

Керамика с разупорядоченной кристаллической структурой для активных элементов лазеров

В.В. Осипов, В.И. Соломонов, В.А. Шитов, Р.Н. Максимов,
К.Е. Лукьяшин, А.Н. Орлов*

Учреждение Российской академии наук Институт электрофизики Уральского отделения РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

Поступила в редакцию 12.10.2011 г.

Сообщается об оптических свойствах высокопрозрачных керамик для активных элементов твердотельных лазеров с широкой полосой усиления. Керамика синтезировалась из нанопорошков на основе оксида иттрия, в который для разупорядочения кристаллической структуры вводились изовалентные Lu^{3+} и Sc^{3+} и гетеровалентная Zr^{4+} добавки содержанием, сравнимым с содержанием иттрия. В качестве иона-активатора использовался Yb^{3+} содержанием 1 ат.% относительно трехвалентных катионов. Получено уширение полосы усиления иона Yb^{3+} на переходе ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ с нижнего на второй штарковские уровни (центр при $\lambda = 1075$ нм), достигающее 20–30 нм на полувысоте. Причем по уровню интенсивности ниже 0,25 эта полоса перекрывается с полосой люминесценции того же перехода, но на нижний штарковский уровень ${}^2F_{7/2}$, достигая общей ширины более 100 нм.

Ключевые слова: нанопорошок, керамика, разупорядоченная структура, люминесценция, ширина полосы усиления; nanopowders, ceramics, disordered structure, luminescence, emission bandwidth.

Известно [1], что генерация твердотельных лазеров, активная среда которых активирована редкоземельными ионами, осуществляется на оптических переходах между штарковскими компонентами электронных состояний этих ионов. В свою очередь, энергетическое положение штарковского уровня определяется кристаллическим полем в позиции иона-активатора. При разупорядочении кристаллической структуры матрицы в позициях отдельных ионов-активаторов кристаллическое поле становится неодинаковым. Это приводит к образованию в кристалле энергетической зоны штарковских уровней, а значит, и к уширению полосы усиления. Такие среды с разупорядоченной кристаллической структурой являются перспективными для генерации сверхкоротких лазерных импульсов. Причем наиболее подходящими для этой цели средами являются высокопрозрачные керамики, потому что температура их спекания значительно ниже температуры синтеза монокристаллов. Это позволяет синтезировать керамики на основе высокотемпературных оксидов.

Впервые разупорядочение кристаллической структуры в высокопрозрачных керамиках с целью уширения полосы усиления исследовалось в работе [2].

В ней сообщалось о синтезе высокопрозрачной керамики состава $\text{Y}_3\text{ScAl}_4\text{O}_{12}$, активированной ионами Nd^{3+} . Эта среда представляет собой иттрий-алюминиевый гранат, в котором один ион алюминия замещен ионом скандия. При этом была получена длительность импульса лазерного излучения 10 пс.

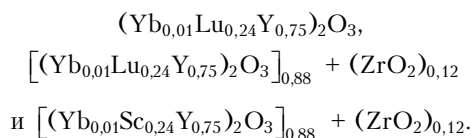
В [3] исследовалось влияние примесных ионов на уширение полосы усиления иона-активатора Nd^{3+} в высокопрозрачных керамиках на основе кубического Y_2O_3 . Для этой цели были синтезированы керамики трех составов, допированные ионами неодима: Y_2O_3 , $\text{Y}_2\text{O}_3 + 6$ мол.% ZrO_2 и $(\text{Sc}_{0,25}\text{Y}_{0,75})_2\text{O}_3 + 6$ мол.% ZrO_2 . Показано, что в этом ряду керамики ширина полосы усиления на переходе с нижнего штарковского компонента уровня ${}^4F_{3/2}$ на два нижних штарковских компонента уровня ${}^4I_{11/2}$ иона Nd^{3+} на полувысоте составляла соответственно 11, 17 и 19 нм. Причем в разупорядоченных керамиках (последние два состава) эта полоса на уровне 0,5 перекрывается с полосой перехода с верхнего штарковского компонента уровня ${}^4F_{3/2}$ на те же штарковские компоненты ${}^4I_{11/2}$. При этом ширина объединенной полосы на уровне 0,4 составляла 36 и 40 нм соответственно.

