

# СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ИТТРОФЛЮОРИТА С ИОНАМИ $Tm^{3+}$ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЛАЗЕРОВ В 2X МКМ ДИАПАЗОНЕ СПЕКТРА

*Е. А. Ваганова, О. К. Алимов, М. Е. Дорошенко, В. А. Конюшкин, К. А. Мартынова, А. Н. Накладов, В. В. Осико*

Институт общей физики им. А.М. Прохорова, 119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 38

В настоящее время лазерным источникам излучения, работающим в ближней ИК области спектра, уделяется все большее внимание, в связи с широким их применением в различных областях науки и техники [1, 2]. Поэтому создание ИК источников излучения весьма актуально. Одним из таких источников ИК излучения являются лазеры двухмикронного диапазона [3, 4] в которых в качестве активного элемента используются фторидные кристаллы с ионами тулия.

Известно, что фторидные кристаллы имеют более «короткий» фонный спектр по сравнению с оксидами, это свойство обуславливает гораздо более низкие безызлучательные потери энергии возбуждения, связанные с многофононной релаксацией. Также фторидные кристаллы характеризуются большими временами жизни, что позволяет эффективно использовать их в качестве активных элементов при возбуждении диодным лазером.

Важная особенность фторидных кристаллов – это формирование в них различных типов одиночных и кластеризованных оптических центров с  $P.3.^{3+}$  ионами. Процесс формирования оптических центров происходит, как правило, с компенсацией избытка заряда  $P.3.^{3+}$  междуузельными ионами фтора [5]. Спектрально–генерационные характеристики фторидных кристаллов, сильно зависят от типа оптических центров, которые формируются во фторидной матрице и используются в качестве лазерного элемента.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния концентрации фторида иттрия на спектрально-кинетические характеристики оптических центров ионов тулия в кристалле  $CaF_2:YF_3:Tm^{3+}$ , методом селективного лазерного возбуждения.

## Образцы для исследований и экспериментальная установка

Исследуемые кристаллы  $CaF_2:0.1wt.\%TmF_3$ ,  $CaF_2:4wt.\%YF_3:0.1wt.\%TmF_3$ ,  $CaF_2:12wt.\%YF_3:1wt.\%TmF_3$  были выращены методом Бриджмена – Стокбаргера в многоканальном графитовом тигле во фторирующей атмосфере. Спектры поглощения, люминесценции и кинетики затухания ионов тулия измерялись при низкой температуре (77К). В качестве источника возбуждения использовался импульсно – периодический наносекундный лазер «Solar - 604OPO». Измерение кинетики затухания и спектров люминесценции в двух микронном диапазоне спектра проводилось на монохроматоре МДР-23. В качестве приемника излучения использовали фотосопротивление PbS фирмы Thorlabs PDA30G\_EC, сигнал с которого поступал на цифровой осциллограф Tektronix, сопряженный с компьютером. Спектры поглощения измерены на спектрофотометре Cary-5000.

## Полученные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения (переход  $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ ) кристаллов  $CaF_2:0.1wt.\%TmF_3$ ,  $CaF_2:4wt.\%YF_3:0.1wt.\%TmF_3$ ,  $CaF_2:12wt.\%YF_3:1wt.\%TmF_3$  измеренные при  $T = 77$  К. Стрелками указаны линии кубического ( $O_h$ ), тетрагонального ( $C_{4v}$ ) оптических центров, а кластеризованные центры выделены скобкой (кривая 1), наблюдаемые ранее в кристалле  $CaF_2:Tm^{3+}$  [6].

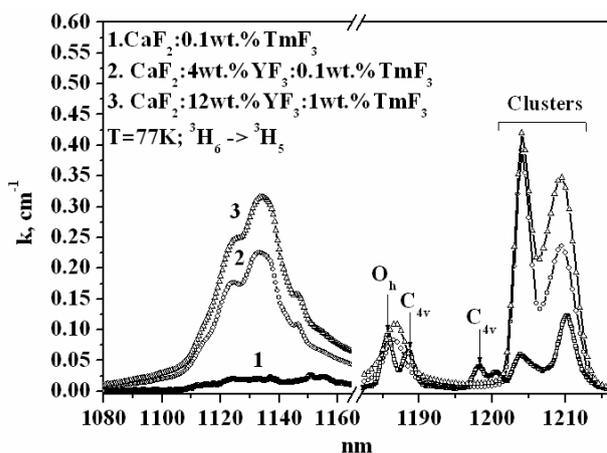


Рис. 1 Спектры поглощения ионов тулия кристаллов  $\text{CaF}_2:0.1\text{wt.}\% \text{TmF}_3$ ,  $\text{CaF}_2:4\text{wt.}\% \text{YF}_3:0.1\text{wt.}\% \text{TmF}_3$  и  $\text{CaF}_2:12\text{wt.}\% \text{YF}_3:1\text{wt.}\% \text{TmF}_3$ , измеренные при  $T = 77 \text{ K}$

