

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
"НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.П. ОГАРЁВА"

На правах рукописи

**ЧАБУШКИН АЛЕКСЕЙ НИКОЛАЕВИЧ**

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ  
СВОЙСТВА КЕРАМИКИ  $Y_2O_3$  И КРИСТАЛЛОВ  
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ,  
ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ  $Er^{3+}$  И  $Tm^{3+}$**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

доцент Рябочкина П.А.

Саранск 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	18
1.1 Кристаллическая структура, типы оптических центров редкоземельных ионов, физико-химические свойства полуторных оксидов на основе $Y_2O_3$ и твёрдых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами .....	18
1.1.1 Особенности кристаллической структуры, типы оптических центров, физико-химические свойства кристаллов и керамики на основе $Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами .....	18
1.1.2 Особенности кристаллической структуры, типы оптических центров, физико-химические свойства твёрдых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами .....	21
1.2 Спектрально-люминесцентные свойства редкоземельных ионов в соединениях $Y_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3$ .....	25
1.2.1 Энергетический спектр, силы осцилляторов и вероятности оптических переходов редкоземельных ионов в кристаллах.....	25
1.2.2 Спектроскопические характеристики редкоземельных ионов в кристаллах и керамике $Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами .....	31
1.2.3 Спектроскопические характеристики редкоземельных ионов в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами .....	33
1.2.4 Параметры интенсивности и сверхчувствительные переходы редкоземельных ионов в соединениях $Y_2O_3$ и кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами .....	35
1.3 Процессы безызлучательного переноса энергии между примесными центрами в кристаллах и керамике $Y_2O_3$ и кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами .....	37
1.3.1 Фундаментальные аспекты процессов безызлучательного переноса энергии между примесными центрами в активных средах .....	37
1.3.2 Апконверсионная люминесценция ионов $Er^{3+}$ в кристаллах и керамике $Y_2O_3:Er$ .....	42
1.3.3 Процесс кросс-релаксации ионов $Tm^{3+}$ ( ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ , ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ ) в кристаллах и керамике $Y_2O_3:Tm$ .....	46

1.4	Генерационные характеристики кристаллов и керамики $Y_2O_3$ , легированных РЗ-ионами .....	48
1.4.1	Генерационные характеристики кристаллов и керамики $Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами .....	48
1.4.2	Генерационные характеристики кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами .....	52
ГЛАВА 2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ $Y_2O_3$ И КРИСТАЛЛОВ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ $ZrO_2-Y_2O_3$ , ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ $Er^{3+}$ И $Tm^{3+}$ . ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ. ..		53
2.1	Описание процесса получения керамики на основе $Y_2O_3$ , легированной редкоземельными ионами.....	53
2.2	Оптическая прозрачность и особенности структуры керамики $Y_2O_3$ , легированной ионами $Er^{3+}$ и $Tm^{3+}$ .....	58
2.3	Технология получения кристаллов стабилизированного диоксида циркония, легированных ионами $Er^{3+}$ и $Tm^{3+}$ .....	62
2.4	Описание установок и методик для регистрации спектров поглощения и люминесценции ионов $Er^{3+}$ и $Tm^{3+}$ в керамике $Y_2O_3$ и кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ .....	67
2.5	Описание установки для проведения кинетических измерений .....	72
2.6	Описание методики проведения генерационного эксперимента на керамике $Y_2O_3:Er$ , $Y_2O_3:Tm$ и кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ , $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$ .....	73
ГЛАВА 3. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ, КИНЕТИЧЕСКИЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $Y_2O_3:Er$ И КРИСТАЛЛОВ $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ .....		75
3.1	Силы осцилляторов и параметры интенсивности оптических центров ионов $Er^{3+}$ в керамике $Y_2O_3:Er$ и кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ .....	75
3.2	Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства керамики $Y_2O_3:Er$ ( $n_{Er}=0.5$ ат.%) .....	86
3.3	Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ .....	91
ГЛАВА 4. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ, КИНЕТИЧЕСКИЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $Y_2O_3:Tm$ И КРИСТАЛЛОВ $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$ .....		98

4.1 Силы осцилляторов и параметры интенсивности оптических центров ионов $Tm^{3+}$ в керамике $Y_2O_3:Tm$ и кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$ .....	98
4.2 Исследование процесса кросс-релаксации ионов $Tm^{3+}$ ( $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ , $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ ) в керамике $Y_2O_3:Tm$ и кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$ .....	102
4.3 Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства керамики $Y_2O_3:Tm$ .....	117
4.4 Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$ .....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	138

## ВВЕДЕНИЕ

Твердотельные лазеры, генерирующие излучение в ближнем ИК-спектральном диапазоне (1,5-2,1 мкм) представляют большой интерес для различных практических применений: в линиях связи, в медицине, в лидарных устройствах.

В качестве активных сред твердотельных лазеров, генерирующих излучение в спектральном диапазоне 1.5-1.65 мкм используются кристаллы, стёкла и керамические материалы, легированные ионами  $\text{Er}^{3+}$  [1-2]. Лазерное излучение в области 1.9-2.1 мкм генерируется твердотельными лазерами на основе материалов, легированных ионами  $\text{Tm}^{3+}$  [3-4].

К настоящему времени известно значительное количество лазерных материалов, легированных ионами  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ . На переходах  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  ( $\lambda=1.5-1.6$  мкм) [5-10],  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  ( $\lambda=1.9-2.1$  мкм) [11-18], получена лазерная генерация в наиболее распространённых оксидных и фторидных материалах, таких как  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{GdVO}_4$ ,  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ , легированных ионами  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ .

Особенности химического состава и структурного строения кристаллической матрицы определяют спектрально-люминесцентные и генерационные свойства примесных ионов. Исследования новых материалов ориентированы на возможность расширения указанных выше спектроскопических диапазонов лазерной генерации, а также на создание перестраиваемых лазеров и лазеров, работающих в режиме синхронизации мод.

Синтез новых типов кристаллов, безусловно, оказывает огромное влияние на развитие твердотельных лазеров, которые в свою очередь стимулируют разработку оригинальных технологий роста кристаллических соединений. Перспективным направлением в современной лазерной физике является синтез тугоплавких оксидных

материалов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. К таким соединениям относятся кристаллы  $Y_2O_3$  и  $ZrO_2-Y_2O_3$ .

Полуторные оксиды  $Y_2O_3$ , активированные редкоземельными (РЗ) элементами, являются перспективными материалами для создания на их основе твердотельных лазеров, а также устройств, эффективно преобразующих излучение ближнего ИК-диапазона в видимый спектральный диапазон [19-20].

Важным преимуществом лазерных сред на основе полуторных оксидов является их термомеханические свойства, превышающие таковые у кристалла  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) [21-22]. Однако сложность выращивания кристаллов полуторных оксидов удовлетворительного оптического качества и необходимых размеров ограничивает создание коммерчески доступных лазеров на их основе. Поэтому в настоящее время активно исследуется лазерная керамика на основе полуторных оксидов, активированных редкоземельными ионами [23-26].

Технология получения кристаллов стабилизированного диоксида циркония позволяет получать кристаллы больших размеров и удовлетворительного оптического качества. Исследования генерационных свойств данных кристаллов показали, что из-за низкой теплопроводности они не подходят в качестве активных элементов твердотельных лазеров с ламповой накачкой. Однако развитие полупроводниковых диодных линеек снижает требования к термомеханическим характеристикам данных материалов, поэтому исследования их спектрально-люминесцентных и генерационных свойств является актуальной задачей.

К настоящему времени достаточно полно исследованы спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики керамики  $Y_2O_3$  и кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированных ионами  $Nd^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ . В меньшей степени изучены спектроскопические и лазерные характеристики данных соединений, активированных ионами  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ .

В соответствии с этим, **целью** настоящей работы являлось исследование спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония ( $ZrO_2-Y_2O_3$ ) и керамики оксида иттрия ( $Y_2O_3$ ), активированных ионами  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ , проведение сравнительного анализа данных характеристик и разработка рекомендаций для их использования в качестве активных сред твердотельных лазеров с диодной накачкой.

Для реализации поставленной цели ставились и решались **следующие задачи:**

- 1) исследование спектроскопических характеристик (сил осцилляторов, параметров интенсивности ионов  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ) в керамике  $Y_2O_3$  и кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3$ ;
- 2) исследование люминесцентных характеристик ионов  $Er^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Er$  и кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ ;
- 3) исследование процессов кросс-релаксации ионов  $Tm^{3+}$  ( ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ ,  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ ) в керамике  $Y_2O_3:Tm$  и кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$ ;
- 4) проведение генерационных экспериментов на образцах керамик  $Y_2O_3:Er$ ,  $Y_2O_3:Tm$  и кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$ .

### **Научная новизна**

1) На основании анализа спектроскопических характеристик (сил осцилляторов сверхчувствительных переходов, параметров интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ )), результатов селективной и время разрешенной лазерной спектроскопии выявлены особенности локального окружения ионов  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  в кристаллах стабилизированного иттрием диоксида циркония.

2) Выявлено, что кинетики затухания люминесценции с уровня  ${}^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$  для керамики  $Y_2O_3:Tm$  ( $n_{Tm}=1.7$  ат.%, 4 ат.%, 5 ат.%) и кристаллов  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$  во временном интервале  $t > 1$

мкс соответствуют фёрстеровскому закону распада для диполь-дипольного механизма взаимодействия ионов  $Tm^{3+}$ .

3) На кристаллах  $ZrO_2$ -13,8мол.% $Y_2O_3$ -0,2мол.% $Er_2O_3$  впервые была получена лазерная генерация на переходе  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  ( $\lambda_{ген.}=1648$  нм) в условиях резонансной полупроводниковой диодной накачки на уровень  $^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$ .

4) На кристаллах  $ZrO_2$ -12мол.% $Y_2O_3$ -2мол.% $Tm_2O_3$  впервые была получена лазерная генерация на переходе  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  ( $\lambda_{ген.}=2046$  нм) в условиях полупроводниковой диодной накачки на уровень  $^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$ .

5) Реализован твердотельный лазер с диодной накачкой на керамике  $Y_2O_3:Tm$  (1.7 ат.%), генерирующий излучение на длинах волн  $\lambda=1.95$  мкм и  $\lambda=2.05$  мкм (переход  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$ ). Значения выходной мощности лазерного излучения составили 2.4 Вт на длине волны  $\lambda=1.95$  мкм и 0.3 Вт на длине волны  $\lambda=2.05$  мкм.

### **Практическое значение**

Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании твердотельных лазеров с диодной накачкой, генерирующих излучение в ближнем ИК-диапазоне спектра (1.6-1.7 мкм и 1.95-2.05 мкм).

### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Результаты анализа спектроскопических характеристик (сил осцилляторов, параметров интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ )), а также селективной и время разрешённой лазерной спектроскопии кристаллов  $ZrO_2$ -13,8мол.% $Y_2O_3$ -0,2мол.% $Er_2O_3$  свидетельствуют о наличии в данных кристаллах как оптических центров ионов  $Er^{3+}$  с симметрией локального окружения близкой к кубической, у которых отсутствуют кислородные вакансии в ближайшем кристаллическом окружении, так и

низкосимметричных оптических центров ионов  $\text{Er}^{3+}$ , имеющих кислородные вакансии в ближайшем кристаллическом окружении.

2. Кинетики затухания люминесценции с уровня  $^3\text{H}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  с концентрациями ионов  $\text{Tm}^{3+}$  ( $n_{\text{Tm}}=1.7$  ат.%, 4 ат.%, 5 ат.%) и кристаллах  $\text{ZrO}_2-12\text{мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3-2\text{мол.}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$  во временном интервале  $t > 1$  мкс соответствуют фёрстеровскому закону распада для случая диполь-дипольного механизма взаимодействия ионов  $\text{Tm}^{3+}$ .

3. На кристаллах  $\text{ZrO}_2-13,8\text{мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3-0,2\text{мол.}\% \text{Er}_2\text{O}_3$  при условии резонансной диодной накачки на уровень  $^4\text{I}_{13/2}$  впервые получена лазерная генерация на переходе  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  с длиной волны лазерного излучения 1648 нм с выходной мощностью излучения 80 мВт.

4. Впервые на кристаллах  $\text{ZrO}_2-12\text{мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3-2\text{мол.}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$  получена генерация лазерного излучения на переходе  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  с длиной волны генерации 2046 нм при условии диодной накачки на уровень  $^3\text{H}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$ .

5. Реализован твердотельный лазер на керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  (1.7 ат.%) с диодной накачкой на уровень  $^3\text{H}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  с длинами волн лазерного излучения 1.95 мкм и 2.05 мкм и значениями выходной мощности 2.4 Вт и 0.3 Вт, соответственно.

**Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений и выводов**, сформулированных в диссертации, обеспечиваются использованием современного научного оборудования и апробированных экспериментальных и расчётных методов исследования спектроскопических и генерационных характеристик оптических материалов.

#### **Личный вклад**

Основные результаты работы получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Лично автором выполнены исследования

спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик керамики  $Y_2O_3$  и кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированных ионами  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ .

Интерпретация результатов исследований и формулировка выводов выполнена совместно с научным руководителем.

Исследованные в настоящей работе образцы керамики были предоставлены Копыловым Ю.Л. (ФИРЭ РАН), образцы кристаллов были предоставлены Ломоновой Е.Е. (ИОФ РАН).

### **Апробация результатов диссертации**

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих **конференциях и семинарах**: Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2011, 2012, Москва); Всероссийской конференции-школе «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение (2011, 2012, 2016, Саранск); Всероссийском молодёжном конкурсе-конференции научных работ по оптике и лазерной физике (2011, 2013, Самара), International Conference «Laser Optics» (2012, 2016, Санкт-Петербург), Шестнадцатой Всероссийской научной школе-конференции «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (2012, Казань), Международной молодежной конференции «Физика СПб-2015» (2015, Санкт-Петербург), XXV Съезде по спектроскопии (2016, Троицк).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ на проведение научно-исследовательской работы (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок) №3.384.2014/К, выполняемой в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности на 2016 год, а также Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

**Работы по теме диссертации были отмечены:**

1. Дипломом 1-й степени на Всероссийском молодёжном конкурсе-конференции научных работ по оптике и лазерной физике (2011)
2. Дипломом за лучший доклад на секции “Лазерные материалы” на 11-ой Всероссийской конференции-школе “Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение (2012)
3. Дипломом за лучший доклад на Шестнадцатой Всероссийской научной школе-конференции «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (2012)
4. Дипломом 3-й степени на Всероссийском молодёжном конкурсе-конференции научных работ по оптике и лазерной физике (2013)

**Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях [A1-A5] в изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, включенных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание степени кандидата и доктора наук и 12 тезисах докладов в сборниках трудов конференций [B1-B12].**

[A1] Рябочкина П.А., Борик М.А., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Малов А.В., Сомов Н.В., Ушаков С. Н., Чабушкин А.Н., Чупрунов Е. В. Структура и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония, активированных ионами  $Tm^{3+}$  // Оптика и спектроскопия – 2012. – Т. 112, №4 – С. 647-654.

[A2] Борик М.А, Ломонова Е.Е., Малов А.В., Кулебякин А.В., Рябочкина П.А., Ушаков С.Н., Усламина М.А., Чабушкин А.Н. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$  // Квантовая электроника – 2012 – Т. 42, №7. – С. 580-582.

[A3] Рябочкина П.А., Борик М.А., Ломонова Е.Е., Кулебякин А.В., Милович Ф.О., Мызина В.А., Табачкова Н.Ю., Сидорова Н.В., Чабушкин А.Н. Структура, фазовый состав, и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ . // ФТТ. – 2015. – Т. 57, № 8. – С. 1549–1557.

[A4] Рябочкина П.А., Сидорова Н.В., Чабушкин А.Н., Ломонова Е.Е. Лазерная генерация на переходе  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$  при резонансной полупроводниковой накачке на уровень  ${}^4I_{13/2}$  // Квантовая электроника. – 2016. – Т.46, №5. – С.451-452.

[A5] Рябочкина П.А., Чабушкин А.Н., Копылов Ю.Л., Балашов В.В., Лопухин К.В. Двухмикронная лазерная генерация на керамике  $Y_2O_3:Tm$  при диодной накачке // Квантовая электроника – 2016. – Т. 46, №7. – С. 597-600.

[B1] Чабушкин А.Н. Структурные и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов стабилизированного диоксида циркония, активированных ионами  $Tm^{3+}$ . // XVIII-ая Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2011». Материалы конференции. – 2011. – С. 21-22.

[B2] Чабушкин А.Н., Рябочкина П.А., Ломонова Е.Е., Малов А.В., Ушаков С.Н. // Исследование спектрально-люминесцентных свойств кристаллов стабилизированного диоксида циркония, активированных ионами  $Tm^{3+}$  // 10-ая Всероссийская конференция-школа с элементами научной школы для молодёжи “Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов конференции. – 2011. – С. 79.

[B3] Чабушкин А.Н., Рябочкина П.А., Малов А.В., Ушаков С.Н. Исследование спектрально-люминесцентных свойств кристаллов стабилизированного диоксида циркония, активированных ионами  $Tm^{3+}$  // IX-ый Всероссийский молодёжный конкурс-конференция научных работ

по оптике и лазерной физике. Сборник конкурсных докладов. – 2011. – С.16-22.

**[B4]** Чабушкин А.Н., Рябочкина П.А., Ломонова Е.Е., Малов А.В., Ушаков С.Н. Двухмикронная лазерная генерация на кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$  с полупроводниковой лазерной накачкой. // XIX-ая Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2012». Материалы конференции. – 2012.

Режим доступа:

[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2012/structure\\_26\\_1874](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_26_1874).

**[B5]** Chabushkin A.N., Ryabochkina P.A., Malov A.V., Lomonova E.E., Ushakov S.N. Spectroscopic, luminescent and laser properties of  $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$  crystals // XV International Conference «Laser Optics 2012». Сборник трудов конференции - 2012. – С.40.

**[B6]** Чабушкин А.Н., Рябочкина П.А., Ломонова Е.Е., Малов А.В., Ушаков С.Н. Двухмикронный лазер на основе кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$  // Шестнадцатая Всероссийская научная школа-конференция «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». – 2012.

**[B7]** Чабушкин А.Н., Рябочкина П.А., Ломонова Е.Е., Малов А.В., Ушаков С.Н. Генерационные свойства кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$  // 11-ая Всероссийская конференция-школа с международным участием. «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов конференции. – 2012. – С. 81.

**[B8]** Чабушкин А.Н., Рябочкина П.А., Ушаков С.Н. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов стабилизированного диоксида циркония, активированных ионами  $Tm^{3+}$  и  $Ho^{3+}$  и двухмикронные лазеры на их основе // XI-ый Всероссийский молодёжный конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике. Сборник конкурсных докладов. – 2013. – С. 156-161.

[B9] Чабушкин А.Н., Рябочкина П.А., Ломонова Е.Е., Сидорова Н.В. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$  // Международная молодежная конференция «Физика СПб-2015». Архив конференции. – 2015.

[B10] Chabushkin A.N., Ryabochkina P.A., Kopylov Yu.L., Balashov V.V., Lupkhin K.V. Two microns  $Y_2O_3:Tm$  ceramics laser upon diode pumping. // XVII International Conference «Laser Optics 2016». Technical Program – 2016. – С. 30.

[B11] Чабушкин А.Н., Рябочкина П.А., Ломонова Е.Е., Кулебякин А.В., Балашов В.В., Копылов Ю.Л. Спектрально-люминесцентные свойства керамики  $Y_2O_3$  и кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония, легированных ионами  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ , и ИК-лазеры на их основе // XXV Съезд по спектроскопии. Сборник тезисов. – 2016. – С. 162.

[B12] Чабушкин А.Н., Рябочкина П.А., Ломонова Е.Е., Кулебякин А.В., Балашов В.В., Копылов Ю.Л. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства керамики  $Y_2O_3$  и кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония, легированных ионами  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  // 15-ая Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов конференции. – 2016. – С. 189.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации 147 страниц печатного текста, включая 78 рисунков, 8 таблиц и библиографию, содержащую 97 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность исследования керамики  $Y_2O_3$  и кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированных ионами  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ , сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна,

практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** является обзорной.

В параграфе 1.1 подробно рассмотрены особенности кристаллической структуры, типы оптических центров редкоземельных ионов, физико-химические свойства керамики  $Y_2O_3$  и кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония  $ZrO_2-Y_2O_3$ .

В параграфе 1.2 описаны спектроскопические характеристики РЗ-ионов в данных матрицах.

В параграфе 1.3 рассмотрены основные типы взаимодействий между ионами активаторами в кристаллах и керамике  $Y_2O_3$  и кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированных РЗ-ионами, приводящие к безызлучательному переносу энергии от одного иона к другому.

В параграфе 1.4 приводится литературный обзор генерационных характеристик кристаллов и керамики  $Y_2O_3$  и  $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированных РЗ-ионами.

**Во второй главе** описываются способы получения оптической керамики  $Y_2O_3$  и роста кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония, легированных редкоземельными ионами. Также в данной главе описаны экспериментальные методики исследования спектрально-люминесцентных, кинетических и генерационных свойств керамики  $Y_2O_3:Er,Tm$  и кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3-Er(Tm)_2O_3$ .

**В третьей главе** представлены результаты исследования и сравнительный анализ спектрально-люминесцентных, кинетических и генерационных характеристик керамики  $Y_2O_3$  и кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3$ , активированных ионами  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ . Показано, что спектры поглощения и люминесценции ионов  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  в кристаллах стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония являются значительно неоднородно уширенными.

Приведён сравнительный анализ сил осцилляторов и параметров интенсивности, рассчитанных по методу Джадда-Офельта, ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ , в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ .

Приведены результаты проведения генерационного эксперимента при комнатной температуре на керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}$ . Обоснован факт отсутствия лазерной генерации на керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}$ .

Представлены результаты генерационного эксперимента на кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-13,8мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-0,2мол.}\% \text{Er}_2\text{O}_3$  на переходе  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Установлено, что длина волны лазерной генерации на данных кристаллах при диодной накачке на уровень  ${}^4\text{I}_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  составляет  $\lambda_{\text{г.}}=1648$  нм.

**В четвёртой главе** представлены результаты анализа кинетик затухания люминесценции с уровня  ${}^3\text{H}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tm}$  ( $n_{\text{Tm}}=0.4$  ат.%; 1.7 ат.%, 4 ат.%, 5 ат.%) и кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-13,8мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-0,2мол.}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-12мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-2мол.}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$ . Установлено, что кинетики затухания люминесценции для данных образцов во временном интервале  $t > 1$  мкс соответствуют фёрстеровскому закону распада для случая диполь-дипольного механизма взаимодействия ионов  $\text{Tm}^{3+}$ .

Приведены генерационные характеристики керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tm}$  (1,7 ат.%) и кристаллов  $\text{ZrO}_2\text{-12мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-2мол.}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$ . На керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tm}$  с диодной накачкой на уровень  ${}^3\text{H}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  получена лазерная генерация на длинах волн 1.95 мкм и 2.05 мкм, с выходной мощностью 2.4 Вт и 0.3 Вт, соответственно.

На кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-12мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-2мол.}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$  в режиме свободной генерации на переходе  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  при лазерной диодной накачке на уровень  ${}^3\text{H}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  получено лазерное излучение с длиной волны равной 2.046 мкм.

На основе проведённых в настоящей работе исследований сделан вывод о том, что на образцах керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tm}$  высокого оптического

качества, возможно создание двухмикронных твердотельных лазеров с высокой мощностью лазерного излучения.

**В заключении** приводятся основные выводы и результаты работы.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

**1.1 Кристаллическая структура, типы оптических центров редкоземельных ионов, физико-химические свойства полупрозрачных оксидов на основе  $Y_2O_3$  и твёрдых растворов  $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами**

**1.1.1 Особенности кристаллической структуры, типы оптических центров, физико-химические свойства кристаллов и керамики на основе  $Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами**

Кристаллическая структура полупрозрачного оксида  $Y_2O_3$  относится к типу биксбиита и характеризуется пространственной группой  $Ia3$ . Структура биксбиита тесно связана со структурой флюорита, в которой вместо кубов  $CaF_2$  находятся 2 типа искаженных октаэдров  $YO_6$  [27].

Для кристаллической решётки  $Y_2O_3$  характерно наличие двух типов неэквивалентных позиций с точечной симметрией  $C_2$  и  $C_{3i}$  ионов  $Y^{3+}$ . Ионы  $Y^{3+}$  имеют в своём ближайшем окружении 6 ионов  $O^{2-}$  и 2 кислородные вакансии. В случае расположения кислородных вакансий вдоль диагонали одной из граней куба, точечная симметрия для ионов  $Y^{3+}$  соответствует  $C_2$ . Точечная симметрия  $C_{3i}$  соответствует ионам  $Y^{3+}$  внутри координационного полиэдра, имеющего две кислородные вакансии вдоль пространственной диагонали куба. Описанные выше типы центров ионов  $Y^{3+}$  в соединениях  $Y_2O_3$  представлены на рисунке 1.1. При этом количество центров ионов  $Y^{3+}$ , занимающих позиции с точечной симметрией  $C_2$ , в три раза больше центров  $C_{3i}$  [28-29].

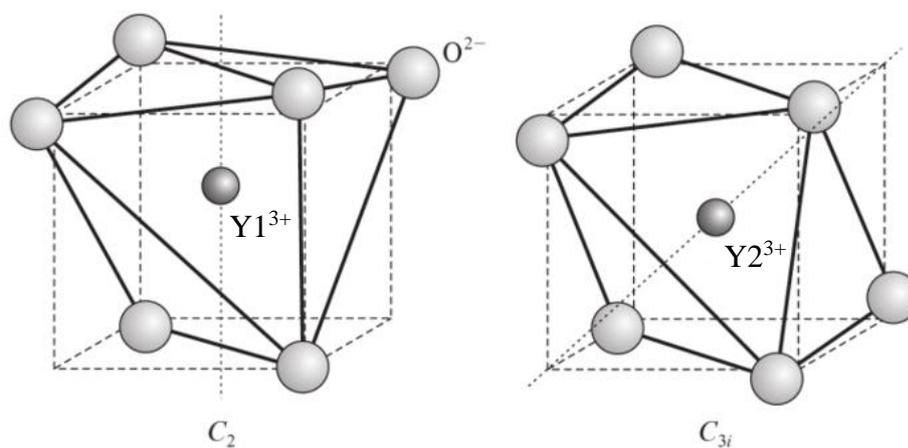


Рисунок 1.1 – Типы собственных кристаллических центров в соединении полторного оксида  $Y_2O_3$  [28]

Элементарная ячейка структуры биксбиита содержит 16 формульных единиц  $Y_2O_3$  (см рисунок 1.2).

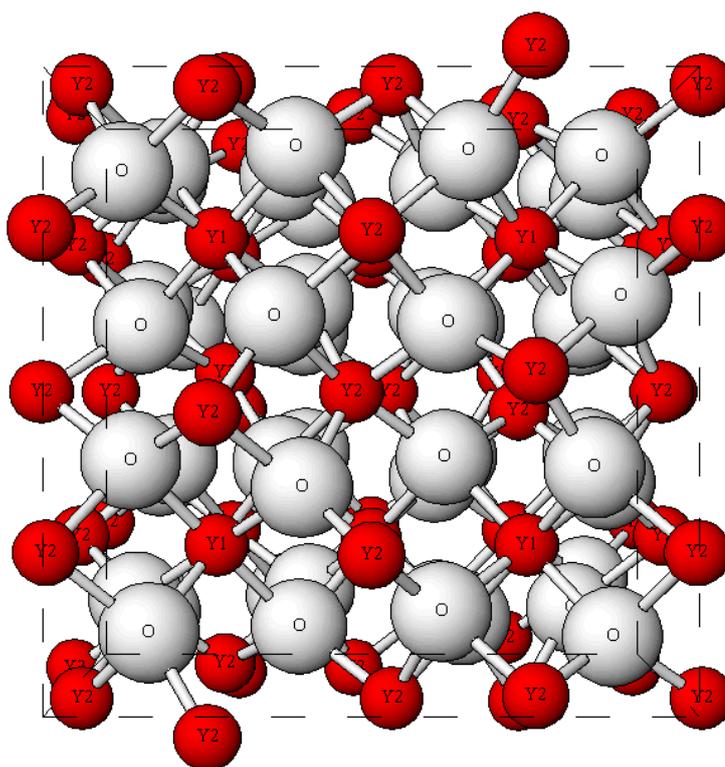


Рисунок 1.2 – Изображение элементарной ячейки оксида  $Y_2O_3$  [30]

Ряд физико-химических характеристик керамики  $Y_2O_3$  представлен в таблице 1.1 [31].

Химическая формула	$Y_2O_3$
Кристаллическая структура	кубическая
Размер кристаллической ячейки, А [30]	10,603
Плотность, $\rho$ г/см <sup>3</sup> [32]	5
Температура плавления, К	2700
Теплопроводность $\chi$ , Вт/мК (300 К)	13,6
Коэффициент термического расширения $\alpha$ , ppm/К	7.4 .
Твёрдость по Моосу	6,8
Модуль Юнга Е, Гпа	173
Область прозрачности, мкм	0,22...7,5
Показатель преломления, $n$ ( $\lambda=1,5-2$ мкм) [33]	1,9
Химическая инертность	инертен

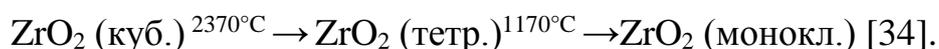
Таблица 1.1 – Физико-химические характеристики кристаллов  $Y_2O_3$

При изовалентном замещении редкоземельными ионами активаторами ( $Yb^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ) ионов  $Y^{3+}$  образуется 2 типа оптических центра с симметрией окружения  $C_2$  и  $C_{3i}$ .

### 1.1.2 Особенности кристаллической структуры, типы оптических центров, физико-химические свойства твёрдых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами

Среди тугоплавких оксидов особое место занимают кристаллы стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Широкий спектральный диапазон пропускания, высокие значения показателя преломления, прочности и трещиностойкости позволяют использовать данный материал в ювелирной промышленности, а также при изготовлении оптических деталей. Оригинальная технология получения кристаллов диоксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия ( $ZrO_2-Y_2O_3$ ), была разработана в Физическом институте академии наук в начале 70-х годов. В монографии [34] описан способ получения и свойства стабилизированных кубических двуокисей циркония и гафния. Тугоплавкие оксиды стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония получают методом прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере.

Температура плавления двуокиси циркония составляет около 2800 °С. При понижении температуры после кристаллизации, происходит уменьшение объёма кристаллической решётки, в результате которого диоксид циркония претерпевает ряд полиморфных превращений:



Для оптических приложений представляет интерес оптически прозрачная кубическая фаза диоксида циркония. В соответствии с кристаллохимическими представлениями, для стабилизации кубической фазы  $ZrO_2$  необходимо увеличить среднее расстояние между ионами  $O^{2-}$ . Ион  $Y^{3+}$  имеет большее значение радиуса, чем  $Zr^{4+}$ , поэтому для стабилизации  $ZrO_2$  можно использовать  $Y_2O_3$ . Степень

стабилизации зависит от концентрации стабилизирующего оксида и его природы.

На рисунке 1.3 схематически изображён процесс стабилизации  $ZrO_2$  оксидом  $Y_2O_3$ .

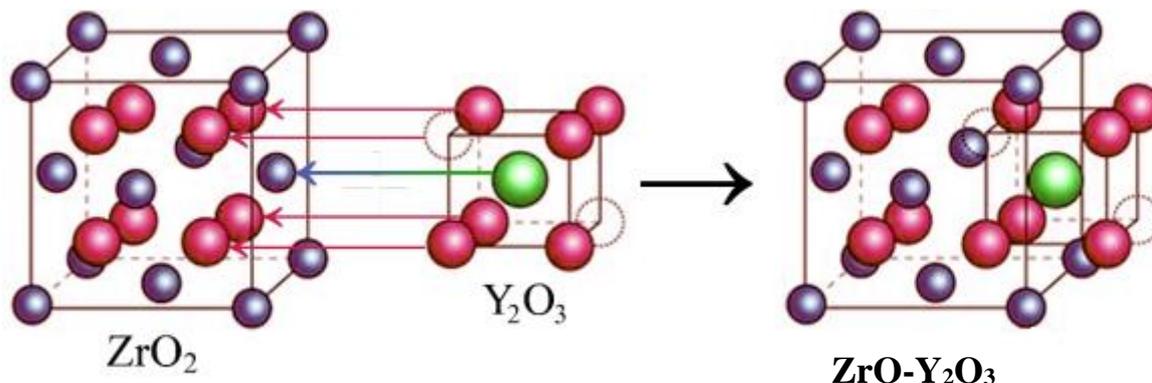


Рисунок 1.3 – Стабилизация кубического  $ZrO_2$  оксидом иттрия  $Y_2O_3$

( $\bullet$  –  $Zr^{4+}$ ,  $\bullet$  –  $O^{2-}$ ,  $\circ$  – вакансия,  $\bullet$  –  $Y^{3+}$ ).

В результате стабилизации кубической фазы диоксида циркония образуется кристаллографическая решётка типа флюорита ( $CaF_2$ ), относящаяся к пространственной группе симметрии  $Fm\bar{3}m$ . Элементарная ячейка стабилизированного диоксида циркония показана на рисунке 1.4.

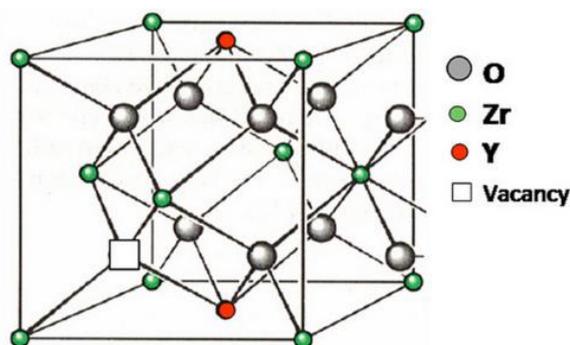


Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония ( $ZrO_2-Y_2O_3$ ) [35]

Как видно из рисунка 1.4 ионы  $Zr^{4+}$  образуют гранецентрированную кубическую решётку. Размер элементарной ячейки составляет 5.12 Å. Параметр решётки стабилизированного диоксида циркония принимает

различное значение в зависимости от природы стабилизирующего оксида. При гетеровалентном замещении ионов  $Zr^{4+}$  ионами  $Y^{3+}$  ( $PZ^{3+}$ ) происходит образование кислородных вакансий в количестве необходимом для выполнения условия электронейтральности [36].

Взаимное расположение PЗ-иона и кислородных вакансий формирует тип оптического центра, характеризующегося определённой симметрией локального окружения. В случае отсутствия кислородной вакансии в первой и второй координационных сферах примесный центр находится в неискажённом кристаллическом поле кубической симметрии  $O_h$ . При наличии вакансии во второй координационной сфере оптический центр имеет точечную симметрию  $C_1$  и обозначается CN8. Координационный полиэдр вырождается до семивершинника (CN7) в случае наличия кислородной вакансии в ближайшем окружении PЗ-иона. При этом точечная симметрия такого оптического центра соответствует  $C_{3v}$ . При наличии двух вакансий в первой координационной сфере, PЗ-ион находится в центре шестивершинника (CN6), для которого характерна точечная симметрия  $C_2$  и  $C_{3i}$ . С ростом концентрации стабилизирующего оксида ( $Y_2O_3$ ,  $PZ_2O_3$ ) происходит увеличение количества низкосимметричных оптических центров, вследствие увеличения числа кислородных вакансий [37-38].

