

На правах рукописи



АРТЕМОВ СЕРГЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
ДВУХМИКРОННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ГЕНЕРАЦИИ НА КРИСТАЛЛАХ
 $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата физико-математических наук

Саранск – 2022

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский
Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарёва»

Научный
руководитель

Рябочкина Полина Анатольевна
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные
оппоненты:

Зверев Петр Георгиевич
доктор физико-математических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Федеральный
исследовательский центр «Институт общей
физики им. А.М. Прохорова Российской
академии наук», отдел лазерных материалов и
фотоники Научного центра лазерных
материалов и технологии имени В.В. Осико,
ведущий научный сотрудник

Савикин Александр Павлович
Кандидат ф.-м. н., Федеральное государственное
автономное образовательное учреждение
высшего образования "Национальный
исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И.
Лобачевского", радиофизический факультет,
доцент кафедры квантовой радиофизики и
электроники

Ведущая
организация

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный исследовательский
технологический университет "МИСиС"

Защита состоится «7» сентября 2022 года в 14 ч. 00 мин. на заседании
диссертационного совета 24.2.340.01 при Нижегородском государственном
университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: г. Нижний Новгород, пр.
Гагарина, 23, корп. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского, <https://diss.unn.ru/1248>

Автореферат разослан

«__» июля 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. физ.-мат. наук



Марычев Михаил Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В 70-80 годы прошлого столетия активно разрабатывались технологии выращивания монокристаллов высокого оптического качества, легированных редкоземельными (РЗ) и переходными ионами, для применения в лазерной физике. Поиск новых лазерных материалов в 70-е годы прошлого века привел к разработке технологии направленной кристаллизации расплава с использованием прямого высокочастотного нагрева в холодном контейнере, которая позволяет выращивать монокристаллы с высокой температурой плавления из расплава на воздухе [1-6].

С использованием технологии направленной кристаллизации в «холодном» контейнере были выращены монокристаллы твердых растворов диоксида циркония с различными стабилизирующими оксидами. В дальнейшем данная технология обеспечила промышленное производство монокристаллов на основе диоксида циркония в различных странах мира [4-6].

Монокристаллы на основе диоксида циркония оптически изотропны, характеризуются широкой спектральной областью пропускания (250-7500 нм), обладают высокой твердостью, соизмеримой с твердостью оксида алюминия (8.5-9 по шкале Мооса). Благодаря возможности широкого варьирования составов твердого раствора и введения в них большого числа активирующих примесей весьма разнообразны спектроскопические свойства этих кристаллов. О возможности получения лазерной генерации на кристаллах диоксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия, легированных редкоземельными ионами, в условиях ламповой накачки сообщается в [7-9]. Однако из-за невысокой величины теплопроводности кристаллов стабилизированного диоксида циркония [10] они не получили широкого распространения в качестве активных сред твердотельных лазеров с ламповой накачкой.

Развитие и широкое использование в настоящее время резонансной полупроводниковой лазерной накачки снизило требования к термомеханическим характеристикам материала. В соответствии с этим, вновь появился интерес к исследованию генерационных характеристик кубических кристаллов на основе диоксида циркония [11-13]. Он обусловлен возможностью получения на них перестраиваемой лазерной генерации, а также ультракоротких импульсов лазерного излучения из-за характерных для этих кристаллов широких полос люминесценции РЗ-ионов, обусловленных разупорядоченностью их кристаллической структуры.

При выращивании монокристаллов на основе диоксида циркония возникают дефекты которые значительным образом могут влиять на их практическое применение. Условия возникновения различных дефектов в твердых растворах диоксида циркония описаны в [1-3].

Однако в настоящее время в научной литературе отсутствуют работы по исследованию влияния дефектов и термоупругих остаточных напряжений

кристаллов стабилизированного диоксида циркония, легированных редкоземельными ионами, полученных при различных режимах выращивания, на характеристики лазерной генерации в этих кристаллах.

В соответствии с этим, **целью** настоящей работы являлось исследование влияния дефектов структуры кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$ на характеристики (пороговое значение мощности накачки, дифференциальный КПД, длительность импульса, пиковые значения мощности) непрерывной и импульсной лазерной генерации на переходе ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} в данных кристаллах.

Для реализации поставленной цели ставились и решались **следующие задачи:**

1) Исследование спектрально-люминесцентных характеристик ионов Ho^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$.

2) Исследование дефектов структуры, связанных с кислородными вакансиями, спектрально-люминесцентными методами с использованием возбуждения кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$ с кубической структурой синхротронным излучением.

3) Исследование влияния оптических дефектов кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$, полученных при различных условиях роста и последующей термообработки, на параметры (пороговое значение мощности накачки, дифференциальный КПД) непрерывной лазерной генерации на переходе ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ при резонансной накачке на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+} $LiYF_4:Tm$ лазером.

4) Исследование параметров лазерной генерации в режиме модулированной добротности на переходе ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} при непрерывной резонансной накачке на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$, полученных при различных режимах выращивания и последующей обработки.

5) Исследование параметров импульсной лазерной генерации на переходе ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$ при накачке импульсным $LiYF_4:Tm$ лазером.

Выбор объектов исследования обусловлен тем, что к настоящему времени при резонансной накачке на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+} была получена лазерная генерация на переходе ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} в кристаллах $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%NO_2O_3$ с дифференциальным КПД генерации $\approx 46\%$ [12]. Также на данных кристаллах была получена перестраиваемая лазерная генерация в спектральном диапазоне 2070-2168 нм [13]. Необходимо заметить, что на данный момент лазерное излучение с длиной волны 2168 нм, полученное на переходе ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$, является самым длинноволновым излучением, полученном на активных лазерных средах, легированных ионами Ho^{3+} .

Результаты исследований, направленные на выявление влияния дефектов структуры и способов их устранения в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$ в настоящее время отсутствуют. В то же время такие исследования являются крайне важными, так как позволяют определить необходимые условия

получения и обработки кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$ для разработки непрерывных и импульсных лазеров на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ при накачке на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+} с улучшенными характеристиками (дифференциальный КПД генерации, выходная мощность излучения, длительность импульса).

Научная новизна

1. Впервые исследовано влияние оптических дефектов, возникающих в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$ при их выращивании методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере на характеристики лазерной генерации (пороговая мощность накачки, дифференциальный КПД) на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} в этих кристаллах.

2. Впервые спектрально-люминесцентными методами с использованием возбуждения кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$ синхротронным излучением выявлено наличие в этих кристаллах дефектов, связанных с кислородными вакансиями.

3. Впервые получена лазерная генерация в режиме модулированной добротности на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} при резонансной накачке на уровень 5I_7 непрерывным $LiYF_4:Tm$ лазером на кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$, выращенных при различных технологических условиях.

4. Впервые получена импульсная лазерная генерация на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} при резонансной накачке на уровень 5I_7 импульсным $LiYF_4:Tm$ лазером в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$.

Практическое значение

Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании твердотельных лазеров, генерирующих непрерывное и импульсное излучение в двухмикронной области спектра.

Результаты работы следует учитывать при выращивании методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере кристаллов на основе диоксида циркония высокого оптического качества.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Кристаллы $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$, выращенные со скоростью 3 мм/ч, подвергнутые последующей термообработке в вакууме ($T = 2000^\circ C$, $t = 2$ ч) характеризуются лучшими параметрами лазерной генерации на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} (более высоким значением дифференциального КПД лазерной генерации $\approx 51\%$ и меньшим значением пороговой мощности накачки ≈ 1 Вт) при резонансной накачке на уровень 5I_7 по сравнению с кристаллами того же состава, выращенными со скоростью 10 мм/ч и аналогичными условиями термообработки (дифференциальный КПД генерации $\approx 33\%$, пороговая мощность накачки ≈ 1.8 Вт).