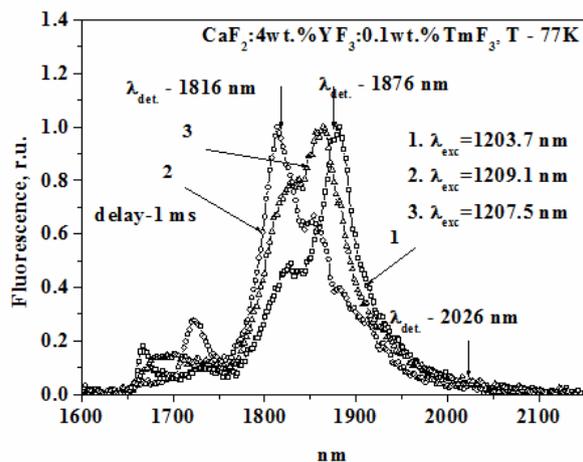


Рис. 2 Спектры люминесценции ионов  $\text{Tm}^{3+}$  кристалла  $\text{CaF}_2:4\text{wt.}\% \text{YF}_3:0.1\text{wt.}\% \text{TmF}_3$ : 1).  $\lambda_{\text{exc}} = 1203,7 \text{ nm}$ , 2).  $\lambda_{\text{exc}} = 1209,1 \text{ nm}$ , 3).  $\lambda_{\text{exc}} = 1207,5 \text{ nm}$

Легирование кристалла  $\text{CaF}_2:0.1\text{wt.}\% \text{TmF}_3$  фторидом иттрия ( $4\text{wt.}\% \text{YF}_3$ ) приводит к трансформации спектра поглощения: отсутствию линий кубического, тетрагонального центров и формированию широкой бесструктурной полосы ( $1185\text{--}1190 \text{ nm}$ ), а также перераспределению в коэффициентах поглощения между пиками кластеризованных центров (рис. 1, кривая 2) в спектральной области  $1200\text{--}1211 \text{ nm}$ . В случае кристалла  $\text{CaF}_2:12\text{wt.}\% \text{YF}_3:1\text{wt.}\% \text{TmF}_3$ , наблюдаются спектральный сдвиг максимума полосы поглощения с  $\lambda = 1186,3 \text{ nm}$  в длинноволновую область спектра на  $\Delta\lambda = 0,5 \text{ nm}$  и увлечение коэффициента поглощения полосы ( $\lambda = 1209,5 \text{ nm}$ )  $\sim 1,2$  раз (рис. 1, кривая 3). по сравнению с кристаллом иттрофлюорита с меньшим содержанием фторида иттрия и тулия (рис. 1, кривая 2).

Наблюдаемые изменения в спектрах поглощения кристаллов иттрофлюорита обусловлено влиянием фторида иттрия на центровой состав ионов  $\text{Tm}^{3+}$ , который приводит к образованию новых оптических центров ионов тулия, росту их концентраций и к перераспределению между собой. Для понимания и объяснения природы формирования оптических центров  $\text{Tm}^{3+}$  был использован метод селективного лазерного возбуждения. В качестве источника возбуждения использовалось излучение перестраиваемого параметрического лазера «Solar-640 OPO». Возбуждение ионов тулия проводилось на переходе  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ . Регистрация кинетики затухания люминесценции и время-разрешенных спектров люминесценции (переход  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ) кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$  в области  $2 \text{ мкм}$  проводилась при  $T = 77 \text{ K}$ .

Селективное возбуждение ионов тулия [7] на переходе  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  и дискретное смещение длины волны лазерного излучения с шагом  $\Delta\lambda \sim 2 \text{ nm}$  в области полос поглощения кластеризованных центров (от коротковолновой компоненты к длинноволновой) позволило получить ряд отличающихся друг от друга спектров люминесценции ионов  $\text{Tm}^{3+}$ .

