

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
"МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.П. ОГАРЁВА"

На правах рукописи

ЛЯПИН АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
МОНОКРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИКИ $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ И ИХ
ПРИМЕНЕНИЕ В ЛАЗЕРНОЙ ФИЗИКЕ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель -
доктор физико-математических наук, доцент
Рябочкина П.А.



Саранск 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	17
1.1. Кристаллографическая структура, типы оптических центров редкоземельных ионов, механические и тепловые свойства монокристаллов CaF_2 , активированных редкоземельными ионами	17
1.1.1. Особенности кристаллографической структуры монокристалла $\text{CaF}_2:\text{RE}$	17
1.1.2 Типы оптических центров редкоземельных ионов в монокристаллах CaF_2 , активированных редкоземельными ионами.....	19
1.1.3 Механические и тепловые свойства монокристаллов CaF_2 и $\text{CaF}_2:\text{RE}$..	24
1.2. Способы получения, структура и физические свойства керамики CaF_2 и $\text{CaF}_2:\text{RE}$	27
1.2.1. Способы получения керамики CaF_2 и $\text{CaF}_2:\text{RE}$	27
1.2.2. Структура прозрачной керамики CaF_2 и $\text{CaF}_2:\text{RE}$	30
1.2.3. Механические и тепловые свойства керамики CaF_2 и $\text{CaF}_2:\text{RE}$	32
1.3. Спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{RE}$	35
1.4 Исследование антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} в монокристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$	38
1.5. Генерационные свойства монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{RE}$	42
ГЛАВА 2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИКИ CaF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ, ТЕПЛОВЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.	45
2.1 Способы получения монокристаллов и керамики CaF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$. Характеристики образцов для исследования и результаты элементного количественного анализа	45
2.2 Структура и морфология поверхности керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ho}$	49
2.3 Механические характеристики монокристаллов и керамики CaF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$	61
2.4 Тепловые характеристики (коэффициент термического расширения, теплоемкость) монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$	64
2.5 Оптические константы монокристаллов и керамики CaF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$	69
2.6 Описание установок и методик для регистрации спектров поглощения	

и люминесценции ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в монокристаллах и керамике $CaF_2:Tm$, $CaF_2:Ho$	74
2.7 Методика исследования кинетик затухания люминесценции	79
2.8 Методика определения энергетической эффективности преобразования кристаллом $CaF_2:Ho$ двухмикронного лазерного излучения в излучение видимого диапазона спектра (620-680 нм)	81
2.9 Описание методики проведения генерационного эксперимента на монокристалле $CaF_2:Tm$	83
2.10 Описание методики проведения генерационного эксперимента на керамике $CaF_2:Tm$	85
ГЛАВА 3. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ, КИНЕТИЧЕСКИЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИКИ $CaF_2:Tm$	87
3.1 Спектроскопические характеристики монокристаллов и керамики $CaF_2:Tm$	87
3.2 Люминесцентные свойства монокристаллов и керамики $CaF_2:Tm$	92
3.3 Кинетики затухания люминесценции с уровней 3H_4 , 3F_4 ионов Tm^{3+} в монокристаллах и керамики $CaF_2:Tm$	96
3.4 Генерационные характеристики монокристаллов $CaF_2:Tm$	100
3.5 Генерационные характеристики керамики $CaF_2:Tm$	102
ГЛАВА 4. АНТИСТОКСОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ Ho^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛАХ И КЕРАМИКЕ $CaF_2:Ho$ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ДВУХМИКРОННЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА УРОВЕНЬ 5I_7 ИОНОВ Ho^{3+}	105
4.1 Антистоксовая люминесценция ионов Ho^{3+} в монокристаллах и керамике $CaF_2:Ho$ при возбуждении двухмикронным лазерным излучением на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+}	105
4.2 Исследование механизмов, обеспечивающих возникновение антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} в монокристаллах и керамике $CaF_2:Ho$ при возбуждении двухмикронным лазерным излучением на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+}	110
4.3 Оценка энергетической эффективности преобразования монокристаллом и керамикой $CaF_2:Ho$ двухмикронного лазерного излучения в излучение видимого диапазона спектра 620-680 нм	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
Список цитированной литературы.....	132

ВВЕДЕНИЕ

Исследования монокристаллов CaF_2 , активированных редкоземельными (РЗ) ионами, активно проводятся с начала 60-х годов прошлого века, когда был начат интенсивный поиск активных сред для твердотельных лазеров. Следствием этого является то, что результаты исследования спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик кристаллов CaF_2 с РЗ-ионами широко представлены в оригинальных научных статьях, обзорах и монографиях [1-4].

Для фторидных материалов (MF_2 , где $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$) с решеткой типа флюорита характерны следующие особенности: прозрачность в широкой спектральной области спектра от 0.16 до 11 мкм, высокая теплопроводность, низкая энергия фонона, легкость введения в состав фторидов значительной (вплоть до 10^{21} см^{-3}) концентрации активных редкоземельных ионов, неравновероятное распределение примесных РЗ-ионов и склонность ионов активаторов к образованию кластеров при определенных значениях их концентрации [2].

В самом начале лазерной эры, интерес исследователей привлекли не только монокристаллы CaF_2 , активированные РЗ-ионами, но и фторидная керамика с РЗ-ионами. Первые эксперименты по получению лазерной генерации на керамике $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$ были предприняты в середине 1960-х годов [5, 6]. Однако, имеющаяся в то время технология получения керамики, не позволяла получать образцы, удовлетворяющие требованиям по однородности, которая является важной характеристикой оптических и лазерных материалов.

Следует заметить, что в настоящее время достигнут значительный прогресс в получении прозрачной оптической лазерной керамики. Разработка технологии получения оксидной лазерной керамики на основе алюмоиттриевого граната и оксида иттрия, по своим спектрально-люминесцентным и генерационным характеристикам не уступающей

монокристаллам аналогичного состава [7-9], является одним из важных инновационных достижений последних лет в области современного материаловедения.

Преимущества лазерной керамики перед монокристаллами заключаются в возможности получения больших заготовок с повышенным содержанием и равномерным распределением активатора, улучшенных механических характеристиках, а также получении ряда лазерных материалов для которых выращивание монокристаллов затруднено. Кроме того, технология получения керамики в ряде случаев дешевле технологии синтеза кристаллов (особенно для больших габаритов заготовок).

Разработка технологии получения фторидных керамических материалов является важной задачей современного лазерного материаловедения. Разработкой этой технологии занимаются научные группы во многих странах мира. В России над решением данной задачи работают ученые из Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН и ФГУП НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова». Необходимо заметить, что в настоящее время классическая керамическая технология получения фторидной керамики разработана для единичных фторидных соединений. В то же время, учеными Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН и ФГУП НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова» и ЗАО ИНКРОМ предложен способ получения фторидной лазерной керамики ($MF_2:RE$, где $Me=Ca, Sr, Ba$, RE – редкоземельные ионы) методом глубокой пластической деформации.

Анализ литературных данных, посвященных исследованию спектрально-люминесцентных свойств кристаллов и керамики CaF_2 , активированных РЗ-ионами, свидетельствует о том, что лазерная генерация, в условиях ламповой накачки получена на монокристаллах $CaF_2:Dy^{2+}$, $CaF_2:Sm^{2+}$, $CaF_2:Tm^{2+}$, $CaF_2:Nd^{3+}$, $CaF_2:Er^{3+}:Tm^{3+}$, $CaF_2:Dy^{2+}:Ce^{3+}$ [5, 6, 10-14]. Лазерная генерация с полупроводниковой лазерной накачкой получена на кристаллах и керамике CaF_2 , активированных ионами Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} [4, 15-

17]. Выполненный нами анализ литературных данных показывает, что возможность получения двухмикронной лазерной генерации на кристаллах CaF_2 , активированных ионами Tm^{3+} , Ho^{3+} , исследована в меньшей степени. Материалы, активированные ионами Tm^{3+} и Ho^{3+} , являются активными средами для твердотельных лазеров двухмикронного диапазона спектра. Научные исследования, направленные на разработку твердотельных лазеров двухмикронного диапазона, в настоящее время являются актуальными, так как излучение двухмикронных лазеров используется в медицине, лидарах, а также для нелинейно-оптического параметрического преобразования лазерного излучения в средний ИК-диапазон [18].

Исследованию спектрально-люминесцентных и генерационных свойств кристаллов с решеткой флюорита, активированных ионами Tm^{3+} , посвящены работы [14, 19-20]. В работе [19] получена лазерная генерация на кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ в условиях накачки лазером на основе $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$. Работ по получению двухмикронной лазерной генерации на кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ в условиях полупроводниковой накачки на момент начала выполнения настоящей работы в доступной нам научной литературе обнаружено не было. Также в научной литературе нами не были обнаружены работы по исследованию спектрально-люминесцентных и генерационных свойств прозрачной керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$.

Из анализа литературных данных, посвященных исследованию спектрально-люминесцентных свойств кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, нами выявлено наличие для них антистоксовой люминесценции с уровнями $^5\text{I}_6$, $^5\text{I}_5$, $^5\text{I}_4$, $^5\text{F}_5$, $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$, $^5\text{F}_3$ при возбуждении на уровни $^5\text{I}_6$ [21], $^5\text{I}_5$ [22], $^5\text{I}_4$ [22, 23], $^5\text{F}_5$ [22, 24-26], $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$ [22, 27], соответственно. Однако, нами не обнаружено работ по изучению антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} при возбуждении на уровень $^5\text{I}_7$ в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$. На наш взгляд, эта задача является очень актуальной, так как поиск материалов, способных визуализировать инфракрасное (ИК) лазерное излучение, представляет большой практический интерес. Кроме того из доступных нам источников информации [28-32],

современные коммерческие визуализаторы ограничены спектральным диапазоном до 1700 нм. Например, длинноволновый спектральный рабочий диапазон визуализатора, изготавливаемого известной немецкой фирмой “Roithner Lasertechnik” составляет 1700 нм. В то же время, для активно разрабатываемых в настоящее время лазеров, генерирующих двухмикронное излучение, требуются эффективные визуализаторы.

Исследование спектрально-люминесцентных свойств материалов является основополагающим как при разработке новых твердотельных лазеров, так и поиске материалов для визуализации ИК-излучения.

В соответствии с этим, **целью настоящей диссертационной работы являлось:** исследование спектрально-люминесцентных характеристик монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ для создания на монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ двухмикронных твердотельных лазеров с полупроводниковой накачкой и использования монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ в качестве визуализаторов двухмикронного лазерного излучения.

Для достижения поставленной цели в данной работе решались **следующие задачи:**

1. исследование и сравнительный анализ спектрально-люминесцентных характеристик монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$;
2. проведение генерационного эксперимента на монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ в условиях полупроводниковой накачки;
3. исследование механизмов антистоксовой люминесценции с уровней $^5\text{F}_3$, $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$, $^5\text{F}_5$, $^5\text{I}_4$, $^5\text{I}_5$, $^5\text{I}_6$ ионов Ho^{3+} при возбуждении на уровень $^5\text{I}_7$ этих ионов в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$;
4. оценка энергетической эффективности преобразования кристаллами и керамикой $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ излучения в двухмикронном диапазоне спектра в излучение видимого диапазона (область спектра 620-680 нм);
5. исследование возможности создания визуализаторов двухмикронного лазерного излучения на основе материалов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$.

Так как важными характеристиками лазерного материала являются его механические и тепловые характеристики, в работе были измерены механические (микротвердость, вязкость разрушения), тепловые (коэффициент термического расширения, теплоемкость), оптические константы для монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ и выполнен их сравнительный анализ.

Научная новизна

Впервые исследованы спектрально-люминесцентные характеристики керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, полученной методом горячей пластической деформации, и выполнен их сравнительный анализ с аналогичными характеристиками для монокристаллов соответствующего состава.

На монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ впервые получена лазерная генерация на переходе $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} ($\lambda_{\text{ген}}=1890$ нм и $\lambda_{\text{ген}}=1900$ нм) в условиях полупроводниковой накачки на уровень $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} .

Проведены исследования механизма возникновения антистоксовой люминесценции с уровней $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$, $^5\text{F}_5$, $^5\text{I}_4$, $^5\text{I}_6$ ионов Ho^{3+} при возбуждении на уровень $^5\text{I}_7$ этих ионов для монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$.

Предложен визуализатор излучения в ИК-диапазоне спектра (1800-2150 нм) на основе материалов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$.

Практическое значение

Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании твердотельных лазеров с полупроводниковой накачкой, генерирующих излучение в ближнем ИК-диапазоне спектра (~ 2 мкм), а также разработке визуализаторов излучения в двухмикронной области спектра на основе материалов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Область положительных значений сечения усиления на лазерном переходе $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$,

определенная для параметра относительной инверсной населенности $P=0.15$, соответствует диапазону длин волн 1820-2100 нм.

2. Основной вклад в процесс кросс-релаксации ($^3H_4 \rightarrow ^3F_4$, $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$) ионов Tm^{3+} в монокристаллах $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=2$ мол.%, 3.6 мол.%, 5.4 мол.%) и керамике $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=2$ мол.%, 4.2 мол.%, 7.9 мол.%) вносит взаимодействие ионов Tm^{3+} , входящих в кластеры, наличие которых характерно для твердых растворов CaF_2-TmF_3 .

3. Новые твердотельные лазеры с полупроводниковой накачкой на монокристаллах и керамике $CaF_2:Tm$, которые генерируют излучение на длинах волн 1890 нм и 1900 нм, соответственно.

4. Доминирующий механизм антистоксовой люминесценции с уровней $^5S_2(^5F_4)$, 5I_4 ионов Ho^{3+} при возбуждении на уровень 5I_7 этих ионов в монокристаллах ($C_{Ho}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%) и керамике ($C_{Ho}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%) обусловлен процессами поглощения с возбужденных уровней. Для монокристалла $CaF_2:Ho$ ($C_{Ho}=5$ мол.%) и керамики $CaF_2:Ho$ ($C_{Ho}=3$ мол.%) наличие антистоксовой люминесценции с уровней $^5S_2(^5F_4)$, 5I_4 ионов Ho^{3+} обусловлено как процессами поглощения с возбужденных уровней, так и процессами межионного взаимодействия ионов Ho^{3+} . Наличие антистоксовой люминесценция с уровней 5F_3 и 5F_5 ионов Ho^{3+} в монокристаллах ($C_{Ho}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамике $CaF_2:Ho$ ($C_{Ho}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 3 мол.%) при возбуждении на уровень 5I_7 этих ионов обусловлено процессами межионного взаимодействия ионов Ho^{3+} .

5. Визуализатор излучения в спектральном диапазоне 1800-2150 нм на основе материалов $CaF_2:Ho$, энергетическая эффективность преобразования лазерного излучения на длине 1912 нм в свечение красного диапазона спектра (620-680 нм) у которого составляет 0.02 %.

Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечиваются использованием современного научного оборудования соответствующего

мировому уровню, совокупностью хорошо апробированных экспериментальных методов исследования, корректных теоретических представлений при анализе и интерпретации экспериментальных результатов.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих **конференциях и семинарах**: XVI и XVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2009, 2011, Москва); 8-я Всероссийская научная конференция-школа "Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение" (ВНКШ-2009) (2009, Саранск); 15-я Международная молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (2011, Казань); CLEO/Europe-EQEC (2011, Мюнхен); XV и XVI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов МГУ им. Н.П. Огарёва (2011, 2012, Саранск); XLI Огаревские чтения (2012, Саранск); The 3rd International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (2012, Белград, участие в данной конференции было поддержано грантом РФФИ № 12-02-09516-моб_з); Научный семинар по физике и спектроскопии лазерных кристаллов в Институте кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН (руководитель семинара – член корреспондент РАН Каминский А.А., 2012, Москва); 11-я Всероссийская конференция-школа с международным участием "Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение (2012, Саранск); 8th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (2012, Нижний Новгород), ICONA/LAT (2013, Москва); 12-я Международная научная конференция-школа "Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение (2013, Саранск); XVII Научно-практическая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов национального исследовательского

Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва (2013, Саранск); Научный семинар № 136 НЦЛМТ ИОФ РАН (2014, Москва, руководитель семинара – академик Осико В.В.).

Личный вклад

Основные результаты работы получены автором лично либо при непосредственном его участии. Лично автором выполнены исследования спектрально-люминесцентных, кинетических и генерационных свойств монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, проведена обработка экспериментальных данных.

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

Измерения концентрации ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} , механических, оптических и тепловых характеристик, а также структуры керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ выполнены совместно с сотрудниками ФГБОУ ВПО "МГУ им. Н.П. Огарёва" и ННГУ им. Н.И. Лобачевского (Мишкиным В.П., Пыненковым А.А., Пановым А.А., Киреевым А.А., Шотиным С.В., Кругловой М.В., Сахаровым Н.В.). Исследованные в настоящей работе образцы монокристаллов и керамики, были предоставлены Федоровым П.П. (ИОФ РАН).

Основные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях [A1-A4] в изданиях, которые входят в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, включённых Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата и доктора наук и 13 тезисах конференций [B1-B13].

[A1] Большиков Ф.А., Гарибин Е.А., Гусев П.Е., Демиденко А.А., Круглова М.В., Крутов М.А., Ляпин А.А., Миронов И.А., Осико В.В., Рейтеров В.М., Рябочкина П.А., Сахаров Н.В., Смирнов А.Н., Ушаков С.Н.,

Федоров П.П. Наноструктурированная керамика $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ — потенциальная активная среда для двухмикронных лазеров // Квантовая электроника. – 2011. – Т. 41, № 3. – С. 193-197.

[A2] Рябочкина П.А., Ляпин А.А., Осико В.В., Федоров П.П., Ушаков С.Н., Круглова М.В., Сахаров Н.В., Гарибин Е.А., Гусев П.Е., Крутов М.А. Структура, спектрально-люминесцентные и генерационные свойства наноструктурированной керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ // Квантовая электроника. – 2012. – Т. 42, № 9. – С. 853-857.

[A3] Lyapin A.A., Fedorov P.P., Garibin E.A., Malov A.V., Osiko V.V., Ryabochkina P.A., Ushakov S.N. Spectroscopic, luminescent and laser properties of nanostructured $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ materials // Optical Materials. – 2013. – Vol. 35, № 10. – P. 1859–1864.

[A4] Ляпин А.А., Рябочкина П.А., Ушаков С.Н., Федоров П.П. Визуализатор двухмикронного лазерного излучения на основе кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ // Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44, № 6. – С. 602-605.

[B1] Ляпин А.А.. Оптические и термооптические свойства лазерной керамики $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-YbF}_3$ // XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ». Материалы конференции. – 2009. – С. 10.

[B2] Конюшкин В.А., Ляпин А.А., Рябочкина П.А., Федоров П.П.. Оптические и термооптические свойства лазерной фторидной керамики» // 8-я Всероссийская научная конференция-школа "Материалы нано-, микро-оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение". Сборник трудов конференции. - 2009. – С. 137.

[B3] Ляпин А.А.. Спектрально-люминесцентные свойства CaF_2 -керамики, активированной ионами Tm^{3+} // XVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ». Материалы конференции. – 2011. – С. 52.

[B4] Bolschikov F.A., Kruglova M.N., Kuznetsov S.V., Lyapin A.A., Malov A.V., Osiko V.V., Ryabochkina P.A., Ushakov S.N., Fedorov P.P.,

Chuprunov E.V., Garibin E.V. Structure and spectral-luminescent properties of nanostructured $\text{CaF}_2\text{-TmF}_3$ ceramics a potential active medium for 2 μm lasers // Conference on Lasers and Electro-Optics - European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC). Conference Paper. – 2011. – P. CE_P2.

[B5] Ляпин А.А., Гарибин Е.А., Рябочкина П.А., Ушаков С.Н., Федоров П.П.. Спектрально-люминесцентные свойства прозрачной керамики $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ и $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ // 15-ая Международная молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия. Сборник статей по материалам конференции. - 2011. - Вып. 15, С. 99-102.

[B6] Ляпин А.А., Осико В.В., Рябочкина П.А., Ушаков У.С., Федоров П.П., Е.А. Гарибин. Спектрально-люминесцентные свойства наноструктурированной керамики $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ // 10-ая Всероссийская конференция-школа с элементами научной школы для молодежи "Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов конференции. - 2011. – С. 107.

[B7] Гарибин Е.А., Ляпин А.А., Малов А.В., Осико В.В., Рябочкина П.А., Ушаков У.С., Федоров П.П. Структура и спектрально-люминесцентные свойства керамики CaF_2 , активированной ионами Tm^{3+} , Ho^{3+} // 10-ая Всероссийская конференция-школа с элементами научной школы для молодежи "Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов конференции. - 2011. – С. 67.

[B8] Lyapin A.A., Chuprunov E.V., Fedorov P.P., Garibin E.A., Kruglova M.V., Malov A.V., Osiko V.V., Ryabochkina P.A., Sakharov N.V., Ushakov S.N. Tm:CaF_2 nanoceramics: spectroscopic and laser properties // 8th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications. Book of abstracts. - 2012. – P. 35.

[B9] Lyapin A.A., Chuprunov E.V., Fedorov P.P., Garibin E.A., Kruglova M.V., Malov A.V., Osiko V.V., Ryabochkina P.A., Sakharov N.V., Ushakov S.N. Spectroscopic, luminescent and laser properties of nanostructured $\text{CaF}_2\text{:Tm}$

materials // The 3rd International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices. Book of abstracts. - 2012. - P. 245.

[B10] Ляпин А.А., Рябочкина П.А., Ушаков У.С., Федоров П.П. Структура и спектрально-люминесцентные свойства керамики CaF_2 , активированной ионами Tm^{3+} , Ho^{3+} // 11-ая Всероссийская конференция-школа с международным участием "Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов конференции. - 2012. – С. 78.

[B11] Lyapin A.A., Ryabochkina P.A., Malov A.V., Fedorov P.P., Osiko V.V., Ushakov S.N., Garibin E.A., Nischev K.N., Pynenkov A.A. Two micron lasing in thulium doped fluoride ceramics // ICONA/LAT 2013. Conference program. - 2013. – P.28.

[B12] Ляпин А.А., Рябочкина П.А., Ушаков У.С., Федоров П.П., Пыненков А.А., Киреев А.А., Шотин С.В. Механические, тепловые и спектроскопические характеристики монокристалла и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ // 12-ая Международная научная конференция-школа "Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов конференции. - 2013. - С. 152.

[B13] Ляпин А.А., Гарибин Е.А., Рябочкина П.А., Ушаков У.С., Федоров П.П. Структура и спектрально-люминесцентные свойства керамики и монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-TmF}_3$ // XL Огаревские чтения. Материалы конференции. – 2012. - С. 7-8.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, государственный контракт № 14.740.11.0071, а также Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации 142 страницы

машинописного текста, включая 60 рисунков, 12 таблиц и библиографию, содержащую 101 наименование.

Во введении обоснована актуальность исследования монокристаллов и керамики фторида кальция, легированных ионами Tm^{3+} и No^{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 кристаллографическая структура, типы оптических центров редкоземельных ионов, механические и тепловые свойства монокристаллов CaF_2 , активированных редкоземельными ионами. В параграфе 1.2 представлена информация о способе получения, структуре и физических свойствах керамики CaF_2 и $CaF_2:RE$. Далее в параграфе 1.3 рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов и керамики $CaF_2:RE$, представленные в оригинальных научных статьях и обзорах. В параграфе 1.4 приведен обзор работ, посвященных исследованию антистоксовой люминесценции ионов No^{3+} в монокристаллах $CaF_2:No$. Параграф 1.5 посвящен результатам исследования генерационных свойств монокристаллов и керамики $CaF_2:RE$.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методов исследования и способов получения монокристаллов и керамики CaF_2 , $CaF_2:Tm$, $CaF_2:No$. Также в ней представлены результаты исследования морфологии поверхности керамики $CaF_2:Tm$, $CaF_2:No$, полученные методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. Приводятся результаты измерения микротвердости, вязкости разрушения, коэффициента термического расширения, теплоемкости при постоянном давлении и показателя преломления монокристаллов и керамики $CaF_2:Tm$, $CaF_2:No$.

В этой же главе описаны экспериментальные методы исследования спектрально-люминесцентных, кинетических и генерационных свойств монокристаллов и керамики $CaF_2:Tm$, $CaF_2:No$. Отдельный параграф (2.8) посвящен описанию методики определения энергетической эффективности

преобразования кристаллом $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ двухмикронного лазерного излучения в излучение видимого диапазона спектра (620-680 нм).

В третьей главе представлены результаты исследования и сравнительный анализ спектрально-люминесцентных, кинетических и генерационных свойств монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2\text{:Tm}$. Показано, что основные спектрально-люминесцентные характеристики (спектральные зависимости сечений поглощения, люминесценции для лазерного перехода $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} , кинетики затухания люминесценции с уровня $^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+}) являются одинаковыми для монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2\text{:Tm}$. Также в главе представлены результаты генерационного эксперимента на переходе $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} в монокристалле $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%) и керамике $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) в условиях лазерной диодной накачки на уровень $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} .

В четвертой главе представлены результаты исследования антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ при возбуждении двухмикронным лазерным излучением на уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} . Приводятся результаты исследования механизмов, ответственных за возникновение антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} с уровней $^5\text{I}_4$, $^5\text{F}_5$, $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$, $^5\text{F}_3$ в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ при возбуждении двухмикронным лазерным излучением на уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} . Представлены результаты эксперимента, в ходе которого выполнена оценка энергетической эффективности преобразования монокристаллом и керамикой $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ двухмикронного лазерного излучения в излучение видимого диапазона спектра (620-680 нм).

В заключении приводятся основные выводы и результаты работы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Кристаллографическая структура, типы оптических центров редкоземельных ионов, механические и тепловые свойства монокристаллов CaF_2 , активированных редкоземельными ионами

1.1.1. Особенности кристаллографической структуры монокристалла $\text{CaF}_2:\text{RE}$

Структура флюорита, название которой связано с минералом флюорит (природная форма фторида кальция), принадлежит к пространственной группе O_h^5 ($\text{Fm}3\text{m}$) [33]. Ионы металла $\text{Me}^{2+}=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} или Cd^{2+} в этой структуре образуют кубическую гранецентрованную подрешетку, с параметром a и расположены в центре куба, образованного анионами F^- . Параметр элементарной ячейки кристалла CaF_2 равен 5.463 Å. Занятые катионами и «пустые» кубы анионной подрешетки чередуются друг с другом (рисунок 1.1). Координационные числа ионов F^- и Me^{2+} равны 4 и 8, соответственно [33].

Характерной особенностью структуры флюорита является жесткость катионной и высокая лабильность анионной подрешетки, которой благоприятствует огромное количество пустот катионной подрешетки – междоузлий [33].

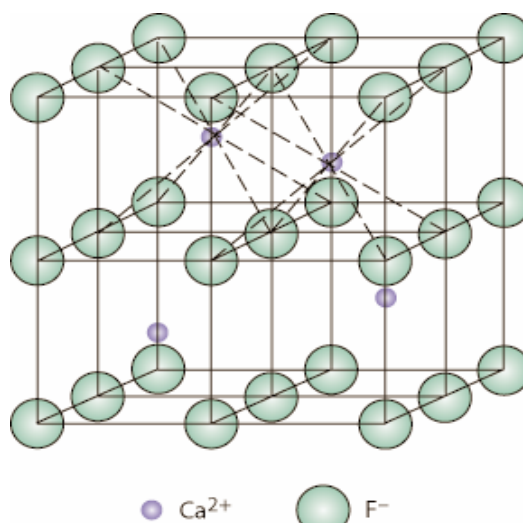


Рисунок 1.1 – Структура флюорита [33]

По своей кристаллохимической структуре кристаллы фторида кальция, легированные редкоземельными ионами, представляют собой твердые растворы замещения. Примесные редкоземельные ионы встраиваются в кристаллы фторида кальция в трехвалентном состоянии, замещая двухвалентные катионы Ca^{2+} [2].

1.1.2 Типы оптических центров редкоземельных ионов в монокристаллах CaF_2 , активированных редкоземельными ионами

В ходе многочисленных исследований кристаллов $\text{CaF}_2:\text{RE}$ было замечено, что спектры РЗ-ионов изменяются при изменении условий роста кристаллов и последующего физико-химического воздействия. С использованием следующих экспериментальных методов: электронного парамагнитного резонанса, исследования концентрационной серии, селективной лазерной спектроскопии, а также ряда других методов, было показано, что данные изменения всегда связаны с изменением структуры материала. Так, в работе [34] было обнаружено, что в зависимости от условий выращивания кристаллов CaF_2 , активированных РЗ-ионами, резко изменяется структура полос люминесценции РЗ-ионов. Также И.В. Степановым и П.П. Феофиловым [34] было обнаружено, что РЗ-ионы образуют в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{RE}$, как минимум, два типа оптических центра, которые отличаются друг от друга спектрами поглощения и люминесценции.

Исследования, выполненные авторами [35, 36], показали, что в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{RE}$ могут образовываться несколько типов структурно вырожденных оптических центров, концентрация которых зависит от концентрации редкоземельных ионов. При этом в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{RE}$ одновременно сосуществуют оптические центры кубической, тетрагональной, ромбической (а в некоторых случаях и тригональной) симметрии. Результирующие спектры поглощения и люминесценции в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{RE}$ являются суперпозицией спектров всех оптических центров, которые отличаются величиной расщепления штарковских уровней в кристаллическом поле [37]. Исследования спектрально-люминесцентных свойств лазерных кристаллов фторида кальция, легированного редкоземельными ионами, выполненные в работах [38-46], подтвердили факт наличия в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{RE}$ нескольких типов оптических центров.

Авторы работ [2, 38-40] показали, что в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-TRF}_3$ ярко выражена тенденция к ассоциации структурных элементов в комплексы. В качестве структурных элементов системы $\text{CaF}_2\text{-TRF}_3$ рассматриваются ионы Ca^{2+} , TR^{3+} , F^{-1} , расположенные в регулярных узлах катионной и анионной подрешеток и ионы F^{-1} , расположенные в междоузлиях: Ca_{Ca} , F_{F} (регулярные структурные элементы) и TR_{Ca} и F_{i} (нерегулярные). TR_{Ca} создает в решетке эффективный положительный заряд. Из-за того, что ионы F_{i} , располагающиеся в междоузлиях, создают эффективный отрицательный заряд, TR_{Ca} и F_{i} должны стягиваться в пары [38]. Структурные модели примесных комплексов в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-TRF}_3$, предложенные в работе [2], показаны на рисунке 1.2. Различные типы структурных элементов обозначены соответственно, L, L*, L**, M, M*, N, N*, N**.

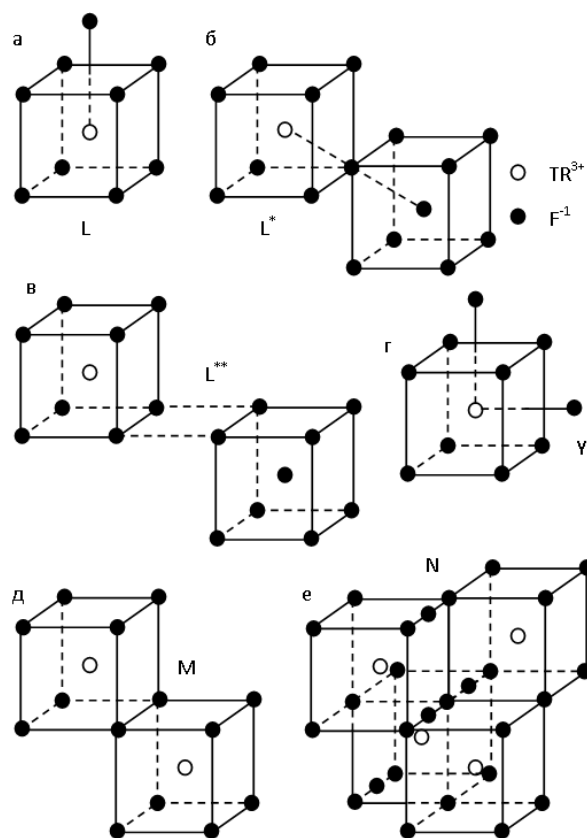


Рисунок 1.2 - Структурные модели примесных комплексов в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-TRF}_3$: а-L, $\text{TR}_{\text{Ca}}\cdot\text{F}_{\text{i}}$; б-L*, $(\text{TR}_{\text{Ca}}-\text{F}_{\text{i}})^*$; в- L**, $(\text{TR}_{\text{Ca}}-\text{F}_{\text{i}})^{**}$; г-Y, $\text{TR}_{\text{Ca}}\cdot(\text{F}_{\text{i}})_2$; д- M, M*, $(\text{TR}_{\text{Ca}}\cdot\text{F}_{\text{i}})_2$; $\text{TRCa}^{\text{I}}\cdot\text{TRCa}^{\text{II}}\cdot(\text{F}_{\text{i}})_2$; е- N, N*, N**, $(\text{TR}_{\text{Ca}}\cdot\text{F}_{\text{i}})_4$; $(\text{TRCa}^{\text{I}})_2\cdot\text{TRCa}^{\text{II}}\cdot(\text{F}_{\text{i}})_4$ [2]

В работах [40] было показано, что при концентрациях активатора менее 0.1 мол.% в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-TRF}_3$ с решеткой типа флюорита образуются одиночные оптические центры РЗ-ионов. При более высоких концентрациях в таких кристаллах начинают образовываться кластеры, состоящие из РЗ-ионов и ионов F^- .

Авторами работы [40] в ходе исследования ЭПР спектров было установлено, что при концентрациях TRF_3 выше 1 мол.% тетрагональные центры типа L ($\text{TR}_{\text{Ca}}\cdot\text{F}_i$) в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-TRF}_3$ не образуются. В то же время кубические центры (случай нелокальной компенсации заряда) продолжают существовать и наблюдаются вплоть до ~10 мол.% TRF_3 . При этом образуются кластеры из TR ионов и ионов F^- .

Применяя метод концентрационной серии и метод селективного возбуждения, авторам [41] удалось проанализировать результирующий спектр люминесценции ионов Er^{3+} в кристаллах $\text{CaF}_2\text{:Er}$ и выделить из него линии штарковской структуры, принадлежащие различным типам оптических центров ионов Er^{3+} .

К. Муто [42], используя метод концентрационной серии, исследовал спектры поглощения ионов Tm^{3+} в кристаллах $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ при температуре 4.2 К. По результатам исследования им предложено четыре типа оптических центров ионов Tm^{3+} в этих кристаллах.

В работе [2] были изучены спектрально-люминесцентные свойства кристаллов CaF_2 с различной концентрацией иона активатора Nd^{3+} (0.003 вес.%; 0.007 вес.%; 0.3 вес.%). Авторами представлены спектры поглощения $\text{CaF}_2\text{:Nd}$ при температуре 4.2 К и 77 К для перехода $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ ионов Nd^{3+} . Показано, что при повышении концентрации иона Nd^{3+} , происходит изменение контуров в спектрах поглощения. Также было установлено изменение контуров спектров люминесценции для перехода $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ионов Nd^{3+} при увеличении концентрации этих ионов. Данный факт авторы связывают с тем, что при изменении концентрации ионов Nd^{3+} происходит перераспределение концентрации структурных комплексов.

В работах [24-26, 43] исследовались оптические центры ионов Ho^{3+} в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$. Используя метод селективной лазерной спектроскопии, авторами работы [24] было выявлено два типа центров ионов Ho^{3+} в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}} < 0.05$ мол.%), соответствующих тетрагональной и тригональной типам точечной симметрии.

Образование кластеров ионов Ho^{3+} в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ с концентрацией ионов Ho^{3+} выше 0.05 мол.% выявили М.Б. Силбайндер и Дж.С. Райт в работе [24].

Авторы работы [44], используя метод поляризованного лазерного возбуждения в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, выделили два одиночных типа оптических центров ионов Tm^{3+} , характеризующихся тетрагональной (C_{4v}) и тригональной (C_{3v}) типами точечной симметрии. Применяя метод зеемановской инфракрасной спектроскопии, был выделен третий тип центров ионов Tm^{3+} , обладающих кубической симметрией.

При возбуждении перестраиваемым непрерывным лазером на красителе (от 15200 см^{-1} до 15900 см^{-1}) в работе [45] исследовались спектры антистоксовой люминесценции ионов Tm^{3+} в кристаллах SrF_2 , CaF_2 , BaF_2 , CdF_2 при температуре 77 К. В диапазоне от 12200 см^{-1} до 22700 см^{-1} для всех кристаллов были зарегистрированы спектры люминесценции. В кристаллах $\text{MF}_2:\text{Tm}$ ($M=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) было установлено существование трех одиночных центров ионов Tm^{3+} с типами точечной симметрии O_h , C_{3v} , C_{4v} , соответственно. Также было показано, что если концентрация ионов Tm^{3+} не превышает 0.1 ат.%, то в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ преобладают центры с симметрией C_{4v} , а в кристаллах SrF_2 и BaF_2 центры с симметрией C_{3v} . При увеличении концентрации ионов Tm^{3+} ($C_{\text{Tm}} > 1$ ат.%) в кристаллах CaF_2 резко возрастает содержание оптических центров ионов Tm^{3+} с типом точечной симметрии O_h по отношению к оптическим центрам ионов Tm^{3+} с симметрией C_{4v} .

В работе [46] представлены данные спектроскопических измерений, доказывающие образование кластеров ионов Tm^{3+} в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Tm}$. По

мнению авторов, тушение люминесценции ионов Tm^{3+} на длине волны 1.45 мкм при концентрации ионов Tm^{3+} более 0.1% связано с образованием кластеров ионами Tm^{3+} в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Tm}$.

1.1.3 Механические и тепловые свойства монокристаллов CaF_2 и $\text{CaF}_2:\text{RE}$

Потенциальная возможность применения оптического материала в качестве лазерного материала зависит от целого ряда его свойств. Немаловажную роль при этом играют его механические и тепловые свойства. Термомеханические характеристики фторидных монокристаллов со структурой флюорита исследовались в работах [47-52].

