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

На правах рукописи

Apm] -

АРТЕМОВ СЕРГЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВУХМИКРОННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ГЕНЕРАЦИИ НА КРИСТАЛЛАХ ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃

1.3.8 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Рябочкина П.А.

Саранск 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР16
1.1 Твёрдые растворы на основе диоксида циркония. Особенности структуры, физико-химические свойства
1.2 Характеристики дефектов твёрдых растворов на основе диоксида
циркония
1.3. Спектрально-люминесцентные свойства твёрдых растворов на основе диоксида циркония с кубической структурой, легированных редкоземельными ионами
1.4. Характеристики лазерной генерации кристаллов на основе диоксида циркония, легированных редкоземельными ионами
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА, ОБРАБОТКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Ho ₂ O ₃
2.1 Выращивание кристаллов ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Ho ₂ O ₃ методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере
2.2 Характеристика методов обработки торцов активных элементов из кристаллов ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Ho ₂ O ₃ для проведения генерационных экспериментов 40
2.3 Методы исследования оптической однородности кристаллов ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ - Ho ₂ O ₃
2.4 Методы исследования спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов
ГЛАВА 3. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Ho ₂ O ₃
3.1 Характеристики оптических переходов ионов Ho^{3+} в кристаллах ZrO_2 - Y_2O_3 - Ho_2O_3 , задействованных в получении лазерной генерации на переходе ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ при накачке на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+}
3.2 Апконверсионная люминесценция в кристаллах ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Ho ₂ O ₃ при возбуждении энергетического уровня ⁵ I ₇ ионов Ho ³⁺

3.3 Спектрально-люминесцентные характеристики кристаллов ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Ho ₂ O ₃ при их возбуждении синхротронным излучением
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ZrO₂-Y₂O₃- Ho₂O₃ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВУХМИКРОННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ГЕНЕРАЦИИ НА ПЕРЕХОДЕ ⁵ I ₇ → ⁵ I ₈ ИОНОВ Ho ³⁺
 4.1. Оптические дефекты в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ выращенных с различными значениями скорости роста. Влияние оптических дефектов и термоупругих напряжений на генерационные характеристики кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃
4.2 Генерационные эксперименты на кристаллах ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Ho ₂ O ₃ с различным содержанием Y ₂ O ₃ и Ho ₂ O ₃
4.3 Характеристики импульсной лазерной генрации на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho ³⁺ в режиме модуляции добротности на кристаллах ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Ho ₂ O ₃ при резонансной накачке на уровень ${}^{5}I_{7}$ волоконным тулиевым лазером и твердотельным лазером LiYF ₄ :Tm
4.4 Характеристики импульсной лазерной генрации на переходе ⁵ I ₇ → ⁵ I ₈ ионов Ho ³⁺ на кристаллах ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Ho ₂ O ₃ при накачке импульсным LiYF ₄ :Tm лазером
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

введение

В 70-80 годы прошлого столетия активно разрабатывались технологии выращивания монокристаллов высокого оптического качества, легированных редкоземельными (РЗ) и переходными ионами, для применения в лазерной физике. Поиск новых лазерных материалов в 70-е годы прошлого века привел к разработке технологии направленной кристаллизации расплава с использованием прямого высокочастотного нагрева в холодном контейнере, которая позволяет выращивать монокристаллы с высокой температурой плавления из расплава на воздухе [1-6]. Высокие температуры плавления ~ 3000 °C [1-3], а также наличие у диоксида циркония нескольких полиморфных модификаций, стабильных в определенных температурных интервалах, ограничивало получение традиционными методами монокристаллов, пригодных для практического использования. Метолы выращивания из газовой фазы, из раствора в расплаве, гидротермальный метод, бестигельная зонная плавка, дуговая плавка позволяли получать кристаллы небольших размеров и невысокого качества.

Для получения кристаллов на основе диоксида циркония тетрагональной и кубической высокотемпературных модификаций с температурными интервалами устойчивости ~ 1200-2300 и ~ 2300-2800 °С используют стабилизацию этих модификаций путем добавления оксидов иттрия, скандия, а также щелочноземельных и редкоземельных элементов [2]. Чаще всего в качестве стабилизирующего оксида выступает оксид иттрия. С использованием технологии направленной кристаллизации в «холодном» контейнере были выращены монокристаллы твердых растворов на основе диоксида циркония с различными стабилизирующими оксидами. В дальнейшем данная технология обеспечила промышленное производство монокристаллов на основе диоксида циркония в различных странах мира [4-6].

Монокристаллы на основе диоксида циркония оптически изотропны, характеризуются широкой спектральной областью пропускания (250-7500 нм), обладают высокой твердостью, соизмеримой с твердостью оксида алюминия (8.59 по шкале Мооса). Благодаря возможности широкого варьирования составов твердого раствора и введения в них большого числа активирующих примесей весьма разнообразны спектроскопические свойства этих кристаллов. О возможности получения лазерной генерации на кристаллах диоксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия, легированных редкоземельными ионами, в условиях ламповой накачки сообщается в [7-9]. Однако из-за невысокой величины теплопроводности кристаллов стабилизированного диоксида циркония [10] они не получили широкого распространения в качестве активных сред твердотельных лазеров с ламповой накачкой.

Развитие и широкое использование в настоящее время резонансной полупроводниковой лазерной накачки снизило требования к термомеханическим характеристикам материала. В соответствии с этим, вновь появился интерес к исследованию генерационных характеристик кубических кристаллов на основе диоксида циркония [11-13]. Он обусловлен возможностью получения на них перестраиваемой лазерной генерации, а также ультракоротких импульсов лазерного излучения из-за характерных для этих кристаллов широких полос люминесценции РЗ-ионов, обусловленных разупорядоченностью их кристаллической структуры.

При разработке технологии крупных, однородных оптически монокристаллов на основе диоксида циркония, необходимых для практического использования, были изучены дефекты, возникающие в процессе выращивания, установлены причины их возникновения, в том числе, связанные с особенностями метода выращивания, и предложены пути устранения подобных дефектов [1-3]. Однако в настоящее время в научной литературе отсутствуют работы по влияния дефектов и термоупругих остаточных напряжений исследованию стабилизированного кристаллов диоксида циркония, легированных редкоземельными ионами, полученных при различных режимах выращивания на генерации. Подобные характеристики лазерной исследования являются актуальными, так как позволят определить, необходимые технологические условия

синтеза и обработки кристаллов, после роста позиционируемых для активных сред эффективных твердотельных лазеров.

В соответствии с этим, **целью** настоящей работы являлось исследование влияния дефектов структуры кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 -Ho₂O₃ на характеристики (пороговое значение мощности накачки, дифференциальный КПД, длительность импульса, пиковые значения мощности) непрерывной и импульсной лазерной генерации на переходе ⁵I₇ \rightarrow ⁵I₈ ионов Ho³⁺ в данных кристаллах.

Для реализации поставленной цели ставились и решались следующие задачи:

1) Исследование спектрально-люминесцентных характеристик ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃.

2) Исследование дефектов структуры, связанных с кислородными спектрально-люминесцентными вакансиями, методами с использованием ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ возбуждения кристаллов с кубической структурой синхротронным излучением.

3) Исследование влияния оптических дефектов кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 -Ho₂O₃, полученных при различных условиях роста и последующей термообработки, на параметры (пороговое значение мощности накачки, дифференциальный КПД) непрерывной лазерной генерации на переходе ⁵I₇ \rightarrow ⁵I₈ при резонансной накачке на уровень ⁵I₇ ионов Ho³⁺ LiYF₄:Tm лазером.

4) Исследование параметров лазерной генерации в режиме модулированной добротности на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ при непрерывной резонансной накачке на уровень ${}^{5}I_{7}$ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ полученных при различных режимах выращивания и последующей обработки.

5) Исследование параметров импульсной лазерной генерации на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ при накачке импульсным LiYF₄:Tm лазером.

Выбор объектов исследования обусловлен тем, что к настоящему времени при резонансной накачке на уровень ⁵I₇ ионов Ho³⁺ была получена лазерная

генерация на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ с дифференциальным КПД генерации $\approx 46\%$ [12]. Также на данных кристаллах была получена перестраиваемая лазерная генерация в спектральном диапазоне 2070-2168 нм [13]. Необходимо заметить, что лазерное излучение с длиной волны 2168 нм, полученное на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ на данный момент является самым длинноволновым излучением, полученном на активных лазерных средах, легированных ионами Ho³⁺.

Результаты исследований, направленные на выявление влияния дефектов структуры и способов их устранения в кристаллах ZrO_2 - Y_2O_3 -Ho₂O₃ в настоящее время отсутствуют. В то же время такие исследования являются крайне важными, так как позволяет определить необходимые условия получения и обработки кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 -Ho₂O₃ для разработки непрерывных и импульсных лазеров на переходе ${}^{5}I_7 \rightarrow {}^{5}I_8$ при накачке на уровень ${}^{5}I_7$ ионов Ho³⁺ с улучшенными характеристиками (дифференциальный КПД генерации, выходная мощность излучения, длительность импульса).

Научная новизна

1. Впервые исследовано влияние оптических дефектов, возникающих в кристаллах ZrO_2 - Y_2O_3 -Ho₂O₃ при их выращивании методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере на характеристики лазерной генерации (пороговая мощность накачки, дифференциальный КПД) на переходе ⁵I₇ \rightarrow ⁵I₈ ионов Ho³⁺ в этих кристаллах.

2. Впервые спектрально-люминесцентными методами с использованием возбуждения кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ синхротронным излучением выявлено наличие в этих кристаллах дефектов, связанных с кислородными вакансиями.

3. Впервые получена лазерная генерация в режиме модулированной добротности на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ при резонансной накачке на уровень ${}^{5}I_{7}$ непрерывным LiYF₄:Tm лазером на кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃, выращенных при различных технологических условиях.

Впервые получена импульсная лазерная генерация на переходе ⁵I₇→⁵I₈ ионов Ho³⁺ при резонансной накачке на уровень ⁵I₇ импульсным LiYF₄:Tm лазером в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃.

Практическое значение

Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании твердотельных лазеров, генерирующих непрерывное и импульсное излучение в двухмикронной области спектра. Результаты работы следует учитывать при выращивании кристаллов на основе диоксида циркония высокого оптического качества методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Кристаллы ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃, выращенные со скоростью 3 мм/ч, подвергнутые последующей термообработке в вакууме (T = 2000°C, t = 2 ч) характеризуются лучшими параметрами лазерной генерации на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ (более высоким значением дифференциального КПД лазерной генерации $\approx 51\%$ и меньшим значением пороговой мощности накачки ≈ 1 BT) при резонансной накачке на уровень ${}^{5}I_{7}$ по сравнению с кристаллами того же состава, выращенными со скоростью 10 мм/ч и аналогичными условиями термообработки (дифференциальный КПД генерации $\approx 33\%$, пороговая мощность накачки ≈ 1.8 BT).

2. Полоса люминесценции с максимумом 478 нм, зарегистрированная в кристаллах ZrO_2 -13.4мол.% Y_2O_3 -0.6мол.% Ho_2O_3 при их возбуждении синхротронным излучением с E_{B036} =5.4 эВ обусловлена суперпозицией переходов с энергетических уровней дефектов, связанных с кислородными вакансиями V^{2+} и V^{1+} .

3. Максимальная пиковая мощность двухмикронной лазерной генерации в режиме модулированной добротности с использованием акустооптического затвора равная 10 кВт при длительности импульса 46 нс и частоте повторения 1 кГц получена на кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃, выращенных со

скоростью 4 мм/ч с последующей термообработкой в вакууме при T=2000 °C в течение 1 часа.

4. При значении плотности пиковой мощности равной 196 МВт/см² импульсной лазерной генераци в режиме модуляции добротности (длительность импульса 46 нс, частота следования импульсов 1 кГц) на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho⁺³ кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ наблюдаются повреждения торцов активных элементов. Причиной этого является взаимодействие электронов в зоне проводимости с интенсивным излучением лазерной генерации. В зону проводимости электроны переходят как с высокорасположенных энергетических уровней ионов Ho³⁺, так и с энергетических уровней дефектов, обусловленных кислородными вакансиями, присутствующими в твёрдых растворах на основе диоксида циркония из-за гетеровалентного замещения ионов Zr⁴⁺ ионами Y³⁺.

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 спектральнолюминесцентных и генерационных характеристик кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃.

Кристаллы ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ выращены в институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН (Е.Е. Ломонова, В.П. Войцицкий). Обработка торцов активных элементов из кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ методом химико-механической полировки выполнены Артемовым Е.А.

Эксперименты по исследованию спектрально-люминесцентных характеристик с использованием синхротронного излучения выполнены на установке FinEstBeAMS (Лунд, Швеция) Владимиром Панкратовым (институт физики твёрдого тела Латвийский университет). Эксперименты по исследованию оптической однородности кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ выполнены совместно со старшим научным сотрудником ЦКП «Электроника и магнитофотоника» к. ф.-м.н. Герасимовым М.В. (МГУ им. Н.П. Огарёва).

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

Апробация результатов диссертации

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: Всероссийской конференции-школе "Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и (2018,2020, Саранск); XI Международной конференции применение «Фундаментальные проблемы оптики – 2019» (2019, Санкт-Петербург); 8th International Symposium on Optical Materials (IS-OM8) (Вроцлав, Польша, 2019); XXII научно-практическая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов Национального исследовательского Мордовского государственного университета (2019, Саранск); XLIX Огаревские чтения (2020, Саранск) Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2021, Москва); 28th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'21) (2021, Москва).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №18-29-20039 «Твердотельные лазеры ближнего ИК-диапазона спектра на керамике полуторных оксидов и кристаллах ZrO₂-Y₂O₃, легированных редкоземельными ионами (Tm³⁺, Ho³⁺, Yb³⁺), для медицинских применений»).

Основные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях [A1-A4] 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 6 тезисах докладов в сборниках трудов конференций [B1-B6].

[A1] Artemov S.A., Chabushkin A.N., Lyapin A.A., Ryabochkina P.A., Antipov O.L., Lomonova E.E. CW and Q-switched 2 μm solid-state laser on ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ crystals pumped by a Tm fiber laser. // Laser Physics, V. 28, N. 3. 2018.

[A2] Artemov S.A., Borik M.A., Ryabochkina P.A., Volkova T.V., Gerasimov M.V., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Tabachkova N.Yu. Influence of growth and heat treatment conditions on lasing properties of ZrO_2 - Y_2O_3 -Ho₂O₃ crystals. // Optical Materials. – 2020. - V. 99 109611.

[A3] Artemov S.A., Ryabochkina P.A., Zakharov N.G., Saltykov E.V., Vorontsov K.V., Chabushkin A.N., Lomonova E.E. Lasing characteristics of ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ crystals pumped by radiation of a pulsed Tm:LiYF₄ laser. // Quantum Electronics. – 2020.
- V. 50, N. 8, P. 727-729.

[A4] Artemov S.A., Artemov E.A., Lomonova E.E., Ryabochkina P.A., Chabushkin A.N. Q-switched lasing in ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ crystals. // Quantum Electronics. - 2021. - V. 51, N. 7, P. 586-592.

[**B1**] Артемов С.А., Ляпин А.А., Рябочкина П.А., Чабушкин А.Н., Ломонова Е.Е. Импульсная двухмикронная лазерная генерация на кристаллах ZrO₂-Y₂O₃, легированных ионами Ho³⁺. // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение : прогр. и материалы 17-й Междунар. науч. конф.-шк./ редкол.: К. Н. Нищев (отв. ред.) [и др.]. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, - 2018. – С. 149.

[**B2**] Артемов С.А., Волкова Т.В., Ломонова Е.Е., Рябочкина П.А., Герасимов М.В., Ляпин А.А. Влияние условий роста и термообработки в вакууме на генерационные свойства кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃. // Сборник трудов XI Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2019». Под ред.проф. С.А. Козлова.– СПб: Университет ИТМО, - 2019. – С. 309.

[B3] Artemov S.A., Volkova T.V., Gerasimov M.V., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Lyapin A.A., Myzina V.A., Ryabochkina P.A. Influence of growth and heat

treatment conditions on lasing properties of ZrO_2 - Y_2O_3 -Ho₂O₃ crystals. // Book of Abstracts 8th International Symposium on Optical Materials (IS-OM8). – 2019. - P.152.

[**B4**] Артемов С.А., Артёмов Е.А., Войцицкий В.П., Ломонова Е.Е., Рябочкина П.А. Влияние дефектов структуры кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ на характеристики двухмикронной лазерной генерации. // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение : прогр. и материалы 18-й Междунар. науч. конф.-шк. Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, - 2020. - С. 108.

[**B5**] Артемов С.А., Артемов Е.А., Войцицкий В.П., Ломонова Е.Е., Рябочкина П.А. Лазерная генерация в режиме модуляции добротности на кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃// Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, - 2021

Режим доступа:

https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/data/section_34_22388.htm

[B6] Artemov S.A., Artemov E.A., Lomonova E.E., Ryabochkina P.A., Chabushkin A.N. Q-switched two-micron lasing on ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ crystals // Book of abstracts The 28th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT`21). P. 204. - 2021.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 главы, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации 128 страниц печатного текста, включая 66 рисунков, 3 таблицы и библиографию, содержащую 81 наименование.

Во введении обоснована актуальность исследования кристаллов ZrO₂-Y₂O₃, легированных ионами Ho³⁺, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава является обзорной.

<u>В параграфе 1.1</u> подробно рассмотрены особенности кристаллической структуры, физико-химические свойства кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония ZrO₂-Y₂O₃.

<u>В параграфе 1.2</u> описаны дефекты, характерные для твёрдых растворов на основе диоксида циркония с кубической структурой, полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере

В <u>параграфе 1.3</u> представлен обзор работ в которых изучены спектральнолюминесцентные характеристики твёрдых растворов на основе диоксида циркония с кубической структурой, легированных редкоземельными ионами.

В <u>параграфе 1.4</u> приводится литературный обзор работ, посвящённых изучению лазерных свойств кристаллов на основе диоксида циркония, легированных редкоземельными ионами.

Во второй главе описываются методы роста и обработки кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ после роста, выбранных для проведения генерационных экспериментов. Также в данной главе описаны методы оптической микроскопии и оптической спектроскопии для исследования оптических дефектов и спектральнолюминесцентных характеристик кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃.

В третьей главе представлены результаты исследования спектральнолюминесцентных характеристик кристаллов ZrO₂-Y₂O₃, активированных ионами Ho³⁺. Показано, что спектры поглощения и люминесценции ионов Ho³⁺ в кристаллах стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония являются значительно неоднородно уширенными.

Приведены характеристики оптических переходов ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃, задействованных в получении двухмикронной лазерной генерации на переходе ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}I_{7}$ при накачке на уровень ${}^{5}I_{7}$ ионов Ho³⁺. Представлены спектральные зависимости сечений поглощения перехода ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}I_{7}$ и вынужденного излучения перехода ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺. Также приведена спектральная зависимость сечения усиления вынужденного перехода ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺. Также приведена спектральная зависимость сечения усиления вынужденного перехода ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ для различных значений параметра относительной инверсной населённости.

Приведены спектры апконверсионнай люминесценции (переходы ${}^{5}I_{6} \rightarrow {}^{5}I_{8}$, ${}^{5}F_{4} \rightarrow {}^{5}I_{8}$, ${}^{5}F_{5} \rightarrow {}^{5}I_{8}$) в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃, полученные при возбуждении уровня ${}^{5}I_{7}$ ионов Ho³⁺. Предложена схема заселения уровней ${}^{5}I_{6}$, ${}^{5}F_{4}$, ${}^{5}F_{5}$ ионов Ho³⁺ при возбуждении уровня ${}^{5}I_{7}$ ионов Ho³⁺.

