

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛАЗЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ YAP:Yb С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ Li⁺ И Hf⁴⁺

К.Л. ОВАНЕСЯН^{1*}, М.В. ДЕРЗЯН¹, И.А. ГАМБАРЯН¹, А.А. НОВИКОВ¹,
В.Э. КИСЕЛЬ², А.С. РУДЕНКОВ², Н.В. КУЛЕШОВ², А.Г. ПЕТРОСЯН¹

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²Центр оптических материалов и технологий, БНТУ, Минск, Беларусь

*e-mail: khovhannisyan9@gmail.com

(Поступила в редакцию 7 июля 2021 г.)

В настоящей работе выращены монокристаллы ортоалюмината иттрия (YAlO₃) с активными ионами Yb³⁺ и дополнительными неизовалентными ионами Li⁺ и Hf⁴⁺. Для выяснения функциональной роли дополнительных примесей проведены сравнительные измерения спектральных характеристик кристаллов, в том числе кристаллов, подвергнутых гамма-облучению. На основе полученных результатов рассмотрены механизмы вхождения и компенсации заряда ионов Li⁺ и Hf⁴⁺ в YAlO₃:Yb и показана эффективность использования этих примесей для получения кристаллов с низкой концентрацией вакансий и связанных с ними центров окраски.

1. Введение

Кристаллы ортоалюмината иттрия YAlO₃:Yb (YAP:Yb) со структурой перовскита относятся к числу активно исследуемых материалов для создания эффективных лазеров с диодной накачкой, излучающих в области 1 мкм [1–4]. Интерес к YAP:Yb обусловлен его хорошими тепломеханическими свойствами, высокой анизотропией и относительно высокими сечениями поглощения и излучения. Несмотря на то, что YAP имеет ограниченную область устойчивости (1875–1835°C) [5], крупные кристаллы лазерного качества могут быть получены расплавными методами [6]. Ионные радиусы Yb³⁺ ($r_{\text{VIII}} = 0.985 \text{ \AA}$) и Y³⁺ ($r_{\text{VIII}} = 1.019 \text{ \AA}$) [7] близки, поэтому коэффициент распределения Yb³⁺ в YAP близок к единице и концентрация Yb³⁺ по длине кристалла изменяется незначительно. Различие атомных масс и ионных радиусов Yb³⁺ и Y³⁺ ведет к некоторому уменьшению теплопроводности активированных кристаллов (10.0 Вт/м·К для YAP и 8.3 Вт/м·К для 5 ат.% Yb:YAP, по оси) [8].

Достигнутые на кристаллах YAP:Yb (2 ат.%) при диодной накачке параметры лазерной генерации в непрерывном режиме (8 Вт) и в режиме ультракоротких импульсов показали их высокую перспективность [2–4]. Параметры лазерной генерации в значительной степени зависят от совершенства

кристаллов. Дефекты в кристаллах YAP возникают вследствие структурной разупорядоченности, нестехиометрии, наличия примесей различного типа (неконтролируемых, активаторных, дополнительных) [9,10]. Возможность формирования неэквивалентных замещений (антисайт дефектов), преимущественно типа Y_{Al}^{3+} (ионы Y^{3+} на местах Al^{3+}) и сложных дефект-комплексов в их окрестности было показано в расчетах энергий образования различных типов дефектов в этой структуре [11–16], и которые были идентифицированы экспериментально методом ядерного магнитного резонанса [17,18]. Фото- и гамма-индуцированные центры окраски в YAP, в том числе с редкоземельными ионами, и эффекты термообработки в различных средах изучены в [19–22].

