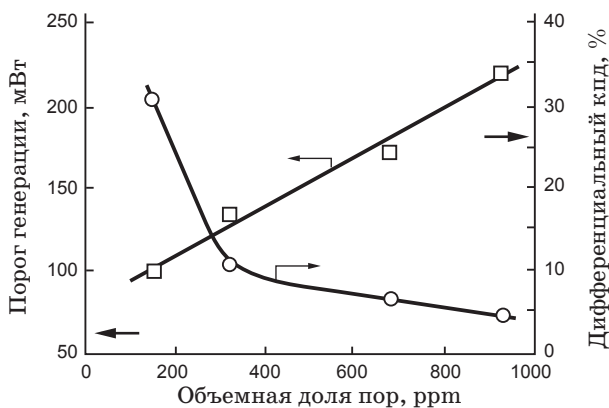
Очевидно, что природа указанных дефектов лазерной керамики и возможность их устранения принципиально различны. Действительно, поры являются технологическим дефектом и принципиально могут быть устранены или их количество может быть сведено к минимуму с помощью различных технологических методов и приемов.

Вместе с тем главным отличием лазерной керамики от других оптических материалов явля-

ется наличие границ между случайно ориентированными микрокристаллическими зернами. В зависимости от использованной технологии изготовления типичные размеры микрокристаллов в лазерной керамике варьируются от нескольких микрометров до десятков. Очевидно, что роль межфазовой границы в формировании спектроскопических характеристик активатора увеличивается с уменьшением размеров микрокристаллов.

### Влияние пор и межфазовых границ на спектроскопические и генерационные свойства лазерной керамики

Подробно вопросы, связанные с методами получения лазерной керамики и способами уменьшения содержания пор рассмотрены в первой части обзора [1]. В данном разделе мы рассмотрим влияние пор на генерационные свойства лазерной керамики.



**Рис. 1.** Зависимость генерационных характеристик керамики Nd:YAG (порога генерации и дифференциального КПД) от объемной концентрации пор [2].

В работе [2] проведено количественное исследование влияния остаточных пор на оптические потери и генерационные свойства лазерной керамики Nd:YAG при накачке полупроводниковым лазером. На основании прямых генерационных экспериментов убедительно доказано, что главной причиной изменения таких генерационных характеристик лазерной керамики, как порог генерации, дифференциальный коэффициент полезного действия<sup>1</sup>, является количество (объемная доля) пор в керамике. Средний размер пор в указанных экспериментах контролировался и составил несколько микрометров в диаметре. Влияние объемной доли пор на генерационные характеристики иллюстрирует рис. 1.

Из данных, приведенных на рис. 1, следует, что с уменьшением содержания пор в образцах керамики их генерационные характеристики приближаются к генерационным характеристикам монокристаллов. Рассмотрим эти результаты подробнее.

В образцах керамики с объемной концентрацией пор 120 ppm дифференциальный коэффициент полезного действия несколько превышает аналогичную характеристику монокристаллов (30,6% и 25,9% соответственно). Однако этот эффект объясняется тривиальным различием в концентрации активатора (неодима). В исследованных в [2] образцах концентрация неодима составляла 0,9 ат.% для монокристалла и 1,1 ат.% — для лазерной керамики. Поэтому коэффициент поглощения из-

<sup>1</sup> В англоязычной научно-технической литературе используется термин slope efficiency.

лучения накачки в полосы поглощения неодима в образцах керамики был выше по сравнению с монокристаллами.

Гораздо более важным для понимания специфических особенностей лазерной керамики являются различия в порогах генерации. Для монокристалла Nd:YAG порог генерации составил 61 мВт, а для образца керамики с минимальным содержанием пор — 97 мВт. Увеличение порога генерации означает, что для исследованных образцов лазерной керамики существуют дополнительные по сравнению с монокристаллами каналы потерь излучения накачки.

Принципиально возможны три канала потерь: рассеяние излучения на длине волны генерации, неактивное поглощение вынужденного излучения неконтролируемыми примесями и потери, обусловленные тушением люминесценции активатора. Согласно данным работы [2], потери на светорассеяние в сравниваемых образцах одинаковы и обусловлены только наличием остаточных пор. Учитывая высокую степень чистоты реактивов, использованных в описываемых экспериментах, предположение о большем неактивном поглощении в лазерной керамике по сравнению с кристаллами также представляется маловероятным.

Таким образом, наиболее вероятной причиной относительно высокого порога генерации в лазерной керамике может быть меньший квантовый выход люминесценции из-за концентрационного тушения люминесценции неодима. Так как концентрации активатора в керамике и монокристаллах близки (1,1 и 0,9 ат.% соответственно), то для объяснения результатов [2] следует предположить, что распределение активатора в керамике должно отличаться от случайного, т. е. в исследованных образцах керамики должны иметь место процессы сегрегации активатора.

Необходимо подчеркнуть, что явление сегрегации активаторов характерно для твердотельных лазерных сред и играет исключительно важную роль в процессах безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения, определяющих в конечном счете спектроскопические и генерационные характеристики материала [3, 4].