В таблице 1.2 представлены некоторые физико-химические характеристики кристаллов  $ZrO_2$ -14мол.% $Y_2O_3$  [34].

Химическая формула	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Кристаллическая структура	кубическая
Размер кристаллической ячейки, А	5,12
Плотность, ρ г/см <sup>3</sup>	6
Температура плавления, К	~3000
Теплопроводность χ, Вт/мК (300 К)	3-4
Твёрдость по Моосу	~8,5
Область прозрачности, мкм	0,27...8,0
Показатель преломления, n (λ=1 мкм)	2,05
Химическая инертность	инертен

Таблица 1.2 – Физико-химические свойства кристаллов  
ZrO<sub>2</sub>-14мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Как видно из таблицы 1.2 кристаллы ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, также как и кристаллы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, являются оптически изотропными с широкими окнами прозрачности. Твёрдость кристаллических соединений Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет высокие значения, что является важным фактом при оптической обработке данных материалов.

Для кристаллов и керамики на основе оксида Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерно высокое значение теплопроводности, превышающее таковое значение для самого распространённого в лазерной физике кристалла Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG). Для кристаллов ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значение теплопроводности сравнимо с теплопроводностью оптических стёкол, что связано с низкой теплопроводностью образующего данное соединение оксида циркония (ZrO<sub>2</sub>).

## 1.2 Спектрально-люминесцентные свойства редкоземельных ионов в соединениях $Y_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3$

### 1.2.1 Энергетический спектр, силы осцилляторов и вероятности оптических переходов редкоземельных ионов в кристаллах.

Оптический спектр РЗ-ионов в кристаллах и керамике определяется в первую очередь структурой энергетических термов f-электронов. Энергетическое положение термина свободного РЗ-иона задаётся последовательным учётом кулоновского взаимодействия электронов с атомным ядром, между собой и спин-орбитальным взаимодействием.

Внутриконфигурационные электродипольные f-f переходы для свободного РЗ-иона запрещены согласно правилу Лаппорта, как переходы между состояниями одинаковой чётности. Однако, в случае отсутствия центра инверсии для локальной симметрии кристаллического поля, создаваемого ближайшим окружением иона активатора, происходит частичное снятие запрета для электродипольных переходов за счет примешивания электронных конфигураций противоположной чётности [39].

Спектры, обусловленные внутриконфигурационными f-f переходами РЗ-ионов в кристаллических соединениях, характеризуются узкими спектральными линиями, положение которых незначительным образом зависит от кристаллической матрицы. Данный факт обусловлен экранировкой оптических f-электронов РЗ-ионов от воздействия электрических полей лигандов электронами внешних оболочек (5d, 6s) [39].

Рассмотрим более подробно энергетическую структуру РЗ-иона.

Гамильтониан РЗ-иона в кристаллическом поле может быть представлен следующим образом:

$$H=H_0+H_{EE}+H_{LS}+H_{CR}+H_{HF}+H_Q, \quad (1.1)$$

где  $H_0$  – оператор энергии взаимодействия электронов с ядром и кинетической энергии электронов;  $H_{EE}$  – гамильтониан взаимодействия между электронами;  $H_{LS}$  – гамильтониан, учитывающий спин-орбитальное взаимодействие;  $H_{CR}$  – гамильтониан, описывающий взаимодействие иона с кристаллическим полем лигандов;  $H_{HF}$  – гамильтониан, отвечающий за сверхтонкое взаимодействие;  $H_Q$  – оператор, учитывающий взаимодействие с квадрупольным моментом ядра [40].

Схема энергетических уровней РЗ-иона в кристаллической среде показана на рисунке 1.5.

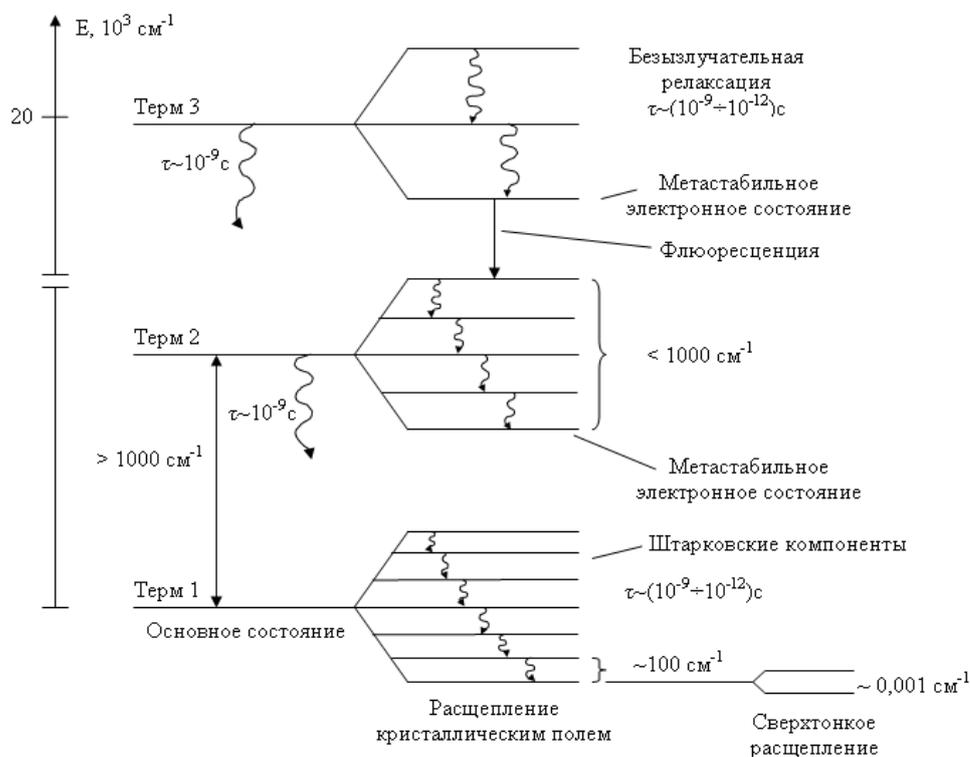


Рисунок 1.5 – Упрощенная схема типичной структуры электронных термов РЗ иона с учетом расщепления мультиплетов на штарковские компоненты под действием кристаллического поля [40].

Значения энергий для различных энергетических уровней РЗ-ионов составляют порядка нескольких  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . На энергетическую структуру

примесного иона в кристалле оказывает воздействие кристаллическое поле матрицы основы. В результате данного взаимодействия снимается вырождение энергетических термов, расщепляющихся на штарковские подуровни. Масштаб штарковского расщепления составляет около  $100 \text{ см}^{-1}$ .

Рассмотрим более детально влияние электростатической составляющей кристаллического поля на оптические переходы РЗ-иона в кристаллической матрице. Потенциальная энергия взаимодействия внутрикристаллического поля с примесным ионом  $V_{\text{кр.}}$  удовлетворяет уравнению Лапласа и обладает симметрией окружения примесного иона. В соответствии с этим  $V_{\text{кр.}}$  можно разложить в ряд по сферическим гармоникам [41]:

$$V_{\text{кр.}}(r) = \sum_{k=0}^{k=\infty} \sum_{q=-k}^{-k} B_k^q(r) Y_{kq}(\vartheta, \varphi) = \sum_{k,q} V_k^q, \quad (1.2)$$

где  $B_k^q$  - параметры кристаллического поля.

При помещении РЗ-иона в кристаллическое поле нарушается начальная сферическая симметрия свободного иона, в результате чего снимается вырождение по квантовому числу  $J$ . Число подуровней на которые расщепляется мультиплет определяется симметрией кристаллического поля и может быть определено с помощью методов теории групп.

Величина штарковского расщепления определяется величиной кристаллического поля, действующего на ион активатор. Значение электрического поля зависит от длины связи и природы взаимодействующих ионов. За величину штарковского расщепления отвечают чётные члены параметров кристаллического поля  $B_k^q$ . Нечётные члены параметров кристаллического поля  $B_k^q$  определяют значения интенсивностей спектральных линий [41].

В реальных кристаллических соединениях для РЗ-иона также необходимо учитывать колебания ионов, приводящие к появлению дополнительного возмущения в гамильтониане взаимодействия иона активатора с ионами лигандов. Электрон-фононное взаимодействие приводит к снижению точечной симметрии примесного центра, увеличивая вероятность запрещённых электродипольных переходов [42].

Полный расчёт абсолютных вероятностей электродипольных переходов из первых принципов не представляется возможным. Сложность такого расчёта связана с необходимостью точного задания волновых функций электронов  $4f^{N-1}$  конфигураций, а также определения нечётных членов ряда в разложении потенциала кристаллического поля. Однако интенсивности переходов можно рассчитать приближёнными методами. Одним из самых распространённых и применяемых на практике способов расчёта интенсивностей спектральных линий РЗ-ионов является метод Джадда и Офельта. В данном методе используются три феноменологических параметра  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ), так называемые параметры Джадда. Вычисление этих параметров осуществляется с помощью интегральных коэффициентов поглощения, определяемых экспериментально [43].

Подробное описание данного метода с указанием ссылок на оригинальные работы приводится в [44].

Для характеристики интенсивности спектральных линий поглощения вводится такой параметр как сила осциллятора, задаваемый выражением:

$$f_{ed} = \frac{mc^2}{\pi e^2} \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \frac{1}{N_A} \int k(\lambda) d\lambda \quad (1.3)$$

Здесь  $m$  – масса электрона;  $c$  – скорость света;  $e$  – заряд электрона;  $n$  – показатель преломления на длине волны перехода;  $N_A$  – полная концентрация легирующей примеси;  $k(\lambda)$  – спектральная зависимость

коэффициента поглощения от длины волны для соответствующего перехода;

В рамках теории Джадда-Офельта, выражение для силы линии перехода между энергетическими уровнями РЗ-иона записывается в виде:

$$S = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left\langle 4f^n [S, L] J \left\| U^{(t)} \right\| 4f^n [S', L'] J' \right\rangle^2 \quad (1.4)$$

Где  $U^{(t)}$  – матричные элементы угловых моментов неприводимых тензорных операторов ранга  $t$ , которые затабулированы для всех редкоземельных ионов в приближении нормальной, и для многих РЗ-ионов в приближении промежуточной связи.

Выражение, определяющее связь между силой перехода и силой осциллятора оптического перехода РЗ иона записывается в виде:

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda(2J+1)e^2} \left[ \frac{(n^2+2)^2}{9n} \right] S \quad (1.5)$$

Вероятность вынужденного электродипольного перехода между любой парой мультиплетов определяется по формуле:

$$A(\psi J, \psi' J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)}{9} S, \quad (1.6)$$

здесь  $\lambda$  – средняя длина волны соответствующего оптического перехода.

Параметры интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ) определяются следующим выражением:

$$\Omega_t = (2t+1) \sum_{k,m} |B_{k,m}|^2 \Sigma^2(k,t)/(2k+1), \quad (1.7)$$

где  $B_{km}$  – нечётные параметры кристаллического поля,  $\Sigma(k,t)$  – величина, зависящая от энергии перехода и радиальных частей волновых функций состояний, принадлежащих основной и возбужденной конфигурациям противоположной чётности.

Значение параметра  $\Omega_2$  зависит от особенностей кристаллического окружения ионов примеси. В работе [45] указывается на

чувствительность параметра  $\Omega_2$  к степени асимметрии кристаллического поля, в котором находится ион. Заметный вклад в параметр  $\Omega_2$  вносят так называемые “сверхчувствительные” переходы, удовлетворяющие соответствующим правилам отбора ( $\Delta J \leq 2$ ).

Используя значения параметров интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) можно вычислить вероятности переходов между любыми мультиплетами РЗ-ионов в различных матрицах. Также, используя значения параметра  $\Omega_2$  РЗ-иона в определённой кристаллической среде, можно прогнозировать интенсивности сверхчувствительных переходов для других РЗ-ионов в данной среде.

### 1.2.2 Спектроскопические характеристики редкоземельных ионов в кристаллах и керамике $Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами

В последнее время активно исследуются спектроскопические характеристики кристаллов и лазерной керамики  $Y_2O_3$ , легированных ионами  $Yb^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  [46]. Особенностью данных материалов является то, что спектры поглощения и люминесценции для лазерных переходов РЗ-ионов в данных материалах являются в значительной степени неоднородно уширенными. Данный факт обусловлен большой величиной энергетического расщепления на штарковские компоненты уровней ионов активаторов в кристаллическом поле матрицы. Наиболее исследованными ионами активаторами в кристаллах и керамике  $Y_2O_3$  являются ионы  $Yb^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  и  $Er^{3+}$ .

Рассмотрим спектроскопические характеристики кристаллов  $Y_2O_3:Yb$ . Для понимания особенностей спектрально-люминесцентных свойств необходимо, прежде всего, представить штарковскую структуру ионов  $Yb^{3+}$  в кристаллах  $Y_2O_3$ . Как отмечалось ранее, основной вклад в спектральные свойства соединений вносят ионы  $Yb^{3+}$ , находящиеся в позиции  $C_2$ . Для точечной симметрии  $C_2$ , вырождение по квантовому числу  $J$  снимается полностью. В соответствии с этим, уровни  $^2F_{7/2}$  и  $^2F_{5/2}$  ионов  $Yb^{3+}$  в соединении  $Y_2O_3$  расщепляются на 4 и 3 штарковские компоненты, соответственно.

На рисунке 1.6 представлена энергетическая структура мультиплетов иона  $Yb^{3+}$  в кристаллах  $Y_2O_3$  [47].

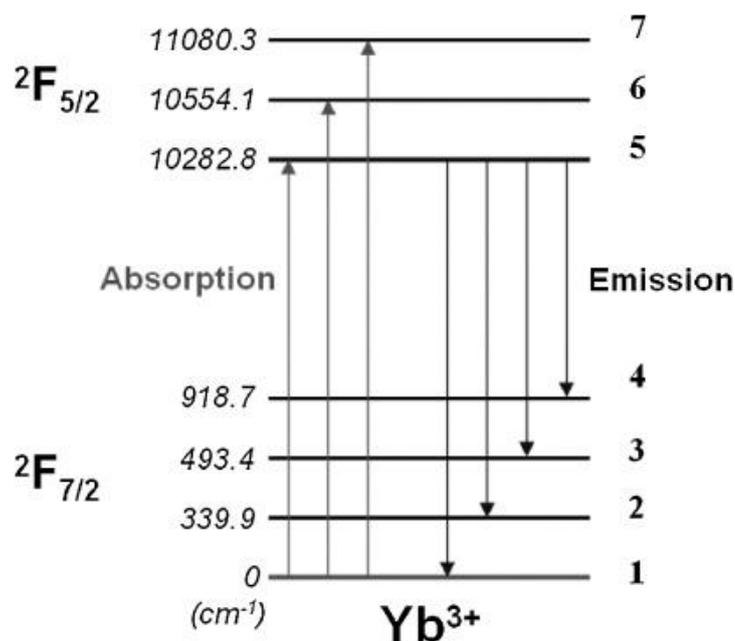


Рисунок 1.6 – Расщепление мультиплетов иона Yb<sup>3+</sup> в кристаллах Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на штарковские подуровни <sup>2</sup>F<sub>2</sub> и <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>

Для кристаллов Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) значения энергий штарковских подуровней основного мультиплета <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> ионов Yb<sup>3+</sup> равны: 0, 565, 612, 785 см<sup>-1</sup>, для возбужденного мультиплета <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> соответствующие значения энергий: 10327, 10624, 10679 см<sup>-1</sup> [48]. При сравнении представленных выше значений энергетического расщепления мультиплетов ионов Yb<sup>3+</sup> в кристаллах Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> становится очевидным причина возникновения широких спектральных линий в образцах Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb. Также необходимо отметить более высокие значения сечения поглощения ионов Yb<sup>3+</sup> в кристаллах Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\sigma_{\text{abs.}}=2,5 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>) по сравнению с кристаллами Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ( $\sigma_{\text{abs.}}=0,8 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>) [49].

### 1.2.3 Спектроскопические характеристики редкоземельных ионов в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами

В кристаллах стабилизированного диоксида циркония ионы редкоземельных элементов проявляют неоднородно уширенные спектры поглощения и люминесценции, обусловленные наличием нескольких типов примесных центров в матрице-основе. Детальное исследование спектроскопических свойств кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3$  представлено в работе [50].

В работе [51] делается вывод о наличии в кристаллах стабилизированного иттрием диоксида циркония, активированного ионами  $Yb^{3+}$ , трёх основных типов оптических центров, различающихся положением вакансий по кислороду. Если ион  $Yb^{3+}$  имеет кислородную вакансию в первой координационной сфере, то он находится в центре семивершинника в кристаллическом поле тригональной симметрии. Небольшие различия в строении таких центров и отклонения кристаллического поля от тригонально симметричного приводит к уширению спектральных линий соответствующего типа активаторных центров. При отсутствии вакансий кислорода в первой координационной сфере следует различать две основных конфигурации иона  $Y^{3+}$  ( $Yb^{3+}$ ). Если во второй координационной сфере отсутствует кислородная вакансия, тогда симметрия оптического центра близка к кубической; наличие вакансии во второй координационной сфере будет сильно искажать кубическую координацию иона активатора, что ведёт к образованию нового типа центра. Таким образом, из анализа спектров поглощения, люминесценции и спектров селективного возбуждения люминесценции можно сделать вывод о том, что собственные и примесные дефекты, образующиеся в результате стабилизации кубической фазы диоксида циркония, формируют три основных типа

оптических центров, которые обуславливают неоднородное уширение спектральных линий.

В работе [52] методом селективной лазерной спектроскопии были исследованы спектры люминесценции и кривые затухания ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ . Селективное импульсное лазерное возбуждение кристаллов  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$  осуществлялось с помощью перестраиваемого лазера на основе  $\text{LiF}$  с  $\text{F}^{2+}$  центрами окраски. В результате исследований был сделан аналогичный вывод о наличии трёх основных оптических центров, обозначенных А, В, С. Центр типа А соответствует иону активатора, находящемуся в кубическом (тетрагональном) кристаллическом поле, создаваемом 8 ионами кислорода в ближайшей координационной сфере. При этом отсутствуют кислородные вакансии во второй координационной сфере. Центр типа В соответствует активаторному иону, имеющему вакансию во второй координационной сфере. Центр типа С соответствует иону  $\text{Nd}^{3+}$ , имеющему вакансию в ближайшей координационной сфере. В этом случае ион  $\text{Nd}^{3+}$  имеет семерную координацию в ближайшем кислородном окружении. Описанные типы структур изображены на рисунке 1.7.

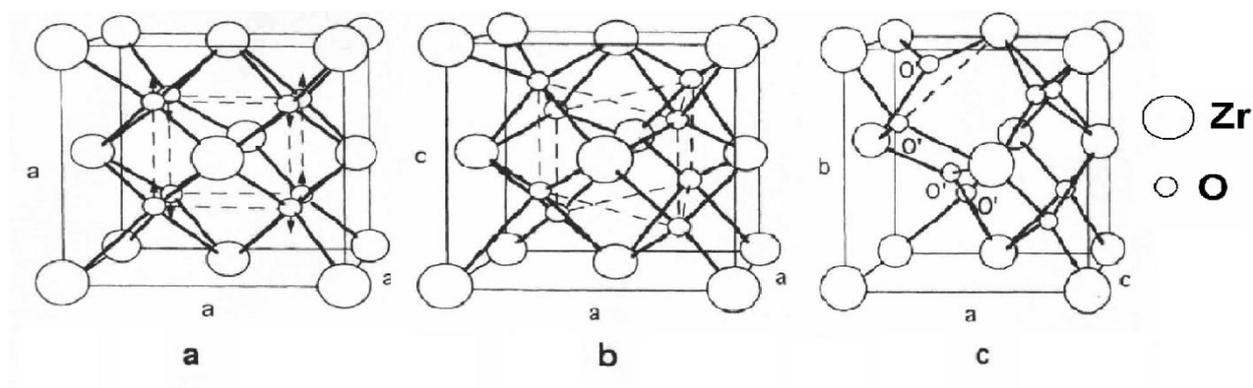


Рисунок 1.7 – Различное окружение ионов  $\text{Zr}^{4+}$  в кристаллах стабилизированного диоксида циркония

#### 1.2.4 Параметры интенсивности и сверхчувствительные переходы редкоземельных ионов в соединениях $Y_2O_3$ и кристаллах $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами

Спектрально-люминесцентные свойства ионов  $Er^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3$  подробно рассмотрены в работе [53]. Ион  $Er^{3+}$  обладает развитой системой энергетических уровней, между которыми наблюдаются межмультиплетные переходы f-электронов в видимой, ближней ИК и средней ИК-областях. Благодаря наличию интенсивной люминесценции в области  $\lambda=1.53$  мкм на переходе  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах и керамике  $Y_2O_3$ , данные материалы привлекают внимание в качестве активных сред твердотельных лазеров ближнего ИК-диапазона. Однако, эффективное взаимодействие ионов  $Er^{3+}$  в различных материалах приводит к преобразованию ИК-излучения в излучение видимого спектрального диапазона [54].

В работе [55] приведены параметры интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах  $Y_2O_3$ . Значение параметра  $\Omega_2$ , чувствительного к локальному окружению РЗ-иона, для кристаллов  $Y_2O_3:Er$  равно  $\Omega_2=4,59 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>. Для сравнения стоит указать, что аналогичные значения параметров Джадда-Офельта в кристаллах  $YAG:Er$  и  $YSZ:Er$  составляют  $\Omega_2=0,47 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>,  $\Omega_2=1,5 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>, соответственно [55-57].

Спектроскопические свойства ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах стабилизированного диоксида циркония представлены в работе [58]. Для спектров поглощения при  $T=10$  К, обусловленных переходами  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах  $YSZ$ , идентифицированы пики поглощения, относящиеся к двум различным оптическим центрам. Методами селективной лазерной спектроскопии были зарегистрированы спектры люминесценции, с различным временным разрешением. Анализ данных спектров выявил оптические центры с восьми- и семимерными координациями по кислороду. Ионы  $Er^{3+}$ , имеющие в своём ближайшем

окружении кислородную вакансию, находятся в поле более низкой симметрии и обладают меньшим временем жизни относительно ионов  $\text{Er}^{3+}$ , находящихся в центре восьмивершинника.

Кристаллы и керамика  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , легированные ионами  $\text{Tm}^{3+}$ , привлекают исследователей на предмет реализации на основе данных материалов двухмикронных лазеров. В работе [59] описана технология получения монокристаллов  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  и приводятся их спектроскопические характеристики. Спектроскопические характеристики керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  представлены в работе [60]. Для получения двухмикронной лазерной генерации на кристаллах  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  особый интерес представляют спектры поглощения в области 800 нм, соответствующие переходу  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$ , а также спектры поглощения и люминесценции на лазерном переходе  ${}^3\text{H}_6 \leftrightarrow {}^3\text{F}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$ . Благодаря широкому контуру поглощения кристаллов  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ , обусловленному переходом  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$ , длина волны источника накачки в области 800 нм не является строго детерминированным параметром. Спектр люминесценции на переходе  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Y}_2\text{O}_3$  имеет максимум на длине волны  $\lambda = 1.94$  мкм. Благодаря широкому контуру усиления на образцах  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  возможно получение генерации в спектральном диапазоне 1930-2090 нм [61].

### **1.3 Процессы безызлучательного переноса энергии между примесными центрами в кристаллах и керамике $Y_2O_3$ и кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами**

#### **1.3.1 Фундаментальные аспекты процессов безызлучательного переноса энергии между примесными центрами в активных средах**

Процессы взаимодействия РЗ-ионов между собой играют важную роль в формировании инверсной населённости между лазерными уровнями редкоземельных ионов в активных средах твердотельных лазеров. Выбор концентрации легирующей примеси во многом определяется процессами переноса энергии между центрами ионов-активаторов. Поэтому изучение механизмов взаимодействия РЗ-ионов в конденсированных средах играет важную роль при создании твердотельных лазеров.

При экспериментальном исследовании кинетик затухания люминесценции РЗ-ионов наблюдается отклонение их от экспоненциального закона при увеличении концентрации легирующей примеси.

Квантово-механический и классический подходы позволяют получить выражения для вероятности переноса энергии между взаимодействующими ионами. В работах Декстера [62] и Фёрстера [63] были получены выражения, связывающие вероятность переноса энергии от одного оптического центра к другому в зависимости от расстояния между ними и интегралов перекрытия. В своей работе Декстер рассматривал явление переноса энергии вследствие обменного взаимодействия между молекулами в конденсированных средах. Данный тип взаимодействия реализуется в случае перекрытия волновых функций электронов, ответственных за возникновение оптического излучения. Волновая функция 4f-электронов для редкоземельных элементов является

сильно локализованной, поэтому декстеровский механизм взаимодействия реализуется при больших концентрациях РЗ ионов.

Механизм взаимодействия по Фёрстеру подразумевает электростатическое взаимодействие заряженных частиц, вследствие чего данный тип взаимодействия проявляется на более значительных расстояниях.

В работе [64] показано, что основной вклад в процесс передачи энергии вносят диполь-дипольный, диполь-квадрупольный и квадруполь-квадрупольный члены разложения энергии взаимодействия в ряд.

Модель Фёрстера даёт следующую зависимость вероятности взаимодействия между двумя дипольными моментами:

$$w = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_F}{R} \right)^6, \quad (1.8)$$

где  $\tau_D$  – время жизни донора при отсутствии взаимодействия,  $R_F$  – фёрстеровский радиус. Как видно из выражения (1.8) фёрстеровский радиус определяет расстояние, на котором вероятность безызлучательного переноса энергии равна вероятности излучения.

Фёрстеровский радиус определяется следующим выражением [65]:

$$R_F = \frac{9\chi^2 c^4}{8\pi N_A n^4} J, \quad (1.9)$$

где параметр  $\chi$  определяется взаимной ориентацией дипольных моментов донора и акцептора. При отсутствии корреляции среднее квадратичное значение параметра  $\langle \chi^2 \rangle = 2/3$ .

$c$  – скорость света,  $N_A$  – концентрация акцептора,

$n$  – показатель преломления конденсированной среды,

$J$  – интеграл перекрытия, задаваемый выражением [65]:

$$J = \int F_\lambda(\lambda) \varepsilon(\lambda) \frac{d\omega}{\omega^4} \quad (1.10)$$

Здесь  $F_{\lambda}(\lambda)$  – нормированная спектральная излучательная способность ионов донора;  $\varepsilon(\lambda)$  – нормированная функция поглощения ионов акцепторов.

Для запрещённых дипольных переходов становится необходимым учёт взаимодействий более высоких мультипольностей. Диполь-квадрупольное (1.11) и квадруполь-квадрупольное (1.12) взаимодействия дают следующие зависимости вероятности от расстояния между оптическими центрами:

$$w_{dQ} \sim R^{-8} \quad (1.11);$$

$$w_{QQ} \sim R^{-10} \quad (1.12).$$

Таким образом, можно выделить два фактора, имеющих первостепенное значение в процессе безызлучательного переноса энергии:

- 1) расстояние между двумя взаимодействующими ионами;
- 2) условие резонанса для энергетических уровней, между которыми происходит передача энергий.

Расстояние между взаимодействующими ионами, в первую очередь, определяется концентрацией ионов активаторов. Поэтому концентрационная зависимость люминесцентных и кинетических характеристик даёт важную информацию об особенностях взаимодействия между примесными ионами. Параметр кристаллической решётки также влияет на процессы безызлучательного переноса энергии, определяя минимальное расстояние между двумя соседними ионами в матрице.

Условие резонанса, прежде всего, определяется энергетической структурой уровней взаимодействующих ионов в матрице. Участие фононов кристаллической решётки обуславливает различные эффективности процессов безызлучательного переноса энергии между

ионами активаторами в различных средах. Фононный спектр конденсированной среды, наряду с особенностями штарковского расщепления взаимодействующих ионов, непосредственно влияют на значение интеграла перекрытия  $J$ . Стоит отметить, что максимальное значение энергии фононов для оксидных материалов выше, чем для фторидов. При этом влияние фононов на процессы безызлучательного переноса неоднозначно. С одной стороны, с уменьшением энергии фононов увеличивается время жизни ионов в возбуждённом состоянии, увеличивая тем самым вероятность энергообмена между активаторными центрами. С другой стороны, за счёт энергии фононов возможно лучшее выполнение условия резонанса между энергетическими уровнями взаимодействующих ионов. Поэтому для каждого конкретного случая необходимо проводить соответствующие исследования процессов безызлучательного переноса энергии.

Всё многообразие наблюдаемых процессов взаимодействия между ионами-активаторами, обеспечивающих безызлучательный перенос энергии, в конденсированных средах можно разделить на несколько основных механизмов. Для первого типа взаимодействия, характерен перенос энергии от иона в возбуждённом состоянии к иону, находящемуся в основном состоянии. Данный механизм безызлучательной передачи энергии называется процессом кросс-релаксации. Другой тип взаимодействия, ап-конверсия, реализуется в случае аккумуляции энергии двух возбуждённых ионов на одном из них, в результате чего возбуждается более высокий энергетический уровень. Схематически процессы кросс-релаксации и ап-конверсии представлены на рисунке 1.8.

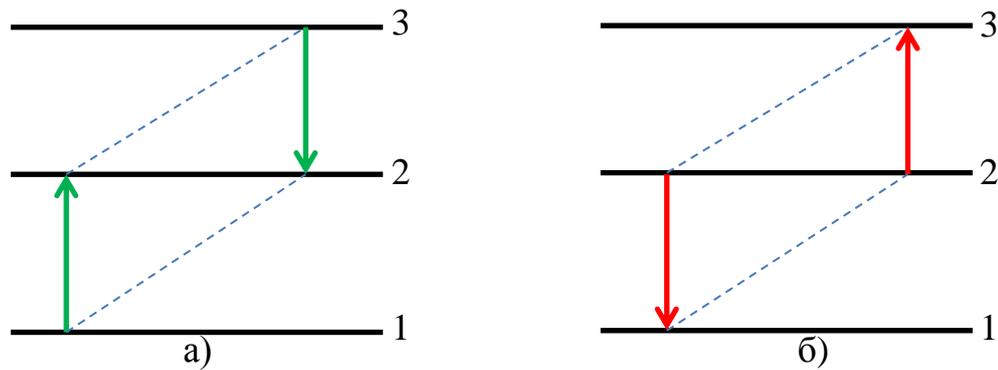


Рисунок 1.8 – Схематическое представление процессов межионного взаимодействия а) процесс кросс-релаксации б) процесс ап-конверсии

Как видно из рисунка 1.8, процесс ап-конверсии является противоположным по отношению к процессу кросс-релаксации. Данные типы взаимодействия могут протекать одновременно и относительный вклад каждого из них будет определяться несколькими факторами. Для процесса кросс-релаксации необходимо наличие ионов на верхнем энергетическом уровне 3 ( $P \sim N_3$ ). Вероятность процесса ап-конверсии пропорциональна квадрату населённости ионов в возбуждённом состоянии 2 ( $P \sim N_2^2$ ). Экспериментально данный факт проявляется в квадратичной зависимости интенсивности люминесценции от плотности мощности возбуждающего излучения ( $h\nu_{12}$ ) [66]. Благодаря резонансу между уровнями 1-2 и 2-3, необходимого для протекания процессов безызлучательного переноса энергии, возможен процесс поглощения с возбуждённого состояния. Данный механизм был впервые описан Бломбергенем в работе [67].

Существуют также процессы кооперативной передачи энергии возбуждений, которые были детально исследованы советскими учёными В.В. Овсянкиным и П.П. Феофиловым [68]. В данных процессах принимают участие три и более взаимодействующих частиц, вследствие чего они эффективно протекают при больших концентрациях легирующей примеси.

### 1.3.2 Апконверсионная люминесценция ионов $\text{Er}^{3+}$ в кристаллах и керамике $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$

Кристаллы и керамика, активированные ионами  $\text{Er}^{3+}$ , представляют интерес при получении лазерной генерации на переходе  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Для резонансной накачки ионов  $\text{Er}^{3+}$  используются лазерные источники, излучающие в спектральной области 1,5 мкм. Энергетическая структура ионов  $\text{Er}^{3+}$  обеспечивает эффективное взаимодействие между активаторными центрами. В результате образцы, легированные ионами  $\text{Er}^{3+}$ , при возбуждении ближним ИК-излучением обнаруживают свечение в видимой и УФ-областях спектра.

Для кристаллов и керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$  наблюдается интенсивная люминесценция в зелёной и красной областях при возбуждении в полосу поглощения  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ . В работе [69] рассматриваются механизмы, ответственные за возникновение видимой люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , при возбуждении волоконным лазером с длиной волны 1532 нм.

Рассмотрим более подробно механизм заселения уровней  ${}^4\text{S}_{3/2}$  и  ${}^4\text{F}_{9/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$  согласно работе [69].

На рисунке 1.9 представлено схематическое изображение энергетических уровней иона  $\text{Er}^{3+}$  и процессов взаимодействия между ними.

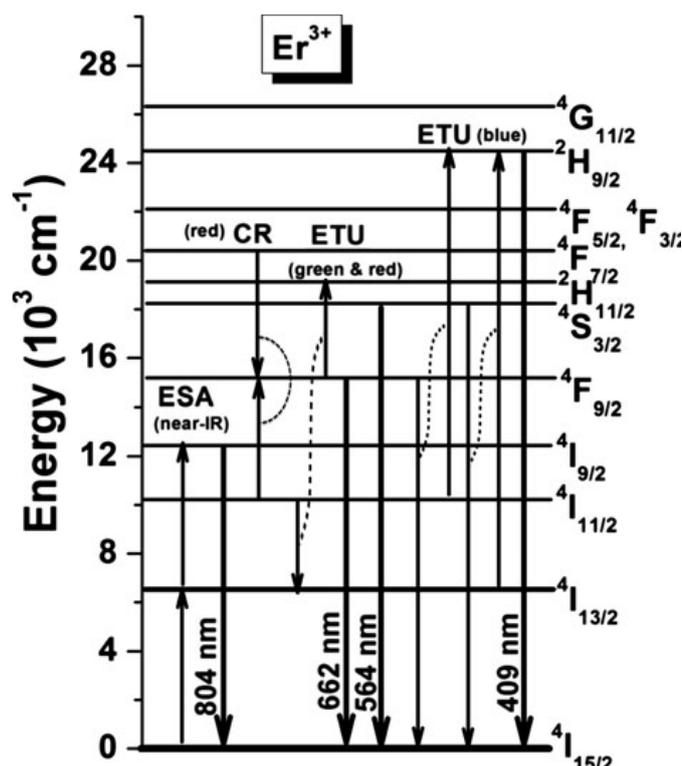


Рисунок 1.9 – Схема уровней и механизм ап-конверсионной люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , согласно работе [69]

По мнению авторов [69], уровень  $^4\text{I}_{9/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  заселяется за счёт процесса поглощения с возбуждённого состояния  $^4\text{I}_{13/2}$  (ESA). Дальнейшая безызлучательная релаксация приводит к заселению мультиплета  $^4\text{I}_{11/2}$ . Ап-конверсионное взаимодействие ионов  $\text{Er}^{3+}$ , находящихся на уровне  $^4\text{I}_{11/2}$ , приводит к появлению ионов  $\text{Er}^{3+}$  в состояниях  $^2\text{H}_{11/2}$  и  $^4\text{S}_{3/2}$  (ETU). Зелёная люминесценция ионов  $\text{Er}^{3+}$  обусловлена переходами  $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Заселение уровня  $^4\text{F}_{9/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  возможно за счёт безызлучательной релаксации с верхнего уровня  $^4\text{S}_{3/2}$ , а также за счёт ап-конверсионного взаимодействия по следующей схеме:  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ ;  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (ETU).

