ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ ИМ. А.М. ПРОХОРОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» (ИОФ РАН)

На правах рукописи

Пирпоинт Ксения Александровна

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ГЕНЕРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ИОНОВ Tm И Ho ВО ФТОРИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ И КЕРАМИКАХ ДЛЯ ЛАЗЕРОВ ИК-ДИАПАЗОНА

01.04.21 – Лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель -
кандидат физико-математических наук
Дорошенко Максим Евгеньевич

Москва – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ 2

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 12

1.1 Теоретические основы исследования оптических центров кристаллов спектроскопическими методами 15

1.2 Кристаллы щелочноземельных фторидов и типы оптических центров редкоземельных ионов в них 17

1.2.1 Кристаллы CaF_2:Tm^{3+}, типы оптических центров и их оптические свойства 21

1.2.2 Смешанные кристаллы CaF_2-YF_3-TmF_3 23

1.2.3 Кристаллы CaF_2:Ho^{3+}, типы оптических центров и их оптические свойства 26

ГЛАВА 2 ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ 29

2.1 Рост кристаллов и подготовка керамических образцов 29

2.2 Метод селективной время-разрешённой лазерной спектроскопии и оборудование для экспериментов 30

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ И ГЕНЕРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ИОНОВ Tm^{3+} В КРИСТАЛЛАХ CaF_2:Tm^{3+} 33

3.1 Исследование спектроскопических свойств ионов Tm^{3+} в кристаллах CaF_2 при возбуждении уровня $^1G_4$ из основного состояния 33

3.2 Исследование спектроскопических свойств ионов Tm^{3+} в кристаллах CaF_2 на лазерном двухмикронном переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ при возбуждении перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ 43

3.3 Исследование спектроскопических свойств ионов Tm^{3+} в кристаллах CaF_2 на лазерном двухмикронном переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ при возбуждении перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ лазерным диодом 53

3.4 Получение лазерной генерации ионов Tm^{3+} в кристалле CaF_2 в двухмикронной области при накачке лазерным диодом ~795 нм 65

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ИОНОВ ТУЛИЯ В КЕРАМИКАХ ГОРЯЧЕГО ФОРМОВАНИЯ CaF_2 71

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ИОНОВ Tm^{3+} В КРИСТАЛЛАХ CaF_2-YF_3 83

ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ИОНОВ Ho^{3+} В КРИСТАЛЛАХ CaF_2 92

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 102

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 104

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ И ДОКЛАДОВ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ 113

ПРИЛОЖЕНИЕ А 117

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Твердотельные лазеры двухмикронного диапазона пользуются высоким спросом на рынке лазерных технологий, благодаря широкому спектру практических применений данного излучения. Хорошее поглощение излучения 2 мкм в воде, являющейся главной составляющей биологических тканей, способствует малой глубине проникновения данного излучения вглубь тканей (порядка нескольких сотен микрон) [1]. Двухмикронное излучение является «безопасным для глаз», т.к. не достигает сетчатки глаза, поглощаясь в стекловидном теле. Это позволяет успешно использовать двухмикронные лазеры в хирургии и офтальмологии. Кроме того, в области 2 мкм лежит одно из «окон прозрачности» атмосферы, что делает двухмикронные лазеры привлекательными для различных применений в системах LIDAR. Излучение диапазона 2 мкм также может быть эффективно использовано для накачки более длинноволновых источников излучения и для преобразования с помощью нелинейно-оптических кристаллов в средний ИК-диапазон спектра [1 – 4]. Для ряда важных приложений существенную роль играют длина волны и ширина спектра излучения.

Для создания твердотельных лазеров двухмикронного диапазона в качестве активной лазерной среды удобно использовать материалы, легированные ионами тулия и/или гольмия, которые имеют подходящие лазерные переходы около 2 мкм (Tm^{3+}: $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ и Ho^{3+}: $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$). Тулий, благодаря процессу кросс-релаксации при накачке перехода $^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$, позволяет получать эффективную генерацию в области ~ 1.9 мкм, а гольмий обладает высоким сечением усиления в области ~ 2.1 мкм [1].

С начала лазерной эпохи было исследовано множество материалов – кристаллов, керамик, стёкол и волокон, легированных тулием и гольмием, рассмотренных, например, в обзоре [4]. Интерес ученых к твердотельным материалам для двухмикронных лазеров не угасает и в настоящее время.

Перспективным направлением в этой области является создание импульсных источников излучения, работающих в режиме синхронизации мод в различных твердотельных средах [5], а также создание новых перестраиваемых источников излучения, в связи с чем не прекращается поиск новых материалов, а также поиск путей усовершенствования характеристик имеющихся источников. Разработка эффективных ИК-лазеров требует детальной информации о структуре и спектральных свойствах кристаллов. Известно, что спектроскопические свойства редкоземельных ионов зависят от типа матрицы, поэтому важным является определения влияния локального окружения активного иона в матрице на оптические свойства лазерных переходов.

Фторидные материалы типа флюорита, легированные тулием и гольмием, являются перспективными активными средами для ИК-лазеров [6 – 13]. Этому способствуют фундаментальные свойства фторидов: высокая прозрачность в широкой области спектра (от 0.15 до 9-11 мкм), изотропность, высокая однородность показателя преломления, хорошие механические свойства и высокая влагостойкость. Благодаря относительно низкой энергии фононов во фторидных кристаллах (< 500 см$^{-1}$ [14]), существенно снижается вероятность многофононной безызлучательной релаксации, что играет важную роль при получении генерации в ИК области.

Кристаллы щелочноземельных фторидов имеют кубическую решетку и образуют твердые растворы со всеми редкоземельными трифторидами [15]. Важной особенностью фторидов является возможность введения в их состав значительных концентраций активных редкоземельных ионов. Гетеровалентный характер замещения двухвалентного щелочноземельного катиона решетки Me^{2+} (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) трёхвалентным редкоземельным ионом RE^{3+} требует необходимости компенсации избыточного положительного заряда, что приводит к большому разнообразию оптических центров с различным по симметрии окружением [16]. Симметрия центров, в свою очередь, влияет на вид спектров поглощения и люминесценции, которые могут существенно отличаться друг от

друга. От распределения редкоземельных ионов по центрам различной симметрии зависят спектроскопические и генерационные свойства кристалла в целом.

Центровое многообразие может приводить к уширению спектров поглощения и люминесценции, делая фторидные кристаллы и керамику привлекательными для перестраиваемых лазеров и лазеров, работающих в режиме синхронизации мод. Используя селективное возбуждение определённых центров в кристалле можно добиться лазерной генерации на различных оптических центрах. Поэтому важной задачей является исследование спектроскопических свойств отдельных оптических центров на лазерных переходах. На данный момент, однако, спектральные и генерационные свойства оптических центров ионов тулия и гольмия во фторидных кристаллах на лазерных двухмикронных переходах ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ (Tm^{3+}) и ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho^{3+}) остаются недостаточно изученными.

Целью диссертационной работы являлось систематическое исследование спектроскопических и генерационных свойств оптических центров ионов тулия (Tm^{3+}) и гольмия (Ho^{3+}) во фториде кальция и твёрдых растворах и керамиках на его основе на соответствующих двухмикронных лазерных переходах (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} и ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+}), а также изучение влияния неактивной примеси (Y^{3+}) во фториде кальция на центровой состав и спектроскопические свойства центров Tm^{3+}.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование процессов формирования различных оптических центров в концентрационной серии кристаллов фторида кальция, активированных ионами тулия. Исследование спектральных и генерационных свойств оптических центров ионов Tm^{3+} в кристаллах фторида кальция на двухмикронном лазерном переходе.

2. Сравнение спектроскопических свойств оптических центров в оптической фторидной керамике горячего формования на основе фторида кальция и в кристаллах аналогичного состава на лазерном двухмикронном переходе. Определение возможности формирования новых оптических центров ионов Tm^{3+}

в керамике. Исследование генерационных свойств оптических центров в кристалле фторида кальция и оптической керамике горячего формования на его основе.

3. Исследование особенностей формирования оптических центров ионов Tm^{3+} в кристаллах CaF_2, солегированных иттрием (Y^{3+}), исследование спектроскопических свойств различных оптических центров активного иона, формирующихся в кристаллах CaF_2:Y,Tm на лазерном двухмикронном переходе.

4. Исследование спектроскопических свойств оптических центров ионов Ho^{3+} в кристаллах фторида кальция на лазерном двухмикронном переходе $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$.

Научная новизна

1. В кристаллах CaF_2:Tm^{3+} впервые обнаружены новые долгоживущие оптические центры с временем жизни верхнего лазерного уровня $^3F_4 > 100$ мс, изучены их спектры люминесценции на магнитодипольно разрешённом переходе $^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ и лазерном двухмикронном переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, определены спектральные отличия от известных в литературе кубических (O_h) и тетрагональных (C_{4v}) центров.

2. На лазерном двухмикронном переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ впервые выделены спектры люминесценции кластеризованных, долгоживущих и тетрагональных оптических центров ионов Tm^{3+}, измерены времена жизни данных центров на уровне верхнем лазерном уровне $^3F_4$. Показана динамика формирования различных оптических центров (кластеризованных, тетрагональных и долгоживущих) с изменением концентрации тулия.

3. Впервые продемонстрирована лазерная генерация новых долгоживущих оптических центров ионов Tm^{3+} в кристалле CaF_2:Tm^{3+} на двухмикронном переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ при импульсной накачке лазерным диодом с длиной волны излучения ~ 797 нм.

4. В керамике CaF_2:Tm^{3+}, полученной методом горячего формования, впервые обнаружены новые оптические центры иона тулия, исследованы их спектральные свойства на лазерном двухмикронном переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$.

5. Впервые показана возможность формирования новых долгоживущих центров ионов Tm^{3+} в кристаллах CaF_2:Y,Tm.

6. В кристаллах CaF_2:Y,Tm впервые обнаружен ряд новых кластеризованных Tm-Y центров, отличающихся спектрально, но имеющих близкие времена жизни.

7. В кристалле CaF_2:Ho^{3+} на двухмикронном переходе $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ впервые выделены спектры возбуждения и люминесценции трёх различных (кластеризованного, тетрагонального и кубического) оптических центров с временами жизни ~ 11 мс, ~ 18 мс и ~ 26 мс соответственно.

Научно-практическая значимость работы заключается в получении новых результатов по спектральным и генерационным свойствам различных оптических центров ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в области 2 мкм во фторидных материалах, являющихся перспективными лазерными активными средами. Получены новые данные о процессах формирования оптических центров во фторидных материалах в зависимости от концентрации активного и неактивного иона, показано формирование новых оптических центров в процессе горячего формования оптической фторидной керамики на основе фторида кальция. Получена лазерная генерация новых долгоживущих оптических центров в кристаллах CaF_2:Tm^{3+} и новых оптических центров иона тулия в лазерной керамике горячего формования на основе кристалла CaF_2.

Положения, выносимые на защиту

1. В кристаллах CaF_2:Tm^{3+} впервые обнаружены новые долгоживущие оптические центры с временем жизни верхнего лазерного уровня $^3F_4 > 100$ мс. В концентрационной серии кристаллов фторида кальция исследованы их спектроскопические свойства.

2. В кристаллах CaF_2:Tm^{3+} концентрация новых долгоживущих центров растёт с увеличением концентрации иона Tm^{3+}. При лазерных концентрациях иона Tm^{3+} (~ 2 %) вклад новых долгоживущих центров в люминесценцию (77 К) сравним с вкладом от кластеризованных центров, что позволило получить лазерную генерация данных центров при селективном возбуждении лазерным диодом с длиной волны излучения ~797 нм.

3. В керамике CaF_2:Tm^{3+}, полученной методом горячего формования, впервые обнаружены новые оптические центры иона Tm^{3+}. Предложено, что новые оптические центры, формирующиеся в керамике горячего формования на основе кристалла фторида кальция, обладают модифицированной тетрагональной симметрией.

4. В кристаллах CaF_2:Y,Tm обнаружены долгоживущие оптические центры, аналогичные долгоживущим центрам в кристаллах без неактивной примеси, но с большим в ~1.4 раза временем жизни уровня $^3F_4$. Обнаружено формирование ряда спектрально отличающихся кластеризованных центров с близкими временами жизни уровня $^3F_4$ (11-14 мс).

5. В кристалле CaF_2:Ho^{3+} для трех типов оптических центров (кластеризованного, тетрагонального и кубического) впервые определены спектры люминесценции и возбуждения на двухмикронном лазерном переходе и времена жизни верхнего лазерного уровня $^5I_7$.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обусловлена использованием современных методов исследования и научного оборудования, которое верифицируется в соответствии с международными стандартами обеспечения единства измерений и единообразием средств измерений, а также воспроизводимостью результатов, сопоставимостью экспериментально полученных результатов с экспериментальными результатами и теоретическим моделированием других научных групп, опубликованными в ведущих научных российских и зарубежных журналах.

Апробация работы проводилась на 17ти различных всероссийских и международных конференциях, 10 докладов были представлены автором лично: International Conference Laser optics (ICLO, Санкт-Петербург, 2014, 2018 и 2020 гг.), Advanced Solid State Lasers (ASSL, Berlin, 2015; Vienna, 2019), Современные проблемы физики и технологий (НИЯУ МИФИ, Москва, 2015г.), XXI и XXII Международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (НИУ МЭИ, Москва, 2015 и 2016 гг.), 14-я, 15-я, 16-я и 18-я Международная научная школа-конференция «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2015-2017, 2020 гг.), XI всероссийская школа для студентов, аспирантов, молодых учёных и специалистов «Всероссийская школа по лазерной физике и лазерным технологиям» (Саров, 2016 г.), Школа-конференция молодых ученых «Прохоровские недели» (ИОФ РАН, Москва, 2018 и 2019 гг.), CLEO-Europe (Munich, 2019), XVII Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике (Самара, 2019г.). Основные результаты опубликованы в 8 статьях рецензируемых научных журналов, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, имеющих высокий квартиль и удовлетворяющих требованиям ВАК РФ.

Личный вклад автора

Диссертация является результатом работы автора в Лаборатории лазерной спектроскопии твёрдого тела Научного центра лазерных материалов и фотоники ИОФ РАН под научным руководством кандидата физико-математических наук Дорошенко Максима Евгеньевича и представляет собой обобщение исследований автора, выполненных совместно с сотрудниками НЦЛМТ ИОФ РАН. Все основные результаты исследований, изложенные в данной работе, были получены автором лично либо при непосредственном его участии. Автор принимал участие в проведении экспериментов, обработке, обсуждении и интерпретации полученных результатов, а также в представлении результатов на конференциях и написании научных публикаций.

Гранты

Работа осуществлялась при финансовой поддержке, полученной в рамках проекта РФФИ 18-32-00080 мол_а «Исследование спектроскопических свойств оптических центров ионов тулия и гольмия и процессов их формирования в твёрдых растворах CaF_2-YF_3 для лазеров двухмикронного диапазона», научно-исследовательской стипендии DAAD 57381332 «Mode-locked 2-μm lasers based on CaF_2-SrF_2 solid solution crystalline and ceramic materials», проекта РНФ 14-22-00248 «Поиск и исследование новых материалов на основе твердых растворов для создания эффективных лазеров среднего ИК диапазона (2-5 мкм)», программы Президиума РАН № 5 "Фотонные технологии в зондировании неоднородных сред и биообъектов".

Благодарности

Автор благодарит своего научного руководителя Дорошенко Максима Евгеньевича за помощь на всех этапах работы над диссертацией, регулярные консультации и обсуждения полученных результатов. Особая благодарность сотрудникам лаборатории лазерной спектроскопии твёрдого тела ИОФ РАН Алимову О.К., Папашвили А.Г. за помощь в организации и проведении экспериментов и активные обсуждения полученных результатов. За изготовление кристаллических и керамических образцов для исследований автор выражает благодарность сотрудникам Лаборатории технологии фторидных материалов Конюшкину В.А. и Накладову А.Н.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 119 страниц, включая 69 рисунков, 1 приложение, включающее 4 таблицы, и список цитируемой литературы из 81 наименований.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Твердотельные материалы, легированные ионами Tm^{3+} и/или Ho^{3+}, используются для создания твердотельных лазеров диапазона 2 мкм, благодаря переходам ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} и ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+}. Такие лазеры работают по квази-трёхуровневой схеме из-за того, что нижний лазерный уровень является одновременно основным состоянием иона, и он всегда заселён. Ранее это вызывало большие трудности в получении эффективной генерации, т.к. в качестве источников накачки использовались лампы, эффективность накачки которыми была относительно невысока [24]. С появлением в 1980-х годах лазерных диодов с длиной волны ~ 800 нм, что коррелирует с энергией перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$, появилась возможность существенно повысить эффективность лазеров на ионах Tm^{3+}. Процесс кросс-релаксации между ионами Tm^{3+} позволяет на один фотон накачки уровня ${}^3H_4$ получить два фотона на верхнем лазерном уровне ${}^3F_4$, при этом достигается высокая эффективность генерации [25, 26].

Заселение уровня ${}^3F_4$, являющегося верхним лазерным уровнем двухмикронного перехода для ионов Tm^{3+}, в основном происходит благодаря кросс-релаксационному процессу с участием переходов ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ и ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ (Рисунок 1.1).

Вследствие межионного диполь-дипольного взаимодействия между двумя соседними возбужденным и невозбужденным ионами Tm^{3+} происходят кросс-релаксационные переходы: ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$; ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ (см. Рис. 1.1). В результате, один поглощённый квант накачки переводит на верхний уровень лазерного перехода два иона тулия. Вероятность кросс-релаксационного процесса между ионами тулия превышает вероятности других, безызлучательных и излучательных переходов, способствующих заселению рабочего уровня ${}^3F_4$. Благодаря удвоению числа возбужденных ионов Tm^{3+} на верхнем лазерном уровне, квантовая эффективность тулиевых лазеров весьма высока, несмотря на существенный

квантовый дефект.

В лазерах на ионах Ho^{3+} генерацию в области ~ 2.1 мкм получают на переходе ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (Рисунок 1.2), при этом, как правило, используют резонансную накачку тулиевыми лазерами [8, 27]. Такая схема позволяет эффективно накапливать энергию накачки на верхнем лазерном уровне Ho^{3+} (${}^5I_7$), и позволяет уменьшить Стоксовы потери.

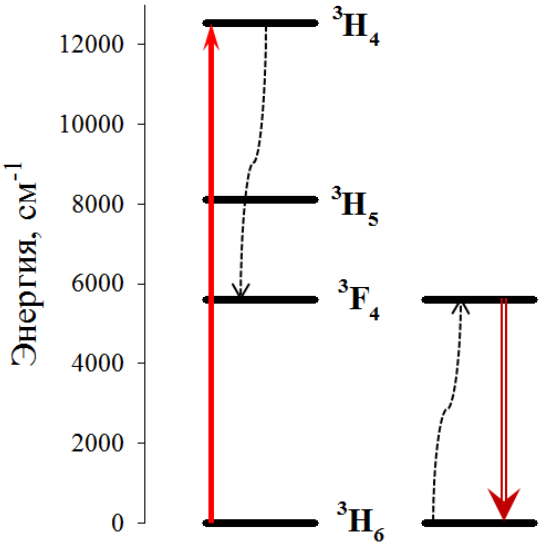


Рисунок 1.1 – Схема энергетических уровней энергии иона Tm^{3+} и механизм кросс-релаксации при накачке уровня ${}^3H_4$

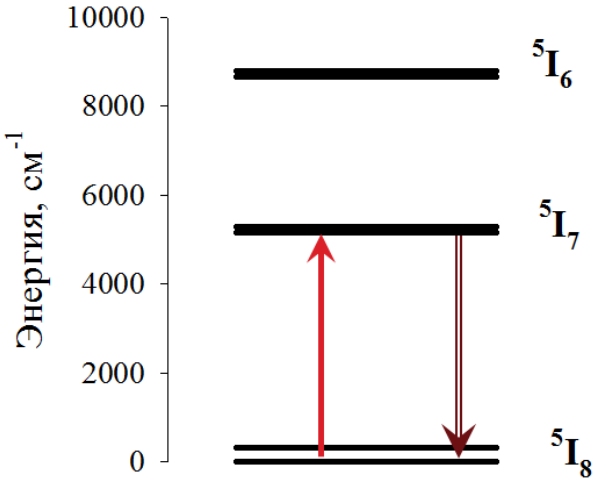


Рисунок 1.2 – Схема энергетических уровней энергии иона Ho^{3+}

С начала лазерной эпохи было исследовано множество материалов, легированных тулием и гольмием. Двухмикронные лазеры были реализованы в широком спектре кристаллов – вольфраматов, гранатов, различных фторидах и др., а также керамиках, стёклах и волокнах.

Фторидные материалы, легированные ионами Tm^{3+} и Ho^{3+}, являются перспективными лазерными средами. Твердотельные лазеры на таких материалах обладают широкой областью перестройки и высокой эффективностью, что отражено в ряде недавних работ [6 – 8, 17]. Фториды щелочноземельных элементов характеризуются высокой прозрачностью в широкой спектральной области (от 0.15 до 9 мкм), высоким коэффициентом теплопроводности, хорошими механическими свойствами и высокой влагостойкостью. Благодаря относительно низкой энергии фононов во фторидных кристаллах [28], по сравнению, например, с оксидными кристаллами, существенно снижается вероятность многофононной безызлучательной релаксации.

Активирование трехвалентными редкоземельными ионами щелочноземельных фторидов (CaF_2, SrF_2, BaF_2) сопровождается образованием оптических центров различной симметрии. Симметрия центра, определяемая локальным окружением иона в кристалле, влияет как на вид спектров поглощения и люминесценции данного центра, так и на вероятность перехода. Различия в величине расщепления энергетических уровней разных центров приводит к тому, что спектры поглощения и излучения таких многоцентровых кристаллов представляют собой суперпозицию спектров отдельных оптических центров, что приводит к образованию широких полос поглощения и люминесценции. Это даёт преимущество в получении перестройки длины волны генерации лазера в достаточно широком диапазоне длин волн и создании лазеров с короткими импульсами генерации. Распределение редкоземельного иона по центрам различной симметрии зависит, в основном, от состава матрицы, типа активного иона, концентрации редкоземельной примеси и технологических условий роста кристалла. Центровой состав, в свою очередь, определяет спектроскопические и генерационные свойства кристалла в целом. При изучении генерационных

спектров в [29] было замечено, что в генерации могут участвовать оптические центры различной структуры и симметрии.

Изменение центрового состава кристалла за счет добавления оптически неактивной примеси или повышения концентрации активного иона может повлиять на спектр генерации, вид перестроечной кривой и другие лазерные параметры. Поэтому установление закономерностей формирования оптических центров с изменением состава матрицы, концентрации легирующего иона, а также исследование свойств различных по симметрии центров на лазерном переходе является важной и актуальной научной задачей. Для того чтобы синтезировать кристаллы с желаемым центровым составом, необходим тщательный анализ спектроскопических свойств оптических центров, образующихся в нём.

1.1 Теоретические основы исследования оптических центров кристаллов спектроскопическими методами

Состояния $РЗ^{3+}$ ионов в кристаллическом поле принципиально отличаются от состояний свободных ионов, для которых все направления в пространстве физически эквивалентны. Энергия $4f$ электронов редкоземельных ионов в кристалле определяется спин-орбитальным взаимодействием электронов, кулоновским взаимодействием между $4f$ электронами с учётом влияния поля окружающих лигандов и штарковским расщеплением энергетических уровней в кристаллическим поле матрицы.

Для фторидных кристаллов, однако, межэлектронное кулоновское взаимодействие в большой степени экранировано за счет малой степени перекрытия орбит $4f$ электронов с орбитами окружающих его анионов кристаллической решетки. Степень ковалентности химической связи определяет степень перекрытия орбиталей, а соответственно и степень экранирования кулоновского взаимодействия. Для фторидных кристаллов степень перекрытия волновых функций редкоземельного иона и лиганда мала ввиду большей степени

ионности связи. Величина спин-орбитального расщепления не зависит от величины кристаллического поля, поэтому положение уровней, участвующих в генерации, для ионов тулия и гольмия, не зависит от типа матрицы. Поэтому, в данном разделе большее внимание уделено штарковскому расщеплению уровней.

Для свободного иона в силу сферической симметрии электронный уровень с полным угловым моментом J имеет $(2J + 1)$ состояние с такой же энергией, т.е. уровень вырожден $(2J + 1)$-кратно. Когда ион в кристаллической решетке взаимодействует с окружением, исходная сферическая симметрия понижается и возникает новая симметрия, соответствующая одной из 32 точечных групп. Каждый изначально $(2J + 1)$-кратно вырожденный уровень расщепляется на ряд подуровней – эффект Штарка. Количество подуровней определяется четностью состояния и симметрией поля и рассчитывается с помощью теории групп или теории кристаллического поля. Таким образом, редкоземельные ионы, попадающие в позиции с разной точечной симметрией, обладают разными наборами штарковских подуровней; переходы между которыми дают оптические спектры, типичные для данного конкретного центра.

Информацию о структурных особенностях кристаллов можно получить, анализируя интенсивность и количество экспериментально наблюдаемых переходов $РЗ^{3+}$ иона. Для редкоземельных ионов однородное уширение спектральных линий в кристаллах, как правило, меньше расстояния между линиями различных оптических центров. Поэтому переходы для неэквивалентных $РЗ^{3+}$ ионов дают четко изолированные линии.

Интенсивность перехода характеризуется силой осциллятора, которая пропорциональна квадрату матричного элемента перехода. Последний, в свою очередь, равен нулю для нечетных переходов, и не равен нулю – для четных. Для редкоземельных ионов, переходы которых происходят внутри оболочки $4f$, состояния электрона всегда имеют одинаковую четность.

Правила отбора для магнитодипольного перехода имеют вид: $\Delta S = 0$; $\Delta L = 0$; $\Delta J = 0, \pm 1$. Электронные переходы в дипольном приближении запрещены, однако эти переходы могут быть разрешены за счёт «примешивания» состояний

противоположной четности. Примешивание состояний противоположой четности обеспечивается нечетными параметрами кристаллического поля [30, 31]. Для электродипольного перехода правила отбора имеют вид: $\Delta S = 0$; $\Delta L \leq 2$; $\Delta J \leq 2$. Таким образом, количество наблюдаемых в спектре линий, распределение интенсивностей спектральных линий, а также спектральное положение линий определяются симметрией расположения ионов основной решетки, окружающих примесный $РЗ^{3+}$ ион [16].

Для обеспечения достоверной оценки структурных особенностей кристалла, необходимо выделить в сложных общих спектрах системы линий, приписываемых ионам $РЗ^{3+}$, расположенным в структурно эквивалентных положениях. Методами ЭПР, поляризованной люминесценции и др. в некоторых случаях можно установить симметрию окружающей среды и обнаружить неэквивалентные положения $РЗ^{3+}$ ионов. В системах с несколькими типами окружения активного иона, концентрация каждого зависит от общей концентрации активной примеси [32]. Полный структурный анализ может быть успешно выполнен из спектров $РЗ^{3+}$ с помощью метода концентрационной серии. Динамика перераспределения концентраций различных оптических центров в кристалле в зависимости от концентрации примеси описана, например, в работе [33], где было показано, что при увеличении концентрации РЗ-ионов концентрации тетрагональных и ромбических центров растут более резко по сравнению с концентрацией кубических центров.

1.2 Кристаллы щелочноземельных фторидов и типы оптических центров редкоземельных ионов в них

Известно, что фториды кальция, стронция и бария образуют твердые растворы со всеми редкоземельными трифторидами. Простые фториды сохраняют однофазовую кубическую структуру в большом диапазоне концентраций редкоземельной примеси (до ~ 40 %) [15], что в некоторой степени упрощает

рассмотрение возможных моделей центров. При концентрациях менее 1 мол. % ReF_3 в CaF_2, избыточные ионы фтора располагаются в междоузлиях кубической структуры флюорита, что было показано методом двойного электронного ядерного резонанса. Люминесцентная спектроскопия показывает, что с увеличением концентрации редкоземельных ионов структура оптических центров становится все более сложной [34, 35].

Модели структурно вырожденных оптических центров, образующихся в кристаллах со структурой флюорита, предложены Осико В.В. в работах [16, 36]. При гетеровалентном замещении двухвалентных щелочноземельных катионов Me^{2+} (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) трехвалентными ионами редкоземельной примеси ($РЗ^{3+}$) ионы F^- встраиваются в центры пустых ячеек (междоузлия) анионной подрешетки, компенсируя возникающий избыточный положительный заряд. При этом формируется ряд оптических центров.

Образующиеся оптические центры могут быть подразделены на одиночные и кластеризованные (Рисунок 1.3 [37]). Одиночные центры $РЗ^{3+}$ во фторидах могут иметь кубическую (O_h), тетрагональную (C_{4v}) и тригональную (C_{3v}) симметрию. Центр с кубической симметрией представляет собой ион $РЗ^{3+}$ без локальной зарядовой компенсации (Рисунок 1.3а). Центр с тетрагональной симметрией представляет собой один ион $РЗ^{3+}$, компенсированный ионом F^-, расположенным в междоузлии в направлении <100> (Рисунок 1.3б). Оптический центр с тригональной симметрией образуется, когда компенсирующий F^- ион расположен в междоузлии в направлении <111> (Рисунок 1.3в).

В статье [38] разработана модель димеров, образованных парой диполей $РЗ^{3+}$-F^-. Методами ^{19}F-ЯМР, ионной теплопроводности и селективного лазерного возбуждения было показано, что при концентрациях, превышающих 0.1 % больша́я часть кристаллографических позиций в кристаллах флюорита занята кластерами, образованными одним или двумя димерами [39]. С помощью метода ЯМР также было показано, что при концентрациях редкоземельной примеси, превышающих 0.5 %, в кристаллах CaF_2 эффективно идет процесс образования

сложных кластеров.

Наиболее простые кластеризованные центры показаны на Рисунках 1.3г и 1.3д. Первый из них соответственно состоит из двух $РЗ^{3+}$-F^- пар (один димер), а второй представляет собой кластер из четырех $РЗ^{3+}$-F^-пар (два димера).

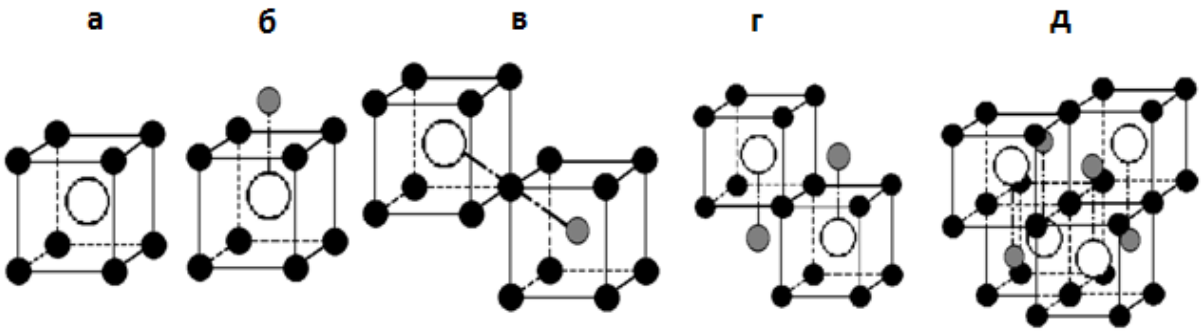
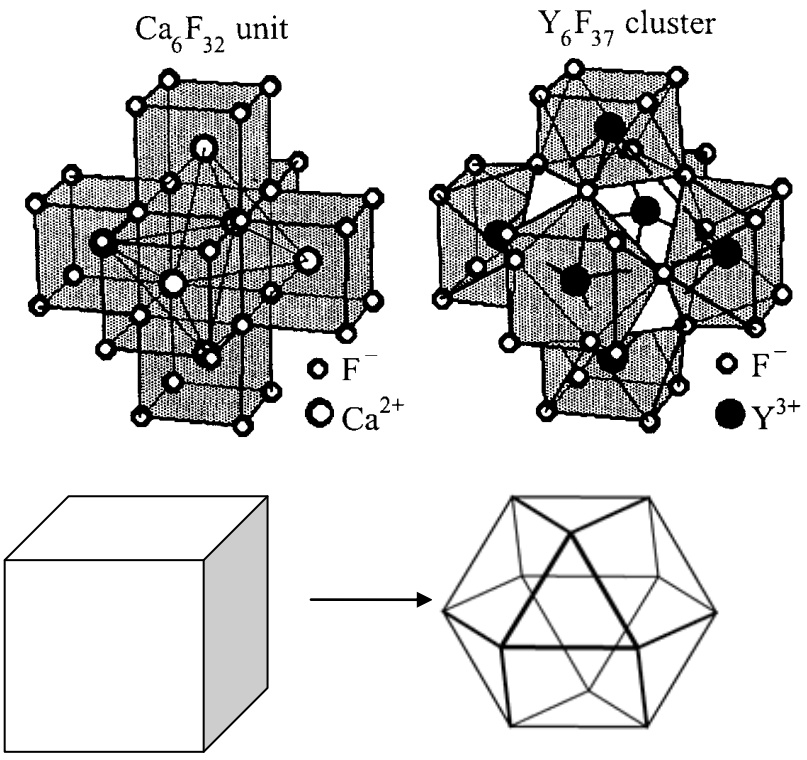


Рисунок 1.3 – Структурные модели примесных центров ионов Tm^{3+} в кристаллах MeF_2:REF_3 [37]

Это далеко не единственные существующие модели примесных центров. В обзорной статье по кластеризованным центрам ионов III группы во фторидах [40] представлена модель кластеризованного центра, являющегося основной структурной единицей так называемых «сверхструктур». Кластер RE_6F_{36}, состоящий из 6 примесных редкоземельных ионов и 12 анионов фтора, занимающих позиции вершин кубооктаэдра, встраиваются в решетку флюорита, замещая фрагменты M_6F_{32} (M = Ca, Sr, Ba, Pb) (см. Рисунок 1.4). В центре кластера существует вакансия, которую может занимать ион фтора, незначительно смещенный от центра. Кластер с незаполненной вакансией имеет формулу RE_6F_{36}, а кластер с ионом фтора в центре – RE_6F_{37}. В статьях [41, 42] встречаются также модели кластеров MR_5F_{36-37}, $M_2R_4F_{36}$, где предполагается, что катионы распределены в кластере в случайном порядке.

Распределение примесных ионов по центрам различной симметрии в кристалле зависит от многих факторов, таких как концентрация легирующей примеси, особенности технологического процесса роста кристалла, природа

редкоземельного иона и характеристики кристаллической матрицы. Например, исследования фторидных кристаллов, легированных ионами Ho^{3+}, показало, что при низкой концентрации гольмия (~ 0.01 %) тетрагональные и тригональные центры находятся в кристалле CaF_2 примерно в равных концентрациях, тогда как в кристаллах SrF_2 преобладают тетрагональные, а в BaF_2 присутствуют только тригональные центры. При концентрациях более 0.1 % начинают превалировать кластеры-димеры, образованные па́рами одиночных центров RE^{3+}–F^-, преобладающих в данной матрице при малых концентрациях легирующего иона [43].



1) Куб 2) кубооктаэдр

Рисунок 1.4 – 1) – внутренний куб F_8 из анионов F- в кластере Ca_6F_{32}; 2)-кубооктаэдр F_{12} в кластере Y_6F_{37} [40]

Кроме кристаллов фторидов интерес для исследования представляет активированная редкоземельными ионами фторидная керамика, полученная методом горячего формования. Лазеры на керамике сейчас являются одним из

наиболее быстро развивающихся направлений в исследованиях и разработках по твердотельным лазерам. Лазерная керамика это набор плотноупакованных близкорасположенных монокристаллов (зерен) с произвольной ориентацией кристаллографических осей в каждом зерне.