2. Полоса люминесценции с максимумом 478 нм, зарегистрированная в кристаллах $ZrO_2-13.4\text{мол. \%}Y_2O_3-0.6\text{мол. \%}Ho_2O_3$ при их возбуждении синхротронным излучением с $E_{\text{возб}}=5.4$ эВ обусловлена

суперпозицией переходов с энергетических уровней дефектов, связанных с кислородными вакансиями V^{2+} и V^{1+} .

3. Максимальная пиковая мощность двухмикронной лазерной генерации в режиме модулированной добротности с использованием акустооптического затвора равная 10 кВт при длительности импульса 46 нс и частоте повторения 1 кГц получена на кристаллах ZrO_2 -13.6мол.% Y_2O_3 -0.4мол.% Ho_2O_3 , выращенных со скоростью 4 мм/ч с последующей термообработкой в вакууме при $T=2000$ °С в течение 1 часа.

4. При значении плотности пиковой мощности равной 196 МВт/см² импульсной лазерной генерации в режиме модуляции добротности (длительность импульса 46 нс, частота следования импульсов 1 кГц) на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{+3} кристаллах ZrO_2 - Y_2O_3 - Ho_2O_3 наблюдаются повреждения торцов активных элементов. Причиной этого является взаимодействие электронов в зоне проводимости с интенсивным излучением лазерной генерации. В зону проводимости электроны переходят как с высокорасположенных энергетических уровней ионов Ho^{3+} , так и с энергетических уровней дефектов, обусловленных кислородными вакансиями, присутствующими в твёрдых растворах на основе диоксида циркония из-за гетеровалентного замещения ионов Zr^{4+} ионами Y^{3+} .

Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечиваются использованием современного научного оборудования и апробированных экспериментальных и расчётных методов исследования спектроскопических и генерационных характеристик оптических материалов.

Личный вклад

Основные результаты работы получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Лично автором выполнены исследования спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Ho_2O_3 .

Кристаллы ZrO_2 - Y_2O_3 - Ho_2O_3 выращены в институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН (Е.Е. Ломонова, В.П. Войцицкий). Обработка торцов активных элементов из кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Ho_2O_3 методом химико-механической полировки выполнены Артемовым Е.А.

Эксперименты по исследованию спектрально-люминесцентных характеристик с использованием синхротронного излучения выполнены на установке FinEstBeAMS (Лунд, Швеция) Владимиром Панкратовым (институт физики твёрдого тела Латвийский университет).

Эксперименты по исследованию оптической однородности кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Ho_2O_3 выполнены совместно со старшим научным сотрудником ЦКП «Электроника и магнитофотоника» к. ф.-м.н. Герасимовым М.В. (МГУ им. Н.П. Огарёва).

Интерпретация результатов исследований и формулировка выводов выполнена совместно с научным руководителем.

Апробация результатов диссертации

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих **конференциях и семинарах**: Всероссийской конференции-школе «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение (2018, 2020, Саранск); XI Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2019» (2019, Санкт-Петербург); 8th International Symposium on Optical Materials (IS-OM8) (Вроцлав, Польша, 2019); XXII научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов Национального исследовательского Мордовского государственного университета (2019, Саранск); XLIX Огаревские чтения (2020, Саранск) Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2021, Москва); 28th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'21) (2021, Москва).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №18-29-20039 «Твердотельные лазеры ближнего ИК-диапазона спектра на керамике полупрозрачных оксидов и кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$, легированных редкоземельными ионами (Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+}), для медицинских применений»).

Основные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях [A1-A4] в изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, включенных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание степени кандидата и доктора наук и 6 тезисах докладов в сборниках трудов конференций [B1-B6].

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации 128 страниц печатного текста, включая 66 рисунков, 3 таблицы и библиографию, содержащую 81 наименование.

Во введении обоснована актуальность исследования кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$, легированных ионами Ho^{3+} , сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава является обзорной.

В параграфе 1.1 подробно рассмотрены особенности кристаллической структуры, физико-химические свойства кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония $ZrO_2-Y_2O_3$.

В параграфе 1.2 описаны дефекты, характерные для твёрдых растворов диоксида циркония с кубической структурой, полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере

В параграфе 1.3 представлен обзор работ, в которых изучены спектрально-люминесцентные характеристики твёрдых растворов диоксида циркония с кубической структурой, легированных редкоземельными ионами.

В параграфе 1.4 приводится обзор работ, посвящённых изучению лазерных свойств кристаллов на основе диоксида циркония, легированных редкоземельными ионами.

Во второй главе описываются методы роста и обработки кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$ после роста, выбранных для проведения генерационных экспериментов. Также в данной главе описаны методы оптической микроскопии и оптической спектроскопии для исследования оптических дефектов и спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$.

В третьей главе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$, активированных ионами Ho^{3+} . Показано, что спектры поглощения и люминесценции ионов Ho^{3+} в кристаллах стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония являются значительно неоднородно уширенными.

В параграфе 3.1 приведены характеристики оптических переходов ионов Ho^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$, задействованных в получении двухмикронной лазерной генерации на переходе $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ при накачке на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+} . Представлены спектральные зависимости сечений поглощения перехода $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ и вынужденного излучения перехода $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} (рисунок 1).

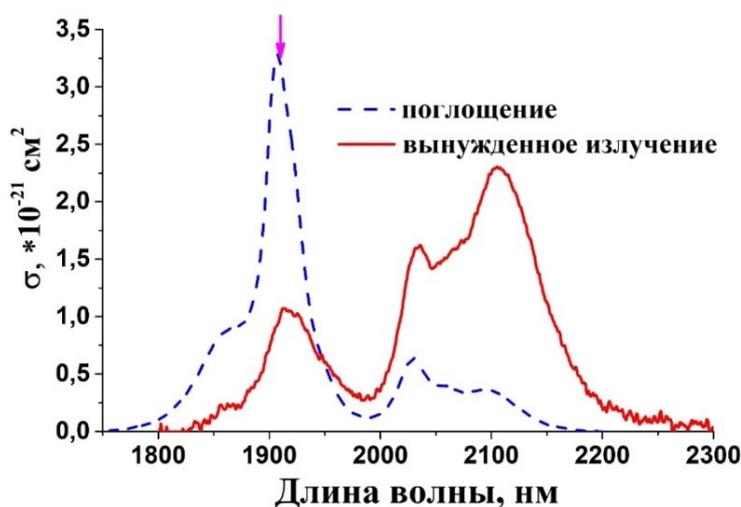


Рисунок 1 – Спектральные зависимости сечения поглощения оптического перехода $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ и вынужденного излучения перехода $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} в кристаллах $ZrO_2-13.6 \text{ мол. \% } Y_2O_3-0.4 \text{ мол. \% } NO_2O_3$ [11]

Также приведена спектральная зависимость сечения усиления лазерного перехода $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} для различных значений параметра относительной инверсной населённости (рисунок 2).

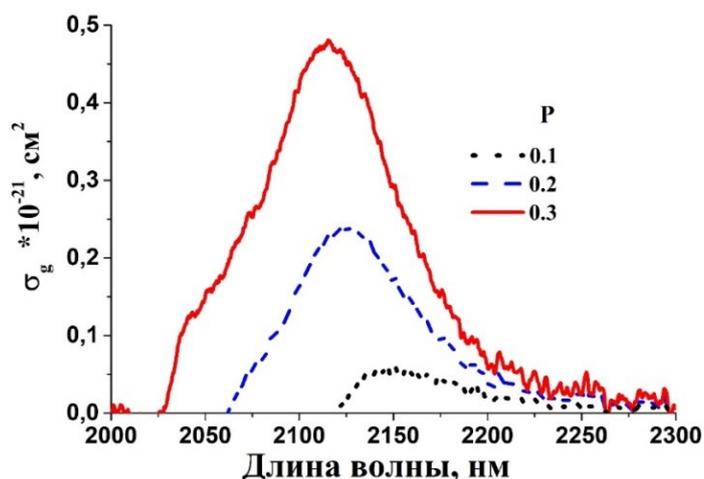


Рисунок 2 – Спектр усиления в единицах сечения перехода ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-}13.6 \text{ мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.4 \text{ мол.}\% \text{Ho}_2\text{O}_3$, полученный для значений параметра относительной инверсной населенности $P=0.1, 0.2, 0.3$ [13]

Из анализа спектра усиления, представленного на рисунке 2, сделан вывод о том, что спектр усиления перехода ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-}13.6 \text{ мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.4 \text{ мол.}\% \text{Ho}_2\text{O}_3$ при увеличении параметра относительной инверсной населённости P смещается в коротковолновую область и для значения $P=0.3$ соответствует спектральному диапазону 2025–2250 нм.

