

02

Исследование оптических центров ионов Yb^{3+} в кристаллах твердых растворов фторидов $\text{CaF}_2\text{—SrF}_2\text{—YbF}_3$

© С.Н. Ушаков^{1,2}, М.А. Усламина², К.Н. Нищев², П.П. Федоров¹, С.В. Кузнецов¹, В.В. Осико¹

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия

² Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева,
430005 Саранск, Россия

e-mail: uslaminam@mail.ru

Поступила в редакцию 04.10.2019 г.

В окончательной редакции 02.12.2019 г.

Принята к публикации 03.02.2020 г.

Выращена концентрационная серия кристаллов $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{F}_2:4\text{ mol.}\% \text{YbF}_3$ при варьировании X от 0 до 1. Исследованы спектры поглощения ионов Yb^{3+} в этих кристаллах при температурах 300 и 77 К. Показано, что для кристаллов конгруэнтного состава характерна большая интенсивность линий поглощения кластеров относительно линии поглощения тетрагональных центров по сравнению с другими кристаллами твердого раствора $\text{CaF}_2\text{—SrF}_2$. Из анализа контуров линий поглощения оптических центров ионов Yb^{3+} в образцах концентрационной серии кристаллов твердых растворов следует, что ионам Sr^{2+} энергетически выгодно находиться в ближайшем локальном окружении как тетрагонального центра, так и кластера.

Ключевые слова: кристаллы фторидов, твердые растворы, оптическая спектроскопия, иттербий, кластеры, неоднородное уширение.

DOI: 10.21883/OS.2020.05.49317.278-19

Введение

Кристаллы фторидов щелочно-земельных элементов со структурой флюорита, активированные редкоземельными ионами, одними из первых были использованы в качестве активных элементов твердотельных лазеров [1–3]. Это обусловлено тем, что технология выращивания кристаллов, а впоследствии и технология получения прозрачной фторидной керамики позволяют получать крупные образцы высокого оптического качества. Изотропность материала обусловлена кубической структурой кристаллов. Они имеют высокую изоморфную емкость по редкоземельным элементам и обладают достаточно высокой теплопроводностью. Вследствие гетеровалентного замещения двухвалентного иона кристалла матрицы трехвалентным редкоземельным ионом образуется несколько типов оптических центров. При этом было обнаружено неравновероятное распределение ионов активаторов по узлам катионной кристаллической подрешетки. Это показано в работах [4–6] исследованиями концентрационных серий методом оптической спектроскопии. Было выявлено, что при превышении концентрации редкоземельных ионов уровня 0.1 at.% в спектрах поглощения и люминесценции начинают превалировать слабоструктурированные широкие полосы, принадлежащие ассоциатам нескольких редкоземельных ионов. В последующем было опубликовано значительное количество работ, посвященных построению моделей этих ассоциатов-кластеров, расчету параметров кристаллического поля и соответственно расщеплению

штарковских подуровней редкоземельных ионов [7–12]. К настоящему времени выявлена предрасположенность к формированию кластеров различного типа в зависимости от принадлежности редкоземельного иона к цериевой или иттриевой подгруппам.

Повышенный интерес к этим кристаллам вызвало использование полупроводниковой накачки. Возможность селективной оптической накачки существенно повысила эффективность лазерной генерации и снизила тепловую нагрузку на активные элементы. Наличие широких спектральных полос поглощения снижает требования к стабильности длины волны лазерных диодов накачки, а широкие полосы люминесценции позволяют получать ультракороткие импульсы (десятки фемтосекунд) в режиме синхронизации мод. Все эти положительные качества в полной мере проявились у кристалла $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$. Результаты исследований его лазерных свойств в различных режимах генерации и усиления приведены в работах [13–16]. Актуальность использования этого кристалла в лазерах с высокой пиковой мощностью привела к необходимости более детальных исследований оптических центров ионов Yb^{3+} и поиску новых составов и соактиваторов, в частности иона Na^+ [17,18]. К настоящему времени исследованы спектроскопические и генерационные характеристики образцов монокристаллов и керамик CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , $\text{CaF}_2\text{—SrF}_2$ и $\text{SrF}_2\text{—BaF}_2$, активированных Yb^{3+} [19,20]. Однако в большинстве случаев исследования состава ограничивались одиночными центрами, в то время как в процесс генерации подавляющий вклад вносят именно оптические центры кластеров.

