

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 53.096, 535.016

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ЛАЗЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$

© 2008 г. А. И. Игнатьев*, Н. В. Никоноров*, доктор физ.-мат. наук;
И. В. Мочалов*, доктор физ.-мат. наук; Е. В. Цыганкова*;
В. М. Рейтеров**, канд. хим. наук; А. Балтушка***, PhD

* НИИ “Оптоинформатика”, Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

** Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения, НПК “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

*** Институт квантовой оптики Макса Планка, Гарчинг, Германия

E-mail: Ignatiev@oi.ifmo.ru

Разработаны эффективные методы упрочнения лазерных кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ путем химического травления и нанесения пленок. Тестирование образцов проводилось двумя методами: методом термоудара и статического градиента. Кроме того, были проведены лазерные испытания образцов с предельной диодной накачкой. Достигнутое повышение термостойкости более 40%.

Коды OCIS: 140.3070, 140.3380, 140.3500.

Поступила в редакцию 05.05.2007.

1. Введение

Проблема создания мощных твердотельных лазеров предъявляет повышенные требования не только к генерационным характеристикам активных сред, но также требует сочетания в них улучшенных термооптических свойств, высокой термической прочности, теплопроводности и пр. Однако многие используемые разработчиками лазерные материалы, такие как, например, лазерные фторидные кристаллы (фторида лантана, иттрия-лития фторида, барий-иттрий фторида и пр.), кристаллы двойных вольфраматов и молибдатов (типа калий-гадолиниевых или калий-иттриевых вольфраматов и молибдатов), лазерные стекла, обладающие хорошими спектрально-люминесцентными и генерационными характеристиками, имеют недостаточно высокую термическую и механическую прочность. Это существенно ограничивает использование подобных материалов в реальных мощных лазерных системах, несмотря на их подчас высочайшие лазерные характеристики. Поэтому задача повышения термической прочности твердотельных лазерных материалов в настоящее время является актуальной и значимой.

Как известно, качество боковой поверхности лазерных элементов может сильно влиять не только на их термическую прочность, но также и на иные физические и химические свойства (квантовый выход лю-

минесценции, коэффициент усиления [1, 2], механическую [3], химическую и радиационную стойкость). В настоящее время известно несколько способов повышения термической прочности: травление [4–8], ионный обмен [9–12], нанесение защитных покрытий [13, 14] и т. д. Однако для повышения термической прочности лазерных фторидных кристаллов эти методы применялись крайне ограниченно. Целью настоящей работы явилась разработка методов упрочнения лазерных кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$. Попутно была разработана и предложена новая методика тестирования образцов на термостойкость с использованием метода статического градиента температур [15] и модифицированного метода термоудара [16].

2. Технологическая часть

Для повышения термической прочности лазерных элементов из кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ были исследованы и разработаны три технологические методики: химическое травление, нанесение на поверхность покрытия и их комбинация.

2.1. Образцы

Для проведения экспериментов использовались кристаллы $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$, выращенные методом Бриджмана–Стокбаргера. Одноосные положительные кри-

сталлы LiYF_4 имеют тетрагональную сингонию и обладают структурой шеелита с пространственной группой C_{4h}^6 . Индикатриса показателя преломления кристаллов LiYF_4 представляет из себя эллипсоид вращения. Образцы для исследования вырезались в форме параллелепипедов с гранями, параллельными главным кристаллографическим направлениям. Линейные размеры образцов по кристаллографическим направлениям a , c и b соответственно составляли $8 \times 5 \times 4$ мм для испытаний методом термоудара и $17 \times 4 \times 4$ мм для испытаний методом статического градиента. Лазерные элементы для экспериментов с предельной диодной накачкой имели диаметр 4 мм и длину от 40 до 120 мм. Кристаллы для лазерных испытаний с предельной диодной накачкой были вырезаны в π -ориентации (перпендикулярно направлению оптической оси). Образцы кристаллов перед травлением проходили тонкую шлифовку.