Параграф 3.2 посвящён исследованию апконверсионной люминесценции в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ при возбуждении энергетического уровня 5I_7 ионов Ho^{3+} .

На рисунке 3 приведены спектры апконверсионной люминесценции (переходы ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$) кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$, полученные при возбуждении уровня 5I_7 ионов Ho^{3+} .

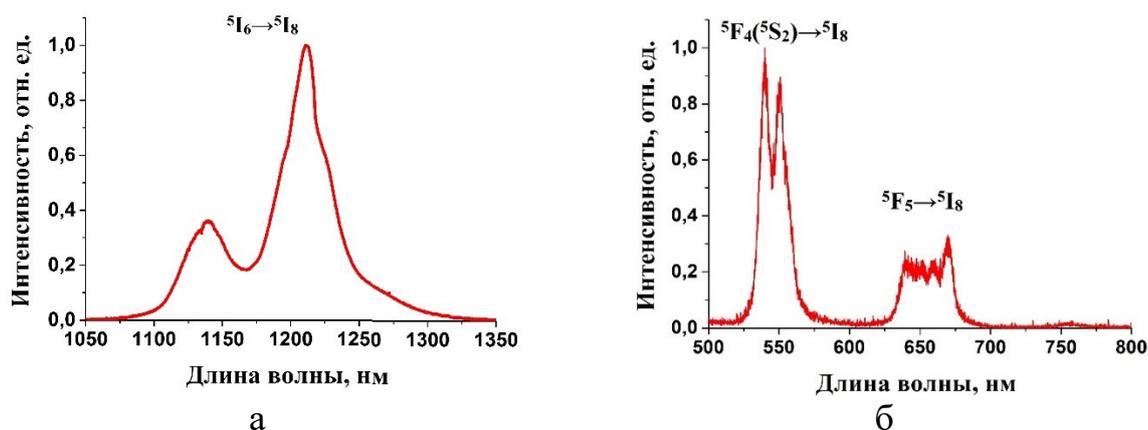


Рисунок 3 – Спектры апконверсионной люминесценции оптических переходов ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ (а) и ${}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ (б) ионов Ho^{3+} в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-}13.4 \text{ мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.6 \text{ мол.}\% \text{Ho}_2\text{O}_3$, $\lambda_{\text{возб}}=1940 \text{ нм}$, $T=300 \text{ К}$

С учетом спектров апконверсионной люминесценции с уровней 5I_6 , $^5F_4(^5S_2)$, 5F_5 на основной уровень 5I_8 , зарегистрированных при возбуждении кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$ излучением с длиной волны 1940 нм, а также из анализа величин энергетических зазоров между энергетическими термами ионов Ho^{3+} , нами была предложена следующая схема заселения верхних энергетических уровней ионов Ho^{3+} (рисунок 4).

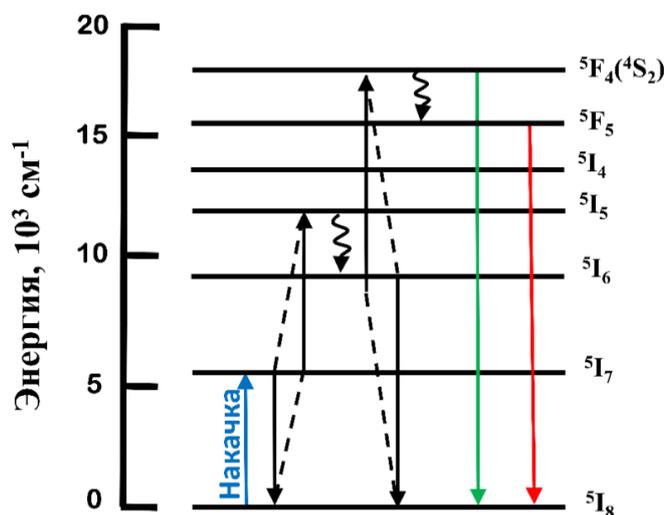


Рисунок 4 – Схема энергетических уровней ионов Ho^{3+} с указанием процессов межионного взаимодействия ионов Ho^{3+} , обеспечивающих апконверсионную люминесценцию ионов Ho^{3+} оптических переходов $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$, $^5F_4(^5S_2) \rightarrow ^5I_8$, $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$

Выявленные процессы межионного взаимодействия в кристаллах $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$, $ZrO_2-13.5\text{мол.}\%Y_2O_3-0.5\text{мол.}\%Ho_2O_3$, $ZrO_2-13.4\text{мол.}\%Y_2O_3-0.6\text{мол.}\%Ho_2O_3$ оказывают влияние на формирование инверсной населённости на верхнем лазерном уровне 5I_7 , что может сказываться на энергетических характеристиках двухмикронной лазерной генерации на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} .

В параграфе 3.3 приведены результаты спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$ при их возбуждении синхротронным излучением в УФ-области спектра.

На рисунке 5 приведён спектр люминесценции кристаллов $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$, полученный при возбуждении этих кристаллов синхротронным излучением с энергией 5.4 эВ, при $T=10 \text{ K}$.

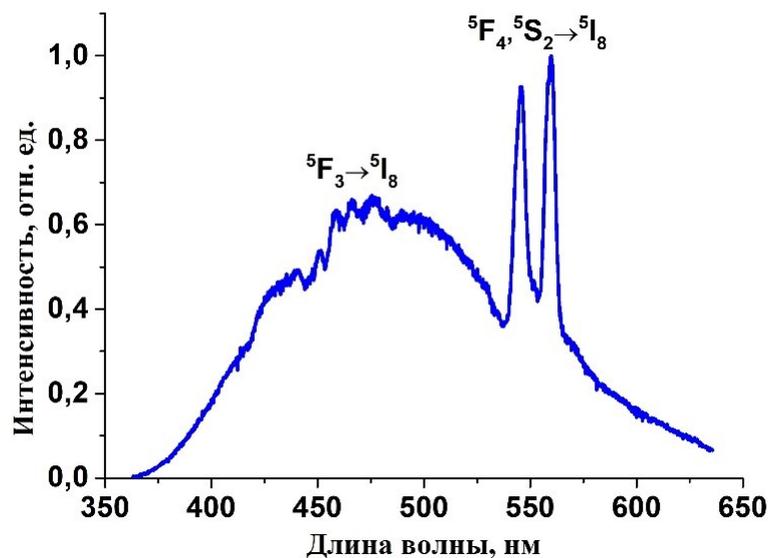


Рисунок 5 – Спектр люминесценции кристаллов $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол}\%Ho_2O_3$ ($E_{\text{возб.}}=5.4$ эВ, $T=10$ К)

Спектр люминесценции представлен широкой полосой с максимумом 478 нм, на фоне которой видны узкие линии, обусловленные переходами ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$ и ${}^5F_4, {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} .

На рисунке 6 показан спектр возбуждения кристаллов $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол}\%Ho_2O_3$, полученный на длине волны регистрации люминесценции 478 нм при $T=10$ К.

