

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 621.3.038.825.2

ДЕМЕШ
Максим Петрович

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ ВАНАДАТОВ, ВОЛЬФРАМАТОВ И ФТОРИДОВ
С ТРЕХВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ НЕОДИМА, ТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ
КАК АКТИВНЫХ ЛАЗЕРНЫХ СРЕД**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.05 – оптика

Минск, 2020

Работа выполнена в Белорусском национальном техническом университете.

Научный руководитель – **Ясюкевич Анатолий Сергеевич**,
кандидат физико-математических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник
научно-исследовательского центра
оптических материалов и технологий филиала
Белорусского национального технического
университета «Научно-исследовательский
политехнический институт».

Официальные оппоненты: **Гапоненко Николай Васильевич**,
доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры микро-и наноэлектроники
УО «Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»;

Стельмах Георгий Фомич,
кандидат физико-математических наук, доцент,
доцент кафедры физической оптики и
прикладной информатики
Белорусского государственного университета.

Оппонирующая организация – Государственное научное учреждение
«Институт физики им. Б.И. Степанова
НАН Беларуси».

Защита состоится 13 марта 2020 г. в 14.00 на заседании совета по защите
диссертаций Д 02.01.17 при Белорусском государственном университете
по адресу: г. Минск, ул. Ленинградская 8 (корпус юридического факультета),
ауд. 407. Телефон учёного секретаря: 209-55-58.

Почтовый адрес: пр-т Независимости 4, Минск, 220030.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке
Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан « 07 » февраля 2020 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций,
кандидат физико-математических наук,
доцент

О.Г. Романов

ВВЕДЕНИЕ

Многообразие кристаллических сред и ионов-активаторов (редкоземельных элементов (РЗЭ) и переходных металлов (ПМ)) обеспечивает возможность получения лазерной генерации в широком диапазоне спектра. Тем не менее, остается актуальной задача поиска и исследования новых лазерных сред, которая заключается в целенаправленном выборе иона-активатора и матрицы, комбинация которых обладала бы требуемыми характеристиками.

Одним из перспективных классов лазерных сред являются разупорядоченные кристаллы с ионами РЗЭ, в частности с трехвалентными ионами неодима (Nd^{3+}). Такие среды обладают широкими линиями в спектрах поглощения и усиления, что представляет интерес для определенных лазерных применений. К тому же кристаллические среды характеризуются лучшими оптико-механическими свойствами по сравнению с лазерными стеклами.

В последнее время наблюдается значительный интерес к лазерам, генерирующим непосредственно в видимом спектральном диапазоне при накачке излучением InGaN лазерных диодов (ЛД), а также оптически накачиваемых полупроводниковых лазеров. Наиболее перспективными ионами видимой области спектра, кроме хорошо известного празеодима (Pr^{3+}), являются европий (Eu^{3+}) и тербий (Tb^{3+}). В настоящее время в качестве матриц для таких ионов-активаторов, как правило, используются фторидные кристаллы. Они обладают малой энергией фононов и силой кристаллического поля, а также большей шириной запрещенной зоны по сравнению с большинством оксидных кристаллов.

Тем не менее, среди оксидных кристаллов, активированных ионами РЗЭ, можно выделить матрицы, которые представляют интерес для изучения перспективности использования их в качестве лазерных сред для получения генерации в видимой области спектра. Например, кристаллы калиевых вольфраматов, активированные ионами Tb^{3+} , обладают высокими значениями поперечных сечений поглощения и стимулированного испускания (СИ), а также слабым концентрационным тушением люминесценции иона-активатора.

Большой интерес для научных и практических применений представляют лазеры видимого диапазона спектра, работающие в режиме пассивной модуляции добротности. В связи с этим, представляет большой интерес поиск материалов, которые могут быть использованы как насыщающиеся поглотители для видимой области спектра. В данном направлении целесообразно сосредоточиться на кристаллических средах с ионами ПМ, поскольку они обладают меньшей энергией насыщения и более высокой лучевой стойкостью по сравнению с 2D-материалами, широко исследующимися в настоящее время.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с заданиями, входящими в государственные программы научных исследований «Электроника и фотоника», подпрограмма «Развитие методов и технологий современной оптики и лазерной физики для использования в промышленности, медицине, сельском хозяйстве, охране окружающей среды, обороне» 2011–2015 г., задание 2.2.01 «Разработка новых кристаллических и стеклокристаллических активных сред и создание твердотельных лазерных систем на их основе, излучающих в видимом и ИК диапазонах спектра в режимах непрерывной генерации, модуляции добротности, генерации и усиления фемтосекундных импульсов для применения в прецизионной обработке материалов, системах наблюдения, локации и дальнометрии» (номер госрегистрации 20111355) и задание 2.2.10 «Исследование новых кристаллических и стеклокристаллических активных сред и создание твердотельных лазеров ИК диапазона на их основе для медицины, дальнометрии и промышленных применений» (номер госрегистрации 20111035); в рамках проектов Министерства образования Республики Беларусь ГБ №15-04 «Исследование спектроскопических и генерационных характеристик кристаллов двойных молибдатов и ванадатов с разупорядоченной структурой легированных ионами Er^{3+} , Tm^{3+} » (номер госрегистрации 20150356) Министерства образования Республики Беларусь и ГБ №16-165 «Лазеры на основе кристаллов кальциевых ванадатов и фторидов, излучающие в области 1 мкм» аспирантский грант (номер госрегистрации 20164042); а также в рамках программы финансирования краткосрочных исследовательских программ Германской службы академических обменов (DAAD) «Novel active media for visible solid state lasers», № 57314022.

Тема диссертации соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 годы, утвержденным постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19 апреля 2010 г. №585: разделам 6.4 «Новые типы лазеров в широком спектральном, временном и мощностном диапазонах, в том числе твердотельные и волоконно-оптические лазеры, лазеры на свободных электронах» и 6.5. «Физические основы и разработка лазерных, оптико-электронных технологий и приборов, в том числе приборов ночного видения» и на 2016–2020 годы, утвержденным постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12 марта 2015 г. №190: раздел 6 «Электроника и фотоника».

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы являлось определение и исследование спектроскопических характеристик кристаллов ванадатов, активированных ионами Nd^{3+} , фторидов с ионами Eu^{3+} и вольфраматов с ионами Tb^{3+} , как активных материалов твердотельных лазеров и нелинейных спектроскопических свойств кристалла шпинели с ионами Co^{2+} как пассивного модулятора лазеров видимого диапазона.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследовать спектрально-кинетические и генерационные свойства новых кристаллов двойных кальциевых ванадатов, активированных трехвалентными ионами неодима Nd^{3+} .

2. Определить лазерно-спектроскопические характеристики кристаллов иттрий-литиевого фторида с ионами трехвалентного европия Eu^{3+} и калий-иттриевого вольфрамата с ионами трехвалентного тербия Tb^{3+} и изучить возможность их применения в качестве лазерных материалов видимой области спектра.

3. Исследовать нелинейные спектроскопические свойства кристалла $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ в спектральном диапазоне 0,5–0,65 мкм и изучить возможность его применения как пассивного затвора лазеров на ионах празеодима.

Объектами исследования являются:

– кристаллы двойных кальциевых ванадатов, активированные ионами неодима $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$;

– кристалл литий-иттриевого фторида, активированный ионами европия $\text{Eu}^{3+}:\text{LiYF}_4$;

– кристалл калий-иттриевого вольфрамата, активированный ионами тербия $\text{Tb}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$;

– кристалл магний-алюминиевой шпинели, активированный ионами кобальта $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$.

Предметом исследования являлись абсорбционно-люминесцентные свойства указанных выше материалов, а также мощностные и спектральные характеристики выходного излучения лазеров на кристаллах $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Eu}^{3+}:\text{LiYF}_4$ и $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$.

Научная новизна

1. Определены спектроскопические характеристики ионов Nd^{3+} в семействе кристаллов двойных кальциевых ванадатов и исследовано влияние на них состава матрицы данных кристаллов.

2. Установлена принадлежность кристаллов кальциевых ванадатов, активированных ионами неодима, к слабоушущимся средам.

3. Впервые реализована лазерная генерация на кристалле $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ при диодной накачке в импульсно-периодическом режиме. Сделана оценка перспективности кристаллов данного семейства для применений в качестве активных сред твердотельных диодно-накачиваемых лазеров.

4. Впервые определены поперечные сечения поглощения и стимулированного испускания ионов Eu^{3+} в кристалле LiYF_4 . Впервые получена непрерывная генерация на кристалле $\text{Eu}^{3+}:\text{LiYF}_4$ на переходе иона европия ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, что соответствует длине волны 702 нм.

5. Впервые определены поперечные сечения поглощения и стимулированного испускания ионов Tb^{3+} в кристалле $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$. Определены параметры интенсивности в поглощении и вероятности переходов в испускании. Проведена оценка перспективности тербийсодержащих кристаллов калиевых вольфраматов в качестве активной среды лазеров видимого диапазона спектра.