Авторы [47] измеряли твердость, модуль Юнга и вязкость разрушения фторида кальция методами нано- и микроиндентирования. Экспериментальные результаты показали зависимость значений твердости по Кнупу и модуля Юнга от ориентации образца кристалла CaF_2 . В свою очередь, по результатам работы твердость по Виккерсу и вязкость разрушения не зависят от ориентации образца. По данным [47] при нагрузке 200 г значение твердости по Виккерсу для кристалла CaF_2 составило 1.98 ГПа, а значение вязкости разрушения $0.7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, соответственно.

В работе [48] также исследовались механические характеристики кристалла CaF_2 . Было показано, что твердость по Виккерсу зависит от ориентации кристалла. Максимальное значение твердости по Виккерсу составило 1.67 ГПа. Вдоль направления (111) значение модуля Юнга составило 89.6 ГПа. Вязкость разрушения получилась равной $0.7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Микротвердость и вязкость разрушения для монокристалла CaF_2 , активированного ионами Yb^{3+} , измерялись в работе [16]. Значение микротвердости монокристалла CaF_2 при легировании ионами Yb^{3+} увеличилось по сравнению с кристаллической матрицей и составило 2.95 ± 0.07 ГПа. Вязкость разрушения составила $0.45 \pm 0.1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

В настоящее время в литературе представлено большое количество работ, посвященных исследованию теплопроводности фторидных материалов [49-51]. Данная физическая величина имеет принципиальное значение при создании твердотельных лазеров. В 1961 г. Слэк Дж.А.

исследовал теплопроводность кристаллов CaF_2 (рисунок 1.3), MnF_2 , CoF_2 и ZnF_2 в интервале температур от 3 К до 300 К [49]. Соответствующие зависимости теплопроводности от температуры, полученные в [49], представлены на рисунке 1.3.

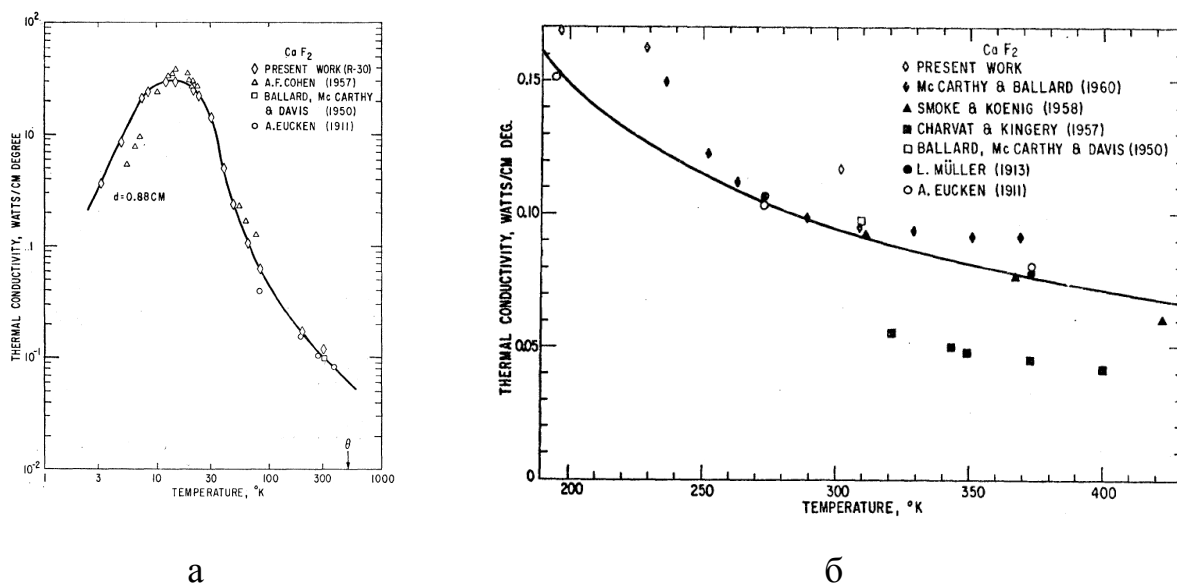


Рисунок 1.3 - Значения коэффициента теплопроводности монокристалла CaF_2 в интервале температур от 3 К до 300 К [49]

Теплопроводность монокристаллов CaF_2 , $\text{CaF}_2+0.1\%\text{Y}$, $\text{CaF}_2+10\%\text{Y}$, $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ (0.1 %) в интервале температур от 3 К до 100 К измерялась с помощью стационарного метода в работе [50]. Результаты измерения представлены на рисунке 1.4.

Результаты систематического исследования зависимости теплопроводности фторидных оптических материалов от температуры, кристаллической структуры, химического состава проведены в монографии [51]. Измерение теплопроводности проводилось методом продольного теплового потока. В работе было установлено, что теплопроводность фторидов понижается при увеличении числа компонент в твердом растворе. Также было выявлено уменьшение коэффициента теплопроводности при легировании CaF_2 редкоземельными ионами (рисунок 1.4).

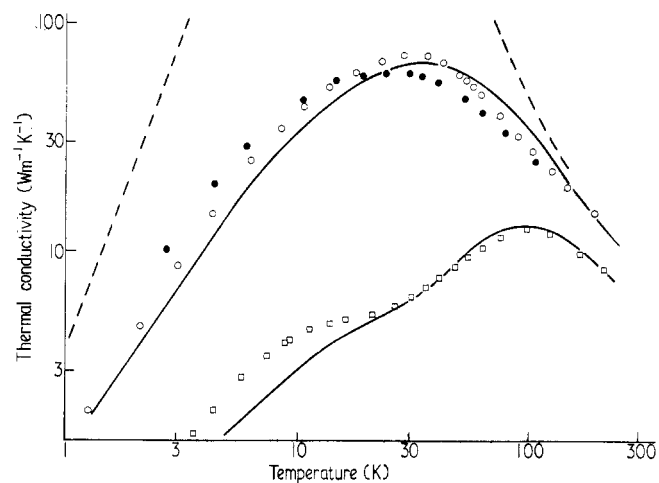


Рисунок 1.3 - Значения коэффициента теплопроводности монокристаллов: --- CaF₂, ○ - CaF₂+0.1 %Y, □ - CaF₂+10 %Y, ● - CaF₂+0.1 %Tm, в интервале температур от 3 К до 300 К [50]

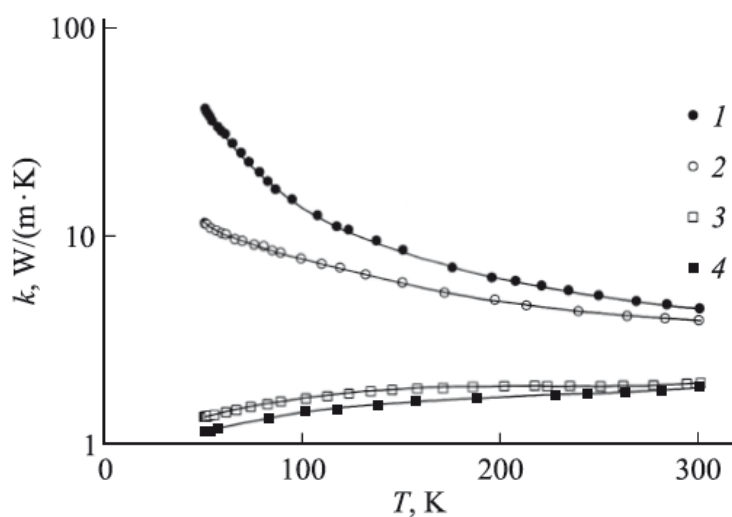


Рисунок 1.4 - Температурная зависимость теплопроводности монокристаллов на основе: 1 — CaF₂, 2 — Ca_{0.97}Nd_{0.03}F_{2.03}, 3 — Ca_{0.85}Ho_{0.15}F_{2.15}, 4 — Cd_{0.90}Er_{0.10}F_{2.10} [51]

1.2. Способы получения, структура и физические свойства керамики CaF_2 и $\text{CaF}_2:\text{RE}$

1.2.1. Способы получения керамики CaF_2 и $\text{CaF}_2:\text{RE}$

В 1960-70-е годы в США и СССР была разработана технология получения прозрачной фторидной керамики состава CaF_2 , MgF_2 , BaF_2 [51-54]. В середине 60-х годов прошлого века, была впервые получена лазерная керамика $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$ [52]. Однако технология получения керамики в то время не позволяла получать образцы, удовлетворяющие требованиям по однородности, которая является важнейшей характеристикой оптических лазерных материалов. Получить прозрачные керамические материалы удовлетворительного оптического качества удалось в начале 1990-х годов. В 1995 г. японскими учеными была получена оксидная лазерная керамика на основе алюмоиттриевого граната, по своим спектрально-генерационным характеристикам практически не уступающая монокристаллам аналогичного состава [7]. С этого времени количество работ, посвященных исследованию физических, спектрально-люминесцентных и генерационных свойств прозрачной керамики увеличивается с каждым годом.

В настоящее время, наряду с оксидной лазерной керамикой, большой практический интерес также представляет и фторидная керамика. Разработкой технологии получения фторидной керамики занимаются несколько научных групп по всему миру, в том числе и в России. Следует отметить, что отечественным ученым удалось получить образцы фторидной лазерной керамики ($\text{SrF}_2:\text{Pr}$, $\text{CaF}_2:\text{Nd}$, $\text{SrF}_2:\text{Nd}$, $\text{CaF}_2:\text{Er}$, $(\text{Ca},\text{Sr})\text{F}_2:\text{Er}$, $\text{CaF}_2:\text{Yb}$, $(\text{Ca},\text{Sr})\text{F}_2:\text{Tm}$, $\text{BaF}_2:\text{Tm}$, $\text{LiF}:\text{F}_2^-$) высокого оптического качества.

Получение прозрачной керамики лазерного качества представляет собой сложную технологическую задачу. Известны два основных способа синтеза фторидной оптической керамики: метод горячего прессования и метод глубокой пластической деформации (горячее формование). Принципиальные схемы обоих процессов представлены на рисунке 1.5 [55].

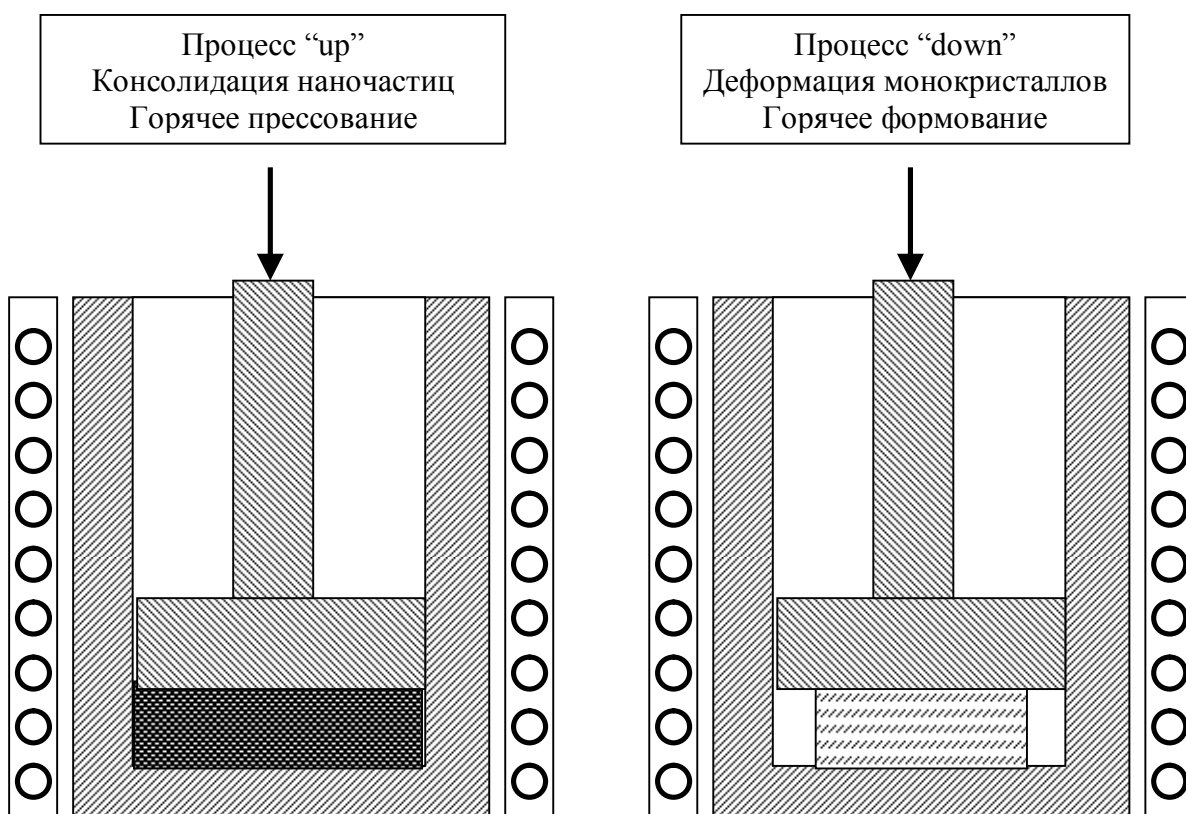


Рисунок 1.5 – Два принципиальных метода получения фторидной керамики [55]

Метод горячего прессования заключается в получении монолитного образца из порошкообразной шихты (процесс ап-компактирования). Спекание происходит при одновременном приложении как температуры (обычно 0.5-0.8 от $T_{пл}$), так и давления (до 300 МПа), что позволяет значительно снизить температуру спекания и скорость собирательной рекристаллизации [55, 56].

Метод горячего формования заключается в пластической деформации монокристаллического образца, нагретого до определенной температуры под давлением (процесс даун-компактирования) [55]. Реальные микроструктуры образцов керамики, получаемых обоими способами, являются аналогичными [57].

В работе [56] сообщается, что в результате тщательного подбора исходной шихты методом горячего прессования была получена керамика CaF_2 с высокой однородностью и малыми оптическими потерями. Внешний вид образцов керамики CaF_2 без примеси и с различными РЗ-добавками представлен на рисунке 1.6.

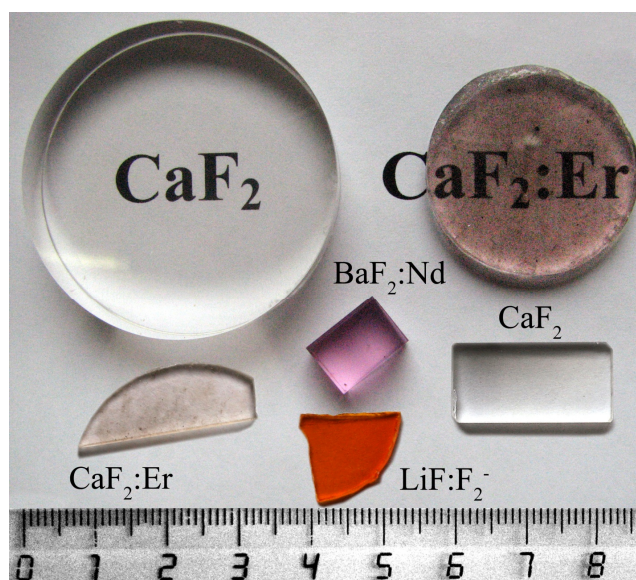


Рисунок 1.6 - Внешний вид искусственной оптической керамики CaF_2
[51]

1.2.2. Структура прозрачной керамики CaF_2 и $\text{CaF}_2\cdot\text{RE}$

К настоящему времени опубликовано большое количество работ [56-62], в которых детально исследовались структурные особенности прозрачной фторидной лазерной керамики.

Авторы работы [58] проводили сравнительный анализ структуры поликристаллического флюорита Суранского месторождения с искусственным монокристаллом CaF_2 , выращенным методом направленной кристаллизации расплава. Морфология поверхности исследуемых образцов изучалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). В результате проведенное исследование показало, что природная керамика CaF_2 в отличие от монокристалла CaF_2 состоит из различно ориентированных кристаллитов размером от нескольких до десятков микрон. К тому же, для некоторых зерен этой керамики характерна слоистая структура.

В работе [59] представлены результаты исследования структуры керамики CaF_2 , полученной методом горячего прессования. Анализируя электронно-микроскопические фотографии скола керамики, авторы выделяют монокристаллические зерна размером порядка 100 мкм. Внутри отдельных зерен проявляется тонкая слоистая структура. По своей структуре искусственная керамика CaF_2 является близкой к природной керамике [56]. Авторами работы [59] сделано предположение, что наличие тонкой структуры внутри отдельных зерен связано с процессами двойникового при получении керамики.

Поликристаллическая керамика CaF_2 , исследованная в работе [60], состоит из множества монокристаллических зерен размером ~ 100 мкм, разделенных тонкими межзеренными границами (рисунок 1.7 а, б [60]). Каждое зерно имеет слоистую структуру (с расстоянием между слоями менее 100 нм) (рисунок 1.7 в), что, по-видимому, связано с процессами двойникового при получении керамики [60].

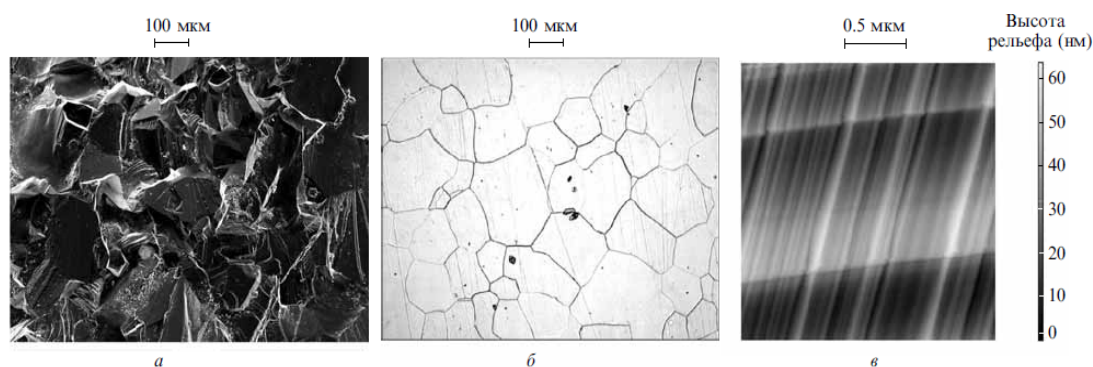


Рисунок 1.7 – Микро- и наноструктура керамики CaF_2 : а – скол, сканирующая электронная микроскопия, прибор Jeol 5910; б – картина травления полированного образца, съемка на микровизоре $\mu\text{Vizo-103}$ (ЛОМО), размер кадра $1.07 \times 0.80 \text{ мм}^2$; в – АСМ скола [60]

В работе [57] методами АСМ, РЭМ и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследована структура керамики CaF_2 , $\text{CaF}_2\text{:Nd}$, $\text{CaF}_2\text{:Yb}$. Показано, что в образцах оптической керамики на основе CaF_2 , зерна пронизаны системой параллельных ламелей, расстояние между которыми составляет 25-50 нм (рисунок 1.8). По мнению авторов, ламели имеют двойниковую природу. Для керамики BaF_2 полосатая структура характерна в меньшей степени и полосы группируются около границ зерен.

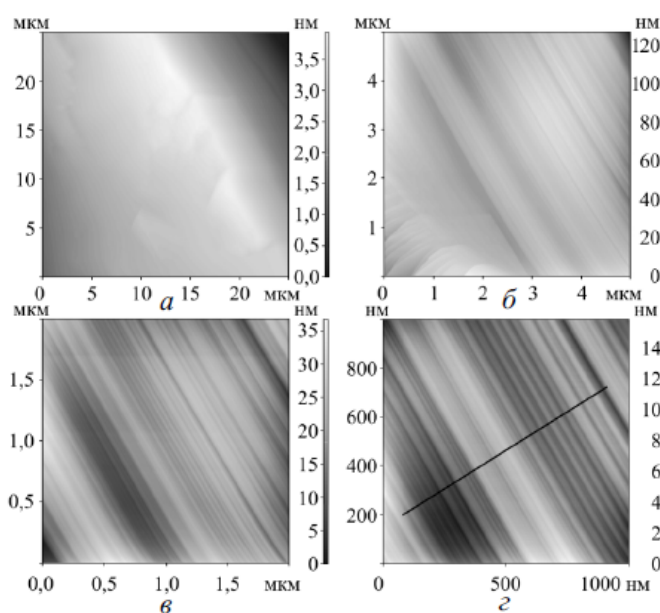


Рисунок 1.8 – Атомно-силовое изображение керамики $\text{CaF}_2\text{:Nd}$ с разным увеличением (а-г) [57]

1.2.3. Механические и тепловые свойства керамики CaF_2 и $\text{CaF}_2\text{:RE}$

Авторы [58] методом микроиндентирования проводили измерение микротвердости и вязкости разрушения образцов фторидной керамики CaF_2 и сравнивали эти значения с аналогичными значениями монокристаллов. Проведенное исследование показало, что микротвердость керамических образцов несколько (на 10-12%) выше, чем у монокристаллов, но существенно возрастает трещиностойкость. Вязкость разрушения (K_{IC}) керамики по сравнению с монокристаллом в соответствии с результатом [58] увеличена в 3 - 6 раз (таблица 1.1).

Таблица 1.1 - Значения микротвердости и вязкости разрушения [58]

Образцы	Микротвердость Н, ГПа		Вязкость разрушения K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	
	P=0.5 Н	P=1 Н	P=0.5 Н	P=1 Н
Монокристалл CaF_2	-	2.00±0.07	-	1.5±0.15
Природная керамика CaF_2	-	2.25±0.05	-	6.3±0.6
Керамика CaF_2	-	2.60±0.10	-	4.7±0.3

Механические свойства монокристаллов и керамики состава $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ ($C_{Yb}=3$ мол.%) исследовались в работе [16]. Значения микротвердости и вязкости разрушения для образцов керамики, полученной методом горячего формования, и монокристаллов совпадают в пределах погрешности эксперимента. Однако образцы керамики, полученной методом горячего прессования, обладают более высокими значениями механических характеристик по сравнению с монокристаллами аналогичного состава.

Существенным положительным качеством фторидных монокристаллов с точки зрения лазерных приложений является их высокая теплопроводность, в то время керамика, как правило, характеризуется низким значением теплопроводности. Теплопроводность фторидной керамики CaF_2 определена в работе [59]. Для экспериментального определения теплопроводности использовался абсолютный стационарный метод продольного теплового потока. Объектами исследования служили три образца CaF_2 , имеющие практически одинаковые геометрические размеры $5 \times 5 \times 40 \text{ мм}^3$. Один из них был вырезан из монокристаллической булы, выращенной методом вертикальной направленной кристаллизации, второй - из куска природной оптической керамики Суранского месторождения, третий - из керамики, приготовленной методом горячего прессования. В пределах погрешности эксперимента (5%) значения величины теплопроводности для всех образцов совпадают. При $T=300\text{K}$ теплопроводность образцов $k=10.3 \pm 0.1 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ и резко возрастает с понижением температуры ($k=72 \pm 5 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при 77 K и $k=245 \pm 7 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при 50 K).

Значения теплопроводности в интервале температур от 50 K до 300 K для монокристаллов и керамики состава $\text{CaF}_2\cdot\text{Yb}$ ($\text{C}_{\text{Yb}}=2.5 \text{ мол.}\%$), измеренные в работе [16], совпадают между собой. Также было установлено, что при увеличении концентрации ионов Yb^{3+} резко уменьшается значение теплопроводности. Так, при добавлении $3 \text{ мол.}\% \text{YbF}_3$ значение теплопроводности понижается от величины $10.3 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ до $4.5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

Теплопроводность твердых растворов $\text{Ca}_{0.65}\text{Sr}_{0.30}\text{Yb}_{0.05}\text{F}_{2.05}$ (кристалл), $\text{Ca}_{0.65}\text{Sr}_{0.30}\text{Yb}_{0.05}\text{F}_{2.05}$ (керамика), $\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.30}\text{Tm}_{0.04}\text{F}_{2.04}$ (кристалл), $\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.29}\text{Er}_{0.05}\text{F}_{2.05}$ (кристалл), $\text{Ba}_{0.32}\text{Sr}_{0.64}\text{Yb}_{0.04}\text{F}_{2.04}$ (кристалл) исследовалась в работе [61]. Было показано, что коэффициент теплопроводности тройных твердых растворов в несколько раз меньше коэффициента теплопроводности бинарных твердых растворов.

В работе [62] представлены результаты измерения теплопроводности для керамики и монокристалла состава $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$. Увеличение

концентрации ионов Ho^{3+} ведет к снижению теплопроводности. При температуре выше 180 К значения теплопроводности для керамики и монокристалла совпадают. При низких температурах теплопроводность керамики уменьшается в несколько раз по сравнению с монокристаллом.

1.3. Спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2\text{:RE}$

На протяжении нескольких десятилетий интенсивно изучаются спектрально-люминесцентные свойства фторидных материалов, активированных редкоземельными элементами. В первую очередь это связано с широким применением фторидных материалов в лазерной технике в качестве активных и пассивных элементов. В научной литературе имеется множество публикаций, посвященных исследованию спектрально-люминесцентных свойств кристаллов и керамики CaF_2 , активированных РЗ ионами [1-4, 19, 15, 20, 55, 56, 63].

Спектры пропускания монокристалла и образцов керамики CaF_2 были исследованы в [56]. В инфракрасном диапазоне спектра пропускание керамик и монокристалла практически идентично. Однако в УФ-диапазоне разница в спектрах пропускания оказывается существенной (рисунок 1.9).

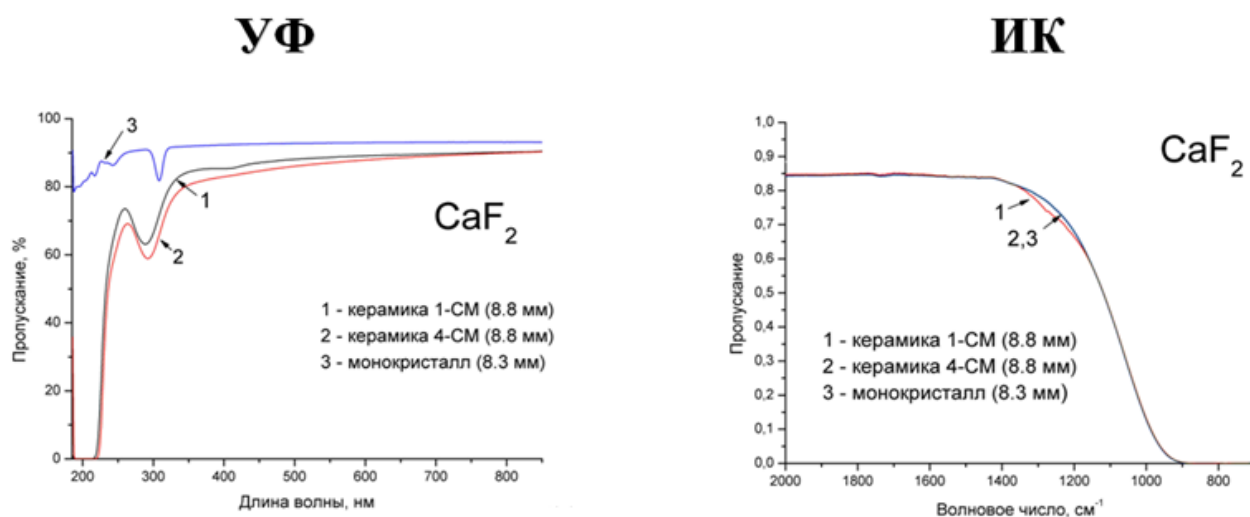


Рисунок 1.9 - Спектры пропускания монокристалла и оптической керамики CaF_2 в УФ и ИК-диапазонах [56]

Авторы работы [15] исследовали возможность использования многоцентровых фторидных кристаллов CaF_2 и SrF_2 , активированных ионами

Er^{3+} , для получения эффективной и непрерывной перестраиваемой генерации в области 2.8 мкм при непрерывной диодной накачке верхнего лазерного уровня $^4\text{I}_{11/2}$. В работе представлены спектры поглощения кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Er}$ (5%) и $\text{SrF}_2:\text{Er}$ (5%) на переходе $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ иона Er^{3+} . Авторы приводят спектры люминесценции на переходе $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ в обоих кристаллах, измеренные при температуре 300 К, при возбуждении непрерывным диодным лазером с длиной волны 980 нм.

В работе [63] были исследованы времена затухания люминесценции Ho^{3+} и Er^{3+} в кристаллах CaF_2 в зависимости от температуры и концентрации. Основным результатом работы является следующее: с увеличением концентрации ионов Ho^{3+} и Er^{3+} в CaF_2 уменьшается время жизни их возбужденных состояний; в случае ионов Er^{3+} в $\text{CaF}_2:\text{Er}$ для перехода $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ при $T=77$ К обнаружена аномальная концентрационная зависимость времени жизни $^4\text{S}_{3/2}$ уровня ионов Er^{3+} .

В работе [56] исследовались спектрально-люминесцентные свойства фторидной керамики $\text{CaF}_2:\text{Er}$ с содержанием 1 и 5 мол% ErF_3 , полученной методом горячего прессования. В работе представлены спектры поглощения на переходах $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, и $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2}$ ионов Er^{3+} в трех керамических образцах, измеренных при комнатной температуре. Для образцов кристалла $\text{CaF}_2:\text{Er}$ (5 мол. %) и керамики с такой же концентрацией ионов эрбия при комнатной температуре были измерены спектры люминесценции на переходе $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} при возбуждении непрерывным лазерным излучением с длиной волны 810 нм. По мнению авторов [56], прозрачная фторидная керамика, активированная ионами Er^{3+} , является перспективной средой для твердотельных лазеров с длиной волны 1.5 мкм.

Авторами [20] были исследованы образцы монокристалла CaF_2 , легированного трехвалентными редкоземельными ионами (Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+}). В работе представлены спектры поглощения монокристаллов CaF_2 легированного ионами Yb^{3+} , Tm^{3+} и Er^{3+} , при комнатной температуре в

диапазоне от 600 до 1100 нм. В данной работе были исследованы спектры люминесценции CaF_2 с различной концентрацией ионов Tm^{3+} при комнатной температуре в ИК-области спектра. По мнению авторов работы [20], спектрально-люминесцентные характеристики кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ делают их привлекательными для получения генерации в инфракрасной области спектра.

Авторы [19] исследовали спектроскопические характеристики кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ с различной концентрацией ионов Tm^{3+} . В работе приведены спектры поглощения образцов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=0.115$ ат. %) и $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=1.34$ ат. %), обусловленные переходами $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3, ^3\text{F}_2$ и $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$. Авторы данной работы определили время жизни с уровня $^3\text{F}_4$, значение которого для кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ с концентрациями ионов Tm^{3+} 0.115 ат.%, 1.34 ат.%, 4.49 ат.% оказалось равным 18.5, 18.3, 17.4 мс, соответственно.

1.4 Исследование антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} в монокристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$

Физической основой большинства существующих в настоящее время визуализаторов ИК-излучения является наличие антистоксовой люминесценции в различных соединениях, активированных РЗ-ионами. К возникновению люминесценции с длиной волны излучения меньшей, чем у возбуждающего кванта света могут приводить следующие механизмы: последовательное поглощение фотонов с возбужденного уровня [64], кооперативный процесс [65], последовательная передача энергии [66, 67]. Первый механизм был предложен Бломбергенем в 1959 году для объяснения работы счетчика фотонов [64]. Суть данного механизма заключается в следующем: атом последовательно поглощает два фотона и переходит в возбужденное состояние. Далее происходит излучение кванта света посредством перехода возбужденного атома на основной уровень.

Второй механизм возникновения антистоксовой люминесценции был предложен Озелем Ф. в 1966 году и заключается в последовательной передаче энергии между ионами, находящимися в возбужденном состоянии [66, 67]. В результате взаимодействия, один ион переходит на основной уровень, а второй ион переходит на верхний возбужденный уровень. Феофилов П.П. и Овсянкин В.В. в 1966 году предложили следующее объяснение явлению антистоксовой люминесценции [65]. Исследуя спектры и кинетики затухания люминесценции люминофоров, они показали, что в ряде систем суммирование энергии происходит посредством кооперативного механизма взаимодействия возбужденных частиц, приводящего к кумуляции энергии возбуждения на одной из них.

Антистоксовая люминесценция, возникающая в материалах легированных ионами Ho^{3+} , представляет большой интерес для исследователей [68-70]. В частности, активно изучается на протяжении более чем полвека антистоксовая люминесценция видимого и ближнего

инфракрасного диапазона длин волн, возникающая в кристаллах типа флюорита, легированных ионами Ho^{3+} .

Антистоксовая люминесценция ионов Ho^{3+} в кристаллах CaF_2 исследовалась во многих работах [21-27]. В 1964 Браун М.Р. и Шанд В.А. наблюдали антистоксовую люминесценцию в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ в красной, зеленой и синей областях спектра при возбуждении ламповыми источниками света [71]. В работе была высказана идея использования кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ в качестве квантовых счетчиков и ИК-визуализаторов.

Работа [21] посвящена исследованию антистоксовой люминесценции на переходе $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ при возбуждении на уровень $^5\text{I}_6$ ($\lambda_{\text{возб}}=1.16$ мкм). Авторы данной работы пришли к выводу, что причиной возникновения красного свечения кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ является нерезонансное кооперативное взаимодействие ионов Ho^{3+} , которое происходит с участием четырех фононов решетки. Данный вывод авторами был сделан на основании полученной ими квадратичной зависимости интенсивности красной люминесценции от концентрации ионов Ho^{3+} , а также на основании «затягивания» сигнала при исследовании кинетики затухания люминесценции в видимом диапазоне спектра.

В работе [72] исследовались двухфотонные спектры возбуждения антистоксовой люминесценции в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($\text{C}_{\text{Ho}}=0.3$ вес.%). В качестве источника возбуждения использовался импульсный лазер $\text{YAG}:\text{Nd}$ ($\lambda_{\text{возб}}=1063$ нм). Анализируя полученные данные, авторы пришли к выводу, что главным механизмом, приводящим к возникновению коротковолнового свечения, является последовательное поглощение с возбужденного уровня ионов Ho^{3+} (согласно схеме $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2$). Для детального исследования процессов ступенчатого поглощения ионов Ho^{3+} в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ (0.3%) А.Г. Маханёк и Г.А. Скрипко в работе [23] применили метод сдвинутых во времени импульсов. Антистоксовая люминесценция возбуждалась с помощью перестраиваемого по частоте лазера на красителе ($\nu=13480$ см $^{-1}$).

Селбиндер и Райт [24] выявили, что при концентрации ионов Ho^{3+} выше 0.05 мол.% в кристалле CaF_2 начинают образовываться кластеры и тем самым увеличивается эффективность процессов последовательной передачи энергии между ионами Ho^{3+} .

Существуют работы, в которых была выявлена зависимость механизма возникновения антистоксовой люминесценции в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ от симметрии окружения возбуждаемого оптического центра [26, 25]. Так, в работе [26] при возбуждении перестраиваемым лазером на красителях было показано, что для центра типа А ($\nu_{\text{возб}}=15400\text{-}15700\text{ см}^{-1}$) характерно ступенчатое поглощение ($^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{D}_2$), а для центра типа В ($\nu_{\text{возб}}=15800\text{-}16400\text{ см}^{-1}$) – прямое двухфотонное поглощение ($^5\text{I}_8 \rightarrow ^3\text{L}_8$). Используя непрерывный перестраиваемый лазер на красителях (620-660 нм), в работе [25], было выявлено, что возникновение антистоксовой люминесценции для оптических центров ионов 0.1 ат.% Ho^{3+} в кристалле CaF_2 , обладающих симметрией C_{4v} и C_{3v} , связано с последовательным поглощением с возбужденного уровня. В случае же димерных центров (кластеров), доминирующим механизмом является последовательная передача энергии.

В работе [27] исследовалась концентрационная серия кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ (от 0.01 до 10 % ионов Ho^{3+}). Авторами зарегистрированы спектры антистоксовой люминесценции, соответствующие переходам $^5\text{F}_3$, $^5\text{G}_4$, $^5\text{G}_5$, $^3\text{H}_5$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} , при возбуждении импульсным лазером $\text{YAG}:\text{Nd}$ ($\lambda_{\text{возб}}=532\text{ нм}$). Анализируя зависимость интенсивности люминесценции от концентрации ионов Ho^{3+} , авторы [27] пришли к выводу, что основным механизмом, приводящим к возникновению антистоксовой люминесценции, является последовательная передача энергии.

Антистоксовая люминесценция в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ (1%) при резонансном возбуждении уровней $^5\text{F}_5$, $^5\text{I}_4$, $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} с длиной волны 637.5 нм, 750 нм и 890-900 нм исследовалась в работе [22]. Используя кинетики затухания люминесценции, а также зависимость интенсивности люминесценции от мощности возбуждения, было показано, что за

возникновение антистоксовой люминесценции при возбуждении уровня 5I_4 ионов Ho^{3+} отвечает процесс последовательной передачи энергии, а в случае возбуждения на уровень 5F_5 – последовательное поглощение с возбужденного уровня. Результаты работы [22] показывают, что кристаллы $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ могут быть эффективно использованы при создании апконверсионных лазеров. Следует отметить, что в 1965 году В.В. Осико с коллегами впервые получили лазерную генерацию на кристалле $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ на длине волны 551.2 нм (переход $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+}) при температуре 77 К [73].

1.5. Генерационные свойства монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2\text{:RE}$

С начала лазерной эры (начала 60-х годов прошлого века) активно исследуются генерационные свойства фторидных материалов CaF_2 , активированных редкоземельными ионами. Интерес к этим материалам в качестве активной среды твердотельных лазеров обусловлен высоким значением коэффициента теплопроводности, широким окном прозрачности, возможностью введения больших концентраций допанта [2, 56].

Важно отметить, что второй [74] и третий [10] в мире лазеры были созданы в 1960 году на основе кристалла CaF_2 , легированного ионами U^{3+} и Sm^{2+} , соответственно. А к середине 60-х годов прошлого века уже была получена лазерная генерация на кристаллах $\text{CaF}_2\text{:Tm}^{2+}$, $\text{CaF}_2\text{:Nd}^{3+}$, $\text{CaF}_2\text{:Dy}^{2+}\text{:Ce}^{3+}$ [37].

