

Теплопроводность лазерных кристаллов ванадатов

А.И.Загуменный, П.А.Попов, Ф.Зероук, Ю.Д.Заварцев, С.А.Кутовой, И.А.Щербаков

Представлены результаты измерения теплопроводности в интервале температур 50–350 К для лазерных кристаллов ванадатов на основе матриц $GdVO_4$, YVO_4 и их твердых растворов. Смешанные редкоземельные ванадаты имеют общую химическую формулу $Re'_{1-x}Re''_xVO_4$, где Re' , Re'' – два или более видов ионов из ряда La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} . Измеренная при комнатной температуре теплопроводность $YVO_4:Nd$ оказалась в два с лишним раза выше значений, приведенных в научной литературе и в паспортных характеристиках лазерных элементов из $YVO_4:Nd$, производящихся в многочисленных коммерческих компаниях. Получены эмпирические зависимости теплопроводности вдоль кристаллографических осей $\langle 100 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ в интервале температур 200–350 К от состава кристаллов редкоземельных ванадатов $Re'_{1-x}Re''_xVO_4$.

Ключевые слова: теплопроводность, ванадаты, лазерные кристаллы.

1. Введение

Теплопроводность является одним из важнейших параметров, определяющих успешное и эффективное использование любого кристалла в лазерах с ламповой и полупроводниковой накачкой. В предыдущие годы кристалл $YAG:Nd$ занял первое место по широте применений в лазерах с ламповой накачкой в значительной степени благодаря высокой теплопроводности. И хотя многие кристаллы имели существенные преимущества перед ним по спектрально-люминесцентным параметрам и стоимости их изготовления, они обладали меньшей теплопроводностью. В настоящее время во всем мире во многих коммерческих лазерах с диодной накачкой используется кристалл $YVO_4:Nd$, который превзошел $YAG:Nd$ по разнообразию и интенсивности применений. В ближайшее время широкое применение в науке и технике могут найти лазерные кристаллы ванадатов, легированные ионами иттербия Yb^{3+} .

Впервые высокоэффективная генерация при диодной накачке кристаллов $GdVO_4:Nd$ была продемонстрирована в работе [1], а в дальнейшем созданы эффективные лазеры, генерирующие в ИК области [2], зеленом, красном [3] и синем [4] диапазонах спектра. Теплопроводности кристаллов $GdVO_4:Nd$ и $YAG:Nd$ в диапазоне температур 77–300 К представлены в работе [5], а кристалла $GdVO_4:Tm$ – в [6]. Теплопроводность ванадата гадолиния зависит от кристаллографического направления, и в направлении $\langle 101 \rangle$ при температуре 300 К она составила

11.7 Вт·м⁻¹·К⁻¹. Это значение больше теплопроводности кристалла иттрий-алюминиевого граната, легированного Nd с атомной концентрацией 1% (11.1 Вт·м⁻¹·К⁻¹). Впервые высокоэффективная генерация на длине волны 1060 нм в кристалле смешанного ванадата лантана и гадолиния $Gd_{0.5}La_{0.5}VO_4:Nd$ изучена в [7]. По сравнению со всеми другими комбинациями редкоземельных ионов лазерный кристалл $Gd_{0.5}La_{0.5}VO_4$ имеет максимальный период кристаллической решетки со структурой циркона и в результате этого – наибольшую ширину линии люминесценции ионов неодима. Это явилось основной предпосылкой для изучения кристалла $Gd_{0.5}La_{0.5}VO_4:Nd$.

В последнее время опубликованы статьи по исследованию характеристик кристаллов смешанных ванадатов $Gd_xY_{1-x}VO_4:Nd$ в различных типах лазеров с диодной накачкой. Излучение непрерывных лазеров малой мощности на кристаллах ванадатов $YVO_4:Nd$ и $GdVO_4:Nd$ и смешанных ванадатов имеет близкие выходные параметры, а различия, имеющиеся в работах разных авторов, можно объяснить вариациями оптического качества исследованных лазерных элементов. Однако в импульсном режиме с пассивной модуляцией добротности излучение лазеров на кристаллах смешанных ванадатов [8, 9] имело более высокие выходные параметры, чем излучение лазеров на кристаллах $YVO_4:Nd$ и $GdVO_4:Nd$. В работе [10] исследован рамановский лазер (длина волны генерации 1175 нм) на основе кристалла $Gd_xY_{1-x}VO_4:Nd$ при $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и 1.0 . В режиме непрерывной генерации кристаллы всех составов имели одинаковую эффективность в пределах $\pm 5\%$, однако генерация в рамановском режиме была получена только на кристаллах $Gd_{0.8}Y_{0.2}VO_4:Nd$ и $Gd_{0.6}Y_{0.4}VO_4:Nd$.