Действительно, при неравномерном распределении активатора в объеме лазерного материала реальные расстояния между ионами активатора ( $R$ ) отличаются от среднестатистических. Вместе с тем вероятность ( $W$ ) элементарного

акта безызлучательного переноса энергии в результате индуктивно-резонансных взаимодействий определяется реальными расстояниями между взаимодействующими частицами. Зависимость вероятности безызлучательного переноса энергии от расстояния между взаимодействующими частицами чрезвычайно сильная. Для парных взаимодействий  $W \sim R^{-6}-R^{-10}$  в зависимости от мультипольности взаимодействия [5]. Поэтому даже незначительные отклонения локальной концентрации активатора от среднестатистической могут приводить к существенным изменениям в эффективности тушения люминесценции активатора в случае кроссрелаксационного тушения, которое реализуется для неодима. Рассмотрим возможные предпосылки для протекания сегрегационных процессов в керамике.

Как уже отмечалось, главным отличием лазерной керамики от других оптических материалов является наличие границ между случайно ориентированными микрокристаллическими зернами. Типичные размеры микрокристаллов в лазерной керамике варьируются в зависимости от использованной технологии изготовления от нескольких микрометров до десятков. Очевидно, что роль межфазовой границы в формировании спектроскопических характеристик активатора увеличивается с уменьшением размеров микрокристаллов.

Необходимость учитывать влияние граничного слоя на спектроскопические и генерационные свойства лазерной керамики очевидна. Вместе с тем, несмотря на многочисленные исследования этой проблемы единая точка зрения на роль межфазовой границы и на сегрегационные процессы в лазерной керамике в настоящее время отсутствует, а экспериментальные данные по этому вопросу достаточно противоречивы. Ввиду важности рассматриваемой проблемы остановимся на ней подробнее.

Предметом большинства исследований является наиболее распространенная и важная для практических применений лазерная керамика Nd:YAG. Для сред, активированных неодимом, в отличие от сред, активированных иттербием, сегрегация играет существенно большую роль в формировании спектроскопических и генерационных характеристик керамики в силу особенностей схемы уровней энергии активатора (неодима). Дело в том, что схема уровней неодима предполагает возможность концентрационного тушения люминесценции по кроссрелаксационной схеме [6–8]. В зави-

симости от концентрации активатора тушение люминесценции происходит или в результате прямого статического взаимодействия, или в режиме, контролируемом диффузией электронного возбуждения в системе доноров энергии. Тушение люминесценции сопровождается изменением кинетики ее затухания. В общем случае кинетика затухания люминесценции неодима описывается сложной функцией [6–8]:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_0 - P(t)), \quad (1)$$

где

$$P(t) = \gamma t^{1/2} + Wt, \quad (2)$$

$I(t)$  – интенсивность люминесценции в момент времени  $t$ ,  $I_0$  – интенсивность люминесценции по окончании короткого возбуждающего импульса,  $\tau_0$  – радиационное время жизни возбужденного состояния,  $\gamma$  и  $W$  – константы при фиксированной концентрации активатора. Параметры  $\gamma$  и  $W$  зависят от концентрации активатора и могут быть использованы в качестве индикаторов сегрегационных процессов [6, 8].

Детальное исследование кинетики затухания люминесценции неодима в зависимости от концентрации активатора в лазерной керамике Nd:YAG проведено в работах [7, 8] при изменении концентрации неодима в широких пределах. На основании кинетических исследований в работах [7, 9, 10] делается вывод об отсутствии процессов сегрегации активатора. Вместе с тем авторы [8] приходят к противоположным выводам относительно сегрегационных процессов в исследованной керамике и утверждают, что при высоких концентрациях распределение активатора отличается от случайного.

В связи с очевидными противоречиями в интерпретации данных по исследованию спектроскопических характеристик Nd:YAG-лазерной керамики следует проанализировать результаты исследований распределения активатора “прямыми” методами. Такие исследования выполнены в работах [11, 12].

В указанных работах исследовано влияние различных технологических режимов на оптические свойства прозрачной лазерной керамики, синтезируемой методом твердофазного спекания из оксидов  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ . В качестве добавки, улучшающей спекаемость и подавляющей рост зерен, использовался оксид кремния  $SiO_2$ , который вводился в исходную шихту в виде тетраэтоксисилана (ТЭОС). Содержание ТЭОС варьировалось от 0,1 до

1,0 масс.%. Для определения элементного состава зерен керамики и границы раздела зерен использовались методы сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского спектрального микроанализа.

Результаты рентгеновского микроанализа образцов с высоким содержанием ТЭОС (1 масс.%), по данным [11], представлены в табл. 1. Видно, что в образцах керамики распределение активатора (неодима) по объему образца существенно неравномерно. На границе зерен концентрация неодима в 3,5 раза выше, чем в объеме. Кроме того, расчетное содержание активатора в исследованных образцах составляет 1,1 масс.%, в то время как концентрация неодима в основной фазе керамики (зернах) равна, по данным рентгеновского анализа, 0,9 масс.%. Это означает, что приблизительно 20% от общего содержания активатора (неодима) сконцентрировано на границах зерен. Состав граничной фазы существенно отличается от состава зерен.

Вместе с тем необходимо отметить, что в работе [12] тех же авторов, с использованием тех же самых методов исследования, получены принципиально другие результаты по распределению неодима в объеме лазерной керамики. Данные по элементному составу зерен и граничной области исследованных в [12] образцов приведены в табл. 2. Необходимо отметить, что в [12] в качестве компонента-катализатора спекания также использовался ТЭОС, но в концентрации 0,3 масс.%. Концентрация оксида неодима по синтезу составляла 2,4 масс.%.