В работе [75] было получено индуцированное излучение ионов Er^{3+} в CaF_2 на длине волны 1.7 мкм на переходе $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$.

Авторами [76] исследовались свойства лазерного излучения в области 2.8 мкм, полученного на кристалле $\text{CaF}_2\text{:Er}$ (10%), при различных длинах волн накачки: 800 нм, 968 нм и 1545 нм. Лучшие генерационные характеристики были получены при накачке Ti:Sa лазером на длине волны 968 нм. Дифференциальный КПД генерации такого лазера составил 30%.

В работе [15] была получена непрерывная генерация на кристаллах $\text{CaF}_2\text{:Er}$ (5%) и $\text{SrF}_2\text{:Er}$ (5%) на длине волны 2.75 мкм с выходной мощностью 0.4 и 2 Вт. КПД генерации по поглощенной мощности для кристаллов $\text{CaF}_2\text{:Er}$ и $\text{SrF}_2\text{:Er}$ составил соответственно 4% и 11%, соответственно.

В работе [77] впервые сообщается о получении лазерной генерации в условиях диодной накачки ($\lambda_{\text{нак}} \approx 980$ нм) на монокристалле $0.96\text{SrF}_2\text{:}0.04\text{YbF}_3$ и твердом растворе $0.7\text{CaF}_2\text{:}0.26\text{SrF}_2\text{:}0.04\text{YbF}_3$. Генерация была получена на длине волны 1025 нм. Полный КПД генерации по поглощённой средней мощности составил 59 %, дифференциальный КПД генерации равен 83 %.

На протяжении нескольких десятилетий интенсивно изучаются генерационные свойства фторидных материалов с решеткой флюорита, активированных ионами Tm^{3+} [78-83]. Материалы, активированные ионами Tm^{3+} , могут быть использованы в качестве активных сред твердотельных двухмикронных лазеров. Двухмикронное лазерное излучение применяется в лидарах, медицине, а также при создании лазеров среднего ИК-диапазона.

Значительную роль в заселении верхнего лазерного уровня $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} при получении двухмикронной лазерной генерации играет процесс кросс-релаксации ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$) ионов Tm^{3+} .

На рисунке 1.10 показана схема процесса кросс-релаксации, играющего важную роль при получении двухмикронной генерации на материалах, активированных ионами Tm^{3+} , при накачке на уровень $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} . Стрелками показаны процессы, которые участвуют в заселении и разгрузке энергетических уровней $^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_5$ ионов Tm^{3+} . Красной стрелкой обозначен процесс накачки на уровень $^3\text{H}_4$. Черные сплошные стрелки обозначают излучательные переходы ионов Tm^{3+} , пунктирные – процессы многофононной релаксации возбужденных ионов Tm^{3+} . Процесс кросс-релаксации ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$) ионов Tm^{3+} обозначен зелеными стрелками. Двухмикронная генерация на переходе $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} показана синей стрелкой. Из рисунка 1.10 видно, что в процессе создания инверсной населённости верхнего лазерного уровня $^3\text{F}_4$ важную роль играют процессы кросс-релаксации ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$). С развитием мощных полупроводниковых источников накачки удалось существенно увеличить эффективность двухмикронных твердотельных лазеров на основе материалов, активированных ионами Tm^{3+} , при возбуждении на уровень $^3\text{H}_4$ [78-83].

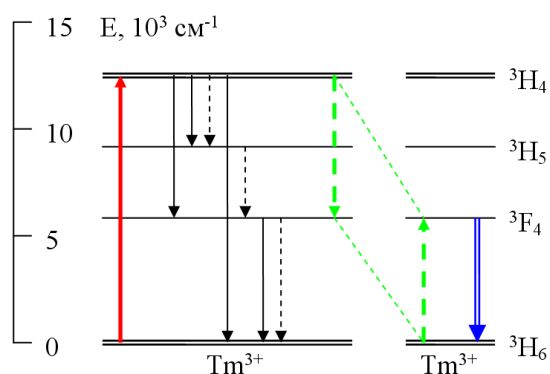


Рисунок 1.10 - Физические процессы, обеспечивающие заселение и разгрузку энергетических уровней ионов Tm^{3+}

Впервые лазерная двухмикронная генерация на кристалле $CaF_2-ErF_3-TmF_3$ при возбуждении ламповым источником излучения была получена в 1967 году [14]. Длина волны генерации составила 1.86 мкм.

В работе [19] впервые получена перестраиваемая лазерная генерация на кристаллах $CaF_2:Tm$ в области 1900 нм в условиях накачки титан-сапфировым лазером с длиной волны излучения 770 нм. Лазер на основе кристалла $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=1.34$ ат. %) длиной 5 мм характеризовался дифференциальным кпд 41% и порогом генерации 68 мВт. Диапазон перестройки лазера на основе CaF_2 соответствовал интервалу длин волн от 1835 нм до 1970 нм. По мнению авторов [19], процесс кросс-релаксации ионов Tm^{3+} в кристаллах $CaF_2:Tm$ из-за кластеризации ионов Tm^{3+} становится эффективным при относительно невысоких концентрациях активатора (например, $C_{Tm}=1.34$ ат. %), по сравнению с кристаллами $YAG:Tm$ и $YLF:Tm$ ($C_{Tm}=3-4$ ат.%).

В работе [61] при возбуждении лазерным диодом ($\lambda_{возб}=795$ нм) энергетического уровня 3H_4 ионов Tm^{3+} была получена двухмикронная лазерная генерация на монокристалле и керамике $BaF_2-SrF_2:Tm$ (3%). Дифференциальный кпд генерации составил 17% и 16.2%, соответственно. Также в работе была получена перестраиваемая лазерная генерация [61] на керамике $BaF_2-SrF_2:Tm$ (от 1780 нм до 1970 нм) и $CaF_2-SrF_2:Tm$ (от 1920 нм до 2040 нм).

ГЛАВА 2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИКИ CaF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ, ТЕПЛОВЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.

2.1 Способы получения монокристаллов и керамики CaF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$. Характеристики образцов для исследования и результаты элементного количественного анализа

Для выполнения задач, поставленных в настоящей работе, использовались концентрационные ряды монокристаллов и керамики фторида кальция, легированных ионами Tm^{3+} и Ho^{3+} .

Образцы для исследования были получены в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ФГУП НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова» и ЗАО «ИНКРОМ».

Монокристаллы CaF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ выращены методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Бриджмена) в вакуумированной камере в графитовых тиглях с графитовым нагревателем сопротивления и графитовыми тепловыми экранами [84].

Образцы керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ были получены методом горячего формования. Горячее формование проводили при температуре 1150 °С и давлении 0.6 тс/см², степень деформации исходной заготовки 400 % [84, 85]. Образцы керамики CaF_2 получены методом горячего прессования.

Значения концентраций ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} для исследованных монокристаллов и керамики концентрационного ряда $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ приведены в таблицах 2.1 и 2.2. Концентрация примесных ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в монокристаллах и керамике, определялись методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), с помощью энергодисперсионной приставки к растровому электронному микроскопу QUANTA 200 I 3D. В таблице 2.3. приведены значения относительной ошибки при определении

концентрации с помощью энергодисперсионной приставки к растровому электронному микроскопу QUANTA 200 I 3D, в зависимости от концентрации химического элемента в образце [86].

Таблица 2.1 – Состав исследованных образцов монокристаллов

№ обр.	Химическая формула по составу шихты	Химическая формула с учетом элементного анализа	$C \cdot 10^{20}$, см^{-3}
1	$\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%)	$\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%)	4.9
2	$\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4$ мол.%)	$\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%)	8.8
3	$\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=6$ мол.%)	$\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%)	13.2
4	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.1$ мол.%)	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%)	0.5
5	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.3$ мол.%)	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.5$ мол.%)	1.2
6	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%)	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%)	2.5
7	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=3$ мол.%)	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=5$ мол.%)	12.2

Таблица 2.2 – Состав исследованных образцов керамики

№ обр.	Химическая формула по составу шихты	Химическая формула с учетом элементного анализа	$C \cdot 10^{20}$, см^{-3}
8	$\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%)	$\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%)	4.9
9	$\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4$ мол.%)	$\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%)	10.3
10	$\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=6$ мол.%)	$\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%)	19.3
11	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.1$ мол.%)	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%)	0.5
12	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.3$ мол.%)	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.5$ мол.%)	1.2
13	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%)	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%)	2.5
14	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=3$ мол.%)	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=3$ мол.%)	7.3

Таблица 2.3. Пределы значений относительной ошибки при определении концентрации с помощью энергодисперсионной приставки к растровому электронному микроскопу QUANTA 200 I 3D, в зависимости от концентрации химического элемента в образце [86]

Содержание элемента в соединении (вес. %)	Относительная ошибка, %
100-20	2%
20-5	4%
5-1	10-20%
1-0,2	50% -100%

Как отмечается выше материалы, применяемые в лазерной физике, должны обладать совокупностью свойств. Наряду с соответствующими спектрально-люминесцентными характеристиками материал должен обладать удовлетворительными механическими и тепловыми свойствами. В настоящей работе выполнена характеристика образцов, а именно измерены их механические характеристики (микротвердость, вязкость разрушения), теплоемкость, коэффициент термического расширения (КТР) и показатель преломления, так как данные характеристики являются важными для проведения генерационного эксперимента.

Образцы для измерения микротвердости и вязкости разрушения представляли собой полированные пластинки толщиной 5 мм. Исследованные образцы были не ориентированы.

Образцы для исследования коэффициента термического расширения монокристалла и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) методом дилатометрии были приготовлены в виде параллелепипеда с характерными размерами $2 \times 2 \times 10$ мм.

Для измерения теплоемкости монокристалла и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) методом дифференциальной сканирующей калориметрии масса образцов подбиралась максимально близкой к массе сапфирового

эталоны и составила 23 мг. Образцы для исследования имели форму параллелепипеда с характерными размерами $2 \times 2 \times 1$ мм.

Для измерения показателей преломления методом призмы из монокристаллов и керамики составом CaF_2 были изготовлены призмы.

Для проведения спектрально-люминесцентных измерений из монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%, 3.6 мол.%, 5.4 мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%, 4.2 мол.%, 7.9 мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 3 мол.%) были изготовлены плоскопараллельные пластинки толщиной 5 мм и 550 мкм.

Для уменьшения эффекта реабсорбции при регистрации кинетик затухания люминесценции и спектров люминесценции ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} толщины пластинок, изготовленных из монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, не превышали 550 мкм.

Активные элементы, изготовленные из монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%), имели форму параллелепипеда размером $3 \times 3 \times 5$ мм. На торцы активных элементов размерами 3×3 мм наносилось просветляющее покрытие на длину волны генерации $\lambda_{\text{ген}}=1900$ нм.

2.2 Структура и морфология поверхности керамики $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ и $\text{CaF}_2\text{:Ho}$

Важнейшими характеристиками керамики для применения ее в качестве активных элементов твердотельных лазеров являются однородность структуры, размер зерна, отсутствие пор.

Структура керамики $\text{CaF}_2\text{:Tm}$, $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для проведения экспериментальных исследований структуры керамики на основе CaF_2 , активированной ионами Tm^{3+} и Ho^{3+} , методом СЭМ был использован растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6490 (JEOL, Япония). Данный микроскоп оборудован вольфрамовым термоэмиссионным катодом, который обеспечивает диапазон ускоряющих напряжений $0.5\div 30$ кВ. Минимальная толщина электронного пучка в данном микроскопе равна 2 нм. Оптическая колонна микроскопа оборудована тремя апертурными диафрагмами диаметром 100, 30 и 20 мкм. Вакуумная система микроскопа состоит из форвакуумного и диффузионного насосов, а также системы клапанов. Микроскоп оснащен полностью моторизованным пятикоординатным предметным столиком [87].

Микрофотографии структуры поверхности керамики состава $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ ($\text{C}_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) и $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ ($\text{C}_{\text{Ho}}=1$ мол.%), полученные методом СЭМ с помощью микроскопа Jeol JSM-6490, приведены на рисунке 2.1. Для выявления зеренной структуры материал был химически протравлен. На рисунке 2.1 (а-г) приведены микрофотографии, полученные при съемке на увеличении 50 и 100 крат, соответственно.

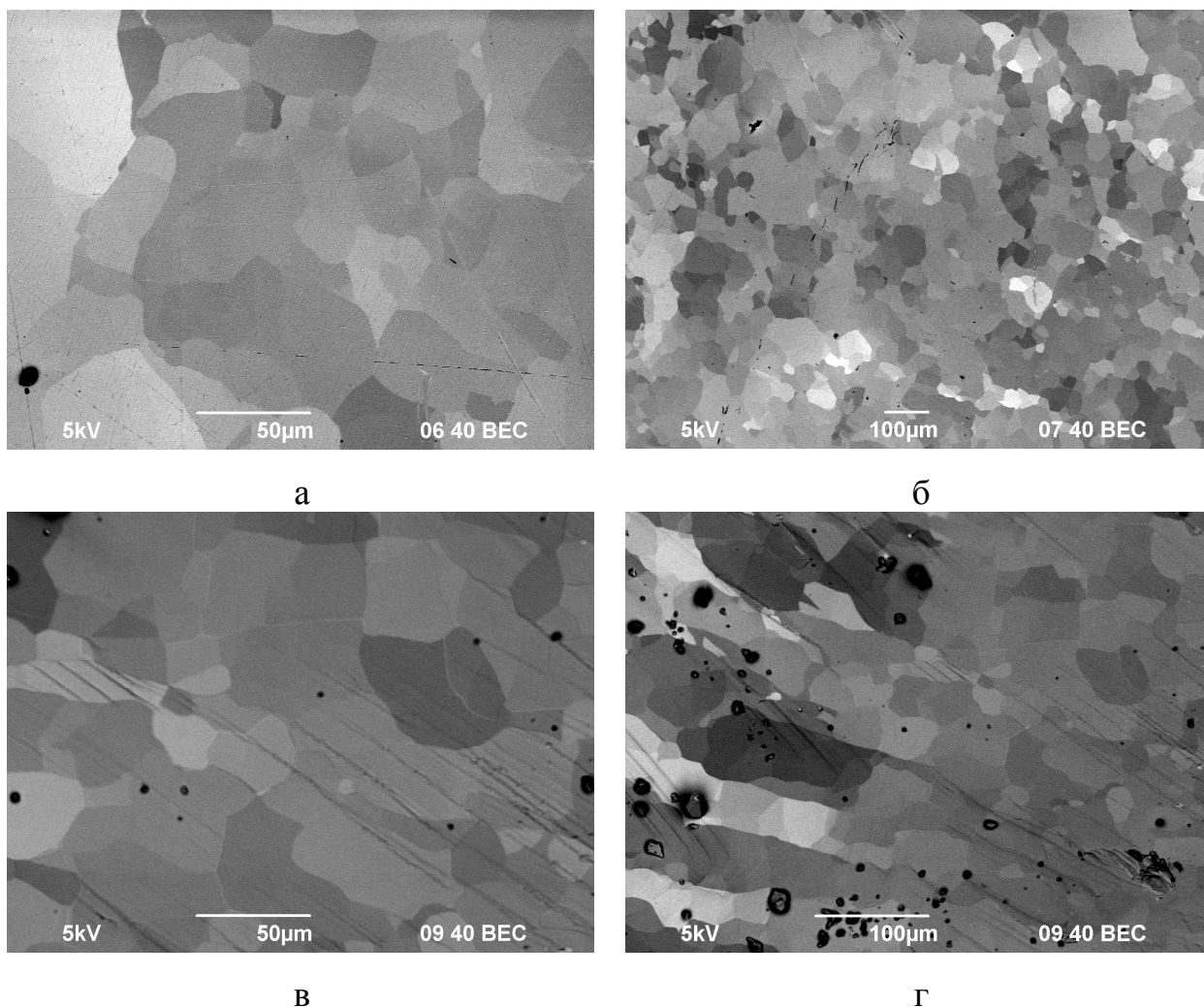


Рисунок 2.1 - Микрофотографии полированной поверхности керамики $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) (а-б) и $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%) (в-г)

Из микрофотографий полированной поверхности керамики $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) и $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%), видно, что зеренная структура керамики сильно неоднородна. Кристаллиты сильно отличаются по размеру: самые мелкие имеют размер, не превышающий 10 мкм, наиболее крупные достигают 100 мкм.

Для детализации структуры керамики методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проведено исследование разломов концентрирующих рядов керамики и монокристаллов $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ и $\text{CaF}_2\text{:Ho}$.

Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа Solver Pro (NT-MDT, Россия). АСМ исследования проводились в атмосферных условиях в контактном режиме с

использованием кремниевых I-образных кантилеверов NT-MDT NSG-11 с радиусом закругления острия $R < 10$ нм (согласно паспортным данным). Максимальная разрешающая способность АСМ измерений составляла: в плоскости поверхности – 10 нм; по высоте – 1 нм. Обработка результатов АСМ исследований производилась с помощью специализированного программного обеспечения для обработки и анализа данных СЗМ NT-MDT Nova Image Analysis 2.0 и компании Veeco Instruments (США) SPMLab Analysis Only 5.01[84, 87].

В работе была исследована морфология поверхности разломов монокристаллов $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%, 3.6 мол.%, 5.4 мол.%), $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамики $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%, 4.2 мол.%, 7.9 мол.%), $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 3 мол.%).

АСМ-изображения с разным увеличением поверхности керамики и монокристалла $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%), полученные с разным увеличением, представлены на рисунке 2.2. На сколах керамики наблюдаются плоскопараллельные слои, характерная толщина которых составляет $400 \div 5000$ нм. Анализ АСМ-изображений керамики $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) показывает, что на сколах образца также наблюдаются области, где имеются слои, однако не демонстрирующие строгой ориентации.

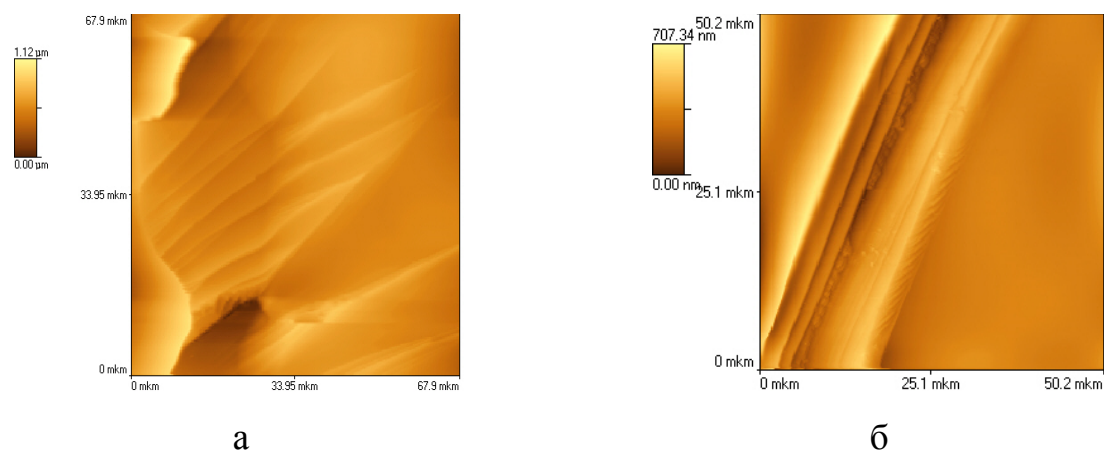


Рисунок 2.2 - АСМ-изображение морфологии поверхности разлома керамики (а) и монокристалла (б) $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%)

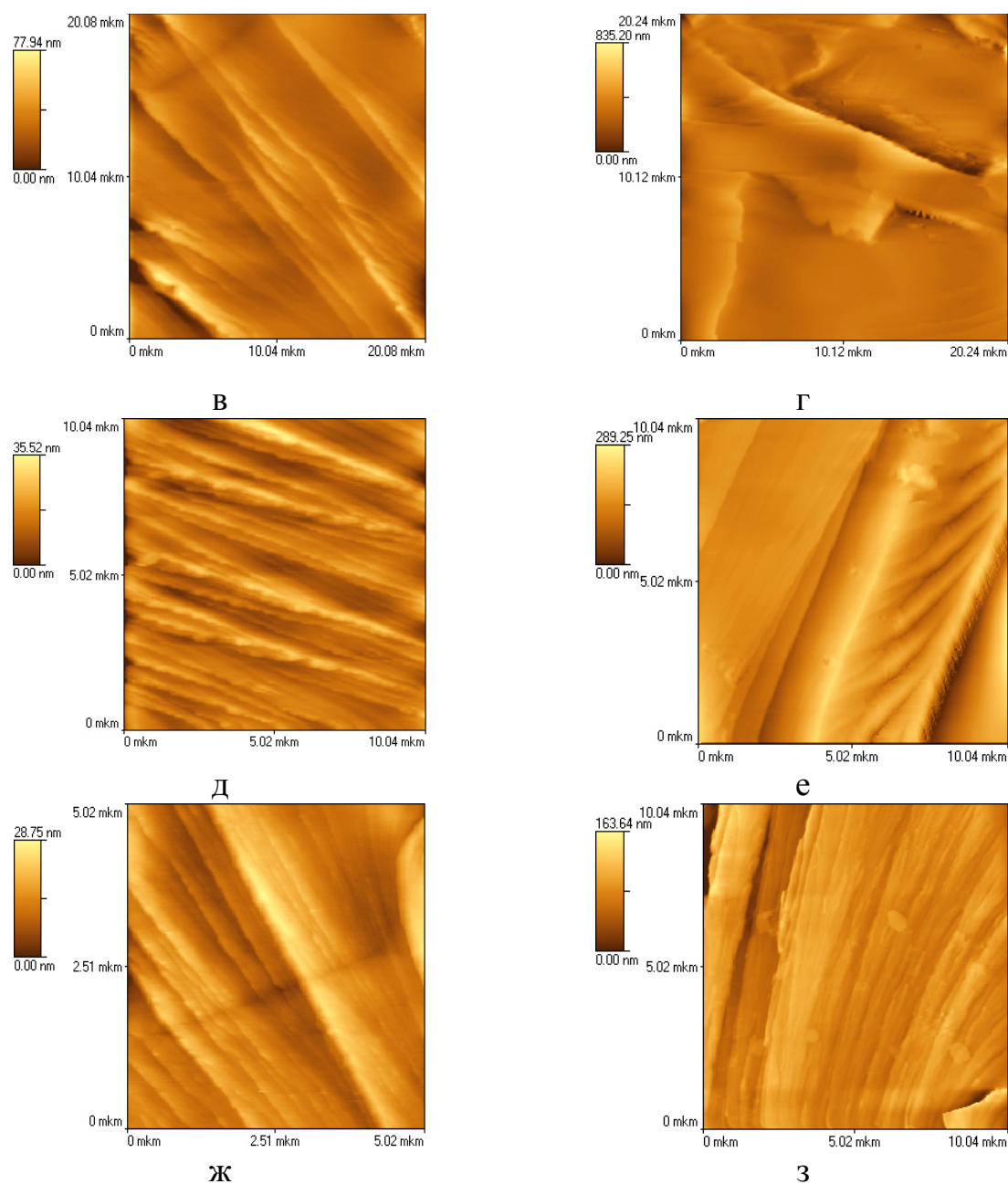


Рисунок 2.2 - АСМ-изображение морфологии поверхности разлома керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) (а, в, д, ж) и монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) (б, г, е, з)

По профилям сечений, проведенных перпендикулярно направлению слоев, приведенных на рисунке 2.3, для керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) сделана оценка средней высоты слоя, которая составила $7\div 21$ нм.

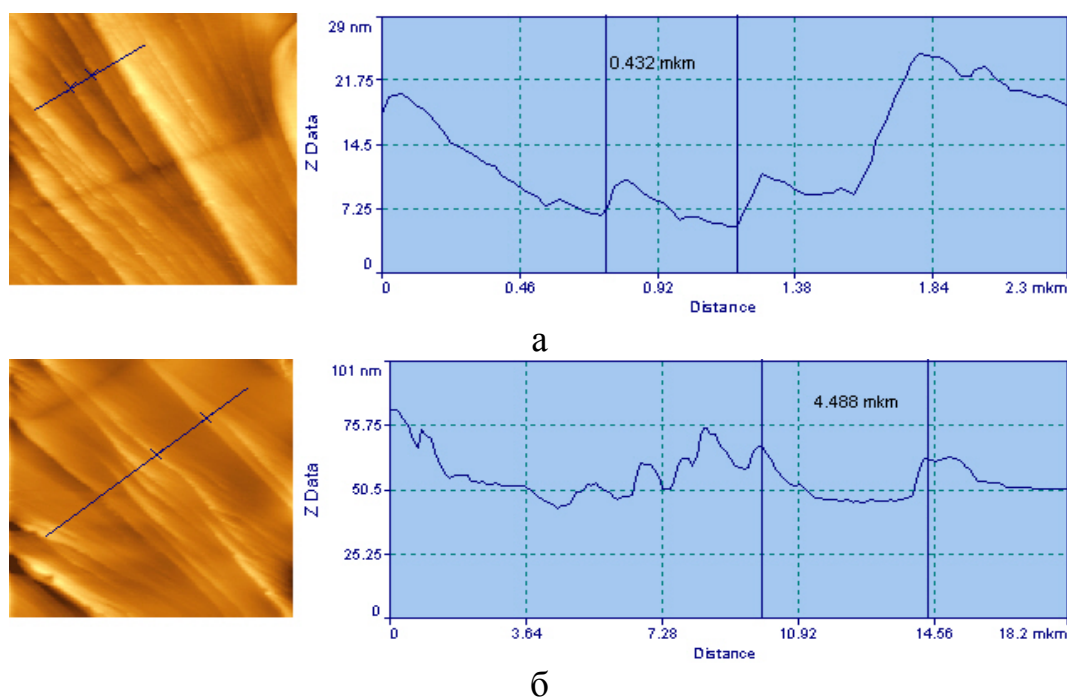


Рисунок 2.3 - Профиль сечения, перпендикулярного направлению слоев для керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) (а, б)

Из рисунка 2.2 видно, что поверхность скола монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) несовершенна. На изображениях видны эшелоны ступеней треугольной формы. Расстояние между ступенями, определенное по профилю сечений, перпендикулярных направлению слоев, показанных на рисунке 2.4 для монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) составляет $450 \div 3300$ нм. Высота ступеней сколов в некоторых местах достигает 1.15 мкм. По профилям сечений, проведенных перпендикулярно направлению слоев, также сделана оценка средней высоты слоя, которая составила $10 \div 150$ нм.

На рисунке 2.5 представлены АСМ-изображения поверхности керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) и монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%). На изображениях керамики наблюдаются характерные слои, толщина которых составляет $150 \div 9000$ нм.

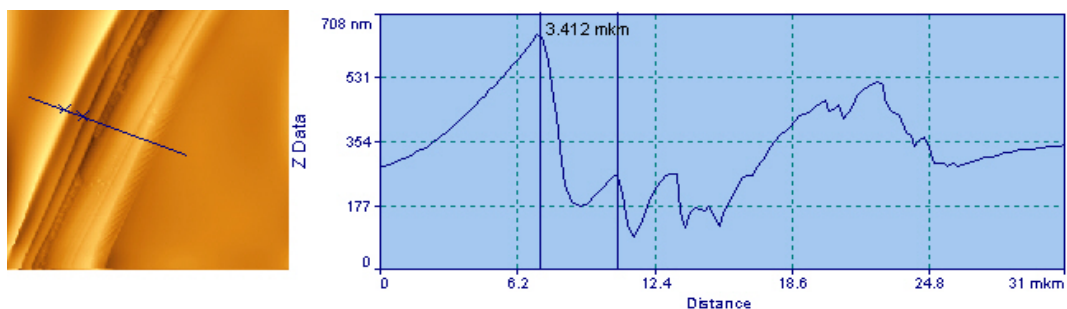


Рисунок 2.4 а - Профиль сечения, перпендикулярного направлению слоев
для монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%)

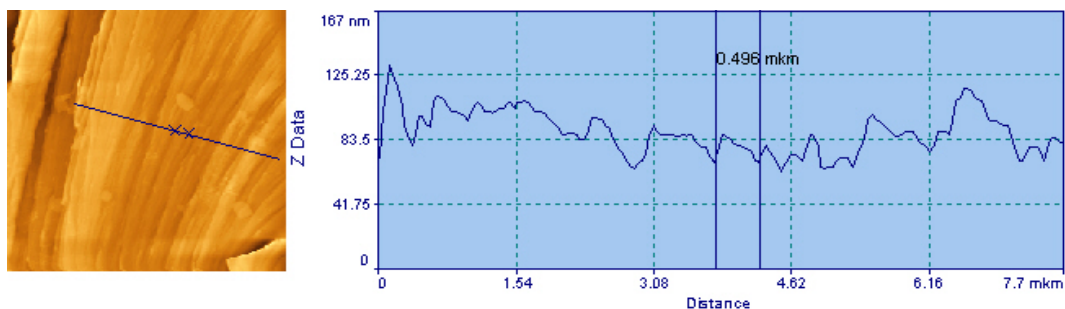


Рисунок 2.4 б - Профиль сечения, перпендикулярного направлению слоев
для монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%)

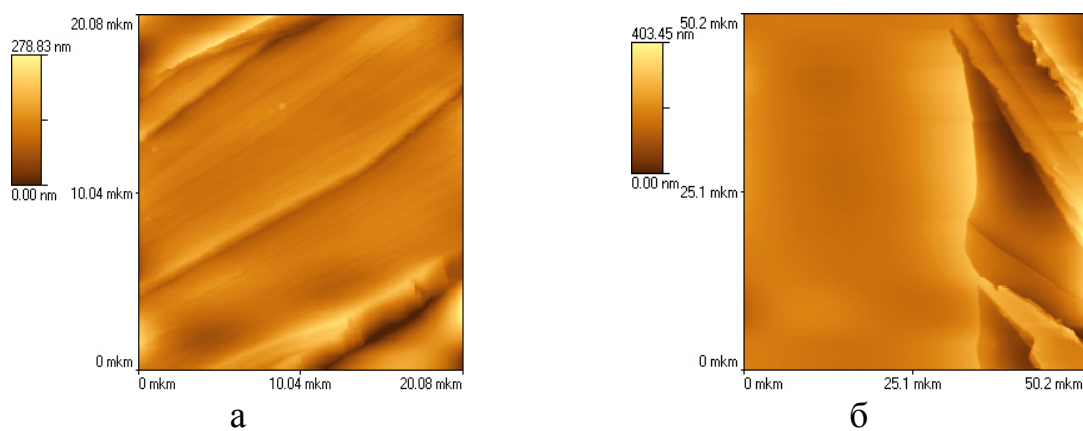


Рисунок 2.5 - АСМ-изображение морфологии поверхности разлома
керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) (а) и монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$
мол.%) (б)

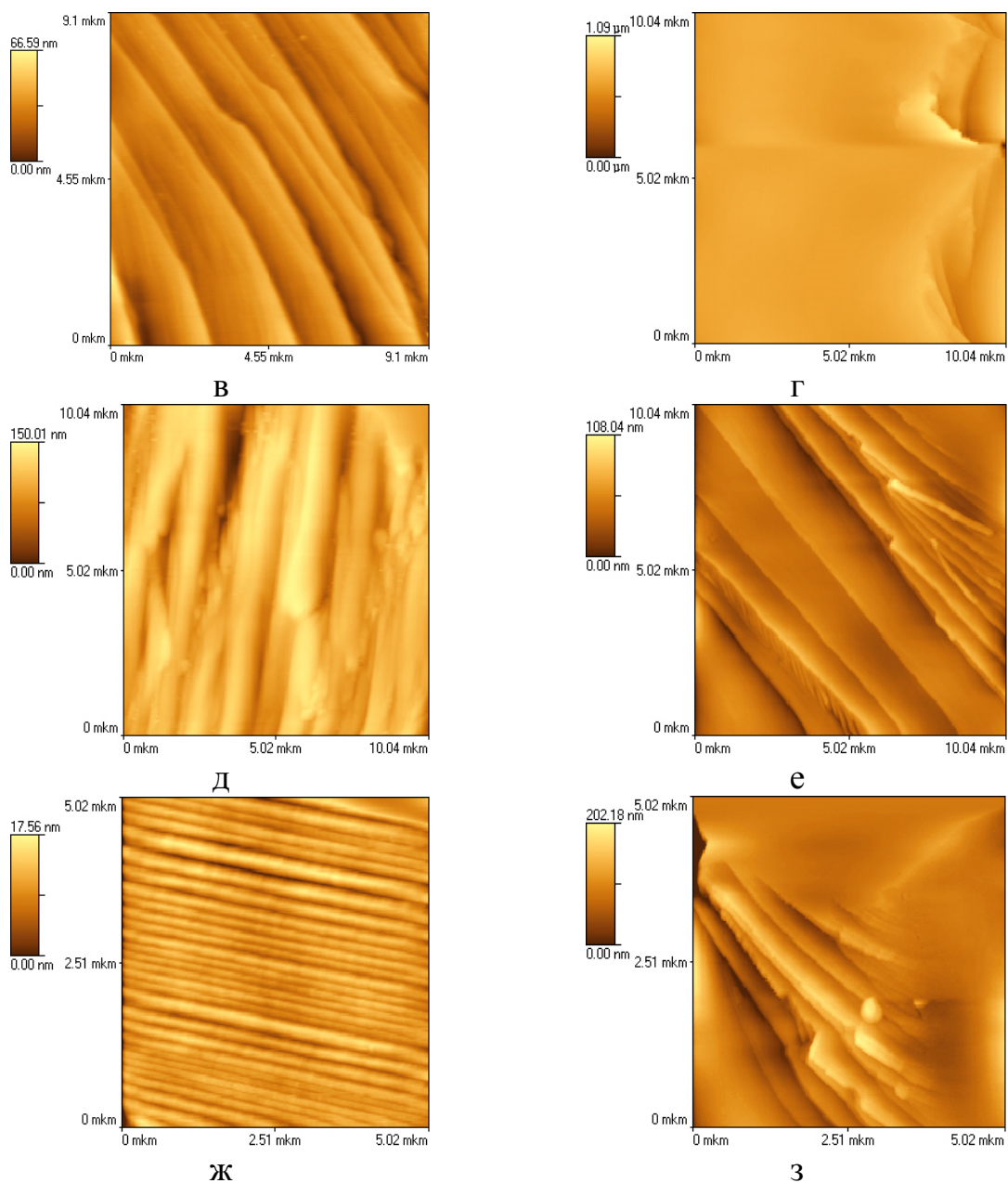


Рисунок 2.5 - АСМ-изображение морфологии поверхности разлома керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) (а, в, д, ж) и монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%) (б, г, е, з)

Для керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) по профилям сечений, проведенных перпендикулярно направлению слоев, представленных на рисунке 2.6, сделана оценка средней высоты слоя, которая составила $8 \div 96$ нм.

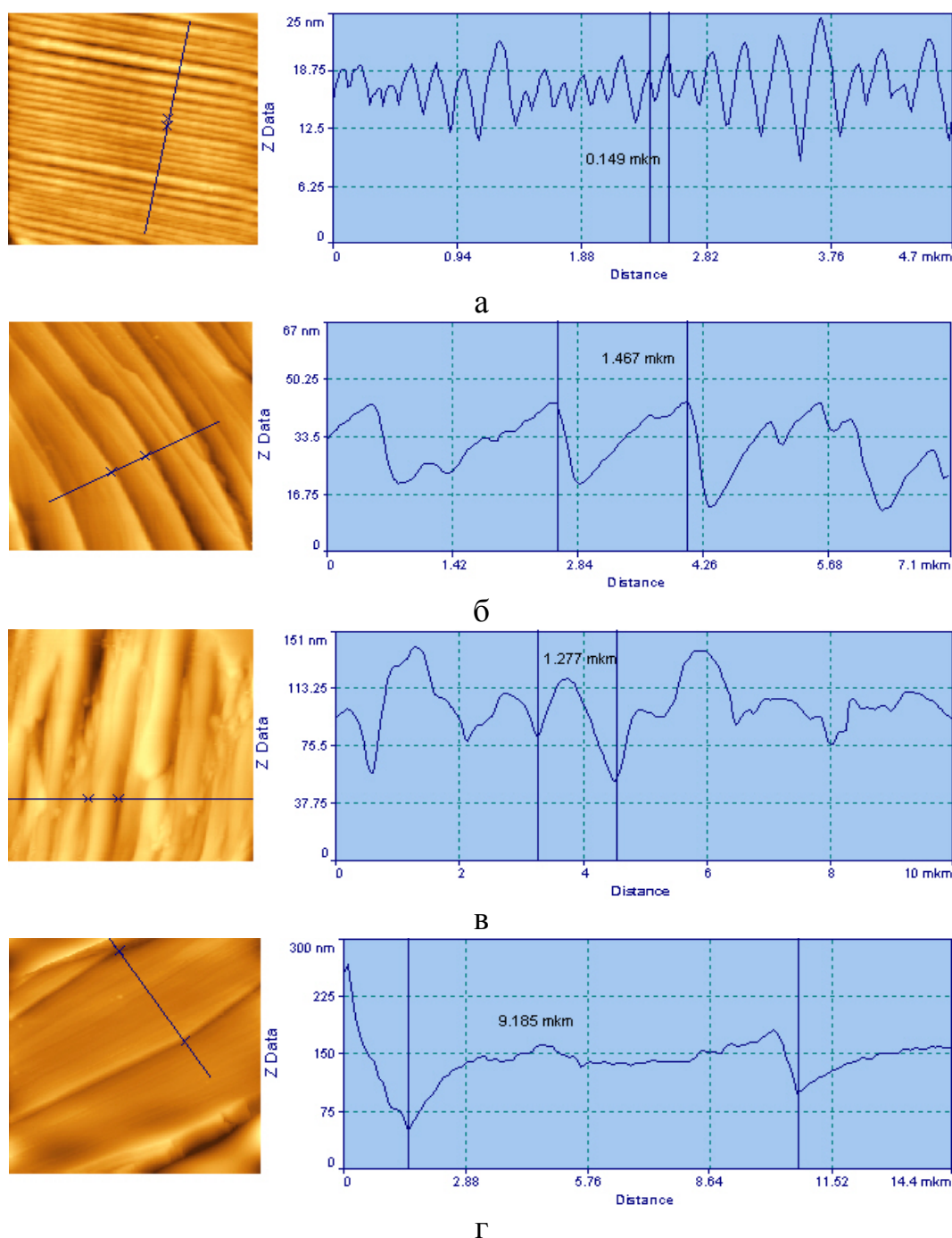


Рисунок 2.6 - Профиль сечения, перпендикулярного направлению слоев для керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) (а-г)

На рисунке 2.5 также представлены АСМ-изображения морфологии поверхности скола монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%). Из АСМ-изображений скола монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%), также как и в случае монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%), видно, что поверхность скола несовершенна. В тоже время ряд изображений иллюстрирует наличие

атомарно-гладких участков на сколах монокристаллов, толщина которых составляет 1600 нм.

