

УДК 546.643, 548.313

ЛАЗЕРНАЯ КЕРАМИКА С РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

С. Н. Багаев, В. В. Осипов*, Е. В. Пестряков,
В. И. Соломонов**, В. А. Шитов*, Р. Н. Максимов**,
А. Н. Орлов*, В. В. Петров

Институт лазерной физики СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

* Институт электрофизики УрО РАН, 620016 Екатеринбург, Россия

** Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002 Екатеринбург, Россия

E-mails: bagayev@laser.nsc.ru, osipov@iep.uran.ru, pefvic@mail.ru, plasma@iep.uran.ru,
vlad@iep.uran.ru, romanmaksimov@e1.ru, orlov@iep.uran.ru, vpetv@mail.ru

Синтезированы новые керамические среды на основе оксида иттрия Y_2O_3 с изовалентными (Yb_2O_3 , Nd_2O_3 , Lu_2O_3) и гетеровалентными (ZrO_2 , HfO_2) компонентами и исследованы их спектроскопические свойства. Изучены возможные каналы потерь усиления стимулированного излучения на излучательных переходах ионов Nd^{3+} и Yb^{3+} в керамиках с гетеровалентными добавками. Приведены результаты измерений в Y_2O_3 -керамике, допированной оксидами циркония и гафния, ширины полос излучений и времени жизни уровней $^4F_{3/2}$ и $^2F_{5/2}$ ионов Nd^{3+} и Yb^{3+} соответственно. Показано, что безызлучательное расселение уровня $^4F_{3/2}$ иона неодима происходит в результате диполь-дипольного взаимодействия с ионами Zr^{3+} и Hf^{3+} . На керамике $[(Yb_{0,01}Lu_{0,24}Y_{0,75})_2O_3]_{0,88}(ZrO_2)_{0,12}$ с разупорядоченной кристаллической структурой осуществлена генерация лазерного излучения на длине волны 1034 нм с дифференциальной эффективностью 29 %.

Ключевые слова: лазерная керамика, оксид иттрия, оксид циркония, оксид гафния, ионы неодима, ионы иттербия.

Введение. Актуальность исследований в области создания высокопрозрачных керамик резко возросла после того, как в работе [1] была показана возможность генерации лазерного излучения в Nd:YAG-керамике, причем удельные энергетические характеристики активных керамических элементов не уступали энергетическим характеристикам монокристаллов. После этого были обоснованы условия получения керамических активных сред и их преимущества по сравнению с монокристаллами: возможность синтеза образцов большого размера, использование тугоплавких материалов, обеспечение слоистой структуры, уменьшение времени приготовления среды и ее стоимости. Эти преимущества обусловлены использованием в процессах получения оптических керамик нанопорошков, что позволило уменьшить температуру твердофазного синтеза по сравнению с температурой плавления, в частности для Y_2O_3 — более чем на 700 °C [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (коды проектов 12-П-2-1011, 12-С-2-1018), СО РАН (проект № 90) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 14-08-00181).

© Багаев С. Н., Осипов В. В., Пестряков Е. В., Соломонов В. И., Шитов В. А.,
Максимов Р. Н., Орлов А. Н., Петров В. В., 2015

Значительный прогресс в разработке методов получения высокопрозрачных керамик был достигнут за счет применения спекающих добавок, позволяющих уменьшить температуру спекания и улучшить оптическое качество синтезируемых керамик.

Впервые введение примесей для разупорядочения кристаллической структуры керамики с целью уширения полосы усиления иона-активатора и уменьшения длительности лазерных импульсов излучения осуществлено в экспериментах [3]. В ходе этих экспериментов синтезирована $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{ScAl}_4\text{O}_{12}$ -керамика, в которой ионы Al частично замещены на ионы Sc. Позднее с той же целью был синтезирован ряд керамик: $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3(\text{Sc}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_5\text{O}_{12}$ с полосой усиления шириной $\Delta\lambda = 12,5$ нм [4], $\text{Yb}^{3+}:(\text{YGd}_2)\text{Sc}_2(\text{GdAl}_2)\text{O}_{12}$ с $\Delta\lambda = 14,4$ нм [5] и $\text{Nd}^{3+}:\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ с $\Delta\lambda = 30$ нм [6].

В работе [7] показано, что наиболее существенное увеличение ширины полосы усиления лазерного перехода достигается при введении гетеровалентных добавок. Однако наличие таких добавок приводит к снижению эффективности генерации лазерного излучения или к ее прекращению [7, 8]. В настоящей работе исследовались возможные каналы потерь усиления стимулированного излучения на лазерных переходах ионов неодима и иттербия в керамиках с гетеровалентными добавками.

Приготовление лазерных керамик. В технологическом процессе приготовления оксидной лазерной керамики можно выделить три стадии: получение нанопорошка, его компактирование и спекание. В данной работе получение нанопорошков заданного состава осуществлялось двумя способами, основу которых составлял оригинальный лазерно-плазменный метод получения слабоагломерированных оксидных нанопорошков [9]. Суть метода заключается в лазерном испарении мишени, приготовленной из необходимого оксида или смеси оксидов, с последующей конденсацией паров в потоке несущего газа. После седиментации средний размер наночастиц порошков составляет $12 \div 14$ нм при дисперсии размеров $5 \div 40$ нм. Наночастицы полуторных оксидов Y_2O_3 , как правило, имеют моноклинную фазу, при этом содержание примесей соответствует их процентному содержанию в исходном сырье и обычно не превышает 10^{-3} %.

