

# Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики керамики на основе твердого раствора $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ , активированного $\text{Yb}^{3+}$

Р.Н.Максимов, В.А.Шитов, М.Р.Волков, О.Л.Вадимова, И.Л.Снетков

*Получена генерация лазерного излучения в квазинепрерывном режиме на длине волны 1031 нм с максимальной мощностью 8 Вт и дифференциальной эффективностью 32.3% в тонком дисковом элементе из керамики на основе твердого раствора полторных оксидов иттрия и лютеция, активированного иттербием. Образец керамики  $\text{Yb}:(\text{Lu}, \text{Y})_2\text{O}_3$  изготавливался посредством твердофазного спекания наноразмерных частиц заданного состава, синтезированных методом лазерной абляции. Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики данной керамики и показано, что замещение части катионов  $\text{Y}^{3+}$  катионами  $\text{Lu}^{3+}$  приводит к уширению и сдвигу максимумов спектров поглощения, люминесценции и лазерной генерации по сравнению с максимумами аналогичных спектров керамики  $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ .*

**Ключевые слова:** нанопорошок, оптическая керамика, твердый раствор, иттербий, спектр усиления, лазерная генерация.

## 1. Введение

В последнее десятилетие большое внимание уделяется разработкам, направленным на создание твердотельных лазеров ближнего ИК диапазона с высокой пиковой мощностью излучения. Это, прежде всего, обусловлено широкой областью применения таких лазерных систем в промышленности для дистанционной резки, сварки, закалки, термообработки и маркировки различных материалов [1–3], а также в фундаментальных научных исследованиях инициирования и поддержания термоядерного синтеза [4–6]. Одним из ключевых компонентов твердотельных квантовых генераторов с высокой пиковой мощностью является активная среда, в которой создается инверсная населенность в системе лазерных уровней. Эта среда должна иметь широкую полосу усиления, поскольку длительность импульса обратно пропорциональна спектральной ширине линии генерационного перехода.

Следует отметить, что в настоящее время для получения излучения с высокими средней и пиковой мощностями одновременно предпочтение отдается керамическим лазерным средам, активированным ионами  $\text{Yb}^{3+}$ . Это, во-первых, объясняется тем, что ион  $\text{Yb}^{3+}$  имеет трехуровневую систему энергетических уровней и малый дефект кванта, что обуславливает относительно небольшое тепловыделение в процессе лазерной генерации, причем для  $\text{Yb}^{3+}$  тоже характерны довольно большие значения сечений поглощения и усиления, а также ширина спектра, достаточная для генерации фемтосекундных импульсов.

**Р.Н.Максимов.** Институт электрофизики УрО РАН, Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амурдсена, 106; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19; e-mail: r.n.maksimov@urfu.ru  
**В.А.Шитов.** Институт электрофизики УрО РАН, Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амурдсена, 106

**М.Р.Волков, О.Л.Вадимова, И.Л.Снетков.** Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Ульянова, 46

Поступила в редакцию 27 апреля 2018 г.

Во-вторых, оптические керамики обладают рядом преимуществ перед монокристаллами аналогичного состава: большими размерами, улучшенными термомеханическими характеристиками, быстротой производства, меньшими энергозатратами и стоимостью, возможностью обеспечения многослойности и многокомпонентности, а также градиентного распределения активных центров [7–11].

В данном направлении с использованием керамики на основе активированного иттербием оксида иттрия ( $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ), имеющей довольно широкую полосу усиления, авторами работы [12] реализована рекордно короткая длительность импульсов излучения 68 фс при средней мощности 540 мВт на длине волны 1036 нм. В той же работе получены импульсы длительностью 53 фс со средней мощностью излучения 1 Вт на длине волны 1042 нм в комбинированной керамической среде, состоящей из двух последовательных слоев –  $\text{Yb}:\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , соединенных между собой посредством оптического контакта, с общей шириной полосы усиления 27.3 нм. Такая широкая полоса излучения реализуется вследствие локального перекрытия двух спектров эмиссии ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в разных кристаллических матрицах –  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

Помимо последовательного соединения лазерных сред перспективным подходом для уменьшения длительности импульсов является создание материалов на основе твердых растворов двух и более оксидов. Актуальность такого способа была продемонстрирована нами ранее [13], а также в работах других авторов при исследовании спектроскопических и генерационных характеристик моно- и поликристаллических материалов на основе смешанных оксидов  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ , активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$  или  $\text{Tm}^{3+}$  [14, 15]. Однако исследованию спектральных характеристик твердых растворов  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  в современной литературе уделено мало внимания.