С точки зрения кристаллохимической классификации кристаллы смешанных ванадатов $Gd_xY_{1-x}VO_4:Nd$ представляют собой незначительную часть ряда многочисленных твердых растворов. Смешанные редкоземельные ванадаты имеют общую химическую формулу $Re'_{1-x}Re''_xVO_4$, где Re' , Re'' – два или более ионов из ряда La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} ,

А.И.Загуменный, Ю.Д.Заварцев, С.А.Кутовой, И.А.Щербаков. Институт общей физики РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: zagumen@lsk.gpi.ru

П.А.Попов. Брянский государственный университет, Россия, 241036 Брянск, ул. Бежицкая, 14

F.Zerouk. Zecotek Medical Systems Ltd, 20, Science Park Rd, 01-23/25, Spore 117674, Singapore

Поступила в редакцию 17 июля 2007 г., после доработки – 28 сентября 2007 г.

Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} . Лазерные матрицы на основе смешанных ванадатов могут состоять из двух, трех и более оптически неактивных ионов, например матрица $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Gd}_{k-x-y-v-z}\text{Lu}_v\text{Sc}_z\text{VO}_4$, где $x + y + k + v + z = 1$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq k \leq 1$, $0 \leq v \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$. Многообразие составов смешанных ванадатов является результатом 100 %-ного изоморфного взаимного замещения редкоземельных ионов Gd^{3+} , Lu^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} при сохранении структурного типа кристаллической решетки. Для ионов La^{3+} значение $x = 0.5$ не должно быть превышено, иначе кристалл меняет структурный тип и превращается из одноосного в двухосный. При этом существенно сужаются возможности его реального использования в медицинских и технологических лазерах.

Множество вариантов химических составов матриц смешанных ванадатов в сочетании с широким диапазоном концентраций традиционных легирующих ионов Nd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} предопределяет возможность получения большого числа новых лазерных кристаллов на основе смешанных ванадатов. В связи с этим возникает вопрос о выборе оценочного критерия перспективности того или иного кристалла на основе смешанных ванадатов для лазерной генерации. До начала экспериментальных работ этот критерий должен давать возможность выявить составы лазерных кристаллов, неперспективные для реального технологического применения. Выращивание кристаллов ванадатов осуществляется в дорогостоящих иридиевых тиглях. Обязательным требованием получения высокоэффективной лазерной генерации является использование отдельного иридиевого тигля для каждой легирующей примеси, т. е. присутствие даже следов загрязняющих примесей приводит к снижению эффективности лазера или даже к невозможности генерации. В 1980–1990 годы были опубликованы сотни статей по исследованию свойств твердотельных лазеров на основе гранатов разнообразных составов и их твердых растворов, однако низкая теплопроводность определила проигрыш этих кристаллов в конкуренции с кристаллом YAG при использовании их в коммерческих лазерах, предназначенных для медицины и техники.

В данной работе получены эмпирические зависимости теплопроводности вдоль кристаллографических осей $\langle 100 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ в интервале температур 200–350 К от состава кристаллов редкоземельных ванадатов $\text{Re}'_{1-x}\text{Re}''_x\text{VO}_4$. Расчет теплопроводности новых лазерных кристаллов на основе смешанных ванадатов предлагается для оценки их перспективности до начала дорогостоящих экспериментов по выращиванию кристаллов и исследованию их спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик.

2. Эксперимент

Все изученные в настоящей работе монокристаллы ванадатов и их твердые растворы были выращены в иридиевых тиглях диаметром 40–80 мм методом Чохральского на промышленных установках «Кристалл-2» и «Кристалл-3м». В качестве исходных реактивов применялись особо чистые реактивы (чистота 99.99 %), что является обязательным условием при выращивании лазерных кристаллов ванадатов. Технологические параметры, использованные при выращивании этих кристаллов и их твердых растворов, близки, поэтому нами были взяты

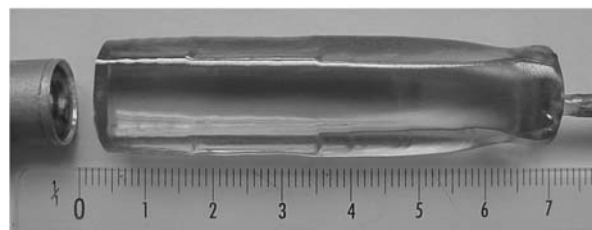


Рис.1. Кристалл $\text{GdVO}_4:\text{Nd}$, подсвеченный лазером для контроля качества.