С использованием первого способа осуществлялся лазерно-плазменный синтез нанопорошков простых оксидов (Nd_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3), которые затем в нужной пропорции смешивались в этиловом спирте керамическими шарами в барабанном смесителе с наклонной осью вращения в течение 48 ч. Выпаривание спирта осуществлялось в вакуумном ротационном испарителе. Преимущество этого способа, который применяется при проведении большинства исследований, заключается в простоте поддержания в составе керамики необходимых пропорций ее компонентов.

Второй способ состоял в том, что необходимые компоненты смешивались при приготовлении лазерной мишени, а синтез нанопорошков заданного состава происходил в процессе испарения-конденсации вещества. В этом случае из смеси коммерческих порошков, полученной в результате их сухого смешивания в течение 8 ч, изготавливались мишени для осуществления лазерного испарения. Преимущество данного способа заключается в том, что синтез наночастиц происходит при высокой температуре и быстром охлаждении (в течение менее 0,1 мс), за счет чего обеспечивается высокая растворимость исходных реактивов с образованием их твердого раствора в моноклинном оксиде иттрия.

Далее нанопорошки, приготовленные первым способом, будем называть “смесевыми”, а приготовленные вторым способом — “лазерными”.

На второй стадии полученные нанопорошки одноосным статическим прессом под давлением $133 \div 200$ МПа компактировались в диски диаметром 15 мм, толщиной $3 \div 4$ мм и плотностью, составляющей $0,48 \div 0,51$ рентгеновской плотности. Далее диски прокаливались на воздухе при температуре $800 \div 1100$ °С для выжигания органики и перевода твердого раствора в кубическую фазу. После этого проводилось спекание компактов в

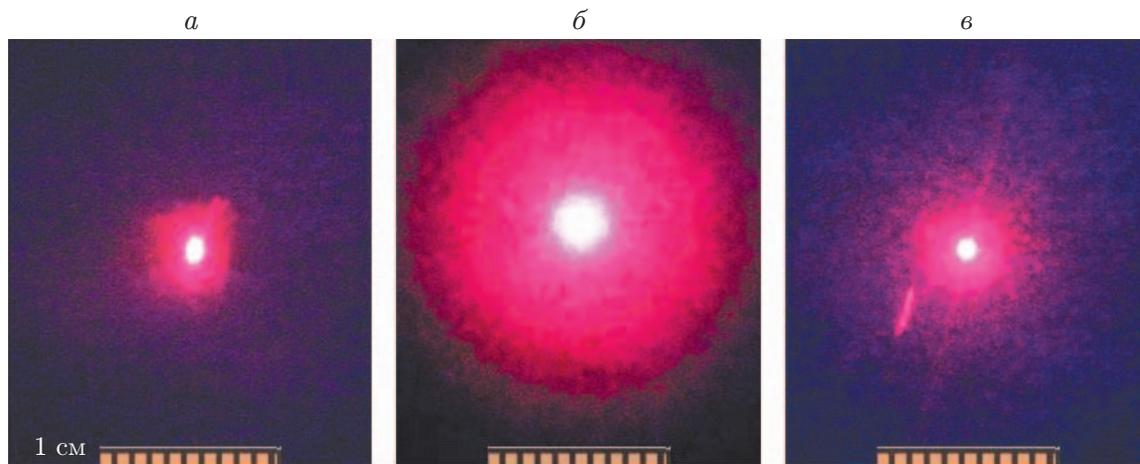


Рис. 1. Фотографии исходного излучения полупроводникового лазера ($\lambda = 633$ нм), падающего на экран (а), и излучения, прошедшего через керамические образцы из “смесевых” (б) и “лазерного” (в) порошков

вакуумной печи НТК-8W/22-1G-HV фирмы GERO (Германия) с вольфрамовыми нагревателями при температурах $1700 \div 2050$ °С в течение $10 \div 20$ ч. Полученные образцы подвергались просветляющему обжигу на воздухе при температуре 1350 °С в течение 5 ч. Результаты рентгенофазового анализа, проведенного на дифрактометре D8 Discover, показали, что все образцы керамики представляют собой твердые растворы соответствующих добавок в оксиде иттрия кубической фазы.

Результаты исследования и их обсуждение. Анализ внешнего вида образцов керамик на основе оксида иттрия, синтезированных двумя указанными способами, показывает, что эти образцы различаются незначительно. Различия выявляются при исследовании их светорассеяния. На рис. 1 приведены фотографии исходного излучения лазера ($\lambda = 633$ нм), падающего на экран, и излучения, прошедшего через образцы из “смесевых” и “лазерного” порошков, имеющие один и тот же химический состав: $[(Yb_xLu_yY_{1-x-y})_2O_3]_{1-z}(ZrO_2)_z$. Видно, что керамика, приготовленная из “смесевых” порошков, обладает большим светорассеянием. По-видимому, это обусловлено неполной растворимостью спекающей добавки в основном оксиде. В этом случае на границах между кристаллитами образуется дополнительная фаза с отличающимся показателем преломления. Данный эффект получил название “апельсиновой корки” [10].

