

СТРУКТУРНЫЕ И АБСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОКРИСТАЛЛЫ НИОБАТОВ ИТТЕРБИЯ

Скопцов Н.А.¹, Маляревич А.М.¹, Дымшиц О.С.², Юмашев К.В.¹¹НИЦ Оптических материалов и технологий, Белорусский национальный технический университет
Минск, Республика Беларусь²НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова»,
Санкт-Петербург, Российская Федерация

В настоящее время новые материалы, активированные трехвалентными ионами иттербия (Yb^{3+}), находятся в стадии активного исследования. Преимуществом сред с ионами иттербия является малый квантовый дефект, высокие поперечные сечения поглощения и вынужденного испускания, отсутствие поглощения из возбужденных состояний и ап-конверсионных процессов в указанных ионах. Совокупность этих свойств позволяет создавать эффективные и компактные иттербиевые лазеры.

Недавно в качестве матрицы для активных сред были предложены стеклокристаллические материалы (ситаллы) с различными ионами-активаторами. Они представляют собой стеклянную матрицу, в которой достаточно равномерно распределены кристаллы нанометрового размера. Активаторные ионы входят в состав кристаллической фазы, а их оптические свойства определяются параметрами соответствующего кристалла. Для приготовления ситаллов используются традиционные технологии производства стекла, что значительно снижает их стоимость.

В настоящей работе представлены результаты исследования структурных и спектроскопических свойств стекол и ситаллов, содержащих нанокристаллы ниобатов иттербия-иттрия (Yb, Y)NbO₄.

Исходные стекла системы Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ были синтезированы из реактивов квалификации «осч» и «хч» в тиглях из кварцевой керамики с перемешиванием расплава. Бурление кислородом применялось для обезвоживания расплава. Приготовленное стекло было отлито на металлическую плиту и подвергнуто процедуре отжига для компенсации внутренних напряжений. Затем материал был подвергнут термообработке в градиентной печи, температура варьировалась в пределах от 700 до 1050 °С.

В качестве катализатора кристаллизации в шихту использовался оксид ниобия Nb₂O₅ в количестве 3.24 мол. %. Оксид иттербия Yb₂O₃ для создания ионов-активаторов вводился в количестве 0.5, 1.5 или 3 мол. %. Недостающее до стехиометрического соединения RNbO₄ количество оксида иттербия дополнялось его кристаллохимическим аналогом – оксидом иттрия Y₂O₃.

Вторичная термообработка изготовленного стекла приводит к образованию ситалла с нанокристаллами ниобатов редкоземельных элемен-

тов. Поскольку образцы, содержащие оксид иттрия, растрескиваются при повышении температуры термообработки выше 1000 °С, для изучения процессов фазообразования в ситаллах указанного состава был приготовлен дополнительный состав без Y₂O₃, сохраняющий целостность при высокотемпературных обработках. Ниже в названии образца Y_mYb_n – Y и Yb указывают на наличие соответствующего иона, цифра m=05, 15 или 30 обозначает количество молей иттербия в шихте.

Идентификация кристаллических фаз, выделившихся в ситаллах, производилась на основании рентгенофазового анализа (РФА) по спектрам рассеяния рентгеновского излучения, полученных с помощью дифрактометра Shimadzu XRD 6000 при излучении CuKα с никелевым фильтром.

Средний размер кристаллов определялся по ширине рентгеновских рефлексов на полувысоте (полуширине) с использованием формулы Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}, \quad (1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол дифракции, $\Delta(2\theta)$ – полуширина рефлекса, K – константа, которая в расчетах принималась равной 1 [1].

Регистрация спектров поглощения образцов стекол и ситаллов осуществлялась с помощью спектрофотометра Cary Varian 5000.

Все синтезированные исходные стёкла оказались рентгеноаморфными, их неоднородность подтверждается формой аморфного гало в области углов $2\theta=15-40^\circ$ (рис. 1, нижняя кривая). Согласно данным РФА кристаллическая фаза начинает выделяться при достижении температуры термообработки 800 °С (рис. 1). При этой температуре выделяются нанокристаллы ниобата иттербия (Y,Yb)NbO₄ с тетраэдрической симметрией и твердого раствора β-кварца. С повышением температуры термообработки происходит изменение структуры кристаллической фазы (Y,Yb)NbO₄: от тетраэдрической к моноклинной симметрии.

Следует отметить, что ионы иттербия также как и ионы ниобия являются катализаторами кристаллизации. При увеличении концентрации ионов иттербия температура начала образования

кристаллической фазы $(Y,Yb)NbO_4$ снижается от 800 до 720 °С. Повышение концентрации иттербия также приводит к уменьшению температуры перехода симметрии нанокристаллов от тетраэдрической к моноклинной. Так в образцах с 0.5 мол. % Yb_2O_3 выделение нанокристаллов с моноклинной симметрией происходит при 1000 °С, а повышение концентрации оксида иттербия до 3 мол. % приводит к снижению температуры образования таких нанокристаллов до 900 °С.