те же параметры, что и при выращивании $\text{GdVO}_4:\text{Nd}$, приведенные в [1, 2]. Тигли диаметром 80 мм позволили получить кристаллы диаметром до 60 мм и длиной до 120 мм, легированные кристаллы имели диаметр 25–40 мм и длину 60–80 мм.

Из кристаллических булы были вырезаны как стержни для измерений теплопроводности в различных кристаллографических направлениях, так и лазерные элементы для лазеров с диодной или ламповой накачкой. Оптическое качество всех исследованных кристаллов контролировалось визуально под микроскопом по наблюдению рассеяния лазерного пучка ($\lambda = 633$ нм) на микродефектах (рис.1). В этих кристаллах не наблюдалось центров рассеяния. Высокое качество кристаллов подтвердили эксперименты по лазерной генерации с диодной накачкой. Так, на длине волны 1 мкм кристаллы $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ и $\text{GdVO}_4:\text{Nd}$ имели дифференциальные эффективности 60 % и 65 % соответственно, а эффективность кристалла $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{VO}_4:\text{Nd}$ составила 71 %.

Теплопроводность измерялась стационарным методом продольного теплового потока. Монокристаллические образцы имели форму прямоугольных стержней сечением 3×5 мм, вырезанных в различных кристаллографических направлениях. Длина образцов составляла 30–40 мм, расстояние между датчиками температуры (спаи дифференциальной термопары хромель-медь–железо) было равно $\sim 18 - 20$ мм. Перепад температуры вдоль образца при измерениях не превышал 1.5 К. Оценки, проведенные с учетом возможных источников экспериментальных ошибок и воспроизводимости полученных данных, а также результаты измерений теплопроводности прокалиброванных эталонных образцов из латуни позволяют ограничить погрешность определения теплопроводности в интервале температур 50–350 К значением 5 %.

3. Результаты и их обсуждение

Практически важным физическим свойством вещества является теплопроводность, которая зависит от многих составляющих: типа кристаллической решетки, дефектов решетки, силы химических связей, массы ионов, температуры. В связи с этим для всех лазерных кристаллов-диэлектриков теплопроводность не может быть рассчитана теоретически, и только экспериментальные измерения позволяют получить ее значение.

Результаты измерения теплопроводности редкоземельных ванадатных матриц и лазерных кристаллов в интервале температур 50–350 К представлены в табл.1. Там же приведены результаты наших измерений температурной зависимости теплопроводности для кристалла $\text{YAG}:\text{Nd}$. Это важный методологический момент, который дает возможность корректно проводить сравнение

Табл.1. Экспериментальные данные по теплопроводности (в $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) кристаллов ванадатов.