В настоящей работе мы провели сравнительный анализ спектрально-люминесцентных особенностей и генерационных характеристик керамики  $\text{Yb}:(\text{Lu}, \text{Y})_2\text{O}_3$  и однокомпонентного образца  $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ .

## 2. Получение керамических образцов и их спектрально-люминесцентные характеристики

Исследуемые образцы керамик были изготовлены в Институте электрофизики УрО РАН путем твердофазного спекания нанопорошков сложного химического состава. В качестве исходных материалов использовались наноразмерные частицы, синтезированные методом лазерной абляции мишеней [16,17]. Твердые мишени приготавливались из микроразмерных порошков  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  с содержанием основного вещества не менее 99.95%, в результате смешивания которых получались порошки  $\text{Yb}_{0.06}\text{Y}_{1.94}\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_{0.1}\text{Lu}_{0.3}\text{Y}_{1.6}\text{O}_3$  с добавлением  $\text{ZrO}_2$  (5 мол.%) в качестве спекающей добавки. По результатам анализа, проведенного с помощью масс-спектрометра Optima 2100 DV, установлено, что в процессе лазерного синтеза нанопорошки обогащаются более легкоплавким компонентом ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ), а итоговые составы керамик таковы:  $\text{Yb}_{0.075}\text{Y}_{1.843}\text{Zr}_{0.082}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{Yb}_{0.118}\text{Lu}_{0.238}\text{Y}_{1.565}\text{Zr}_{0.079}\text{O}_{3-\delta}$ . Для удобства далее используется следующая запись составов данных керамик:  $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}:(\text{Lu}, \text{Y})_2\text{O}_3$  соответственно.

Полученные нанопорошки  $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}:(\text{Lu}, \text{Y})_2\text{O}_3$  прокаливались на воздухе при температуре  $900^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$  в течение трех часов для обеспечения преобразования метастабильной структуры частиц в основную кубическую фазу. Прокаленные частицы под действием одноосного давления 200 МПа компактировались в заготовки цилиндрической формы диаметром 14 мм и толщиной 3–4 мм. Спекание компактов проводилось при температуре  $1780^\circ\text{C}$  в течение 20 часов при остаточном давлении газов  $\sim 10^{-3}$  Па. После спекания образцы подвергались просветляющему обжигу на воздухе при температуре  $1400^\circ\text{C}$  в течение двух часов и полировке с использованием алмазных паст разной зернистости.

На рис.1 представлены фотографии образцов синтезированных керамик  $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}:(\text{Lu}, \text{Y})_2\text{O}_3$  толщиной  $\sim 0.2$  мм и спектры их пропускания, полученные с помощью спектрофотометра СП-256 УФВ (ЛОМО). Приведен также теоретический спектр пропускания  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , рассчитанный с использованием известных значений по-

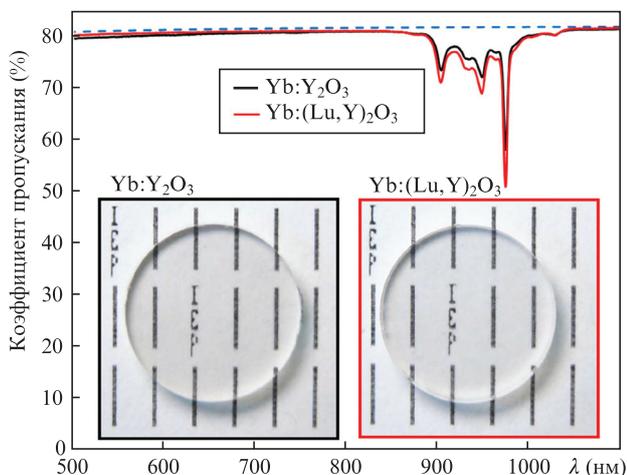


Рис.1. Спектры пропускания и фотографии синтезированных керамик на листе бумаги с символами для наглядной демонстрации отсутствия макродефектов в образцах. Штриховая линия – теоретический спектр пропускания  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Цветные варианты рис.1–5 помещены на сайте нашего журнала <http://www.quantum-electron.ru>.