Есть два основных способа изготовления фторидной керамики – горячее прессование и горячее формование. Метод горячего прессования заключается в получении монолитного образца из порошкообразной шихты. Спекание происходит при одновременном приложении температуры (обычно $0.5 – 0.8*T_{пл}$), и давления (до 300 МПа). Метод горячего формования заключается в пластической деформации монокристаллического образца, нагретого до определенной температуры под давлением. Микроструктуры образцов керамики, получаемых обоими способами, являются аналогичными [44], однако метод горячего формования позволяет избежать трудностей в получении образцов оптического качества. Керамика горячего формования обладает высокой теплопроводностью, близкими значениями микротвёрдости по сравнению с кристаллами аналогичного состава [44], а трещиностойкость керамики в несколько раз выше, чем у монокристаллов [45].

Многие исследования не показали заметных отличий в спектроскопических и генерационных свойствах фторидной керамики, легированной редкоземельными ионами, по сравнению с аналогичными монокристаллами [44 – 47]. Однако возможность образования новых оптических центров была показана в оксидных керамиках [23]. В главе 4 данной работы будут представлены результаты исследования спектроскопических свойств лазерной керамики $CaF_2:Tm^{3+}$.

1.2.1 Кристаллы $CaF_2:Tm^{3+}$, типы оптических центров и их оптические свойства

Спектроскопическими и другими методами при исследовании центрового состава кристаллов $CaF_2:Tm^{3+}$ были обнаружены центры с кубической, тетрагональной, тригональной симметрией и низкосимметричные

кластеризованные центры.

Образование различных типов оптических центров ионов Tm^{3+} во фториде кальция при низкой концентрации Tm^{3+} (≤ 0.05 %) подробно исследовано в [48]. Методом поляризованной селективной лазерной спектроскопии при низкой температуре (~10 К) выделены оптические центры иона Tm^{3+} тетрагональной (C_{4v}) и тригональной (C_{3v}) симметрии и исследованы их спектроскопические свойства. В работе измерены спектры поглощения из основного состояния первых семи возбужденных состояний ионов тулия, спектры поглощения инфракрасных переходов ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ и ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ измерялись в кристалле CaF_2: Tm^{3+}(0.01 %). Методом поляризованной селективной лазерной спектроскопии в кристалле CaF_2: Tm^{3+}(0.05%) были измерены спектры возбуждения переходов ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$, ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$, ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_2$, ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$, ${}^3F_4 \rightarrow {}^1G_4$, ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$ и спектры люминесценции с уровней ${}^1D_2$, ${}^1G_4$ и ${}^3H_4$, а также времена жизни тригонального (C_{3v}) и тетрагонального (C_{4v}) оптических центров на уровнях ${}^3H_4$, ${}^1G_4$ и ${}^1D_2$. Для этих центров (тетрагонального и тригонального) были рассчитаны и измерены энергетические диаграммы уровней. По одиночной интенсивной линии поглощения на переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ с помощью Зеемановской инфракрасной абсорбционной спектроскопии был выделен также кубический (O_h) оптический центр.

В [49] была исследована симметрия оптических центров ионов тулия в кристаллах MeF_2:Tm^{3+} (Me = Ca, Sr, Ba) с помощью низкотемпературной (77 К) селективной ап-конверсионной спектроскопии. Основные оптические центры иона Tm^{3+} в кристаллах CaF_2, SrF_2 и BaF_2 возбуждались на уровень ${}^1G_4$ двухступенчатым процессом ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_2 + {}^3F_4 \rightarrow {}^1G_4$. В работе для кристалла CaF_2:Tm^{3+} приводятся экспериментально полученные положения линий возбуждения кубических (O_h) центров на переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^1G_4$ и линий люминесценции данных центров на переходах ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ и ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$. Также в статье было измерено время жизни кубического центра на уровне ${}^1G_4$, которое составило 3.6 мс. Тригональные (C_{3v}) центры в кристаллах CaF_2:Tm^{3+} практически не образуются при концентрациях, не превышающих 0.1 %. В статье также было

показано, что при концентрациях 2 ат. % ионов Tm^{3+} в кристаллах CaF_2 концентрация кластеризованных и кубических центров намного выше, чем концентрация тетрагональных центров.

В статье П. Ками [11] были исследованы спектроскопические свойства кристаллов CaF_2:Tm^{3+} с концентрацией активатора 0.07%, 0.115%, 1.34% и 4.49 мол. % при комнатной температуре. В статье показано, что при концентрации тулия 1 % начинает преобладать кросс-релаксационный процесс передачи энергии между ионами тулия внутри кластеров (см. Рисунок 1.1). В этой же статье показаны результаты по получению лазерной генерации на кластеризованных центрах ионов тулия при накачке в область 770 нм при комнатной температуре, дифференциальная эффективность которой составила 41 %.

Важно отметить, что для лазерного двухмикронного перехода ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ исследование спектроскопических свойств оптических центров иона тулия, одиночных и кластеризованных, особенно актуально. Однако в доступной литературе нет экспериментально выделенных индивидуальных спектров люминесценции и возбуждения для различных оптических центров на данном переходе, а также не известны значения времен жизни верхнего лазерного уровня для оптических центров различной симметрии.

1.2.2 Смешанные кристаллы CaF_2-YF_3-TmF_3

Трёхкомпонентные системы твердых растворов CaF_2-YF_3:Tm^{3+} также являются перспективными средами для получения лазерной генерации в области ~2 мкм, что отражено в ряде публикаций по получению лазерной генерации в таких кристаллах, включая генерацию в режиме модуляции добротности [50] и в режиме синхронизации мод [51].

Авторы работы [52] показали, что интенсивность люминесценции и время жизни ионов Tm^{3+} увеличиваются при введении Y^{3+} в матрицу CaF_2. Физика такого поведения должна зависеть от типов и структуры оптических центров, образующихся в кристаллах твердых растворах CaF_2-YF_3:Tm^{3+}.

Во фторидных системах трехвалентные примеси редкоземельных элементов

имеют тенденцию образовывать кластеры даже при низких концентрациях легирующей примеси. В этом случае солегирование оптически неактивными ионами Y^{3+} позволяет уменьшить количество пар Tm^{3+}-Tm^{3+} в кристалле [14]. Согласно исследованиям, проведенным в [53] ионы Y^{3+} преимущественно входят в решетку в окрестности ионов Tm^{3+}.

Кластеры, состоящие из более, чем одного типа $РЗ^{3+}$-ионов, представляют особый интерес для исследования. При введении в кристалл, содержащий какой-либо оптически активный трёхвалентный $РЗ^{3+}$-ион, другого трёхвалентного оптически неактивного иона (Y^{3+}, Lu^{3+} и др.) равновесные концентрации оптических центров изменяются, а также формируются новые центры, имеющие в составе ионы неактивной примеси. Структура и симметрия центра влияет на оптические свойства активного иона, поэтому от распределения ионов по центрам различной симметрии зависят спектроскопические свойства кристалла. Ввиду вышесказанного возникает необходимость предсказать, какими будут изменения свойств кристалла с добавлением в состав неактивной примеси, чтобы эффективно использовать лазерную среду, управляя центровым составом кристалла.

Например, в кристаллах CaF_2-Nd^{3+} и CaF_2-Er^{3+} введение фторида иттрия YF_3 смещает равновесие центров в сторону формирования более комплексных агломератов. Пары Nd^{3+} -Nd^{3+} в кластерах могут быть легко сегрегированы путем легирования буферными ионами (Y^{3+}) [54 – 59]. В кристаллах Nd,Y: CaF_2, ионы Y^{3+}, входя в состав кристалла Nd:CaF_2, замещают Ca^{2+}, образуя сложную локальную структуру, которая оказывает влияние на спектроскопические свойства [60].Солегирование кристаллов CaF_2:Nd^{3+} ионами Y^{3+} эффективно увеличивает ширину линий люминесценции в кристаллах Nd,Y: CaF_2. [61].

В кристаллах Er,Y: CaF_2 при большой концентрации иттрия подавляющее большинство ионов эрбия (Er^{3+}) входит в состав кластеризованных оптических центров, образованных ионами Er^{3+} и Y^{3+}. В то же время интенсивность спектральных линий тетрагональных центров наоборот падает, т.к. ионы Y^{3+} не входят в эти центры [62].

В последнее время возрос интерес к лазерным кристаллам CaF_2-YF_3:Tm^{3+}. При комнатной температуре были исследованы спектральные свойства данного материала и получена лазерная генерация в различных режимах. Не смотря на то, что процесс кластеризации играет положительную роль в случае иона Tm^{3+}, при больших концентрациях активатора имеет место существенное тушение времени жизни верхнего лазерного уровня. Для достижения более высоких мощностей лазерной генерации на длине волны 2 мкм требуется вырастить кристалл Tm:CaF_2 с высоким содержанием тулия, но при этом избегая излишней кластеризации.

В статье [52] была исследована серия кристаллов 3%Tm, x%Y:CaF_2 (x = 0, 0.5, 1, 2, 3), выращенных методом Бриджмена. Результат рентгеноструктурного анализа показал, что все выращенные кристаллы имели кубическую структуру, которая не изменялась с увеличением концентрации иттрия, при этом увеличивался параметр решётки. Введение иттрия также способствовало увеличению сечения поглощения на некоторых длинах волн по сравнению с кристаллами, не содержащими иттрий. На переходе $^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$, который обычно используется для диодной накачки, было замечено увеличение интенсивности одних линий поглощения и соответствующее уменьшение интенсивности других линий с увеличением концентрации иттрия в кристалле. В статье данное явление объяснялось тем, что некоторые центры «*B*» (792 нм) разрушаются, и образуется всё больше «*A*»-центров (767 нм). Кроме того, с увеличением концентрации иттрия увеличивалось время жизни ионов тулия на уровне $^3F_4$ и уширяется спектр люминесценции.

Более детального исследования спектральных характеристик данного типа кристаллов в доступной литературе обнаружить не удалось, однако есть ряд работ по генерационным свойствам Tm,Y:CaF_2. Первые эксперименты по получению лазерной генерации в кристалле Tm,Y:CaF_2 были предприняты в 2017 году [19], где экспериментаторы получили максимальную среднюю мощность ~450 мВт, при этом эффективность лазера составила около 20 %. Область перестройки данного лазера составила около 190 нм (1850 – 2040нм).

В другой статье китайских ученых [21] было проведено сравнительное

исследование кристаллов Y(4%),Tm(4%):CaF_2 и Tm(4%):CaF_2. Было показано увеличение сечения поглощения и люминесценции, а также увеличение времени жизни с введением иттрия в кристалл. В статье это объясняется тем, что ионы Y^{3+} входят в решетку в окрестности ионов Tm^{3+}, как было отмечено в [14], и таким образом отдаляют пары Tm^{3+}-Tm^{3+} в кластерах высоких порядков на некоторое расстояние друг от друга. Вероятность процесса кросс-релаксации при этом увеличивается, а соответственно увеличивается и интенсивность люминесценции. В статье [21] был продемонстрирован Y(4%),Tm(4%):CaF_2 лазер, работающий в непрерывном режиме. Максимальная мощность ~1 Вт была достигнута при дифференциальном КПД 54.8 %.

В [50] был продемонстрирован первый Y,Tm:CaF_2 лазер с пассивной модуляцией добротности, где в качестве модулятора использовался оксид графена. Максимальная мощность в данном режиме составила 400мВт дифференциальный КПД – 31.2 %, в непрерывном режиме максимальная мощность составила более 1 Вт при дифференциальном КПД 51.5%.

Также были проведены эксперименты по лазерной генерации в режиме синхронизации мод на кристалле Y,Tm:CaF_2 с использованием SESAM в качестве модулятора. Длина импульса в режиме генерации одной волны составила 22 пс, а в режиме генерации двух волн – 43 пс, средняя мощность составила 114 мВт [20].

Как видно из обзора, кристаллы CaF_2:Y,Tm являются перспективными лазерными кристаллами, однако несмотря на то, что в статьях отмечены изменения спектральных свойств с введением неактивной примеси, вопрос влияния такой примеси на центровой состав и спектральные характеристики оптических центров на двухмикронном лазерном переходе в данных кристаллах не изучен.

1.2.3 Кристаллы CaF_2:Ho^{3+}, типы оптических центров и их оптические свойства

В кристаллах CaF_2: Ho^{3+} при низких концентрациях методом селективного

лазерного возбуждения были идентифицированы одиночные оптические центры типов *A* и *B*, а при концентрациях более 0.05 мол. % также кластеры типов *C*, *D* и *E* [63].

В работе [64] поляризационными исследованиями центры *A* и *B* были отнесены к центрам тетрагональной и тригональной симметрии соответственно. В статье подробно описаны результаты спектроскопических исследований этих центров в кристалле CaF_2: Ho^{3+}(0.05 %). Представленная в статье диаграмма уровней энергии *A* (C_{4v}) и *B* (C_{3v}) центров была получена из спектров люминесценции переходов ${}^5S_2,{}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ и ${}^5S_2,{}^5F_4 \rightarrow {}^5I_7$, ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_7$ при селективном лазерном возбуждении уровней ${}^5S_2,{}^5F_4$ и ${}^5F_5$.

В [65] кластеры типов *C*, *D* и *E* были отнесены к димерам конфигурационных моделей $2|2_1$, $2|2_2$ и $2|3_1$ соответственно. Схемы уровней энергии для всех трех типов димеров рассчитывались из спектров люминесценции энергетических переходов ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$ и ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_7,{}^5I_8$ кристалла CaF_2: Ho^{3+}.

В [66] отмечалось, что димеры преобладают в кристаллах CaF_2:Ho^{3+} с концентрацией активных ионов 0.1 – 0.2 %. Измеренные спектры низкотемпературной (10 K) люминесценции димеров в кристалле CaF_2: Ho^{3+} для переходов ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5S_2,{}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ и ${}^5S_2,{}^5F_4 \rightarrow {}^5I_7$ представлены в [67].

В [68] представлена расчетная диаграмма энергетических уровней кубических ионных центров Ho^{3+} для уровней ${}^5I_7$ и ${}^5I_8$.

Однако, как видно из вышеприведенного обзора по материалам CaF_2:Ho^{3+}, в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные по спектрально-кинетическим характеристикам оптических центров Ho^{3+} в CaF_2 на наиболее интересном переходе ионов гольмия ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$, который является двухмикронным лазерным переходом. Изучение спектроскопических свойств различных оптических центров на данном переходе, особенно при резонансном возбуждении, является очень важной научной задачей из-за существующего интереса к разработке двухмикронных гольмиевых лазеров с резонансной оптической накачкой тулиевыми лазерами.

Таким образом, на основе приведённого литературного обзора можно сделать вывод, что фториды щелочно-земельных элементов, легированные ионами Tm^{3+} и Ho^{3+}, являются перспективными активными средами для лазеров диапазона 2 мкм. Типы различных оптических центров, образующихся в кристаллах CaF_2:Tm^{3+} и CaF_2:Ho^{3+}, были определены, однако свойства отдельных центров на двухмикронных переходах ($^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ и $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$) не были изучены, и индивидуальные спектры возбуждения и люминесценции различных типов центров не были выделены. Данная задача является весьма сложной. На вышележащих уровнях, для которых подобные исследования проводились, разрешение линий довольно хорошее, и их можно разделить по возбуждению. Однако между нижними уровнями, расщепление которых достаточно велико, задача выделения спектральных линий, принадлежащих различным центрам, становится гораздо сложнее из-за существенного перекрытия спектров, принадлежащих разным центрам. Для иона гольмия двухмикронный лазерный переход является магнитодипольно разрешённым, что позволяет наблюдать даже линии спектров высокосимметричных оптических центров.

Таким образом, целью исследования было выделение индивидуальных спектров люминесценции различных центров активного иона (Tm^{3+} или Ho^{3+}) на соответствующем лазерном двухмикронном переходе, спектров возбуждения на переходе накачки и определение времён жизни различных центров на верхнем лазерном уровне в кристаллах CaF_2 и твёрдых растворах и керамиках на его основе.

ГЛАВА 2 ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Рост кристаллов и подготовка керамических образцов

Монокристаллы $CaF_2:Tm^{3+}$, $CaF_2:Ho^{3+}$ и CaF_2-$YF_3:Tm^{3+}$, использованные в исследованиях, были синтезированы методом Бриджмена-Стокбаргера в Лаборатории технологии фторидных материалов НЦЛМТ ИОФ РАН. Чистота начальных материалов составляла 99.99%. Приведенные в работе концентрации для кристаллов приведены в мол.%. Концентрации добавляемых редкоземельных фторидов составляли от 0.1% до 4%. Подготовленные порошки фторидов засыпались в графитовый тигель, имеющий 6 или 7 каналов для одновременного роста нескольких кристаллов в одинаковых условиях. Затем тигель помещался в печь, разогретую до температуры плавления фторида кальция (~ 1420 ºС), и имеющую температурный градиент по длине 60-80 К/см. Рост кристаллов проводился во фторирующей атмосфере CF_4 для уменьшения содержания кислорода в кристалле. Тигель пропускали через зону плавления со скоростью 7-8 мм/ч. После полного опущения тигля в «холодную» зону, напряжение нагревателя постепенно в течение ~ 4 часов уменьшается до 0 В, После этого печь пассивно охлаждалась в течение ~ 8 часов. В зависимости от параметров используемых тиглей, были получены монокристаллические були длиной до 40 мм и диаметром до 10 мм.

Для определения особенностей влияния процесса горячего формования на центровой состав, некоторые из синтезированных кристаллов $CaF_2:Tm^{3+}$ были разрезаны на две части, одна из которых была подвергнута давлению при высокой температуре (горячему формованию) для получения фторидной керамики, пригодной для использования в лазерах. В процессе горячего формования кристалл помещается в высокотемпературную вакуумную печь с графитовым резистивным нагревательным элементом и пресс-формой из жаропрочного молибденового сплава. Параметры формования следующие: температура T = (0.8–

0.9)*$T_{плавления}$ и давление порядка 10 Па. При высоких температурах, использующихся в методе горячего формования, кристалл становится пластичным и высокое давление для получения керамической структуры, как в методе горячего прессования, не требуется. Формование происходит в атмосфере CF_4 + Ar.

2.2 Метод селективной время-разрешённой лазерной спектроскопии и оборудование для экспериментов

Для определения спектральных свойств оптических центров использовалась методика селективной лазерной спектроскопии. В данном методе длина волны лазерного возбуждения должна совпадать с частотой поглощающего перехода $E_i \rightarrow E_j$ определённого оптического центра (отдельно стоящей линией поглощения). Тогда можно зарегистрировать сигнал люминесценции данного оптического центра с высоким разрешением в спектральном диапазоне исследуемого перехода. Плавная перестройка длины волны возбуждения в диапазоне спектра поглощения при регистрации интенсивности люминесценции на выбранном отдельном пике спектра люминесценции определённого оптического центра позволяет выделить для него спектр возбуждения. Эксперименты при этом проводятся при низких температурах с целью увеличения разрешения спектральных линий.

Для достижения криогенных температур кристалл помещался либо в заливной азотный оптический криостат LN-121-SPECTR (минимальная температура 77 К), либо в пенопластовую кювету с жидким азотом, либо в гелиевый криостат замкнутого цикла CFA-101 (минимальная температура 14 К). Образцы крепились на медных держателях, которые, в свою очередь, устанавливались на «холодном пальце» криостата. Для улучшения теплового контакта между установочными поверхностями образца и медного держателя помещался тонкий слой индиевой фольги.

В качестве источника селективного возбуждения различных оптических центров использовались лазерный диод с возможностью температурной перестройки длины волны (793-797 нм) и перестраиваемые лазерные системы Solar LP603 OPO (область перестройки 410 – 1100 нм) и Solar LP604 OPO (область перестройки 670 – 2200 нм) с шириной линии генерации ~6 – 8 $см^{-1}$.

Измерения спектров люминесценции и кинетики затухания люминесценции различных оптических центров проводились с помощью монохроматора МДР-2, либо МДР-23 (решетка 300 штрихов/мм), фотоприёмника PbS с усилителем (PDA30G_EC: спектральная чувствительность 1 – 2.9 мкм, время нарастания 250 мкс) для регистрации сигнала люминесценции в ИК области, либо фотоумножителя ФЭУ 83 (максимум спектральной чувствительности в области 650 – 850 нм) для регистрации сигнала в видимой области (750-850 нм), и цифрового осциллографа Tektronix TDS 3052C, подсоединённого к ПК.

Система регистрации, используемая для измерения кинетики затухания люминесценции, спектров люминесценции и возбуждения ионов в исследуемых кристаллах, показана на рисунке 2.1. Сигнал люминесценции регистрировался в ортогональном возбуждению направлении.

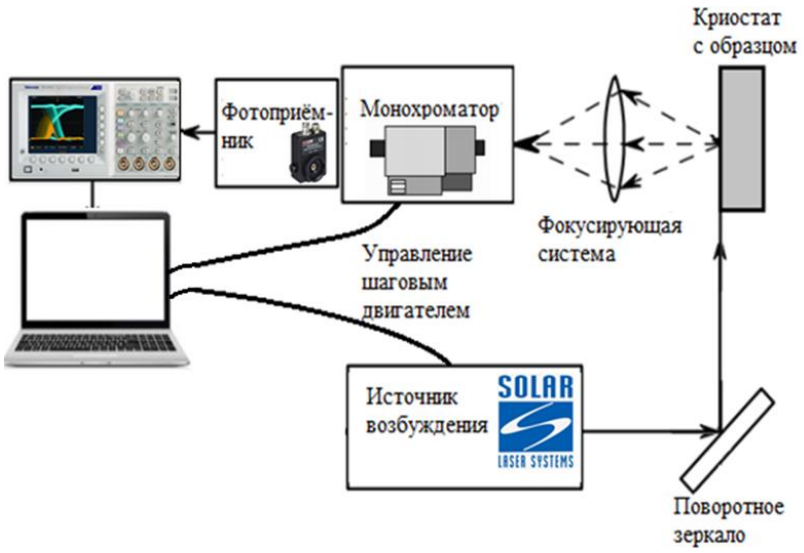


Рисунок 2.1 – Схема установки

Наличие в схеме установки осциллографа и специально разработанного программного обеспечения обеспечивало возможность регистрации сигнала люминесценции в трёх временных интервалах (стробах) длительностью Δt при временной задержке относительно импульса возбуждения t_{delay}. Таким образом, возможна селекция не только по длине волны возбуждения и регистрации, но и по времени жизни люминесценции различных оптических центров.

Спектры поглощения образцов были пересчитаны из спектров пропускания, которые измерялись при температуре 77 К при помощи спектрофотометра Cary 5000. Данный спектрофотометр позволяет измерять спектры пропускания образцов в широком диапазоне 175 – 3300 нм с разрешением спектральных линий от 0.01 до 5 нм в УФ и от 0.1 нм в ИК диапазоне. В качестве источника света в нём используются две лампы – дейтериевая (175 – 350 нм) и галогеновая (350 – 3300 нм). Приёмниками излучения в спектрофотометре являются ФЭУ R928 (175 – 800 нм) и ФД PbS (800 – 3300 нм).

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ И ГЕНЕРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ИОНОВ Tm^{3+} В КРИСТАЛЛАХ CaF_2:Tm^{3+}

3.1 Исследование спектроскопических свойств ионов Tm^{3+} в кристаллах CaF_2 при возбуждении уровня $^1G_4$ из основного состояния

В настоящее время особый интерес представляют исследования спектроскопических свойств оптических центров иона Tm^{3+} на лазерном двухмикронном переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$. Однако, как уже отмечалось выше, задача выделения спектров отдельных центров на данном переходе является очень сложной, так как из-за большого штарковского расщепления и, соответственно, большого числа и существенного перекрытия линий поглощения и люминесценции трудно однозначно отнести те или иные полосы спектра определённым оптическим центрам. Кроме того данный переход является запрещённым, поэтому наблюдение свойств высокосимметричных оптических центров на нижних уровнях является очень сложной задачей. В связи с этим удобнее начинать исследования с возбуждения верхних энергетических уровней иона Tm^{3+}, где штарковское расщепление мало, и наблюдать люминесценцию на магнитодипольно разрешённом переходе $^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$, который также гораздо подробнее изучен в литературе, чем двухмикронный переход $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$.

Как уже упоминалось в главе 1, исследования спектроскопических свойств оптических центров иона Tm^{3+} в кристаллах CaF_2 на данном переходе ($^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$) проводились ранее в [49]. Возбуждение основных оптических центров иона Tm^{3+} осуществлялось двухступенчатым процессом $^3H_6 \rightarrow {}^3F_2 + {}^3F_4 \rightarrow {}^1G_4$. В данном разделе представлены результаты измерений спектроскопических свойств оптических центров иона Tm^{3+} в кристалле CaF_2 для простой схемы возбуждения $^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ (Рисунок 3.1). Возбуждение оптических центров иона Tm^{3+} на уровень $^1G_4$ производилось с помощью перестраиваемой лазерной системы OPO LP604,

управляемой компьютером. Регистрация излучения ионов Tm^{3+} велась на магнитодипольно разрешенном переходе ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$.

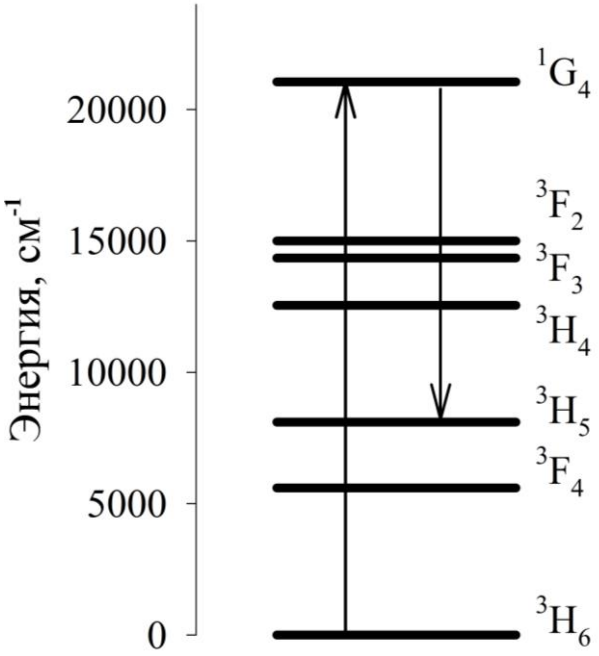


Рисунок 3.1 – Диаграмма уровней энергии иона Tm^{3+} с исследуемыми переходами возбуждения и люминесценции

Фрагмент низкотемпературного (77 К) спектра поглощения перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ ионов Tm^{3+} в монокристалле CaF_2 представлен на Рисунке 3.2. На представленном спектре интенсивные узкие линии поглощения с максимумами на 462.2 нм (21635 $см^{-1}$), 464 нм (21550 $см^{-1}$), и 469.5 нм (21300 $см^{-1}$) относятся к электродипольно (464 нм) или электро- и магнитодипольно (462 нм и 469.5 нм) разрешенным переходам и хорошо согласуются с расчетными и измеренными значениями из [48] для тулиевых центров с тетрагональной (C_{4v}) локальной симметрией.

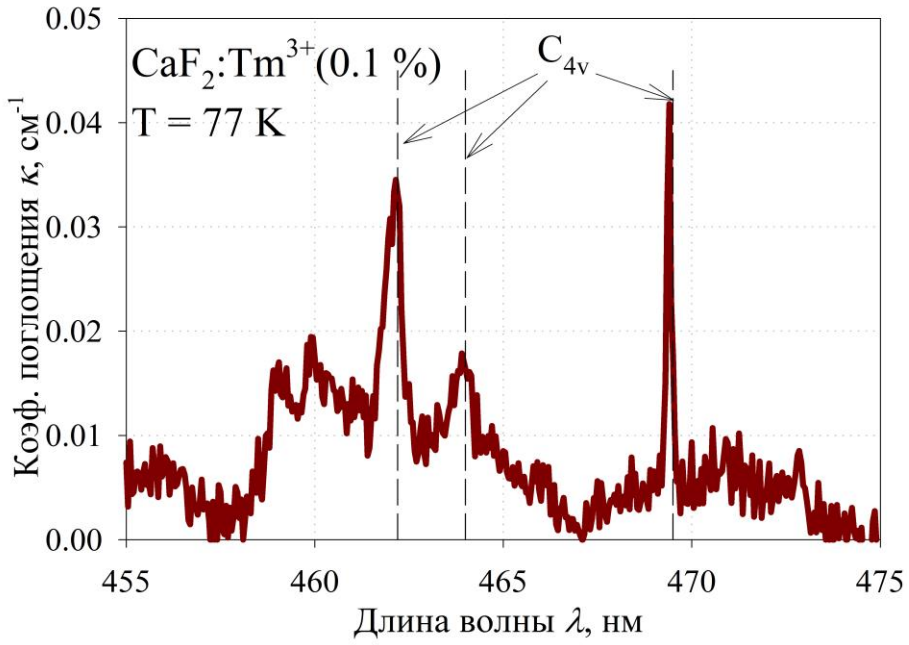


Рисунок 3.2 – Фрагмент низкотемпературного (77 K) спектра поглощения перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ ионов Tm^{3+} в монокристалле CaF_2

Время-разрешённые спектры люминесценции перехода ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$, измеренные при возбуждении в одну из линий тетрагонального центра 469.5 нм, показаны на Рисунке 3.3.

Спектр, записанный с временной задержкой 1 мс относительно импульса возбуждения и шириной строба 0.3 мс (красная линия на Рисунке 3.3), содержит две электро- и магнитодипольно разрешенные линии с максимумами на 794.4 нм и 811.6 нм и одну магнитодипольно разрешенную линию с максимумом на 798.5 нм, что соответствуют люминесценции тетрагонального оптического центра тулия в кристалле CaF_2 [48]. Однако при задержке t = 3 мс и ширине строба Δt = 1.5 мс, наблюдался другой спектр люминесценции (выделен на Рисунке 3.3 зелёной линией). В полученном при данных условиях спектре помимо набора линий, наблюдаемого для тетрагонального оптического центра тулия (положение отмечено пунктирными линиями в соответствии с [48]), видны две новые линии с максимумами на 795.6 нм и 800.7 нм, последняя из которых является наиболее интенсивной в спектре.

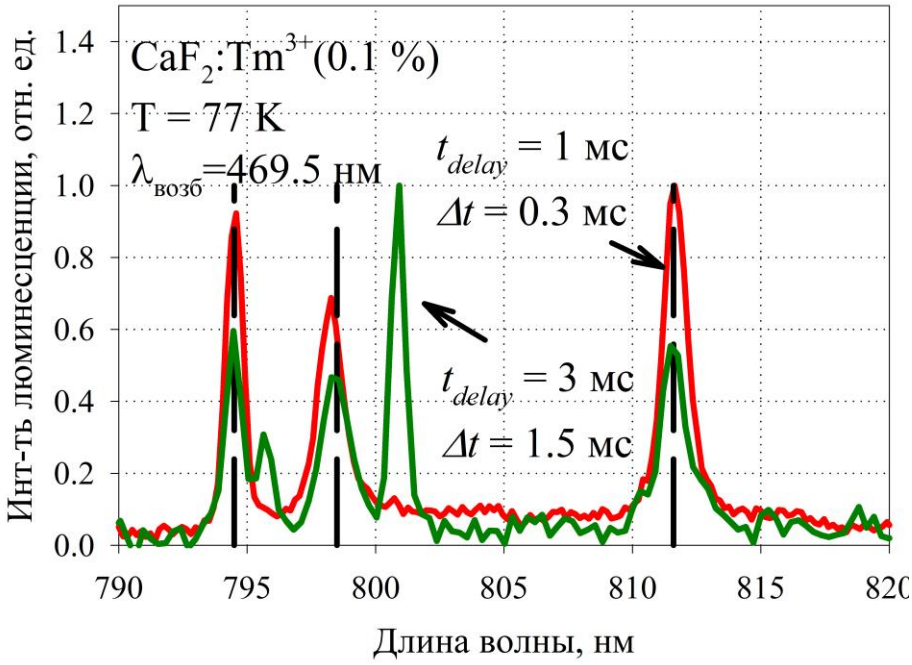


Рисунок 3.3 – Время-разрешённые низкотемпературные (77 К) спектры люминесценции ионов Tm^{3+} в кристалле CaF_2 при переходе $^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$

При регистрации люминесценции на длине волны 794.5 нм, был получен низкотемпературный (7 К) время-разрешённый спектр возбуждения (t_{del} = 1 мс, Δt = 300 мкс), представленный на Рисунке 3.4. Форма спектра практически повторяет спектр поглощения тетрагональных (C_{4v}) центров иона тулия (линии данного центра показаны красными пунктирными линиями на Рисунке 3.4), за исключением слабой линии с максимумом ~ 466 нм.

Спектр возбуждения, измеренный на новой интенсивной линии люминесценции 800.7 нм (см. Рисунок 3.3), наблюдавшейся только при временной задержке 3 мс, не отличался от наблюдаемого для тетрагонального (C_{4v}) оптического центра, т.е. линии возбуждения для данной длины волны люминесценции перекрываются с линиями возбуждения тетрагонального (C_{4v}) центра.

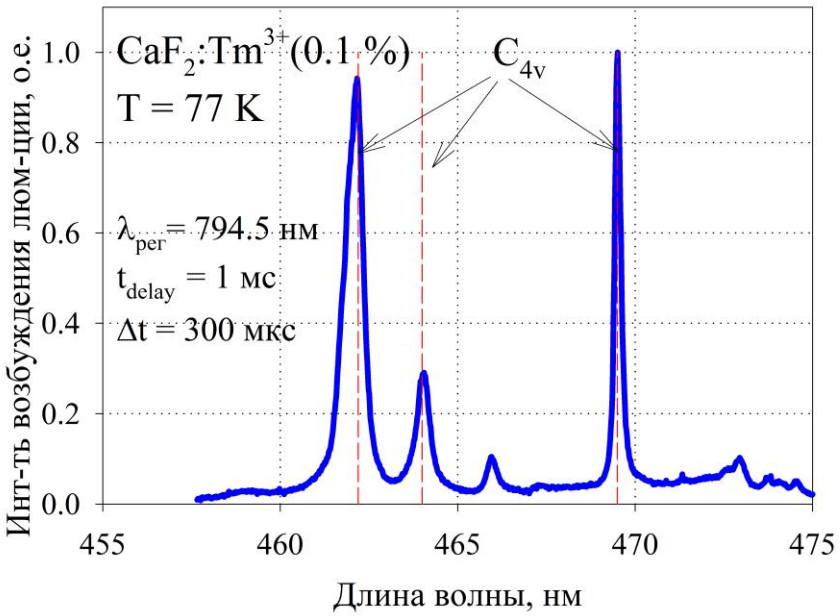


Рисунок 3.4 – Низкотемпературный (77 К) время-разрешённый спектр возбуждения, измеренный на линии люминесценции тетрагональных оптических центров 794.4 нм в кристалле CaF_2: Tm^{3+} (0.1.%)

Исследование время-разрешённых спектров возбуждения, измеренных при регистрации сигнала в максимуме спектра люминесценции на 811.6 нм, который наблюдается при обеих временных задержках, показало, что при бóльшей задержке (3 мс) в спектре возбуждения проявляется дополнительная менее интенсивная линия поглощения с максимумом на длине волны 469.2 нм, как показано на Рисунке 3.5.

Кинетика затухания люминесценции, измеренная на длине волны 800.7 нм при возбуждении 469.5 нм, имеет четко видимый участок разгорания с характерным временем 2 мс и последующим спадом с временем жизни 2.9 мс (см. Рисунок 3.6). В работе [48] 2 мс составило время жизни уровня $^1G_4$ для тетрагональных (C_{4v}) оптических центров иона тулия, и, судя по измеренной кинетике, данные центры могут эффективно передавать свое возбуждение новым центрам с бóльшим (2.9 мс) временем жизни люминесценции.

