

МАРИСОВ М. А., НИЗАМУТДИНОВ А. С., ПОПОВ П. А.,

РАХИМОВ Н. Ф., СЕМАШКО В. В.

ОПТИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ

CaF₂:Ce³⁺, СОАКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Yb³⁺ И Lu³⁺

Аннотация. Целью данной работы является исследование оптических характеристик кристаллов, а также параметров линейного теплового расширения, теплопроводности, и температурного коэффициента показателя преломления. Эти данные очень важны в разработке оптических систем лазеров. Параметры теплового расширения и температурный коэффициент показателя преломления были получены с помощью прибора на базе интерферометров Жамена и Майкельсона.

Ключевые слова: спектроскопия, тепловое расширение, теплопроводность, температурный коэффициент показателя преломления.

MARISOV M. A., NIZAMUTDINOV A. S., POPOV P. A.,

RAKHIMOV N. F., SEMASHKO V. V.

OPTICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF FLUORITE

CRYSTALS CaF₂: Ce³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺

Abstract. The aim of the study is to investigate the optical properties of crystals as well as the parameters of thermal expansion, thermal conductivity, and the temperature coefficient of the refractive index. The data are very important in the development of optical laser systems. The parameters of thermal expansion and temperature coefficient of the refractive index were obtained by Jamin and Michelson interferometers.

Keywords: spectroscopy, thermal expansion, thermal conductivity, temperature coefficient of the refractive index.

Твердые растворы со структурой флюорита являются ключевыми компонентами многих моно, поли и нанокристаллических материалов, в том числе активных и пассивных фотонных материалов (твердых лазеров, сцинтилляторов, ИК и УФ блоков оптики, голографии, фотолитографии и антибликовых покрытий) и твердых электролитов [1-3]. Кристаллы CaF₂:Ce³⁺ обладают перспективными с точки зрения получения перестраиваемой лазерной генерации УФ диапазона оптическими характеристиками, однако при этом их фотохимическая стабильность низка [4-5].

Параметры теплового расширения, теплопроводности и температурного коэффициента показателя преломления являются фундаментальными характеристиками любого материала. От теплопроводности в значительной мере зависит распределение

температуры по поперечному сечению активного элемента и, следовательно, форма наведённой тепловой линзы. Особенно важно знать значения теплопроводности для оценки возможности применения кристаллического материала в непрерывных твердотельных лазерах, и импульсных лазерах, работающих с высокой мощностью, в связи проблемой отвода тепла от активного элемента.

Целью настоящей работы является исследование оптических и физических свойств кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$, соактивированных ионами Yb^{3+} и Lu^{3+} . Для этого были зарегистрированы спектральные характеристики серии образцов флюоритов, активированных ионами Ce^{3+} , Yb^{3+} и Lu^{3+} . А также исследованы параметры теплового расширения и температурного коэффициента показателя преломления.

Кристаллы были выращены методом Бриджмена-Стокбаргера. В результате была получена серия кристаллов следующего состава $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ с переменным соотношением компонент: LuF_3 (от 5 ат.% до 20 ат.%) и соактиватор Yb^{3+} (от 0.05 ат.% до 2 ат.%). Кристаллы были в форме конических стержней со средним диаметром 6 – 8 мм и длиной 60 мм. Кристаллы были прозрачными и хорошего оптического качества.

Обработка образцов проводилась при одинаковых условиях (серия образцов обрабатывалась на одной подложке) чтобы исключить влияние качества рабочих поверхностей на оптические свойства кристаллов. Подготовленные образцы были в форме дисков с отполированными поверхностями толщиной около 2 мм и диаметром 6 -8 мм.

Спектры поглощения и люминесценции. На рисунке 1а приведены спектры поглощения и люминесценции кристалла $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$, типичные для примесного центра тетрагональной симметрии (с локальной компенсацией избыточного положительного заряда [6]). Виден характерный двугорбый спектр люминесценции ионов Ce^{3+} , обусловленный переходами из возбуждённого 5d состояния на состояния $2F_{7/2}$ и $2F_{5/2}$ 4f конфигурации.