На рис. 2 приведены спектры пропускания образцов синтезированных керамик, полученные с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1700 (Япония). Сравнение спектров Nd:Y₂O₃-керамик, допированных и не допированных диоксидом циркония ZrO₂, показывает, что гетеровалентное допирование не вносит существенных изменений в характеристики спектров пропускания (кривые 1, 2 на рис. 2). Однако способ приготовления нанопорошков оказывает значительное влияние на прозрачность керамик. Прозрачность образцов, приготовленных из “смесевых” порошков, значительно меньше (кривые 3, 4 на рис. 2). Анализ рис. 2, 3 показывает, что керамика, приготовленная из “смесевых” нанопорошков, обладает большим светорассеянием и меньшим светопропусканием.

Данный факт подтверждают результаты анализа поверхности образцов состава $[(Yb_xLu_yY_{1-x-y})_2O_3]_{1-z}(ZrO_2)_z$, синтезированных из “смесевых” и “лазерных” нанопорошков и спеченных в одинаковых условиях при $T = 1900$ °С в течение 20 ч. Анализ образцов керамик после термического травления в течение 3 ч при температуре 1350 °С, проведенный с помощью оптического микроскопа OLYMPUS (Япония), показал, что средние

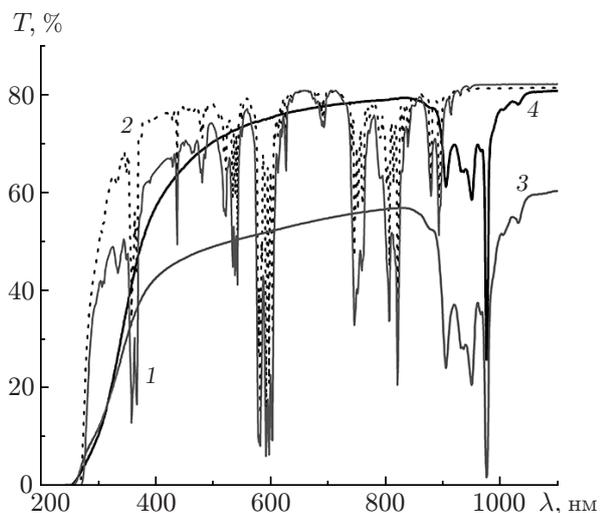


Рис. 2

Рис. 2. Спектры пропускания керамик, активированных ионами неодима (1, 2) и иттербия (3, 4):

1 — $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, 2 — $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$, 3, 4 — $(\text{Yb:Lu}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (3 — образец из “смесового” порошка, 4 — образец из “лазерного” порошка)

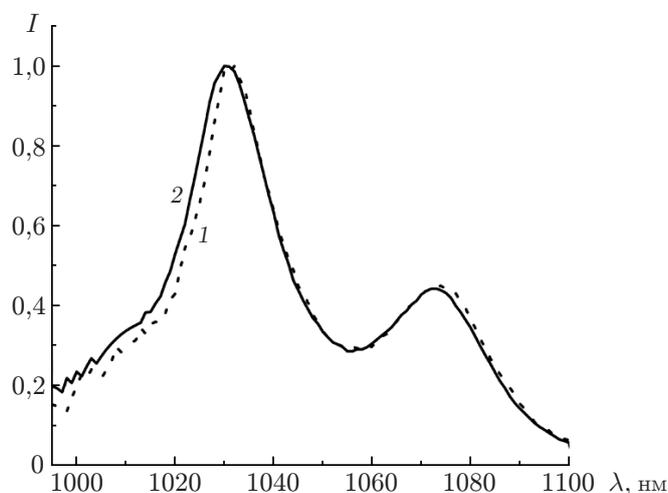


Рис. 3

Рис. 3. Спектры люминесценции керамик $(\text{Yb:Lu}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$:

1 — образец из “смесового” порошка, 2 — образец из “лазерного” порошка

размеры кристаллитов в керамике из “смесевых” порошков приблизительно равны 11 мкм, а из “лазерных” — 20 мкм. Меньшие размеры кристаллитов в образце из “смесового” нанопорошка, по-видимому, обусловлены тем, что значительная часть циркония находилась вблизи границ, препятствуя росту зерен в керамике. При этом увеличение концентрации циркония не приводило к образованию вблизи границ кристаллитов вторых фаз, поскольку они не были обнаружены методами рентгенофазового анализа и контрастной оптической микроскопии. В то же время в образцах керамики, полученных из “смесевых” нанопорошков, наблюдалось неплоское строение границ кристаллитов в виде “апельсиновой корки” (см. рис. 1).

Проведенные измерения качественно подтверждают увеличение концентрации спекающих добавок вблизи границ кристаллитов. В свою очередь такое распределение добавок приводит к изменению межатомных расстояний от центра к границам кристаллитов, а значит, и показателя преломления света в объеме кристаллита. Вследствие различия толщин слоев с повышенным содержанием добавки эти явления приводят к образованию микролинз с различно направленными фокальными осями, что вызывает сильное рассеяние света.