Моделирование структуры кластеров ионов Yb^{3+} , расчет параметров кристаллического поля и расщепления штарковских уровней выполнены в работах [21–24]. С опорой на вышеперечисленные результаты в данной работе исследованы оптические центры ионов Yb^{3+} в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и твердых растворах CaF_2 – SrF_2 с целью выявления их структуры и механизмов образования. Кроме того, значительный интерес представляет изучение влияния изменения концентраций компонентов твердого раствора $\text{CaF}_2/\text{SrF}_2$ на спектральные свойства различных оптических центров.

Исследуемые кристаллы и методика эксперимента

Кристаллы CaF_2 , SrF_2 и твердые растворы CaF_2 – SrF_2 , активированные YbF_3 , выращены в лаборатории технологий оптических материалов Института физики и химии Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева методом Бриджмена-Стокбаргера на автоматизированной установке НИКА-3 [25]. Тепловой узел состоял из графитового тигля прямого индукционного нагрева размерами $\varnothing 80 \times 110$ мм с 6 ячейками $\varnothing 12$ мм и графитового теплового экрана $\varnothing 140$ мм. Перемещение осуществлялось опусканием верхнего штока с подвешенным тиглем. Температурный градиент образовывался за счет выхода тигля за пределы теплового экрана. Контроль температуры осуществлялся с помощью ИК пирометра „Термоскоп-300“ через окно ростовой камеры. Температурный градиент в процессе выращивания составлял 25 – $30^\circ\text{C}/\text{cm}$, а скорости перемещения — от 6 мм/ч. После загрузки тигля шихтой производилась откачка ростовой камеры до остаточного давления менее 10^{-4} mbar с последующей выдержкой 3 – 5 ч. Фторирующая атмосфера создавалась наполнением предварительно откачанной камеры газом CF_4 до давления 250 mbar. Для каждого процесса выращивания подбирались составы с близкими температурами кристаллизации. Були кристаллов имели размер $\varnothing 14 \times 50$ мм.

Было выращено 18 кристаллов состава $\text{Ca}_{(1-X)}\text{Sr}_X\text{F}_2:4 \text{ mol.}\% \text{ YbF}_3$ при варьировании X от 0 до 1. Для оптической спектроскопии изготавливались плоскопараллельные пластины толщиной 1 мм. Спектры поглощения и люминесценции регистрировали по однолучевой схеме с помощью монохроматора МДР-23 и фотоприемника ФЭУ-83 со спектральным разрешением 0.3 нм.

Результаты исследования

Для кристаллов твердых растворов CaF_2 – SrF_2 – YbF_3 были зарегистрированы спектры поглощения при комнатной температуре в спектральной области 880 – 1050 нм, переход ${}^4F_{7/2}$ – ${}^4F_{5/2}$ иона Yb^{3+} . Часть из них представлена на рис. 1. Видна заметная зависимость структуры

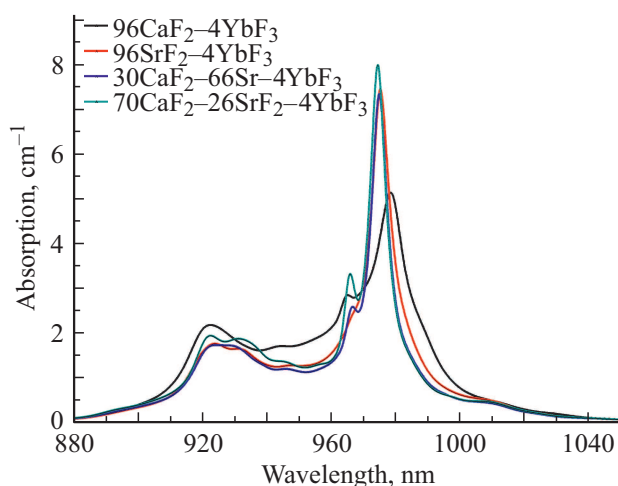


Рис. 1. Спектры поглощения образцов кристаллов фторидов, активированных ионами Yb^{3+} , $T = 300$ К.