На рис. 2 представлены нормированные по амплитуде спектры люминесценции ионов тулия (переход  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ) кристалла иттрофлюорита  $\text{CaF}_2:4\text{wt.}\% \text{YF}_3:0.1\text{wt.}\% \text{Tm}^{3+}$  для трех длин волн возбуждения  $\lambda_{\text{exc}} = 1203,7 \text{ nm}$ ,  $1209,1 \text{ nm}$  и  $1207,5 \text{ nm}$  (переход  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ ), измеренные при минимальной временной задержке относительно момента лазерного возбуждения ( $t_{\text{min}} = 1 \text{ ms}$ ). Из совокупности спектров люминесценции были выделены две спектрально отличающиеся полосы люминесценции ионов тулия (рис. 2, кривые 1, 2), со сдвинутыми максимумами на величину  $\Delta\lambda \sim 60 \text{ nm}$ , которые, предположительно, можно отнести к двум различным оптическим центрам ионов тулия. При возбуждении в область перекрытия полос поглощения кластеризованных центров тулия, был получен спектр люминесценции, содержащий одновременно линии люминесценции полос с максимумами  $1816, 1876 \text{ nm}$  (рис. 2, кривая 3). Увеличение временной задержки до  $t_{\text{del}} = 60 \text{ ms}$  привело лишь к падению интенсивности люминесценции обнаруженных спектров с сохранением их структуры.

Вид полосы с максимумом 1816 нм (рис. 2, кривая 2) оказался схож с люминесценцией кристалла  $\text{CaF}_2:0.1\text{wt.}\%\text{TmF}_3$  [7]. Люминесценция ионов тулия с максимумом 1876 нм ранее не наблюдалась.

Наблюдаемые изменения в полосах люминесценции ионов тулия от длины волны возбуждения определяются суммарным свечением двух центров с преобладанием линий одного из центров, которое обусловлено одновременным и наиболее эффективным возбуждением одного кластеризованного центра из двух существующих группировок оптических центров тулия. Изменение формы контура люминесценции с максимумами 1816 нм от изменения длины волны возбуждения в области кластеризованных центров  $\text{Tm}^{3+}$  (от 1200 до 1211 нм), обусловлено перекрытием полос поглощения двух оптических центров.

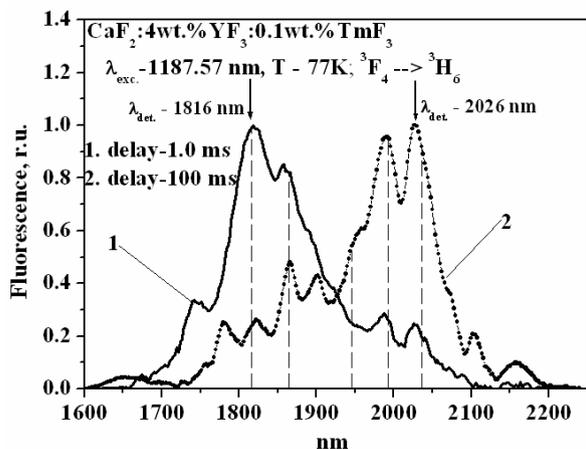


Рис. 3. Время-разрешенные спектры люминесценции ионов  $\text{Tm}^{3+}$  (переход  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ) кристалла  $\text{CaF}_2:4\text{wt.}\%\text{YF}_3:0.1\text{wt.}\%\text{TmF}_3$ , измеренные при двух временных задержках ( $\lambda_{\text{exc}} - 1187,57$  нм, кривые 1, 2) и температуре 77 К

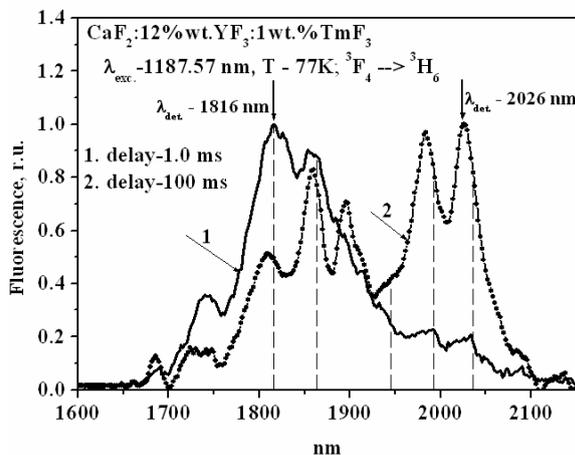


Рис. 4. Спектры люминесценции ионов  $\text{Tm}^{3+}$  (переход  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ) кристалла иттрофлюорита  $\text{CaF}_2:12\text{wt.}\%\text{YF}_3:1.0\text{wt.}\%\text{Tm}^{3+}$ , измеренные при двух временных задержках ( $\lambda_{\text{exc}} - 1187,57$  нм, кривые 1, 2) и  $T-77$  К

