

На правах рукописи

Суров

Пирпоинт Ксения Александровна

**Исследование спектральных и генерационных свойств  
оптических центров ионов Тm и Ho  
во фторидных кристаллах и керамиках  
для лазеров ИК-диапазона**

01.04.21 – Лазерная физика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН)

**Научный руководитель:** **Дорошенко Максим Евгеньевич**  
кандидат физ.-мат. наук, зав. отделом лазерных материалов и фотоники НЦЛМТ ИОФ РАН

**Официальные оппоненты:** **Рябочкина Полина Анатольевна**  
доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры общей физики, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва

**Климин Сергей Анатольевич**  
кандидат физ.-мат. наук, зав. лабораторией спектроскопии конденсированных сред, Институт спектроскопии Российской академии наук (ИСАН)

**Ведущая организация:** АО «Научно-исследовательский институт «Полюс» имени М.Ф. Стельмаха»

Защита диссертации состоится 16 июня 2021 года в 15:00 на заседании диссертационного совета Д002.063.03 при ИОФ РАН по адресу: 119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38, корп. №1, 3 этаж, конф.-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИОФ РАН  
<http://diss.gpi.ru>

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д002.063.03,  
канд. физ.-мат. наук  
тел. +7 499 503-8777 доб.1-47

 Воляк Т.Б.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям свойств фторидов щелочноземельных металлов, легированных ионами  $Tm^{3+}$  и  $Ho^{3+}$ . Данные материалы являются перспективными активными средами для твердотельных лазеров 2-мкм диапазона. Лазерная генерация в различных режимах на ионах  $Tm^{3+}$  и  $Ho^{3+}$  была получена в кристаллах и керамиках  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $CaF_2-SrF_2$ ,  $CaF_2-YF_3$ ,  $CaF_2-LaF_3$  и др. Материалы на основе фторидных кристаллов характеризуются значительно более коротким, по сравнению с оксидными материалами, фоновым спектром, что приводит к гораздо более слабой многофононной релаксации, позволяя получать эффективную генерацию с минимальными тепловыми потерями. Большое время жизни редкоземельных ионов во фторидных материалах также позволяет упростить разработку импульсных лазерных усилителей и использовать более дешевые лазерные диоды в качестве источников накачки. Низкие линейный и нелинейный показатели преломления во фторидах также играют чрезвычайно важную роль при создании мощных лазеров.

Одной из ключевых особенностей фторидных материалов, легированных редкоземельными (РЗ) ионами, является образование в них ряда различных по симметрии оптических центров (ОЦ). Симметрия центра, определяемая локальным окружением иона в кристалле, влияет как на вид спектров поглощения и люминесценции данного центра, так и на вероятность перехода. Распределение РЗ иона по центрам различной симметрии зависит, в основном, от состава матрицы, типа активного иона, концентрации РЗ примеси и технологических условий роста кристалла. Центровой состав, в свою очередь, определяет спектроскопические и генерационные свойства кристалла в целом. Изменение центрального 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. Образование новых ОЦ и соответствующее изменение спектральных и генерационных свойств материала также возможно, например, в процессе горячего формования фторидной лазерной керамики. Поэтому установление закономерностей формирования ОЦ с

изменением состава матрицы, концентрации легирующего иона и исследование свойств различных по симметрии центров на лазерном переходе является важной и актуальной научной задачей. Однако для ионов  $Tm^{3+}$  и  $Ho^{3+}$  из-за существенного расщепления нижних уровней, приводящего к широким спектральным линиям и их перекрытию, сложно разделить и приписать конкретную линию спектра тому или иному типу центров. Для гольмия, кроме того, двухмикронный переход является магнитодипольно разрешённым, что позволяет наблюдать линии поглощения и люминесценции даже высокосимметричных центров. Это также приводит к перекрытию спектров различных центров. Поэтому спектральные и генерационные свойства различных ОЦ ионов  $Tm^{3+}$  и  $Ho^{3+}$  во фторидах на двухмикронных лазерных переходах  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ( $Tm^{3+}$ ) и  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  ( $Ho^{3+}$ ) остаются малоизученными.

**Целью работы** являлось изучение спектроскопических и генерационных свойств ОЦ ионов тулия и гольмия в монокристаллах  $CaF_2$  и керамиках горячего формования на его основе на соответствующих лазерных двухмикронных переходах ( ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  и  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  ионов  $Ho^{3+}$ ), а также изучение влияния неактивной примеси ( $Y^{3+}$ ) в смешанных кристаллах  $CaF_2-YF_3$  на центральный состав и спектроскопические свойства  $Tm^{3+}$ .

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

1. Исследование процессов формирования различных ОЦ в концентрационной серии кристаллов  $CaF_2:Tm^{3+}$ . Исследование спектральных и генерационных свойств ОЦ иона  $Tm^{3+}$  в кристаллах  $CaF_2$  на 2-мкм лазерном переходе.
2. Сравнение спектроскопических свойств ОЦ иона  $Tm^{3+}$  в лазерной фторидной керамике горячего формования на основе  $CaF_2$  и в кристаллах аналогичного состава на лазерном 2-мкм переходе. Определение возможности формирования новых ОЦ иона  $Tm^{3+}$  в керамике. Исследование генерационных свойств ОЦ иона  $Tm^{3+}$  в кристалле  $CaF_2$  и керамике горячего формования на его основе.
3. Исследование особенностей формирования ОЦ иона  $Tm^{3+}$  в кристаллах  $CaF_2$ , солегирированных иттрием ( $Y^{3+}$ ), исследование спектроскопических свойств различных ОЦ, формирующихся в кристаллах  $CaF_2:Y,Tm$ , на двухмикронном лазерном переходе.

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

### Научная новизна

1. В кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  впервые обнаружены новые долгоживущие ОЦ с временем жизни верхнего лазерного уровня  ${}^3F_4 > 100$  мс, изучены их спектры люминесценции на переходе  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$  и двухмикронном лазерном переходе  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ , определены спектральные отличия от известных в литературе кубических ( $O_h$ ) и тетрагональных ( $C_{4v}$ ) центров.