казателя преломления [18]. Видно, что измеренные значения коэффициента пропускания в видимой и ближней ИК областях спектра практически совпадают с расчетными; это свидетельствует о высоком оптическом качестве синтезированных керамик. Незначительное уменьшение прозрачности на длинах волн 500–700 нм обусловлено наличием небольшого количества микроструктурных дефектов (пор), формирующихся вследствие несовершенства процесса компактирования нанопорошков.

При исследовании спектральных характеристик синтезированных керамик основное внимание уделялось анализу спектров поглощения и усиления, а также измерению радиационного времени жизни верхнего лазерного уровня. Для расчета сечений поглощения использовалось следующее выражение:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{1}{NL} \ln \left[ \frac{I_{\text{in}}(\nu)}{I_{\text{out}}(\nu)} \right], \quad (1)$$

где  $N$  – концентрация ионов активатора (в  $\text{см}^{-3}$ );  $L$  – толщина образца;  $\nu$  – частота;  $I_{\text{in}}(\nu)$ ,  $I_{\text{out}}(\nu)$  – спектральные интенсивности падающего и прошедшего излучений с учетом френелевских потерь. Концентрация ионов активатора определялась по формуле

$$N = C_{\text{Yb}} \frac{2\rho}{Mm_p}, \quad (2)$$

где  $C_{\text{Yb}}$  – известная концентрация ионов активатора (в ат.‰);  $\rho$  – плотность материала;  $M$  – молярная масса вещества;  $m_p$  – масса протона.

В свою очередь, для получения спектров усиления синтезированных керамик применялся метод Маккамбера [19], который следующим образом обобщает соотношение Эйнштейна для сечений поглощения и вынужденного излучения  $\sigma_{\text{em}}$  на случай сильно связанных уровней энергии:

$$\sigma_{\text{em}}(\nu) = \sigma_{\text{abs}}(\nu) \frac{Z_{\text{low}}}{Z_{\text{up}}} \exp\left(\frac{E_{\text{ZPL}} - h\nu}{kT}\right), \quad (3)$$

где  $Z_{\text{low}}$ ,  $Z_{\text{up}}$  – парциальные функции основного и возбужденного мультиплетов;  $E_{\text{ZPL}}$  – разность энергий между низшими состояниями основного и возбужденного мультиплетов;  $h$  – постоянная Планка;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура. Данный способ позволяет оценить форму спектра усиления, несмотря на свою низкую точность в длинноволновой области.

Расчетные спектры поглощения и усиления синтезированных керамик  $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}:(\text{Lu}, \text{Y})_2\text{O}_3$  приведены на рис.2. При замещении части катионов  $\text{Y}^{3+}$  катионами  $\text{Lu}^{3+}$  в матрице оксида иттрия происходит смещение максимумов полос поглощения и люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Например, пик бесфононной линии поглощения сдвигается с длины волны  $\lambda = 976.8$  нм на  $\lambda = 976.4$  нм, а полоса усиления с максимумом на  $\lambda = 1031.5$  нм смещается в длинноволновую область на 0.5 нм. Кроме того, при введении  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  контур полосы усиления уширяется от 15 до 17 нм (на полувысоте) для пика в окрестности  $\lambda = 1031$  нм. Следовательно, расчетная длительность генерируемых лазерных импульсов уменьшается от 104 до 92 фс.

При исследовании кинетики затухания люминесценции на переходе  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$  обнаружено, что радиационные времена жизни уровней  ${}^2\text{F}_{5/2}$  в синтезированных керамиках  $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}:(\text{Lu}, \text{Y})_2\text{O}_3$  практически совпадают. Для измерения времени жизни использовался

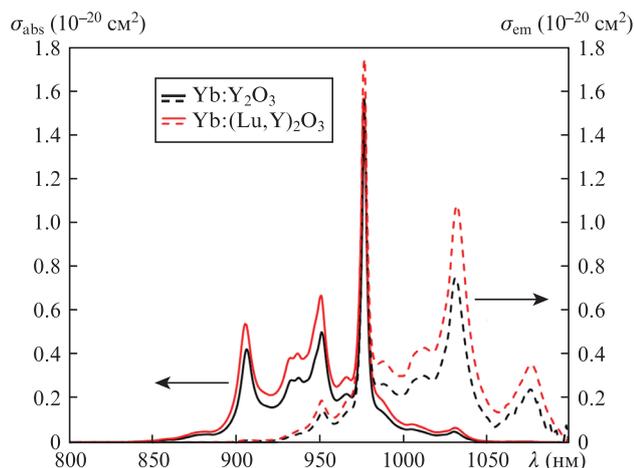


Рис.2. Расчетные спектры поглощения (сплошные кривые) и усиления (штриховые кривые) синтезированных керамик.