Как следует из данных табл. 2, распределение неодима по объему керамики в образцах, исследованных в [12], равномерно в пределах погрешности измерений. Отсутствие данных по содержанию  $\text{SiO}_2$  объясняется малым количеством этой технологической примеси.

Сравнение данных, представленных в табл. 1 и 2, показывает, что сегрегационные процессы в лазерной керамике сильно зависят от технологии получения керамики, в частности, от содержания в составе шихты добавки  $\text{SiO}_2$ . Последнему обстоятельству до настоящего времени уделяется недостаточное внимание.

К таким же противоречивым результатам относительно распределения неодима в лазерной керамике приходят авторы [13–15], использовавшие для исследования этой проблемы метод конфокальной микроскопии в сочетании с люминесцентной и рамановской спектроскопией. Используемая методика позволяет по-

**Таблица 1.** Распределение состава лазерной керамики по сечению образца [11]

Компонент	Содержание, масс.%	
	Граница зерен	Внутри зерна
$\text{Al}_2\text{O}_3$	33,6	41,1
$\text{Y}_2\text{O}_3$	58,1	58
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	3,2	0,9
$\text{SiO}_2$	5,1	Ниже порога обнаружения

**Таблица 2.** Анализ состава зерен и границ зерен керамики ИАГ с содержанием неодима 2,4 масс.% [12]

Номер точки измерений	Содержание, масс.%		
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$
Зерно			
1	42,49	55,21	2,3
2	42,5	55,19	2,31
3	42,53	55,08	2,39
4	42,51	55,25	2,24
5	42,5	55,19	2,31
Граница зерен			
6	42,57	54,98	2,45
7	42,55	55,01	2,44
8	42,49	55,21	2,3
9	42,55	55,04	2,41
10	42,52	55,15	2,33

лучить двух- и трехмерные люминесцентные изображения микрообластей керамики с субмикронным разрешением.

В работе [13] исследовано пространственное распределение люминесценции неодима и спектров комбинационного рассеяния в образцах керамики Nd:YAG с содержанием активатора 5 ат.%. В качестве связующего компонента в шихту вводилось 0,5 масс.% ТЭОС. Сканирование спектров проводилось как внутри, так и на границе зерен. Существенных изменений формы спектров люминесценции и комбинационного рассеяния не было обнаружено, что послужило основанием для заключения об однородности состава керамики как в объеме, так и на границе зерен.

Заметим, что методика, основанная только на анализе формы спектра люминесценции, не

может служить основанием для заключения об отсутствии сегрегации активаторов в силу малой чувствительности люминесценции ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) к незначительным изменениям окружения активатора. Более чувствительным инструментом в исследовании сегрегационных процессов является определение параметров концентрационного тушения люминесценции.

В отличие от [13], в работах [14, 15] значительное внимание уделено изменению интенсивности люминесценции по сечению образца. В результате детального анализа экспериментальных данных авторами сделан вывод о неоднородном распределении активатора по объему керамики. Концентрация неодима на границе зерен превышает объемную концентрацию. Увеличение концентрации активатора приводит к уменьшению интенсивности люминесценции неодима на границе зерен из-за процессов концентрационного тушения люминесценции активатора.

Резюмируя результаты работ, посвященных исследованию распределения активатора по объему керамики, следует отметить, что процессы сегрегации РЗЭ на границе зерен в ряде случаев играют существенную роль в формировании спектроскопических и генерационных характеристик лазерной керамики. Особую роль эти процессы играют в случае керамики, активированной неодимом, в силу кроссрелаксационной схемы концентрационного тушения люминесценции. Вклад сегрегационных процессов в концентрационное тушение люминесценции сильно зависит от технологии получения керамики, в частности, от температурно-временных режимов спекания, использования связующих добавок, концентрации активатора. Игнорирование технологических особенностей получения лазерной керамики может являться причиной не вполне корректных выводов относительно генерационных возможностей нового лазерного материала.

Вместе с тем, несмотря на возможность протекания сегрегационных процессов, спектроскопические свойства лазерной керамики, активированной ионами РЗЭ, близки к свойствам аналогичных монокристаллов. Это свойство лазерной керамики отмечается во многих работах, посвященных сравнительному анализу свойств лазерной керамики и монокристаллов [16–20]. Близость спектроскопических свойств редкоземельных активаторов в монокристаллах и керамике может объясняться тем, что

относительная доля ионов активатора, концентрирующихся на границе раздела зерен, невелика по отношению к общему содержанию активатора. Кроме того, локальное изменение концентрации ионов РЗЭ слабо сказывается на положении спектральных линий и сечениях вынужденных переходов в силу экранировки электронной  $4f$ -оболочки внешними электронными оболочками.

Близость спектроскопических свойств активаторов в кристаллах и лазерной керамике того же состава позволяет использовать многочисленные экспериментальные и теоретические данные о свойствах лазерных кристаллов, содержащиеся в монографиях и обзорах [3, 21, 22], для прогнозирования свойств лазерной керамики.

### Спектроскопические и лазерные свойства оксидной керамики, активированной неодимом, иттербием

Наиболее распространенным типом лазерной керамики в настоящее время является Nd:YAG. Вместе с тем современным трендом развития твердотельных лазеров с полупроводниковой накачкой является использование в качестве активной среды кристаллов и керамики, активированных иттербием, в частности лазерной керамики Yb:YAG. Рассмотрим спектроскопические свойства указанных материалов подробнее.