6. Впервые определены характеристики нелинейного поглощения для кристалла $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ в спектральном диапазоне 0,5–0,65 мкм. Впервые реализован режим модулированной добротности лазера на кристалле $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$ на длинах волн 523, 607 и 640 нм при использовании $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ в качестве насыщающегося поглотителя.

Положения, выносимые на защиту

1. В кристаллах двойных кальциевых ванадатов, активированных ионами неодима, значения параметра Джадда-Офельта – Ω_2 и интенсивности сверхчувствительного перехода $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ определяются симметрией локального окружения иона неодима, которая понижается в ряду кристаллов $\text{Ca}_9\text{Y}/\text{Ln}(\text{VO}_4)_7$ от иона иттрия к иону неодима и лантана и для кристаллов вида $\text{Ca}_{10}\text{K}/\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ от иона калия к иону лития.

2. Режим релаксации возбужденного состояния $^4\text{F}_{3/2}$ иона неодима для самоактивированного кристалла $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ близок к сверхмиграции, когда скорость миграции энергии по донорной системе превосходит скорость распада возбужденного состояния при непосредственном донор-акцепторном взаимодействии, что обусловлено нарушением согласования энергий переходов $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ иона неодима в данном кристалле.

3. Высокие значения поперечных сечений поглощения перехода $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ и стимулированного испускания перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ иона Eu^{3+} в кристалле LiYF_4 позволяют реализовать непрерывную генерацию на длине волны 702 нм.

4. Кристалл $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ при использовании в качестве пассивного затвора обеспечивает режим модулированной добротности в лазере на кристалле $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$ в области спектра 0,5–0,64 мкм благодаря превышению поперечных сечений поглощения из основного состояния $^4\text{A}_2$ иона кобальта над поперечными сечениями стимулированного испускания иона празеодима в данной области.

Личный вклад соискателя ученой степени

Лично соискателем были зарегистрированы спектры люминесценции и поглощения кристаллов с ионами РЗЭ, было исследовано насыщение поглощения в магний-алюминиевой шпинели с ионами кобальта, было изучено затухание люминесценции редкоземельных ионов-активаторов. На основе экспериментальных данных были рассчитаны поперечные сечения поглощения и стимулированного испускания, определены параметры, определяющие интенсивности линий в спектрах поглощения и люминесценции. Выполнены эксперименты по получению лазерной генерации в непрерывном режиме и режиме модуляции добротности, дана интерпретация полученных результатов, сформулированы основные выводы и положения, выносимые на защиту. Руководителю работы ведущему научному сотруднику НИЦ ОМТ Ясюкевичу А.С. а также научному консультанту НИЦ ОМТ Кулешову Н.В. принадлежит общее руководство работой, участие в постановке задач, обсуждение полученных результатов исследования. Соавтор совместных публикаций Кисель В.Э. принимал участие в постановке лазерных экспериментов и

обсуждении результатов. Соавтор Корниенко А.А. оказывал консультации при расчете интенсивностей f-f переходов. Соавтор Крэнкель К. оказал содействие при проведении лазерных экспериментов в видимой области спектра. Соавторы Шеховцов А.Н., Космына М.Б., Павлюк А.А. выращивали исследуемые в диссертации образцы кристаллов. Остальные соавторы занимались изучением вопросов, не вошедших в диссертацию.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Конференция стран СНГ по росту кристаллов (г. Харьков, Украина, 2012); Международная конференция по оксидным материалам и электронной инженерии (г. Львов, Украина, 2012); Международная конференция по росту кристаллов и эпитаксии (г. Варшава, Польша, 2013); XVI международный Феофиловский симпозиум (г. Санкт-Петербург, РФ, 2015); Международная конференция «Физика конденсированного состояния» (г. Гродно, 2015); Международная научно-техническая конференция «Приборостроение» (г. Минск, 2014, 2016); Международная конференция «Современные лазеры и источники фотонов» (г. Иокогама, Япония, 2017); Европейская конференция по лазерам и электрооптике CLEO/Eurore (г. Мюнхен, Германия, 2017); Международная конференция «Оптика лазеров» (г. Санкт-Петербург, РФ, 2018); Европейская конференция по твердотельным и волоконным источникам когерентного излучения (Europhoton) (г. Барселона, Испания, 2018).

Результаты диссертации нашли применение в технологии выращивания кристаллов в Институте монокристаллов НАН Украины и НП ООО «Соликс»; внедрены в учебный процесс на кафедре лазерной техники и технологии приборостроительного факультета БНТУ и на кафедре информационных систем и автоматизации производства факультета информационных технологий и робототехники ВГТУ (имеются 4 акта о внедрении).

Опубликованность результатов диссертации

Основные результаты диссертации опубликованы в 18 научных работах, из которых: 7 статей в научных изданиях в соответствии с п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь (общим объемом 3,5 авторского листа), 5 статей в сборниках материалов научных конференций, 6 тезисов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и одного приложения. Полный объем диссертации составляет 134 страницы, в том числе 62 рисунка занимают 25 страниц, 37 таблиц – 10 страниц, приложение – 5 страниц. Библиографический список содержит 180 наименований, включая собственные публикации соискателя ученой степени.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Глава 1 посвящена литературному обзору спектроскопических и генерационных характеристик ионов РЗЭ (Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Pr^{3+}) в различных кристаллических матрицах. В разделе 1.1 рассмотрены особенности лазерных материалов на основе разупорядоченных кристаллических сред, активированных ионами неодима. В разделах 1.2 и 1.3 проанализировано современное состояние дел с разработкой кристаллических материалов, активированных ионами Pr^{3+} , Eu^{3+} и Tb^{3+} для получения генерации непосредственно в видимой области спектра. Рассмотрены также материалы (раздел 1.4), которые используются как пассивные затворы для реализации режима модулированной добротности в лазерах видимого спектрального диапазона на основе кристаллов фторидов с ионами Pr^{3+} . По результатам анализа данных, приведенных в литературе, определены основные направления диссертационного исследования.

В **главе 2** проведено описание объектов исследования: кристаллов двойных кальциевых ванадатов $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{VO}_4)_7$ (где Ln – ион РЗЭ или Y) и $\text{Ca}_{10}\text{A}(\text{VO}_4)_7$ (A – ион щелочного металла), активированных ионами Nd^{3+} , кристаллов $\text{Eu}^{3+}:\text{LiYF}_4$ и $\text{Tb}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, а также кристалла $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$. Описаны применяемые методики, установки и аппаратура, которые обеспечивают выполнение основных задач диссертационной работы.

Глава 3 диссертационной работы посвящена исследованию спектроскопических и генерационных характеристик кристаллов кальциевых ванадатов $\text{Nd}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Nd}:\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Nd}:\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ и $\text{Nd}:\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$. В разделе 3.1 кратко обсуждаются структурные особенности данного семейства кристаллов. Разделы 3.2-3.4 посвящены изучению спектроскопических свойств этих кристаллов. На рисунках 1 и 2, соответственно, приведены спектры поперечных сечений поглощения $\sigma_{\text{полн}}$ и стимулированного испускания $\sigma_{\text{СИ}}$ исследуемых кристаллов.

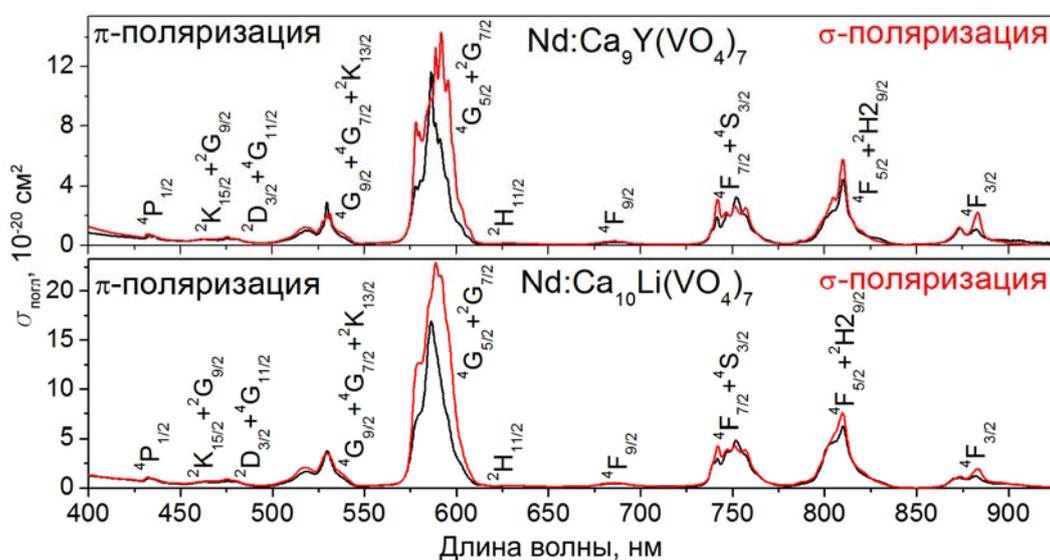


Рисунок 1. – Спектры поперечного сечения поглощения кристаллов кальциевых ванадатов с ионами Nd^{3+}