модифицированный метод pin-hole [20, 21]. Излучение накачки с  $\lambda = 940$  нм остро фокусировалось на исследуемый образец, и в зависимости от диаметра диафрагмы, ограничивающей угол зрения измерительного диода, рассчитывалось время, за которое интенсивность сигнала уменьшалась в  $e$  раз. С использованием линейной аппроксимации определялось время, соответствующее полностью закрытой диафрагме, т.е. радиационному времени жизни уровня  $^2F_{5/2}$ , которое составляло 932 и 878 мкс для керамик  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb:(Lu, Y)}_2\text{O}_3$  соответственно. Данные значения согласуются с ранее найденным для монокристаллических пленок  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$  (860 мкс [22]). Таким образом, добавки  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  пагубно не влияют на радиационное время жизни уровня  $^2F_{5/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$  в керамиках на основе оксида иттрия.

### 3. Генерация лазерного излучения

Для проведения эксперимента и реализации дискового лазера использовались керамические активные элементы толщиной  $\sim 200$  мкм. На торцы каждого из образцов были нанесены диэлектрические покрытия (просветляющее с одной стороны и зеркальное с другой для длин волн излучения накачки 940 нм и генерации 1030 нм соответственно). Полученные активные элементы монтировались на алмазный теплоотвод, который устанавливался в квантрон с водяным охлаждением. Квантрон помещался в лазерный резонатор, образованный задним торцом активного элемента и двумя диэлектрическими зеркалами: сферическим (радиус кривизны 120 см) с отражением  $\sim 100\%$  на  $\lambda = 1030$  нм и плоским выходным зеркалом. В качестве выходного использовались зеркала с коэффициентами отражения 97%, 95% и 90% на  $\lambda = 1030$  нм. Источник накачки представлял собой диодный лазер с волоконным выходом Laserline LDM 2000, излучающий на  $\lambda = 940$  нм. Диаметр пятна излучения накачки составлял 5 мм. Реализовывались 12 V-образных проходов излучения накачки через активный элемент. Внешний вид лазерного резонатора и системы ввода накачки представлен на рис.3.

Лазерная генерация для всех выходных зеркал была получена в квазинепрерывном режиме при накачке импульсами длительностью 3.5 мс с частотой следования 9.7 Гц. Зависимости выходной мощности лазерной генерации от мощности излучения накачки представлены на рис.4. Максимальная дифференциальная эффективность

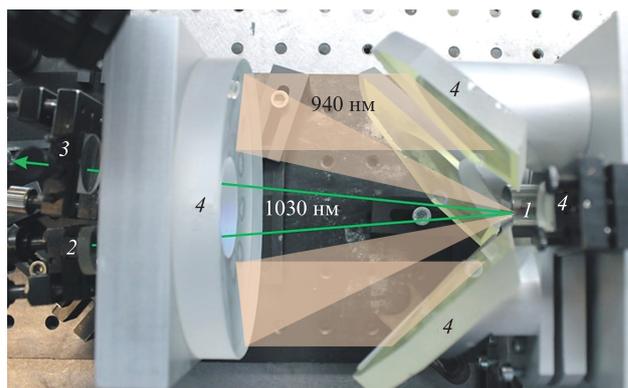


Рис.3. Внешний вид резонатора и системы ввода излучения накачки: 1 – активный элемент; 2 – сферическое зеркало; 3 – выходное плоское зеркало; 4 – система зеркал для ввода излучения накачки.

(32.3%) лазерной генерации со средней мощностью 8 Вт была достигнута в образце  $\text{Yb:(Lu, Y)}_2\text{O}_3$  при использовании выходного зеркала с пропусканием 10%. Низкая эффективность генерации в образце  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$  связана с повреждением диэлектрического покрытия при монтаже активного элемента на теплоотвод. При визуальном ос-