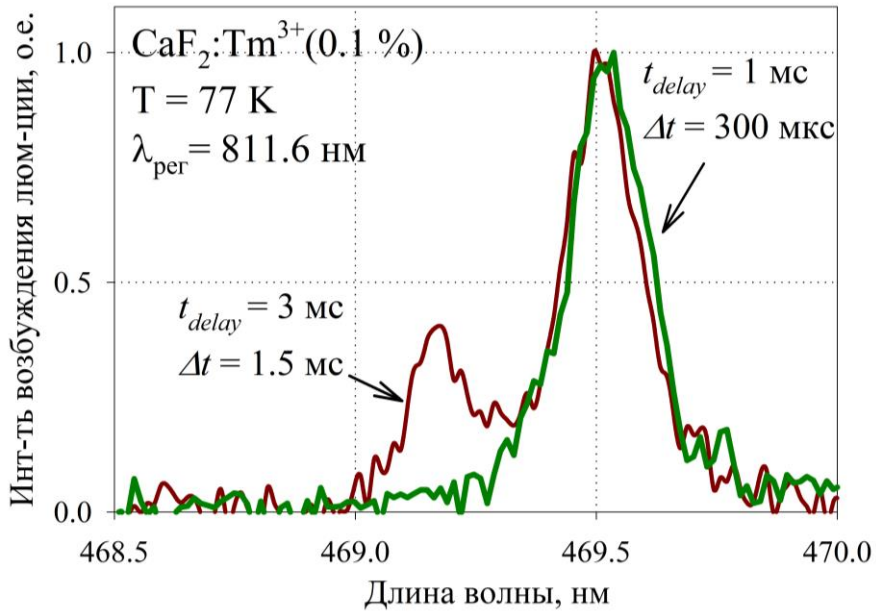


Рисунок 3.5 – Фрагмент низкотемпературных (77 K) время-разрешённых спектров возбуждения ионов Tm^{3+} на переходе $^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$, измеренных при регистрации на длине волны 811.6 нм

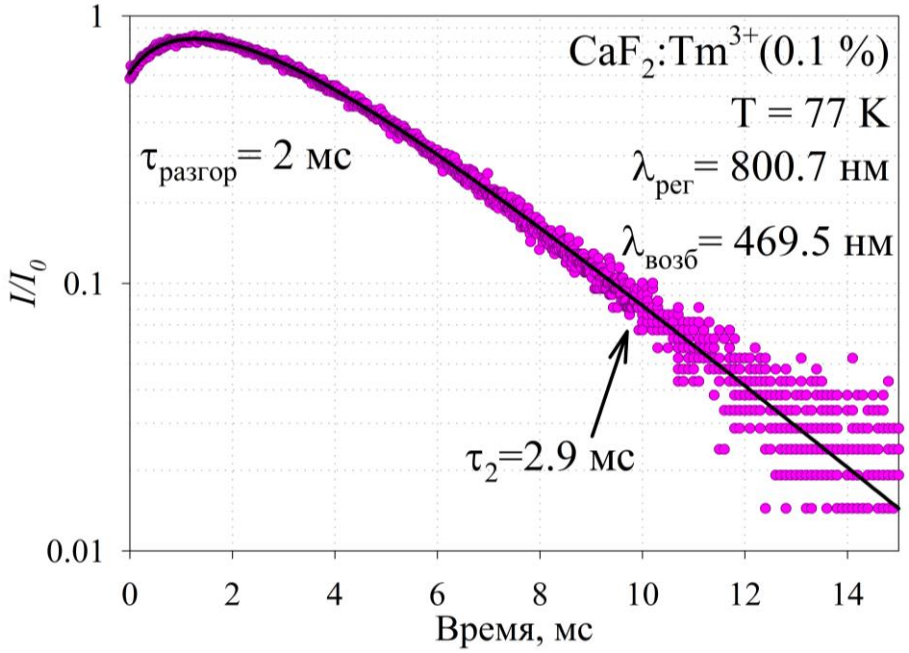


Рисунок 3.6 – Низкотемпературная (77 K) кинетика затухания люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе $^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$, измеренная в максимуме люминесценции 800.7 нм при возбуждении 469.5 нм

Небольшой сдвиг длины волны возбуждения в более коротковолновую область до 469.2 нм (см. Рисунок 3.5) приводит к исчезновению разгорания на

длине волны 800.7 нм, и кинетика затухания становится двухэкспоненциальной (Рисунок 3.7) со временами жизни 300 мкс – быстрый спад в начале, и 2.9 мс (как и в предыдущем случае, Рисунок 3.6). Быстрый распад можно объяснить люминесценцией кластеризованных оптических центров иона Tm^{3+}, которые могут возбуждаться через широкое крыло поглощения кластеризованных центров, лежащее под узкими линиями одиночных центров в области возбуждения.

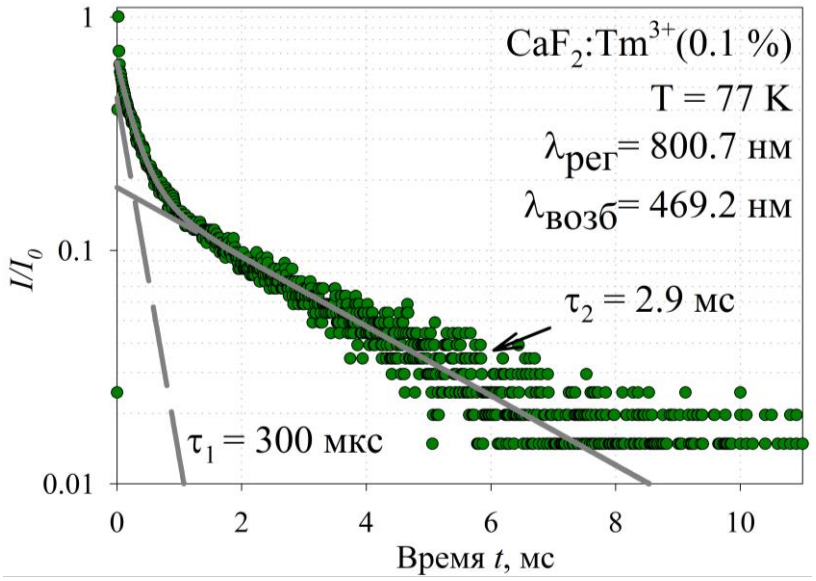


Рисунок 3.7 – Низкотемпературная (77 К) кинетика затухания люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе $^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$, измеренная в максимуме люминесценции 800.7 нм при возбуждении 469.5 нм

Время-разрешённый спектр люминесценции (t_{del} = 3 мс, Δt = 1.5 мс), полученный при возбуждении 469.2 нм, содержал дополнительную линию с максимумом на длине волны 815.7 нм (Рисунок 3.8). Положение данной линии люминесценции соответствует положению кубических (O_h) оптических центров иона тулия в CaF_2 на рассматриваемом переходе ($^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$), которое ранее было измерено в [49].

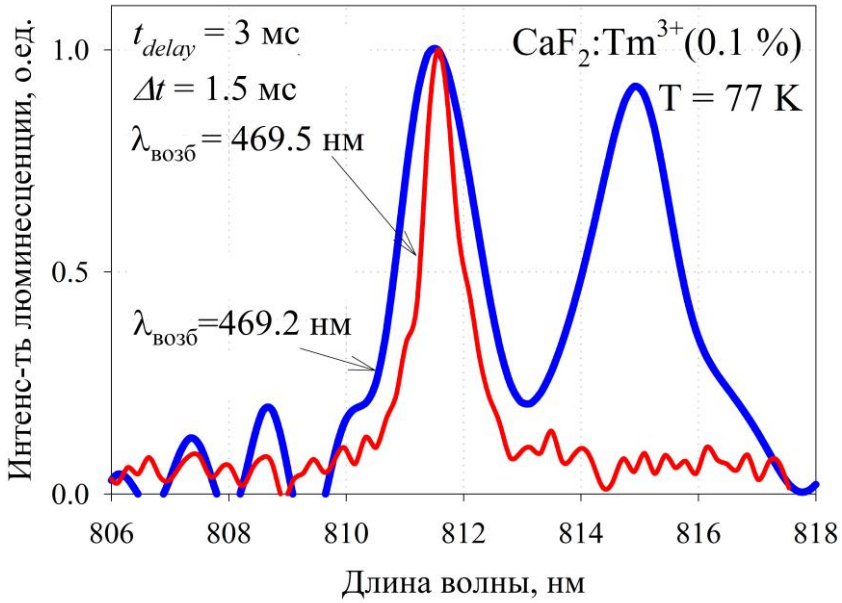


Рисунок 3.8 – Низкотемпературные (77 K) время-разрешённые спектры люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе $^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$, измеренные для двух длин волн возбуждения: 469.2 и 469.5 нм.

Кинетика затухания люминесценции, измеренная в пике спектра (815.7 нм), имеет время жизни 3.5 мс (Рисунок 3.9), что соответствует времени жизни кубических (O_h) центров иона тулия на уровне $^1G_4$ [49]. На Рисунке 3.9 также представлена кривая 2-мс затухания тетрагональных оптических центров тулия, записанная для возбуждения 462.2 нм (C_{4v} – центры, см. Рисунок 3.4). Из Рисунка 3.9 также видно, что обе кинетики имеют короткую составляющую 300 мкс, связанную с люминесценцией кластеризованных оптических центров иона Tm^{3+}.

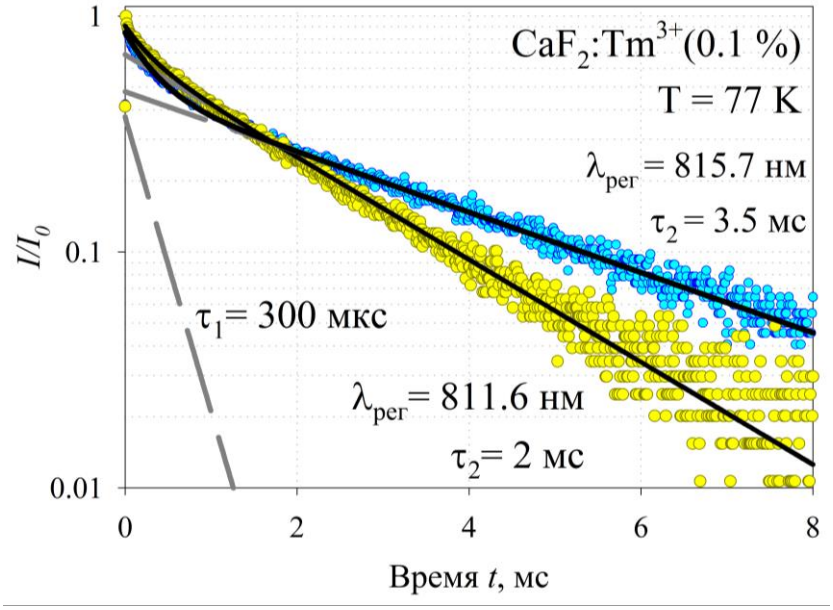


Рисунок 3.9 – Низкотемпературная (77 К) кинетика затухания люминесценции ионов Tm^{3+}, измеренная в различных локальных максимумах спектра люминесценции перехода ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ при возбуждении 469.2 нм

Для наблюдения динамики формирования всех наблюдаемых центров с увеличением концентрации ионов тулия аналогичные эксперименты были проведены с кристаллами CaF_2:Tm^{3+} с концентрацией тулия > 1 %, выращенными в аналогичных условиях. Был измерен спектр люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ в образце CaF_2:Tm^{3+}(2%) при возбуждении 469.2 нм. На Рисунке 3.10 показан полученный время-разрешённый спектр (t_{del} = 3 мс, Δt = 1.5 мс), нормированный на интенсивность линии 800.7 нм. Все линии люминесценции, наблюдавшиеся в спектре низкоконцентрированного (0.1 % Tm^{3+}) образца CaF_2, можно наблюдать и в высококонцентрированном (2 % Tm^{3+}) кристалле с почти таким же соотношением интенсивности.

Концентрационная зависимость время-разрешенного спектра возбуждения при регистрации люминесценции на длине волны 811.6 нм показана на Рисунке 3.11. Как видно, интенсивность линии возбуждения с длиной волны 469.2 нм, относящейся к долгоживущим оптическим центрам тулия, растет с увеличением концентрации тулия, а интенсивность линии возбуждения с длиной волны 469.5 нм уменьшается.

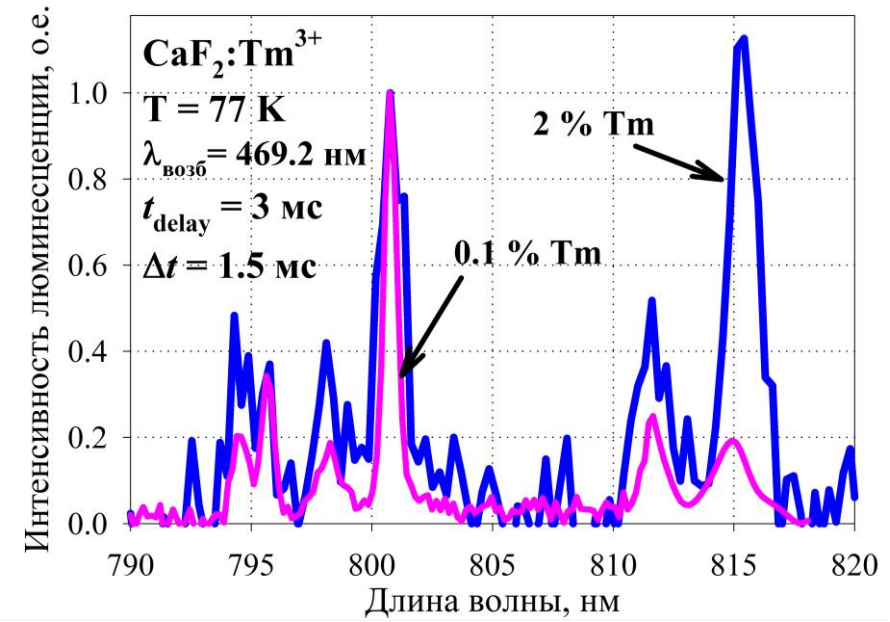


Рисунок 3.10 – Времяразрешённые спектры люминесценции долгоживущих оптических центров Tm^{3+} в кристаллах CaF_2 с различными концентрациями Tm^{3+}

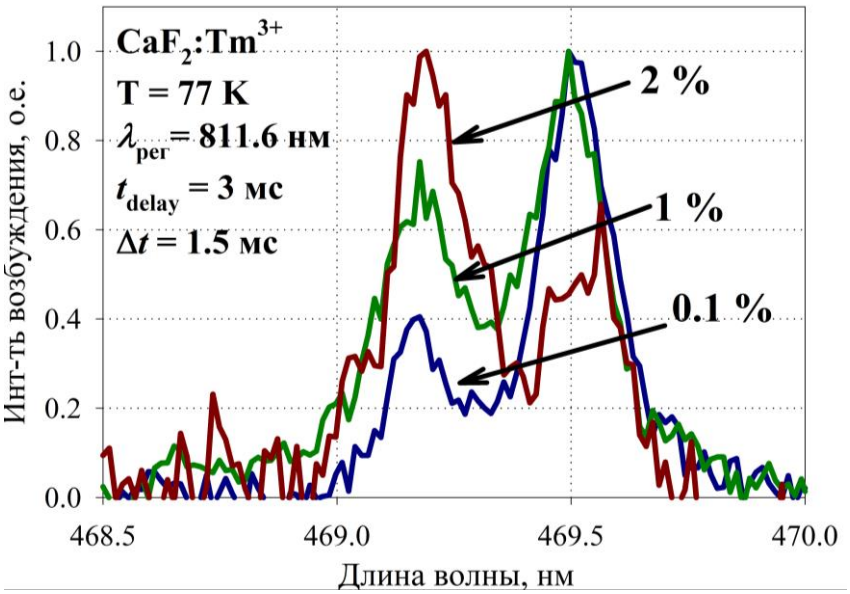


Рисунок 3.11 – Время-разрешенные спектры возбуждения долгоживущих оптических центров Tm^{3+} в кристаллах CaF_2 с различными концентрациями Tm^{3+}

Таким образом, с использованием метода низкотемпературной селективной время-разрешённой лазерной спектроскопии в концентрационной серии кристаллов $CaF_2:Tm^{3+}$ исследованы спектроскопические свойства трёх типов оптических центров иона тулия на магнитодипольно разрешенном переходе

$^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$. Обнаружен новый тип оптических центров, имеющий время жизни уровня $^1G_4$ 2.9 мс и отличающийся от описанных в литературе кубического и тетрагонального центров спектрально и по времени жизни. При возбуждении перехода $^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ выделен индивидуальный спектр люминесценции новых долгоживущих оптических центров на переходе $^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$.Показано, что с увеличением концентрации Tm^{3+} увеличивается концентрация новых долгоживущих оптических центров.

Время жизни люминесценции различных типов оптических центров иона Tm^{3+} на уровне $^1G_4$, измеренное при 77 К, составило 2 мс для тетрагональных, 3.5 мс для кубических центров, что согласуется с данными, доступными из научной литературы [48, 49], для кластеризованных центров время жизни составило 300 мкс и для новых долгоживущих оптических центров – 2.9 мс. Линии поглощения новых долгоживущих оптических центров тулия в кристаллах CaF_2 частично перекрываются с линиями поглощения тетрагональных и кубических центров, что затрудняет их разделение, особенно при низких концентрациях Tm^{3+}.

3.2 Исследование спектроскопических свойств ионов Tm^{3+} в кристаллах CaF_2 на лазерном двухмикронном переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ при возбуждении перехода $^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$

Для детального представления о поведении одиночных и кластеризованных оптических центров ионов тулия в кристаллах CaF_2 на лазерном двухмикронном переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, удобно для возбуждения использовать переход ионов тулия $^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$, являющийся единственным магнитодипольно разрешённым переходом поглощения из основного состояния. На данном переходе возможно наблюдение, наряду с линиями поглощения низкосимметричных (кластеризованных) центров, линий поглощения высокосимметричных (кубических O_h) центров, для которых переходы из основного состояния на другие уровни запрещены правилами отбора.

Для данного исследования использовались кристаллы CaF_2:Tm^{3+} с малыми концентрациями ионов тулия (0.1 и 0.2 мол. %).

Фрагмент низкотемпературного (77 К) спектра поглощения ионов Tm^{3+} на переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ в спектральной области 1180 – 1220 нм для образцов CaF_2, активированных ионами Tm^{3+} с концентрациями 0.1 и 0.2 мол. %, показан на Рисунке 3.12. Линии, соответствующие тетрагональным (C_{4v}) и кубическим (O_h) оптическим центрам отмечены в соответствии с расчётными и экспериментальными данными из [48].

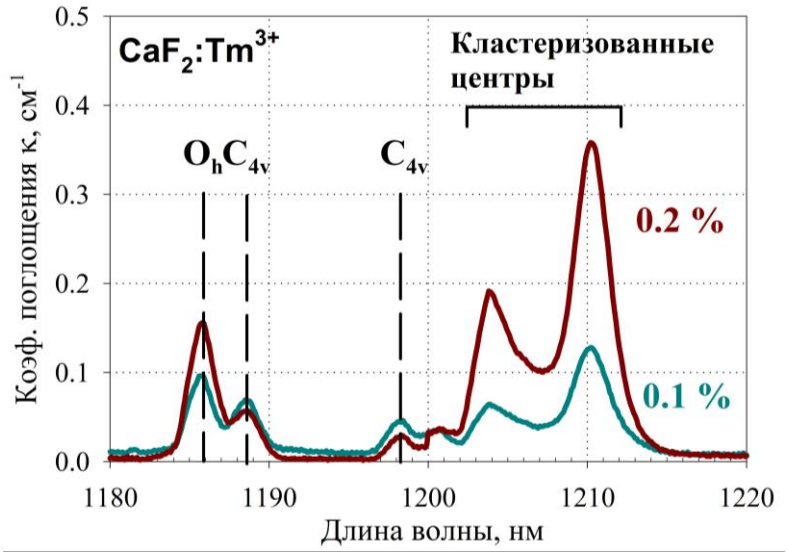


Рисунок 3.12 – Низкотемпературный (77К) спектр поглощения ионов Tm^{3+} на переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ в кристалле CaF_2 для различных концентраций тулия

Как видно из данного рисунка, даже при концентрации ионов Tm^{3+} 0.1 мол. % концентрация кластеризованных оптических центров достаточно существенная и увеличивается с ростом концентрации тулия. Аналогично ведёт себя линия поглощения кубических центров с максимумом на длине волны 1186 нм (см. Рисунок 3.12). Из приведенного спектра поглощения также видно, что коэффициент поглощения тетрагональных оптических центров падает с увеличением концентрации тулия.

Так как линии поглощения тетрагональных и кубических центров далеко отстоят от более длинноволновых линий поглощения, отнесённых в [49] к поглощению кластеризованных оптических центров (Рисунок 3.12), то применима техника селективной лазерной спектроскопии.

При возбуждении ионов тулия в кристалле CaF_2:Tm^{3+}(0.1 %) в длинноволновую, наиболее интенсивную линию поглощения 1210 нм был получен спектр люминесценции, показанный на Рисунке 3.13. Данный спектр люминесценции был записан при низкой температуре (77 К) с временной задержкой 1 мс и шириной строба 5 мс. Данный спектр представляет собой люминесценцию преимущественно кластеризованных оптических центров, однако на рисунке помимо основного максимума на длине волны ~ 1810 нм также наблюдаются три локальных максимума на длинах волн ~1950 нм, 1980 нм и 2040 нм.

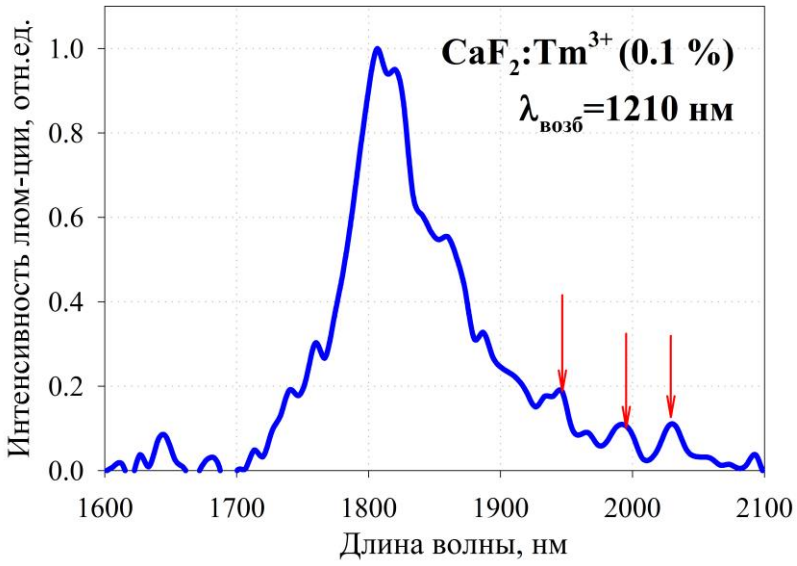


Рисунок 3.13 – Низкотемпературный (77 К) спектр люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ в кристалле CaF_2:Tm^{3+}(0.1 %) при возбуждении 1210 нм

Кинетика затухания люминесценции, записанная в максимуме данного спектра при возбуждении 1210 нм, состоит из нескольких компонент со

значительно различающимися временами жизни – 5 мс, 18 мс и 170 мс (Рисунок 3.14).

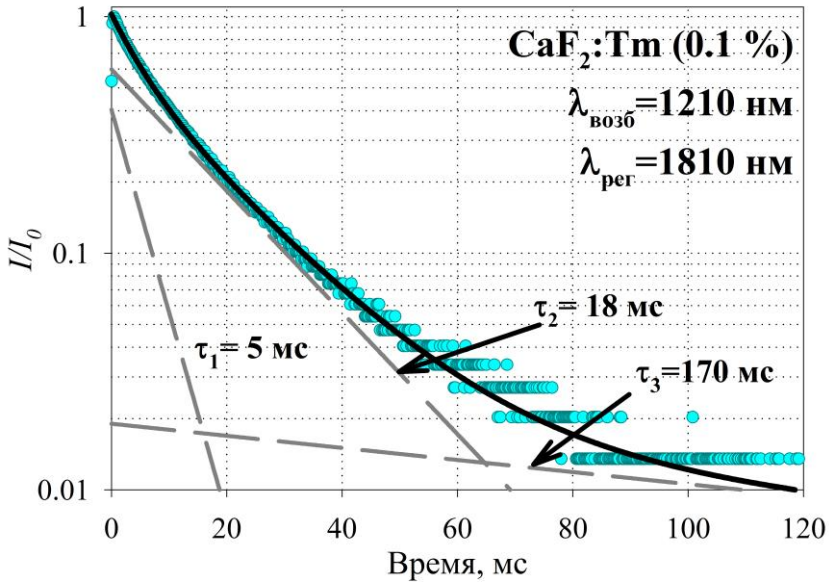


Рисунок 3.14 – Низкотемпературная (77 K) кинетика затухания люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ в кристалле CaF_2:Tm^{3+}(0.1 %) при возбуждении 1210 нм

Возбуждение линии перехода $^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ с максимумом на 1198 нм, в литературе [48] приписываемой тетрагональным оптическим центрам, позволяет для кристалла CaF_2:Tm^{3+}(0.1 %), получить время-разрешенный спектр люминесценции (временная задержка относительно импульса возбуждения – 20 мс, ширина строба – 5 мс), показанный на Рисунке 3.15. Спектр люминесценции ионов тулия в этом случае характеризуется тремя наиболее интенсивными линиями люминесценции. Положение поляризационно-разрешенных переходов (см. расчёт в приложении А) показано на Рисунке 3.15 треугольниками. Расчёт положения поляризационно-разрешенных переходов с нижнего штарковского подуровня уровня $^3F_4$ на штарковские подуровни энергетического уровня $^3H_6$ для оптических центров ионов тулия с тетрагональной симметрией производился при помощи данных, взятых из [48] (расчёт приведён в приложении А). Было получено 5 линий люминесценции тетрагональных центров с длинами волн 1801 нм, 1848 нм, 1942 нм, 1967 нм и 2017 нм. Сравнение

положения измеренных линий люминесценции с теоретически рассчитанными позволяет сделать вывод, что наблюдаемый при данных условиях записи спектр люминесценции относится к оптическим центрам тулия с тетрагональной (C_{4v}) локальной симметрией.

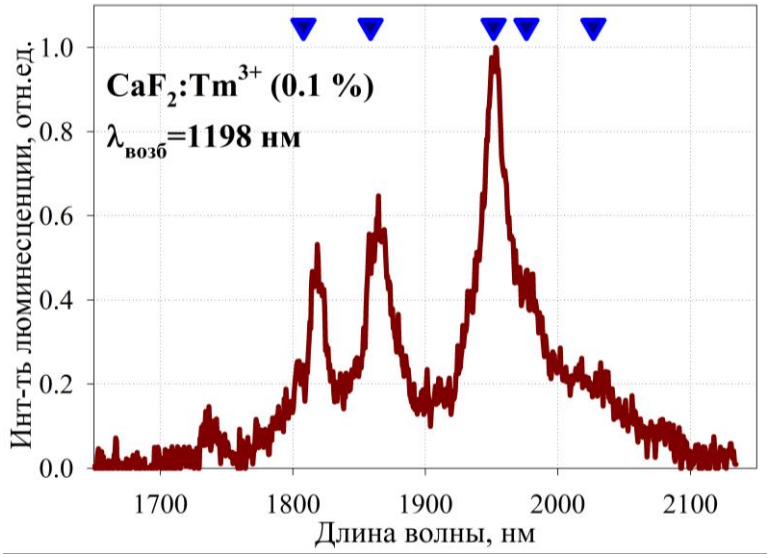


Рисунок 3.15 – Низкотемпературный (77 K) время-разрешенный спектр люминесценции кристалла CaF_2:Tm^{3+}(0.1 %) на переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, при возбуждении излучением λ = 1198 нм

При возбуждении в линию поглощения 1186 нм, которая в литературе [48] приписана тулиевым оптическим центрам с кубической (O_h) локальной симметрией, был получен низкотемпературный (77 K) время-разрешенный (t_{del} = 100 мс, Δt = 10 мс) спектр люминесценции кристалла CaF_2:Tm^{3+} (0.1 мол. %), представленный на Рисунке 3.16 красной кривой. Как следует из сравнения Рисунков 3.15 и 3.16, в дополнение к трем интенсивным линиям, наблюдаемым в спектре люминесценции тетрагональных оптических центров, спектр люминесценции на Рисунке 3.16 содержит еще две относительно слабые длинноволновые линии с максимумами на длинах волн ~1998 и ~2040 нм.

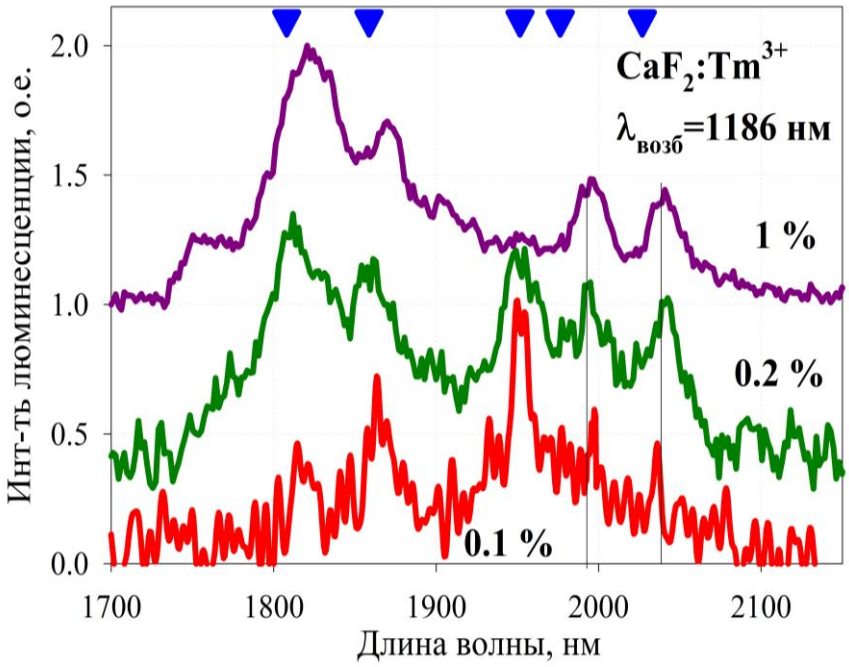


Рисунок 3.16 – Низкотемпературные (77 К) время-разрешённые спектры люминесценции кристаллов $CaF_2:Tm^{3+}$ с различной концентрацией тулия при возбуждении 1186 нм

Спектр люминесценции для кристалла с более высокой концентрацией ионов Tm^{3+} (0.2 %), также представленный на Рисунке 3.16, демонстрирует уменьшение интенсивности линии люминесценции около 1950 нм, соответствующей тетрагональным оптическим центрам Tm^{3+} (см. Рисунок 3.15) и увеличение интенсивности двух длинноволновых линий люминесценции. Дальнейшее увеличение концентрации тулия до 1 мол. % приводит к практически полному исчезновению линии люминесценции тетрагональных центров ~1950 нм и дальнейшему увеличению интенсивности двух длинноволновых линий люминесценции. Как видно из Рисунка 3.16, положение этих двух дополнительных линий (характеризующихся очень большими временами затухания) близко к рассчитанному для ионов тулия с тетрагональной локальной симметрией в [48] (отмечены на Рисунке 3.16 треугольниками). Сильное увеличение интенсивности самого коротковолнового максимума люминесценции на ~ 1810 нм может быть вызвано быстрым образованием кластеризованных оптических центров Tm^{3+} при увеличении концентрации тулия.

Кинетика затухания люминесценции, измеренная на максимуме люминесценции перехода ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ на длине волны 1810 нм для образца CaF_2:Tm^{3+}(0.2 %) и представленная на Рисунке 3.17, имеет также тройной экспоненциальный характер, как это было продемонстрировано для кристалла 0.1 мол. % тулия (см. Рисунок 3.14), хотя вклад долгой (130 мс) составляющей заметно увеличивается.

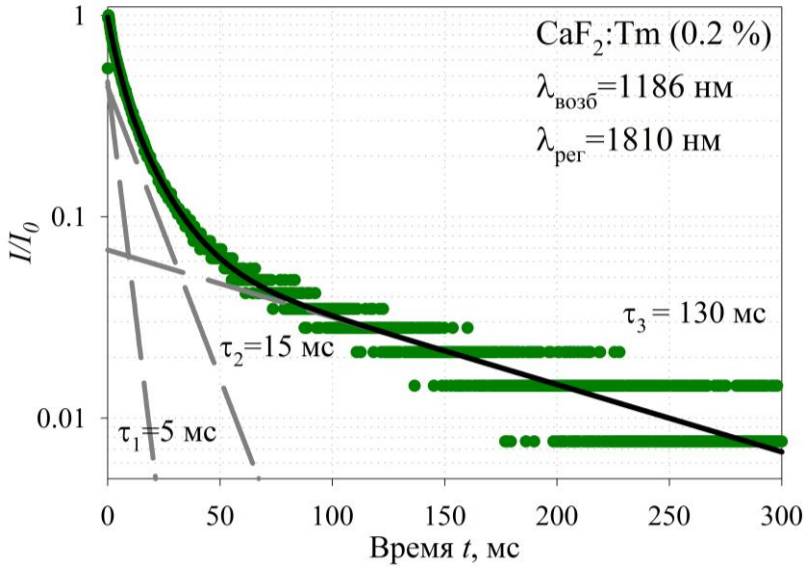
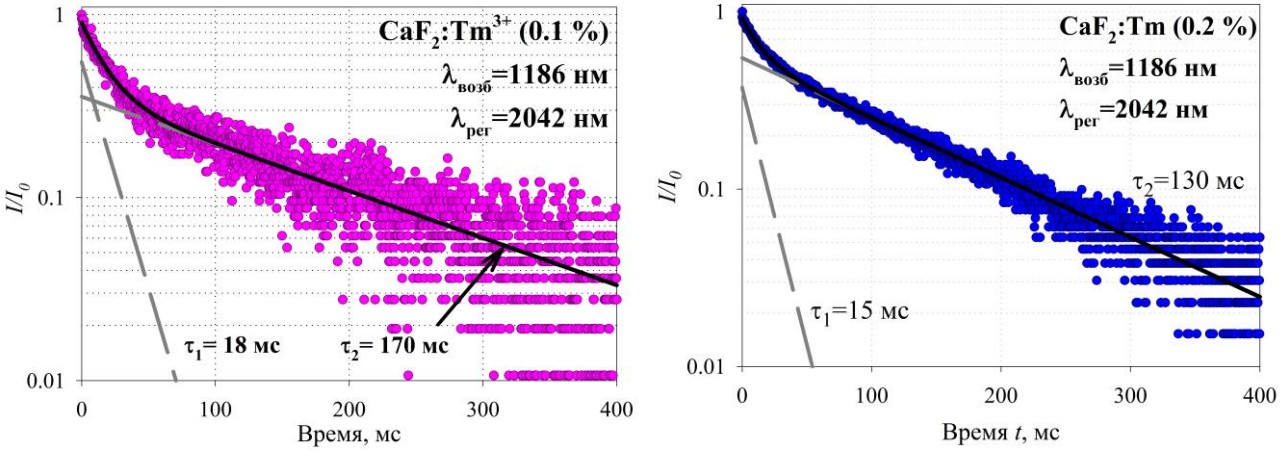


Рисунок 3.17 – Низкотемпературная (77 К) кинетика коротковолновой (1810 нм) люминесценции кристалла CaF_2:Tm^{3+}(0.2 %) при возбуждении 1186 нм

Как видно из сравнения рисунков 3.14 и 3.17 вклад короткой (5 мс) компоненты от кластеризованных оптических центров Tm^{3+} также увеличивается, несмотря на возбуждение в линию поглощения кубических оптических центров Tm^{3+} (1186 нм). Это является результатом как значительного увеличения концентрации кластеризованных оптических центров тулия (что также наблюдается в спектре поглощения на Рисунке 3.12), так и достаточно эффективного переноса энергии между различными типами оптических центров. Уменьшение времени жизни тетрагональных и долгоживущих оптических центров по сравнению с измеренным для 0.1 % тулия (15 и 130 мс против 18 и 170

мс соответственно (см. Рисунок 3.14)) может быть вызвано концентрационным тушением.