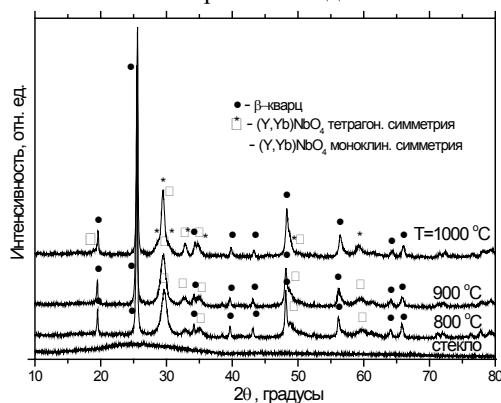


Рисунок 1 – Рентгенограмма стекла и ситаллов ряда Yb_3O

Переход от тетраэдрической к моноклинной симметрии происходит плавно, в матрице одновременно присутствуют нанокристаллы обеих сингоний.

Средний размер нанокристаллов $(Y,Yb)NbO_4$ в зависимости от концентрации иттербия и режима термообработки, варьируется в пределах от 38 до 179 Å.

В спектрах поглощения исходных стекол (рис. 2) наблюдается характерная для ионов Yb^{3+} полоса поглощения в области длин волн 0,8-1,1 мкм, которая обусловлена переходами электронов из основного состояния $^2F_{7/2}$ на штарковские подуровни мультиплета $^2F_{5/2}$. Термообработка стекол при температуре выше 800 °С приводит к изменению формы, положения и интенсивности полос поглощения ионов Yb^{3+} - большому их структурированию и изменению положения максимума полосы в области 970-980 нм.

Так, при увеличении температуры термообработки положение максимума указанной полосы поглощения смещается от 976 нм к 973 нм, а его относительная интенсивность в сравнении с поглощением в области 850-950 нм уменьшается. В области 850-950 нм появляются и становятся всё более ярко выраженными максимумы на длинах волн 929 и 950 нм, интенсивность этих пиков значительно увеличивается и при температуре термообработки 1000 °С коэффициент поглощения на длине волны около 950 нм становится больше, чем на 973 нм. Появляется новый максимум при 1002 нм.

При увеличении содержания оксида иттербия происходит увеличение коэффициента поглощения в области полос, обусловленных поглощением ионов Yb^{3+} , что согласуется с законом Бугера, а форма этих полос не изменяется (рис. 3). Небольшое различие формы спектров поглощения для образцов Yb_3O и Yb_3O в области 925-960 нм объясняется отсутствием иттрия в образце Yb_3O , что приводит к некоторому изменению локального окружения ионов иттербия.

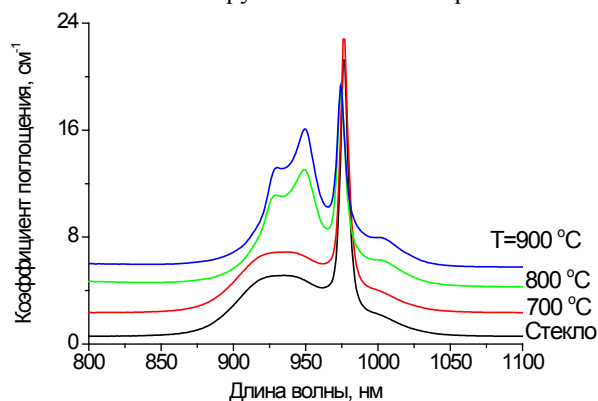


Рисунок 2 – Спектры поглощения ионов Yb^{3+} в материалах ряда Yb_3O

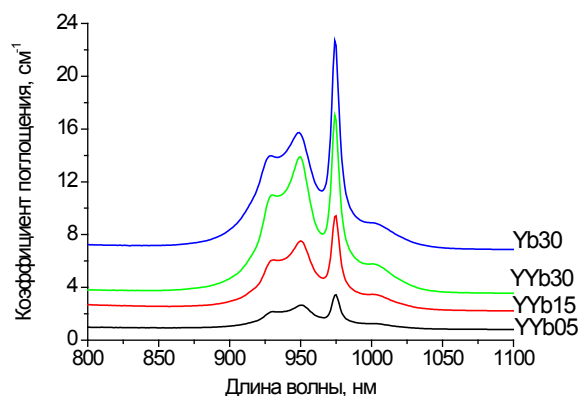


Рисунок 3 – Спектры поглощения ионов Yb^{3+} в ситаллах с разным содержанием оксида иттербия, после термообработки при $T=900$ °С

Полученные результаты показывают, что повышение температуры термообработки ситаллов системы $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ с кристаллической фазой $(Y,Yb)NbO_4$ позволяет плавно изменять симметрию этих нанокристаллов от тетраэдрической к моноклинной. Это сопровождается усилением полос поглощения ионов иттербия, что делает эти материалы перспективными для создания на их основе активных сред лазеров, излучающих в области 1 мкм.

1. Lipson H., Steeple H. Interpretation of X-ray powder patterns, ed. McMillan. London, N.Y., Martins Press, 1970.