Направление	Состав кристалла	Примеси (атомная концентрация)	Температура (K)								
			50	60	80	100	150	200	250	300	350
$\langle 001 \rangle$	GdVO_4	нет	160	106	64	44.4	25	18	14.5	12.3	10.8
$\langle 001 \rangle$	$\text{Gd}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{VO}_4$	1 % Nd	115	86	54	38	22.5	16.6	13.4	11.7	10.5
$\langle 001 \rangle$	$\text{Gd}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{VO}_4$	1 % Sc	155	110	65	46	25.7	17.4	14.0	12.0	10.7
$\langle 001 \rangle$	$\text{Gd}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{VO}_4$	1 % Ca	148	105	61	43	23.7	16.8	13.9	12.5	11.3
$\langle 001 \rangle$	$\text{Gd}_{0.98}\text{Sc}_{0.01}\text{Nd}_{0.01}\text{VO}_4$	1 % Nd + 1 % Sc	110	82	55	39	23.3	17	13.5	11.7	10.5
$\langle 001 \rangle$	$\text{Gd}_{0.98}\text{Sc}_{0.02}\text{VO}_4$	2 % Sc	148	109	64	43	25	17.5	13.9	11.5	10.5
$\langle 001 \rangle$	$\text{Gd}_{0.93}\text{La}_{0.028}\text{Y}_{0.028}\text{Sc}_{0.01}\text{VO}_4$	2.8 % La + 2.8 % Y + 1 % Sc	66	50	35.3	27	18.3	14	11.7	10.0	9.0
$\langle 100 \rangle$	$\text{Gd}_{0.997}\text{Nd}_{0.01}\text{VO}_4$	1.3 % Nd	–	–	–	–	20	14.3	11.5	9.6	8.5
$\langle 100 \rangle$	$\text{Gd}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{VO}_4$	1 % Sc	135	97	57	38	20.7	14.8	11.5	9.6	8.4
$\langle 101 \rangle$	$\text{Gd}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{VO}_4$	1 % Sc	158	100	60	41	22.5	16	12.7	10.8	9.4
$\langle 001 \rangle$	$\text{Gd}_{0.927}\text{Tm}_{0.0685}\text{Ho}_{0.0046}\text{VO}_4$	6.85 % Tm + 0.46 % Ho	53	42	30.4	24.3	16.9	13.3	11.4	10.0	8.9
$\langle 001 \rangle$	$\text{Gd}_{0.92}\text{Tm}_{0.08}\text{VO}_4$	8 % Tm	49	39	29	23.3	16.5	13.2	11.2	9.8	8.8
$\langle 001 \rangle$	$\text{Y}_{0.993}\text{Nd}_{0.007}\text{VO}_4$	0.7 % Nd	118	82	53	39	24.3	18.3	15	13.0	10.9
$\langle 001 \rangle$	$\text{Y}_{0.892}\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.008}\text{VO}_4$	10 % Yb + 0.8 % Tm	21.8	18.5	15.2	13.5	11.4	10.5	9.6	9.2	8.7
$\langle 100 \rangle$	$\text{Y}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{VO}_4$	1 % Sc	172	113	63	40.5	21.7	15	12	9.8	8.5
$\langle 001 \rangle$	$\text{Y}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{VO}_4$	0.5 % Nd	155	109	66	47	28	20.5	16.8	14.5	13.0
$\langle 110 \rangle$	$\text{Y}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{VO}_4$	0.5 % Nd	97	66	43	31	18	13.3	10.8	9.4	8.4
$\langle 110 \rangle$	$\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.455}\text{Tm}_{0.08}\text{VO}_4$	45.5 % Y + 8 % Tm	17.2	14	11.1	9.2	7.3	6.3	5.8	5.4	5.2
$\langle 111 \rangle$	$\text{Y}_{2.97}\text{Nd}_{0.027}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.9 % Nd	166	127	72	47	25	17.0	13.1	11.1	10.1

теплопроводностей новых лазерных кристаллов ванадатов и главного коммерческого лазерного кристалла. Ранее [5] было установлено, что теплопроводность ванадата гадолия зависит от кристаллографического направления и в направлении $\langle 101 \rangle$ при температуре 300 К составляет $11.7 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, что превышает теплопроводность $\text{YAG}:\text{Nd}$ (1 %), равную $11.1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

Кристаллографические оси строго ориентированы в лазерных элементах, изготовленных из кристаллов ванадатов на основе матриц GdVO_4 , YVO_4 и многочисленных твердых растворов $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Gd}_{k-x-y-v-z}\text{Lu}_v\text{Sc}_z\text{VO}_4$ со структурой циркона (пространственная группа $I4_1/amd$). В большинстве случаев при диодной накачке лазерные элементы имеют кристаллографическую ось c , ориентированную перпендикулярно оптической оси лазера, и кристаллографическую ось a , совпадающую с оптической осью лазера. Схема ориентации кристаллографических осей образцов ванадатов при измерении теплопроводности приведена на рис.2. Структура циркона относится к тетрагональной сингонии, поэтому его физические свойства вдоль осей a и b являются одинаковыми. В связи с этим на схеме два раза указана ось a .

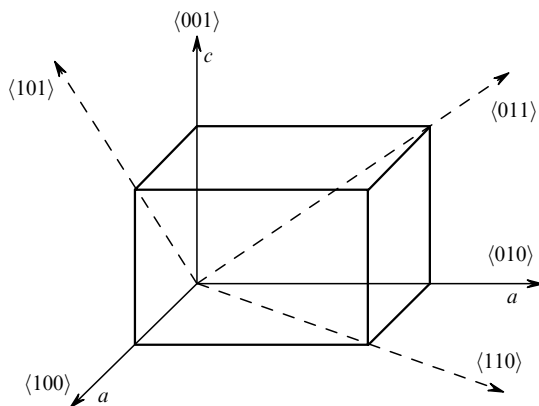


Рис.2. Схема ориентации кристаллографических осей образцов ванадатов при измерении теплопроводности.