Кинетика затухания люминесценции ионов Tm^{3+}, измеренная на длинноволновом максимуме спектра (~ 2040 нм) в образце $CaF_2:Tm^{3+}$ (0.2 %) представлена на Рисунке 3.18б). Видно, что, как и в случае $CaF_2:Tm^{3+}$(0.1 %) (Рисунок 3.18а)), кинетика имеет двухэкспоненциальный характер с временами жизни 15 и 130 мс соответственно. Кроме того, вклад долгой (130 мс) составляющей люминесценции на длине волны ~2042 нм в начальный момент затухания (т.е. амплитуда соответствующей экспоненты при $t = 0$) также больше для концентрации тулия 0.2 %.



а) б)

Рисунок 3.18 – Низкотемпературная (77 К) кинетика затухания люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ в кристаллах $CaF_2:Tm^{3+}$(0.1%) и $CaF_2:Tm^{3+}$(0.2%) при возбуждении 1186 нм

Низкотемпературный (77 К) времяразрешенный спектр возбуждения перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ (t_{delay} = 40 мс, Δt = 5 мс) при регистрации люминесценции на длине волны 2042 нм для образца $CaF_2:Tm^{3+}$(0.1 %) показан на Рисунке 3.19. Видно, что спектр возбуждения тетрагональных и долгоживущих центров очень близок к спектру поглощения, который также показан на Рисунке 3.19 синей пунктирной кривой, и отличается только относительной интенсивностью линий.

Для сравнения на Рисунке 3.19 также показан спектр возбуждения (t_{delay} = 1 мс, Δt = 2 мс), измеренный в максимуме 1810 нм (зелёная кривая). В этом случае в спектре возбуждения присутствуют только длинноволновые линии поглощения, относящиеся к кластеризованным оптическим центрам Tm^{3+} [49].

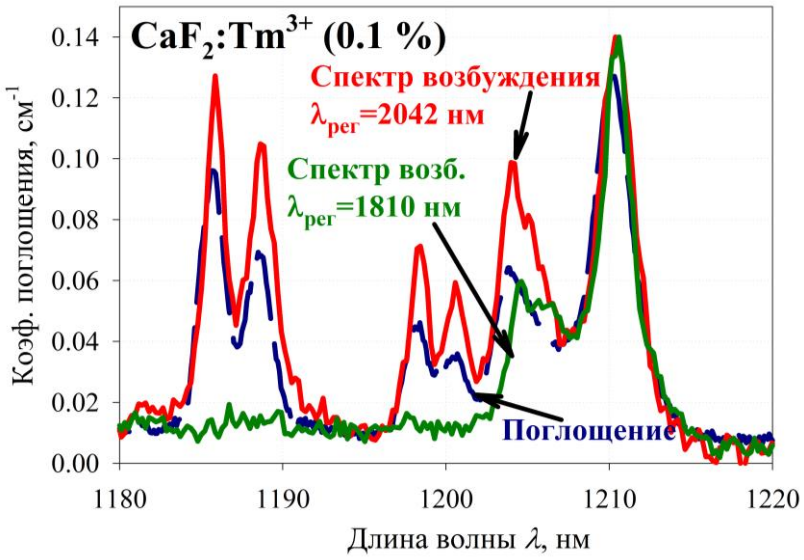


Рисунок 3.19 – Низкотемпературные (77 К) время-разрешённые спектры возбуждения ионов Tm^{3+} в кристалле CaF_2 с низкой концентрацией, измеренные в максимумах спектра люминесценции 1810 нм и 2042 нм

Кинетика затухания, измеренная на длинноволновом пике спектра люминесценции (2042 нм) образца CaF_2:Tm^{3+} (1 %) при 77 К и возбуждении λ = 1186 нм, становится почти одноэкспоненциальной (см. Рисунок 3.20) с немного меньшим временем жизни люминесценции – 120 мс по сравнению с 130 мс в образце с 0.2 % Tm^{3+} (см. Рисунок 3.18б)). Кинетика затухания люминесценции в максимуме 1810 нм имеет двухэкспоненциальный характер и содержит только короткую (5 мс от кластеризованных центров иона тулия) и долгую (120 мс) компоненту, т.е. составляющая с временем жизни тетрагональных (C_{4v}) центров в кинетике отсутствует, а значит уже при концентрации 1 % тулия концентрация тетрагональных центров в кристалле и, соответственно, их вклад в люминесценцию незначительны. Из Рисунка 3.20

также следует, что селективное возбуждение в линию поглощения кубических оптических центров иона Tm^{3+} (1186 нм) не позволяет полностью избежать люминесценции кластеризованных центров тулия.

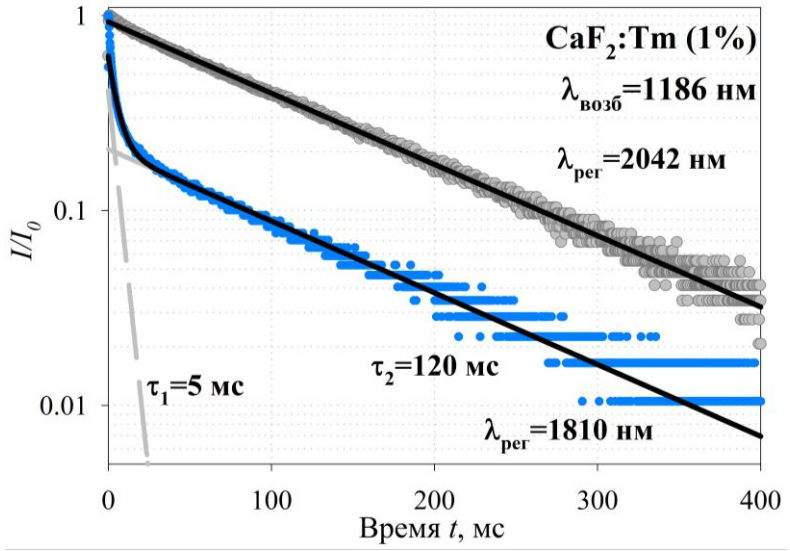


Рисунок 3.20 – Низкотемпературные (77 К) кинетики затухания люминесценции кристалла $CaF_2:Tm^{3+}$(1 %) измеренные на коротковолновом (1810 нм) и длинноволновом (2042 нм) максимумах спектра люминесценции

Таким образом, на лазерном двухмикронном переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ были исследованы спектроскопические свойства различных типов оптических центров иона Tm^{3+} в концентрационной серии кристаллов $CaF_2:Tm^{3+}$ при селективном возбуждении линий поглощения магнитодипольно разрешённого перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ узкополосным излучением ОРО LP604.

В результате впервые на лазерном двухмикронном переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ были выделены время-разрешённые спектры люминесценции тетрагональных (C_{4v}), кластеризованных и новых долгоживущих оптических центров и измерены их времена жизни на верхнем лазерном уровне ${}^3F_4$. Время жизни люминесценции уровня ${}^3F_4$, измеренное в кристалле $CaF_2:Tm^{3+}$(0.1 %) при 77 К для различных типов оптических центров, составило 5 мс для кластеризованных, 18 мс для тетрагональных и 170 мс для долгоживущих оптических центров.

3.3 Исследование спектроскопических свойств ионов Tm^{3+} в кристаллах CaF_2 на лазерном двухмикронном переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ при возбуждении перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ лазерным диодом

В кристаллах, легированных ионами Tm^{3+} процесс кросс-релаксации при накачке перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ позволяет добиться эффективной двухмикронной генерации на переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ (см. Рисунок 1.1). Переход ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ соответствует диапазону длин волн, в котором существуют коммерчески доступные лазерные диоды с длиной волны $790 - 800$ нм, пригодные для эффективной накачки. Поэтому целесообразно изучение спектральных свойств оптических центров ионов Tm^{3+} на переходе накачки. Кроме того, ширина линии генерации лазерного диода существенно больше ширины линии ОРО, который был использован в качестве источника возбуждения в предыдущих разделах. Поэтому важно выделить линии поглощения, пригодные для селективного возбуждения лазерным диодом, на переходе накачки (${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$).

На Рисунке 3.21 показаны измеренные спектры поглощения ионов Tm^{3+} на переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ в кристаллах CaF_2 с различной концентрацией тулия в сравнении со спектром, записанным для кристалла CaF_2:Tm^{3+}(0.4%) при комнатной температуре. Как видно из рисунка, линии спектра поглощения, записанного при комнатной температуре (300 К), широкие и плохо разрешённые, в то время как в низкотемпературных спектрах (77 К) проявляется структура линий и на длине волны 795.4 нм выделяется отдельно стоящая узкая линия, пригодная для селективного возбуждения. Выделенная линия соответствует, по литературным данным [48], линии поглощения оптических центров с тетрагональной (C_{4v}) симметрией. Широкое, более коротковолновое крыло поглощения относится к поглощению кластеризованных оптических центров. В спектрах можно наблюдать, как при увеличении концентрации активного иона в кристалле пропорционально увеличивается и коэффициент поглощения линий кластеризованных оптических центров.

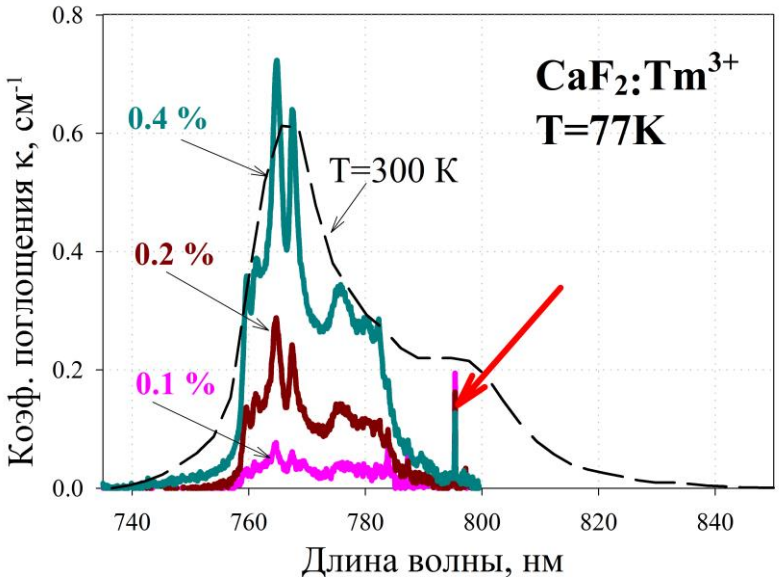


Рисунок 3.21 – Низкотемпературные (77 К) спектры поглощения ионов Tm^{3+} в кристалле CaF_2 на переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ для различных концентраций Tm^{3+}

На Рисунке 3.22 прослеживается зависимость интенсивности линии поглощения 795.4 нм от концентрации активного иона. С увеличением концентрации тулия в кристалле падает интенсивность данной линии поглощения. Как известно, с увеличением концентрации примесных ионов в кристаллах типа флюорита количество одиночных центров уменьшается за счет процесса кластеризации и образования пар и более сложных агломератов из нескольких мономеров. Из Рисунка 3.22 видно, что концентрация тетрагональных центров в кристалле CaF_2:Tm^{3+} становится незначительной при достижении концентрации активного иона 1 %.

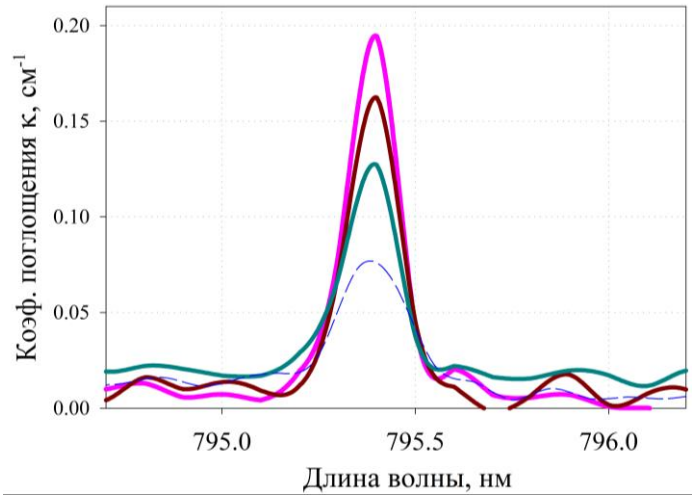


Рисунок 3.22 - Фрагмент низкотемпературных (77 К) спектров поглощения ионов тулия в кристалле CaF_2 в области длин волн ~795.4 нм для различных концентраций Tm^{3+}

Выделенная узкая линия поглощения была использована для селективного возбуждения тетрагональных центров ионов тулия излучением лазерного диода с длиной волны излучения ~795 нм с возможностью температурной перестройки длины волны в диапазоне 793–797 нм. На Рисунке 3.23 показано положение спектра излучения лазерного диода в крайних его положениях по отношению к линии поглощения оптических центров иона Tm^{3+} с тетрагональной симметрией.

Из Рисунков 3.21 и 3.23 видно, что линия поглощения C_{4v}-центров лежит на длинноволновом крыле поглощения кластеризованных центров. Линия генерации лазерного диода довольно широкая (~ 6 нм) и частично перекрывается с линиями поглощения кластеризованных оптических центров. Из-за этого трудно отселектировать тетрагональные оптические центры по возбуждению. Однако при максимальной длине волны генерации лазерного диода, как это видно из Рисунка 3.23, контур спектра генерации полностью перекрывается с интересующей линией возбуждения тетрагональных центров, а поглощение кластеризованных центров в данной области уже незначительное.

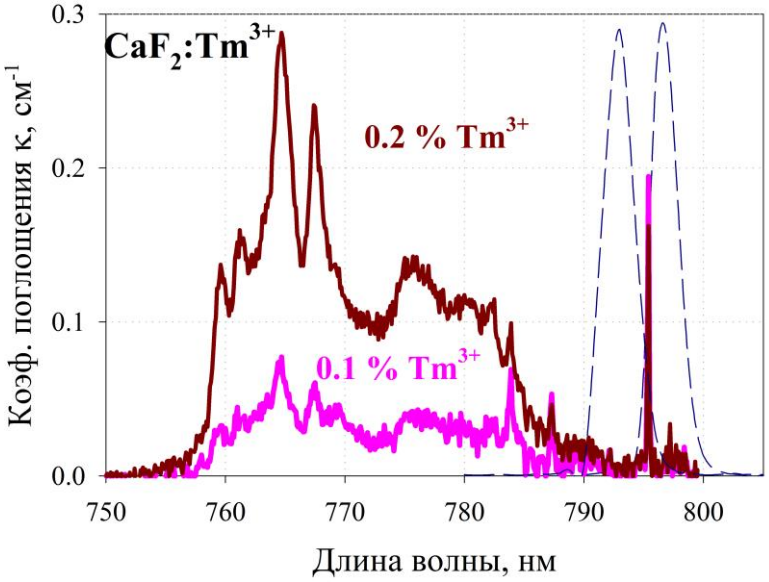


Рисунок 3.23 – Спектр генерации лазерного диода, наложенный на спектр поглощения ионов Tm^{3+} в кристалле CaF_2 на переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$

На рисунке 3.24 изображены измеренные при возбуждении лазерным диодом (797 нм) спектры люминесценции ионов тулия в кристалле CaF_2 при комнатной температуре и при температуре жидкого азота (77 К).

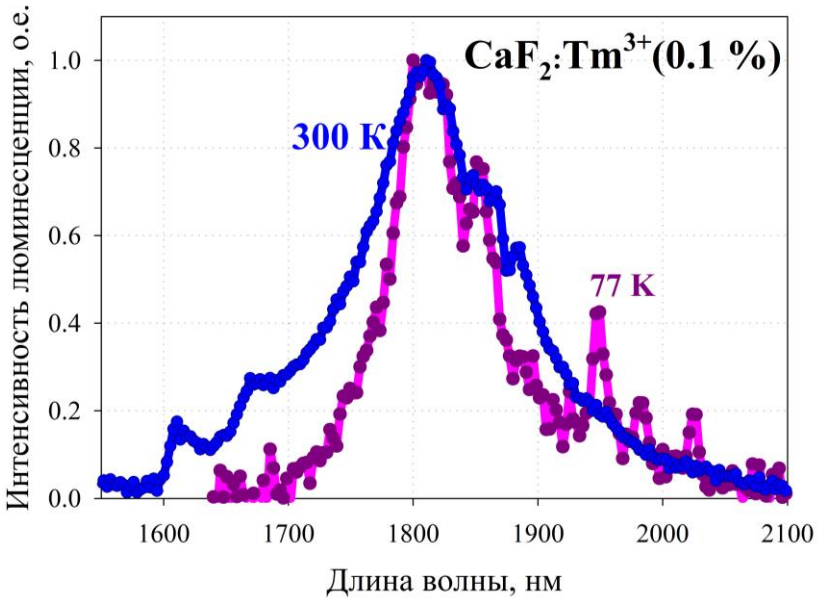


Рисунок 3.24 – Спектр люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ при комнатной (300 К) и низкой (77 К) температуре для концентрации тулия 0.1 %

Спектр люминесценции, записанный при комнатной температуре (синяя кривая на Рисунке 3.24), имеет колоколообразную форму и является гладким на длинноволновом крыле в области длин волн > 1900 нм. В низкотемпературном же спектре (малиновая кривая на Рисунке 3.24) хорошо разрешаются три узкие линии люминесценции на длинах волн ~1950 нм, ~1980 нм и ~2020 нм, аналогично наблюдавшемуся при возбуждении 1210 нм (см. Рисунок 3.13).

На рисунке 3.25 показана низкотемпературная (77 К) кинетика затухания люминесценции ионов тулия при возбуждении лазерным диодом (797 нм) для двух длин волн регистрации. В одном из локальных максимумов низкотемпературного спектра люминесценции на длине волны 1950 нм, на начальном участке имеет одноэкспоненциальный характер затухания, и вклад в люминесценцию осуществляют оптические центры со временем жизни 20 мс. При регистрации в максимуме спектра на длине волны 1810 нм кинетика имеет двухэкспоненциальный характер с временами жизни 5 мс и 20 мс. Таким образом, при возбуждении лазерным диодом с длиной волны 797 нм в кристалле CaF_2:Tm^{3+}(0.1 %) возбуждаются центры тетрагональной симметрии и кластеризованные.

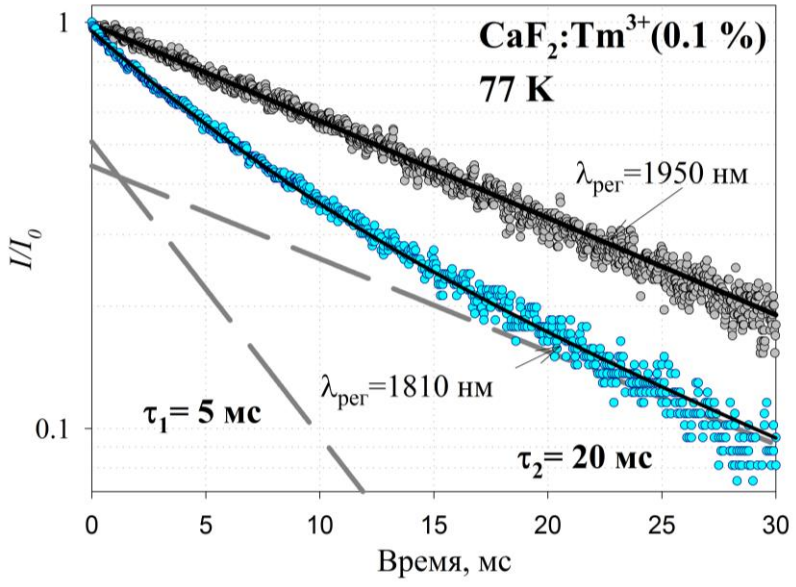


Рисунок 3.25 – Низкотемпературная (77 К) кинетика затухания люминесценции ионов Tm^{3+} в кристалле CaF_2:Tm^{3+}(0.1 %) при возбуждении лазерным диодом с длиной волны 797 нм

Регистрация время-разрешённого спектра люминесценции тетрагональных (C_{4v}) центров при возбуждении лазерным диодом производилась при задержке 30 мс и ширине строба 5 мс. Полученный спектр показан на Рисунке 3.26. На данном спектре можно наблюдать все пять линий люминесценции, соответствующих рассчитанным из литературы линиям тетрагональных (C_{4v}) центров иона тулия (см. Приложение А).

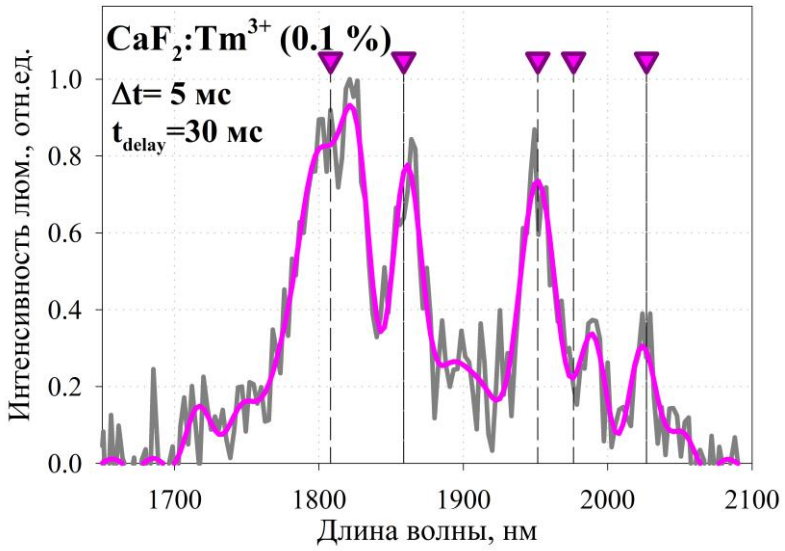


Рисунок 3.26 – Низкотемпературный (77К) спектр люминесценции тетрагональных центров иона Tm^{3+} в кристалле CaF_2 при селективном возбуждении лазерным диодом

На выделенных пиках люминесценции измерялась кинетика затухания люминесценции при температуре 77 К при возбуждении лазерным диодом с длиной волны 797 нм. При измерении кинетики затухания люминесценции на длине волны 2042 нм для кристаллов с разной концентрацией тулия было обнаружено, что на данной длине волны кинетика при относительно малых концентрациях активатора хорошо описывается двумя экспонентами с временами жизни ~20 мс и 140 мс. Время жизни 140 мс ранее наблюдали в работе [69] также при температуре жидкого азота, что авторы работы связали с пленением излучения в кластерах. С увеличением концентрации пропадает вклад

составляющей с временем жизни тетрагональных центров и наблюдается одноэкспоненциальный характер затухания (Рисунок 3.27).

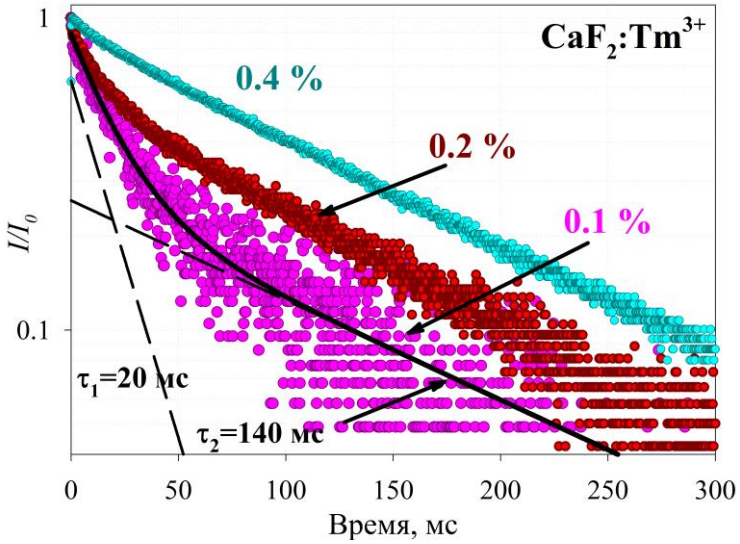


Рисунок 3.27 – Низкотемпературная (77К) кинетика затухания люминесценции ионов Tm^{3+} на длине волны 2042 нм в кристаллах CaF_2 с различной концентрацией тулия

Спектр люминесценции каждой из временных компонент, составляющих кинетику затухания, можно измерить при помощи метода нестационарной время-разрешенной лазерной спектроскопии. Для измерения долгой компоненты кинетики затухания с временем жизни > 100 мс был использован строб с временем задержки относительно импульса возбуждения 70 мс и шириной 30 мс. На Рисунке 3.28 приведены измеренные при температуре 77 К времяразрешённые спектры люминесценции концентрационной серии кристаллов CaF_2:Tm^{3+} (0.1, 0.2, 0.4, 1 и 2 мол.%).

Как видно, измеренные времяразрешённые спектры люминесценции по числу и положению линий повторяют спектр, представленный на Рисунке 3.26. В измеренных спектрах прослеживается динамика изменения интенсивности трёх линий на длинноволновом крыле спектра в зависимости от концентрации тулия в кристалле, аналогично описанному в Разделе 3.2 (см. Рисунок 3.16). На графиках наблюдается пропорциональное уменьшение интенсивности линии

люминесценции с максимумом на длине волны ~1950 нм при увеличении концентрации ионов Tm^{3+}. В полученных с большой задержкой относительно импульса возбуждения спектрах только линия на 1950 нм уменьшается с увеличением концентрации тулия в кристаллах. Две более длинноволновые линии на крыле спектра люминесценции (~1980 нм и ~2040 нм) обозначены на Рисунке 3.28 как C_{4v}*. Положение данных линий также совпадает с рассчитанным для тетрагональных оптических центров, а интенсивность возрастает с увеличением концентрации ионов Tm^{3+}.

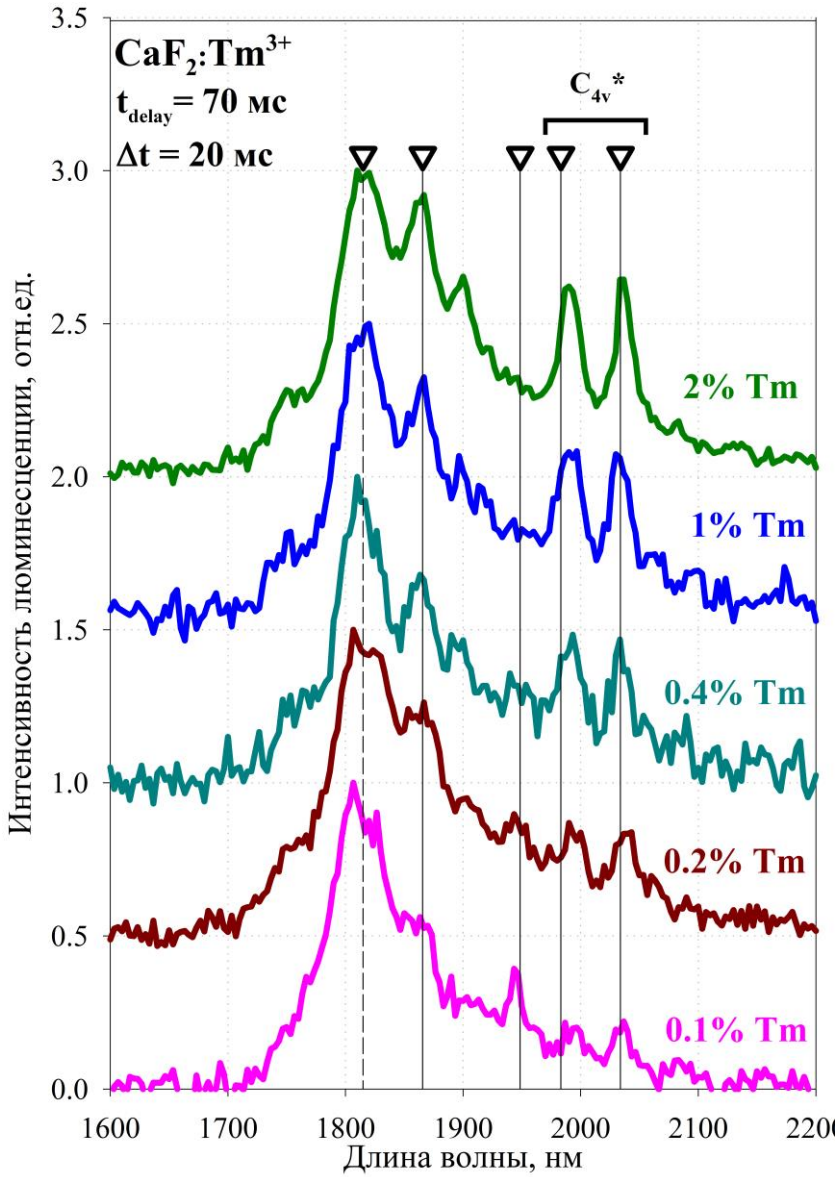


Рисунок 3.28 – Низкотемпературные (77 К) время-разрешённые спектры люминесценции ионов Tm^{3+} в кристалле CaF_2 для различных концентраций Tm^{3+} (λ_{exc} = 797 нм)

Анализ кинетики затухания люминесценции на двух данных длинноволновых пиках – ~1980 нм и ~2040 нм (Рисунки 3.27 и 3.18) –показывает, что вклад в люминесценцию на данных длинах волн осуществляют только центры с относительно длительными временами жизни ~20 мс и ~140 мс.

Приписать наблюдаемые долгоживущие оптические центры к известным в литературе кубическим центрам, не имеющим локального зарядового компенсатора, невозможно. Как известно, переходы между уровнями одинаковой четности, каковым является двухмикронный переход ионов тулия $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ($\Delta J = 2$), запрещены. Запрет может быть снят при искажении кубической симметрии центра, т.е. за счёт влияния электрического поля локального окружения иона. Тетрагональная симметрия центра является более низкой по сравнению с кубической, но более высокой, чем тригональная. При этом в кристаллах фторида кальция тригональные центры при концентрациях редкоземельной примеси порядка 0.1% уже не формируются. Однако время жизни наблюдаемого оптического центра на уровне $^3F_4$ имеет существенную величину (> 100 мс). Таким образом, можно сделать предположение о существовании симметрии, близкой к тетрагональной, где фтор-компенсатор расположен также в направлении <100> по отношению к иону-активатору, но на большом расстоянии, а не в первой координационной сфере, как у классического C_{4v}-центра.

На Рисунке 3.29 показана кинетика затухания люминесценции кристалла CaF_2:Tm(0.4 %) в максимуме низкотемпературного спектра люминесценции (1810 нм). Измеренная кинетика имеет трехэкспоненциальный характер с временами жизни 5, 18 и 140 мс. По амплитудам экспонент, составляющих кинетику затухания, можно наблюдать, что в данном кристалле существует еще довольно значительное количество тетрагональных центров, и уже заметен вклад долгоживущих центров. Это также наблюдается и на Рисунке 3.28, где для кристалла CaF_2:Tm^{3+} с концентрацией 0.4 % интенсивность тетрагональных центров (~ 1950 нм) ещё значительна и начинает расти интенсивность двух длинноволновых линий (~1980 нм и ~2040 нм) спектра люминесценции.

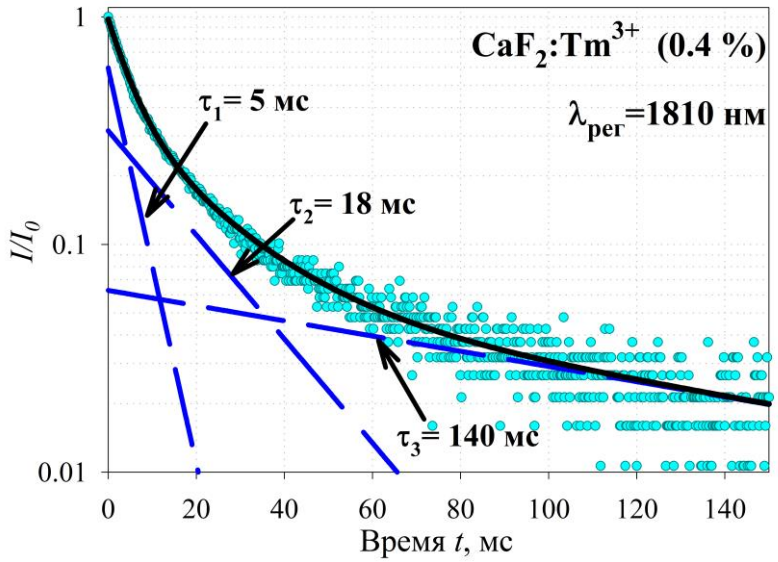


Рисунок 3.29 – Разложение низкотемпературной (77 К) кинетики затухания люминесценции ионов тулия в кристалле $CaF_2:Tm^{3+}$(0.4 %) на длине волны 1810 нм при возбуждении лазерным диодом 797 нм

При увеличении концентрации тулия до 2 % на линии 1810 нм, соответствующей максимуму низкотемпературного спектра люминесценции ионов тулия на переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, а также являющейся одной из расчётных линий люминесценции тетрагональных центров, наблюдается исчезновение временной составляющей от тетрагональных центров (Рисунок 3.30), и вклад в кинетику затухания вносят только оптические центры с временами жизни 5 мс и 120 мс. Анализ измеренных кривых кинетики затухания люминесценции позволяет также сделать очевидный вывод о возрастании вклада долгоживущих центров в низкотемпературную люминесценцию с увеличением концентрации тулия.

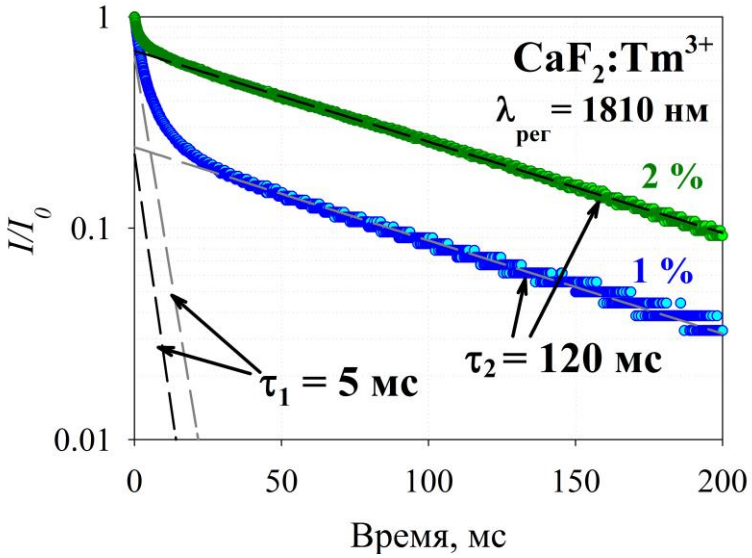


Рисунок 3.30 – Кинетика затухания люминесценции (77 К) ионов Tm^{3+} в кристалле CaF_2 на длине волны 1810 нм для больших концентраций Tm^{3+} (1 и 2 %) при возбуждении лазерным диодом с длиной волны797 нм

Для того чтобы выделить спектры короткоживущей (5 мс) и долгоживущей (> 100 мс) компонент, и для понимания процессов, происходящих в кристалле при увеличении концентрации активатора, было проведено разложение измеренных спектров с помощью анализа кинетики затухания люминесценции в каждой точке спектра. Выделить спектр люминесценции короткоживущих центров, используя лишь методику временного разрешения невозможно, т.к. на начальной стадии затухания в распаде участвуют все центры. Таким образом, для решения данной задачи в процессе записи спектра люминесценции в нескольких точках спектральных линий автоматически регистрировалась кинетика затухания люминесценции.