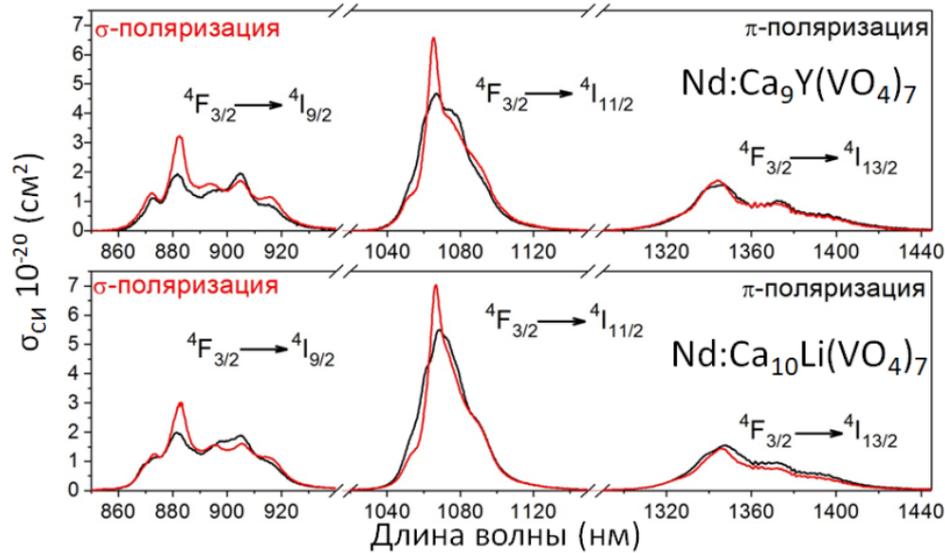


Рисунок 2. – Спектры поперечного сечения стимулированного испускания кристаллов кальциевых ванадатов с ионами Nd^{3+}

Спектры сечений представлены уширенными линиями со слабо выраженной структурой и обнаруживают незначительную анизотропию абсорбционных и люминесцентных свойств.

Для всего ряда исследуемых кристаллов был выполнен расчет интенсивностей f-f переходов в соответствии с теорией Джадда-Офельта (Д-О). Параметры интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$), определенные в соответствии с данной теорией представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Параметры Д-О для кристаллов кальциевых ванадатов с неодимом

Кристалл	$\Omega_2, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\Omega_4, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\Omega_6, 10^{-20} \text{ см}^2$
$\text{Nd:Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$	21,26	8,75	7,03
$\text{Nd:Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$	20,18	8,95	7,65
$\text{Nd:Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$	19,1	7,34	6,45
$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$	18,68	8,1	6,38
$\text{Nd:Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	17,24	7,04	6,36

В результате были определены излучательные времена жизни $\tau_{\text{изл}}$ метастабильного состояния $^4\text{F}_{3/2}$ иона Nd^{3+} (таблица 2). Также были найдены коэффициенты ветвления люминесценции $\beta_{\text{люм}}$ при переходах с этого уровня.

Таблица 2. – Некоторые излучательные свойства уровня $^4\text{F}_{3/2}$ иона неодима в кристаллах кальциевых ванадатов

Кристалл	$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$
$\tau_{\text{изл}}$, мкс	145	143	137	133	123
$\tau_{\text{люм}}$, мкс	143	140	22	132	80
$\eta_{\text{люм}}$, %	99	98	16	99	65

Для кристаллов с относительно малым содержанием ионов неодима (< 1 вес.%) кривые затухания носили одноэкспоненциальный характер (рисунок 3 (а)) и характеризовались квантовым выходом люминесценции $\eta_{\text{люм}}$ близким к единице. Для кристаллов с более высокой концентрацией (> 1 вес.%) – кинетики затухания на начальном этапе отличаются от экспоненциальной кривой (рисунок 3 (б)). В этом случае время жизни уровня $\tau_{\text{люм}}$ определялось по формуле $\tau_{\text{люм}} = \int tI(\lambda)d\lambda / \int I(\lambda)d\lambda$ (таблица 2).

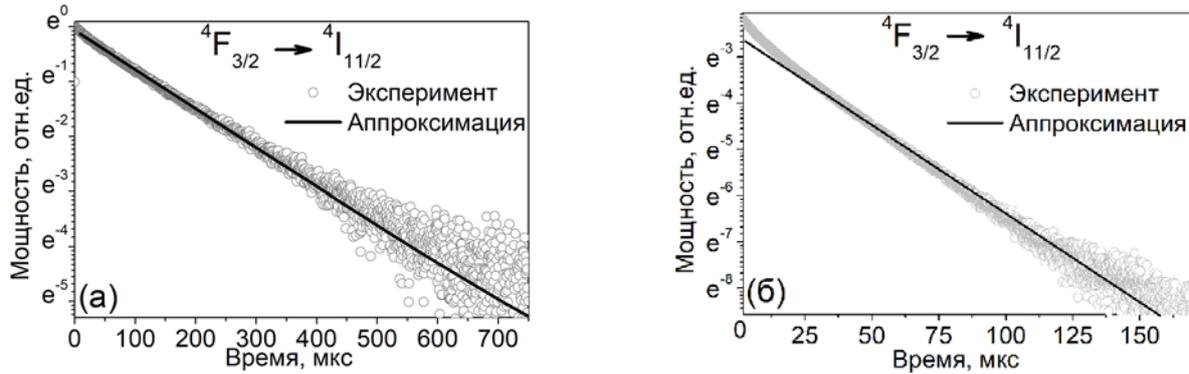


Рисунок 3. – Кривая затухания люминесценции с уровня ${}^4F_{3/2}$ в кристалле $\text{Nd:Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ (а) и $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ (б)

Основные характеристики спектральных линий для π и σ поляризаций, соответствующих переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$, который преимущественно используется при накачке неодимовых сред ЛД в спектральной области 0,8 мкм, представлены в таблице 3. Также в таблице 3 приведены характеристики спектральных линий генерационного перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ в области 1 мкм.

Таблица 3. – Спектроскопические характеристики переходов ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ кристаллов кальциевых ванадатов

Кристалл	$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$
$\sigma_{\text{погл}}$, 10^{-20} см^2	4,4 (π)	4,6 (π)	4,7 (π)	6,0 (π)	5,8 (π)
	5,8 (σ)	6,0 (σ)	5,7 (σ)	7,3 (σ)	6,8 (σ)
$\Delta\lambda_{\text{погл}}$, нм	10,0 (π)	10,6 (π)	10,0 (π)	14,7 (π)	13,4 (π)
	10,2 (σ)	10,6 (σ)	10,0 (σ)	12,7 (σ)	12,1 (σ)
$\sigma_{\text{СИ}}$, 10^{-20} см^2	4,5 (π)	4,7 (π)	4,4 (π)	5,5 (π)	5,5 (π)
	6,5 (σ)	5,6 (σ)	6,5 (σ)	7,0 (σ)	6,9 (σ)
$\Delta\lambda_{\text{СИ}}$, нм	29 (π)	29 (π)	30 (π)	30 (π)	30 (π)
	18 (σ)	18 (σ)	18 (σ)	21 (σ)	20 (σ)

Раздел 3.5 посвящен изучению особенностей релаксации возбуждения верхнего лазерного уровня ${}^4F_{3/2}$ в кристаллах кальциевых ванадатов. Основным механизмом опустошения этого уровня является процесс кросс-релаксации ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} : {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, который может быть дополнен миграцией энергии возбуждения по системе ионов неодима ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} : {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ с последующей дезактивацией энергии возбуждения. На основе теории Ферстера-Декстера были определены микропараметры переноса, которые описывают данные процессы.

Было установлено, что кристалл $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ относится к группе слаботушащихся неодимовых сред. Режим релаксации возбужденного состояния $^4\text{F}_{3/2}$ иона неодима для данного кристалла близок к сверхмиграции, когда скорость миграции энергии по донорной системе превосходит скорость распада возбужденного состояния при непосредственном донор-акцепторном взаимодействии. Это обусловлено нарушением резонансного согласования энергий переходов $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в ионах Nd^{3+} . Спектроскопическое проявление данного рассогласования энергий было сформулировано Ф. Озелем в виде критерия: энергия ΔE_1 Штарковского расщепления основного уровня иона неодима $^4\text{I}_{9/2}$ не должна превышать 470 см^{-1} . Значение ΔE_1 определяется экспериментально из ширины линии в спектре поглощения, соответствующей переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$, ввиду того, что уровень $^2\text{P}_{1/2}$ является нерасщепленным. Данные результаты позволяют прогнозировать получение высококонцентрированных неодимсодержащих кристаллов кальциевых ванадатов со слабым тушением люминесценции при переходах с уровня $^4\text{F}_{3/2}$.