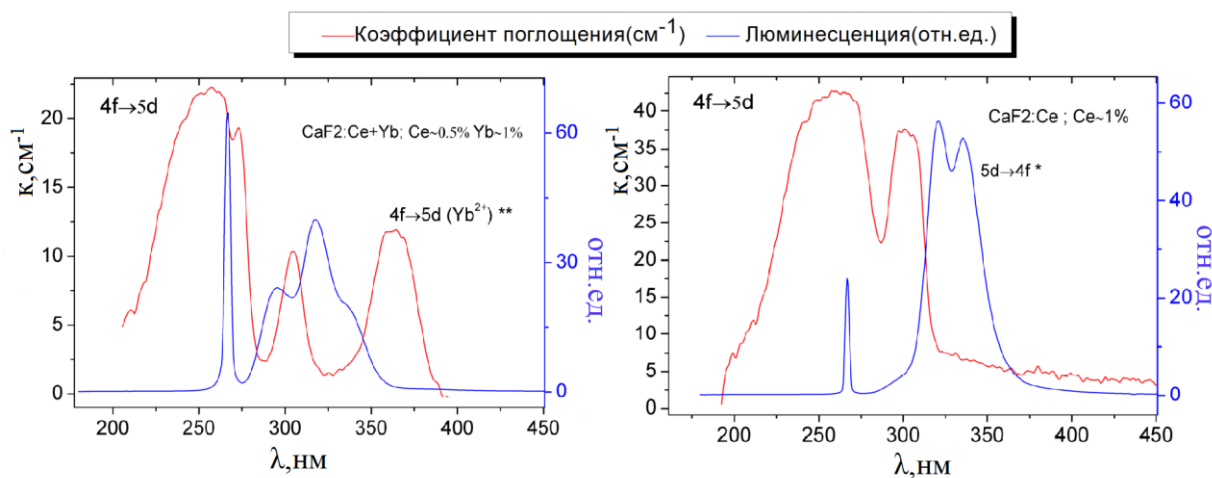


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ (а) и $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ (б), C_{Ce} (0,5 ат. %), C_{Yb} (1 ат. %).

В случае образца, соактивированного Yb^{3+} (рисунок 1б), появляется полоса поглощения в области 360 нм, которую в соответствии с литературными данными мы интерпретируем как внутрицентровый переход Yb^{2+} [7]. Такой примесный центр мог образоваться в результате динамических процессов, а именно в результате захвата ионом Yb^{3+} электрона из зоны проводимости, отданного ионом Ce^{3+} за счёт двухступенчатой фото ионизации [4,5]. Очевидно, кристалл был облучён до регистрации спектра коэффициента поглощения.

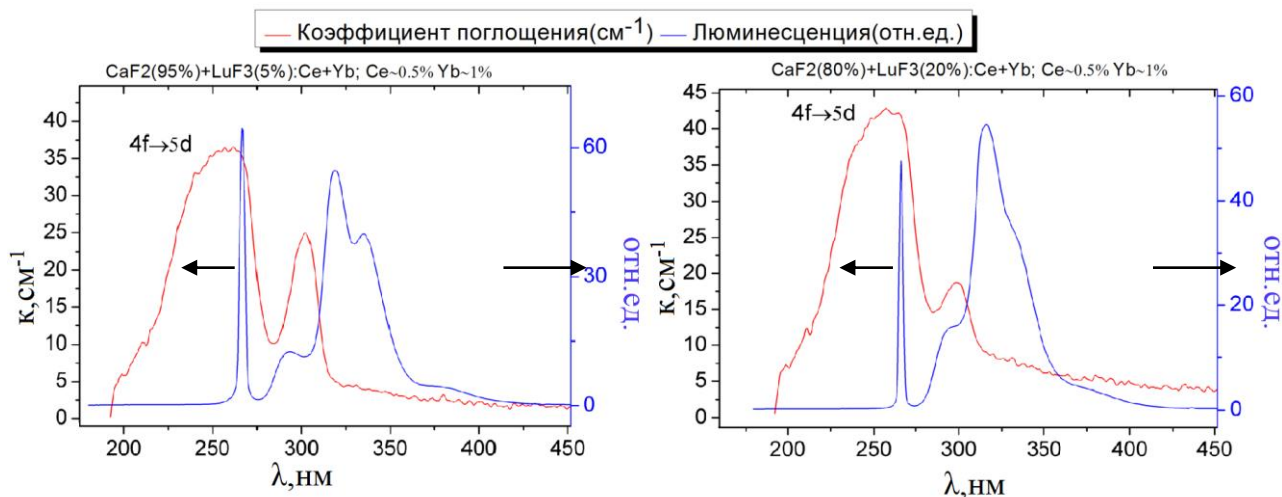


Рис. 2. Спектры поглощения и люминесценции кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ (0,5 ат. %), Yb^{3+} (1 ат. %), Lu^{3+} (5 ат. %)(а) и $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ (0,5 ат. %), Yb^{3+} (1 ат. %), Lu^{3+} (20 ат. %)(б)

На рисунке 2 показаны спектры поглощения и люминесценции кристаллов, которые кроме Ce^{3+} и Yb^{3+} , соактивированы ионами Lu^{3+} . Спектры поглощения качественно не отличаются от предыдущих образцов. В спектре люминесценции также кроме полос примесного центра тетрагональной симметрии наблюдается полоса люминесценции в области 380 нм, которая в соответствии с литературными данными может быть отнесена к переходу примесного центра Ce^{3+} с не локальной компенсацией заряда.

Результаты измерения теплопроводности и показателя преломления. Рисунок 3 показывает результаты измерения теплопроводности образцов. Из графиков видно, что образцы имеют поведение теплопроводности характерное для стёкол, т.е. возрастание теплопроводности с ростом температуры. Низкая теплопроводность и слабость ее температурной зависимости говорят о наличии неоднородностей кристаллической структуры и других центров фононного рассеяния. Также видно, что с увеличением концентрации Lu снижается теплопроводность, что является отрицательной характеристикой для лазерных материалов.