Приведены результаты спектрально-люминесцентных исследований кристаллов кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ при их возбуждении синхротронным излучением. В зарегистрированных спектрах возбуждения идентифицированы полосы энергии с максимумами 5.1 эВ, 5.4 эВ и 5.6 эВ. Полоса с максимумом 5.6 соответствует переходу зона – зона, а полосы с максимумами 5.1 эВ и 5.4 эВ приписаны переходам электрона из валентной зоны на энергетические уровни дефектов, связанных с кислородными вакансиями V¹⁺ и V²⁺, соответственно.

В четвёртой главе приведены результаты исследований влияния технологических условий выращивания и последующей термообработки кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ на параметры двухмикронной лазерной генерации на переходе ${}^{5}I_{7}$ → ${}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ в этих кристаллах. Показано, что снижение скорости роста от 10 мм/ч до 3 мм/ч, приводящее к повышению оптической однородности монокристаллов, и отжиг кристаллов после роста в вакууме при T=2000 °C для снятия термоупругих остаточных напряжений, приводят к повышению дифференциального кпд и снижению порога лазерной генерации на переходе ${}^{5}I_{7}$ → ${}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃.

Представлены результаты исследования лазерной генерации на переходе ⁵I₇→⁵I₈ ионов Ho³⁺ в непрерывном режиме и режиме модулированной добротности для активных элементов из кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃, торцы которых подвергались различным режимам полировки, включая химико-механическую. Выявлено возникновение повреждений на торцах активных элементов при определенных значениях плотности мощности лазерной генерации. Предложен механизм, объясняющий появление этих повреждений.

Также представлены результаты экспериментов по получению лазерной генерации в режиме модуляции добротности на кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ с Y_2O_3 И Ho_2O_3 , различным содержанием выращенных при различных технологических условиях. Максимальная пиковая мощность В режиме модулированной добротности равная 10 кВт при длительности импульса 44 нс и частоте повторения 1 кГц была получена на кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Но₂О₃, выращенных скоростью 4 мм/ч последующей co с термообработкой в вакууме при T=2000 °C в течение 1 часа.

Приведены результаты по получению генерации при резонансной накачке на уровень ⁵I₇ ионов Ho³⁺ импульсным лазером на кристалле LiYF₄:Tm на кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃. Получена лазерная генерация на переходе ⁵I₇ \rightarrow ⁵I₈ с λ_{reH} =2107 нм и длительностями импульсов 2, 4, 6, 8 мс при частоте следования импульсов 10 Гц. Максимальная энергия генерации импульсов с длительностью 8 мс и частотой их следования 10 Гц составила 0.26 Дж при значении энергия накачки равной 1.11 Дж. Эффективность преобразования излучения накачки, падающей на кристалл, в излучение генерации и дифференциальный КПД генерации при длительностях импульсов 8 мс и частоте их повторения 10 Гц составили 25% и 28%, соответственно.

В заключении приводятся основные выводы и результаты работы.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Твёрдые растворы на основе диоксида циркония. Особенности структуры, физико-химические свойства

В 70-е годы прошлого столетия в ФИАН СССР для выращивания кристаллов с высокой температурой плавления был разработан метод прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере [1-6]. С использованием данного метода были выращены кристаллы твёрдых растворов на основе диоксида циркония.

Температура плавления диоксида циркония составляет 2720 °C [1]. При понижении температуры после кристаллизации диоксид циркония претерпевает ряд полиморфных превращений:

ZrO₂ (куб.) 2370°C → ZrO₂ (тетр.)1170°C → ZrO₂ (монокл.) [2, 3].

При нагревании происходит обратная цепь полиморфных превращений. В работах [4-6] показано, что при кристаллизации ZrO₂ с оксидами II и III групп Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева (CuO, Y₂O₃) можно получить кристаллические твердые растворы с кубической структурой, которые представляют значительный интерес для оптических приложений.

Фазовая диаграмма системы ZrO₂-Y₂O₃, представленная авторами [14], приведена на рисунке 1.



Рисунок 1.1 – Фазовая диаграмма системы ZrO₂-Y₂O₃ [14].

При увеличении температуры выше области моноклинной фазы, существует двухфазная моноклинно-тетрагональная область, за которой следует область, так называемой, трансформируемой тетрагональной фазы. Трансформируемый тетрагональный твердый раствор, а именно, фаза, которая при приложении внешних нагрузок испытывает превращение в моноклинную, существует в области составов от 0 до 6 мол. % У2О3. При более высоких концентрациях оксида иттрия существует двухфазная область тетрагональной и кубической фазы. При достижении концентрации оксида иттрия 9 мол. % и выше образуется однофазный кубический твердый раствор.

Сохранение электронейтральности при гетеровалентном замещении ионов Zr^{4+} ионами Y^{3+} или ионами редкоземельных элементов осуществляется за счёт образования кислородных вакансий. Схематично процесс замещения ионов Zr^{4+} ионами Y^{3+} в кристаллической структуре показан на рисунке 1.2 [15].



Рисунок 1.2 – Стабилизация кубического ZrO₂ оксидом иттрия Y₂O₃ [15]

Кристаллы стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония характеризуются решёткой типа флюорита $(CaF_2),$ относящейся к пространственной группе симметрии Fm3m. Параметр элементарной ячейки твёрдых растворов основе циркония зависит на диоксида вида OT стабилизирующего оксида. Для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃ он составляет 5.085 Å [16]. Элементарная ячейка диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия показана на рисунке 1.3



Рисунок 1.3 – Кристаллическая структура ZrO₂-Y₂O₃ [16]

Кристаллы стабилизированного диоксида циркония, характеризующиеся кубической структурой, являются изотропными, обладают высокой лучевой и химической стойкостью, характеризуются оптической прозрачностью в широкой области спектра (250-7500 нм) и могут быть легированы в широких пределах концентраций трёх- и четырёхвалентными редкоземельными ионами, а также элементами группы железа (ванадием, хромом, марганцем и др.). Помимо стабилизирующих оксидов, в их состав могут быть включены соединения других элементов с целью модификации физических свойств твёрдых растворов. Большое число возможных соединений-модификаторов, а также возможность их введения в концентрациях до нескольких процентов, делает диапазон варьирования некоторых физических свойств твёрдых растворов на основе диоксида циркония достаточно широким.

В таблице 1.1 представлены некоторые физико-химические характеристики кристаллов ZrO₂-14мол.%Y₂O₃, приведённые в работе [3].

Таблица 1.1 – Физико-химические свойства кристаллов

Химическая формула	$ZrO_2-Y_2O_3$
Кристаллическая структура	кубическая
Размер кристаллической ячейки, А	5,085
Плотность, р г/см ³	6
Температура плавления, К	~3000
Теплопроводность χ , Вт/мК (300 К)	3-4
Твёрдость по Моосу	~8,5
Область прозрачности, мкм	0,278,0
Показатель преломления, n (λ=1 мкм)	2,05
Химическая инертность	инертен

ZrO₂-14мол.%Y₂O₃[3]

1.2 Характеристики дефектов твёрдых растворов на основе диоксида циркония

В параграфе 1.1 отмечалось, что при стабилизации кубической фазы ZrO₂ при образовании твёрдых растворов диоксида циркония с оксидами II и III групп Периодической системы Д. И. Менделеева образуются анионные вакансии. При стабилизации диоксида циркония оксидом иттрия два иона Y³⁺ приводят к образованию одной вакансии кислорода. Вакансии кислорода, захватывая один или два электрона, образуют в запрещённой зоне кристалла донорные уровни [17]. Как отмечают авторы работы [17] в стабилизированных кристаллах диоксида циркония, которые содержат значительное количество вакансий, под зоной проводимости возможно образование «зоны» вакансий. По их мнению, из-за этого интенсивность электронных переходов из валентной зоны в «зону» вакансий может быть соизмерима с интенсивностью межзонных переходов.

Влияние кислородных вакансий, представляющих собой точечные дефекты структуры, на спектрально-люминесцентные и лазерные свойства твёрдых растворов на основе диоксида циркония будет обсуждаться в следующих параграфах настоящей работы.

При выращивании монокристаллов методом направленной кристаллизации расплава могут возникать ростовые дефекты такие, как полосы роста, ячеистая структура, включения посторонних фаз и остаточные механические напряжения. Все эти дефекты приводят к оптической неоднородности кристаллов. Дефекты, характерные для кристаллов на основе диоксида циркония исследованы и описаны в ряде работ [18-38].

Полосы роста или свили наблюдаются в виде параллельных полос, направленных перпендикулярно оси роста кристаллов, в направлении от дна тигля. Они представляют собой слои, характеризующиеся различным значением показателя преломления. В работе [18] указаны причины, приводящие к появлению полос роста. Одной из них является периодическое изменение скорости роста кристалла, которое в свою очередь является причиной неравномерного распределения примеси по длине кристаллического блока [18].

Изменение скорости кристаллизации может быть связано как с нестабильностью работы оборудования, так и фундаментальными процессами, протекающими во время роста кристаллов.

Аппаратная нестабильность может возникать из-за колебаний значений мощности генератора, колебаний расхода теплоносителя в охлаждающей системе контейнера, неравномерным движением контейнера с расплавом. Влияние этих факторов описывалось в работе [18]. Авторы [18] заключают, что нестабильности, связанные с техническими причинами при росте кристаллов, могут приводить к образованию полос роста, но не являются их основным источником.

Причины фундаментального характера, приводящие к образованию полос роста, обсуждаются в работах [19-23] и могут быть обусловлены:

- периодическим переохлаждением фронта кристаллизации в следствии ограниченного теплоотвода из-за образования на границе раздела фаз слоя расплава, обогащённого стабилизирующим оксидом, оттесняемым кристаллом;
- зависимостью фазового перехода от изменения температуры на поверхности раздела фаз,
- спецификой самого процесса роста, заключающеся в ступенчатом формировании растущей поверхности кристалла.

При кристаллизации из расплава в холодном контейнере минимальная температура достигается в верхней и нижней частях расплава из-за лучшего теплоотвода и меньшего поглощения энергии высокочастотного поля, максимальная температура обеспечивается на уровне индуктора. Эти факторы приводят к тому, что температура в слое расплава над растущим со дна контейнера кристаллом увеличивается с высотой, что затрудняет тепловую конвекцию. Также протеканию тепловой конвекции препятствует увеличение плотности расплава у фронта кристаллизации, связанное с уменьшением концентрации ионов иттрия у фронта кристаллизации относительно их концентрации в расплаве, из-за того, что коэффициент его распределения k>1. Следующим фактором, влияющим на образование свилей, является минимальный вклад высокочастотного поля в перемешивание расплава. Это объясняется достаточно высоким значением рабочей частоты (5.28)MГц) ВЧ-генератора И достаточно низким значением электропроводности расплава (10 -100 Ом • см). Стоит отметить и тот факт, что фронт кристаллизации находится значительно ниже верхнего уровня индуктора. Следствием этого является возникновение флуктуаций скорости кристаллизации, носящих случайный характер, с образованием диффузного слоя, обеднённого стабилизирующим оксидом. Вследствие этого рост кристаллов замедляется, а температура кристаллизации понижается. Дальнейшее опускание контейнера в область более низких температур ведет к частичному либо полному разрушению диффузного слоя переохлаждённого расплава вследствии быстрой кристаллизации переохлаждённого расплава.

Экспериментально показано, что по мере уменьшения скорости роста и интенсивного перемешивания расплава концентрация примеси в нем выравнивается. В свою очередь это приводит к уменьшению вероятности возникновения концентрационного переохлаждения и уменьшает вероятность образования полос роста [24].

Результаты, представленные в [25], свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации стабилизирующего оксида увеличение плотности полос в значительной степени наблюдалось лишь для составов с концентрациями R_2O_3 близкими к значению 30 моль % и при скорости опускания контейнера 16 мм/ч. В случае уменьшения скорости опускания контейнера от значения 16 мм/ч до 1 мм/ч, наблюдалось значительное уменьшение числа свилей от 20 до 8 см⁻¹. Для случая малых скоростей роста кристалла и принудительного перемешивания расплава реверсивным вращением контейнера плотность полос также снижалась до 1 см⁻¹ (рисунок 1.5).

22



Рисунок 1.4 – Полосы роста: а) в монокристаллах ZrO₂ – 33 мол.% Y₂O₃ (скорость роста 16 мм/ч); б) в монокристаллах ZrO₂ -12 мол.% Y₂O₃ (скорость роста 2 мм/ч) [25]

Следующим видом дефекта, которой характерен для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃ с кубической структурой, является ячеистая структура (ЯС). ЯС, показанная на рисунке 1.5, в основном характерна для кристаллов, выросших в центральной части слитка, чаще всего, в верхней торцевой части [24].



Рисунок 1.5 – Ячеистая структура в кристаллах ZrO₂ – 12 мол.% Y₂O₃: а) перпендикулярно оси роста x15; б) параллельно оси роста x300 [24]

Из работ, посвящённых анализу различных условий выращивания кристаллов на основе диоксида циркония [24-27], можно заключить, что основным фактором, ответственным за возникновение ЯС в кристаллах диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, является нарушение однородности гладкого фронта кристаллизации.

В работах [25-27] подробно рассмотрены причины появления КП для различных режимов перемешивания расплава. В процессе кристаллизации расплав обогащается компонентом, который приводит к понижению температуры плавления. Состав расплава при конечной скорости диффузии не успевает выровняться, что приводит к появлению перед фронтом кристаллизации «диффузионного» слоя, где по мере увеличения глубины расплава растет температура затвердевания. Зона наибольшего переохлаждения смещается вглубь расплава, что ведет к неустойчивости фронта кристаллизации. Из анализа распределения температур в объеме расплава, следует, что температура достигает максимального значения на уровне индуктора [26]. Нижняя и верхняя части объема расплава характеризуется меньшими температурами, что связано с меньшим поглощением энергии высокочастотного поля с более интенсивным И теплоотводом. Это приводит к затруднению тепловой конвекции в объеме расплава над растущими от дна тигля кристаллами [27]. В ходе исследований также выявлено, что условия, обеспечивающие достижение КП критического значения различны для разных стабилизирующих оксидов. Однако стоит отметить, что вклад в образование ЯС вносят и наличие посторонних примесей в исходной шихте.

Авторами [24] экспериментальным путём было установлено, что возникновение ячеистой структуры значительным образом снижает полосчатость в кристаллах. Причем в одном и том же кристалле участки с четкими полосами роста могут чередоваться с выраженной ячеистой структурой. Вследствие того, что, ЯС в основном образуется в верхней части кристалла при высоких скоростях кристаллизации и без перемешивания расплава, можно сделать вывод, о том, что величины КП для формирования ЯС будут выше, чем для формирования свилей.

24

Таким образом, анализ литературных данных [24-27] выявил, что КП приводит к появлению таких оптических дефектов в кристаллах диоксида циркония, как полосы роста и ячеистая структура. Величина области концентрационного переохлаждения определяет переход от полосчатости к ячеистой субструктуре. Минимизировать описанные выше дефекты можно правильным выбором легирующей примеси, направления роста и малых скоростей выращивания.

Исследованию влияния посторонних примесей Nd_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 , Al_2O_3 , WO_3 и SiO_2 на процесс роста и совершенство кристаллов семейства фианитов посвящён ряд работ [24, 28-30]. В них выявлено, что данные примеси значительным образом, влияют на свойства кристаллов. Наличие Nd_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 и SiO_2 в исходных реактивах ухудшает стабилизацию, кроме того наличие оксида кремния негативно сказывается на термостойкости и прочностных характеристиках выращенных монокристаллов [30].

Появление той или иной примесной неоднородности напрямую зависит от вида примеси и её концентрации. Из-за того, что указанные выше примеси не обладают изоморфизмом по отношению к диоксиду циркония, они оттесняются растущим кристаллом и создают в зависимости от их концентрации и условий роста различные примесные дефекты.

В работах [24, 29, 31] изучались кристаллы диоксида циркония, стабилизированные различными оксидами и специально введёнными в их состав примесями Nd₂O₃, P₂O₅, TiO₂, Al₂O₃, и SiO₂.

Из всех описанных выше примесей наиболее пагубным влиянием обладает SiO₂, так как его содержание в исходном расплаве даже в малых концентрациях (0,05 мас.%) приводит к нарушению роста кристаллов, повышению плотности дефектов различного характера и образованию примесной неоднородности.

Наряду с описанными выше дефектами для кристаллов диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, по завершению процесса роста свойственно наличие остаточных объёмных механических напряжений. Наблюдать их можно при помощи микроскопа в скрещенных поляризаторах. Они выражаются в виде слабо выраженных участков неоднородного погасания. Изучение твёрдых растворов диоксида циркония с помощью микроскопа в сходящемся свете показало, что изотропные кристаллы из-за наличия в них напряжений становятся анизотропными, оптически положительными. Оптическая индикатриса кристаллов имеет форму немного вытянутого по направлению роста кристалла [011] шара. Величина двулучепреломления данных твёрдых растворов Δn=0,00077 [32].

С напряжений кристаллы $ZrO_2-Y_2O_3$ целью снятия внутренних подвергаются отжигу при высоких температурах в вакуумной либо азотной среде. Для определения оптимальных условий отжига данных твёрдых расстворов необходимо знать скорость их испарения в предполагаемой среде отжига. По экспериментальным оценкам авторов [32] оптимальной температурой для отжига в вакууме кристаллов диоксида циркония, стабилизированного иттрием, является 2000 °C. Результаты контроля остаточных напряжений, полученные при наблюдении с помощью оптического микроскопа в скрещенных поляризаторах описаны в [32]. Изображения кристаллов до и после отжига в условиях, описанных выше, представлены на рисунке 1.6.





Рисунок 1.6 – Иллюстрация термических напряжений в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃: а) до отжига; б) после отжига [32]

Как видно из приведённых выше изображений, отжиг приводил к практически полному снятию напряжений, однако наличие светлых областей, свидетельствуют об остаточных напряжениях из-за неоднородности распределения примесей, имеющихся в составе данных кристаллов.

Исследования высокотемпературного и электролитического восстановления кристаллов диоксида циркония, стабилизированного иттрием, проводились авторами работ [33-38]. В работе [35] отмечается, что при отжиге при температуре порядка 2000 °C и последующем быстрым охлаждении, наблюдается потемнение ранее прозрачных кристаллов ZrO₂-10мол.%Y₂O₃. Данное явление не наблюдается при медленном постепенном охлаждении. Оно связано с потерей кислорода при высокой температуре и закалкой при стремительном охлаждении. Чтобы вернуть прозрачность потемневшим кристаллам необходимо нагревать их на воздухе при температуре 1200 °C [33].

1.3. Спектрально-люминесцентные свойства твёрдых растворов на основе диоксида циркония с кубической структурой, легированных редкоземельными ионами

Исследованию спектрально-люминесцентных характеристик редкоземельных ионов в кристаллах стабилизированного диоксида циркония посвящено значительное количество работ [39-47].

Спектры поглощения и люминесценции ионов редкоземельных элементов в твердых растворах стабилизированного диоксида циркония характеризуются неоднородным уширением, что является следствием содержания в матрице-основе нескольких типов примесных оптических центров.

Исследование спектрально-люминесцентных свойств ионов Er^{3+} в кристаллах ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3 с различной концентрацией стабилизирующего оксида Y_2O_3 (4-50 мол.%) выполнено авторами работы [39]. В данной работе представлены спектры исследуемых образцов в спектральном интервале 330-2500 нм при T=4 K (рисунок 1.7).