В разделе 3.6 исследовалась природа параметра интенсивности Д-О Ω_2 и связанной с ним интенсивности «сверхчувствительного» в поглощении перехода $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ для иона неодима в ряду исследуемых кристаллов кальциевых ванадатов. Как известно, значение этого параметра зависит как от симметрии локального окружения иона неодима, так и от ковалентности связей этого иона с лигандами.

Степень симметричности окружения иона неодима в кристалле количественно характеризовалась шириной линий изолированных переходов в спектрах поглощения ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$, и $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$) и люминесценции ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$). Эффективная ширина линии $\Delta\lambda_\sigma$ определялась как стандартная дисперсия относительно средневзвешенного значения длины волны $\bar{\lambda}$, определяющего спектральное положение полосы. В качестве примера на рисунке 4 представлены диаграммы в координатах Ω_2 и $\Delta\lambda_\sigma$ для переходов $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ и $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ в поглощении и люминесценции, соответственно.

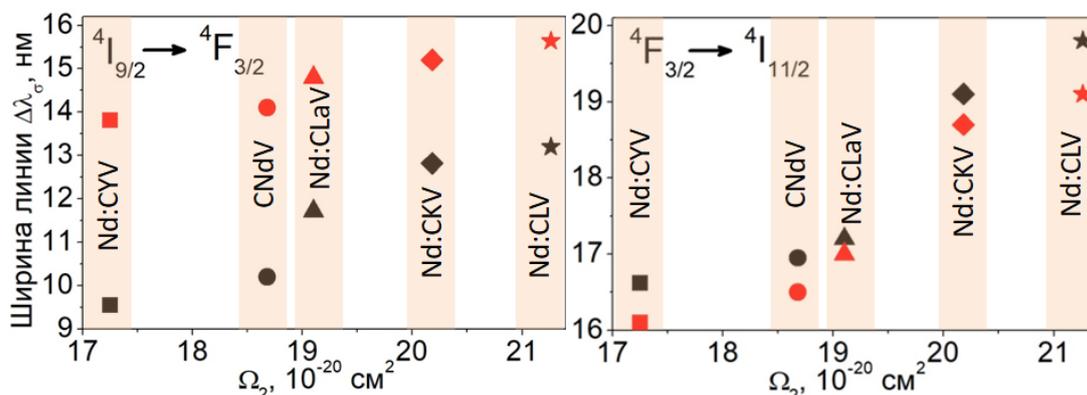


Рисунок 4. – Ширина линии $\Delta\lambda_\sigma$ переходов в поглощении (а) и люминесценции (б) и параметр Ω_2 . Квадраты – π -поляризация, круги – σ -поляризация

Значения ширин линий для рассмотренных переходов изменяются на 15–30% во всем диапазоне изменения параметра Ω_2 . Тенденция возрастания параметра Ω_2 при увеличении ширины линии в поглощении и люминесценции является следствием увеличения разупорядоченности в исследуемых кристаллах. В ряду кальциевых ванадатов $\text{Ca}_9\text{Y/Ln}(\text{VO}_4)_7$ наблюдается тенденция к увеличению параметра Ω_2 (и ширины линий) от иона иттрия к иону лантана, а в кристаллах $\text{Ca}_{10}\text{Li/K}(\text{VO}_4)_7$ – от иона калия к иону лития.

Влияние ковалентности связи ион РЗЭ – лиганд может быть оценено по степени проявления нефелоксетического эффекта, который для изолированного перехода количественно характеризуется отношением частоты линии поглощения в кристалле к частоте линии в спектре свободного иона, которое обозначается в литературе как параметр **В**. В качестве такого стандарта обычно используют положения линий поглощения водного раствора солей иона неодима, как наиболее близкие к положениям линий в спектре поглощения свободного иона. Значение параметра **В** для исследуемых кристаллов изменяется в пределах 0,4% во всем диапазоне изменения параметра Ω_2 . При сравнении степени и характера изменения ширины полос в спектрах поглощения и люминесценции, а также величины частотного сдвига линий можно сделать вывод о том, что значение параметра Ω_2 определяется симметрией локального окружения иона неодима, а ковалентность связей ион неодима – лиганды не оказывает существенного влияния на значение этого параметра.

Можно показать, что сила линии перехода ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$ в основном определяется значением параметра Ω_2 . Таким образом, в ряду кальциевых ванадатов, активированных ионами неодима, возрастание интенсивности линии данного перехода связано в первую очередь с понижением симметрии (возрастанием разупорядоченности) окружения иона неодима.

В этом разделе также обсуждается параметр спектроскопического качества $\chi = \Omega_4 / \Omega_6$ для лазерных материалов с ионами Nd^{3+} , который определяет распределение мощности люминесценции на переходах с уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$. Увеличение значения χ от кристалла $\text{Nd}:\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ к кристаллу $\text{Nd}:\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ указывает на увеличение вероятности перехода ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ и уменьшение вероятностей переходов ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ и ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$.

В разделе 3.7 приведено описание экспериментов по исследованию генерационных характеристик кристалла $\text{Nd}:\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$, которые проводились в двухзеркальной конфигурации резонатора. Впервые получена генерация на данном кристалле на длине волны около 1 мкм при диодной накачке. Максимальная пиковая мощность выходного излучения $P_{\text{пик}}$ в импульсно-периодическом режиме достигала 0,88 Вт с дифференциальным КПД 41% при пропускании выходного зеркала $T_{\text{вых}}$ 1,5%.

Глава 4 диссертационной работы посвящена кристаллам фторидов и вольфраматов, активированных ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} , соответственно. В частности,

в подразделе 4.1.1 приводятся результаты исследования спектроскопических характеристик кристалла литий-иттриевого фторида LiYF_4 , легированного ионами Eu^{3+} . Спектр поперечного сечения поглощения приведен на рисунке 5.

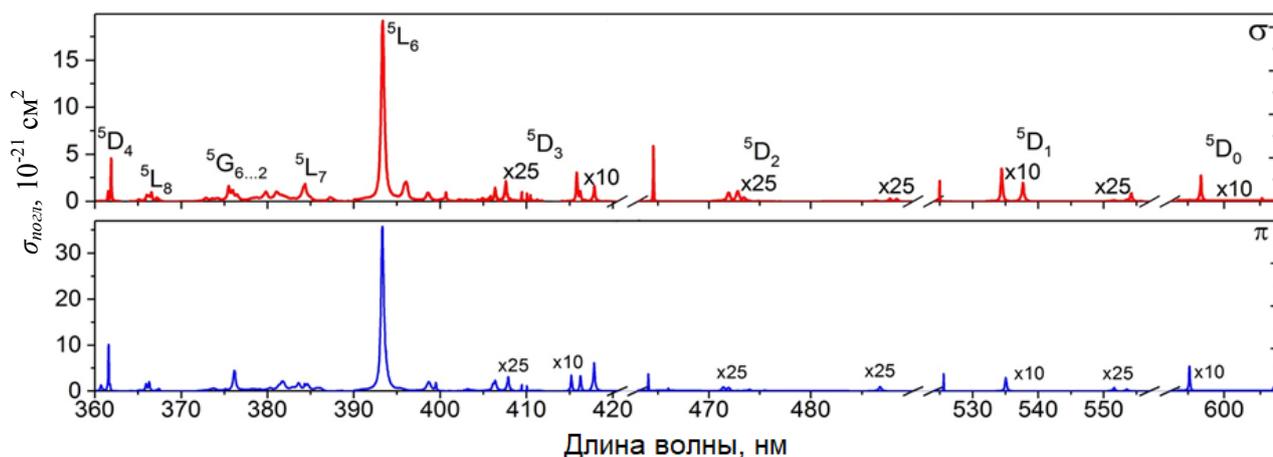


Рисунок 5. – Спектры поперечного сечения поглощения кристалла $\text{Eu}^{3+}:\text{LiYF}_4$

Большинство линий имеют малую интенсивность ввиду запрещенного по спину характера переходов. Тем не менее, можно выделить три линии в области 393, 464 и 525 нм, которые спектрально перекрываются с излучением накачки InGaN ЛД. Наиболее интенсивный переход ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ обладает значениями поперечного сечения поглощения в пике линии на длине волны 393,3 нм равными $3,6 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ и $1,9 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ для π - и σ -поляризации, соответственно.

На основе спектров поглощения рассчитаны излучательные свойства (вероятности переходов, коэффициенты ветвления люминесценции и излучательное время жизни) метастабильного уровня ${}^5\text{D}_0$, используя теорию интенсивностей f-f переходов с учетом аномально сильного конфигурационного взаимодействия (ASCI). Из данной теории также была определена энергия возбужденной конфигурации $4f^5-5d^1$ $\Delta_d = 6,7 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными: $\Delta = 69938 \pm 380 \text{ см}^{-1}$.