Время-разрешенные спектры люминесценции ионов  $\text{Tm}^{3+}$  ( $t_{\text{del.}} - 1, 100$  ms) кристалла  $\text{CaF}_2:4\text{wt.}\%\text{YF}_3:0.1\text{wt.}\%\text{TmF}_3$  при коротковолновом возбуждении ионов тулия в полосу поглощения с длиной волны  $\lambda_{\text{exc.}} - 1187,57$  нм (переход  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ ), представлены на рис. 3 (кривые 1, 2). При малой временной задержке ( $t_{\text{del.}} - 1$  ms) спектр люминесценции ионов тулия похож на спектр, измеренный при возбуждении в полосы кластеризованного центра с 1209,1 нм с той лишь разницей, что на длинноволновом крыле наблюдаются слабые по интенсивности, но хорошо выраженные полосы. Увеличение временной задержки до  $t_{\text{del.}} - 100$  ms приводит к трансформации и росту линий люминесценции с максимумами 1990 нм и 2026 нм (рис. 3, кривая 2), спектральное положение которых совпадает с полосами люминесценции тетрагонального ( $\text{C}_{4\text{V}}$ ) и высокосимметричного оптических центров  $\text{Tm}^{3+}$  (штриховые вертикальные линии), что и в кристалле  $\text{CaF}_2:0.1\text{wt.}\%\text{TmF}_3$  [7].

Рассмотрено влияние состава (увеличение содержания фторида иттрия и тулия) кристалла  $\text{CaF}_2:\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$  ( $\text{CaF}_2:12\text{вес.}\%\text{YF}_3:1\text{вес.}\%\text{TmF}_3$ ) на спектры люминесценции ионов тулия. Возбуждение ионов тулия в области поглощения кластеризованных центров с длинами волн  $\lambda_{\text{exc.}} - 1203,7$  нм, 1209,1 нм позволило нам также обнаружить два отличающихся друг от друга спектры люминесценции ионов  $\text{Tm}^{3+}$  с максимумами 1816, 1876 нм, что и в кристалле  $\text{CaF}_2:4\text{вес.}\%\text{YF}_3:0.1\text{вес.}\%\text{Tm}^{3+}$ . В спектрах люминесценции наблюдаются незначительные спектральные сдвиги в максимумах линий и их уширение.

Вид, спектра люминесценции ионов тулия, измеренного при малой временной задержке ( $t_{\text{del.}} - 1,0$  ms) (рис. 4, кривая 1), похож на кривую 1, представленную на рис. 3. Регистрация спектра люминесценции с большой задержкой ( $t_{\text{del.}} - 100$  ms) приводит к росту линий люминесценции в коротковолновой и длинноволновой областях спектра с максимумами 1816, 1865, 1900, 1990 2026 нм спектральное положение которых, совпадает с полосами люминесценции тетрагонального центра, что и в кристалле  $\text{CaF}_2$ . Следует отметить, что увеличение содержания фторида иттрия приводит

к смещению линий люминесценции ионов тулия в коротковолновую область спектра на  $\Delta\lambda - 2,5$  нм и уширению их. Наблюдаемые сдвиги и уширение линий люминесценции  $Tm^{3+}$ , обусловлено вариацией локального окружения оптического центра  $Tm^{3+}$  из-за замещения ионов  $Ca^{2+}$  ионами  $Y^{3+}$  приводящих к изменению четных параметров кристаллического поля ответственных за изменения штарковского расщепления уровней. Наблюдаемые изменения в спектрах люминесценции говорят, что в кристалле иттрофлюорита формируются долгоживущие центры ионов тулия, концентрация которых растёт от содержания фторида иттрия и тулия.