Рисунок 1.7 – Спектры поглощения ионов Er³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Er₂O₃ при T=4 К [39]

Из анализа спектров поглощения авторы [39] выявили, что форма и интенсивность линий поглощения, соответствующих переходам ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}S_{3/2}$, ${}^{2}H_{11/2}$ ионов Er^{3+} , перераспределяется с увеличением концентрации Y₂O₃. В спектрах поглощения авторы выявили линии, относящиеся к ионам Er^{3+} с восьмикратной CN₈, семикратной CN₇ и шестикратной CN₆ координациями по кислороду.

Авторами [40] выполнен анализ люминесцентных характеристик ионов Eu³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ с различными концентрациями Y₂O₃ и Eu₂O₃. Возбуждение спектров люминесценции, обусловленных переходом ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, осуществлялось селективно при помощи возбуждения уровня ⁵D₀ лазером на красителе. Было выявлено, что в исследуемых кристаллах наблюдается три типа оптических центров ионов Eu³⁺, отличающихся друг от друга локализацией вакансий по кислороду в ближайшем кристаллическом окружении (рисунок 1.8). Первый тип центров (CN₈) (рисунок 1.8 а) соответствует случаю когда ионы Eu³⁺ не имеют кислородных вакансий в первой координационной сфере, но имеют их во второй координационной сфере. Для данных оптических центров ионов Eu³⁺ характерна локальная симметрий С1. Ко второму типу оптических центров относятся ионы Eu³⁺ в ближайшем окружении которых локализуется одна вакансия по кислороду (CN₇) (рисунок 1.8 б). В этом случае ионы европия характеризуются точечной симметрий C_{3v}. Ионы Eu³⁺, локализующиеся в центре куба, состоящего из шести атомов O₂ и двух кислородных вакансий вдоль диагонали грани этого куба (рисунок 1.8 в), выделены авторами [40] как тип 3 (CN₆).



Рисунок 1.8 – Типы оптических центров ионов Eu³⁺ характерные для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃: а) первый (CN₈), б) второй (CN₇), в) третий (CN₆) [40]

В работе [41] выполнены исследования спектрально-люминесцентных свойства кристаллов стабилизированного диоксида циркония, легированного ионами Er^{3+} с использованием времяразрешенной и селективной спектроскопии. На основании результатов данных исследований сделан вывод о наличии в кристаллах ZrO_2 -Y₂O₃-Er₂O₃ двух типов оптических центров ионов Er^{3+} , отличающихся положением кислородных вакансий: высоко симметричных CN₈ центров с временем жизни 130 ± 5 мкс; CN₇ центров, локализованных в кристаллическом окружении с более низкой симметрией и характеризующихся временем жизни 70 ±10 мкс (рисунок 1.9).

Авторы данной работы отмечают, что полученные ими результаты, хорошо согласуются с результатами работы [39].



Рисунок 1.9 – (а) Полосы поглощения для переходов ⁴I_{15/2}→⁴S_{3/2}, ²H_{11/2} ионов Er³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Er₂O₃, T =10 K. * - линии, соответствующие CN8 центрам, ° - линии, соответствующие CN7 центрам. На вставке изображены спектры люминесценции с уровня ⁴S_{3/2} для двух типов центров ионов Er³⁺(λ_{возб}=514 нм, время задержки 70-110 мкс); (b) – центры, имеющие координацию CN₈, (c) - центры, имеющие координацию CN₇ Стрелкой в (а) указана длинна волны возбуждения для (b) и (c) [41]

Авторами [42, 43] выполнены детальные исследования спектроскопических характеристик кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония, активированного ионами Yb³⁺. Аналогично кристаллам ZrO₂-Y₂O₃-Er₂O₃ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Yb₂O₃ выявлено наличие трёх основных типов оптических центров, отличающихся друг от друга положением вакансий по кислороду. Если Yb^{3+} обладает кислородной вакансией, расположенной ион В первой координационной сфере, то он располагается в центре семивершинника в кристаллическом поле тригональной симметрии. Однако уширение спектральных линий поглощения и люминесценции ионов Yb³⁺ свидетельствуют об отклонении тригонально поля симметричного. Если В первой кристаллического ОТ координационной сфере отсутствуют вакансии кислорода, различают две

основных конфигурации ионов Y³⁺ (Yb³⁺). В случае отсутствия кислородной вакансии во второй координационной сфере симметрия оптического центра близка к кубической. В свою очередь наличие вакансии ведёт к сильному искажению кубической координации иона активатора, приводящего к образованию низкосимметричного оптического центра.

Авторами работы [44] были исследованы спектры люминесценции и кривые затухания люминесценции с уровня ${}^{4}F_{3/2}$ ионов Nd³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Nd₂O₃ при селективном возбуждении при T=77 К. Из анализа результатов исследования авторы [44] также пришли к выводу о том, что кристаллам ZrO₂-Y₂O₃-Nd₂O₃ свойственно наличие трёх основных оптических центров, обозначенных ими как A, В и С. Центр типа A соответствует случаю, когда ион активатора находится в кубическом кристаллическом поле и имеет восемь ионов O²⁺ в ближайшей координационной сфере. При этом во второй координационной сфере вакансии по кислороду отсутствуют. Оптический центр В имеет кислородную вакансию во второй координационной сфере. В этом случае ион активатор имеет семерную координационной сфере. В этом случае ион активатор имеет семерную координационной в ближайшем кислородном окружении. Кристаллические структуры, характеризующиеся описанным выше положением кислородных вакансий, показаны на рисунке 1.10.



Рисунок 1.10 – Различное окружение ионов Zr⁴⁺ в кристаллах стабилизированного диоксида циркония [44]

В работах [45, 46] авторами проведено исследование спектральнолюминесцентных свойств кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Tm_2O_3 . Выполнена оценка эффективности процесса кросс-релаксации ионов Tm^{3+} (${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}F_{4}$, ${}^{3}H_{6} \rightarrow {}^{3}F_{4}$), который играет важную роль в заселении верхнего лазерного уровня ${}^{3}F_{4}$ при накачке на уровень ${}^{3}H_{4}$ ионов Tm^{3+} . Также авторами получена спектральная зависимость сечения усиления лазерного перехода ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ ионов Tm^{3+} в исследуемых кристаллах при различных значениях параметра относительной инверсной населённости. Показано, что область усиления кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Tm_2O_3 соответствует спектральному диапазону 1950-2150 нм.

Авторами работы [47] исследованы спектрально-люминесцентные свойства кубических твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$. Для данного кристалла был зарегистрирован обзорный спектр поглощения с основного состояния ${}^4I_{15/2}$ на возбужденные мультиплеты ${}^2H_{9/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{13/2}$ при T=300 K. Определена спектральная зависимость сечения вынужденного перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} , получен контур сечения усиления при различных значениях относительной инверсной населенности для предполагаемого лазерного перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} . Сделана оценка возможной области перестройки лазерной генерации, соответствующая спектральному диапазону 1620-1700 нм.

Обобщая результаты исследования спектрально-люминесцентных характеристик редкоземельных ионов в кристаллах диоксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия, следует отметить, что форма и интенсивность спектров поглощения и люминесценции РЗ-ионов в данных кристаллах определяется наличием в них кислородных вакансий из-за гетеровалентного замещения ионов Zr⁴⁺ ионами Y³⁺. Выполненные исследования свидетельствуют о следующих видов наличии центров РЗ-ионов В кристаллах основных стабилизированного иттрием диоксида циркония:

1) ОЦ РЗ-ионов, у которых вакансии кислорода расположены в дальних координационных сферах;

33

2) ОЦ РЗ-ионов, семикоординированных по кислороду, имеющие вакансию в первой координационной сфере;

3) ОЦ РЗ-ионов у которых кислородная вакансия в первой координационной сфере отсутствует, но присутствует во второй координационной сфере;

4) ОЦ РЗ-ионов, шестикоординированные по кислороду, имеющие две кислородные вакансии вдоль диагонали кубической кристаллической решётки.

Наличие нескольких видов оптических центров РЗ-ионов в кубических кристаллах ZrO₂–Y₂O₃ приводит к значительному неоднородному уширению их спектров поглощения и люминесценции.

1.4. Характеристики лазерной генерации кристаллов на основе диоксида циркония, легированных редкоземельными ионами

Впервые возможность получения лазерной генерации на кристаллах ZrO₂-Y₂O₃ и HfO₂-Y₂O₃, легированных ионами Nd³⁺, с использованием импульсной ламповой накачки была описана в работе [48]. Авторами работы было получено излучение лазерной генерации с длинами волн 1,0609 мкм и 1,0604 мкм на кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-0.7вес.%Nd₂O₃ и HfO₂-Y₂O₃-0.7вес.%Nd₂O₃, соответственно.

Также при ламповой накачке была получена генерация на переходе ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ ионов Tm^{3+} и переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho^{3+} в твердых растворах 79вес.%ZrO₂-20вес.%Er2O3-1вес.%Tm2O3 и 79вес.%ZrO2-20вес.%Er2O3-1вес.%Ho2O3 на длинах волн 1,896 мкм и 2,115 мкм [49]. Кристаллы с высокой концентрацией ионов Er³⁺ эффективно поглощают энергию накачки. Безызлучательный перенос энергии от ионов Er³⁺ к ионам Tm³⁺ и Ho³⁺ способствовал заселению верхних лазерных уровней данных ионов. При Т=77 К для обоих кристаллов зарегистрировано вынужденное излучение ионов Er³⁺ на длине волны 1,620 мкм. Авторами работы [49] было сделано заключение о том, что в условиях ламповой накачки из-за невысокой величины теплопроводности кристаллов стабилизированного диоксида циркония и высоких порогов генерации кристаллы фианитов по сравнению с кристаллами YAG и YAlO₃ [50, 51] не являются перспективными материалами для непрерывных твердотельных лазеров. При этом отмечалась их предпочтительность сравнению co стёклами, легированными РЗ-ионами, ПО для лазеров, перестраиваемых по длине волны генерации.

В работе [52] сообщается о получении на кристалле ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3 при комнатной температуре импульсно-периодической генерации на переходе ${}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$ ионов Er^3 . Лазерная генерация была получена на длине волны 2,695 мкм при значениях частоты повторения импульсов 12.5, 25, 50 и 100 Гц.

С появлением в 90-е годы прошлого столетия полупроводниковых лазеров, стало возможным осуществление резонансной накачки. Данный вид накачки значительно снизил требования к термомеханическим свойствам лазерных материалов. Это способствовало тому, что у исследователей вновь появился интерес к изучению лазерных свойств твёрдых растворов на основе двуокиси циркония, легированных РЗ-ионами [53-58].

К настоящему времени были исследованы генерационные характеристики кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Yb_2O_3 в условиях полупроводниковой лазерной накачки. О результатах экспериментов по получению генерации на этих кристаллах сообщается в работах [53, 54]. В [53] на кристаллах ZrO_2 - Y_2O_3 - Yb_2O_3 получена непрерывная лазерная генерация на переходе ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ ионов Yb^{3+} , перестраиваемая в диапазоне длин волн 1.04–1.06 мкм. О генерации в импульсном режиме на тех же кристаллах сообщается в работе [54]. Порог генерации по поглощенной энергии накачки составил 0,43 мДж, а дифференциальный КПД равен 50 %.

Авторами [55] была получена лазерная генерация на переходе ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ ионов Tm³⁺ в твердом растворе ZrO₂-12 mol % Y₂O₃-2 mol % Tm₂O₃ при лазерной диодной накачке излучением с длинной волны 0,798 мкм. Длина волны генерации лазера на переходе ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ ионов Tm³⁺ в данных кристаллах составила 2.046 мкм.

О получении лазерной генерации на переходе ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ ионов Er^{3+} в кристаллах ZrO₂-13.8mol.%Y₂O₃-0.2mol.%Er₂O₃ при резонансной накачке линейкой лазерных диодов с длиной волны 1.46 мкм сообщается в [56]. Длина волны генерации лазера на переходе ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ ионов Er^{3+} составила 1.648 мкм.

На сегодняшний день при исследовании генерационных свойств кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 -Ho₂O₃ была получена непрерывная лазерная генерация на переходе ${}^{5}I_7 \rightarrow {}^{5}I_8$ ионов Ho³⁺, а также продемонстрирована возможность перестройки излучения данных лазеров в спектральном интервале 2.056-2.168 мкм [11, 13].
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА, ОБРАБОТКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃

2.1 Выращивание кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере

Выращивание монокристаллов стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, активированного ионами Ho³⁺, осуществлялось сотрудниками лаборатории «Фианит» Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН под руководством Ломоновой Е.Е.

Процесс синтеза кристаллов стабилизированного диоксида циркония состоит из нескольких последовательных этапов. Первый этап – приготовление шихты, состоящей из порошков ZrO₂, Y₂O₃ и Ho₂O₃, имеющих высокий класс чистоты. С целью обеспечения стартового нагрева и запуска процесса плавления в готовую шихту на глубину порядка 4 см помещается измельченный на токарном станке до состояния стружки металлический иттрий. Второй этап – запуск индуктора. Первым плавится металлический иттрий, затем начинается плавление шихты, сопровождающееся контролируемым резким увеличением поглощаемой мощности ВЧ-индуктора. Мощность, поглощаемая от индуктора, и мощность, отводимая водным охлаждением, стабилизируется при достижении динамического равновесия между границей расплава и твёрдой шихтой. Финальный этап медленное опускание контейнера с расплавом относительно индуктора. В результате направленной кристаллизации из расплава в холодном тигле происходит рост кристаллов стабилизированного диоксида циркония [1-3]. Схематическое изображение установки для роста кристаллов представлено на рисунке 2.1 [57].



Рисунок 2.1 – Схема 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 стартового нагрева; 9 – порошкообразная шихта; 10 – кристаллические отходы; 11 – слой порошка и мелкокристаллических отходов, 12 – индуктор [57]

 ZrO_2 - Y_2O_3 -Ho₂O₃ Кристаллы были выращены методом прямого высокочастотного нагрева в холодном тигле на установке «Кристалл-407» с диаметром тигля 130 мм с использованием скоростей опускания тигля 3 мм/ч, 4 мм/ч и 10 мм/час. Вес наплавляемого материала для выращивания кристаллов составлял 5 кг. Для установления фазового равновесия «расплав – твердая фаза» в водоохлаждаемом холодном тигле расплав выдерживался в течение 1-2 часов при направленной условиях. Процесс кристаллизации неизменных расплава проводился путем опускания контейнера с расплавом относительно индуктора со скоростью 3 мм/ч, 4 мм/ч и 10 мм/час, соответственно. Кристаллизация начиналась в нижней части холодного тигля на кристаллических зернах твердой фазы (гарниссажа). В результате процесса вырождения из множества зародившихся кристаллов выживала их небольшая часть, и формировался слиток, состоящий их столбчатых монокристаллов. Процесс кристаллизации контролировался по

параметрам высокочастотного генератора, которые изменялись при изменении величины нагрузки, которая определялась расплавом в холодном контейнере [4-6]. После окончания кристаллизации процесс охлаждения кристаллического слитка контролировался путем измерения температуры на поверхности верхнего теплового экрана с помощью радиационного пирометра марки "Gulton 900 - 1999" (выше 1000 °C) и Pt/Pt-Rh термопары (от 1000 °C до 500 °C). Скорость охлаждения слитка от температуры расплава до 1000 °C составляла ~200 °C/мин, а далее до температуры 500 °C ~ 30 °C/мин.

Отжиг кристаллов и активных элементов с целью снятия напряжений проводилась в печи СШВ 1.2,5/25 с молибденовыми нагревателями при температуре 2000 ^оС в вакууме 10⁻³-10⁻⁴ мм. рт. ст. с выдержкой в течение 1-3 часов и снижением температуры со скоростью 80 ^оС/час.

Размеры полученных кристаллов составляли 30-40 мм длиной и 15-25 мм в поперечном сечении. Кристаллы ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ с различной концентрацией ионов Ho³⁺ (0.4; 0.5; 0.6 мол.% Ho₂O₃) имеют желтый оттенок. Фотографии выращенных кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ представлены на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Фотографии кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃

2.2 Характеристика методов обработки торцов активных элементов из кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ для проведения генерационных экспериментов

Для проведения генерационных экспериментов из кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ вырезались активные элементы в виде прямоугольных параллелепипедов. Торцы активных элементов подвергались как механической полировке (МП), так и химико-механической полировке (ХМП). Последняя использовалась для улучшения качества поверхности торцов активных элементов.

Схематично процесс ХМП представлен на рисунке 2.3 [58].



Рисунок 2.3 – Схема процесса химико-механического полирования [58]

Полировальник и обрабатываемая поверхность, находясь под давлением, вращаются друг относительно друга в среде рабочей жидкости (щёлочь и абразив). Обрабатываемое изделие монтируется в обойму, имеющую шарнирное крепление подвесу. Данный способ крепления позволяет предотвратить поломку тонких образцов в процессе полирования, путём адаптации обоймы с образцом к изменяемым условиям полирования, а также обеспечить равномерность воздействия [59, 60]. Вращающийся полировальный столик имеет систему

Результат ХМП сильно зависит от механических свойств охлаждения. контактирующих в процессе её проведения материалов. К ним относятся: шероховатость, твердость, жесткость И сжимаемость. В то время как обрабатываемый материал представляет собой твёрдое тело, полировальник является мягким и пористым [61-65]. Полировальник в процессе ХМП отвечает за рабочей жидкости, распределение транспорт абразива ПО поверхности обрабатываемого тела, а также за отвод продуктов реакции с обрабатываемой поверхности [61, 62, 64].

Химико-механическая технология полирования позволяет при выборе оптимальной полирующей композиции получить поверхность заданной геометрической формы без сколов, выколов, микро- и нано- царапин.

Для проведения генерационных экспериментов из кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃, ZrO₂-13.5мол.%Y₂O₃-0.5мол.%Ho₂O₃ и ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол.%Ho₂O₃ параллельно и перпендикулярно направлению роста вырезались активные элементы в виде прямоугольных параллелепипедов размерами 3x3 мм и длинной L=12-21 мм. На торцы ряда активных элементов было нанесено просветляющее покрытие на длине волны генерации. На торцы других активных элементов оно не наносилось.

Фотографии активных элементов различной длины вырезанных из кристаллов различных составов параллельно (||) и перпендикулярно (⊥) направлению роста показаны на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Активные элементы из кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃

Торцы активных элементов, вырезанных из кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$, для проведения генерационных экспериментов подвергались химико-механической полировке (ХМП) в течение 80 мин, 30 мин и 10 мин, соответственно. Для проведения сравнительного анализа результатов генерационных эеспериментов торцы других активных элементов были обработаны только с использованием механического полирования (МП). Для оценки качества обработки торцов каждой из групп активных элементов были выбраны контрольные активные элементы 1-4, соответствующие определенному режиму обработки торцов. Профиль торцов активных элементов после ХМП (1,2,3) и МП (4) был исследован с использованием сканирующего интерференционного микроскопа белого света NewView 5022. Соответствующие изображения представлены на рисунке 2.5.









<u>№</u>3



Рисунок 2.5 – Изображения торцов, и участков торцов активных элементов 1, 2, 3, 4, полученных с использованием сканирующего интерференционного микроскопа белого света NewView 5022. (1 – ХМП 80 мин.), 2 – (ХМП 30 мин.), 3 – (ХМП 10 мин.), 4 – (МП)

43

Из рисунка 2.5 видно, что при ХМП в течение 80 мин. торцы активных элементов не являются плоскопараллельными (№1). Рисунок 2.5 также свидетельствует о том, что различные участки активного элемента №3 обработаны неравномерно. На изображениях торцов активного элемента №4, который не подвергался ХМП, отчетливо просматриваются следы механической полировки.

Таким образом, анализ результатов выявил, что оптимальными режимом обработки торцов активных элементов является ХМП в течении 10-30 минут. Уточнение конкретных значений времени и режимов обработки будет приведено в следующих параграфах.