Полученные кривые анализировались следующим образом. Кинетика затухания люминесценции обрабатывалась программным способом и подбиралась соответствующая наиболее близкая к виду кинетики кривая, представляющая собой сумму экспонент с различными показателями степени и различной амплитудой, как это продемонстрировано, например, на Рисунке 3.29. По амплитуде каждой экспоненты в начальный момент времени определялся вклад короткоживущих и долгоживущих оптических центров в интенсивность

люминесценции образцов с большой (≥ 1%) концентрацией ионов Tm^{3+} на данной длине волны. Таким образом, с помощью анализа кинетических кривых, удалось на двухмикронном лазерном переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов тулия при возбуждении лазерным диодом впервые выделить индивидуальные спектры люминесценции долгоживущих и кластеризованных центров в кристаллах $CaF_2:Tm^{3+}$. Результаты разложения для концентраций тулия 1 % и 2 % в кристалле CaF_2 приведены на Рисунках 3.31 и 3.32.

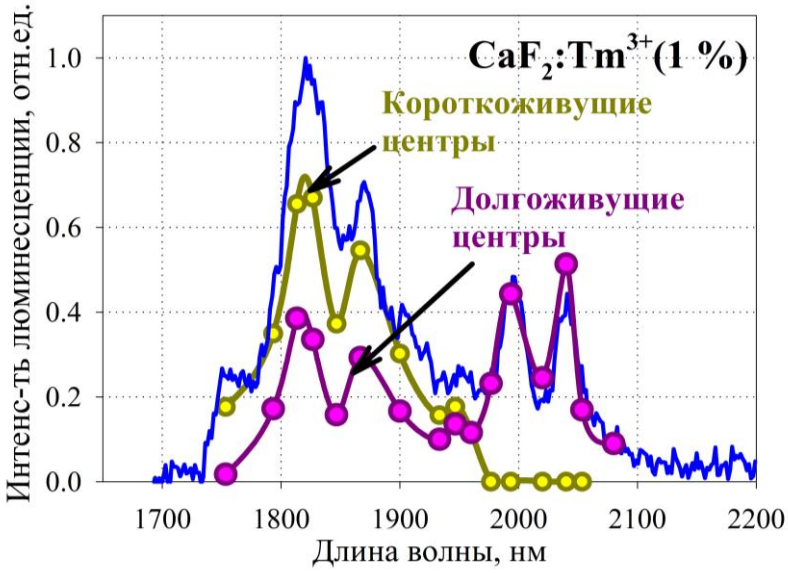


Рисунок 3.31 – Низкотемпературный (77 К) спектр люминесценции ионов Tm^{3+} в кристалле $CaF_2:Tm^{3+}$(1 %), разложенный на спектры коротко- и долгоживущих оптических центров

Как следует из Рисунка 3.31, при концентрации ионов тулия 1 % основной вклад в люминесценцию на линиях 1980 нм и 2040 нм вносит люминесценция долгоживущих, а на линии 1810 нм – короткоживущих центров. Для концентрации 2 % (Рисунок 3.32) на линии 1810 нм наблюдается примерно равное соотношение между долгоживущими и короткоживущими центрами.

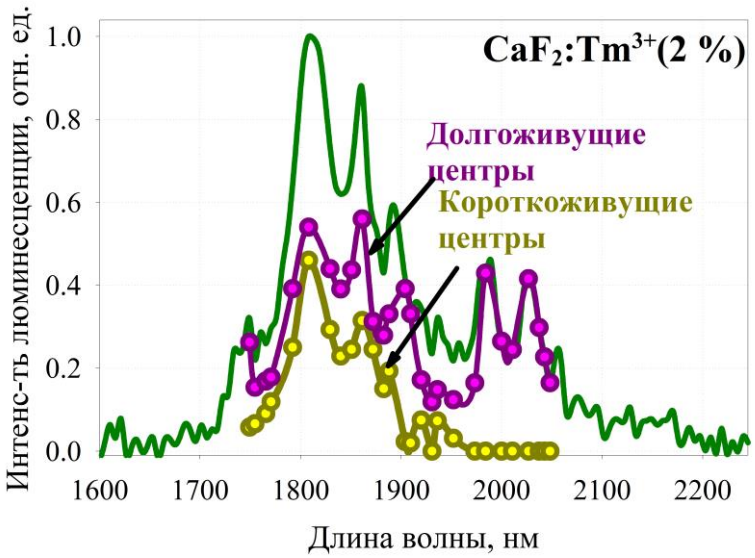


Рисунок 3.32 – Низкотемпературный (77 К) спектр люминесценции ионов тулия в кристалле CaF_2:Tm(2 %), разложенный на спектры коротко- и долгоживущих оптических центров

Таким образом, с использованием метода низкотемпературной селективной времяразрешённой лазерной спектроскопии при возбуждении перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ лазерным диодом с длиной волны ~797 нм были исследованы спектроскопические свойства трёх типов оптических центров иона тулия в концентрационной серии кристаллов CaF_2:Tm^{3+} на двухмикронном переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$. Выделены индивидуальные спектры люминесценции тетрагональных (C_{4v}), кластеризованных и новых долгоживущих (время жизни люминесценции уровня ${}^3F_4$ > 100 мс при температуре 77 К) оптических центров иона тулия.

Вклад долгоживущих оптических центров в общую низкотемпературную (77 К) люминесценцию при относительно высоких концентрациях ионов Tm^{3+} (1 – 2 %) сопоставим с вкладом кластеризованных тулиевых оптических центров.

3.4 Получение лазерной генерации ионов Tm^{3+} в кристалле CaF_2 в двухмикронной области при накачке лазерным диодом ~795 нм

При проектировании схемы установки для получения лазерной генерации

необходимо было учесть отрицательный коэффициент температурного изменения показателя преломления кристалла CaF_2. При введении излучения накачки в кристалл и его локальном нагреве во фториде кальция наводится отрицательная тепловая линза. В таком случае наиболее простой резонатор, состоящий из двух плоскопараллельных зеркал, становится неустойчивым, и разумнее использовать резонатор полусферической конфигурации, являющейся более устойчивой.

Для получения лазерной генерации был собран квантовый генератор с близким к полусферическому оптическим резонатором, образованным плоским дихроичным зеркалом $З_1$, имеющим максимальное пропускание на длине волны накачки и максимальное отражение в области генерации (~2 мкм) и выходным дихроичным зеркалом $З_2$ (радиус кривизны $R = 100$ мм), с коэффициентом пропускания 0.3 % на длине волны генерации. Исследуемый образец был установлен на расстоянии 1 мм от входного зеркала, толщина образца составляла 9 мм. Выходное зеркало было установлено на расстоянии $L_2 \sim 40$ мм, таким образом, расстояние между зеркалами составило ~50 мм, что равно половине радиуса кривизны выходного зеркала. Накачка исследуемых образцов производилась импульсным возбуждением лазерного диода с длиной волны 797 нм ($t_{имп} = 1$ мс, $f = 10$ Гц). Излучение накачки лазерного диода из волокна вводилось в резонатор с помощью фокусирующей линзы. Схема установки квантового генератора показана на рисунке 3.33.

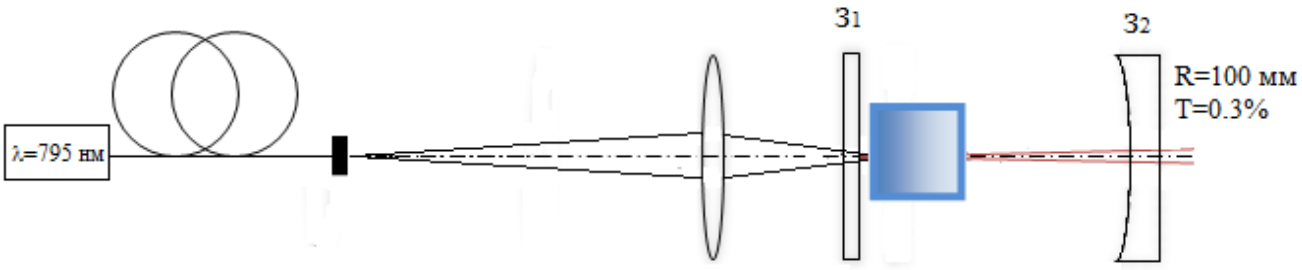


Рисунок 3.33 – Схема установки для получения лазерной генерации

Для записи спектров генерации, сигнал выходного излучения поступал на монохроматор, а затем на фотоприемник PbS. На входе монохроматора устанавливался спектральный фильтр (кремниевая пластина) для отсечения

излучения накачки.

При накачке лазерным диодом ($t_{имп}$ = 1 мс, f = 10 Гц) с длиной волны генерации λ = 797 нм при комнатной температуре (300 К) была получена лазерная генерация в кристалле CaF_2:Tm^{3+}(0.4 %). Длина волны накачки (797 нм) была выбрана для обеспечения селективного возбуждения.

В измеренном спектре генерации наблюдались две линии, соответствующие различным локальным максимумам низкотемпературного спектра люминесценции (желтая кривая, Рисунок 3.34) кристалла CaF_2:Tm^{3+}. Более слабая по интенсивности линия генерации соответствует одному из локальных максимумов люминесценции долгоживущих оптических центров, она становится более интенсивной при увеличении концентрации ионов тулия в кристалле до 2 %.

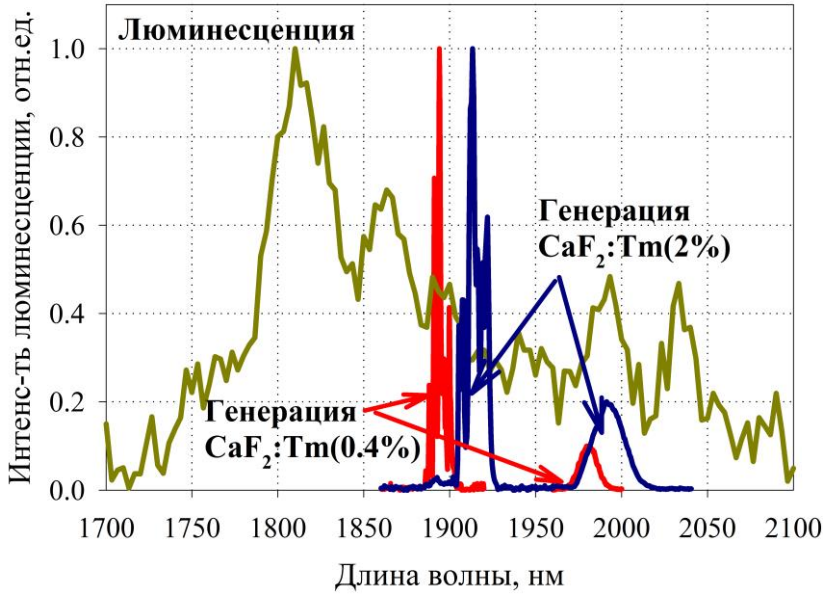


Рисунок 3.34 – Спектр двухмикронной генерации ионов Tm^{3+} в кристалле CaF_2 при комнатной температуре и возбуждении 797 нм и соответствующий низкотемпературный время-разрешенный спектр люминесценции

Интенсивность генерации на длине волны 1980 нм, существенно ниже, чем для более коротковолновой линии. Это может быть связано как с более высокой

вероятностью двухмикронного перехода ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ для кластеризованных центров ионов тулия (τ_1 = 5 мс) по сравнению с одиночными оптическими центрами, так и с существенно большим поглощением этих центров при комнатной температуре. Кроме того, в кластеризованных центрах из-за малого расстояния между ионами тулия более интенсивно проходят процессы кросс-релаксации, существенно увеличивающие эффективность возбуждения верхнего ${}^3F_4$ лазерного уровня при накачке излучением с длиной волны 797 нм.

Таким образом, генерация ионов Tm^{3+} в кристаллах CaF_2 с концентрациями тулия 0.4 % и 2 мол. % была получена при импульсном возбуждении лазерным диодом 797 нм ($t_{имп}$ = 1 мс, f = 10 Гц) в резонаторе близкой к полусферической конфигурации. Измеренные спектры генерации для обеих концентраций Tm^{3+} состояли из двух линий, первая (интенсивная) с максимумом ~1900 нм, а вторая (более слабая) с максимумом на ~1980 нм. Максимум более длинноволновой линии генерации хорошо соответствует локальному низкотемпературному (77 K) максимуму люминесценции долгоживущих оптических центров иона тулия.

Выводы по главе 3

С использованием метода низкотемпературной селективной время-разрешённой лазерной спектроскопии в концентрационной серии кристаллов CaF_2:Tm^{3+} при прямом возбуждении уровня ${}^1G_4$ из основного состояния ${}^3H_6$ выделено три типа оптических центров иона тулия и исследованы их спектроскопические свойства на переходе ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$. Обнаружен новый тип долгоживущего оптического центра, отличающийся от описанных в литературе кубического и тетрагонального центров спектрально и по времени жизни. При возбуждении перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ выделены линии спектра люминесценции новых долгоживущих оптических центров на переходе ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$. С увеличением уровня

легирования тулием наблюдалось увеличение интенсивности линий новых долгоживущих оптических центров.

Время жизни люминесценции различных типов оптических центров иона Tm^{3+} на уровне $^1G_4$, измеренное при 77 К, составило 2 мс для тетрагональных, 3.5 мс для кубических центров, что согласуется также с данными, доступными из научной литературы [48, 49], для кластеризованных центров время жизни составило 300 мкс и для новых долгоживущих оптических центров – 2.9 мс. Линии поглощения новых долгоживущих оптических центров тулия в кристаллах CaF_2 частично перекрываются с линиями поглощения тетрагональных (C_{4v}) и кубических (O_h) центров, что затрудняет их разделение, особенно при низких концентрациях Tm^{3+}.

Проведено исследование низкотемпературных (77 К) спектров люминесценции ионов Tm^{3+} с двойной селекцией (по длине волны возбуждения и времени жизни оптических центров ионов тулия) на лазерном двухмикронном переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ для кристаллов CaF_2:Tm^{3+} с концентрациями активатора 0.1%, 0.2%, 1% и 2% при селективном возбуждении линий поглощения перехода $^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ излучением *OPO LP*604. Впервые выделены индивидуальные спектры люминесценции тетрагональных (C_{4v}) и новых долгоживущих оптических центров на двухмикронном переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$. Время жизни люминесценции, измеренное в кристалле CaF_2:Tm^{3+}(0.1 %) при 77 К на переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ для различных типов оптических центров, составило 5 мс для кластеризованных, 18 мс для тетрагональных и 170 мс для долгоживущих оптических центров. Анализ количества и положения линий люминесценции, а также времени жизни нового долгоживущего центра позволяет сделать предположение, что этот оптический центр иона Tm^{3+} имеет близкую к тетрагональной (C_{4v}) локальную симметрию.

Спектры люминесценции двухмикронного перехода для разных оптических центров были также измерены при возбуждении перехода $^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ лазерным диодом с длиной волны ~797 нм. На переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ выделены

индивидуальные спектры люминесценции тетрагональных, кластеризованных и новых долгоживущих оптических центров.

Для кристаллов CaF_2:Tm^{3+} с относительно высокой концентрацией ионов Tm^{3+} (1 – 2 %) определено, что вклад долгоживущих оптических центров в общую низкотемпературную (77 K) люминесценцию сопоставим с вкладом кластеризованных тулиевых оптических центров.

Была получена лазерная генерация ионов Tm^{3+} в кристаллах CaF_2 с концентрациями тулия 0.4 и 2 % при импульсном возбуждении 797 нм ($t_{имп}$ = 1 мс, f = 10 Гц) лазерного диода с волоконной связью в резонаторе близкой к полусферической конфигурации. Измеренные спектры генерации для обеих концентраций Tm^{3+} состояли из двух линий, с максимумами ~1900 нм и ~1980 нм. Максимум более длинноволновой линии генерации хорошо соответствует локальному низкотемпературному (77 K) максимуму люминесценции долгоживущих оптических центров иона тулия.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ИОНОВ ТУЛИЯ В КЕРАМИКАХ ГОРЯЧЕГО ФОРМОВАНИЯ CaF_2

В данной главе диссертации представлены результаты исследований по определению центрового состава керамики горячего формования $CaF_2:Tm^{3+}$ в сравнении с результатами, полученными для кристаллов аналогичного состава.

Фторидная керамика, полученная методом горячего формования, представляет интерес как лазерный материал [78], обладающий высоким оптическим качеством, высокой теплопроводностью, улучшенными механическими свойствами (трещиностойкостью) по сравнению с аналогичными монокристаллами. Керамические образцы изготавливаются из соответствующих монокристаллов методом горячего формования, описанным в Главе 2 данной диссертации. При этом высокая температура и давление, которым подвергается кристалл в процессе формования, могут повлиять на центровой состав материала, а соответственно, изменить его спектроскопические и генерационные свойства. Предположение о возможности формирования новых оптических центров в процессе горячего формования было предложено авторами работы [79], где исследовались параметры лазерной генерации в низкоконцентрированных образцах керамики и монокристалла $CaF_2:Tm^{3+}$(0.4%), однако в более высококонцентрированном образце керамики $CaF_2:Tm^{3+}$(4%) авторы работы [80] существенных отличий в спектральных и генерационных свойствах с кристаллами того же состава не наблюдали. Поэтому исследование центрового состава керамики горячего формования $CaF_2:Tm^{3+}$, спектральных свойств оптических центров на лазерном двухмикронном переходе, определение закономерностей влияния концентрации активного иона на процессы формирования центров, определение сходств и различий в спектральных

свойствах по сравнению с монокристаллами аналогичного состава является важной научной задачей.

Для исследования центрового состава и анализа полученных результатов были использованы данные, полученные ранее для кристаллических образцов, т.к. в научной литературе центровой состав лазерной фторидной керамики горячего формования CaF_2:Tm^{3+} не изучен. Для перехода $^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ ($\Delta J = 1$) исследование проводилось подобно описанному в Разделе 3.1 Главы 3.

На Рисунке 4.1 представлен низкотемпературный (77 К) спектр поглощения ионов тулия в керамике и аналогичном кристалле CaF_2 на переходе $^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$. Как видно, в керамике наряду с хорошо известной из литературы линией тетрагональных C_{4v} центров иона Tm^{3+} на длине волны 469.5 нм, рассчитанной и измеренной в [48], наблюдается дополнительная линия с максимумом ~470 нм. Как было показано ранее, возбуждение линии 469.5 нм в кристалле приводит к люминесценции как тетрагональных, так и новых долгоживущих оптических центров Tm^{3+} (см. Рисунки 3.3, 3.6).

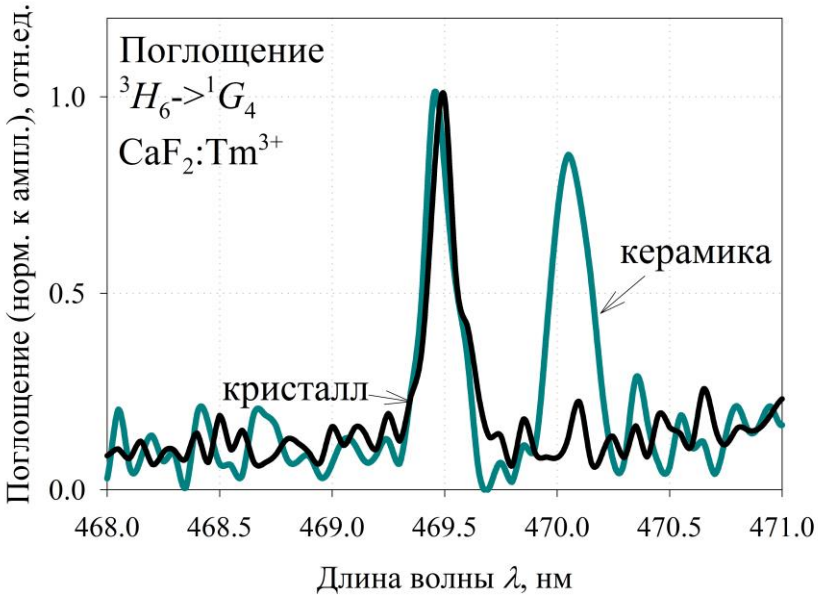


Рисунок 4.1 – Фрагмент низкотемпературных (77 К) спектров поглощения ионов Tm^{3+} на переходе $^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ в кристалле и керамике горячего формования CaF_2:Tm^{3+}

Возбуждение различных максимумов спектра поглощения керамики CaF_2:Tm^{3+} в данном узком диапазоне перехода $^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ позволяет получить спектрально отличные времяразрешённые (t_{delay} = 2 мс, Δt = 1 мс) спектры люминесценции ионов тулия (Рисунок 4.2). Возбуждение в линию 469.5 нм даёт люминесценцию с максимумами на длинах волн вблизи 794.5 нм, 798.5 нм и 811.6 нм. Аналогичные линии люминесценции наблюдались и в монокристалле CaF_2:Tm^{3+}(0.1 %) (Рисунок 3.3). Возбуждение же в линию поглощения с максимумом на длине волны ~470 нм, наблюдающейся только в керамике CaF_2:Tm^{3+}, приводит к люминесценции с двумя локальными максимумами на длинах волн 804 и 807 нм, что существенно отличается от положения линий люминесценции тетрагональных оптических центров в кристалле CaF_2:Tm^{3+}.

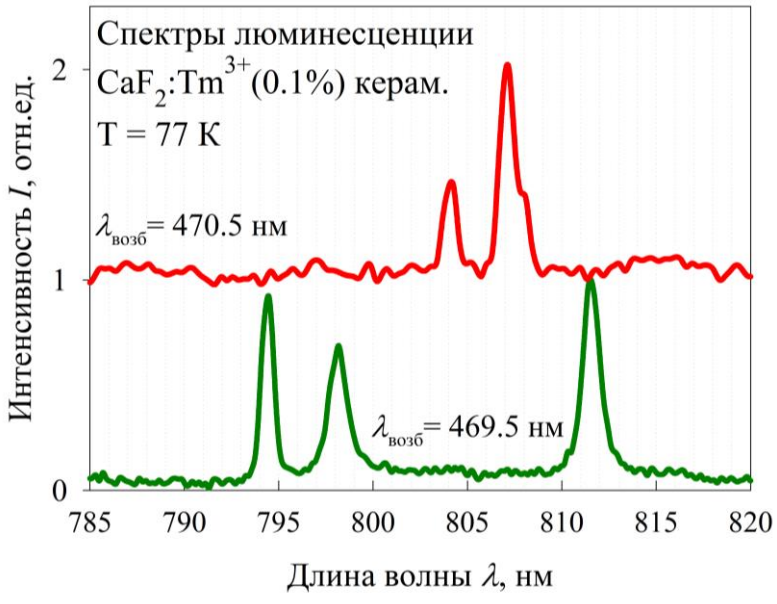


Рисунок 4.2 – Низкотемпературные (77 К) спектры люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе $^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ для низкой (0.1 %) концентрации тулия в керамике CaF_2 для соответствующих длин волн возбуждения

Спектры возбуждения керамики CaF_2:Tm^{3+}, измеренные в соответствующих локальных максимумах спектров люминесценции, приведены на Рисунке 4.3. Для люминесценции с максимумом на длине волны 794.5 нм, спектр возбуждения

(t_{delay} = 2 мс, Δt = 1 мс), как следует из рисунка, повторяет линии поглощения классического тетрагонального оптического центра, наблюдаемого как в монокристалле, так и в керамике CaF_2, в то время как спектр возбуждения, измеренный для линии люминесценции новых оптических центров иона тулия (807 нм) демонстрирует только длинноволновую линию, наблюдаемую исключительно в спектре поглощения керамики CaF_2.

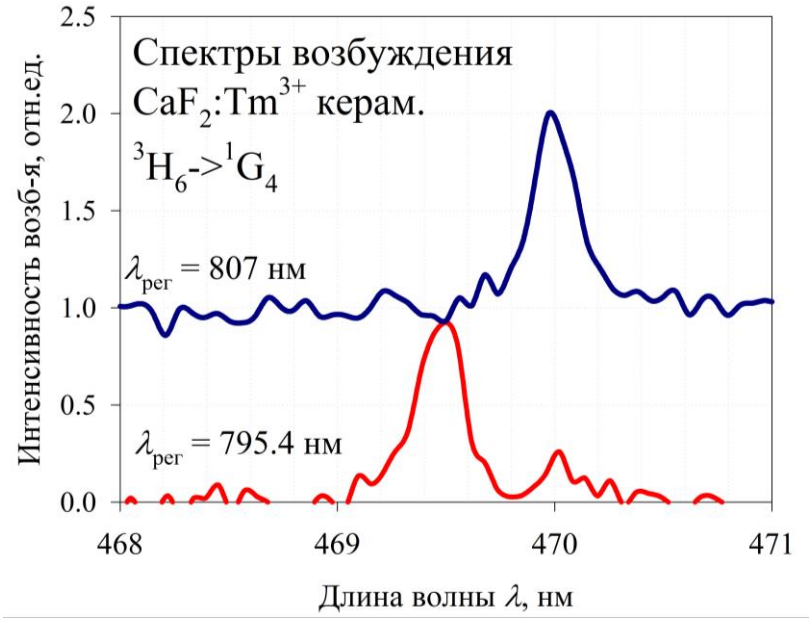
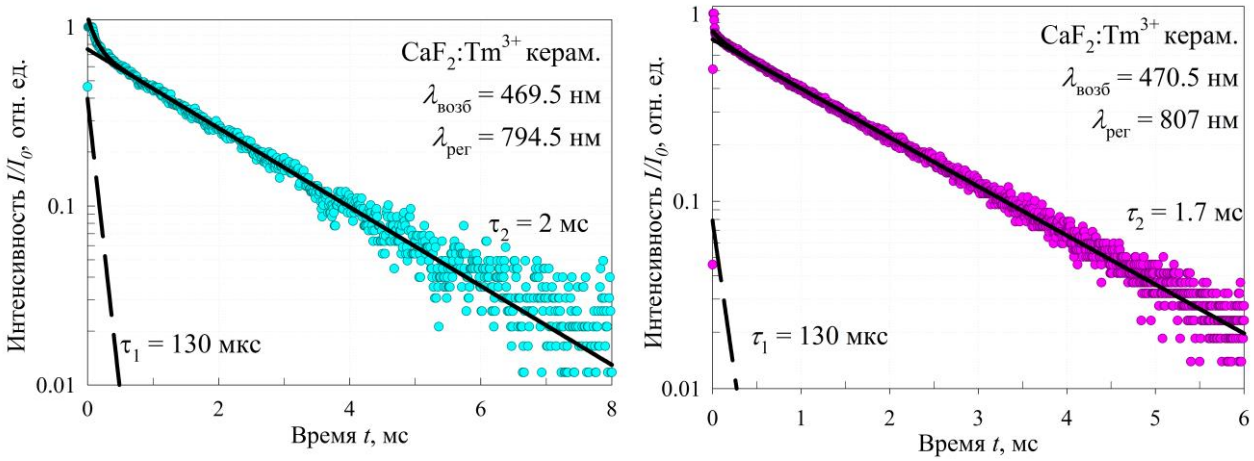


Рисунок 4.3 – Спектры возбуждения ионов Tm^{3+} на переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ при 77 K для низкой (0.1 %) концентрации ионов тулия в керамике CaF_2, измеренные в соответствующих максимумах спектра люминесценции

Кинетика затухания люминесценции, измеренная в максимуме спектра люминесценции тетрагональных (C_{4v}) оптических центров на длине волны 795.4 нм, показанная на Рисунке 4.4а), имеет двухэкспоненциальный вид с длительностью короткой компоненты 130 мкс и 2 мс затуханием. Последнее значение хорошо соотносится со значением времени жизни 2 мс для уровня ${}^1G_4$ тетрагональных оптических центров (см. Рисунок 3.9). Кинетика затухания люминесценции, измеренная на самом длинноволновом максимуме люминесценции новых оптических центров ионов Tm^{3+} (807 нм) в керамике также

имеет двуэкспоненциальный вид с аналогичным временем короткой компоненты 130 мкс (см. Рисунок 4.4б)), но более коротким временем затухания люминесценции – 1.7 мс, которое не наблюдалось в исходном монокристалле.



а) б)

Рисунок 4.4 – Кинетики затухания люминесценции классических и новых тетрагональных оптических центров Tm^{3+} на переходе $^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ при низкой температуре (77 K) в керамике CaF_2:Tm^{3+} (0.1 %)

Для определения причины формирования новых оптических центров в керамике часть монокристалла CaF_2:Tm^{3+}(0.2 %) была отрезана и помещена в камеру, где происходило горячее формование. Эта часть кристалла находилась в той же атмосфере и была нагрета до той же температуры, что и монокристалл, подвергшийся горячему формованию, за исключением того, что давление к данной части монокристалла не прилагалось (т.е. горячее формование не производилось).

Спектры поглощения перехода $^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ при 77 K для кристалла CaF_2:Tm^{3+}(0.2 %) (исходного и подвергнутого отжигу) и керамики, полученной методом горячего формования, показаны на Рисунке 4.5. Аналогично образцу с более низкой концентрацией (0.1 %) в керамике CaF_2 наблюдается формирование новых узких длинноволновых линий поглощения и снижение интенсивности поглощения кластеризованных оптических центров. Как можно заметить, в

кристалле CaF_2:Tm^{3+}(0.2 %), подвергнутом отжигу, аналогично керамическому образцу, также наблюдается снижение интенсивности поглощения кластеризованных оптических центров, но никакие дополнительные линии поглощения при этом не образуются. Данный факт позволяет предположить, что при нагреве CaF_2 до температуры пластичности происходит частичное разрушение кластеризованных оптических центров иона Tm^{3+}, в то время как послойный сдвиг в матрице CaF_2, вызванный горячим формованием (приложению давления к нагретому до температуры пластичности образцу) приводит к образованию новых оптических центров иона тулия. Из полученных спектров также наблюдается зависимость спектральных линий от концентрации тулия. Увеличение концентрации Tm^{3+} приводит к уменьшению интенсивности линий поглощения тетрагональных C_{4v} центров и повышению интенсивности линий поглощения новых оптических центров.

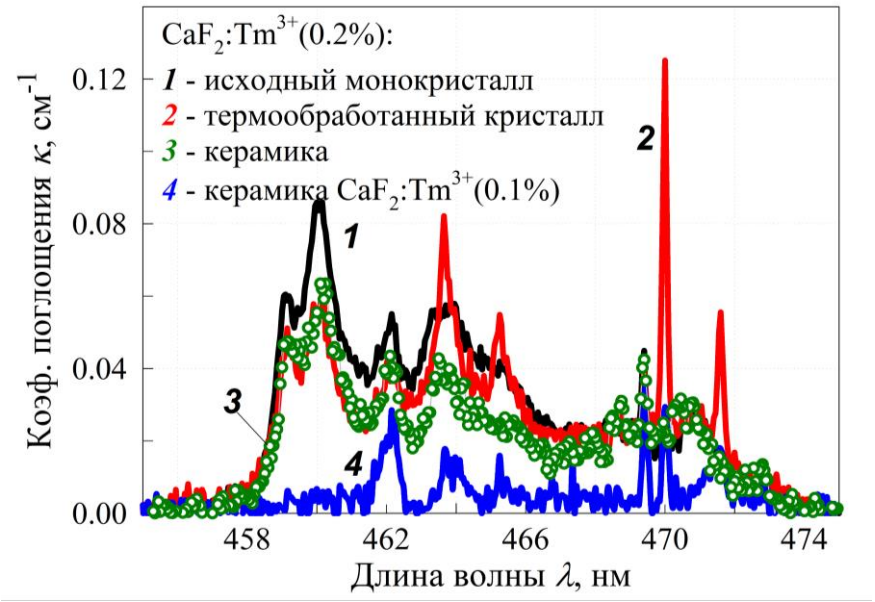


Рисунок 4.5 – Низкотемпературные (77 K) спектры поглощения ионов Tm^{3+} на переходе $^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$ в кристалле CaF_2 (исходном и термообработанном) и керамике

Поведение обнаруженных в керамике оптических центров Tm^{3+} на лазерном двухмикронном переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, а также на переходе накачки ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ представляет особый интерес с точки зрения практических приложений.

На Рисунке 4.6 показаны нормированные по амплитуде спектры поглощения ионов тулия на переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$, записанные при комнатной температуре, для кристалла и керамики CaF_2:Tm^{3+}(0.4 мол.%). Как видно из рисунка, даже при комнатной температуре спектр поглощения керамики CaF_2 заметно отличается от спектра монокристалла, он имеет дополнительную интенсивную линию с локальным максимумом около 794 нм. Эта линия становится ещё более выраженной в керамике CaF_2 с более низкой концентрацией – 0.1 %.

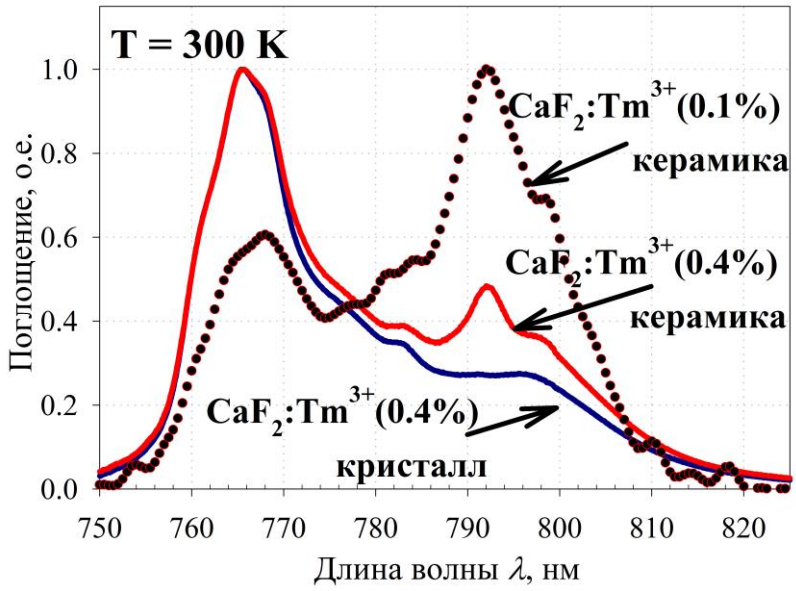


Рисунок 4.6 – Спектр поглощения ионов Tm^{3+} на переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ в кристалле и керамике CaF_2:Tm^{3+} для концентрации тулия 0.4 % и 0.1 % при комнатной температуре

В низкотемпературных (77 К) спектрах поглощения монокристалла и керамики CaF_2:Tm^{3+}(0.1%), показанных на Рисунке 4.7, видно, что керамика имеет несколько дополнительных линий поглощения вблизи длины волны 793 нм, которые полностью отсутствуют в спектре аналогичного монокристалла.

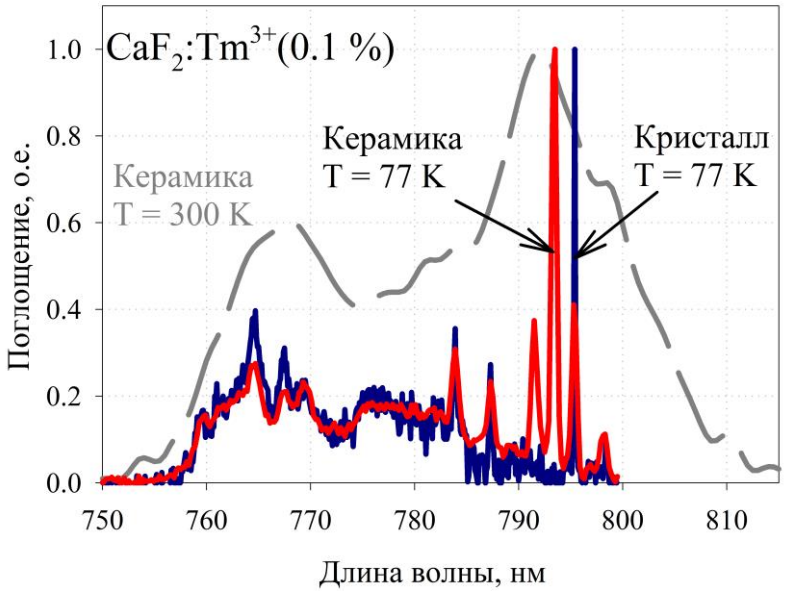


Рисунок 4.7 – Низкотемпературные (77 К) спектры поглощения ионов Tm^{3+} на переходе $^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ для монокристалла и керамики CaF_2:Tm^{3+}(0.1 %)

При селективном возбуждении ионов тулия в керамике CaF_2:Tm^{3+}(0.1%) узкой линией излучения лазерной системы Solar OPO в линию поглощения 795.4 нм, относящуюся к тетрагональным оптическим центрам ионов тулия [48], был получен времяразрешенный (t_{delay} = 40 мс, Δt = 5 мс) спектр люминесценции, аналогичный спектру кристалла аналогичного состава при тех же условиях возбуждения (синяя кривая на Рисунке 4.8). Линия поглощения 795.4 нм наблюдается как в кристаллах, так и в керамике CaF_2:Tm^{3+}, но в керамике эта линия более слабая, чем в монокристалле (см. Рисунок 4.7).