Следует отметить, что в керамиках, приготовленных как из “смесового”, так и из “лазерного” нанопорошка, катионы гетеровалентных добавок растворяются в кристаллитах, что приводит к разупорядочению структуры кристаллического поля в позициях ионов-активаторов и уширению полос в спектрах люминесценции.

Измерение спектров люминесценции активированных керамик проводилось с помощью спектрального комплекса на основе МДР-23 и регистрирующего устройства, состоящего из фотодиода ФД-24К и осциллографа Tektronix TDS 520. Возбуждение состояния керамик, активированных ионами Nd^{3+} , осуществлялось излучением лазерного диода мощностью 3 Вт на длине волны $\lambda = (808 \pm 3)$ нм, а возбуждение состояния керамик, активированных

ионами Yb^{3+} , — излучением с длиной волны $\lambda = (977 \pm 3)$ нм. Для обоих ионов-активаторов обнаружено уширение спектральных полос люминесценции в образцах со спекающими добавками. Спектры люминесценции иона Yb^{3+} в образцах керамик, приготовленных из “смесевых” и “лазерных” нанопорошков, приведены на рис. 3. В спектрах присутствуют две полосы, соответствующие оптическим переходам с нижнего штарковского уровня состояния ${}^2\text{F}_{5/2}$ на третий ($\lambda = 1030$ нм) и четвертый ($\lambda = 1075$ нм) уровни основного состояния ${}^2\text{F}_{7/2}$ иона Yb^{3+} . Эти спектральные полосы накладываются при интенсивности I , составляющей 0,25 максимальной интенсивности, при этом суммарная ширина полосы излучения достигает 75 нм. Следует отметить, что с увеличением содержания иттербия от 1 до 5 ат. % наблюдаются перераспределение интенсивности в полосах излучения иона иттербия и ее увеличение в полосе $\lambda = 1075$ нм. Это явление оказывает существенное влияние на увеличение спектральной ширины общей полосы излучения. Добавление ZrO_2 или HfO_2 приводит к уширению данных полос люминесценции на 3–5 нм. Например, максимальная ширина полосы люминесценции иона неодима достигает 36 нм [8].

Сильное рассеяние и низкая прозрачность образцов керамики, полученных из “смесевых” нанопорошков, делают их непригодными для генерации лазерного излучения. Поэтому исследования этих образцов ограничились исследованием их спектроскопических характеристик.

Результаты предварительного исследования лазерных свойств керамик, полученных из “лазерных” нанопорошков, свидетельствуют об относительно низкой эффективности генерации лазерного излучения в керамиках, приготовленных из $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ и $[(\text{Yb}_{0,01}\text{Lu}_{0,24}\text{Y}_{0,75})_2\text{O}_3]_{0,88}(\text{ZrO}_2)_{0,12}$, а также об ее отсутствии в керамике из $[(\text{Nd}_{0,01}\text{Y}_{0,99})_2\text{O}_3]_{0,88}(\text{ZrO}_2)_{0,12}$. К числу наиболее вероятных причин этого явления относятся следующие:

1) кросс-релаксация возбужденного иона Nd^{3+} вследствие его взаимодействия с ближайшим невозбужденным ионом Nd^{3+} с переходом обоих ионов в состояние ${}^4\text{I}_{15/2}$ при низких уровнях накачки и концентрациях ионов Nd^{3+} менее 0,1 ат. % [11];

2) передача энергии (в результате резонансного диполь-дипольного взаимодействия) с верхнего лазерного уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ иона неодима акцепторам: невозбужденным ионам неодима в позиции с симметрией C_2 и в позиции C_3 ; при концентрациях более 1 ат. % [11, 12] (концентрационное тушение), гидроксильным группам OH^- [11], ионам циркония и гафния, а также собственным дефектам типа $\text{Y}-\text{O}$ [13, 14];

3) образование в результате неполного растворения спекающей добавки межкристаллитных границ с показателем преломления, отличающимся от показателя преломления основной фазы, что характерно при использовании “смесевых” нанопорошков. По видимому, подобное явление может иметь место и при использовании “лазерных” нанопорошков, хотя и в меньшей степени. Образование межкристаллитных границ должно происходить при охлаждении образцов после спекания.

Из числа причин, ускоряющих расселение лазерного уровня иона Nd^{3+} , можно исключить первую, поскольку в данной работе исследования выполнялись при низкой концентрации иона неодима (около 1 ат. %) и высоком уровне возбуждения, а концентрационное тушение, как известно, оказывает существенное влияние при концентрации Nd^{3+} более 1 ат. % [11, 12].

В работе [14] при исследовании спектров комбинационного рассеяния света нанопорошков беспримесного оксида иттрия кубической и моноклинной фаз, а также керамик $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3+\text{HfO}_2$, полученных из “лазерных” порошков, установлено отсутствие рамановских сдвигов частот за счет колебаний гидроксильных групп OH^- , что указывает на отсутствие этих групп в синтезированных образцах.