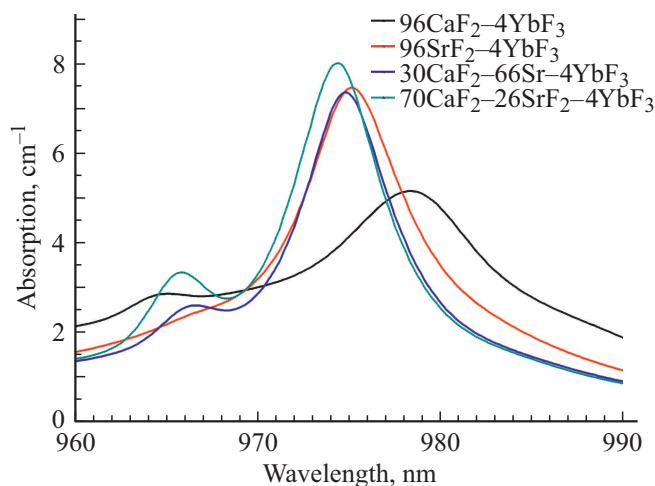


Рис. 2. Спектры поглощения в области перехода 0-0 между мультиплетами ${}^4F_{7/2}$ – ${}^4F_{5/2}$ иона Yb^{3+} , $T = 300$ К.

линий поглощения от соотношения компонентов твердого раствора CaF_2 и SrF_2 .

Известно [8], что в области основного перехода, т.е. перехода между нижними штарковскими подуровнями основного и возбужденного состояний, спектральная линия с максимумом поглощения в районе 976 – 980 нм принадлежит оптическим центрам кластеров ионов Yb^{3+} , а спектральная линия с максимумом поглощения в районе 966 – 969 нм принадлежит тетрагональным оптическим центрам Yb^{3+} . Эта спектральная область представлена на рис. 2.

Сравнение пиковых значений коэффициентов поглощения тетрагональных оптических центров и оптических центров кластеров показывает, что соотношение этих коэффициентов меняется немонотонно по концентрационной серии $\text{Ca}_{(1-X)}\text{Sr}_X\text{F}_2:4 \text{ mol.}\% \text{ YbF}_3$ при варьировании X от 0 до 1. Соответствующая зависимость отношения пиковых значений коэффициентов поглощения

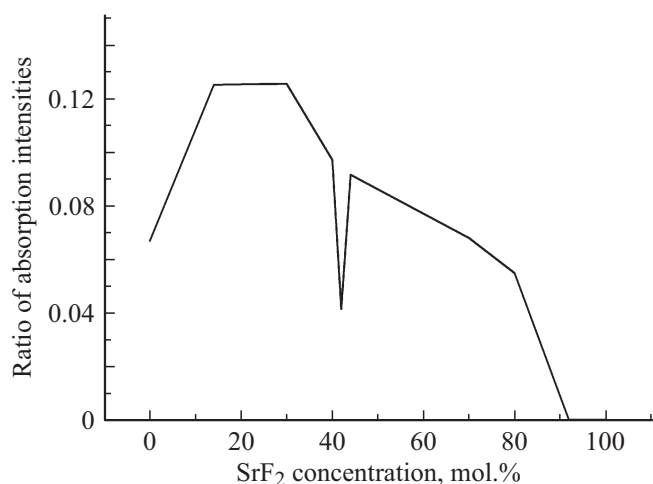


Рис. 3. Зависимость отношения пиковых значений коэффициентов поглощения в спектральных областях 964–966 nm и 974–978 nm, $T = 300$ K.

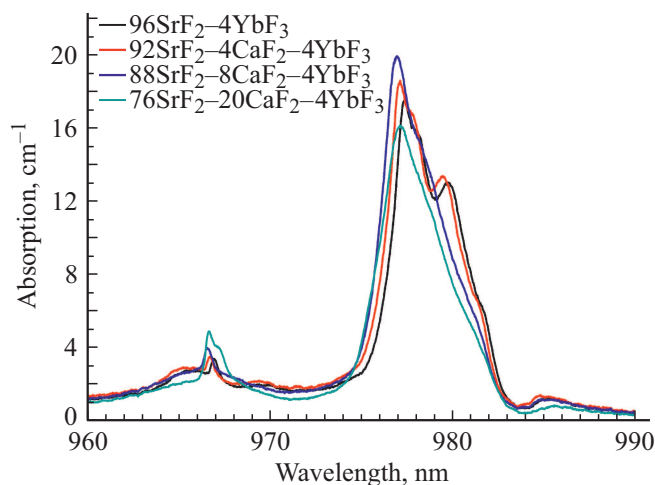


Рис. 4. Спектры поглощения иона Yb^{3+} (переход 0-0) в кристалле твердого раствора $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{F}_2$ при изменении содержания SrF_2 , $T = 77$ K.