2.3 Методы исследования оптической однородности кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃

Исследование оптической неоднородности кристаллов, которая может быть обусловлена условиями выращивания, а также осуществление контроля остаточных напряжений кристаллов термических после роста после И термообработки проводились с помощью оптического микроскопа Axio Imager Z2 Vario (Carl Zeiss). Изображения были получены как в проходящем линейно поляризованном свете, так и с использованием метода дифференциально-(C-DIC) интерференционного контраста В отраженном циркулярно поляризованном свете [66]. Метод C-DIC был использован для исследования однородности показателя преломления кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃. На рисунке 2.6 схематично представлены основные элементы оптической системы микроскопа, работающего по данному методу [67].



Рисунок 2.6 – Схема получения изображений с использованием метода дифференциально-интерференционного контраста в отраженном свете.
1 - источник излучения света, 2 - поляризатор, 3 - дихроичное зеркало, 4 – призма Номарского, 5 - объектив, 6 - образец, 7 – анализатор [67]

Излучение источника света (1), проходя через две диафрагмы (апертурную и полевую) попадает на первый линейный поляризатор (2). Пройдя через него линейно-поляризованное излучение падает на полупрозрачное зеркало (3), ориентированное под углом 45° относительно оси падающего пучка, и отражается от него. Далее излучение источника попадает на призму Номарского [68] (4). Пройдя через призму излучение делится на две ортогональные поляризованные составляющие, имеющие сдвиг относительно друг друга на расстояние, определяемое разрешением микроскопа. До попадания на образец эти два луча фокусируются объективом (5). Лучи, отражённые от исследуемого образца (6), приобретают оптическую разность хода из-за различной топографии образца и/или разницы показателя преломления в двух соседних точках. Сфокусированные (5) отраженные лучи попадают на призму Номарского (4). Далее объединённый световой пучок двигаясь по прямой траектории через полупрозрачное зеркало (3) попадает в анализатор (7) (второй поляризатор), плоскость поляризации которого перпендикулярна плоскости поляризации первого. Электромагнитные волны, проекции векторов \vec{E} которых параллельны плоскости поляризации анализатора (7) проходят сквозь него и затем интерферируют в плоскости статичной диафрагмы окуляра, создавая амплитудные флуктуации и формируя ДИК-изображение.

Изображение, формируемое с использованием C-DIC, можно интерпретировать, как действительно трехмерное представление топографии поверхности исследуемого образца, обеспечивающее четкое различие между углублениями и выступами [66].

2.4 Методы исследования спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов

Для исследования спектрально-люминесцентных характеристик из кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ были вырезаны плоскопараллельные пластины толщиной 5 мм и отполированы.

Спектры поглощения исследуемых кристаллов были зарегистрированы с помощью спектрофотометра «Lambda 950» Perkin Elmer, оптическая схема которого представлена на рисунке 2.7 [69].



Рисунок 2.7 – Оптическая схема спектрофотометра «Lambda 950» Perkin Elmer [69]

Спектрофотометр «Lambda 950» Perkin Elmer работает по двулучевой схеме. В данном приборе в качестве источников возбуждения используются 2 лампы: дейтериевая для УФ, а также вольфрам-галогеновая лампа для видимой и ИК областей спектра. В качестве детектора излучения в видимой области спектра используется ФЭУ, излучение ИК области детектируется фотосопротивлением на основе PbS. Разрешающая способность спектрофотометра «Lambda 950» Perkin Elmer в видимой и ИК областях спектра составляет 0.05 и 0.2 нм, соответственно. Спектры люминесценции ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ кристаллов были зарегистрированы с использованием спектрометра Horiba FHR 1000.

Блок-схема спектрометра представлена на рисунке 2.8. Цифрами на блоксхеме обозначены: 1 - источник излучения, 2 - исследуемый образец, 3 - зеркальный конденсор, 4 – монохроматор FHR 1000 фирмы Horiba, 5 - приемник излучения, 6 блок электроники для регистрации данных SpectrAcq2 с АЦП, 7 – персональный компьютер.



Рисунок 2.8 – Блок-схема установки для регистрации спектров люминесценции с использованием монохроматора FHR 1000 фирмы Horiba

Излучение источника возбуждения (1) падает на исследуемый образец (2). Люминесценция образца (2) собирается посредством зеркального конденсора (3) и попадает на входную щель монохроматора (4). Интенсивность люминесценции регистрируется приёмником (5) и подаётся в виде аналогового сигнала на АЦП (6). Сигнал, преобразованный в цифровой при помощи АЦП (6), подаётся на персональный компьютер (7). С использованием специального ПО производится обработка данных, которые выводятся на монитор ПК в виде зависимости интенсивности от длинны волны излучения люминесценции.

Для регистрации спектров апконверсионной люминесценции при её возбуждении излучением с λ=1940 нм использовалась дифракционная решетка с рабочим диапазоном 500-1300 нм (1200 штр./мм). Спектральное разрешение в данном диапазоне длин вол составляет 0.008 нм. При регистрации спектров люминесценции в видимой области спектра использовался ФЭУ Hamamatsu R928 (рабочая спектральный диапазон 200-860 нм).

Для регистрации спектров люминесценции в ближней ИК области спектра использовалась дифракционная решетка с характеристиками 300 штр./мм. Рабочий диапазон длин волн данной решетки составляет 1200-3000 нм. Разрешение спектров в данном диапазоне длин волн соответствует 0.12 нм. В качестве детектора в ближнем инфракрасном диапазоне использовалось фотосопротивление на основе PbS (1000-2800 нм).

При регистрации спектров люминесценции кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 -Ho₂O₃ в качестве источника возбуждения ионов Ho³⁺ на уровень ⁵I₇ служил полупроводниковый лазер с $\lambda_{reh.} = 532$ нм. При регистрации спектров апконверсионной люминесценции источником возбуждения ионов Ho³⁺ на уровень ⁵I₇ служил волоконный тулиевый лазер с $\lambda_{reh.} = 1940$ нм.

Все спектры люминесценции были зарегистрированы при T=300 К. Для учета спектральной чувствительности установки осуществлялась калибровка регистрируемых спектров люминесценции согласно методике, которая подробно описана в [70].

При регистрации спектров люминесценции и возбуждения с использованием синхротронного излучения использовалась лучевая установка FinEstBeAMS. Линия FinEstBeAMS предназначена для междисциплинарных исследований и содержит несколько конечных станций, установленных на двух ответвлениях. Одной из них является компактная установка для исследования низкотемпературной люминесценции FINESTLUMI.

Изображение данной установки представлено на рисунке 2.9 [71].



Рисунок 2.9 – Основные узлы установки FINESTLUMI [71]

Основная камера люминесцентной установки имеет сферическую форму диаметром 26 см. Остаточное давление в камере составляет 10-9 мбар. Откачка воздуха производится при комнатной температуре турбонасосом HiPace 300 (Pfeiffer Vacuum) и ионным насосом (Gamma Vacuum), установленными на дне Поскольку расположена конечной камеры. установка за станцией для исследований газовой фазы, имеется дополнительный небольшой турбонасос HiPace 80 (Pfeiffer Vacuum), используемый для предотвращения возможного загрязнения остаточным газом. Для контроля качества вакуума в основной камере установлен анализатор остаточного газа.

Камера сверхвысокого вакуума оснащена гелиевым криостатом с держателем образца типа «холодный палец». Гелиевый криостат замкнутого цикла состоит из криоголовки ARS DE-204PB и компрессора ARS-4HW (Advanced Research System).

Контроллер температуры LakeShore 335 позволяет регулировать температуру образца в диапазоне 6-400 К. Криостат, смонтированный на поворотном столике, установлен на XYZ-манипуляторе (Thermionics), что облегчает выравнивание образца относительно падающего пучка. Размер двустороннего держателя образцов ($12 \times 2 \text{ см}^2$) достаточен для размещения десятков образцов с каждой стороны. Установка нескольких образцов в одну загрузку помогает свести к минимуму время на замену образцов и процесс создания вакуума.

Установка FINESTLUMI предназначена для люминесцентного анализа с двумя вторичными монохроматорами. Детектирование люминесценции в УФвидимом-БИК-диапазоне спектра (200–1500 нм) может выполняться спектрометром Andor Shamrock (SR-303i), оснащенным решеткой высокого разрешения (1200 штр/мм,) и двумя решетками более низкого разрешения. (300 л/мм), оптимизированными для разных областей спектра (300 и 500 нм, соответственно).

Спектрометр имеет два выходных порта, оборудованных ПЗС-детектором и фотоумножителем, соответственно. В зависимости от спектральной области регистрируемого сигнала предполагается использование различных фотоумножителей (H8259, H8259-01 и H8259-02, Hamamatsu), перекрывающих спектральный диапазон от 185 до 900 нм, и термоэлектрически охлаждаемого инфракрасного блока ФЭУ (H10330C-45, Hamamatsu) для спектрального диапазона 950–1400 нм.

ГЛАВА 3. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃

3.1 Характеристики оптических переходов ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃, задействованных в получении лазерной генерации на переходе ⁵I₇→⁵I₈ при накачке на уровень ⁵I₇ ионов Ho³⁺

Обзорный спектр поглощения кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ показан на рисунке 3.1.



Рисунок 3.1 – Обзорный спектр поглощения кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃

Так как в следующих параграфах настоящей работы рассматривается влияния условий роста и ряда технологических параметров обработки кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ на характеристики двухмикронной генерации на переходе ⁵I₇→⁵I₈ ионов Ho³⁺, важным является более подробное рассмотрение переходов ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}I_{7}$ и ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺, ответственных за поглощение излучения накачки и вынужденное излучение.

Спектральная зависимость вынужденного излучения оптического перехода РЗ-иона, полученная на основе взаимосвязи коэффициента Эйнштейна для спонтанного и вынужденного излучений, выражается формулой Фухтбауэра – Ладенбурга [72], записанной в виде (3.1):

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi c \,\tau_R n^2 \int I(\lambda) \lambda d\lambda}$$
(3.1)

где τ_R – радиационное время жизни иона в возбуждённом состоянии, n – показатель преломления среды, λ – длина волны, I – интенсивность люминесценции [72].

В настоящей работе радиационное время жизни оценивалось по формуле Кравца (3.2):

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{8\pi cn^2}{n_0\lambda_0^4} \frac{2J^* + 1}{2J + 1} \int k(\lambda)d\lambda$$
(3.2)

здесь n – показатель преломления, с – скорость света, n₀ – концентрация активатора, λ_0 – длина волны перехода, J* и J – полные моменты количества движения в основном и возбуждённом состоянии, k – коэффициент поглощения [73]. Значения n, n₀, λ_0 , которые подставлялись в формулу (3.2) соответственно равны 2.097, 2.335·10²⁰ шт/см⁻³, 2055 нм. Полученное значение τ_r оказалось равным 14.7 мс.

На рисунке 3.2 представлены спектры поглощения и вынужденного излучения в единицах сечения для переходов ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}I_{7}$ и ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ [11]. Стрелкой на спектре поглощения отмечена длина волны излучения накачки лазера LiYF₄:Tm, равная 1910 нм.



Рисунок 3.2 – Спектральные зависимости сечения поглощения для перехода ⁵I₈→⁵I₇ и вынужденного излучения перехода ⁵I₇→⁵I₈ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ [11]

Из рисунка 3.2. видно, что спектры поглощения и вынужденного излучения переходов ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}I_{7}$ и ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ значительно неоднородно уширены. Как отмечалось в параграфе 1.3 литературного обзора это обусловлено наличием нескольких типов оптических центров ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃.

С использованием спектральных зависимостей сечения поглощения перехода ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}I_{7}$ и вынужденного излучения перехода ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ для кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ был получен спектр усиления в единицах сечения $\sigma_{g}(\lambda)$ по формуле [69]:

$$\sigma_{gain}(\lambda) = P \sigma_{em}(\lambda) - (1 - P) \sigma_{abs}(\lambda), \qquad (3.3)$$

где σ_{em} – сечение излучения вынужденного перехода на выбранной длине волны,

54

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

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

отношению населенности верхнего уровня (Ne) к полному числу частиц (Ne+Nf).

Данный спектр представлен на рисунке 3.3. Используя спектральную зависимость сечения усиления можно оценить возможную спектральную область перестройки длины волны лазерного излучения. Задавая значения параметра относительной инверсной населенности Р, определяемые условиями генерационного эксперимента, можно получить значения сечений усиления для той или иной активированной матрицы.



Рисунок 3.3 – Спектр усиления в единицах сечения для перехода ⁵I₇→⁵I₈ ионов Но³⁺ в кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ полученная для значений параметра относительной инверсной населенности P=0.1, 0.2, 0.3 [13]

Из анализа спектра усиления, представленного на рисунке 3.3, можно заключить, что спектр усиления перехода ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ при увеличении параметра инверсной населённости P смещается в коротковолновую область и для значения P=0.3 соответствует спектральному диапазону 2025-2250 нм.

3.2 Апконверсионная люминесценция в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ при возбуждении энергетического уровня ⁵I₇ ионов Ho³⁺

При резонансной накачке на уровень ${}^{5}I_{7}$ ионов Ho³⁺ в различных кристаллических матрицах, легированных ионами Ho³⁺, при достижении высоких значений плотности мощности накачки возможны процессы взаимодействия возбужденных ионов Ho³⁺. Данные процессы приводят к разгрузке верхнего лазерного уровня ${}^{5}I_{7}$, что негативно влияет на эффективность двухмикронной лазерной генерации на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ [74].

Исследования процессов межионного взаимодействия ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃, ZrO₂-13.5мол.%Y₂O₃-0.6мол.%Ho₂O₃, ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол.%Ho₂O₃ проводились согласно методике, изложенной в параграфе 2.3 главы 2. Для данных кристаллов при возбуждении энергетического уровня ⁵I₇ ионов Ho³⁺ в данных кристаллах были зарегистрированы спектры люминесценции, обусловленные переходами ⁵I₆→⁵I₈, ⁵F₄(⁵S₂)→⁵I₈, ⁵F₅→⁵I₈ этих ионов (рисунок 3.4, 3.5).



Рисунок 3.4 – Спектры апконверсионной люминесценции для перехода ${}^{5}I_{6} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂ -13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол.%Ho₂O₃, $\lambda_{воз6}$ =1940нм, T=300К



Рисунок 3.5 – Спектры апконверсионной люминесценции для переходов ${}^{5}F_{4} \rightarrow {}^{5}I_{8}$, ${}^{5}F_{5} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃, ZrO₂-13.5мол.%Y₂O₃-0.5мол.%Ho₂O₃, ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол.%Ho₂O₃, λ_{BO36} =1940нм, T=300K

С учетом зарегистрированных спектров апконверсионной люминесценции с уровней ${}^{5}I_{6}$, ${}^{5}F_{4}({}^{5}S_{2})$, ${}^{5}F_{5}$ на основной уровень ${}^{5}I_{8}$ при возбуждении кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ излучением с длинной волны 1940 нм, а также из анализа величин энергетических зазоров между энергетическими термами ионов Ho³⁺, нами была предложена следующая схема заселения верхних энергетических уровней ионов Ho³⁺ (рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 – Схема энергетических уровней ионов Ho³⁺ с указанием процессов межионного взаимодействия ионов Ho³⁺, обеспечивающих апконверсионную люминесценцию ионов Ho³⁺ для переходов ⁵I₆→⁵I₈, ⁵F₄(⁵S₂) →⁵I₈, ⁵F₅→⁵I₈ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃

В результате взаимодействия двух возбужденных на уровень ${}^{5}I_{7}$ ионов Ho³⁺, один переходит на возбужденный уровень ${}^{5}I_{5}$, а второй на основной уровень ${}^{5}I_{8}$. Далее возбуждение с уровня ${}^{5}I_{5}$ ионов Ho³⁺ безызлучательно релаксирует на уровень ${}^{5}I_{6}$, с которого наблюдается люминесценция, обусловленная переходом ${}^{5}I_{6} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ этих ионов. Кроме того в результате взаимодействия двух возбужденных до уровня ${}^{5}I_{6}$ ионов Ho³⁺, один переходит на уровень ${}^{5}I_{8}$, а второй на уровень ${}^{5}F_{4}$. Люминесценция в зелёной области спектра обусловлена переходом ${}^{5}F_{4}({}^{5}S_{2}) \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺. Люминесценция в красной области спектра обусловлена переходом ${}^{5}F_{4}({}^{5}S_{2}) \rightarrow {}^{5}I_{8}$.

Выявленные процессы межионного взаимодействия при возбуждении на уровень ⁵I₇ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃, ZrO₂-13.5мол.%Y₂O₃-0.5мол.%Ho₂O₃, ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол.%Ho₂O₃ оказывают влияние на формирование инверсной населённости на данном энергетическом уровне, что может сказываться на энергетических характеристиках двухмикронной лазерной генерации на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺.

3.3 Спектрально-люминесцентные характеристики кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Но₂O₃ при их возбуждении синхротронным излучением

Выше отмечалось, что при образовании твёрдого раствора ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ происходит гетеровалентное замещение ионов Zr⁴⁺ трёхвалентными ионами Y³⁺ и Ho³⁺ с образованием кислородных вакансий.

Данные дефекты могут захватывать электроны из валентной зоны. Анионные вакансии в зависимости от количества захваченных электронов могут характеризоваться энергетическими уровнями в запрещённой зоне в том числе и вблизи дна зоны проводимости. Взаимодействие ближайших кислородных вакансий приводит к перекрытию уровней дефектов, происходит образование так называемой поливакансии. Увеличение размера поливакансии кислорода приводит к появлению широкой полосы энергий дефектов в запрещённой зоне, заполненной электронами. Исследованию данного явление в кристаллах диоксида циркония посвящен ряд теоретических и экспериментальных работ [17, 75-80].

В работе [75] была рассчитана ширина запрещённой зона и исследована электронная структура кислородных вакансий в моноклинной, тетрагональной и кубической фазах ZrO_2 в рамках спин-поляризационной теории функционала плотности с использованием кода моделирования ab initio QUANTUM ESPRESSO с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP. Расчетная ширина запрещенной зоны m-, t- и с-ZrO₂ составила 5.6 эВ, 6.1 эВ и 5.7 эВ. Также авторами для моноклинных кристаллов ZrO_2 на основании расчётов представлены уровни Кона-Шэма трёх координированных (3f) и четырех координированных (4f) кислородных вакансий в пяти заряженных состояниях (q = -2, -1, 0, +1, +2), локализованные в запрещенной зоне (рисунок 3.7).



Рисунок 3.7 – Уровни Кона-Шэма 3f (a) и 4f (b) кислородной вакансии в разных зарядовых состояниях в запрещенной зоне моноклинного кристалла ZrO₂ [75]

В [17] с помощью спектрально-люминесцентных методов, комбинационного рассеяния света и квантово-химических расчетов исследовались механизмы возникновения полосы люминесценции с максимум 2.7 эВ при возбуждении излучением с энергией 5.2 эВ в моноклинных кристаллах ZrO_2 . В рамках квантово-химического моделирования было продемонстрировано, что как электроны, так и дырки могут быть захвачены кислородными вакансиями в ZrO_2 . Также в данной работе приведена схема, описывающая положения одноэлектронных уровней Кона-Шема в запрещенной зоне моноклинного кристалла ZrO_2 , создаваемых четырёх-координированной (как имеющей меньшую энергию образования) кислородной вакансией (V₀) в различных зарядовых состояниях (рисунок 3.8).



Рисунок 3.8 – Энергетические уровни в запрещенной зоне для пяти зарядовых состояний четырёх-координированной кислородной вакансии в моноклинном кристалле ZrO₂. На вставках представлены пространственные распределения плотности заряда для соответствующих уровней дефектов. Числовые значения указаны в эВ [17]

На основании полученных результатов авторами [17] делается вывод о том, что возникновение люминесценции с максимумом 2.7 эВ (459 нм) связано с дефектами структуры, обусловленными кислородными вакансиями в данных кристаллах из-за отклонения их состава от стехиометрического.