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

3. Впервые продемонстрирована лазерная генерация на новых долгоживущих ОЦ иона  $\text{Tm}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  на 2-мкм переходе  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  при импульсной накачке лазерным диодом с  $\lambda \approx 797$  нм.

4. В керамике  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ , полученной методом горячего формования, впервые обнаружены новые ОЦ иона  $\text{Tm}^{3+}$ , исследованы их спектральные свойства на двухмикронном лазерном переходе  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ .

5. Впервые показана возможность формирования новых долгоживущих центров иона  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Y},\text{Tm}$ .

6. В кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Y},\text{Tm}$  впервые обнаружен ряд новых кластеризованных  $\text{Tm}-\text{Y}$  центров, отличающихся спектрально, но имеющих близкие времена жизни.

7. В кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$  на двухмикронном переходе  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  впервые выделены спектры возбуждения и люминесценции трёх различных (кластеризованного, тетрагонального и кубического) ОЦ с временами жизни  $\sim 11$ ,  $\sim 18$  и  $\sim 26$  мс соответственно.

**Научно-практическая значимость** работы заключается в получении новых результатов по спектральным и генерационным свойствам различных ОЦ ионов  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  в области 2 мкм во фторидных материалах, являющихся перспективными активными лазерными средами. Получены новые данные о

процессах формирования ОЦ во фторидных материалах в зависимости от концентрации активного и неактивного иона, показано формирование новых ОЦ в процессе горячего формования фторидной керамики на основе фторида кальция. Получена лазерная генерация на новых долгоживущих ОЦ в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  и новых оптических центрах иона  $\text{Tm}^{3+}$  в лазерной керамике горячего формования на основе кристалла  $\text{CaF}_2$ .

### **Положения, выносимые на защиту**

1. В кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  наряду с набором известных ОЦ формируется новый впервые обнаруженный долгоживущий центр, имеющий время жизни верхнего лазерного уровня  ${}^3F_4 > 100$  мс.
2. В кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  концентрация новых долгоживущих центров растёт с увеличением концентрации иона  $\text{Tm}^{3+}$ . При концентрациях иона  $\text{Tm}^{3+}$  (~2 мол.%) вклад новых долгоживущих центров в люминесценцию (77 К) сравним с вкладом от кластеризованных центров, что позволило получить генерацию данных центров при селективном возбуждении лазерным диодом с  $\lambda \approx 797$  нм.
3. В процессе горячего формования керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  образуются новые ОЦ иона  $\text{Tm}^{3+}$ , обладающие, предположительно, модифицированной тетрагональной симметрией.
4. В кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Y},\text{Tm}$  формируется ряд спектрально отличающихся кластеризованных центров с близкими временами жизни уровня  ${}^3F_4$  (11–14 мс), а также долгоживущий оптический центр, аналогичный долгоживущему центру в кристаллах без неактивной примеси, но с большим в ~1.4 раза временем жизни уровня  ${}^3F_4$ .
5. В кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$  времена жизни верхнего лазерного уровня  ${}^5I_7$  для кластеризованного, тетрагонального и кубического оптических центров, для которых на двухмикронном лазерном переходе впервые были выделены индивидуальные спектры люминесценции и возбуждения, составили ~11, ~18 и ~26 мс соответственно.

**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 17 различных всероссийских и международных конференциях: 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 в рецензируемых научных журналах с высоким квартилем, индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus, удовлетворяющих требованиям ВАК РФ.

### **Личный вклад автора**

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  $\text{CaF}_2\text{--YF}_3$  для лазеров двухмикронного диапазона», научно-исследовательской стипендии Германской службы академических обменов (DAAD) 57381332 «Mode-locked 2- $\mu\text{m}$  lasers based on  $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$  solid solution crystalline and ceramic materials», проекта РФФИ 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".

## Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка цитируемой литературы и 1 приложения. Общий объем диссертации составляет 119 страниц, включая 69 рисунков, 1 приложение из 4 таблиц и 81 библиографическую ссылку.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи исследования, описаны научная новизна, научно-практическая значимость полученных результатов и сформулированы защищаемые положения, обоснована достоверность полученных результатов, отмечен личный вклад автора в решение поставленных задач.

В **Главе 1** проведен обзор литературы по теме исследования, описаны основные модели ОЦ РЗ ионов в кристаллах типа флюорита, проанализированы существующие результаты по спектроскопическим свойствам различных типов ОЦ ионов  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$ . В обзоре отражено, что исследуемые в диссертации материалы являются перспективными лазерными средами, обоснована важность и необходимость исследований центрального состава и спектроскопических свойств отдельных ОЦ ионов  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  в кристаллах и керамиках на основе  $\text{CaF}_2$  на двухмикронных лазерных переходах ( ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ( $\text{Tm}^{3+}$ ),  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  ( $\text{Ho}^{3+}$ )).



В **Главе 2** дано описание технологии роста фторидных кристаллов методом Бриджмена–Стокбаргера и метода горячего формования фторидной керамики. Для исследований были выращены серии кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Y},\text{Tm}$  и  $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$  с различным содержанием активной и неактивной (в случае кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Y},\text{Tm}$ ) примесей (от 0.1 до 4 мол.%, при этом в смешанных кристаллах общая концентрация редкоземельных ионов не превышала 5 мол.%). В **Главе 2** также описан метод низкотемпературной времяразрешённой селективной лазерной спектроскопии в концентрационной серии кристаллов, с помощью которого проводились исследования; приведена схема оптической установки для измерения люминесцентных свойств кристаллов; указаны основные характеристики оборудования, использованного для исследований.

**Глава 3** посвящена исследованию спектроскопических свойств ОЦ иона  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  на 2-мкм лазерном переходе  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  и на переходе  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ , а также исследованию спектров генерации  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  на 2-мкм переходе  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ . На рис. 1 показана схема уровней иона  $\text{Tm}^{3+}$  и указаны исследуемые энергетические переходы.