Результаты спектроскопических исследований позволили нам обнаружить три отличающихся друг от друга спектра люминесценции, принадлежащие оптическим центрам ионов  $Tm^{3+}$  в кристалле иттрофлюорита  $CaF_2:YF_3:Tm^{3+}$ .

Для определения природы оптических центров  $Tm^{3+}$ , ответственных за отличающиеся друг от друга спектры люминесценции, были измерены кинетики затухания люминесценции (переход  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ) ионов  $Tm^{3+}$  кристалла  $CaF_2:4wt.\%YF_3:0.1wt.\%TmF_3$  при температуре 77 К. Возбуждение ионов тулия проводилось на переходе  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$  при трех длинах волн возбуждения  $\lambda_{exc.} = 1187,57$  нм, 1203,7 нм, 1209,1 нм с последующей регистрацией кривых затухания люминесценции (переход  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ) на  $\lambda_{det.} = 1816$  нм, 1876 нм и 2026 нм.

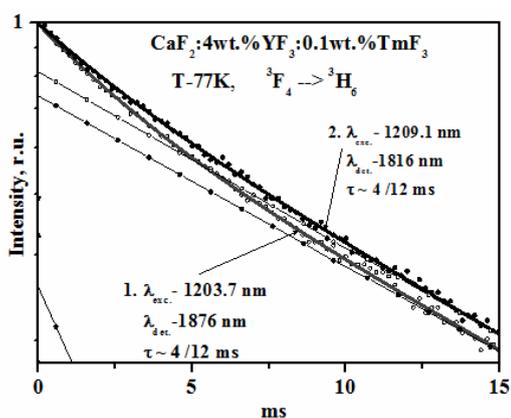


Рис. 5. Кинетики затухания люминесценции ионов  $Tm^{3+}$  кристалла  $CaF_2:4wt.\%YF_3:0.1wt.\%TmF_3$ , при двух длинах волн возбуждения  $\lambda_{exc}$  – 1209,1 нм (кривая 1) и  $\lambda_{exc}$  – 1203,7 нм (кривая 2) и регистрации на  $\lambda_{per.}$  – 1816 нм и 1876 нм

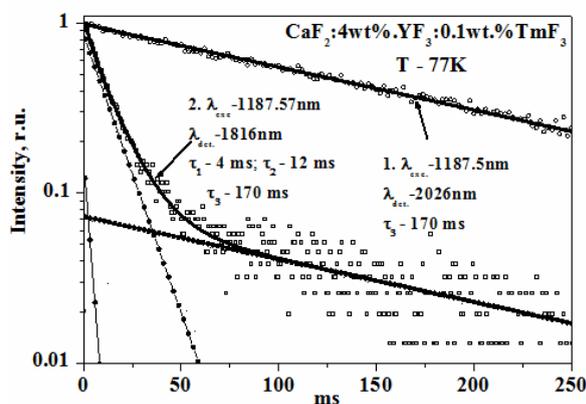


Рис. 6. Кинетики затухания люминесценции кристалла  $CaF_2:4wt.\%YF_3:0.1wt.\%TmF_3$ , при возбуждении  $\lambda_{exc}$  – 1187,57 нм и регистрации на  $\lambda_{det.}$  – 1816, 2026 нм

Кинетики затухания люминесценции ионов  $Tm^{3+}$  кристалла иттрофлюорита  $CaF_2:4wt.\%YF_3:0.1wt.\%TmF_3$  представлены на рисунке 5 (кривая 1, 2). Возбуждение кластеризованных центров проводилось в спектральной области 1200 – 1211 нм ( $\lambda_{exc.}$  – 1203,7 нм, 1209,1 нм) с последующей регистрацией кинетики затухания в максимумах спектров люминесценции с  $\lambda_{det.}$  – 1816, 1876 нм (рис. 5 кривые 1, 2). Кривые затухания имели двуэкспоненциальный вид распада последующая аппроксимация которых показала, что они состоят из суммы двух экспонент с временами жизни  $\tau \sim 4$  мс, 12 мс и вклад в общую интенсивность люминесценции в основном определяет длинной составляющей ( $\lambda_{exc.}$  – 1209,1 нм – 80%;  $\lambda_{exc.}$  – 1203,7 нм – 70%)

В случае коротковолнового возбуждения ( $\lambda_{exc.}$  – 1187,57 нм) при регистрации в максимуме спектра люминесценции с  $\lambda_{det.} = 1816$  нм, кинетика затухания (рис. 6, кривая 2) имеет сложный вид распада и может быть представлена в виде суммы трех экспонент с временами жизни  $\tau \sim 4$  мс,  $\tau \sim 12$  мс,  $\tau \sim 170$  мс. Кинетики затухания люминесценции при регистрации на длинноволновом крыле спектра ( $\lambda_{det.} = 2026$  нм) (рис. 6, кривая 1) имела одноэкспоненциальный распад и описывалась экспонентой со временем жизни 170 мс.