тетрагональных центров к коэффициентам поглощения оптических центров кластеров приведена на рис. 3.

Спектры поглощения образцов кристаллов с доминирующим содержанием стронция и кальция, зарегистрированные при температуре 77 K, представлены на рис. 4 и 5 соответственно. Они демонстрируют схожее поведение, но спектральное разрешение линий отдельных оптических центров повышается.

Как видно на рис. 4, введение в кристалл SrF_2 до 20 mol.% CaF_2 вносит только незначительные изменения в контуры линий, в то время как введение SrF_2 в кристаллы CaF_2 в близких по значению концентрациях существенно изменяет как спектральное положение, так и контуры линий поглощения как тетрагонального оптического центра, так и оптического центра кластеров.

Пиковое значение коэффициента поглощения линии оптических центров кластеров максимально для состава $\text{Ca}_{0.58}\text{Sr}_{0.38}\text{F}_2:4 \text{ mol.}\% \text{ YbF}_3$ и составляет 22 cm^{-1} при ширине линии на полувысоте 6.8 nm. При изменении соотношения компонентов твердого раствора как в сторону CaF_2 , так и в сторону SrF_2 пиковое значение поглощения уменьшается.

Обсуждение результатов

Выявленное на спектрах поглощения, зарегистрированных при комнатной температуре, различие пиковых значений коэффициента поглощения оптических центров Yb^{3+} в кристаллах $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{F}_2:4 \text{ mol.}\% \text{ YbF}_3$ различного состава свидетельствует о том, что соотношение исходных компонентов твердого раствора оказывает существенное влияние на образование, структуру и со-

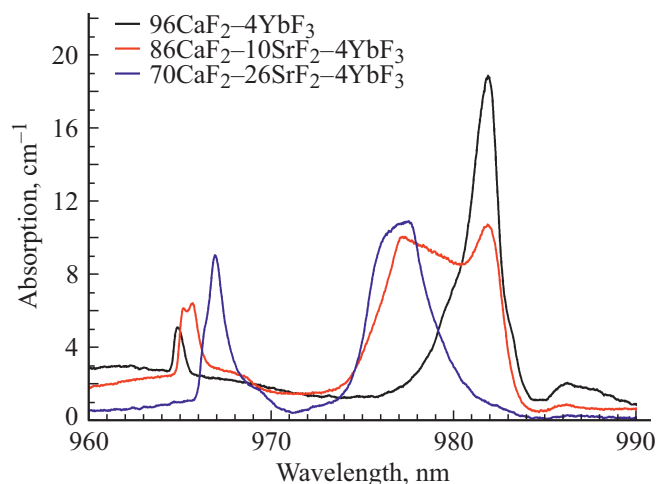


Рис. 5. Спектры поглощения иона Yb^{3+} (переход 0-0) в кристалле твердого раствора $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{F}_2$ при изменении содержания CaF_2 , $T = 77$ K.

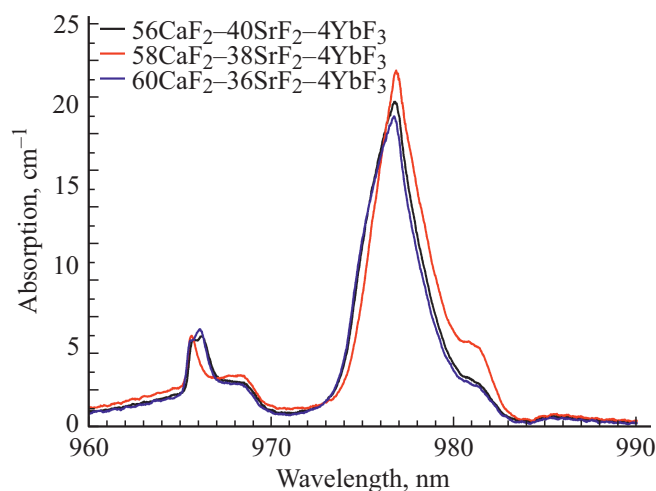


Рис. 6. Спектры поглощения иона Yb^{3+} кристаллов твердых растворов, близких к конгруэнтно плавящемуся составу, $T = 77$ K.

отношение концентраций различных типов оптических центров.