Исследована кинетика люминесценции при переходе ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ иона европия. Определены время жизни уровня ${}^5\text{D}_0 = 7,2 \text{ мс}$ и квантовый выход люминесценции $\approx 80\%$. Найдены параметры микропереноса, описывающие миграцию энергии по системе ионов европия.

Спектры люминесценции, скорректированные на спектральную чувствительность системы регистрации, позволили определить коэффициенты ветвления люминесценции с уровня ${}^5\text{D}_0$, а также спектры поперечного сечения СИ (рисунок 6). Наиболее интенсивный переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ характеризуется максимальным значением поперечного сечения СИ $4,1 \times 10^{-21} \text{ см}^2$ на длине волны 614 нм для σ -поляризации. Также высокими поперечными сечениями СИ характеризуются и переходы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ с максимальным значением $3,3 \times 10^{-21} \text{ см}^2$ на длине волны 593 нм (π -поляризация) и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ с максимальным значением $3,4 \times 10^{-21} \text{ см}^2$ на длине волны 702 нм (π -поляризация).

В подразделе 4.1.2 описываются эксперименты по получению генерации в видимой области спектра на исследуемом кристалле. Активный элемент, вырезанный перпендикулярно кристаллографической оси **a**, был закреплен на пассивном медном теплоотводе, помещался в полусферический резонатор. В качестве источника накачки использовалась вторая гармоника лазера на сапфире с титаном с длиной волны излучения 394 нм.

Впервые была продемонстрирована непрерывная лазерная генерация на кристалле $\text{Eu}^{3+}(7,6 \text{ ат}\%):\text{LiYF}_4$ в видимом спектральном диапазоне на длине волны 702 нм (переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$). Выходная мощность составила 15 мВт с дифференциальным КПД 4,6%. Пропускание выходного зеркала составляло 1% на длине волны генерации.

В разделе 4.2 приводятся результаты исследований спектроскопических свойств кристалла $\text{Tb}^{3+}(50 \text{ ат}\%):\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ с целью оценки перспективности данного кристалла для получения генерации в видимой области спектра. В тербиевых средах генерация реализуется при переходах с уровня ${}^5\text{D}_4$. Из спектров поглощения, изображенных на рисунке 7 (а), видно, что для накачки тербиевых сред представляет интерес переход ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$.

Пиковое значение сечения поглощения составляет $1,7 \times 10^{-21} \text{ см}^2$ на длине волны 487 нм для состояния поляризации $E \parallel N_m$, что на порядок превышает аналогичную величину для кристаллов фторидов, а это, в свою очередь, позволяет уменьшить толщину кристалла для обеспечения эффективного поглощения излучения накачки.

Для определения излучательных свойств иона тербия в кристалле KYW была применена теория интенсивностей f-f переходов с сильным конфигурационным взаимодействием (SCI). В результате были определены радиационное время жизни уровня ${}^5\text{D}_4 = 466 \text{ мкс}$, коэффициенты ветвления люминесценции с данного уровня, а также энергия возбужденной конфигурации, равная 39125 см^{-1} . Основная часть энергии, испускаемой с уровня ${}^5\text{D}_4$ (более 60%) приходится на зеленую область спектра ($\lambda \sim 545 \text{ нм}$).

Кинетика затухания люминесценции, зарегистрированная на длине волны 545 нм, хорошо аппроксимируется экспоненциальной функцией с постоянной времени затухания $\tau_{\text{люм}} = 350 \text{ мкс}$. Квантовый выход люминесценции η с уровня ${}^5\text{D}_4$ составил около 74%.

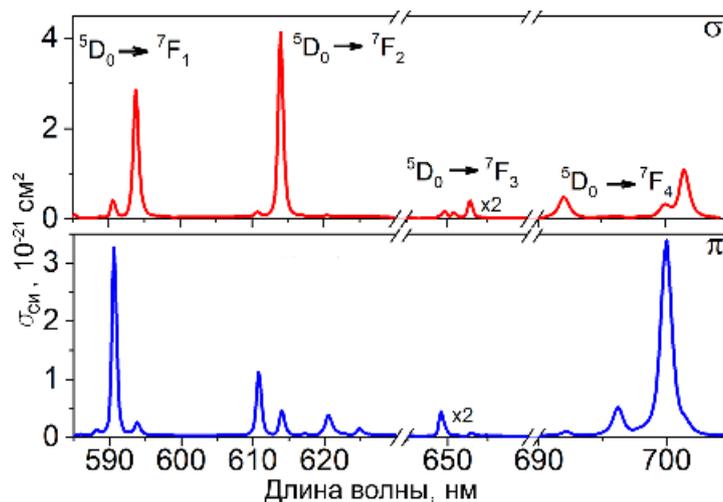


Рисунок 6. – Спектры поперечного сечения СИ кристалла $\text{Eu}^{3+}:\text{LiYF}_4$

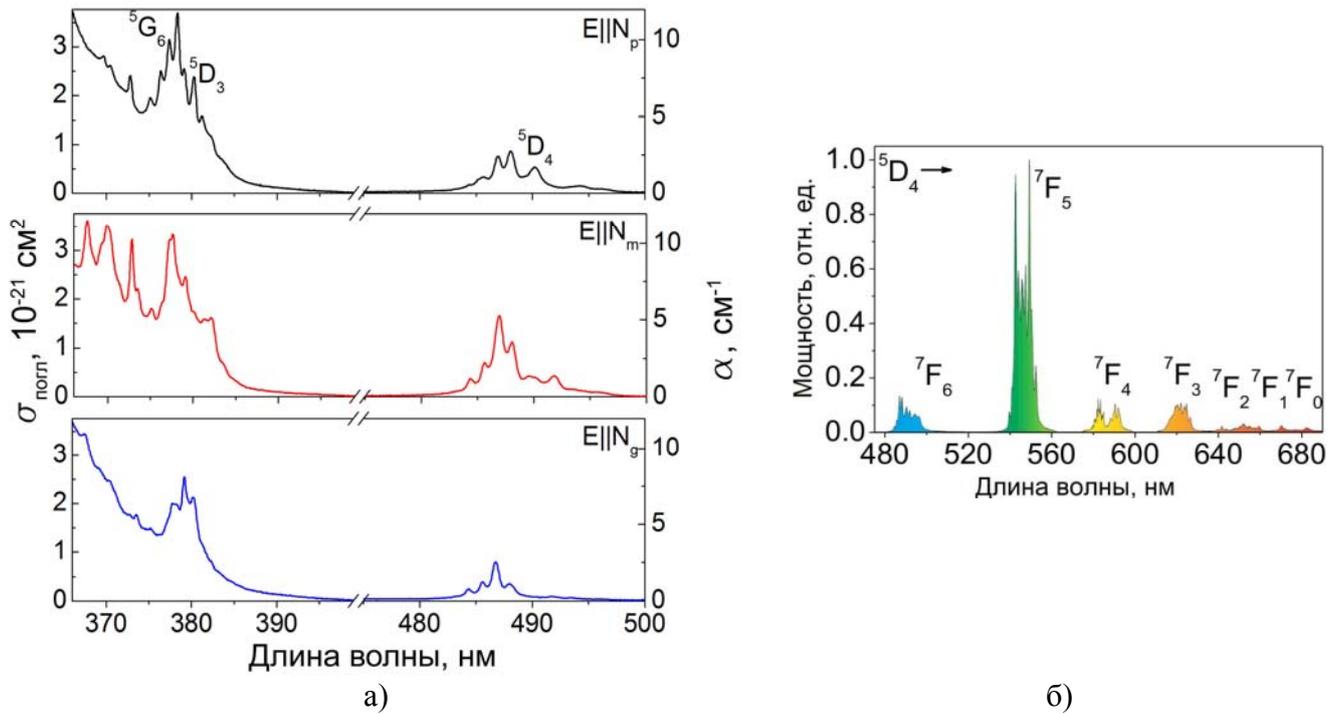
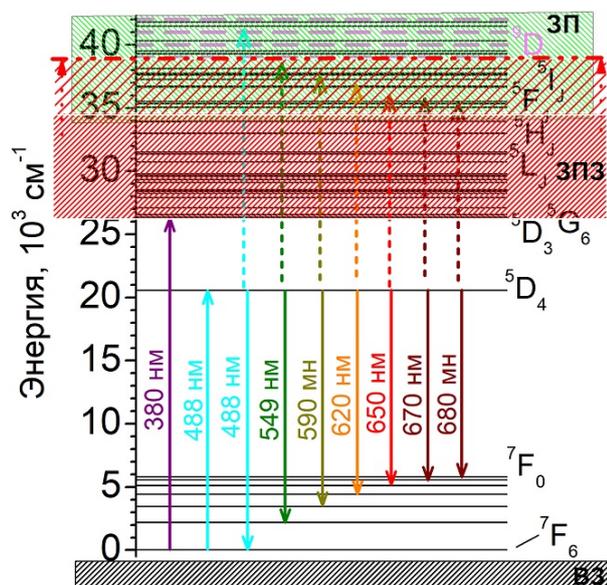


Рисунок 7. – Спектры поперечного сечения поглощения кристалла Tb:KYW в видимой области спектра (а) и его спектр люминесценции (б)

Наиболее интенсивный переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ в зеленой области спектра (рисунок 7 (б)) характеризуется пиковыми значениями сечения СИ $9,0 \times 10^{-21} \text{ см}^2$ на длине волны 549,3 нм для состояния поляризации $E \parallel N_m$ и $8,3 \times 10^{-21} \text{ см}^2$ на длине волны 542,7 нм для состояния поляризации $E \parallel N_p$. Данные значения на порядок превышают аналогичные для кристаллов фторидов, что делает данный кристалл привлекательным для получения генерации в видимой области спектра.