2.2. Химическое травление

Одним из эффективных способов увеличения механической и термической прочности кристаллов и стекол является метод химического травления поверхности. Сущность метода сводится к уменьшению количества и глубины поверхностных микротрещин (слой конечной толщины), что приводит к уменьшению локальных напряжений в поверхностном слое образца.

Процесс химического травления образцов лазерного кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ проводился в растворах H_2SO_4 , HCl и HNO_3 при концентрации кислот от 0,1N до 8N при различных температурах от 25 до 70 °C. Температура растворов поддерживалась постоянной с точностью ± 1 °C. Для выравнивания температуры и постоянства кинетических условий раствор перемешивался в течение всего эксперимента магнитной мешалкой. Для предотвращения изменения концентрации кислоты в ходе эксперимента сверху на реакционный сосуд устанавливался обратный холодильник.

2.3. Покрытия

Нами были разработаны методы нанесения органических покрытий (силиконовых и полиамидных) и неорганических пленок (по золь-гель-технологии SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2) на поверхность кристаллов с целью повышения их термической прочности. Неорганические покрытия наносили из прекурсоров с последующим обжигом ксерогеля. Многослойные покрытия (до пяти слоев) наносили последовательно, термообработке подвергался каждый слой. По-

крытие поверхности пленкой выполняет двойную роль: с одной стороны, она сглаживает рельеф поверхности и заполняет микротрещины, с другой стороны, она играет роль бандажа и термического буфера.

2.4. Комбинация химического травления и покрытий

При данной технологии покрытия наносили на химически травленную поверхность образцов. Травление осуществлялось из условия оптимального соотношения максимальной термической стойкости и минимального эксцентриситета травленного цилиндрического образца.

3. Методики тестирования образцов

3.1. Метод термоудара

Суть метода [16] заключается в следующем. Образец стекла или кристалла нагревают до установленной температуры (T_1), а затем резко охлаждают в воде ($T_в$). Если нет никаких повреждений после первой стадии нагревания, то температуру повышают до T_2 . Этот процесс продолжают до температуры разрушения (T_p), т. е. до тех пор, пока не обнаружатся видимые повреждения. Разность температур $\Delta T = T_p - T_в$ характеризует термопрочность.

3.2. Методика статического градиента

В настоящей работе использовался новый метод испытания материалов на термопрочность – метод статического градиента температур [15]. Суть метода статического градиента температур заключается в следующем: исследуемый образец (размером $4 \times 4 \times 17$ мм) помещается в установку, состоящую из двух модулей: один производит нагрев образца с помощью электрической печи сопротивления, а второй – его охлаждение до 20 °C проточной дистиллированной водой (рис. 1). Нагрев образца осуществляется по программе с линейной скоростью 40 °C/мин для температур 20–400 °C и 12,5 °C/мин для температур 400–700 °C. Снижение скорости нагрева в области температур от 400 до 700 °C осуществляется для повышения точности определения температуры разрушения. За температуру разрушения принимается температура, при которой появилась первая трещина образца, наблюдаемая в микроскоп в ходе процесса нагрева. Точность измерения температуры $\pm 0,5$ °C. Наблюдение за ходом процесса осуществлялось с помощью CCD-камеры, и велась запись видеоизображения.