Для получения малых длительностей лазерных импульсов более перспективным является ион-активатор Yb^{3+} . На нем получены малые длительности импульсов излучения даже в керамиках с упорядоченной кристаллической структурой. Например, в [4] при использовании лазерной керамики $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ получена длительность 188 фс, а в [5] с керамикой

* Владимир Васильевич Осипов (osipov@ier.uran.ru); Владимир Иванович Соломонов (plasma@ier.uran.ru); Владислав Александрович Шитов (vlad@ier.uran.ru); Роман Николаевич Максимов (RomanMaksimov@el.ru); Константин Егорович Лукьяшин (kostya@ier.uran.ru); Альберт Николаевич Орлов (orlov@ier.uran.ru).

$\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3 - 70$ фс. В настоящей статье сообщается о результатах исследования высокопрозрачных керамик на основе оксида иттрия, в который для разупорядочения кристаллической структуры вводились изовалентные (Lu^{3+} и Sc^{3+}) и гетеровалентные (Zr^{4+}) примесные ионы. В качестве иона-активатора использовался ион Yb^{3+} , содержание которого составляло около 1 ат.% относительно содержания трехвалентных катионов.

Были получены и исследованы образцы прозрачной керамики следующего состава:



Они синтезировались из нанопорошков такого же химического состава, которые получались испарением твердой мишени излучением импульсно-периодического CO_2 -лазера в потоке воздуха. Мишень для испарения изготавливалась из коммерческих порошков оксидов, смешанных в соответствующей пропорции. Средний размер наночастиц составлял около 12 нм. Их кристаллическая структура представляла собой твердый раствор на основе моноклинного оксида иттрия. Для преобразования в кубическую фазу нанопорошки прокаливались на воздухе в течение 3 ч при температурах 715–1300 °С. Нанопорошки кубической фазы компактировались в диски диаметром 15 мм и толщиной 3–4 мм методом одноосного статического прессования. Давление прессования составляло 200 МПа, а плотность компактов при этом была до 0,5 от рентгеновской плотности.

Спекание компактов проводилось в вакуумной печи фирмы GERO с вольфрамовыми нагревателями в течение 10 ч при температуре 1950 °С. После спекания получалась керамика с плотноупакованными зернами, кристаллическая структура которых представляла собой твердые растворы на основе оксида иттрия кубической фазы (рис. 1).

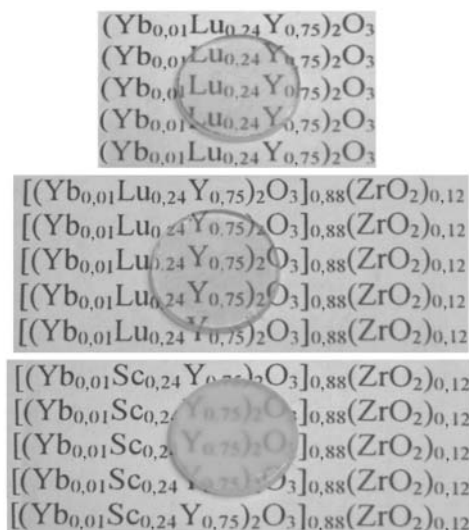


Рис. 1. Образцы керамик на фоне формул соответствующего химического состава

После полировки керамика исследовалась на оптическом микроскопе OLYMPUS BX51. Исследования показали, что средние размеры кристаллитов образцов керамики, не содержащей циркония, составляли 130 мкм, а в керамиках с добавками циркония и лютеция – 40 и с добавками циркония и скандия 50 мкм. Во всех образцах обнаружены сферические поры со средним размером 1–3 мкм, локализованные в основном на межкристаллитных границах. Их содержание в образцах керамики без циркония составляло 3–9 ppm и в образцах с добавками ZrO_2 и Lu_2O_3 27–29 ppm.

Спектры пропускания керамик (рис. 2) измерялись на спектрофотометре Shimadzu UV 1700. Самой прозрачной (~80%) в области полосы лазерного перехода иона Yb^{3+} ($\lambda = 1050$ – 1100 нм) оказалась керамика, разупорядоченная ионами лютеция и циркония.

