

Южно-Уральский государственный университет  
Кафедра оптоинформатики

СИНЕЛЬНИКОВА Мария Сергеевна

**СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ЛАЗЕРНЫХ  
КЕРАМИК НА ОСНОВЕ АЛЮМО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА**

Выпускная квалификационная работа бакалавра

Научный руководитель:  
к.ф.-м.н. Пихуля Д.Г.

Челябинск 2018

## **Оглавление**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Введение</b>  | <b>3</b>  |
| <b>1. Лазерная керамика и спектры комбинационного рассеяния. Обзор литературы</b>  | <b>5</b>  |
| 1.1. Лазерная керамика, ее свойства и преимущества   | 5         |
| 1.2. Методы получения лазерных керамик   | 8         |
| 1.3. Алюмо-иттриевый гранат, методы получения порошков на его основе   | 11        |
| <b>2. Спектры комбинационного рассеяния света</b>  | <b>16</b> |
| 2.1. Комбинационное рассеяние света  | 16        |
| 2.2. Спектрограф ИНТЕГРА Спектра   | 17        |
| <b>3. Экспериментальное исследование спектров комбинационного рассеяния света лазерных керамик на основе алюмо-иттриевого граната</b>  | <b>21</b> |
| 3.1. Определение условий наблюдения спектров комбинационного рассеяния света   | 21        |
| 3.2. Сравнение спектров комбинационного рассеяния света лазерной керамики со спектрами комбинационного рассеяния света монокристаллов. | 27        |
| <b>Заключение</b>  | <b>33</b> |
| <b>Список литературы</b>   | <b>34</b> |

## Введение

Твердотельные лазеры повсеместно используются в нашей жизни: в металлообработке, в медицине, для микрообработки в полупроводниковой индустрии, в лазерной химии, нелинейной оптике и многих других областях. Активной средой в твердотельных лазерах обычно являются монокристаллы, представляющий собой однородный кристалл с непрерывной кристаллической решеткой.

В последние годы резко возрос интерес к керамической активной среде. Лазерная керамика имеет не только те же свойства, что и монокристаллы того же состава, но и обладает некоторыми преимуществами, о которых будет сказано позднее. Особенно большой интерес проявляется к получению высокопрозрачных керамик  $Y_2O_3$  (оксид иттрия), а также YAG (алюмо-иттриевый гранат  $Y_3Al_5O_{12}$ ), активированных ионами  $Nd^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ , а также к созданию и исследованию свойств лазеров на их основе.

Лазерная керамика – перспективная, но появившаяся недавно область, и потому являющаяся малоизученной. Анализ литературы показывает, что статьи по спектрам лазерных керамик на основе алюмо-иттриевого граната есть, но их немного, а так как различных керамических материалов большое количество в связи с тем, что они могут быть допированы различными элементами, то исследование спектров комбинационного рассеяния лазерных керамик актуально.

Метод лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света позволяет получать информацию о колебательном спектре вещества. Таким образом, с помощью исследования спектров комбинационного рассеяния света можно судить о качестве лазерных керамик, получать информацию о присутствии примесей и дефектов. Также благодаря изучению спектров комбинационного рассеяния света можно судить о том, какой метод изготовления лазерных керамик лучше использовать и как его можно улучшить.

Тем самым, цель данной работы — получение спектров комбинационного рассеяния лазерных керамик на основе алюмо-иттриевого граната, допированных различными элементами и их дальнейшее сравнение со спектрами монокристаллов.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

1. Определить условия наблюдения спектров комбинационного рассеяния света лазерных керамик на основе алюмо-иттриевого граната, допированных различными ионами.
2. Экспериментально зарегистрировать спектры комбинационного рассеяния света лазерных керамик на основе алюмо-иттриевого граната, допированных гольмием, тулием, иттербием и эрбием.
3. Сравнить спектры комбинационного рассеяния света лазерных керамик на основе алюмо-иттриевого граната, допированных различными ионами со спектрами монокристалла алюмо-иттриевого граната.

## Заключение

Экспериментально получены спектры комбинационного рассеяния света лазерных керамик на основе алюмо-иттриевого граната, допированных различными элементами, а именно: гольмием, тулием, эрбием и иттербием.

Проведено сравнение полученных результатов со спектрами комбинационного рассеяния света монокристалла алюмо-иттриевого граната.

Обнаружено:

- экспериментально зарегистрированные спектры комбинационного рассеяния лазерных керамик на основе алюмо-иттриевого граната не совпадают со спектрами монокристалла алюмо-иттриевого граната
- экспериментально зарегистрированные спектры комбинационного рассеяния лазерных керамик на основе алюмо-иттриевого граната с разными легирующими примесями не совпадают между собой
  - для некоторых линий наблюдается увеличение частоты, а для некоторых – уменьшение
  - некоторые линии комбинационного рассеяния монокристалла отсутствуют на экспериментально зарегистрированных спектрах лазерных керамик.