Зависимость значений τ_r , τ_F , τ_{eff} от концентрации C_{HfO_2} в керамике Nd:Y₂O₃

C_{HfO_2} , мол. %	τ_r	τ_F	τ_{eff}
0	311	978	190
1	500	277	210
3	650	203	220
6	550	329	240
10	715	179	255

Для выявления каналов передачи энергии верхнего лазерного уровня другим акцепторам были проведены кинетические исследования люминесценции ионов неодима и иттербия в ближней инфракрасной области спектра. Полученные результаты показали, что изменение интенсивности люминесценции $I(t)$ уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ иона неодима можно аппроксимировать выражением

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_r} - \sqrt{\frac{t}{\tau_F}}\right), \quad (1)$$

где I_0 — начальная интенсивность в момент прекращения возбуждения.

Формула (1) совпадает с классической формулой для ферстеровского типа затухания люминесценции при значении τ_r , соответствующем радиационному времени жизни верхнего лазерного уровня иона неодима, и при значении τ_F , соответствующем характерному времени тушения этого уровня за счет передачи возбуждения акцепторам.

Обнаружено, что с уменьшением длительности импульса возбуждения τ_{ex} от 1000 до 80 мкс при одном и том же радиационном времени $\tau_r = 254$ мкс время τ_F уменьшается с 2110 до 1020 мкс в керамике $[(\text{Nd}_{0,01}\text{Y}_{0,99})_2\text{O}_3]_{0,88}(\text{ZrO}_2)_{0,12}$ и с 3000 до 1300 мкс в керамике $(\text{Nd}_{0,01}\text{Y}_{0,99})_2\text{O}_3$. В рамках статической ферстеровской модели, где $\tau_F = (\tau_r/\pi)(C_0/C_A)^2$ (C_A — концентрация акцепторов; C_0 — концентрация акцепторов, при которой вероятность переноса энергии от донора равна π/τ_r), обнаруженная зависимость τ_F от τ_{ex} может быть обусловлена изменением концентрации акцепторов C_A в конце процесса передачи импульса накачки. В частности, такая ситуация возникает, когда центры, играющие роль акцепторов, при возбуждении теряют акцепторные свойства. В данном случае при возрастании длительности импульса накачки в конце процесса его передачи концентрация акцепторов C_A стремится к минимальному значению.

При замене добавки ZrO_2 на HfO_2 зависимость $I(t)$ является аналогичной и аппроксимируется значениями τ_r и τ_F , приведенными в таблице для различных значений концентрации HfO_2 . Эти данные показывают, что τ_r в (1) не является радиационным временем жизни верхнего уровня, так как зависит от концентрации акцепторов. Поэтому следует считать, что в соотношении (1) коэффициент $1/\tau_r$ является алгебраической суммой значений, обратных радиационному времени жизни уровня и характерному времени его дополнительной накачки. Накачка может иметь место, например, в том случае, когда акцептор имеет более долгоживущий широкий уровень энергии, верхнее граничное значение которой больше значения энергии уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ иона Nd^{3+} . Когда населенность уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ иона Nd^{3+} становится меньше населенности резонансного с ним уровня акцептора, происходит обратный процесс, при этом значение τ_r увеличивается. Данный эффект является достаточно сильным в случае добавок HfO_2 и более слабым — в случае добавок ZrO_2 . Таким образом, очевидно, что добавки ZrO_2 и HfO_2 оказывают существенное влияние на эффективное время τ_{eff} распада ${}^4\text{F}_{3/2}$ состояния Nd^{3+} .

В ходе исследований обнаружено, что при введении в Nd:Y₂O₃ 12 мол. % ZrO_2 эффективное время жизни ${}^4\text{F}_{3/2}$ иона Nd уменьшается со 190 до 180 мкс. Следовательно, ионы Zr участвуют в ферстеровском безызлучательном расселении уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$. В то же

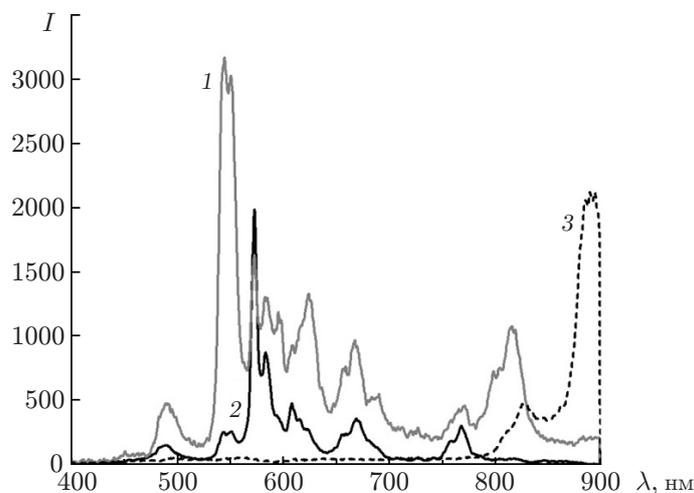


Рис. 4. Спектры импульсной катодолуминесценции различных керамик:
 1 — $Y_2O_3 + 6$ мол. % HfO_2 ; 2 — Y_2O_3 ; 3 — $Nd:Y_2O_3 + 10$ мол. % HfO_2