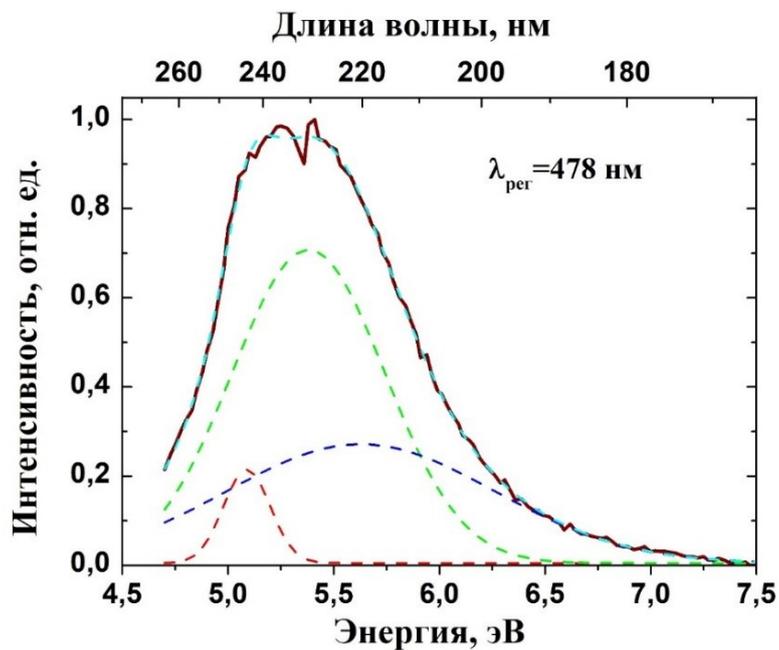


Рисунок 6 – Спектр возбуждения кристаллов $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол}\%Ho_2O_3$ (длина волны регистрации люминесценции 478 нм, $T=10$ К)

Из рисунка 6 видно, что контур спектра характеризуется ассиметричной формой.

С учётом результатов моделирования [14-17] сложный контур спектра возбуждения был представлен в виде суперпозиции трёх Гауссовых составляющих (рисунок 7).

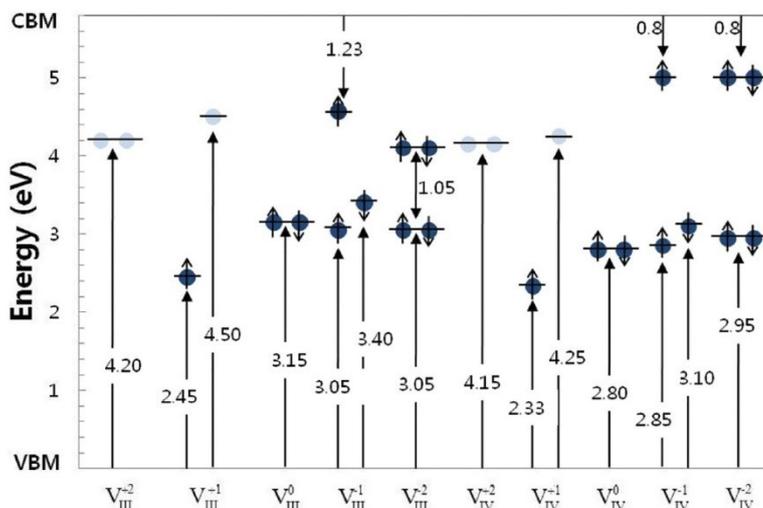


Рисунок 7 – Энергетические уровни дефектов, связанных с кислородными вакансиями в запрещенной зоне кристалла ZrO_2 [17]

Наилучшее соответствие экспериментального и аппроксимирующего контуров получено для случая контуров Гаусса с максимумами, соответствующими значениям 5.1 эВ, 5.4 эВ и 5.6 эВ. Полоса с максимумом 5.6 отнесена к переходу валентная зона – зона проводимости, а полосы с максимумами 5.1 эВ и 5.4 эВ приписаны переходам электрона из валентной зоны на энергетические уровни дефектов, связанных с кислородными вакансиями V^{1+} и V^{2+} , соответственно.

Основываясь на результатах, полученных в настоящей работе и данных моделирования [14-17], нами предложена схема положений энергетических уровней дефектов V^{1+} и V^{2+} , связанных с кислородными вакансиями в кристаллах ZrO_2 -13.6мол.% Y_2O_3 -0.4мол.% Ho_2O_3 и ZrO_2 -13.4мол.% Y_2O_3 -0.6мол.% Er_2O_3 при их возбуждении синхротронным излучением с энергией $E_{\text{возб.}}=5.4$ эВ (рисунок 8).

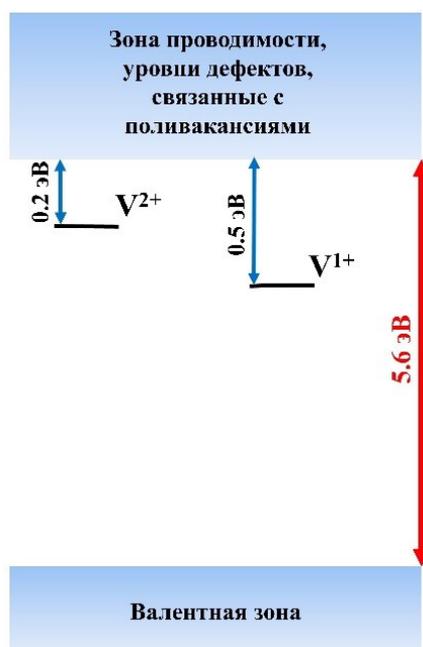


Рисунок 8 – Схема, иллюстрирующая положение энергетических уровней дефектов V^{1+} и V^{2+} , связанных с кислородными вакансиями в кристаллах $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол}\%$

В четвертой главе приведены результаты исследований влияния дефектов структуры кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Нo_2O_3$ на характеристики двухмикронной лазерной генерации на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} .

В параграфах 4.1 и 4.2 приведены результаты исследований влияния технологических условий выращивания и последующей термообработки кристаллов $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$ на параметры двухмикронной лазерной генерации на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} в этих кристаллах. Показано, что снижение скорости роста от 10 мм/ч до 3 мм/ч, приводящее к повышению оптической однородности монокристаллов, и отжиг кристаллов после роста в вакууме при $T=2000$ °С для снятия термоупругих остаточных напряжений, приводят к повышению дифференциального КПД и снижению порога непрерывной лазерной генерации на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} в кристаллах $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$ при накачке $LiYF_4:Tm$ лазером (рисунок 9).

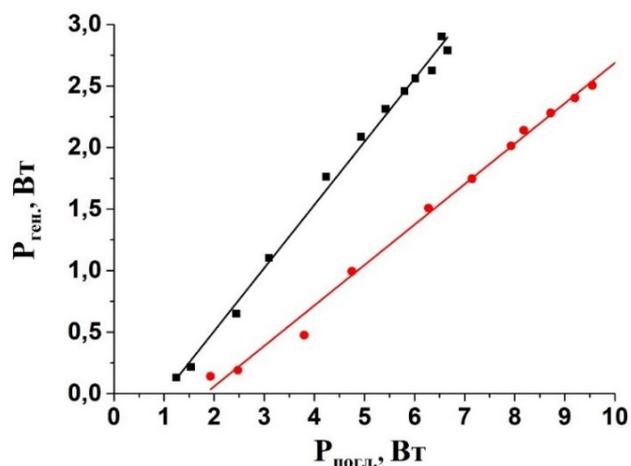


Рисунок 9 – Зависимость выходной мощности лазерной генерации от поглощённой мощности накачки для кристаллов $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$ ● – 10 мм/ч (без термообработки в вакууме); ■ – 3 мм/ч (при наличии термообработки в вакууме)

В параграфе 4.3 представлены результаты исследования лазерной генерации на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} в непрерывном режиме и режиме модулированной добротности на кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$ с различным содержанием Y_2O_3 и Ho_2O_3 , выращенных при различных технологических условиях. Торцы активных элементов, вырезанных из данных кристаллов, были подвергнуты различным способам обработки, включая химико-механическую полировку (ХМП).

Оптическая схема двухмикронного лазера на кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$, генерирующего излучение в режиме модуляции добротности с использованием акустооптического затвора, приведена на рисунке 10.

