УДК 54.544.032; 535.012.2; 535.016

ОСОБЕННОСТИ ТРАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛА ФТОРИДА ИТТРИЯ-ЛИТИЯ В РАСТВОРАХ HNO_3

© 2007 г. **А. И. Игнатьев***; **Н. В. Никоноров***, доктор физ.-мат. наук; **И. В. Мочалов***, доктор хим. наук; **В. М. Рейтеров****, канд. хим. наук; **Е. В. Цыганкова***

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

** НИТИОМ ВНЦ "ГОИ им. С.И. Вавилова", Санкт-Петербург

E-mail: Ignatiev@oi.ifmo.ru

Исследована кинетика травления кристалла $LiYF_4:Nd^{3+}$ в растворах HNO_3 при различных концентрациях травителя и температурах. Определены скорости травления кристалла по трем основным кристаллографическим направлениям. Полученные данные позволяют оптимизировать и управлять технологическим процессом травления, повышающего механическую прочность и термостойкость кристаллов $LiYF_4:Nd^{3+}$.

Коды OCIS: 140.3070, 140.3380, 140.3500.

Поступила в редакцию 10.05.2007.

1. Введение

При разработке и использовании современных мощных твердотельных лазерных систем одними из наиболее широко используемых являются кристаллы $LiYF_4:Nd^{3+}$ [1–3]. Они обладают эффективными спектрально-люминесцентными свойствами, в частности, достаточно большим поперечным сечением стимулированного излучения, временем жизни метастабильного уровня и узкой полушириной линии люминесценции, что в сочетании с их высокой теплопроводностью обеспечивает получение мощного лазерного излучения. Однако эти кристаллы (также как и кристаллы других фторидов) обладают сравнительно низкой механической прочность и термостойкостью, поэтому задача улучшения этих характеристик является актуальной и значимой для современной техники мощных твердотельных лазеров.

Известно, что одним из эффективных способов увеличения механической и термической прочности кристаллов и стекол является метод химического травления поверхности [4–8]. Сущность метода сводится к уменьшению путем стравливания количества и глубины микротрещин в приповерхностном слое конечной толщины, возникающих в процессе оптической обработки материала. Такая технология не только убирает микротрещины, являющиеся зародышами для дальнейшего растрескивания материала в процессе его эксплуатации, но и уменьшает локальные напряжения в поверхностном слое оптического элемента, что приводит к общему повышению его оптической однородности. Толщина стравливаемого слоя регулируется выбором состава химического травильного агента, временем и температурой проведения процесса травления. Цель настоящей работы заключалась в исследовании кинетики травления и изменения состояния поверхности лазерного фторидного кристалла $LiYF_4:Nd^{3+}$ в зависимости от температуры и концентрации травителя.

2. Технологическая часть

2.1. Образцы

Для экспериментов использовались прямоугольные образцы кристалла $LiYF_4:Nd^{3+}$, ориентированные по главным кристаллографическим осям *a*, *b* и *c*. Для тетрагонального кристалла $LiYF_4:Nd^{3+}$ (пространственная группа C_{4h}^6) эти оси совпадают с главными осями оптической индикатрисы. Линейные размеры образцов по направлениям *a*, *c* и *b* соответственно составляли 9, 5 и 6 мм, т. е. самая длинная сторона параллелепипеда в образцах была ориентирована перпендикулярно оптической оси кристалла. Геометрические размеры каждого образца измеряли до и после химического травления микрометром (инструментальная погрешность измерения ± 0,01 мм). Измерение веса проводилось на аналитических весах Ohaus (точность взвешивания ± 0,0001 г).

Кристаллы, из которых изготавливались образцы, были выращены методом Бриджмана–Стокбаргера. Образцы кристаллов прошли обычную шлифовку и полировку.

2.2. Химическое травление

Процесс химического травления образцов лазерного кристалла $LiYF_4:Nd^{3+}$ проводился в растворах HNO_3 с концентрациями 0,1*N*, 2*N*, 4*N* и 6*N*. Кине-

тика травления исследовалась для следующих температур: $T_1 = 70$, $T_2 = 50$ и $T_3 = (20–25)$ °C (комнатная температура).

Анализ результатов химического травления поверхности образцов кристаллов $LiYF_4:Nd^{3+}$ осуществлялся визуально с помощью поляризационного микроскопа Leica-DM, оснащенного цифровой CCD камерой, подключенной к компьютеру, с использованием программного обеспечения микроскопа Leica-QWin. Поверхности кристалла в соответствии с тремя осями *a*, *b* и *c* для каждого образца фотографировались при увеличении $10^{\times}$ и $40^{\times}$ как перед химическим травлением, так и в процессе эксперимента для последующего анализа изменения состояния поверхности.

3. Результаты и обсуждение

В настоящей работе было проведено определение зависимости толщины стравленного слоя кристалла по трем направлениям *a*, *b* и *c* от времени травления в растворах азотной кислоты для концентраций растворов 0,1*N*, 2*N*, 4*N*, 6*N*. Для концентрации 4N эксперименты проводились при трех температурах растворов 25, 50 и 70 °C. По полученным графикам зависимостей в линейном приближении были вычислены скорости процесса травления (V_b *и* V_c – скорости травления по направлениям *b* и *c* соответственно).

На рис. 1 показано проявление анизотропии процесса травления. В результате травления поперечное сечение образца из изначально квадратного преобразовывалось в прямоугольное. Анизотропию травления кристаллов $LiYF_4:Nd^{3+}$ особенно необходимо учитывать при травлении активных лазерных элементов, имеющих цилиндрическую форму. В этом случае круглое сечение цилиндрического стержня преобразовывается в эллиптическое.

Результаты травления в 4*N*-растворе азотной кислоты при $T = 70$ °C приведены на рис. 2. Следует заметить, что хотя кинетические кривые травления вдоль кристаллографических направлений *a* и *b* различаются между собой, но разница не превосходит инструментальной погрешности измерений, что было вполне предсказуемо в силу тетрагональной симметрии этого кристалла. Поэтому далее мы будем приводить данные только для кристаллографических направлений *b* и *c*.

Было установлено, что зависимость скорости травления кристаллов $LiYF_4:Nd^{3+}$ от концентрации растворов азотной кислоты носит немонотонный характер (рис. 3). При изменении концентрации от 0,1*N* до 4*N* скорость травления по всем направлениям возрастает. Наибольшая скорость травления

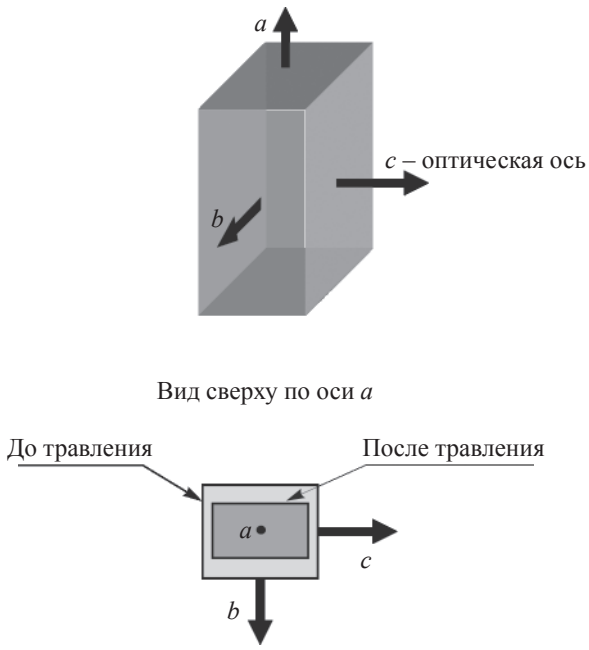


Рис. 1. Изменение геометрии образца после травления. Схема демонстрирует различие в скоростях травления по направлениям *b* и *c* ($V_b > V_c$).

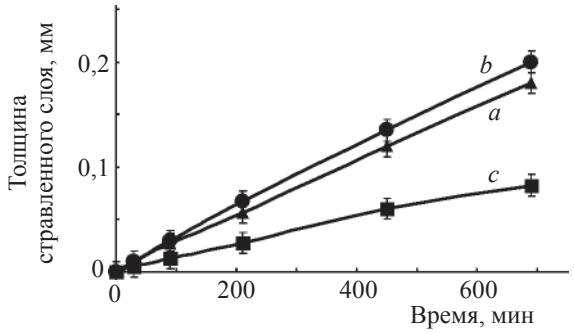


Рис. 2. Зависимости толщины стравленного слоя по направлениям *a*, *b* и *c* от времени травления при $T = 70$ °C в 4*N*-растворе HNO_3.

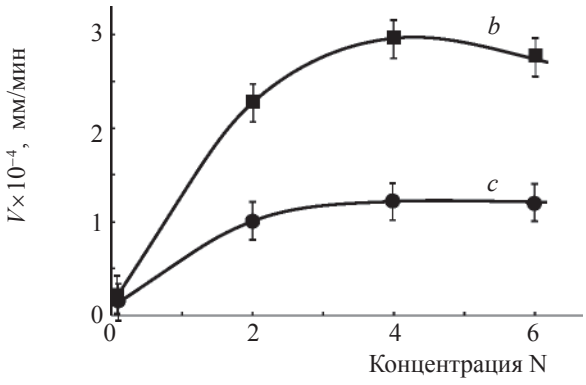


Рис. 3. Зависимости скорости травления по кристаллографическим направлениям *b* и *c* от концентрации HNO_3 при $T = 70$ °C.

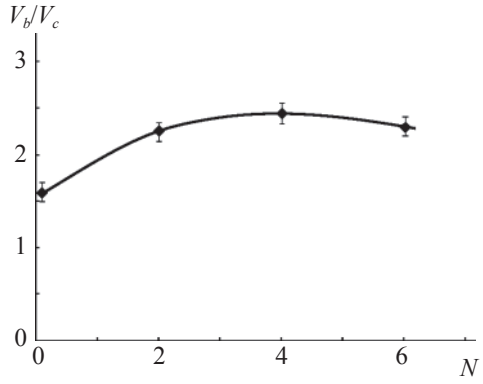


Рис. 4. Зависимость отношения скоростей травления вдоль кристаллографических направлений *b* и *c* (V_b/V_c) от концентрации раствора азотной кислоты при $T = 70$ °C.

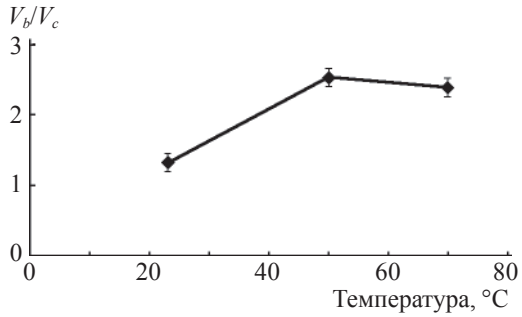


Рис. 5. Зависимость отношения скоростей травления вдоль кристаллографических направлений *b* и *c* (V_b/V_c) от температуры при одинаковой концентрации раствора азотной кислоты (4*N*).

наблюдалась при концентрации азотной кислоты 4*N* для направления вдоль кристаллографической оси *b* и составляла 3×10^{-4} мм/мин. Дальнейшее увеличение концентрации практически не изменяло скорости процесса, так как, по-видимому, не приводило к дальнейшему увеличению активности раствора азотной кислоты. При этом отношение скоростей травления вдоль кристаллографических направлений *b* и *c* (V_b/V_c) также изменялось с изменением концентрации кислоты и достигало своего максимального значения при концентрации 4*N*, составляя 2,45, и минимального 1,55 при 0,1N (рис. 4).

На рис. 5 представлена зависимость отношения скоростей травления вдоль кристаллографических направлений *b* и *c* (V_b/V_c) от температуры при одинаковой концентрации раствора азотной кислоты (4*N*). Из графика видно, что значение отношения скоростей травления (V_b/V_c) возрастает в интервале от 20 до 50 °C и практически не изменяется при дальнейшем увеличении температуры.

На рис. 6 представлены микрофотографии поверхности кристалла $LiYF_4:Nd^{3+}$ вдоль кристаллографических направлений *b* и *c*, сделанные после травления в зависимости от концентрации при одинаковой температуре и глубине травления. Наблюдалось существенное различие в картинах травления по направлениям *b* и *c*. Характер картин травления при концентрациях 0,1*N*, 2*N* резко отличается от такового при более высоких концентрациях, что свидетельствует о различных механизмах травления. Кроме того, следует отметить, что с увеличением концентрации (4*N*, 6*N*) происходит укрупнение микрорельефа поверхности вдоль кристаллографического направления *b*, однако характер картины травления не изменяется. Вместе с тем аналогичного укрупнения микрорельефа вдоль кристаллогра-

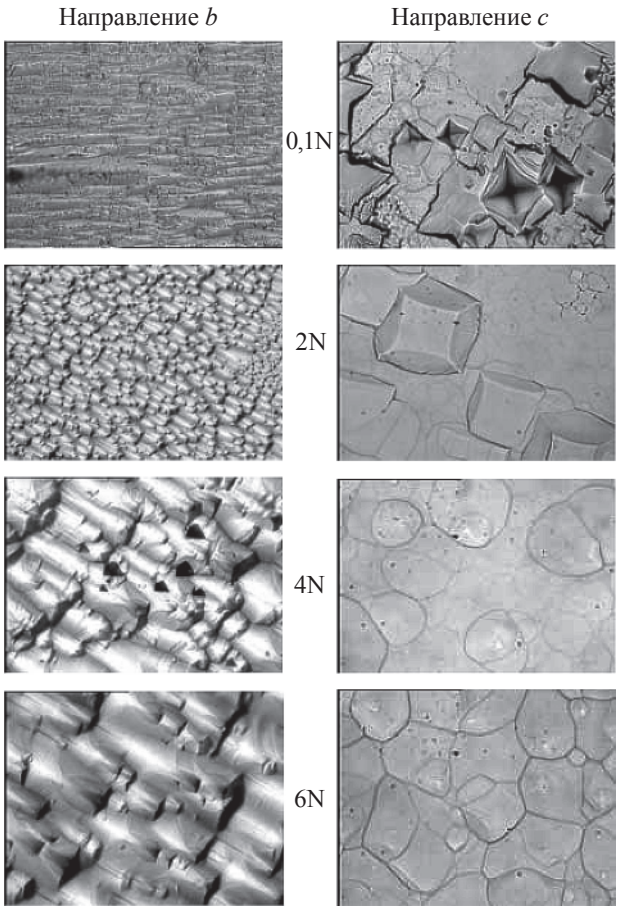


Рис. 6. Картины после травления поверхности кристалла вдоль кристаллографических направлений *b* и *c* в растворах HNO_3 при толщине стравленного слоя ≈ 50 мкм вдоль кристаллографического направления *b*. Концентрации кислоты (в грамм-эквивалентах на литр) указаны под изображениями. $T = 70$ °C. Увеличение 40 крат. Характер травления вдоль кристаллографического направления *a* подобен характеру травления вдоль направления *b*.

фического направления *c* при увеличении концентрации не наблюдается.

4. Заключение

Исследована кинетика травления кристалла $LiYF_4:Nd^{3+}$ в растворах HNO_3 при различных концентрациях и температурах. Обнаружено, что скорости травления вдоль трех главных кристаллографических осей кристалла *a*, *b* и *c* различны и составляют соответственно для концентрации 4N и $T = 70$ °C: $2{,}7\times10^{-5}$, $2{,}9\times10^{-5}$ и $1{,}21\times10^{-5}$ мм/мин. Анизотропия скоростей травления вдоль разных кристаллографических направлений при травлении цилиндрических лазерных элементов кристалла $LiYF_4:Nd^{3+}$ в растворах азотной кислоты приводит к нарушению исходного кругового сечения и образованию эллиптичности активного элемента. Данное исследование показало, что для минимизации эллиптичности кристаллов $LiYF_4:Nd^{3+}$ травление следует проводить в разбавленных растворах при температурах, близких к комнатной (< 50 °C). Кроме того, помимо различий в кинетике травления обнаружен также разный характер картины травления вдоль кристаллографических направлений *b* и *c*. В частности, при травлении кристалла вдоль оси *b* это проявляется в укрупнении микрорельефа, в то время как при травлении кристалла вдоль оси *c* характер картины травления практически не меняется. Полученные данные позволяют оптимизировать технологический процесс травления для улучшения термостойкости и механических характеристик кристаллов $LiYF_4:Nd^{3+}$.

Работа выполнена в рамках реализации инновационного образовательного проекта “Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий” в Санкт-Петербургском государственном университете информационных технологий, механики и оптики.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Stoneman R.S., Lynn J.G., Esterowitz L.* Direct upper-state pumping of the 2,8 μm Er^{3+}:YLF laser // IEEE J. of Quant. El. 1992. V. 28. P. 1041–1045.

2. *Jensen T., Diening A., Huber G., Chai B.H.T.* Investigation of diode-pumped 2,8 μm Er:$LiYF_4$ lasers with various doping levels // Opt. Lett. 1996. V. 21. P. 585–587.

3. *Dergachev A., Moulton P.F.* High-power, high-energy diode-pumped Tm:YLF-Ho:YLF-ZGP laser system // OSA Trends in Optic and Photonics. 2003. V. 83. Advanced Solid-state Photonics. P. 137–141.

4. *Пух В.П.* Прочность и разрушение стекла. Л.: Наука, 1973. 155 с.

5. *Бартенев 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. P. 49–51.