Причины зарегистрированных различий до конца не ясны, они могут быть связаны как с неоднородностью образцов керамики, так и слабой люминесценцией технологических примесей.

Полученные результаты дают основания для постановки новой задачи, а именно, выяснение природы отличия спектров монокристалла алюмо-иттриевого граната от экспериментально зарегистрированных спектров лазерных керамик на основе алюмо-иттриевого граната, допированных различными ионами.

## Список литературы

1. Coble R.L. Transparent alumina and method of preparation // Patent USA. N 3026210. 1962.
2. Ikesue A., Aung Y.L., Taira T., Kamimura T., Yoshida K., Messing G.L. Progress In Ceramic Lasers // Annu. Rev. Mater. Res. 2006. V. 36. P. 397–429
3. Carnall E., Hatch S.E., Parsons W.F. Optical Studies on Hot-Pressed Polycrystalline CaF<sub>2</sub> with Clean Grain Boundaries // Mater. Sci. Res. 1966. V. 3. P. 165–173.
4. Andersson R.C. Transparent yttria-based ceramics and method for producing same // Patent USA. № 3545987. 1970.
5. Greskovich C., Chernoch J.P. Improved polycrystalline ceramic lasers // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 4495–4502
6. With G., Van Dijk H.J.A. Translucent Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics // Mat. Res. Bull. 1984. V. 19. P. 1669–1674.
7. Sekita M., Haneda H., Shirasaki S., Yanagitani T. Optical spectra of undoped and rare-earth (Pr, Nd, Eu, and Er) doped transparent ceramic Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 3709–4718
8. Ikesue A., Yoshida K. Influence of pore volume on laser performance of Nd:YAG ceramics // J. Mater. Sci. – 1999. – Vol. 34. – P. 1189–1195.
9. Савикин, А. П., & Егоров, А. С. (2011). *Твердотельные лазеры с диодной накачкой на керамике, допированной ионами Nd<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>*.
10. Herring C. Effect of change of scale on sintering phenomena // J. Appl. Phys. 1950. V. 21. P. 301–303
11. Kang S.-J. L. Sintering. Densification, Grain Growth, and Microstructure. Amsterdam: Elsevier, 2005. 265 p.
12. Lange F.F. Sinterability of Agglomerated Powders // J. Am. Ceram. Soc. 1984. V. 67. P. 83–89
13. Peelan J.G.J. Influence of MgO on the Evolution of the Microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Mater. Sci. Res. 1975. V. 10. P. 443–453
14. Ikesue A., Yoshida K., Yamamoto T., Yamaga I. Optical Scattering Centers in Polycrystalline Nd:YAG Laser // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. P. 1517–1522
15. Lupei V., Lupei A., Tiseanu C., Georgescu S., Stoicescu C., Nanau P. High-resolution optical spectroscopy of Nd:YAG: a test for structural and distribution models // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 8–17
16. Rhodes W.H., Trickett E.Q., Sordelet D.J. Key powder characteristics in sintered optical ceramics // Ceram. Trans. 1990. V. 12. P. 677–690
17. Mouzon J. Synthesis of ytterbium-doped yttrium oxide nanoparticles and transparent ceramics. PhD Thesis. Luleå University of Technology. Department of Applied Physics and Mechanical Engineering. Division of Engineering Materials. 2006. 173 p

18. Lu J., Ueda K., Yagi H. Neodymium doped yttrium aluminum garnet (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) nanocrystalline ceramics — a new generation of solid state laser and optical materials // *J. Alloys Comp.* — 2002. — Vol. 341. — P. 220–225.
19. Каминский А. А., Акчурин М. Ш., Гайнутдинов Р. В. Микротвердость и вязкость разрушения лазерных Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> нанокристаллических керамик // *Кристаллография.* — 2005. — Т. 50. — № 5. — С. 935–939.
20. Kaminsky A. A., Kravchenko V. B., Kopylov Y. L. Novel polycrystalline laser material: Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics fabricated by the high-pressure colloidal slip casting (HPCSC) method // *Phys. Stat. Sol. (a).* — 2007. — Vol. 204. — No. 7. — P. 2411–2415.
21. Sanghera J., Shaw B., Kim W. Ceramic Laser Materials // *Proc. SPIE.* — 2011.
22. Asakura R., Isono T., Kurokawa K. Effects of citric acid additive on photoluminescence properties of YAG:Ce<sup>3+</sup> nanoparticles synthesized by glycothermal reaction // *Journal of Luminescence.* — 2007. — Vol. 127. — P. 416–422
23. Нейман А. Я., Ткаченко Е. В., Квичко Л. А. Условия и макромеханализм твердофазного синтеза алюминатов иттрия // *Неорган. химия.* — 1980. — Т. 25. — № 9. — С. 2340–2345.
24. Глушкова В. Б., Егорова О. Н., Кржижановская В. А. Взаимодействие оксидов иттрия и алюминия // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* — 1983. — Т. 19. — № 1. — С. 95–99.
25. Баранова Г. В., Гринберг Е. Е., Жариков Е. В. Гибридный золь-гель метод получения наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната для лазерной керамики // *Стекло и керамика* — 2009. — № 9. — С. 25 – 28.
26. Аксенов, Д. И., Жариков, Е. В., & Файков, П. П. (2015). Получение нанопорошка иттрий-алюминиевого граната как основы прозрачной керамики для лазерной техники. *Успехи В Химии И Химической Технологии.*
27. Messier D. R., Gazza G. E. Synthesis of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> by thermal decomposition of hydrated nitrate // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* — 1972. — Vol. 51. — P. 692–697
28. Kakade M. B., Ramnathan S., Ravindran P. V. Yttrium aluminum garnet powders by nitrate decomposition and nitrate — urea solution combustion reactions — a comparative study // *J. Alloys Comp.* — 2003. — Vol. 350. — P. 123–129
29. Numan M., Caruso J., Hampden-Smith M. J., Kodas T. T. Comparison of solid — state and spray — pyrolysis synthesis of yttrium aluminate powders // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1997. — Vol. 80. — Issue 5. — P. 1231–1238
30. Галахов А. В., Виноградов Л. В., Антипов В. И. Наноструктурированные аэрозольные порошки алюмоиттриевого граната для лазерной поликристаллической керамики // *Перспективные материалы.* — 2009. — № 3. — С. 33–37
31. Inoue M. Glycothermal synthesis of metal oxides // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2004. — Vol. 16. — P. 1291–1303