Как уже было отмечено, отношение пиковых значений интенсивностей линий поглощения тетрагональных оптических центров к аналогичным величинам линий поглощения оптических центров кластеров немонотонно зависит от изменения состава кристалла твердого раствора. При этом твердый раствор состава $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{F}_2$ характеризуется минимальной температурой конгруэнтного плавления, что коррелирует с устойчивостью фронта кристаллизации по отношению к концентрационному переохлаждению [25]. Для кристаллов конгруэнтного состава характерна большая интенсивность линий поглощения кластеров относительно линии поглощения тетрагональных центров по сравнению с другими кристаллами твердого раствора $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$. Это может свидетельствовать о том, что механизмы образования одиночных, локально компенсированных, оптических центров ионов Yb^{3+} , в частности, тетрагональных и оптических центров ассоциатов ионов Yb^{3+} — кластеров, так же как и функция устойчивости фронта кристаллизации связаны с коэффициентом диффузии катионов в расплаве, скоростью кристаллизации и положением точки состава твердого раствора на фазовой диаграмме системы.

Из рис. 4 видно, что введение до 20 mol.% CaF_2 лишь незначительно изменяет форму контура поглощения кластера и приводит к появлению неоднородного уширения линии тетрагонального центра с увеличением ее относительной интенсивности. В то же время на рис. 5 показано, что введение уже 10 mol.% SrF_2 в кристалл CaF_2 приводит к существенному неоднородному уширению линии поглощения кластеров и линии тетрагональных центров. А введение 26 mol.% SrF_2 в кристалл CaF_2 полностью меняет как структуру линий поглощения, так и их спектральное положение. Исходя из этого, можно предположить, что ионам Sr^{2+} энергетически выгодно находиться в ближайшем локальном окружении как тетрагонального центра, так и кластера.

По изменению контура линии поглощения оптического центра кластеров ионов Yb^{3+} можно установить следующие закономерности: по мере продвижения состава со стороны CaF_2 в сторону SrF_2 уже при 10 mol.% SrF_2 наблюдается деформация контура в область, характерную для кристалла SrF_2 4 mol.% YbF_3 . При дальнейшем увеличении концентрации SrF_2 вплоть до 38 mol.% SrF_2 наблюдается увеличение пиковых значений коэффициента поглощения и еще большее смещение в коротковолновую область. При этом уменьшается ширина линии на полувысоте. В определенной степени это свидетельствует о меньшем неоднородном уширении линии оптических центров кластеров, т.е. о большей однородности их структуры.

Следует отметить, что точка состава $\text{Ca}_{0.58}\text{Sr}_{0.38}\text{F}_2$: 4 mol.% YbF_3 соответствует конгруэнтному плавлению [26,27]. Дальнейшее увеличение концентрации SrF_2 до 96 mol.% приводит к постепенному уменьшению пикового значения коэффициента

поглощения и деформации контура линии в сторону линии кластерного оптического центра в кристалле SrF_2 .