На рис. 2 представлен фрагмент схемы энергетических уровней  $\text{Nd}^{3+}$  в лазерной керамике,

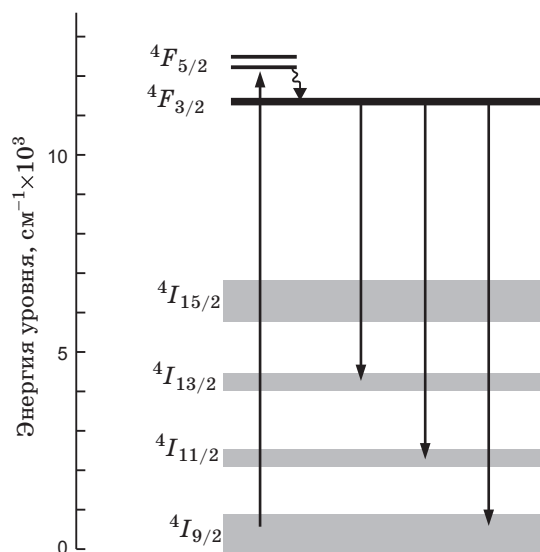


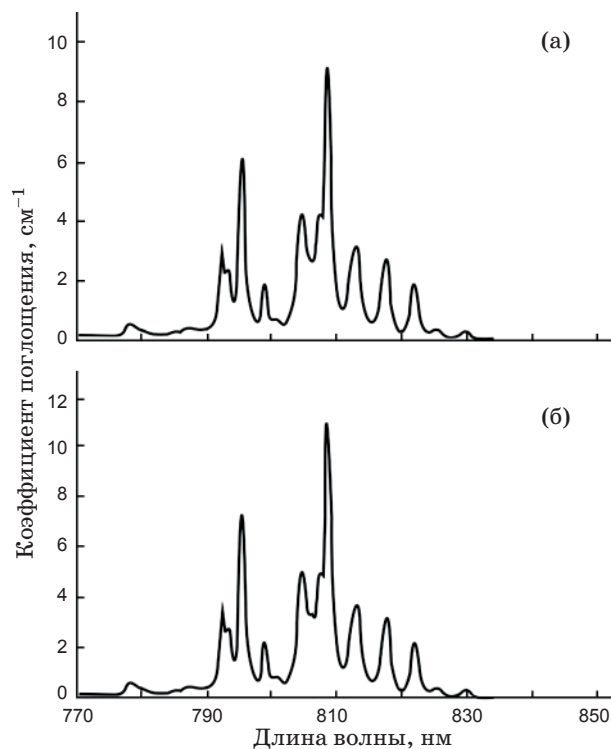
Рис. 2. Обобщенная схема энергетических состояний  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалле Nd:YAG. Стрелками показаны наиболее важные переходы [20].

иллюстрирующей возможные схемы генерации неодима при селективной накачке полупроводниковыми лазерами.

В большинстве применений традиционно используется четырехуровневая схема генерации  $\text{Nd}^{3+}$ , при которой накачка с длиной волны излучения 808 нм осуществляется в полосу поглощения  $\text{Nd}^{3+}$  ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ ). Спектры поглощения лазерной керамики и монокристаллов  $\text{Nd:YAG}$  представлены на рис. 3.

В результате безызлучательной релаксации возбужденным оказывается метастабильное состояние  $\text{Nd}^{3+}$  ( $^4F_{3/2}$ ). Генерация вынужденного излучения может осуществляться по нескольким каналам, но наибольшим сечением вынужденного перехода обладает линия с длиной волны 1,064 мкм (см. рис. 4).

Очевидно, что при четырехуровневой схеме генерации неодима значительная часть энергии возбуждения расходуется на нагрев среды, так как разница между частотами излучения накачки и генерации составляет около  $3000 \text{ см}^{-1}$ , или 24% от частоты излучения накачки. Тепловые эффекты, вызванные значительным стоксовым сдвигом люминесценции, ограни-

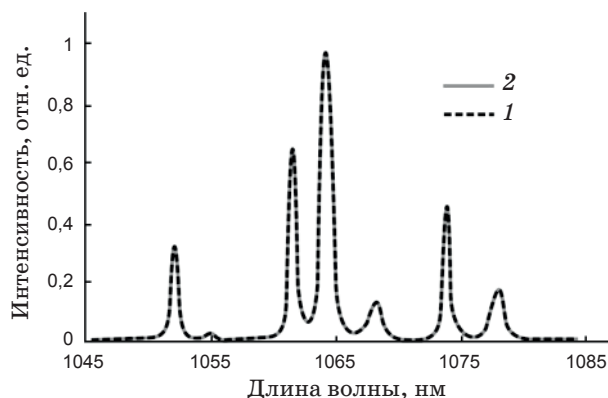


**Рис. 3.** Фрагменты спектров поглощения монокристалла  $\text{Nd:YAG}$  (а) и керамики  $\text{Nd:YAG}$  (б). Концентрация активатора 0,9 мол.% в кристалле и 1,0 мол.% в керамике [16].

чивают возможности увеличения мощности неодимовых лазеров, работающих по четырехуровневой схеме генерации. Поэтому в последние годы в ряде работ анализируется возможность получения эффективной генерации неодима в лазерной керамике  $\text{Nd:YAG}$  по трехуровневой схеме генерации [23–26].