время ионы Zr^{4+} и Hf^{4+} имеют замкнутые электронные оболочки, поэтому энергия их первого возбужденного состояния существенно превышает энергию ${}^4F_{3/2} Nd^{3+}$ и эти ионы не могут быть акцепторами данного уровня. Однако ионы Zr^{3+} и Hf^{3+} с электронными конфигурациями основного состояния $[Kr]4d^1$ и $[Xe]5d^1$ соответственно могут быть акцепторами. Присутствие этих ионов в образцах керамик на основе Y_2O_3 было обнаружено ранее методом электронного парамагнитного резонанса [14] и подтверждено результатами исследования спектров импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) керамик Y_2O_3 с добавками 10 мол. % HfO_2 и 6 мол. % ZrO_2 . Спектры ИКЛ, представленные на рис. 4 (кривые 1, 2), содержат полосы люминесценции иона $Y-O$. В то же время в спектре ИКЛ керамики с добавкой гафния выделяется полоса люминесценции при $\lambda = 816$ нм (кривая 3 на рис. 4). Именно ее следует отождествлять с излучением иона Hf^{3+} . Эта полоса перекрывается полосой накачки иона Nd^{3+} на переходе ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$. Полоса с длиной волны $\lambda = 818$ нм наблюдается также в керамике $(Y_2O_3)_{0,94}(ZrO_2)_{0,06}$. Таким образом, ионы Hf^{3+} и Zr^{3+} могут играть роль акцептора и частично донора по отношению к возбужденному иону неодима.

Другая ситуация возникает при замене в керамике иона Nd^{3+} на ион Yb^{3+} , верхний лазерный уровень ${}^2F_{5/2}$ которого имеет значительно меньшую энергию возбуждения. В этом случае акцепторные уровни Zr^{3+} и Hf^{3+} не участвуют в безызлучательном расщеплении возбужденного состояния иона иттербия. Действительно, результаты измерения эффективного времени жизни ${}^2F_{5/2}$ уровня иона иттербия показали, что оно составляет 1,2 мс и в пределах погрешности измерения ± 50 мкс не зависит от наличия добавок ZrO_2 и HfO_2 .

Очевидно, что именно отсутствие безызлучательного рассеяния через уровни Zr^{3+} позволило осуществить генерацию лазерного излучения в керамике $[(Yb_{0,01}Lu_{0,24}Y_{0,75})_2O_3]_{0,88}(ZrO_2)_{0,12}$ [12].

Генерационные свойства трехвалентного иона иттербия в указанной выше керамике исследовались в трехзеркальном V-образном резонаторе, образованном двумя сферическими зеркалами с радиусами кривизны 100 мм и плоским выходным зеркалом с коэффициентом пропускания $T = 1,2; 2,4; 5,0$ %. Накачка активной среды осуществлялась через дихроичное сферическое зеркало с коэффициентом отражения $R = 99,9$ % в интервале длин волн $\lambda = 1020 \div 1100$ нм и коэффициентом пропускания $T = 98$ % в диапазоне

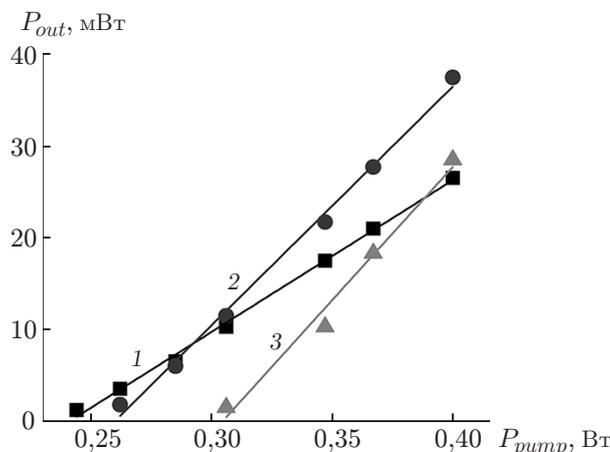


Рис. 5. Зависимость выходной мощности лазерного излучения P_{out} (длина волны генерации 1034 нм) от поглощенной мощности накачки P_{pump} при различных значениях коэффициента пропускания выходного зеркала T (длина волны накачки 975 нм, температура активного элемента 300 К):
 1 — $T = 1,2\%$, 2 — $T = 2,4\%$, 3 — $T = 5\%$

$\lambda = 950 \div 980$ нм. Активный элемент в виде отполированного керамического диска толщиной 1,27 мм устанавливался в резонаторе между сферическими зеркалами под углом, равным углу Брюстера.

Лазерный диод с волоконным выходом излучения мощностью 9 Вт, диаметром сердцевины 200 мкм и числовой апертурой 0,22 использовался для накачки керамического диска. Спектральная ширина излучения лазерного диода на длине волны $\lambda = 975$ нм составляла 3 нм. Излучение накачки фокусировалось на керамический диск через дихроичное зеркало резонатора системой линз с фокусным расстоянием, равным 100 мм. Вынужденное излучение генерировалось на длине волны $\lambda = 1034$ нм.