Увеличение содержания фторида иттрия (12wt.% $YF_3$ ) и тулия (1wt.% $TmF_3$ ) в кристалле  $CaF_2:YF_3:Tm^{3+}$  не оказало существенного влияния на спектрально-кинетические характеристики ионов тулия по сравнению с кристаллом с малой концентрацией ионов тулия (0.1wt.% $TmF_3$ , рис. 2 – 8 кривые 1, 2). Кинетики затухания люминесценции были измерены при одних и тех же длинах

волн возбуждения и регистрации (рис. 7, 8, кривые 1, 2), что и в кристалле  $\text{CaF}_2:4\text{wt.}\% \text{YF}_3:0.1\text{wt.}\% \text{TmF}_3$  с малым содержанием фторида тулия. Кинетики затухания люминесценции при возбуждении в полосы поглощения кластеризованных центров ( $\lambda_{\text{exc.}} - 1203,7 \text{ нм}$ ,  $1209,1 \text{ нм}$ ) и регистрацией в максимумах полос на длинах волн с  $\lambda_{\text{det.}} - 1816 \text{ нм}$ ,  $1876 \text{ нм}$  представлены на рисунке 7 (кривые 1, 2). Из рис. 7 видно, что кривые затухания имели двуэкспоненциальный вид и состоят из суммы двух экспонент с временами жизни  $\tau \sim 4 \text{ мс}$ ,  $12 \text{ мс}$ . Вклад в общую интенсивность люминесценции в основном также определялась длинной компонентой с  $\tau \sim 12 \text{ мс}$  ( $\lambda_{\text{exc.}} - 1209,1 \text{ нм} - 68\%$ ,  $\lambda_{\text{exc.}} - 1203,7 \text{ нм} - 53 \%$ ). Оказалось, что увеличение содержания фторида иттрия и тулия в кристалле иттрофлюорита приводит к росту концентрации низкосимметричных кластеризованных центров со временем жизни  $\tau \sim 4 \text{ мс}$ .

Короткоживущая составляющая кинетики затухания люминесценции ионов тулия ( $\tau \sim 4 \text{ мс}$ ) в иттрофлюорите оказалась одного порядка, что и в кристалле  $\text{CaF}_2:0.1\text{wt.}\% \text{TmF}_3$  ( $\tau \sim 5 \text{ мс}$ ) [7, 8] и представляет собой низкосимметричный кластеризованный центр.

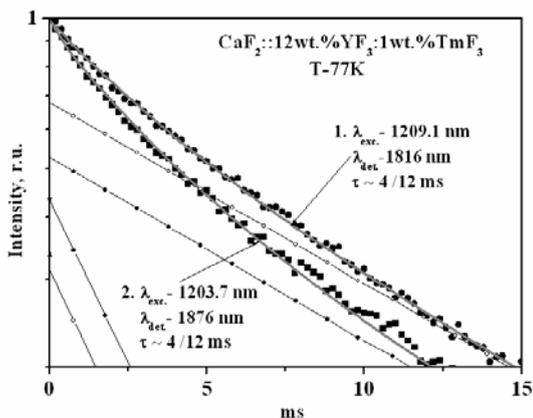


Рис. 7. Кинетики затухания люминесценции кристалла  $\text{CaF}_2:12\text{wt.}\% \text{YF}_3:1\text{wt.}\% \text{TmF}_3$ , при возбуждении на длинах волн  $\lambda_{\text{exc.}} - 1203,7$  (кривая 2) и  $1209,1$  (кривая 1) нм. Регистрация люминесценции проводилась на длинах волн  $\lambda_{\text{det.}} - 1816 \text{ нм}$ ,  $1876 \text{ нм}$