Трехуровневая схема генерации неодима реализуется при селективной накачке в полосу поглощения  $\text{Nd}^{3+}$  ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ ) (см. рис. 2). Очевидно, что при таком способе возбуждения люминесценции неодима квантовый дефект существенно меньше по сравнению с четырехуровневой схемой генерации. Разность частот возбуждающего излучения и генерации составляет около  $2100 \text{ см}^{-1}$  при генерации на длине волны 1,064 мкм. Вместе с тем осуществление эффективной трехуровневой схемы генерации в рассматриваемой керамике связано со значительными трудностями из-за относительно небольшого значения коэффициента поглощения на частоте излучения накачки.

Согласно [20] коэффициент поглощения неодима для концентрации 1,0 ат.% в кристаллах  $\text{Nd:YAG}$  для излучения накачки с длиной волны 808,4 и 868,4 нм составляет 9,1 и  $2,4 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Поэтому для повышения эффективности использования излучения накачки с длиной волны 868 нм необходимо использовать кристаллы и керамику с высоким содержанием активатора (неодима). Вместе с тем увеличение концентрации неодима выше 1,0 ат.% приводит к сильно выраженному концентрационному тушению люминесценции, которое сопровождается сокращением времени



**Рис. 4.** Фрагмент спектра люминесценции монокристалла  $\text{Nd:YAG}$  – (1) и керамики  $\text{Nd:YAG}$  – (2). Концентрация активатора 0,9 мол.% в кристалле и 1,0 мол.% в керамике [16].



Рис. 5. Зависимость времени жизни возбужденного состояния от концентрации активатора (неодима) в лазерной керамике Nd:YAG [16].

жизни возбужденного состояния (см. рис. 5.) Концентрационное тушение люминесценции активатора в значительной мере нивелирует преимущества трехуровневой схемы генерации неодима.

Кардинально уменьшить тепловыделение в усиливающей среде, а следовательно, и увеличить выходную мощность излучения можно, используя в качестве активатора не неодим, а иттербий.

По отношению к другим трехзарядным ионам РЗЭ  $\text{Yb}^{3+}$  обладает уникальной схемой уровней, обуславливающей исключительность его спектроскопических свойств для лазерных применений. В схеме уровней иттербия, кроме основного состояния  $\text{Yb}^{3+}(^2F_{7/2})$ , существует единственный возбужденный уровень  $\text{Yb}^{3+}(^2F_{5/2})$ , отстоящий от основного приблизительно на  $10\ 300\ \text{см}^{-1}$  (см. рис. 6).

Большой энергетический зазор между основным и возбужденным энергетическими состояниями и отсутствие промежуточных уровней энергии практически исключают возможность протекания как процессов концентрационного тушения люминесценции, так и многофононной безызлучательной релаксации. Концентрационное тушение в кристаллах Yb:YAG отсутствует вплоть до концентраций 20 ат.% [27].

Кроме того, отсутствие у иттербия уровней энергии в видимой области спектра означает, что в области длин волн, близких к длине волны генерации, не могут быть реализованы процессы фотоиндуцированного поглощения из возбужденного состояния или различные кооперативные процессы, приводящие к потерям

энергии электронного возбуждения по схеме “up-conversion”.

Возможность получения генерации в средах, активированных  $\text{Yb}^{3+}$ , обусловлена тем, что вырождение основного  $\text{Yb}^{3+}(^2F_{7/2})$  и возбужденного  $\text{Yb}^{3+}(^2F_{5/2})$  состояний полностью снимается в кристаллическом поле и энергетические уровни расщепляются на штарковские подуровни – рис. 6. Максимальное штарковское расщепление в кристаллах Yb:YAG составляет около  $785$  и  $600\ \text{см}^{-1}$  для основного и возбужденного состояний соответственно. С учетом штарковского расщепления можно рассматривать схему генерации  $\text{Yb}^{3+}$  как квазичетырехуровневую при криогенных температурах и квазитрехуровневую при комнатной температуре.

Спектры поглощения и люминесценции иттербия при комнатной температуре в кристалле YAG представлены на рис. 7.

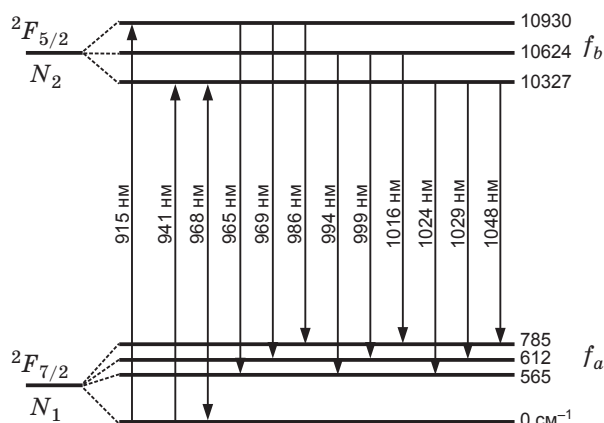


Рис. 6. Схема уровней энергии  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле Yb:YAG. Стрелками показаны переходы между уровнями [20].

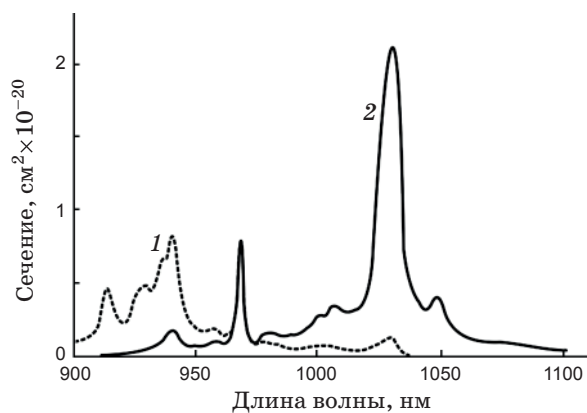


Рис. 7. Спектры поглощения (1) и люминесценции (2)  $\text{Yb}^{3+}$  при комнатной температуре в кристалле Yb:YAG [20].