Для всех составов кристаллов ванадатов теплопроводность θ_c вдоль оси c (направление $\langle 001 \rangle$) превышает ее значение θ_a вдоль оси a (направления $\langle 100 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$). Теплопроводности в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$ практически совпадают с теплопроводностью в направлении $\langle 110 \rangle$. Указанные факты являются отражением кристаллической структуры $I4_1/amd$, поэтому в одноосном кристалле ванадата нет необходимости измерять теплопроводность в различных кристаллографических направлениях. Для практических применений кристаллов в лазерах нужно знать ее значение в двух направлениях (вдоль оси c и вдоль оси a) в диапазоне рабочих температур лазерного элемента 50–350 К. Экстраполяцией температурных зависимостей теплопроводности можно рассчитать теплопроводность при более высоких температурах, которые могут возникать внутри области фокусировки излучения накачки в лазерах с мощной диодной накачкой.

На начальном этапе обработки результатов измерений была проанализирована корреляция теплопроводности ванадатов с такими фундаментальными свойствами кристаллического вещества, как период и объем кристаллической ячейки, средний радиус ионов в додекаэдрической позиции, соотношение атомной массы основного иона в додекаэдрической позиции и атомной массы «примесных» редкоземельных ионов. В пределах точности измерений явная зависимость теплопроводности, измеренной в интервале температур 180–350 К, от этих параметров кристаллов ванадатов не выявлена.

Важным формальным моментом при практическом применении кристаллов является однозначное понимание записи химических составов кристаллов смешанных ванадатов. В некоторых статьях используется запись $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Nd}$, а в других – запись $\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Nd}$. В связи с этим возникает вопрос: какая матрица, YVO_4 или GdVO_4 , взята за основу и, следовательно, какие элементы, Y или Gd, считать примесью? Похожая ситуация возникает для кристаллов сложных смешанных ванадатов $\text{La}_x\text{Y}_y\text{Gd}_{k-x-y-v-z}\text{Lu}_v\text{Sc}_z\text{VO}_4$. С кристаллохимической точки зрения любая матрица может быть выбрана

в качестве базовой, например матрица $GdVO_4$, а все остальные редкоземельные ионы можно рассматривать как примесь, образовавшуюся в результате изоморфного взаимного замещения ионов Gd^{3+} . Аналогично можно в качестве базовой выбрать матрицу YVO_4 . В этом случае состав всех кристаллов ванадатов можно описать формулой $Re'_{1-x}Re''_xVO_4$, в которой $0 \leq x \leq 1$ и примесными элементами могут быть один или более ионов из ряда La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} . Подобный подход позволяет абстрагироваться от конкретных химических элементов и записать химическую формулу для редкоземельного ванадата в виде $Re'_{1-x}Re''_xVO_4$, в которой индекс x количественно определяет дефект решетки, влияющий на длину пробега тепловых фононов, и, следовательно, оказывает определяющее влияние на теплопроводность кристаллов данного состава. Вследствие этого допустим, что индекс x в формуле $Re'_{1-x}Re''_xVO_4$ позволит установить эмпирическую зависимость теплопроводности от состава кристаллов. Другими словами, мы полагаем, что теплопроводность различных кристаллов редкоземельных ванадатов в основном зависит от соотношения редкоземельных ионов в структуре. Это предположение является основополагающим для данной статьи. Такое допущение в какой-то степени оправданно, поскольку кристаллическая структура редкоземельного ванадата на 83 % состоит из ионов ванадия и кислорода, образующих тетраэдрические анионные комплексы.

В табл.1 химическая формула кристалла записана таким образом, что на первом месте стоит основной элемент, а индекс x определяет число примесных редкоземельных ионов. Если в качестве базовой матрицы выбрать, например, матрицу $GdVO_4$, то для кристалла $GdVO_4$ имеем $x = 0$, для $Gd_{0.98}Sc_{0.01}Nd_{0.01}VO_4$ индекс $x = 0.02$ и т. д. В соответствии с этим формализованным подходом химический состав чистой матрицы YVO_4 логически вытекает из формулы $Gd_{1-x}Y_xVO_4$ при $x = 1$, следовательно, $x = 1$ будет соответствовать составу $Gd_0Y_1VO_4$.

В любом чистом исходном реактиве Gd_2O_3 или Y_2O_3 содержатся микропримеси всех редкоземельных элементов, поэтому состав лазерных кристаллов YVO_4 , $GdVO_4$ можно записать в виде $Gd_{1-x-y-v-z}La_xY_vLu_ySc_zVO_4$, где один индекс приблизительно равен 1, а все остальные индексы близки к нулю, но не равны ему. В перечисленных выше соединениях $Gd_{1-x}Re''_xVO_4$ ионы примесей представлены различными редкоземельными элементами, однако индекс x характеризует только концентрацию элемента, но не его химический тип. Исходя из подобного подхода важнейшим параметром является не тип химического элемента, а только суммарное количество примесей. Таким образом, два состава, например кристаллы $Y_{0.892}Yb_{0.1}Tm_{0.08}VO_4$ и $Y_{0.892}Gd_{0.108}VO_4$, имеют одно и то же $x = 0.108$. Это логично следует из формулы $Re'_{1-x}Re''_xVO_4$. Более того, можно записать огромное число химических составов, для которых $x = 0.108$; при этом в соответствии с предложенной гипотезой все кристаллы ванадатов с таким индексом x будут иметь примерно одну и ту же теплопроводность θ_c вдоль оси c и одну и ту же теплопроводность θ_a вдоль оси a .