Антисайт дефекты Y_{Al}^{3+} вблизи анионных вакансий, изолированные катионные вакансии, O^- центры, и связанные с анионными вакансиями F-центры обуславливают широкие полосы поглощения в УФ и видимой областях спектра, длинноволновые края некоторых из которых достигают ИК области и дают вклад в остаточное поглощение на длине волны генерации, увеличивая тепловую нагрузку. Измеренное в [3] остаточное поглощение в YAP:Yb на длине волны 700 нм в зависимости от метода и условий выращивания кристаллов лежит в области $0.005\text{--}0.14\text{ см}^{-1}$. Отметим также, что потери энергии могут иметь место и при образовании состояний Yb^{2+} , вследствие переноса энергии в парах $Yb^{3+}\text{--}Yb^{2+}$ в процессе возбуждения (см. [23] и ссылки в ней).

Одним из способов уменьшения концентрации вакансий и связанных с ними центров окраски является введение в кристалл дополнительных неэквивалентных примесей. В [24] исследованы сцинтилляционные кристаллы YAP:Ce с дополнительными ионами Zr^{4+} , которые замещают позиции ионов Y^{3+} и вносят избыточный заряд в катионную подрешетку. Время затухания сцинтилляции в этих кристаллах сокращается благодаря компенсации дырочных центров связанных с Y-узлами, а также снижению концентрации электронных ловушек, обусловленных анионными вакансиями. Некоторое улучшение временных параметров сцинтилляции достигнуто в кристаллах $(LuY)AlO_3:Ce$ при введении ионов Hf^{4+} или Zr^{4+} [25]. В [26,27] показано, что ионы Li^+ в различных кристаллах структурного типа граната ведут себя неодинаково: при введении в гранат $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ ионы Li^+ замещают узлы Lu^{3+} и вносят дефицит положительного заряда, который частично компенсируется переходами $Ce^{3+}\rightarrow Ce^{4+}$, а в гранате $Y_3Al_5O_{12}:Ce, Li$ ионы Li занимают междоузельные позиции и не взаимодействуют с ионами Ce^{3+} , а компенсация заряда достигается за счет уменьшения концентрации анионных вакансий.

В настоящей работе выращены и исследованы кристаллы YAP:Yb с дополнительными ионами Li^+ и Hf^{4+} . Для анализа механизмов вхождения и функциональной роли этих примесей проведены сравнительные измерения спектральных параметров кристаллов, в том числе кристаллов после воздействия гамма-облучения.

2. Методика эксперимента

Выращивание кристаллов YAP:Yb , YAP:Yb,Li и YAP:Yb,Hf проводилось методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Бриджмена) [28]. В качестве исходных компонент использовались оксиды Y_2O_3 , Al_2O_3 и Yb_2O_3 чистотой 99.99%, а также Li_2CO_3 и HfO_2 чистотой 99.9%. Концентрация иттербия в расплавах составляла 2 ат.%, а концентрации лития и гафния – 50 и 75 ppm. Кристаллизация проводилась в молибденовых контейнерах диаметром 12–14 мм в атмосфере Ar/H_2 (10 об.% H_2) при скоростях вытягивания 2–2.5 мм/час. Полученные при оптимизированных условиях кристаллы были однофазны, прозрачны и бесцветны. Оптическое качество контролировалось с использованием излучения зеленого лазера и поляризационного микроскопа МПС-2. Из полученных кристаллов были изготовлены оптически полированные пластины толщиной 0.5 и 2 мм, которые не содержали двойников и видимых твердых включений. Облучение образцов проводилось в кольцевом источнике гамма-излучения ^{60}Co при 300 К дозой 1 кГр (энергия фотона 1.25 МэВ, скорость дозы 0.13 Гр/сек). Спектры поглощения до и после облучения измерялись в области 190–1100 нм на спектрофотометре Specord200+.