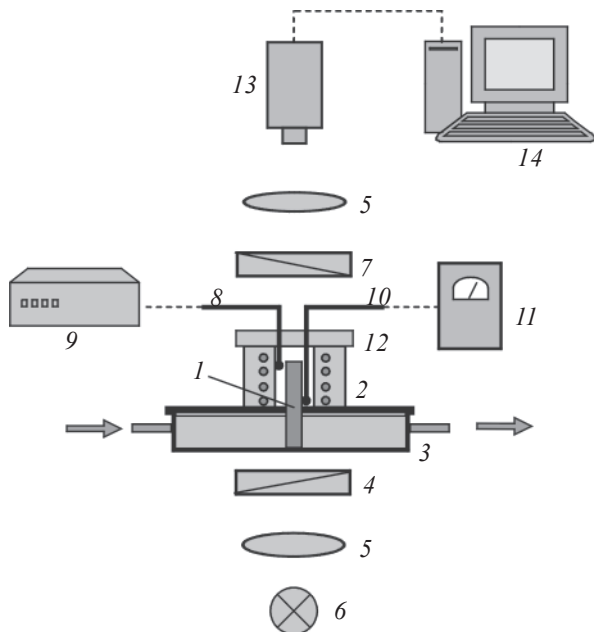


Рис. 1. Установка для исследования образцов. 1 – образец (4×4×17 мм), 2 – термокачка, 3 – ювета с проточной водой, 4 – поляризатор, 5 – коллиматор, 6 – осветитель, 7 – анализатор, 8 – ведущая термопара, 9 – система управления нагревом печи, 10 – измерительная термопара, 11 – блок измерения температуры, 12 – кварцевая пластина, 13 – цифровая видеокамера, 14 – компьютер.

3.3. Лазерные испытания с предельной диодной накачкой

Лазерные испытания с предельной диодной накачкой проводились в лабораторном лазерном осветителе, использующем для накачки активного элемента 5 диодных линеек мощностью по 400 Вт каждая, расположенных по схеме “звезда” (рис. 2). Активный элемент располагался в кварцевой труб-

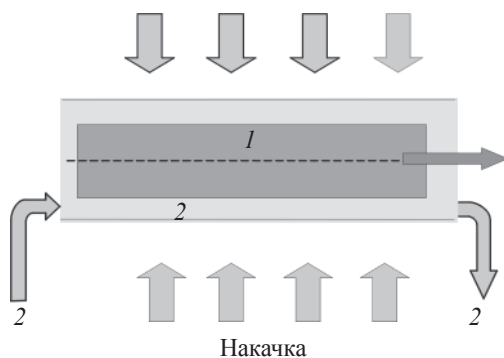


Рис. 2. Схема испытаний лазерных кристаллов. 1 – лазерный кристалл, 2 – охлаждающая жидкость.

ке и охлаждался прокачиваемой дистиллированной водой. Ток диодных линеек и, соответственно, мощность накачки плавно поднималась от 0 и до уровня, при котором в испытуемом активном элементе кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ возникало разрушение.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Химическое травление

При химическом травлении поверхности образцов $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ наблюдалась значительная анизотропия скоростей травления по различным кристаллографическим направлениям, причем скорость травления вдоль кристаллографических осей a и b была значительно выше, чем вдоль оси c . Данный эффект следует учесть при травлении активных элементов лазерных кристаллов, имеющих цилиндрическую форму. При травлении активных элементов, вырезанных в π -ориентации, круглое сечение цилиндрического стержня постепенно превращается в эллиптический профиль.

Путем оптимизации условий химического травления: состава и концентрации травителя, температуры процесса и глубины травления было достигнуто более чем 30%-ное увеличение термической стойкости кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$, по сравнению с нетравленными образцами. Учитывая, что на разность между скоростями травления по различным кристаллографическим направлениям наиболее сильное влияние оказывают свойства травителя, процесс был оптимизирован с учетом обеспечения минимальной эллиптичности цилиндрических образцов π -ориентации.

Результаты испытаний по методам термоудара и статического градиента для оптимально протравленных образцов представлены в табл. 1.

На рис. 3 в качестве примера представлена зависимость изменения термической прочности от времени и, соответственно, глубины травления одной из кислот, установленная методом статического градиента температур.

Из рис. 3 видно, что зависимость термической прочности от времени травления и, соответственно, от глубины травления носит экстремальный характер. В начале процесса по мере растворения трещиноватого и нарушенного слоя на поверхности кристалла термическая прочность возрастает, затем она достигает максимума и при дальнейшем травлении термическая прочность начинает уменьшаться. Уменьшение термической прочности при значительных временах травления, возможно, связано с образованием на поверхности кристалла глубокого рельефа и с началом травления межблочных структур.