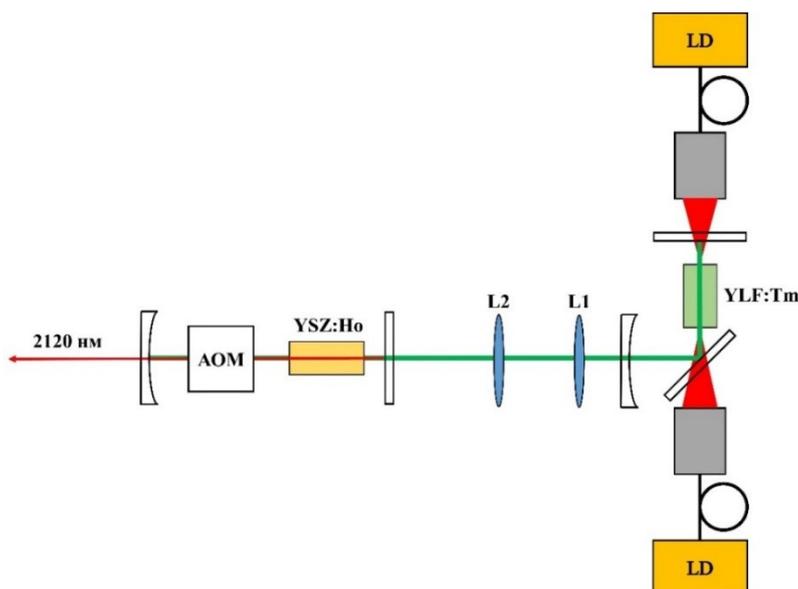


Рисунок 10 – Оптическая схема двухмикронного лазера на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$, генерирующего лазерное излучение в режиме модулированной добротности

В соответствии с данной схемой, накачка на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+} в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ осуществлялась непрерывным лазером $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$ с длиной волны излучения 1910 нм и максимальной выходной мощностью 7.5 Вт. Излучение накачки фокусировалось в активный элемент с помощью двухлинзового объектива. Значение диаметра пятна перетяжки составило 320 мкм. Резонатор лазера (1) длиной 80 мм был образован плоским входным зеркалом с коэффициентами пропускания 93% на длине волны накачки 1910 нм и $T=0.1\%$ на длине волны генерации 2120 нм и сферическим выходным зеркалом с радиусом кривизны 150 мм и коэффициентом пропускания $T=6\%$ на длине волны генерации. Для обеспечения работы лазера в режиме модулированной добротности перед выходным сферическим зеркалом помещался акустооптический модулятор (АОМ), выполненный из кристаллического кварца.

На рисунке 11 приведены спектры генерации лазера в непрерывном режиме и режиме модулированной добротности. Из рисунка 11 видно, что спектр импульсной лазерной генерации сдвинут относительно спектра непрерывной генерации в более коротковолновую область, что обусловлено увеличением инверсной населенности при реализации режима модуляции добротности и коррелирует со спектральной зависимостью сечения усиления для кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$, приведенной на рисунке 2.

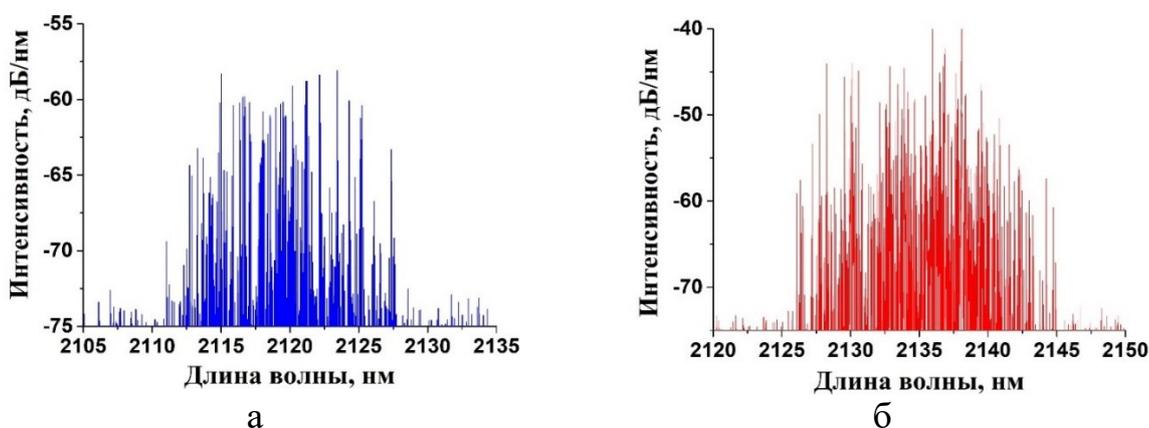


Рисунок 11 – Спектр лазерной генерации на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} для активного элемента 3:

а) в режиме модулированной добротности; б) в непрерывном режиме

Зависимости значений средней и пиковой выходной мощности импульсной лазерной генерации от мощности излучения накачки а также зависимости длительности импульса лазерной генерации от мощности накачки при частоте следования импульсов 1кГц для активных элементов с соответствующими обозначениями 15, 16, 20 приведены на рисунке 12 а), б), в). Данные активные элементы вырезаны из кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-}13.4\text{мол.}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.6\text{мол.}\%\text{Ho}_2\text{O}_3$, отожженных после роста в вакууме в течение 1 часа при

температуре 2000°С. Торцы активных элементов 15, 16 и 20 подвергались ХМП в течении 10, 20 и 30 минут, соответственно.

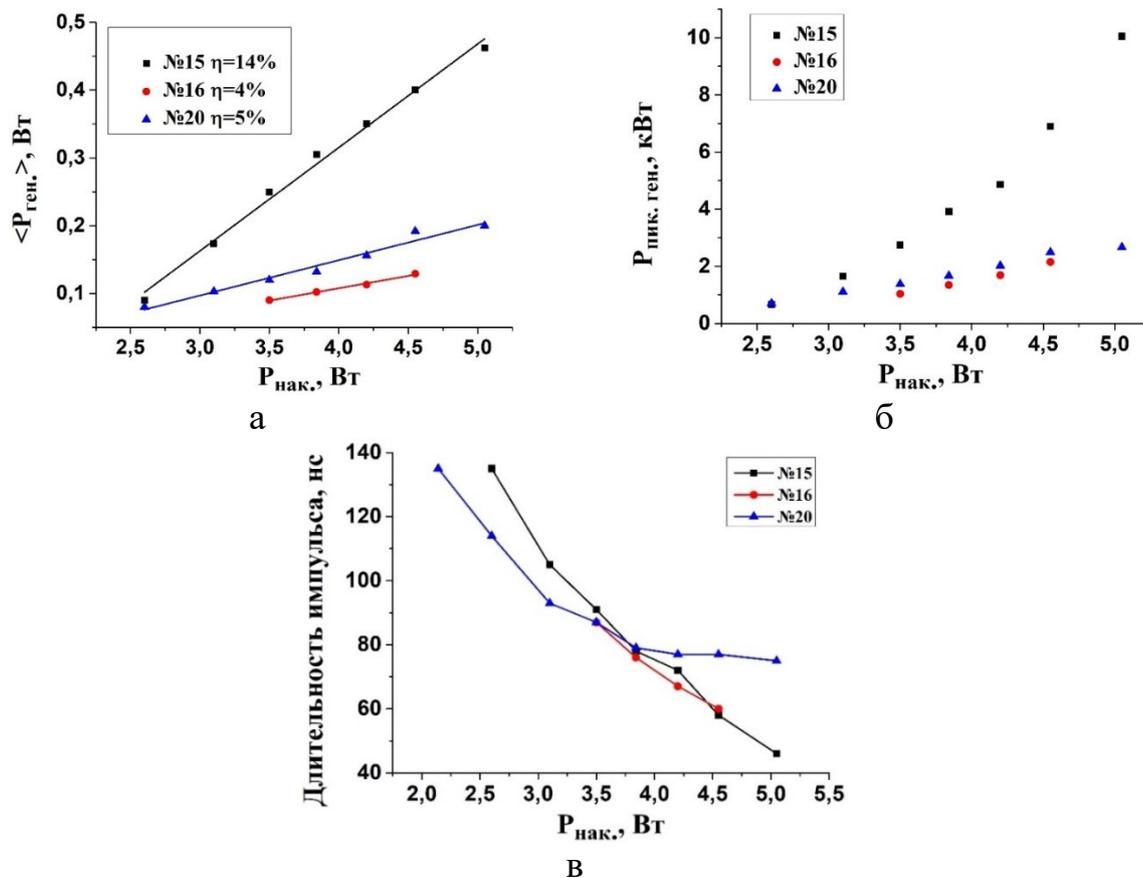


Рисунок 12 – Зависимости средней (а), пиковой (б) выходной мощности импульсной лазерной генерации на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} , (в) длительности импульса лазерной генерации от мощности падающего излучения накачки для активных элементов 15, 16, 20. Частота следования импульсов 1 кГц

Максимальная пиковая мощность в режиме модулированной добротности равная 10 кВт при длительности импульса 44 нс и частоте повторения 1 кГц была получена на активном элементе 15.