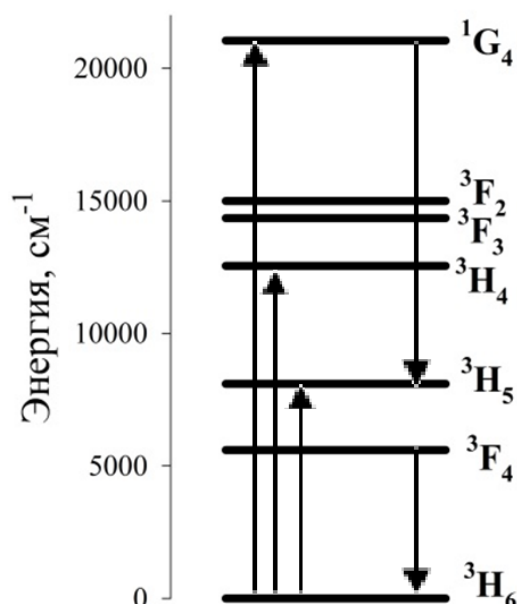


Рис. 1. Схема уровней иона  $\text{Tm}^{3+}$  с указанием исследуемых переходов

Полученные спектры и измеренные времена жизни сравнивались с известными из литературы данными для различных ОЦ. В результате

проведённого исследования помимо известных из литературы ОЦ (кубического, тетрагонального, кластеризованного) был обнаружен новый тип ОЦ иона тулия. Данный центр имеет время жизни уровня  $^1G_4$  2.9 мс, что меньше времени жизни кубического центра (3.6 мс), но больше времени жизни тетрагонального ( $C_{4v}$ ) оптического центра иона  $Tm^{3+}$  на данном уровне (2 мс). Часть линий спектра люминесценции данного центра на переходе  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$  перекрывается с линиями тетрагонального ( $C_{4v}$ ) центра, но в спектре долгоживущего центра также присутствуют новые линии, прежде не наблюдавшиеся и не описанные в литературе. Линии возбуждения долгоживущего (2.9 мс) ОЦ на переходе  $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$  перекрываются с линиями возбуждения тетрагонального и кубического центров.

В *параграфе 3.2* исследованы спектральные свойства ОЦ иона  $Tm^{3+}$  на лазерном 2-мкм переходе  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  при возбуждении узкополосным излучением параметрического лазера Solar Systems OPO LP604 (область перестройки 670–2200 нм) магнитодипольно разрешённого перехода  $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ .

Ранее экспериментальные спектры люминесценции различных ОЦ иона  $Tm^{3+}$  на 2-мкм переходе в литературе не были известны, но для оптического центра иона  $Tm^{3+}$ , имеющего тетрагональную ( $C_{4v}$ ) симметрию, в литературе была рассчитана схема штарковского расщепления уровней. На основе данной схемы уровней нами было определено количество разрешённых линий люминесценции тетрагонального центра на переходе  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  и вычислено их спектральное положение. В дальнейшем это позволило сравнить экспериментально полученные при селективном возбуждении тетрагональных центров спектры с рассчитанным положением спектральных линий  $C_{4v}$ -центра.

В результате были выделены времяразрешённые спектры люминесценции тетрагональных ( $C_{4v}$ ), кластеризованных и новых долгоживущих ОЦ на 2-мкм переходе и измерены их времена жизни на верхнем лазерном уровне  $^3F_4$ . На рис. 2 приведены полученные при селективном возбуждении низкотемпературные времяразрешённые спектры люминесценции перехода  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  тетрагональных (а) и долгоживущих (б) центров.

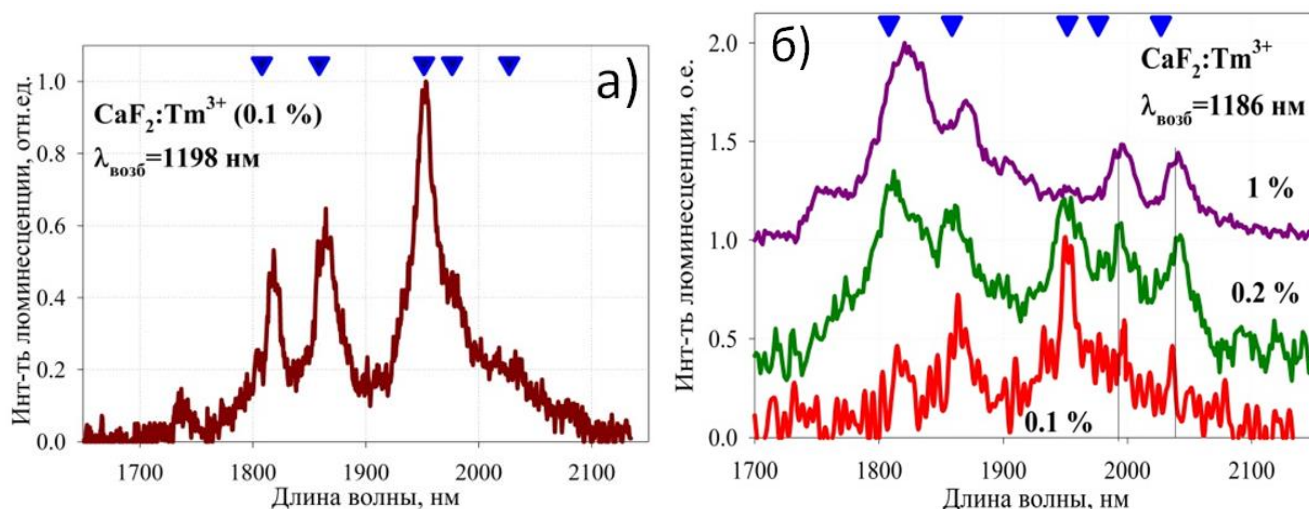


Рис. 2. а) Времяразрешенный спектр люминесценции кристалла  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  (0.1 мол.%) на переходе  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ , полученный при селективном возбуждении  $C_{4v}$ -центров на  $\lambda = 1198$  нм при  $T = 77$  К; б) времяразрешённые спектры люминесценции кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  с различной концентрацией тулия при возбуждении с  $\lambda = 1186$  нм при  $T = 77$  К