Для монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%) по профилям сечений, проведенных перпендикулярно направлению слоев, показанных на рисунке 2.7, сделана оценка средней высоты слоя, которая составила $10 \div 70$ нм.

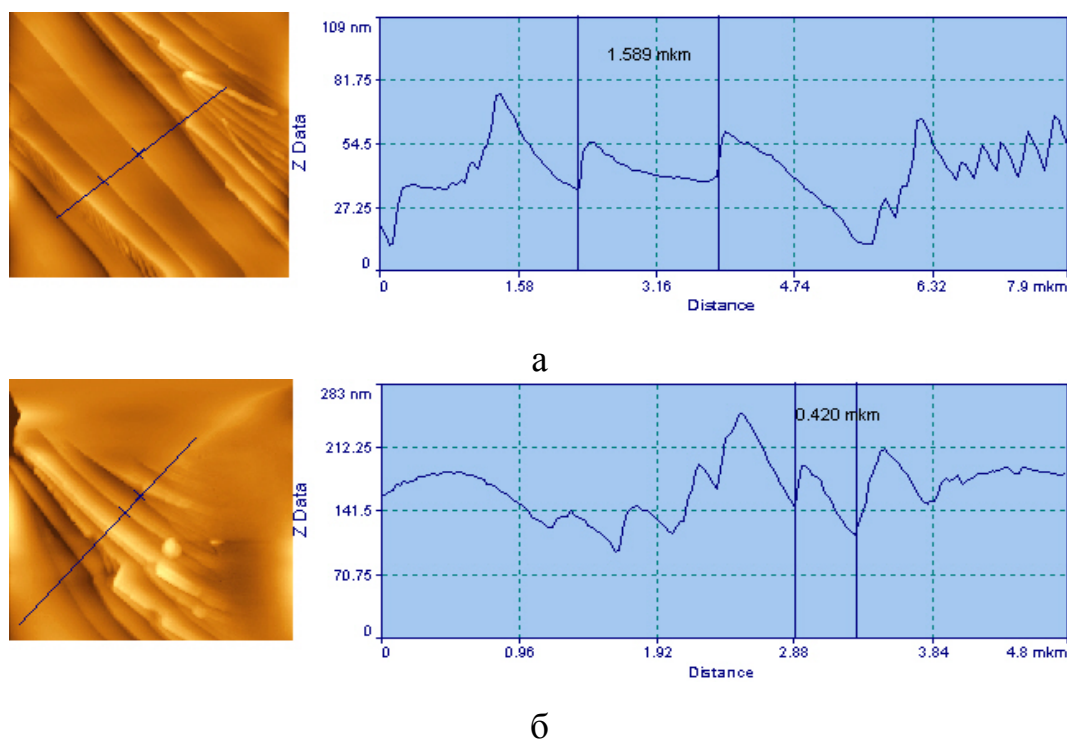


Рисунок 2.7 - Профиль сечения, перпендикулярного направлению слоев для монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%) (а, б)

На рисунке 2.8 представлено АСМ-изображение поверхности керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%) и монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%). На изображениях керамики видны плоскопараллельные слои, располагающиеся на разных уровнях, характерная толщина которых составляет $150 \div 5000$ нм. На АСМ-изображении поверхности разлома керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%) четко видны границы между атомно-гладкими слоями и слоем, состоящим из ламелей, расположенных параллельно друг другу, различных по ширине. На АСМ-изображениях морфологии поверхности разлома монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%) наблюдаются слои, характерная толщина которых составляет $200 \div 1800$ нм.

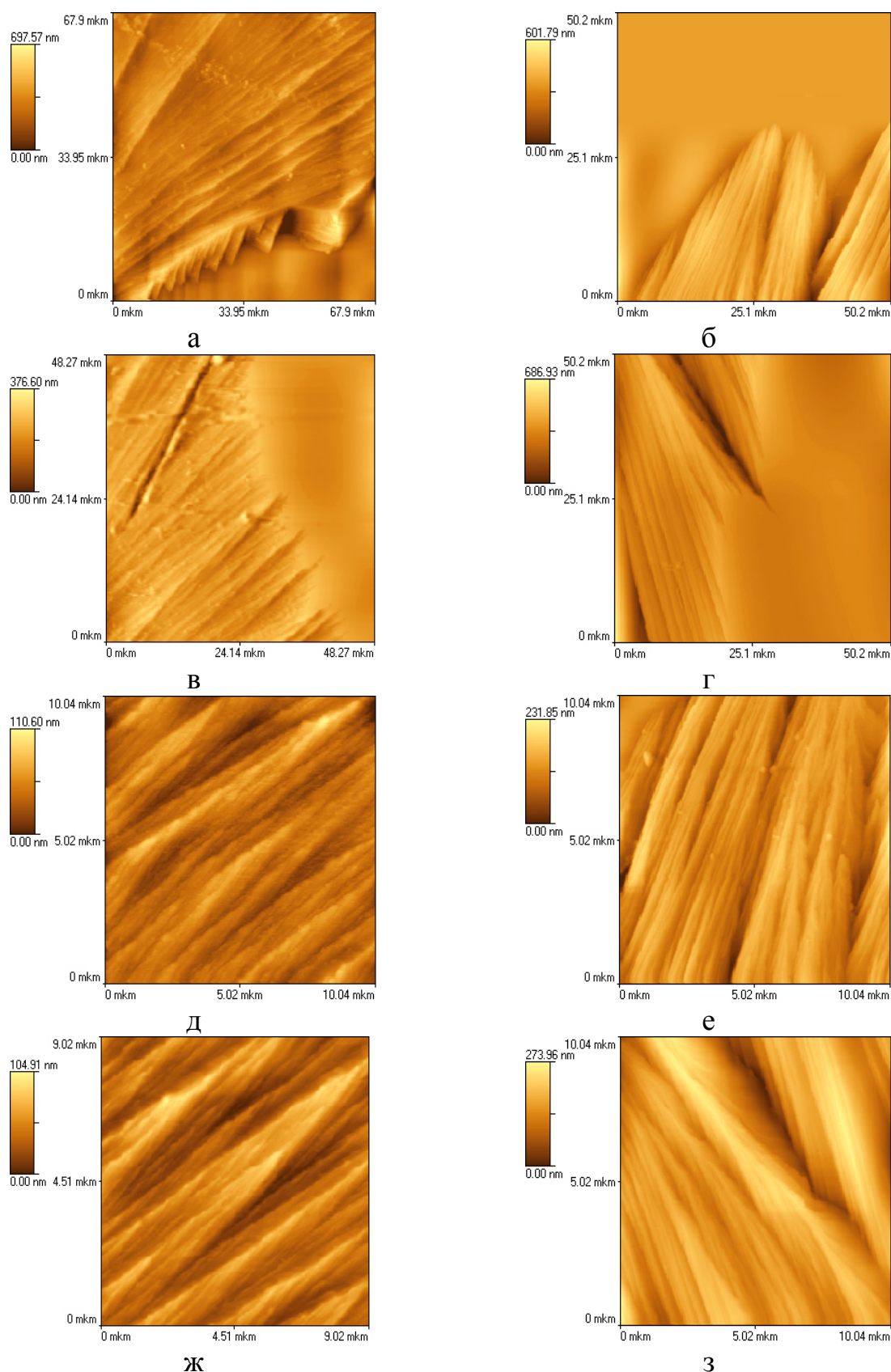


Рисунок 2.8 - АСМ-изображение морфологии поверхности разлома керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%) (а, в, д, ж) и монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%) (б, г, е, з)

Для керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%) по профилям сечений, проведенных перпендикулярно направлению слоев и представленных на рисунке 2.9, сделана оценка средней высоты слоя, которая составила $52\div 300$ нм.

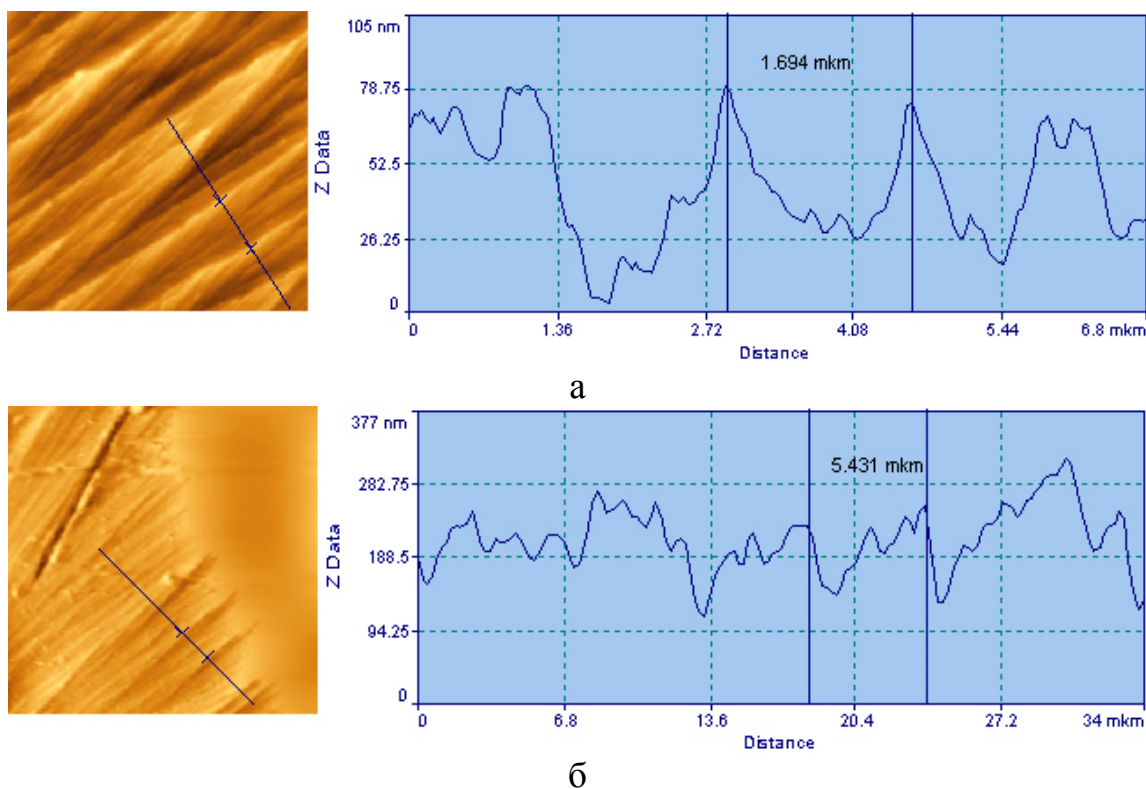


Рисунок 2.9 - Профиль сечения, перпендикулярного направлению слоев для керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%) (а, б)

Для монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%) по профилям сечений, проведенных перпендикулярно направлению слоев, сделана оценка средней высоты слоя, которая составила $10\div 50$ нм (рисунок 2.10).

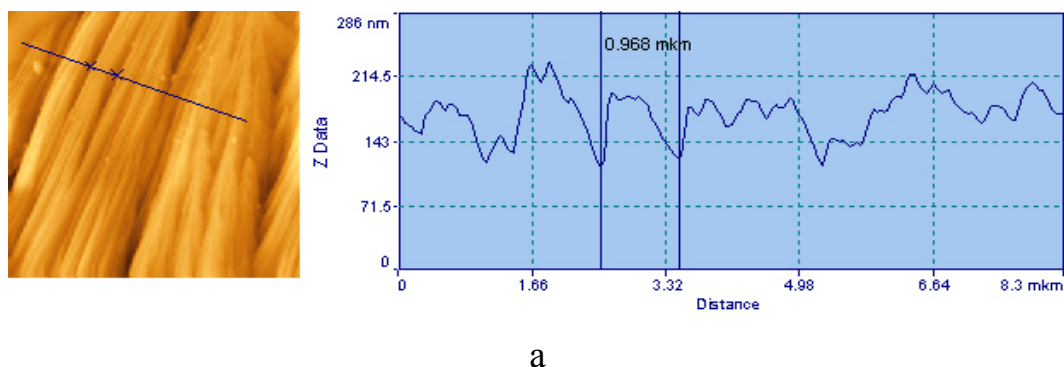
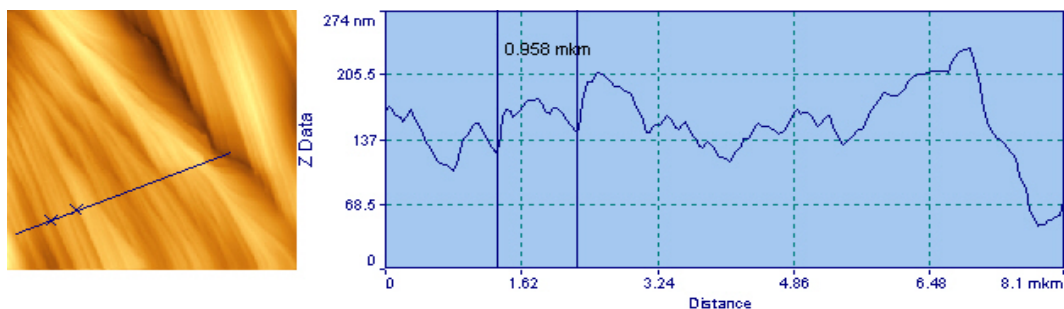


Рисунок 2.10 а - Профиль сечения, перпендикулярного направлению слоев для монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%)



б

Рисунок 2.10 б - Профиль сечения, перпендикулярного направлению слоев для монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%)

Таким образом, в результате исследования структуры керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ методами СЭМ и АСМ выявлена зеренная структура керамики. При исследовании структуры керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ методом АСМ выявлена слоистая структура зерен, что соответствует результатам исследования керамики CaF_2 и $\text{CaF}_2:\text{Nd}$, проведенных авторами [57]. Для керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) слоистое строение зерен, выражено в большей степени по сравнению с керамикой составов: $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) и $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%). Наблюдаемые различия в микроструктуре исследованных образцов керамики, могут быть обусловлены особенностями технологии получения керамики.

Анализ изображений АСМ для сколов монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ с различной концентрацией ионов Tm^{3+} позволяет сделать вывод о том, что слоистости, характерной для образцов керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ в исследованных образцах монокристаллов не наблюдалось.

2.3 Механические характеристики монокристаллов и керамики CaF_2 , $\text{CaF}_2\text{:Tm}$, $\text{CaF}_2\text{:Ho}$

Механические свойства являются важной характеристикой материала, связанной с его структурой. Как неоднократно отмечалось выше, для различных практических применений, включая использование материалов для разработки лазерной техники, механические характеристики имеют принципиальное значение.

В настоящей работе исследования микротвердости H_μ и вязкости разрушения K_{1C} монокристаллов CaF_2 , $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%, 3.6 мол.%, 5.4 мол.%), $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамики $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%, 4.2 мол.%, 7.9 мол.%), $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 3 мол.%) проводились на микротвердомере Duramin-5 (Struers, Дания). В качестве индентора использовалась пирамидка Виккерса.

В ходе исследования было выяснено, что измеряемые значения микротвердости H_μ и вязкости разрушения K_{1C} для исследованных материалов не зависят от прикладываемой нагрузки. Поэтому для всех образцов монокристаллов и керамики была выбрана нагрузка 100 г.

Значение микротвердости H_μ определялось по диагоналям отпечатка индентора [88], который имеет вид правильного четырехугольника (рисунок 2.11). Величина микротвердости H_μ вычислялась по формуле [88]:

$$H_\mu = \frac{\alpha \cdot P}{d^2}, \quad (2.1)$$

где α -коэффициент, зависящий от единиц измерения нагрузки и диагонали, P – нагрузка на образец, d – длина диагонали отпечатка от индентора.

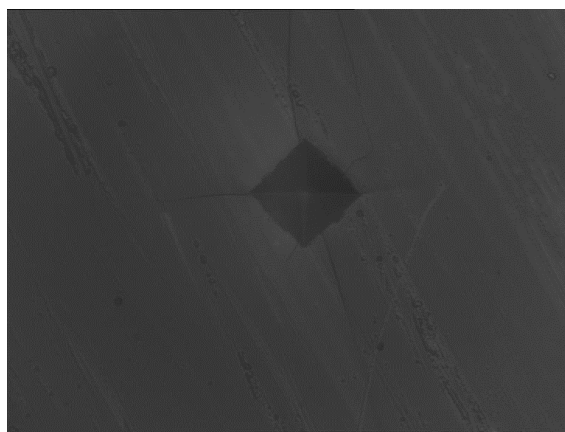


Рисунок 2.11 - Поверхность образца монокристалла CaF₂:Tm (C_{Tm}=2 мол.%) после микроиндентирования

Вязкость разрушения K_{IC} определялась согласно формуле [88]:

$$K_{IC} = 0.016 \cdot \left(\frac{E}{H_{\mu}}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P}{L^{3/2}}\right), \quad (2.2)$$

где E – модуль Юнга, H_{μ} – микротвердость, P - нагрузка на образец, L – среднее расстояние от центра отпечатка до конца радиальной трещины.

Исследованные значения микротвердости и вязкости разрушения концентрационных рядов монокристаллов CaF₂, CaF₂:Tm (C_{Tm}=2 мол.%, 3.6 мол.%, 5.4 мол.%), CaF₂:Ho (C_{Ho}=0.2 мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамики CaF₂:Tm (C_{Tm}=2 мол.%, 4.2 мол.%, 7.9 мол.%), CaF₂:Ho (C_{Ho}=0.2 мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 3 мол.%) представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Значения микротвердости H_{μ} и вязкости разрушения K_{IC}

Материал	H_{μ} , ГПа	K_{IC} , МПа*м ^{1/2}
Кристалл CaF ₂	1.63±0.03	0.5±0.1
Кристалл CaF ₂ ^[48]	1.65	-
Кристалл CaF ₂ ^[47]	2	0.7
Кристалл CaF ₂ :Tm (C _{Tm} =2 мол.%)	2.01±0.03	0.4 ±0.1
Керамика CaF ₂ :Tm (C _{Tm} =2 мол.%)	2.50±0.06	0.4 ±0.1
Кристалл CaF ₂ :Tm (C _{Tm} =3.6 мол.%)	2.26±0.07	0.2 ±0.1
Керамика CaF ₂ :Tm (C _{Tm} =4.2 мол.%)	2.17±0.08	0.4 ±0.1
Кристалл CaF ₂ :Tm (C _{Tm} =5.4 мол.%)	2.26±0.09	0.2 ±0.1
Керамика CaF ₂ :Ho (C _{Ho} =7.9 мол.%)	2.56±0.09	0.4 ±0.1
Кристалл CaF ₂ :Ho (C _{Ho} =0.2 мол.%)	1.50±0.03	0.5 ±0.1

Материал	H_{μ} , ГПа	K_{IC} , МПа*м ^{1/2}
Керамика CaF ₂ :Ho (C _{Ho} =0.2 мол.%)	1.60±0.06	0.3 ±0.1
Кристалл CaF ₂ :Ho (C _{Ho} =0.5 мол.%)	1.50±0.03	0.4 ±0.1
Керамика CaF ₂ :Ho (C _{Ho} =0.5 мол.%)	1.60±0.06	0.4 ±0.1
Кристалл CaF ₂ :Ho (C _{Ho} =1 мол.%)	1.90±0.07	0.8 ±0.1
Керамика CaF ₂ :Ho (C _{Ho} =1 мол.%)	1.90±0.08	0.3 ±0.1
Кристалл CaF ₂ :Ho (C _{Ho} =5 мол.%)	2.80±0.09	0.3 ±0.1
Керамика CaF ₂ :Ho (C _{Ho} =3 мол.%)	2.20±0.09	0.2 ±0.1

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что для образцов керамики и монокристалла одного химического состава значения микротвердости и вязкости разрушения совпадают в пределах погрешности эксперимента. При увеличении концентрации ионов Tm³⁺ и Ho³⁺ значение микротвердости возрастает, а величина вязкости разрушения практически не изменяется.

2.4 Тепловые характеристики (коэффициент термического расширения, теплоемкость) монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$.

Измерение коэффициента термического расширения

Измерение КТР $\alpha(T)$ монокристалла и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) проводилось на dilatометре DIL 402-C (NETZSCH, Германия). Принципиальная схема dilatометра представлена на рисунке 2.12.

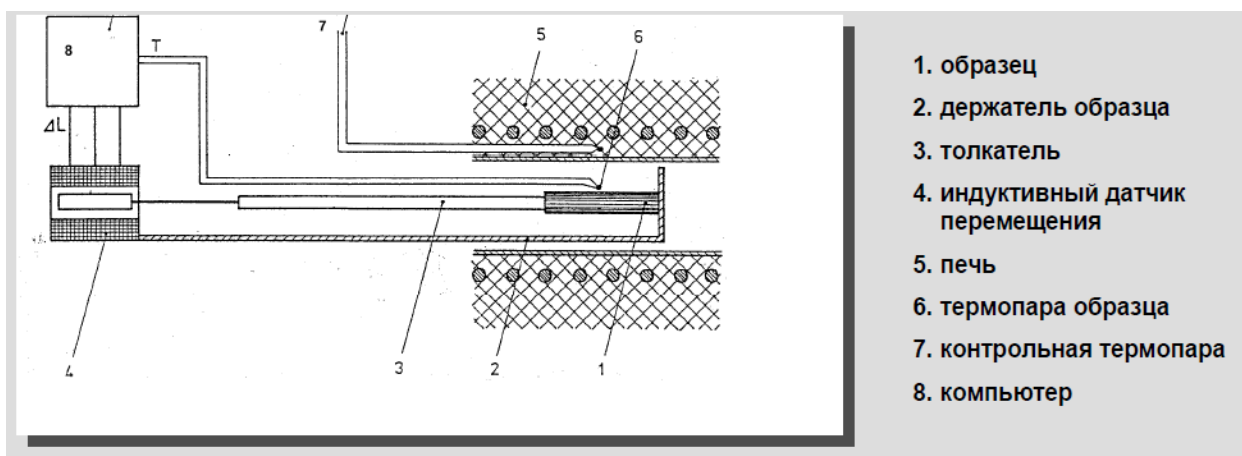


Рисунок 2.12 - Устройство dilatометра DIL 402-C (NETZSCH, Германия)

При измерении $\alpha(T)$ образец помещался в однородное температурное поле печи. Температура печи контролировалась соответствующей термопарой. Длина образца изменялась с изменением температуры. Температура образца измерялась с помощью термопары образца. С изменением температуры также изменяется длина держателя образца и толкателя.

Коэффициент термического расширения определялся по формуле :

$$\alpha(T) = \frac{\Delta l}{\Delta T} \cdot \frac{1}{l_0}, \quad (2.3)$$

где l_0 — начальная длина образца, Δl — изменение длины образца в интервале температур ΔT , ΔT — интервал температур.

Результаты измерения $\alpha(T)$ для керамики и монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол. %), представленные на рисунке 2.13, показывают, что значение $\alpha(T)$ для керамики несколько выше, чем для аналогичного по составу монокристалла. Погрешность измерения $\alpha(T)$ для керамики и монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол. %) составила 5%.

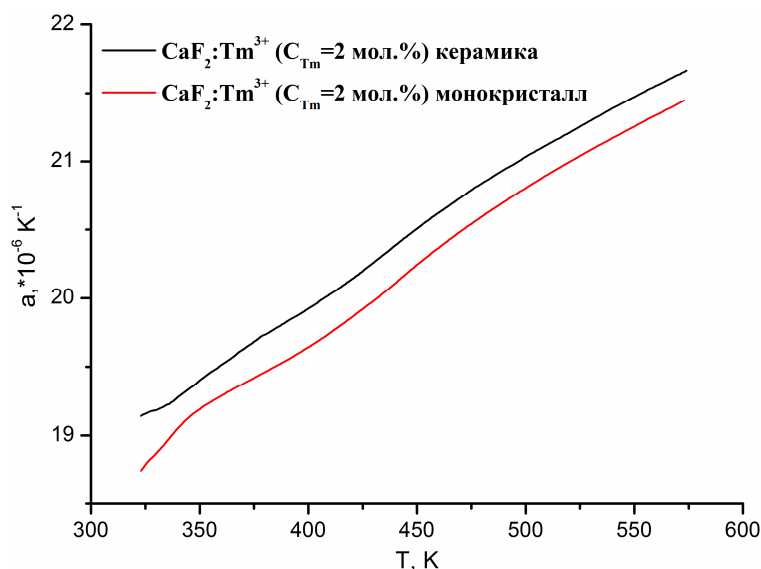


Рисунок 2.13 - Коэффициент термического расширения для керамики и монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол. %)

Измерение удельной теплоемкости при постоянном давлении C_p

Для измерения удельной теплоемкости при постоянном давлении C_p монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол. %) в работе применяется метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), реализованный в калориметре DSC823e/400 (METTLER TOLEDO, Швейцария). Образец и эталон помещались в тигли, устанавливаемые в ячейки держателя образца, снабженные термопарами. Держатель с тиглями помещался в адиабатическую оболочку и нагревался печью в соответствии с заданной температурной программой.

Принципиальная конструкционная схема определения C_p методом ДСК представлена описана в работе [89] и представлена на рисунке 2.14. В дифференциальном сканирующем калориметре имеются две измерительные

ячейки: одна предназначена для исследуемого образца (sample, S), в другую – ячейку сравнения (reference, R), помещают либо пустой тигель, либо тигель с образцом сравнения – эталоном (кристалл Al_2O_3). Ячейки сконструированы максимально симметрично. Экспериментально измерялась временная зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения [89].

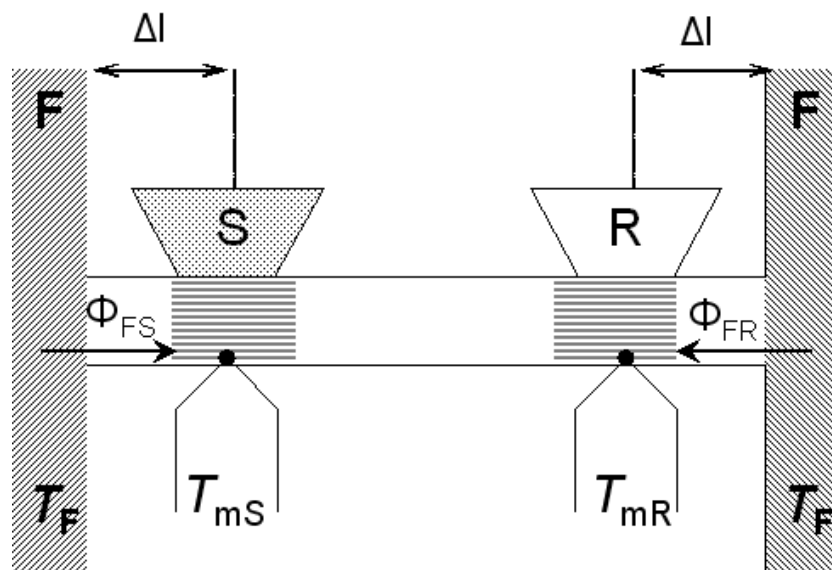


Рисунок 2.14 - Схема измерительной системы ДСК [89]

Значения C_p для монокристалла и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол. %) определялись из следующего соотношения:

$$C_{p,S} = \frac{DSC_{S+pan} - DSC_{zeroline}}{DSC_{St+pan} - DSC_{zeroline}} \cdot \frac{m_{St}}{m_S} \cdot C_{p,St}, \quad (2.4)$$

где DSC_{S+pan} , DSC_{St+pan} – экспериментальный сигнал от образца (S) и тигля (pan), в который образец помещен, и стандарта (St) и тигля соответственно, $DSC_{zeroline}$ – экспериментальный сигнал от пустого тигля (нулевая линия), m – масса, $C_{p,S}$, $C_{p,St}$ – удельная теплоемкость.

Результаты измерения удельной теплоемкости при постоянном давлении C_p для керамики и монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол. %) представленные на рисунке 2.15, показывают, что значение C_p для данных образцов совпадают в пределах погрешности (8%) эксперимента.

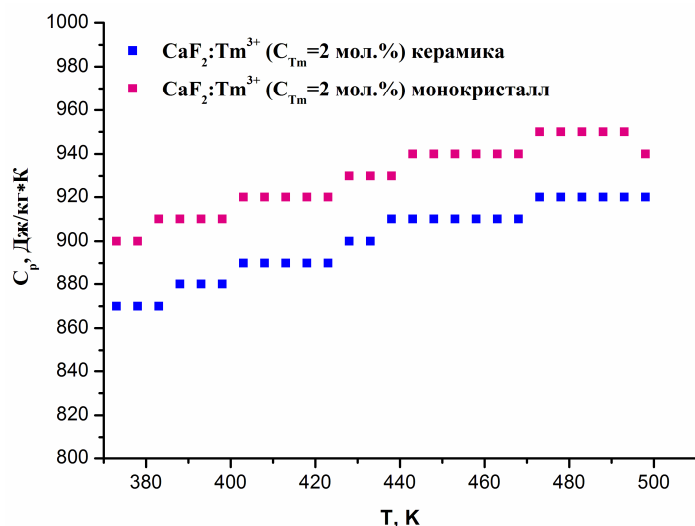


Рисунок 2.15 - Удельная теплоемкость при постоянном давлении C_p для керамики и монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол. %)

Теплопроводность монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ho}$

Важной характеристикой лазерного материала является теплопроводность.

В таблицах 2.5 и 2.6 представлены значения теплопроводности $k(T)$ для монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, которые были измерены в работе [51]. Анализ значений теплопроводности приведенных в таблицах 2.5 и 2.6 показал, что при увеличении концентрации ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ $k(T)$ уменьшается.

Таблица 2.5 - Значения теплопроводности $k(T)$ монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ [51]

T, K	k, Вт/(м·К)		
	$C_{\text{Tm}}=2$ мол.%	$C_{\text{Tm}}=4$ мол.%	$C_{\text{Tm}}=6$ мол.%
50	2.73	1.38	0.96
100	4.47	2.71	1.76
150	5.07	3.20	2.23
200	5.20	3.35	2.42

Т, К	k, Вт/(м·К)		
	C _{Тм} =2 мол.%	C _{Тм} =4 мол.%	C _{Тм} =6 мол.%
250	5.15	3.35	2.56
300	5.01	3.30	2.57

Таблица 2.6 - Значения теплопроводности k(T) монокристаллов и керамики CaF₂:Ho [51]

Т, К	k, Вт/(м·К)				
	Кристалл CaF ₂ :Ho	Керамика CaF ₂ :Ho			
		C _{Ho} =1 мол.%	C _{Ho} =0.1 мол.%	C _{Ho} =0.3 мол.%	C _{Ho} =3 мол.%
50	6.00	39.4	14.8	5.33	2.30
100	9.90	28.0	17.8	9.03	4.18
150	9.60	18.9	14.8	9.08	4.76
200	8.50	14.2	12.1	8.39	4.81
250	7.73	11.5	10.1	7.65	4.68
300	7.06	9.80	8.90	7.00	4.50

Коэффициенты теплопроводности керамики CaF₂:Ho (C_{Ho}=0.1 мол.%) имеет близкие значения с аналогичными величинами для монокристаллов такого же состава. При снижении температуры начинают наблюдаться небольшие отличия зависимости k(T) в данных материалах. Авторы работы [51], связывают это с вариацией примесного состава в объеме исследованных образцов.

2.5 Оптические константы монокристаллов и керамики CaF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$

Показатель преломления является важной характеристикой лазерных сред. Он входит в формулы для вычисления важных спектроскопических и генерационных характеристик. При нанесении антиотражающего покрытия на торцы активного элемента с целью увеличения эффективности лазерной генерации, также необходимо знание показателя преломления активной среды.

Измерение показателя преломления монокристаллов и керамики CaF_2 проводилось методом призмы с помощью гониометра ГС-5 и призмной системы Metricon 2010/М. Для выяснения того, как показатель преломления зависит от типа активатора, в работе методом призмы были измерены показатели преломления монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ ($C_{\text{Yb}}=2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ ($C_{\text{Yb}}=5$ мол.%).

Показатель преломления образцов монокристалла и керамики, изготовленных в виде призмы, для определённой длины волны определялся по формуле:

$$n = \frac{\sin\left(\frac{A + \delta_{\min}}{2}\right)}{\sin \frac{A}{2}}, \quad (2.5)$$

где A – преломляющий угол призмы, δ_{\min} – угол наименьшего отклонения для данной длины волны [90].

Для определения показателя преломления в работе были измерены с помощью гониометра ГС-5 значения преломляющих углов призм A (таблица 2.7) и углы наименьшего отклонения δ_{\min} (рисунок 2.16).

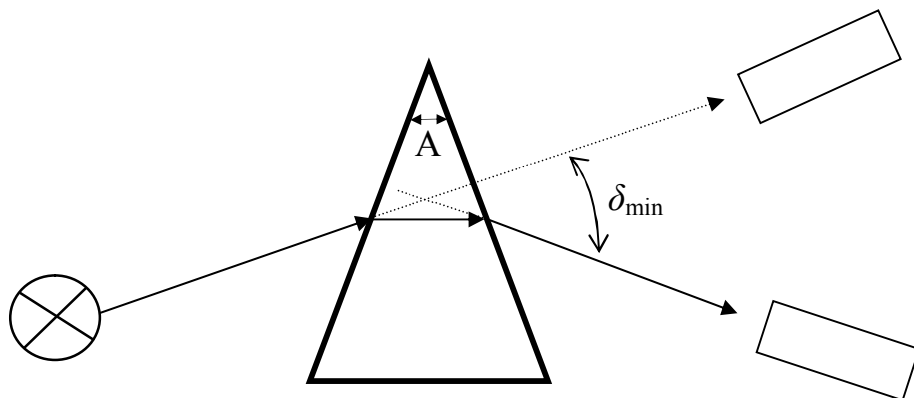


Рисунок 2.16 - Измерение угла наименьшего отклонения [90]

Таблица 2.7 - Значения преломляющих углов призм

Образцы		$A, ^\circ$
Состав	Обозначение	
CaF_2	Монокристалл	24.679 ± 0.008
CaF_2	Керамика	16.371 ± 0.008
$\text{CaF}_2:\text{Yb}$ ($C_{\text{Yb}}=2$ мол.%)	Монокристалл	24.5863 ± 0.008
$\text{CaF}_2:\text{Yb}$ ($C_{\text{Yb}}=5$ мол.%)	Монокристалл	24.6268 ± 0.008

Погрешность измерения показателя преломления n определялась по формуле:

$$\Delta n = \frac{\cos\left(\frac{A + \delta_{\min}}{2}\right)}{2 \sin \frac{A}{2}} \cdot \Delta \delta_{\min}. \quad (2.6)$$

Погрешность измерения показателя преломления для различных длин волн в исследованных монокристаллах и керамике составила $2 \cdot 10^{-4}$.

Из простой теории дисперсии [91] известно, что в случае слабого поглощения коэффициент преломления диэлектрической среды n определяется выражением:

$$n^2 - 1 = \sum_i \frac{f_i \cdot \lambda_0^2}{1 - (\lambda_i / \lambda)^2}, \quad (2.7)$$

где f_i - сила осциллятора.

В этом уравнении основные межзонные оптические переходы из основного состояния описываются суммой осцилляторов с силой f_i и длиной волны поглощения света λ_i данным веществом. В спектральном диапазоне, который не содержит резонансных частот (в области прозрачности), показатель преломления складывается из «хвостов» дисперсионных кривых, отвечающих частотам, на которых происходит поглощение. Измеренные значения показателей преломления обычно подгоняют к уравнению (2.7), известному как дисперсионная формула Зельмейера, с помощью различных длинноволновых аппроксимаций. При этом для удовлетворительного описания частотной зависимости n прозрачных диэлектриков в видимой части спектра достаточно учесть небольшое (2-3) число резонансных частот, лежащих в УФ области спектра.

Длинноволновым приближением, сохраняющим физический смысл коэффициентов, является одночленная формула Зельмейера:

$$n^2 - 1 = \frac{f_0 \cdot \lambda_0^2}{1 - (\lambda_0 / \lambda)^2}, \quad (2.8)$$

которая получается из (2.7) в приближении того, что наибольший вклад в n дает осциллятор с наименьшей энергией, а сумма оставшихся членов имеет порядок $1/\lambda^2$. Формулу (2.8) можно переписать в более удобном для определения n виде

$$\frac{1}{n^2 - 1} = A - \frac{B}{\lambda^2}, \quad (2.9)$$

где $A = \frac{1}{f_0}$, $B = \frac{\lambda_0^2}{f_0}$.

Для измерения показателей преломления монокристаллов CaF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%) используя другой метод, а именно с помощью призмной системы Metricon 2010/M на длинах волн 632.8 нм, 969 нм и 1539 нм. Погрешность измерения показателя преломления в данном методе составила 0.0008.

Результаты исследования показателя преломления монокристаллов и керамики на основе CaF_2 и CaF_2 с различными активаторами, полученные с использованием обоих методов, представлены на рисунке 2.17. Следует заметить, что измеренные значения показателя преломления для монокристалла CaF_2 с помощью гониометра ГС-5 и призмной системы Metricon 2010/M совпадают между собой в пределах погрешности эксперимента (рисунок 2.17).