Также в данной работе было выявлено постепенное увеличение интенсивности красной люминесценции, обусловленной переходом  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , относительно интенсивности зелёной люминесценции, обусловленной переходом  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , при увеличении концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Данный факт объясняется процессом кросс релаксации ионов

$\text{Er}^{3+}$  ( ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ ), эффективность которого возрастает с ростом концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  (рисунок 1.9).

В работе [70] сообщается об антистоксовой люминесценции образцов керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$  при возбуждении на уровень  ${}^4\text{I}_{11/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  полупроводниковым лазерным диодом. Предложен соответствующий механизм заселения уровней  ${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$  и  ${}^4\text{F}_{9/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ , с которых развивается зелёная и красная люминесценция (рисунок 1.10).

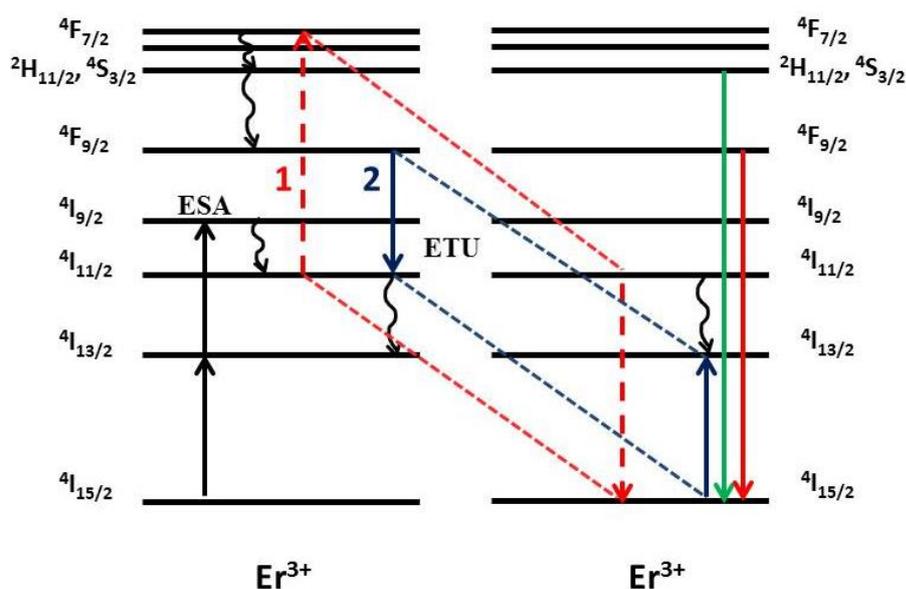


Рисунок 1.10 – Процессы взаимодействия между ионами  $\text{Er}^{3+}$  при возбуждении на уровень  ${}^4\text{I}_{13/2}$

Аналогично авторам предыдущей работы, авторы работы [70] отмечают, что интенсивность красной люминесценции возрастает по отношению к интенсивности зелёной люминесценции при увеличении концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

В работе [71] исследовались процессы апконверсионной люминесценции при возбуждении на уровень  ${}^4\text{I}_{9/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллических образцах  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$ . Показано, что значение тангенса угла наклона для зависимости относительной интенсивности зелёной и красной люминесценции от мощности падающего излучения в логарифмических координатах равно 2, тогда как значение тангенса угла

наклона соответствующей зависимости люминесценции на переходе  ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  равно 3, что свидетельствует о 3 фотонном механизме заселения верхнего уровня  ${}^2P_{3/2}$ .

### 1.3.3 Процесс кросс-релаксации ионов $Tm^{3+}$ ( ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ , ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ ) в кристаллах и керамике $Y_2O_3:Tm$

Появление полупроводниковых лазерных диодов с длиной волны излучения вблизи 800 нм ознаменовало новый этап развития двухмикронных лазеров. Использование диодной накачки позволило повысить эффективность туллиевых лазеров до 50%. Необходимо отметить важную роль, которую играет процесс кросс-релаксации при формировании инверсной населённости верхнего лазерного уровня  ${}^3F_4$  ионов  $Tm^{3+}$ . На рисунке 1.11 представлена схема уровней иона  $Tm^{3+}$ , участвующих в процессе получения двухмикронной генерации на переходе  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  при накачке на уровень  ${}^3H_4$ .

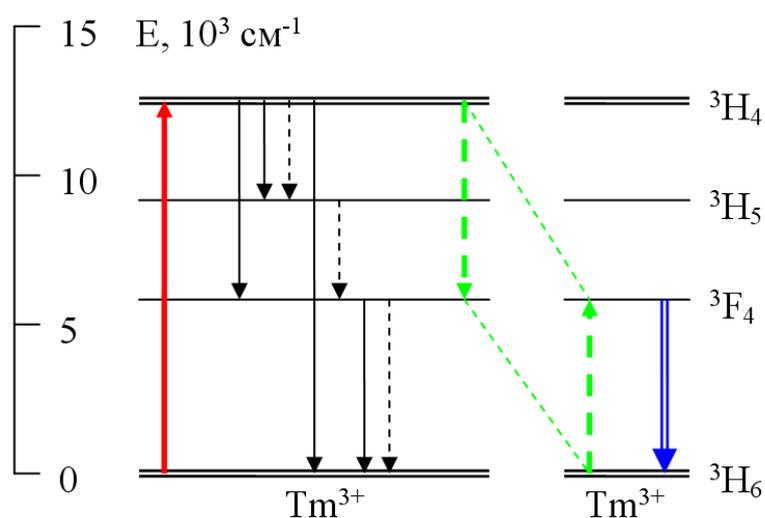


Рисунок 1.11 – Фрагмент схемы уровней иона  $Tm^{3+}$  и механизм создания инверсной населённости на двухмикронном переходе  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$

Процесс накачки активных сред, легированных ионами  $Tm^{3+}$ , полупроводниковыми лазерными диодами на основе AlGaAs с длиной волны излучения вблизи 800 нм на рисунке 1.11 показан красной стрелкой. С уровня  ${}^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$  энергия возбуждения может перейти на верхний лазерный уровень  ${}^3F_4$  в результате следующих процессов: 1) в результате излучательного перехода  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ ; 2) безызлучательно через промежуточный уровень  ${}^3H_5$ : пунктирные стрелки  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ ,  ${}^3H_5 \rightarrow {}^3F_4$ .

Кроме того, существует определённая вероятность взаимодействия двух ионов  $Tm^{3+}$  по кросс-релаксационному механизму  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ ,  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ . Заселение верхнего лазерного уровня  ${}^3F_4$  ионов  $Tm^{3+}$  посредством кросс-релаксационного механизма показано на рисунке 1.11 пунктирными зелёными стрелками. В результате процесса кросс-релаксации, зависящего от концентрации ионов  $Tm^{3+}$  и типа кристаллической матрицы, возможно преобразование излучения накачки в двухмикронное лазерное излучение с квантовой эффективностью близкой к 2 [72].

Исследование процесса кросс-релаксации возможно по изучению зависимости времени жизни уровня  ${}^3H_4$  от концентрации ионов  $Tm^{3+}$ . С ростом концентрации ионов  $Tm^{3+}$  увеличивается вероятность процесса кросс-релаксации, приводящего к тушению люминесценции с уровня  ${}^3H_4$ .

В работе [73] наблюдалось уменьшение времени жизни уровня  ${}^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$  в кристаллах  $Y_2O_3$  с значения 270 мкс, соответствующее концентрации ионов  $Tm^{3+}$  0.5 ат.%, до значения 190 мкс при двукратном увеличении концентрации легирующей примеси. Следует заметить, что детальное изучения механизма взаимодействия ионов  $Tm^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3$  к настоящему времени не проводилось.

## **1.4 Генерационные характеристики кристаллов и керамики $Y_2O_3$ , легированных РЗ-ионами**

### **1.4.1 Генерационные характеристики кристаллов и керамики $Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами**

Благодаря высокому значению теплопроводности, на кристаллах и керамике  $Y_2O_3$ , легированных РЗ-ионами, возможно получение высоких значений выходной мощности лазерного излучения. Широкие полосы РЗ-ионов в соединениях  $Y_2O_3$  обеспечивают хорошее согласование спектров поглощения со спектрами излучения высокомоощных диодных источников накачки. Значительная ширина контуров люминесценции обеспечивает возможность перестройки длины волны лазерного излучения в широких спектральных интервалах, а также работу в режиме синхронизации мод.

Как отмечалось ранее в параграфе 1.2.2 настоящей главы, наиболее изученными ионами активаторами соединения  $Y_2O_3$  являются ионы  $Yb^{3+}$  и  $Nd^{3+}$ . В настоящее время достаточно подробно исследованы генерационные характеристики полупрозрачных оксидов  $Sc_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$  и  $Y_2O_3$ , легированных ионами  $Yb^{3+}$ , на предмет создания на их основе высокомоощных непрерывных лазеров, а также лазеров, способных генерировать ультракороткие импульсы лазерного излучения.

Развитие методов синтеза лазерной керамики  $Y_2O_3:Yb$  высокого оптического качества и большой апертуры позволяет создавать на основе данного материала высокомоощные лазеры с уникальными характеристиками генерируемого излучения. Авторы работы [74] сообщают о создании на керамике  $Y_2O_3:Yb$  лазера, генерирующего в непрерывном режиме излучение мощностью 70 Вт. Максимальный коэффициент преобразования излучения накачки в данной работе составил 70%. В режиме синхронизации мод на данном материале удалось получить импульсы длительностью 547 фс и средней выходной мощностью 7.4 Вт. В работе [75] коллектив этих же авторов достиг

значения длительности импульса лазера на керамике  $Y_2O_3:Yb$  равно 188 фс. Сильная нелинейная зависимость показателя преломления материала  $Y_2O_3:Yb$  приводит к образованию керровской линзы, что способствует получению ультракоротких лазерных импульсов на этом материале. Особенности структуры энергетических уровней иона  $Yb^{3+}$  позволяют запасать значительные плотности энергии накачки в активных средах, что позволяет создавать на основе керамики  $Y_2O_3:Yb$  лазерные устройства субтераваттного уровня [76].

Также в настоящее время активно исследуются генерационные свойства керамики на основе  $Y_2O_3:Nd$ . Среди отечественных работ по лазерной керамике  $Y_2O_3:Nd$  стоит отметить работу [77], в которой кроме генерационных характеристик приводятся данные по структурным и механическим свойствам исследуемых образцов. Результаты генерационного эксперимента на керамике  $Y_2O_3:Nd$  свидетельствуют о том, что дифференциальный коэффициент преобразования излучения диода накачки на длине волны  $\lambda=808$  нм в лазерное излучение с длиной волны  $\lambda=1,0786$  мкм составляет 15%. Невысокое значение КПД лазеров на керамике  $Y_2O_3:Nd$  связано, в первую очередь, с неудовлетворительным оптическим качеством образцов лазерной керамики, полученных авторами данной работы.

На керамике  $Y_2O_3:Er$  в настоящее время также реализованы непрерывные лазеры, излучающие в области 1.6 мкм и 2.7 мкм. О получении высокоэффективной лазерной генерации на керамике  $Y_2O_3:Er$  при резонансной накачке на уровень  $^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  при  $T=77$  К сообщается в работе [78]. Накачка осуществлялась эрбиевым волоконным лазером на длине волны 1535.7 нм в пик поглощения ионов  $Er^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3$  при азотной температуре. При криогенных температурах на керамике  $Y_2O_3:Er$  удалось получить более 9.3 Вт выходной энергии лазерного излучения при дифференциальной эффективности 64.6%. Длина волны лазера на керамике  $Y_2O_3:Er$  при этом составила 1599.5 нм.

По мнению авторов данной работы, такой лазер может применяться для детектирования углекислого газа.

В статье [79] на керамике  $Y_2O_3:Er$  была получена непрерывная лазерная генерация на длине волны 2.7 мкм при накачке лазерным диодом на длине волны 967 нм.

Работ по исследованию генерационных характеристик на отечественной керамике  $Y_2O_3:Er$  нами не было обнаружено.

Следует заметить, что из полупроводниковых оксидов к настоящему времени недостаточно хорошо изучены генерационные свойства кристаллов и керамики на основе  $Y_2O_3:Tm$ .

В имеющихся в настоящее время научных публикациях представлены следующие результаты. Авторами [80] реализован квазинепрерывный режим лазера на кристалле  $Y_2O_3:Tm$  при накачке лазером на кристалле  $Ti:Al_2O_3$  с максимальной выходной мощностью 290 мВт.

В работе [61] было показано, что на кристаллах  $Y_2O_3:Tm$  возможно получение лазерного излучения в диапазоне 1930-2090 нм. Также приведены значения выходной мощности в режиме свободной генерации при диодной накачке. Максимальная мощность лазерного излучения на длине волны  $\lambda=1.95$  мкм составила 87 мВт с дифференциальным КПД 16%.

Эффективный лазер на кристалле  $Y_2O_3:Tm$ , был реализован авторами [81]. В данной работе показано, что на кристаллах  $Y_2O_3:Tm$  хорошего оптического качества возможно получение эффективности преобразования излучения  $Ti:Al_2O_3$  лазера в двухмикронную лазерную генерацию равной 49%. Мощность двухмикронной лазерной генерации не превышала 100 мВт.

Результаты исследования генерационных свойств планарного волновода на основе  $Y_2O_3:Tm$  приведены в статье [82]. Длина волны лазерного излучения составила около 1.95 мкм, мощность лазерной генерации не превышала 35 мВт.

В соответствии с этим, работа по изучению генерационных свойств керамики  $Y_2O_3:Tm$  и разработка на их основе твердотельных лазеров с диодной накачкой представляют значительный интерес.

Полуторные оксиды  $Y_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ , активированные ионами  $Ho^{3+}$ , также активно исследуются на предмет создания на их основе твердотельных лазеров, работающих в спектральной области за 2.1 мкм. [83]. Так в работе [84] на керамике  $Y_2O_3:Ho$  было получено лазерное излучение мощностью 18.8 Вт на длине волны 2.12 мкм. В качестве источника накачки выступал волоконный тулливый лазер с длиной волны 1940 нм. Коэффициент преобразования излучения накачки в лазерную генерацию на керамике  $Y_2O_3:Ho$  составил 63%.

Полученные к настоящему времени данные по генерационным свойствам материала  $Y_2O_3$ , легированных РЗ-ионами, свидетельствуют о том, что данная матрица является перспективной лазерной средой.

Полуторный оксид иттрия  $Y_2O_3$ , легированный РЗ-ионами, представляет интерес для лазерной физики благодаря совокупности термомеханических и оптических характеристик.

В то же время, анализ литературных данных свидетельствует о том, что лазерные свойства керамики  $Y_2O_3$ , легированной ионами  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ , к настоящему времени, исследованы недостаточно хорошо.

#### 1.4.2 Генерационные характеристики кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированных редкоземельными ионами

В настоящее время для квантовой электроники представляют интерес активные среды на основе разупорядоченных кристаллов, т.к. актуальной задачей является создание перестраиваемых лазеров, а также лазеров, способных работать в режиме синхронизации мод. Стоит заметить, что генерационные свойства кристаллов стабилизированного диоксида циркония, активированных редкоземельными ионами, к настоящему времени изучены в недостаточной степени.

На кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$  зафиксирована генерация на длине волны 1,609 мкм. На кристаллах  $HfO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$  длина волны лазерного излучения составила 1,0604 мкм при накачке импульсной ксеноновой лампой. Аналогичным образом возбуждалась генерация кристаллов  $ZrO_2-Er_2O_3-Tm_2O_3$  и  $ZrO_2-Er_2O_3-Ho_2O_3$  на длинах волн 1,896 мкм и 2,115 мкм, соответственно [34]. При этом ионы  $Er^{3+}$  выполняли роль стабилизатора кубической фазы диоксида циркония и, благодаря значительной концентрации, эффективно поглощали энергию накачки лампы, с последующей передачей ионам  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ . В работе [48] была получена перестраиваемая лазерная генерация на кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3$  в спектральном диапазоне 1,04-1,06 мкм при использовании полупроводниковой накачки с длиной волны 973 нм. На данных кристаллах, используя различия спектроскопических и динамических свойств оптических центров иона  $Yb^{3+}$ , был реализован режим работы с самомодуляцией добротности [85].

## **ГЛАВА 2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ $Y_2O_3$ И КРИСТАЛЛОВ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ $ZrO_2-Y_2O_3$ , ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ $Er^{3+}$ И $Tm^{3+}$ . ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.**

### **2.1 Описание процесса получения керамики на основе $Y_2O_3$ , легированной редкоземельными ионами**

Исследованные в настоящей работе образцы керамик  $Y_2O_3$ , легированных ионами  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ , были предоставлены сотрудниками лаборатории наноматериалов филиала Института радиоэлектроники им. В.А. Котельникова РАН (заведующий лабораторией Копылов Ю.Л.).

В данной главе описывается методика получения керамики  $Y_2O_3$ , легированной ионами  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ .

Ранее отмечалось, что керамика на основе оксида иттрия является перспективным лазерным материалом, активно исследуемым в настоящее время. Поскольку данная керамика обладает лучшей, чем у иттрий-алюминиевого граната теплопроводностью, она хорошо подходит для использования в лазерах, генерирующих излучение высокой мощности.

Для изготовления прозрачной керамики из чистого порошка оксида иттрия требуется спекание при очень высокой температуре (более  $1900^{\circ}C$ ) [86]. Для снижения температуры спекания, а также для снижения количества дефектов, используются спекающие добавки, например, оксид лантана, оксид циркония или оксид гафния [87]. Другим способом повышения оптического качества керамики является дополнительная термообработка образцов после спекания, а именно, горячее изостатическое прессование в аргоне. Поскольку данный метод обработки керамики на основе оксида иттрия требует высоких величин давления и температуры, его применение заметно повышает стоимость конечных изделий. Поэтому, в данный момент являются актуальными

исследования, направленные на разработку методов получения лазерной керамики на основе оксида иттрия, в которых высокое качество керамики достигается за счет подбора спекающих добавок и методики обработки порошка, а спекание производится в вакуумной печи [88].

В данной работе исследовались оптические и лазерные свойства образцов прозрачной керамики на основе оксида иттрия ( $Y_2O_3$ ), легированных ионами  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ . При получении лазерной керамики в качестве исходных материалов использовались оксиды иттрия и эрбия (тулия) производства «Ланхит». В качестве спекающих добавок применялись химически чистый оксид циркония и оксид лантана высокой степени чистоты. Исходные порошки предварительно смешивались в шаровой мельнице с использованием обезвоженного изопропилового спирта в течение 10 часов для получения однородной смеси порошков в соотношении:  $Y_2O_3:Re+ZrO_2(1.5 \text{ mol.}\%)+La_2O_3(0.5 \text{ mol.}\%)$ , где Re – один из ионов-активаторов:  $Er(0.5 \text{ at.}\%)$ ,  $Tm(1.7-3.0 \text{ at.}\%)$ . После высушивания при температуре  $60^\circ C$  смесь порошков повторно помолась в планетарной шаровой мельнице в течение 15 часов в нейлоновых стаканах с использованием обезвоженного изопропилового спирта и шаров из оксида циркония высокой степени чистоты. Помол в планетарной мельнице необходим для разрушения агломератов частиц, присутствующих в исходных порошках, а также, для уменьшения размеров частиц до величин порядка нанометров. После высушивания молотый порошок просеивался через сито (200 меш), после чего, отжигался при температуре  $850-1100^\circ C$  для удаления органических примесей. Фотография обработанного таким образом порошка, предоставленная нам сотрудниками лаборатории наноматериалов филиала Института радиоэлектроники им. В.А. Котельникова РАН, представлена на рисунке 2.1.

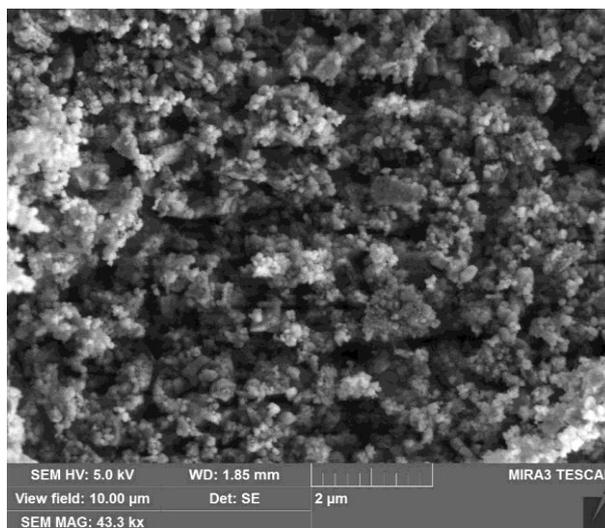


Рисунок 2.1 – Фотографии порошка  $Y_2O_3:Re+ZrO_2(1.5 \text{ mol.}\%)+La_2O_3(0.5 \text{ mol.}\%)$ , полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

Затем, из подготовленного таким образом порошка изготавливались компакты диаметром 10 и 27 мм. Фотографии компактов показаны на рисунке 2.2.

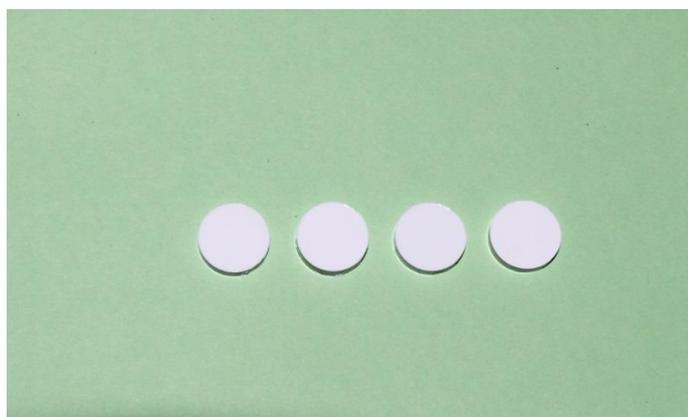


Рисунок 2.2 – Фотографии компактов на основе соединений  $Y_2O_3:Re+ZrO_2(1.5 \text{ mol.}\%)+ La_2O_3(0.5 \text{ mol.}\%)$

Компактирование производилось в металлической пресс-форме с одним подвижным пуансоном при давлении 20-50 МПа, после чего, компакты отжигались при температуре 850-1100°C и затем, подвергались холодному изостатическому прессованию при давлении 200-230 МПа. После еще одного отжига с целью удаления органических примесей, попавших в компакты при изостатическом прессовании, производилось

спекание компактов в вакуумной печи с вольфрамовым нагревательным элементом при температуре 1800-1830°C в течение 15 часов. Полученные образцы керамики отжигались в воздушной среде при температуре 1100°C для удаления центров окраски.

Для проведения спектроскопических исследований производилась оптическая полировка данных образцов керамик. Фотографии образцов керамики  $Y_2O_3:Er$  и  $Y_2O_3:Tm$ , подготовленных для проведения спектрально-люминесцентных исследований, представлены на рисунке 2.3.

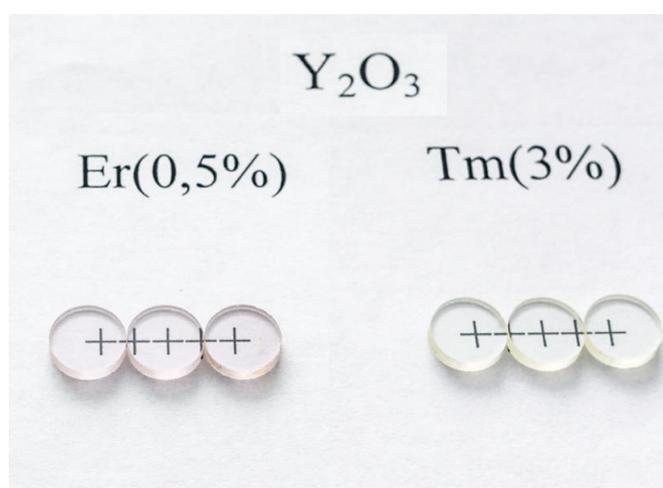


Рисунок 2.3 – Образцы керамики  $Y_2O_3:Re$  (Er, Tm), полученные методом твердофазного реактивного спекания в вакууме.

Для проведения генерационного эксперимента из доступной нам керамики выбирались образцы с наиболее удовлетворительным оптическим качеством.

Затем из отобранных образцов керамики  $Y_2O_3:Tm$  вырезались активные элементы в форме прямоугольных параллелепипедов размерами  $1.5 \times 1.5 \times 5$  мм. На торцы активных элементов наносилось просветляющее покрытие на длину волны  $\lambda = 2.0$  мкм.

При проведении генерационного эксперимента активные элементы оборачивались в индиевую фольгу и помещались в медную оправку (рисунок 2.4).

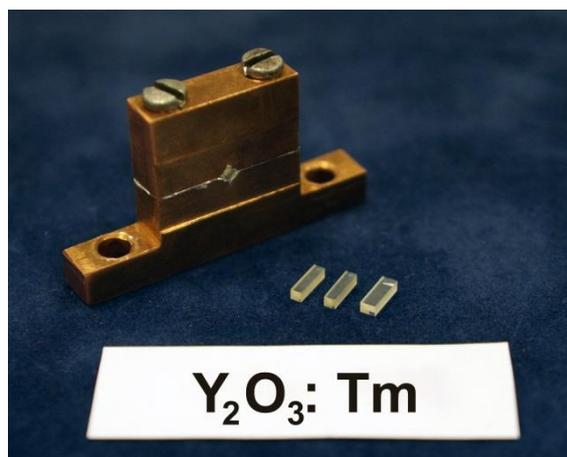


Рисунок 2.4 – Активные элементы из керамики  $Y_2O_3:Tm$  и медная оправка с размещённым в ней активным элементом.

## 2.2 Оптическая прозрачность и особенности структуры керамики $Y_2O_3$ , легированной ионами $Er^{3+}$ и $Tm^{3+}$

Для создания эффективных лазеров с диодной накачкой требуются активные элементы из лазерной керамики высокого оптического качества. Оптические потери в лазерной керамике могут быть обусловлены рассеянием света на границах зёрен, неоднородностях структуры, порах.

В связи с этим для лазерной керамики важной характеристикой является её оптическая прозрачность. На рисунке 2.5 и 2.6 представлен обзорный спектр пропускания образца керамики  $Y_2O_3:Tm$  (1.7 ат.%).

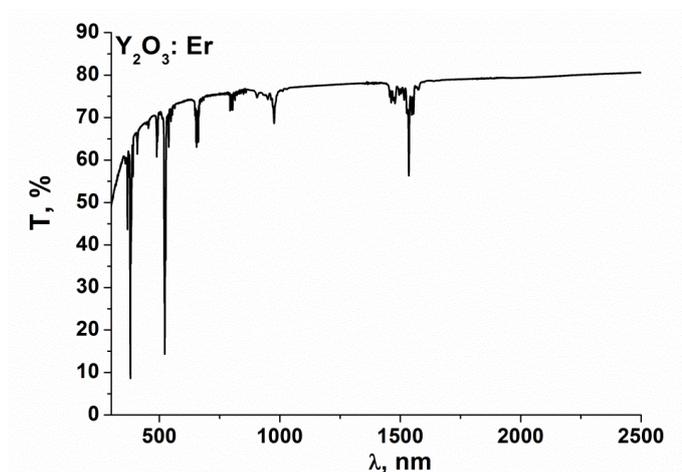


Рисунок 2.5 – Обзорный спектр пропускания образца керамики  $Y_2O_3:Er$  ( $n_{Er}=0.5$  ат.%) толщиной  $d=1.7$  мм

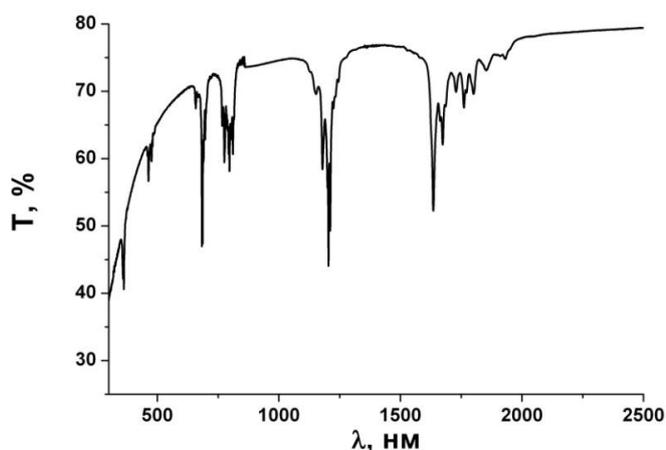


Рисунок 2.6 – Обзорный спектр пропускания керамики  $Y_2O_3:Tm$  ( $n_{Tm}=1.7$  ат.%) толщиной  $d=1.7$  мм

Как видно из рисунков 2.5, 2.6 в ближнем ИК спектральном диапазоне значение оптического пропускания керамики  $Y_2O_3:Er$  ( $n_{Er}=0.5$  ат.%) и  $Y_2O_3:Tm$  ( $n_{Tm}=1,7$  ат.%) превышает 70%, что свидетельствует об удовлетворительном оптическом качестве данных образцов.

Однако изображения структуры образцов керамик, полученные с помощью оптического микроскопа, представленные на рисунках 2.7 и 2.8, обнаруживают многочисленные неоднородности в структуре керамики. Предположительно, данные неоднородности могут представлять собой включения другой фазы. О наличии другой фазы в образцах лазерной керамики  $Y_2O_3:Nd$  сообщается авторами работы [77].



Рисунок 2.7 – Фотография керамики  $Y_2O_3:Er$  (0.5 ат.%)



Рисунок 2.8 – Фотография керамики  $Y_2O_3:Tm$  (0.5 ат.%)

Для изучения структуры образцов керамики  $Y_2O_3$ , легированной ионами  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ , исследованных в работе, использовался метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Изображения структуры поверхности керамики состава  $Y_2O_3:Er$  (0.5 ат.%) и  $Y_2O_3:Tm$  (1.7 ат.%) представлены на рисунках 2.9, 2.10.

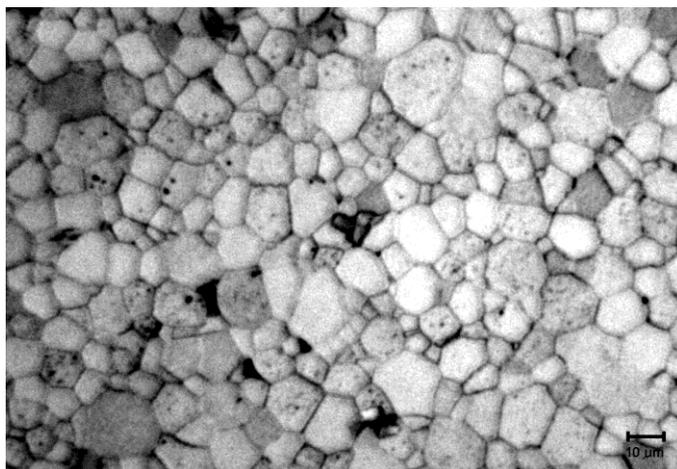


Рисунок 2.9 – Изображения протравленной поверхности керамики  $Y_2O_3:Er$  (0.5 ат.%)

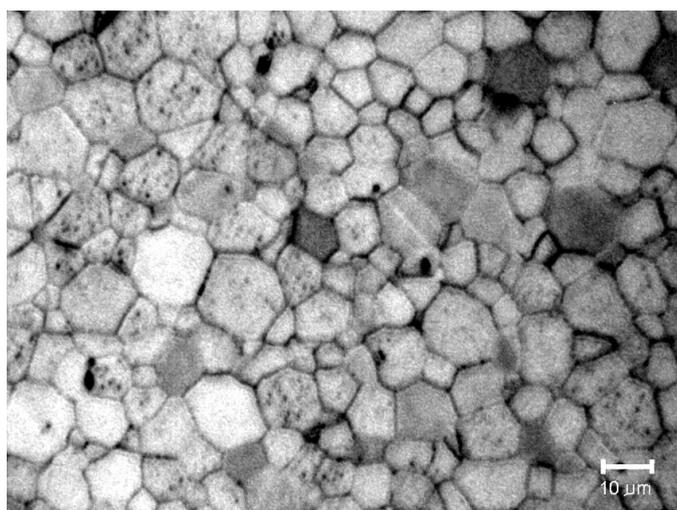


Рисунок 2.10 – Изображения протравленной поверхности керамики  $Y_2O_3:Tm$  (1.7 ат.%)

Из изображений поверхности керамик  $Y_2O_3:Er$  (0.5 ат.%) и  $Y_2O_3:Tm$  (1.7 ат.%), полученных методом СЭМ, следует, что средний размер зерна в данных образцах керамики соответствует 10 мкм. Области малых размеров чёрного цвета на изображениях керамик составов  $Y_2O_3:Er$  (0.5 ат.%) и  $Y_2O_3:Tm$  (1.7 ат.%), по-видимому, являются порами.

Таким образом, проведённые исследования структуры керамики  $Y_2O_3:Er$  (0.5 ат.%) и  $Y_2O_3:Tm$  (1.7 ат.%) позволяют сделать вывод о

значительной дефектности структуры исследованных керамик, что в свою очередь будет обеспечивать значительные потери на активных элементах из данных образцов керамик при проведении генерационного эксперимента.

### 2.3 Технология получения кристаллов стабилизированного диоксида циркония, легированных ионами $\text{Er}^{3+}$ и $\text{Tm}^{3+}$

Выращивание монокристаллов стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, активированного ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ , осуществлялось сотрудниками (Войцицкий В.П., Кулебякин А.В.) лаборатории «Фианит» Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН под руководством Ломоновой Е.Е.

Процесс получения кристаллов стабилизированного диоксида циркония включает в себя несколько последовательных этапов.

На начальной стадии происходит приготовление шихты из высокочистых порошков  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Er}(\text{Tm})_2\text{O}_3$ . Для стартового разогрева и начала плавления использовался металлический иттрий, нарезавшийся на токарном станке в виде стружки и помещавшийся в шихту на глубину 2-4 см.

После включения индуктора сначала происходит расплавление металлического иттрия. Плавление шихты сопровождается резким увеличением поглощаемой мощности, контролируемое по параметрам ВЧ-индуктора. Затем, при достижении динамического равновесия между границей расплава и твердой шихтой, активно охлаждающейся проточной водой, происходит процесс стабилизации мощности поглощаемой от индуктора и мощности отводимой за счет водооттока.