Спектр люминесценции, полученный при возбуждении в линию поглощения с максимумом 793.4 нм, наблюдаемую только в спектре керамики (см. Рисунок 4.6), имеет три наиболее интенсивные линии (красная кривая на Рисунке 4.8), положение которых не совпадает ни с одной линией люминесценции «классических» тетрагональных центров иона тулия.

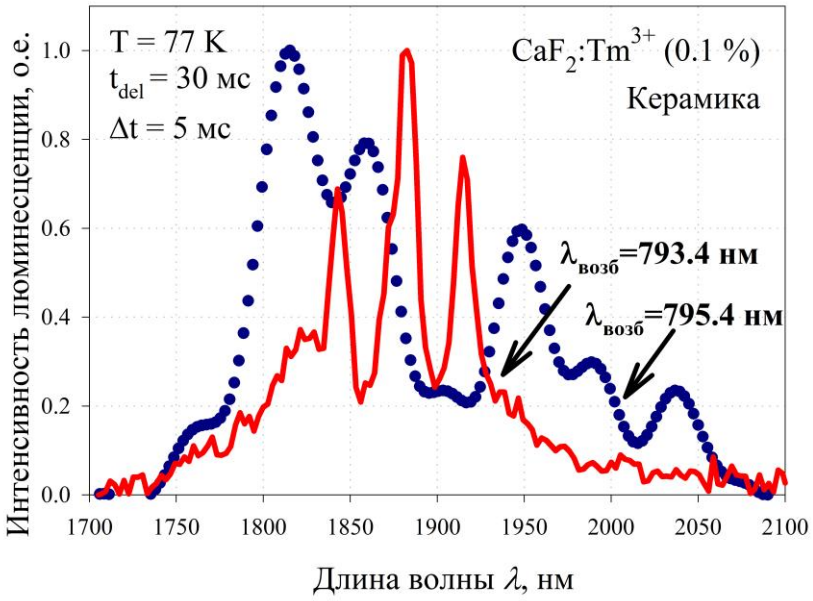


Рисунок 4.8 – Низкотемпературные (77 К) спектры люминесценции ионов Tm^{3+} в кристалле и в керамике CaF_2:Tm^{3+}(0.1 %) при селективном возбуждении *OPO*

Магнитодипольные переходы между уровнями $^3F_4$ и $^3H_6$ запрещены, поэтому только электродипольные переходы могут участвовать в люминесценции. Таким образом, в наблюдаемом на переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ спектре люминесценции должны преобладать оптические центры тулия с относительно низкой симметрией (кластеризованные и тетрагональные). Это позволяет нам предположить, что в процессе горячего формования керамики CaF_2:Tm^{3+} образовались новые оптические центры ионов тулия с модифицированной тетрагональной локальной симметрией.

Кинетика затухания люминесценции ионов Tm^{3+} в керамике CaF_2, представленная на Рисунке 4.9, была измерена при селективном возбуждении излучением с длиной волны 793.4 нм и регистрации в локальном максимуме спектра люминесценции керамики CaF_2:Tm^{3+}(0.1%) на длине волны 1915 нм. Данная длина волны регистрации была использована для уменьшения вклада кластеризованных оптических центров в затухание люминесценции.

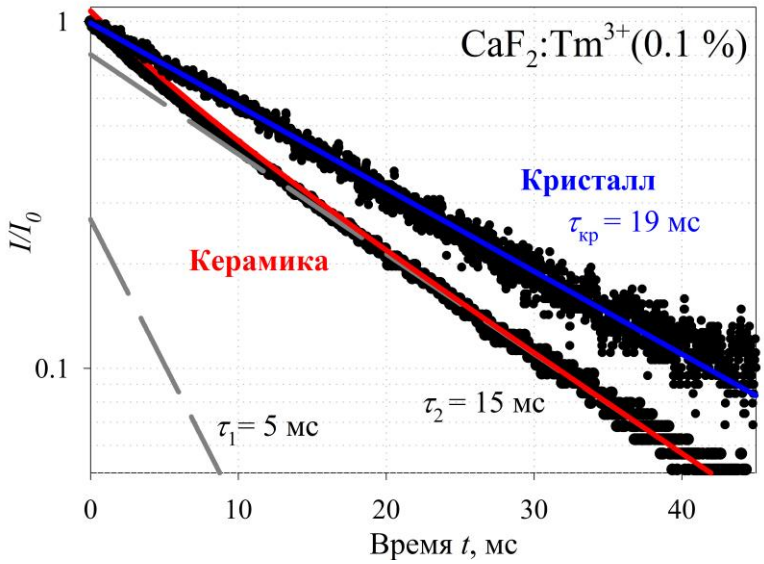


Рисунок 4.9 – Низкотемпературная (77 К) кинетика затухания люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ в керамике и кристалле CaF_2:Tm^{3+}(0.1 %)

Данная кинетика может быть аппроксимирована двумя экспонентами с временами жизни 5 и 15 мс соответственно. Короткая компонента (5 мс) была исследована ранее и была отнесена к люминесценции кластеризованных центров ионов тулия. Более длинная, интенсивная, компонента возникает в результате люминесценции новых тетрагональных оптических центров ионов тулия и характеризуется временем затухания 15 мс. Это время жизни немного короче, чем время жизни обычных тетрагональных оптических центров в кристалле фторида кальция (18 мс), кинетика затухания этих центров, измеренная в локальном максимуме на длине волны 1950 нм, также показана на Рисунке 4.9 для сравнения. Более короткое время жизни «новых» оптических центров связано с более высокой вероятностью перехода из-за модифицированного локального окружения этих оптических центров по сравнению с «классическими» тетрагональными (C_{4v}). Как было исследовано ранее, концентрация тетрагональных центров ионов тулия быстро снижается с увеличением концентрации тулия. Такая зависимость не наблюдается для новых оптических центров, интенсивная люминесценция которых еще наблюдается в керамике при концентрации 0.4 % Tm^{3+}.

На Рисунке 4.10 показаны низкотемпературные (77 К) спектры люминесценции кристалла и керамики $CaF_2:Tm^{3+}$(0.4 %) и перестроечные кривые, измеренные при возбуждении лазерным диодом 795 нм. Кривые перестройки были получены в селективном резонаторе близкой к полусферической конфигурации с фильтром Лио. Как видно из рисунка спектр и перестроечная кривая керамики имеет выраженный локальный максимум на длине волны ~1880 нм, в отличие от спектра кристалла, из которого была изготовлена керамика. Данный максимум (1880 нм) совпадает с максимумом времяразрешённого спектра люминесценции, полученного при возбуждении новых оптических центров излучением 793.4 нм (см. Рисунок 4.8).

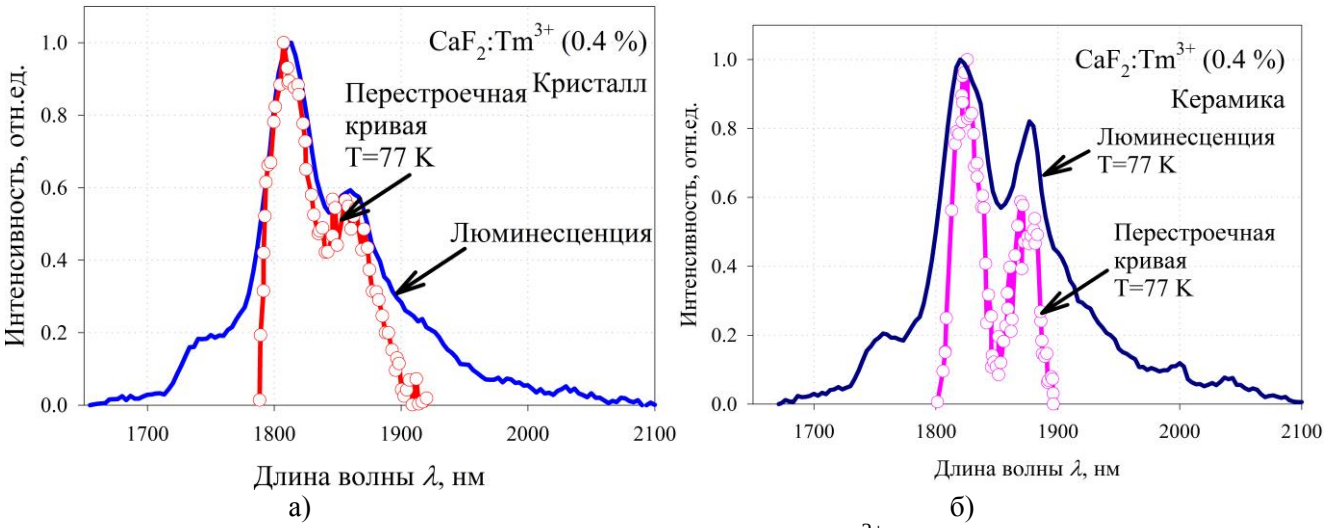


Рисунок 4.10 – Спектры люминесценции ионов Tm^{3+} и перестроечные кривые на переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ в кристалле (а) и керамике горячего формования (б) $CaF_2:Tm^{3+}$(0.4 %) при возбуждении лазерным диодом 795 нм

Форма времяразрешенного (t_{delay} = 30 мс, Δt = 5 мс) спектра люминесценции ионов тулия в керамике, полученного при возбуждении лазерным диодом с длиной волны 797 нм, также существенно отличается от спектра люминесценции, записанного при аналогичных условиях в монокристалле того же состава. (Рисунок 4.11).

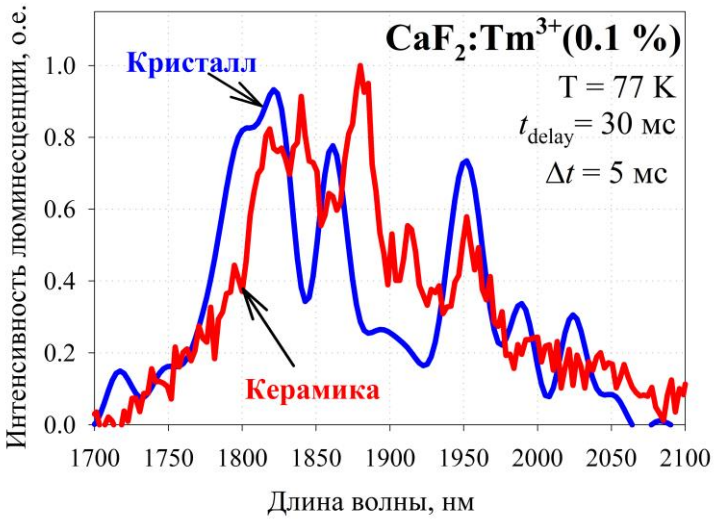


Рисунок 4.11 – Низкотемпературные (77 К) спектры люминесценции ионов Tm^{3+} в кристалле и керамике CaF_2:Tm^{3+}(0.1 %) на переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ при диодной накачке 797 нм

Выводы по главе 4

В керамике CaF_2:Tm^{3+}, полученной методом горячего формования, впервые обнаружены новые оптические центры иона Tm^{3+} и исследованы их спектральные и генерационные свойства на лазерном двухмикронном переходе ионов тулия ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$. Обнаруженные новые центры имеют отличные (по сравнению с тетрагональными C_{4v} центрами) спектры поглощения, люминесценции, а также и более короткое время жизни (15 мс для уровня ${}^3F_4$, 1.7 мс для уровня ${}^1G_4$). Показано, что нагрев монокристалла CaF_2:Tm^{3+} до температуры пластичности во фторирующей атмосфере приводит к частичному разрушению кластеризованных, но не приводит к образованию новых оптических центров. Новые оптические центры формируются только в результате горячего формования керамики CaF_2. Концентрация этих новых оптических центров увеличивается с увеличением концентрации тулия, в то время как концентрация тетрагональных центров – уменьшается. Образование новых оптических центров приводит к значительным изменениям спектральных и генерационных свойств в керамике горячего формования по сравнению с монокристаллами аналогичного состава.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ИОНОВ Tm^{3+} В КРИСТАЛЛАХ CaF_2-YF_3

В данной главе диссертации представлены результаты исследований по определению центрового состава кристаллов CaF_2-YF_3:Tm^{3+} в сравнении с результатами, полученными в монокристаллах CaF_2:Tm^{3+} для определения влияния фторида иттрия на центровой состав и спектральные свойства кристалла.

Солегирование кристаллов CaF_2:Tm^{3+} примесями оптически неактивных редкоземельных ионов, таких как Y^{3+}, Lu^{3+} или La^{3+} используют для того, чтобы контролировать центровой состав кристалла. Как было описано в Главе 1, солегирование неактивными редкими землями приводит к частичному «разрушению» кластеров активных редкоземельных ионов во фторидной матрице, что играет положительную роль, когда требуется подавить процесс переноса энергии между ионами внутри кластера.

Для исследования центрового состава и спектральных свойств кристаллов CaF_2-YF_3:Tm^{3+} была выращена серия кристаллов CaF_2 с концентрацией фторида иттрия 1 и 4 мол. % и концентрациями TmF_3 – 0.1, 0.4 и 1 мол. %. Известно, что твердые растворы фторидов CaF_2-REF_3 являются однофазными с кубической флюоритовой структурой в широком диапазоне RE^{3+} концентрации - до 40 % [70]. Концентрации Y^{3+} и Tm^{3+} для исследуемых образцов были выбраны с учетом ряда факторов. Как было показано выше, одиночные тетрагональные оптические центры в кристаллах CaF_2 образуются при низких концентрациях тулия (<1 %). Для возможности наблюдения этих центров концентрация активного иона не превышала 1 %. Кроме того, необходимо было учесть, что в кристаллах CaF_2:Tm^{3+} даже при низких концентрациях тулия (0.1 %) образуются низкосимметричные кластеризованные оптические центры с малым временем жизни (~5 мс на переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$). Однако при увеличении концентрации редкоземельной примеси до 6 – 7 % кластеры начинают взаимодействовать друг с другом, образуя

так называемые «суперкластеры» [72]. Уровень легирования обоими редкоземельными ионами был относительно низким во всех исследуемых образцах, чтобы избежать возможных структурных изменений (общая концентрация не превышала 5 мол.%, при этом концентрация Y^{3+} в несколько раз превышала концентрацию Tm^{3+}).

На Рисунке 5.1 представлены низкотемпературные (77 К) спектры поглощения ионов Tm^{3+} на переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ в спектральном диапазоне 1180 – 1215 нм для кристаллов CaF_2:Tm^{3+}(0. 1%) и CaF_2-YF_3(1 %):Tm^{3+}(0.1 %). Переход ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ – единственный магнитодипольно разрешенный переход из основного состояния ${}^3H_6$ ионов тулия [73], поэтому в его спектре можно наблюдать линии поглощения всех типов оптических центров тулия, от одиночных до кластеризованных. Положения линий поглощения, соответствующих кубическим (O_h), тетрагональным (C_{4v}) и кластеризованным оптическим центрам ионов Tm^{3+} в кристалле CaF_2, указаны на Рисунке 5.1 в соответствии с данными из [48, 49].

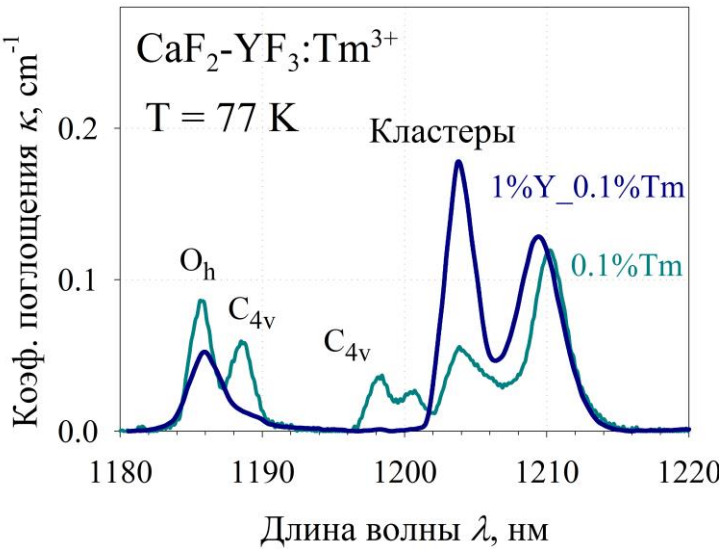


Рисунок 5.1 – Низкотемпературные (77 К) спектры поглощения ионов Tm^{3+} на переходе ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ в кристаллах CaF_2 и CaF_2-YF_3

Измеренный спектр поглощения кристалла CaF_2-YF_3(1 %):Tm^{3+}(0.1 %) показывает, что даже при низкой концентрации ионов Tm^{3+} (0.1 %) линии

поглощения, соответствующие тетрагональным оптическим центрам (пики на длинах волн 1189 нм, 1198 нм и 1200 нм) отсутствуют. Из Рисунка 5.1 следует, что введение фторида иттрия значительно увеличивает интенсивность линии поглощения кластеризованных оптических центров ионов тулия в области ~ 1203 нм и вызывает уширение линии поглощения в области ~ 1210 нм.

Для получения более высокого разрешения линий был измерен спектр поглощения кристалла CaF_2-YF_3(1 %):Tm^{3+}(0.4 %) при температуре 14 К (Рисунок 5.2). На этом же рисунке представлено разложение измеренного спектра на несколько гауссовых компонент.

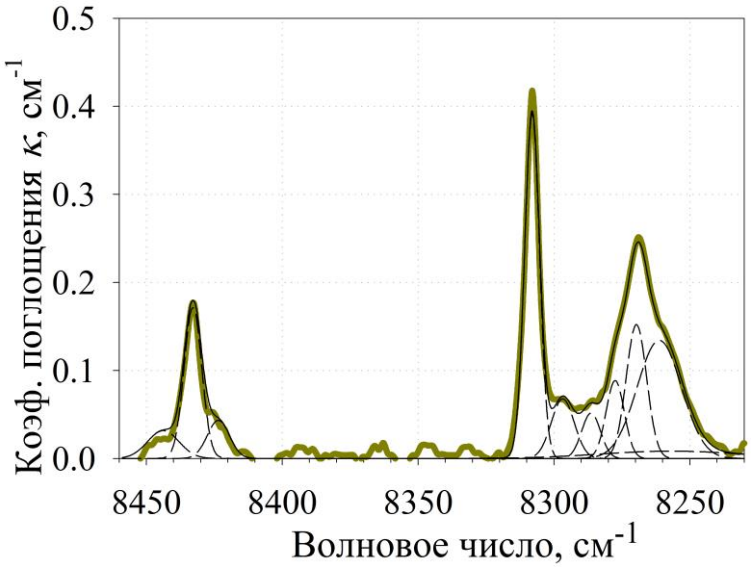


Рисунок 5.2 – Низкотемпературный (14 К) спектр поглощения ионов Tm^{3+} на переходе $^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ в кристалле CaF_2-YF_3(1 %):Tm^{3+}(0.4 %)

Аппроксимация спектральных линий с использованием кривых распределения Гаусса обусловлена низкой температурой (14 К), при которой лоренцева компонента (однородное уширение) очень мала. Положение основных пиков для известных оптических центров (тетрагональных, кубических, кластерных) линий поглощения при разложении было зафиксировано согласно данным из литературы [48, 49], несколько других линий, которые укладываются в исходную кривую, демонстрируют сложную структуру полос поглощения

кластеризованных центров. Полученные гауссовы линии затем использовались для селективного возбуждения при исследовании различных оптических центров ионов тулия.

Спектры люминесценции, измеренные при возбуждении в коротковолновую линию поглощения перехода $^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ с максимумом на длине волны 1186 нм (8432 см$^{-1}$), которая в [48] отнесена к кубическим оптическим центрам, показаны на Рисунке 5.3. Спектры были измерены в кристаллах CaF_2-YF_3(1 %):Tm^{3+}(0.1 %) и CaF_2-YF_3(4 %):Tm^{3+}(0.1 %) при температуре 14 К с двумя разными задержками относительно импульса возбуждения (0.8 и 50 мс). Было обнаружено, что спектры, записанные с большей задержкой (50 мс), структурно очень близки к спектрам новых долгоживущих центров, наблюдавшимся ранее в кристаллах CaF_2:Tm^{3+} (см. Главу 3).

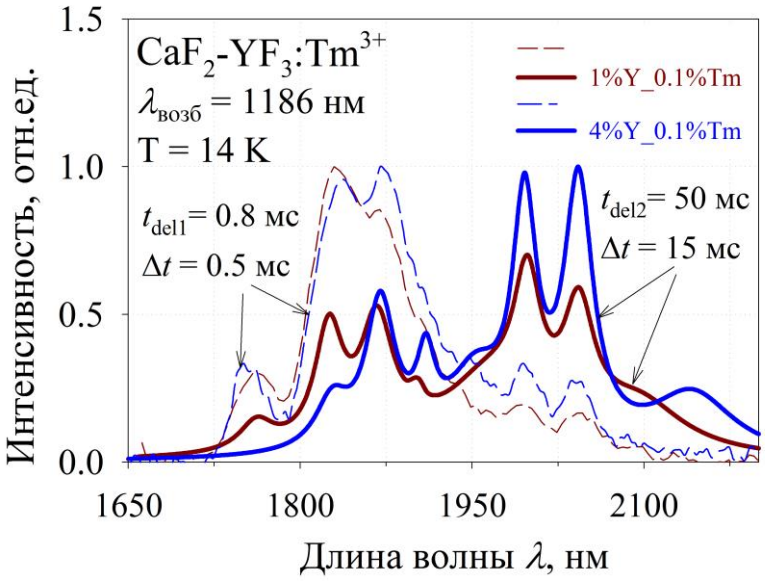


Рисунок 5.3 – Спектры низкотемпературной (14 К) люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ в кристаллах CaF_2-YF_3

Время жизни этих оптических центров, измеренное в кристаллах CaF_2-YF_3 при температуре 14 К составило более 200 мс (Рисунок 5.4).

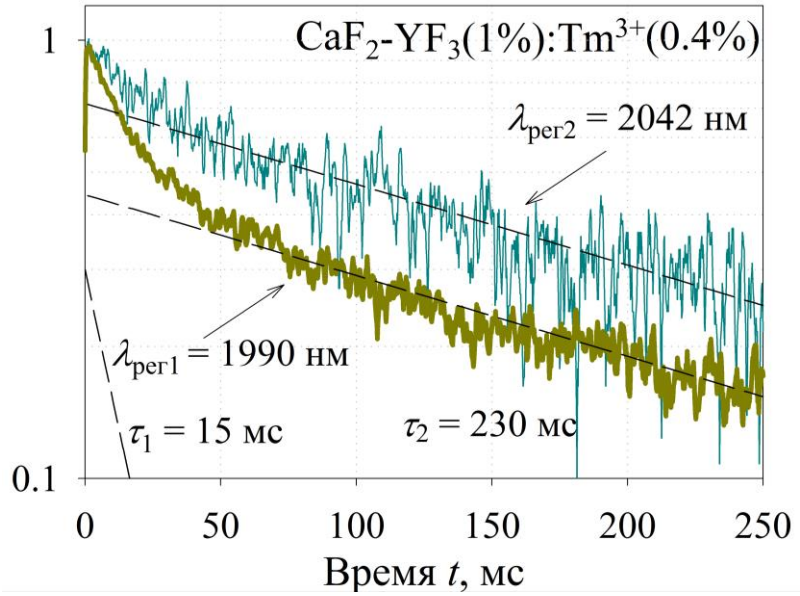


Рисунок 5.4 – Низкотемпературная (14 K) кинетика затухания люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ в кристаллах CaF_2-YF_3

Низкотемпературные (14 K) времяразрешенные спектры люминесценции кристаллов CaF_2 и CaF_2-YF_3, легированных ионами тулия, были также измерены при селективном возбуждении излучением 1203.5 нм в коротковолновую полосу поглощения, отнесенную в литературе [49] к кластеризованным оптическим центрам. Измеренные спектры люминесценции кристаллов CaF_2-YF_3(1%):Tm^{3+}(0.4 %) и CaF_2:Tm^{3+}(0.4 %), измеренные в аналогичных условиях, показаны на Рисунке 5.5.

Из Рисунка 5.5 следует, что спектры люминесценции смешанных кристаллов при возбуждении λ = 1203,5 нм имеют линию с максимумом на длине волны ~ 1878 нм и сильно отличаются от спектра люминесценции кристалла CaF_2:Tm^{3+}, записанного в аналогичных условиях. Это свидетельствует об образовании новых центров в твердых растворах CaF_2-YF_3:Tm^{3+}.

Возбуждение в более длинноволновой области на длине волны 1206 нм также приводит к спектру люминесценции, отличающемуся контуром от спектра, наблюдаемого в аналогичных условиях для кристаллов CaF_2:Tm^{3+} (Рисунок 5.6). Важно отметить, что форма спектров люминесценции кристаллов CaF_2 без иттрия (кривые серого цвета на Рисунках 5.5 и 5.6) не претерпела существенных

изменений при возбуждении в разные максимумы поглощения кластеризованых оптических центров.

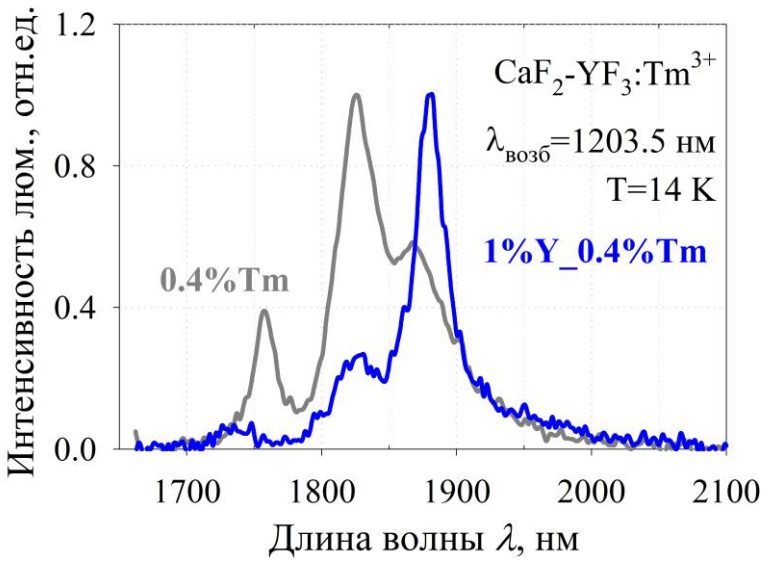


Рисунок 5.5 – Низкотемпературные (14 K) спектры люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ в кристаллах CaF_2 и CaF_2-YF_3:Tm^{3+} при возбуждении длиной волны 1203.5 нм

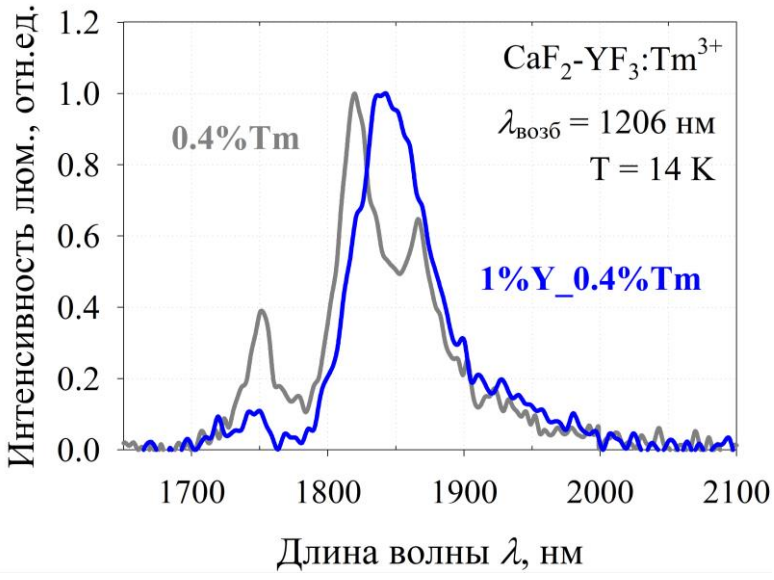


Рисунок 5.6 – Низкотемпературные (14 K) спектры люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ в кристаллах CaF_2 и CaF_2-YF_3:Tm^{3+} при возбуждении длиной волны 1206 нм

Возбуждение же в диапазоне ~ 1207 – 1212 нм с шагом 1 – 1.5 нм показало, что изменение длины волны возбуждения в этом диапазоне не приводит к

существенным изменениям спектров люминесценции кристаллов CaF_2-YF_3 и CaF_2, легированных. одной и той же концентрацией тулия (Рисунок 5.7).

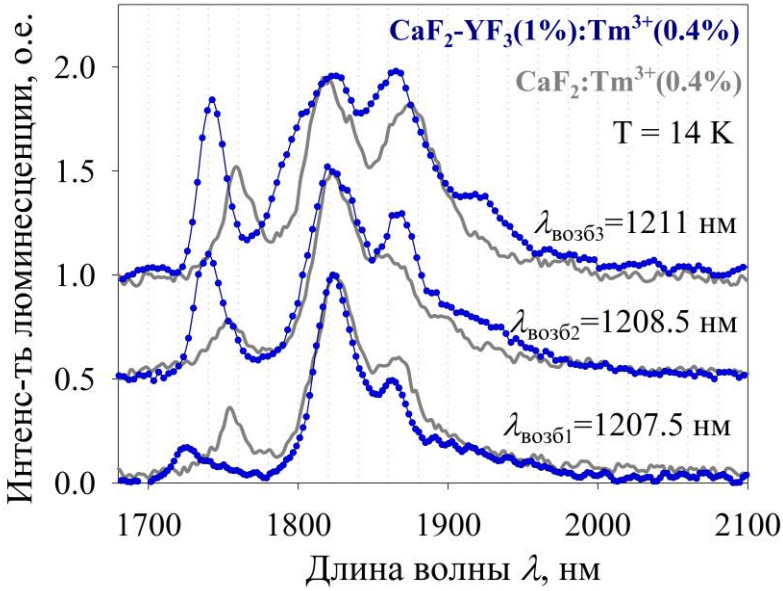


Рисунок 5.7 –Спектры люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ в кристаллах CaF_2 и CaF_2-YF_3:Tm^{3+} при возбуждении в диапазоне длин волн 1207 – 1212 нм (T = 14 K)

Как видно из Рисунка 5.7, число и положение линий в спектрах люминесценции не меняются. Это может свидетельствовать об образовании кластеризованных оптических центров в кристаллах CaF_2-YF_3:Tm^{3+}, подобных центрам, образующимся в кристаллах CaF_2. Однако, интенсивность и положение некоторых пиков различны для кристаллов с иттрием и без него. ЭПР-исследование кластерных оптических центров иона тулия в CaF_2-YF_3:Tm^{3+} выявило тип кластеров Ln_6F_{37}. Образование кубооктаэдрических кластеров Ln_6F_{37} и ALn_5F_{37} (A - двухвалентный катион, Ln - редкоземельный ион) наблюдалось даже для образцов с низкой концентрацией (~ 1 мол.%) [42]. Такие кластеры идентичны по форме и объему структурному элементу Ca_6F_{32} решетки матричного флюорита во фторидных твердых растворах. Однако распределение оптически активных и неактивных ионов с одинаковыми ионными радиусами в кластере статистически не зависит, что может вызвать образование набора

кластеров с различными положениями и окружением ионов тулия. В зависимости от кристаллографического положения иона в кластере изменяется энергетическое положение (и расщепление) электронных уровней иона тулия. Соответственно меняется и положение линий поглощения и люминесценции, что и наблюдается на Рисунке 5.7 при изменении длины волны возбуждения.

Времена жизни верхнего лазерного уровня $^3F_4$ двухмикронного перехода всех идентифицированных оптических центров при возбуждении в области 1203 – 1212 нм при температуре 14 К, измеренные в соответствующих пиках спектров люминесценции, оказались близкими (в диапазоне ~ 11 – 15 мс (Рисунок 5.8)), кинетика затухания люминесценции всех центров близка к одноэкспоненциальной.

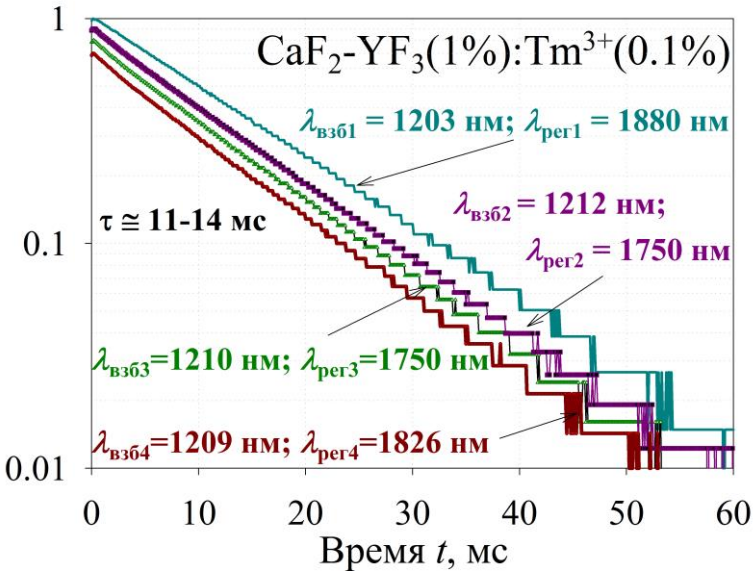


Рисунок 5.8 – Низкотемпературные (14 K) кинетики затухания люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ в кристаллах CaF_2-YF_3 при возбуждении в области 1203-1212 нм

Наибольшее время жизни имеет оптический центр с полосой возбуждения ~ 1203 нм (см. Рисунок 5.5). Относительно короткое время жизни уровня $^3F_4$ и положение линий возбуждения (1203 – 1212 нм) наблюдаемых оптических центров и указывают на то, что обнаруженные центры являются кластеризованными.

Выводы по главе 5

Исследованы спектроскопические свойства оптических центров ионов тулия в кристаллах твердых растворов CaF_2-YF_3:Tm^{3+} при низких температурах 14 и 77 К на лазерном двухмикронном переходе. Обнаружено формирование долгоживущих оптических центров иона тулия (время жизни уровня $^3F_4$ при 14 К >200 мс), аналогичных обнаруженным ранее в кристаллах CaF_2:Tm^{3+} . Кроме того, было выделено три типа спектрально различающихся кластеризованных оптических центров (Рисунок 5.9) с близкими временами жизни уровня $^3F_4$ (11 – 14 мс).