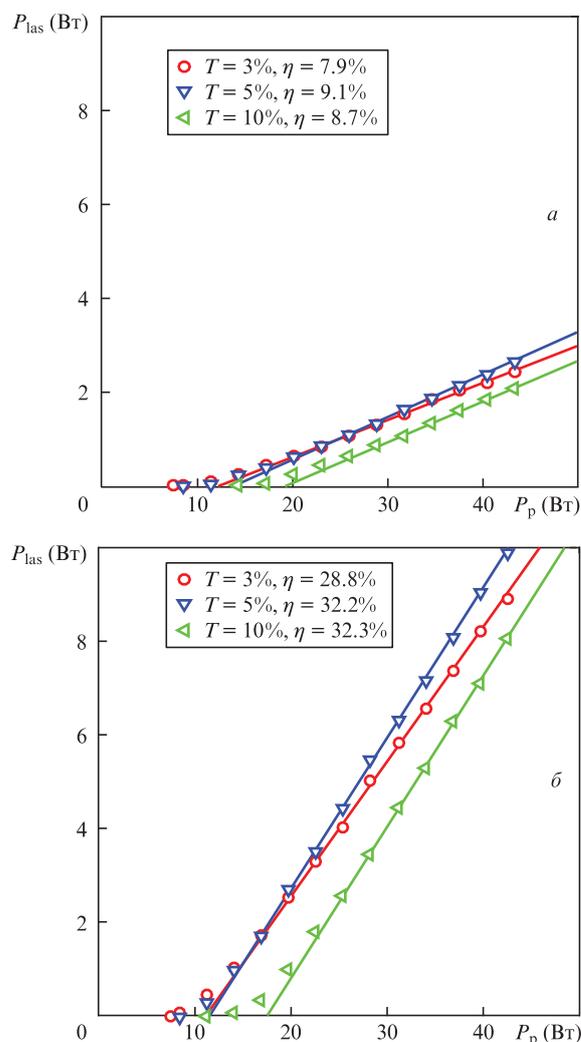


Рис.4. Зависимости выходной мощности лазерной генерации  $P_{\text{las}}$  от мощности излучения накачки  $P_p$  для тонких керамических дисков  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Yb:(Lu, Y)}_2\text{O}_3$  (б) при различных пропусканиях выходного зеркала  $T$  и дифференциальных эффективностях генерации  $\eta$ .

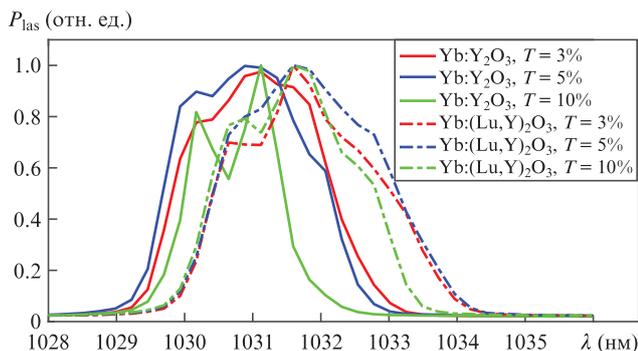


Рис.5. Нормированные спектры лазерной генерации керамик  $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}:(\text{Lu},\text{Y})_2\text{O}_3$  при одинаковой мощности накачки и различных пропусканиях выходного зеркала.

мотре активного элемента, установленного на теплоотводе, на его поверхности были обнаружены протяженные дефекты, вызванные частичным отслоением покрытия, что не позволило получить более хорошие генерационные характеристики с используемым размером пятна накачки.

Дополнительно измерялись спектры генерации при одинаковой мощности накачки, но разных коэффициентах пропускания выходного зеркала (рис.5). При введении оксида лютетия в матрицу  $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$  происходит сдвиг максимума спектра лазерной генерации в длинноволновую область, а также уширение его контура. В частности, при использовании выходного зеркала с пропусканием 3% ширина спектра генерируемого излучения на полувысоте увеличивается от 2.4 до 2.6 нм для керамики на основе твердого раствора оксидов лютетия и иттрия. Полученная активная среда на основе  $\text{Yb}:(\text{Lu},\text{Y})_2\text{O}_3$  имеет достаточно широкий спектр усиления, высокое оптическое качество и может применяться в дальнейшем для генерации импульсов лазерного излучения ультракороткой длительности.