Зависимость теплопроводности θ от индекса x для редкоземельных ванадатов $Re'_{1-x}Re''_xVO_4$ можно будет считать доказанной, если экспериментальные значения теплопроводности вдоль оси c для различных химических составов кристалла будут находиться в окрестности

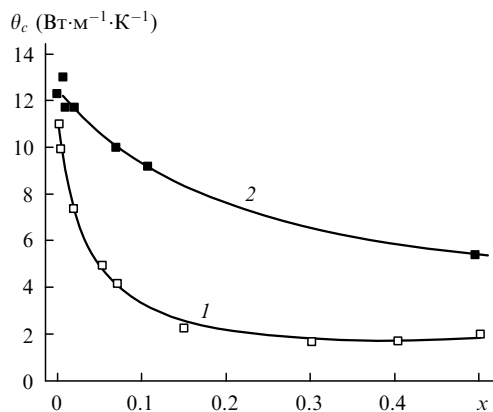


Рис.3. Аппроксимация зависимости теплопроводности θ_c вдоль оси c от состава кристалла функцией Холлидея для кристаллов граната $Yb_xY_{1-x}Al_5O_{12}$ по данным [11] (1) и ванадата $Y_xGd_{1-x}VO_4$ при комнатной температуре (2).

одной функциональной зависимости $\theta = f(x)$. Выбор функции, параметры которой нужно подобрать для описания выполненных экспериментов, основан на следующих рассуждениях. Вследствие 100 %-ного изоморфного взаимного замещения редкоземельных ионов в ванадатах, функция f должна быть приблизительно симметричной относительно ее экстремума. Наиболее полные, из известных нам, экспериментальные данные по теплопроводности редкоземельного граната $Yb_xY_{1-x}Al_5O_{12}$ при $0.5 \geq x \geq 0$ [11] должны соответствовать зависимости того же функционального вида, что и в случае редкоземельных ванадатов. Заметим при этом, что кристаллическая структура редкоземельного алюминиевого граната на 85 % состоит из ионов алюминия и кислорода, образующих тетраэдрические и октаэдрические анионные комплексы, что также лежит в рамках наших допущений. Указанным выше условиям хорошо удовлетворяет функция Холлидея $y^{-1} = (A + Bx + Cx^2)$.

На рис.3 представлена аппроксимация экспериментальной зависимости теплопроводности вдоль оси c от состава функцией Холлидея для кристаллов граната $Yb_xY_{1-x}Al_5O_{12}$ (по данным [11]) и кристаллов ванадата $Y_xGd_{1-x}VO_4$ при комнатной температуре. На рис.4 и 5 приведены теплопроводности $\theta_a(x)$ вдоль оси a при температурах кристалла $T = 300$ и 350 К и теплопроводности $\theta_c(x)$ вдоль оси c при $T = 200, 250, 300$ и 350 К для всех кристаллов ванадатов, изученных в данной работе (см. табл.1). И в этом случае зависимость теплопроводности от состава также хорошо описывается функцией Холли-

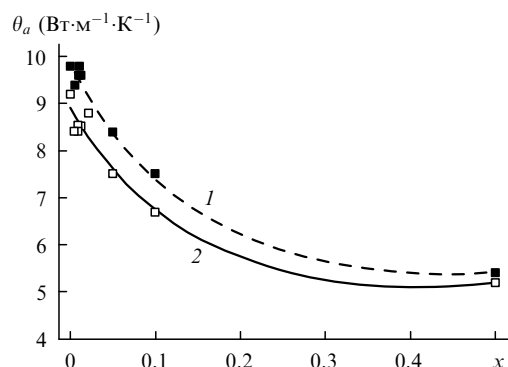


Рис.4. Зависимости теплопроводности θ_a вдоль оси a от состава кристалла ванадата, измеренные при $T = 300$ (1) и 350 К (2).