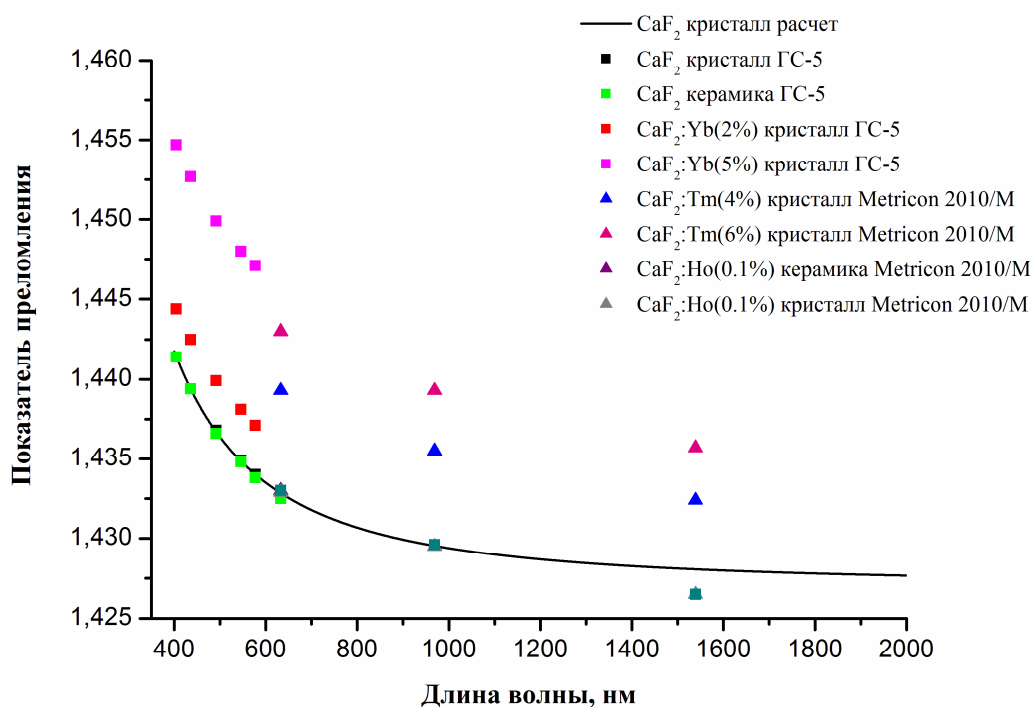


Рисунок 2.17 – Экспериментальные и теоретические значения показателя преломления монокристаллов и керамик на основе CaF_2

Для образцов керамики и монокристаллов одинакового химического состава значения показателя преломления совпадают в пределах погрешности эксперимента (рисунок 2.17). С увеличением концентрации ионов Tm^{3+} и Yb^{3+} в монокристаллах $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ и $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ значение показателя преломления также увеличивается (рисунок 2.17).

Используя экспериментальные значения показателя преломления монокристалла CaF_2 , измеренные на гониометре ГС-5 на длинах волн 404.66

нм, 435.83 нм, 491.60 нм, 546.07 нм, 576.96 нм и 632.8 нм, была выполнена аппроксимация с использованием одночленной формулы Зельмейера. Показатели преломления, определенные с помощью данного приближения совпадают в пределах погрешности эксперимента со значениями показателя преломления полученными с помощью призмной системы Metricon 2010/M для длин волн 632.8 и 969 нм, соответственно (рисунок 2.17).

2.6 Описание установок и методик для регистрации спектров поглощения и люминесценции ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$

Для регистрации спектров поглощения ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в исследуемых монокристаллах и керамике использовался сканирующий двулучевой спектрофотометр с двойным монохроматором Perkin Elmer Lambda 950. В качестве источников излучения использовались дейтериевая лампа (175-320 нм) и галогенная лампа накаливания (320-3300 нм). В ультрафиолетовой и видимой областях спектра разрешение спектрофотометра составляет 0.05 нм, а в ближней инфракрасной – 0.20 нм. В качестве детекторов излучения в зависимости от спектрального диапазона использовались фотоумножитель (175-860 нм) и стабилизированный по температуре PbS-детектор (860-3300 нм).

Регистрация спектров поглощения проводилась по двулучевой схеме. В заданной области спектра при сканировании с постоянной скоростью регистрировалась следующая величина:

$$\text{Lg}\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \tau_0(\lambda) + D(\lambda), \quad (2.10)$$

где $I(\lambda)$ интенсивность света прошедшего через кристалл, $I_0(\lambda)$ интенсивности света в канале без кристалла, $\tau_0(\lambda)$ потери на френелевское отражение от поверхностей образца и рассеяние в кристаллической матрице, $D(\lambda)$ – оптическая плотность кристалла.

Исключение величины $\tau_0(\lambda)$ осуществлялось следующим образом. Строилась кривая зависимости $\text{Lg}\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = f(\lambda)$. Из выражения (2.10) следует, что $D(\lambda) = \text{Lg}\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) - \tau_0(\lambda)$. Таким образом, оптическая плотность, обусловленная поглощением редкоземельного иона в кристалле, находилась

при условии, что величина $Lg(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)})$ отсчитывалась от уровня $\tau_0(\lambda)$, где $D(\lambda) = 0$.

Далее, согласно закону Бугера строилась зависимость коэффициента поглощения от длины волны

$$k(\lambda) = \frac{D(\lambda) \cdot \ln(10)}{l}, \quad (2.11)$$

где l – толщина исследуемого кристаллического образца.

Для проведения спектрально-люминесцентных исследований фторидных монокристаллов и керамики, активированных ионами Tm^{3+} и Ho^{3+} , использовалась установка на базе монохроматора МДР-23, блок-схема которой представлена на рисунке 2.18. Разрешение монохроматора МДР-23 составляло 0.04 нм для диапазона длин волн 350-1000 нм (при ширине щели 0.007 мм), для диапазона 700-2000 нм составило 0.1 нм. Установка состоит из источника излучения (1), исследуемого образца (2), монохроматора МДР-23 (3), фотоприемника (4), синхронного усилителя SR-810 (5), блока управления (6) и персонального компьютера (7) [92]. Погрешность при проведении спектрально-люминесцентных измерений с помощью установки на базе монохроматора МДР-23 не превышала 10%.

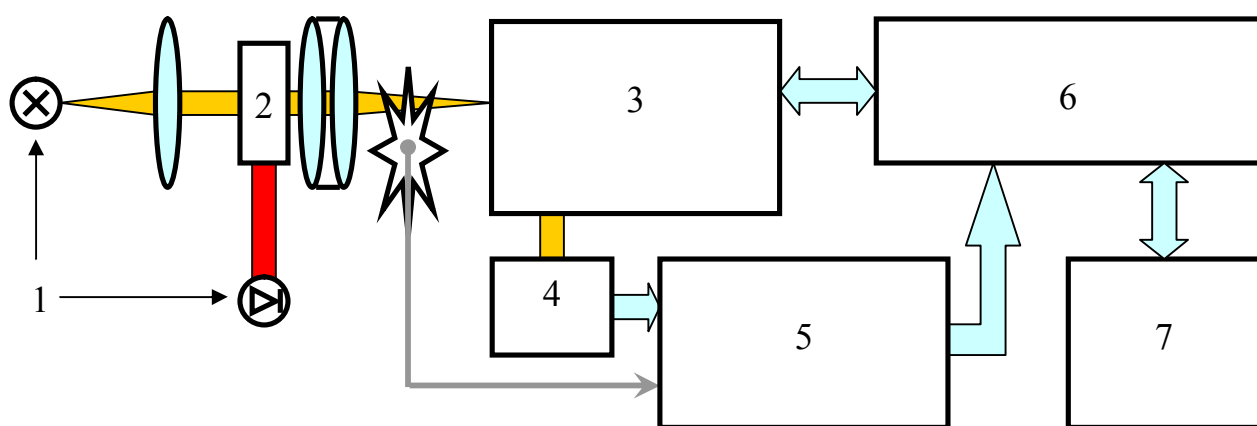


Рисунок 2.18 – Блок-схема установки для регистрации спектров люминесценции [92]

Для регистрации спектров люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ использовалось возбуждение на уровень ${}^3\text{H}_4$ излучением лазерного диода ($\lambda_{\text{изл}} \sim 800$ нм). В качестве приемников излучения использовались германиевый фотодиод ФД-7Г (область спектральной чувствительности 800-1700 нм) и фоторезистор на основе PbS (область спектральной чувствительности 1700 - 4000 нм). Постоянные времени приемников излучения: для ФЭУ-79 постоянная времени ~ 20 нс; для германиевого диода постоянная времени ~ 20 мкс; для фоторезистора на основе PbS ~ 30 мкс.

Для регистрации спектров антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} , обусловленных переходами ${}^5\text{G}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{G}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{F}_3 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{S}_2({}^5\text{F}_4) \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{S}_2({}^5\text{F}_4) \rightarrow {}^5\text{I}_7$, ${}^5\text{I}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_6$, ${}^5\text{F}_3 \rightarrow {}^5\text{I}_6$, ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_6$, ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ использовалось двухмикронное лазерное возбуждение на уровень ${}^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} . В качестве источника возбуждения антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$ на уровень ${}^5\text{I}_7$ использовался непрерывный твердотельный лазер на основе кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$ собранный в лаборатории оптической спектроскопии лазерных материалов Института физики и химии МГУ им. Н.П. Огарева. Данный лазер излучает на длине волны 1912 нм. Диаметр падающего пучка лазерного излучения, сфокусированного на образец, составил 230 мкм. В качестве приемников излучения в зависимости от спектрального диапазона использовались ФЭУ-79, ФЭУ-83 (область спектральной чувствительности 400-1200 нм), фотодиод ФД-7Г и фоторезистор на основе PbS. Постоянная времени для ФЭУ-83 равна ~ 20 нс. Зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} от мощности излучения возбуждения регистрировалась с использованием набора нейтральных светофильтров для ослабления возбуждающего излучения. Все измерения были проведены при комнатной температуре.

Градуировка спектральной установки необходима для получения объективной информации о спектрах. Метод калибровки с помощью эталонного источника использовался для калибровки спектральной

чувствительности установки, с помощью которой регистрировались спектры люминесценции ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в исследуемых монокристаллах и керамике [92, 93]. В качестве калибровочного эталонного источника сплошного спектра использовалась лампа ТРШ 1045-2200. Для определённого участка спектральной области по справочным данным строился график излучательной способности вольфрама, а также по формуле Планка записанной в виде:

$$\varepsilon = \frac{2\pi c^2}{\lambda^5} \frac{h}{e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1}, \quad (2.12)$$

строился график излучения абсолютно черного тела. После подстановки констант формула (2.12) запишется в виде:

$$\varepsilon = 7,48 \cdot 10^{-16} \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{0,0144}{\lambda T}} - 1}. \quad (2.13)$$

После перемножения данных зависимостей получался эталонный график спектрального распределения энергии калибровочной вольфрамовой лампы накаливания при заданной температуре. Далее в том же диапазоне длин волн регистрировалось излучение калибровочной лампы. Из отношения значений интенсивностей в эталонном спектре к значениям интенсивности в спектре, зарегистрированном экспериментально, определялся поправочный коэффициент. Калибровка спектральной установки была проведена в диапазоне длин волн 0.2–2.2 мкм. Истинный (в пределах погрешности измерения) спектр измеряемой величины в данном диапазоне длин волн был получен умножением каждой точки экспериментальной кривой измеряемой величины на соответствующий коэффициент поправочной функции [92].

Определение спектральных зависимостей сечений люминесценции и усиления

Спектральная зависимость сечения люминесценции вынужденного перехода является важной спектроскопической характеристикой лазерного

материала. С помощью данной зависимости можно оценить спектральную зависимость сечения усиления лазерного перехода редкоземельного иона.

Для оптически изотропных сред спектральную зависимость сечения люминесценции вынужденного перехода можно получить с помощью формулы Фухтбауэра-Ладенбурга [94]:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi c \tau_R n^2 \int I(\lambda) \lambda d\lambda}, \quad (2.14)$$

где λ – длина волны, I – относительная интенсивность люминесценции, n – показатель преломления для соответствующей длины волны, τ_R – радиационное время жизни возбужденного уровня соответствующего перехода редкоземельного иона, c – скорость света.

Используя спектры поглощения и люминесценции предполагаемого лазерного перехода редкоземельного иона, приведенные в единицах поперечного сечения, определенные для конкретного лазерного материала, активированного РЗ-ионом, можно определить спектральную зависимость сечения усиления среды по формуле [95]:

$$\sigma_{gain}(\lambda) = P\sigma_{em}(\lambda) - (1 - P)\sigma_{abs}(\lambda), \quad (2.15)$$

где σ_{em} и σ_{abs} – соответственно сечения люминесценции и поглощения на выбранной длине волны, $P = \frac{N_e}{N_e + N_f}$ – коэффициент относительной инверсной населенности, $N_e + N_f$ – общее число частиц ионов активатора в монокристалле при условии работы лазера по трехуровневой схеме.

Спектральная зависимость сечения усиления является важной объективной характеристикой данной активной среды, так как, задавая значение коэффициента P , можно получить ожидаемое значение сечения усиления на соответствующей длине волны, а также оценить возможную область перестройки по длине волны генерации для лазерной среды. Используя спектральные зависимости сечения усиления, можно сравнить усиление на данной длине волны для различных лазерных сред.

2.7 Методика исследования кинетик затухания люминесценции

Блок-схема установки с помощью которой изучалась кинетика затухания люминесценции с уровней $^3\text{H}_4$, $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} и с уровней $^5\text{I}_7$, $^5\text{I}_6$, $^5\text{I}_4$, $^5\text{F}_5$, $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$, $^5\text{F}_3$ ионов Ho^{3+} в исследуемых образцах монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ представлена на рисунке 2.19. Погрешность при проведении кинетических измерений не превышала 10%.

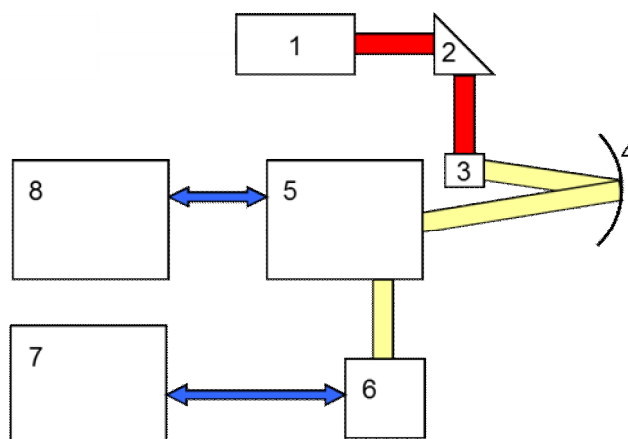


Рисунок 2.19 - Блок-схема установки для проведения исследований кинетики затухания люминесценции с различных уровней ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$: 1–источник возбуждения, 2–система призм, 3–исследуемый образец, 4–сферическое зеркало, 5–монохроматор МДР-23, 6–фотоприемник, 7–цифровой осциллограф, 8–ПК

В качестве источника возбуждения уровня $^3\text{H}_4$ ионов Tm в исследуемых монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ использовался лазер на кристалле $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$, который накачивался второй гармоникой $\text{YAG}:\text{Nd}$ лазера. Длина волны возбуждающего излучения составила $\lambda_{\text{изл}}=760$ нм, длительность импульса возбуждения соответствовала $\tau_{\text{имп}}=10$ нс. Длина волны регистрации сигнала люминесценции с уровня $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} составила $\lambda_{\text{рег}}=800$ нм. Люминесценция с уровня $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ регистрировалась ФЭУ-79. Для регистрации кинетик затухания люминесценции ионов Tm^{3+} использовался цифровой запоминающий осциллограф LeCroy MSO 104MXS-A с полосой пропускания 1 ГГц.

Кинетика затухания люминесценции с уровня 3F_4 ионов Tm^{3+} в исследуемых монокристаллах и керамике $CaF_2:Tm$ регистрировалась при возбуждении на уровень 3H_4 ионов Tm^{3+} лазером на кристалле $Al_2O_3:Ti$, который накачивается второй гармоникой $YAG:Nd$ лазера. Длина волны возбуждающего излучения составила $\lambda_{изл}=765$ нм, длительность импульса возбуждения соответствовала $\tau_{имп}=10$ нс. Длина волны регистрации сигнала люминесценции с уровня 3F_4 ионов Tm^{3+} составила $\lambda_{рег}=1866$ нм. Люминесценция с уровня 3F_4 ионов Tm^{3+} в монокристаллах и керамике $CaF_2:Tm$ регистрировалась фотосопротивлением на основе PbS . Для регистрации кинетик затухания люминесценции ионов Tm^{3+} использовался цифровой запоминающий осциллограф GDS 820C с полосой пропускания 150 МГц.

Кинетика затухания люминесценции с уровней 5I_7 , 5I_6 , 5I_4 , 5F_5 , $^5S_2(^5F_4)$, 5F_3 , ионов Ho^{3+} в исследуемых монокристаллах и керамике $CaF_2:Ho$ регистрировалась при возбуждении на уровень 5I_7 ионов Tm^{3+} . В качестве источника излучения использовался твердотельный лазер на кристалле $LiYF_4:Tm$, работающий в режиме модулированной добротности, реализованном при помощи акустооптического затвора. Длина волны излучения возбуждения составила $\lambda_{изл}=1912$ нм, длительность импульса возбуждения была равной $\tau_{имп}=130$ нс. Длина волны регистрации люминесценции с уровней 5I_7 , 5I_6 , 5I_4 , 5F_5 , $^5S_2(^5F_4)$, 5F_3 ионов Ho^{3+} в исследуемых монокристаллах и керамике $CaF_2:Ho^{3+}$ равна 2027 нм, 1183 нм, 906 нм, 750 нм, 650 нм, 545 нм и 485 нм. Люминесценция с уровней 5I_4 , 5F_5 , $^5S_2(^5F_4)$, 5F_3 ионов Ho^{3+} регистрировалась с помощью ФЭУ-79, а с уровней 5I_7 и 5I_6 ионов Ho^{3+} - фоторезистором на основе PbS и фотодиодом ФД-7Г, соответственно. Для регистрации кинетики затухания люминесценции ионов Ho^{3+} использовался цифровой запоминающий осциллограф Tektronix TDS 2022C, полоса пропускания которого 200 МГц.

2.8 Методика определения энергетической эффективности преобразования кристаллом $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ двухмикронного лазерного излучения в излучение видимого диапазона спектра (620-680 нм)

Важной характеристикой антистоксовой люминесценции является энергетическая эффективность преобразования длинноволнового излучения в коротковолновое излучение спектра. В настоящей работе была выполнена оценка энергетической эффективности преобразования монокристаллом и керамикой $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ двухмикронного лазерного излучения в излучение видимого диапазона спектра (620-680 нм).

При определении эффективности преобразования монокристаллом и керамикой $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ двухмикронного лазерного излучения в красное свечение, излучение двухмикронного лазера $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$ фокусировалось на образец, расположенного в интегрирующей сфере OL IS-670-LED (рисунок 2.20). С помощью спектрорадиометра OL-770 UV/VIS измерялась спектральная плотность мощности антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} в диапазоне 620-680 нм. Мощность двухмикронного лазерного излучения, поглощенного в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, измерялась с помощью измерителя мощности 11 РМК-30Н-Н5. Плотность мощности падающего двухмикронного лазерного излучения составила 4 кВт/см^2 .

Энергетическая эффективность преобразования монокристаллом и керамикой $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ двухмикронного лазерного излучения в свечение красного диапазона спектра 620-680 нм определялась по формуле:

$$\eta = \frac{P_{^5F_5 \rightarrow ^5I_8}}{P_{^5I_8 \rightarrow ^5I_7}} \cdot 100\%, \quad (2.16)$$

где $P_{^5F_5 \rightarrow ^5I_8}$ - плотность мощности излучения люминесценции в красном диапазоне спектра (620-680 нм), $P_{^5I_8 \rightarrow ^5I_7}$ - мощность излучения поглощенного в исследованных образцах.

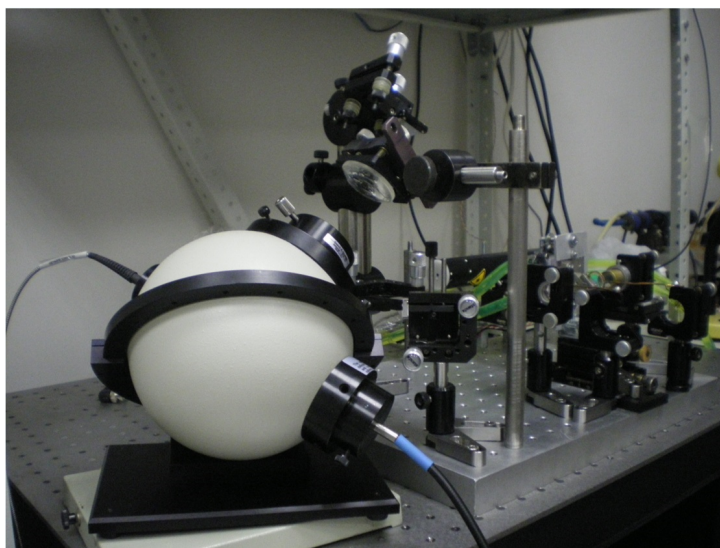


Рисунок 2.20 - Внешний вид установки для определения эффективности преобразования кристаллом $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$ двухмикронного излучения в излучение видимого диапазона спектра (620-680 нм)

2.9 Описание методики проведения генерационного эксперимента на монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Tm}$

На рисунке 2.21 представлена оптическая схема лазера для получения и исследования генерации на переходе ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} в монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%).

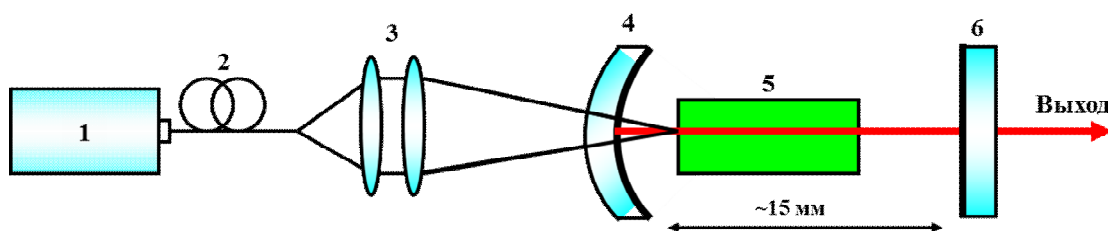


Рисунок 2.21 - Оптическая схема лазера на монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%): 1 - линейка лазерных диодов, 2 - оптическое волокно, 3 - объектив, 4 - входное зеркало, 5-активный элемент, 6-выходное зеркало.

Накачка активного элемента, вырезанного из монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%), осуществлялась на уровень ${}^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} линейкой лазерных диодов (1) с длиной волны излучения 798 нм. Излучение линейки лазерных диодов с волоконным выходом (2) проецировалось внутрь активного элемента в отношении 1:1 с помощью объектива ($F=19.5$ мм) (3). Активный элемент имел форму параллелепипеда с размерами $3 \times 3 \times 5$ мм (6). На торцы активного элемента размерами 3×3 мм наносилось просветляющее покрытие на длину волны генерации ($\lambda_{\text{ген}} \sim 2$ мкм).

В качестве входного зеркала резонатора использовалось сферическое зеркалом (4) с радиусом кривизны рабочей поверхности - 100 мм с коэффициентом пропускания в области накачки $\geq 90\%$ и коэффициентом отражения на длине волны генерации более 99%. В качестве выходного зеркала резонатора использовалось плоское зеркало (6) с коэффициентом пропускания на длине волны генерации 7%. Длина резонатора составила 13 мм.

Система термостабилизации обеспечивала поддержание температуры оправки активного элемента $\sim 18^{\circ}\text{C}$.

2.10 Описание методики проведения генерационного эксперимента на керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$

Оптическая схема лазера для получения и исследования генерации на переходе ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} в керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) представлена на рисунке 2.22.

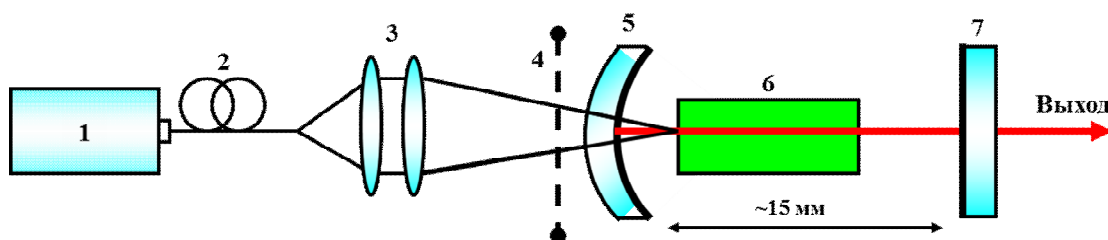


Рисунок 2.22 - Оптическая схема лазера на керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол. %): 1 - линейка лазерных диодов, 2 - оптическое волокно, 3 - объектив, 4 – обтюратор, 5 - входное зеркало, 6-активный элемент, 7-выходное зеркало.

Накачка активного элемента, вырезанного из керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол. %), осуществлялась на уровень ${}^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} линейкой лазерных диодов (1) с длиной волны излучения 798 нм. Для снижения тепловой нагрузки на активный элемент использовался обтюратор (4), формирующий импульсы накачки длительностью 22.5 мс с частотой повторения ~ 2 Гц. Излучение линейки лазерных диодов с волоконным выходом (2) проецировалось внутрь активного элемента в отношении 1:1 с помощью объектива ($F=19.5$ мм) (3). Активный элемент имел форму параллелепипеда с размерами $3 \times 3 \times 5$ мм (6). На торцы активного элемента размерами 3×3 мм наносилось просветляющее покрытие на длину волны генерации ($\lambda_{\text{ген}} \sim 2$ мкм).

В качестве входного зеркала резонатора использовалось сферическое зеркалом (4) с радиусом кривизны рабочей поверхности - 100 мм с коэффициентом пропускания в области накачки $\geq 90\%$ и коэффициентом отражения на длине волны генерации более 99%. В качестве выходного

зеркала резонатора использовалось плоское зеркало (6) с коэффициентом пропускания на длине волны генерации 4%. Длина резонатора составила 13 мм.

Система термостабилизации обеспечивала поддержание температуры оправки активного элемента $\sim 18^{\circ}\text{C}$.

ГЛАВА 3. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ, КИНЕТИЧЕСКИЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИКИ $\text{CaF}_2:\text{Tm}$

3.1 Спектроскопические характеристики монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$

Фундаментальное исследование спектрально-люминесцентных свойств кристаллов, стекол и керамики, легированных РЗ-ионами, является важным с точки зрения получения лазерной генерации на данных средах. Результаты этих исследований позволяют сделать оценку потенциальной возможности получения лазерной генерации в соответствующих материалах, легированных РЗ-ионами.

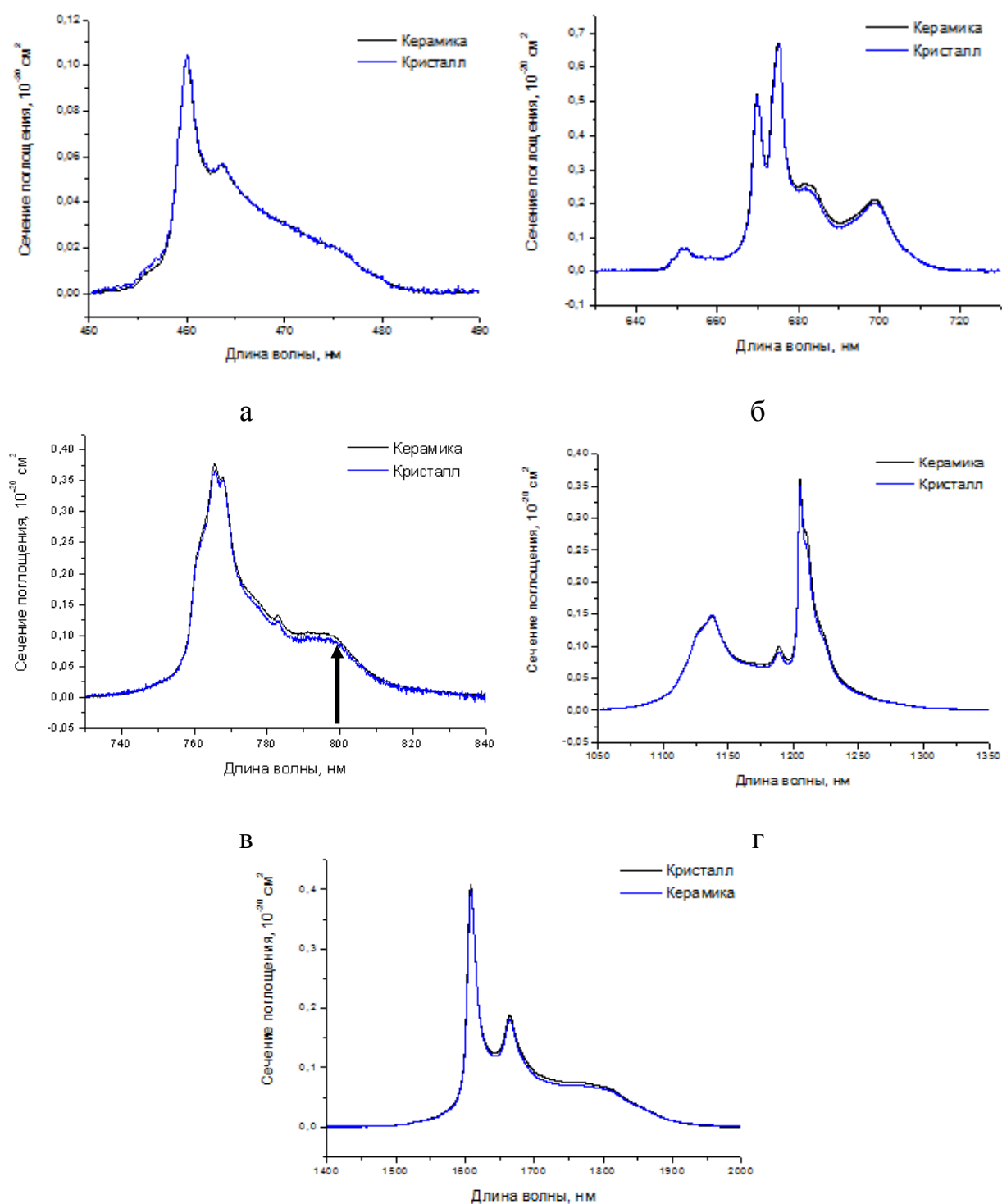
В настоящее время получены прозрачные керамические оксидные материалы ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Y_2O_3 , Lu_2O_3) легированные РЗ-ионами, высокого оптического качества со спектрально-люминесцентными характеристиками аналогичными таковым для монокристаллов того же состава, что позволило использовать данные материалы в качестве активных сред твердотельных лазеров.

Разработка технологии получения лазерной керамики на основе фторида кальция, легированного РЗ-ионами, находится в стадии развития. В связи с этим в работе было проведено исследование спектрально-люминесцентных характеристик керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ и выполнен их сравнительный анализ с аналогичными характеристиками для монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$.

В настоящем параграфе приводятся результаты сравнительного анализа спектрально-люминесцентных свойств монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%).

Спектры поглощения ионов Tm^{3+} в единицах сечения для монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%), обусловленные

переходами ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_2$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_3$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, при $T=300\text{ K}$ представлены на рисунке 3.1.



Д

Рисунок 3.1 - Спектры поглощения монокристаллов и керамики на основе $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%), переходы а) ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$, б) ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_2 + {}^3\text{F}_3$, в) ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ г) ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, д) ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, $T=300\text{ K}$

Из рисунка 3.1 следует, что спектры поглощения для монокристалла и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) в единицах сечения имеют аналогичный вид и значения сечений на данных длинах волн совпадают в пределах погрешности эксперимента.

Также в работе были зарегистрированы спектры поглощения для монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%). Разница между пиковыми значениями сечений поглощения, которая не превышает 15%, может быть обусловлена погрешностью определения концентрации ионов Tm^{3+} в соответствующих образцах.

Двухмикронная лазерная генерация на переходе $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} в материалах активированных ионами Tm^{3+} , в основном осуществляется при накачке на уровень $^3\text{H}_4$ этих ионов. При создании инверсной населенности верхнего лазерного уровня $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} значительную роль играет процесс кросс-релаксации ионов Tm^{3+} ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$). Физическая сущность этого процесса подробно описана в параграфе 1.5 главы 1.

С развитием мощных полупроводниковых источников накачки удалось существенно увеличить эффективность двухмикронных твердотельных лазеров на основе материалов, активированных ионами Tm^{3+} , при возбуждении на уровень $^3\text{H}_4$.

Из анализа спектра поглощения ионов Tm^{3+} (рисунок 3.1 в) следует, что максимум в спектре поглощения соответствует длине волны 765 нм, следовательно, в качестве накачки на уровень $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} целесообразно использовать лазерный диод, излучающий на длине волны 765 нм. Следует заметить, что в настоящее время отсутствует массовое производство коммерческих диодов, излучающих на данной длине волны. Поэтому в работе при проведении генерационного эксперимента использовался диод, излучающий на длине волны 798 нм. Длина волны излучения этого лазерного диода показана стрелкой на спектре поглощения для перехода $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} (рисунок 3.1 в).

В работе, при исследовании спектров поглощения керамики составов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) и $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%), было обнаружено, что в диапазонах длин волн 280-340 нм и 370-420 нм присутствуют широкие полосы поглощения, которые не связаны с поглощением ионов Tm^{3+} . Из рисунка 3.2 следует, что для керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) данные полосы поглощения не наблюдаются. Также, полосы поглощения в данных диапазонах спектра не наблюдаются и для всех исследованных образцов монокристаллов.

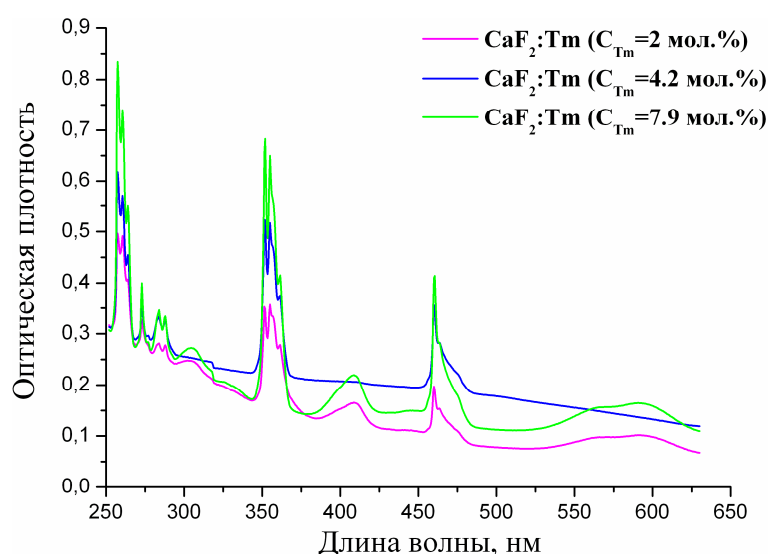


Рисунок 3.2 – Спектры поглощения керамики состава $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) и $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%), при $T=300$ К

Для выяснения природы наблюдаемых в диапазонах спектра 280-340 нм и 370-420 нм полос поглощения мы обратились к результатам работы [96]. Авторами работы [96] исследовались спектральные характеристики монокристаллов CaF_2 , легированных ионами Tm^{2+} . Основываясь на результатах данной работы, мы объяснили присутствие полос поглощения в диапазонах длин волн 280-340 нм и 370-420 нм в керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) и $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%) наличием ионов Tm^{2+} , которые образуются в исследованных образцах керамики при используемой технологии получения этой керамики. Наблюдаемые в образцах керамики

$\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) и $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%) полосы поглощения ионов Tm^{2+} обусловлены f-d переходами $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ({}^3\text{H}_6, t_{2g})S=1/2$ и $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ({}^3\text{F}_4, e_g)$ ионов Tm^{2+} .

Таким образом, исследование спектров поглощения, обусловленных переходами ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_2 + {}^3\text{F}_3$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ не выявили различий в форме контуров соответствующих полос поглощения. Различия в пиковых значениях сечений поглощения для монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%) не превышают 15% и могут быть обусловлены погрешностью определения концентрации ионов Tm^{3+} методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Из анализа спектров поглощения для перехода ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ выявлено, что оптимальная накачка на уровень ${}^3\text{H}_4$ соответствует длине волны 765 нм.

В ряде образцов керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) и $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%) обнаружено присутствие полос поглощения обусловленных f-d переходами $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ({}^3\text{H}_6, t_{2g})S=1/2$ и $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ({}^3\text{F}_4, e_g)$ ионов Tm^{2+} , что, по-видимому, обусловлено особенностями технологических режимов получения образцов керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$.

3.2 Люминесцентные свойства монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$

Для проведения в дальнейшем генерационного эксперимента по получения двухмикронной лазерной генерации на монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ важно было провести исследования люминесцентных свойств лазерного перехода $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} в данных материалах.

Спектры люминесценции ионов Tm^{3+} для монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%), обусловленные переходом $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} , представлены на рисунке 3.3. Из рисунков видно, что спектры люминесценции для соответствующих исследованных образцов монокристаллов и керамики имеют одинаковую форму контура.

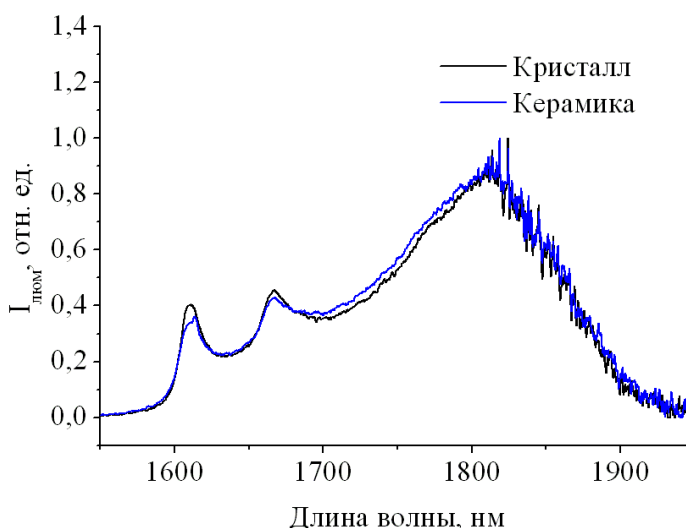


Рисунок 3.3 – Спектры люминесценции монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%), $T=300$ К, переход $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+}

Одной из важнейших характеристик лазерной среды является сечение усиления лазерного перехода. Спектральная зависимость сечения усиления для лазерного перехода РЗ-ионов позволяет оценить область возможной перестройки лазерно генерации, а также провести сравнение данной области

для исследуемой активной среды с аналогичной областью для других лазерных сред.

Для определения спектральной зависимости сечения усиления перехода ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} от длины волны $\sigma_g(\lambda)$ в монокристалле $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=3.6$ мол.%) и керамике $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=4.2$ мол.%) по формуле Фухтбауэра-Ладенбурга (2.14) определялась зависимость сечения люминесценции от длины волны $\sigma_{em}(\lambda)$ для лазерного перехода ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} показателя преломления монокристалла и керамики $CaF_2:Tm^{3+}$, входящие в формулу Фухтбауэра-Ладенбурга (2.14), определялись экспериментально и представлены в параграфе 2.5 главы 2 (стр. 79).

Полагая, что вероятность безызлучательного процесса с уровня 3F_4 мала, в выражении (2.14) подставлялось $\tau_{rad} = \frac{1}{A} = 14,2 \text{ мс}$, где A - вероятность излучательного перехода с уровня 3F_4 ионов Tm^{3+} , которая определялась по формуле [97]:

$$A = \frac{8 \pi n_{\lambda}^2 c}{n_0 \lambda^4} \frac{2 J^1 + 1}{2 J + 1} \int k(\lambda) d\lambda \quad (3.1),$$

где n_0 – концентрация ионов Tm^{3+} , n – показатель преломления, c – скорость света, $k(\lambda)$ -коэффициент поглощения, J^1 , J полные угловые моменты 4f-электронов в основном и возбужденном состояниях между которыми осуществлялся переход.

Спектральные зависимости сечения поглощения $\sigma_{abs}(\lambda)$ и сечения люминесценции $\sigma_{em}(\lambda)$ для перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ ионов Tm^{3+} при $T=300K$ представлены на рисунке 3.4.

Используя зависимости сечения поглощения и люминесценции от длины волны для перехода ${}^3H_6 \leftrightarrow {}^3F_4$ ионов Tm^{3+} , по формуле (2.15) были определены спектральные зависимости сечения усиления σ_{gain} для монокристалла $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=3.6$ мол.%) и керамики $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=4.2$ мол.%). Зависимости $\sigma_g(\lambda)$ для значений параметра относительной инверсной населенности P , равного 0.06; 0.07; 0.08; 0.09; 0.10, 0.15 приведены на

рисунке 3.5. Значения P выбирались исходя из реальных условий генерационного эксперимента, при которых число ионов на верхнем уровне 3F_4 число ионов на нижнем уровне 3H_6 ионов Tm^{3+} , соответственно. Из графиков следует, что для монокристалла $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=3.6$ мол.%) и керамики $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=4.2$ мол.%) для $P=0.15$ область положительного усиления соответствует области длин волн 1820-2100 нм.

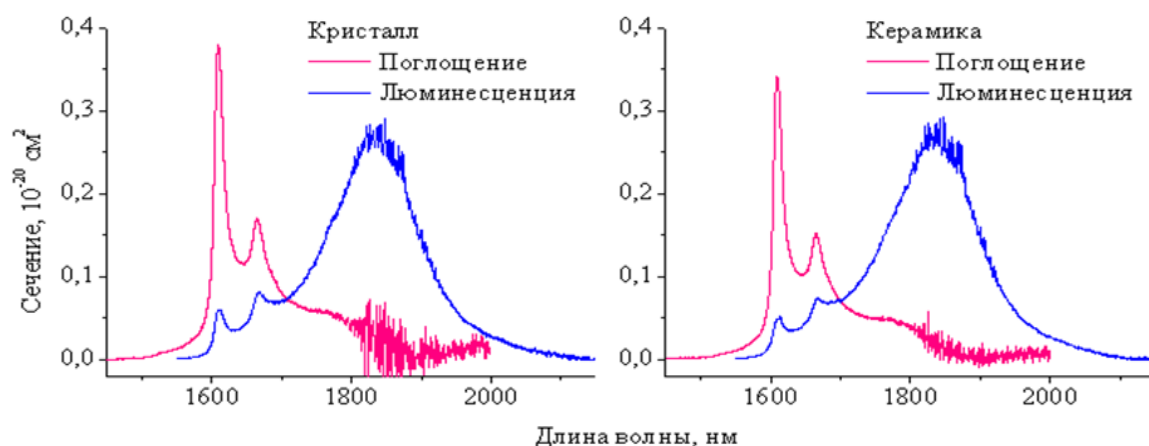


Рисунок 3.4 - Спектры поглощения и люминесценции в единицах сечения монокристалла $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=3.6$ мол.%) и керамики $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=4.2$ мол.%) для перехода $^3H_6 \leftrightarrow ^3F_4$ ионов Tm^{3+} , $T=300$ К

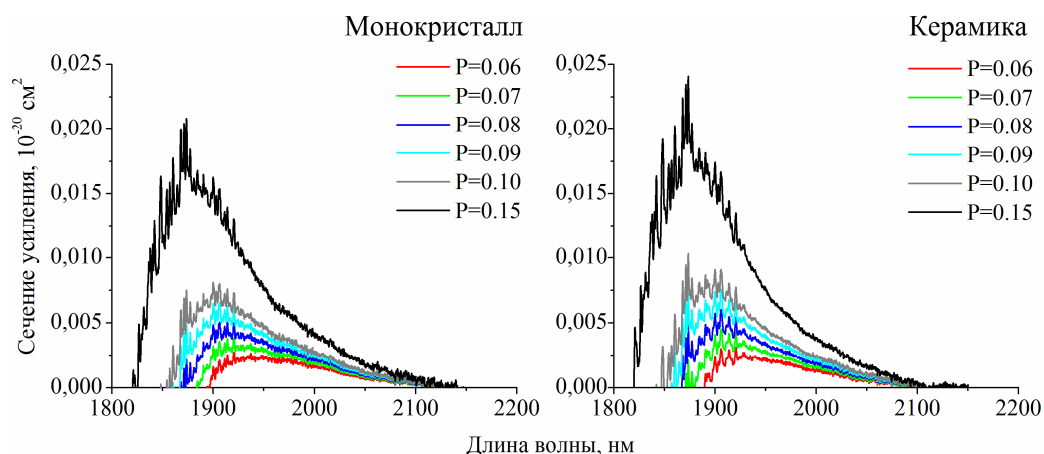


Рисунок 3.5 - Спектральные зависимости сечения усиления $\sigma_y(\lambda)$ для перехода $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ионов Tm^{3+} в монокристалле $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=3.6$ мол.%) и керамике $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=4.2$ мол.%)

В настоящем параграфе был проведен сравнительный анализ сечения усиления для перехода ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} в монокристалле и керамике $CaF_2:Tm$ с сечением усиления для кристалла $YLiF_4:Tm$. Авторами работы [98], используя сечения поглощения и люминесценции перехода ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} в кристалле $YLiF_4:Tm$ (3.5%) полученные в работе [99], была определена спектральная зависимость сечения усиления для кристалла $YLiF_4:Tm$ (3.5%). На рисунке 3.6 приведены спектральные зависимости коэффициента усиления кристалла $YLiF_4:Tm$ (3.5%) для $P=0.15$ и $P=0.25$. Необходимо отметить, что область усиления в монокристалле $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=3.6$ мол.%) и керамике $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=4.2$ мол.%) при $P=0.15$ превышает аналогичную область усиления для кристалла $YLiF_4:Tm$ (3.5%) на 155 нм.

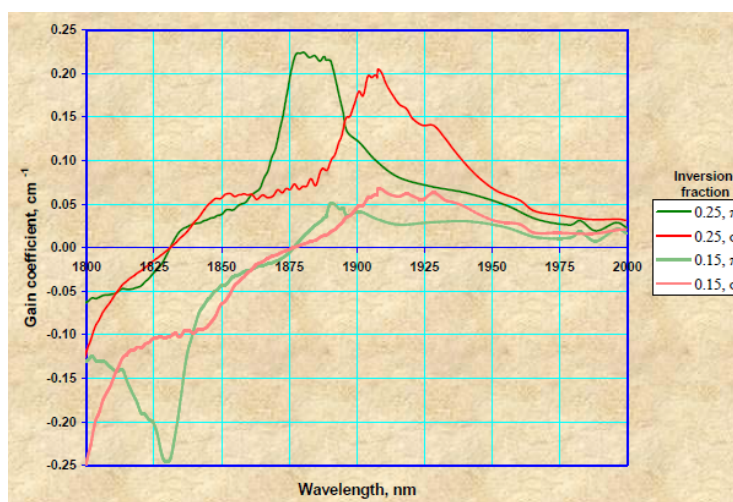


Рисунок 3.6 - Спектральная зависимость коэффициента усиления для перехода ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} в кристалле $YLiF_4:Tm$ (3.5%) [98]

Максимальное значение сечения усиления при $P=0.15$ для монокристалла и керамики $CaF_2:Tm$ приходится на длину волны 1873 нм и равно $0.017 \times 10^{-20} \text{ см}^2$. Для монокристалла $YLiF_4:Tm$ (3.5%) максимальное значение сечения усиления при $P=0.15$ для σ -поляризации соответствует длине волны 1907 нм и равно $0.014 \times 10^{-20} \text{ см}^2$.

3.3 Кинетики затухания люминесценции с уровней $^3\text{H}_4$, $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} в монокристаллах и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$

В параграфе 1.5 главы 1 отмечалось, что значительную роль в заселении верхнего лазерного уровня $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} при получении двухмикронной лазерной генерации играет процесс кросс-релаксации ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$) ионов Tm^{3+} .

На рисунке 3.7 показана схема процесса кросс-релаксации, играющего важную роль при получении двухмикронной генерации на материалах, активированных ионами Tm^{3+} , при накачке на уровень $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} . Из рисунка 3.7 видно, что в процессе создания инверсной населённости верхнего лазерного уровня $^3\text{F}_4$ важную роль играют процессы кросс-релаксации ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$). Разработка мощных полупроводниковых источников накачки генерирующих излучение в области 800 нм позволила существенно увеличить эффективность двухмикронных твердотельных лазеров на основе материалов, активированных ионами Tm^{3+} , при возбуждении на уровень $^3\text{H}_4$. В связи с этим, изучение особенностей релаксации уровня $^3\text{H}_4$ при резонансном возбуждении на данный уровень ионов Tm^{3+} в лазерных материалах легированных ионами Tm^{3+} , имеет важное значение.

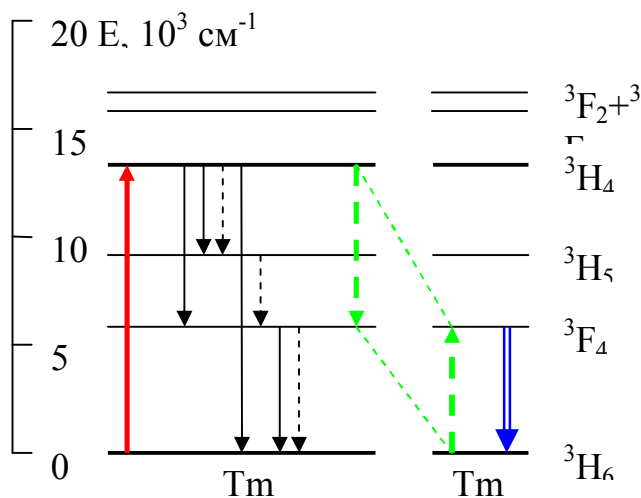


Рисунок 3.7 - Физические процессы, обеспечивающие заселение и разгрузку энергетических уровней ионов Tm^{3+}

Ниже представлены результаты исследования кинетик затухания люминесценции с уровней $^3\text{H}_4$ и $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} при возбуждении на уровень $^3\text{H}_4$ в монокристаллах $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%) и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%).

На рисунке 3.8 показаны кинетики затухания люминесценции с уровня $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} для монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%).

Из рисунка 3.8 следует, что кинетики затухания с уровня $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} имеют аналогичный вид для монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$. Кроме того, характер кривых затухания уровня $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} в исследованном нами временном интервале не зависит от концентрации ионов Tm^{3+} .

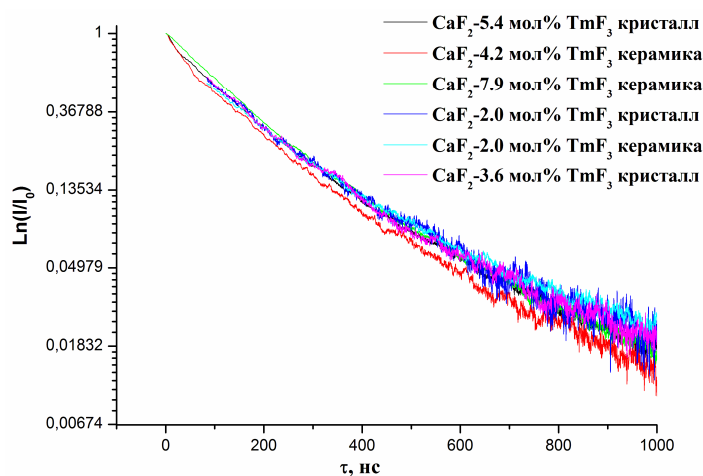


Рисунок 3.8 - Кинетика затухания люминесценции с уровня $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} для монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=7.9$ мол.%) при $T=300$ К

На наш взгляд, полученные в ходе исследования результаты, можно объяснить тем, что основной вклад в процесс тушения ионов Tm^{3+} посредством процесса кросс-релаксации ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$) ионов Tm^{3+}

вносит взаимодействие ионов Tm^{3+} , расположенных в кластерах из этих ионов, характерных для систем $\text{CaF}_2:\text{RE}$.

На рисунке 3.9 показаны кинетики затухания люминесценции с уровня $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} для керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) и монокристалла состава $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%). Времена жизни уровня $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} для монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%) составили 21 и 23 мс, соответственно. В работе [19] измеренные значения времени жизни уровня $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=0.115$ ат.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=1.34$ ат.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.49$ ат.%) составили 18.5, 18.3 и 17.4 мс, соответственно. Значения времени жизни уровня $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} , измеренные в настоящей работе, несколько завышены по сравнению с литературными данными [19] и аналогичным значением времени жизни уровня $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} , полученным нами спектроскопическими методами (14.2 мс). Завышенные значения времени жизни, могут быть объяснены эффектом реабсорбции при регистрации кинетики затухания люминесценции, так как данный эксперимент проводился на объемных образцах монокристаллов и керамики.

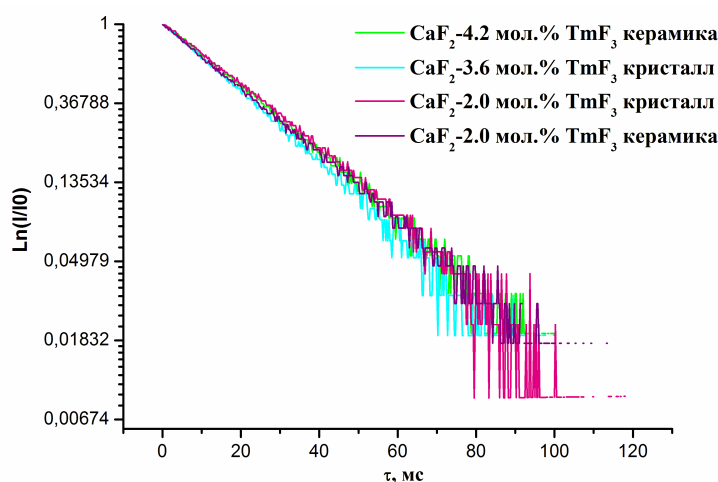


Рисунок 3.9 - Кинетика затухания люминесценции с уровня $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} для монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=3.6$ мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) при $T=300$ К

Таким образом, исследование кинетик затухания люминесценции с уровня $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} в монокристаллах $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%, 3.6 мол.%, 5.4 мол.%) и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%, 4.2 мол.%, 7.9 мол.%) выявило, что доминирующий вклад в процесс кросс-релаксации ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$) ионов Tm^{3+} вносит взаимодействие ионов, входящих в структурные комплексы из этих ионов, образование которых характерно для систем $\text{CaF}_2:\text{RE}$.

3.4 Генерационные характеристики монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$

В настоящем параграфе приводятся результаты генерационного эксперимента по получению двухмикронной лазерной генерации на переходе $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} на монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%). В условиях полупроводниковой накачки была получена непрерывная генерация на переходе $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} для монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%). Оптическая схема твердотельного лазера на монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%) приведена на рисунке 2.21 в параграфе 2.9 главы 2 (стр. 84).

На рисунке 3.10 приведена зависимость выходной мощности генерации лазера на монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%) от поглощенной мощности накачки. В условиях данного генерационного эксперимента дифференциальный КПД генерации составил 20 %. Пороговая мощность накачки составила 1.7 Вт.

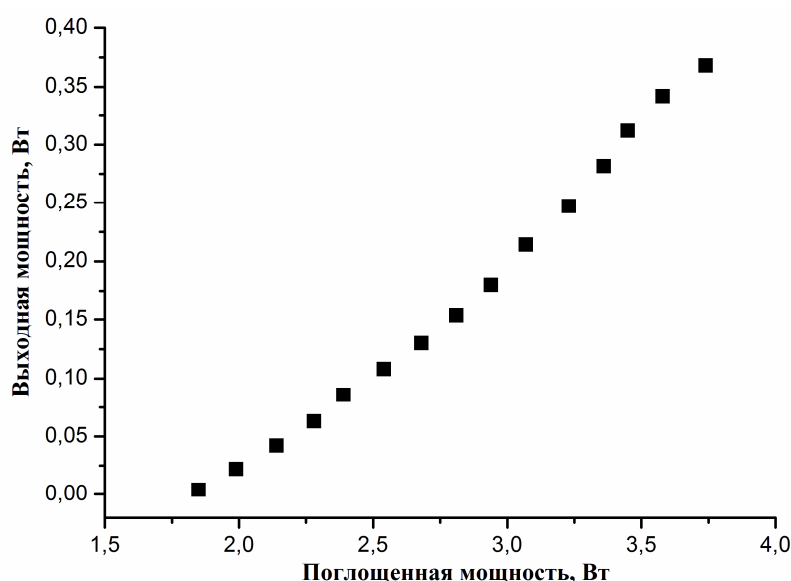


Рисунок 3.10 - Зависимость выходной мощности генерации от средней поглощенной мощности диодной накачки для монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%)

Длина волны генерации для лазера с полупроводниковой диодной накачкой, генерирующего излучение на переходе $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} в

монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%), составила 1890 нм. Спектры лазерной генерации на переходе ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} для монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%) при различной поглощенной мощности накачки приведены на рисунке 3.11.

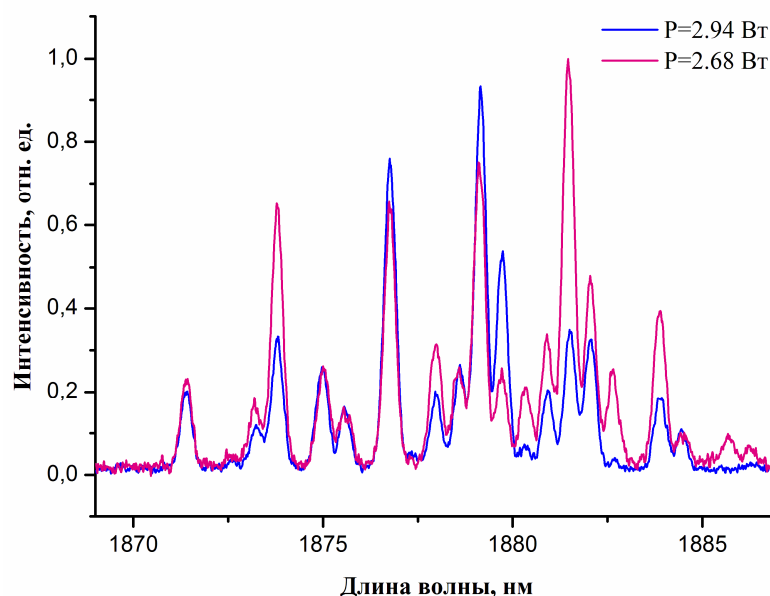


Рисунок 3.11 – Спектр генерации лазера на монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%) для поглощенной мощности 2.94 Вт и 2.68 Вт

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность получения двухмикронной лазерной генерации на переходе ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} на монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%), в условиях полупроводниковой накачки уровня ${}^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} .

Анализируя полученные результаты генерационного эксперимента на монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=5.4$ мол.%) можно сделать вывод о том, что при оптимизации длины волны накачки, коэффициентов пропускания зеркал резонатора, концентрации ионов Tm^{3+} , а также при улучшении качества активных элементов, возможно разработать двухмикронный твердотельный лазер на монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ с улучшенными выходными энергетическими характеристиками.

3.5 Генерационные характеристики керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$

В настоящем параграфе представлены результаты проведения генерационного эксперимента на керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%). В настоящей работе в условиях полупроводниковой накачки была получена генерация на переходе ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} на керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) в импульсном режиме. Оптическая схема твердотельного лазера на керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) приведена на рисунке 2.22 в параграфе 2.10 главы 2 (стр. 86).

Импульсы возбуждения и генерации для керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) представлен на рисунке 3.12. Длительности импульса накачки и генерации составили 22.5 и 14 мс, соответственно. Частота повторения импульса накачки равнялась ~ 2 Гц.

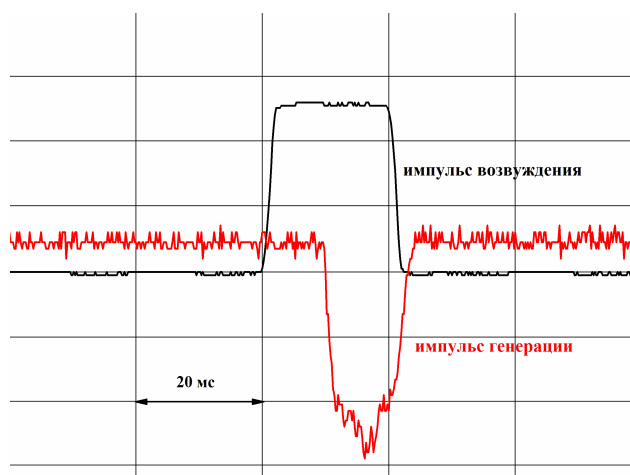


Рисунок 3.12 - Импульсы возбуждения и генерации для керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4$ мол.%).

На рисунке 3.13 приведена зависимость средней выходной мощности генерации лазера на керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) от средней поглощенной мощности накачки. В условиях данного генерационного эксперимента дифференциальный КПД генерации составил 5.5 %.

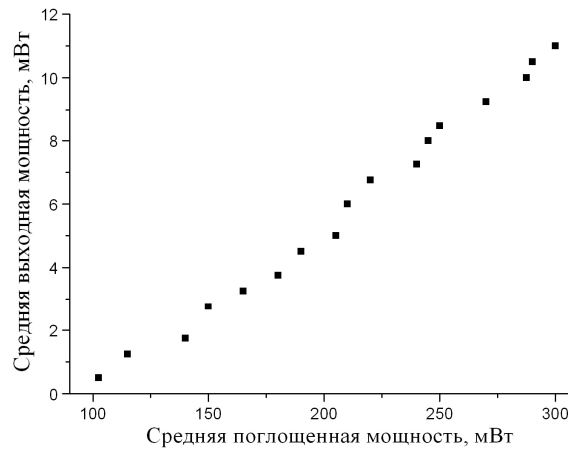


Рисунок 3.13 – Зависимость средней выходной мощности генерации от средней поглощенной мощности диодной накачки для керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%)

Длина волны генерации для лазера с полупроводниковой диодной накачкой, генерирующего излучение на переходе $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} на керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%), составила 1898 нм. Спектр лазерной генерации на переходе $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} для керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%) приведен на рисунке 3.14.

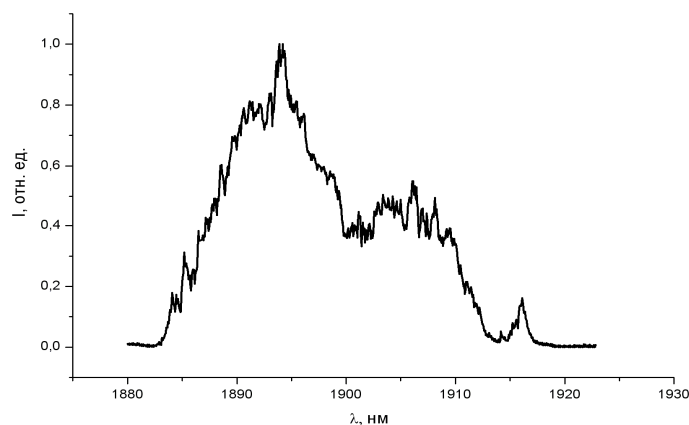


Рисунок 3.14 – Спектр генерации лазера на керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=4.2$ мол.%)

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность получения двухмикронной лазерной генерации на переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} на керамике $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=4.2$ мол.%), в условиях полупроводниковой накачки уровня 3H_4 ионов Tm^{3+} .

Невысокие выходные энергетические характеристики лазерной генерации на керамике $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=4.2$ мол.%), по сравнению с монокристаллом $CaF_2:Tm$ ($C_{Tm}=5.4$ мол.%), связаны с плохим качеством активных элементов изготовленных из данного материала. В настоящее время очевиден прогресс в получении фторидной керамики как методом глубокой пластической деформации, так и методами классической керамической технологии, что позволит получать образцы данной керамики высокого оптического качества.

Анализируя полученные результаты генерационного эксперимента, можно сделать вывод о том, что при улучшении качества активных элементов, коэффициентов пропускания зеркал резонатора, концентрации ионов Tm^{3+} , а также, оптимизации длины волны накачки, можно получить генерацию с улучшенными выходными характеристиками на основе исследованных материалов.

ГЛАВА 4. АНТИСТОКСОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ Ho^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛАХ И КЕРАМИКЕ $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ДВУХМИКРОННЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА УРОВЕНЬ $^5\text{I}_7$ ИОНОВ Ho^{3+}

4.1 Антистоксовая люминесценция ионов Ho^{3+} в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ при возбуждении двухмикронным лазерным излучением на уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+}

В настоящее время значительный интерес для исследователей представляет разработка твердотельных лазеров излучающих в двухмикронном диапазоне спектра. Как отмечалось во введении диссертационной работы, задача по созданию визуализатора двухмикронного лазерного излучения является весьма актуальной. Из доступных нам источников информации [28-32], рабочий спектральный диапазон современных коммерческих визуализаторов ограничен длиной волны 1700 нм (таблица 4.1).

Таблица 4.1 Коммерческие модели визуализаторов

Компания	Модель визуализатора	Диапазон поглощения, нм
Thorlabs Inc [28]	VRC2	800-1700
ООО "Полироник" [29]	FID-C, FID-CD	760-1600
НТЦ Кобра-Оптикс ООО [30]	IRV-R	1470-1600
ROITHNER LASERTECHNIK GmbH [31]	ISC-4-ALL	800-1700
Newport [32]	F-IRC2-F	700-1700

Работа ИК-визуализаторов основана на явлении антистоксовой люминесценции.

Начиная с 60-х годов прошлого века активно изучается антистоксовая люминесценция в кристаллах $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ при возбуждении на уровни $^5\text{I}_6$, $^5\text{I}_5$, $^5\text{I}_4$, $^5\text{F}_5$, $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$ ионов Ho^{3+} . Анализ оригинальных научных работ и обзоров, посвященных изучению антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} в

кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, представлен в параграфе 1.4 главе 1 настоящей диссертационной работы.

В настоящем параграфе представлены результаты исследования механизмов антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} в монокристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 3 мол.%) при возбуждении на уровень $^5\text{I}_7$ этих ионов двухмикронным лазерным излучением.

В качестве источника возбуждения антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} на уровень $^5\text{I}_7$ в монокристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 3 мол.%) использовалось излучение твердотельного лазера на кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$ с длиной волны излучения 1912 нм. Спектр поглощения ионов Ho^{3+} для кристалла и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%) показаны на рисунке 4.1. Из рисунка 4.1 видно, что форма спектра поглощения является одинаковой для монокристалла и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%). Также на рисунке 4.1 стрелкой указана длина волны возбуждения на уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} в монокристалле и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$.

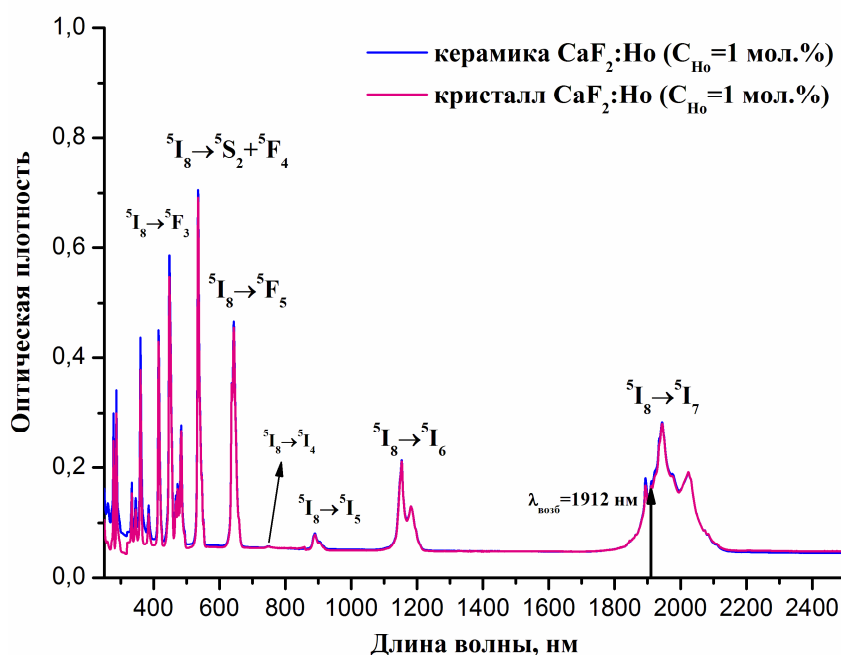


Рисунок 4.1 - Спектры поглощения ионов Ho^{3+} в монокристалле и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%) при $T=300$ К

На рисунке 4.2 представлены спектры антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} , обусловленные переходами $^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{G}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_7$, $^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_6$, $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_6$, $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_6$, $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$ для монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%) при возбуждении двухмикронным лазерным излучением ($\lambda_{\text{возб}}=1912$ нм) уровня $^5\text{I}_7$ этих ионов. Также, на рисунке 4.2. показаны синим цветом спектры антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} , обусловленные переходами $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ для керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%). Из рисунков видно, что спектры люминесценции для монокристалла и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%) имеют одинаковую форму контура.

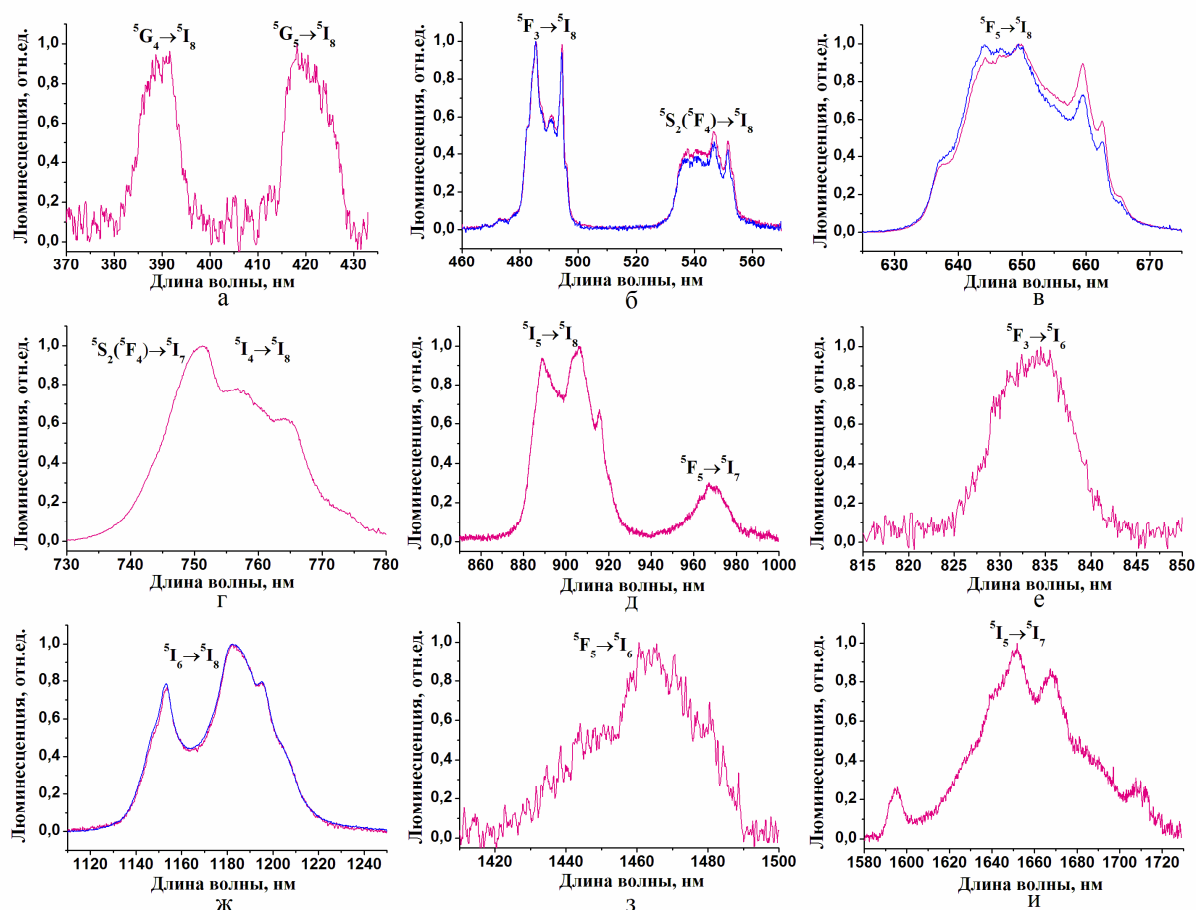


Рисунок 4.2 - Спектры антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} для монокристалла и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%) при $T=300$ К.

Возникновение интенсивной антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} в области 620-680 нм для монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ позволило нам предложить использование данного явления для визуализации двухмикронного лазерного излучения в излучение видимого диапазона спектра.

Визуализацию двухмикронного излучения можно осуществить, используя как образцы монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, так и изготовив транспарант, с нанесенным на него с помощью связующего размолотый монокристалл или керамику $\text{CaF}_2:\text{Ho}$. Предложенный нами транспарант (рисунок 4.3) состоит из алюминиевой подложки, на которую с помощью связующего нанесен порошок из размолотого монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Ho}$. Во время облучения транспаранта излучением лазера на кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$ ($\lambda_{\text{возб}}=1912$ нм) наблюдается пятно красного цвета. Данный визуализатор может преобразовывать излучение в широком диапазоне плотности мощности ИК-излучения от 0.4 Вт/см^2 до 340 кВт/см^2 .

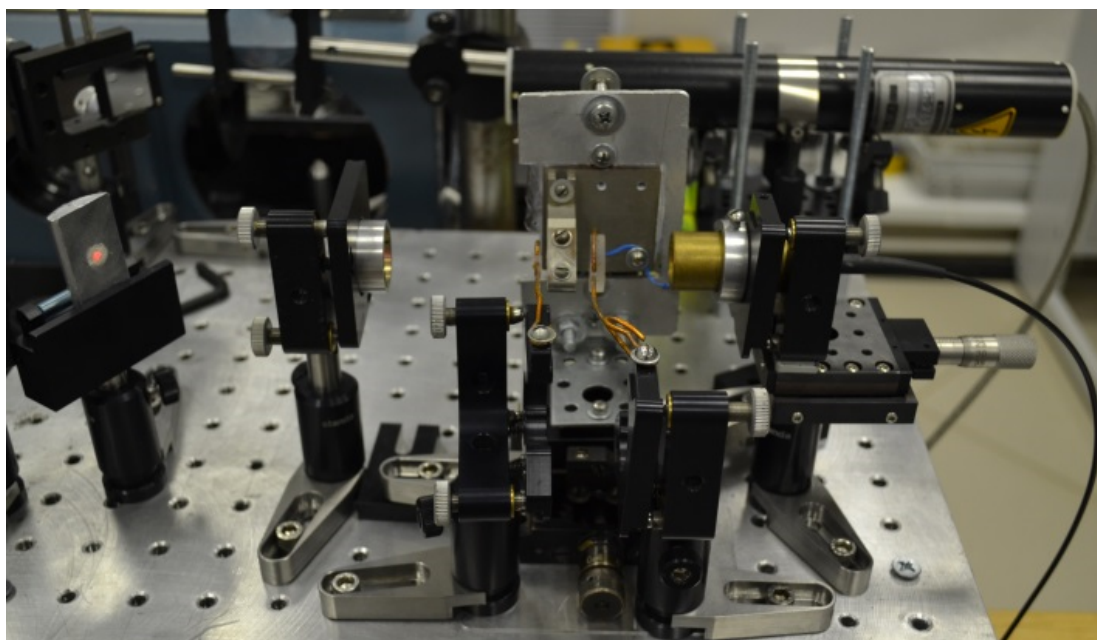


Рисунок 4.3 - Визуализация двухмикронного лазерного излучения с помощью транспаранта на основе размолотого монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Ho}$

Визуализатор двухмикронного лазерного излучения с использованием объемных образцов монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ показан на рисунке 4.4.