В работе [76] в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) были выполнены расчёты энергетических уровней кислородных вакансий в моноклинном диоксиде циркония. Результаты проведённых в данной работе расчётов свидетельствуют о том, что кислородные вакансии могут захватывать электроны со дна валентной зоны ZrO₂.

Авторами [77] представлены расчеты ab inito с использованием метода гибридного функционала. Согласно данным расчётам, ширина запрещенной зоны составила 5.8 эВ. Также в работе приводятся соответствующие положения энергетических уровней трех- и четырёх-координированных кислородных вакансий в запрещенной зоне (рисунок 3.9).

63



Рисунок 3.9 – Энергетические уровни различных состояний кислородных вакансий в запрещенной зоне моноклинного кристалла ZrO₂ [77]

Стоит отметить, что результаты, полученные в [17, 75-77], хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными в работах [78-80].

В настоящей работе выполнены исследования спектрально-люминесцентных ZrO2-13.6мол.%Y2O3-0.4мол%Ho2O3 характеристик кристаллов при ИХ возбуждении синхротронным излучением для полос выявления них В обусловленных дефектами, люминесценции, связанными с кислородными вакансиями.

На рисунке 3.10 показан спектр люминесценции кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол%Ho₂O₃, полученный в настоящей работе при возбуждении этих кристаллов синхротронным излучением с энергией 5.4 эB, при T=10 К.



Рисунок 3.10 – Спектр люминесценции кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол%Ho₂O₃ (Е_{возб.}=5.4 эВ, T=10 К)

Спектр люминесценции представлен широкой полосой с максимум 478 нм, на фоне которой видны узкие линии, обусловленные переходами ${}^{5}F_{3} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ и ${}^{5}F_{4}, {}^{5}S_{2} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺.

На рисунке 3.11 показан спектр возбуждения кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол%Ho₂O₃, полученных на длине волны регистрации люминесценции 478 нм.



Рисунок 3.11 – Спектр возбуждения кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол%Ho₂O₃ (длина волны регистрации люминесценции 478 нм)

Из рисунка 3.11 видно, что контур спектра характеризуется ассиметричной формой, что с нашей точки зрения обусловлено суперпозицией полос обусловленных переходом электронов из валентной зоны на энергетические уровни дефектов, связанных с кислородными вакансиями и переходом валентная зона - зона проводимости.

С учётом результатов моделирования, согласно которым вакансии V^{1+} и V^{2+} характеризуются незаполненными электронами энергитическими уровнями вблизи дна зоны проводимости (рисунок 3.8), сложный контур спектра возбуждения был представлен в виде суперпозиции трёх Гауссовых составляющих. Наилучшее соответствие экспериментального и аппроксимирующего контуров получено для случая контуров Гаусса с максимумами, соответствующими значениям 5.1 эВ, 5.4 эВ и 5.6 эВ. Полосу с максимумом 5.6 мы отнесли к переходу зона – зона, а полосы

66

с максимумами 5.1 эВ и 5.4 эВ в соответствии с результатами расчётов, выполненных в [17, 75-77], приписали переходам электрона из валентной зоны на энергетические уровни дефектов, связанных с кислородными вакансиями V^{1+} и V^{2+} , соответственно. О наличии полос поглощения, принадлежащих дефектам структуры с различным положением энергетических уровней, свидетельствует сдвиг максимума контура спектра возбуждения при регистрации люминесценции на длинах волн 432 нм, 478 нм, 559 нм, 594 нм (рисунок 3.12).



Рисунок 3.12 – Спектр возбуждения кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол%Ho₂O₃ (длина волны регистрации люминесценции: 432 нм, 478 нм, 558 нм и 594 нм)

Спектры люминесценции, зарегистрированные при возбуждении синхротронным излучением с различными значениями энергии возбуждения (5.1; 5.4; 5.6 эВ) свидетельствуют о том, что при возбуждении излучением с Е_{возб.}=5.1 эВ

уменьшается относительная интенсивность коротковолновой составляющей, что обусловлено неоптимальным способом возбуждения дефектов V²⁺ (рисунок 3.13).



Рисунок 3.13 – Спектр люминесценции кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол%Ho₂O₃ при возбуждении синхротронным излучением (Е_{возб.}=5.1 эВ, 5.4 эВ, 5.6 эВ; T=10 К)

Для проверки описанных выше результатов исследования дефектов в кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол%Ho₂O₃, при возбуждении синхротронным излучением был зарегистрирован спектр люминесценции кристаллов ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол%Er₂O₃, показанный на рисунке 3.14.



Рисунок 3.14 – Спектр люминесценции кристаллов ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол%Er₂O₃ (Е_{возб.}=5.41 эВ, T=10 К)

Как и для кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол%Ho₂O₃ спектр люминесценции представлен широкой полосой с максимум около 464 нм, на фоне которой видны узкие линии, обусловленные переходом ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ ионов Er³⁺.

На рисунке 3.15 приведён спектр возбуждения для кристаллов ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол%Er₂O₃ на длине волны регистрации 454 нм.



Рисунок 3.15 – Спектр возбуждения кристаллов ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол%Er₂O₃ (длина волны регистрации люминесценции 454 нм)

При разложении сложного контура на Гауссовы компоненты получены 3 полосы с максимумами с максимумами 5.2 эВ, 5.5 эВ и 6 эВ. Аналогично приведённым выше рассуждениям полосы с максимумами 5.2 эВ и 5.5 эВ обусловлены переходами электронов из валентной зоны на энергетические уровни дефектов связанных с кислородными вакансиями V^{1+} и V^{2+} , соответственно. Полоса с максимумом 6 эВ соответствует переходу валентная зона – зона проводимости.

Представленные выше результаты, полученные при анализе спектральнолюминесцентных характеристик кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол%Ho₂O₃ и ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол%Er₂O₃ при их возбуждении синхротронным излучением коррелируют друг с другом и результатами моделирования [17, 75-77].

Однако полученные результаты свидетельствуют о том, что полосы возбуждения для твёрдых растворов ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол%Er₂O₃ характеризуются меньшей шириной и максимум полосы для перехода валентная зона – зона проводимости этих кристаллов сдвинут в область больших энергий по

70

сравнению с аналогичным значением для твердого раствора ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол%Ho₂O₃. Полученные результаты на наш взгляд можно объяснить следующим образом. Как отмечалось в [75] для твёрдых растворов диоксида циркония характерно образование поливакансий (рисунок 3.16), возникающих при взаимодействии ближайших кислородных вакансий. Данное взаимодействие приводит к перекрытию уровней дефектов и появлению широкой полосы энергий дефектов в запрещённой зоне.



Рисунок 3.16 – a, b, c - сверхъячейки m-, t- и с-ZrO₂ (атомы О окрашены в красный цвет, Zr - в синий; атомы Zr, связанные с парой удаленного О, показаны зеленым, удаляемые атомы О – черным; числа показывают последовательность удаления); d, e, f - спектры полной плотности состояний (СППС) с уровнями дефектов в запрещенной зоне m-, t- и с-ZrO₂, обусловленных поливакансиями кислорода. Нулевая энергия соответствует положению E_V, верхнее значение энергии соответствует E_C [75]

Полученные в настоящей работе результаты, по-видимому, свидетельствуют о том, что взаимодействие вакансий для кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-

0.4мол%Но₂O₃ проявляется в большей степени по сравнению с кристаллами ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол%Er₂O₃.

Основываясь на результатах, полученных в настоящей работе и данных моделирования [17, 75-77], нами предложена схема положений энергетических уровней дефектов V¹⁺ и V²⁺, связанных с кислородными вакансиями в кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол%Ho₂O₃ и ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол%Er₂O₃ при их возбуждении синхротронным излучением с энергией E_{возб.}=5.4 эВ (рисунок 3.17).



Рисунок 3.17 – Схема, иллюстрирующая положение энергетических уровней дефектов V¹⁺ и V²⁺, связанных с кислородными вакансиями в кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол%Ho₂O₃ (а) и ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол%Er₂O₃ (б)
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ на характеристики двухмикронной лазерной Генерации на переходе ⁵I₇→⁵I₈ ионов нo³⁺

4.1. Оптические дефекты в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ выращенных с различными значениями скорости роста. Влияние оптических дефектов и термоупругих напряжений на генерационные характеристики кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃

В параграфе 2 главы 1 настоящей работы представлены литературные данные, свидетельствующие о том, что при синтезе кристаллов на основе диоксида циркония методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере могут возникать ростовые дефекты, которые приводят к оптической неоднородности кристаллов. К ним относятся полосы роста, ячеистая структура, и остаточные термические напряжения. В свою очередь оптическая неоднородность кристаллов приводит к значительным потерям при получении на них лазерной генерации.

Выше отмечалось, что снижение скорости опускания тигля при выращивании кубических кристаллов на основе диоксида циркония способствует повышению оптической однородности кристаллов, уменьшению их числа и увеличению объема единичных монокристаллов в слитке.

Для кристаллов, синтезированных направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева, характерны высокие остаточные термические напряжение в монокристаллах после выращивания. Это связано с уменьшением удельной электропроводности диэлектриков по мере охлаждения после выращивания, что не позволяет проводить отжиг монокристаллов непосредственно в процессе выращивания в холодном контейнере. В настоящее время в научной литературе отсутствуют работы по исследованию влияния оптической однородности и термоупругих остаточных напряжений кристаллов стабилизированного диоксида циркония, на их генерационные характеристики. В то же время, подобные исследования являются актуальными, так как позволят выявить необходимые технологические условия синтеза и отжига после роста кристаллов стабилизированного диоксида циркония с редкоземельными ионами, для активных сред эффективных твердотельных лазеров.

В параграфе 1 главы 2 настоящей диссертационной работы описаны условия роста кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃. Детализация ряда технологических условий выращивания и последующей обработки кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃, которые использовались в генерационных экспериментах, сделана в следующих параграфах работы.

ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ Кристаллы для исследования оптических дефектов (полос роста, термоупругих напряжений) на параметры непрерывной лазерной генерации (пороговое значение мощности накачки, дифференциальный КПД генерации) были выращены методом прямого высокочастотного нагрева в холодном тигле на установке «Кристалл 407» с диаметром тигля 130 мм с использованием скоростей опускания тигля 10 мм/ч и Змм/час. Кристаллы, выращенные со скоростью 10 мм/час, далее в тексте будут обозначены номером 1, а со скоростью 3 мм/ч - номером 2. Вес наплавляемого материала для выращивания кристаллов составлял 5кг. Отжиг кристаллов и активных элементов с целью снятия напряжений проводился в печи СШВ 1.2,5/25 с молибденовыми нагревателями при температуре 2000 °C в вакууме 10⁻³-10⁻⁴ мм. рт. ст. с выдержкой в течение 3 часов и снижением температуры со скоростью 80 °С/час. Фотографии кристаллов из серий 1 и 2 представлены на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1 – Фотографии кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃, из серий, выращенных с разной скоростью опускания холодного контейнера: а - 10 мм/час (кристаллы 1), б - 3 мм/ч (кристаллы 2)

Из кристаллов 1 и 2 были вырезаны активные элементы размерами 3x3x20 мм. На рисунке 4.2 представлены ортоскопические изображения активного элемента, вырезанного из кристалла 1, полученные с помощью оптического микроскопа двумя методами: поляризационным методом в скрещенных николях в проходящем поляризованном свете в направлении Y вдоль оси роста и в направлении X перпендикулярно оси роста, а также методом C-DIC в отраженном свете в направлении X перпендикулярно оси роста.



Рисунок 4.2 – Ортоскопические изображения активного элемента, вырезанного из кристалла 1: а- в скрещенных поляризаторах в проходящем свете в направлении У вдоль направления роста; б- в направлении Х перпендикулярно направлению роста; в - в отраженном свете в направлении Х перпендикулярно направлению роста

Исследование методом поляризационной микроскопии в двух взаимно

перпендикулярных направлениях (рисунок 4.2) выявило отсутствие полного погасания кубических кристаллов в поляризованном свете в скрещенных николях. микроскопа наблюдался волнообразный характер При вращении столика погасания кристалла, что обусловлено тем, что различные части кристалла погасают в различных положениях. Данный факт свидетельствует о наличии оптической анизотропии кристаллов, в разных частях которых плоскости поляризации ориентированы по-разному. Это характерно для деформированных (напряженных) кристаллов [81]. В случае данных кристаллов напряжения имеют термический характер.

Для кристаллов 1 также характерна оптическая неоднородность в виде полос роста, которые отчетливо выявляются при их исследовании в отраженном свете методом дифференциально-интерференционного контраста (C-DIC) (рисунок 4.2 в).

Для кристаллов 2, выращенных со скоростью 3 мм/час, отмечено 4.3 практическое отсутствие полос роста. Ha рисунке представлены ортоскопические изображения активного элемента из кристалла 2, где отчетливо видна не только неоднородность погасания активного элемента, но и наличие локальной неоднородности (показана стрелкой) вследствие высокой концентрации напряжений (больших по сравнению с кристаллами 1) или нарушения целостности кристалла.



Рисунок 4.3 – Ортоскопические изображения активного элемента 2 (без термообработки) в скрещенных поляризаторах в проходящем свете в направлении У вдоль оси роста (а) и в направлении X перпендикулярно оси роста (б). Черной стрелкой указана локальная неоднородность.

Снижение скорости кристаллизации до 3 мм/час приводит к уменьшению числа выращенных монокристаллов [1-3]. Снижение числа и увеличение объема единичных кристаллов при одинаковой массе закристаллизованного расплава повышает напряжение в монокристаллах по сравнению с монокристаллами меньшего размера, но большего их числа в слитке [81]. В последнем случае напряжения снимаются границам монокристаллов, ПО И слиток закристаллизованного расплава после остывания рассыпается на отдельные монокристаллы. Поэтому для снятия внутренних термоупругих напряжений в активном элементе, вырезанном ИЗ кристалла 2, OH был подвергнут термообработке, условия которой описаны выше.

На рисунке 4.4 представлены ортоскопические изображения активного элемента из отожжённого кристалла 2, полученные с помощью оптической микроскопии.



Рисунок 4.4 – Ортоскопические изображения активного элемента из отожженного кристалла 2, в скрещенных поляризаторах в проходящем свете в направлении Y вдоль оси роста (а) и в направлении X перпендикулярно оси роста

(б), в отраженном свете в направлении Х перпендикулярно оси роста (в).

Сравнительный анализ изображений, представленных на рисунках 4.2 и 4.4, свидетельствует о том, что неоднородность погасания в активном элементе из кристалла 2 после термообработки выражена слабо. Наиболее слабо неоднородность погасания выражена в направлении X, перпендикулярном оси роста (рисунок 4.4 б).

Оптическая схема лазера для проведения генерационного эксперимента на активных элементах, вырезанных из кристаллов 1 и 2, показана на рисунке 4.5.



Рисунок 4.5 – Оптическая схема лазера на активных элементах, вырезанных из кристаллов 1 и 2

Резонатор лазера был образован плоским входным зеркалом с коэффициентами пропускания 93% на длине волны накачки 1910 нм и T=0.1% на длине волны генерации 2130 нм и сферическим выходным зеркалом с радиусом кривизны 150 мм и коэффициентом пропускания T=6% на длине волны генерации.

Для проведения генерационных экспериментов исследуемые активные элементы заворачивались в индиевую фольгу и помещались в медную оправку. Просветляющее покрытие на длине волны генерации на торцы активных элементов не наносилось.

Накачка на уровень ⁵I₇ ионов Ho³⁺ осуществлялась лазером LiYF₄:Tm с длиной волны излучения 1910 нм и максимальной выходной мощностью 14.5 Bt. Излучение накачки фокусировалось в активный элемент с помощью двухлинзового объектива в пятно диаметром около 400 мкм.

При проведении генерационного эксперимента на активных элементах, вырезанных из кристаллов 1, была получена лазерная генерация на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ с длиной волны генерации 2130 нм. При тех же условиях проведены генерационные эксперименты на активных элементах, вырезанных из кристаллов 2, лазерная генерация не была получена.

После процесса термообработки активного элемента, вырезанного из кристалла 2, вновь был проведен генерационный эксперимент в условиях, описанных выше. В ходе эксперимента была получена лазерная генерация на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺. Зависимость выходной мощности лазерной генерации от мощности излучения накачки, поглощённой в активном элементе 2, а также аналогичная зависимость для активного элемента 1 без термообработки, вырезанного из кристалла 1, выращенного со скоростью 10 мм/час, приведены на рисунке 4.6.



Рисунок 4.6 – Зависимости выходной мощности лазерной генерации на переходе ⁵I₇→⁵I₈ ионов Ho³⁺ от мощности излучения накачки, поглощённой в активных элементах 1-∎ и 2 после термообработки (отжиг при T=2000 °C в вакууме 10⁻³-10⁻⁴ мм. рт. ст. с выдержкой в течение 3 часов) -●

Из рисунка 4.6 видно, что данные зависимости отличаются друг от друга незначительно. Порог генерации и дифференциальный КПД для лазера с активным элементом 1 составили 1.8 Вт и 33%, соответственно. Аналогичные значения для лазера с активным элементом 2 равны 1.6 Вт и 29%. Таким образом, видно, что энергетические характеристики лазеров, полученные при проведении генерационных экспериментов с использованием активных элементов 1 и 2, оказались практически одинаковыми. Следует заметить, что генерационный эксперимент проводился на сериях, включающих 8 активных элементов, вырезанных из кристаллов 1 и 2. Результаты всех проведённых экспериментов отличаются от описанных выше в пределах погрешности эксперимента и не превышают 10%.

Таким образом, причиной отсутствия лазерной генерации на активных элементах, вырезанных из кристаллов 2 после выращивания, были значительные термоупругие напряжения, которые возникают при снижении скорости роста. Наличие небольших остаточных напряжений в активном элементе 2 после термообработки связано с тем, что выбранное нами время отжига в вакууме, возможно, недостаточно и желательно увеличение времени выдержки для полного снятия термоупругих напряжений. Тем не менее, даже такая степень снижения напряжений в образце позволила получить на нем лазерную генерацию.

Из рисунка 4.7 отчетливо видно, что в активном элементе после термообработки сохранились локальные неоднородности, имеющиеся в нем и до термообработки, связанные, по-видимому, с высокой концентрацией напряжений или с нарушением целостности кристалла, (рисунок 4.3 б). Наиболее вероятно, что эти «трещины» возникли при вырезании активного элемента из кристалла 2, который после роста являлся в большей степени напряженным по сравнению с кристаллом 1. Сохранением таких локальных неоднородностей можно объяснить то, что энергетические характеристики лазерной генерации, полученные при проведении генерационных экспериментов с использованием активных элементов 1 (без термообработки) и 2 (после термообработки), оказались практически одинаковыми.

Исследования активных элементов, вырезанных из кристаллов 1 и 2, имеющих один и тот же состав, но выращенных с различными скоростями (10 мм/ч и 3 мм/ч) методом оптической микроскопии, показали, что в них доминируют оптические дефекты, имеющие различную природу. В кристаллах 1 доминирующими оптическими дефектами являются «полосы роста». В кристаллах 2 «полосы роста» не выявлены, но обнаружены сильные термоупругие напряжения, которые являются источниками значительных потерь при получении лазерной генерации на этих кристаллах.