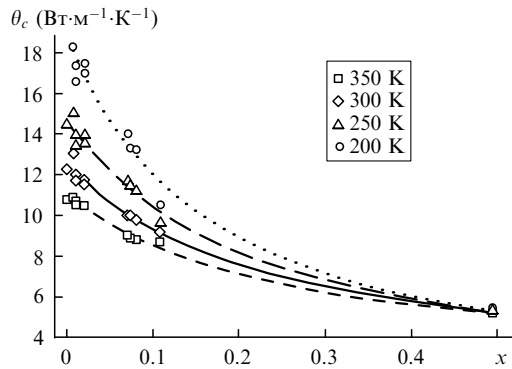


Рис.5. Зависимости теплопроводности θ_c вдоль оси c от состава кристалла ванадата, измеренные при различных температурах.

дея. Это означает, что изменение теплопроводности редкоземельных ванадатов в зависимости от их состава в первую очередь определяется числом примесных редкоземельных ионов, а не их типом и что разность масс замещающих ионов и наличие рассеивающих центров в кристаллической структуре оказывают влияние на теплопроводность θ лишь во втором приближении.

Экспериментальные зависимости теплопроводности вдоль оси a от состава кристаллов редкоземельных ванадатов $Re'_{1-x}Re''_xVO_4$, представленные на рис.4, имеют вид

$$\theta_a = (0.1 + 0.38x - 0.42x^2)^{-1} \text{ при } T = 300 \text{ К,} \quad (1)$$

$$\theta_a = (0.11 + 0.41x - 0.5x^2)^{-1} \text{ при } T = 350 \text{ К.} \quad (2)$$

Экспериментальные значения теплопроводности вдоль оси c для различных температур описываются функцией Холлидея лишь при $T > 200$ К, что указывает на справедливость принятого допущения только при высоких температурах. Для температур 200–350 К наблюдается хорошая корреляция расчетных и экспериментальных значений теплопроводности, что является важным практическим результатом данной статьи. Например, для смешанных ванадатов с $x = 0.5$ расчетное значение теплопроводности θ_c составляет $\sim 5.5 \pm 0.2$ Вт·м⁻¹·К⁻¹. Следовательно, смешанные ванадаты $Re'_{0.5}Re''_{0.5}VO_4$ обладают минимальной теплопроводностью при ее малой анизотропии и слабой зависимости теплопроводности от температуры в диапазоне 50–350 К. Аппроксимация экспериментальных данных (рис.5) дает следующие зависимости теплопроводности вдоль оси c редкоземельных ванадатов $Re'_{1-x}Re''_xVO_4$ от их состава при различных температурах:

$$\theta_c = (0.05 + 0.31x - 0.07x^2)^{-1} \text{ при } T = 200 \text{ К,} \quad (3)$$

$$\theta_c = (0.07 + 0.29x - 0.1x^2)^{-1} \text{ при } T = 250 \text{ К,} \quad (4)$$

$$\theta_c = (0.08 + 0.29x - 0.16x^2)^{-1} \text{ при } T = 300 \text{ К,} \quad (5)$$

$$\theta_c = (0.09 + 0.27x - 0.13x^2)^{-1} \text{ при } T = 350 \text{ К.} \quad (6)$$

Для лазеров, работающих по трехуровневой схеме с использованием ионов Nd^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} и Yb^{3+} , нагрев лазерного кристалла до температуры выше комнатной приводит к существенному увеличению порога генерации, и поэтому для реальных практических расчетов эф-

фективности лазеров на основе новых кристаллов ванадатов достаточно знать теплопроводность при $T = 300 - 350$ К.

Из данных по теплопроводности, представленных в табл.1, видно, какие из кристаллов ванадатов перспективны для замены кристалла $YAG:Nd$ в коммерческих лазерах, работающих на длине волны генерации 1.06 мкм. Для достижения максимальных выходных мощностей и уменьшения влияния термической линзы в лазерах предпочтительно использовать кристаллы на основе монокатионных матриц $GdVO_4$, YVO_4 , $LuVO_4$ с минимальной концентрацией легирующего иона. В частности, для мощных лазеров с диодной накачкой на основе ванадатов с примесными ионами Nd^{3+} атомные концентрации этих ионов должны составлять 0.1%–0.25%. При таком малом уровне легирования кристаллы ванадатов еще имеют достаточно высокий коэффициент поглощения излучения накачки лазерных диодов, а их теплопроводность незначительно уменьшается по сравнению с теплопроводностью чистой матрицы. Это существенное преимущество ванадатов по сравнению с $YAG:Nd$, в котором для получения необходимого коэффициента поглощения излучения накачки концентрация ионов неодима должна быть равна 0.8%–1%.