Как видно из приведенных данных, особенностью иттербия является сильная реабсорбция люминесценции из-за перекрытия спектров поглощения и люминесценции. Поэтому спектр усиления иттербия существенно отличается от спектра люминесценции и зависит от степени инверсии, т. е. от мощности накачки [28]. Это обстоятельство необходимо учитывать при численном моделировании спектра усиления.

Из-за реабсорбции люминесценции генерация в кристаллах и лазерной керамике Yb:YAG осуществляется при комнатной температуре преимущественно на длине волны 1,03 и 1,05 мкм. Вместе с тем форма спектра усиления позволяет перестраивать длину волны генерации в широких пределах: от 1,0 до 1,1 мкм [29].

Характерной особенностью кристаллов и стекол, активированных иттербием, является малый стоксов сдвиг люминесценции относительно частоты возбуждающего излучения. Для лазерной керамики Yb:YAG, при использовании для накачки полупроводникового лазера с длиной волны излучения 968 нм, разница в частотах излучения накачки и генерации составляет около  $600 \text{ см}^{-1}$ , что в пять раз меньше по сравнению с керамикой Nd:YAG.

Еще одним существенным преимуществом сред, активированных иттербием, перед неодимовыми активными средами является большое время жизни и отсутствие концентрационного тушения. В кристаллах и лазерной керамике YAG время жизни возбужденного состояния иттербия составляет 950 мкс, в то время как для неодима время жизни возбужденного состояния 230 мкс при концентрации активатора 1,0 ат.% [30].

Для генерации и усиления ультракоротких лазерных импульсов чрезвычайно важной характеристикой, определяющей минимально возможную длительность импульса, является ширина спектра люминесценции (усиления). Полуширина наиболее интенсивной линии люминесценции иттербия с максимумом на длине волны 1,03 мкм приблизительно в 10 раз больше по сравнению с полушириной линии люминесценции генерационного перехода с длиной волны 1,064 мкм для неодима. Более подробные сравнительные спектроскопические характеристики иттербия и неодима в кристаллах YAG приведены в табл. 3.

К недостаткам иттербия как активатора лазерной среды, по-видимому, следует отнести меньшее по сравнению с неодимом сечение генерационного перехода. Это приводит к повы-

шению порога генерации и необходимости использовать полупроводниковые лазеры высокой яркости [30].

Лазерная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного неодимом и иттербием, является на сегодняшний день единственным типом коммерчески доступной лазерной керамики. Промышленно освоенная технология позволяет изготавливать лазерную керамику указанного типа больших размеров, вплоть до  $10 \times 10 \times 1 \text{ см}$  (Kinoshima, Япония) [16, 31].

Вместе с тем в мире активно ведутся исследования и разработки по созданию технологии производства лазерной керамики на основе других кристаллических соединений, активированных, в первую очередь, неодимом и иттербием. Результаты этих исследований обобщены в обзорах [10, 21].

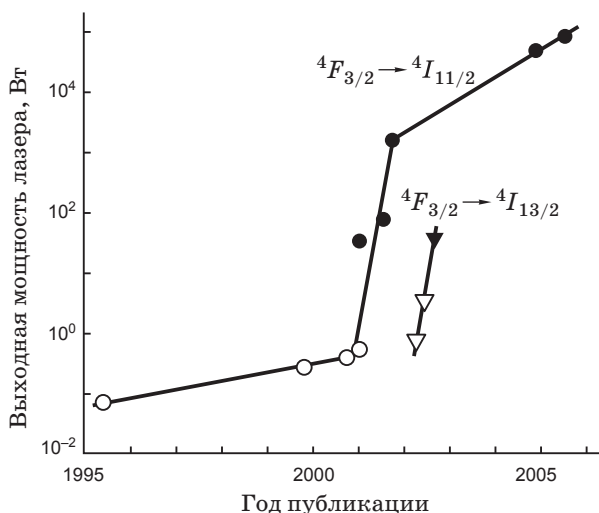
В настоящее время генерация неодима и иттербия получена в лазерной керамике составов:  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_3\text{Sc}_1\text{Al}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Интенсивные исследования лазерной керамики на основе сесквиоксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , активированных иттербием, продиктованы тем обстоятельством, что спектры усиления иттербия в этих матрицах отличаются большей шириной по сравнению со спектрами  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Это позволяет создать импульсные лазеры фемтосекундного диапазона, которые по своим энергетическим характеристикам превосходят традиционные Ti-сапфировые лазеры.