Завершающий этап синтеза кристаллов стабилизированного диоксида циркония заключается в медленном опускании расплава относительно индуктора. В результате направленной кристаллизации из расплава в холодном тигле происходит рост кристаллов стабилизированного диоксида циркония. Схематическое изображение загрузки холодного контейнера представлено на рисунке 2.11 [89].

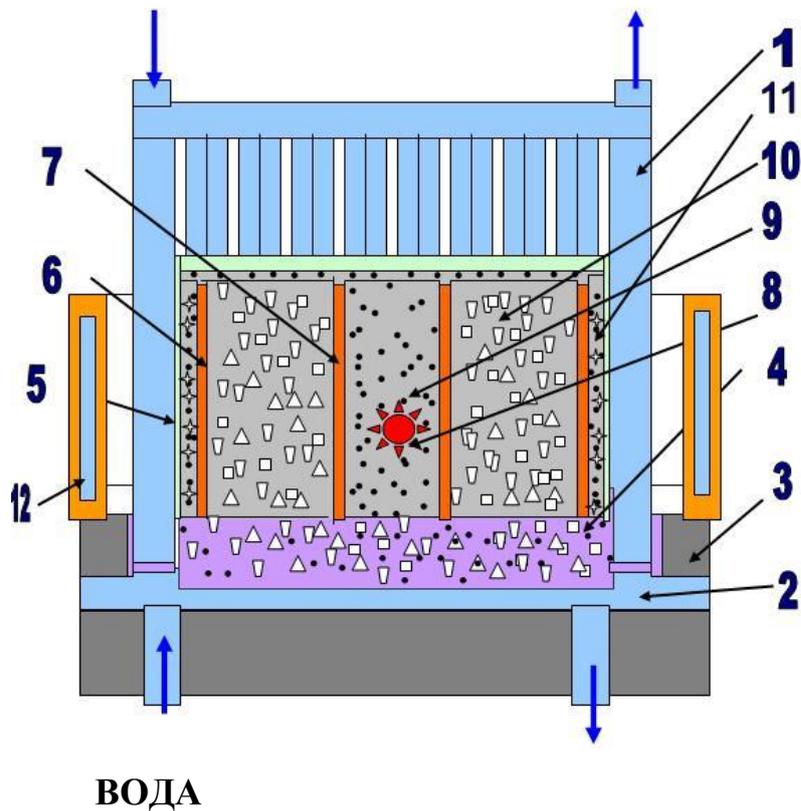


Рисунок 2.11 – Схема загрузки холодного контейнера: 1 – стенка ХК; 2 – дно ХК; 3 – скрепляющее кольцо; 4 – теплоизолирующий слой на дне контейнера; 5 – слой бумаги; 6,7 – медные обечайки; 8 – металл для начального нагрева; 9 – порошкообразная шихта; 10 – кристаллические отходы; 11 – слой порошка и мелкокристаллических отходов, 12 – индуктор [89].

Рост кристаллов стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, активированного ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ , осуществлялся на установке «Кристалл-407», фотография которой представлена на рисунке 2.12. Синтез кристаллов проводился в холодном контейнере диаметром 130 мм при скорости роста 10 мм/час. Были выращены кристаллы составов:  $\text{ZrO}_2\text{-}13.8\text{мол.}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{мол.}\%\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-}13.8\text{мол.}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{мол.}\%\text{Tm}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2\text{-}12.0\text{ мол.}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2.0\text{мол.}\%\text{Tm}_2\text{O}_3$ .



Рисунок 2.12 – Установка для прямого высокочастотного плавления диэлектриков в холодном контейнере «Кристалл-407» (частота 5.28 МГц, мощность 60 кВт)

Размеры полученных кристаллов составляли 30-40 мм длиной и 5-12 мм в поперечном сечении. Кристаллы состава  $ZrO_2$ -13,8 мол.% $Y_2O_3$ -0,2мол.% $Tm_2O_3$  получены прозрачными. Кристаллы состава  $ZrO_2$ -14мол.% $Y_2O_3$ -2мол.% $Tm_2O_3$  имеют зеленоватый оттенок. Кристаллы обоих составов не содержат посторонних включений. Фотографии выращенных кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония представлены на рисунках 2.13, 2.14.



Рисунок 2.13 – Фотографии кристаллов  $ZrO_2$ -13,8 мол.% $Y_2O_3$ -0,2мол.% $Tm_2O_3$  и  $ZrO_2$ -14мол.% $Y_2O_3$ -2мол.% $Tm_2O_3$



Рисунок 2.14 – Фотографии кристаллов  $ZrO_2$ -13,8мол.% $Y_2O_3$ -0,2мол.% $Er_2O_3$

Кристаллы стабилизированного диоксида циркония являются оптически изотропными, поэтому при получении пластинок для спектроскопических исследований ориентирование кристалла не имело значения. Толщины плоскопараллельных пластин составили  $d=1,50$  см для  $ZrO_2$ -13,8мол.% $Y_2O_3$ -0.2мол.% $Er_2O_3$  и  $d=0,50$  см для кристаллов  $ZrO_2$ -12мол.% $Y_2O_3$ -2мол.% $Tm_2O_3$ .

Для проведения генерационных экспериментов из данных кристаллов вырезались активные элементы в виде прямоугольных параллелепипедов следующих размеров:  $3 \times 3 \times 15$  мм для кристаллов  $ZrO_2$ -

13,8мол.% $Y_2O_3$ -0,2мол.% $Er_2O_3$ , 3x3x5 мм для кристаллов  $ZrO_2$ -12мол.% $Y_2O_3$ -2мол.% $Tm_2O_3$ . На торцы активных элементов напылялось просветляющее покрытие на предполагаемую длину волны генерации. Для эффективного теплоотвода при проведении генерационного эксперимента активные элементы заворачивались в индиевую фольгу и помещались затем в медную оправку.

## 2.4 Описание установок и методик для регистрации спектров поглощения и люминесценции ионов $\text{Er}^{3+}$ и $\text{Tm}^{3+}$ в керамике $\text{Y}_2\text{O}_3$ и кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Спектры поглощения при комнатной температуре для образцов керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и кристаллов  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , активированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ , регистрировались с помощью спектрофотометра «Lambda 950» Perkin Elmer. Для низкотемпературных измерений использовалась автоматизированная установка на базе монохроматора МДР-23. Источником излучения при регистрации спектров поглощения служила галогенная лампа накаливания. Излучение детектировалось в спектральном диапазоне 300-900 нм с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). В ближней инфракрасной области в качестве детекторов использовались: германиевый фотодиод (800-1700 нм), либо фотосопротивление на основе PbS (800-3000 нм).

Оптическая схема спектрофотометра «Lambda 950» Perkin Elmer представлена на рисунке 2.15 [90].

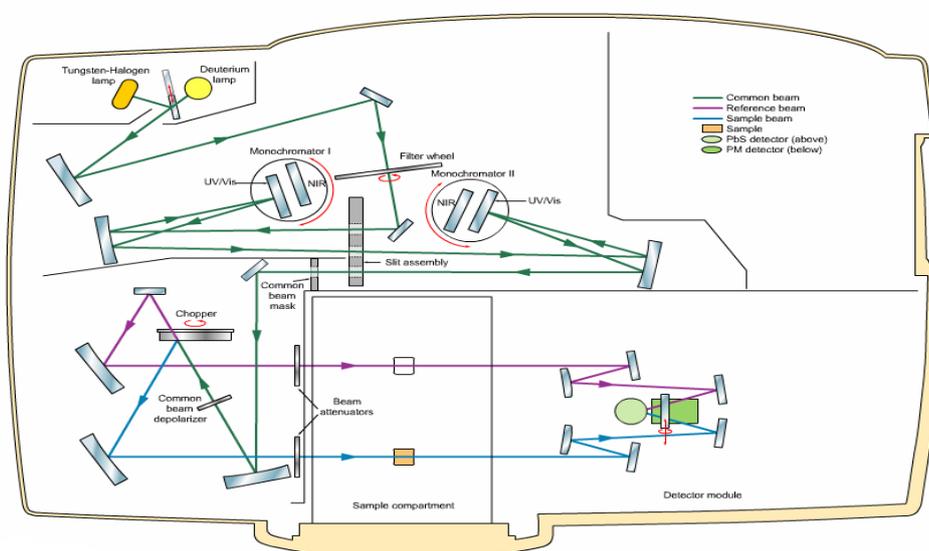


Рисунок 2.15 – Оптическая схема спектрофотометра «Lambda 950» Perkin Elmer [90]

Благодаря двулучевой схеме спектрофотометр «Lambda 950» Perkin Elmer позволяет определять оптическую плотность исследуемого материала  $D(\lambda)=LgI_0/LgI$ . Согласно закону Бугера, коэффициент поглощения среды может быть выражен через оптическую плотность следующим образом [90]:

$$k(\lambda) = \frac{D(\lambda) \cdot Ln(10)}{l}, \quad (2.1)$$

где  $l$  – толщина исследуемого кристаллического образца.

Спектры люминесценции исследуемых материалов регистрировались с помощью автоматизированной установки на базе монохроматора МДР-23, а также спектрофотометра Horiba HR1000.

На рисунке представлена 2.16 блок-схема автоматизированной установки на базе монохроматора МДР-23. Основными элементами данной установки являются: источник возбуждения (1), исследуемый образец (2), монохроматор МДР-23 с набором дифракционных решёток (3), детектор излучения (4), синхронный усилитель SR-810 (5), блок управления с АЦП (6) и персональный компьютер (7).

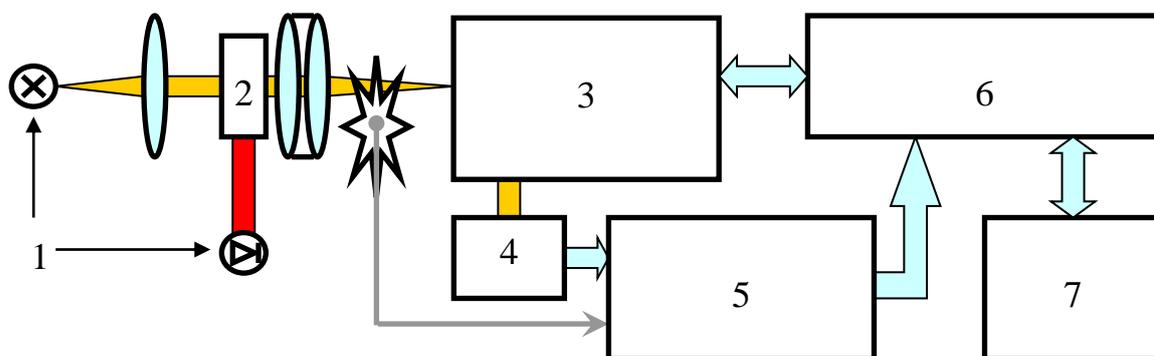


Рисунок 2.16 – Блок-схема установки для регистрации спектров люминесценции [91]

Возбуждение люминесценции ионов  $Er^{3+}$  осуществлялось твердотельным непрерывным лазером с длиной волны излучения 532 нм, либо полупроводниковым диодом с длиной волны 972 нм. Для возбуждения люминесценции ионов  $Tm^{3+}$  использовался лазерный диод ( $\lambda_{изл} \sim 808$  нм).

Разрешение спектров поглощения и люминесценции составило 0,1 нм видимой области и 0,2 нм в ближней ИК-области спектра.

Погрешность измерения интенсивности спектров поглощения и люминесценции с помощью описанного выше оборудования не превышала 10%.

Спектральный прибор характеризуется собственной дисперсией, вследствие которой происходит искажение регистрируемых спектров люминесценции. Поэтому необходима калибровка спектров люминесценции на спектральную чувствительность установки. Методика калибровки с помощью эталонной лампы является общепринятой и описана в работе [91].

В качестве калибровочного эталонного источника сплошного спектра использовалась вольфрамовая лампа с известной цветовой температурой.

Из формулы Планка известно, что спектральная излучательная способность абсолютно черного тела описывается выражением:

$$\varepsilon = \frac{2\pi c^2}{\lambda^5} * \frac{h}{e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1} \quad (2.2),$$

где  $\lambda$  – длина волны;  $h$  – постоянная Планка;  $T$  – температура;  $c$  – скорость света в вакууме;  $k$  – постоянная Больцмана.

Реальная излучательная способность эталонной лампы в случае ленточного тела накала может быть получена домножением выражения (2.2) на спектральный коэффициент излучения вольфрама  $\alpha(\lambda, T)$  [92]. При заданных параметрах лампы ( $U, I$ ) температура лампы считается известной. Цветовая температура калибровочной лампы ТРШ №127, использовавшейся в наших экспериментах, составляла  $T=2850$  К при постоянном токе через лампу  $I=7,2$  А.

Поправочный коэффициент  $\eta(\lambda)$  можно получить как частное от деления спектральной излучательной способности эталонного источника

на спектр люминесценции исследуемого образца, зарегистрированного на установке.

$$\eta(\lambda) = \frac{\varepsilon\alpha(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (2.3).$$

Таким образом, для получения корректного спектра люминесценции необходимо помножить спектральную зависимость, полученную экспериментально, на соответствующий поправочный коэффициент  $\eta(\lambda)$ .

Благодаря взаимосвязи между коэффициентами Эйнштейна для спонтанного и вынужденного излучений, возможно определение спектральной зависимости вынужденного излучения в единицах сечения с помощью формулы Фухтбауэра – Ладенбурга, записанной в виде (2.4):

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi c \tau_R n^2 \int I(\lambda) \lambda d\lambda} \quad (2.4)$$

где  $\tau_R$  – радиационное время жизни иона в возбуждённом состоянии,  $n$  – показатель преломления среды,  $\lambda$  – длина волны,  $I$  – интенсивность люминесценции [50].

Радиационное время можно оценить по формуле Кравца (2.5):

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{8\pi c n^2}{n_0 \lambda_0^4} \frac{2J^* + 1}{2J + 1} \int k(\lambda) d\lambda \quad (2.5)$$

здесь  $n$  – показатель преломления,  $c$  – скорость света,  $n_0$  – концентрация активатора,  $\lambda_0$  – длина волны перехода,  $J^*$  и  $J$  – полные моменты количества движения в основном и возбуждённом состоянии,  $k$  – коэффициент поглощения [43].

Имея экспериментальные кривые зависимости поглощения  $\sigma_a(\lambda)$  и люминесценции  $\sigma_e(\lambda)$  перехода в единицах сечения от длины волны, можно рассчитать спектральную зависимость сечения усиления  $\sigma_g(\lambda)$  по формуле [90]:

$$\sigma_{gain}(\lambda) = P\sigma_{em}(\lambda) - (1 - P)\sigma_{abs}(\lambda), \quad (2.6)$$

где  $\sigma_{em}$  – сечение люминесценции на выбранной длине волны,

$\sigma_{abs}$  – сечение поглощения на той же длине волны,

$P = \frac{N_e}{N_e + N_f}$  - параметр относительной инверсной населенности, равный

отношению населенности верхнего уровня ( $N_e$ ) к полному числу частиц ( $N_e + N_f$ ).

Спектральная зависимость сечения усиления перехода используется для оценки возможной спектральной области перестройки длины волны лазерного излучения. Задавая значения параметра относительной инверсной населенности  $P$ , определяемые условиями генерационного эксперимента, можно получить значения сечений усиления для той или иной активированной матрицы.

## 2.5 Описание установки для проведения кинетических измерений

Блок-схема установки для проведения измерений кинетик затухания люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er},\text{Tm}$  и кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Er}(\text{Tm})_2\text{O}_3$  представлена на рисунке 2.17 [90].

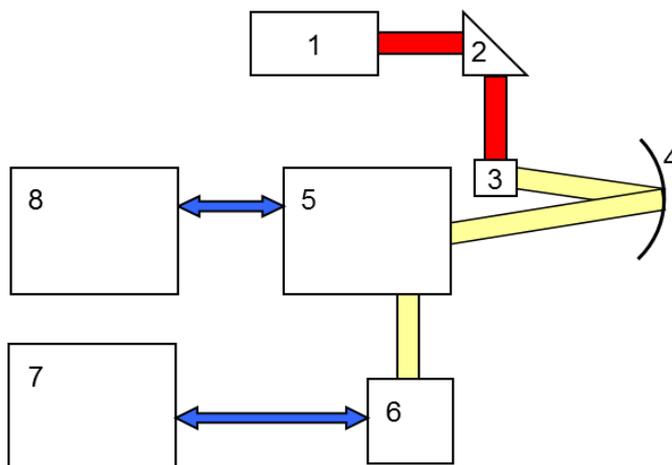


Рисунок 2.17 – Блок-схема установки для проведения регистрации кинетик затухания люминесценции:

1–источник возбуждения, 2– направляющая оптика 3–исследуемый образец, 4–согласующая оптика, 5–монохроматор Horiba HR1000 (МДР-23), 6–детектор излучения, 7–цифровой осциллограф, 8–ПК

В качестве источника возбуждения при регистрации кинетик затухания люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  и кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Tm}_2\text{O}_3$  использовался перестраиваемый в обширных диапазонах лазер LX 329 на кристалле  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ , производства фирмы Solar. Длительность импульса возбуждения составляла  $\tau_{\text{имп}}=10$  нс.

Постоянные времени приемников излучения составляли: для ФЭУ –  $\tau\sim 10$  нс; для германиевого фотодиода –  $\tau\sim 20$  мкс; для фоторезистора на основе PbS  $\tau\sim 30$  мкс.

## 2.6 Описание методики проведения генерационного эксперимента на керамике $Y_2O_3:Er$ , $Y_2O_3:Tm$ и кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ , $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$

Принципиальная оптическая схема экспериментального стенда для проведения генерационного эксперимента показана на рисунке 2.18.

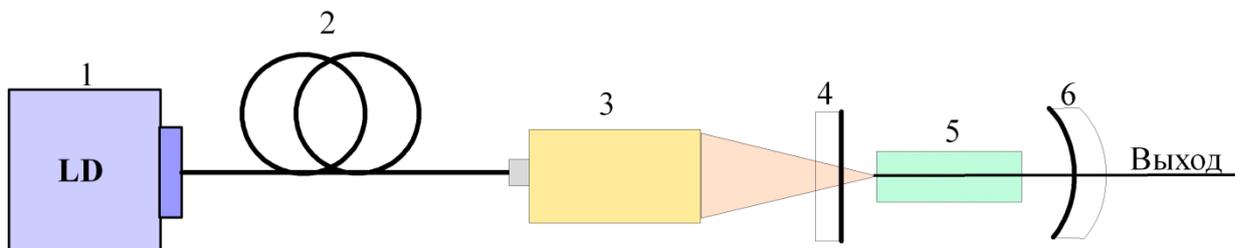


Рисунок 2.18 – Оптическая схема лазера при продольной диодной накачке: 1 – линейка лазерных диодов с волоконным выходом; 2 – оптическое волокно диаметром  $d=400$  мкм и числовой апертурой  $NA=0.22$ ; 3 – объектив; 4 – заднее зеркало; 5 – активный элемент; 6 – выходное зеркало.

Накачка активных элементов из керамики  $Y_2O_3:Er,Tm$  и кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3-Er(Tm)_2O_3$  осуществлялась линейками лазерных диодов (1) с волоконным выходом (2). Излучение накачки фокусировалось внутрь активного элемента с помощью четырёхлинзового объектива (3). Активный элемент имел форму параллелепипеда с соответствующими размерами (5). На торцы активного элемента напылялось просветляющее покрытие на предполагаемую длину волны генерации. Для эффективного теплоотвода активный элемент обжимался в медной оправке с помощью индиевой фольги. Система активной термостабилизации на основе элемента Пельтье поддерживала температуру активного элемента на уровне  $T=16\pm 0.2$  °C.

Заднее зеркало резонатора (4) характеризуется высоким значением пропускания на длине волны накачки и высоким значением коэффициента отражения в спектральной области генерации. Для

оптимизации выходной мощности требуется наличие выходных зеркал (6) с различными коэффициентами пропускания.

Генерация лазерного излучения детектировалась соответствующим приёмником излучения с помощью цифрового осциллографа GDS 820C. Спектр лазерного излучения регистрировался с использованием монохроматоров МДР-23 и Horiba HR1000. Измерение мощности лазерного излучения осуществлялось лазерным измерителем мощности фирмы Standa 11PMK-30H-H5.

### **ГЛАВА 3. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ, КИНЕТИЧЕСКИЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er И КРИСТАЛЛОВ ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

#### **3.1 Силы осцилляторов и параметры интенсивности оптических центров ионов Er<sup>3+</sup> в керамике Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er и кристаллах ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Как отмечалось в параграфе 1.2.1, важнейшими характеристиками оптических спектров РЗ-ионов являются значения частоты и интенсивности перехода между конкретными энергетическими уровнями.

В главе 1 также было отмечено, что решение задачи по определению интенсивностей переходов между энергетическими уровнями РЗ-ионов в кристаллах, легированных этими ионами, из первых принципов в настоящее время не представляется возможным. Сложности в решении данной задачи заключаются в том, что для расчёта интенсивностей оптических переходов РЗ-ионов необходимо знание всех энергий и собственных функций возбуждённых конфигураций  $4f^{n-1}5d$  и  $4f^{n-1}4g$ , которые примешиваются к  $4f^n$  конфигурациям примесных редкоземельных ионов, а также нечётной части потенциала кристаллического поля.

В соответствии с этим, в оптической спектроскопии широко используется феноменологический метод определения интенсивностей оптических переходов РЗ-ионов – метод Джадда-Офельта.

Основные положения данного метода описаны в параграфе 1.2.1 настоящей работы. Согласно методу Джадда-Офельта возможно определение трех параметров интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ), с помощью которых можно рассчитать вероятности излучательных переходов РЗ-ионов.

Следует заметить, что оценка вероятностей излучательных переходов РЗ-ионов в активированных кристаллах и керамике

представляет значительный интерес для выяснения потенциальных возможностей использования материала в качестве лазерной среды.

В работе [44] показано, что РЗ-ионы с характерными сверхчувствительными переходами могут быть использованы в качестве спектроскопического зонда для выявления искажений в ближайшем кристаллическом окружении РЗ-иона. В параграфах 1.1 и 1.2 главы 1 были описаны особенности кристаллической структуры  $Y_2O_3$  и  $ZrO_2-Y_2O_3$ , указаны основные типы локальной симметрии возможных оптических центров РЗ-ионов в этих соединениях.

В соответствии с этим представлялось интересным определить интенсивности сверхчувствительных переходов ионов  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3$  и  $ZrO_2-Y_2O_3$ , выполнить их сравнительный анализ.

В параграфе 1.2.1 также отмечалось, что параметр интенсивности  $\Omega_2$  зависит от типа симметрии локального окружения РЗ-иона. Из представленных ранее литературных данных [55, 58] следует, что параметр интенсивности  $\Omega_2$  выше для кристаллов  $Y_2O_3:Er$  по сравнению с аналогичной величиной в кристаллах  $Zr_{0,82}Y_{0,17}Er_{0,005}O_{1,91}$  и  $Zr_{0,81}Y_{0,16}Er_{0,02}O_{1,91}$ .

Для выявления причин данного различия в настоящей работе были выполнены измерения спектров поглощения керамики  $Y_2O_3:Er$  и кристаллов  $ZrO_2-13,8\text{мол.}\%Y_2O_3-0,2\text{мол.}\%Er_2O_3$ , рассчитаны параметры интенсивности ионов  $Er^{3+}$ , также выполнены эксперименты с использованием селективной и время разрешённой лазерной спектроскопии.

Как отмечается в работе [50] для кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония характерно наличие несколько типов оптических центров РЗ-ионов. При этом каждый тип оптических центров РЗ-иона характеризуется собственным набором спектроскопических параметров. Однако из-за принципиальной сложности выделения спектров поглощения и относительной концентрации отдельных

оптических центров РЗ-ионов, в кристаллах стабилизированного иттрием диоксида циркония при определении спектроскопических параметров использовался интегральный спектр поглощения и полная концентрация примесных ионов. В соответствии с этим, определённые по методу Джадда-Офельта значения параметров интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ) для кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония либо определяются преобладающим в данных кристаллах типом центров, либо соответствуют некоторому интегральному квазицентру активатора.

Экспериментальные значения сил осцилляторов ионов  $\text{Er}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$  ( $n_{\text{Er}}=0.5$  ат.%) и твёрдых растворах  $\text{ZrO}_2-13,8\text{мол.}\%\text{Y}_2\text{O}_3-0,2\text{ мол.}\%\text{Er}_2\text{O}_3$  определялись из спектров поглощения для соответствующих переходов ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Из интегральных коэффициентов поглощения этих переходов были определены силы осцилляторов, которые затем использовались в методе Джадда-Офельта для определения параметров интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ).

Значения сил осцилляторов для переходов с основного состояния  $^4\text{I}_{15/2}$  на возбужденные мультиплеты ионов  $\text{Er}^{3+}$  для керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$  ( $n_{\text{Er}}=0.5$  ат.%) и твёрдых растворов  $\text{ZrO}_2-13,8\text{мол.}\%\text{Y}_2\text{O}_3-0,2\text{мол.}\%\text{Er}_2\text{O}_3$  представлены в таблицах 3.1, 3.2. В этой же таблице приведены значения параметров интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ) для данных соединений.

Конечный мультиплет перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow J'$	Диапазон, нм	$\lambda$ , нм	$\int k(\lambda)d\lambda \cdot 10^{-6}$	$f_{\text{exp}} \cdot 10^{-6}$	$f_{\text{cal}}^{\text{JO}} \cdot 10^{-6}$	$ \Delta f  \cdot 10^{-6}$
${}^4F_{7/2}$	480-500	490	0.31	1.05	1.12	0.07
<b><math>{}^2H_{11/2}</math></b>	<b>515-538</b>	<b>522</b>	<b>3.46</b>	<b>10.64</b>	<b>10.64</b>	<b>0</b>
${}^4S_{3/2}$	536-568	552	0.11	0.30	0.19	0.11
${}^4F_{9/2}$	630-690	665	0.97	1.87	1.84	0.03
${}^4I_{9/2}$	770-860	815	0.23	0.29	0.31	0.02
${}^4I_{11/2}$	890-1050	970	0.47	0.42	0.36	0.06
${}^4I_{13/2}$	1610-1530	1530	3.83	1.37	0.63	0.74
Рассчитанные параметры интенсивности	$\Omega_2=5.25 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ , $\Omega_4=1.38 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ , $\Omega_6=0.35 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$					

Таблица 3.1. Значения сил осцилляторов и параметров интенсивности для керамики  $Y_2O_3:Er$  (0.5 ат.%)

Конечный мультиплет перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow J'$	Диапазон, нм	$\lambda$ , нм	$\int k(\lambda)d\lambda \cdot 10^{-6}$	$f_{\text{exp}} \cdot 10^{-6}$	$f_{\text{cal}}^{\text{JO}} \cdot 10^{-6}$	$ \Delta f  \cdot 10^{-6}$
${}^4F_{7/2}$	474-495	485	0.12	0.52	0.81	0.29
<b><math>{}^2H_{11/2}</math></b>	<b>500-535</b>	<b>517</b>	<b>0.87</b>	<b>3.31</b>	<b>3.39</b>	<b>0.08</b>
${}^4S_{3/2}$	535-552	543	0.11	0.37	0.23	0.14
${}^4F_{9/2}$	602-699	651	0.31	0.75	0.68	0.06
${}^4I_{9/2}$	740-870	805	0.07	0.11	0.06	0.05
${}^4I_{11/2}$	901-1040	960	0.18	0.20	0.29	0.09
${}^4I_{13/2}$	1333-1655	1530	2.07	0.90	0.58	0.32
Рассчитанные параметры интенсивности	$\Omega_2=1.45 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ , $\Omega_4=0.22 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ , $\Omega_6=0.36 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$					

Таблица 3.2. Значения сил осцилляторов и параметров интенсивности для кристаллов  $ZrO_2-13.8\text{mol}\%.Y_2O_3-0.2\text{mol}\%.Er_2O_3$

Сравнительный анализ сил осцилляторов для соответствующих переходов и параметров интенсивностей для керамики  $Y_2O_3:Er$  ( $n_{Er}=0.5$

ат.%) и твёрдых растворов  $ZrO_2-13,8\text{мол.}\%Y_2O_3-0,2\text{мол.}\%Er_2O_3$  выявил следующее.

Переход  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  для ионов  $Er^{3+}$  является сверхчувствительным. Отношение соответствующих значений сил осцилляторов для данного перехода, выделенных в таблицах 3.1 и 3.2 жирным шрифтом, для керамики  $Y_2O_3:Er$  ( $n_{Er}=0.5$  ат.%) и твёрдых растворов  $ZrO_2-13,8\text{мол.}\%Y_2O_3-0,2\text{мол.}\%Er_2O_3$  отличаются в 3.2 раза. В то же время значения сил осцилляторов для других переходов ионов  $Er^{3+}$  в этих соединениях отличаются друг от друга не более чем в 2.5 раза.

В качестве иллюстрации того, что сечения поглощения для сверхчувствительного перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Er$  значительно выше по сравнению с аналогичными величинами в монокристаллах  $ZrO_2-13,8\text{мол.}\%Y_2O_3-0,2\text{мол.}\%Er_2O_3$ , на рисунке 3.1 показаны спектры поглощения для сверхчувствительного перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  и перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$  ионов  $Er^{3+}$ , который не является сверхчувствительным.

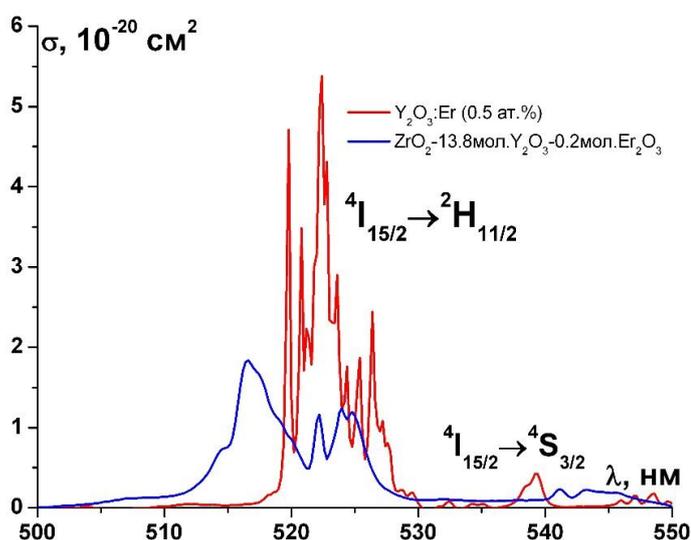


Рисунок 3.1 – Спектр поглощения в единицах сечения для ионов  $Er^{3+}$  для сверхчувствительного перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  и перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$  в керамике  $Y_2O_3:Er$  и кристаллах  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$ ,  $T=300$  К.

Анализ параметров интенсивностей  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ) для керамики  $Y_2O_3:Er$  ( $n_{Er}=0.5$  ат.%) и твёрдых растворов кристаллов  $ZrO_2-13,8\text{мол.}\%Y_2O_3-0,2\text{мол.}\%Er_2O_3$  свидетельствует о том, что параметр интенсивности  $\Omega_2$  для керамики в 3.6 раза выше, чем в кристаллах стабилизированного диоксида циркония.

Для объяснения результатов, полученных в настоящей работе, обратимся к особенностям кристаллических структур  $Y_2O_3:Er$  и  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$ .

Для редкоземельного иона в структуре биксбиита, которая характерна для  $Y_2O_3$ , редкоземельные ионы занимают две кристаллические позиции  $C_2$  и  $C_{3i}$ . Для кристаллической позиции с симметрией  $C_{3i}$  характерно наличие центра симметрии, что приводит к запрету на электродипольные переходы для РЗ-ионов, занимающих эту позицию. В то же время низкосимметричная позиция  $C_2$  ионов  $Er^{3+}$  в  $Y_2O_3:Er$  будет обеспечивать высокие значения сил осцилляторов сверхчувствительных переходов и параметра интенсивности  $\Omega_2$ .

Кристаллы стабилизированного иттрием диоксида циркония характеризуются разупорядоченной кристаллической структурой, для них характерно наличие нескольких типов оптических центров РЗ-ионов, описанных в параграфе 1.1.2. Для РЗ-ионов в ближайшем кристаллическом окружении которых отсутствуют кислородные вакансии, будет характерна кубическая симметрия локального окружения. Наличие вакансий в ближайшем кристаллическом окружении РЗ-иона будет приводить к тому, что их точечная симметрия будет понижаться. В параграфе 1.1.2 описывался случай расположения РЗ-иона в центре кислородного семивершинника, формирующегося при образовании кислородной вакансии в ближайшей координационной сфере, для которого характерна точечная симметрия  $C_{3v}$ . Стоит отметить, что доля оптических центров в кристаллах  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-$

0.2мол.%Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с более низкой симметрией (C<sub>2</sub>, C<sub>3i</sub>) является незначительной.

Ранее отмечалось, что наличие нескольких типов центров в кристаллах с разупорядоченной структурой приводит к тому, что определяемые из спектров поглощения силы осцилляторов и рассчитанные из них параметры интенсивности представляют собой либо усреднённые для всех оптических центров РЗ-ионов соответствующие значения, либо значения, в большей степени характерные для доминирующего оптического центра.

Полученные нами более низкие значения силы осциллятора для сверхчувствительного перехода  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  и параметра интенсивности  $\Omega_2$  для кристалла ZrO<sub>2</sub>-13.8мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2мол.%Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с керамикой Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er отражают факт присутствия в кристаллах стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония как ионов Er<sup>3+</sup> с кубической симметрией локального окружения, так и оптических центров ионов Er<sup>3+</sup> с более низкой симметрией (C<sub>2v</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>), образующихся из-за присутствия в их кристаллическом окружении кислородных вакансий.

Для подтверждения того, что в кристаллах ZrO<sub>2</sub>-13.8мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2мол.%Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствуют оптические центры ионов Er<sup>3+</sup> с различным кристаллическим окружением, нами были зарегистрированы спектры люминесценции с различающимися временами задержки, а также при селективном возбуждении на уровень  $^4S_{3/2}$  ионов Er<sup>3+</sup>.

На рисунке 3.2 приведены спектры люминесценции, зарегистрированные для перехода  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов Er<sup>3+</sup> в кристаллах ZrO<sub>2</sub>-13.8мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2мол.%Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при значениях временной задержки  $\tau=2$  мкс и 300 мкс и температуре T=77 К. Как видно из разрешённых по времени спектров люминесценции, в кристаллах стабилизированного иттрием диоксида циркония имеются оптические центры ионов Er<sup>3+</sup>, отличающихся друг от друга значением времени жизни на уровне  $^4S_{3/2}$  и,

соответственно, различными значениями вероятностей излучательных переходов.