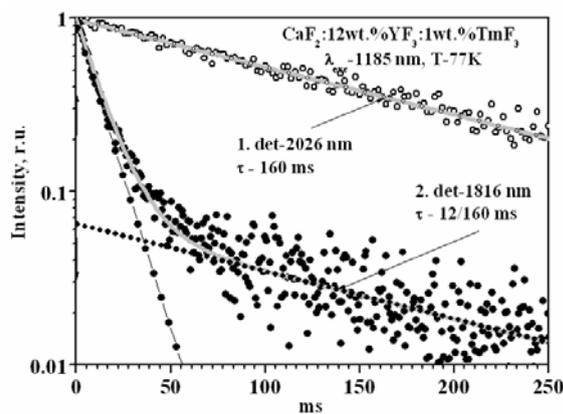


Рис. 8. Кинетики затухания люминесценции кристалла  $\text{CaF}_2:12\text{wt.}\% \text{YF}_3:1\text{wt.}\% \text{TmF}_3$ , при возбуждении  $\lambda_{\text{exc.}} - 1185 \text{ нм}$  и регистрации на длинах волн  $\lambda_{\text{det.}} - 1816 \text{ нм}$  и  $2026 \text{ нм}$

В случае регистрации кинетики затухания люминесценции на длинноволновом крыле с длиной волны  $2026 \text{ нм}$ , был получен, также одноэкспоненциальный распад, что и для кристалла иттрофлюорита с малой концентрацией ионов тулия (рис 6, кривая 1) со временем жизни  $\tau \sim 160 \text{ мс}$ . Наблюдаемая разница во временах жизни высокосимметричного центра в кристаллах  $\text{CaF}_2:4\text{wt.}\% \text{YF}_3:0.1\text{wt.}\% \text{TmF}_3$  ( $\tau \sim 170 \text{ мс}$ ) и  $\text{CaF}_2:12\text{wt.}\% \text{YF}_3:1\text{wt.}\% \text{TmF}_3$  ( $\tau \sim 160 \text{ мс}$ ), обусловлена по-видимому, тушением люминесценции на неконтролируемой примеси.

В результате проведенных исследований в кристалле иттрофлюорита с различным содержанием фторида иттрия и тулия обнаружено три отличающихся друг от друга спектра люминесценции, которые можно отнести к трем типам оптических центров ионов тулия. Кинетические исследования показали, что для двух спектров люминесценции ионов тулия (спектрально отличающихся, см. рис. 2, кривые 1, 2) полученных при различных длинах волн возбуждения ( $\lambda_{\text{exc.}} - 1203,7 \text{ нм}$ ,  $1209,1 \text{ нм}$ ) и регистрации ( $\lambda_{\text{det.}} - 1816 \text{ нм}$ ,  $1876 \text{ нм}$ ) обнаружено, равенство времени жизни ( $\tau \sim 12 \text{ мс}$ ) на дальней стадии кинетики затухания люминесценции. Близость времен жизни ионов тулия в кристаллах  $\text{CaF}_2:0.1\text{wt.}\% \text{TmF}_3$  ( $\tau \sim 18 \text{ мс}$  [7, 8]) и  $\text{CaF}_2:4\text{wt.}\% \text{YF}_3:0.1\text{wt.}\% \text{TmF}_3$ ,  $\text{CaF}_2:12\text{wt.}\% \text{YF}_3:1\text{wt.}\% \text{TmF}_3$  ( $\tau \sim 12 \text{ мс}$ ), совпадение положения спектральных линий двух отличающихся полос люминесценции ионов тулия в иттрофлюорите с линиями тетрагонального центра  $\text{Tm}^{3+}$  [7] в  $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}$ , позволяет утверждать, что обнаруженные центры тулия представляют собой тетрагональные центры с точечной группой симметрии  $C_{4v}$ , которые формируются из низкосимметричных кластеров типа  $[\text{Tm}^{3+}]_i$  (где  $i - 2, 4, 6, \dots$ ) в результате замещения ионов тулия в них иттрием и образованием Y-Tm кластеров.

Равенство времен жизни двух оптических центров ионов  $Tm^{3+}$  ( $\tau \sim 12$  мс) в кристалле  $CaF_2:YF_3:Tm^{3+}$  указывает лишь на изменение четных параметров кристаллического поля, ответственных за спектральные сдвиги и штарковское расщепление уровней ионов  $Tm^{3+}$  для центров с тетрагональной симметрии ( $C_{4v}$ ). Похожая картина наблюдалась в стеклах [9] и органической жидкости, [10], когда один оптический центр спектрально переходит во второй центр без изменения времени жизни иона активатора.