#### 4. Заключение

В работе исследованы спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики керамик  $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и твердого раствора  $\text{Yb}:(\text{Lu},\text{Y})_2\text{O}_3$ , изготовленных путем твердофазного вакуумного спекания нанопорошков, синтезированных методом лазерной абляции. Коэффициент пропускания образцов толщиной 0.2 мм достигал 81.6% в ближней ИК области спектра, что практически соответствует его теоретическому значению для  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (81.9%). Показано, что замещение части катионов  $\text{Y}^{3+}$  катионами  $\text{Lu}^{3+}$  в количестве  $\sim 12$  ат. % приводит к смещению максимумов полос поглощения и люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , а

также к уширению спектров усиления и лазерной генерации. Продемонстрирована лазерная генерация мощностью 8 Вт в импульсно-периодическом режиме с дифференциальной эффективностью 32.3%. Синтезированная активная среда на основе твердого раствора  $\text{Yb}:(\text{Lu},\text{Y})_2\text{O}_3$  перспективна для генерации лазерных импульсов предельно короткой длительности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-308-50021 мол\_нр.

- Rath W., Bretschneider C. *Laser Tech. J.*, **11**, 23 (2014).
- Richardson M. *Proc. Conf. on Lasers and Electro-Optics/Pacific Rim* (Busan, 2015, 25D3-1).
- Malinauskas M., Žukauskas A., Hasegawa S., Hayasaki Y., Mizeikis V., Buividas R., Juodkazis S. *Light-Sci. Appl.*, **5**, 1 (2016).
- National Ignition Facility & Photon Science. Lawrence Livermore National Laboratory; <http://lasers.llnl.gov/>.
- HiPER. HiPER Project; <http://hiper-laser.org/>.
- Laser Megajoule. The Megajoule Laser Facility; <http://lmj.cea.fr/index-en.htm>.
- Гаранин С.Г., Дмитрюк А.В., Жилин А.А., Михайлов М.Д., Рукавишников Н.Н. *Оптический журнал*, **77**, 52 (2010).
- Гаранин С.Г., Дмитрюк А.В., Жилин А.А., Михайлов М.Д., Рукавишников Н.Н. *Оптический журнал*, **78**, 60 (2011).
- Sanghera J., Kim W., Villalobos G., Shaw B., Baker C., Frantz J., Sadowski B., Aggarwal I. *Materials*, **5**, 258 (2012).
- Ikesue A., Aung Y.L. *Nat. Photonics*, **2**, 721 (2008).
- Ikesue A., Aung Y.L., Taira T., Kamimura T., Yoshida K., Messing G.L. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **36**, 397 (2006).
- Tokurakawa M., Shirakawa A., Ueda K., Yagi H., Noriyuki M., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Opt. Express*, **17**, 3353 (2009).
- Bagayev S.N., Osipov V.V., Shitov V.A., Pestryakov E.V., Kijko V.S., Maksimov R.N., Lukyashin K.E., Orlov A.N., Polyakov K.V., Petrov V.V. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 4257 (2012).
- Beil K., Saraceno C.J., Schriber C., Emaury F., Heckl O.H., Baer C.R.E., Golling M., Sudmeyer T., Keller U., Krankel C., Huber G. *Appl. Phys. B*, **113**, 13 (2013).
- Jing W., Loiko P., Serres J.M., Wang Y., Vilejshikova E., Aguiló M., Díaz F., Griebner U., Huang H., Petrov V., Mateos X. *Opt. Mater. Express*, **7**, 4192 (2017).
- Osipov V.V., Kotov Y.A., Ivanov M.G., Samatov O.M., Lisenkov V.V., Platonov V.V., Murzakaev A.M., Medvedev A.I., Azarkevich E.I. *Laser Phys.*, **16**, 116 (2006).
- Osipov V.V., Platonov V.V., Lisenkov V.V., Podkin A.V., Zakharova E.E. *Phys. Status Solidi C*, **10**, 926 (2013).
- Kaminskii A.A., Ueda K., Konstantinova A.F., Yagi H., Yanagitani T., Butashin A.V., Orekhova V.P., Lu J., Takaichi K., Uematsu T., Musha M., Shirokava A. *Crystallogr. Rep.*, **48**, 1041 (2003).
- McCumber D.E. *Phys. Rev.*, **136**, A954 (1964).
- Kühn H., Fredrich-Thornton S.T., Kränkel C., Peters R., Petermann K. *Opt. Lett.*, **32**, 1908 (2007).
- Snetkov I.L., Zhou D., Yakovlev A.I., Volkov M.R., Kuznetsov I.I., Mukhin I.B., Palashov O.V., Shi Y., Ueda K. *Laser Phys. Lett.*, **15**, 035801 (2018).
- Beecher S.J., Parsonage T.L., Mackenzie J.I., Sloyan K.A., Grant-Jacob J.A., Eason R.W. *Opt. Express*, **22**, 22056 (2018).