3. Результаты и обсуждение

На Рис. 1а приведены спектры поглощения кристаллов YAP и YAP:Yb , в области 190–1100 нм. В YAP в области 200–320 нм наблюдаются широкие перекрывающиеся полосы, природа которых связана в основном с F-центрами и остаточными примесями (см. [3] и ссылки в ней). При введении в решетку YAP ионов Yb^{3+} наблюдается сильное увеличение интенсивности полос поглощения на 200, 228, 236 нм и улучшение прозрачности в области 250–320 нм. Широкая полоса с максимумом на 228 нм (полоса G_2 на вкладки Рис.1а) связана с переходами с

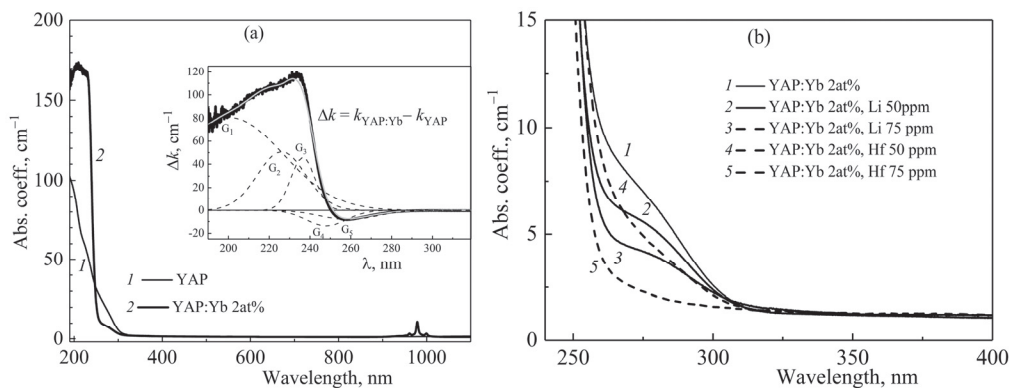


Рис.1. Спектры поглощения кристаллов YAP и YAP:Yb (на вкладке показано разложение разностного спектра поглощения в области 200–300 нм) (а) и серии кристаллов YAP:Yb 2ат% с различным примесным составом в области 260–400 нм (b).

основного состояния $^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} на состояния переноса заряда [29]. Понижение интенсивности полос поглощения в области 250–320 нм можно отнести к присутствию ионов Yb^{3+} , которые являются ловушками электронов и снижают вероятность их захвата анионными вакансиями и остаточными примесями с переменной валентностью. Максимумы полос поглощения, связанных с переходами $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} , лежат на 932, 960, 980 и 998 нм.

Введение в YAP:Yb дополнительных ионов Li^+ и Hf^{4+} ведет к повышению прозрачности в области 260–320 нм, причем ионы Hf^{4+} при концентрации 75 ppm практически полностью подавляют поглощение в этой области (Рис.1b). Исходя из размерных факторов, ионы Hf^{4+} в решетке YAP занимают позиции Y^{3+} и компенсация избыточного заряда (при выбранной концентрации Hf^{4+}) может идти за счет уменьшения анионных вакансий. В случае замещения ионами Li^+ узлов решетки, дефицит положительного заряда должен компенсироваться за счет увеличения концентрации анионных вакансий. Однако, в кристаллах YAP:Yb,Li (по сравнению с YAP:Yb) наблюдается уменьшение интенсивности поглощения, что свидетельствует об уменьшении концентрации дефект-центров, связанных с анионными вакансиями [30]. Поэтому можно предположить, что ионы Li^+ располагаются в междоузельных позициях с компенсацией заряда за счет анионных вакансий. Таким образом, несмотря на различие в механизмах вхождения ионов Li^+ и Hf^{4+} в решетку YAP, их функциональная роль (при выбранных концентрациях) оказывается одинаковой и состоит в снижении концентрации анионных вакансий.