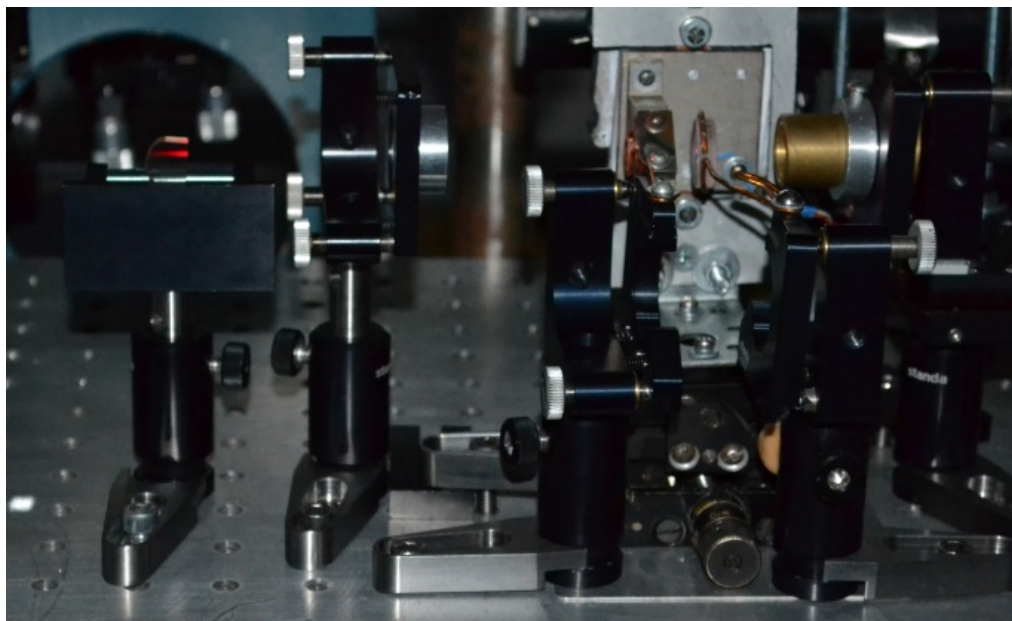


Рисунок 4.4 - Визуализатор двухмикронного лазерного излучения с использованием объемного образца монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Ho}$

4.2 Исследование механизмов, обеспечивающих возникновение антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ при возбуждении двухмикронным лазерным излучением на уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+}

В работе были проведены исследования по выявлению механизмов, ответственных за возникновение антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, при возбуждении двухмикронным лазерным излучением на уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} .

Анализ схемы энергетических уровней ионов Ho^{3+} , а также литературных данных, в которых рассматриваются механизмы антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} при возбуждении на уровни $^5\text{I}_6$, $^5\text{I}_5$, $^5\text{I}_4$, $^5\text{F}_5$, $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$ ионов Ho^{3+} показали, что в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ могут быть два основных механизма, приводящих к возникновению антистоксовой люминесценции: поглощение с возбужденного состояния (ESA) и процессы межионного взаимодействия показанные на рисунке 4.5. В свою очередь, процессы межионного взаимодействия включают в себя кооперативные процессы и процессы последовательной передачи энергии (ETU), которые изображены на рисунке 4.5 зелеными и синими стрелками, соответственно.

Одной из методик определения механизмов ответственных за возникновение антистоксовой люминесценции РЗ-ионов в кристаллах, активированных с РЗ-ионами, является регистрация кинетик затухания люминесценции РЗ-ионов с верхних энергетических уровней при возбуждении импульсом, значительной длительностью на нижний энергетический уровень РЗ-ионов [65]. Данную методику мы применили для исследования монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$. С этой целью формировался импульс двухмикронного лазерного излучения с длительностью 200 мс (рисунок 4.6).

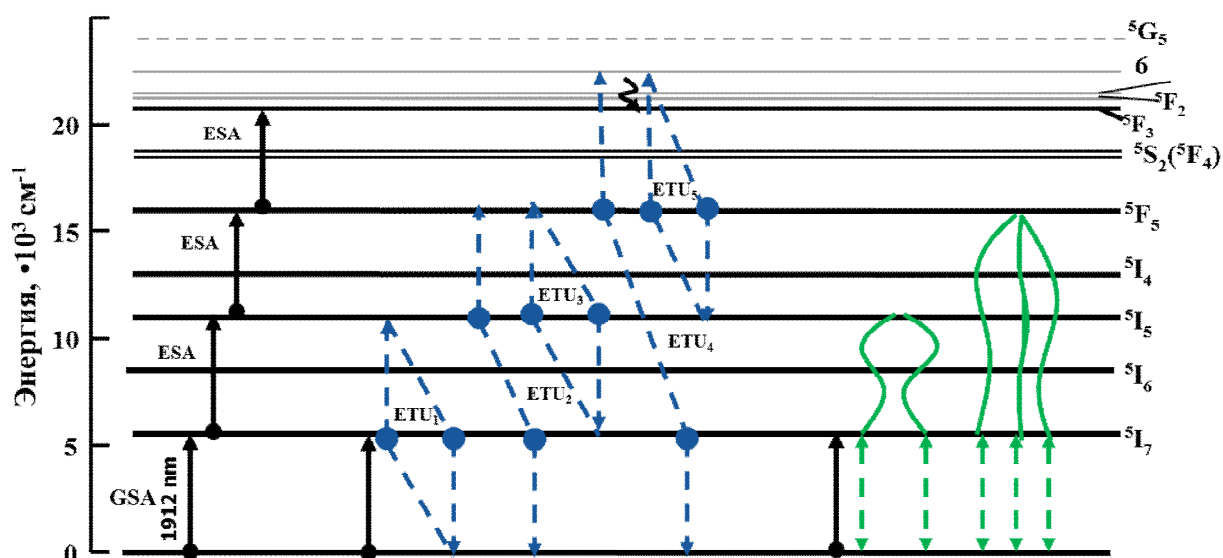


Рисунок 4.5 – Механизмы ответственные за возникновения антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$

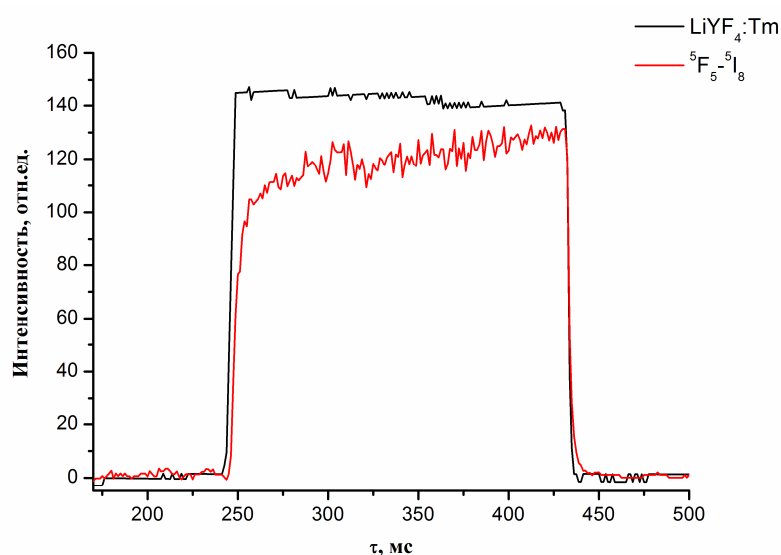


Рисунок 4.6 - Импульс возбуждения и люминесценции

Так как материал $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ при облучении двухмикронным лазерным излучением обладает ярким красным свечением, то в первую очередь интересно было изучить механизмы, ответственные за заселение уровня $^5\text{F}_5$ ионов Ho^{3+} . Нами был сформирован импульс длительностью 200 мс, который возбуждал уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} . Результаты исследования кинетики затухания люминесценции ионов Ho^{3+} с уровня $^5\text{F}_5$ представлены на рисунке

4.7. Далее представлен анализ экспериментальных данных. Если бы в заселении уровня 5F_5 ионов Ho^{3+} преобладали процессы поглощения с возбужденного состояния, то в момент времени, когда заканчивается импульс возбуждения, люминесценция с уровня 5F_5 должна затухать со временем жизни ионов Ho^{3+} на данном уровне. Если же в заселении уровня 5F_5 в основном участвуют процессы межионного взаимодействия, то в момент прекращения импульса возбуждения мы будем наблюдать «затягивание» люминесценции, на порядок превышающее время жизни ионов Ho^{3+} на данном уровне. Время жизни ионов Ho^{3+} на энергетическом уровне 5F_5 в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, измеренное авторами [24], составило в зависимости от типа симметрии оптического центра 72.3 μs , 114 μs , 101.3 μs и 125 μs . Из рисунка 4.7 следует, что «затяжка» люминесценции составляет около 6 мс, что свидетельствует о доминировании механизмов межионного взаимодействия в заселении уровня 5F_5 ионов Ho^{3+} в кристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ при возбуждении двухмикронным лазерным излучением на уровень 5I_7 этих ионов.

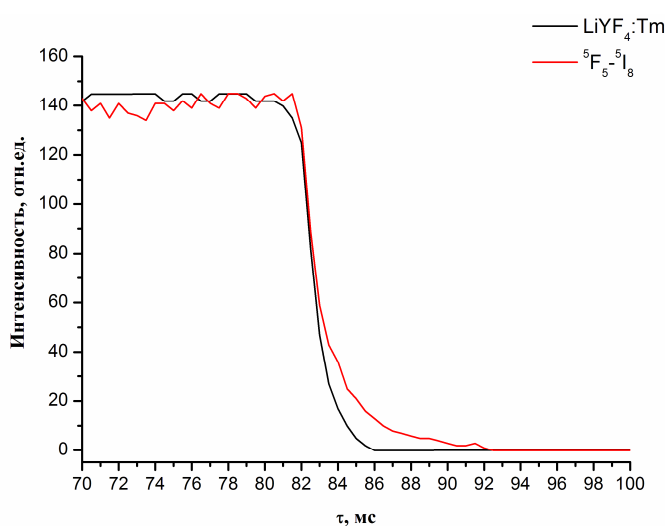


Рисунок 4.7 - Кинетика затухания люминесценции ионов Ho^{3+} с уровня 5F_5 в монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Ho}$

Также с целью выявления механизмов, ответственных за возникновение антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} в кристалле и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ при возбуждении двухмикронным лазерным излучением

на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+} , нами были зарегистрированы кинетики затухания люминесценции ионов Ho^{3+} с уровнями 5F_3 , $^5S_2(^5F_4)$, 5F_5 , 5I_4 при возбуждении коротким импульсом. Для создания коротких импульсов использовался двухмикронный твердотельный лазер на основе кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$, работающий в режиме модулированной добротности. Длительность импульса возбуждения составила 130 нс (рисунок 4.8).

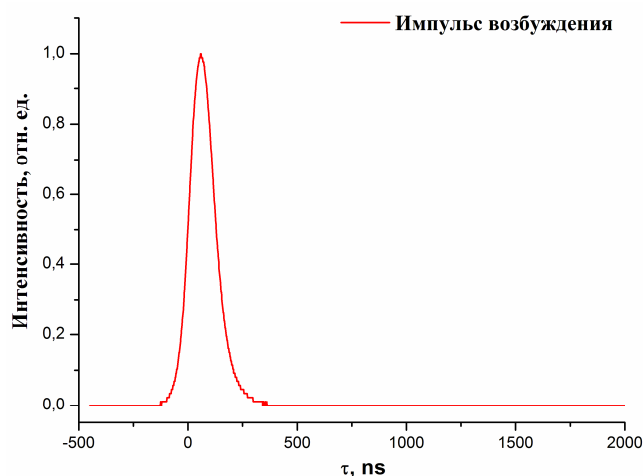


Рисунок 4.8 - Импульс возбуждения

При таком способе возбуждения были зарегистрированы кинетики затухания люминесценции ионов Ho^{3+} с уровнями 5F_3 , $^5S_2(^5F_4)$, 5F_5 , 5I_4 в монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1. мол.%, 3 мол.%). Кинетики затухания люминесценции ионов Ho^{3+} с уровнями 5F_3 , $^5S_2(^5F_4)$, 5F_5 , 5I_4 при возбуждении на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+} в монокристалле и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ одинакового химического состава имеют аналогичный вид. В связи с этим, на рисунках 4.9-4.11 приведены кинетики затухания люминесценции ионов Ho^{3+} для монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=3$ мол.%). Из анализа кинетик затухания люминесценции ионов Ho^{3+} показанных на рисунке 4.9, следует, что сдвиг по времени максимума люминесценции с уровнями 5F_3 , 5F_5 ионов Ho^{3+} относительно импульса возбуждения на порядок превосходит длительность

импульса возбуждения. Данный результат явно свидетельствует о том, что доминирующим механизмом в заселении уровней 5F_3 , 5F_5 является межионное взаимодействие ионов Ho^{3+} . В работе [100] показано, что кооперативные процессы редко наблюдаются в чистом виде и, как правило, участвуют в заселении верхних энергетических уровней наряду с процессами последовательной передачи энергии. Так как вероятность взаимодействия двух частиц будет выше, чем вероятность взаимодействия трех и более частиц, то в заселении уровней 5F_3 , 5F_5 ионов Ho^{3+} , на наш взгляд будут преобладать процессы последовательной передачи энергии, которые указаны на рисунке 4.10 пунктирными стрелками синего цвета. В тоже время нельзя исключать, что и кооперативные процессы, показанные на рисунке 4.10 пунктирными стрелками зеленого цвета, могут вносить вклад в заселение уровней 5F_3 , 5F_5 ионов Ho^{3+} .

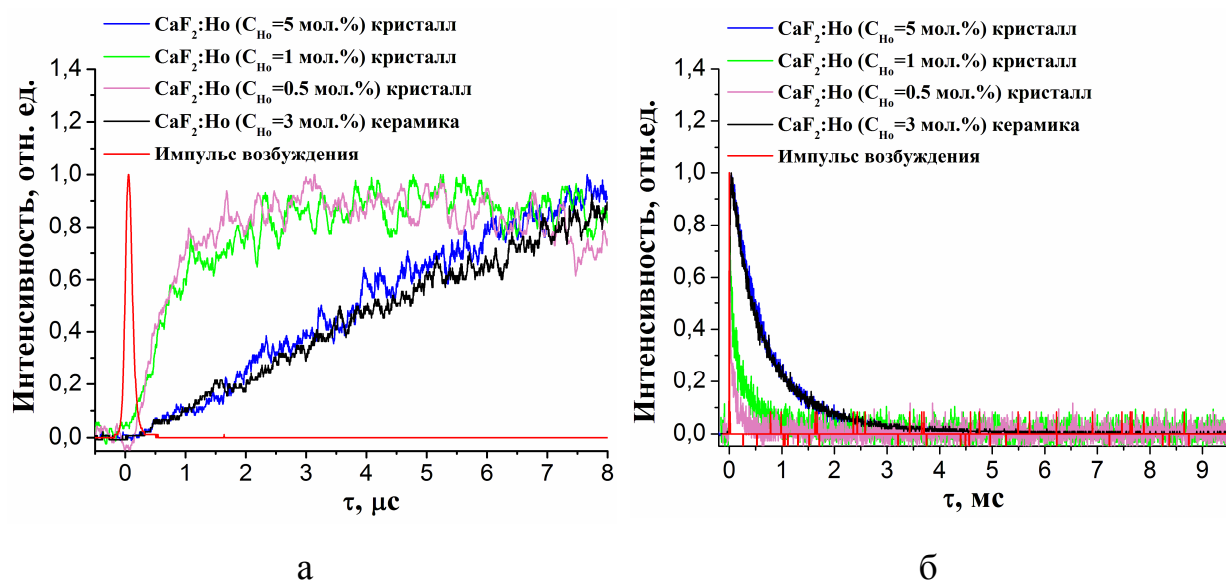


Рисунок 4.9 - Кинетика затухания люминесценции ионов Ho^{3+} с уровней 5F_3 (а, б) в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ при возбуждении на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+}

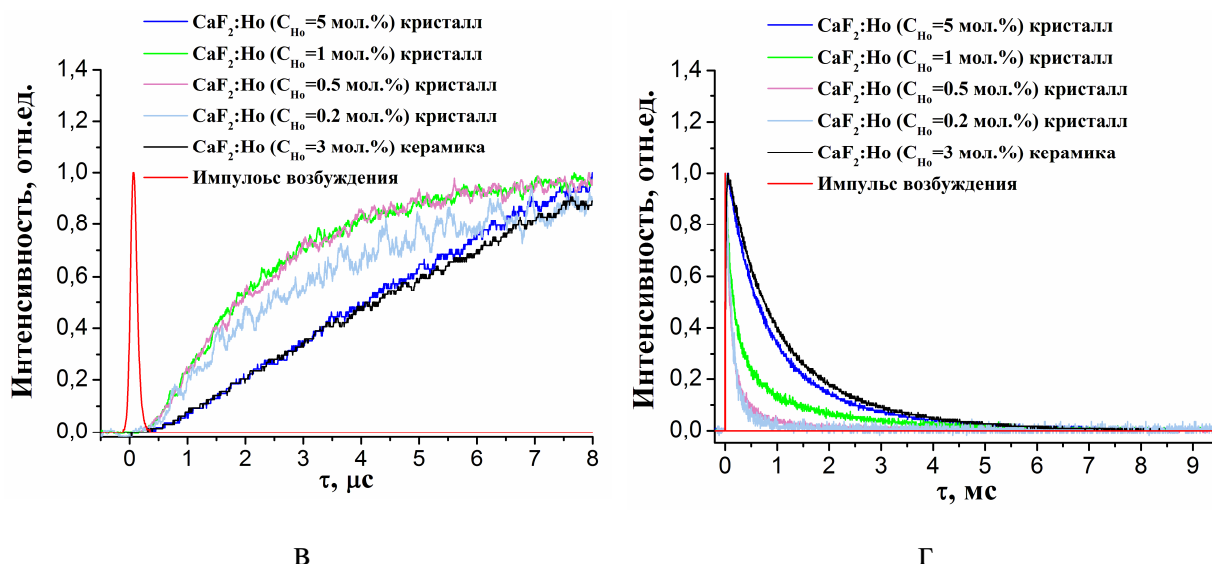


Рисунок 4.9 - Кинетика затухания люминесценции ионов Ho^{3+} с уровней 5F_5 (в, г) в монокристаллах и керамике $CaF_2:Ho$ при возбуждении на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+}

Анализируя кинетики затухания люминесценции с уровней 5F_3 (рисунок 4.9 б), 5F_5 (рисунок 4.9 г) ионов Ho^{3+} для концентрационной серии монокристаллов и керамики $CaF_2:Ho$ можно сделать вывод, что длительность затухания люминесценции зависит от концентрации ионов Ho^{3+} . С увеличением концентрации ионов Ho^{3+} в исследованных образцах, увеличивается время затухания люминесценции с уровней 5F_3 и 5F_5 этих ионов. Из анализа литературных данных приведенных в параграфе 1.1.2 главы 1 следует, что в кристаллах $CaF_2:RE$ ярко выражена тенденция к ассоциации РЗ-ионов в кластеры. В работе [51] было показано, что при увеличении концентрации твердых растворов концентрация кластеров резко возрастает, и, начиная с 6-8 мол.% наступает явление перколяции – они приходят в неизбежное пространственное соприкосновение друг с другом, формируя так называемые суперкластеры, в которых сосредотачивается редкоземельные элементы. Такие суперкластеры могут достигать микронных размеров. Таким образом, при образовании РЗ-ионами кластеров в кристаллах $CaF_2:Ho$ происходит уменьшение расстояние между ионами Ho^{3+} . Уменьшение расстояния между ионами Ho^{3+} в свою очередь обеспечивает

увеличение эффективности межйонного взаимодействия ионов Ho^{3+} и как следствие этого может приводить к увеличению длительности затухания люминесценции с уровней $^5\text{F}_3$ и $^5\text{F}_5$.

Из анализа кинетик затухания люминесценции ионов Ho^{3+} , приведенных на рисунке 4.11, следует, что сдвиг по времени максимума люминесценции с уровней $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$, $^5\text{I}_4$ относительно импульса возбуждения, сравним с длительностью самого импульса возбуждения. Результаты данного эксперимента свидетельствует о доминировании процессов поглощения с возбужденного состояния в заселении уровней $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$, $^5\text{I}_4$ ионов Ho^{3+} при возбуждении двухмикронным излучением на уровень $^5\text{I}_7$ этих ионов. Эти процессы указаны на рисунке 4.12 сплошными черными стрелками.

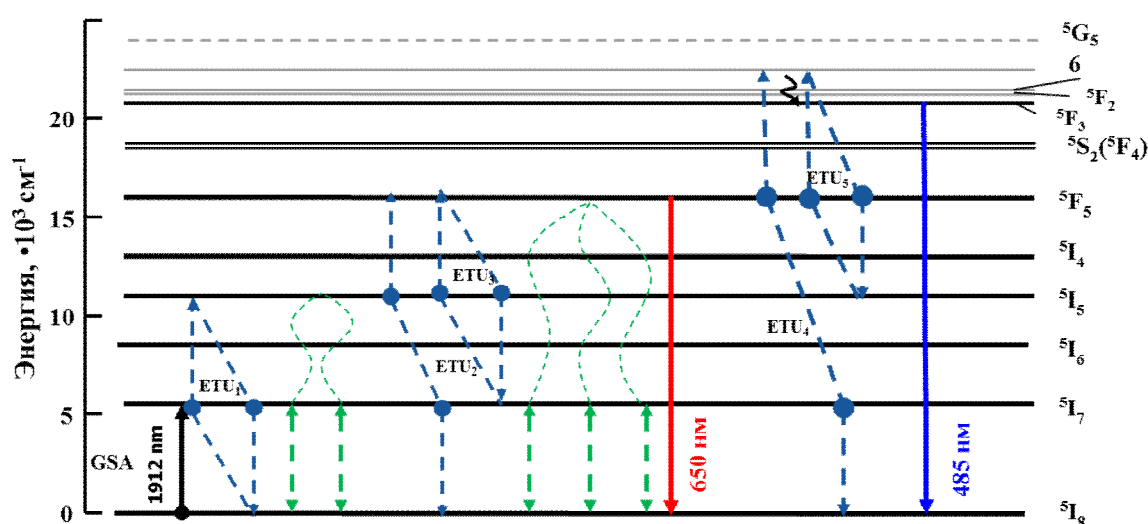


Рисунок 4.10 – Процессы обеспечивающие заселение уровней $^5\text{F}_3$ и $^5\text{F}_5$ ионов Ho^{3+} в монокристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 3 мол.%)

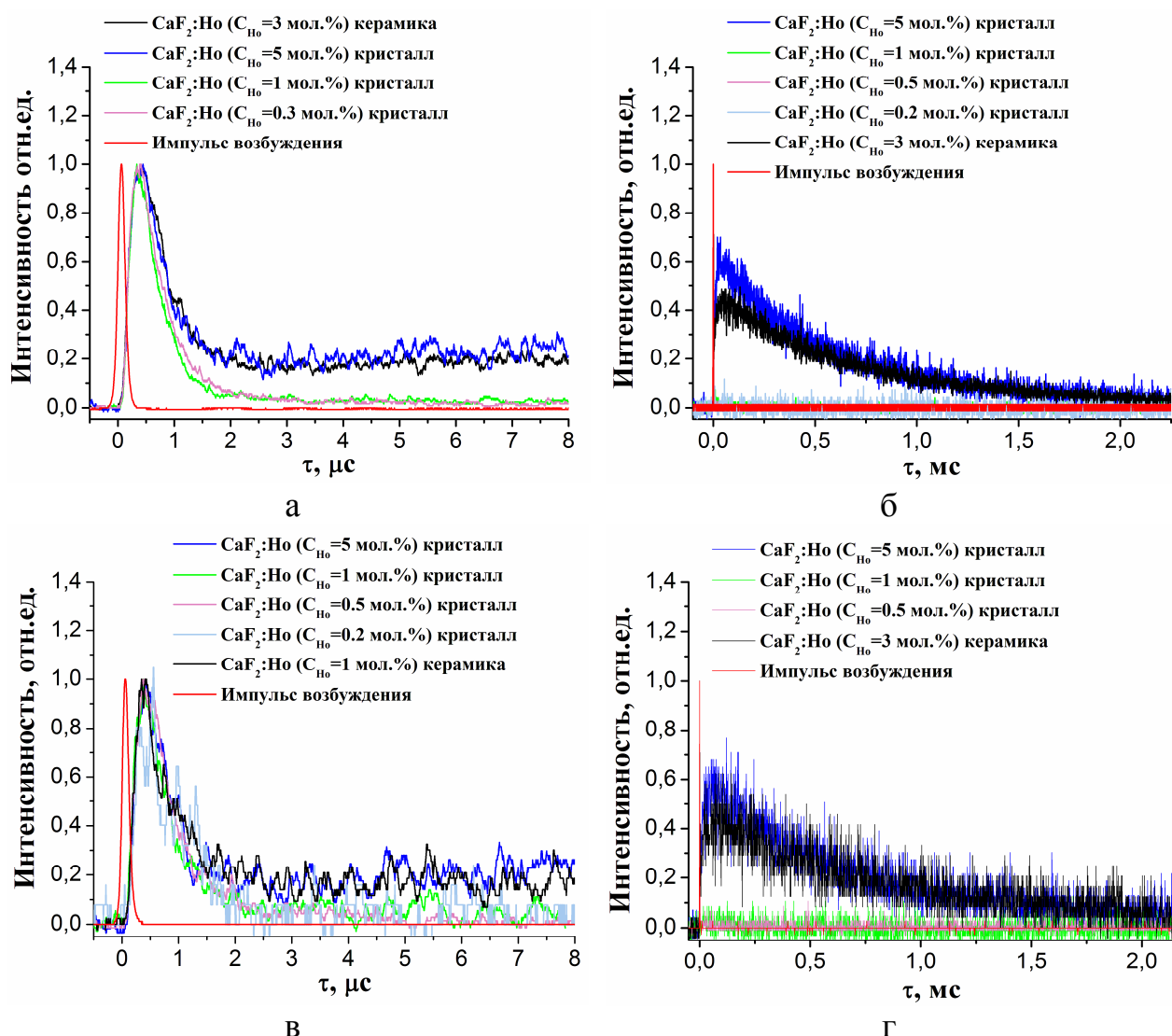


Рисунок 4.11 - Кинетика затухания люминесценции ионов Ho^{3+} с уровней $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$ (а, б) и $^5\text{I}_4$ (в, г) в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ при возбуждении уровня $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} в различном масштабе

Из анализа кинетик затухания люминесценции ионов Ho^{3+} с уровней $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$, $^5\text{I}_4$ для монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=5$ мол.%) (рисунок 4.11) можно сделать вывод о том, что при увеличении концентрации ионов Ho^{3+} в материалах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ изменяется характер заселения уровней $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$, $^5\text{I}_4$ ионов Ho^{3+} . В монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=5$ мол.%) и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=3$ мол.%) в заселении уровней $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$, $^5\text{I}_4$ наряду с процессами поглощения с возбужденного состояния, будут участвовать процессы, основанные на

межионном взаимодействии ионов Ho^{3+} , так как помимо быстрого участка, характеризующего разгрузку уровней $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$, $^5\text{I}_4$, еще наблюдается второй максимум люминесценции, который сдвинут по времени относительно импульса возбуждения на порядок больше, чем длительность возбуждающего импульса. Как было отмечено выше, при образовании РЗ-ионами кластеров в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ происходит уменьшение расстояние между ионами Ho^{3+} . Тем самым увеличивается эффективность межионного взаимодействия ионов Ho^{3+} и как следствие этого, в монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=5$ мол.%) и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=3$ мол.%) в заселении уровней $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$ и $^5\text{I}_4$ этих ионов наряду с процессами поглощения с возбужденного состояния, будут участвовать процессы, основанные на межионном взаимодействии ионов Ho^{3+} . Возможные процессы межионного взаимодействия приводящие к заселению уровней $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$ и $^5\text{I}_4$ ионов Ho^{3+} в монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=5$ мол.%) и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=3$ мол.%) показаны на рисунке 4.12 б зелеными пунктирными стрелками.

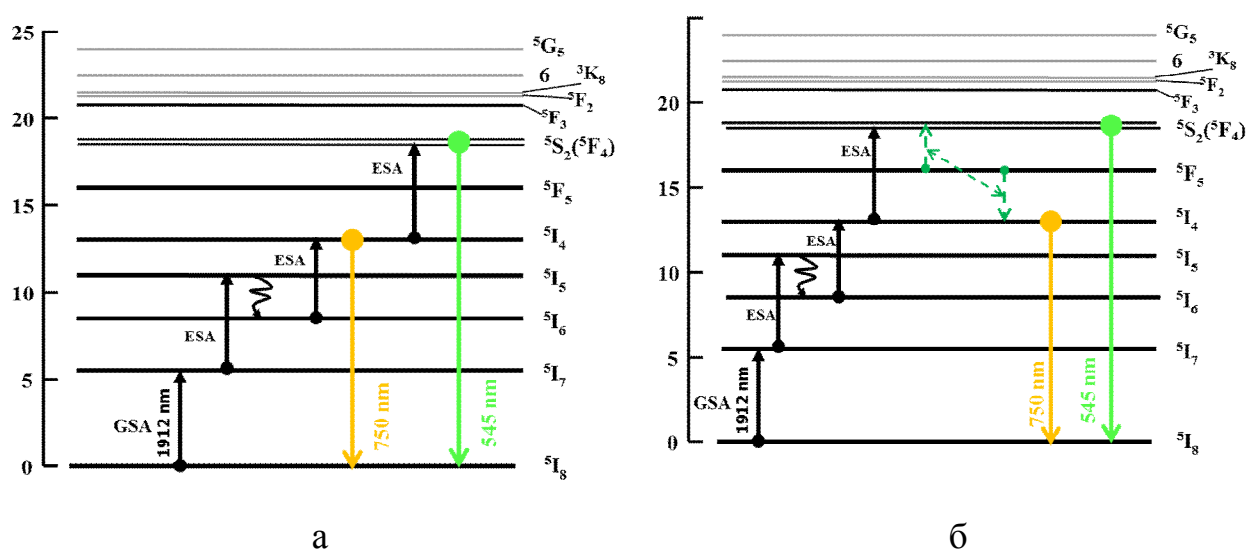


Рисунок 4.12 – Процессы обеспечивающие заселение уровней $^5\text{F}_3$ и $^5\text{F}_5$ ионов Ho^{3+} в монокристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%) (а), $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=5$ мол.%) (б) и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%) (а), $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=3$ мол.%) (б)

Для выяснения механизмов, ответственных за возникновение антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} в монокристалле и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$ при возбуждении двухмикронным лазерным излучением на уровень $^5\text{I}_7$ этих ионов, нами также изучались зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции на переходах $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} от плотности мощности излучения возбуждения. Методика проведения данного эксперимента описана в параграфе 2.6 главы 2 (стр. 77).

На рисунке 4.13. в двойных логарифмических координатах представлены зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции на переходе $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} от плотности мощности излучения двухмикронного лазера $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$.

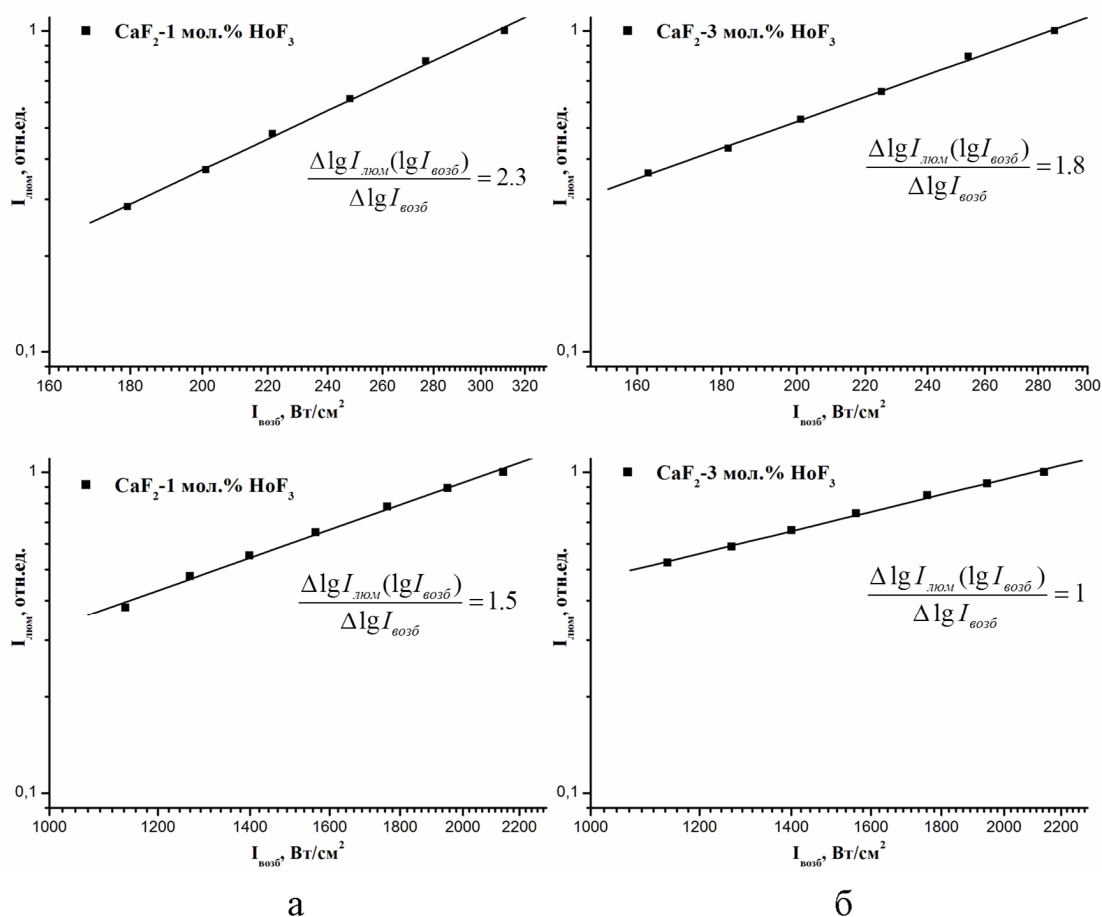


Рисунок 4.13 - Зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции для перехода $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} от плотности мощности излучения возбуждения лазера $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$ а) для кристалла $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%), б) для кристалла CaF_2 - $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=5$ мол.%)

Из анализа литературных данных [101] следует, что зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции $I_{\text{люм}}$ связана с плотностью мощности возбуждающего длинноволнового излучения $I_{\text{возб}}$ в отсутствии насыщения следующим выражением:

$$I_{\text{люм}} \propto (I_{\text{возб}})^n, \quad (4.1)$$

где n – количество поглощенных фотонов которое требуется для заселения верхнего энергетического уровня. Из анализа энергетических уровней ионов Ho^{3+} (рисунок 4.10) следует, что для заселения уровня $^5\text{F}_5$ ионов Ho^{3+} этих ионов при возбуждении двухмикронным лазерным излучением ($\lambda_{\text{возб}}=1912$ нм) необходимо, чтобы система поглотила три фотона. Тогда, согласно формуле (4.1), значение $\frac{\Delta \lg I_{\text{люм}}(\lg_{\text{возб}})}{\Delta \lg_{\text{возб}}}$ для зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции $I_{\text{люм}}$ с уровня $^5\text{F}_5$ ионов Ho^{3+} от плотности мощности $I_{\text{возб}}$ возбуждающего излучения на уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} должно равняться 3. Однако из полученных экспериментальных данных в интервале значений плотности мощности возбуждения от 180 Вт/см^2 до 310 Вт/см^2 следует, что для монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%) значение $\frac{\Delta \lg I_{\text{люм}}(\lg_{\text{возб}})}{\Delta \lg_{\text{возб}}}$ равно 2.3 (рисунок 4.13 а). В интервале значений плотности мощности возбуждения от 1.14 кВт/см^2 до 2.14 кВт/см^2 соответствующее значение $\frac{\Delta \lg I_{\text{люм}}(\lg_{\text{возб}})}{\Delta \lg_{\text{возб}}}$ равно 1.5.

В работе [101] исследовались причины уменьшения значения $\frac{\Delta \lg I_{\text{люм}}(\lg_{\text{возб}})}{\Delta \lg_{\text{возб}}}$ в случае антистоксовой люминесценции в различных материалах, активированных РЗ-ионами. Мы считаем что, уменьшение значения тангенса угла наклона зависимости $\lg(I_{\text{люм}})$ от $\lg(I_{\text{возб}})$ связано с конкуренцией процессов излучательной и многофононной релаксации энергетического уровня РЗ-иона, с которого наблюдается люминесценция, и процессов межионного взаимодействия, обеспечивающих разгрузку данного

уровня. С этой же причиной авторы [101] связывают уменьшение значения тангенса угла наклона зависимости $\lg(I_{\text{люм}})$ от $\lg(I_{\text{возб}})$ для люминесценции обусловленной переходами $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} в кристаллах $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Er}^{3+}$ при возбуждении на уровень $^4I_{13/2}$ этих ионов.

Проведенный выше анализ кинетики затухания люминесценции с уровня 5F_5 ионов Ho^{3+} показал, что для кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 3 мол.%) заселение данного уровня обусловлено процессами межионного взаимодействия ионов Ho^{3+} . В связи с этим, можно сделать вывод, что отличие от величины, равной 3, значения тангенса угла наклона зависимости $\lg(I_{\text{люм}})$ от $\lg(I_{\text{возб}})$ связано с процессами межионного взаимодействия с промежуточных уровней ионов Ho^{3+} в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%). При увеличении плотности мощности возбуждающего излучения значение $\frac{\Delta \lg I_{\text{люм}}(\lg_{\text{возб}})}{\Delta \lg_{\text{возб}}}$ изменяется от 2.3 до 1.5. Такое уменьшение значения тангенса угла наклона зависимости $\lg(I_{\text{люм}})$ от $\lg(I_{\text{возб}})$ связано с увеличением эффективности процессов межионного взаимодействия, обеспечивающих разгрузку уровня 5F_5 ионов Ho^{3+} при увеличении плотности мощности возбуждающего излучения.