В качестве примера оценки теплопроводности не исследованных до сих пор кристаллов редкоземельных ванадатов $Re'_{1-x}Re''_xVO_4$ можно рассмотреть теплопроводность лазерных кристаллов на основе ванадата лютеция. В настоящее время лазерные кристаллы на основе $LuVO_4$ не изучены, высокая стоимость исходных реактивов сдерживает эти исследования. Однако на основе полученных эмпирических зависимостей теплопроводности от состава в соответствии с предложенной методикой можно предсказать создание высокоэффективных лазеров на основе кристаллов $LuVO_4$, активированных ионами неодима, тулия или иттербия. Например, расчетные значения теплопроводности θ_c вдоль оси (001) ванадата лютеция с примесными ионами Nd^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} составляют 11.7 Вт·м⁻¹·К⁻¹ для $Lu_{0.99}Nd_{0.01}VO_4$, 10.8 Вт·м⁻¹·К⁻¹ для $Lu_{0.95}Tm_{0.05}VO_4$ и 11.5 Вт·м⁻¹·К⁻¹ для $Lu_{0.98}Yb_{0.02}VO_4$. Теплопроводность этих лазерных кристаллов выше, чем теплопроводность соответствующих лазерных кристаллов гранатов на основе YAG , что показывает перспективность применения $LuVO_4:Nd$, $LuVO_4:Tm$, $LuVO_4:Yb$ в лазерах с малой, средней и высокой мощностями.

4. Заключение

Изучена теплопроводность лазерных кристаллов ванадатов на основе матриц $GdVO_4$, YVO_4 и их твердых растворов в интервале температур $T = 50 - 350$ К. Для $T = 200 - 350$ К наблюдается хорошая корреляция расчетных и экспериментальных значений теплопроводности. Измеренная при комнатной температуре теплопроводность $YVO_4:Nd$ оказалась в два с лишним раза выше значений, приведенных в научной литературе и паспортных характеристиках лазерных элементов из $YVO_4:Nd$, производящихся многочисленными коммерческими компаниями.

Кристаллы смешанных ванадатов $Re'_{0.5}Re''_{0.5}VO_4$ имеют минимальную теплопроводность, слабо зависящую от температуры, и малую анизотропию теплопроводности по кристаллографическим направлениям.

Изменение теплопроводности редкоземельных ванадатов в зависимости от состава кристаллов в первую очередь определяется числом примесных редкоземельных ионов, а не их типом.

Для достижения максимальных выходных мощностей и уменьшения влияния термической линзы в лазерах предпочтительны кристаллы на основе монокатионных матриц $GdVO_4$, YVO_4 и $LuVO_4$ при минимальных концентрациях легирующего иона.

1. Загуменный А.И., Остроумов В.Г., Щербаков И.А., Йенсен Т., Мейен Я.П., Хубер Г. *Квантовая электроника*, **19**, 1149 (1992).
2. Jensen T., Ostroumov V.G., Meun J.P., Huber G., Zagumennyi A.I., Shcherbakov I.A. *Appl. Phys. B*, **58**, 373 (1994).
3. Zhang H., Liu J., Wang J., Wang C., Zhu L., Shao Z., Meng X., Hu X., Jiang M. *J. Opt. Soc. Am. B*, **19**, 18 (2002).
4. Заварцев Ю.Д., Загуменный А.И., Зероук Ф., Кутовой С.А., Михайлов В.А., Подрешетников В.В., Сироткин А.А., Щербаков И.А. *Квантовая электроника*, **33**, 651 (2003).
5. Студеникин П.А., Загуменный А.И., Заварцев Ю.Д., Щербаков И.А., Попов П.А. *Квантовая электроника*, **22**, 1199 (1995).
6. Загуменный А.И., Заварцев Ю.Д., Студеникин П.А., Власов В.И., Щербаков И.А., Висс Х., Люти В., Вебер Х.П., Попов П.А. *Квантовая электроника*, **27**, 16 (1999).
7. Ostroumov V.G., Huber G., Zagumennyi A.I., Zavartsev Yu.D., Studenikin P.A., Shcherbakov I.A. *Opt. Commun.*, **124**, 63 (1995).
8. Liu J., Wang Z., Meng X., Shao Z., Ozygus B., Ding A., Weber H. *Opt. Lett.*, **28**, 2330 (2003).
9. Liu J., Meng X., Shao Z., Jiang M., Ozygus B., Ding A., Weber H. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1289 (2003).
10. Chen Y.F., Ku M.L., Tsai L.Y., Chen Y.C. *Opt. Lett.*, **29**, 2279 (2004).
11. Gaume R., Viana B., Vivien D., Roger J.-P., Fournier D. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1355 (2003).