На рис. 5 показана зависимость выходной мощности P_{out} от мощности накачки P_{pump} при различных значениях коэффициента пропускания выходного зеркала T . Согласно данным, приведенным на рис. 5, для $T = 1,2; 2,4; 5,0\%$ дифференциальная эффективность генерации лазерного излучения составляет 16,5; 26,0; 29,0% при оптической эффективности 6,8; 7,0; 9,4% соответственно.

Полученные результаты уступают параметрам лазерного излучения, которые были получены для керамики без гетеровалентных добавок [15]. Возможно, это обусловлено неоднородностью распределения добавок ZrO_2 и HfO_2 в исследованных образцах. Поэтому был проведен энергодисперсионный анализ образцов с пространственным разрешением 1 мкм с использованием электронного микроскопа JEM 2100 (Япония). Результаты этих исследований, приведенные на рис. 6, свидетельствуют о высокой однородности компонентов в керамических образцах, приготовленных из “лазерных” порошков. Таким образом, для объяснения причин уменьшения эффективности генерации лазерного излучения Yb-активированной керамики при введении в нее гетеровалентной добавки ZrO_2 необходимо провести дополнительное исследование.

Заключение. Синтезированы и исследованы образцы оптических керамик на основе оксида Y_2O_3 , содержащие добавки Yb_2O_3 , Nd_2O_3 , Lu_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 . Во всех случаях введение изо- и гетеровалентных ионов в состав керамики Y_2O_3 приводило к уменьшению

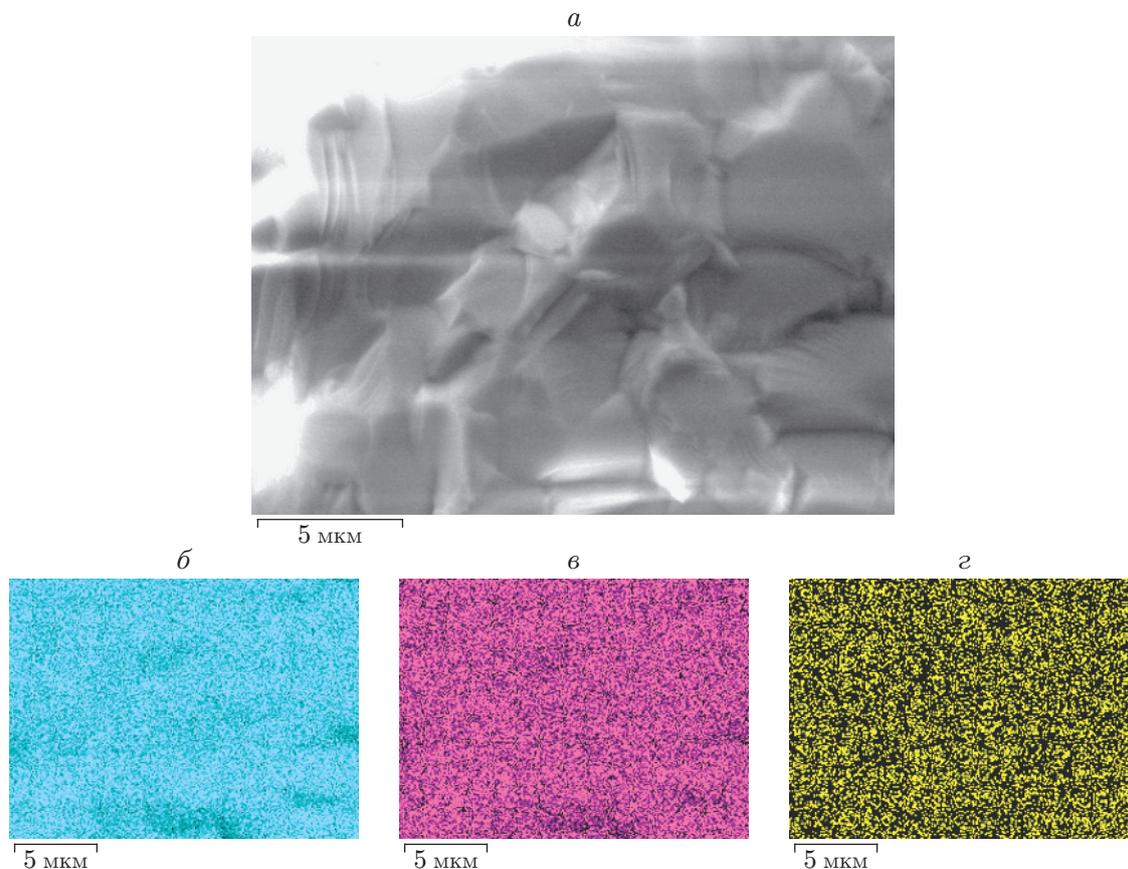


Рис. 6. Результаты энергодисперсионного анализа керамики $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3 + 10$ мол. % HfO_2 , приготовленной из “лазерных” нанопорошков:
a — электронное изображение сканируемой области образца; *b–d* — точечные карты распределения отдельных элементов (*b* — иттрия Y, *c* — гафния Hf, *d* — неодима Nd)

размеров кристаллитов и концентрации пор, а также к повышению прозрачности керамики.