Рисунок 4.7 – Ортоскопическое изображение активного элемента 2 (после термообработки), полученные с помощью оптического микроскопа поляризационным методом в скрещенных поляризаторах в проходящем свете в направлении X перпендикулярно направления роста

Для исключения появления термоупругих напряжений при вырезании из кристалла активных элементов ниже представлены результаты генерационных экспериментов с активными элементами 3 и 1, вырезанными из кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃. Активный элемент 3 был вырезан из кристалла, выращенного со скоростью 3 мм/ч и прошедшего термообработку в вакууме при температуре 2000 °C в течении 2 часов. Кристалл, из которого был вырезан

активный элемент 1 был выращен со скоростью 10 мм/ч и не подвергался термообработке в вакууме после роста (рисунок 4.8).



Рисунок 4.8 – Зависимость выходной мощности лазерной генерации от поглощённой мощности накачки для кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-

0.4мол.%Но2О3 ●- 10 мм/ч (без термообработки в вакууме);

■ – 3 мм/ч (при наличии термообработки в вакууме)

Как видно из рисунка 3.8 активный элемент 3 характеризовался лучшими энергетическими характеристиками относительно активного элемента 1. Порог генерации и дифференциальный КПД для лазера с активным элементом 1 составили 1.8 Вт и 33%, соответственно. Аналогичные значения для лазера с активным элементом 3 равны 1 Вт и 51%.

Результаты выполненных исследований позволяют сделать рекомендации относительно необходимых технологических условий выращивания кристаллов ZrO₂-Y₂O₃, легированных P3-ионами, с целью получения на них эффективной лазерной генерации. Повышению оптической однородности монокристаллов за счет снижения плотности «полос роста» способствует уменьшение скорости выращивания. Однако, чтобы избежать образования значительных термоупругих

напряжений, целесообразно осуществлять рост кристаллов в контейнерах с большим диаметром, в котором возможно наплавление до 60-100 кг материала (при диаметре холодного контейнера 400 мм) или до 600-800 кг (при диаметре холодного контейнера 700 мм) [4-6]. Это приведет к существенному снижению скорости охлаждения после выращивания и уменьшению остаточных термических напряжений. Выращивание монокристаллов из больших объемов расплава повышает их оптическую однородность [4, 5], что обусловлено более эффективным оттеснением примесей, вызывающих колебания скорости роста на фронте кристаллизации, поскольку их концентрационные градиенты увеличиваются с увеличением объема расплава. Кроме того, высокая термическая инерционность больших объемов при кристаллизации, предупреждает температурные скачки на фронте кристаллизации, вызванные случайными колебаниями подводимой мощности при прямом высокочастотном нагреве [4, 6], что предупреждает скачки скорости роста на фронте кристаллизации и способствует повышению оптической однородности монокристаллов.

Выращенные монокристаллы перед вырезанием из них активных элементов целесообразно подвергнуть высокотемпературному отжигу с целью снятия остаточных термических напряжений.

4.2 Генерационные эксперименты на кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ с различным содержанием Y₂O₃ и Ho₂O₃

Для проведения генерационного эксперимента методом прямого высокочастотного нагрева в холодном контейнере были выращены кристаллы стабилизированного иттрием диоксида циркония с различным содержанием Y₂O₃ и Ho₂O₃ следующих составов: ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃, ZrO₂-13.5мол.%Y₂O₃-0.5мол.%Ho₂O₃. В соответствии с результатами, представленными в параграфе 1 главы 4, скорость роста кристаллов выбиралась равной 3 мм/ч. Однако исследование выращенных при таком режиме кристаллов с помощью оптического микроскопа выявило, что полностью избавиться от наличия полос роста в процессе выращивания не удалось (рисунок 4.9).



Рисунок 4.9 – Изображение, полученные при наблюдении в отраженном циркулярно поляризованном свете (RL C-Dic) в направлении перпендикулярно направлению роста кристалла ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃

Поэтому для проведения генерационного эксперимента из кристаллов были вырезаны активные элементы как вдоль, так и перпендикулярно направлению роста. Предполагалось, что способ вырезания активных элементов перпендикулярно направлению роста приведёт к уменьшению потерь. Следует отметить, что активные элементы вырезались из кристаллов как непосредственно после роста, так и из кристаллов, подвергнутых термообработке в вакууме после роста.

Для проведения генерационных экспериментов использовалась оптическая схема лазера, приведённая ранее в параграфе 1 главы 4. Фотография стенда, реализованного для проведения генерационного эксперимента, показана на рисунке 4.10.



Рисунок 4.10 – Фотография стенда для проведения генерационного эксперимента на кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃

При проведении генерационного эксперимента на активных элементах, вырезанных из кристаллов ZrO_2 -13.6мол.% Y_2O_3 -0.4мол.% Ho_2O_3 , ZrO_2 -13.5мол.% Y_2O_3 -0.5мол.% Ho_2O_3 , была получена лазерная генерация на переходе ${}^{5}I_7 \rightarrow {}^{5}I_8$ ионов Ho³⁺ с длиной волны генерации 2130 нм.

Зависимости выходной мощности лазерной генерации от мощности накачки, поглощенной в активных элементах из кристаллов с различной концентрацией ионов Ho³⁺ и различными параметрами (значением концентрации ионов Ho³⁺,

длиной, наличием (отсутствием) термообработки в вакууме), представлены на рисунке 4.11 (а-г) и систематизированы в таблице 4.1.



Рисунок 4.11 – а) Зависимость мощности генерации от поглощённой мощности накачки для кристаллов: • - ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃; ■ - ZrO₂-13.5мол.%Y₂O₃-0.5мол.%Ho₂O₃



Рисунок 4.11 – б) Зависимость выходной мощности генерации от поглощённой мощности накачки для активных элементов, вырезанных из кристаллов ZrO₂-13.6 мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ ● –перпендикулярно оси роста;

■ –параллельно оси роста



Рисунок 4.11 – в) Зависимость выходной мощности генерации от поглощённой мощности накачки для активных элементов, вырезанных из кристаллов ZrO₂-13.6 мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ • –перпендикулярно оси роста; поглощённой мощности накачки для активных элементов, вырезанных из кристаллов ZrO₂-13.6 мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ • –перпендикулярно оси роста;



Рисунок 4.11 – г) Зависимость выходной мощности лазерной генерации от поглощённой мощности накачки для кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-

0.4мол.%Но2О3 ●- без термообработки в вакууме;

■ – при наличии термообработки в вакууме

Таблица 4.1. – Параметры лазерной генерации на ⁵I₇→⁵I₈ ионов при резонансной на качке на уровень ⁵I₇ кристаллов

Рисунок 4.11	a		б		В		Г	
Концентрация Но,	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
мол.%								
Длина, мм	15	15	12	15	19	19	19	15
Термообработка	Да	Дa	Дa	Да	Нет	Нет	Нет	Дa
Вырезан			Т		T			
относительно								
направления роста								
Пороговая	1	1.09	0.5	1	1	1.45	1.45	1
поглощённая								
мощность, Вт								
Дифференциальный	51	38	42	51	25	41	41	51
кпд								

ZrO2-13.6мол.%Y2O3-0.4мол.%Ho2O3, ZrO2-13.5мол.%Y2O3-0.5мол.%Ho2O3

Анализ результатов генерационных экспериментов, представленных в таблице 4.1, выявил следующее.

Значения пороговой мощности и дифференциального КПД лазерной генерации, полученной на активных элементах, вырезанных параллельно направлению ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃, роста кристаллов ИЗ подвергнутых термообработке после роста, вырезанных параллельно направлению роста составили 1 Вт и 51%, соответственно. Для активных элементов той же длины, вырезанных параллельно направлению роста из кристаллов с большей Ho^{3+} ZrO₂-13.5мол.%Y₂O₃-0.5мол.%Ho₂O₃ концентрацией ионов c термообработкой после роста, аналогичные значения составили 1.1 Вт и 38%. Более низкое значение КПД лазерной генерации для кристаллов ZrO₂-13.5мол.%Y₂O₃-0.5мол.%Но2О3, по-видимому, связано с возникновением при увеличении концентрации ионов Ho³⁺ апконверсионных процессов, приводящих к разгрузке верхнего лазерного уровня ⁵I₇ этих ионов.

Для активных элементов, вырезанных из кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Но2О3 перпендикулярно направлению роста, характерно меньшее значение пороговой мощности накачки (0.5-1 Вт) по сравнению с аналогичным значением (1-1.5 Вт) для кристаллов того же состава, вырезанных параллельно направлению роста. Однако дифференциальный КПД генерации, полученный на активных элементах кристаллов ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃, ИЗ вырезанных перпендикулярно направлению роста ниже по сравнению с аналогичным значением для активных элементов из этих же кристаллов, вырезанных параллельно направлению роста. Эти результаты могут быть связаны с наличием конкурирующих факторов, влияющих на внутрирезонаторные потери при различных значениях мощности накачки. Для активных элементов, вырезанных стабилизированного ИЗ кристаллов циркония диоксида перпендикулярно направлению роста, эффект рассеяния излучения, обусловленный наличием в этих кристаллах «полос роста», будет проявляться в меньшей степени. Это приведет к уменьшению внутрирезонаторных потерь в момент возникновения лазерной генерации. Однако, при увеличении мощности накачки в активных элементах, вырезанных перпендикулярно направлению роста, по-видимому, в большей степени проявляется влияние термооптических эффектов. Влияние термооптических эффектов будет приводить к меньшим значениям дифференциального КПД генерации для активных элементов, вырезанных перпендикулярно направлению роста.

4.3 Характеристики импульсной лазерной генрации на переходе ⁵I₇→⁵I₈ ионов Ho³⁺ в режиме модуляции добротности на кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ при резонансной накачке на уровень ⁵I₇ волоконным тулиевым лазером и твердотельным лазером LiYF4:Tm

Схема лазера для получения двухмикронной импульсной лазерной генерации на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ в режиме модулированной добротности с использованием акустооптического затвора (AOM) при накачке непрерывным тулиевым волоконным лазером на уровень ${}^{5}I_{7}$ ионов Ho³⁺ показана на рисунке 4.12.



Рисунок 4.12 – Оптическая схема лазера на переходе ⁵I₇→⁵I₈ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ в режиме модулированной добротности при резонансной накачке на уровень ⁵I₇.

В качестве накачки использовался волоконный тулиевый лазер TRL-20 (производства «НТО ИРЭ – Полюс») (1) с длиной волны излучения 1907 нм. Излучение накачки (1) фокусировалось при помощи линзы (2) с фокусным расстоянием f=100 мм в активный элемент (4), вырезанный в форме параллелепипеда размерами 3х3х20 мм из кристалла ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ и имеющий на торцах просветляющее покрытие на длине волны генерации. Диаметр пятна перетяжки составил 200 мкм. Резонатор лазера был образован входным плоским зеркалом (3) с пропусканием на длине волны накачки T=93% и выходным сферическим зеркалом (6) с пропусканием на длине волны генерации T=6%. Для реализации режима модуляции добротности в резонатор

лазера перед выходным зеркалом (5) был помещён акусто-опический модулятор (AOM) (5).

С использованием описанной выше схемы лазера была получена лазерная генерация с длинной волны 2130 нм. Длительность импульсов лазерной генерации составила 140 нс и 310 нс при значениях частоты их следования 1 кГц и 10 кГц, соответственно (рисунок 4.13).



Рисунок 4.13 – Осцилограмма импульсов лазерной генерации. Цуг импульса с длительностью 140 нс и 310 нс и частотой повторения 1кГц и 10 кГц

Однако, детальные исследования временных и энергетических характеристик лазерной генерации в режиме модуляции добротности на переходе ⁵I₇→⁵I₈ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-13,6мол.%Y₂O₃-0,4мол.%Ho₂O₃ при накачке

волоконным лазером не были проведены из-за возникновения характерных «прогаров» на торцах активных элементов.

Для выявления причин повреждения торцов активных элементов при повышении плотности мощности лазерной генерации, в дальнейшем были использованы различные способы их обработки, включая химико-механическую полировку (ХМП). Для исключения влияния просветляющего покрытия на возникновение «прогаров» в отличие от генерационных экспериментов на кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ использовались активные элементы без просветляющего покрытия на торцах.

При использовании в качестве резонансной накачки на уровень ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ непрерывного твердотельного лазера LiYF₄:Tm были проведены две серии генерационных экспериментов с активными элементами из кристаллов ZrO₂-13,6мол.%Y₂O₃-0,4мол.%Ho₂O₃. Условия роста, параметры обработки, а также обозначение данных кристаллов в дальнейшем по тексту работы приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Обозначения активных элементов, соответствующие им составы кристаллов, скорость выращивания кристаллов, информация о наличии термообработки после роста кристаллов, способы обработки торцов (ACM1/0-механическая полировка алмазным инструментом с размером зерна абразива равным 1 мкм, ХМП - химико-механическая полировка)

№ акт. элемента	Вид обработки до ХМП	Термообработка	Время ХМП, мин.	Vроста, мм/ч	Состав
1	ACM1/0 -> отжиг	Отжиг 2 час T = 2000 ⁰ c	80	4	ZrO ₂ -13.4мол.%Y ₂ O ₃ - 0.6мол.%Ho ₂ O ₃
2	ACM1/0 -> отжиг	Отжиг 2 час T = 2000 ⁰ c	30	4	ZrO2-13.4мол.%Y2O3- 0.6мол.%Ho2O3
3, 4, 5, 6	ACM1/0 -> отжиг	Отжиг 2 час T = 2000 ⁰ c	10	4	ZrO ₂ -13.4мол.%Y ₂ O ₃ - 0.6мол.%Ho ₂ O ₃
7	ACM1/0 -> отжиг	Отжиг 2 час T = 2000 ⁰ c	0	4	ZrO2-13.4мол.%Y2O3- 0.6мол.%Ho2O3
8, 9, 10,	ACM1/0	нет	10	10	ZrO ₂ -13.4мол.%Y ₂ O ₃ - 0.6мол.%Ho ₂ O ₃
11, 12, 13	ACM1/0	нет	10	4	ZrO ₂ -13.4мол.%Y ₂ O ₃ - 0.4мол.%Ho ₂ O ₃
14, 15	ACM1/0 -> отжиг	Отжиг 1 час T = 2000 ⁰ c	10	4	ZrO2-13.4мол.%Y2O3- 0.6мол.%Ho2O3
16	ACM1/0 -> отжиг	Отжиг 1 час T = 2000 ⁰ c	20	10	ZrO2-13.4мол.%Y2O3- 0.6мол.%Ho2O3
17, 18, 19	АСМ1/0 -> отжиг-> АСМ1/0	Отжиг 1 час T = 2000 ⁰ c	10	4	ZrO2-13.4мол.%Y2O3- 0.4мол.%Ho2O3
20	АСМ1/0 -> отжиг-> АСМ1/0	Отжиг 1 час T = 2000 ⁰ c	30	10	ZrO ₂ -13.4мол.%Y ₂ O ₃ - 0.6мол.%Ho ₂ O ₃
21, 22	АСМ1/0 -> отжиг-> АСМ1/0	Отжиг 1 час T = 2000 ⁰ c	30	4	ZrO2-13.4мол.%Y2O3- 0.4мол.%Ho2O3

Стоит отметить, что описанные ниже генерационные эксперименты были проведены на каждом активном элементе. Однако в параграфе 2 главы 2

отмечалось, что наиболее оптимальным временем ХМП торцов активных элементов является интервал 10-30 мин. В соответсвии с этим, ниже будут представлены результаты генерационных экспериментов на активных элементах 3, 4 и 5, вырезанных из кристаллов отожженных после роста в вакууме 2 часа при температуре 2000°С. Торцы этих активных элементов подвергались ХМП в течении 10 минут. Торцы активных элементов 15, 16 и 20, вырезанных из кристаллов подвергались ХМП в 2000°С) подвергались ХМП в течении 10, 20 и 30 минут, соответсвенно.

Оптическая схема двухмикронного лазера на кристаллах ZrO₂-13,6мол.%Y₂O₃-0,4мол.%Ho₂O₃, генерирующего излучение в режиме модуляции добротности с использоваием акустооптического затвора, реализованная при проведении первой серии генерационных экспериментов, показана на рисунке 4.14.



Рисунок 4.14 – Оптическая схема двухмикронного лазера на переходе ⁵I₇→⁵I₈ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃, генерирующего лазерное излучение в режиме модулированной добротности

В соответствии с данной схемой, накачка на уровень ⁵I₇ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ осуществлялась непррерывным лазером LiYF₄:Tm с

длиной волны излучения 1910 нм и максимальной выходной мощностью 7.5 Вт. Излучение накачки фокусировалось в активный элемент с помощью двухлинзового объектива. Значение диаметра пятна перетяжки составило 320 мкм. Резонатор лазера (1) длиной 80 мм был образован плоским входным зеркалом с коэффициентами пропускания 93% на длине волны накачки 1910 нм и T=0.1% на длине волны генерации 2120 нм и сферическим выходным зеркалом с радиусом кривизны 150 мм и коэффициентом пропускания T=6% на длине волны генерации. Для обеспечения работы лазера в режиме модулированной добротности перед выходным сферическим зеркалом помещался акустооптический модулятор (AOM), выполненный из кристаллического кварца.

Для проведения генерационных экспериментов исследуемые активные элементы заворачивались в индиевую фольгу и помещались в медную оправку.

Сигнал лазерной генерации регистрировался с помощью фотодетектора Thorlabs PDA10D2. Длительность импульсов лазерной генерации и частота их следования измерялись с использованием цифрового осциллографа Tektronix TDS 2022С. Для измерения выходной мощности лазерной генерации использовался измеритель мощности Thorlabs S405C. Для регистрации спектров лазерной генерации использовался оптический спектроанализатор Yokogawa AQ6375B.

При реализации оптической схемы лазера, показанной на рисунке 4.14, для активного элемента 3 на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ при мощности накачки 3 Вт была получена импульсная генерация в режиме модулированной добротности с длительностью импульсов 300 нс при частоте их следования 1 кГц. Спектр лазерной генерации в режиме модулированной добротности для данного активного элемента показан на рисунке 4.15 а). Для сравнения на рисунке 4.15 б) для того же активного элемента показан спектр непрерывной лазерной генерации. Из рисунков 4.15 а), б) видно, что спектр импульсной лазерной генерации сдвинут относительно спектра непрерывной генерации в более которотковолновую область, что обусловлено увеличением инверсной населенности при реализации режима модуляции добротности и коррелирует со спектральной зависимостью сечения усиления для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃, приведенной в параграфе 1 главы 3.



Рисунок 4.15 – Спектр лазерной генерации на переходе ⁵I₇→⁵I₈ ионов Но³⁺ для активного элемента 3:

а) в режиме модулированной добротности; б) в непрерывном режиме

На рисунке 4.16 приведены зависимости выходной мощности непрерывной лазерной генерации от мощности падающего излучения накачки для активных элементов 3-5.



Рисунок 4.16 – Зависимости выходной мощности лазерной генерации на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ от мощности падающего излучения накачки для

активных элементов 3-5

Из рисунка 4.16 видно, что значения дифференциального кпд лазерной генерации для активных элементов 3-5 отличаются незначительным образом и соответствуют интервалу 28-33%.

На рисунке 4.17 а), б) приведены зависимости средней и пиковой выходной мощности импульсной лазерной генерации от мощности излучения накачки для активных элементов 3-5, а также зависимость длительности импульса лазерной генерации от мощности накачки при частоте следования импульсов 1кГц рисунок 4.17 в).



Рисунок 4.17 – Зависимости средней (а), пиковой (б) выходной мощности импульсной лазерной генерации на переходе ⁵I₇→⁵I₈ ионов Ho³⁺ в режиме модулированной добротности от мощности падающего излучения накачки для активных элементов 3-5; (в) зависимость длительности импульса лазерной генерации от мощности падающего излучения накачки. Частота следования импульсов 1 кГц

Из рисунка 4.17 видно, что параметры импульсной лазерной генерации (длительность импульса, энергетические характеристики) в режиме

99

модулированной добротности для активных элементов 3-5, также как и в случае непрерывной генерации, отличаются незначительно.