Время жизни различных типов ОЦ иона  $\text{Tm}^{3+}$  на уровне  ${}^3F_4$ , измеренное в кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  (0.1 мол.%) при 77 К, составило 5 мс для кластеризованных, 18 мс для тетрагональных и 170 мс для новых долгоживущих ОЦ. Анализ количества и положения линий люминесценции для нового долгоживущего центра позволяет предположить, что этот ОЦ иона  $\text{Tm}^{3+}$  имеет близкую к тетрагональной ( $C_{4v}$ ) локальную симметрию, где межузельный фтор-компенсатор, вероятно, находится в направлении  $\langle 100 \rangle$ , но существенно удалён от первой координационной сферы.

В параграфе 3.3 представлены результаты исследования спектрально-кинетических свойств ОЦ иона  $\text{Tm}^{3+}$  на 2-мкм переходе при возбуждении перехода накачки ( ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ ) более широкополосным источником — стандартным лазерным диодом с возможностью температурной перестройки длины волны в диапазоне 793–797 нм.

В низкотемпературных (77 К) спектрах поглощения перехода  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ , была выделена узкая отдельно стоящая линия поглощения (795.4 нм), в литературе приписываемая тетрагональным ( $C_{4v}$ ) ОЦ. Данная линия хорошо соответствует

длине волны генерации выбранного источника возбуждения. Максимальная длина волны генерации лазерного диода (797 нм) наиболее оптимально подходит для селективного возбуждения тетрагональных центров, т.к. при этом спектр генерации диода минимально перекрывается с крылом поглощения кластеризованных ОЦ.

В концентрационной серии кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  при возбуждении перехода  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  лазерным диодом с длиной волны  $\lambda = 797$  нм были выделены времязрешённые спектры люминесценции 2-мкм перехода, и измерены времена жизни уровня  ${}^3F_4$  для трёх типов ОЦ иона  $\text{Tm}^{3+}$ . На переходе  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  выделены индивидуальные спектры люминесценции кластеризованных, тетрагональных и новых долгоживущих (время жизни уровня  ${}^3F_4 > 100$  мс при температуре 77 К) ОЦ, аналогичные полученным при возбуждении перехода  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$  узкополосным источником возбуждения ОРО LP604.

Времязрешённые спектры люминесценции были записаны для кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  с различной концентрацией активного иона. Было показано, что с увеличением концентрации тулия падает интенсивность спектральных линий тетрагонального центра, но растёт интенсивность линий люминесценции долгоживущего центра в области длин волн  $\sim 1970\text{--}2050$  нм и интенсивность линий люминесценции долгоживущих и кластеризованных центров в диапазоне длин волн  $\sim 1700\text{--}1900$  нм (аналогично рис. 2б). Из анализа кинетики затухания люминесценции был сделан вывод, что при концентрациях  $> 1$  мол.% в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  в люминесценции в области длин волн  $\sim 1700\text{--}1950$  нм участвуют только кластеризованные и долгоживущие центры. При увеличении концентрации тулия до 2 мол.% в максимуме спектра люминесценции (77 К) на длине волны 1810 нм, также являющейся одной из расчётных линий люминесценции тетрагональных центров, наблюдалось исчезновение составляющей с временем жизни тетрагональных центров ( $\sim 20$  мс), и вклад в кинетику затухания осуществлялся только за счёт ОЦ с временами жизни 5 и 120 мс.

Для того чтобы определить соотношение вклада в общую люминесценцию от кластеризованных и долгоживущих центров в кристаллах с большой

концентрацией тулия ( $\geq 1$  мол.%), был проведен анализ кинетики затухания в нескольких точках линий спектров люминесценции. По амплитуде каждой экспоненты, составляющей кинетику затухания, в начальный момент времени определялась доля вклада от короткоживущих и от долгоживущих ОЦ в интенсивность люминесценции на данной длине волны. Таким образом, с помощью анализа кинетических кривых удалось выделить индивидуальные спектры люминесценции долгоживущих и кластеризованных центров в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  с концентрацией тулия  $\geq 1$  мол.%. Полученное разложение позволило сделать вывод, что вклад долгоживущих ОЦ в общую низкотемпературную (77 К) люминесценцию при относительно высоких концентрациях ионов  $\text{Tm}^{3+}$  близок к вкладу кластеризованных тулиевых ОЦ.

В *параграфе 3.4* описаны результаты по получению лазерной генерации ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  с концентрациями тулия 0.4 и 2 мол.% при импульсном возбуждении лазерным диодом с  $\lambda = 797$  нм в резонаторе близкой к полусферической конфигурации. Измеренные спектры генерации для обеих концентраций  $\text{Tm}^{3+}$  состояли из двух линий: первая (интенсивная) с максимумом на  $\lambda \approx 1900$  нм, а вторая (более слабая) с максимумом на  $\lambda \approx 1980$  нм. Максимум более длинноволновой линии генерации соответствует локальному максимуму низкотемпературной (77 К) люминесценции долгоживущих ОЦ иона  $\text{Tm}^{3+}$  (рис. 3).

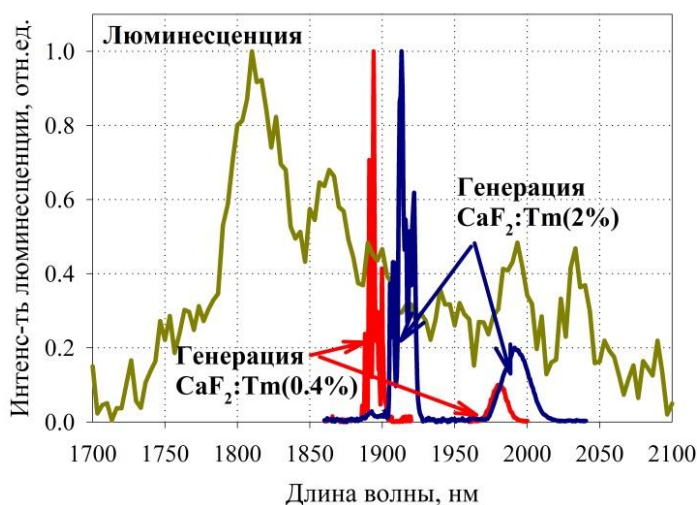


Рис. 3. Спектр 2-мкм генерации ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$  при  $T = 300$  К и возбуждении с  $\lambda = 797$  нм и соответствующий времяразрешенный спектр люминесценции (77 К)

В главе 4 изложены результаты исследования спектроскопических свойств лазерной фторидной керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ . Керамика была изготовлена методом горячего формования из монокристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ , для которых центральной состав и спектральные свойства были исследованы ранее (см. Главу 3).

Спектры поглощения полученной керамики заметно отличаются от спектров монокристаллов аналогичного состава. В спектрах керамики наряду с линиями поглощения тетрагонального  $C_{4v}$  центра наблюдаются новые линии, расположенные близко к линиям  $C_{4v}$  центра.

Селективное возбуждение керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}(0.1\%)$  параметрическим лазером ОРО LP604 непосредственно в линию поглощения тетрагональных центров 795.4 нм на переходе  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$  позволило зарегистрировать времяразрешенный спектр люминесценции (77 К) перехода  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ , аналогичный полученному ранее для монокристалла при одинаковых условиях записи спектра. При возбуждении новой интенсивной линии поглощения (793.4 нм), наблюдаемой только в керамике, в спектре люминесценции наблюдалось три наиболее интенсивных линии люминесценции, положение которых не совпадает ни с одной из линий спектра люминесценции тетрагональных центров иона  $\text{Tm}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$ . Время жизни данного нового центра на уровне  ${}^3F_4$  составило 15 мс, что короче, чем время жизни тетрагональных ( $C_{4v}$ ) ОЦ (~20 мс) в кристалле  $\text{CaF}_2$  с такой же концентрацией тулия. Более короткое время жизни новых ОЦ связано с более высокой вероятностью перехода, вызванной, вероятно, модификацией локального окружения тетрагональных ОЦ в процессе горячего формования.

На рис. 4 показаны спектры люминесценции кристалла и керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}(0.4\%)$  и перестроечные кривые, полученные при возбуждении лазерным диодом с  $\lambda = 795$  нм. Кривые перестройки были получены в селективном резонаторе близкой к полусферической конфигурации с фильтром Лيو. В спектре люминесценции и перестроечной кривой керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}(0.4\%)$  проявляется выраженный локальный максимум на  $\lambda \approx 1880$  нм.

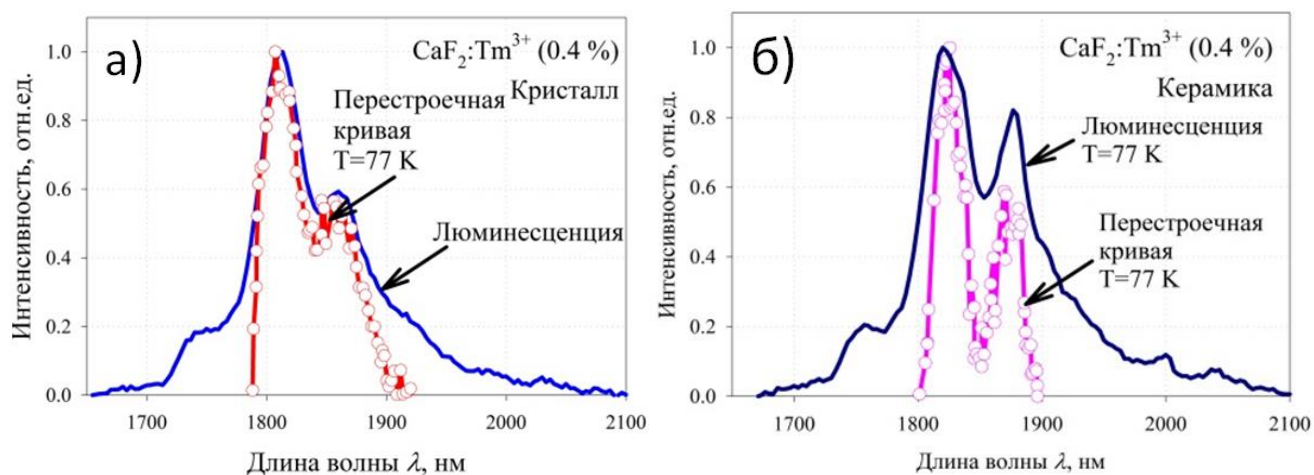


Рис. 4. Спектры люминесценции ионов  $Tm^{3+}$  и перестроечные кривые на переходе  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  в (а) кристалле и (б) керамике горячего формования  $CaF_2:Tm^{3+}(0.4\%)$  при возбуждении лазерным диодом с  $\lambda = 795$  нм

**Глава 5** посвящена исследованию спектроскопических свойств ОЦ иона  $Tm^{3+}$ , образующихся в солегированных иттрием кристаллах фторида кальция. Для исследований была выращена серия кристаллов с различным содержанием  $Tm^{3+}$  (0.1, 0.4 и 1 мол.%) и  $Y^{3+}$  (0, 1 и 4 мол.%).

В низкотемпературных (77 К) спектрах поглощения ионов  $Tm^{3+}$  на переходе  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$  в кристаллах  $CaF_2:Y,Tm$  в спектральном диапазоне 1180–1215 нм наблюдался ряд изменений по сравнению со спектрами кристаллов, не содержащих иттрий. В измеренных спектрах кристаллов  $CaF_2:Y,Tm$  даже при малой концентрации  $Tm^{3+}$  (0.1 мол.%) не наблюдалось линий поглощения, соответствующих тетрагональным ОЦ, а в области кластеризованных центров прослеживался существенный рост интенсивности линии с максимумом на  $\lambda \approx 1203$  нм и значительное уширение линии поглощения с  $\lambda \approx 1210$  нм.