**Таблица 3.** Спектроскопические характеристики иттербия и неодима в кристаллах ИАГ [30]

Лазерный материал	Yb:YAG		Nd:YAG
Длина волны генерации, мкм	1,03	1,05	1,064
Полуширина линии люминесценции, нм	6,3	5,6	0,6
Сечение испускания, $\text{см}^2 \times 10^{-20}$	2,1	0,31	33
Сечение поглощения*, $\text{см}^2 \times 10^{-20}$	0,75	0,75	8,6
Время жизни, мс	0,95	0,95	0,23
Плотность энергии насыщения, Дж/см <sup>2</sup>	8,8	30	0,57
Объемная концентрация для 1% $R^{3+}$ , $\text{см}^{-3} \times 10^{20}$	1,38	1,38	1,38

**Примечание:** сечения поглощения приведены для длин волн 0,94 мкм для Yb:YAG и 0,809 мкм для Nd:YAG.





**Рис. 8.** Динамика увеличения мощности непрерывных лазеров на основе керамики Nd:YAG [21]. Незаштрихованные кружки и треугольники – продольная накачка, заштрихованные – поперечная накачка.

Прогресс в разработке непрерывных лазеров на основе лазерной керамики иллюстрируют данные [21], приведенные на рис. 8.

Динамика увеличения мощности лазеров на основе лазерной керамики поражает воображение. Как следует из данных, приведенных на рис. 8, с момента создания первой промышленной лазерной керамики в 1995 г. по настоящее время мощность “керамических” лазеров увеличилась в  $10^6$  раз. Непрерывные одноканальные лазеры на основе керамики Nd:YAG в настоящее время являются самыми мощными в мире среди твердотельных лазеров. Их мощность достигает значений 67 КВт и нет сомнений, что в ближайшем будущем рубеж 100 КВт будет превзойден.

### Заключение

За 50 лет, прошедшие с момента создания первого твердотельного лазера, была получена генерация в сотнях различных лазерных сред, включая лазерные кристаллы и стекла, активированные ионами РЗЭ. Однако среди всех этих лазерных материалов только немногие по совокупности их свойств получили широкое распространение на практике. Это, в первую очередь, лазерные стекла и кристаллы иттрий-алюминиевого граната, активированные неодимом. У каждого из указанных приоритетных лазерных материалов есть свои преимущества

\* \* \* \* \*

и недостатки, поэтому они дополняли, но не замещали друг друга на рынке лазерных технологий.

Лазерные стекла по своему оптическому качеству, возможности изготовления крупногабаритных лазерных элементов с апертурой до  $1 \text{ м}^2$ , ценовым характеристикам не имеют конкурентов среди других лазерных сред при разработке мощных и сверхмощных импульсных лазерных систем в режиме однократных лазерных импульсов.

Лазерные кристаллы значительно превосходят лазерные стекла по теплофизическим характеристикам, что определяет их лидирующую роль в разработках непрерывных лазеров и импульсных лазеров с высокой частотой повторения импульсов. Однако существующие технологии выращивания кристаллов из расплава малопродуктивны и не позволяют реализовать лазерные элементы с апертурой более  $10^{-2} \text{ м}^2$ . Себестоимость лазерных кристаллов существенно выше, чем лазерных стекол.

Лазерная керамика – новый класс активных лазерных сред, разработанный в последние 10–15 лет. Лазерная керамика аккумулирует в одном материале преимущества как лазерных кристаллов, так и лазерных стекол. Новый материал обладает физико-химическими и спектроскопическими свойствами, идентичными свойствам монокристаллов того же состава. Вместе с тем технология производства лазерной керамики существенно более производительная и гибкая по сравнению с технологией выращивания монокристаллов.

Для лазерной керамики нет принципиальных технологических ограничений для создания активных элементов с апертурой  $10^{-1}–1 \text{ м}^2$ . Кроме того, технология производства лазерной керамики позволяет создавать высокотемпературные лазерные материалы с температурой плавления до  $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Это открывает широкие возможности для синтеза новых лазерных сред с улучшенными лазерными характеристиками.

В настоящее время лазерная керамика из уникального объекта научных исследований уже превратилась в коммерческий продукт с высоким конкурентным потенциалом. Не приходится сомневаться, что с дальнейшим развитием промышленной технологии лазерной керамики этот материал не только дополнит существующие активные среды твердотельных лазеров, но и будет успешно конкурировать с ними, в первую очередь при разработке мощных и сверхмощных лазеров.