32. Hosokawa S., Tanaka Y., Iwamoto S., Inoue M. Defect structure of rare earth aluminum garnets obtained by glycothermal method // *J. Alloys Comp.* – 2008. – Vol. 451. – P. 309–313
33. Kasuya R., Isono T., Kuma H. J. Glycothermal synthesis and photoluminescence of YAG:Ce<sup>3+</sup> nanophosphors // *J. Alloys Comp.* – 2006. – Vol. 408–412. – P. 820–823
34. Noda K., Asakura R., Isono T. Glycothermal synthesis and magnetic properties of YIG/YAG nanoparticles // *Solid State Phenomena Journal.* – 2007. – Vol. 124–126. – P. 863–866
35. Asakura R., Isono T., Kurokawa K. Effects of citric acid additive on photoluminescence properties of YAG:Ce<sup>3+</sup> nanoparticles synthesized by glycothermal reaction // *Journal of Luminescence.* – 2007. – Vol. 127. – P. 416–422
36. Gowda G. J. Synthesis of Yttrium Aluminate by the Sol — Gel Process // *Mater. Sci. Lett.* – 1986. – Vol. 5. – No. 1. – P. 1029–1032.
37. Hay R. S. Phase Transformations and Microstructure Evolution in Sol-Gel Derived Yttrium — Aluminum Garnet Films // *J. Material Res.* – 1993. – Vol. 8. – Issue 3. – P. 578–604.
38. Pereira P. F., Caiu J. M. Microwave synthesis of YAG : Eu by sol-gel methodology // *Journal of Luminescence.* – 2007. – Vol. 126. N 2. – P. 378–382
39. Sim S. M., Keller K. A., Mah T. L. Phase formation in yttrium aluminum garnet powders synthesized by chemical methods // *J. Mat. Sci.* – 2000. – Vol. 35. – No. 3. – P. 713–717
40. Han K. R., Ko H. J., Lim C. S. A Simple Way to Synthesize Yttrium Aluminum Garnet by Dissolving Yttria Powder in Alumina Sol // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1999. – Vol. 82. – Issue 6. – P. 1598–1600
41. Sun Zhi hong, Yu an Duoro ng, Li Haoqi ang. Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) by a new sol-gel method // *J. Alloys Comp.* – 2004. – Vol. 379. – P. L1–L3.
42. Heiko P., Kaps H., Gl e i c h T. Vapour Phase of Nanocrystalline in-situ YAG: Ce // *Solid State Phenomena Journal.* – 2007. – Vol. 128. – P. 7–12.
43. Cai J i n g . Preparation and characterization of cerium doped YAG nanoparticles // Thesis Master of Science. Athens, Georgia (USA). – 2002. – P. 1–49.
44. Rabinovitch Y., Karolak F., Bogicevic C. Preparation of transparent ceramics of YAG doped by lanthanides // Patent WO2005100281 (A1) (France). – 2005.
45. Raman C.V., Krishnan K.S. // *Nature.* 1928. Vol. 121. P. 510. 2.
46. Ландсберг Г.С., Мандельштам Л.И. // *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва.* 1928. Т. 60. С. 355.
47. Суцинский М.М. Вынужденное комбинационное рассеяние света. М.: Наука, 1985. 173 с.
48. J.P., Hurrell; S.P., Porto; L.F., Chang; S.S., Mitra; R.P., B. (1964). Optical Phonons of Yttrium Aluminium Garnet. *Physical Review*, 173.