При возбуждении в коротковолновую линию поглощения перехода  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$  с максимумом на длине волны 1186 нм получены низкотемпературные (14 К) спектры люминесценции, близкие по структуре к наблюдавшимся ранее в кристаллах  $CaF_2:Tm^{3+}$  спектрам новых долгоживущих ОЦ иона  $Tm^{3+}$  (см. Рис. 2б). Измеренное время жизни этих ОЦ при температуре 14 К составило более 200 мс.

При селективном возбуждении кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Y},\text{Tm}$  в области поглощения кластеризованных ОЦ 1200–1215 нм было получено три различных низкотемпературных (14 К) спектра люминесценции. Два из них, полученные при возбуждении 1203 нм и 1206 нм, не наблюдались в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  при аналогичных условиях записи спектра и аналогичной концентрации тулия в кристалле.

Возбуждение в области 1207–1215 нм с шагом 1–1.5 нм показало, что изменение длины волны возбуждения в указанном диапазоне не приводит к появлению существенных отличий в спектрах люминесценции кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Y},\text{Tm}$  по сравнению со спектрами кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ . Положение максимума, а также количество и положение линий в спектре люминесценции оставалось практически неизменным, что свидетельствует о формировании в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Y},\text{Tm}$  кластеризованных ОЦ, аналогичных тем, что образуются в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ . Полученные при различном возбуждении спектры показаны на рис. 5.

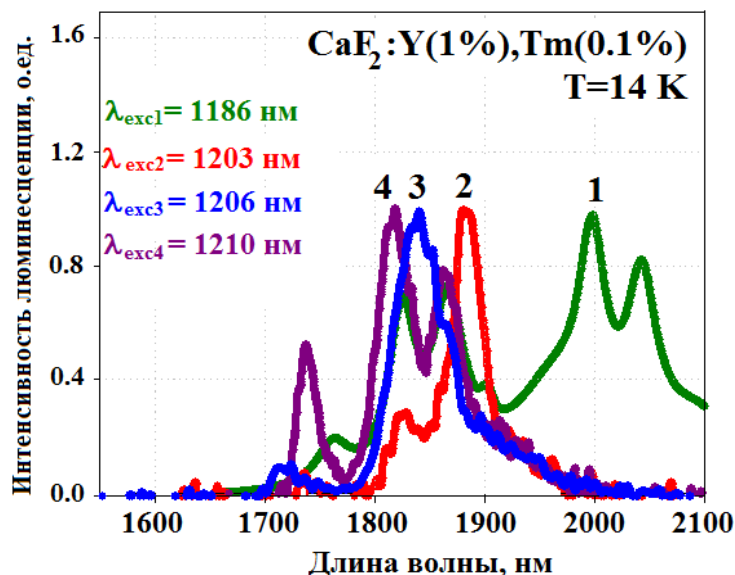


Рис. 5. Низкотемпературные (14 К) спектры люминесценции перехода  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2-\text{YF}_3$  при возбуждении в различные полосы перехода  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$



Времена жизни уровня  ${}^3F_4$  всех ОЦ, выделенных при возбуждении в диапазоне 1203–1215 нм, измеренные в соответствующих максимумах спектров люминесценции при  $T = 14$  К, изменяются в пределах  $\sim 11$ –15 мс, при этом характер кинетики затухания люминесценции является практически одноэкспоненциальным. Самым продолжительным временем жизни обладает оптический центр с максимумом полосы поглощения на  $\lambda \approx 1203$  нм.

В **Главе 6** описаны результаты исследования спектральных свойств ОЦ иона  $\text{Ho}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  на 2-мкм переходе  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  при резонансном возбуждении. Исследования проводились в концентрационной серии кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$  (0.1, 0.2, 0.4 и 0.7 мол.%). Индивидуальные спектры возбуждения и люминесценции различных центров  $\text{Ho}^{3+}$  на переходе  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  ранее не были известны, поэтому для обоснования полученных результатов использовалось возбуждение известных из литературы линий на вышележащих переходах (схема уровней приведена на рис. 6). Также из литературных данных для тетрагонального  $C_{4v}$  центра иона  $\text{Ho}^{3+}$  было определено число разрешённых линий и их спектральное положение на двухмикронном лазерном переходе  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$

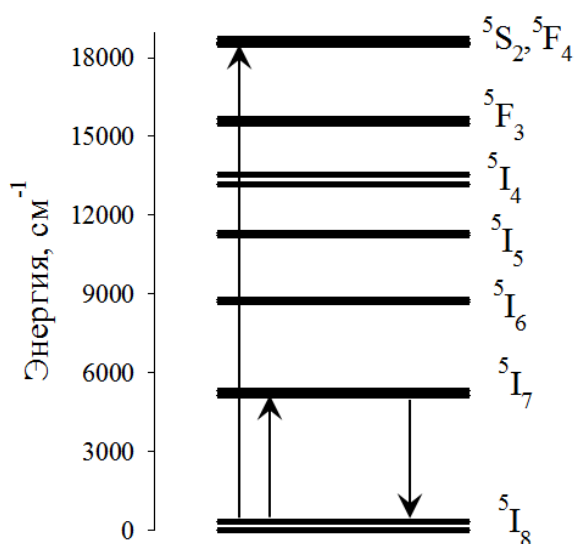


Рис. 6. Диаграмма уровней энергии иона  $\text{Ho}^{3+}$  с исследуемыми переходами возбуждения и люминесценции

Для выделения спектра люминесценции тетрагональных ( $C_{4v}$ ) ОЦ иона  $\text{Ho}^{3+}$  на переходе  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  первоначально возбуждение осуществлялось в известные из литературы линии поглощения  $C_{4v}$ -центров на переходе  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5S_2, {}^5F_4$  ( $\lambda = 530,9$  нм)

Большая часть линий в измеренном спектре люминесценции хорошо соответствует рассчитанному с помощью данных из литературы положению линий для тетрагонального центра. При регистрации на одной из длин волн спектра люминесценции был впервые выделен низкотемпературный (15 К) спектр возбуждения тетрагональных центров гольмия на переходе  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ , положение линий в котором хорошо согласуется с рассчитанным из литературы (рис. 7). Время жизни верхнего лазерного уровня  ${}^5I_7$  для тетрагональных  $C_{4v}$  центров составило  $\sim 18$  мс.