1. Гаранин С.Г., Дмитрюк А.В., Жилин А.А., Михайлов М.Д., Рукавишников Н.Н. Лазерная керамика. 1. Методы получения // Оптический журнал. 2010. Т. 77. № 9. С. 52–68.
2. Ikesue A., Yoshida K. Influence of pore volume on laser performance of Nd:YAG ceramics // J. Mat. Sci. 1999. V. 34. P. 1189–1195.
3. Каминский А.А., Аминов Л.К., Ермолаев В.Л., Корниенко А.А., Кравченко В.Б., Малкин Б.З., Миль Б.В., Перлин Ю.Е., Петросян А.Г., Пухов К.К., Сакун В.П., Саркисов С.Э., Свешникова Е.Б., Скрипко Г.А., Старостин Н.В., Шкадаревич А.П. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов // М.: Наука, 1986. 272 с.
4. Дмитрюк А.В., Карапетян Г.О., Максимов Л.В. Явление сегрегации активатора и его спектроскопические следствия // Журн. прикл. спектр. 1975. Т. 22. № 1. С. 153–182.
5. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 311 с.
6. Басиев Т.Т., Мамедов Т.Г., Щербаков И.А. Исследование механизма безызлучательной релаксации метастабильного состояния  $\text{Nd}^{3+} \ ^4\text{F}_{3/2}$  в силикатном стекле // Квант. электрон. 1975. Т. 2. № 6. С. 1269–1277.
7. Lupei V., Lupei A., Pfvel N., Taira T., Sato Y., Ikesue A. Comparison of Nd:YAG single crystals and transparent ceramics as laser materials // Proc. SPIE. 2004. V. 5581. P. 212–219.
8. Merkle L.D., Dubinskii M., Schepler K.L., Hegde S.M. Concentration quenching in fine-grained ceramic Nd:YAG // Opt. Express. 2006. V. 14. P. 3893–3905.
9. Ikesue A., Aung Y.L. Synthesis and Performance of Advanced Ceramic Lasers // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. № 6. P. 1936–1944.
10. Ikesue A., Aung Y.L. Ceramic laser materials // Nature Photonics. 2008. V. 2. № 12. P. 721–727.
11. Ikesue A., Kamata K. Microstructure and optical properties of hot isostatically pressed Nd:YAG ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. P. 1927–1933.
12. Ikesue A., Kamata K., Yoshida K. Effects of neodymium concentration on optical characteristics of polycrystalline Nd:YAG laser materials // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. P. 1921–1926.
13. Lee S.-H., Stitt J., Whitea W.B., Messing G.L., Gopalan V. Spatial Mapping of Fluorescence and Raman Spectra across Grain Boundaries in a Transparent Nd-YAG Ceramic Laser Material // Proc. SPIE. 2006. V. 6100. P. 610011.
14. Ramirez M. O., Wisdom J., Li H., Aung Y.L., Stitt J., Messing G.L., Dierolf V., Liu Z., Ikesue A., Byer R.L., Gopalan V. Three-dimensional grain boundary spectroscopy in transparent high power ceramic laser materials // Opt. Express. 2008. V. 16. P. 5965–5973.
15. Kochawattana S., Stevenson A., Lee S.-H., Ramirez M., Gopalan V., Dumm J., Castillo V.K., Quarles G.J., Messing G.L. Sintering and grain growth in  $\text{SiO}_2$  doped Nd:YAG // J. Eur. Cer. Soc. 2008. V. 28. P. 1527–1534.
16. Lu J., Prabhu M., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kudryashov A., Kaminskii A.A. Potential of Ceramic YAG Lasers // Laser Physics. 2001. V. 11. P. 1053–1057.
17. Ikesue A. Polycrystalline Nd:YAG ceramics lasers // Optical Materials. 2002. V. 19. P. 183–187.
18. Lupei V., Lupei A., Ikesue A. Single crystal and transparent ceramic Nd-oxide laser materials: a comparative spectroscopic investigation // J. of Alloys and Compounds. 2004. V. 380. P. 61–70.
19. Ueda K., Bisson J.-F., Yagi H., Takaichi K., Shirakawa A., Yanagitani T., Kaminskii A. A. Scalable Ceramic Lasers // Laser Physics. 2005. V. 15. P. 927–938.
20. Taira T. Ceramic YAG lasers // C.R. Physique. 2007. V. 8. P. 138–152.
21. Kaminskii A.A. Laser crystals and ceramics: recent advances // Laser & Photon. Rev. 2007. V. 1. № 2. P. 93–177.
22. Каминский А.А., Антипенко Б.М. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. М.: Наука, 1989. 270 с.
23. Lupei V., Taira T., Lupei A., Pavel N., Shoji I., Ikesue A. Spectroscopy and laser emission under hot band resonant pump in highly doped Nd:YAG ceramics // Opt. Com. 2001. V. 195. P. 225–232.
24. Lupei V., Aka G., Vivien D. Quasi-three-level 946 nm CW laser emission of Nd:YAG under direct pumping at 885 nm into the emitting level // Opt. Com. 2002. V. 204. P. 399–405.
25. Lupei V. Efficiency enhancement and power scaling of Nd lasers // Opt. Materials. 2003. V. 24. P. 353–368.

26. *Lupei V.* Ceramic laser materials and the prospect for high power lasers // *Opt. Materials*. 2009. V. 31. P. 701–706.
  27. *Басиев Т.Т., Быковский Н.Е., Конюшкин В.А., Сенатский Ю.В.* Применение лазера на центрах окраски в кристалле LiF для накачки активной среды YAG:Yb // *Квант. электр.* 2004. Т. 34. № 12. С. 1138–1142.
  28. *Shirakawa A., Takaichi K., Yagi H., Tanisho M., Bisson J.-F., Lu J., Ueda K., Yanagitani T., Kaminskii A.A.* First mode-locked ceramic laser: femtosecond Yb<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic laser // *Laser Physics*. 2004. V. 14. P. 1375–1381.
  29. *Yoshioka H., Nakamura S., Ogawa T., Wada S.* Diode-pumped mode-locked Yb:YAG ceramic laser // *Opt. Express*. 2009. V. 17. P. 8919–8925.
  30. *Honninger C., Paschotta R., Graf M., Morier-Genoud F., Zhang G., Moser M., Biswal S., Nees J., Braun A., Mourou G.A., Johannsen I., Giesen A., Seeber W., Keller U.* Ultrafast ytterbium-doped bulk lasers and laser amplifiers // *Appl. Phys. B*. 1999. V. 69. P. 3–17.
  31. Polycrystalline Ceramic YAG. Technical Information by Baikowski // [http://www.baikowski.com/components/pdf/ceramic\\_yag/YAG\\_DATA\\_SHEET.pdf](http://www.baikowski.com/components/pdf/ceramic_yag/YAG_DATA_SHEET.pdf)
-