На рис.2 приведены разностные спектры поглощения кристаллов YAP:Yb, YAP:Yb,Li и YAP:Yb,Hf после гамма-облучения. Как видно, облучение приводит к появлению дополнительного поглощения в области 285–800 нм во всех кристаллах и уменьшению поглощения в области 250–285 нм. В кристалле YAP:Yb,Li наблюдается сильное уменьшение интенсивности полосы наведенного поглощения с максимумом на длине волны около 275 нм и небольшое

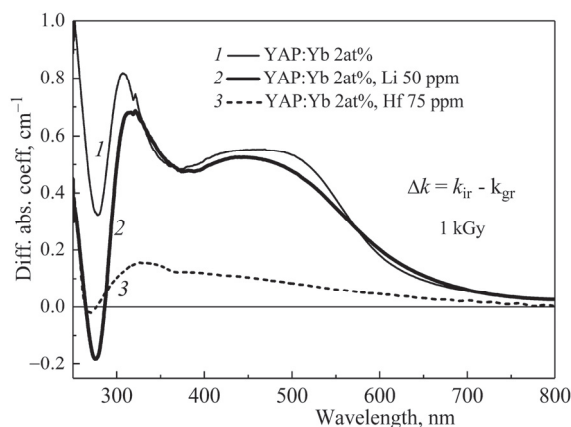


Рис.1. Разностные спектры поглощения после гамма-облучения кристаллов YAP:Yb, YAP:Yb,Li и YAP:Yb,Hf.

увеличение в области 285–800 нм. Кристаллы YAP:Yb,Hf значительно менее чувствительны к воздействию гамма-излучения. Характер изменения наведенного поглощения в этих кристаллах аналогичен наблюдаемому в [30].

Следует отметить, что ионы Hf^{4+} в YAP:Yb, кроме отмеченной функции, могут для компенсации заряда стимулировать валентные переходы $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ и приводить к дополнительным потерям энергии [23]. С учетом этого, введение ионов Li^+ в YAP:Yb может оказаться более предпочтительным, однако окончательные выводы могут быть сделаны после сравнительных исследований лазерной генерации этих кристаллов.

4. Заключение

Введение в кристаллы YAP:Yb дополнительных неизоэлектронных примесей Li^+ и Hf^{4+} приводит к улучшению прозрачности кристаллов в ультрафиолетовой области спектра. На этой основе и по результатам облучения кристаллов предложено, что ионы Li^+ занимают в решетке междоузельные положения и снижают концентрацию анионных вакансий и связанных с ними центров окраски. При выбранных концентрациях, ионы Hf^{4+} замещают в решетке YAP позиции Y^{3+} , а избыточный положительный заряд компенсируется анионными вакансиями. Несмотря на различие в механизмах вхождения ионов Li^+ и Hf^{4+} в решетку YAP, их функциональная роль одинакова и в обоих случаях ведет к снижению концентрации дефектов и связанных с ними центров окраски.

Настоящая работа проведена при поддержке Госкомитета по науке Республики Армения (грант 18BL-015) и Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (грант F19ARM-006).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Boulon, Y. Guyot, H. Canibano, S. Hraiech, A. Yoshikawa. J. Opt. Soc. Am., **25**, 884 (2008).
2. V.K. Kisel, S.V. Kurilchik, A.S. Yasukevich, et al. Optics Lett., **33**, 2194 (2008).
3. К.Л. Ованесян, М.В. Дерзян, А.В. Еганян, и др. Изв. НАН Армении, Физика, **55**, 184 (2020).
4. A. Rudenkov, V. Kisel, A. Yasukevich, et al. Devices and Methods of Measurements, **11**, 179 (2020).
5. N.A. Toropov, Y.A. Bondarev, F.A. Galakhov, et al. Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Khim., **7**, 1158 (1964).
6. M.J. Weber, M. Bass, K. Andringa, et al. Appl. Phys. Lett., **15**, 342 (1969).
7. R.D. Shannon. Acta Cryst. A, **32**, 751 (1976).
8. R.L. Aggarwal, D.J. Ripin, J.R. Ochoa, T.Y. Fan. J. Appl. Phys. B, **98**, 103514 (2005).
9. A. Vedda, M. Fasoli, M. Nikl, et al. Phys. Rev. B, **80**, 045113 (2009).
10. A. Matkovski, A. Durygin, A. Suchocki, et al. Opt. Mater., **12**, 75 (1999).
11. M. Kuklja. J. Phys.: Condens. Matter., **12**, 2953 (2000).