Таблица 1. Результаты испытаний для оптимально обработанных образцов по методам термоудара и статического градиента

Тест	Образец до обработки	Оптимально протравленный образец	Увеличение термопрочности
Метод термоудара (среднее значение из серии до 20 образцов)	54 °С	72 °С	34%
Метод статического градиента (среднее значение из серии до 3 образцов)	115 °С на мм	> 150 °С на мм	> 30%

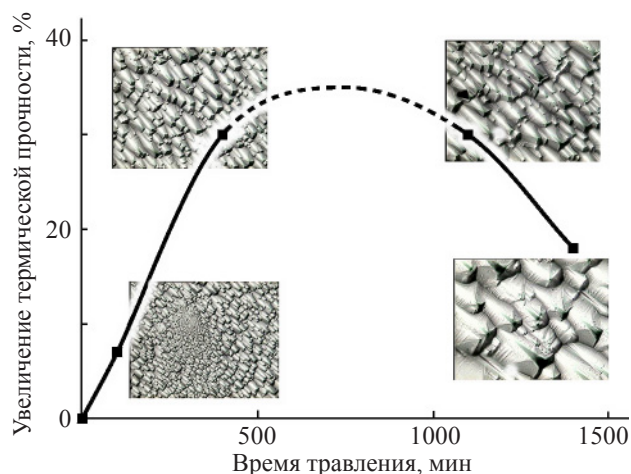


Рис. 3. Зависимость термопрочности и характера поверхности лазерных элементов от времени травления (метод статического градиента температур).

Кроме того, глубина рельефа достигает значений до 1 мм и более и становится соизмеримой с диаметром самого образца. На рис. 3 приведены микрофотографии при одинаковом увеличении поверхности кристалла вдоль кристаллографического направления b на различных стадиях процесса травления. Область значений более 30% нанесена пунктиром, так как образцы при испытаниях не разрушались. Достоверно установить увеличение термопрочности по методу статического градиента температур в указанной области нам не удалось, что было связано с аппаратными ограничениями. Требовался нагрев горячей зоны образца до температур, превышающих значение 700 °С, при котором кристалл LiYF_4 на воздухе начинал окисляться, что в конечном итоге делало невозможным наблюдение за ходом процесса.

Результаты термоупрочнения кристаллов LiYF_4 , полученные методом термоудара и методом статического градиента, были с успехом подтверждены лазерными испытаниями образцов с предельными значениями диодной накачки. На рис. 4 представлены результаты испытания методом предельной диодной накачки нескольких образцов кристаллов

LiYF_4 : образец № 1 – фирмы VLOC (США), полированный, Nd 1,45%; образец № 2 – тонко шлифованный (данная работа, Россия), Nd 1,15%; образцы № 3 и 4 – термоупрочненные методом химического травления поверхности по разным режимам (состав травителя и его концентрация), условно обозначенные как режим 1 и режим 2 (данная работа, Россия), Nd 1,15% (табл. 2).

4.2. Покрyтия

Тестирование образцов кристаллов с органическими покрытиями, как силиконовыми, так и полиамидными по методу термоудара показало повышение термопрочности до 27%, но одновременно с этим наблюдались серьезные проблемы с адгезией и механической прочностью (силиконовые). По методу статического градиента температур эти образцы не испытывали, так как это требует нагрева

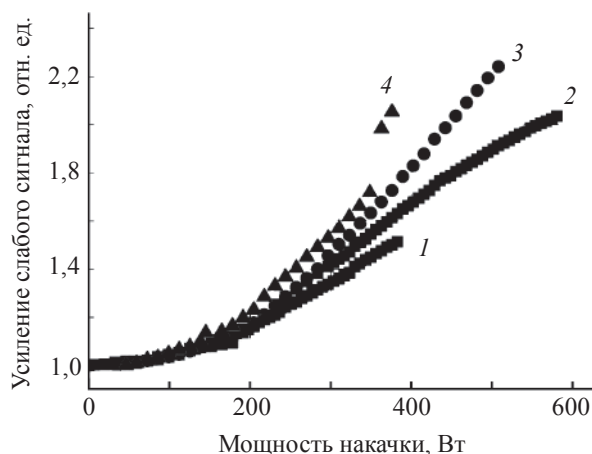


Рис. 4. Результаты термоупрочнения кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$, полученные методом предельной диодной накачки. Длина области накачки 63 мм, диаметр элемента 4 мм. 1 – VLOC полированный, Nd 1,45%; 2 – тонко шлифованный (данная работа, Россия), Nd 1,15%; 3 – травленный по режиму 1 (данная работа, Россия), Nd 1,15%; 4 – травленный по режиму 2 (данная работа, Россия), Nd 1,15%.