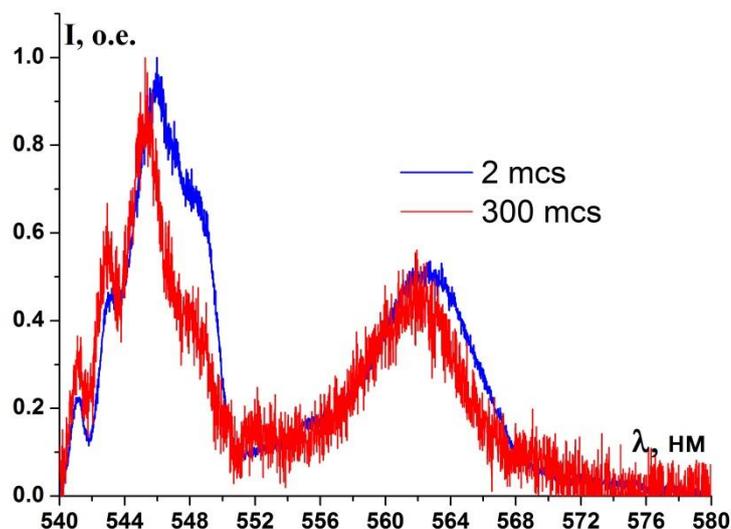


Рисунок 3.2 – Спектры люминесценции на переходе  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2$ -13.8мол.% $Y_2O_3$ -0.2мол.% $Er_2O_3$ , зарегистрированные при  $T=77$  К на различных участках кинетики затухания люминесценции (значения времени задержки 300 мкс, 2 мс,  $\lambda_{возб}=532$  нм)

Нами также были зарегистрированы спектры люминесценции для данных оптических центров при селективном лазерном возбуждении. На рисунке 3.3 показаны спектры люминесценции, зарегистрированные при  $T=77$  К для перехода  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  при возбуждении второй гармоникой  $Ti:Al_2O_3$  лазера с длинами волн излучения  $\lambda_{изл.}=440$  нм и  $\lambda_{изл.}=445$  нм.

Сравнительный анализ спектров люминесценции, представленных на рисунках 3.2 и 3.3, показывает, что спектральные линии в области 540-545 нм принадлежат высокосимметричным оптическим центрам ионов  $Er^{3+}$ , в ближайшем окружении которых отсутствуют структурные дефекты (анионные вакансии, ассоциаты из ионов  $Er^{3+}$ ), симметрия локального окружения этих центров близка к кубической. Полосы люминесценции в области длин волн 546-550 нм соответствуют

оптическим центрам ионов  $\text{Er}^{3+}$ , имеющим дефекты в ближайшем координационном окружении с симметрией локального окружения ниже кубической.

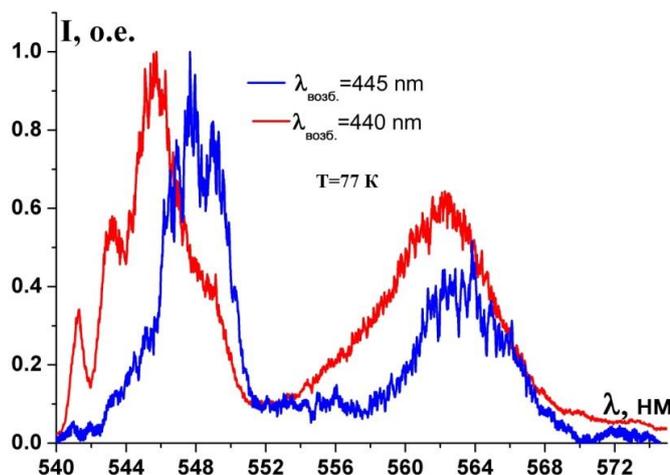


Рисунок 3.3 – Спектры люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-13.8мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-0.2мол.}\% \text{Er}_2\text{O}_3$ , зарегистрированные при  $T=77\text{K}$ , при возбуждении на длинах волн  $\lambda_1=440\text{ нм}$  и  $\lambda_2=445\text{ нм}$

На рисунке 3.4 показан спектр поглощения на переходе  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при  $T=77\text{ K}$ .

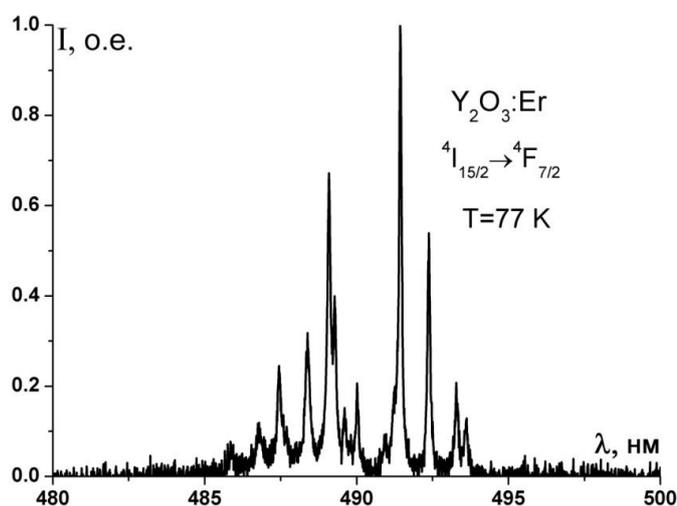


Рисунок 3.4 – Спектр поглощения на переходе  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при  $T=77\text{ K}$

На рисунке 3.5 приведены спектры люминесценции для керамики  $Y_2O_3:Er$  при возбуждении на длинах волн  $\lambda_1=487$  нм и  $\lambda_2=490$  нм, при  $T=77$  К.

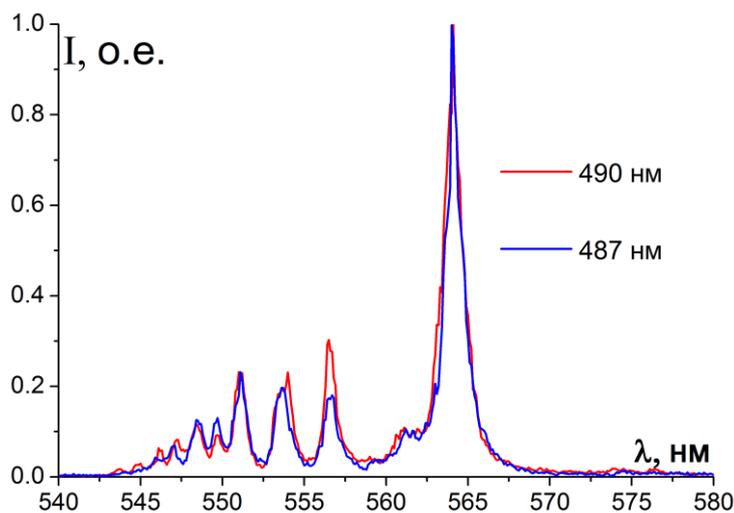


Рисунок 3.5 – Спектры люминесценции на переходе  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Er$  при  $T=77$  К при длинах волн возбуждения  $\lambda_1=487$  нм и  $\lambda_2=490$  нм.

Из рисунка 3.5 видно, что спектры люминесценции на переходе  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в данных образцах, при возбуждении в области  $\Delta\lambda=485-490$  нм с шагом 0.5 нм не обнаруживают значительных отличий.

Данный факт свидетельствует о том, что в керамике  $Y_2O_3:Tm$  спектры люминесценции для электродипольных переходов обусловлены доминирующим типом оптических центров с симметрией локального окружения  $C_2$ .

## Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ и керамики $Y_2O_3:Er$

Как отмечалось ранее, на переходе  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  возможно получение лазерной генерации в спектральном диапазоне 1.5-1.7 мкм. В настоящее время возможно осуществление накачки на уровень  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  мощными диодными линейками. Благодаря низкому квантовому дефекту при использовании резонансной накачки, а также из-за узкой полосы источника накачки, снижаются требования к теплопроводности лазерного материала. Данный факт имеет первостепенное значение при получении лазерной генерации на кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ , обладающих низким значением коэффициента теплопроводности.

В настоящей главе приводятся результаты исследований спектроскопических и генерационных характеристик ионов  $Er^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Er$  и кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ . В соответствии с методическим описанием, данным в параграфах 2.3-2.5 главы 2, в настоящей главе приводятся спектры поглощения и люминесценции на переходе  ${}^4I_{15/2} \leftrightarrow {}^4I_{13/2}$ , а также спектры усиления в единицах сечения для ионов  $Er^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Er$  (0.5 ат.%) и кристаллах  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$ .

### 3.2 Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства керамики $Y_2O_3:Er$ ( $n_{Er}=0.5$ ат.%)

В соответствии с методикой исследования спектрально-люминесцентных и генерационных свойств лазерных материалов, изложенной в параграфе 4.6 главы 3, в настоящем параграфе представлены результаты таких исследований для керамики  $Y_2O_3:Er$  ( $n_{Er}=0.5$  ат.%).

На рисунке 3.6 показан спектр поглощения и люминесценции на переходах  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  и  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Er$  (0.5 ат.%), соответственно.

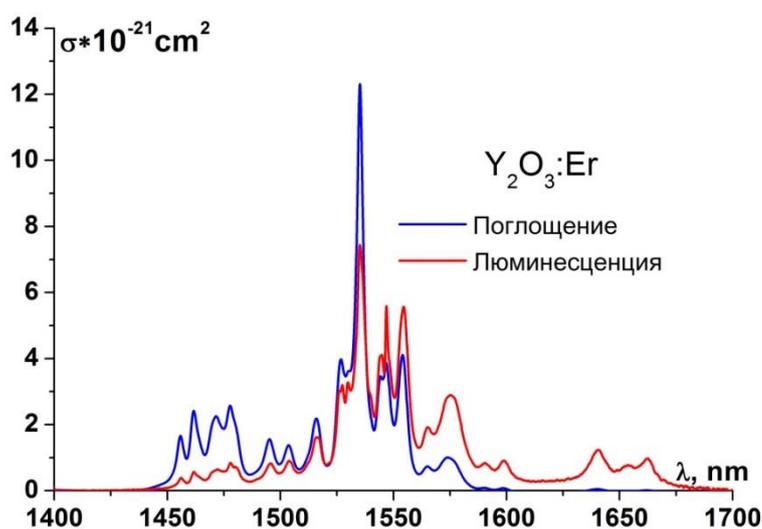


Рисунок 3.6 – Спектральные зависимости сечения поглощения для перехода  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  и люминесценции вынужденного излучения на переходе  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Er$  ( $n_{Er}=0.5$  ат.%)

Используя спектральные зависимости сечения поглощения для перехода  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  и люминесценции вынужденного излучения для перехода  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Er$  ( $n_{Er}=0.5$  ат.%), был получен спектр усиления в единицах сечения, представленный на рисунке 3.7.

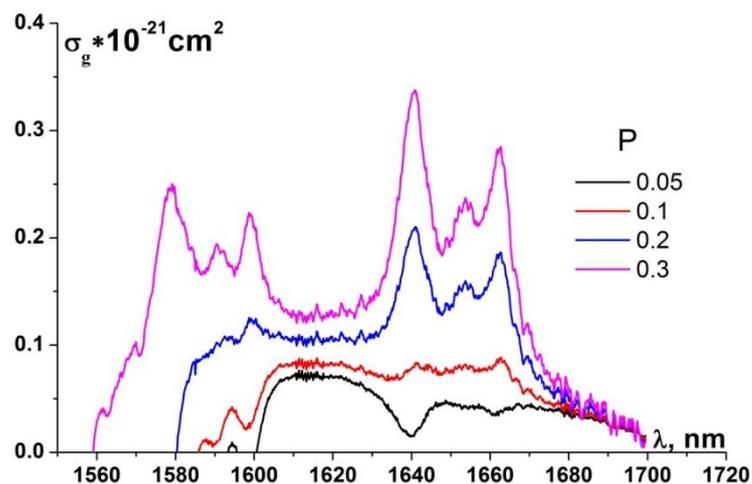


Рисунок 3.7 – Спектр усиления в единицах сечения для перехода  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$  ( $n_{\text{Er}}=0.5$  ат.%) полученная для значений параметра относительной инверсной населенности  $P=0.05, 0.1, 0.2, 0.3$

Из рисунка 3.7 видно, что интересующая нас область длин волн возможной лазерной генерации для параметра относительной инверсной населенности  $P=0.1$  соответствует спектральному интервалу 1.60-1.70 мкм.

### Генерационный эксперимент на керамике $Y_2O_3:Er$ ( $n_{Er}=0.5$ ат.%)

Для проведения генерационного эксперимента на керамике  $Y_2O_3:Er$  ( $n_{Er}=0.5$  ат.%) в условиях полупроводниковой накачки был разработан экспериментальный стенд. Фотография фрагмента данного стенда, включающего активный элемент из  $Y_2O_3:Er$  ( $n_{Er}=0.5$  ат.%), размещённого в медной оправке, резонатор лазера и объектив, фокусирующий излучение накачки в активный элемент, показана на рисунке 3.8.



Рисунок 3.8 – Фотография фрагмента экспериментального стенда, включающего активный элемент из  $Y_2O_3:Er$  ( $n_{Er}=0.5$  ат.%), размещенного в медной оправке, резонатор лазера и объектив, фокусирующий излучение накачки в активный элемент

Оптическая схема лазера для проведения генерационного эксперимента на керамике  $Y_2O_3:Er$  показана на рисунке 3.9.

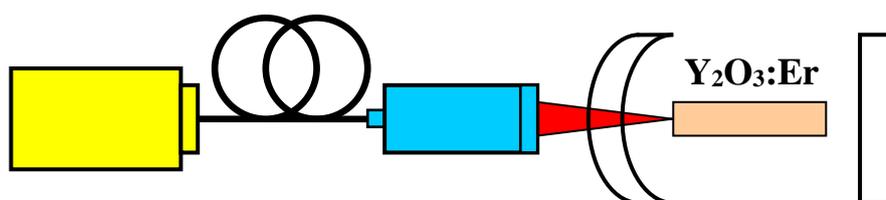


Рисунок 3.9 – Оптическая схема лазера для проведения генерационного эксперимента на керамике  $Y_2O_3:Er$

Резонаторы для проведения генерационного эксперимента на керамике  $Y_2O_3:Er$  ( $n_{Er}=0.5$  ат.%) были образованы сферическим зеркалами с радиусами кривизны  $R=100; 150; 300; 500$  мм и выходным плоским зеркалом. Пропускание сферических зеркал на длине волны накачки  $\lambda=1.46$  мкм было более  $T>70\%$  и менее  $1\%$  в диапазоне длин волн  $\lambda=1.6-1.7$  мкм. Пропускание плоского зеркала для длин волн, соответствующих интервалу  $1.6-1.7$  мкм также было менее  $1\%$ .

Следует заметить, что при осуществлении генерационных экспериментов с учетом описанной выше оптической схемы лазера на керамике  $Y_2O_3:Er$ , а также при реализации других типов оптических резонаторов, получить лазерную генерацию на переходе  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Er$  ( $n_{Er}=0.5$  ат.%) не удалось.

В качестве возможных причин отсутствия эффекта генерации на исследованных образцах керамики  $Y_2O_3:Er$  ( $0.5$  ат.%) можно назвать неудовлетворительное оптическое качество керамики, а также наличие процессов апконверсии, приводящих к разгрузке верхнего лазерного уровня  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$ .

Наличие интенсивной люминесценции в видимой спектральной области, обусловленной переходами  ${}^4S_{3/2}, {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$ , при оптической накачке активного элемента из керамики  $Y_2O_3:Er$  ( $n_{Er}=0.5$  ат.%) на длине волны  $\lambda=1,46$  мкм (рисунок 3.10) свидетельствует об эффективности процессов, ответственных за переход возбуждения с уровня  ${}^4I_{13/2}$  на вышележащие энергетические уровни ионов  $Er^{3+}$ .

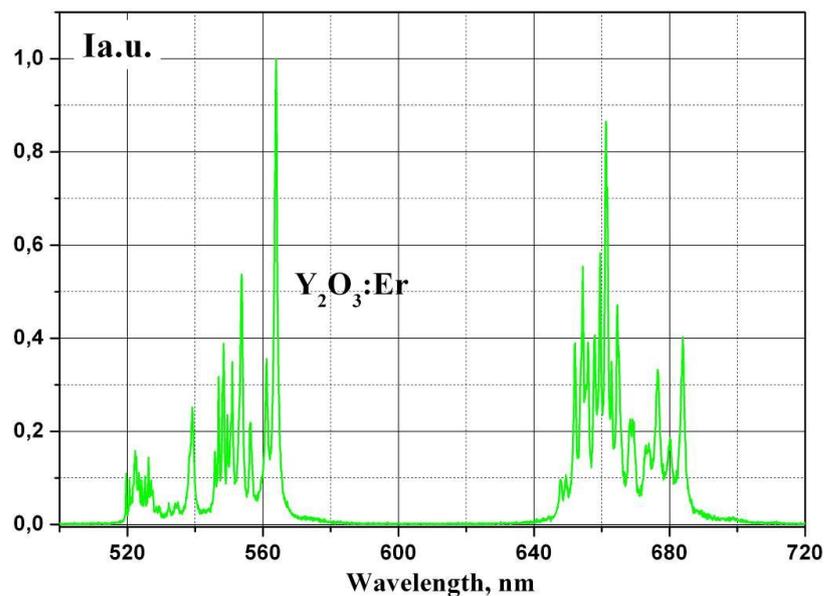


Рисунок 3.10 – Спектр люминесценции для переходов  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  при возбуждении на уровень  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Er$

Возможная схема заселения уровней  ${}^4S_{3/2}$  и  ${}^4F_{9/2}$  в случае возбуждения на уровень  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Er$  представлена в работе [69] и рассматривалась нами в параграфе 1.3 литературного обзора.

### 3.3 Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$

Спектры поглощения и люминесценции для переходов  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  и  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в единицах сечения для кристаллов  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$  приведены на рисунке 3.11.

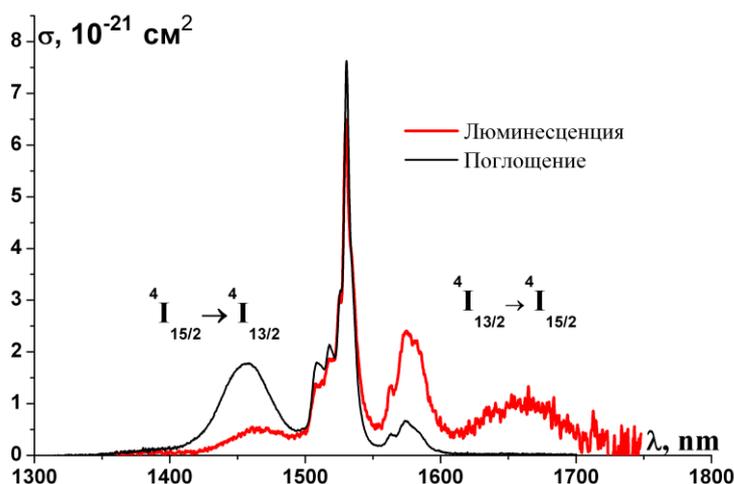


Рисунок 3.11 – Спектры поглощения и люминесценции в единицах сечения для переходов  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$ .

Анализ спектра люминесценции для перехода  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$  свидетельствует о том, что так же как и для керамики  $Y_2O_3:Er$ , длинноволновая граница области люминесценции достигает 1,7 мкм.

На рисунке 3.12 приведена кинетика затухания люминесценции ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2-6\text{mol}\%Y_2O_3-5.85\text{mol}\%Er_2O_3$  с уровня  ${}^4I_{13/2}$  в логарифмических координатах. Из данного рисунка видно, что кинетика затухания люминесценции имеет экспоненциальный характер.

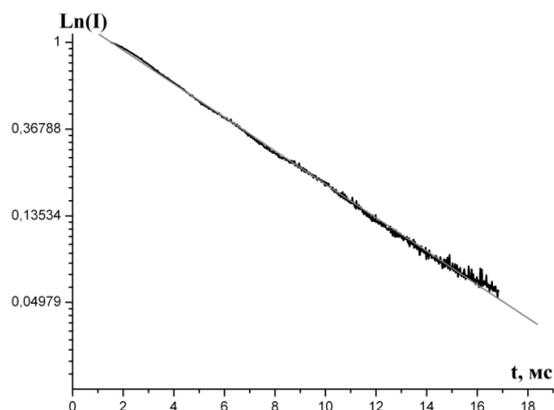


Рисунок 3.12 – Кинетика затухания люминесценции с уровня  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в кристалле  $ZrO_2$ -6mol%  $Y_2O_3$ -5.85mol%  $Er_2O_3$ .

Время жизни ионов  $Er^{3+}$  на уровне  ${}^4I_{13/2}$  в кристаллах  $ZrO_2$ -6mol%  $Y_2O_3$ -5.85mol%  $Er_2O_3$  определенное по изменению интенсивности люминесценции  $I(t)$  в  $e$  раз (рисунок 3.12) оказалось равным 5.4 мс. Это хорошо согласуется со значением, полученным из величины вероятности излучательного перехода  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  по формуле (2.4), равным 5.9 мс.

Согласно формуле (2.6), приведённой в параграфе 2.4 были получены спектры усиления в единицах сечения, которые приведены на рисунке 3.13.

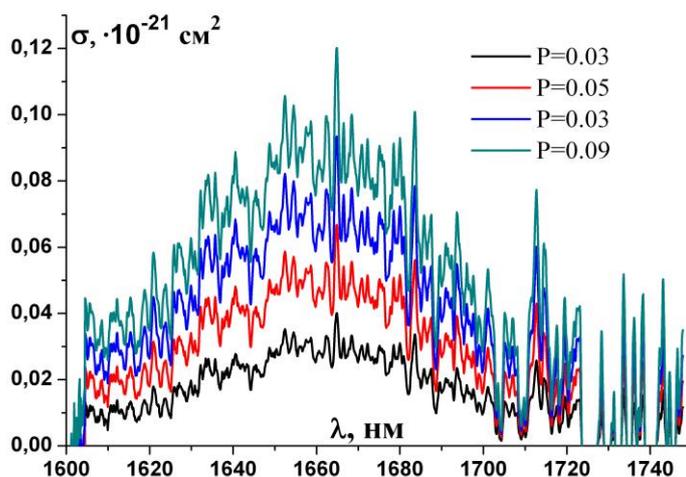


Рисунок 3.13 – Спектр усиления в единицах сечения для перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в кристалле  $ZrO_2$ -13.8мол.%  $Y_2O_3$ -0.2мол.%  $Er_2O_3$ .

Аналогично случаю с керамикой  $Y_2O_3:Er$ , при возбуждении на уровень  $^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$  наблюдалась апконверсионная люминесценция.

На рисунке 3.14 представлен спектр апконверсионной люминесценции для кристаллов  $ZrO_2-6mol\%Y_2O_3-5.85mol\%Er_2O_3$  при возбуждении излучением с длиной волны  $\lambda_{возб.}=1537$  нм.

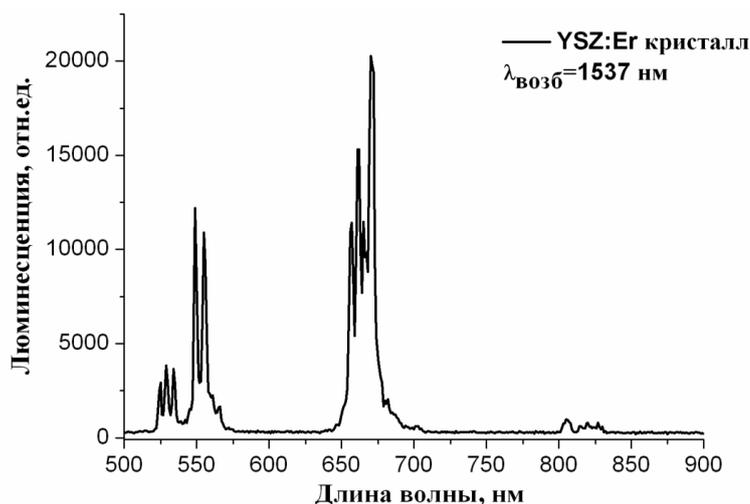


Рисунок 3.14 – Спектр антистоксовой люминесценции кристаллов  $ZrO_2-6mol\%Y_2O_3-5.85mol\%Er_2O_3$  при возбуждении на уровень  $^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$

## Генерационный эксперимент на кристаллах $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$

Для минимизации влияния потерь излучения накачки на апконверсионную люминесценцию генерационный эксперимент целесообразно проводить на кристаллах стабилизированного иттрием диоксида циркония с меньшим значением концентрации  $Er^{3+}$ . В настоящей работе для проведения генерационного эксперимента были взяты кристаллы  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$ , из которых были вырезаны активные элементы. Фотография активного элемента размером  $3\times 3\times 15$  мм из кристаллов  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$  показаны на рисунке 3.15.

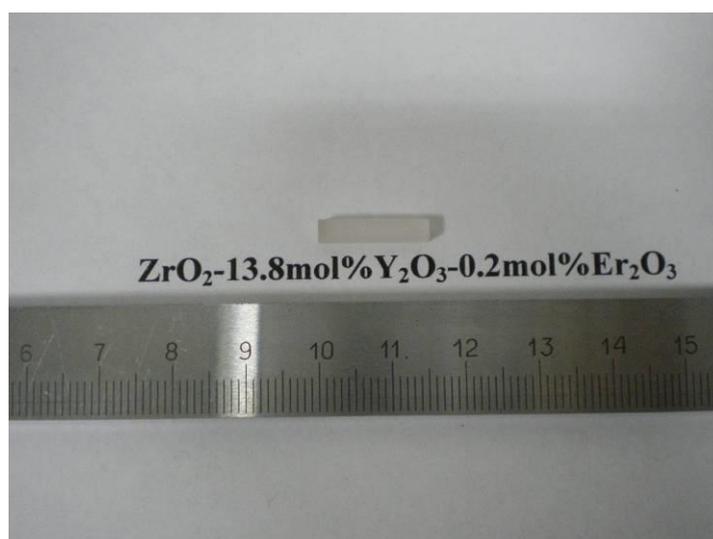


Рисунок 3.15 – Фотография активного элемента из кристаллов  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$

Спектр поглощения для перехода  ${}^4I_{15/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$ , зарегистрированный при  $T=300$  К, показан на рисунке 3.16. Красной стрелкой на рисунке показана длина волны, соответствующая максимуму в спектре излучения линейки лазерных диодов, с помощью которой осуществлялась накачка в генерационном эксперименте, описание которого представлено далее.

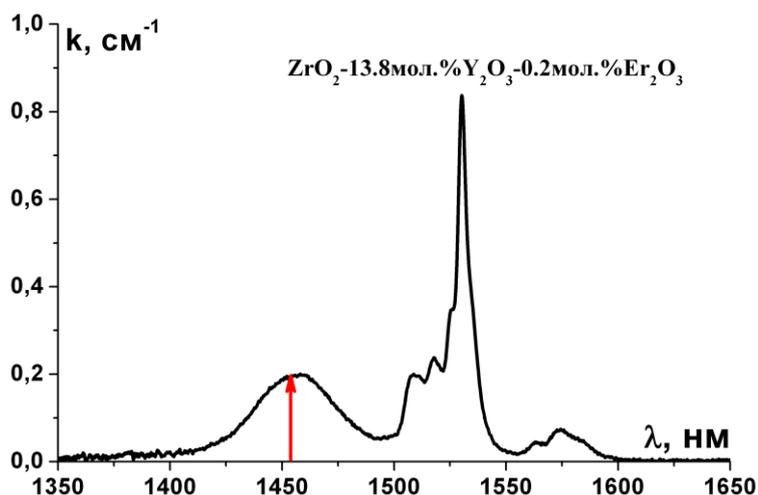


Рисунок 3.16 – Спектр поглощения кристалла  $\text{ZrO}_2\text{-13.8мол.\%Y}_2\text{O}_3\text{-0.2мол.\%Er}_2\text{O}_3$  на переходе  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ .

Оптическая схема лазера для получения и исследования параметров лазерной генерации на переходе  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-13.8мол.\%Y}_2\text{O}_3\text{-0.2мол.\%Er}_2\text{O}_3$  показана на рисунке 3.17.

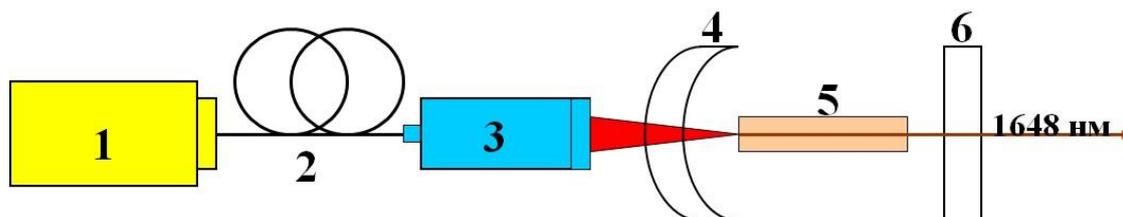


Рисунок 3.17 – Оптическая схема лазера для получения и исследования параметров лазерной генерации на переходе  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-13.8мол.\%Y}_2\text{O}_3\text{-0.2мол.\%Er}_2\text{O}_3$

Накачка активного элемента осуществлялась на уровень  ${}^4\text{I}_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  линейкой лазерных диодов (1) с длиной волны излучения 1,46 мкм. Излучение линейки лазерных диодов с волоконным выходом (2) (диаметр волокна 400 мкм) проецировалось внутрь активного элемента в отношении 1:1.5 с помощью объектива (3). Размеры активного элемента (5) из кристаллов  $\text{ZrO}_2\text{-13.8мол.\%Y}_2\text{O}_3\text{-0.2мол.\%Er}_2\text{O}_3$  составили  $3 \times 3 \times 15$  мм. На торцы активного элемента было нанесено просветляющее покрытие на длину волны генерации ( $\lambda_{\text{ген.}} \sim 1.65$  мкм). В эксперименте

использовался резонатор, образованный сферическим зеркалом (4) с радиусом кривизны рабочей поверхности 500 мм, с коэффициентом пропускания в области накачки  $T \geq 90\%$  и коэффициентом отражения на длине волны генерации более  $R > 99\%$ , и плоским выходным зеркалом (6) с коэффициентом пропускания на длине волны генерации менее 1%.

Излучение лазера на кристалле  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\% Y_2O_3-0.2\text{мол.}\% Er_2O_3$  контролировалось с помощью фотодиода ФД-7Г, сигнал с которого подавался на цифровой осциллограф GDS 820С.

Фотография экспериментального макета лазера на кристалле  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\% Y_2O_3-0.2\text{мол.}\% Er_2O_3$  показана на рисунке 3.18.

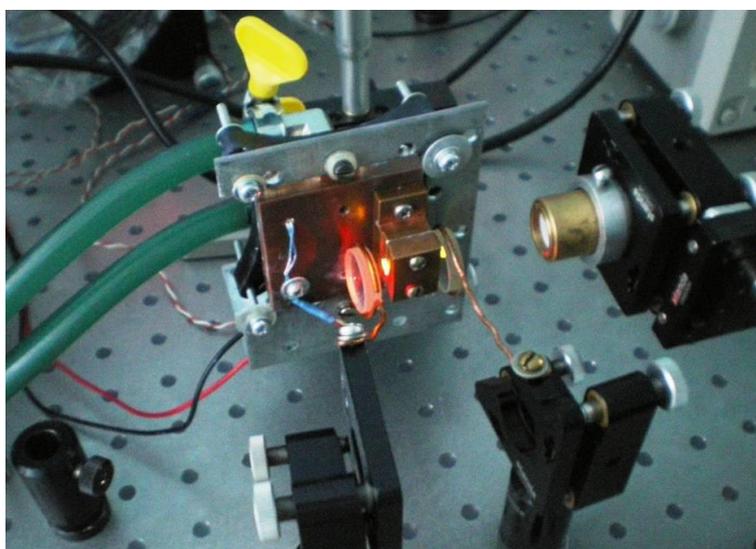


Рисунок 3.18 – Фотография экспериментального макета лазера на кристалле  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\% Y_2O_3-0.2\text{мол.}\% Er_2O_3$

Лазерная генерация на переходе  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\% Y_2O_3-0.2\text{мол.}\% Er_2O_3$  была получена на длине волны  $\lambda_{\text{ген.}}=1648$  нм. Порог генерации составил 2.75 Вт по поглощенной мощности накачки. Выходная мощность лазерного излучения в “глухом” резонаторе составила  $P=80$  мВт.

Спектры люминесценции и лазерной генерации на переходе  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\% Y_2O_3-0.2\text{мол.}\% Er_2O_3$  показаны на рисунке 3.19.

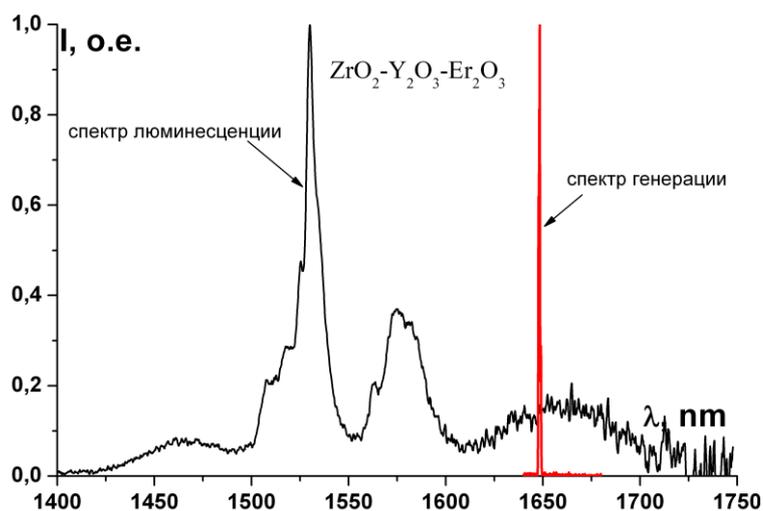


Рисунок 3.19 – Спектры люминесценции и лазерной генерации на переходе  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2$ -13.8мол.%  $Y_2O_3$ -0.2мол.%  $Er_2O_3$  при полупроводниковой лазерной накачке на уровень  ${}^4I_{13/2}$

При реализации оптического резонатора, показанного на рисунке 3.17, в котором плоское глухое выходное зеркало было заменено на плоское зеркало с коэффициентом пропускания  $T \sim 7\%$ , получить лазерную генерацию не удалось. Данный факт обусловлен рядом причин. Во-первых, излучение лазера накачки плохо согласуется с поглощением перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах стабилизированного диоксида циркония, в результате чего, в активном элементе поглощалось не более 30% падающей мощности. Во-вторых, низкое значение усиления для данного материала не позволяет развиваться генерации в резонаторе с низкой добротностью. Однако, при условии оптимизации длины волны источника накачки и добротности резонатора, на кристаллах  $ZrO_2$ -13.8мол.%  $Y_2O_3$ -0.2мол.%  $Er_2O_3$  возможно создание твердотельных лазеров средней мощности, а также получение ультракоротких импульсов в режиме синхронизации мод.

## ГЛАВА 4. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ, КИНЕТИЧЕСКИЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $Y_2O_3:Tm$ И КРИСТАЛЛОВ $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$

### 4.1 Силы осцилляторов и параметры интенсивности оптических центров ионов $Tm^{3+}$ в керамике $Y_2O_3:Tm$ и кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$

Из определения сверхчувствительных переходов РЗ-ионов следует, что для ионов  $Tm^{3+}$  характерно наличие сразу нескольких таких переходов:  $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ ,  $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ ,  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ . Для лазерных приложений особую роль играют переход  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ , т.к. на указанном переходе осуществляется накачка полупроводниковыми лазерными диодами и переход  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ , который является лазерным переходом при получении генерации в двухмикронной области спектра.