Для оценки перспективности кристалла Tb:KYW для лазерных применений, был изготовлен активный элемент, который помещался в полусферический резонатор. В качестве источника накачки применялся оптически накачиваемый полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 486,2 нм. Эффективность поглощения излучения накачки составила 80%. Однако получить генерацию даже при 4-кратном превышении пороговой мощности накачки не удалось. Анализ результатов эксперимента показал, что получение генерации в видимом спектральном диапазоне на кристаллах двойных калиевых вольфраматов с ионами тербия ограничено процессами поглощения из возбужденного состояния 5D_4 в зону переноса заряда кристалла Tb:KY(WO₄)₂ (рисунок 8). Скорее всего, это обусловлено переносом заряда с ионов тербия на ионы вольфрама: $\text{Tb}^{3+}(4f^8)\text{W}^{6+}(5d^0) \rightarrow \text{Tb}^{4+}(4f^7)\text{W}^{5+}(5d^1)$ и хорошо согласуется с тем, что ионы Tb^{3+} легко окисляются до состояния 4+. Следует отметить, что верхнюю границу положения зоны переноса заряда определить не представляется возможным ввиду того, что она расположена внутри зоны проводимости матрицы KY(WO₄)₂.



Фиолетовые горизонтальные штриховые линии – уровни энергии возбужденной конфигурации $4f^7 5d^1$, штриховые вертикальные линии – ПВС, ВЗ – валентная зона, ЗП – зона проводимости, ЗПЗ – зона переноса заряда

Рисунок 8. – Энергетическая диаграмма иона Tb в кристалле KYW

Глава 5 посвящена исследованию кристалла $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ в качестве насыщающегося поглотителя для лазеров видимого спектрального диапазона. Раздел 5.1 посвящен нелинейным оптическим свойствам данного кристалла в видимом диапазоне. На рисунке 9 представлен спектр линейного поглощения кристалла $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ в видимой области спектра и схема энергетических уровней иона кобальта.

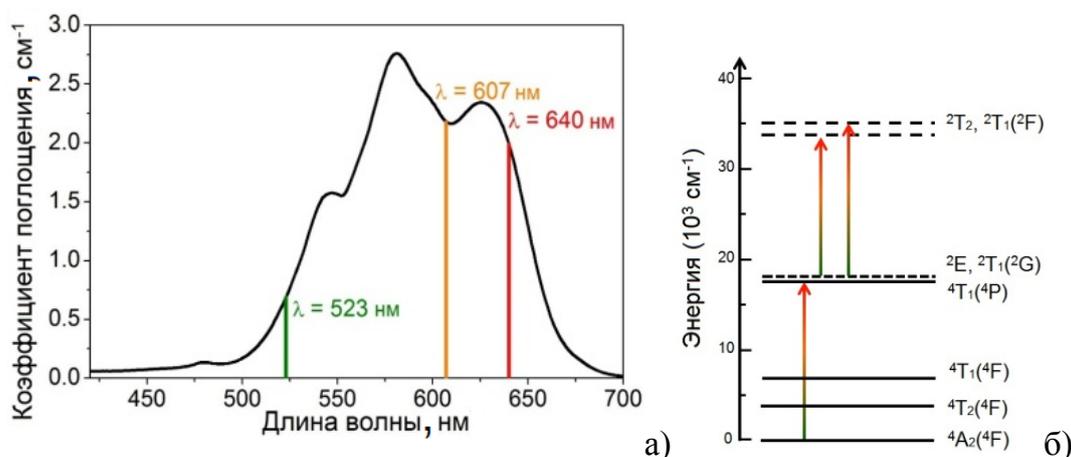


Рисунок 9. – Спектр линейного поглощения кристалла $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ в видимой области (а) и схема уровней энергии иона Co^{2+} (б)

Поглощение из возбужденного состояния, обусловленное переходами с уровней 2E , ${}^2T_1({}^2G)$ будет снижать контрастность затвора, снижая тем самым его модуляционные свойства. Для определения сечений поглощения из основного $\sigma_{\text{ПВС}}$ и возбужденных $\sigma_{\text{ПВС}}$ состояний для длин волн, соответствующих основным длинам волн генерации празеодимового лазера (523, 607 и 640 нм) была применена трехуровневая модель медленного поглотителя. В качестве исходных данных использовались данные по насыщению поглощения, определённые

однолучевым методом. Полученные характеристики кристалла $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ как насыщающегося поглотителя представлены в таблице 4.

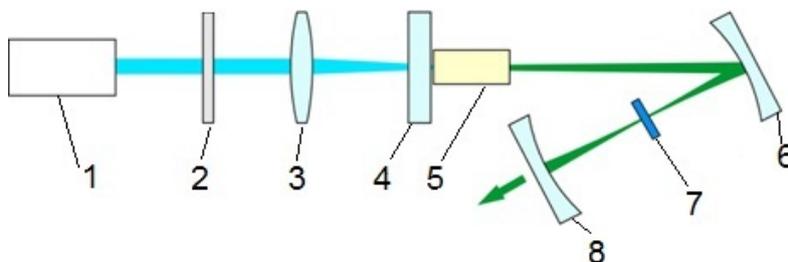
Таблица 4. – Спектроскопические характеристики кристалла $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$

λ , нм	523	607	640
$\sigma_{\text{ПСО}} 10^{-19}$, см ²	2,7	8,8	7,8
$\sigma_{\text{ПВС}} 10^{-19}$, см ²	1,7	2,6	3,2
$F_{\text{нас}}$, Дж/см ²	1,4	0,37	0,4
T_0 , %	99,4	97,4	97,9

Примечания: ¹ T_0 соответствует начальному пропусканию пассивного затвора, используемого в лазерных экспериментах.

²Погрешность определения значений поперечных сечений составляет $\pm 30\%$.

Раздел 5.2 посвящен экспериментам по исследованию генерационных характеристик лазера на кристалле $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$ с использованием кристалла $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ в качестве пассивного затвора. Схема лабораторной установки представлена на рисунке 10.



1 – источник накачки; 2 – пластина $\lambda/2$; 3 – фокусирующая система;

4, 6 и 8 – зеркала резонатора; 5 – активный элемент $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$;

7 – кристалл $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$.

Рисунок 10. – Схема экспериментальной установки для исследования режима пассивной модуляции добротности $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$ лазера

Режим пассивной модуляции добротности был реализован на длинах волн $\lambda_{\text{ген}}$ 523, 607 и 640 нм. Выходные характеристики лазеров сведены в таблицу 5.

Таблица 5. – Генерационные характеристики $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$ лазера в режиме пассивной модуляции добротности

$\lambda_{\text{ген}}$, нм	$T_{\text{вых}}$, %	$P_{\text{ср}}$, Вт	$\eta_{\text{дифф}}$, %	$t_{\text{имп}}$, нс	f , кГц	$E_{\text{имп}}$, мкДж	$P_{\text{пик}}$, Вт
523	1,5	0,43	17	205	125	3,5	16,6
607	6	0,64	26	130	100	5,9	45
	14	0,94	40	87	110	8,6	99
640	2	1,16	37	120	210	4,8	40,3
	6	1,4	47	103	172	8,1	79

Наибольшая средняя выходная мощность $P_{\text{ср}}$ 1,4 Вт с дифференциальным КПД $\eta_{\text{дифф}}$ 47% была достигнута на длине волны 640 нм. Минимальная длительность импульса $t_{\text{имп}}$ 87 нс была достигнута на длине волны 607 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Определены спектроскопические характеристики кристаллов двойных кальциевых ванадатов: $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ – легированных трехвалентными ионами неодима. Зарегистрированы спектры поглощения в поляризованном свете. Определены спектры поперечных сечений поглощения и стимулированного испускания. В рамках стандартной теории Джадда-Офельта были рассчитаны силы линий абсорбционных и излучательных переходов, что позволило определить значения излучательного времени жизни метастабильного состояния $^4\text{F}_{3/2}$ иона неодима, а также коэффициенты ветвления люминесценции с данного уровня [1–3, 8, 9, 12–14].

Для определения квантового выхода люминесценции с уровня $^4\text{F}_{3/2}$, а также процессов его дезактивации были зарегистрированы кинетики затухания люминесценции для всех исследуемых кристаллов. Установлено, что релаксация возбужденного состояния $^4\text{F}_{3/2}$ в кристалле $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ происходит в режиме близком к сверхмиграционному [4, 9, 10].