Также в работе была зарегистрирована зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции для перехода $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} от плотности мощности излучения возбуждения лазера $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$ для монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=5$ мол.%) (рисунок 4.13 б). Значение $\frac{\Delta \lg I_{\text{люм}}(\lg_{\text{возб}})}{\Delta \lg_{\text{возб}}}$ для $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=5$ мол.%) уменьшилось по сравнению с монокристаллом $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%) в исследованных интервалах плотности мощности возбуждения. Это связано с тем, что при увеличении концентрации ионов Ho^{3+} возрастает поглощенная мощность двухмикронного излучения в монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=5$ мол.%) и как

следствие, возрастает эффективность процессов межионного взаимодействия, обеспечивающих разгрузку уровня 5F_5 ионов Ho^{3+} .

Нами были зарегистрированы зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции для переходов $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$ и $^5I_5 \rightarrow ^5I_8$ от плотности мощности излучения возбуждения лазера $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$ для монокристаллов составов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%) и $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=5$ мол.%). В таблицах 4.2 и 4.3 представлены значения $\frac{\Delta \lg I_{\text{люм}}(\lg \text{возб})}{\Delta \lg \text{возб}}$ для переходов $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$ и $^5I_5 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} в зависимости от значений плотности мощности возбуждения. Как и в случае с переходом $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} , значения тангенса угла наклона зависимостей $\lg(I_{\text{люм}})$ от $\lg(I_{\text{возб}})$ для переходов $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$ и $^5I_5 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} уменьшаются с увеличением плотности мощности возбуждения. Проведенные выше рассуждения, объясняющие уменьшение значения тангенса угла наклона зависимостей $\lg(I_{\text{люм}})$ от $\lg(I_{\text{возб}})$ для перехода $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} с увеличением плотности мощности возбуждения, справедливы и для переходов $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$ и $^5I_5 \rightarrow ^5I_8$ данного иона в монокристалле и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$.

Таблица 4.2. Значения тангенса угла наклона зависимостей $\lg(I_{\text{люм}})$ от $\lg(I_{\text{возб}})$ для переходов $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$ и $^5I_5 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} в монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%).

Монокристалл	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%)			
Межмультиплетный переход ионов Ho^{3+}	$^5F_3 \rightarrow ^5I_8$		$^5I_5 \rightarrow ^5I_8$	
Интервал мощности возбуждения, Вт/см ²	180 - 310	1140 - 2140	180-310	1140 - 2140
$\frac{\Delta \lg I_{\text{люм}}(\lg \text{возб})}{\Delta \lg \text{возб}}$	2.5 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.1 ± 0.1

Таблица 4.3. Значения тангенса угла наклона зависимостей $\lg(I_{\text{люм}})$ от $\lg(I_{\text{возб}})$ для переходов ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$ и ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} в монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=5$ мол.%)

Монокристалл	$\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=5$ мол.%)			
Межмультиплетный переход ионов Ho^{3+}	${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$		${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$	
Интервал мощности возбуждения, Вт/см ²	180 - 310	1140 - 2140	180 - 310	1140 - 2140
$\frac{\Delta \lg I_{\text{люм}}(\lg_{\text{возб}})}{\Delta \lg_{\text{возб}}}$	2.1 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.0 ± 0.1

Таким образом, проведенные в данном параграфе исследования кинетик затухания люминесценции с уровней 5F_3 , ${}^5S_2({}^5F_4)$, 5F_5 , 5I_4 ионов Ho^{3+} при возбуждении на уровень 5I_7 этих ионов показали, что:

1. для кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 3 мол.%) наличие антистоксовой люминесценции с уровней 5F_3 и 5F_5 ионов Ho^{3+} обусловлено процессами межионного взаимодействия ионов Ho^{3+} ;

2. для кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%) наличие антистоксовой люминесценции с уровней ${}^5S_2({}^5F_4)$, 5I_4 ионов Ho^{3+} обусловлено процессами поглощения с возбужденных уровней;

3. для кристалла $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ (5 мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ (3 мол.%) наличие антистоксовой люминесценции с уровней ${}^5S_2({}^5F_4)$, 5I_4 ионов Ho^{3+} обусловлено как процессами поглощения с возбужденных уровней, так и процессами межионного взаимодействия ионов Ho^{3+} .

Уменьшение значения тангенса угла наклона зависимостей $\lg(I_{\text{люм}})$ от $\lg(I_{\text{возб}})$ для антистоксовой люминесценции обусловленной переходами ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} для кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%, 5 мол.%) в исследованных интервалах значений плотности мощности

возбуждения по сравнению с числом поглощенных фотонов необходимых для заселения этих уровней. Данное явление обусловлено тем, что в процессе заселения уровней 5F_3 , 5F_5 , 5I_5 ионов Ho^{3+} преобладают процессы межионного взаимодействия этих ионов. Также, для данных переходов, наблюдается уменьшение значения $\frac{\Delta \lg I_{\text{люм}}(\lg_{\text{возб}})}{\Delta \lg_{\text{возб}}}$ при увеличении плотности мощности возбуждающего излучения, что объясняется увеличением эффективности процессов межионного взаимодействия, обеспечивающих разгрузку уровней 5F_3 , 5F_5 , 5I_5 ионов Ho^{3+} при увеличении плотности мощности возбуждающего излучения.

4.3 Оценка энергетической эффективности преобразования монокристаллом и керамикой $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ двухмикронного лазерного излучения в излучение видимого диапазона спектра 620-680 нм

Важной характеристикой антистоксовой люминесценции является энергетическая эффективность преобразования длинноволнового излучения в коротковолновое излучение спектра. Методика оценки энергетической эффективности преобразования материалами $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ двухмикронного лазерного излучения в излучение видимого диапазона спектра 620-680 нм приведена в параграфе 2.8 главы 2 (стр. 82). Оценка энергетической эффективности преобразования монокристаллами $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ ($\text{C}_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамикой $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ ($\text{C}_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 3 мол.%) двухмикронного лазерного излучения в излучение красного диапазона длин волн 620-680 нм были выполнены с использованием формулы (2.16). Плотность мощности падающего двухмикронного лазерного излучения составила 4 кВт/см^2 .

На рисунке 4.14 показана спектральная плотность мощности антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} для монокристалла $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ ($\text{C}_{\text{Ho}}=1$ мол.%) в диапазоне 450-725 нм при возбуждении двухмикронным лазерным излучением на уровень $^5\text{I}_7$ этих ионов.

Спектральная плотность мощности $P_{^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8}$ антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} для монокристалла $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ ($\text{C}_{\text{Ho}}=1$ мол.%) в диапазоне 620-680 нм (переход $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$) составила $2 \cdot 10^{-5}$ Вт. Мощность излучения $P_{^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7}$ поглощенного в кристалле составила 0.1 Вт. В результате, энергетическая эффективность преобразования монокристаллом $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ ($\text{C}_{\text{Ho}}=1$ мол.%) двухмикронного лазерного излучения в свечение красного диапазона длин волн 620-680 нм составила 0.02 %. В таблице 4.4 представлены результаты оценки энергетической эффективности преобразования монокристаллом $\text{CaF}_2\text{:Ho}$ ($\text{C}_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1

мол.%, 5 мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 3 мол.%) двухмикронного лазерного излучения в свечение красного диапазона длин волн 620-680 нм.

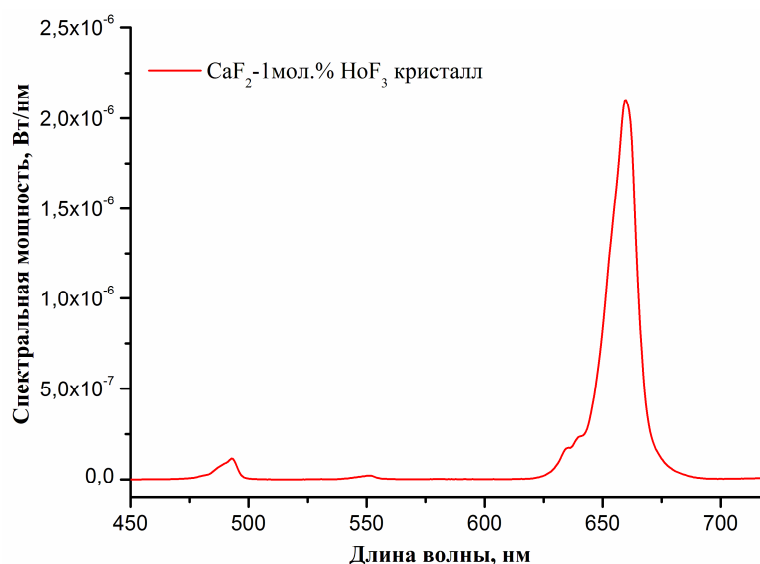


Рисунок 4.14- Спектральная плотность мощности $P_{^3F_5 \rightarrow ^3I_8}$ антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} для монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%) в диапазоне 450-725 нм

Таблица 4.4 - Энергетической эффективности преобразования двухмикронного лазерного излучения в свечение красного диапазона спектра 620-680 нм

Материал	η , %
керамика $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%)	0.01
керамика $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.5$ мол.%)	0.01
керамика $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%)	0.02
керамика $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=3$ мол.%)	0.02
монокристалл $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%)	0.01
монокристалл $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.5$ мол.%)	0.01
монокристалл $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=1$ мол.%)	0.02
монокристалл $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=5$ мол.%)	0.02

Таким образом, для монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($C_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 3 мол.%) выполнена оценка энергетической эффективности преобразования двухмикронного лазерного излучения в свечение красного диапазона спектра 620-680 нм, которая составила 0.02 %

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе решена задача исследования спектрально-люминесцентных и генерационных свойств монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, с целью создания на их основе двухмикронных твердотельных лазеров с полупроводниковой накачкой. Также, в работе решена задача изучения механизмов антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}$, с целью использования данных материалов в качестве визуализаторов двухмикронного лазерного излучения.

В работе получены следующие основные результаты и выводы:

- 1) получены спектральные зависимости сечения поглощения и люминесценции для переходов ${}^3\text{H}_6 \leftrightarrow {}^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$. С использованием этих зависимостей получены спектральные зависимости сечения усиления лазерного перехода ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} , из которых следует, что область положительного усиления при значении параметра относительной инверсной населенности $P=0.15$ соответствует диапазону длин волн 1820-2100 нм;
- 2) впервые в условиях полупроводниковой лазерной накачки на монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ получена лазерная генерация на переходе ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} на длинах волн 1890 нм и 1900 нм, соответственно;
- 3) результаты исследования кинетик затухания люминесценции с уровня ${}^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} в монокристаллах $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%, 3.6 мол.%, 5.4 мол.%) и керамике $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}}=2$ мол.%, 4.2 мол.%, 7.9 мол.%) свидетельствуют о том, что основной вклад в процесс кросс-релаксации (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$) ионов Tm^{3+} вносит взаимодействие ионов Tm^{3+} , входящих в кластеры, наличие которых характерно для твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-TmF}_3$;
- 4) для монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ выявлено наличие антистоксовой люминесценции с уровней ${}^5\text{F}_3$, ${}^5\text{S}_2({}^5\text{F}_4)$, ${}^5\text{F}_5$, ${}^5\text{I}_4$, ${}^5\text{I}_5$, ${}^5\text{I}_6$ ионов

Ho^{3+} при возбуждении на уровень $^5\text{I}_7$ этих ионов. Из анализа кинетик затухания люминесценции с уровней $^5\text{F}_3$, $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$, $^5\text{F}_5$, $^5\text{I}_4$ и зависимостей интенсивности люминесценции от плотности мощности излучения возбуждения на уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} установлено:

а) для монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($\text{C}_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($\text{C}_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1. мол.%, 3 мол.%) наличие антистоксовой люминесценции с уровней $^5\text{F}_3$ и $^5\text{F}_5$ обусловлено процессами межионного взаимодействия ионов Ho^{3+} ;

б) для монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($\text{C}_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($\text{C}_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%) наличие антистоксовой люминесценции с уровней $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$, $^5\text{I}_4$ ионов Ho^{3+} обусловлено процессами поглощения с возбужденных уровней;

в) для монокристалла $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ (5 мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ (3 мол.%) наличие антистоксовой люминесценции с уровней $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$, $^5\text{I}_4$ ионов Ho^{3+} обусловлено как процессами поглощения с возбужденных уровней, так и процессами межионного взаимодействия ионов Ho^{3+} .

5) для монокристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($\text{C}_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 5 мол.%) и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ ($\text{C}_{\text{Ho}}=0.2$ мол.%, 0.5 мол.%, 1 мол.%, 3 мол.%) выполнена оценка энергетической эффективности преобразования лазерного излучения на длине волны 1912 нм в свечение красного диапазона спектра 620-680 нм, которая составляет 0.02 % при плотности мощности 4 кВт/см². Предложен визуализатор излучения в спектральной области 1800-2150 нм на основе монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Ho}$.

В заключение считаю своим приятным долгом поблагодарить профессора кафедры общей физики ФГБОУ ВПО "МГУ им. Н.П. Огарёва" д. ф.-м. н. Рябочкину П.А. за предложенную тему, руководство работой и ценные советы при обсуждении результатов.

Благодарю заведующего лабораторией д. х. н., профессора Федорова П.П. Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН за предоставленные для исследований образцы монокристаллов и керамики.

Выражаю благодарность с.н.с. Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН Ушакову С.Н. и м.н.с. ФГБОУ ВПО "МГУ им. Н.П. Огарёва" Чабушкину А.Н. за помощь при проведении спектрально-люминесцентных и генерационных экспериментов.

Также благодарю м. н. с ФГБОУ ВПО "МГУ им. Н.П. Огарёва" Мишкина В.П. за проведение экспериментов по определению количественного состава монокристаллов и керамики.

Благодарю инженера НИФТИ ННГУ им. Н.И. Лобачевского Шотина С.В. за помощь при проведении измерения значений микротвердости и вязкости разрушения в исследованных образцах монокристаллов и керамики.

Также благодарю инженера ФГБОУ ВПО "МГУ им. Н.П. Огарёва" Пыненкова А.А. за помощь при проведении измерения коэффициента термического расширения и подготовку образцов.

Выражаю благодарность инженеру ФГБОУ ВПО "МГУ им. Н.П. Огарёва" Кирееву А.А. за помощь при проведении измерения теплоемкости.

Благодарю инженера ФГБОУ ВПО "МГУ им. Н.П. Огарёва" Панова А.А. за помощь при проведении измерения показателя преломления и подготовку образцов.

Выражаю благодарность директору НЦ ЛМТ Института общей физики им. А.М. Прохорова академику РАН Осико В.В. за обсуждение результатов научных исследований.

Выражаю благодарность коллективу Института физики и химии и лично директора института Нищеву К.Н. за содействие в выполнении настоящей работы.

Список цитированной литературы

- [1] Каминский А.А. Лазерные кристаллы. - М.: Наука. - 1975. – С. 256.
- [2] Прохоров А.М., Осико В.В. Исследование структуры кристаллов с примесью редкоземельных элементов спектроскопическими методами // Проблемы современной кристаллографии. Сборник статей памяти академика А.В. Шубникова. - М.: Наука. – 1975. – С. 407.
- [3] Krupa Jean-Claude, Kulagin N.A. Physics of Laser Crystals. – Springer. – 2003. – P. 276.
- [4] Siebold M., Bock S., Schramm U., Xu B., Doualan J.L., Camy P., Moncorgé R. Yb:CaF₂—a new old laser crystal // Appl. Phys. – 2009. - Vol. 97, № 2. – P. 327–338.
- [5] Hatch E., Parsons W.F., Weagley R.J. Hot-pressed polycrystalline CaF₂:Dy²⁺ laser // Appl. Phys. Lett. – 1964. - Vol. 5, № 8. - P. 153-154.
- [6] Carsall E., Hath S.E., Parson W.F., Weagler R.S. Hot pressed polycrystalline laser Materials. US Patent. - 3.453.215. - 1969.
- [7] Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers // J. Am. Ceram. Soc. – 1995. – Vol. 78, № 4, - P. 1033-1040.
- [8] Lu J., Prabhu M., Song J., Li C., Xu J., Ueda K., Kaminskii A.A., Yagi H., Yanagitani T. Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd:YAG ceramics // Appl. Phys. B. - 200. – Vol. 71. –P. 469-474.
- [9] Sanghera J., Shaw B., Kim W., Villalobos G., Baker C., Frantz J., Hunt M., Sadowski B., Aggarwal I. Ceramic Laser Materials // Materials. – 2012. – Vol.5. - P. 258-257.
- [10] Sorokin P.P., Stevenson M.J. Solid-state optical maser using divalent samarium in calcium fluoride // Ibm Journal of Research and Development. – 1961. – Vol. 5. – P. 56-58.

- [11] Duncan Jr. R.C., Kiss Z.J. Continuously operating $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{2+}$ optical maser / Appl. Phys. Lett. – 1963 – Vol. 3. – P. 23-24.
- [12] Kiss Z.J. Zeeman tuning of the $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{2+}$ optical maser // App. Phys. Lett. – 1963. – Vol. 2, - P. 61-62.
- [13] Payne S.A., Caird J.A., Chase L.L., Smith L.K., Nielsen N.D., Krupke W.F. Spectroscopy and laser properties of Nd^{3+} -doped CaF_2 , SrF_2 and BaF_2 // Advanced Solid State Lasers. – 1990.- Conference paper. – P. NL6.
- [14] Robinson M., Devor D.P. Thermal switching of laser emission of Er^{3+} at $2.69\text{ }\mu\text{m}$ and Tm^{3+} at $1.86\text{ }\mu\text{m}$ in mixed crystals of $\text{CaF}_2:\text{ErF}_3:\text{TmF}_3$ // Appl. Phys. Lett. – 1967. – Vol. 10, № 5. - P. 167-170.
- [15] Басиев Т.Т., Орловский Ю.В., Поляченкова М.В., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Алимов О.К., Дергачев А.Ю. Непрерывная генерация с плавной перестройкой длины волны вблизи $2.75\text{ }\mu\text{m}$ на кристаллах $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ // Квантовая электроника. – 2006. – Т. 36, № 7. – С. 591-594.
- [16] 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. $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ laser ceramics // Optical Materials. – 2013. – Vol. 35, № 3. - P. 444–450.
- [17] Alimov O.K., Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyuskin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V. Investigation of Nd^{3+} ions spectroscopic and laser properties in SrF_2 fluoride single crystal // Optical Materials. – 2012. – Vol. 34, № 5. – P. 799-802.
- [18] T.M. Buzug, D.J. Bongartz, M.U. Hartmann and S. Weber. Design and technical concept of a Tm laser scalpel for clinical investigation based on a 60W, $1.92\text{ }\mu\text{m}$ Tm fiber laser system // Advances in Medical Engineering. – 2007. – Vol. 114. – P. 447-452.
- [19] Camy P., Doualan J.L., Renard S., Braud A., Ménard V., Moncorgé R. $\text{Tm}^{3+}:\text{CaF}_2$ for $1.9\text{ }\mu\text{m}$ laser operation // Opt. Commun.- 2004. – Vol. 236. – P. 395-4002.

[20] Doualan J.L., Camy P., Moncorgé R., Daran E., Couchaud M., Ferrand B. Latest developments of bulk crystals and thin films of rare-earth doped CaF_2 for laser applications // Journal of Fluorine Chemistry. – 2007. – Vol. 128, № 4. – P. 459-464.

[21] Verber C.M., Grieser D.R., Jones W.H. Cooperative and sequential excitation of red fluorescence of Ho^{3+} in CaF_2 // J. Appl. Phys. – 1971. – Vol. 42. – P. 2767-2769.

[22] Bullock S.R., Reddy B.R., Venkateswarlu P. Site-selective energy upconversion in $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$ // J. Opt. Soc. Am. B. – 1997. – Vol. 14. – P. 553-559.

[23] Makhanek A.G., Skripko G.A. Application of Two-Photon Spectroscopy in the Study of Trivalent Rare-Earth Ions in Crystals // Phys. Stat. Sol. (a). – 1979. – Vol. 53. – P. 243-252.

[24] Seelbinder M.B., Wright J.C. Site-selective spectroscopy of $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$ // Phys. Rev. B. – 1979. – Vol. 20, № 10. – P. 4308-4320.

[25] Zhang X., Jouart J.P., Bouffard M., Mary G. Site-selective upconversion luminescence of Ho^{3+} -doped CaF_2 crystals // Phys. State. Sol. (b). 1994. – Vol. 184. – P. 559-571.

[26] Narayana Rao D., Prasad J., Prasad P.N. Two-photon excitation of Ho^{3+} in the CaF_2 , SrF_2 , and CdF_2 lattices // Phys. Rev. B. 1983. – Vol. 28, № 1. – P. 20-23.

[27] Tang S.H., Zhang H.Y., Kuok M.H., Kee S.C. Fluorescence and upconversion in $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$ // Phys. Stat. Sol. (b). – 1991. – Vol. 168. – P. 351-360.

[28] Thorlabs Inc [Электронный ресурс] : офиц. сайт. URL: <http://www.thorlabs.de> (дата обращения: 03.05.2014).

[29] ООО "Полироник" [Электронный ресурс] : офиц. сайт. URL: <http://www.polironik.ru> (дата обращения: 03.05.2014).

[30] Кобра-Оптикс [Электронный ресурс] : офиц. сайт. URL: <http://www.scitc.ru> (дата обращения: 03.05.2014).

[31] ROITHNER LASERTECHNIK GmbH [Электронный ресурс] : офиц. сайт. URL: <http://www.roithner-laser.com> (дата обращения: 03.05.2014).

[32] Newport [Электронный ресурс] : офиц. сайт. URL: <http://www.newport.com> (дата обращения: 03.05.2014).

[33] Щеулин А.С., Ангервакс А.Е, Рыскин А.И. Голографические среды на основе кристаллов со структурой флюорита с центрами окраски. - СПб: СПбГУ ИТМО. - 2009. - С. 127.

[34] Степанов И.В., Феофилов П.П. О двух типах спектров люминесценции редких земель в искусственных кристаллах флюорита // Докл. АН СССР. - 1956. - Т. 108, № 4. - С. 615-618.

[35] Осико В.В. Физико-химическая теория оптических центров в кристаллах флюорита с примесью редкоземельных элементов // Рост кристаллов: Сб. науч. тр. - 1965. - Т. 5. - С. 373-382.

[36] Осико В.В. Термодинамика оптических центров в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-TR}^{3+}$ // ФТТ. - 1965. - Т. 7, № 5. - С. 1294-1302.

[37] Осико В.В., Щербаков И.А. Твердотельные лазеры. Часть I // Фотоника. - 2013. - № 3. - С. 14-33.

[38] Осико В.В., Щербаков И.А. Расчет равновесия точечных дефектов в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-NdF}_3$ // ФТТ. - 1971. - № 13. - С. 983-988.

[39] Никифоров А.Е., Захаров А.Ю, Угрюмов М.Ю., Казанский С.А., Рыскин А.И., Шакуров Г.С. Кристаллические поля гексамерных редкоземельных кластеров во флюоритах // ФТТ. - 2005. - Т. 47, №. 8.- С. 1381.

[40] Казанский С.А., Рыскин А.И. Кластеры ионов III группы в активированных кристаллах типа флюорита // ФТТ. - 2002. - Т. 44, Вып.8. - С. 1356-1366.

[41] Воронько Ю.К., Каминский А.А., Осико В.В., Прохоров А.М. Избирательное возбуждение центров редкоземельных ионов в кристаллах // Письма в ЖЭТФ. - 1965. - Т. 1, Вып. 4. - С. 33-39.

[42] Muto K. Absorption spectra and Zeeman effects of Tm^{3+} in CaF_2 // J. Phys. Chem. Solids. - 1973. - Vol. 34. - P. 2029-2035.

[43] Mujaji M., Jones G.D., Syme R.W.G. Polarization study and crystal-field analysis of the laser-selective excitation spectra of Ho^{3+} ions in CaF_2 and SrF_2 crystals // Phys. Rev. B. - 1992. - V. 46, № 22. - P. 14398-14410.

[44] Strickland N.M., Jones G.D. Site-selective spectroscopy of Tm^{3+} centers in $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ // Phys. Rev. B. - 1997. - Vol. 56, № 17. - P. 10916-10929.

[45] Bouard M., Jouart J.P., Joubert M.-F. Red-to-blue up-conversion spectroscopy of Tm^{3+} in SrF_2 , CaF_2 , BaF_2 and CdF_2 // Optical Materials. - 2000. - Vol. 14, № 1. - P. 73-79.

[46] Renard S., Camy P., Braud A., Doualan J.L., Moncorgé R. CaF_2 doped with Tm^{3+} : A cluster model // Journal of Alloys and Compounds. - 2008. - Vol. 451, № 1-2. - P. 71-73.

[47] Ladison J.L., Price J.J., Helfinstine, J.D., Rosch W.R. Hardness, elastic modulus, and fracture toughness bulk properties in corning calcium fluoride/ Proceedings of SPIE. Optical Microlithography XVIII. - 2005. - Vol. 5754. - P. 1329-1338.

[48] Chen M., Jiang W., Cheng J., Chu X. Research on the mechanical properties of CaF_2 crystal for ultra-precision machining // Solid State Phenomena. - 2011. - Vol. 175. - P. 77-81.

[49] Slack G.A. Thermal conductivity of CaF_2 , MnF_2 , CoF_2 , ZnF_2 , crystals // Phys. Rev. V. - 1961. - Vol. 122, № 5. - P. 1451-1464.

[50] Hayes W., Wiltshire M.C.K, Berman R., Hudson P.R.W. Infrared absorption and thermal conductivity of CaF_2 containing heavy metal impurities // J. Phys. C: Solid State Phys. - 1973. - Vol. 6, № 7. - P. 1157-1165.

[51] Попов П.А., Федоров П.П. Теплопроводность фторидных оптических материалов. Брянск: Группа компаний «Десяточка». - 2012. - С. 210.

[52] Carnall E., Hatch S.E., Parsons W.F. Optical studies on hot-pressed polycrystalline CaF_2 with clean grain boundaries // Mater. Sci. Res. - 1966. - Vol. 3. - P. 165-173.

[53] Волынец Ф.К. Получение, структура и физико-химические свойства оптической керамики // Оптико-механическая промышленность. - 1973. - № 9. - С. 48-51.

[54] Волынец Ф.К. Оптические свойства и применение оптической керамики // Оптико-механическая промышленность. - 1973. - № 10. - С. 47-57.

[55] Fedorov P.P., Osiko V.V., Kuznetsov S.V., Garibin E.A. Fluoride laser nanoceramics // Journal of Physics: Conference Series. 2012. - Vol. 345. - P. 1-21.

[56] Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т., Орловский Ю.В., Дукельский К.В., Миронов И.А., Демиденко В.А., Смирнов А.Н. Оптическая фторидная нанокерамика // Российские нанотехнологии. - 2007. - Т. 2, № 5-6. - С. 95-105.

[57] Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Гарибин Е.А., Головин Ю.И., Демиденко А.А., Дукельский К.В., Кузнецов С.В., Миронов И.А., Осико В.В., Смирнов А.Н., Табачкова Н.Ю., Тюрин А.И., Федоров П.П., Шиндяпин В.В. Наноструктура оптической фторидной керамики // Перспективные материалы. - 2010. - № 5. - С. 5-12.

[58] Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Смолянский П.Л., Федоров П.П. Аномально высокая вязкость разрушения поликристаллического оптического флюорита Суранского месторождения (Южный Урал) // Докл. РАН. - 2006. - Т. 406, № 2. - С. 180-182.

[59] Попов П.А., Дукельский К.В., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Смолянский П.Л., Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность оптической керамики CaF_2 // Докл. РАН. - 2007. - Т. 412, № 2. - С. 185-187.

[60] Палашов О.В., Хазанов Е.А., Мухин И.Б., Смирнов А.Н., Миронов И.А., Дукельский К.В., Гарибин Е.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Осико В.В., Басиев Т.Т., Гайнутдинов Р.В. Измерение показателей поглощения образцов нанокерамики CaF_2 // Квантовая электроника. - 2009. - Т. 39, № 10. - С. 943-947.

[61] Doroshenko M.E., Demidenko A.A., Fedorov P.P., Garibin E.A., Gusev P.E., Jelinkova H., Konyshkin V.A., Krutov M.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Popov P.A., Shul J. Progress in fluoride laser ceramics // *Physica Status Solidi (c)*. -2013. - Vol. 10, № 6. - P. 952-957.

[62] Попов П.А., Федоров П.П., Гарибин Е.А. Теплопроводность оптической керамики // *Неорганические материалы*. 2012. - Т. 48, № 8. - С. 973-976.

[63] Воронько Ю.К., Каминский А.А., Осико В.В. Оптическая релаксация ионов Ho^{3+} и Er^{3+} в решетке CaF_2 (Типа I) видимом диапазоне длин волн // *ЖЭТФ*. - 1966. - Т. 49. - С. 1022-1027.

[64] Bloembergen N. Solid state infrared quantum counters // *Phys. Rev. Letters*. - 1959. – Vol. 2, № 3. – P. 84-85.

[65] Овсянкин В.В., Феофилов П.П. О механизме суммирования электронных возбуждений в активированных кристаллах // *Письма в ЖЭТФ*. - 1966. - Т. 3. - С. 494-497.

[66] Auzel. F. Compter quantique par transfert d'energie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre // *C.R. Acad. Sc. Paris, B*. - 1966. - Vol. 262. - P. 1016-1019.

[67] Auzel F. Compter quantique par transfert d'energie de Tm^{3+} dans un tungstate mixte et dans un verre germinate // *C.R. Acad. Sc. Paris, B*. - 1966. - Vol. 263. - P. 819-821.

[68] Tkachuk A.M. Up-conversion processes in double-fluoride laser crystals doped with rare-earth ions // *Proceedings- Spie The International society for optical engineering. Conference, Laser physics. Conference paper*. - 1994. - Vol. 2095. - P. 77-86.

[69] Tkachuk A.M. Active media for up-conversion diode-pumped lasers // *Proceedings- Spie The International society for optical engineering. International symposium, Advanced materials for optics and optoelectronics. Conference paper*. - 1996. - Vol. 2777. - P. 206-215.

[70] Guhur A., Jackson S.D. Efficient holmium-doped fluoride fiber laser emitting 2.1 μm and blue upconversion fluorescence upon excitation at 2 μm // Optics Express. - 2010. - Vol. 18, № 19. - P. 20164-20169.

[71] Brown M., Shand W. Infrared quantum counter action in Ho doped fluoride lattices // Physics Letters. - 1964. - Vol. 11, № 3. - P. 219-220.

[72] Apanasevich P.A., Gintoft R.I., Makhanev A.G. On the nature of the two-photon excitation of the luminescence of Er^{3+} and Ho^{3+} in CaF_2 by a neodymium laser // Journal of Applied Spectroscopy. - 1972. - Vol. 16, № 3. - P. 323-329.

[73] Voron'ko Yu.K., Kaminskii A.A., Osiko, V.V., Prokhorov A.M. Stimulated emission of Ho^{3+} in CaF_2 at $\lambda=5512 \text{ \AA}$ // ZhETF. - 1965. - Vol. - P. 3-5.

[74] Sorokin P. P., Stevenson M. J. Stimulated Infrared Emission from Trivalent Uranium // Phys. Rev. Lett. - 1960. - Vol. 5, № 12. - P. 557-559.

[75] Воронько Ю.К., Зверев Г.М., Прохоров А.М. Индуцированное излучение ионов Er^{3+} в CaF_2 // ЖЭТФ. - 1965. - Т.48, №. 6. - С. 1023.

[76] Labbe C., Doualan J.L, Camy P., Moncorgé R., Thuau M. The 2.8 μm laser properties of Er^{3+} doped CaF_2 crystals // Optics Communications. - 2002. - Vol. 209, № 1-3. - P. 193-199.

[77] Басиев Т.Т., Васильев С.В., Дорошенко М.Е., Конюшкин В.А., Кузнецов С.В., Осико В.В., Федоров П.П. Эффективная генерация монокристаллов твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Yb}^{3+}$ при диодной лазерной накачке // Квантовая Электроника. - 2007. - Т. 37, № 10. - С. 934-937.

[78] Scholle K., Lamrini S., Koopmann F., Fuhberg P. 2 μm Laser Sources and Their Possible Applications // Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics. Rijeka: InTech. - 2010.

[79] Stoneman R.C., Esterowitz L. Efficient, broadly tunable, laser-pumped Tm:YAG and Tm:YSGG cw lasers // Opt. Lett. - 1990. - Vol. 15, № 9. - P. 486

[80] Honea E.C., Beach R.J., Sutton S.B., Speth J.A., Mitchell S.C., Skidmore J.A., Emanuel M.A., Payne S.A. 115-W Tm: YAG diode-pumped solid-state laser // IEEE J. Quantum Electron. 1997. - Vol. 33, № 9. - P. 1592-1600.

[81] Zayhowski J.J., Harrison J., Dill C., Ochoa J. Tm:YVO₄ microchip laser // Appl. Opt. - 1995. - Vol. 34, № 3. - P. 435-437.

[82] Budni D.A., Lemons M.L., Mosto J.R., Chicklis E.P. High-power/high-brightness diode-pumped 1.9-μm Thulium and resonantly pumped 2.1-μm Holmium lasers // IEEE J. Sel.Top. Quantum Electron. - 2000. - Vol. 6, № 4. - P. 629-635.

[83] Bolshchikov F.A., Zharikov E.V., Lis D.A., Zakharov N.G., Ryabochkina P.A., Subbotin K.A., Antipov O.L. Two-micron lasing in NaLa_{1/2}Gd_{1/2}(WO₄)₂ crystals doped with Tm³⁺ ions // Quantum Electron. - 2010. - Vol. 40, № 2. - P. 101-102.

[84] Рябочкина П.А., Ляпин А.А., Осико В.В., Федоров П.П., Ушаков С.Н., Круглова М.В., Сахаров Н.В., Гарибин Е.А., Гусев П.Е., Крутов М.А. Структура, спектрально-люминесцентные и генерационные свойства наноструктурированной керамики CaF₂:Tm // Квантовая Электроника. - 2012. - Т. 42, № 9. - С. 853-857.

[85] А.А. Ляпин, П.А. Рябочкина, С.Н. Ушаков, П.П. Федоров, Визуализатор двухмикронного лазерного излучения на основе кристаллов CaF₂:Ho // Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44, № 6.

[86] Рябочкина П.А. Интенсивности сверхчувствительных переходов редкоземельных ионов в оксидных лазерных кристаллах: Диссертация доктора физико-математических наук. - Саранск. - 2013. - С. 365.

[87] Государственный контракт № 14.740.11.0071 «Твердотельные лазеры с полупроводниковой накачкой ближнего и среднего ИК диапазонов спектра (2 мкм, 3-8 мкм) на основе кристаллов и керамики, активированных ионами Тм и Ho» [Электронный ресурс] : «Экспир». URL: <http://xpir.fcntp.ru/nti/contractinfo/corebofs000080000il2cvuifi7h6ef0> (дата обращения: 03.05.2014).

- [88] Грязнов М.Ю., Марычев М.О., Соболев Б.П., Сульянов С.Н., Сульянова Е.А., Чувильдеев В.Н., Шотин С.В. Наноструктурированные кристаллы флюоритовых фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и их упорядочение. 6. Исследование кристаллов методом микроиндентирования // Кристаллография. - 2011. - Т. 56, № 6. - С. 1169-1175.
- [89] Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия // Лаборатория химического факультета, МГУ. - 2009. - С. 42.
- [90] Нищев К.Н.. Лабораторный практикум по общей физике. Оптика. // Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. - 2000.
- [91] Плотниченко В.Г., Сысоев В.К., Фирсов И.Г. // Журн. технич. физ. - 1981. - Т. 51, № 9. - С. 1903-19018.
- [92] Большиков Ф.А. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов натрий-лантан (гадолиний) молибдатов и вольфраматов, активированных ионами Tm^{3+} : Диссертация кандидата физико-математических наук. - Саранск. - 2010. - С. 117.
- [93] Справочник по лазерам. Т. 1. // М.: Советское радио. - 1978.
- [94] Weber M.J. (Ed.) Handbook of Laser Science and Technology (Boka Raton: CRC Press. - 1982. - Vol. 1.
- [95] Petrov V., Guell F., Massons J., Gavalda J., Sole R.M., Aguilo M., Diaz F., Griebner U. Efficient tunable laser operation of Tm^{3+} : $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ in the continuous-wave regime at room temperature // IEEE J. Quantum Electron. -2004. - Vol. 40, № 9. - P. 1244-1251.
- [96] Grimm J., Wenger O.S., Kramer K.W., Gudel H.U. 4f-4f and 4f-5d excited states and luminescence properties of Tm^{2+} - doped CaF_2 , CaCl_2 , SrCl_2 and BaCl_2 // Journal of Luminescence. - 2007. - V. 126, № 2. - P. 590-596.
- [97] Басиев Т.Т., Жариков Е.В., Жеков В.И., Мурина Т.М., Осико В.В., Прохоров А.М., Стариков Б.П., Тимошечкин М.И., Щербаков И.А. Излучательные и безызлучательные переходы Er^{3+} в смешанных иттрий-эрбий-алюминиевых гранатах //Квантовая электроника. - 1976. - Т. 3, № 7. - С. 1471-1476.

[98] Dergachev A., Wall K., Moulton P.F. A CW side-pumped Tm:YLF laser // Advanced Solid State Lasers. Conference Paper. - 2002. - P. WA1.

[99] Payne S.A., Chase L.L., Smith L.K., Kway W.L., Krupke W.F. Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} , and Ho^{3+} // IEEE J. Quantum Electron. - 1992. - Vol. 28, № 11. - P. 2619-2630.

[100] Noginov M.A., Venkateswarlu P., Mahdi M. Two-step upconversion luminescence in Yb:Tb:YSGG crystal // JOSA B. - 1996. - Vol. 13, № 4. - P. 735-741.

[101] Pollnau M., Gamelin D.R., Luthi S.R., Gudel H.U. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems // Phys. Rev. B. - 2000. - Vol. 61, № 5. - P. 3337-3346.