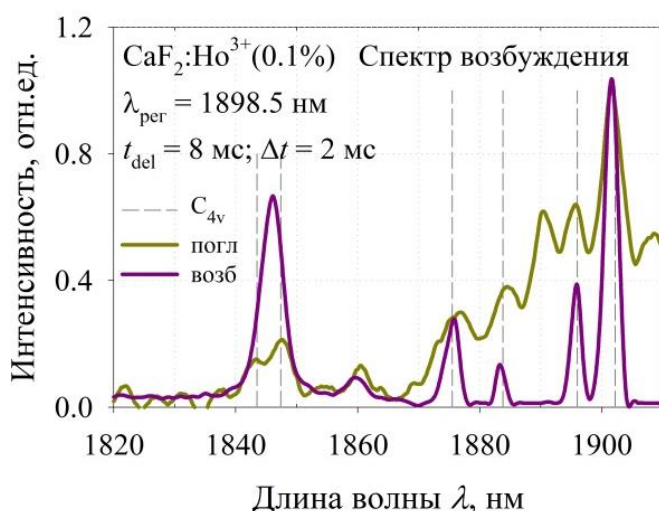


Рис. 7. Низкотемпературный (15 К) спектр возбуждения  $C_{4v}$  центров иона  $\text{Ho}^{3+}$  и спектр поглощения кристалла  $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$  (0.1 мол.%) на переходе  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$  ( $T = 77$  К)

Возбуждение в полосу поглощения перехода  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$  с максимумом на длине волны 1943 нм, интенсивность которой с увеличением концентрации ионов гольмия растёт наиболее быстро, позволило получить низкотемпературный (15 К) спектр люминесценции, существенно отличающийся по форме и положению линий от спектра люминесценции тетрагональных ОЦ.

Кинетика затухания люминесценции, измеренная на пиках контура полученного спектра, имела одноэкспоненциальный характер, время жизни

составило  $\approx 11$  мс. По виду спектра возбуждения и по динамике изменения линий поглощения в зависимости от концентрации гольмия, а также учитывая, что даже при концентрации 0.1 мол.% формируются кластеры-димеры, было предположено, что данное время жизни относится к кластеризованному оптическому центру. Однако однозначно приписать данный центр тому или иному типу кластеров, основываясь на литературных данных, на данном этапе невозможно.

Возбуждение в линию перехода  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$  с максимумом на  $\lambda = 1894$  нм, принадлежащую по литературным данным кубическим ( $O_h$ ) ОЦ, позволило в низкотемпературном (15 К) спектре наблюдать ярко выраженную очень узкую линию люминесценции с максимумом на  $\lambda = 1932$  нм. Полученный спектр, однако, содержал линии люминесценции тетрагонального и кластеризованного ОЦ, так как из-за перекрытия линий поглощения различных ОЦ в выбранной области длин волн селекция по возбуждению осуществляется недостаточно эффективно.

Кинетика затухания люминесценции, записанная в максимуме спектра на  $\lambda = 1932$  нм при возбуждении с  $\lambda_{\text{exc}} = 1894$  нм, имела двухэкспоненциальный характер с временами жизни  $\tau_1 \approx 11$  мс (что соответствует кластеризованному оптическому центру) и  $\tau_2 \approx 26$  мс, что в  $\sim 1.5$  раза больше, чем у тетрагонального центра. На других пиках спектра данное время жизни не наблюдалось. Время жизни уровня  ${}^5I_7$  (26 мс) наиболее вероятно в этом случае соответствует времени жизни кубического оптического центра иона  $\text{Ho}^{3+}$ . Переход  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  является магнитодипольно разрешенным, поэтому линии люминесценции кубического центра, несмотря на высокую симметрию данного центра и низкую вероятность электродипольных переходов, могут наблюдаться на данном переходе.

## Основные результаты работы

1. Методом низкотемпературной времяразрешенной селективной лазерной спектроскопии исследованы спектроскопические свойства центрального состава кристаллов и керамик на основе  $\text{CaF}_2$ , легированных ионами  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$ , на лазерных двухмикронных переходах  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ( $\text{Tm}^{3+}$ ) и  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  ( $\text{Ho}^{3+}$ ).

Установлены закономерности формирования ОЦ различной симметрии при изменении состава кристалла (концентрации активного иона, добавлении неактивной примеси), а также в процессе горячего формования керамики. Показано влияние центрального состава и спектроскопических свойств различных ОЦ на параметры лазерной генерации.

2. В концентрационной серии кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  обнаружен новый тип долгоживущего оптического центра иона  $\text{Tm}^{3+}$ , отличающегося спектрально и по времени жизни от описанных в литературе кубического и тетрагонального центров; исследованы процессы формирования нового долгоживущего центра. В кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  впервые на двухмикронном лазерном переходе  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  выделены индивидуальные спектры люминесценции тетрагональных ( $C_{4v}$ ), кластеризованных и новых долгоживущих ОЦ иона  $\text{Tm}^{3+}$ , определено время жизни различных типов ОЦ на уровне  ${}^3F_4$ . В кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  (0.1 мол.%) при 77 К время жизни составило 5 мс для кластеризованных, 18 мс для тетрагональных и 170 мс для долгоживущих ОЦ иона  $\text{Tm}^{3+}$ . Для кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$  с относительно высокой концентрацией ионов  $\text{Tm}^{3+}$  (1–2 мол.%) определено, что вклад долгоживущих ОЦ в общую низкотемпературную (77 К) люминесценцию сопоставим с вкладом кластеризованных тулиевых ОЦ.