Установлено, что в образцах, приготовленных из “смесевых” порошков, рассеяние лазерного излучения существенно выше, чем в образцах керамик, синтезированных из “лазерных” порошков. По-видимому, это обусловлено увеличением концентрации гетероактивных ионов вблизи межкристаллитных границ и образованием областей с показателем преломления, отличающимся от показателя преломления в исходном образце.

При катодолюминесцентном анализе образцов на основе $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$, содержащих Hf и Zr, обнаружены полосы люминесценции в области $\lambda = 816$ нм, которые перекрываются полосой накачки иона Nd^{3+} на переходе ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$. Той же полосой перекрывается полоса излучения собственного дефекта Y–O. Следовательно, верхние уровни переходов, на которых возникают эти полосы, могут служить акцепторами энергии уровня ${}^4\text{F}_{5/2}$ иона неодима, что приводит к снижению эффективности генерации лазерного излучения на переходах этого иона или даже к ее подавлению.

Осуществлена генерация лазерного излучения на длине волны $\lambda = 1034$ нм в керамике $[(\text{Yb}_{0,01}\text{Lu}_{0,24}\text{Y}_{0,75})_2\text{O}_3]_{0,88}(\text{ZrO}_2)_{0,12}$ с дифференциальной эффективностью 29 % и оптической — 9,4 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K.** Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers // J. Amer. Ceram. Soc. 1995. V. 78, N 4. P. 1033–1040.
2. **Lu J., Takaichi K., Uematsu T., et al.** Yb³⁺:Y₂O₃ ceramics — a novel solid-state laser material // Japan J. Appl. Phys. 2002. V. 41, N 12A. P. L1373–L1375.
3. **Sato Y., Taira T., Ikesue A.** Spectral parameters of Nd³⁺-ion in the polycrystalline solid-solution composed of Y₃Al₅O₁₂ and Y₃ScAl₄O₁₂ // Japan J. Appl. Phys. 2003. V. 42, N 8. P. 5071–5074.
4. **Saikawa J., Sato Y., Taira T., Ikesue A.** Characteristics of Nd³⁺-doped Y₃ScAl₄O₁₂ ceramic laser // Optic. Materials. 2007. V. 29, N 10. P. 1283–1288.
5. **Tokurakawa M., Shirakawa A., Ueda K., et al.** Continuous-wave and mode-locked laser operations based on Yb³⁺: (YGd₂)Sc₂(GaAl₂)O₁₂ disordered ceramic // Conf. on lasers and electro-optics / Intern. quantum electronics conf.: OSA Tech. Digest. [Electron. resource]. Washington: Optic. Soc. of Amer., 2009. P. CFO3.
6. **Kurakawa H., Shirakawa A., Tokurakawa M., et al.** Broadband-gain Nd³⁺Ba(Zr, Mg, Ta)O₃ ceramic lasers for ultrashort pulse generation // Optic. Materials. 2011. V. 33, N 5. P. 667–669.
7. **Осипов В. В., Хасанов О. Л., Соломонов В. И. и др.** Высокопрозрачная керамика с разупорядоченной кристаллической структурой // Изв. вузов. Физика. 2010. Т. 53, № 3. С. 48–53.
8. **Bagayev S. N., Osipov V. V., Shitov V. A., et al.** Fabrication and optical properties of Y₂O₃-based ceramics with broad emission bandwidth // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32, N 16. P. 4257–4262.
9. **Osipov V. V., Kotov Yu. A., Ivanov M. G., et al.** Laser synthesis of nanopowders // Laser Phys. 2006. V. 16, N 1. P. 116–125.
10. **Greskovich C., Chernoch J. P.** Polycrystalline ceramic laser // J. Appl. Phys. 1973. V. 44, N 10. P. 4599–4606.
11. **Orlovskii Yu. V., Popov A. V., Platonov V. V., et al.** Fluctuation kinetics of fluorescence hopping quenching in Nd³⁺:Y₂O₃ spherical nanoparticles // J. Lumin. 2013. V. 139. P. 91–97.
12. **Lupei A., Lupei V., Taira T., et al.** Energy transfer processes of Nd³⁺ in Y₂O₃ ceramics // J. Lumin. 2003. V. 102/103. P. 72–76.
13. **Осипов В. В., Соломонов В. И., Орлов А. Н. и др.** Характеристики лазерных керамик на основе оксида иттрия с добавками // Квантовая электрон. 2013. Т. 43, № 3. С. 276–281.
14. **Bagayev S. N., Osipov V. V., Ivanov M. G., et al.** Fabrication and characteristics of neodymium-activated yttrium oxide optical ceramics // Optic. Materials. 2009. V. 31, N 5. P. 740–743.
15. **Kony J., Tany D. Y., Chan C. C., et al.** High-efficiency 1040 and 1078 nm laser emission of Yb:Y₂O₃ ceramics laser with 976 nm diode pumping // Optics Lett. 2007. V. 32, N 3. P. 247–249.

Поступила в редакцию 16/X 2014 г.