12. L. Ning, W. Cheng, C. Zhou, C. Duan, Y. Zhang. J. Phys. Chem. C, **118**, 19940 (2014).
13. M. Fu, T. Liu, X. Lu, J. Li, Z. Ma. Comput. Mater. Sci., **141**, 127 (2018).
14. J. Chen, G. Zhao, D. Cao, H. Li, S. Zhou. Comput. Mater. Sci., **46**, 225 (2009).
15. C.R. Stanek, M.R. Levy, K.J. McClellan et al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect B, **266**, 2657 (2008).
16. A.P. Patel, C. R. Stanek, R. W. Grimes. Phys. Status Solidi B, **250**, 1624 (2013).
17. V.V. Laguta, M. Nikl, A. Vedda, et al. Phys. Rev., B, **80**, 045114 (2009).
18. M. Nikl, V.V. Laguta, A. Vedda. phys. stat. sol. (a), **204**, 683 (2007).
19. F. Wallrafen, V. Grabovski, I. SolSKI. Optical Materials **12**, 75 (1999).
20. X. Zeng, G. Zhao, J. Xu, H. Li, X. He. Phys. Status Solidi A, **202**, 1129 (2005).
21. Y. Dong, J. Xu, G. Zhou et al. Phys. Status Solidi A, **204**, 608 (2007).
22. J. Chen, G. Zhao, Q. Dong, Y. Ding. J. Alloys and Compounds, **506**, 500 (2010).
23. M. Chaika, O. Vovk, G. Mancardi, R. Tomala, W. Strek. Opt. Mater, **101**, 109774 (2020).
24. M. Nikl, J.A. Mares, J. Chval, et al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A, **486**, 250 (2002).
25. A. Petrosyan, M. Derdzian, K. Ovanesyan, et al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A, **571**, 125 (2007).
26. M.V. Derdzian, K.L. Hovhannesian, A.V. Yeganyan, et al. CrystEngComm, **20**, 1520 (2018).
27. K.L. Hovhannesian, M.V. Derdzian, A. Novikov, A.G. Petrosyan, C. Dujardin. Phys. Status. Solidi B, **2000243** (2020).
28. A.A. Chernov, E.I. Givargizov, Kh.S. Bagdasarov, et al. Modern Crystallography III. Crystal Growth, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1984.
29. L. Van Pieterse, M. Heeroma, E. De Heer, A. Meijerink. J. Lumin., **91**, 177 (2000).
30. M. Nikl, E. Mihokova, V. Laguta, et al. Proc. SPIE, **6586**, 65860E (2007).

SPECTRAL PROPERTIES OF YAP:Yb LASER CRYSTALS WITH ADDITIONAL Li⁺ AND Hf⁴⁺ IONS

K.L. HOVHANNESYAN, M.V. DERDZYAN, I.A. GHAMBARYAN, A.A. NOVIKOV,
V.E. KISEL, A.S. RUDENKOV, N.V. KULESHOV, A.G. PETROSYAN

In the present work single crystals of yttrium orthoaluminate (YAlO₃) activated with Yb³⁺ ions and additional non-isovalent Li⁺ and Hf⁴⁺ impurities were grown. Comparative measurements of spectral characteristics of crystals including those exposed to gamma-ray irradiation were carried out to reveal the functional role of additional impurities. On the basis of the results obtained, the mechanisms of incorporation and charge compensation mechanisms of Li⁺ and Hf⁴⁺ ions in YAlO₃:Yb are considered and the efficiency of using these impurities is shown to obtain crystals with a low concentration of anion vacancies and associated color centers.