2. Установлена принадлежность кристаллов двойных кальциевых ванадатов к слаботушающимся неодимсодержащим средам. Это обусловлено нарушением резонансного согласования энергий переходов с испусканием $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и поглощением $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ иона неодима в данных кристаллах [4, 9, 10].

3. Установлена природа параметра интенсивности Джадда-Офельта Ω_2 и связанной с ним интенсивности «сверхчувствительного» в поглощении перехода $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ для иона неодима в ряду исследуемых кристаллов кальциевых ванадатов. Определена зависимость параметра Ω_2 от состава кристалла: его изменение в ряду от иона иттрия иону к иону неодима и иону лантана для кристаллов типа $\text{Ca}_9\text{Y}/\text{Ln}(\text{VO}_4)_7$ и от иона калия к иону лития в ряду кристаллов $\text{Ca}_{10}\text{K}/\text{Li}(\text{VO}_4)_7$. Показано, что значение Ω_2 и интенсивность линии перехода $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ в основном определяются симметрией локального окружения иона неодима, а ковалентность связей ион неодима – лиганды не оказывает влияния на значения этих величин [1, 4, 15].

5. Впервые определены лазерно-спектроскопические свойства кристалла $\text{Eu}^{3+}:\text{LiYF}_4$. Определены спектры поперечных сечений поглощения и стимулированного испускания. Впервые получена генерация на переходе $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, на длине волны 702 нм в лазере на кристалле $\text{Eu}^{3+}(7,6 \text{ ат. \%})\text{LiYF}_4$. Максимальная выходная мощность составила 15 мВт при дифференциальном КПД около 5% [6, 17].

6. Впервые исследованы абсорбционно-люминесцентные характеристики кристалла $\text{Tb}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$. Определены спектры поперечного сечения поглощения и стимулированного испускания. Установлены причины, ограничивающие получение генерации на данном кристалле в видимом спектральном диапазоне [7, 18].

7. Впервые определены характеристики кристалла $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ как насыщающегося поглотителя для модуляции добротности в лазерах в видимой области спектра, и впервые был реализован режим модулированной добротности лазера на кристалле $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$ на длинах волн 523 нм, 607 нм и 640 нм [5, 11, 16].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Практическое значение полученных результатов заключается в том, что на основе кристаллов двойных кальциевых ванадатов предложены новые активные среды для лазеров, излучающих в спектральной области 1 мкм, которые могут представлять интерес для разработки лазеров пикосекундной длительности. Реализация лазера на кристалле $\text{Eu}^{3+}(7,6 \text{ ат}\%):\text{LiYF}_4$ на длине волны 702 нм позволила расширить ряд кристаллов для непосредственной генерации излучения в видимой области спектра. В результате проведенных исследований был продемонстрирован потенциал кристалла $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ как пассивного модулятора для лазеров видимого спектрального диапазона.

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс на кафедре лазерной техники и технологии приборостроительного факультета БНТУ, а также на кафедре информационных систем и автоматизации производства ВГТУ. Полученные результаты были использованы при разработке и оптимизации технологии выращивания кристаллов в Институте монокристаллов Национальной Академии наук Украины и на НП ООО «Соликс» (Минск, Беларусь).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в научных изданиях в соответствии с п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь

1. Growth, spectroscopic and thermal properties of Nd-doped disordered $\text{Ca}_9(\text{La/Y})(\text{VO}_4)_7$ and $\text{Ca}_{10}(\text{Li/K})(\text{VO}_4)_7$ crystals / P.A. Loiko, A.S. Yasukevich, A.E. Gulevich, M.P. Demesh, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, A.A. Kornienko, E.B. Dunina, N.V. Kuleshov, K.V. Yumashev // J. Lumin. – 2013. – Vol. 137. – P. 252–258.

2. Применение методов Фюхтбауэра-Ладенбурга и соответствия для определения спектров сечений стимулированного испускания неодимовых лазерных сред / М.П. Демеш, Н.В. Гусакова, А.С. Ясюкевич, Н.В. Кулешов, С.В. Григорьев, Ю.А. Крот, М.Б. Космына, А.Н. Шеховцов // Приборы и методы измерений. – 2015. – Т. 6, № 2. – С. 211–219.

3. $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}^{3+}$, a promising laser material: growth, structure and spectral characteristics of a Czochralski-grown single crystal / M.B. Kosmyna,

B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, W. Paszkowicz, A. Behrooz, P. Romanowski, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, M.P. Demesh, W. Wierzchowski, K. Wieteska, C. Paulmann // *J. of Crystal Growth*. – 2016. – Vol. 445. – P. 101–107.

4. Growth and spectroscopic properties of $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ single crystal / M.P. Demesh, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, M.B. Kosmyna, P.V. Mateychenko, B.P. Nazarenko, A.N. Shekhovtsov, A.A. Kornienko, E.B. Dunina, V.A. Orlovich, I.A. Khodasevich, W. Paszkowicz, A. Behrooz // *Opt. Mat.* – 2016. – Vol. 60. – P. 387–393.

5. Passively Q-switched Pr:YLF laser with a $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ saturable absorber / M. Demesh, D.-T. Marzahl, A. Yasukevich, V. Kisel, G. Huber, N. Kuleshov, C. Kränkel // *Opt. Lett.* – 2017. – Vol. 42. – P. 4687–4690.

6. Spectroscopic properties and continuous-wave deep-red laser operation of Eu^{3+} -doped LiYF_4 / M. Demesh, A. Yasukevich, V. Kisel, E. Dunina, A. Kornienko, V. Dashkevich, V. Orlovich, E. Castellano-Hernández, C. Kränkel, N. Kuleshov // *Opt. Lett.* – 2018. – Vol. 43. – P. 2364–2367.

7. Cross sections and transition intensities of Tb^{3+} in $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ / M. Demesh, A. Mudryi, A. Pavlyuk, E. Castellano-Hernández, C. Kränkel, N. Kuleshov // *OSA Contin.* – 2019. – Vol. 2, № 4. – P. 1378–1384.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

8. Growth and Characterization of Pure and Yb-Doped $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ Single Crystals / M.B. Kosmyna, P.V. Mateychenko, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, W. Paszkowicz, O. Ermakova, P. Pomanowski, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, V.E. Kisel, A.E. Gulevich, M.P. Demesh // *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering OMEE-2012 : proceedings, Lviv, Ukraine, September 3–7, 2012 / Lviv, 2012.* – P. 19–20.

9. Калибровка функции коэффициента пропускания люминесцентной установки / М.П. Демеш, Н.В. Гусакова, А.С. Ясюкевич, В.Э. Кисель, Н.В. Кулешов, С.В. Курильчик, А.С. Руденков, А.М. Ивашко // *Приборостроение 2014 : материалы 7-ой Международной научно-технической конференции, Минск, 19–21 ноября 2014 / Белорусский национальный технический университет; редкол.: О.К. Гусев [и др.]. – Минск, 2014.* – С. 284–285.

10. Spectroscopic properties of $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ single crystal / M.P. Demesh, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, A.N. Shekhovtsov // *Физика конденсированного состояния : материалы XXIII международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 16 апреля 2015 / ГрГУ им. Я. Купалы; редкол.: В.Г. Барсуков [и др.]. – Гродно, 2015.* – С. 3–5.

11. $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ лазер с диодной накачкой / М.П. Демеш, Н.В. Гусакова, В.Э. Кисель, А.С. Ясюкевич, Н.В. Кулешов // *Приборостроение 2016 : материалы 9-ой Международной научно-технической конференции, Минск, 23–25 ноября*

2016 / Белорусский национальный технический университет; редкол.: О.К. Гусев [и др.]. – Минск, 2016 – С. 170–171.

12. Passively Q-switched, visible $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$ laser operation with $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ saturable absorbers / D.-T. Marzahl, M.P. Demesh, A.S. Yasukevich, V.E. Kisel, N.V. Kuleshov, C. Kränkel // ALPS'17 : proceedings of the 6th Advanced Lasers and Photon Sources, Yokohama, Japan, April 18–21, 2017 / Laser society of Japan; ed. H. Yoneda [et al.]. – Yokohama, 2017. – ALPS6–3–1 – ALPS6–3–2.

Тезисы

13. Выращивание и свойства монокристаллов $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ / А.Н. Шеховцов, М.Б. Космына, П.В. Матейченко, Б.П. Назаренко, В.М. Пузиков, П.А. Лойко, А.С. Ясюкевич, В.Э. Кисель, Н.В. Кулешов, К.В. Юмашев, А.Е. Гулевич, М.П. Демеш // Конференция стран СНГ по росту кристаллов (РКСНГ–2012) : тезисы докладов, Харьков, Украина, 1–5 октября 2012 / Харьков, 2012. – С. 9.