Как отмечалось выше в параграфах главы 1.2 настоящей работы, редкоземельные ионы с характерными для них сверхчувствительными переходами могут выступать в качестве спектроскопического зонда, выявляющего особенности локального окружения РЗ-иона.

В параграфе 3.1 настоящей работы было показано, что в керамике  $Y_2O_3:Er$ , для которой 2/3 ионов  $Er^{3+}$  занимают кристаллические позиции с симметрией  $C_2$ , сила осциллятора сверхчувствительного перехода  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  и параметр интенсивности  $\Omega_2$  выше аналогичных значений в кристалле  $ZrO_2-13,8\text{мол.}\%Y_2O_3-0,2\text{мол.}\%Er_2O_3$ . Данный факт обусловлен наличием в кристаллах  $ZrO_2-13,8\text{мол.}\%Y_2O_3-0,2\text{мол.}\%Er_2O_3$  наряду с низкосимметричными центрами ионов  $Er^{3+}$ , оптических центров, у которых ближайшее кристаллическое окружение не искажено наличием кислородных вакансий.

Подробный анализ интенсивностей сверхчувствительных переходов ионов  $Tm^{3+}$  в различных кристаллических матрицах с различной симметрией кристаллического окружения представлен в [44].

Нами были зарегистрированы спектры поглощения при  $T=300$  К с основного состояния  $^3H_6$  на возбуждённые мультиплеты:  $^1G_4$ ,  $^3F_2$ ,  $^3F_4$ ,  $^3H_5$ ,  $^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Tm$  и кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$ . На рисунках 4.1, 4.2 представлены спектры поглощения для сверхчувствительных переходов  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ ,  $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$  ионов  $Tm^{3+}$  в данных матрицах.

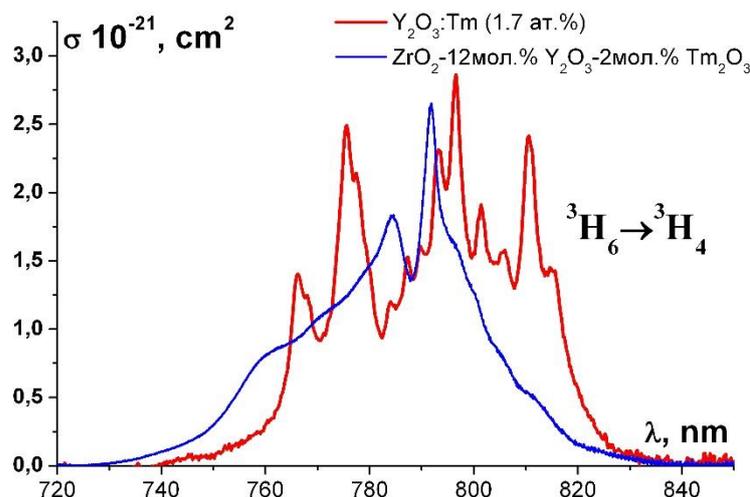


Рисунок 4.1 – Спектр поглощения на переходе  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Tm$  и кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$

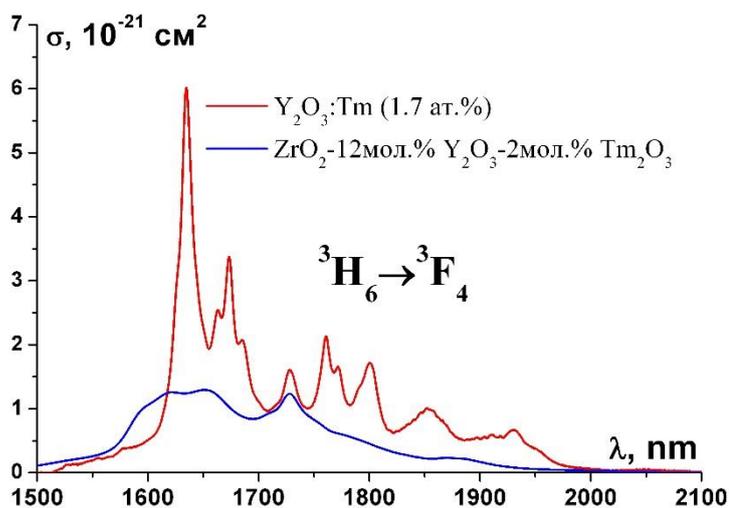


Рисунок 4.2 – Спектр поглощения на переходе  $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$  ионов  $Tm^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Tm$  и кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$

В настоящей работе был выполнен анализ интенсивностей сверхчувствительных переходов ионов  $Tm^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$  и керамике  $Y_2O_3:Tm$ . Интегральные значения коэффициента поглощения, силы осцилляторов для соответствующих переходов ионов  $Tm^{3+}$ , а также определённые по методу Джадда-Офельта параметры интенсивности приведены в таблице 4.1 и 4.2.

Конечный мультиплет перехода ${}^3H_6 \rightarrow J'$	Диапазон, нм	$\lambda$ , нм	$\int k(\lambda)d\lambda \cdot 10^{-6}$	$f_{exp} \cdot 10^{-6}$	$f_{cal}^{JO} \cdot 10^{-6}$	$ \Delta f  \cdot 10^{-6}$
${}^1G_4$	430-500	465	0.68	0.79	0.80	0.26
${}^3F_2+{}^3F_3$	645-720	683	3.57	1.92	2.57	0
<b><math>{}^3H_4</math></b>	<b>732-834</b>	<b>783</b>	<b>6.01</b>	<b>2.46</b>	<b>3.28</b>	<b>0.01</b>
${}^3H_5$	1079-1300	1190	12.9	2.25	1.45	1.61
<b><math>{}^3F_4</math></b>	<b>1522-1972</b>	<b>1740</b>	<b>20.2</b>	<b>1.66</b>	<b>2.33</b>	<b>0.11</b>
Рассчитанные параметры интенсивности	$\Omega_2=3.19 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ , $\Omega_4=0.21 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ , $\Omega_6=0.72 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$					

Таблица 4.1. Силы осцилляторов и параметры интенсивности для керамики  $Y_2O_3:Tm$  (1.7 ат.%).

Конечный мультиплет перехода ${}^3H_6 \rightarrow J'$	Диапазон, нм	$\lambda$ , нм	$\int k(\lambda)d\lambda \cdot 10^{-6}$	$f_{exp} \cdot 10^{-6}$	$f_{cal}^{JO} \cdot 10^{-6}$	$ \Delta f  \cdot 10^{-6}$
${}^1G_4$	440-502	471	0.96	0.49	0.39	0.10
${}^3F_2+{}^3F_3$	635-720	678	6.74	1.66	1.66	0
<b><math>{}^3H_4</math></b>	<b>732-840</b>	<b>786</b>	<b>7.5</b>	<b>1.37</b>	<b>1.37</b>	<b>0</b>
${}^3H_5$	1308-1044	1176	14.17	1.16	0.78	0.38
<b><math>{}^3F_4</math></b>	<b>1424-2074</b>	<b>1749</b>	<b>29.2</b>	<b>1.08</b>	<b>1.12</b>	<b>0.04</b>
Рассчитанные параметры интенсивности	$\Omega_2=1.08 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ , $\Omega_4=0.53 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ , $\Omega_6=0.39 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$					

Таблица 4.2. Силы осцилляторов и параметры интенсивности для кристаллов  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$

Анализ данных, представленных в таблицах, показывает, что значения сил осцилляторов для сверхчувствительных переходов  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ,  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  (1,7 ат.%) в 1,8 раза превышают аналогичные значения для кристаллов  $\text{ZrO}_2\text{-}12\text{мол.}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{мол.}\%\text{Tm}_2\text{O}_3$ . В то же время для других переходов ионов  $\text{Tm}^{3+}$  аналогичное значение коэффициента не превышает 1,1. Это свидетельствует о том, что также как и для ионов  $\text{Er}^{3+}$ , наличие более низкосимметричных оптических центров ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  приводит к относительно высокому значению параметра интенсивности  $\Omega_2 = 3.19 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$  по сравнению с данным параметром в кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Tm}_2\text{O}_3$  равным  $\Omega_2 = 1.08 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ .

Анализ значений сил осцилляторов, приведённых в таблице 4.1, 4.2 свидетельствует также о том, что экспериментально определённое значение силы осциллятора для перехода  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  значительно выше аналогичного значения для кристалла  $\text{ZrO}_2\text{-}12\text{мол.}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{мол.}\%\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Этот факт объясняется тем, что сила осциллятора для данного перехода является суперпозицией сил осцилляторов для электродипольного и магнитодипольного переходов ионов  $\text{Tm}^{3+}$ , занимающих кристаллические позиции с симметрией  $\text{C}_2$ , а также магнитодипольного перехода для ионов  $\text{Tm}^{3+}$ , занимающих кристаллические позиции с симметрией  $\text{C}_{3i}$ .

Следует заметить, что аналогичная ситуация имеет место для величин силы осциллятора перехода  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$  и кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-}13,8\text{мол.}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0,2\text{мол.}\%\text{Er}_2\text{O}_3$ .

## 4.2 Исследование процесса кросс-релаксации ионов $Tm^{3+}$ ( ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ , ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ ) в керамике $Y_2O_3:Tm$ и кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$

В параграфе 1.3 описывалось, что для ионов  $Tm^{3+}$  в кристаллических средах характерен процесс взаимодействия ионов  $Tm^{3+}$  по механизму кросс-релаксации, заключающийся в том, что один из ионов  $Tm^{3+}$ , первоначально находящийся в возбуждённом состоянии  ${}^3H_4$  передаёт часть энергии иону  $Tm^{3+}$  в основном состоянии  ${}^3H_6$ . В результате взаимодействия оба иона  $Tm^{3+}$  оказываются на метастабильном уровне  ${}^3F_4$ .

При использовании в качестве накачки активных элементов высокоомощных лазерных диодных линеек с длиной волны излучения  $\lambda \sim 800$  нм происходит поглощение на переходе  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$ . Данный процесс показан красной стрелкой на рисунке 4.3. Также на рисунке 4.3 показаны процессы, обеспечивающие разгрузку энергетического уровня  ${}^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$  при его возбуждении. При переходе иона  $Tm^{3+}$  из возбуждённого состояния  ${}^3H_4$  в основное состояние может быть излучен фотон. Излучательные переходы изображены на рисунке 4.3 сплошными чёрными стрелками. Также при возбуждении на уровень  ${}^3H_4$  возможны безызлучательные переходы между следующими энергетическими уровнями:  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ ,  ${}^3H_5 \rightarrow {}^3F_4$ ,  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  (пунктирные черные стрелки). Процесс кросс-релаксации ( ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ ,  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ ) ионов  $Tm^{3+}$  изображён на рисунке 4.3 зелёными стрелками.

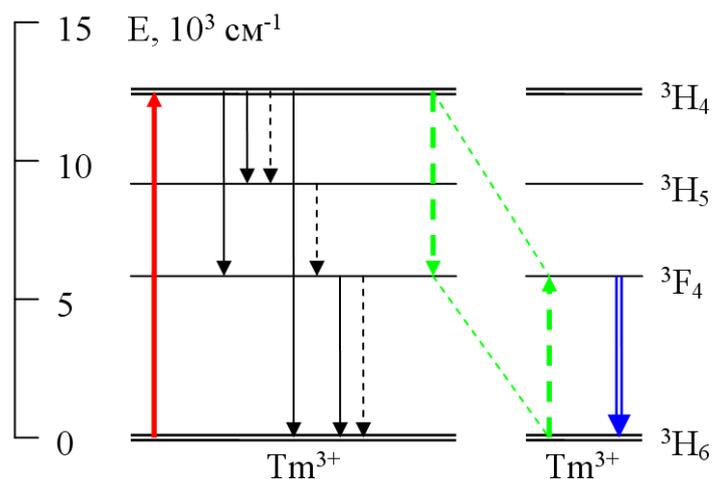


Рисунок 4.3—Процессы, обеспечивающие разгрузку энергетического уровня  $^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$  при возбуждении на данный уровень.

Таким образом, наличие процесса кросс-релаксации оказывается чрезвычайно важным при получении генерации двухмикронного излучения на переходе  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  при осуществлении накачки на уровень  $^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$  в различных лазерных средах, так как благодаря данному процессу в значительной степени происходит заселение верхнего лазерного уровня  $^3F_4$  ионов  $Tm^{3+}$ . Исследование данного процесса позволяет сделать заключение об оптимальной концентрации ионов  $Tm^{3+}$  в кристаллах и керамик, используемых в качестве активных элементов твердотельных лазеров. Кроме того, изучение данного процесса представляет самостоятельную фундаментальную научную задачу в физике конденсированного состояния.

Спектр люминесценции с уровня  $^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Tm$  ( $n_{Tm}=0,4$  ат.%), зарегистрированный при  $T=300$  К, представлен на рисунке 4.4.

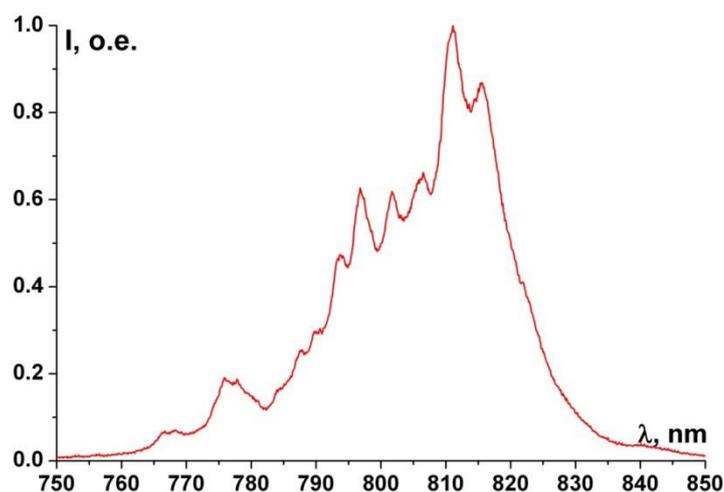


Рисунок 4.4 – Спектр люминесценции на переходе  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (0,4 ат.%),  $T=300$  К

Возбуждение кинетик затухания люминесценции на уровень  ${}^3\text{H}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  осуществлялось импульсами с длительностью 20 нс на длине волны  $\lambda_{\text{возб.}}=775$  нм лазером на кристалле  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ . Длина волны регистрации составила  $\lambda_{\text{рег.}}=810$  нм. В качестве приёмника излучения выступал фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) Hamamatsu R928. Регистрация кинетик затухания люминесценции осуществлялась с помощью цифрового осциллографа GDS-820C.

На рисунке 4.5 приведены кинетики затухания люминесценции с уровня  ${}^3\text{H}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  при значениях концентраций легирующей примеси ионов  $\text{Tm}^{3+}$ , равной  $n_{\text{Tm}}=0.4$  ат.%, 1.7 ат.%, 4 ат.%, 5 ат.%, соответственно.

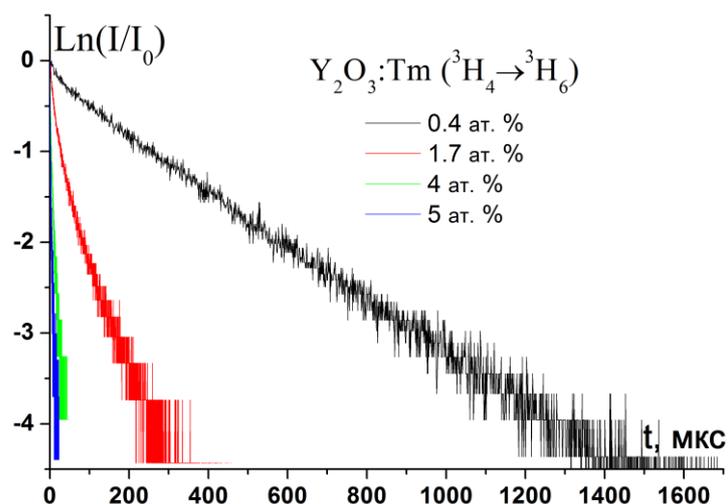


Рисунок 4.5 – Кривые затухания люминесценции ионов  $Tm^{3+}$  с уровня  $^3H_4$  в керамике  $Y_2O_3:Tm$  ( $n_{Tm}=0.4$  ат.%, 1.7 ат.%, 4 ат.%, 5 ат.%)

Из рисунка 4.5 видно, что в керамике  $Y_2O_3:Tm$ , при концентрации ионов  $Tm^{3+}$  равной  $n_{Tm}=0.4$  ат.%, кинетика затухания является экспоненциальной. Определённое из данной кинетики затухания люминесценции время жизни на уровне  $^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Tm$  оказалось равным  $\tau_0=250$  мкс.

С увеличением концентрации ионов  $Tm^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Tm$  затухание люминесценции происходит быстрее и кинетики затухания люминесценции становятся неэкспоненциальными (рисунок 4.5). Данный факт свидетельствует о протекании в образцах керамики  $Y_2O_3:Tm$  с значениями концентрации ионов  $Tm^{3+}$  равными  $n_{Tm}=1.7$  ат.%, 4 ат.%, 5 ат.% процесса кросс-релаксации.

Эффективность процесса кросс-релаксации можно оценить по формуле, представленной в работе [93]:

$$\beta_{Tm \rightarrow Tm} = \left[ 1 - \frac{\int (I_{Tm} / I_0) dt}{\int (I'_{Tm} / I'_0) dt} \right] \times 100\% \quad (4.1)$$

где  $I_{Tm}$  – интенсивность люминесценции для образца с большей концентрацией,  $I'_{Tm}$  – интенсивность люминесценции для образца с

минимальной концентрацией, для которых процесс кросс-релаксации является незначительным.

Значения коэффициента  $\beta_{Tm \rightarrow Tm}$ , оценённые нами по формуле (4.1) для образцов керамики  $Y_2O_3:Tm$  с значениями концентраций  $n_{Tm}=1.7$  ат.%, 4 ат.%, 5 ат.% оказались равными  $\beta_{Tm \rightarrow Tm}=86\%$ , 95%, 99%, соответственно.

Выбор образца керамики для проведения генерационного эксперимента в настоящей работе был обусловлен оптическим качеством керамики. В настоящей работе нами использовались образцы керамики  $Y_2O_3:Tm$  (1.7 ат.%), для которых значение параметра эффективности, рассчитанное по формуле (4.1), составило  $\beta=86\%$ . Однако, оценка процесса кросс-релаксации ионов  $Tm^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Tm$  свидетельствует о том, что при условии соответствующего оптического качества керамики, оптимальная концентрация ионов  $Tm^{3+}$  в ней соответствует диапазону значений 3-4 ат.% ионов  $Tm^{3+}$ . Также важно учитывать влияние концентрации ионов  $Tm^{3+}$  на величину термолинзы наводимой в активном элементе излучением накачки. Поэтому при проведении генерационных исследований желательно иметь концентрационную серию образцов керамики  $Y_2O_3:Tm$  для выяснения оптимальной концентрации легирующей примеси.

В обзоре [94] приведены основные элементы теории переноса энергии электронного возбуждения по примесным ионам в легированных твердотельных матрицах и описаны методики количественного анализа данных процессов.

Из анализа характера кинетик затухания люминесценции можно определить тип взаимодействия между донорами и акцепторами. Из литературных данных известно, что на кинетике затухания люминесценции можно выделить два участка. На начальной стадии кинетики затухания наблюдается распад оптических центров за счёт взаимодействия с примесными центрами, занимающими первую

координационную сферу. Так как расстояние до ближайших соседних ионов является фиксированным  $R_{\min}$ , то вероятность распада на данном участке является постоянной. Пренебрегая излучательным каналом распада, который в выражении для кинетики распада люминесценции определяется множителем  $\exp(-t/\tau_0)$ , кинетика распада на начальном участке является экспоненциальной и характеризуется максимальной скоростью дезактивации возбуждения:

$$I(t) = e^{-W_{\max}t} \quad (4.2)$$

Макропараметр  $W_{\max}$  определяется суммой вероятностей элементарных взаимодействий ион-ион  $W_i = C_{DA}/R_i^S$  по всем  $N$  узлам акцептора с учётом коэффициента заполнения  $c = n/n_{\max}$ :

$$W_{\max} = cC_{DA} \sum_{i=1}^N R_i^{-S}. \quad (4.3)$$

Как видно из выражения (4.3), начальный участок кинетики затухания характеризуется микропараметром  $C_{да}$ , значением мультипольности процесса взаимодействия  $S=6, 8, 10$ , а также пространственным распределением ионов.

Учёт взаимодействий со статистически распределёнными акцепторами в более далёких координационных сферах приводит к появлению достаточно широкого распределения вероятности дезактивации доноров, что в свою очередь обуславливает общую неэкспоненциальность кинетики затухания люминесценции ионов доноров. Данный тип распада называют фёрстеровским или неупорядоченным.

Для случайного характера распределения легирующей примеси можно получить следующее выражение для кинетики затухания люминесценции:

$$I(t) = \exp\left(-\left(t/\tau_0 + \kappa^{3/S}\right)\right) \quad (4.4)$$

где  $S$  – степень мультипольности взаимодействия.

Макропараметр взаимодействия  $\gamma$  определяется из следующего выражения:

$$\gamma = \frac{4}{3} \pi \Gamma(1 - 3/S) N_A C_{DA} \quad (4.5)$$

здесь  $N_A$  – концентрация акцепторов.

В случае диполь-дипольного механизма взаимодействия параметр мультипольности  $S=6$  и выражение для кинетики распада выглядит следующим образом:

$$I(t) = \exp\left(-\left(t/\tau_0 + \gamma t^{1/2}\right)\right) \quad (4.6)$$

По тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\ln(I/I_0) + t/\tau_0$  от  $t^{1/2}$  можно определить макропараметр макровзадействия  $\gamma$  в случае диполь-дипольного взаимодействия [94].

Микропараметр взаимодействия  $C_{DA}$  выражается следующим образом:

$$C_{da} = \frac{9\gamma^2}{16\pi^3 N_A^2} \quad (4.7)$$

где  $N$  – концентрация легирующей примеси.

При анализе кинетик затухания люминесценции ионов  $Tm^{3+}$  с уровня  $^3H_4$  в керамике  $Y_2O_3:Tm$  для концентраций  $n_{Tm}=1.7$  ат.%, 4 ат.%, 5 ат.% было выявлено соответствие с законом статического неупорядоченного распада.

Представление кривой затухания люминесценции для образца  $Y_2O_3:Tm$  (1.7 ат.%) в координатах  $\ln(I/I_0) + t/\tau_0$  и  $t^{1/2}$ , где  $\tau_0=250$  мкс – время жизни ионов  $Tm^{3+}$  на уровне  $^3H_4$ , приводит к линеаризации кривой при  $t > 1$  мкс, что соответствует фёрстеровскому закону распада для случая диполь-дипольного механизма взаимодействия ионов  $Tm^{3+}$  (рисунок 4.6).

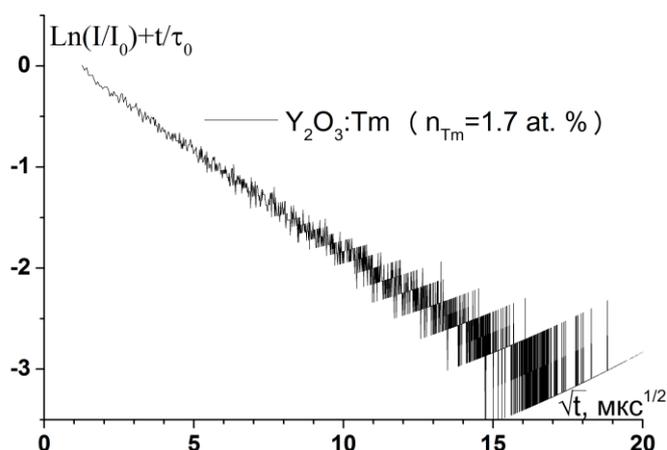


Рисунок 4.6 – Зависимость  $\text{Ln}(I/I_0)+t/\tau_0$  от  $t^{1/2}$  для керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3:1.7 \text{ ат.}\% \text{Tm}$  ( $n_{\text{Tm}}=4.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ )

Коэффициент  $\gamma$ , определённый по тангенсу угла наклона на линейном участке кривой на рисунке 4.6, оказался равным  $\gamma_{\text{d-a}}=190 \text{ с}^{-1/2}$ . Рассчитанный по формуле 4.7 микропараметр взаимодействия  $S_{\text{da}}$  равен  $S_{\text{da}}=3.24 \cdot 10^{-39} \text{ см}^6/\text{с}$ .

Графики кинетик затухания люминесценции керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  в координатах  $\text{Ln}(I/I_0)+t/\tau_0$  и  $t^{1/2}$  для концентраций 4 и 5 ат.‰ ионов  $\text{Tm}^{3+}$  приведены на рисунке 4.7. Соответствующие зависимости линейризуются во временном интервале, начиная с 1 мкс, что свидетельствует о диполь-дипольном характере безызлучательного переноса энергии в образцах керамик  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  (4 ат.‰ и 5 ат.‰).

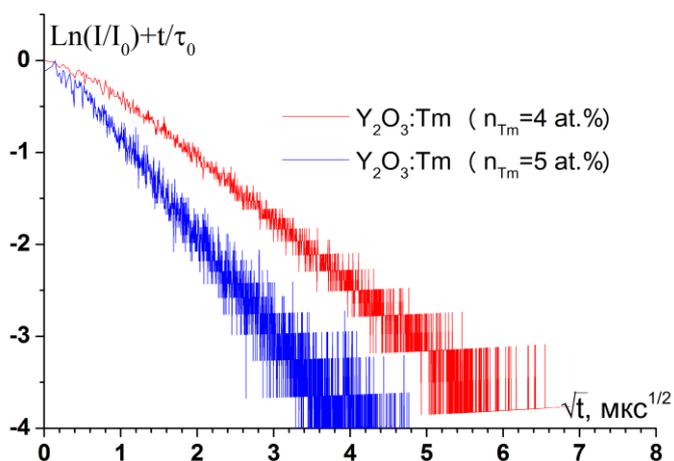


Рисунок 4.7 – Зависимость  $\text{Ln}(I/I_0)+t/\tau_0$  и  $t^{1/2}$  для керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3:1.7 \text{ ат.}\% \text{Tm}$  ( $n_{\text{Tm}}=4.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ )

По тангенсу угла наклона определялись значения макропараметра  $\gamma$  равные, для керамики  $Y_2O_3:Tm$  с концентрацией  $n_{Tm}=4$  ат. %  $\gamma=714$   $c^{-1/2}$  и для концентрации 5 ат. %  $\gamma=1110$   $c^{-1/2}$ . Рассчитанные по формуле (4.7) значения микропараметров взаимодействия оказались равными  $C_{da}=8.12 \cdot 10^{-39}$   $cm^6/c$  и  $12.7 \cdot 10^{-39}$   $cm^6/c$  для концентраций  $n_{Tm}=4$  ат. % и 5 ат. % в керамике  $Y_2O_3:Tm$ , соответственно.

Следует отметить, что макропараметр взаимодействия  $\gamma$  для керамики  $Y_2O_3:Tm$  имеет нелинейную зависимость от концентрации ионов  $Tm^{3+}$ , что приводит к изменению значения микропараметра взаимодействия  $C_{da}$  для различных концентраций легирующей примеси. В таблице 4.3 приведены значения параметров  $C_{da}$  для керамики  $Y_2O_3:Tm$  с различными концентрациями ионов  $Tm^{3+}$ .

Образец	$n_{Tm} \cdot 10^{20}, cm^{-3}$	$C_{da} \cdot 10^{-39}, cm^6/c$
$Y_2O_3:Tm$ (1.7 ат. %)	4,5	3,2
$Y_2O_3:Tm$ (4 ат. %)	10,6	8,1
$Y_2O_3:Tm$ (5 ат. %)	13,2	12,7

Таблица 4.3 – Значения микропараметров  $C_{da}$  в керамике  $Y_2O_3:Tm$ , в зависимости от концентрации ионов  $Tm^{3+}$

Установленный факт изменения  $C_{da}$  при увеличении концентрации ионов  $Tm^{3+}$  может быть обусловлен следующими причинами. Так авторы работы [95] связывают данные различия с эффектом сегрегации РЗ-ионов в керамике. Однако, при проведении рентгенофлуоресцентного анализа, выполненного на различных участках образцов керамики  $Y_2O_3:Tm$  (5 ат. %), эффект сегрегации ионов  $Tm^{3+}$  нами не был выявлен. В таблице 4.4 представлены результаты измерений концентрации ионов  $Tm^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Tm$  (5 ат. %) в 4 точках, показанных на рисунке 4.8.

Область регистрации спектра \ Хим. эл.	Содержание, ат. %			
	O	Y	La	Tm
1	55.50	42.22	0.17	2.10
2	55.03	42.75	0.27	1.95
3	55.50	42.29	0.19	2.02
4	55.53	42.25	0.24	1.98
Среднее значение	55.39	42.38	0.22	2.01
Станд. отклонение	0.24	0.25	0.05	0.07
Макс.	55.53	42.75	0.27	2.10
Мин.	55.03	42.22	0.17	1.95

Таблица 4.4 Количественный элементный анализ керамики

$Y_2O_3:Tm$

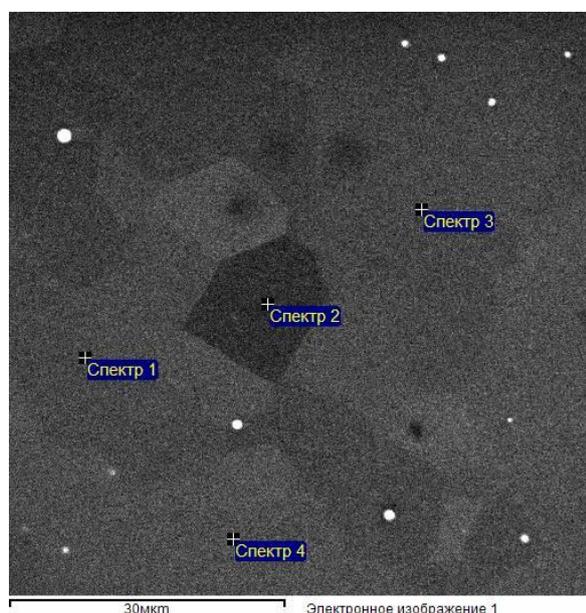


Рисунок 4.8 – Изображение образца керамики  $Y_2O_3:Tm$  с указанием точек в которых производились измерения концентрации ионов  $Tm^{3+}$

Другие причины могут быть обусловлены тем, что при увеличении концентрации легирующей примеси, изменяется пористость образцов керамики  $Y_2O_3:Tm$  и, соответственно, дефектность составляющих её зёрен. Увеличение дефектности керамики в свою очередь приводит к возрастанию безызлучательных потерь в результате тушения люминесценции на дефектах. В нашем случае это может приводить к

увеличению микропараметра взаимодействия  $C_{da}$  ионов  $Tm^{3+}$  в образцах исследованной керамики.

### Процесс кросс-релаксации в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$

Ранее указывалось, что кристаллы стабилизированного диоксида циркония характеризуются разупорядоченной кристаллической структурой. В соответствии с этим, при легировании РЗ-ионами данных кристаллов, наблюдается несколько типов оптических центров, описанных в параграфе 2.3.

Для кристалла  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Tm_2O_3$  были зарегистрированы время разрешённые спектры люминесценции на переходе  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  при возбуждении излучением Ti:Sapphire лазера на длине волны  $\lambda_{\text{возб.}}=760$  нм. Данные спектры люминесценции представлены на рисунке 4.9.

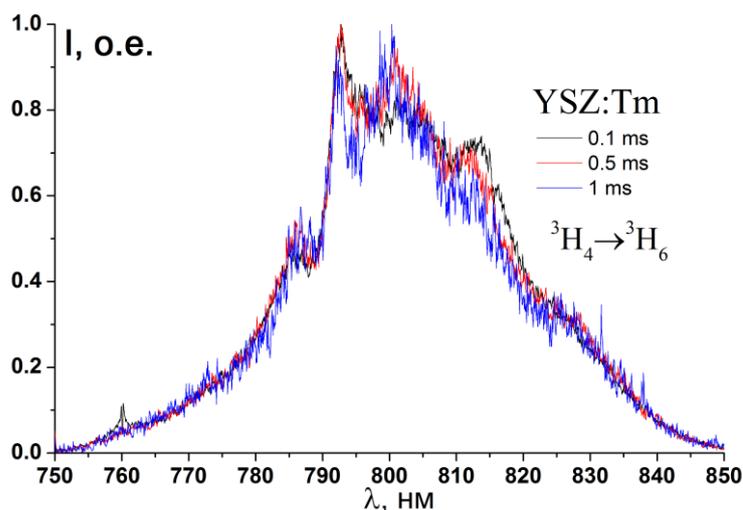


Рисунок 4.9 – Спектры люминесценции образца

$ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$  на переходе  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$

Как видно из рисунка 4.9, изменение времени регистрации люминесценции относительно импульса возбуждения не выявляет значительных отличий в контуре спектра люминесценции. Данный факт, на наш взгляд объясняется тем, что времена жизни ионов  $Tm^{3+}$  на уровне  ${}^3H_4$  в кристаллах  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$  для различных

оптических центров ионов  $Tm^{3+}$  отличаются друг от друга незначительным образом.

Из кинетики затухания люминесценции для кристаллов  $ZrO_2-13.8\text{мол}\%Y_2O_3-0.2\text{мол}\%Tm_2O_3$ , представленной на рисунке 4.10, нами было оценено среднее время жизни  $\tau_0$  ионов  $Tm^{3+}$  на уровне  $^3H_4$ . Неэкспоненциальность кривой затухания люминесценции для кристаллов  $ZrO_2-13.8\text{мол}\%Y_2O_3-0.2\text{мол}\%Tm_2O_3$  обусловлена наличием нескольких типов оптических центров ионов  $Tm^{3+}$ . По оценке среднее время жизни  $\tau_0$  изменялось не более чем в 2 раза в динамическом диапазоне изменения  $I(t)$  составляющем 2 порядка. На начальном участке кривой время жизни ионов  $Tm^{3+}$  на уровне  $^3H_4$  равно  $\tau=150$  мкс, на конечном  $\tau=300$  мкс.

Для исследования процесса кросс-релаксации нами анализировались кинетики затухания люминесценции для кристаллов  $ZrO_2-13.8\text{мол}\%.Y_2O_3-0.2\text{мол}\%.Tm_2O_3$  и  $ZrO_2-12\text{мол}\%.Y_2O_3-2\text{мол}\%.Tm_2O_3$  с уровня  $^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$  при возбуждении этого уровня излучением  $Al_2O_3:Ti$  лазера с длиной волны 770 нм и регистрацией люминесценции на длине волны 800 нм (рисунок 4.10). Из рисунка 4.10 видно, что при увеличении концентрации ионов  $Tm^{3+}$  до 2 мол.%, в кристаллах стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония наблюдается более быстрый распад этого уровня, что обусловлено наличием процесса кросс-релаксации ( $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ ,  $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ ) ионов  $Tm^{3+}$ .