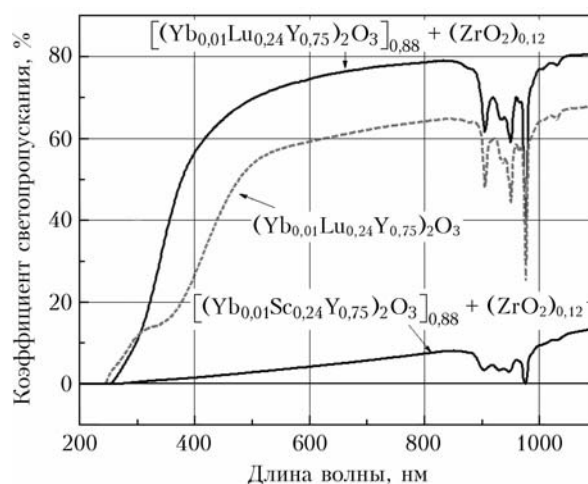
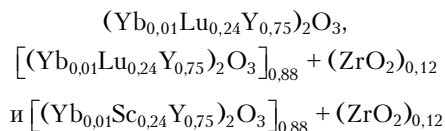


Рис. 2. Спектры пропускания керамик

Введение в $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ только изовалентного иона Lu^{3+} (Lu_2O_3) не вносит существенных изменений в спектр пропускания, но прозрачность керамики при прочих равных условиях снизилась приблизительно на 12%. Это снижение связано с добавкой циркония, так как в синтезированной нами ранее [3] разупорядоченной керамике такого же химического состава, но активированной неодимом, при добавке циркония также наблюдалось повышение прозрачности. При замене лютеция на скандий получилась керамика с самой низкой прозрачностью. Причины этого снижения пока не выяснены, но очевидно, что они связаны с недостаточным совершенством технологии синтеза керамики.

Во всех образцах керамики исследовалась фотолюминесценция на оптическом переходе $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} . Фотолюминесценция возбуждалась излучением лазерного диода типа АТС мощностью 3 Вт на длине волны 977,9 нм. Спектр фотолюминесценции в диапазоне 950–1150 нм регистрировался с помощью спектрального комплекса на основе монохроматора МДР-23. Кинетика фотолюминесценции регистрировалась фотодиодом ФД-24К и осциллографом Tektronix TDS520. Для этих исследований были отобраны образцы керамик



с коэффициентами светопропускания соответственно 74; 77,5 и 14%.

В спектре люминесценции всех образцов (рис. 3) наблюдаются две полосы.

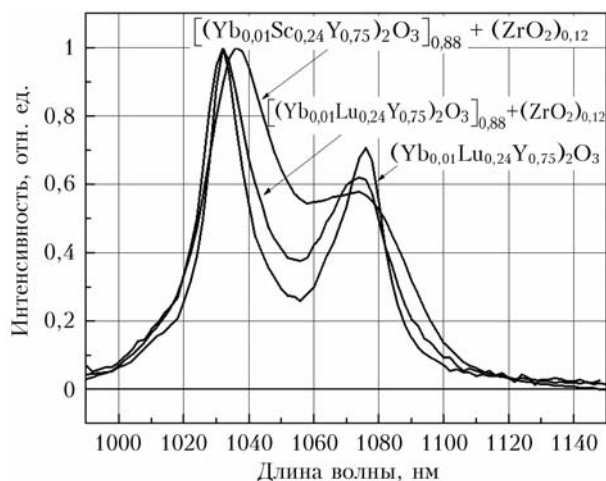


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции образцов керамики

Коротковолновая полоса с центром при $\lambda \approx 1032$ нм является результатом оптического перехода с нижнего штарковского подуровня ($m = 5/2$) состояния ${}^2F_{5/2}$ в основное состояние иона Yb^{3+} (нижний штарковский подуровень $m = 7/2$ состояния ${}^2F_{7/2}$). Длинноволновая полоса с максимумом при $\lambda = 1075$ нм – это полоса усиления, возникающая на переходе с того же нижнего штарковского подуровня $m = 5/2$ состояния ${}^2F_{5/2}$ на второй штарковский уровень $m = 5/2$ основного состояния.