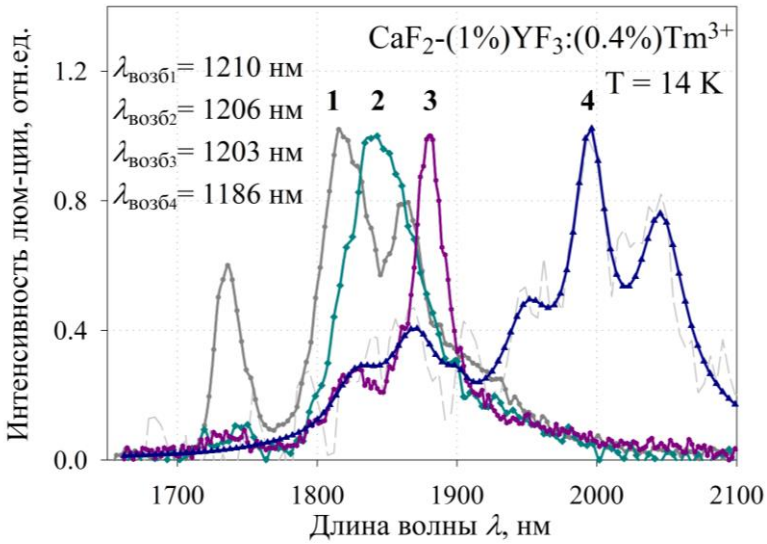


Рисунок 5.9 – Спектры люминесценции ионов Tm^{3+} на переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ в кристаллах CaF_2-YF_3 при возбуждении в различные полосы перехода $^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ (Т = 14 К)

Один из типов обнаруженных кластеров, очевидно, является аналогом сложных кластеризованных непотушенных оптических центров типа Ln_6F_{37}, которые образуются как в кристаллах CaF_2:Tm^{3+}, так и в CaF_2-YF_3:Tm^{3+}, а два других типа являются новыми кластеризованными Tm-Y оптическими центрами, которые образуются только в кристалле CaF_2-YF_3:Tm^{3+}. Данный набор кластеризованных и долгоживущих оптических центров ионов тулия в кристаллах CaF_2-YF_3:Tm^{3+} описан впервые.

ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ИОНОВ Ho^{3+} В КРИСТАЛЛАХ CaF_2

В данной главе описаны результаты исследования спектрально-кинетических характеристик оптических центров ионов Ho^{3+} различной симметрии в кристаллах CaF_2:Ho^{3+} на переходе ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$. Кристаллы фторидов, легированные ионами Ho^{3+}, являются перспективными лазерными активными средами [8, 74 – 76]. Однако так как такие кристаллы является многоцентровыми, то знание спектрально-кинетических характеристик различных оптических центров ионов Ho^{3+} во фторидах на лазерном двухмикронном переходе ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$, является очень важным. Такое исследование, особенно при резонансном возбуждении перехода ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$, является актуальной задачей, поскольку в настоящее время большой интерес проявляется к созданию двухмикронных лазеров на основе ионов гольмия именно с резонансной оптической накачкой тулиевыми лазерами, обеспечивающей крайне малую величину Стоксовых потерь. На Рисунке 6.1 приведена схема уровней иона гольмия с указанием переходов возбуждения и люминесценции, которые исследовались в работе.

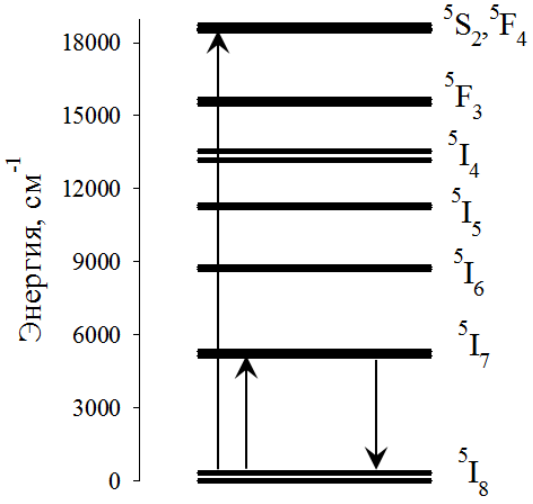


Рисунок 6.1 - Диаграмма уровней энергии иона Ho^{3+} с исследуемыми переходами возбуждения и люминесценции

Для наблюдения динамики формирования и перераспределения концентрации различных оптических центров в кристаллах при изменении содержания активатора методом Бриджмена-Стокбаргера в графитовых тиглях во фторирующей (CF_4) атмосфере была выращена серия кристаллов CaF_2:Ho^{3+} с различной концентрацией ионов Ho^{3+} (0.1, 0.2, 0.4 и 0.7 мол. %).

В кристаллах CaF_2:Ho^{3+} были исследованы низкотемпературные (77 К) спектры поглощения перехода ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$, показанные на Рисунке 6.2. В коротковолновой области данного перехода в кристалле с малой концентрацией ионов гольмия (0.1 %) хорошо выделяется ряд узких линий поглощения. Часть этих линий поглощения по положению хорошо соответствует линиям поглощения ионов гольмия на переходе ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$, рассчитанным с помощью данных из [64] (См. Приложение А) для тетрагональных оптических центров (показаны на Рисунке 6.2 пунктирными линиями).

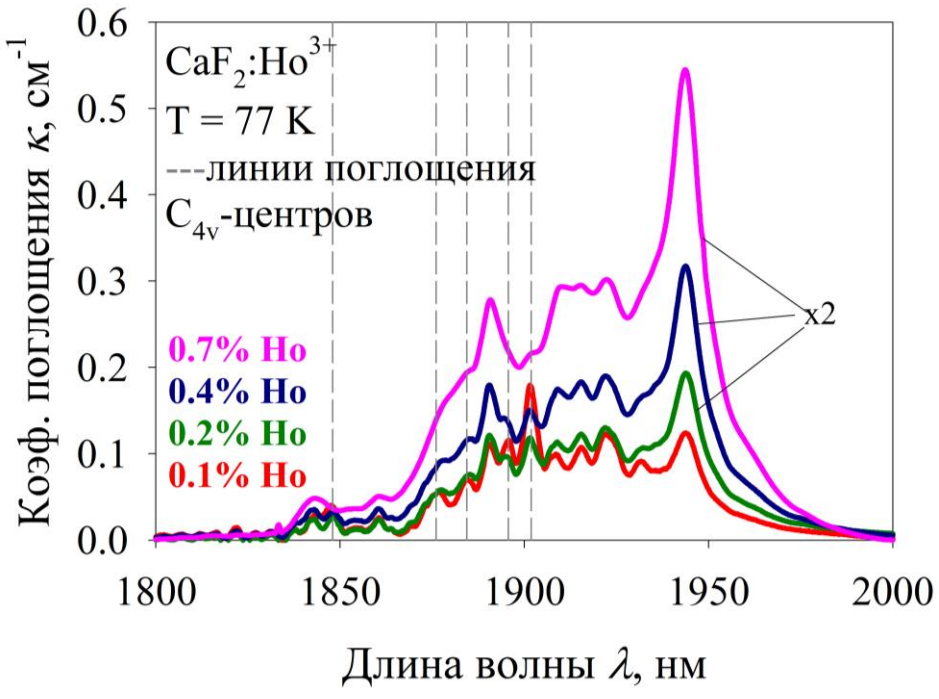


Рисунок 6.2 – Низкотемпературные (77 К) спектры поглощения кристаллов CaF_2:Ho^{3+} с различной концентрацией ионов Ho^{3+} на переходе ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$

На данном рисунке хорошо прослеживается динамика уменьшения интенсивности указанных линий с ростом концентрации активатора. При этом часть других полос поглощения, например, в области ~1890 нм и ~1945 нм, уширяется и увеличивается по интенсивности пропорционально заложенной концентрации активатора в кристалле. Это объясняется тем, что увеличение концентрации активного иона сопровождается процессом кластеризации, т.е. увеличением числа димеров (кластеров, образованных парой мономеров) и кластеров более высокого порядка при одновременном уменьшении концентрации одиночных оптических центров.

Для дальнейших исследований был выбран кристалл CaF_2:Ho^{3+} с малой концентрацией ионов гольмия (0.1 %), т.к. при такой концентрации поглощение одиночных центров наиболее интенсивное по сравнению с остальными кристаллами из серии. Также, по предположению из [65], при концентрации ионов гольмия 0.1 % селективное возбуждение димеров различного типа осуществляется более эффективно из-за меньшей степени перекрытия спектров поглощения, а вероятность образования кластеров высокого порядка при такой концентрации достаточно низка.

Для выделения спектра люминесценции тетрагональных оптических центров на двухмикронном переходе ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ионов гольмия, первоначально возбуждались известные из литературы линии поглощения C_{4v}-центров на вышележащий переход ${}^5I_8 \rightarrow {}^5S_2, {}^5F_4$ (λ = 530.9 нм/ ν = 18835 $см^{-1}$) [64] (измеренный спектр поглощения данного перехода в кристалле CaF_2:Ho^{3+}(0.1 %) и наложенный на него спектр возбуждения тетрагональных центров из [64] приведены на Рисунке 6.3).

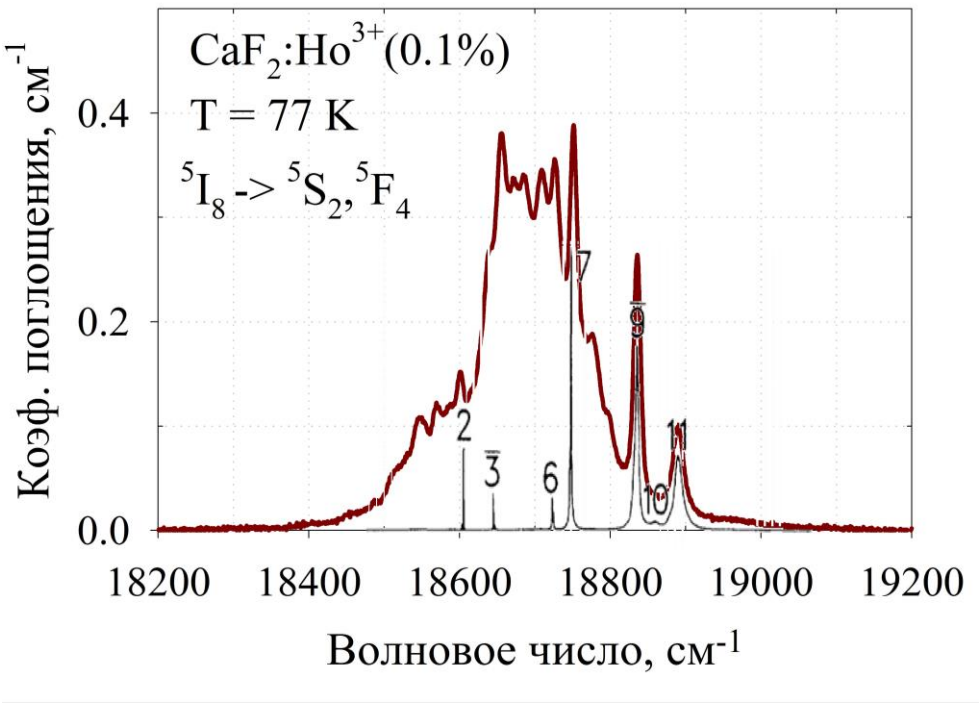


Рисунок 6.3 - Низкотемпературный (77 К) спектр поглощения кристалла CaF_2:Ho^{3+}(0.1 %) на переходе ${}^5I_8 \rightarrow {}^5S_2, {}^5F_4$

Полученный при возбуждении 530.9 нм низкотемпературный (15 К) спектр люминесценции показан на рисунке 6.4. Поскольку спектр люминесценции перехода ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ для тетрагональных оптических центров иона гольмия ранее не был известен, для расчета спектрального положения линий люминесценции тетрагональных центров на двухмикронном переходе были также использованы данные из [63] (показаны на рисунке 6.4 пунктиром, расчет приведен в приложении А). Как видно, большая часть линий в измеренном спектре люминесценции хорошо соответствует расчётным данным для тетрагонального центра.

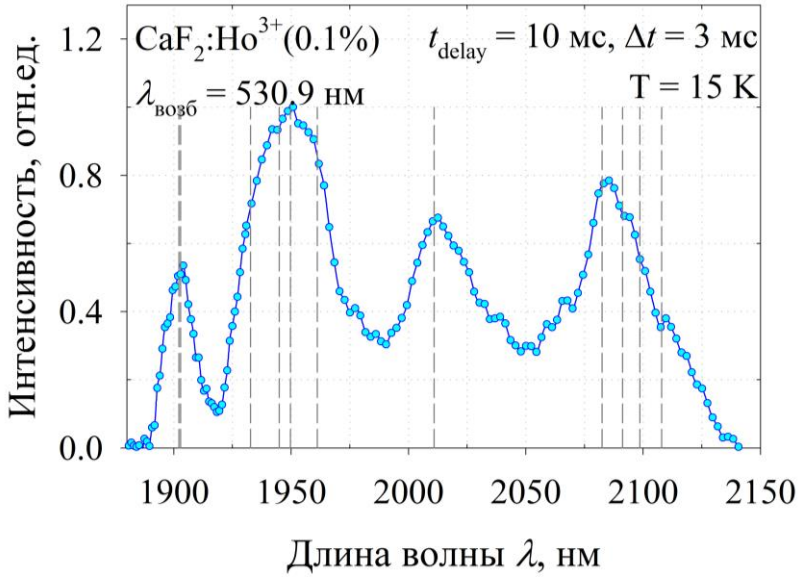
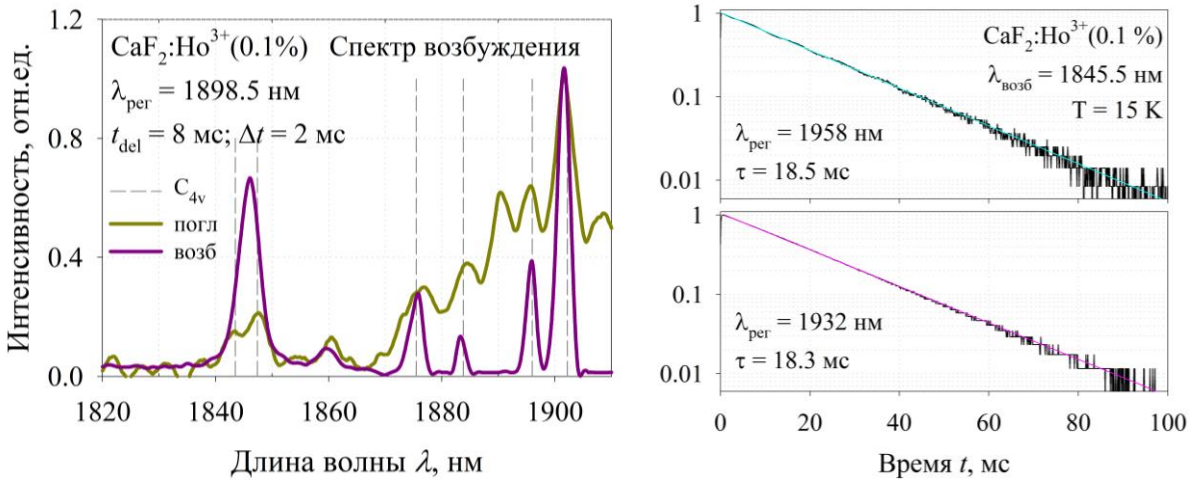


Рисунок 6.4 – Низкотемпературный (15 К) спектр люминесценции кристалла CaF_2:Ho^{3+}(0.1 %) при селективном возбуждении тетрагональных центров на переходе ${}^5I_8 \rightarrow {}^5S_2, {}^5F_4$

Для получения спектра возбуждения тетрагональных оптических центров на переходе ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ длина волны возбуждения перестраиваемого лазера изменялась в области 1820 – 2000 нм при фиксированной длине волны люминесценции 1898.5 нм (Рисунок 6.5а). Как видно, все линии полученного нами спектра хорошо соответствуют рассчитанным из литературы положениям линий поглощения для C_{4v}-центра на данном переходе. Выделенные полосы поглощения были использованы в дальнейшем для возбуждения люминесценции C_{4v}-центров иона гольмия и определения времени жизни данных центров на верхнем лазерном уровне ${}^5I_7$. Кинетика затухания люминесценции, полученная при возбуждении в полосу с максимумом 1845.5 нм при регистрации на различных пиках спектра люминесценции для тетрагонального оптического центра имела одноэкспоненциальный характер с временем жизни ~ 18 мс (примеры кинетики для длин волн регистрации λ = 1932 нм; 1958 нм приведены на Рисунке 6.5б).



а) б)

Рисунок 6.5 – а) Низкотемпературный (15 К) спектр возбуждения тетрагональных центров иона Ho^{3+} и спектр поглощения (77 К) кристалла $CaF_2:Ho^{3+}$(0.1 %); б) Низкотемпературная (15 К) кинетика затухания люминесценции тетрагональных центров ионов Ho^{3+}

При возбуждении в полосу с максимумом на длине волны 1943 нм, интенсивность которой с увеличением концентрации ионов гольмия растёт наиболее быстро (см. Рисунок 6.2), был получен низкотемпературный (15 К) спектр люминесценции, показанный на Рисунке 6.6. Как видно из рисунка вид спектра люминесценции существенно отличается от спектра люминесценции для тетрагональных оптических центров (см. Рисунок 6.4).

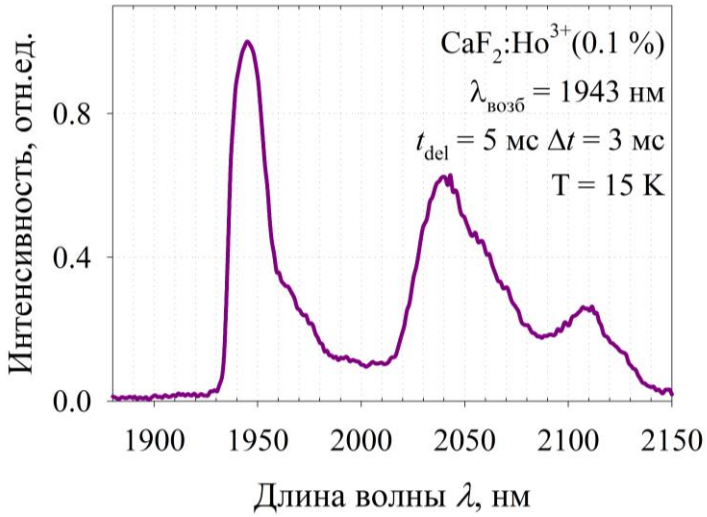
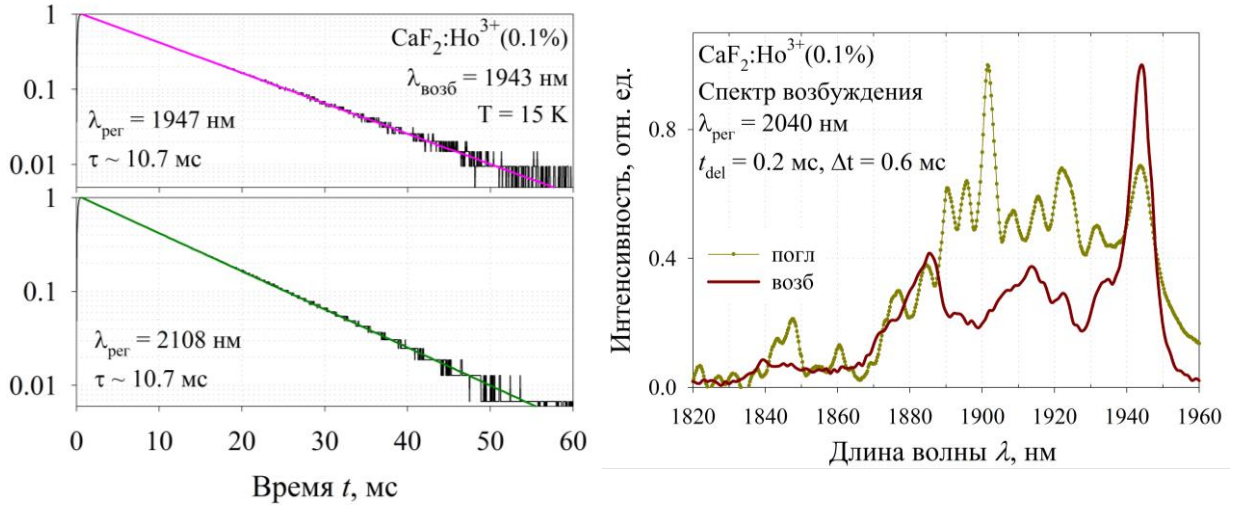


Рисунок 6.6 – Низкотемпературный (15 К) спектр люминесценции кристалла $CaF_2:Ho^{3+}$(0.1 %) при возбуждении λ = 1943 нм

Измеренная кинетика затухания люминесценции на всем контуре спектра люминесценции имела одноэкспоненциальный характер. Измеренное время жизни при T = 15 K составило ~11 мс (Рисунок 6.7а). Низкотемпературный спектр возбуждения для выделенного типа оптических центров был записан при регистрации на одном из локальных максимумов спектра люминесценции λ = 2040 нм и показан на Рисунке 6.7б.



а) б)

Рисунок 6.7 – а) Низкотемпературная (15 К) кинетика затухания люминесценции кластеризованных оптических центров ионов Ho^{3+}; б) Низкотемпературный (15 К) спектр возбуждения кластеризованных оптических центров ионов Ho^{3+} и спектр поглощения (77 К) кристалла CaF_2:Ho^{3+}(0.1 %)

Как видно, линии спектра возбуждения весьма широкие, а из динамики изменения спектра поглощения ионов гольмия (см. Рисунок 6.2) можно судить, что интенсивность данных линий увеличивается с увеличением концентрации активатора. Это свидетельствует о том, что наблюдаемый центр, по-видимому, является кластеризованным. Как уже упоминалось выше, при данной концентрации активатора (0.1 мол. %) ожидается, что в кристалле формируются в основном кластеры-димеры, а вероятность образования кластеров более высокого порядка мала. Однако расчётное положение линий поглощения и люминесценции для димеров не коррелирует с полученными нами спектрами. В литературе [65]

для димеров *C*-типа (кластеры, образованные парой одиночных тетрагональных центров) приводится расчёт схемы энергетических уровней $^5I_8$ и $^5I_7$ в кристалле CaF_2:Ho. Для *D* и *E* димеров расчёт уровня $^5I_7$ отсутствует, поэтому однозначно приписать данный центр димеру того или иного типа на данном этапе невозможно.

Возбуждение длиной волны 1894 нм позволило записать спектр люминесценции, показанный на Рисунке 6.8. Как видно из рисунка, полученный спектр содержит линии люминесценции тетрагонального и кластеризованного оптических центров, а также ярко выраженную очень узкую линию люминесценции с максимумом на длине волны 1932 нм. Это может объясняться тем, что из-за перекрытия линий поглощения различных оптических центров в выбранной области длин волн селекция по возбуждению осуществляется недостаточно эффективно. Из Рисунков 6.2, 6.7б и 6.9 видно, что в области 1894 нм лежат выделенные нами линии возбуждения (поглощения) тетрагональных и кластеризованных оптических центров и линия поглощения кубических оптических центров [68] (линии O_h центров показаны на рисунке 6.9 пунктирными вертикальными линиями).

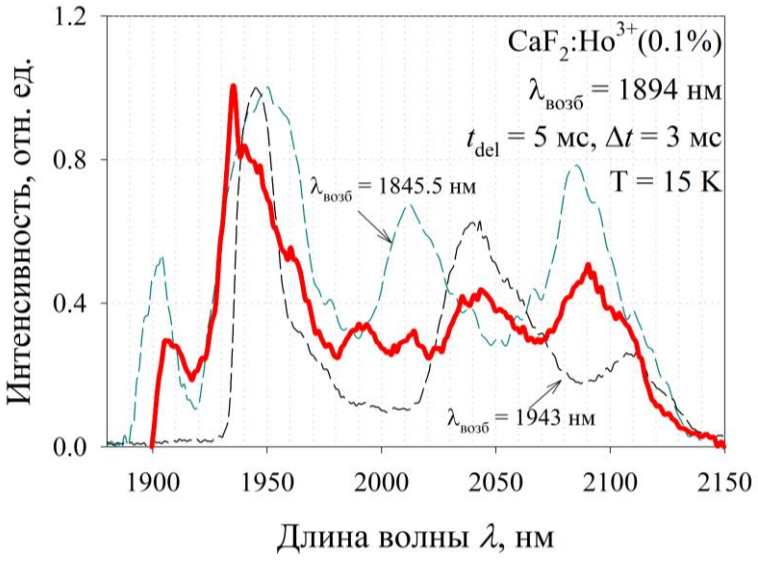


Рисунок 6.8 – Низкотемпературный (15 К) спектр люминесценции кристалла CaF_2:Ho^{3+}(0.1 %) при возбуждении λ = 1894 нм

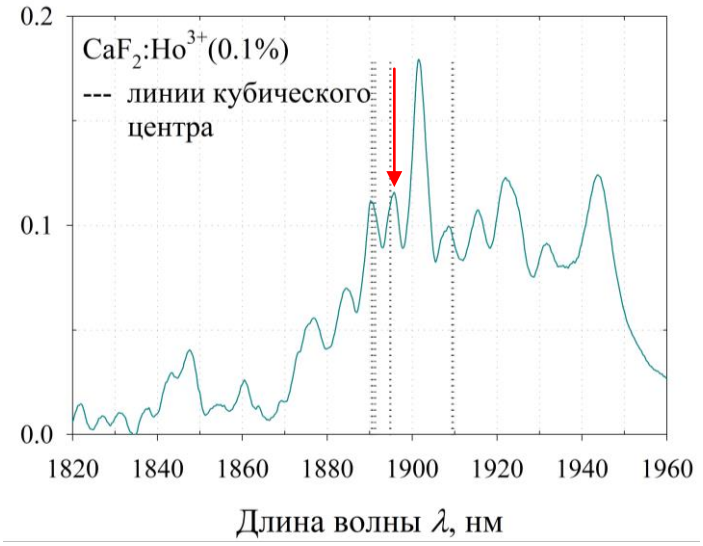
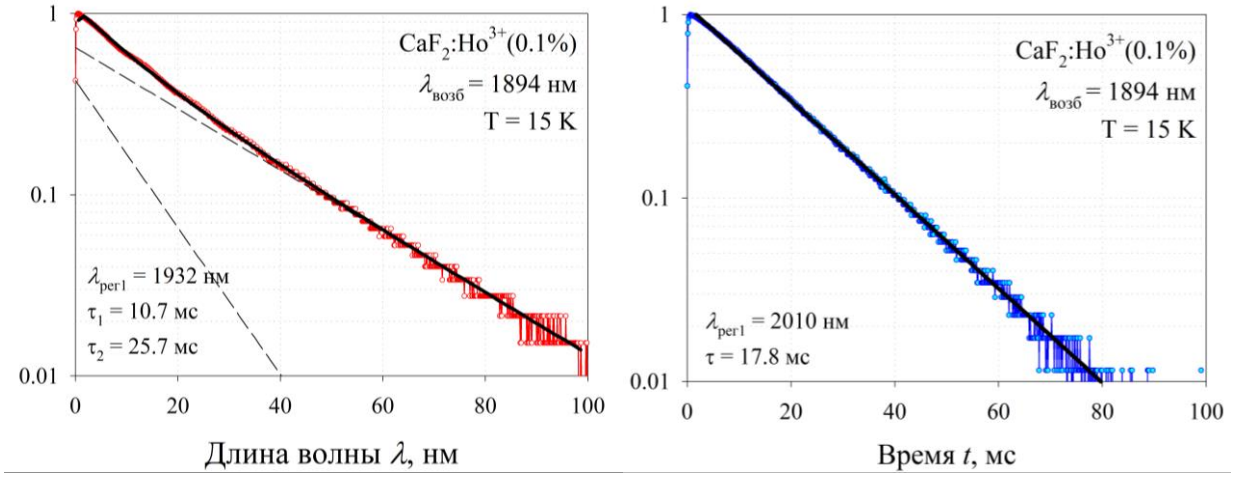


Рисунок 6.9 – Низкотемпературный (77 К) спектр поглощения кристалла CaF_2:Ho^{3+}(0.1 %) на переходе ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ (пунктиром показаны линии поглощения кубических центров иона Ho^{3+}; красной стрелкой – длина волны возбуждения)

На Рисунке 6.10 показана низкотемпературная (15 К) кинетика затухания люминесценции, записанная в максимуме спектра люминесценции $\lambda = 1932$ нм (см. Рисунок 6.8) при возбуждении $\lambda = 1894$ нм. Данная кинетика имеет двухэкспоненциальный характер со временами жизни $\tau_1 \approx 11$ мс (что соответствует кластеризованному оптическому центру, описанному выше – см. Рисунок 6.7а) и $\tau_2 \approx 26$мс, что в полтора раза больше, чем у тетрагонального центра (см. Рисунок 6.5б). Для проверки, кинетика затухания люминесценции при таком возбуждении, зарегистрированная на длине волны 2010 нм имела время затухания ~ 18 мс, аналогично тетрагональному центру.

Наиболее длительное время жизни (26 мс), наиболее вероятно в этом случае соответствует времени жизни кубического оптического центра ионов гольмия. Переход ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ является магнитодипольно разрешенным, поэтому линии люминесценции кубического центра, несмотря на высокую симметрию данного центра и низкую вероятность электро-дипольных переходов, могут наблюдаться на данном переходе. Выделить спектр возбуждения данного центра оказалось проблематичным, т.к. из-за относительно близких времен жизни выделенных

оптических центров применение метода время-разрешенной спектроскопии оказалось малорезультативным.



а) б)

Рисунок 6.10 – Низкотемпературная (15 К) кинетика затухания люминесценции ионов Ho^{3+} в кристалле CaF_2:Ho^{3+}(0.1 %) при возбуждении λ = 1894 нм и регистрации на длинах волн а) λ = 1932 нм и б) λ = 2010 нм

Выводы по главе 6

В кристаллах CaF_2:Ho^{3+} были исследованы спектроскопические свойства оптических центров иона Ho^{3+} на лазерном двухмикронном переходе ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$. Впервые экспериментально выделены спектры возбуждения и люминесценции трёх оптических центров с временами жизни ~ 11 мс, ~ 18 мс и ~ 26 мс. Анализ полученных результатов и сравнение с литературными данными позволяет отнести первый центр к кластеризованному типу, второй – к центру с тетрагональной симметрией, и последний, соответственно, – к центру с кубической симметрией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом низкотемпературной времяразрешенной селективной лазерной спектроскопии были проведены исследования спектроскопических свойств центрового состава кристаллов и керамик на основе фторида кальция, легированных тулием и гольмием, на двухмикронных переходах $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ и $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$.

В концентрационной серии кристаллов CaF_2:Tm^{3+} обнаружен новый тип долгоживущего оптического центра, отличающегося спектрально и по времени жизни от описанных в литературе кубического и тетрагонального центров, исследованы процессы формирования нового долгоживущего центра. В кристаллах CaF_2:Tm^{3+} впервые на двухмикронном лазерном переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ выделены индивидуальные спектры люминесценции тетрагональных (C_{4v}), кластеризованных и новых долгоживущих оптических центров иона Tm^3, определено время жизни различных типов оптических центров иона тулия на уровне $^3F_4$. В кристалле CaF_2:Tm^{3+}(0.1 %) при 77 К время жизни составило 5 мс для кластеризованных, 18 мс для тетрагональных и 170 мс для долгоживущих оптических центров. Для кристаллов CaF_2:Tm^{3+} с относительно высокой концентрацией ионов Tm^{3+} (1 – 2 %) определено, что вклад долгоживущих оптических центров в общую низкотемпературную (77 K) люминесценцию сопоставим с вкладом кластеризованных тулиевых оптических центров.

В кристаллах CaF_2 с концентрациями тулия 0.4 и 2 % была получена лазерная генерация при импульсном возбуждении лазерным диодом с длиной волны излучения 797 нм. Измеренные спектры генерации для обеих концентраций Tm^{3+} состояли из двух линий, первая (интенсивная) с максимумом ~1900 нм, а вторая (более слабая) с максимумом на ~1980 нм. Максимум более длинноволновой линии генерации соответствует локальному

низкотемпературному (77 K) максимуму люминесценции долгоживущих оптических центров иона тулия.

Исследованы свойства оптических центров ионов тулия в керамике горячего формования CaF_2. Впервые обнаружено формирование новых оптических центров, характеризующихся отличными (по сравнению с тетрагональными C_{4v} центрами) спектрами поглощения, люминесценции и более коротким временем жизни (15 мс для уровня $^3F_4$, 1.7 мс для уровня $^1G_4$). Было показано, что новые оптические центры формируются только в результате горячего формования керамики CaF_2. Концентрация новых оптических центров в керамике увеличивается с увеличением концентрации тулия, в то время как концентрация тетрагональных центров – уменьшается. В лазерной керамике горячего формования на основе кристалла CaF_2 получена генерация на новых оптических центрах ионов тулия, что привело к существенному изменению вида перестроечной кривой в данной керамике по сравнению с монокристаллом.

Впервые исследованы спектроскопические свойства оптических центров ионов Tm^{3+} на лазерном двухмикронном переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ в кристаллах твёрдых растворов CaF_2:Y,Tm. Определено влияние оптически неактивного иона Y^{3+} на формирование оптических центров иона Tm^{3+} в CaF_2. В кристалле CaF_2:Y,Tm впервые выделен долгоживущий оптический центр иона тулия, аналогичный обнаруженному в кристаллах CaF_2:Tm^{3+}, но имеющий в большее ~1.4 раза время жизни уровня $^3F_4$., Обнаружено, что при добавлении иттрия образуется три спектрально отличающихся кластеризованных оптических центра с близкими временами жизни уровня $^3F_4$ (11–14 мс), один из которых имеет аналог в CaF_2:Tm^{3+}, а два других являются новыми сложными Tm-Y кластерами.

В кристалле CaF_2:Ho^{3+} для трех типов оптических центров (кластеризованного, тетрагонального и кубического) впервые выделены спектры люминесценции и возбуждения на лазерном двухмикронном переходе $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ и измерены времена жизни верхнего лазерного уровня $^5I_7$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 2 μm Laser Sources and Their Possible Applications / K. Sholle, S. Lamrini, P. Koopmann, P. Fuhrberg // Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics. – Ed. by Bishnu Pal. – IntechOpen, Croatia, 2010. –674 pp.

2. Solid-State Lasers and Applications. Optical science and engineering / Ed. by Alphan Sennaroglu. – New York: Taylor & Francis Group, 2007. – 510 pp.

3. Singh, U.N. Twenty years of Tm:Ho:YLF and LuLiF laser development for global wind and carbon dioxide active remote sensing / U.N. Singh, B.M. Walsh, J. Yu, M. Petros, M.J. Kavaya, T.F. Refaat, and N.P. Barnes // Optical Materials Express. – 2015. – V. 5(4). – P. 827.

4. Walsh, B.M. Review of Tm and Ho Materials / B.M. Walsh // Laser Physics. – 2009. – V. 19 (4). – Pp. 855–866.

5. Keller, U. Ultrafast solid-state lasers/U. Keller // Landolt-Börnstein - Group VIII Laser Physics and Applications. Volume 1. Subvolume B: Laser Systems. Part 1/ Ed. by G. Herziger, H. Weber, and R. Proprawe. –Berlin: Springer, 2007. – Pp. 33–167.

6. Sottile, A. Widely tunable, efficient 2 μm laser in monocrystalline Tm^{3+}:SrF_2 / A. Sottile , E. Damiano, M. Rabe, R. Bertram, D. Klimm, M. Tonelli // Optics Express. – 2018. – V. 26 (5). – P. 5368.

7. Liu, J. 1886-nm mode-locked and wavelength tunable Tm-doped CaF_2 lasers / J. Liu, C. Zhang, Z. Zhang, J. Wang, X. Fan, J. Liu, L. Su // Optics Letters. – 2019. – V. 44 (1). – Pp. 134–137.

8. Duan, X.M. Efficient Ho:CaF_2 laser intracavity-pumped by a Tm:LuAG laser in-band pumped at 1.6 μm / X.M. Duan, X.S. Guo, B.Q. Yao, L.H. Zheng and L.B. Su // Laser Physics Letters – 2018. –V. 15. – 095802.

9. Veselský, K. Tunable cryogenic Tm:CaF_2-SrF_2 laser / K. Veselský, J. Šulc, H. Jelínková, M.E. Doroshenko, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, V.V. Osiko // Proc.