Таблица 2. Результаты термоупрочнения кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$, полученные методом предельной диодной накачки

Образец	Изменение усиления по отношению к полированному образцу при мощности диодной накачки 375 Вт, %
Полированный фирмы VLOC, USA, (репер)	0
Тонко шлифованный (данная работа, Россия)	6
Травленный по режиму 1 (данная работа, Россия)	14
Травленный по режиму 2 (данная работа, Россия)	36

до температур, превышающих температуру разложения органических соединений.

Образцы с неорганическими покрытиями, нанесенными по золь–гель-технологии, при испытании по методам термоудара и статического градиента показали повышение термочности до 15% в зависимости от природы, толщины и количества слоев. Адгезия неорганических оксидных пленок, а также их механическая прочность оставались высокими.

4.3. Комбинация методов химического травления и нанесения покрытий

Наибольшего повышения термической прочности кристаллов мы достигли путем комбинирования методик: химического травления и нанесения покрытий по золь–гель-технологии. Так, обработанные по комбинированной технологии лазерные стержни в реальных условиях при накачке линейками мощных диодных лазеров показали более чем 40%-ное увеличение их термической прочности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Никоноров Н.В.* Влияние ионообменной обработки на физико-химические свойства поверхности стекол и волноводов // *Физика и химия стекла.* 1999. Т. 25. № 3. С. 271–308.
2. *Glebov L.B., Kirshin M.Yu., Lerminiaux C., Lunter S.G., Nikonorov H.V., Przhhevuskii A.K., Kharchenko M.V.* Effect of ion exchange on luminescence properties of neodymium in surface layer of glasses // *Proc. SPIE.* 1994. V. 2150. P. 314–318.
3. *Бутаев А.М.* Прочность стекла. Ионнообменное упрочнение. Махачкала., 1997. С. 179–183.
4. *Пух В.П.* Прочность и разрушение стекла. Л.: Наука, 1973. 155 с.
5. *Бартнев Г.М.* Строение и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966. 216 с.
6. *Витман Ф.Ф., Берштейн В.А., Пух В.П.* Прочность стекла. М.: Мир, 1969. С. 7–30.
7. *Proctor B.* // *Phys. Chem. Glass.* 1962. V. 3. № 1. P. 7–27.
8. *Dietzel A.* // *Glastechn. Ber.* 1981. Bd. 54. № 3. S. 49–51.
9. *Ботвинкин О.К., Денисенко О.Н.* // *Стекло и керамика.* 1969. № 4. С. 9–11.
10. *Казаков В.Д.* Достижения в области разработки и усовершенствования способов упрочнения стекла. М.: ВНИИЭСМ, 1973. 72 с.
11. *Day D.E., Rindone G.E.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1962. V. 45. № 10. P. 489–496.
12. *Nordberg M.E., Mochel E.L., Garfinkel H.M., Olcott J.S.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1964. V. 47. № 5. P. 215–219.
13. *Carelles C.M.* // *Glass.* 1987. V. 64. № 5. P. 191–192.
14. *Сильвестрович С.И., Мурашова Г.Е.* // *Докл. АН СССР.* 1980. Т. 255. № 3. С. 678–680.
15. *Игнатъев А.И., Никоноров Н.В., Мочалов И.В., Цыганкова Е.В.* Экспериментальный метод характеристики термической прочности лазерных материалов // *Изв. РАН. Секция физ.* 2007. Т. 71. № 2. С. 166–170.
16. ГОСТ 25535-82. Изделия из стекла. Методы определения термической стойкости.