Важно отметить, что новый высокосимметричный оптический центр, формирующийся в кристалле иттрофлюорита, по своим спектроскопическим свойствам (положение полос люминесценции) близок к тетрагональным оптическим центрам ионов  $Tm^{3+}$  в  $CaF_2$ . Он формируется из тетрагональных центров  $Tm^{3+}$ , зарядовый компенсатор  $F^-$  которых удален на несколько координационных сфер, что и определяет рост времени жизни иона тулия  $\sim 10$  раз.

## Выводы

Таким образом, спектрально-кинетические исследования кристаллов иттрофлюорита  $CaF_2:4wt.\%YF_3:0.1wt.\%TmF_3$ ,  $CaF_2:12wt.\%YF_3:1wt.\%TmF_3$  позволили определить четыре типа оптических центров тулия:

- а) низкосимметричный кластеризованный центр со временем жизни  $\tau \sim 4$  мс.
- б) два кластеризованных Y-Tm центра по свойствам близким к тетрагональному центру с точечной группой симметрии близкой к  $C_{4v}$  и временем жизни  $\tau \sim 12$  мс, что и в кристалле  $CaF_2:Tm^{3+}$ . Показано, что постоянство времени жизни в этих центрах обусловлено плавным изменением локального окружения ионов  $Tm^{3+}$  в Ca – Y подрешетке, влияющей лишь на четные параметры кристаллического поля, ответственные за величины штарковского расщепления уровней.
- в) новый высокосимметричный оптический центр ионов  $Tm^{3+}$  со временем жизни  $\tau \sim 170$  мс, который формируется из тетрагональных центров, у которых зарядовый компенсатор  $F^-$  удален от примесного иона на несколько координационных сфер, что приводит к резкому росту времени жизни ионов тулия  $\sim 10$  раз.

## Список литературы

1. Шахно Е. А. Физические основы применения лазеров в медицине. СПб: НИУ ИТМО, 2012. С. 129.
2. Camy P., Doualan J. L., Renard S., Braud A., Menard V., Moncorge R.  $Tm^{3+}:CaF_2$  for 1.9  $\mu m$  laser operation // Optics Communications, 2004. 236, 395–402.
3. Scholle K., Lamrini S., Koopmann P., and Fuhrberg P. “2  $\mu m$  Laser Sources and Their Possible Applications,” in Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics, B. Pal, ed. (InTech, 2010), pp. 471–500.
4. Struve B., Huber G. Properties and medical applications of near-IR solid-state lasers // Journal de Physique IV, 1991, 01 (C7), pp.C7-3-C7-6.
5. Kurz M. D. and Wright J. C., J. Luminescence 15, 169, (1977). "Laser Excitation of Single Ion and Clustered Ion Sites in  $SrF_2:Er^{3+}$ ."
6. Strickland N., Jones G. D. “Site-selective spectroscopy of  $Tm^{3+}$  centers in  $CaF_2:Tm^{3+}$ ” Phys. Rev. B. 1997. V. 56, № 17, 10916-10929.
7. Alimov O. K., Doroshenko M. E., Konyushkin V. A., Martynova K. A., Nakladov A. N., Papashvili A. G., Osiko V. V. Influence of  $Tm^{3+}$  optical centers on spectroscopic properties at the  ${}^3F_4-{}^3H_6$  2- $\mu m$  laser transition // Journ. of Lumin., 2015. Vol. 167, 16–20.
8. Alimov O. K., Papashvili A. G., K. A. Martynova, Konyushkin V. A., Nakladov A. N., Osiko V. V., M. E. Doroshenko // Spectroscopic and laser properties of  $Tm^{3+}$  optical centers in  $CaF_2$  crystal under 795 nm diode laser excitation // Laser Phys. Latt., 2015. V. 12, 125701.
9. Алимов О. К., Басиев Т. Т., Воронько Ю. К. // ЖЭТФ, 1978. т. 74, № 1, стр. 57–65.
10. Ашуров М. Х., Басиев Т. Т., Бондарева И. П., Воронько Ю. К., Макросов С. А. и др. Селективная спектроскопия ионов  $Nd^{3+}$  и миграция энергии в разупорядоченной лазерной среде жидкости  $SOCl_2-GaCl_3-Nd^{3+}$  // Л-д., Наука. Спектроскопия кристаллов, 1989. С. 126–137.