SPIE High-Power, High-Energy, and High-Intensity Laser Technology IV, –2019. – 110330Z.

10. Šulc, J. Diode pumped tunable lasers based on Tm:CaF_2 and Tm:Ho:CaF_2 ceramics / J. Šulc, M. Nemec, H. Jelinková, M.E. Doroshenko, P.P. Fedorov, V.V. Osiko // Proc. SPIE Solid State Lasers XXIII: Technology and Devices. – 2014. – V. 8959.– 895925.

11. Camy, P. Tm^{3+}:CaF_2 for 1.9 μm laser operation / P.Camy, J.L. Doualan, S. Renard, A. Braud, V. Ménard, R.Moncorgé // Optics Communications. – 2004. – №236. – P. 395–402.

12. Duan, X. A passively Q-switching of diode-pumped 2.08-μm Ho:CaF_2 laser / X. Duan, Y. Shen, Z. Zhang, L. Su, T. Dai // Infrared Physics & Technology. – 2019. – V.103. – 103071.

13. Duan, X. Wavelength-locked continuous-wave and Q-switched Ho:CaF_2 laser at 2100.5 nm / X. Duan, L. Li, X. Guo, Y. Ding, B. Yao, L. Zheng, L. Su, Y. Wang // Optics Express. – 2018. –V. 26. – Pp. 26916–26924.

14. Doualan, J.L. Latest developments of bulk crystals and thin films of rare-earth doped CaF_2 for laser applications / J.L. Doualan, P. Camy, R. Moncorge´, E. Daran, M. Couchaud, B. Ferrand // Journal of Fluorine Chemistry. – 2007. – V. 128. – Pp. 459–464.

15. Ippolitov, E.G. Fluorite Phases in the Systems CaF_2-LnF_3, SrF_2-LnF_3, BaF_2-LnF_3 / E.G. Ippolitov, L.S. Garashina, A.G. Maklackov // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.–1967. – V.3. – Pp. 73–77.

16. Osiko, V.V. Spectroscopic Investigations of Defect Structures and Structural Transformations in Ionic Crystals / V.V. Osiko, Y.K. Voron'ko, A.A. Sobol // Growth and Defect Structures. Crystals (Growth, Properties, and Applications). Volume 10 / Ed. by H.C. Freyhardt, G. Müller. – Berlin: Springer, 1984. – Pp. 38–86.

17. Zhang, Z. High-efficiency 2 μm continuous-wave laser in laser diode-pumped Tm^{3+}, La^{3+}: CaF_2 single crystal / Z. Zhang, X. Guo, J. Wang, C. Zhang, J. Liu, L. Su // Optics Letters Laser Phys. Lett. – 2018. – V. 43 (17). – Pp. 4300–4303.

18. Guo, X., Photoluminescence property and widely tunable, efficient 2 μm laser in Tm:$Ca_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ single crystals / X.Guo, J. Wang, D. Jiang, X. Qian, C. Zhang, Y. Zu, J. Liu, B. Mei, L. Su // Optics Communications. – 2019. –V. 435, Pp. 5–10.

19. Liu, X. Growth and lasing performance of a Tm,Y:CaF_2 crystal / X. Liu, K. Yang, S. Zhao, T. Li, C. Luan, X. Guo, B. Zhao, L. Zheng, L. Su, J. Xu, J. Bian // Optics Letters – 2017. – V. 42, Pp. 2567–2570.

20. Kong, L. Spectroscopic characteristics, continuous-wave and mode-locking laser performances of Tm,Y:CaF_2 disordered crystal / L. Kong, Z. Qiao, G. Xie, Z. Qin, B. Zhao, H. Yu, L. Su, J. Ma, P. Yuan, L. Qian1 // Optics Express. –2017. – V. 25(18). – Pp. 21267–21274.

21. Guo, X. Highly efficient CW laser operation in 4 at. % Tm^{3+} and 4 at. % Y^{3+} codoped CaF_2 crystals / X. Guo, Q. Wu, L. Guo, F. Ma, F. Tang, C. Zhang, J. Liu, B. Mei, L. Su // Chinese Optics Letters – 2018 – V. 16. – 051401.

22. Doroshenko, M. E. Progress in fluoride laser ceramics / M.E. Doroshenko, A.A. Demidenko, P.P. Fedorov, E.A. Garibin, P.E. Gusev, H. Jelinkova, V.A. Konyshkin, M.A. Krutov, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko, P.A. Popov, J. Shulc // Physica Status Solidi C. – 2013. – V. 10(6). – Pp. 952–957.

23. Boulon, G. Yb^{3+} ions distribution in YAG nanoceramics analyzed by both optical and TEM-EDX techniques / G. Boulon, Y. Guyot, M. Guzik, T. Epicier, P. Gluchowski, D. Hreniak, W. Strek // Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118 (28). – Pp. 15474−15486.

24. Johnson, L.F. Optical Maser Characteristics of Rare-Earth Ions in Crystals / L.F. Johnson // Journal of Applied Physics. – 1963. – V. 34. – Pp. 897–909.

25. Fan, T.Y. Spectroscopy and diode laser-pumped operation of Tm, Ho: YAG / T.Y.Fan, G. Huber, R.L. Byer, P. Mitzscherlich // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1988.–V. 24(6). – Pp. 924–933.

26. Becker, T. Spectroscopic and Laser Properties of Tm-doped YAG at 2 μm / T.Becker, R. Clausen, G. Huber // Advanced Solid State Lasers. Vol. 5 / Ed. by M. Shand and H. Jenssen, OSA Proceedings Series, 1989. – DD1.

27. Hu, H., Tm:YVO_4 laser intra-cavity pumped 2.1 μm Ho laser / H. Hu, H. Huang, J. Huang, Y. Ge, L. Wu, W. Weng, J. Li, W. Lin // Optics Communications. – 2020. – V. 472. – 125748.

28. Crystals with the fluorite structure: electronic, vibrational, and defect properties / Ed. by W. Hayes // Oxford: Oxford University Press. – 1974.– 458 pp.

29. Alimov, O. K., Investigation of Nd^{3+} ions spectroscopic and laser properties in SrF_2 fluoride single crystal / O.K. Alimov, T.T. Basiev, M.E. Doroshenko, P.P. Fedorov, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, V.V. Osiko // Optical Materials. – 2012. – V. 34(5). – Pp. 799–802.

30. Judd, B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions/ B.R. Judd // Physical Review. – 1962. – V. 127(3). – Pp. 750–761.

31. Ofelt, G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions/ G.S. Ofelt // Journal of Chemical Physics. – 1963. – V. 37(3). – Pp. 511–520.

32. Voronko, Yu.K. Analysis of the optical spectra of Pr^{3+} Nd^{3+} Eu^{3+} and Er^{3+} in fluorite crystals (type 1) by the concentration series method / Yu.K.Voronko, A.A Kaminsky, V.V. Osiko // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1966. – 22 (3). – Pp. 501–504.

33. Осико, В.В. Термодинамика оптических центров в кристаллах CaF_2-TR^{3+} / В.В. Осико // Физика Твёрдого Тела. – 1965. – Т.7, вып.5. – Сс.1294–1302.

34. Corish, J. Defect aggregation in anion-excess fluorites. Dopant monomers and dimers / J. Corish, C.R.A. Catlow, P.W.M. Jacobs, S.H. Ong // Physical Review B. – 1982. – V. 25(10). – Pp. 6425–6438.

35. Moore, D.S. Laser spectroscopy of defect chemistry in CaF_2:Er^{3+} / D.S.Moore, J.C. Wright // The Journal of Chemical Physics. – 1981. – V. 74(3). – Pp. 1626–1636.

36. Прохоров, А.М. Исследование структуры кристаллов с примесью редкоземельных элементов спектроскопическими методами / А.М. Прохоров, В.В. Осико // Проблемы современной кристаллографии. Сборник статей памяти академика А.В. Шубникова. - М.: Наука. – 1975. – С. 407.

37. Basiev, T.T. Spectroscopic and laser properties of Nd^{3+} doped fluoride crystals in 1.34-um region / T.T. Basiev, V.B. Sigachev, M.E. Doroshenko, A.G. Papashvili, V.V.

Osiko // Proceedings Laser Methods of Surface Treatment and Modification: ALT '94 International Conference. –1995. – V. 2498. – P.179–192.

38. Naberhuis, L. Cluster Formation of Ion-Defect Pairs in Compensated Lattices / L. Naberhuis, F. K. Fong // Journal of Chemical Physics. – 1972. – V. 56(3). – Pp. 1174–1179.

39. Booth, R.J. F^{19}NMR studies of CaF2 crystals doped with NdF_3, EuF_3, DyF_3, HoF_3, or TmF_3 / R.J. Booth, B.R. McGarvey // Physical Review B. – 1980. – V. 21(4). – Pp. 1627–1635.

40. Казанский, С.А. Кластеры ионов III группы в активированных кристаллах типа флюорита / С.А. Казанский, А.И. Рыскин // Физика твердого тела. – 2002. – Том 44. – Вып. 8. – Сс. 1356–1366.

41. Ivanov-Shits, A.K. Specific features of ion transport in non-stoichiometric fluorite-type $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R = La - Lu, Y) phases with the fluorite-type structure / A.K. Ivanov-Shits, N.L. Sorokin, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev // Solid State Ionics. – 1989. – V. 31. – Pp. 253–268.

42. Kazanskii, S.A. EPR spectra and crystal field of hexamer rare-earth clusters in fluorites / S.A. Kazanskii, A.I.Ryskin, A.E. Nikiforov, A.Y. Zaharov, M.Y. Ougrumov, G.S. Shakurov // Physical Review B. – 2005. – V. 72(1). – 014127.

43. Mujaji, M. Aggregation of defects in Ho^{3+}-doped fluorite crystals / M. Mujaji, J.D. Comins // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2001. – V/ 155(1-4). – Pp. 17–26.

44. Akchurin, M.S. CaF_2:Yb laser ceramics / M.Sh. Akchurin, T.T. Basiev, A.A. Demidenko, M.E. Doroshenko, P.P. Fedorov, E.A. Garibin, P.E. Gusev, S.V. Kuznetsov, M.A. Krutov, I.A. Mironov, V.V. Osiko, P.A. Popov // Optical Materials. – 2013. – V. 35(3). – Pp. 444–450.

45. Basiev, T.T. Efficient laser based on CaF_2-SrF_2-YbF_3 nanoceramics / T.T. Basiev, M.E. Doroshenko, P.P. Fedorov, V.A. Konyushkin, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko, M.Sh. Akchurin // Optics Letters.– 2008. – V. 33, № 5. – P. 521–523.

46. Basiev, T.T. First ceramic laser in the visible spectral range / T.T. Basiev, V.A. Konyushkin,. D.V. Konyushkin, M. E. Doroshenko, G. Huber, F. Reichert, N.-O. Hansen, M. Fechner // Optical Materials Express. – 2011. – V. 1(8). – Pp. 1511–1514.

47. Рябочкина, П.А. Структура, спектрально-люминесцентные и генерационные свойства наноструктурированной керамики CaF_2:Tm / П.А.Рябочкина, А.А.Ляпин, В.В.Осико, П.П.Федоров, С.Н.Ушаков, М.В.Круглова, Н.В.Сахаров, Е.А.Гарибин, П.Е.Гусев, М.А.Крутов // Квантовая электроника. – 2012. – Вып. 42, № 9. – Сс.853–857.

48. Strickland, N. Site-selective spectroscopy of Tm^{3+} centers in CaF_2:Tm^{3+} / N. Stricland, G.D. Jones // Physical Review B. – 1997. – V. 56, № 17. – Pp. 10916–10929.

49. Bouffard, M. Red-to-blue up-conversion spectroscopy of Tm^{3+} in SrF_2, CaF_2, BaF_2 and CdF_2 /M. Bouffard, J.P. Jouart, M.-F. Joubert // Optical Materials. – 2000. – №4. – Pp. 73–79.

50. Zhang, C. Compact passive Q-switching of a diode-pumped Tm, Y:CaF_2 laser near 2 μm / C. Zhang, J. Liu, X. Fan, Q. Peng, X. Guo, D. Jiang, X. Qian, L. Su // Optics & Laser Technology. – 2018. – V. 103. – Pp. 89–92.

51. Kong, L. Spectroscopic characteristics, continuous-wave and mode-locking laser performances of Tm,Y:CaF_2 disordered crystal / L. Kong, Z. Qiao, G. Xie, Z. Qin, B. Zhao, H. Yu, L. Su, J. Ma, P. Yuan, L. Qian // Optics Express. – 2017. – V. 25. – Pp. 21267–21274.

52. Ding, J. Optical Spectra Properties and Continuous-Wave Laser Performance of Tm,Y:CaF_2 Single Crystals / J. Ding, B. Zhao, W. Ma, H. Yu, X. Qian, L. Kong, J. Wang, G. Xie, A. Wu, F. Zeng, L. Su, // International Journal of Optics. – 2018. – V. 2018. – 8592359.

53. Renard, S. CaF_2 doped with Tm^{3+}: A cluster model / S. Renard, P. Camy, A. Braud, J.L. Doualan, R. Moncorgé // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V. 451(1-2). – Pp. 71–73.

54. Bendall, P.J. Defect aggregation in anion-excess fluorites II. Clusters containing more than two impurity atoms / P.J. Bendall, C.R.A. Catlow, J. Corish, P.W.M. Jacobs // Journal of Solide State Chemistry. – 1984. – V. 51(2). – Pp. 159–169.

55. Han, T.P.J. Site-selective spectroscopy of Nd^{3+} centers in CaF_2:Nd^{3+} and SrF_2:Nd^{3+} / T.P.J. Han, G.D. Jones, R.W.G. Syme // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 1993. – V. 47(22). – Pp. 14706–14723.

56. Kask, N.E. EPR of Nd^{3+} ions in fluorite / N.E. Kask, L.S. Kornienko // Journal of Experimental and Theoretical Physics – 1968. – V. 26. – Pp. 331–335.

57. Kaminskii, A.A. Spectral investigation of stimulated radiation of Nd^{3+} in CaF_2-YF_3 / A.A. Kaminskii, V.V. Osiko, A.M. Prochoro, Y.K. Voronko // Physics Letters. – 1966. – V. 22. – Pp. 419–421.

58. Bagdasarov, K.S. Modification of the optical properties of CaF_2-TR^{3+} crystals by yttrium impurities / K.S. Bagdasarov, Y.K. Voronko, A.A. Kaminskii, L.V. Krotova, V.V. Osiko // Physica Status Solidi. – 1965. – V. 12(2). – Pp. 905–912.

59. T.T. Basiev, T.T. Spectral migration of electronic excitation along Nd^{3+} ions in CaF_2-YF_3 crystal on selective laser excitation / T.T. Basiev, Y.K. Voronko, A.Y. Karasik, V.V. Osiko, I.A. Shcherbakov // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1978. – V. 75. – Pp. 66–74.

60. Jiang, D. Nd,Y:CaF_2 laser crystals: novel spectral properties and laser performance from a controlled local structure / D. Jiang, Y. Zhan, Q. Zhang, F. Ma, L. Su, F. Tang, X. Qian, J. Xu // CrystEngComm. – 2015. – V. 17. – Pp. 7398–7405.

61. Wang, Q. Nd^{3+}:CaF_2 crystal with controlled photoluminescence spectroscopic properties by codoping Y^{3+} ions Q. Qian, L. Su, F. Ma, Y. Zhan, D. Jiang, X. Qian, J. Wang, L. Zheng, J. Xu, W. Ryba-Romanowski, P. Solarz, R. Lisiecki // Optical Materials. – 2013. – V. 36(2). – Pp. 455–457.

62. Voron'ko, Yu.K. Optical Er^{3+} centers in cubic crystals of the fluorite type / Yu.K. Voron'ko, A.A. Kaminskii, V.V. Osiko // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1966. – V. 23(1). – Pp. 10–15.

63. Seelbinder, M.B. Site-selective spectroscopy of CaF_2:Ho^{3+} / M.B. Seelbinder, J.C. Wright // Physical Review B. – V. 20(10). – 1979. – Pp. 4308–4320.

64. Mujaji, M. Polarization study and crystal-field analysis of the laser-selective excitation spectra of Ho^{3+} ions in CaF_2 and SrF_2 crystals / M. Mujaji, G.D. Jones, R.W.G. Syme // Physical Review B. – V.46(22). – 1992. – Pp. 14398–14410.

65. Mujaji, M. Site-selective spectroscopy of the Ho^{3+} dimer centers in CaF_2 and SrF_2 crystals / M. Mujaji J., D. Comins// Physical Review B. – V. 59. – 1999. – Pp. 6092–6099.

66. Mujaji, M. Aggregation of defects in Ho^{3+}-doped fluorite crystals / M. Mujaji, J.D. Comins // Radiation effects and Defects in Solids. – 2001. – V.155. – Pp. 17–26.

67. Mujaji, M. Site-selective luminescence spectroscopy of Ho^{3+} ions in CaF_2 and $CsCdBr_3$ crystals/ M. Mujaji, J.D. Comins// Physics Status Solidi (c) – 2004. – V.1(9). – Pp. 2372–2377.

68. Strickland, N.M. Hyperfine splittings of infrared lines of the cubic centre in CaF_2:Ho^{3+}/ N.M. Strickland, G.D. Jones// Molecular Physics. – 2004. – V.102 (11-12). – Pp.1345–1349.

69. Szczurek, T. Spectroscopic studies of excited Tm^{3+} ions in CaF_2 crystals / T. Szczurek, M. Schlesinger // Physical Review B. – 1986. – V. 34(9). – Pp. 6109–6111.

70. Brown, M.R. Experiments on Er^{3+} in SrF_2. II. Concentration Dependence of Site Symmetry / M.R. Brown, K.G. Roots, J.M. Williams, W.A. Shand, C. Groter, H.F. Kay // Journal of Chemical Physics. – 1969. – V. 50(2). – Pp. 891–899.

71. Kazanskii, S.A. Optically detected ESR of clusters of rare earth ions and yttrium in fluorite crystals S.A. Kazanskii // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1985. – V. 62(4). – Pp. 727–733.

72. Fedorov, P.P. Principle of equivalency of the disorder sources and heat conductivity of solids / P.P. Fedorov, P.A. Popov // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2013. – V.4(1). – P. 148.

73. Reid, M. F. The point group crystal field and the superposition model for Re^{3+} ions in CaF_2 and SrF_2 / M.F. Reid, P.H. Butler // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1982. – V. 15. – Pp. 4103–4116.

74. Nemec, M. Thulium fiber pumped tunable Ho:CaF_2 laser / M. Nemec, j. Šulc, M. Jelínek, V. Kubeček, H. Jelínková, M.E. Doroshenko, O.K. Alimov, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, V.V. Osiko // Optics Letters. – 2017. – V.42 (9). –Pp. 1852–1855.

75. Jelinek M. Cryogenic Ho:CaF_2 laser pumped by Tm:fiber laser / M. Jelínek, V. Kubeček, W. Ma, B. Zhao,D. Jiang and L. Su // Laser Phys. Lett. – V.13. –2016. – 065004.

76. Reichert F. Prospects of Holmium-doped fluorides as gain media for visible solid state lasers / F. Reichert, F. Moglia, P. W. Metz, A. Arcangeli, D.-T. Marzahl, S.

Veronesi, D. Parisi, M. Fechner, M. Tonelli, and G. Huber // Optical Materials Express.– 2015. – V.5(1). – Pp. 88–101.

77. Weissbluth, M. Atoms and molecules / M. Weissbluth. – New York: Academic Press, 1978. – 713 pp.

78. Bol'shchikov, F.A. Nanostructured Tm:CaF_2 ceramics: potential gain media for two‑micron lasers / F.A. Bol'shchikov, E.A. Garibin, P.E. Gusev, A.A. Demidenko, M.V. Kruglova, M.A. Krutov, A.A. Lyapin, I.A. Mironov, V.V. Osiko, V.M. Reiterov, P.A. Ryabochkina, N.V. Sakharov, A.N. Smirnov, S.N. Ushakov, P.P. Fedorov // Quantum Electronics. – 2011. – V. 41(3). – Pp. 193–197.

79. Šulc, J. Lasing of Low-doped Tm:CaF_2 Ceramics and Single Crystal / J. Šulc, M. Němec, M. Fibrich, H. Jelínková, M.E. Doroshenko, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, V.V. Osiko // Advanced Solid State Lasers, OSA Technical Digest. – 2015. – ATu2A.17.

80. Lyapin, A.A. Spectroscopic, luminescent and laser properties of nanostructured CaF_2:Tm materials / A.A. Lyapin, P.P. Fedorov, E.A. Garibin, A.V. Malov, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, S.N. Ushakov / Optical Materials. – 2013. – V. 35(10). – Pp. 1859–1864.

81. Basiev, T.T. $SrF_2:Nd^{3+}$ laser fluoride ceramics/ T.T. Basiev, M.E. Doroshenko, V.A. Konyushkin, V.V. Osiko// Optics Letters/ – 2010. – V. 35(23). – P. 4009.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ И ДОКЛАДОВ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. Spectroscopic and laser properties of Tm^{3+} optical centers in CaF_2 crystal under 795 nm diode laser excitation/ M.E. Doroshenko, O.K. Alimov, A.G. Papashvili, K.A. Martynova, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, V.V. Osiko// Laser Physics Letters. – 2015. – V.12. – 125701 (6 pp.)

2. Influence of Tm^{3+} optical centers on spectroscopic properties at the $^3F_4$-$^3H_6$ 2-μm laser transition/ M.E. Dorosenko, A.G. Papashvili, K.A. Martynova, O.K. Alimov, A.N. Nakladov,V.V. Osiko// Journal of luminescence. – 2015. – V. 167. – P. 16 – 20.

3. Specific Spectroscopic and Laser Properties of Tm^{3+} Ions in Hot-Formed CaF_2 Laser Ceramics/ M.E. Dorosenko, A.G. Papashvili, K.A. Martynova, O.K. Alimov, A.N. Nakladov,V.V. Osiko H. Jelinkova, J. Sulc, M. Nemec// Laser Physics Letters. – 2016. – V. 13, № 1. – 015701 (4 pp.).

4. Spectroscopic properties of long-lifetime Tm^{3+} optical centers in Ca-Sr-Ba fluorides in the form of single crystals and ceramics at the $^1G_4$-$^3H_5$ magnetic dipole allowed transition/ M.E. Doroshenko, A.G. Papashvili, K.A. Martynova, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, V.V. Osiko// Laser Physics Letters. – 2017. – V. 14, № 2. – 025701 (5 pp.).

5. Formation of new Tm^{3+} tetragonal symmetry optical centers in CaF_2 hot-formed laser ceramics/ M.E. Doroshenko, O.K. Alimov, A.G. Papashvili, K.A. Martynova, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, V.V. Osiko// Optics and Spectroscopy. – 2017. – V. 122, № 1. – P. 128-132.

6. Spectroscopic properties of Tm^{3+} ions cubic (O_h) centers in low concentrated Ca-Sr-Ba fluorides under ground state selective excitation/ M.E. Doroshenko, A.G. Papashvili, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, K.A. Martynova, V.V. Osiko// Journal of luminescence. – 2018. – V. 199. – P. 331 – 333.

7. Formation of Tm-Y centers in CaF_2-YF_3:Tm^{3+} solid-solution crystals/ M.E. Doroshenko, K.A. Pierpoint, O.K. Alimov, A.G. Papashvili, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov// Journal of luminescence. – 2019. – V. 208. – P. 475 – 478.

8. Spectroscopic properties of Ho^{3+} optical centers in CaF_2 crystals at the two-micron laser transition/ K.A. Pierpoint, M.E. Doroshenko , O.K. Alimov , A.G. Papashvili , V.A. Konyushkin , A.N. Nakladov , A.V. Nekhoroshikh// Journal of luminescence. – 2020. – V. 228. – 117584.

Доклады

1. Spectroscopic and laser properties of Tm^{3+} ions in fluoride crystals and ceramics/ M.E. Doroshenko, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, P.P. Fedorov, V.V. Osiko, K.A. Martynova, H. Jelinkova, J. Sulc// Laser optics 2014. – St. Petersburg. – 2014. – 6886227.

2. Spectroscopic and laser properties of Tm^{3+} ions optical centers in CaF_2 crystal at $^3F_4$-$^3H_6$ transition under 795 nm laser excitation/ M.E. Doroshenko, O.K. Alimov, A.G. Papashvili, K.A. Martynova, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, V.V. Osiko// Advanced Solid State Lasers. – Berlin. –2015. – ATh2A.8.

3. Исследование спектроскопических и генерационных свойств оптических центров ионов Tm^{3+} в кристаллах фторида кальция/ К.А. Мартынова, М.Е. Дорошенко, В.А. Конюшкин// Современные проблемы физики и технологий: тезисы докладов. Часть I: –Москва: НИЯУ МИФИ, 2015.– С. 136.

4. Исследование спектроскопических и генерационных свойств ионов тулия и гольмия во фторидных керамиках для двухмикронных лазеров/ К.А. Мартынова, М.Е. Дорошенко// Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: тезисы докладов XXI Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов: в 3-х томах. Москва: Издательский дом МЭИ, 2015г. – т.1. – С.127

5. Исследование спектроскопических и генерационных свойств оптических центров ионов Tm^{3+} в кристаллах фторида кальция/ К.А. Мартынова, О.К. Алимов, М.Е. Дорошенко, В.А. Конюшкин, А.Н. Накладов, В.В. Осико// Прогр. и материалы 14-й Междунар. науч. конф.-шк., Саранск, 29 сен. – 2 окт.

2015 г. / редкол.: К. Н. Нищев (отв. ред.) [и др.]. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2015. – С.168.

6. Исследование спектроскопических и генерационных свойств тулия в кристаллах простых фторидов/ К.А. Мартынова, М.Е. Дорошенко// Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: тезисы докладов XXII Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов: в 3-х томах. Москва: Издательский дом МЭИ, 2016г. – т.1. – С. 118.

7. Спектрально-кинетические исследования оптических центров ионов тулия в кристаллах иттрофлюорита/ Е.А. Вагапова, О.К. Алимов, М.Е. Дорошенко, К.А. Мартынова, В.А. Конюшкин, А.Н. Накладов// Прогр. и материалы 15-й Междунар. науч. конф.-шк., Саранск, 11 окт. – 14 окт. 2016 г. / редкол.: К. Н. Нищев (отв. ред.) [и др.]. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2016. – С.170.

8. Спектрально-кинетические характеристики кристаллов иттрофлюорита с ионами Tm^{3+} для создания лазеров в 2х мкм диапазоне спектра [Текст] / Е.А. Вагапова, К.А. Мартынова, О.К. Алимов, М.Е. Дорошенко, В.А. Конюшкин, А.Н. Накладов, В.В. Осико // Всерос. шк. по ЛФ и ЛТ: материалы XI всерос. школы для студ., аспир., мол. уч. и спец. (Саров, 25 – 28 апреля 2017 г.). – Саров, 2017.

9. Исследование спекроскопических свойств оптических центров иона тулия в твёрдых растворах CaF_2-YF_3:Tm/ К.А. Мартынова, О.К. Алимов, М.Е. Дорошенко, В.А. Конюшкин, А.Н. Накладов, В.В. Осико// Прогр. и материалы 16-й Междунар. науч. конф.-шк., Саранск, 19 сен. – 22 сен. 2017 г. / редкол.: К. Н. Нищев (отв. ред.) [и др.]. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017. – С.171.

10. Spectroscopic and laser properties of Tm^{3+} ions optical centers in CaF_2-YF_3:Tm^{3+} solid solutions/ K.A. Martynova, O.K. Alimov, M.E. Doroshenko, A.G. Papashvili, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, V.V. Osiko// Laser optics 2018, Санкт-Петербург.

11. Спектроскопические свойства оптических центров ионов Tm^{3+} в кристаллах и керамиках на основе CaF_2/ К.А. Пирпоинт, М.Е. Дорошенко, О.К. Алимов// Школа-конференция молодых ученых «Прохоровские недели», Тезисы докладов, 11-23 октября, Москва 2018, сс.23-25.

12. Tm^{3+}:LuF_3-CaF_2 Diode Pumped Laser in 1.9 μm Region/ K. Veselsky, J. Sulc, H. Jelinkova, M.E. Doroshenko, K.A. Pierpoint, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, V.V. Osiko// 2019 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC), 23-27 June 2019.

13. Temperature dependence of spectroscopic properties of cryogenically cooled Tm^{3+}:LuF_3-CaF_2 diode pumped laser/ K. Veselský, J. Šulc, H. Jelínková, M.E. Doroshenko, K.A. Pierpoint, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, V.V. Osiko// Laser Congress 2019 (ASSL, LAC, LS&C), OSA Technical Digest (Optical Society of America, 2019), paper JM5A.33.

14. Спектроскопические исследования оптических центров ионов Ho^{3+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2/ К.А. Пирпоинт// Школа-конференция молодых ученых «Прохоровские недели», Тезисы докладов, 29-31 октября, Москва 2019, сс.21-23.

15. Влияние примеси Y^{3+} и Lu^{3+} на спектроскопические свойства оптических центров ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в твёрдых растворах на основе CaF_2/ К.А. Пирпоинт, М.Е. Дорошенко, О.К. Алимов, В.А. Конюшкин// XVII Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике Самара 12-16 ноября 2019.

16. Влияние примеси Y^{3+} на спектроскопические свойства оптических центров Ho^{3+} в кристалле CaF_2/ О.К. Алимов, М.Е. Дорошенко, А.В. Нехороших, А.Г. Папашвили, К.А. Пирпоинт// Прогр. и материалы 18-й Междунар. науч. конф.-шк., Саранск, 15–18 сент. 2020 г. [Электронный ресурс]/ редкол.: Н. С. Аверкиев [и др.]. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2020. – С. 103.

17. Spectroscopic and laser properties of the Ho^{3+} ions optical centers in CaF_2 and SrF_2 crystals (Poster) K.A. Pierpoint, O.K. Alimov, M.E. Doroshenko, A.G. Papashvili, V.A. Konyushkin, A.V. Nekhoroshikh; 2020 International Conference Laser Optics (ICLO), Saint Petersburg, 2020, pp. 1-1.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Расчёт количества разрешённых линий и их спектрального положения для оптических центров иона Tm^{3+} и Ho^{3+} тетрагональной (C_{4v}) симметрии

Описанные ниже вычисления представляют собой расчёт спектрального положения длин волн люминесценции тетрагональных оптических центров иона тулия на двухмикронном ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ переходе. Расчёт выполнен на основе данных, представленных в статье [48], где соответствующие значения энергий уровней были рассчитаны с помощью теории групп и экспериментально получены с помощью метода поляризованной селективной лазерной спектроскопии.

В Таблице 1 [48] отражены поляризационные правила отбора для C_{4v} симметрии, γ_1, $\gamma_2 - \gamma_5$ неприводимые представления соответствующей группы, π отвечает электродипольно разрешённым переходам, π_{md} – магнитодипольно разрешённым переходам, и σ соответствует одновременно элетро- и магнитодипольно разрешённым переходам.

Таблица 1 – Правила поляризационного отбора для C_{4v} симметрии [48]

	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5
γ_1	π	π_{md}	–	–	σ
γ_2	π_{md}	π			σ
γ_3			π	π_{md}	σ
γ_4			π_{md}	π	σ
γ_5	σ	σ	σ	σ	π, π_{md}

Для расчёта положения линий тетрагонального центра в спектре люминесценции перехода ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ рассмотрим разрешённые переходы с нижних заселенных штарковских подуровней ${}^3F_4$ на уровень ${}^3H_6$. Нужно учесть, что магнитодипольные переходы между уровнями ${}^3H_6$ и ${}^3F_4$ запрещены правилами отбора ($\Delta J = 2$), т.е. только электро-дипольные переходы (π и σ) могут участвовать в люминесценции данного перехода. Согласно данным из [48] для

уровня $^3F_4$ при T = 77 K все подуровни, кроме нижнего γ_1 (5658 см$^{-1}$), будут не заселены в соответствии с распределением Больцмана. При данной температуре значение произведения kT составляет ~ 55 см$^{-1}$, а ΔE до ближайшего штарковского подуровня $^3F_4$ составляет ~ 200 см$^{-1}$ (см. Таблицу 2). Учитывая правила отбора для C_{4v}-центров (Таблица 1) на переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ получаем 5 электродопольно разрешённых линий люминесценции тетрагональных центров (см. Таблицу 2, столбец 3). Соответствующая длина волны определялась как обратная к полученному энергетическому зазору величина.

Таблица 2 – Расчёт положения линий люминесценции тетрагональных (C_{4v}) центров иона Tm^{3+} на переходе $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$

Энергетический уровень [48]		Энергия (см$^{-1}$) измеренная [48]	ΔE, см$^{-1}$ kT ~ 55 см$^{-1}$	Вычисленная длина волны, нм
$^3F_4$	γ_1	5646.5		
	γ_5	5853.4		
$^3H_6$	γ_5	94.3	~5550	~1801 нм
	γ_1	236.9	~5410	~1848 нм
	γ_5	496.7	~5150	~1942 нм
	γ_1	562.7	~5084	~1967 нм
	γ_5	690.0	~4957	~2017.5 нм

Аналогично производился расчёт положения линий поглощения и люминесценции тетрагональных центров ионов Ho^{3+} на переходе $^5I_8 \leftrightarrow {}^5I_7$. Значения энергий штарковских подуровней были взяты из статьи [64], и, с учётом правил отбора для C_{4v} центров (см. Таблицу 1), было рассчитано положение линий поглощения (Таблица 3) и люминесценции (Таблица 4) тетрагональных центров иона гольмия на переходе $^5I_8 \leftrightarrow {}^5I_7$

Таблица 3 – Расчёт положения линий поглощения тетрагональных (C_{4v}) центров иона Ho^{3+} на переходе $^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$

Энергетический уровень		Энергия ($см^{-1}$) Измеренная [64]	ΔE, $см^{-1}$ $kT \sim 55$ $см^{-1}$ (в скобках указаны переходы с уровня $\gamma_2 = 1.9$ $см^{-1}$)	Вычисленная длина волны, нм
$^5I_8$	γ_1	0.0		
	γ_2	1.9		
	γ_5	83.0		
$^5I_7$	γ_5	5257.0	5257 (5255.1)	1902.2 (1902.9)
	γ_5	5274.0	5274 (5272.1)	1896 (1896.7)
	γ_1	5308.5	5308.5 (5306.6)	1883.7 (1884.5)
	γ_5	5332.0	5332 (5330.1)	1875.5 (1876.1)
	γ_5	5413	5413 (5411.1)	1847.4 (1848)
	γ_2	5424.4	5424.4 (5240.5)	1843.5 (1844.1)

Таблица 4 – Расчёт положения линий люминесценции тетрагональных (C_{4v}) центров иона Ho^{3+} на переходе $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$

Энергетический уровень		Энергия ($см^{-1}$) Измеренная [64]	ΔE, $см^{-1}$ $kT \sim 55$ $см^{-1}$ (в скобках указаны переходы с уровня γ_3 =5273 $см^{-1}$)	Вычисленная длина волны, нм
$^5I_7$	γ_5	5257		
	γ_3	5273		
$^5I_8$	γ_1	0.0	5257 -----	1902.2 ----------
	γ_2	1.9	5255.1 ----	1902.9 -------
	γ_5	83.0	5249 (5265)	1905.1 (1899.3)
	γ_3	115.5	----- (5157.5)	-------- (1938.9)
	γ_5	128	5129 (5145)	1949.7 (1943.6)
	γ_4	158	----- (5115)	-------- (1955)
	γ_1	284.5	4972.5 ----	2011 --------
	γ_2	292.5	4964.5 ----	2014.3 -------
	γ_3	455	---- (4818)	------ (2075.6)
	γ_5	475	4782 (4798)	2091 (2084.2)
	γ_1	492	4765 ----	2098.6 --------
	γ_5	513	4744 (4760)	2107.9 (2100.8)