3. В кристаллах  $\text{CaF}_2$  с концентрациями тулия 0.4 и 2 мол.% получена лазерная генерация при импульсном возбуждении лазерным диодом с  $\lambda = 797$  нм. Измеренные спектры генерации для обеих концентраций  $\text{Tm}^{3+}$  состояли из двух линий с максимумами на длинах волн  $\sim 1900$  и  $\sim 1980$  нм. Максимум более длинноволновой линии генерации соответствует локальному максимуму спектра люминесценции (77 К) долгоживущих ОЦ иона  $\text{Tm}^{3+}$ .

4. Исследованы свойства ОЦ иона  $\text{Tm}^{3+}$  в керамике горячего формования  $\text{CaF}_2$ . Впервые обнаружено формирование новых ОЦ с, предположительно, модифицированной тетрагональной симметрией, которые обладают отличающимися (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  ${}^1G_4$ ). Показано, что нагрев монокристалла  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$

до температуры пластичности во фторирующей атмосфере приводит к частичному разрушению кластеризованных ОЦ, но не приводит к образованию новых центров. Новые ОЦ формируются только в результате горячего формования керамики  $\text{CaF}_2$ . Концентрация новых центров в керамике увеличивается с увеличением концентрации тулия, в то время как концентрация тетрагональных центров уменьшается. В лазерной керамике горячего формования на основе кристалла  $\text{CaF}_2$  получена генерация на новых ОЦ иона  $\text{Tm}^{3+}$ , что привело к существенному изменению вида перестроечной кривой в данной керамике по сравнению с монокристаллом аналогичного состава.

5. Впервые исследованы спектроскопические свойства ОЦ иона  $\text{Tm}^{3+}$  на двухмикронном лазерном переходе  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  в кристаллах твёрдых растворов  $\text{CaF}_2:\text{Y},\text{Tm}$ . Определено влияние оптически неактивного иона  $\text{Y}^{3+}$  на формирование ОЦ иона  $\text{Tm}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$ . В кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Y},\text{Tm}$  впервые выделены новый долгоживущий оптический центр иона тулия (время жизни уровня  ${}^3F_4$  более 200 мс), аналогичный обнаруженному в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ , и три спектрально отличающихся кластеризованных ОЦ с близкими временами жизни уровня  ${}^3F_4$  (11–14 мс), один из которых имеет аналог в  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ , а два других являются новыми сложными Тм-У кластерами.

6. В кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$  для трех типов ОЦ (кластеризованного, тетрагонального и кубического) впервые выделены спектры люминесценции и возбуждения на двухмикронном переходе  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  и измерены времена жизни верхнего лазерного уровня  ${}^5I_7$ .

#### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. М.Е. Doroshenko, О.К. Alimov, А.Г. Papashvili, **К.А. Martynova (Pierpoint)**, V.A. Konyushkin, А.Н. Nakladov, V.V. Osiko. Spectroscopic and laser properties of  $\text{Tm}^{3+}$  optical centers in  $\text{CaF}_2$  crystal under 795 nm diode laser excitation // Laser Physics Letters. – 2015. – V.12. – 125701.
2. О.К. Alimov, М.Е. Doroshenko, V.A. Konyushkin, **К.А. Martynova (Pierpoint)**, А.Н. Nakladov, А.Г. Papashvili, V.V. Osiko. Influence of  $\text{Tm}^{3+}$  optical centers on

- spectroscopic properties at the  ${}^3F_4$ - ${}^3H_6$  2- $\mu\text{m}$  laser transition // Journal of Luminescence. – 2015. – V. 167. – Pp. 16-20.
3. M.E. Doroshenko, A.G. Papashvili, O.K. Alimov, **K.A. Martynova (Pierpoint)**, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, V.V. Osiko H. Jelinkova, J. Sulc, M. Nemeč. Specific Spectroscopic and Laser Properties of  $\text{Tm}^{3+}$  Ions in Hot-Formed  $\text{CaF}_2$  Laser Ceramics // Laser Physics Letters. – 2016. – V. 13. – 015701.
  4. M.E. Doroshenko, A.G. Papashvili, **K.A. Martynova (Pierpoint)**, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, V.V. Osiko. Spectroscopic properties of long-lifetime  $\text{Tm}^{3+}$  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 // Laser Physics Letters. – 2017. – V. 14. – 025701.
  5. M.E. Doroshenko, O.K. Alimov, A.G. Papashvili, **K.A. Martynova (Pierpoint)**, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, V.V. Osiko. Formation of new  $\text{Tm}^{3+}$  tetragonal symmetry optical centers in  $\text{CaF}_2$  hot-formed laser ceramics // Optics and Spectroscopy. – 2017. – V. 122. – Pp. 128-132.
  6. M.E. Doroshenko, A.G. Papashvili, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, **K.A. Martynova (Pierpoint)**, V.V. Osiko Spectroscopic properties of  $\text{Tm}^{3+}$  ions cubic ( $O_h$ ) centers in low concentrated Ca-Sr-Ba fluorides under ground state selective excitation // Journal of Luminescence. – 2018. – V. 199. – Pp. 331-333.
  7. M.E. Doroshenko, **K.A. Pierpoint**, O.K. Alimov, A.G. Papashvili, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov. Formation of Tm-Y centers in  $\text{CaF}_2$ - $\text{YF}_3$ : $\text{Tm}^{3+}$  solid-solution crystals // Journal of luminescence. – 2019. – V. 208. – Pp. 475-478.
  8. **K.A. Pierpoint**, M.E. Doroshenko, O.K. Alimov, A.G. Papashvili, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, A.V. Nekhoroshikh. Spectroscopic properties of  $\text{Ho}^{3+}$  optical centers in  $\text{CaF}_2$  crystals at the two-micron laser transition // Journal of Luminescence. – 2020. – V. 228. – 117584.