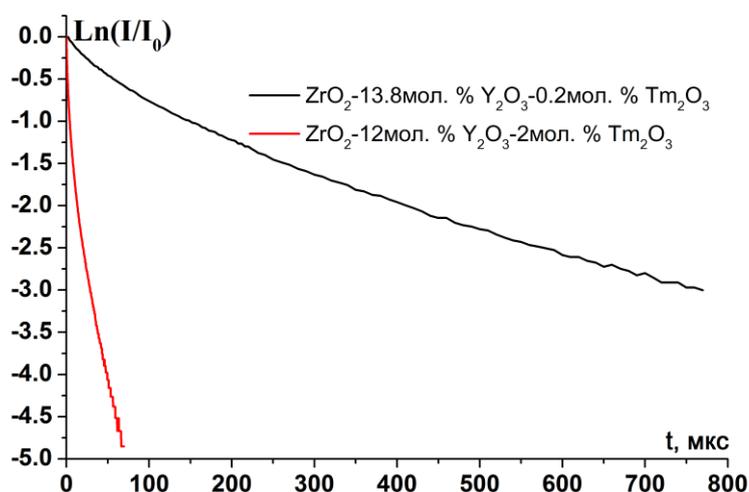


Рисунок 4.10 – Кинетика затухания люминесценции с уровня  $^3\text{H}_4$  в кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-}13.8\text{мол}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{мол}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2\text{-}12\text{мол}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{мол}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$ , ( $\lambda_{\text{возб}} = 770 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{рег}} = 800 \text{ нм}$ ).

Рассчитанный из кривых распада по формуле (4.1) коэффициент эффективности процесса кросс-релаксации для кристаллов  $\text{ZrO}_2\text{-}12\text{мол}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{мол}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$ , составил более 90% ( $\beta > 90\%$ ). Значение концентрации ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-}12\text{мол}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{мол}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$  соответствует концентрации  $n_{\text{Tm}} = 4 \text{ ат}\%$ . Соответствующее значение эффективности кросс-релаксации для керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tm}$  (4 ат.%) равно  $\beta = 95\%$ , что является близким к аналогичному значению для кристалла  $\text{ZrO}_2\text{-}12\text{мол}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{мол}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$ .

Из рисунка 4.11 видно, что кривая затухания люминесценции с уровня  $^3\text{H}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-}12\text{мол}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{мол}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$  хорошо линеаризируется в координатах  $\text{Ln}(I/I_0) + t/\tau_0$  от  $t^{1/2}$ , что свидетельствует о диполь-дипольном механизме взаимодействия ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в этих кристаллах. Значение  $\tau_0$ , равное 225 мкс, вычислялось как среднее арифметическое между временем жизни на начальном и конечном участках кинетики затухания люминесценции с уровня  $^3\text{H}_4$  в кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-}13.8\text{мол}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{мол}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$ .

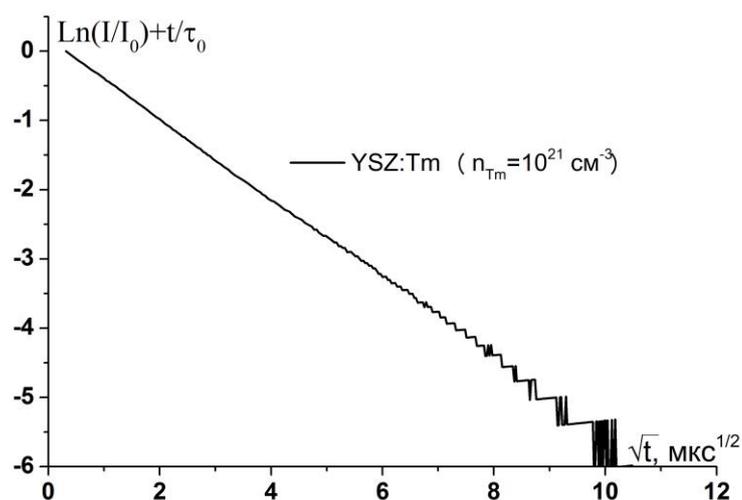


Рисунок 4.11 – Зависимость  $\ln(I/I_0) + t/\tau_0$  и  $t^{1/2}$  для кристалла  $ZrO_2$ -12мол.%  $Y_2O_3$ -2мол.%  $Tm_2O_3$  ( $n_{Tm} = 4.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ )

Из значения тангенса наклона кривой для кристалла  $ZrO_2$ -12мол.%  $Y_2O_3$ -2мол.%  $Tm_2O_3$  был определён коэффициент неупорядоченного распада, равный  $\gamma = 586 \text{ с}^{-1/2}$ . Затем по формуле (4.7) для данного кристалла был рассчитан микропараметр взаимодействия равный  $C_{da} = 6.2 \cdot 10^{-39} \text{ см}^6/\text{с}$ .

В таблице 4.5 приведены значения микропараметров взаимодействия  $C_{da}$  для керамики  $Y_2O_3:Tm$  и кристалла  $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$ , полученные в настоящей работе.

Образец	$n_{Tm} \cdot 10^{20}, \text{ см}^{-3}$	$C_{da} \cdot 10^{-39}, \text{ см}^6/\text{с}$
$Y_2O_3:Tm$ (1,7 ат.%)	4,5	3,2
$Y_2O_3:Tm$ (4 ат.%)	10,6	8,1
$Y_2O_3:Tm$ (5 ат.%)	13,2	12,7
$ZrO_2$ -12мол.% $Y_2O_3$ - 2мол.% $Tm_2O_3$ (4 ат.%)	10	6,2

Таблица 4.5 – Микропараметры взаимодействия  $C_{da}$  для керамики  $Y_2O_3:Tm$  ( $n_{Tm} = 1.7; 4; 5$  ат.%) и кристаллов  $ZrO_2$ -12мол.%  $Y_2O_3$ -2мол.%  $Tm_2O_3$

Как видно из таблицы 4.5, значения микропараметров  $S_{da}$  при одинаковой концентрации ионов  $Tm^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Tm$  (4 ат.%) и кристаллах  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$  имеют близкие значения, равные  $8,1 \cdot 10^{-39}$  см<sup>6</sup>/с и  $6,2 \cdot 10^{-39}$  см<sup>6</sup>/с, соответственно.

### 4.3 Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства керамики $Y_2O_3:Tm$

Как отмечалось ранее в параграфе 2.4 для планирования генерационного эксперимента необходимо знание коэффициента поглощения активной среды на переходе, на котором осуществляется оптическая накачка. На рисунке 4.12 представлена спектральная зависимость коэффициента поглощения для керамики  $Y_2O_3:Tm$  ( $C_{Tm}=1.7$  ат. %) на переходе  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$ , на котором осуществляется оптическая накачка. Длина волны накачки диодной лазерной линейки, равная 809 нм, обозначена на рисунке 4.12 красной стрелкой.

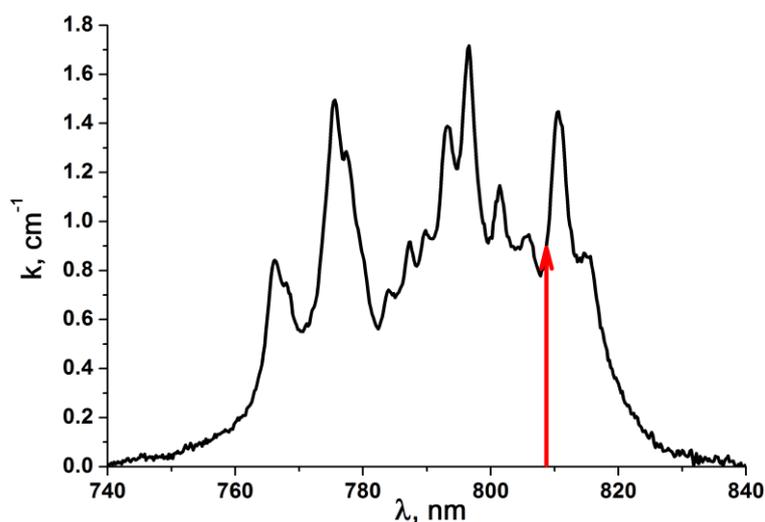


Рисунок 4.12 – Спектральная зависимость коэффициента поглощения керамики  $Y_2O_3:Tm$  ( $C_{Tm}=1.7\%$ ) на переходе  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$

Используя спектр люминесценции для перехода  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Tm$  с помощью формулы Фухтбауэра-Ладенбурга (2.3) был построен спектр вынужденного излучения в единицах сечения для перехода  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$ , представленный на рисунке 4.13.

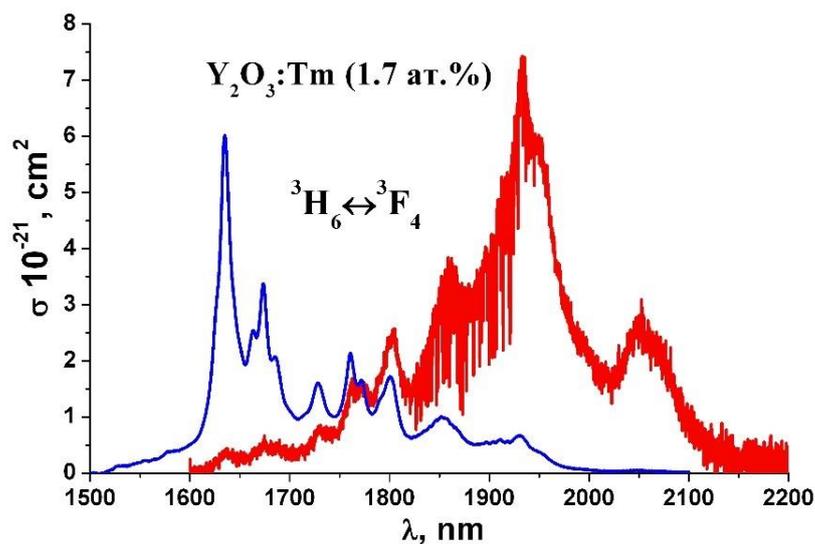


Рисунок 4.13 – Спектральные зависимости сечений поглощения для перехода  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  и люминесценции вынужденного излучения для перехода  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$

Оценённое по формуле (2.5) радиационное время жизни на верхнем лазерном уровне  ${}^3\text{F}_4$  составило 3,5 мс. Следует заметить, что определённое экспериментально из кривой затухания люминесценции с уровня  ${}^3\text{F}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  ( $n_{\text{Tm}}=0.4$  ат.%) радиационное время жизни оказалось равным  $\tau_R=4,5$  мс (рисунок 4.14).

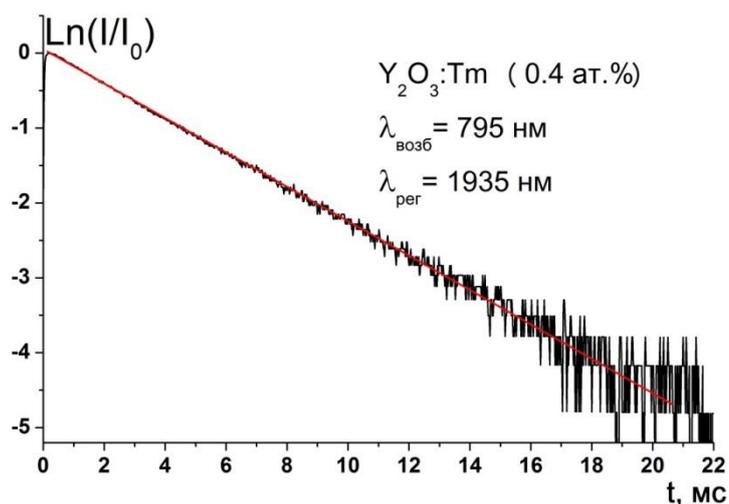


Рисунок 4.14 – Кинетика затухания люминесценции керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  ( $n_{\text{Tm}}=0.4$  ат.%) на переходе  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$

На наш взгляд, полученное нами некоторое различие в соответствующих значениях может быть связано с тем, что значение времени жизни, измеренное из кривой затухания люминесценции с уровня  ${}^3F_4$ , может быть завышено вследствие эффекта реабсорбции. В соответствии с этим, при определении спектральной зависимости сечения вынужденного излучения для перехода  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3$  нами взято значение  $\tau_R = 3,5$  мс.

Используя спектральные зависимости сечения поглощения для перехода  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$  и люминесценции вынужденного излучения для перехода  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$ , представленные выше, по формуле (2.6) была определена спектральная зависимость усиления в единицах сечения для активной среды  $Y_2O_3:Tm$  на лазерном переходе  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$ , показанная на рисунке 4.15.

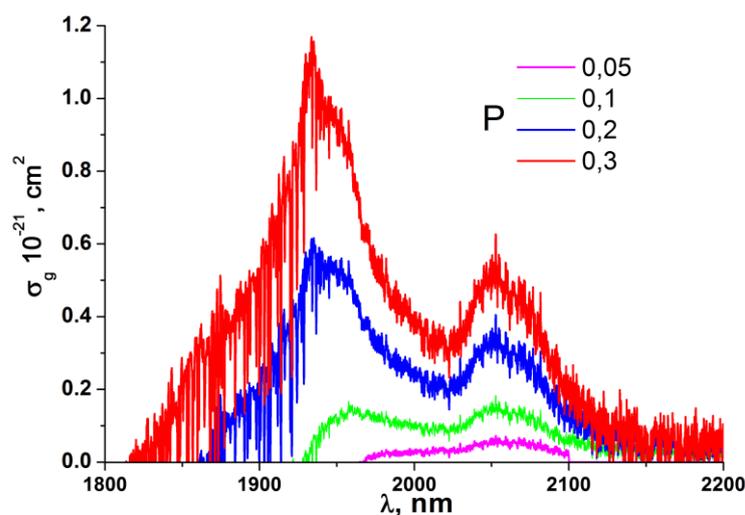


Рисунок 4.15 – Спектральная зависимость усиления в единицах сечения для керамики  $Y_2O_3:Tm$  при инверсной населённости  $P=0.05; 0.1; 0.2; 0.3$

Из рисунка 4.15 видно, что на керамике  $Y_2O_3:Tm$  возможно получение лазерной генерации в спектральной области 1900-2100 нм.

## Генерационные характеристики керамики $Y_2O_3:Tm$

В генерационном эксперименте излучение линейки лазерных диодов фокусировалось в активный элемент из керамики  $Y_2O_3:Tm$  с помощью четырёхлинзового объектива в пятно диаметром около 400 мкм. За один проход в активном элементе поглощалось 53% мощности излучения накачки. При получении генерации на длине волны  $\lambda=1.95$  мкм резонатор лазера был образован сферическим зеркалом (1) с радиусом кривизны рабочей поверхности  $R=300$  мм и плоским зеркалом с коэффициентом пропускания на длине волны генерации  $T=7\%$ . Оптическая схема лазера представлена на рисунке 4.16.

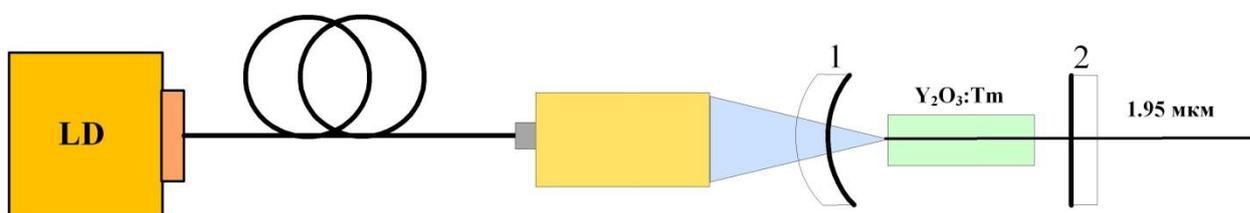


Рисунок 4.16 – Оптическая схема лазера на керамике  $Y_2O_3:Tm$ , генерирующего излучение на длине волны  $\lambda=1.95$  мкм

В результате проведения генерационного эксперимента на активных элементах из керамики  $Y_2O_3:Tm$  было получено лазерное излучение на длине волны 1.95 мкм с максимальной выходной мощностью 2.4 Вт.

Порог генерации составил  $P_{пор.}=5$  Вт по поглощённой мощности накачки. Зависимость выходной мощности лазерного излучения на длине волны  $\lambda=1.95$  мкм от мощности излучения накачки, поглощённой в активном элементе, показана на рисунке 4.16. Определённый из тангенса угла наклона данной зависимости дифференциальный КПД генерации составил 11%.

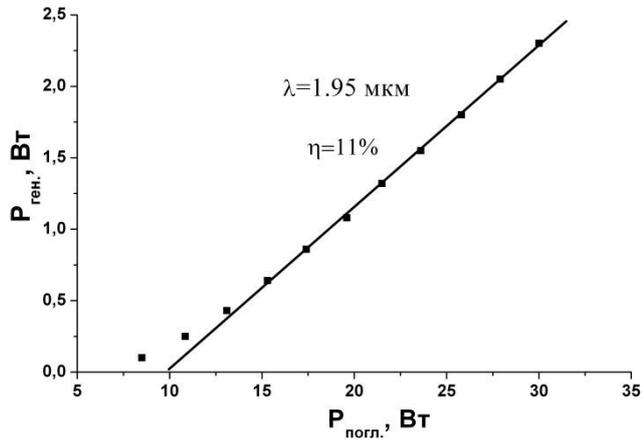


Рисунок 4.17 – Эффективность лазерной генерации керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  ( $n_{\text{Tm}}=1.7$  ат.%) на длине волны излучения  $\lambda=1.95$  мкм.

Спектр излучения лазерной генерации на переходе  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ , представлен на рисунке 4.18.

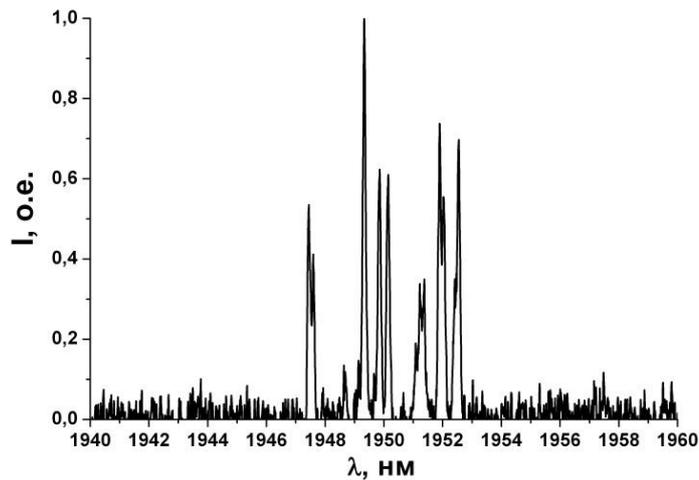


Рисунок 4.18 – Спектр лазера на керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ , работающего на длине волны 1.95 мкм

Для получения лазерного излучения в более длинноволновом спектральном диапазоне использовался резонатор с селективной спектральной добротностью, образованный зеркалами 1, 2 (рисунок 4.19).

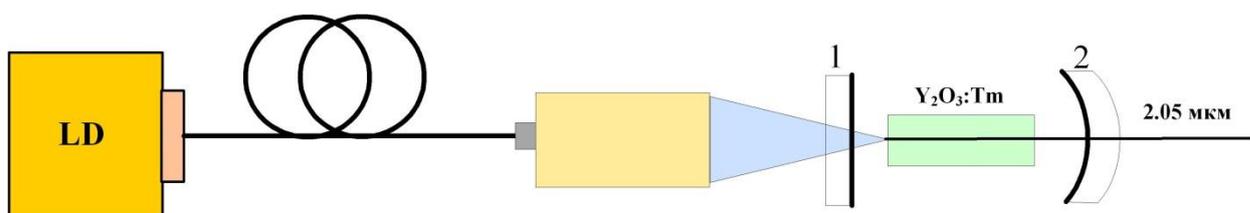


Рисунок 4.19 – Оптическая схема лазера на керамике  $Y_2O_3:Tm$ , генерирующего излучение на длине волны  $\lambda=2.05$  мкм

Плоское зеркало резонатора лазера (1) имело высокий коэффициент отражения ( $R>99\%$ ) в спектральном диапазоне 1.9-2.1 мкм ( $T<0.5\%$ ). Сферическое зеркало (2), с радиусом кривизны  $r=150$  мм, имело коэффициент пропускания на длине волны  $\lambda=1.95$  мкм более  $T>30\%$  и около  $T\sim 3\%$  в области длин волн  $\lambda=2.0-2.1$  мкм. Генерация осуществлялась на втором побочном максимуме в спектре усиления.

Максимальная мощность генерации обеспечивалась при минимальной длине резонатора  $L=15$  мм и равнялась  $P=0,3$  Вт. На рисунке 4.20 представлена зависимость выходной мощности лазерного излучения на длине волны  $\lambda=2.05$  мкм от мощности, поглощённой в активном элементе из керамики  $Y_2O_3:Tm$ .

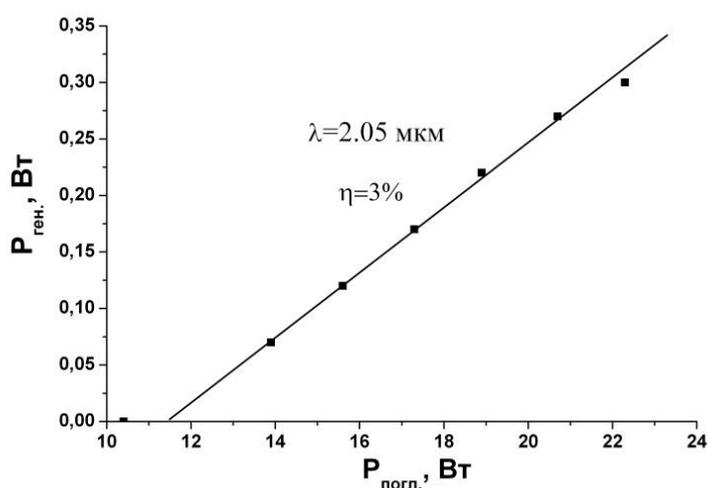


Рисунок 4.20 – Эффективность лазерной генерации керамики  $Y_2O_3:Tm$  на длине волны излучения  $\lambda=2.05$  мкм.

Таким образом, спектр лазерного излучения, представленный на рисунок 4.21, определялся спектральными зависимостями усиления вынужденного излучения в активном элементе из керамики  $Y_2O_3:Tm$  и пропусканием выходного зеркала резонатора.

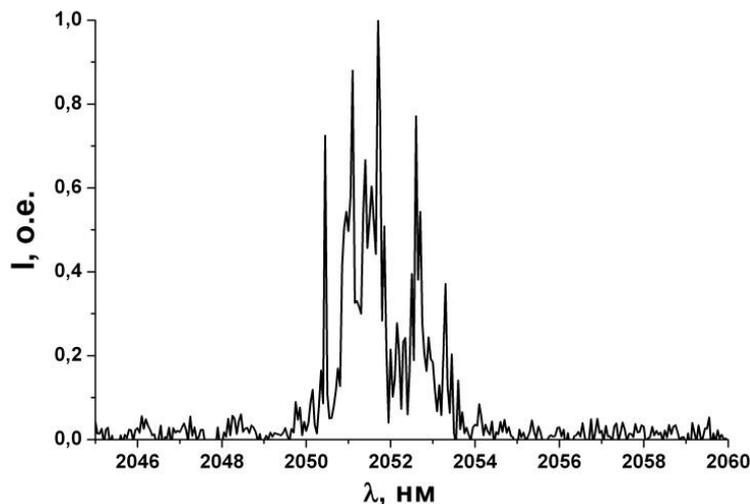


Рисунок 4.21 – Спектр генерации лазера на керамике  $Y_2O_3:Tm$  на длине волны излучения  $\lambda=2.05$  мкм

Авторы работы [96] установили, что длина волны генерации лазера на керамике  $Lu_2O_3:Tm$  изменяется от значения 2064 нм до 1966 нм при увеличении мощности накачки. Данный факт объясняется увеличением инверсии в активной среде с возрастанием мощности лазера накачки. Из рисунка 4.15 видно, что для значений инверсионной населённости  $P < 0.1$ , максимальное усиление в керамике  $Y_2O_3:Tm$  соответствует длинноволновому спектральному диапазону в области 2.05 мкм. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в исследованных образцах керамики  $Y_2O_3:Tm$  создавалась относительно высокая степень инверсии, необходимая для компенсации внутррезонаторных потерь, обусловленных, в первую очередь, низким оптическим качеством активного элемента.

В результате проведённых исследований на керамике  $Y_2O_3:Tm$  (1.7 ат.%) на переходе  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  была получена двухмикронная

лазерная генерация при диодной лазерной накачке с максимальной выходной мощностью  $P=2.4$  Вт на длине волны  $\lambda=1.95$  мкм и  $P=0.3$  Вт на длине волны  $\lambda=2.05$  мкм.

Улучшение оптического качества керамики  $Y_2O_3:Tm$ , используемой в качестве активной среды лазера с диодной накачкой, оптимизация концентрации легирующей примеси и размеров активного элемента, позволит, на наш взгляд, обеспечить более высокие значения генерируемой мощности и дифференциального КПД лазерной генерации на данном материале.

#### 4.4 Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$

Как отмечалось ранее, спектры поглощения ионов  $Tm^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$  значительным образом неоднородно уширены. Накачка ионов  $Tm^{3+}$  при проведении генерационного эксперимента на кристаллах  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$  осуществлялась в полосу поглощения, представленную на рисунке 4.22.

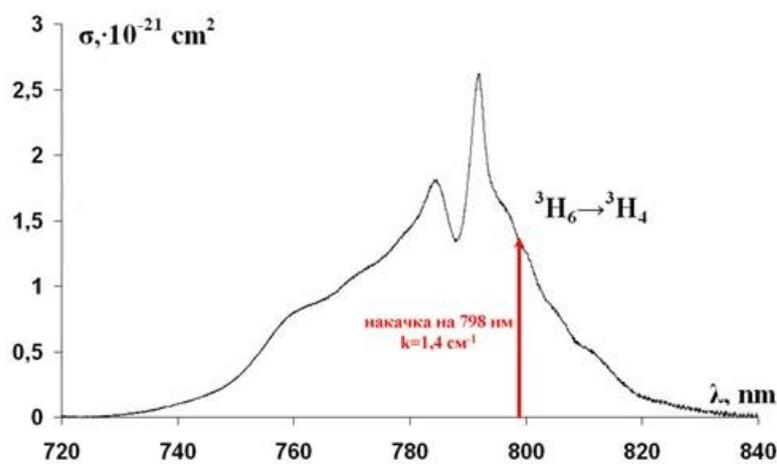


Рисунок 4.22 – Спектр поглощения в единицах сечения для кристаллов  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$ , обусловленный переходами с основного состояния  $^3H_6$  на возбужденный мультиплет  $^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$

Благодаря широкому контуру поглощения в области 800 нм уменьшаются требования к термостабилизации полупроводниковых источников накачки, в качестве которых могут выступать мощные диодные линейки.

Для определения спектральной зависимости сечения усиления для лазерного перехода  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$ , а также оценки возможной области перестройки по длине волны генерации в этих кристаллах с использованием формулы (2.4), были построены спектральные зависимости сечения поглощения для

перехода  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  и вынужденного излучения на переходе  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ , соответственно (рисунок 4.23).

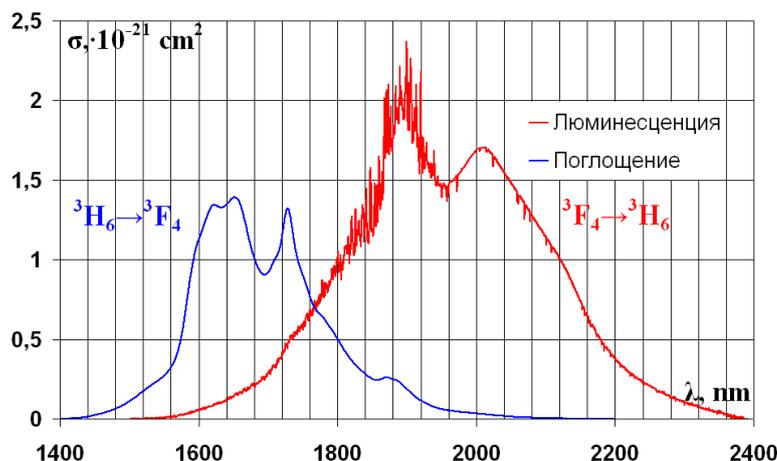


Рисунок 4.23 – Спектральные зависимости сечений поглощения для перехода  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  и вынужденного излучения для перехода  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-12мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-2мол.}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$

Для подтверждения того, что представленный на рисунке 4.23 спектр люминесценции соответствует переходу  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  и не содержит вклада от спектра люминесценции на переходе  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$ , были зарегистрированы спектры люминесценции в данной спектральной области с различным временным разрешением, представленные на рисунке 4.24.

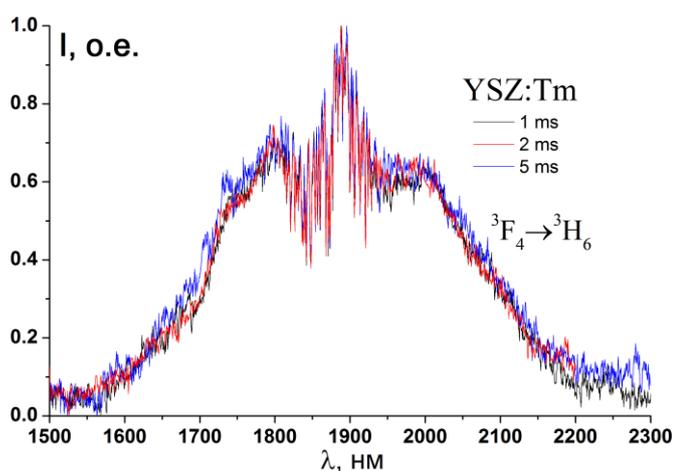


Рисунок 4.24 – Спектры люминесценции на переходе  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в кристалле  $\text{ZrO}_2\text{-12мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-2мол.}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$  с временной задержкой  $t=1; 5$  мс.

Отсутствие отличий в контуре спектров люминесценции, зарегистрированных с различными значениями времени задержки подтверждает тот факт, что наблюдаемая люминесценция обусловлена переходом  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2$ -12мол.% $Y_2O_3$ -2мол.% $Tm_2O_3$ .

Из рисунка 4.24 видно, что в отличие от ряда других оксидных кристаллов (гранатов, ортованадатов, двойных вольфраматов и молибдатов), спектр люминесценции которых наблюдается в спектральной области до 2 мкм, спектр люминесценции кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония, активированных ионами  $Tm^{3+}$ , также как и в случае керамики  $Y_2O_3:Tm$ , характеризуется отличной от нуля интенсивностью в области выше 2 мкм. Данный факт мы связываем с особенностями расщепления энергетических уровней оптических центров ионов  $Tm^{3+}$  в кристаллическом поле соединений  $Y_2O_3$  и стабилизированного иттрием диоксида циркония.

Кинетика затухания люминесценции с уровня  ${}^3F_4$  ионов  $Tm^{3+}$  для кристалла  $ZrO_2$ -12мол.% $Y_2O_3$ -2мол.% $Tm_2O_3$  приведена на рисунке 4.25.

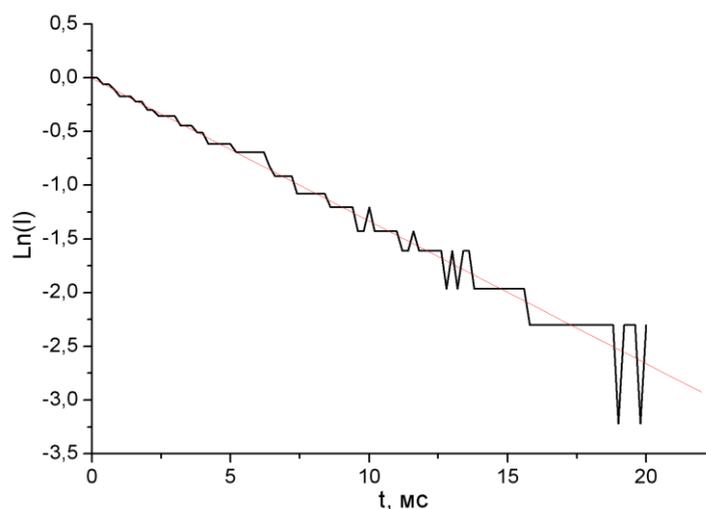


Рисунок 4.25 – Кинетика затухания люминесценции с уровня  ${}^3F_4$  в кристаллах  $ZrO_2$ -12мол.% $Y_2O_3$ -2мол.% $Tm_2O_3$ , ( $\lambda_{возб} = 775$  нм,  $\lambda_{рег} = 1900$  нм)

Видно, что кривая затухания люминесценции с данного уровня в логарифмических координатах близка к линейной зависимости. Время

жизни на уровне  ${}^3F_4$  ионов  $Tm^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2-12\text{мол}\%Y_2O_3-2\text{мол}\%Tm_2O_3$ , оцененное по тангенсу наклона зависимости  $\ln(I)$  от  $t$  оказалось равным 7.8 мс. Это значение хорошо согласуется с соответствующим значением, определённым из спектра поглощения для перехода  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$  ионов  $Tm^{3+}$  по формуле (2.5) и равным 6.7 мс.

На рисунке 4.26 представлена спектральная зависимость усиления  $\sigma_{gain}(\lambda)$  в единицах сечения для лазерного перехода  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$ , определенная по формуле (2.6) для значений параметра относительной инверсной населенности  $P=0.1; 0.09; 0.07; 0.05; 0.03; 0.01$ .

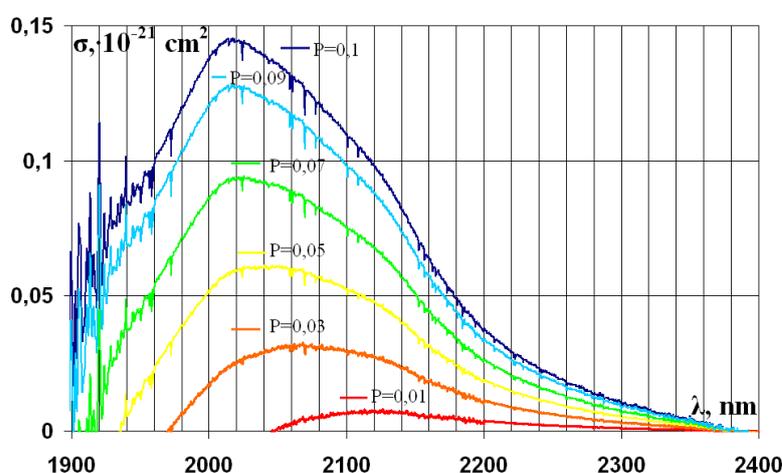


Рисунок 4.26 – Спектральная зависимость усиления в единицах сечения для лазерного перехода  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$

Из рисунка 4.26 следует, что область усиления и, следовательно, возможной перестройки длины волны лазерной генерации соответствует спектральному интервалу 1925-2150 нм.