14. New $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ laser host: growth and properties / A.N. Shekhovtsov, M.B. Kosmyna, V.M. Puzikov, B.N. Nazarenko, W. Paszkowicz, A. Behrooz, P. Romanowski, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, M.P. Demesh, W. Wierzchowski, K. Wieteska, C. Paulmann // 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy : book of abstracts, Warsaw, Poland, August 11 – 16, 2013 / Warsaw, 2013. – P. 440.

15. Cross sections and branching ratios of Nd^{3+} ions in binary calcium orthovanadate crystals / M.P. Demesh, N.V. Gusakova, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, A.N. Shekhovtsov, M.B. Kosmyna, P.V. Mateychenko, B.P. Nazarenko // XVI International Feofilov Symposium : book of abstracts, St. Petersburg, Russia, 9–13 November 2015 / ed.: V.N. Vasiliev [et. al.]. – St. Petersburg, 2015. – P. 202–204.

16. Q-switched $\text{Pr}:\text{YLF}$ Laser with $\text{Co}:\text{MALO}$ Saturable Absorber / M.P. Demesh, D.-T. Marzahl, A. Yasukevich, V. Kisel, G. Huber, N. Kuleshov, C. Kränkel // CLEO/Europe-EQEC : advance program, Munich, Germany, June 25–29, 2017 / European Physical Society; G. Cerullo, ed. – Munich, 2017. – CA-P.4.

17. Spectroscopy and laser operation of $\text{Eu}^{3+}:\text{LiYF}_4$ / M.P. Demesh, E. Castellano-Hernández, V.E. Kisel, A.S. Yasukevich, V.I. Dashkevich, V.A. Orlovich, C. Kränkel, N.V. Kuleshov // 18th International Conference on Laser Optics: technical program, St. Petersburg, Russia, June 04–08, 2018 / Fund for Laser Physics; A.A. Mak, ed. – St. Petersburg, 2018. – ThR1-39.

18. Spectroscopic properties of $\text{Tb}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ / M. Demesh, V. Kisel, N. Kuleshov, A. Mudryi, E. Castellano-Hernández, C. Kränkel, A. Pavlyuk // 8th EPS-QEOD Europhoton Conference : technical digest Barcelona, Spain, September 02–07, 2018 / European Physical Society; M. Ebrahim-Zadeh, ed. – Mulhouse, 2018. – ThP.42.

СПЕКТРАЛЬНА-ЛЮМІНЕСЦЕНТНЫЯ ЎЛАСЦІВАСЦІ КРЫШТАЛЯЎ
ВАНАДАТАЎ, ВАЛЬФРАМАТАЎ І ФТАРЫДАЎ З ТРОХВАЛЕНТНЫМІ
ІЁНАМІ НЕАДЫМУ, ТЭРБІЮ І ЭЎРОПІЮ ЯК АКТЫЎНЫХ ЛАЗЕРНЫХ
АСЯРОДДЗЯЎ

Ключавыя словы: неадым, еўропій, тэрбій, кобальт, празеадым, спектральна-люмінесцэнтныя ўласцівасці, лазерная генерацыя, пасіўная мадуляцыя дабротнасці.

Мэта работы: знаходжанне і даследаванне спектраскапічных характарыстык крышталю ванадатаў, актываваных іёнамі Nd^{3+} , фтарыдаў з іёнамі Eu^{3+} і вальфраматаў з іёнамі Tb^{3+} , як актыўных матэрыялаў цвёрдацельных лазераў і нелінейных спектраскапічных уласцівасцяў крышталю шпінелі з іёнамі Co^{2+} як пасіўных мадулятараў лазераў бачнага дыяпазону.

Метады даследавання: эксперыментальныя метады даследавання спектраскапічных уласцівасцяў і генерацыйных характарыстык новых лазерных асяроддзяў.

Выкарыстаная апаратура: стандартнае спектраметрычнае і фотапрыёмнае абсталяванне; лабараторныя ўстаноўкі для макетавання цвёрдацельных лазераў.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: устаноўлены спектральна-люмінесцэнтныя ўласцівасці даследаваных матэрыялаў: знойдзены спектры папярочных сячэнняў паглынання і стымуляванага выпраменьвання, даследаваны кінетыкі люмінесценцыі ўзбуджаных станаў актыўных іёнаў. Пры выкарыстанні крышталю $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO})_7$ пры дыёднай напампоўцы ўпершыню рэалізавана лазерная генерацыя і вызначаны генерацыйныя характарыстыкі ў імпульсна-перыядычным рэжыме. Упершыню атрымана бесперапынная генерацыя на крышталі $\text{Eu}^{3+}:\text{LiYF}_4$ на даўжыні хвалі 702 нм. Для крышталю $\text{Tb}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ прапанавана гіпотэза аб прычынах, якія падаўляюць генерацыю ў бачнай вобласці спектру. Пры выкарыстанні крышталю $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ упершыню рэалізаваны рэжым пасіўнай мадуляцыі дабротнасці $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}$ лазера.

Рэкамендацыі па выкарыстанні і галіна прымянення: Атрыманыя вынікі выкарыстоўваюцца ў навуковых і вытворчых арганізацыях Рэспублікі Беларусь і ўкаранёны ў навучальны працэс.

РЕЗЮМЕ

Демеш Максим Петрович

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ ВАНАДАТОВ, ВОЛЬФРАМАТОВ И ФТОРИДОВ
С ТРЕХВАЛЕНТЫНЫМИ ИОНАМИ НЕОДИМА, ТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ
КАК АКТИВНЫХ ЛАЗЕРНЫХ СРЕД

Ключевые слова: неодим, европий, тербий, кобальт, празеодим, спектрально-люминесцентные свойства, лазерная генерация, пассивная модуляция добротности.

Цель работы: определение и исследование спектроскопических характеристик кристаллов ванадатов, активированных ионами Nd^{3+} , фторидов с ионами Eu^{3+} и вольфраматов с ионами Tb^{3+} , как активных материалов твердотельных лазеров и нелинейных спектроскопических свойств кристалла шпинели с ионами Co^{2+} как пассивных модуляторов лазеров видимого диапазона.

Методы исследования: экспериментальные методы исследования спектроскопических свойств и генерационных характеристик новых лазерных сред.

Использованная аппаратура: стандартное спектрометрическое и фотоприемное оборудование; лабораторные установки для макетирования твердотельных лазеров.

Полученные результаты и их новизна: определены спектрально-люминесцентные свойства исследованных материалов: определены спектры поперечных сечений поглощения, стимулированного испускания, исследованы кинетики люминесценции возбужденных состояний активных ионов. При использовании кристалла $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ при накачке диодным лазером впервые реализована лазерная генерация и определены генерационные характеристики в импульсно-периодическом режиме. Впервые получена непрерывная генерация на кристалле $\text{Eu}^{3+}:\text{LiYF}_4$ на длине волны 702 нм. Для кристалла $\text{Tb}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ выдвинута гипотеза о причинах подавляющих, генерацию в видимой области спектра в данном материале. При использовании кристалла $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ впервые реализован режим пассивной модуляции добротности работы $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$ лазера.

Рекомендации по использованию и область применения: Полученные результаты используются в научных и производственных организациях Республики Беларусь и внедрены в учебный процесс.

SUMMARY

Demesh Maksim Petrovich

SPECTRAL AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF
VANADATE, TUNGSTATE AND FLUORIDE CRYSTALS
WITH TRIVALENT NEODYMIUM, TERBIUM AND EUROPIUM IONS
AS ACTIVE LASER MEDIA

Keywords: neodymium, europium, terbium, cobalt, praseodymium, spectral-luminescent properties, laser generation, passive Q-switching.

The purpose of the research: determination and study of the spectroscopic characteristics of vanadates with Nd^{3+} ions, fluorides with Eu^{3+} ions and tungstates with Tb^{3+} ions, as active media for solid-state lasers and nonlinear spectroscopic properties of a spinel crystal with Co^{2+} ions as a saturable absorber for visible Q-switched lasers.

Methods of investigation: the experimental investigation methods of spectroscopic properties and laser characteristics of new active media.

Used equipment: commonly used spectrometric and photodetector equipment; lab setups for the prototyping of solid-state lasers.

Obtained results and their novelty: The spectral and luminescent properties of the studied materials: absorption and stimulated emission cross section spectra were determined. The kinetics of luminescence decay of the excited states of active ions were studied. Using $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ crystal under the laser diode pump, laser generation was realized for the first time and lasing characteristics were determined in a pulse-periodic mode. The continuous-wave laser operation of $\text{Eu}^{3+}:\text{LiYF}_4$ crystal was demonstrated at wavelength at the wavelength of 702 nm for the first time. For the $\text{Tb}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ crystal, some reasons that suppress laser action in the visible spectral region were proposed. Using a $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ crystal, the passive Q-switching laser operation On the base of the $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$ was demonstrated for the first time.

Recommendations for usage and field of applications: The results of this research are used in the scientific and industrial organizations of the Republic of Belarus and have been implemented in the university studying courses.