Как видно, эти полосы в керамиках разного состава перекрываются на уровне интенсивности от 0,25 до 0,45 и образуют одну полосу, достигающую ширины 85–100 нм по уровню 0,1. На сегодняшний день эта ширина является рекордной. Полоса усиления с центром при $\lambda = 1075$ нм также уширяется до 20 и 30 нм по полувысоте в керамиках состава $(\text{Yb}_{0,01}\text{Lu}_{0,24}\text{Y}_{0,75})_2\text{O}_3$ и $[(\text{Yb}_{0,01}\text{Lu}_{0,24}\text{Y}_{0,75})_2\text{O}_3]_{0,88} + (\text{ZrO}_2)_{0,12}$ соответственно. Еще большее уширение дос-

тигается в керамике состава $[(\text{Yb}_{0,01}\text{Sc}_{0,24}\text{Y}_{0,75})_2\text{O}_3]_{0,88} + (\text{ZrO}_2)_{0,12}$, но эта керамика пока имеет низкую прозрачность.

Время жизни верхнего лазерного уровня ${}^2F_{5/2}$ иттербия измерялось по спаду фотолюминесценции полосы с центром при $\lambda = 1070$ нм. Для керамик всех исследованных составов оно, в пределах погрешности измерения 50 мкс, оказалось одинаковым и приблизительно равным 1,2 мс. Большое время жизни верхнего лазерного уровня позволяет надеяться на получение эффективной генерации.

Таким образом, разупорядочение кристаллической структуры зерен керамики путем замещения части катионов основного состава изовалентными и гетеровалентными примесями приводит к существенному уширению полосы усиления иона Yb^{3+} , в то же время эти добавки оказывают малое влияние на время жизни его верхнего лазерного уровня. Такая керамика может быть использована в качестве активной среды для генерации ультракоротких лазерных импульсов.

Наблюдаемое уширение полос обусловлено тем, что при введении изо- (Lu^{3+} и Sc^{3+}) и гетеровалентных Zr^{4+} добавок кристаллическое поле в позициях отдельных ионов-активаторов Yb^{3+} искажается случайным образом. Это приводит к несовпадению энергетического положения штарковских подуровней разных ионов-активаторов, что проявляется в эффективном уширении обеих полос люминесценции.

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ № 11-08-00005-а и 10-08-00078-а.

1. Справочник по лазерам / Под ред. А.М. Прохорова. Т. 1. М.: Сов. радио, 1978. 504 с.
2. Sato Y., Saikawa J., Taira T., Ikesue A. Characteristics of Nd^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{ScAl}_4\text{O}_{12}$ ceramic laser // Opt. Mat. 2007. V. 29, N 10. P. 1277–1282.
3. Осипов В.В., Хасанов О.Л., Соломонов В.И., Шитов В.А., Орлов А.Н., Платонов В.В., Спирина А.В., Лукьяшин К.Е., Двилис Э.С. Высокопрозрачные керамики с разупорядоченной кристаллической структурой // Изв. вузов. Физ. 2010. Т. 53, № 3. С. 48–53.
4. Tokurakawa M., Takaichi K., Shirakawa A., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A. Diode-pumped 188 fs mode-locked $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ceramic laser // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90, N 7. P. 071101–071103.
5. Tokurakawa M., Shirakawa A., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A. Diode-pumped Kerr-lens mode-locked $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ ceramic laser: Abs. // The 3rd Laser Ceramics Symposium. Paris, France. Oct. 8–10. 2007. P. O-L-2.

V.V. Osipov, V.I. Solomonov, V.A. Shitov, R.N. Maksimov, K.E. Lukyashin, A.N. Orlov. **Ceramics with disordered crystal structure for lasers active media.**

In present work the optical properties of the highly transparent ceramics for lasers active media with wide emission bandwidth are presented. Ceramics has been synthesized from 1 at.% $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanopowders to which isovalent Lu^{3+} and Sc^{3+} and heterovalent Zr^{4+} ions were added for disordering the crystal structure. The emission bandwidth of Yb^{3+} ion on the ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transition at a 50% level of the maximum luminescence intensity was 20–30 nm. Moreover, at a 25% level this bandwidth is covered by the bandwidth of the same transition but at lower ${}^2F_{7/2}$ level and full bandwidth, at which it is more than 100 nm.