Осциллограмма импульса наименьшей длительности и типичный цуг импульсов при частоте повторения 1 кГц, полученные в генерационном эксперименте с активным элементом 3, показаны на рисунке 4.18.



Рисунок 4.18 – Осциллограмма импульса наименьшей длительности и типичный цуг импульсов при частоте их следования 1 кГц для активного элемента 3

Из рисунка 4.18 видно, что значения интенсивности различных импульсов несколько отличаются по отношению друг к другу. На наш взгляд, это может быть связано с многмомодовым режимом генерации, при условии, если размер пятна накачки больше поперечного сечения моды резонатора внутри активного элемента. Так как моды лазера имеют различное распределение интенсивности в поперечном сечении, то при модуляции добротности вклад каждой моды в импульс генерации будет различным, в том числе и за счёт разной инверсии населённости каждой

моды от импульса к импульсу. О многомодовом характере излучения лазерной генерации и офакте того, что с ростом падающей мощности излучения накачки качество пучка лазерной генерации ухудшается, сведетельствуют изображения профиля пучка генерации лазера на кристалле ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол.%Ho₂O₃, полученные с использованием Ругосат IIIHR (рисунок 4.19).



Рисунок 4.19 – Профиль пучка лазера накристалле ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол.%Ho₂O₃: a) P_{нак.}=3.5 BT; б) P_{нак.}=7 BT

При проведении генерационных экспериментов с активными элементами первой серии при осуществлении фокусировки излучения накачки в различные участки торца активного элемента были выявлены области, для которых наблюдалась стабильная работа импульсного лазера при указанной выше частоте повторения импульсов 1 кГц в интервале от порогового до максимального значений мощности лазера накачки. В то же время, на торцах активных элементов имелись области, для которых при повышении мощности излучения накачки и, соответственно, плотности мощности лазерной генерации возникали «прогары». Изображения характерных «прогаров», полученные с использованием оптического микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss Axio Imager Z2 Vario показаны на рисунке 4.20.



Рисунок 4.20 – Изображения «прогаров» на торце активного элемента после генерационного эксперимента, полученные с использованием оптического микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss Axio Imager Z2 Vario

Следует заметить, что данные «прогары» возникали только на поверхности торцов, в объеме активных элементов повреждения не были обнаружены. Проведя статистический анализ результатов, проведённых генерационных экспериментов, был сделан вывод, что прогары на торцах активных элементов возникают при достижении значений плотности мощности непрерывной двухмикронной лазерной генерации на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃, равной 61 кВт/см².

С целью выявления влияния условий выращивания кристаллов и качества обработки торцов активных элементов на возникновение «прогаров», была проведена вторая серия генерационных экспериментов. В этой серии использовались активные элементы 15, 16, 19. Согласно таблице 4.2, данные

активные элементы были вырезаны из кристалла состава ZrO_2 -13.4мол.% Y_2O_3 -0.6мол.% Ho_2O_3 . При этом активный элемент 15 был вырезан из кристалла, выращенного со скоростью 4 мм/ч, который после роста перед XMП подвергался отжигу в вакууме в течение 1 ч при T=2000 °C. Активные элементы 16, 20 были вырезаны из кристалла, выращенного со скоростью 10 мм/ч. Активный элемент 5 вырезан из кристалла, который также подвергался отжигу в вакууме в течение 1 ч. при T=2000 °C. Активные элементы 1 ч. при T=2000 °C. Активный элемент 5 вырезан из кристалла, который также подвергался отжигу в вакууме в течение 1 ч. при T=2000 °C. Активный элемент 6 вырезан из кристалла после термообработки в вакууме, затем после AM обработки снова подвергался отжигу и перед XMП еще раз подвергался AM. Значения времени XMП для активных элементов 15, 16, 20 составили 10, 20, 30 мин, соответственно. Изображение снимков торцов представлено на рисунке 4.21.













№20

Рисунок 4.21 – Изображения торцов активных элементов 15, 16, 20, полученных с использованием сканирующего интерференционного микроскопа белого света NewView 5022. (15 – ХМП 10 мин.), 16 – (ХМП 20 мин.), 20 – (ХМП 30 мин.)

Как видно из рисунка 4.21 увеличение времени ХМП приводит к скруглению торцов от центра к краям, что нарушает плоскопараллельность торцов активных элементов.

Генерационные эксперименты проводились с использованием оптической схемы, показанной на рисунке 4.14. Параметры резонатора, размер пятна перетяжки были аналогичны реализованным в первой серии генерационных экспериментов. Максимальная мощность лазера накачки в данных экспериментах составила 5.1 Вт.

Зависимости значений средней и пиковой выходной мощности импульсной лазерной генерации от мощности излучения накачки для активных элементов 15, 16, 20, а также зависимость длительности импульса лазерной генерации от мощности накачки при частоте следования импульсов 1кГц приведены на рисунке 4.22 а), б), в).



Рисунок 4.22 – Зависимости средней (а), пиковой (б) выходной мощности импульсной лазерной генерации на переходе ⁵I₇→⁵I₈ ионов Ho³⁺, (в) длительности импульса лазерной генерации от мощности падающего излучения накачки для активных элементов 15, 16, 20. Частота следования импульсов 1 кГц

Из рисунка 4.22 видно, что в данной серии экспериментов лучшие энергетические характеристики и наименьшая длительность импульса была получена для активного элемента 15, вырезанного из кристалла ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол.%Ho₂O₃, выращенного со скоростью 4 мм/ч, торцы которого подвергались XMП в течение 10 мин. Осциллограмма импульса

106

наименьшей длительности и типичный цуг импульсов при частоте их следования 1 кГц для активного элемента 15 показаны на рисунка 4.23.



Рисунок 4.23 – Осциллограмма импульса наименьшей длительности и типичный цуг импульсов при частоте их следования 1 кГц для активного элемента 15

Однако, как и в случае первой серии экспериментов на торцах всех четырех активных элементов имелись области, в которых при увеличении мощности излучения накачки и плотности мощности лазерной генерации возникали «прогары».

Для активного элемента 15, характеризующегося лучшими энергетическими характеристиками, и меньшей длительностью импульса был проведен дополнительный эксперимент. В этом эксперименте была реализована оптическая схема (2) рисунок 4.24.



Рисунок 4.24 – Оптическая схема (2) двухмикронного лазера на кристаллах ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол.%Ho₂O₃

В данной схеме с целью минимизации излучения накачки, падающего на задний торец активного элемента, в резонаторе устанавливалось дополнительное плоское 45-градусное дихроичное зеркало, обеспечивающее 98% пропускание на длине волны накачки и 100% отражение на длине волны генерации. Длина резонатора в данном случае составила 92 мм.

При реализации оптической схемы (2) лазера также не удалось исключить «прогары» на торце активного элемента, а длительность импульса лазерной генерации при частоте их повторения 1 кГц и мощности излучения накачки 4.5 Вт оказалось выше аналогичной величины в первой схеме (46 нс) и составила 85 нс. Повреждения торцов активных элементов возникали при значении плотности пиковой мощности равной 196 МВт/см² импульсной лазерной генерации в режиме модуляции добротности.

Таким образом был сделан вывод о том, что существенное влияние на возникновение «прогаров» оказывает именно излучение лазерной генерации. Для
его проверки был проведён следующий дополнительный эксперимент. В данном эксперименте на торец активного элемента из кристалла ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол.%Ho₂O₃ воздействовало сфокусированное излучение генерации твердотельного лазера на кристалле ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол.%Ho₂O₃ с длинной волны 2130 нм. Оптическая схема этого эксперимента показана на рисунке 4.25.



Рисунок 4.25 – Оптическая схема дополнительного эксперимента

Излучение лазера на кристалле ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол.%Ho₂O₃ было сфокусировано при помощи линзы L3 с фокусным расстоянием f=50 мм непосредственно на торец активного элемента, вырезанного из того же кристалла. Диаметр фокального пятна лазера составил 50 мкм, максимальна выходная мощность непрерывного лазера а кристалле ZrO₂-13.4мол.%Y₂O₃-0.6мол.%Ho₂O₃ составила 2.5 Вт. Характерных «прогаров» на торцах активных элементов при проведении эксперимента обнаружено не было. Таким образом было подтверждено, что «прогары» на торцах активных элементов из кристаллов ZrO₂-

Y₂O₃-%Ho₂O₃ возникают при соответствующих значениях плотности мощности излучения лазерной генерации только в резонаторе лазера.

Основываясь на результатах, полученных при проведении генерационных экспериментов, а также результатах исследования спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-%Ho₂O₃, нами предложен следующий механизм, объясняющий возникновение «прогаров» на торцах активных элементов. В результате суперпозиции излучения лазерной генерации, вышедшего из активного элемента с излучением лазерной генерации отражённым от выходного зеркала резонатора на торце активного элемента возникает электромагнитная волна с высокой интенсивностью. Взаимодействие данной волны с электронами в зоне проводимости приводит к локальному нагреву до высоких температур в результате чего на торце активного элемента образуются «прогары». Появление электронов в зоне проводимости обусловлено как процессами нелинейного взаимодействия ионов Ho³⁺ между собой, так и с электронами, расположенными на энергетических уровнях дефектов, связанных с кислородными вакансиями (рисунок 4.26).



Рисунок 4.26 – Схема процессов безизлучательного переноса энергии между ионами Ho³⁺ и дефектами структуры, обусловленными кислородными вакансиями в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃

О наличии нелинейного взаимодействия (апконверсионных процессов) ионов Но³⁺ сообщалось в параграфе 2 главы 3 настоящей работы. В параграфе 3 3 спектрально-люминесцентными главы методами с использованием синхротронного излучения выявлены дефекты, связанные с кислородными вакансиями V¹⁺ и V²⁺. Однако на торце активного элемента, являющегося границей раздела сред, нельзя исключать и наличие других дефектов, а именно V⁰, V¹⁻, V²⁻, которые характеризуются энергетическими уровнями в запрещенной зоне (рисунок 3.6-3.8). Взаимодействие этих дефектов как с ионами Но³⁺, так и между собой , возникающие при воздействии излучения накачки с высокой плотностью мощности будет являться дополнительным источником появления электронов в зоне проводимости.

Таким образом, в настоящей работе показано, что особенности структуры кристаллов на основе диоксида циркония, а именно наличие в них кислородных вакансий, приводит к снижению их лучевой прочности и ограничивает их использование в качестве активных сред лазеров с высокой плотностью мощности.

4.4 Характеристики импульсной лазерной генрации на переходе ⁵I₇→⁵I₈ ионов Но³⁺ на кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ при накачке импульсным LiYF₄:Tm лазером

Основываясь на результатах параграфов 1 и 2 настоящей главы, для проведения генерационных экспериментов по плучению импульсной генерации на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ при накачке на уровень ${}^{5}I_{7}$ ионов Ho³⁺ импульсным LiYF4:Tm лазером были выбраны активные элементы, вырезанные из кристалла ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ выращенного со скоростью 3 мм/ч и прошедшего после роста термообработку в вакууме (T = 2000°C, t = 2 ч). Активные элементы были вырезаны в виде прямоугольных параллелепипедов размерами 3x3x18 мм. Торцы данных активных элементов подвергались только МП и не имели диэлектрического напыления.

Оптическая схема импульсного лазера на кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ представлена на рисунке 4.27.



Рисунок 4.27 – Оптическая схема лазера на кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ при накачке импульсным лазером LiYF₄:Tm

Оптическая накачка активного элемента, вырезанного из кристалла ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃, осуществлялась импульсным лазером на кристалле LiYF₄:Tm. Импульсный режим работы лазера LiYF₄:Tm обеспечивался за счёт импульсной накачки высокомощными лазерными диодными линейками. Длина волны излучения лазера накачки на кристалле LiYF₄:Tm составляла λ=1910 нм. Длительность импульсов лазера накачки при проведении генерационного эксперимента варьировалась и составляла 2 мс, 4 мс, 6 мс, 8 мс. Частота повторения импульсов выбиралась равной 10 Гц.

Время жизни уровня ⁵I₇ ионов Ho³⁺ приведено в параграфе 1 главы 3 и составило 14.7 мс. При проведении генерационных экспериментов представлялось интересным получить энергетические характеристики импульсной генерации с длительностями импульса накачки меньшими и соизмеримыми со значением времени жизни. Максимальная длительность лазера накачки составляла 8 мс. Данное значение выбиралось из соображений предотвращения разрушения активного элемента LiYF₄:Tm. Другие длительности импульсов LiYF₄:Tm лазера накачки для проведения генерационных экспериментов на кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ выбирались равными 2мс, 4мс и 6мс.

Так как торцы активного элемента из кристалла ZrO_2 -13.6мол.% Y_2O_3 -0.4мол.% Ho_2O_3 не были просветлены, поэтому для предотвращения попадания отражённого излучения обратно в лазер накачки в ходе эксперимента активный элемент наклонялся на небольшой угол относительно направления излучения накачки, Для эффективного теплоотвода активный элемент заворачивался в индиевую фольгу и помещался в медную оправку, температура которой в процессе проведения эксперимента поддерживалась на уровне T=13° C.

Излучение импульсного LiYF4:Tm лазера накачки фокусировалось в кристалл ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ с помощью линзы с фокусным расстоянием f=300 мм. Диаметр перетяжки в кристалле ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ при этом составил d=0.6 мм.

Резонатор лазера был образован плоским входным и сферическим выходным зеркалами. Входное плоское зеркало имело высокий коэффициент пропускания на длине волны накачки HT=98% (λ =1910 нм) и высокий коэффициент отражения на длине волны генерации HR=99,9% (λ =2107 нм). В качестве выходного использовалось сферическое зеркало с радиусом кривизны r=300 мм. Пропускание выходного зеркала (T) на длине волны генерации составило T=10% (λ =2107 нм), коэффициент отражения (R) на длине волны накачки составил R=90% (λ =1910 нм),

что обеспечивало в эксперименте двойной проход излучения накачки через активный элемент из кристалла ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃.

При измерении характеристик лазера на кристалле ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ использовалось дихроичное зеркало с пропусканием Т (λ=2107 нм)=98% и отражением R (λ=1910 нм)=99.9% для «отсечки» излучения лазера накачки.

При проведении генерационных экспериментов была получена импульсная генерация на кристалле ZrO_2 -13.6мол.% Y_2O_3 -0.4мол.% Ho_2O_3 при накачке LiYF₄:Tm лазером с длительностями импульсов 2, 4, 6, 8 мс и частотой их повторения 10 Гц. Длина волны генерации составила 2107 нм, ширина спектра по полувысоте равнялась $\Delta\lambda$ =10 нм (рисунок 4.28).



Рисунок 4.28 – Спектр генерации импульсного лазера на кристалле ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃

На рисунке 4.29 а), б) представлены импульсы генерации лазера ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ и лазера накачки LiYF₄:Tm, зарегистрированные с помощью датчиков SIP-100-250М-ТО39-NG производства фирмы Vigo System. Из рис. 4 видно, что излучение лазеров имеет характерную пичковую структуру.



Рисунок 4.29 – Импульсы генерации лазера на кристалле ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ и лазера накачки на кристалле LiYF₄: Tm длительностью 2 мс (а), 8 мс (б). Частота следования импульсов 10 Гц

Измерение энергии импульсной лазерной генерации лазера на кристалле ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ и LiYF₄:Tm лазера накачки осуществлялось с помощью пироэлектрического датчика PE50BB-DIF-C производства фирмы Ophir.

Зависимость энергии генерации ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ лазера от энергии импульсного лазера накачки на кристалле LiYF₄:Tm с длительностью импульсов 8 мс и 2мс, показаны на рисунке 4.30.



Рисунок 4.30 – Зависимость энергии генерации лазера на кристалле ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ от энергии импульсного LiYF₄:Tm лазера накачки, длительность импульсов генерации 2 мс (а) и 8 мс (б), частота следования 10 Гц

Эффективность преобразования излучения накачки, падающей на кристалл, в излучение импульсов лазерной генерации при их длительностях 8 мс и частоте следования 10 Гц составила $\eta_{\text{опт.}}=25\%$. При этом дифференциальный кпд генерации составил $\eta_{\pi u d}$ =28%. Аналогичные значения при длительностях импульса 2 мс и той же частоте следования составили 16% и 22%. В генерационных экспериментах с значениями длительности импульсов накачки и генерации, равными 4 и 6 мс, дифференциальный КПД генерации составил 24% и 25% соответственно. Увеличение эффективности преобразования излучения накачки LiYF₄:Tm лазера в энергию ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃ лазера при увеличении длительности импульса накачки, на наш взгляд, обусловлено следующим. Во-первых, существует задержка начала импульса генерации относительно импульса накачки, за которую происходит формирование пороговой инверсии населённостей в активной среде. Во-вторых, средняя мощность в импульсе генерации выходит на свое максимальное значение через определённый промежуток времени, зависящий от скорости накачки и времени жизни ионов Но³⁺ на верхнем лазерном уровне. Таким образом, вклад части импульса генерации с меньшей средней мощностью в

116

общую энергию импульса лазерного излучения оказывается большим для коротких импульсов, что и приводит к наблюдаемой зависимости. Стоит отметить, что в представленных рассуждениях мы не рассматривали влияние термолинзы, которая при использованных параметрах лазера накачки не является определяющей.

Стоит отметить, что для исследованных диапазонов длительности и энергии импульсов накачки, а также выбранной частоте следования импульсов, представленные зависимости имели линейный характер, что свидетельствует о возможности увеличения как энергии, так и частоты импульсов генерации при увеличении соответствующих параметров лазера накачки.

При значении энергия накачки равной E_н=1.11 Дж, длительности импульса t=8 мс и частоте повторения импульсов 10 Гц энергия генерации составила 0.26 Дж. При длительности импульса лазерной генерации 2 мс и той же частоте их следования энергия лазерной генерация составила 0.05 Дж при энергии накачки равной 0.28 Дж.

В настоящей диссертационной работе получили следующие основные результаты и выводы:

1. Исследовано влияние технологических условий выращивания и последующей термообработки кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$ на параметры двухмикронной лазерной генерации на переходе ${}^{5}I_7 \rightarrow {}^{5}I_8$ при резонансной накачке на уровень ${}^{5}I_7$ ионов Ho³⁺ в этих кристаллах. Показано, что снижение скорости роста от 10 мм/ч до 3 мм/ч, приводящее к повышению оптической однородности кристаллов, и последующая термообработка кристаллов в вакууме при T=2000 °C, t=2 ч приводит к уменьшению пороговой мощности накачки на уровень ${}^{5}I_7$ и увеличению КПД лазерной генерации на переходе ${}^{5}I_7 \rightarrow {}^{5}I_8$ ионов Ho³⁺ в этих кристаллах.

2. При возбуждении кристаллов ZrO_2 -13.4мол.% Y_2O_3 -0.6мол.% Ho_2O_3 синхротронным излучением с $E_{воз6}$ =5.4 эВ зарегистрирована широкополосная люминесценция с максимумом в области 478 нм, обусловлена суперпозицией переходов с энергетических уровней дефектов, связанных с кислородными вакансиями V^{2+} и V^{1+} .

3. Для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ с различным содержанием Y₂O₃ и Ho₂O₃, выращенных при различных технологических условиях, впервые получена лазерная генерация на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ ионов Ho³⁺ в режиме модулированной добротности. Максимальная пиковая мощность в режиме модулированной добротности равная 10 кВт при длительности импульса 46 нс и частоте повторения 1 кГц была получена на кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃, выращенных со скоростью 4 мм/ч с последующей термообработкой в вакууме при T=2000 °C в течение 1 часа. Длина волны лазерной генерации составила 2120 нм.