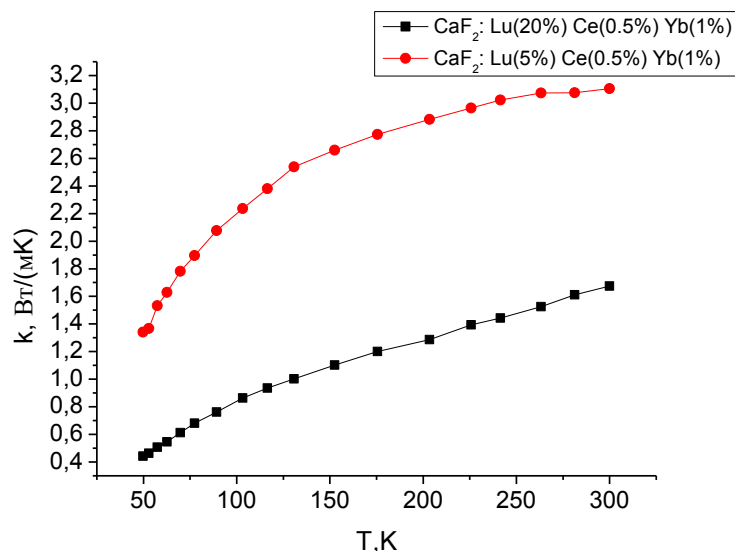


Рис. 3. Теплопроводность образца $\text{CaF}_2: \text{Ce}^{3+}$, соактивированного ионами Yb^{3+} и Lu^{3+} .

В таблице 1 показаны полученные нами значения температурного коэффициента показателя преломления и коэффициента линейного теплового расширения. Эти данные являются очень важными при разработке оптических схем лазеров.

Таблица 1

Измеренные значения температурного коэффициента показателя преломления и коэффициента линейного теплового расширения для кристаллов $\text{CaF}_2: \text{Ce}^{3+}$, соактивированных ионами Yb^{3+} и Lu^{3+}

	n	n_t	α_t
$\text{CaF}_2: \text{Ce} \sim 1\%$, $\text{Lu} \sim 20\%$	1.524 ± 0.015	$-2,10 \cdot 10^{-5} \pm 4,08 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-5} \pm 7,18 \cdot 10^{-7}$
$\text{CaF}_2: \text{Ce} \sim 0.25\%$, $\text{Yb} \sim 0.1\%$	1.452 ± 0.015	$-5,35 \cdot 10^{-6} \pm 1,13 \cdot 10^{-6}$	$3,39 \cdot 10^{-6} \pm 2,04 \cdot 10^{-7}$
$\text{CaF}_2: \text{Ce} \sim 1\%$	1.470 ± 0.015	$-1,44 \cdot 10^{-5} \pm 1,39 \cdot 10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-5} \pm 2,51 \cdot 10^{-7}$
$\text{CaF}_2: \text{Ce} \sim 0.2\%$, $\text{Yb} \sim 0.05\%$	1.449 ± 0.015	$-1,50 \cdot 10^{-5} \pm 1,29 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-5} \pm 2,33 \cdot 10^{-7}$
CaF_2 без примеси (табличный)	1.4349	$-1,06 \cdot 10^{-5} \pm 0,11 \cdot 10^{-5}$	$17,8 \cdot 10^{-6} \pm 3,2 \cdot 10^{-6}$

В результате соактивации ионами Lu^{3+} кристаллов $\text{CaF}_2: \text{Ce}^{3+}$, Yb^{3+} в спектре люминесценции ионов Ce^{3+} появляется новая полоса в области 380 нм, которая может быть интерпретирована как переход примесного центра Ce^{3+} с не локальной компенсацией заряда.

В результате проделанной работы установлены механизмы управления оптическими характеристиками кристаллами флюорита, активированными РЗИ, за счет смещения равновесия динамических процессов. Создание эффективных каналов рекомбинации путем соактивации Yb^{3+} подавляет образование центров окраски, однако появляется полоса поглощения Yb^{2+} , которая ухудшает оптические характеристики кристалла как активной среды. Соактивация же ионами Lu^{3+} позволяет подавить образование Yb^{2+} . Таким образом, появляются предпосылки получения оптического усиления и лазерной генерации на кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ соактивированных ионами Yb^{3+} и Lu^{3+} .

Теплопроводность исследуемых образцов ниже чем в чистом CaF_2 , и имеют характеристику характерную для стёкол т.е. теплопроводность увеличивается с ростом температуры.

Коэффициент линейного теплового расширения и температурный коэффициент показателя преломления испытывают значительные изменения при легировании решётки редко земельными ионами. Например, температурный коэффициент показателя преломления уменьшается в 1,5 раза в кристалле, легированном Ce^{3+} и Yb^{3+} , по сравнению с чистым CaF_2 .

Работа выполнена за счёт средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fedorov P. P., Osiko V. V., Kuznetsov S. V. et al. Fluoride Laser Nanoceramics // J. