

# Активные лазерные среды на основе кристаллов фианитов

Ю.К.Воронько, Е.Е.Ломонова, В.В.Осико, А.А.Соболь, С.Н.Ушаков, В.Е.Шукшин

*Исследованы спектральные и генерационные характеристики ионов  $Yb^{3+}$  в кристаллах диоксида циркония со стабилизированной кубической структурой (фианиты). Установлено, что спектры поглощения и люминесценции  $Yb^{3+}$  в этих кристаллах характеризуются значительным неоднородным уширением. Изучена природа этого уширения и предложена модель оптических центров, согласующаяся с наблюдаемыми в эксперименте особенностями неоднородно уширенных спектров  $Yb^{3+}$  в кубическом кристалле диоксида циркония. Показана возможность и перспективность использования фианитов в твердотельных лазерах. Получена и исследована генерация на ионах  $Yb^{3+}$  с диодной накачкой в этих кристаллах.*

**Ключевые слова:** твердотельные лазеры, фианиты, спектроскопия.

## 1. Введение

В настоящее время актуальной задачей лазерной физики является создание перестраиваемых по частоте фемтосекундных лазеров с лазерной диодной накачкой. В рамках этой задачи ведется поиск новых лазерных сред, обладающих подходящими спектральными характеристиками для получения УКИ и перестройки длины волны лазерного излучения.

Кристаллы на основе диоксида циркония обладают рядом уникальных свойств, способствующих их использованию в различных областях техники. Эти материалы характеризуются уникальным сочетанием физических и химических свойств – высокими механическими характеристиками (износоустойчивость, высокая прочность) и стойкостью к воздействию большинства химических реагентов, ионизирующих излучений и высоких температур. В последние годы число работ, посвященных свойствам, кристаллической структуре и специальным применениям материалов на основе диоксида циркония, достигает нескольких десятков публикаций в год.

Отличительной особенностью этих материалов является то, что наиболее интересные кристаллы кубической структуры могут существовать при комнатной температуре только при условии стабилизации их оксидами CaO, MgO,  $Y_2O_3$  и рядом редкоземельных оксидов. Структура  $ZrO_2$  такова, что при синтезе из расплавов нестабилизированный диоксид циркония при охлаждении испытывает два полиморфных перехода, один из которых – тетрагональный → моноклинный – происходит с существенным изменением объема, что приводит к разрушению монокристаллов.

Ю.К.Воронько, Е.Е.Ломонова, В.В.Осико, А.А.Соболь, С.Н.Ушаков, В.Е.Шукшин. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: osiko@lst.gpi.ru, lomonova@lst.gpi.ru, ushakov@lst.gpi.ru

Поступила в редакцию 3 апреля 2006 г.

Пригодные для лазеров прозрачные кристаллы диоксида циркония с кубической структурой (фианиты) могут быть получены при определенных концентрациях стабилизирующего оксида. Так, для фианитов в качестве стабилизатора часто применяется оксид иттрия, молярная концентрация которого может составлять 10% – 33% (здесь и далее речь идет о молярной концентрации).

Таким образом, в лазерной технике могут использоваться только активированные кристаллы с кубической структурой и химическим составом  $ZrO_2 - (10\% - 20\%) Y_2O_3$  ( $TR_2O_3$ ). При таком составе в силу гетеровалентности замещения ионов  $Zr^{4+}$  ионами  $Y^{3+}$  на каждые два введенных иона  $Y^{3+}$  в кристалле образуется одна кислородная вакансия. Наличие вакансий в кристалле стабилизированного диоксида циркония приводит к разупорядочению кристаллической решетки и, как следствие, к существенному неоднородному уширению спектральных линий активирующих ионов. Структурно разупорядоченные кристаллы, обладающие широкими неоднородно уширенными спектрами поглощения и люминесценции ионов-активаторов, имеют ряд преимуществ по сравнению с монокристаллами с регулярной кристаллической решеткой, а именно:

- возможность перестройки частоты генерации в пределах неоднородно уширенной полосы люминесценции, ширина которой может достигать десятков нанометров;
- возможность получения УКИ;
- лучшие теплофизические и механические характеристики по сравнению с промышленными лазерными стеклами;
- высокая устойчивость по отношению к внешним воздействиям, а также к температурному дрейфу длины волны накачки;
- допускают широкий выбор активирующих ионов.

Спектроскопические особенности и генерационные возможности кристаллов фианитов, активированных редкоземельными ионами ( $TR^{3+}$ ), изучены недостаточно. Известно, что спектроскопические характеристики ионов-активаторов в диэлектрических лазерных кристал-

лах существенным образом зависят от состава и структуры координирующего окружения этих ионов.

В любом кристалле существует набор оптических центров, состав, локальная симметрия и относительная концентрация которых зависят от природы кристалла, общей концентрации активатора, технологии роста, отжига и др. В кристаллах стабилизированного диоксида циркония лазерного качества (с концентрацией  $Y_2O_3$  10 % – 20 %) распределение оптических центров  $TR^{3+}$  будет определяться в первую очередь концентрацией стабилизирующих ионов ( $Y^{3+}$ ) и вакансий кислорода.

Для изучения спектроскопии активирующих ионов и оценки возможностей кристаллов  $ZrO_2 - Y_2O_3$  как лазерной матрицы в качестве активного иона был выбран ион  $Yb^{3+}$ , обладающий рядом преимуществ по сравнению с ионами других редкоземельных элементов. К числу этих преимуществ относятся:

- простая схема электронных уровней, исключаящая эффекты кросс-релаксации, ап-конверсии и поглощения из возбужденного состояния;

- малый стоксов сдвиг (что особенно актуально при активации разупорядоченных кристаллов, теплофизические свойства которых уступают таковым для упорядоченных сред);

- возможность накачки широко используемыми диодами на основе  $InGaAs$  или  $InAlGaAs$ , связанная с тем, что полоса поглощения иона  $Yb^{3+}$  находится в спектральном диапазоне 930–980 нм, совпадающем с диапазоном излучения указанных диодов [1].

## 2. Кристаллическая структура и физические свойства фианитов

В 1971 г. в Физическом институте АН СССР были получены монокристаллы кубических твердых растворов на основе диоксида циркония  $ZrO_2 - Y_2O_3$ . Исследования физических свойств этих монокристаллов [2] представляют большой интерес, поскольку в них сочетаются высокая твердость и хорошие оптические характеристики: изотропность и большая область прозрачности с возможностью легирования в широких пределах концентраций разнообразными примесями. Эти кристаллы названы фианитами в честь института (ФИАН), где они были впервые получены и всесторонне исследованы.

Кристаллы фианитов с кубической симметрией являются изотропными, обладают высокой лучевой и химической стойкостью, высокой теплопроводностью, характеризуются оптической прозрачностью в протяженной области спектра от 250 до 7500 нм и могут быть легированы в широких пределах концентраций редкоземельными активаторами в трех- и четырехвалентном состоянии, элементами группы железа (V, Cr, Mn) и другими переходными элементами. Фианиты выращиваются в значительных количествах (десятки килограммов) за один технологический цикл.

Спектроскопические свойства кристаллов стабилизированного диоксида циркония, активированного редкоземельными ионами, существенно отличаются от таковых для многих лазерных материалов с упорядоченной структурой (например, лазерных кристаллов YAG). Эти кристаллы обладают оптическими свойствами, сходными со свойствами других разупорядоченных сред.

Поскольку для получения монокристаллов высокого оптического качества, не подверженных фазовым пере-

ходам, концентрация стабилизирующих трехвалентных оксидов лежит в пределах 10 % – 33 %, любые лазерные кристаллы на основе  $ZrO_2$  изначально имеют высокую концентрацию кислородных вакансий, которые вызывают локальные деформации кристаллической решетки. Вследствие этого активаторные ионы в кристаллической решетке имеют разное окружение, что приводит к заметным различиям в их индивидуальных оптических спектрах и уширению суммарных. Разупорядочение структуры и, следовательно, неоднородное уширение увеличиваются за счет искажения более далеких координационных сфер. Наличие широких полос поглощения и люминесценции в активированных кристаллах фианитов позволяет использовать все преимущества разупорядоченных кристаллов.

Технология роста фианитов, описание их кристаллической структуры, фазовых превращений, механических, оптических и других свойств приведено в монографиях [3–5].

## 3. Структура и состав координационных сфер ионов, стабилизирующих фианиты

В [6] приводятся данные о структуре и составе окружения примесных ионов в кристаллах фианитов. Как уже указывалось, стабилизация кубической фазы диоксида циркония осуществляется замещением ионов  $Zr^{4+}$  ионами  $Y^{3+}$ . При этом структура и состав окружения примесных ионов  $Y^{3+}$  либо  $TR^{3+}$  определяются в основном следующими факторами. Поскольку ион иттрия, замещающий  $Zr^{4+}$ , и кислородная вакансия представляют собой точечные дефекты с эффективными зарядами  $-1$  и  $+2$  соответственно, их кулоновское взаимодействие предполагает расположение вакансий преимущественно в первой координационной сфере по кислороду (положение NN (nearest neighbor) иона  $Y^{3+}(TR^{3+})$ ). С другой стороны, ион  $Zr^{4+}$  с малым радиусом стремится к семикратной координации, как это имеет место в стабильной моноклинной фазе диоксида циркония. Поэтому ион циркония стремится иметь вакансию в своем ближайшем окружении, оставляя для иона  $Y^{3+}$  восьмикратную кислородную координацию. Тогда по отношению к  $Y^{3+}$  кислородная вакансия находится во второй координационной сфере (положение NNN (next nearest neighbor)). Эти два фактора, действующие в противоположных направлениях, являются решающими в распределении ионов стабилизатора. На данное распределение также может влиять целый ряд факторов второго порядка: ассоциация вакансий ионов стабилизатора, возможность образования кластеров примесных ионов и др.

В настоящее время отсутствует единое мнение относительно окружения ионов  $Y^{3+}$  ( $TR^{3+}$ ) в кристаллах  $ZrO_2 - Y_2O_3$  при концентрации  $Y_2O_3$  11 % – 18 %. Авторы [7], используя методы нейтрографии для исследования указанных кристаллов, пришли к заключению, что  $Y^{3+}$  находится в положении NN относительно вакансии, в то время как авторы работы [8] при исследованиях, в частности методом EXAFS, полагали, что  $Y^{3+}$  находится в положении NNN относительно вакансий. Теоретические расчеты структуры кубического стабилизированного оксида циркония [9] показывают, что для ионов  $Y^{3+}$  предпочтительнее расположение вакансий во второй координационной сфере. Расположение вакансий и вероятная координация ионов  $Zr^{4+}$ ,  $Y^{3+}$  и  $R^{3+}$  в кри-

сталлах стабилизированного диоксида циркония также приводятся в работе [9].

В [10] показано, что механизм компенсации несоответствия радиусов катиона решетки и примесного иона, а следовательно и распределения вакансий кислорода, в значительной степени специфичен для различных  $TR^{3+}$ . Переходя к особенностям структуры и состава соответствующих оптических центров, можно констатировать следующее: если ион стабилизатора (активатора) имеет кислородную вакансию в первой координационной сфере (в положении NN), то он находится в центре семивершинника в поле с тригональной симметрией. При взаимодействии этого иона с ионами следующих координационных сфер возникает множество оптических центров со структурой и кристаллическими полями, слабо отличающимися от базовых, что приводит к уширению спектральных линий центров люминесценции первой базовой конфигурации.

Если кислородная вакансия не находится в ближайшей координационной сфере  $Y^{3+}$  ( $TR^{3+}$ ), то примесный ион расположен в центре восьмивершинника и его кристаллическое поле должно иметь кубическую (или тетрагональную) симметрию. В отсутствие вакансий кислорода во второй (NNN) координационной сфере, что должно иметь место при малых концентрациях активатора ( $Y^{3+}$ ,  $TR^{3+}$ ), симметрия центра соответствует кубической. При наличии кислородных вакансий в этой координационной сфере кубическое поле иона  $Y^{3+}$  ( $TR^{3+}$ ) сильно искажено и его симметрия существенно понижается. Учет взаимодействия с более далекими сферами приводит к дальнейшим вариациям кристаллических полей  $Y^{3+}$  ( $TR^{3+}$ ), а значит, к уширению спектральных линий.

#### 4. Изучение структуры фианитов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

Новые методики исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС), в том числе и высокотемпературные, были разработаны группой сотрудников ИОФ РАН. Они применялись для исследования структурных превращений в кристаллах твердых растворов на основе диоксида циркония. Исследовались фианиты с разными стабилизирующими оксидами в широких пределах концентраций и температур [11–19].

С помощью метода КРС были определены симметрия, строение и фазовый состав монокристаллов кубических твердых растворов  $ZrO_2 - Y_2O_3$  (8%–33%). Разупорядоченность структуры твердых растворов на основе диоксида циркония вызвана, как уже говорилось, наличием двух типов катионов с разной валентностью:  $Zr^{4+}$  и  $Y^{3+}$  ( $TR^{3+}$ ). Замещение  $Zr^{4+}$  на  $TR^{3+}$  приводит к образованию кислородных вакансий. Поэтому часть катионов, имевших в решетке типа флюорита восьмерное окружение в виде куба, окажется в координации со структурой семи- и шестивершинников. С точки зрения кристаллохимии обычно рассматривают два типа шестивершинников и исключают возможность существования координаций меньше шести для катионов  $Zr^{4+}$  и  $TR^{3+}$ . Концентрации восьми-, семи- и шестивершинников будут зависеть от концентраций  $TR_2O_3$ -примеси и могут быть рассчитаны, исходя из нескольких вариантов распределения кислородных вакансий по узлам анионной подрешетки.

Экспериментальные данные [19] и расчеты позволяют объяснить наблюдаемые закономерности в изменении структуры твердых растворов  $ZrO_2 - Y_2O_3$  при концентрации  $Y_2O_3$  8%–33%. Можно выделить три области концентраций  $Y_2O_3$ , которые соответствуют определенному строению рассматриваемых твердых растворов.

В области концентраций  $Y_2O_3$  вблизи нижней границы стабилизации кубической фазы (8%–10%) независимо от характера распределения вакансий в решетке преобладают восьмивершинники, а некоторая доля семивершинников формирует дефектные кластеры, которые приводят к нарушению трансляционной симметрии, что отражается на виде спектров КРС.

Наиболее интересной является область твердых растворов с концентрацией оксида иттрия 15%–20%. В этом интервале концентраций наблюдается сужение линий на рентгенодифрактограммах, а спектр КРС из широкого, свойственного дефектному флюориту, трансформируется при отжиге образцов в линейчатый спектр, интенсивность которого максимальна, а ширины линий минимальны для кристаллов состава  $ZrO_2 - 20\% Y_2O_3$ . При концентрациях  $TR_2O_3$  15%–20% доминирующими являются восьми- и семивершинники. Это позволяет предположить существование при таких концентрациях структуры с упорядоченным расположением восьми- и семивершинников. С другой стороны, сравнительно большая ширина линий спектра свидетельствует о том, что он не соответствует стехиометрическому соединению определенного состава, а отражает лишь процесс частичного упорядочения восьми- и семивершинников в решетке, производной от решетки флюорита.

В твердых растворах  $ZrO_2 - Eu_2O_3$  увеличение концентрации выше 20% приводило к дальнейшему упорядочению и образованию структуры пирохлора. Образование пирохлора связано с упорядочением восьми- и шестивершинников при отсутствии в решетке семивершинников [8]. На основе проведенных исследований спектр образцов  $ZrO_2 - 33\% Eu_2O_3$  однозначно идентифицирован как спектр пирохлора. При этом вид спектра зависел от температуры и времени отжига. Такое изменение характерно для фазового перехода беспорядок–порядок. В [14] зарегистрировано существование твердых растворов со структурой разупорядоченного пирохлора состава  $ZrO_2 - (15\% - 20\%) Eu_2O_3$ .

Для кристалла состава  $ZrO_2 - 33\% Y_2O_3$  такой эффект упорядочения отсутствует. В твердых растворах  $ZrO_2 - Y_2O_3$  увеличение концентрации  $Y_2O_3$  в интервале 20%–33.3% приводит к полному конфигурационному разупорядочению, что объясняется характером концентрационного поведения структурных элементов в области концентраций примеси 20%–33%.

#### 5. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства фианитов

Спектроскопические свойства и возможности получения индуцированного излучения на кристаллах стабилизированного диоксида циркония, активированного редкоземельными ионами, изучены мало. Сведения о спектроскопических характеристиках  $TR^{3+}$  ( $Eu^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ), а также  $Cr^{3+}$  и других переходных элементов в фианитах приведены в [4, 20–26]. При изучении кристаллов твердых растворов на основе  $ZrO_2$  с примесями было замечено, что оптические свойства этих кристаллов чув-

ствительны к окислительно-восстановительным условиям отжига. Во всех работах, посвященных спектроскопии, отмечается, что спектры люминесценции различных активаторов в кристаллах диоксида циркония имеют широкий неоднородно уширенный контур.

В [27] исследованы спектры поглощения кристаллов  $ZrO_2 - Er_2O_3 - Y_2O_3$  для различных концентраций ионов  $Er^{3+}$ , измеренных при температуре жидкого гелия. Было установлено, что они состоят из 12 отдельных групп линий в спектральной области от 30000 до 4000  $cm^{-1}$ . Было показано, что спектры поглощения значительно меняются при изменении концентрации  $Y_2O_3$ , что связано с изменениями в окружении иона  $Er^{3+}$ . Линии поглощения, которые относительно интенсивны при низких концентрациях  $Y_2O_3$ , можно отнести к спектроскопическим центрам, которые не имеют вакансий кислорода в ближайшей координационной сфере. Линии, интенсивные при высоких концентрациях иттрия, относятся к центрам, у которых имеются вакансии кислорода. Полученные линии поглощения иона  $Er^{3+}$  в кристалле  $ZrO_2 - Y_2O_3$  значительно шире линий редкоземельных ионов в других матрицах.

В [23, 25] проведены исследования спектроскопических свойств ионов  $Eu^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2$  тетрагональной и кубической модификаций. С помощью метода поляризованной люминесценции иона  $Eu^{3+}$  при селективном лазерном возбуждении изучены закономерности формирования окружения этого иона в твердых растворах  $ZrO_2 - Eu_2O_3$ , определена деформация локального окружения вследствие кубо-тетрагонального фазового превращения. Было показано, что симметрия окружения катионных узлов формируется в результате слабого тетрагонального и ромбического искажений первоначального кубического окружения. В работе [23] исследованы кристаллы  $ZrO_2$  с одновременной стабилизацией  $Y_2O_3$  и  $Eu_2O_3$ ; ион  $Eu^{3+}$  являлся также и активатором. В твердых растворах  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3$  с тетрагональной структурой выделены четыре типа активаторных центров  $Eu^{3+}$ . Показано, что спектры люминесценции  $Eu^{3+}$  могут быть использованы для исследования фазового состава, образования дефектов структуры и фазовых превращений в частично стабилизированных кристаллах диоксида циркония.

В [4, 5] описаны спектроскопические и генерационные свойства кристаллов  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Nd_2O_3$ . Генерация ионов  $Nd^{3+}$  возбуждалась в эллиптическом осветителе с импульсной ксеноновой лампой. Генерация зафиксирована на длине волны 1.0609 мкм. Кроме  $Nd^{3+}$ , лазерная генерация получена также на ионах  $Ho^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2 - Er_2O_3 - Ho_2O_3$  и  $ZrO_2 - Er_2O_3 - Tm_2O_3$ . В этих твердых растворах  $Er_2O_3$  был одновременно стабилизатором кубической структуры и сенсбилизатором  $Ho^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ . Длина волны генерации  $Ho^{3+}$  составила 2.115 мкм, а  $Tm^{3+}$  – 1.896 мкм.

Исследования спектроскопических свойств кристаллов диоксида циркония с различными стабилизаторами и активаторами показали, что эти кристаллы благодаря своим широким неоднородно уширенным спектрам люминесценции могут найти применение в перестраиваемых лазерах. Значительный интерес может представлять использование в качестве активатора иона  $Yb^{3+}$ , поскольку он обладает рядом важных спектроскопических особенностей.

## 6. Спектры поглощения фианитов $ZrO_2 - Yb_2O_3 - Y_2O_3$

В [1] были исследованы монокристаллы состава  $ZrO_2 - 6\% Yb_2O_3$ ,  $ZrO_2 - 12\% Yb_2O_3$ ,  $ZrO_2 - 20\% Yb_2O_3$ ,  $ZrO_2 - 0.3\% Yb_2O_3 - 12\% Y_2O_3$  и  $ZrO_2 - 4\% Yb_2O_3 - 10\% Y_2O_3$ . Кристаллы первых трех составов имели невысокую оптическую однородность, поэтому в настоящей работе подробно исследованы только образцы, содержащие одновременно оксиды  $Yb_2O_3$  и  $Y_2O_3$ .

Для проведения исследований использовались образцы в виде плоскопараллельных пластин. Для исключения эффекта экстинкции спектры люминесценции были сняты на тонких (около 100 мкм) пластинах. Спектры поглощения и люминесценции ионов  $Yb^{3+}$  регистрировали при комнатной и азотной температурах. Люминесценция возбуждалась лазерным диодом с длиной волны излучения 970–975 нм, а также перестраиваемым лазером на центрах окраски.

На рис. 1 и 2 приведены спектры поглощения образцов  $ZrO_2 - 0.3\% Yb_2O_3 - 12\% Y_2O_3$  и  $ZrO_2 - 4\% Yb_2O_3 - 10\% Y_2O_3$ . Максимумы линий поглощения кристалла  $ZrO_2 - Yb_2O_3 - Y_2O_3$  соответствуют длине волны  $\lambda = 966$  нм. Полосы поглощения кристаллов с концентрацией  $Yb_2O_3$  0.3% имеют пиковый коэффициент поглощения  $1.63\ cm^{-1}$ , а кристаллы с концентрацией  $Yb_2O_3$  4% –  $18.44\ cm^{-1}$ . Полуширина спектральной линии при концентрации  $Yb_2O_3$  0.3% равна 5.5 нм, а при концентрации 4% – 10 нм. Эта линия ярко выражена в спектре поглощения, она принадлежит переходу между нижними штарковскими компонентами основного и возбужденного уровней. Ее интенсивность более чем в два раза превышает интенсивность группы линий в области  $\lambda = 910$  нм и делает данную линию предпочтительной для лазерной диодной накачки. Этому способствует и большая полуширина линии (более 5 нм), что хорошо согласуется с полушириной линии излучения большинства лазерных диодов (около 3 нм). Из рис. 1 видно, что при малой концентрации ионов  $Yb^{3+}$  (0.3%) указанная линия частично разрешается на две компоненты. Это связано с наличием в кристалле нескольких типов оптических центров, различающихся структурой локального окружения. С увеличением концентрации ионов  $Yb^{3+}$  до 4% увеличивается многообразие оптических центров, что приводит к увеличению неоднородного уширения спектральных линий. Это и наблюдается на рис. 2, где мы видим одну линию с полушириной около 10 нм.

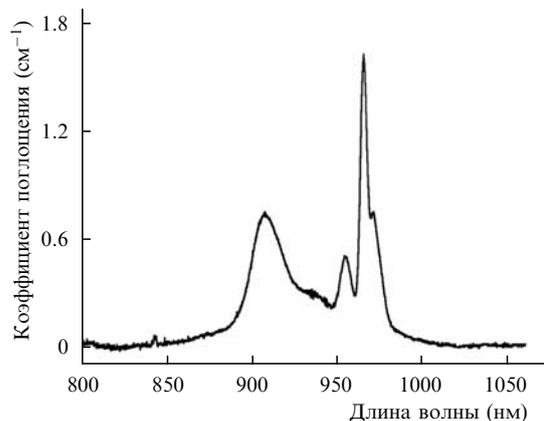


Рис. 1. Спектр поглощения образца  $ZrO_2 - 0.3\% Yb_2O_3 - 12\% Y_2O_3$  при  $T = 300$  К.

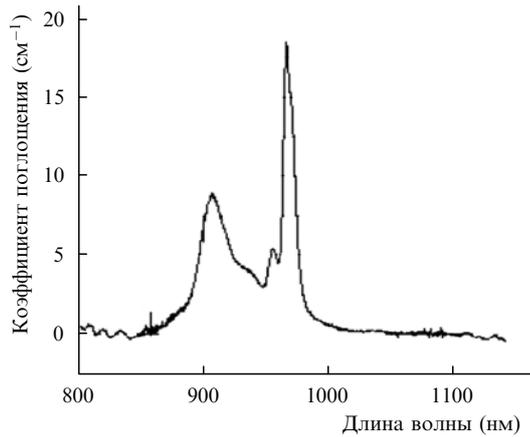


Рис.2. Спектр поглощения образца  $ZrO_2 - 4\% Yb_2O_3 - 10\% Y_2O_3$  при  $T = 300\text{ К}$ .

Отметим, что приведенные на рис.1 и 2 спектры поглощения, несмотря на различие концентраций активатора более чем на порядок, близки как по спектральному положению основных линий, так и по соотношению интенсивностей между ними и различаются только абсолютными значениями коэффициентов поглощения, пропорциональными концентрации введенного  $Yb_2O_3$ . Такое совпадение вида спектров поглощения двух кристаллов при значительном различии концентраций  $Yb^{3+}$  (0.3 % и 4 %) и примерно одинаковой (14 % и 12.3 %) концентрации стабилизатора однозначно указывает на определяющее влияние общей концентрации стабилизатора на центровой состав кристалла и, следовательно, на спектры поглощения и люминесценции. Природа стабилизатора ( $Y_2O_3, Yb_2O_3$ ) в данном случае мало влияет на эти характеристики. Концентрации активатора (0.3 % и 4 %) являются также второстепенным фактором, влияющим на центровой состав кристаллов и их спектры поглощения.

Для подтверждения высказанного предположения о наличии разных типов оптических центров, различающихся структурой локального окружения, были проведены исследования спектров поглощения при низкой температуре (20 К). Соответствующий спектр приведен на рис.3. Видно, что относительные интенсивности линий с  $\lambda = 965$  и  $970$  нм при низкой температуре остаются неизменными по сравнению с их интенсивностями при комнатной температуре, чего не может быть, если эти

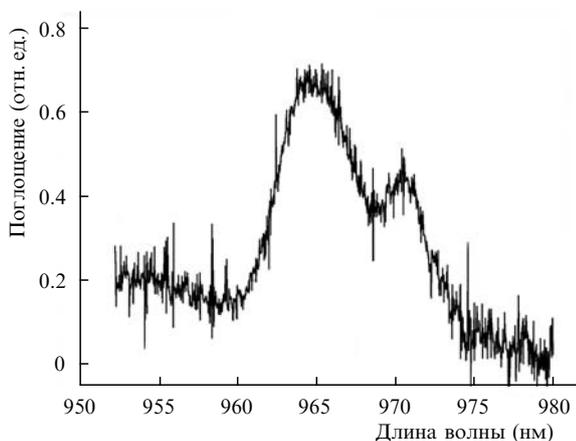


Рис.3. Участок спектра поглощения образца  $ZrO_2 - 0.3\% Yb_2O_3 - 12\% Y_2O_3$  при  $T = 20\text{ К}$ .

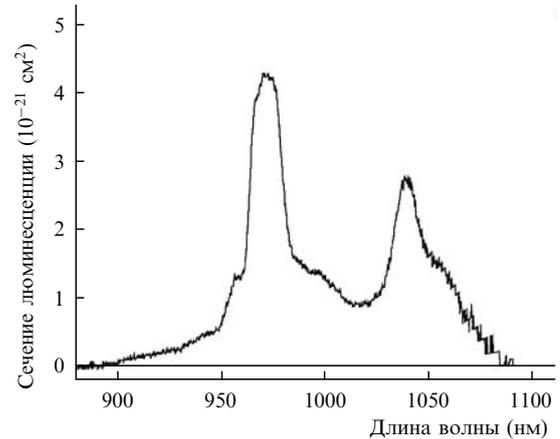


Рис.4. Спектр люминесценции образца состава  $ZrO_2 - 0.3\% Yb_2O_3 - 12\% Y_2O_3$ .

линии принадлежат переходам с разных штарковских подуровней одного оптического центра.

## 7. Спектры люминесценции фианитов $ZrO_2 - Yb_2O_3 - Y_2O_3$

Как и в предыдущем разделе, спектры люминесценции исследованы для двух кристаллов, стабилизированных двумя оксидами:  $ZrO_2 - 0.3\% Yb_2O_3 - 12\% Y_2O_3$  и  $ZrO_2 - 4\% Yb_2O_3 - 10\% Y_2O_3$ . Спектр люминесценции первого образца в координатах сечение люминесценции – длина волны представлены на рис.4. Расчет сечения люминесценции проводился по формуле Фухтбауэра – Ладенбурга. Рассчитанные сечения люминесценции можно рассматривать только как оценку снизу, т.к. в многоцентровых кристаллах оптические центры имеют разные времена жизни, что затрудняет использование указанной формулы. Спектр люминесценции образца с концентрацией  $Yb^{3+}$  0.3 %, приведенный на рис.4, состоит из двух полос в областях 960–980 нм и 1020–1060 нм. Первая полоса, очевидно, принадлежит линиям перехода  ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$  между нижними штарковскими компонентами уровней для различных оптических центров иона  $Yb^{3+}$ . Второй максимум соответствует переходам с нижних штарковских компонент уровня  ${}^2F_{5/2}$  на верхние компоненты основного состояния  ${}^2F_{7/2}$ .

## 8. Кинетика затухания люминесценции ионов $Yb^{3+}$ в фианите

Ниже приведены данные о кинетике затухания люминесценции образцов  $ZrO_2 - 0.3\% Yb_2O_3 - 12\% Y_2O_3$  и  $ZrO_2 - 4\% Yb_2O_3 - 10\% Y_2O_3$  при разных длинах волн возбуждения. На рис.5 представлены кривые затухания люминесценции образца с малой концентрацией ионов  $Yb^{3+}$  (0.3 %) для различных длин волн возбуждения. Регистрация кинетики люминесценции проводилась в области коротковолновой линии люминесценции, которая состоит из нескольких компонент, относящихся к отдельным оптическим центрам. Обе кривые имеют неэкспоненциальный характер. Они различаются тем, что при возбуждении излучением с  $\lambda = 902$  нм проявляются долгоживущие оптические центры иона  $Yb^{3+}$  с характерным временем жизни  $\tau_2 = 1.44$  мс, а при возбуждении излучением с  $\lambda = 970$  нм возрастает доля короткоживущих оптических центров с характерным временем жизни  $\tau_1 =$

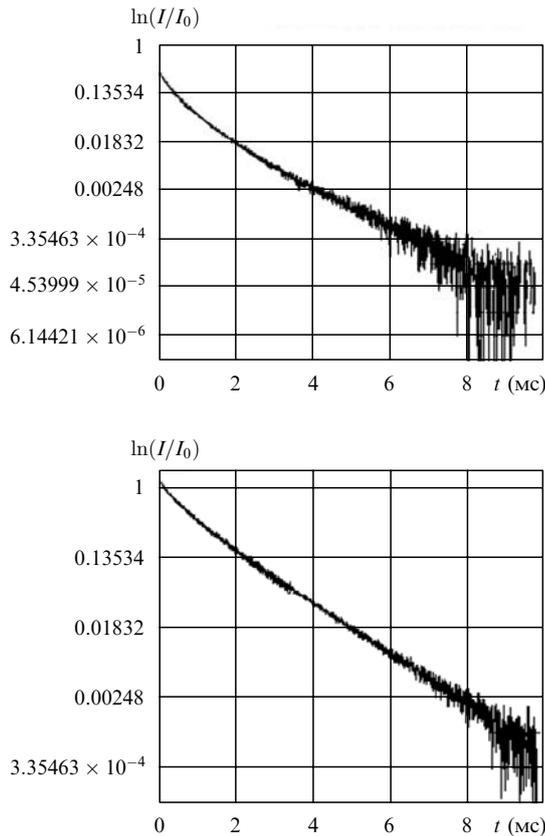


Рис.5. Кинетика затухания люминесценции образца состава  $ZrO_2 - 3\% Yb_2O_3 - 12\% Y_2O_3$  при длине волны возбуждения 970 (а) и 902 нм (б). Регистрация проводилась на  $\lambda = 970$  нм.

0.5 мс. Это свидетельствует о том, что в кристалле  $ZrO_2 - 0.3\% Yb_2O_3 - 12\% Y_2O_3$  имеются оптические центры, отличные друг от друга не только по положению спектральных линий поглощения и люминесценции, но и по вероятностям переходов. Данное обстоятельство затрудняет определение сечения люминесценции методом Фухтбауэра – Ладенбурга.

Для образца  $ZrO_2 - 4\% Yb_2O_3 - 10\% Y_2O_3$  кинетика люминесценции описывается зависимостью, близкой к экспоненциальной с временем жизни 1.3 мс. Различие процессов затухания люминесценции может быть связано с увеличением концентрации ионов  $Yb^{3+}$ , в результате чего включается механизм миграции энергии по ионам  $Yb^{3+}$ . Кинетика затухания почти не зависит от длины волны возбуждения. Для оценки сечения люминесценции использовалось время жизни  $\tau = 1.3$  мс.

## 9. Селективная спектроскопия кристаллов $ZrO_2 - Yb_2O_3 - Y_2O_3$

Для проверки предположения о причинах неэкспоненциальной зависимости кинетики люминесценции в образцах с малой концентрацией ионов  $Yb^{3+}$  были зарегистрированы и изучены спектры люминесценции при селективном возбуждении. Регистрация спектров с временным разрешением проводилась с помощью бокскаринтегратора ВС1-280, позволяющего устанавливать временное окно интервала регистрации люминесценции и его задержку относительно импульса возбуждения. Возбуждение люминесценции проводилось импульсным перестраиваемым лазером на центрах окраски в различные

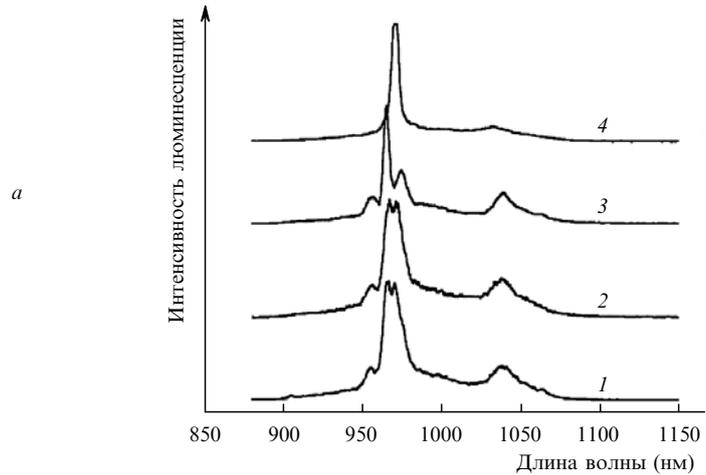


Рис.6. Спектры люминесценции кристалла  $ZrO_2 - 0.3\% Yb_2O_3 - 12\% Y_2O_3$  при  $T = 300$  К и возбуждении лазером на центрах окраски с  $\lambda = 902$  (1), 937 (2), 963 (3) и 969 нм (4). Задержка  $\Delta t = 5$  мкс.

участки неоднородно уширенной полосы поглощения  $Yb^{3+}$ .

На рис.6 и 7 приведены спектры образца  $ZrO_2 - 0.3\% Yb_2O_3 - 12\% Y_2O_3$  при разных длинах волн возбуждения и разных временах задержки. Из рис.7,б видно, что при меньшем времени задержки (5 мкс) наблюдается достаточно хорошо выделенная линия, принадлежащая короткоживущему оптическому центру. С увеличением времени задержки до 3 мс регистрируется совершенно другая линия, которая, очевидно, принадлежит центрам с большим временем жизни.

Данный эксперимент, а также спектр поглощения этого же образца при температуре 20 К подтверждают предположение о наличии в кристалле  $ZrO_2 - Yb_2O_3 - Y_2O_3$  оптических центров, различающихся положением

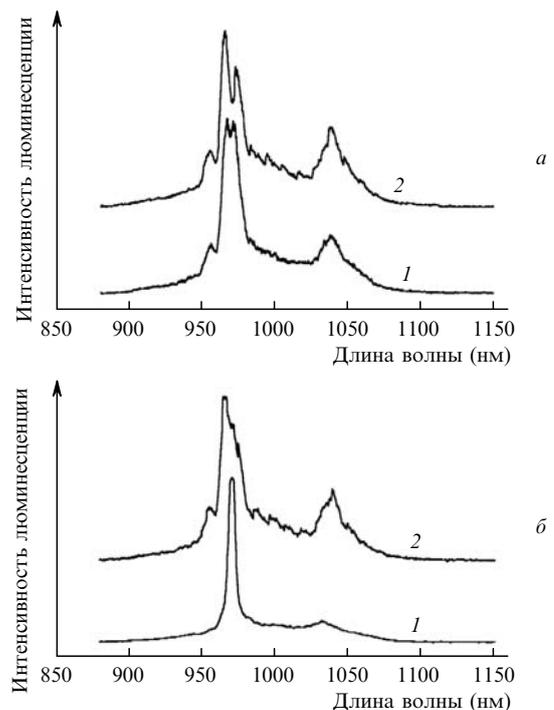


Рис.7. Спектры люминесценции кристалла  $ZrO_2 - 0.3\% Yb_2O_3 - 12\% Y_2O_3$  при  $T = 300$  К и возбуждении лазером на центрах окраски с  $\lambda = 937$  нм при задержке  $\Delta t = 12$  мкс (1) и 2 мс (2) (а), а также с  $\lambda = 969$  нм при задержке  $\Delta t = 5$  мкс (1) и 3 мс (2) (б).

линий межштарковских переходов и вероятностями этих переходов.

## 10. Сечение усиления и генерация $\text{Yb}^{3+}$ в фианитах

Спектры сечения усиления, построенные с использованием зарегистрированных спектров поглощения и люминесценции и рассчитанные для радиационного времени жизни  $\tau = 1.3$  мс, приведены на рис.8. Линия усиления далеко заходит в длинноволновую область – до  $\lambda = 1070$  нм. Это свидетельствует о большом штарковском расщеплении основного состояния  ${}^2F_{7/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{ZrO}_2 - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ , что существенно сказывается на снижении порога генерации и способствует перестройке длины волны лазерного излучения в широком спектральном диапазоне.

В [1] для проведения экспериментов по генерации излучения был выбран образец состава  $\text{ZrO}_2 - 4\% \text{Yb}_2\text{O}_3 - 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$ , поскольку он имеет коэффициент поглощения  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$  на длине волны накачки. Для эффективной прокачки такого активного элемента необходима небольшая толщина образца, что позитивно сказывается на миниатюризации излучателя. Из кристалла было изготовлено несколько активных элементов длиной 1 мм. На них нанесли оптические покрытия двух типов.

Покрытие первого типа предусматривало просветление в интервале длин волн  $\lambda = 1040 - 1060$  нм на одном торце активного элемента, при этом на другом торце находилось глухое, но прозрачное для длины волны накачки зеркало. Элемент с покрытием второго типа с одной стороны имел зеркало, глухое для  $\lambda = 1040 - 1060$  нм и прозрачное на длине волны накачки, а с другой стороны – зеркало с пропусканием 1% в интервале  $\lambda = 960 - 1060$  нм, что обеспечивало два прохода излучения накачки.

Во всех случаях для накачки использовалась диодная сборка с оптоволоконным выводом излучения PUMA фирмы Milon Laser. Выходная оптическая мощность составляла 18 Вт при диаметре волокна 100 мкм. В качестве фокусирующей оптики применялся четырехлинзовый объектив с увеличением 1.5. Чтобы ограничить среднюю мощность выходного непрерывного излучения, применялся обтюратор со скважностью 12. Таким образом, накачка была импульсной с длительностью импульса

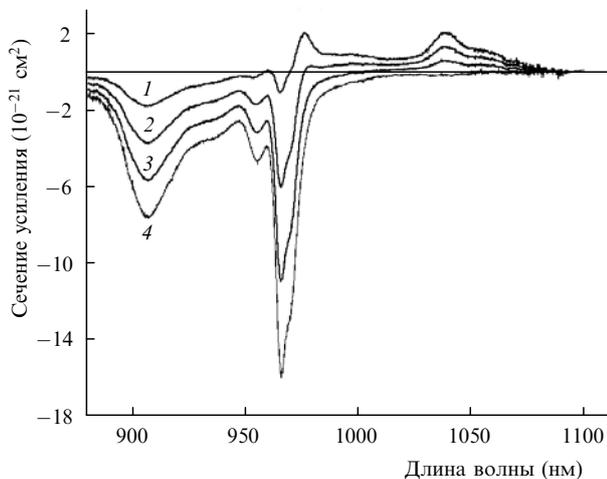


Рис.8. Сечение усиления кристалла  $\text{ZrO}_2 - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  при относительной инверсной населенности  $\beta = 0.75$  (1), 0.5 (2), 0.25 (3) и 0 (4).

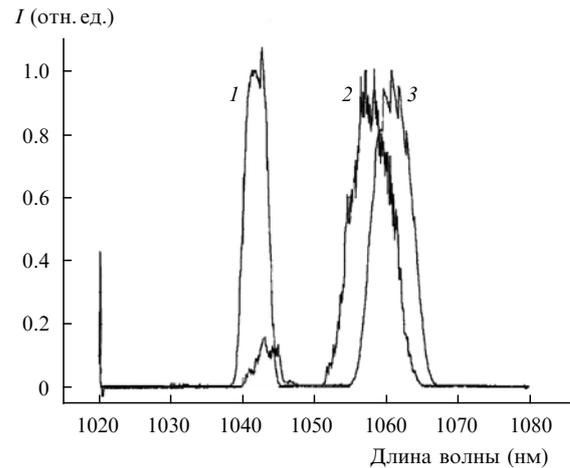


Рис.9. Перестройка длины волны генерации кристалла  $\text{ZrO}_2 - 4\% \text{Yb}_2\text{O}_3 - 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$  при использовании выходных зеркал с коэффициентами пропускания 12.5% (1) и 3.5% (2), а также активного элемента с покрытием второго типа (3).

4 мс и частотой повторения 20 Гц. Блок накачки термостабилизирован при температуре  $25^\circ\text{C}$ , что соответствует  $\lambda = 973$  нм.

На рис.9 приведены спектры генерации кристалла  $\text{ZrO}_2 - 4\% \text{Yb}_2\text{O}_3 - 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$  при использовании разных выходных зеркал. При изменении коэффициента пропускания зеркал от 12.5% до 3.5% длина волны генерации изменялась в интервале 1041–1057 нм. При использовании активного элемента с покрытием второго типа длина волны генерации оказалась равной 1060 нм.

На рис.10 приведены результаты измерения выходной мощности излучения в импульсном режиме накачки активного элемента с покрытием второго типа. Эффективность генерации в этом режиме составила 44%, максимальная средняя мощность – 415 мВт (максимальная энергия в импульсе 20 мДж) на длине волны генерации 1060 нм, порог возникновения генерации был равен 4 мДж.

При использовании активных элементов с покрытиями первого типа в импульсном режиме достигнуты максимальная средняя мощность генерации 320 мВт на длине волны генерации 1042 нм и энергия импульса лазерного излучения 16 мДж.

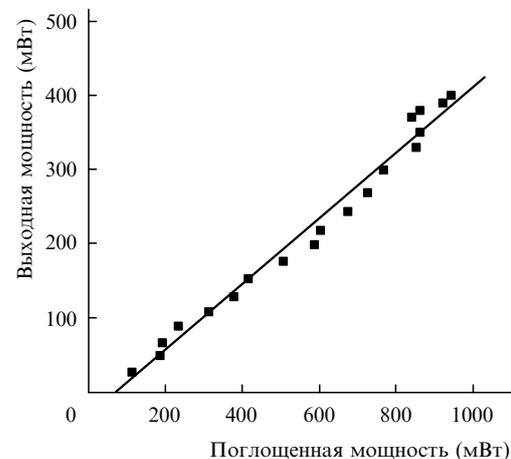


Рис.10. Зависимость мощности генерации лазера на кристалле  $\text{ZrO}_2 - 4\% \text{Yb}_2\text{O}_3 - 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$  от поглощенной мощности в импульсном режиме при дифференциальном КПД  $\eta = 44\%$ .

## 11. Заключение

Таким образом, рассмотрение спектров поглощения и люминесценции, приводит к следующему выводу. Качественное совпадение вида спектров поглощения двух кристаллов с молярными концентрациями ионов  $\text{Yb}^{3+}$  0.3 % и 4 % и примерно одинаковой (14 % и 12.3 %) концентрацией стабилизирующей примеси однозначно указывает на определяющее влияние концентрации стабилизатора на центровой состав кристаллов и, следовательно, на спектры поглощения. Природа стабилизатора ( $\text{Y}^{3+}$  или  $\text{Yb}^{3+}$ ) и концентрация активатора мало влияют на эти характеристики.

Результаты исследований свидетельствуют о перспективности использования кристаллов фиацитов  $\text{ZrO}_2 - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  в твердотельных лазерах с диодной накачкой. На основе этих кристаллов могут быть созданы лазеры с перестраиваемой частотой излучения.

Авторы благодарны Ю.С.Кузьминову и Л.М.Ершовой за помощь при написании и оформлении статьи.

1. Шукшин В.Е. *Канд. дис.* (М., ИОФ РАН, 2004).
2. Александров В.И., Ломонова Е.Е., Майер А.А. и др. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 11, 3 (1972).
3. Балицкий В.С., Лисицына Е.Е. *Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней* (М.: Недра, 1981).
4. Кузьминов Ю.С., Осико В.В. *Фианиты. Основы технологии, свойства, применение* (М.: Наука, 2001).
5. Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. *Тугоплавкие материалы из холодного тигля* (М.: Наука, 2004, с. 372).
6. Воронько Ю.К., Вишнякова М.А., Ломонова Е.Е. и др. *Неорганические материалы*, **40** (5), 1 (2004).
7. Steele D., Tender V.E.F. *J. Phys. Chem.*, **7**, 1 (1974).
8. Veal B.W., McKale A.G., Panlincas A.P. *Physica B*, **150**, 234 (1988).
9. Stupper G., Barnasconi M., Nicoloso N., et al. *Phys. Rev. B*, **59** (2), 797 (1999).
10. Vilella P., Conradson S.D., Espinose-Fallen F.J., et al. *Phys. Rev. B*, **64**, 104 (2001).
11. Воронько Ю.К., Соболь А.А., Цымбал Л.И. *Неорганические материалы*, **34** (4), 439 (1998).
12. Воронько Ю.К., Зуфаров М.А., Игнатъев Б.В. и др. *Оптика и спектроскопия*, **51** (4), 569 (1981).
13. Александров В.И., Воронько Ю.К., Игнатъев Б.И. и др. *ФТТ*, **20** (2), 528 (1978).
14. Osiko V.V., Voronko Yu.K., Sobol A.A. In: *Growth and Defect Structure* (Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer, 1984, Vol. 10, p. 37–86).
15. Michel D., Perez-Jorba M., Collonques R. *J. Raman Spectr.*, **5** (2), 163 (1976).
16. Perry C.H., Liu D.W., Ingel R.P. *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (8), 184 (1985).
17. Воронько Ю.К., Зуфаров М.А., Осико В.В. и др. *Препринт ФИАН № 64* (М., 1983).
18. Воронько Ю.К., Соболь А.А., Ушаков С.Н. и др. *Неорганические материалы*, **30** (6), 803 (1994).
19. Воронько Ю.К., Горбачёв А.В., Соболь А.А. *ФТТ*, **37** (7), 1939 (1995).
20. Александров В.И., Вишнякова М.А., Войццкий В.П. и др. *Неорганические материалы*, **26** (6), 1251 (1990).
21. Merino R.I., Orera V.M., Cases R., et al. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **3**, 8491 (1991).
22. Merino R.I., Orera V.M., Lomonova E.E., et al. *Phys. Rev. B*, **52** (9), 1650 (1995).
23. Воронько Ю.К., Зуфаров М.А., Соболь А.А. и др. *Неорганические материалы*, **33** (4), 452 (1997).
24. Воронько Ю.К., Зуфаров Н.А., Соболь А.А. и др. *Неорганические материалы*, **32** (10), 1063 (1996).
25. Воронько Ю.К., Зуфаров Н.А., Соболь А.А. и др. *Оптика и спектроскопия*, **81** (5), 814 (1996).
26. Dexpert-Ghys J., Faucher M., Card P.J. *Solid State Chem.*, **54** (2), 179 (1984).
27. Arashi H. *Phys. Stat. Sol.*, **10** (1), 107 (1991).