## Генерационный эксперимент на кристаллах $ZrO_2$ -12мол.% $Y_2O_3$ -2мол.% $Tm_2O_3$

Оптическая схема лазера на кристаллах  $ZrO_2$ -12мол.% $Y_2O_3$ -2мол.% $Tm_2O_3$ , реализованная при проведении генерационного эксперимента, показана на рисунке 4.27.

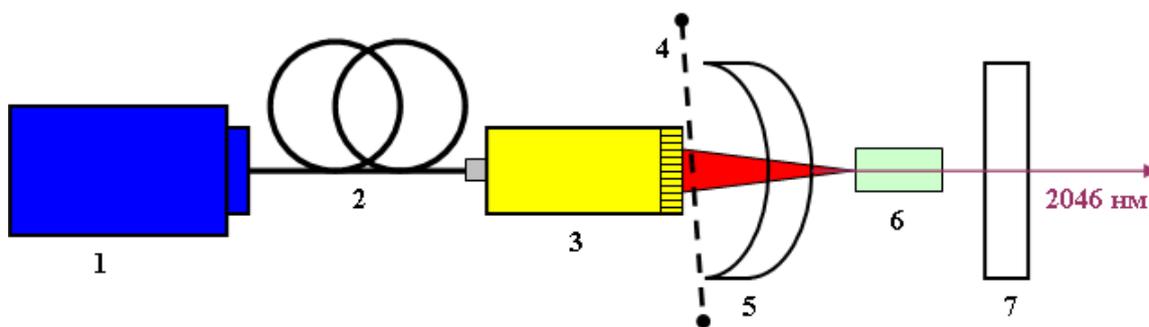


Рисунок 4.27 – Схема лазера на кристаллах  $ZrO_2$ -12мол.% $Y_2O_3$ -2мол.% $Tm_2O_3$

Для накачки активного элемента использовалась лазерная диодная линейка фирмы «DILAS» с оптоволоконным выходом и максимальной оптической мощностью 35 Вт (1). Длина волны излучения накачки в генерационных экспериментах составляла 800 нм. Излучение подводилось с помощью оптического волокна (2) диаметром  $d=400$  мкм и числовой апертурой  $N_A=0.22$  к объективу (3) с однократным увеличением, фокусирующему излучение накачки на торец активного элемента (6). Для снижения тепловыделения в кристалле  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Tm_2O_3$  применялся обтюратор (4), формирующий импульсы накачки длительностью 10 мс и частотой следования 3 Гц. Выпуклое сферическое зеркало (5) с радиусом кривизны рабочей поверхности -600 мм и коэффициентом пропускания на длине волны накачки более 90% и менее 1% на 2 мкм, и плоское зеркало (7), имеющее коэффициент отражения более 99% на длине волны генерации, образовывали неустойчивый резонатор. Общая длина резонатора не превышала 10 мм.

Под действием излучения накачки в активном элементе из кристалла  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$  наводилась положительная термолинза с фокусным расстоянием  $f \sim 13$  мм, обеспечивающая устойчивость резонатора.

Фотография стенда для проведения генерационного эксперимента с реализованным на нем лазером на кристаллах  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$  приведена на рисунке 4.28.

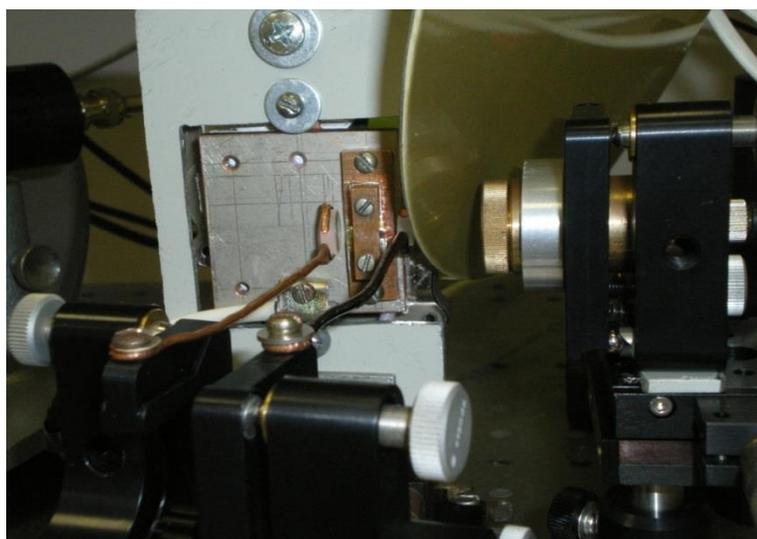


Рисунок 4.28 – Экспериментальный стенд с реализованным на нем лазером на кристаллах  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$

В результате генерационного эксперимента, при продольной диодной накачке в «глухом» резонаторе удалось получить генерацию на кристаллах  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$  на длине волны 2046 нм. На рисунке 4.29 показаны импульсы накачки и лазерной генерации кристалла  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$ , зарегистрированные с помощью цифрового осциллографа GDS 820C.

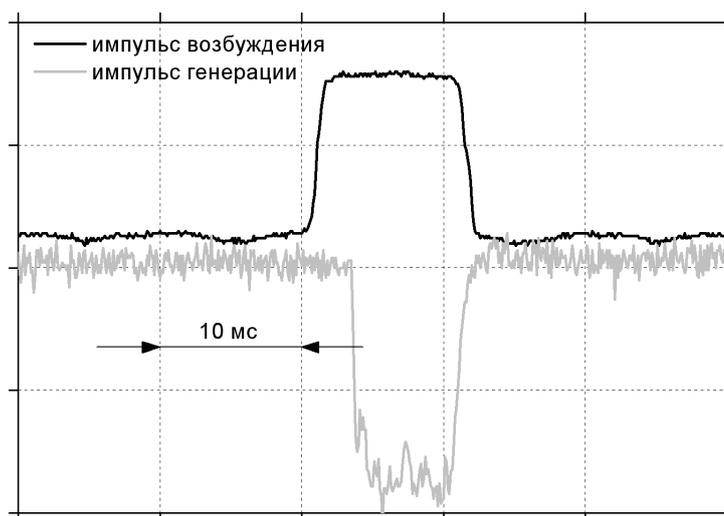


Рисунок 4.29 – Осциллограммы импульса генерации кристалла  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$  относительно импульса возбуждения.

Порог генерации при этом составил 5 Вт по поглощённой мощности накачки. Спектр лазерного излучения на кристаллах  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$ , зарегистрированный с помощью монохроматора МДР-23, представлен на рисунке 4.30.



Рисунок 4.30 – Спектр лазерной генерации на переходе  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$

Полученная в настоящем генерационном эксперименте длина волны лазерного излучения на кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$ , равная 2046 нм, занимает промежуточное значение по отношению к длинам волн

излучения лазера на кристаллах YAG:Tm ( $\lambda_r=2013$  нм) [11] и лазера на керамике Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm ( $\lambda_r=2066$  нм) [97] и близка к длине волны генерации лазера на керамике Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm ( $\lambda=2050$  нм).

В результате проведённых исследований можно сделать вывод о том, что керамика  $Y_2O_3:Tm$  является перспективным лазерным материалом. На переходе  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Tm$  возможно получение лазерной генерации на длинах волн 1.95 мкм и 2.05 мкм. Совершенствование технологии получения высокопрозрачной отечественной керамики на основе оксида  $Y_2O_3$ , легированной ионами  $Tm^{3+}$ , позволит создавать на ее основе твердотельные лазеры высокой мощности.

При условии оптимизации длины волны источника накачки и добротности резонатора, на кристаллах  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$  возможно создание твердотельных лазеров средней мощности, а также получение ультракоротких импульсов в режиме синхронизации мод.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены следующие основные результаты:

1) Определены значения спектроскопических характеристик (сил осцилляторов, параметров интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2,4,6$ ) для керамики  $Y_2O_3:Er$ ,  $Y_2O_3:Tm$ , а также для кристаллов  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$  и  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$ . Выявлено, что значения сил осцилляторов для сверхчувствительного перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$ , сверхчувствительных переходов  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ ,  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$ , а также соответствующие значения параметра интенсивности  $\Omega_2$  характеризуются более низкими значениями по сравнению с аналогичными величинами в керамике  $Y_2O_3:Er$  и  $Y_2O_3:Tm$ . Данный факт обусловлен особенностями локального окружения ионов  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  в кристаллах стабилизированного диоксида циркония, а именно наличием в них оптических центров ионов  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  с симметрией локального окружения близкой к кубической.

2) Получены спектральные зависимости сечений поглощения для переходов  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  и  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$  ионов  $Tm^{3+}$  и люминесценции вынужденного излучения для переходов  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  и  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Er$ ,  $Y_2O_3:Tm$  и кристаллах  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$ ,  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$ , соответственно. Для значения параметра относительной инверсной населённости  $P=0.1$  область усиления для керамики  $Y_2O_3:Er$  и кристаллов  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$  соответствует спектральному диапазону 1.55-1.65 мкм и 1.6-1.7 мкм, соответственно. Для керамики  $Y_2O_3:Tm$  и кристаллов  $ZrO_2-12\text{мол.}\%Y_2O_3-2\text{мол.}\%Tm_2O_3$  соответствующий спектральный диапазон усиления равен 1.93-2.07 мкм и 1.95-2.1 мкм, соответственно.

3) Показано, что кинетики затухания люминесценции с уровня  $^3\text{H}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  с концентрациями ионов  $\text{Tm}^{3+}$   $n_{\text{Tm}}=1.7$  ат.%, 4 ат.%, 5 ат.% и кристаллах  $\text{ZrO}_2-12\text{мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3-2\text{мол.}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$  во временных интервалах  $t > 1$  мкс соответствуют ферстеровскому закону распада для случая диполь-дипольного механизма взаимодействия ионов  $\text{Tm}^{3+}$  ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ).

Определены значения микропараметра взаимодействия  $C_{\text{da Tm} \rightarrow \text{Tm}}$ , для образцов керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  с концентрациями ионов  $\text{Tm}^{3+}$   $n_{\text{Tm}}=1.7$  ат.%, 4 ат.%, 5 ат.% равные соответственно  $C_{\text{da}}=3.2 \cdot 10^{-39}$  см<sup>6</sup>/с,  $8.1 \cdot 10^{-39}$  см<sup>6</sup>/с и  $12.7 \cdot 10^{-39}$  см<sup>6</sup>/с. Значение микропараметра взаимодействия для кристалла  $\text{ZrO}_2-12\text{мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3-2\text{мол.}\% \text{Tm}_2\text{O}_3$  равно  $C_{\text{da}}=6.2 \cdot 10^{-39}$  см<sup>6</sup>/с.

Наиболее вероятной причиной различных значений  $C_{\text{da}}$  для керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  с различными значениями концентраций  $\text{Tm}^{3+}$  является изменение пористости керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  с увеличением концентрации ионов  $\text{Tm}^{3+}$  и, соответственно, дефектности составляющих ее зерен. Увеличение количества дефектов керамики  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  приводит к возрастанию безызлучательных потерь в результате тушения люминесценции на дефектах.

4) Впервые в условиях резонансной диодной накачки на уровень  $^4\text{I}_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  на кристаллах  $\text{ZrO}_2-13.8\text{мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3-0.2\text{мол.}\% \text{Er}_2\text{O}_3$  получена лазерная генерация на переходе  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  на длине волны  $\lambda=1648$  нм с выходной мощностью лазерного излучения 80 мВт.

5) На керамике  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  (1.7 ат.%) на переходе  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  при диодной накачке на уровень  $^3\text{H}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  получено лазерное излучение на длинах волн 1.95 мкм и 2.05 мкм, с выходной мощностью 2.4 Вт и 0.3 Вт, соответственно. Дифференциальные коэффициенты преобразования поглощённой мощности накачки в двухмикронное лазерное излучение при этом оказались равными  $\eta(1.95 \text{ мкм})=11\%$  и  $\eta(2.05 \text{ мкм})=3\%$ .

б) Впервые в условиях диодной накачки на уровень  $^3H_4$  ионов  $Tm^{3+}$  на кристаллах  $ZrO_2-13.8\text{мол.}\%Y_2O_3-0.2\text{мол.}\%Er_2O_3$  получена лазерная генерация на переходе  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  на длине волны  $\lambda=2046$  нм.

## **Благодарности**

В заключение считаю своим приятным долгом поблагодарить профессора кафедры общей физики ФГБОУ ВПО "МГУ им. Н.П. Огарёва" д. ф.-м. н. Рябочкину П.А. за предложенную тему, руководство работой и ценные советы при обсуждении результатов.

Благодарю заведующую лабораторией «Фианит» Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, д.х.н., Ломонову Е.Е., а также к.т.н. Кулебякина А.В. за предоставленные для исследований образцы кристаллов.

Также благодарю заведующего лабораторией «Наноматериалов» Фрязинского филиала Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Копылова Ю.Л. и Балашова В.В. за предоставленные образцы керамики, исследования структуры и элементного состава данных образцов.

Выражаю благодарность с.н.с. Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН Ушакову С.Н., с.н.с. ФГБОУ ВО "МГУ им. Н.П. Огарёва" Ляпину А.А., м.н.с. ФГБОУ ВО "МГУ им. Н.П. Огарёва" Сидоровой Н.В. за помощь при проведении спектрально-люминесцентных, генерационных экспериментов и обработке экспериментальных результатов.

Также благодарю инженера ФГБОУ ВО "МГУ им. Н.П. Огарёва" Пыненкова А.А. за подготовку образцов для проведения спектроскопических и генерационных исследований.

Также благодарю м.н.с. ФГБОУ ВО "МГУ им. Н.П. Огарёва" Мишкина В.П. за проведение экспериментов по определению количественного состава кристаллов и керамики.

Выражаю благодарность коллективу Института физики и химии и лично директору института Нищеву К.Н. за содействие в выполнении настоящей работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strange H., Petermann K., Huber G. and Duczynski E.W. Continuous-wave 1.6 $\mu$ m laser action in Er doped garnets at room temperature // *Appl. Phys. B.* – 1989. – V.49. – P. 269-273.
2. Phillips M. R. Amplified 1550-nm CATV lightwave system in *Proc. // Optical Fiber Communication Conf.* – 1998. – P. 85–86.
3. Scholle K., Lamrini S., Koopmann Ph., Fuhrberg P. 2  $\mu$ m Laser Sources and Their Possible Applications // *Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics.* – 2010. – P. 471-500.
4. Walsh B.M. Review of Tm and Ho Materials // *Spectroscopy and Lasers, Laser Physics* – 2009. – V.19, №4. – P. 855-866.
5. Garbuzov D., Kudryashov I., Dubinskii M. Resonantly diode laser pumped 1.6- $\mu$ m-erbium-doped yttrium aluminium garnet solid-state laser // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86, №131115.
6. Ter-Gabrielyan N., Merkle L.D., Kupp E.R., Messing G.L., Dubinskii M. Efficient resonantly pumped tape cast composite ceramic Er:YAG laser at 1645 nm. // *Optics Letters.* – V.35, №10. – P.922-924.
7. Yang X.F., Shen D. Y., Zhao T., Chen H., Zhou J., Li J., Kou H.M., Pan Y.B. In Band Pumped Er:YAG Ceramic Laser with 11 W of Output Power at 1645 nm // *Laser Physics.* – 2011. – V.21, № 6. – P. 1-4.
8. Ter-Gabrielyan N., Fromzel V., Ryba-Romanowski W., Lukasiewicz T., Dubinskii M. Efficient, resonantly-pumped, room-temperature Er<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub> laser // *Opt. Lett.* – 2012. – Vol. 37, №1151.
9. Brandt C., Matrosov V., Petermann K., Huber G. In-band fiber-laser-pumped Er:YVO<sub>4</sub> laser emitting around 1.6  $\mu$ m // *Opt. Lett.* – 2011. – Vol. 36, №1188.
10. Gorbachenya K.N., Kisel V.E., Kurilchik S.V., Yasukevich A.S., Korableva S.L., Semashko V.V., Pavlyuk A.A., Kuleshov N.V.

Er:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Er:LiYF<sub>4</sub> Crystals for Eye-Safe In-Band Pumped Lasers  
// Advanced Solid State Lasers Conference, - 2015.

11. Cheng L., Song J., Shen D., Seong K.N. and Ueda K. Diode-pumped high-efficiency Tm:YAG lasers // Optics Express. – 1999. – Vol. 4, № 1. – P. 12-18.
12. Honea E.C., Beach R.J., Sutton S.B., Sutton J.A., Speth J.A., Mitchell S.C., Skidmore J.A., Emanuel M.A., Payne S.A. 115-W Tm-YAG Diode-Pumped Solid-State Laser // Journal of Quantum Electronics. – 1997. – V.33, №9. – P. 1592-1600.
13. Lai K.S., Xie W.J., Wu R.F. A 150W 2-micron diode-pumped Tm:YAG laser // Advanced Solid State Lasers – 2002.
14. Stoneman R.C., Esterowitz L. Efficient, broadly tunable, laser-pumped Tm:YAG and Tm:YSGG cw lasers // Optics Letters. – V. 15, №9. – P. 486-488.
15. Ohta K., Saito H., Obara M. Spectroscopic characterization of Tm<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub> crystal as an efficient diode pumped laser source near 2000 nm // J. Appl. Phys. – 1993. – V. 73, №7. – P. 3149-3152.
16. Sorokin E., Alpatiev A., Sorokina I., Zagumennyi A., Shcherbakov I. Tunable efficient continuous-wave room-temperature Tm<sup>3+</sup>:GdVO<sub>4</sub> laser // Advanced Solid-State Lasers. – 2002. – V. 68. – P. 347-350.
17. Cano-Torres J.M., Han X., Garcia-Cortes A. Infrared spectroscopic and laser characterization of Tm in disordered double tungstates // Materials Science and Engineering – 2008. – V. 146. – P.22-28.
18. Cano-Torres J.M., Rico M., Valle F.J. Broadly tunable laser operation near 2 μm of Tm<sup>3+</sup> in locally disordered crystal of NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> // J. Opt. Soc. Am. B. – 2006. – V. 23, №12. – P. 2494-2502.
19. Fornasiero L., Mix E., Peters V., Petermann K., Huber G. New Oxide Crystals for Solid State Lasers // Cryst. Res. Technol. – 1999. – V.34. – P.255–260.
20. Petermann K., Huber G., Fornasiero L., Kuch S., Mix E., Peters V.,

- Basun S.A. Rare-earth-doped sesquioxides // Journal of Luminescence. – V.87, №89. – 2000. – P. 973-975.
21. Klein Ph.H., Croft W.J. Thermal Conductivity, Diffusivity, and Expansion of  $Y_2O_3$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ , and  $LaF_3$  in the Range  $77^\circ-300^\circ K$  // J. Appl. Phys. – 1967. – V.38, - P.1603-1607.
22. Kaminskii A.A., Akchurin M.S., Gainutdinov R., Takaichi K., Shirakawa A., Yagi H., Yanagitani T., K. Ueda. Microhardness and fracture toughness of  $Y_2O_3$ - and  $Y_3Al_5O_{12}$  -based nanocrystalline laser ceramics // Crystallogr. Rep. – 2005. – V. 50, № 5. – P. 869–873.
23. Giesen A., Hugel H., Voss A., Witting K., Brauch U., Opower H. Scalable Concept for Diode-Pumped High Power Solid-State Lasers // Appl. Phys. B. – 1994. – V.58. – P.365–372.
24. Huber G., Kränkel Ch., Petermann K. Solid-state lasers: status and future // J. Opt. Soc. Am. B. – V. 27, №. 11. – P. 94-105.
25. Petrov V., Petermann K., Griebner U., Peters V., Liu J., Rico M., Klopp P., Huber G. Continuous-wave and mode-locked lasers based on cubic sesquioxide crystalline hosts // Proc. of SPIE. – 2013. – V. 6216, № 62160. – P. 1-14.
26. Petermann K., Fornasiero L., Mix E., Peters V. High melting sesquioxides: crystal growth, spectroscopy, and laser experiments // Opt. Mater. – 2002.– V. 19. – P. 67–71.
27. Wyckoff R.W. Crystal Structures // Interscience Publisher. – 1965. – New York. – C. 837.
28. Forest H., Band G. Evidence for  $Eu^{3+}$  Emission from Two Symmetry Sites in  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  // J. Electrochem. Soc. – 1969. – V. 116, №4. – C. 474-478.
29. Alesio T.D. Optical properties and energy transfer between  $C_{3i}$  and  $C_2$  Sites of  $Eu^{3+}$  ions in  $Y_2O_3$  Nanocrystal and bulk systems // Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science. – 2001. – Monthreal, Canada

30. Xu Y.N., Gu Zh.Q., Ching W.Y. Electronic, structural, and optical properties of crystalline yttria. // *Physical Review B*. – 1997. – V. 56, № 23. – С. 14993-15000.
31. Sanghera J., Kim W., Villalobos G., Shaw B. *Ceramic Laser Materials*. // *Materials*. – 2012. - № 5, P. 258-277.
32. Fukabori A., Yanagida T., Pejchal J. Optical and scintillation characteristics of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramic. // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – № 107. – С. 073501-1 – 073501-6.
33. Nigara Y. Measurement of the Optical Constants of Yttrium Oxide. // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1968. – V.7, №4. – С. 404-408.
34. Кузьминов Ю.С., Осико В.В. *Фианиты. Основы технологии, свойства, применение*. – М.:Наука. – 2001.
35. Navrotsky A. Thermochemical insights into refractory ceramic materials based on oxides with large tetravalent cations. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2005. – №15. – P. 1883–1890.
36. Горшков О.Н., Касаткин А.П. *Оптические и электронные свойства стабилизированного диоксида циркония с металлическими нанокристаллами. Учебно-методическое пособие*. – ННГУ. – 2010. – С.41.
37. Воронько Ю.К., Зуфаров М.А., Соболев А.А., Цымбал Л.И. Поляризованная люминесценция анизотропных центров Eu<sup>3+</sup> в кубических кристаллах твердых растворов ZrO<sub>2</sub>-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaF<sub>2</sub>. // *Оптика и спектроскопия*. – 1996. –Т.81, №5. – С.814-822.
38. Dexpert-Ghys J., Faucher M., Caro P. Site Selective Spectroscopy and Structural Analysis of Yttria-Doped Zirconias. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1984. - №54. – P. 179-192.
39. Пржеvusкий А.К., Никоноров Н.В. *Конденсированные лазерные среды. Учебное пособие, курс лекций*. – СПб: СПбГУ ИТМО. – 2009. – С.147.

40. Знаменский Н.В., Малюкин Ю.В. Спектры и динамика оптических переходов редкоземельных ионов в кристаллах. – М.: Физматлит. – 2008. – С. 192.
41. Балькхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. - М.: Мир. – 1964. – С. 360.
42. Кулагин Н.А., Свиридов Д.Т. Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов. – М.: Наука. – 1986. – С. 279.М.А.
43. Ельяшевич. Спектры редких земель. - М. ГИТЛ – 1953. – С.456.
44. Рябочкина П.А. Интенсивности сверхчувствительных переходов РЗ ионов в оксидных лазерных материалах // Диссертация доктора физико-математических наук. – 2012. – С. 365.
45. Judd B.R. Hypersensitive Transitions in *f*-Electron System // Lanthanide and actinide chemistry and spectroscopy. - 1980. - № 7. – P. 267-274.
46. Krankel C. Rare-Earth-Doped Sesquioxides for Diode-Pumped High-Power Lasers in the 1-, 2-, and 3- $\mu\text{m}$  Spectral Range // J. of selected topics in quantum electronics. – 2015. – V. 21, №. 1.
47. Mun J.H., Joini A., Novoselov A. Thermal and Optical Properties of Yb<sup>3+</sup>-Doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystal Grown by the Micro-Pulling-Down Method // Japanese Journal of Applied Physics. – 2006. – V. 45, №. 7. – P. 5885–5888.
48. Koerner J., Vorholt C., Liebetrau H. Measurement of temperature-dependent absorption and emission spectra of Yb:YAG, Yb:LuAG, and Yb:CaF<sub>2</sub> between 20 °C and 200 °C and predictions on their influence on laser performance // J. Opt. Soc. Am. B. – 2012. – V. 29, №. 9. – С. 2493–2502.
49. Veber Ph., Velazquez M., Jubera V. Flux growth of Yb<sup>3+</sup>-doped RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE Y,Lu) single crystals at half their melting point temperature // Cryst. Eng. Comm. – 2011. - №13. – P. 5220–5225.
50. Шукшин В.Е. Спектроскопия и индуцированное излучение разупорядоченных кристаллов, активированных ионами Yb<sup>3+</sup>:

- автореф. дис. канд. ф.-м. наук // В. Е. Шукшин; РАН, Институт общей физики им. А. М. Прохорова. – Москва, 2004, 23 с.
51. Воронько Ю.К., Ломонова Е.Е., Вишнякова М.А. Спектроскопия ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллах кубического  $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+}$ , стабилизированного иттрием // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40. №5. – С.585-592.
  52. Воронько Ю.К., Ломонова Е.Е., Попов А.Н. Спектроскопия и строение активаторных центров в кубическом стабилизированном  $\text{ZrO}_2$  // Неорганические материалы. – 2005. – Т.41., №8. – С. 955-959.
  53. Abhijeet J. The  $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  Ceramic System // A dissertation submitted in partial satisfaction of the requirements for the degree Doctor of Philosophy in Electrical Engineering University of California Los Angeles. – 2012.
  54. Danger T., Koetke J., Brede R., Heumann E., Huber G., Chai B.H. Spectroscopy and green upconversion laser emission of  $\text{Er}^{3+}$ -doped crystals at room temperature // J. Appl. Phys. – 1994. – V. 76. – P. 1413-1422.
  55. Krupke W. Optical absorption and fluorescence intensities in several rare-earth doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{LaF}_3$  single crystals // Phys. Rev. – 1966. – V. 145, № 1. – P. 325
  56. Chamberlain J.R., Everitt A.C., Orton J.W. Optical absorption intensities and quantum counter action of  $\text{Er}^{3+}$  in yttrium gallium garnet // J. of Phys. C: Solid State Phys. – 1968. – V. 1, № 1. – P. 157.
  57. Sardar D.K., Bradley W.M., Perez J.J. Judd-Ofelt analysis of the  $\text{Er}^{3+}$  ( $4f^{11}$ ) absorption intensities in  $\text{Er}^{3+}$ -doped garnets // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93, № 5. – P. 2602.
  58. Merino R.I., Orera V.M., Cases R. Spectroscopic characterization of  $\text{Er}^{3+}$  in stabilized zirconia single crystals // J. Phys. Condens. Matter. – 1991. – №3, 8491-8502.
  59. Mun J.H., Jouini A., Novoselov A. Growth and characterization of Tm-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  single crystals // Optical Materials. – 2007. - №29. – P. 1390–1393.

60. Yi Q., Tsuboi T., Zhou Sh., Nakai Y., Lin H., Teng H. Investigation of emission properties of  $\text{Tm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  transparent ceramic // Chinese Optics Letters. – 2012. - №10. – P.1-5.
61. Fornasiero L., Berner N., Dicks B.-M. Broadly Tunable Laser Emission from  $\text{Tm}:\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Tm}:\text{Sc}_2\text{O}_3$  at 2  $\mu\text{m}$  // Advanced Solid-State Lasers. – 1999. – № 26. – С. 450-454.
62. Dexter D.L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids // J. Chem. Phys. -1953. – №21 – P. 836–850.
63. Forster Th. Transfer Mechanism of Electronic Excitation Energy // Radiation Res. Supp. – 1960. - №2. – P. 326–339.
64. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.Л. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения // М.:Наука. – 1977. – С. 311.
65. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах // М.:Наука. – 1978. – С. 383.
66. Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // Chem. Rev. – 2004. - №104. – P.139-173.
67. Bloembergen N. Solid state infrared quantum counters // Phys. Rev. Letters. – 1959. – V. 2, № 3. – P. 84-85.
68. Овсянкин В.В., Феофилов П.П. О механизме суммирования электронных возбуждений в активированных кристаллах // Письма в ЖЭТФ. – 1966. – Т. 3. – С. 494-497.
69. Brown Ei.E., Hömmericha U., Bluiett A. Spectroscopic Characterization and Upconversion Processes under  $\sim 1.5 \mu\text{m}$  pumping in Er doped Yttria Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 2014. - №8599. – P. 1-6.
70. Zhang J., Wang S., An L. Infrared to visible upconversion luminescence in  $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  transparent ceramics // Journal of Luminescence. – 2007. – V.8, №10. – P. 122–123.

71. Capobianco J.A., Vetrone F., Boyer Ch. Enhancement of Red Emission ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) via Upconversion in Bulk and Nanocrystalline Cubic  $Y_2O_3:Er^{3+}$  // J. Phys. Chem. B – 2002. - №106. – P. 1181-1187.
72. Антипенко Б.М., Бученков В.А., Киселева Т.И., Крутова Л.И., Никитичев А.А., Письменный В.А. Тулливый лазер // Письма в ЖТФ – 1989. – Т. 15. №. 16. – С. 80-83.
73. Ermeneux F.S., Goutaudier C., Moncorge R. Growth and fluorescence properties of  $Tm^{3+}$  doped  $YVO_4$  and  $Y_2O_3$  single crystals // Optical Materials. – 1997. - № 8. – P.83-90.
74. Tokurakawa M., Shirakawa A., Ueda K. I., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A. A., Beil K., Kränkel Ch. and Huber G. Continuous wave and mode-locked  $Yb^{3+}:Y_2O_3$  ceramic thin disk laser // Optics Express. – 2012. – V. 20, №. 9.
75. Tokurakawa M., Takaichi K., Shirakawa A., Ueda K. I., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A. A. Diode-pumped 188 fs mode-locked  $Yb^{3+}:Y_2O_3$  ceramic laser // Appl. Phys. Lett. – 2007. – №90. – P. 71101.
76. Петров В.В., Пестряков Е.В., Трунов В.И., Кирпичников А.В., Мерзляков М.А., Лаптев А.В. Разработка криогенной лазерной системы на керамике, активированной ионами иттербия, с диодной накачкой // Оптика атмосферы и океана. – 2012. – Т.25, №3.
77. Багаев С., Осипов В.В., Ватник С., Шестаков А.В. Высокопрозрачная керамика на основе  $Nd^{3+}:Y_2O_3$  // Фотоника. – 2005. - № 5.
78. Ter-Gabrielyan N., Merkle L.D., G.A. Newburgh, Dubinskii M. Resonantly-Pumped  $Er^{3+}:Y_2O_3$  Ceramics Laser for Remote  $CO_2$  Monitoring // Laser Physics. – 2009. – V.19, №4. – P. 867-869.
79. Wang L. Huang H., Shen D., Zhang J., Chen H., Wang Y., Liu X., Tang D. Room temperature continuous-wave laser performance of LD pumped  $Er:Lu_2O_3$  and  $Er:Y_2O_3$  ceramic at  $2.7 \mu m$  // Optics Express. – V. 22, № 16. – P. 19495-19503.

80. Diening A., Dicks B.-M., Heumann E., Meyn J.-P., Petermann K., Huber G. Continuous-Wave Lasing of  $\text{Tm}^{3+}$  Doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ~ near  $1.95 \mu\text{m}$  // *Advanced Solid State Lasers*. – 1997. - №. 10. – P. 194-196.
81. Ermeneux F.S., Sun Y., Cone R.L. Efficient CW  $2 \mu\text{m}$   $\text{Tm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  Laser // *Advanced Solid State Lasers*. – 1999. – V. 26. – P. 497-502.
82. Szela J.W., Sloyan K.A., Parsonage T.L., Jacob I. Mackenzie, Eason R.W. Laser operation of a  $\text{Tm}:\text{Y}_2\text{O}_3$  planar waveguide // *Optics Express*. – 2013. – V. 21, №. 10. – P. 12460-12468.
83. P. Koopmann. Thulium- and Holmium-Doped Sesquioxides for  $2 \mu\text{m}$  Lasers // PhD thesis, University of Hamburg. – 2012.
84. Koopmann Ph., Lamrini S., Scholle K., M. Schafer, Fuhrberg P., Huber G. Holmium-doped  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  for lasers above  $2.1 \mu\text{m}$  // *Optics Express*. – 2013. – V. 21, №. 3. – P. 3926-3931.
85. Хромов М.Н. Лазеры на кристаллах с разупорядоченной структурой с диодной накачкой. Автореф. дис. канд. ф-м. наук. Институт общей физики им. А. М. Прохорова – Москва. – 2009. – С. 21.
86. Bagaev S.N., Osipov V.V., Shitov V.A., Pestryakov E.V., Kijko V.S., Maksimov R.N., Lukyashin K.E., Orlov A.N., Polyakov K.V., Petrov V.V. Fabrication and optical properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -based ceramics with broad emission bandwidth // *Journal of European Ceramic Society*. – 2012. - №32. – P. 4257 – 4262.
87. Ning K., Wang J., Luo D., Ma J., Zhang J., Dong Z., Tang D. Fabrication and characterization of highly transparent  $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramics // *Optical Materials*. – 2015. - №50. – P. 21–24.
88. Ivanov M.G., Kopylov Yu.L., Kravchenko V.B., Lopukhin K.V., Shemet V.V. YAG and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Laser Ceramics from Nonagglomerated Nanopowders // *Inorganic Materials*. – 2014 – V. 50, № 9. – P. 951–959.
89. Кулебякин А.В. Синтез, структура и свойства кристаллов  $\text{ZrO}_2$ , частично стабилизированных  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Диссертация кандидата технических наук. – Москва. – 2009. – С.170.

90. Ляпин А.А. Спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов и керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  и их применение в лазерной физике. Диссертация кандидата физико-математических наук. – Саранск. – 2014. – С. 142.
91. Большиков Ф.А. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов натрий-лантан (гадолиний) молибдатов и вольфраматов, активированных ионами  $\text{Tm}^{3+}$ : Диссертация кандидата физико-математических наук. – Саранск. – 2010. – С. 117.
92. Лебедева В.В. Экспериментальная оптика. – МГУ им. М.В. Ломоносова. – Москва. – 2005. – С. 282.
93. Воронько Ю.К., Гессен С.Б., Еськов Н.А., Кирюхин А.А., Рябочкина П.А., Соболев А.А., Татаринцев В.М., Ушаков С.Н., Цымбал Л.И. Взаимодействие ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в лазерных кристаллах кальций-ниобий-галлиевого и иттрий-алюминиевого гранатов. // Квантовая электроника. – 1993. – Т. 20, №11. – С. 1100-1104.
94. Басиев С.Т. // Труды института общей физики. Наука. – 1987. – Т.9. – С. 60-85
95. Гаранин С.Г., Дмитриук А.В., Жилин А.А., Михайлов М.Д., Рукавишников Н.Н. // Оптический журнал. – 2011. –Т. 78, № 6. – С. 60-70.
96. Antipov O., Novikov A., Larin S., Obronov I. Highly efficient 2  $\mu\text{m}$  CW and Q-switched  $\text{Tm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  ceramics lasers in-band pumped by a Raman-shifted erbium fiber laser at 1670 nm. // Optics Letters. – 2016. – V.41, №10. – P.2298-2301.
97. Antipov O.L., Novikov A.A., Zakharov N.G., Zinoviev A.P. Optical properties and efficient laser oscillation at 2066 nm of novel  $\text{Tm}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  ceramics. // Optical Material Express. – 2012. – №. 2 – P. 183-189.