Осциллограмма импульса наименьшей длительности и типичный цуг импульсов при частоте их следования 1 кГц для активного элемента 15 показаны на рисунка 13.

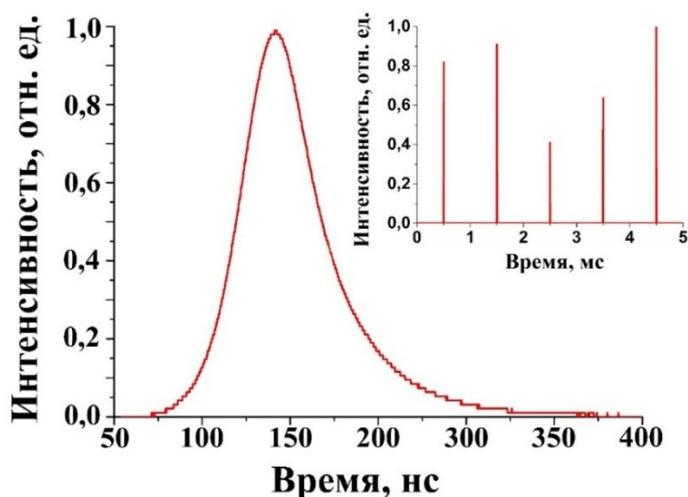


Рисунок 13 – Осциллограмма импульса наименьшей длительности и типичный цуг импульсов при частоте их следования 1 кГц для активного элемента 15

Результаты серии экспериментов по получению импульсной лазерной генерации в режиме модуляции добротности на активных элементах, вырезанных из кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Pr_2O_3$, торцы которых подвергались различным способам полировки включая химико-механическую (ХМП) свидетельствуют о том, что при значении плотности мощности лазерной генерации внутри резонатора $\approx 196 \text{ МВт/см}^2$ происходит повреждение торцов активных элементов (рисунок 14).

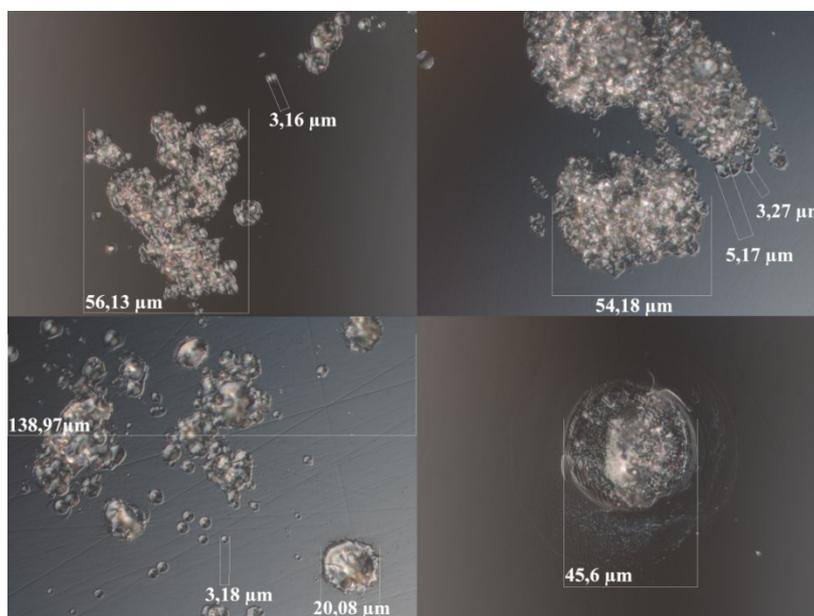


Рисунок 14 – Изображения «прогаров» на торце активного элемента после генерационного эксперимента, полученные с использованием оптического микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss Axio Imager Z2 Vario

Основываясь на результатах, полученных при проведении генерационных экспериментов, а также результатах исследования спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$, в работе предложен следующий механизм, объясняющий повреждение торцов активных элементов при увеличении плотности мощности лазерной генерации. В результате суперпозиции излучения лазерной генерации, вышедшего из активного элемента с излучением лазерной генерации, отражённым от выходного зеркала резонатора, на торце активного элемента, возникает электромагнитная волна с высокой интенсивностью. Повреждения торца активного элемента возникают из-за локального нагрева до высоких температур, обусловленного взаимодействием данной электромагнитной волны с электронами в зоне проводимости. Появление электронов в зоне проводимости обусловлено как процессами нелинейного взаимодействия ионов Ho^{3+} между собой, так и с электронами, расположенными на энергетических уровнях дефектов, связанных с кислородными вакансиями.

О наличии нелинейного взаимодействия (апконверсионных процессов) ионов Ho^{3+} свидетельствуют спектры апконверсионной люминесценции ионов Ho^{3+} (рисунок 3 а, б). Дефекты структуры, связанные с кислородными вакансиями V^{1+} , V^{2+} в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$ (рисунок 8) выявлены при анализе их спектров люминесценции, полученных при возбуждении этих кристаллов синхротронным излучением в УФ области спектра. Следует заметить, что на торце активного элемента, являющегося границей раздела сред, нельзя исключать и наличие других дефектов, а именно V^0 , V^{1-} , V^{2-} , которые характеризуются энергетическими уровнями в запрещенной зоне. Взаимодействия этих дефектов как с ионами Ho^{3+} , так и между собой, возникающие при воздействии на кристалл излучения накачки с высокой плотностью мощности будет являться дополнительным источником появления электронов в зоне проводимости.

Таким образом, результаты работы свидетельствуют о том, что особенности структуры кристаллов на основе диоксида циркония, а именно наличие в них кислородных вакансий, приводит к снижению их лучевой прочности и ограничивает их использование в качестве активных сред лазеров с высокой плотностью мощности.

В параграфе 4.4 приведены результаты экспериментов по получению генерации при резонансной накачке на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+} импульсным лазером на кристалле $LiYF_4:Tm$ на кристаллах $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$.

Оптическая схема импульсного лазера на кристаллах $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$ представлена на рисунке 15.

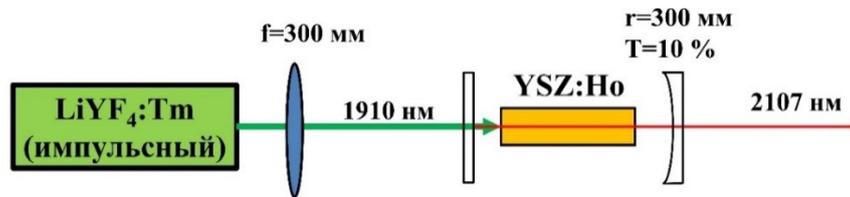


Рисунок 15 – Оптическая схема лазера на кристаллах $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$ при накачке импульсным лазером $LiYF_4:Tm$

При измерении характеристик лазера на кристалле $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$ использовалось дихроичное зеркало с пропусканием T ($\lambda=2107$ нм)=98% и отражением R ($\lambda=1910$ нм)=99.9% для «отсечки» излучения лазера накачки.

Оптическая накачка активного элемента, вырезанного из кристалла $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$, осуществлялась импульсным лазером на кристалле $LiYF_4:Tm$. Импульсный режим работы лазера $LiYF_4:Tm$ обеспечивался за счёт импульсной накачки высокомоощными лазерными диодными линейками. Длина волны излучения лазера накачки на кристалле $LiYF_4:Tm$ составляла $\lambda=1910$ нм. Длительность импульсов лазера накачки при проведении генерационного эксперимента варьировалась и составляла 2 мс, 4 мс, 6 мс, 8 мс. Частота повторения импульсов выбиралась равной 10 Гц.

При проведении генерационных экспериментов была получена импульсная генерация на кристалле $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$ при накачке $LiYF_4:Tm$ лазером с длительностями импульсов 2, 4, 6, 8 мс и частотой их повторения 10 Гц. Длина волны генерации составила 2107 нм, ширина спектра по полувысоте равнялась $\Delta\lambda=10$ нм.

На рисунке 16 а), б) представлены импульсы генерации лазера $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$ и лазера накачки $LiYF_4:Tm$. Из рис. 4.29 видно, что излучение лазеров имеет характерную пиковую структуру.

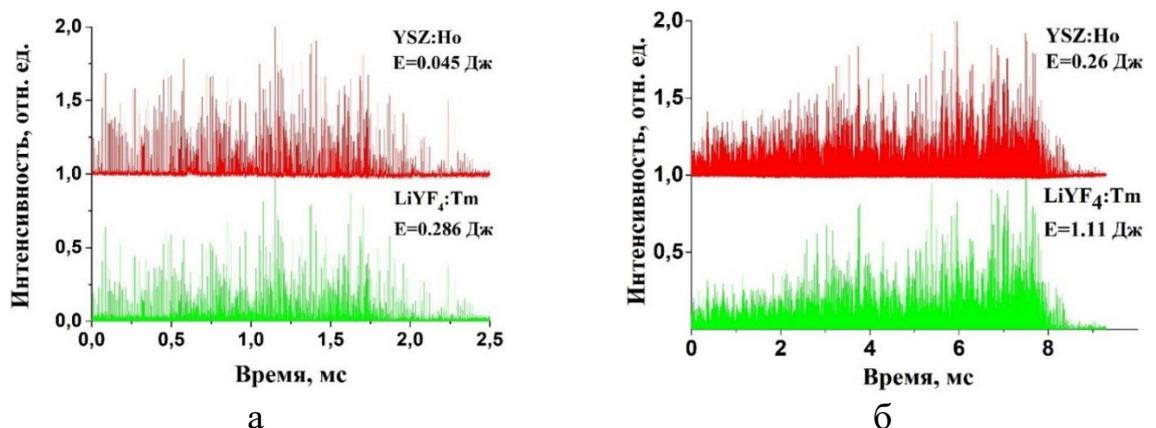


Рисунок 16 – Импульсы генерации лазера на кристалле $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$ и лазера накачки на кристалле $LiYF_4:Tm$ длительностью 2 мс (а), 8 мс (б). Частота следования импульсов 10 Гц

Зависимость энергии генерации $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$ лазера от энергии импульсного лазера накачки на кристалле $LiYF_4:Tm$ с длительностью импульсов 8 мс и 2 мс, показаны на рисунке 17.

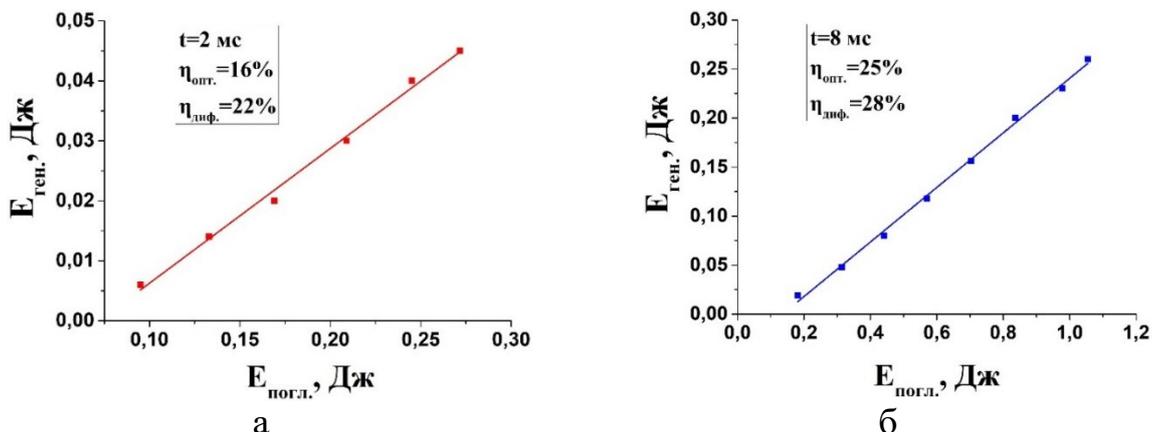


Рисунок 17 – Зависимость энергии генерации лазера на кристалле $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$ от энергии импульсного $LiYF_4:Tm$ лазера накачки, длительность импульсов генерации 2 мс (а) и 8 мс (б), частота следования 10 Гц

Максимальная энергия генерации импульсов с длительностью 8 мс и частотой их следования 10 Гц составила 0.26 Дж при значении энергии накачки равной 1.11 Дж. Эффективность преобразования излучения накачки, падающей на кристалл, в излучение генерации и дифференциальный КПД генерации при длительностях импульсов 8 мс и частоте их повторения 10 Гц составили 25% и 28%, соответственно.

Основные результаты:

1. Исследовано влияние технологических условий выращивания и последующей термообработки кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$ на параметры двухмикронной лазерной генерации на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ при резонансной накачке на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+} в этих кристаллах. Показано, что снижение скорости роста от 10 мм/ч до 3 мм/ч, приводящее к повышению оптической однородности кристаллов, и последующая термообработка кристаллов в вакууме при $T=2000$ °С, $t=2$ ч приводит к уменьшению пороговой мощности накачки на уровень 5I_7 и увеличению КПД лазерной генерации на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} в этих кристаллах.

2. При возбуждении кристаллов $ZrO_2-13.4\text{мол.}\%Y_2O_3-0.6\text{мол.}\%Ho_2O_3$ синхротронным излучением с $E_{возб.}=5.4$ эВ зарегистрирована широкополосная люминесценция с максимумом в области 478 нм, обусловлена суперпозицией переходов с энергетических уровней дефектов, связанных с кислородными вакансиями V^{2+} и V^{1+} .

3. Для кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$ с различным содержанием Y_2O_3 и Ho_2O_3 , выращенных при различных технологических условиях, впервые получена лазерная генерация на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} в режиме модулированной добротности. Максимальная пиковая мощность в режиме

модулированной добротности равная 10 кВт при длительности импульса 46 нс и частоте повторения 1 кГц была получена на кристаллах $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$, выращенных со скоростью 4 мм/ч с последующей термообработкой в вакууме при $T=2000^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Длина волны лазерной генерации составила 2120 нм.

4. При резонансной накачке на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+} импульсным лазером на кристалле $LiYF_4:Tm$ на кристаллах $ZrO_2-13.6\text{мол.}\%Y_2O_3-0.4\text{мол.}\%Ho_2O_3$, выращенных со скоростью 3 мм/ч и прошедших последующую термообработку в вакууме ($T = 2000^\circ\text{C}$, $t = 2$ ч) получена лазерная генерация на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ с $\lambda_{ген}=2107$ нм и длительностями импульсов 2, 4, 6, 8 мс при частоте следования импульсов 10 Гц. Максимальная энергия генерации импульсов с длительностью 8 мс и частотой их следования 10 Гц составила 0.26 Дж при значении энергия накачки равной $E_n=1.11$ Дж. Эффективность преобразования излучения накачки, падающей на кристалл, в излучение генерации и дифференциальный КПД генерации при длительностях импульсов 8 мс и частоте их повторения 10 Гц составил 28%.

5. При проведении экспериментов по получению импульсной лазерной генерации в режиме модулированной добротности на кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$ при достижении плотности пиковой мощности 196 МВт/см^2 при длительности импульса 46 нс и частоте повторения 1 кГц наблюдалось повреждение торцов активных элементов, подвергнутых различным способам обработки, включая химико-механическую. Причина данного повреждения связана с наличием кислородных вакансий в твёрдых растворах на основе диоксида циркония, возникающих из-за гетеровалентного замещения ионов Zr^{4+} ионами Y^{3+} .

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

[A1] Artemov S.A., Chabushkin A.N., Lyapin A.A., Ryabochkina P.A., Antipov O.L., Lomonova E.E. CW and Q-switched $2 \mu\text{m}$ solid-state laser on $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$ crystals pumped by a Tm fiber laser. // *Laser Physics*, V. 28, N. 3. 2018.

[A2] Artemov S.A., Borik M.A., Ryabochkina P.A., Volkova T.V., Gerasimov M.V., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Tabachkova N.Yu. Influence of growth and heat treatment conditions on lasing properties of $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$ crystals. // *Optical Materials*. – 2020. – V. 99 109611.

[A3] Artemov S.A., Ryabochkina P.A., Zakharov N.G., Saltykov E.V., Vorontsov K.V., Chabushkin A.N., Lomonova E.E. Lasing characteristics of $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$ crystals pumped by radiation of a pulsed Tm:LiYF₄ laser. // *Quantum Electronics*. – 2020. – V. 50, N. 8, P. 727–729.

[A4] Artemov S.A., Artemov E.A., Lomonova E.E., Ryabochkina P.A., Chabushkin A.N. Q-switched lasing in $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$ crystals. // *Quantum Electronics*. - 2021. – V. 51, N. 7, P. 586–592.

[B1] Артемов С.А., Ляпин А.А., Рябочкина П.А., Чабушкин А.Н., Ломонова Е.Е. Импульсная двухмикронная лазерная генерация на кристаллах

ZrO₂-Y₂O₃, легированных ионами Ho³⁺. // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: прогр. и материалы 17-й Междунар. науч. конф.-шк./ редкол.: К. Н. Нищев (отв. ред.) [и др.]. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, – 2018. – С. 149.

[B2] Артемов С.А., Волкова Т.В., Ломонова Е.Е., Рябочкина П.А., Герасимов М.В., Ляпин А.А. Влияние условий роста и термообработки в вакууме на генерационные свойства кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃. // Сборник трудов XI Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2019». Под ред.проф. С.А. Козлова.– СПб: Университет ИТМО, - 2019. – С. 309.

[B3] Artemov S.A., Volkova T.V., Gerasimov M.V., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Lyarin A.A., Myzina V.A., Ryabochkina P.A. Influence of growth and heat treatment conditions on lasing properties of ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ crystals. // Book of Abstracts 8th International Symposium on Optical Materials (IS-OM8). – 2019. – P.152.

[B4] Артемов С.А., Артёмов Е.А., Войцицкий В.П., Ломонова Е.Е., Рябочкина П.А. Влияние дефектов структуры кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ на характеристики двухмикронной лазерной генерации. // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: прогр. и материалы 18-й Междунар. науч. конф.-шк. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, – 2020. – С. 108.

[B5] Артемов С.А., Артемов Е.А., Войцицкий В.П., Ломонова Е.Е., Рябочкина П.А. Лазерная генерация в режиме модуляции добротности на кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃// Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, – 2021

Режим доступа:

[https://lomonosov-
msu.ru/archive/Lomonosov_2021/data/section_34_22388.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/data/section_34_22388.htm)

[B6] Artemov S.A., Artemov E.A., Lomonova E.E., Ryabochkina P.A., Chabushkin A.N. Q-switched two-micron lasing on ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ crystals // Book of abstracts The 28th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT`21). P. 204. - 2021.

Список цитируемой литературы

1. Aleksandrov V.I., Osiko V.V., Prokhorov A.M., Tatarintsev V.M. Synthesis and crystal growth of refractory materials by RF melting in a cold container // Curr. Top. Mater. Sci., Amsterdam. – 1978. – V. 1. – P. 421–480.
2. Кузьминов Ю.С., Осико В.В. Фианиты. Основы технологии, свойства, применение. – М.: Наука. – 2001. – 280 с.
3. Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. – М.: Наука. – 2004. – 369 с.

4. Lomonova E.E., Osiko V.V. Growth of Zirconia Crystal by Skull-Melting Technique. // In Crystal Growth Technology. England. – 2004. – P.461–486.
5. Kuz'minov Yu.S., Lomonova E.E., Osiko V.V. Cubic zirconia and skull melting. – Cambridge International Science Publishing Ltd., UK. – 2008. – 346 P.
6. Osiko V.V., Borik M.A., Lomonova E.E. Synthesis of refractory materials by skull melting. Springer handbook of crystal growth // Springer Handbook of Crystal Growth: Chapter 14. – 2010. – P. 433–477.
7. Александров В.И., Воронько Ю.К., Михалевич В.Г., Осико В.В., Прохоров А.М., Татаринцев В.М., Удовенчик В.Т., Шипуло Г.П.. Спектроскопические свойства и генерация Nd^{3+} в кристаллах ZrO_2 и HfO_2 . // Доклады Академии наук СССР. – 1971. – Т. 199, № 6. – С. 1282–1283.
8. Александров В.И., Мурина Т.М., Жеков В.К., Татаринцев В.М.. Индуцированное излучение Tm^{3+} , Ho^{3+} в кристаллах двуокиси циркония. // Краткие сообщения по физике. ФИАН. – 1973. – № 2. – С. 17–22.
9. Александров В.И., Вишнякова М.А., Войцицкий В.П., Ломонова Е.Е., Ногинов М.А., Осико В.В., Смирнов В.А., Умысков А.Ф., Щербаков И.А. Лазер трехмикронного диапазона на $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$. // Квантовая электроника. – 1989. – Т. 16, № 12. – С. 2421–2423.
10. Попов П.А., Соломенник В.Д., Ломонова Е.Е., Борик М.А., Мызина В.А. Теплопроводность монокристаллических твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ в интервале температур 50–300К. // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 3. – С. 615–618.
11. Borik M.A., Lomonova E.E., Lyapin A.A., Kulebyakin A.V., Ryabochkina P.A., Ushakov S.N., Chabushkin A.N. Lasing characteristics of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ crystal. // Quantum Electronics. – 2013 – V. 43, № 9, P. 838 – 840.
12. Artemov S.A., Chabushkin A.N., Lyapin A.A., Ryabochkina P.A., Antipov O.L., Lomonova E.E. CW and Q-switched 2 μm solid-state laser on $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ crystals pumped by a Tm fiber laser. // Laser Physics – 2018 – V. 28, №. 3. – 035803.
13. Ryabochkina P.A., Chabushkin A.N., Lyapin A.A., Lomonova E.E., Zakharov N.G., Vorontsov K.V. Tunable 2 μm $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ solid-state laser. // Laser Physics Letters – 2017 – V. 14, № 5. – 055807.
14. Islamov D.R., Gritsenko V.A., Perevalov T.V., Yelisseyev A.P., Pustovarov V.A., Korolkov I.V., Lomonova E.E. Oxygen vacancies in zirconium oxide as the blue luminescence centres and traps responsible for charge transport: Part I – Crystals. // Materialia. – 2021. – V. 15. – 100979.
15. Perevalov T.V., Islamov D.R.. Oxygen Polyvacancies as Conductive Filament in Zirconia: First Principle Simulation. // ECS Transactions. – 2017. – V. 80, № 1. – P. 357–362.
16. Foster A.S., Sulimov V.B., Gejo F.L., Shluger A.L., Nieminen R.M. Structure and electrical levels of point defects in monoclinic zirconia. / Physical Review B. – 2001. – V. 64, Iss. 22. – 224108.

17. Hur J.-H., Park S., Chung U.I. First principles study of oxygen vacancy states in monoclinic ZrO₂: interpretation of conduction characteristics. / Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 112, Iss. 11. – 113719.