Выявленные закономерности позволяют утверждать, что кристаллы твердого раствора $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$ состава конгруэнтного плавления имеют преимущества перед другими составами не только в плане технологии выращивания, но и в спектроскопических характеристиках. Более высокие пиковые значения коэффициента поглощения иона Yb^{3+} позволяют уменьшить эффективную длину активного элемента в случае продольной полупроводниковой накачки.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ и Правительства Республики Мордовия № 18-42-130006.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Sorokin P., Stevenson M. // IBM J. Res. Dev. 1961. V. 5. N 1. P. 56–58.
- [2] Kaminskii A., Kornienko L., Makarenko L., Prokhorov A., Fursikov M. // Sov. Phys. JETP. 1964. V. 19. N 1. P. 262.
- [3] Kariss Y., Feofilov P.P. // Opt. Spectrosc. (USSR). 1963. N 14. P. 169.
- [4] Osiko V.V. // Soviet Phys. Solid State. 1965. N 7. P. 1047.
- [5] Voronko Yu.K., Osiko V.V., Shcherbakov I.A. // Sov. Phys. JETP. 1969. V. 29. N 1. P. 86–90.
- [6] Cleven G.D., Lee S.H., Wright J.C. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 23.
- [7] Lacroix B., Genevois C., Doualan J.L., Brasse G., Braud A., Ruterana P., Camy P., Talbot E., Moncorg'e R., Margerie J. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 125124.
- [8] Masahiko Ito, Goutaudier C., Guyot Y., Lebbou K., Tsuguo Fukuda, Boulon G. // J. Phys.: Cond. Matt. 2004. V. 16. P. 1501–1521.
- [9] Чернышев В.А., Никифоров А.Е., Володин В.П., Слепухин Г.С. // ФТТ. 2010. Т. 52. В. 9. С. 1746–1750.
- [10] Алимов О.К., Дорошенко М.Е., Конюшкин В.А., Панашивили А.Г., Осико В.В. // Квант. электрон. 2016. Т. 46. № 1. С. 68–72.
- [11] Falin M.L., Gerasimov K.I., Latypov V.A., Leushin A.M., Bill H., Lovy D. // J. Luminesc. 2003. V. 102–103. P. 239–242.
- [12] Tarak Kallel, Mohamed Amine Hassairi, Mohamed Damak, Lyberis A., Gredin P., Mortier M. // J. All. Comp. 2014. V. 584. P. 261–268.
- [13] Siebold M., Bock S., Schramm U., Xu B., Doualan J.L., Camy P., Moncorg'e R. // Appl. Phys. B. 2009. V. 97. P. 327.
- [14] Akchurin M.Sh., Basiev T.T., Demidenko A.A., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Garibin E.A., Gusev P.E., Kuznetsov S.V., Krutov M.A., Mironov I.A., Osiko V.V., Popov P.A. // Opt. Mater. 2013. V. 35. P. 444–450.

- [15] Siebold M., Hornung M., Boedefeld R., Podleska S., Klingebiel S., Wandt C., Krausz F., Karsch S., Uecker R., Jochmann A., Hein J., Kaluza M.C. // *Opt. Lett.* 2008. V. 33. N 23. P. 2770–2772.
- [16] Dannecker B., Marwan Abdou Ahmed, Graf T. // *Las. Phys. Lett.* 2016. V. 13. P. 1–5.
- [17] Pugžlys A., Andriukaitis G., Sidorov D., Irshad A., Baltuška A., Lai W.J., Phua P.B., Su L., Xu J., Li H., Li R., Ališauskas S., Marcinkevičius A., Fermann M.E., Giniunas L., Danielius R. // *Appl. Phys. B.* 2009. V. 97. P. 339–350.
- [18] Wenqi Ge, Lu Chai, Jie Yan, Minglie Hu, Chingyue Wang, Liangbi Su, Hongjun Li, Lihe Zheng, Jun Xu. // *IEEE J. Quant. Electron.* 2011. V. 47. N 7. P. 977–983.
- [19] Druon F., Ricaud S., Papadopoulos D.N., Pellegrina A., Camy P., Doualan J.L., Moncorgé R., Courjaud A., Mottay E., Georges P. // *Opt. Mater. Express.* 2011. V. 1. N 3. P. 489.
- [20] Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Akchurin M.Sh. // *Opt. Lett.* 2008. V. 33. N 5. P. 521–523.
- [21] Masahiko Ito, Goutaudier C., Guyot Y., Lebbou K., Tsuguo Fukuda, Boulon G. // *J. Phys.: Cond. Matt.* 2004. V. 16. P. 1501–1521.
- [22] Petit V., Camy P., Doualan J.-L., Moncorge R. // *J. Luminesc.* 2007. V. 122–123. P. 5–7.
- [23] Chernyshev V.A., Nikiforov A.E., Nazemnikh A.D. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2011. V. 324. P. 012025.
- [24] Falin M.L., Gerasimov K.I., Latypov V.A., Leushin A.M. // *J. Phys. Cond. Matt.* 2003. V. 15. P. 2833–2847.
- [25] Fedorov P.P., Ushakov S.N., Uslamina M.A., Chernova E.V., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Duvel A., Heitjans P., Pynenkov A.A., Nishchev K.N., Osiko V.V. // *Crystall. Rep.* 2018. V. 63. N 5. P. 837–843.
- [26] Basiev T.T., Vasil'ev S.V., Doroshenko M.E., Konyushkin V.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Fedorov P.P. // *Quant. Electron.* 2007. V. 37. P. 934–937.
doi 10.1070/QE2007v037n10ABEH013662
- [27] Fedorov P.P., Buchinskaya I.I. // *Russ. Chem. Rev.* 2012. V. 81. P. 1–20. doi 10.1070/RC2012v081n01ABEH004207