4. При резонансной накачке на уровень ⁵I₇ ионов Ho³⁺ импульсным лазером на кристалле LiYF₄:Tm на кристаллах ZrO₂-13.6мол.%Y₂O₃-0.4мол.%Ho₂O₃,

выращенных со скоростью 3 мм/ч и прошедших последующую термообработку в вакууме (T = 2000°C, t = 2 ч) получена лазерная генерация на переходе ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ с λ_{reH} =2107 нм и длительностями импульсов 2, 4, 6, 8 мс при частоте следования импульсов 10 Гц. Максимальная энергия генерации импульсов с длительностью 8 мс и частотой их следования 10 Гц составила 0.26 Дж при значении энергия накачки равной E_{H} =1.11 Дж. Эффективность преобразования излучения накачки, падающей на кристалл, в излучение генерации и дифференциальный КПД генерации при длительностях импульсов 8 мс и частоте их повторения 10 Гц составил 28%.

5. При проведении экспериментов по получению импульсной лазерной генерации в режиме модулированной добротности на кристаллах ZrO_2 - Y_2O_3 -Ho₂O₃ при достижении плотности пиковой мощности 196 MBt/cm² при длительности импульса 46 нс и частоте повторения 1 кГц наблюдалось повреждение торцов активных элементов, подвергнутых различным способам обработки, включая химико-механическую. Причина данного повреждения связана с наличием кислородных вакансий в твёрдых растворах на основе диоксида циркония, возникающих из-за гетеровалентного замещения ионов Zr^{4+} ионами Y^{3+} .

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Aleksandrov V.I., Osiko V.V., Prokhorov A.M., Tatarintsev V.M. Synthesis and crystal growth of refractory materials by RF melting in a cold container // Curr. Top. Mater. Sci., Amsterdam. – 1978. – V. 1. – P. 421–480.

2. Кузьминов Ю.С., Осико В.В. Фианиты. Основы технологии, свойства, применение. – М.: Наука. – 2001. – 280 с.

3. Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. – М.: Наука. – 2004. – 369 с.

4. Lomonova E.E., Osiko V.V. Growth of Zirconia Crystal by Skull-Mellting Technique. // In Crystal Growth Technology. England. – 2004. – P.461–486.

5. Kuz'minov Yu.S., Lomonova E.E., Osiko V.V. Cubic zirconia and skull melting.
– Cambridge International Science Publishing Ltd., UK. – 2008. – 346 P.

6. Osiko V.V., Borik M.A., Lomonova E.E. Synthesis of refractory materials by skull melting. Springer handbook of crystal growth // Springer Handbook of Crystal Growth: Chapter 14. – 2010. – P. 433–477.

7. Александров В.И., Воронько Ю.К., Михалевич В.Г., Осико В.В., Прохоров А.М., Татаринцев В.М., Удовенчик В.Т., Шипуло Г.П.. Спектроскопические свойства и генерация Nd³⁺ в кристаллах ZrO₂ и HfO₂. // Доклады Академии наук СССР. – 1971. – Т. 199, № 6. – С. 1282–1283.

 Александров В.И., Мурина Т.М., Жеков В.К., Татаринцев В.М.. Индуцированное излучение Tm³⁺, Ho³⁺ в кристаллах двуокиси циркония. // Краткие сообщения по физике. ФИАН. – 1973. – № 2. – С. 17–22.

9. Александров В.И., Вишнякова М.А., Войцицкий В.П., Ломонова Е.Е., Ногинов М.А., Осико В.В., Смирнов В.А., Умысков А.Ф., Щербаков И.А. Лазер трехмикронного диапазона на ZrO₂-Y₂O₃:Er³⁺. // Квантовая электроника. – 1989. – Т. 16, № 12. – С. 2421–2423.

10. Попов П.А., Соломенник В.Д., Ломонова Е.Е., Борик М.А., Мызина В.А. Теплопроводность монокристаллических твердых растворов ZrO₂-Y₂O₃ в

интервале температур 50-300К. // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 3. – С. 615–618.

11. Borik M.A., Lomonova E.E., Lyapin A.A., Kulebyakin A.V., Ryabochkina
P.A., Ushakov S.N., Chabushkin A.N. Lasing characteristics of ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃
crystal. // Quantum Electronics. – 2013 – V. 43, № 9, P. 838 – 840.

12. Artemov S.A., Chabushkin A.N., Lyapin A.A., Ryabochkina P.A., Antipov O.L., Lomonova E.E. CW and Q-switched 2 μ m solid-state laser on ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ crystals pumped by a Tm fiber laser. // Laser Physics – 2018 – V. 28, No. 3. – 035803.

13. Ryabochkina P.A., Chabushkin A.N., Lyapin A.A., Lomonova E.E., Zakharov N.G., Vorontsov K.V. Tunable 2 μm ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ solid-state laser. // Laser Physics Letters – 2017 – V. 14, № 5. – 055807.

14. Scott H.G. Phase relationships in the Yttria-rich Part of the Yttria - Zirconia System // Journal of Material Science. – 1977. – V. 12, № 2. – P. 311–316.

15. Molina-Reyes J., Tiznado H., Soto G., Vargas-Bautista M., Dominguez D., Murillo E., Sweeney D., Read J. Physical and electrical characterization of yttriumstabilized zirconia (YSZ) thin films deposited by sputtering and atomic-layer deposition. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – V. 29, № 3. – P. 15349-15357.

16. Navrotsky A. Thermochemical insights into refractory ceramic materials based on oxides with large tetravalent cations. // Journal of Materials Chemistry. – 2005. – Iss. 19, № 15. – P. 1883–1890.

17. Islamov D.R, Gritsenko V.A., Perevalov T.V., Yelisseyev A.P., Pustovarov V.A., Korolkov I.V., Lomonova E.E. Oxygen vacancies in zirconium oxide as the blue luminescence centres and traps responsible for charge transport: Part I – Crystals. // Materialia. – 2021. - V. 15. - 100979.

18. Александров В.И., Батыгов С.Х., Ивановская В.М. и др. Распределение иттрия и неоднородностей в кубических монокристаллах твердых растворов системы ZrO₂-Y₂O₃. // Известия АН СССР: Неорганические Материалы. – 1980. Т. 16, № 1. – С. 99–104.

19. Hiroshi V. Resistivity Striations in Germanium Single Crystals // Journal of physical society of Japan. – 1966. – V. 16, № 1. – P. 61–66.

20. Петров Д.А. О реальном распределении примесей в кристаллах, получаемых методом вытягивания из расплава, и возможностях развития этого метода. / Журнал физической химии. – 1956. – Т. 30, № 1. – С. 50–55.

21. Милевский Л.С. Пульсации в скорости роста кристалла и их влияние на структуру и свойства материала, полученные методом Чохральского// Кристаллография. – 1961. – Т. 6, № 2. – С. 249–255.

22. Воронков В.В. Неустойчивость кристаллизации при больших тепловых потоках / Физика твердого тела. – 1965. – Т. 7, № 3. – С. 899–902.

23. Tiller W.A. The Art and Science of Growing Crystals. // John Wiley and Sons, Inc. – New York. – 1963. – 493 P.

24. Ломонова Е.Е. Получение и исследование монокристаллов твердых растворов на основе ZrO и HfO. // Автореферат диссертации кандидата технических наук. – ФИАН. Москва. – 1980. – 206 с.

25. Киргинцев А.Н., Исаенко Л.И., Исаенко В.А. Распределение примесей при направленной кристаллизации. // Новосибирск: Наука. – 1977. – С. 168–200.

26. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Проблемы современной кристаллографии. // М.: Наука. – 1975. – С. 79.

27. Флеминге М. Процесы затвердевания. // – М.:Мир. – 1977. – 423 С.

28. Келер Э.К., Андреева А.Б. Влияние окиси железа на спекание циркониевых масс и процесс стабилизации двуокиси циркония. // Огнеупоры. – 1962. – №4. – С. 184–192.

29. Каллига Г.П., Люцарева Л.А. Влияние примесей на свойства ZrO₂ стабилизированной окисью кальция и окисью магния. // Огнеупоры. – 1964. №9. – С. 412–417

30. Каллига Г.П. Литье циркониевых огнеупорных изделий. // Каллига Г.П.
 М.: Металлургия. – 1964 – 67 с.

31. Александров В.И., Батыгов С.Х., Калабухова В.Ф., Лаврищев С.В., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Осико В.В., Татаринцев В.М. Влияние SiO₂ на рост и

совершенство монокристаллов стабилизированного ZrO₂. // Известия АН СССР. Серия: Неорганические материалы. – 1980. – Т. 16, №10. – С.1800–1804.

32. Александров В.И., Калабухова В.Ф., Ломонова Е.Е. и др. // Известия АН СССР. Серия: Неорганические материалы. – 1971. – Т. 13, №2. С. 2192.

33. Александров В.И., Абрамов Н.А., Вишнякова М.А., Калабухова В.Ф., Ломонова Е.Е., Мифтяхетдинова Н.Р., Осико В.В. Высокотемпературное диспропорционирование фианитов. // Известия АН СССР. Серия: Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19, № 1. – С. 99.

34. Александров В.И., Осико В.В., Прохоров А.М., Татаринцев В.М. Новый метод получения тугоплавких монокристаллов и плавленых керамических материалов. // Вестник АН СССР. – 1973. – Т. 12. – С. 29.

35. Тихонов П.А., Кузнецов А.К., Келер Э.К., Красильников М.Д. Электролитическое и высокотемпературное восстановления твердых растворов на основе ZrO₂. // Журнал физической химии. – 1979. Т. 48, №3. – С. 643.

36. Красиков Л.А., Швайко-Швайковский В.Е., Попов В.П. Изменение плотности кубической ZrO₂ под влиянием анионных вакансий// Физика твёрдого тела. – 1976. – Т. 18, № 12. – С. 3704.

37. Красиков Л.А., Швайко-Швайковский В.Е. Определение относительной плотности окислов при изменении их стехиометрического состава. // Заводская лаборатория. – 1980. – Т. 46, № 3. – С. 242.

38. Кузнецов А.К., Тихонов П.А., Келер Э.К. Электронное строение и физические свойства твердого тела. Ч. 2. // Киев: Наук. Думка. – 1972. – С. 31–36.

39. Arashi, H. Absorption spectrum of Er³⁺ ions in cubic zirconia. // Physica Status
Solidi A. – 1972. – V. 10, № 1. – P. 107–112.

40. Dexpert-Ghys J., Faucher M., Caro P. Selective spectroscopy and structural analysis of yttria-doped zirconia. // Journal of Solid State Chemistry. – 1984. – V. 54. – P. 179–192.

41. Merino R.I., Orera V.M., Cases R., Chamarro M.A. Spectroscopic characterization of Er^{3+} in stabilized zirconia single crystals. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1991. – V. 3. – P. 8491–8502.

42. Шукшин В.Е. Спектроскопия и индуцированное излучение разупорядоченных кристаллов, активированных ионами Yb³⁺: автореф. дис. канд. ф.-м. наук // В. Е. Шукшин; РАН, Институт общей физики им. А. М. Прохорова. – Москва. – 2004. – 23 с.

43. Воронько Ю.К., Ломонова Е.Е., Вишнякова М.А. Спектроскопия ионов Yb3+ в кристаллах кубического ZrO₂:Yb³⁺, стабилизированного иттрием // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40. №5. – С. 585–592.

44. Воронько Ю.К., Ломонова Е.Е., Попов А.Н. Спектроскопия и строение активаторных центров Nd³⁺ в кубическом стабилизированном ZrO₂ // Неорганические материалы. – 2005. – T.41., №8. – С. 955–959.

45. Borik M.A., Lomonova E.E., Malov A.V., Kulebyakin A.V., Ryabochkina P.A., Ushakov S.N., Uslamina M.A., Chabushkin A.N. Spectral, luminescent, and lasing properties of $ZrO_2 - Y_2O_3 - Tm_2O_3$ crystals // Quantum Electronics. – 2012. - V. 42, No 7. – P. 580–582.

46. 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 Tm³⁺. // Оптика и спектроскопия. – 2012. – Т. 112, №4. – С. 647–654.

47. Ryabochkina P.A., Sidorova N.V., Ushakov S.N., Lomonova E.E. Spectroscopic properties of erbium-doped yttria-stabilised zirconia crystals // Quantum Electronics. -2014. - V.44, No 2. - P.135-137.

48. Александров В.И., Воронько Ю.К., Михалевич В.Г., Осико В.В., Прохоров А.М., Татаринцев В.М., Удовенчик В.Т., Шипуло Г.П.. Спектроскопические свойства и генерация Nd³⁺ в кристаллах ZrO₂ и HfO₂. // Доклады АН СССР. – 1971. – Т. 199, № 6. – С. 1282–1283.

49. Александров В.И., Мурина Т.М., Жеков В.К., Татаринцев В.М.. Индуцированное излучение Tm³⁺, Ho³⁺ в кристаллах двуокиси циркония. // Краткие сообщения по физике. ФИАН. – 1973. – № 2. – С. 17–22.

50. Johnson L.F., Geusic J.E., Van-Uitert L. Efficient, highpower coherent emission from Ho³⁺ ions in yttrium aluminum garnet, assisted by energy transfer. // Applied Physics Letters. – 1966. – V. 8, No 8. – P. 200–202.

51. Weber M.J., Bass M., Comperchio E., Riseberg L.A. Ho³⁺ laser action in YAlO₃ at 2.119 μ. // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1971. – V. 7, № 10. – P. 497–498.

52. Александров В.И., Вишнякова М.А., Войцицкий В.П., Ломонова Е.Е., Ногинов М.А., Осико В.В., Смирнов В.А., Умысков А.Ф., Щербаков И.А. Лазер трехмикронного диапазона на ZrO₂-Y₂O₃:Er³⁺. // Квантовая электроника. – 1989. – Т. 16, №12. – С. 2421–2423.

53. Шукшин В.Е. Спектроскопические и генерационные свойства разупорядоченных кристаллов, активированных ионами Yb³⁺. // Труды ИОФРАН.
 2008. – Т. 64. – С. 3–48.

54. 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.

55. Borik M.A., Lomonova E.E., Malov A.V., Kulebyakin A.V., Ryabochkina P.A., Ushakov S.N., Uslamina M.A., Chabushkin A.N. Spectral, luminescent, and lasing properties of ZrO_2 - Y_2O_3 - Tm_2O_3 crystals. // Quantum Electronics. – 2012. – V. 42, No 7. – P. 580–582.

56. Ryabochkina P.A., Sidorova N.V., Chabushkin A.N., Lomonova E.E. Lasing at the ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ transition of Er^{3+} ions in ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3 crystals under resonant diode pumping into the ${}^{4}I_{13/2}$ level. // Quantum Electronics. – 2016. – V. 46, No 5, – P.451 – 452.

57. Кулебякин А.В. Синтез, структура и свойства кристаллов ZrO2, частично стабилизированных Y2O3. // Диссертация кандидата технических наук. – Москва. – 2009. – 170 с.

58. Гольдштейн Р.В., Осипенко Н.М. Химико-механическое полирование.
Часть 1. Основные закономерности: обзор // Вестник ПНИПУ. Механика. – 2011. – №3. – С. 26-28.

59. Yasseen A.A., Mourlas N.J., Mehregany M. Chemical-mechanical polishing for polysilicon surface micromachining. // Journal of Electrochemical Society. 1997. – V. 144, No 1. - P. 237-242.

60. Worthington E. New CMP arhitecture address key process issues. // Solid State Technology. – 1996. – № 1. – P. 61–62.

61. Zantye P.B., Kumar A., Sikder A.K. Chemical mechanical planarization for microelectronics applications. // Material Sci. and Engineering. – 2004. – V. 45. – P. 89–220.

62. Jairath R. [and all] Chemical-mechanical polishing: process manufacturability.
// Solid State Technology. – 1994. – № 7. – P. 71–75.

63. Tseng W.-T. Polishing and material characteristics of plasmaenhanced chemically vapor deposited fluorinated oxide thin film. // Journal of Electrochemical Society. – 1997. – V. 144, № 3. – P. 1100–1106.

64. Bhushan M., Rouse R., Lukens J.E. Chemical-mechanical polishing in semidirect contact mode. // Journal of Electrochemical Society. – 1995. – V. 142, №. 11. – P. 3845–3851.

65. Ali I., Roy S.R., Shin G. Chemical-mechanical polishing of interlayer dielectric: A review. Solid State Technology. – 1994. – V. 10. – P. 63–69.

66. Danz R., Gretscher P. C–DIC: a new microscopy method for rational study of phase structures in incident light arrangement. // Thin Solid Films. – 2004. – № 462. – P. 257–262.

67. Методики контрастирования при работе с микроскопом. Дифференциально-интерференционный контраст Номарского (DIC, ДИК). [Электронный peccypc]. доступа: https://dmicro.ru/articles/metodiki-Режим kontrastirovaniya/.

68. G. Nomarski. Interfe'rome'tre a' polarisation, French Patent 1.059.123, 1952.

69. Ляпин А.А. Спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов и керамики CaF₂:Tm, CaF₂:Ho и их применение в лазерной физике. Диссертация кандидата физико-математических наук. – Саранск. – 2014. – 142 с.

70. Больщиков Ф.А. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов натрий-лантан (гадолиний) молибдатов и вольфраматов, активированных ионами Tm³⁺: Диссертация кандидата физико-математических наук. – Саранск. – 2010. – 117 с.

71. Pankratov V., Kotlov A. Luminescence spectroscopy under synchrotron radiation: From SUPERLUMI to FINESTLUMI. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2020. – N_{\odot} 474. – P. 35–40.

72. McCumber D.E. Einstein Relations Connecting Broadband Emission and Absorption Spectra. // Phys. Review. – 1964. – V. 136. – P. 954–957.

73. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. - М. ГИТЛ – 1953. – 456 с.

74. Barnes N.P., Walsh B.M., Filer E.D. Ho:Ho upconversion: applications to Ho lasers // Journal of the Optical Society of America B. - 2003. – V. 20, Iss 6, P. 1212–1219.

75. Perevalov T.V., Islamov D.R.. Oxygen Polyvacancies as Conductive Filament in Zirconia: First Principle Simulation. // ECS Transactions. – 2017. – V. 80, № 1. – P. 357–362.

76. Foster A.S., Sulimov V.B., Gejo F.L., Shluger A.L., Nieminen R.M. Structure and electrical levels of point defects in monoclinic zirconia. / Physical Review B. – 2001.
– V. 64, Iss. 22. – 224108.

77. Hur J.-H., Park S., Chung U.I. First principles study of oxygen vacancy states in monoclinic ZrO₂: interpretation of conduction characteristics. / Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 112, Iss. 11. – 113719.

78. Arhammar C, Araujo C.M., Ahuja R. Energetics of Al doping and intrinsic defects in monoclinic and cubic zirconia: First-principles calculations. // Physical Review B. – 2009. – V. 80, Iss. 11. – 115208.

79. Shen P.J., Jiang S.P., Ong K.P., Ding W.Z., Mao P.-I., Lu X.G., Li C.H., Wu P. Intrinsic vacancies in cubic-zirconia bulk and surface. // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 506, Iss. 2. – P. 898–901.

80. French R.H., Glass S.J., Ohuchi F.S., Xu Y.-N., Ching W.Y. Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO₂. / Physical Review B. – 1994. – V. 49, Iss. 8. – P. 5133–5142.

81. Alexandrov V.I., Lomonova E.E., Vishnyakova M.A., Kalabuchova V.F.,
Panov V.A.. Growth of Zirconia Single Crystals by Direct Crystallization in a cold container. // Proceedings - Indian National Science Academy Part A, Physical Sciences.
- 1991. - V. 57, № 2. - P. 133–144.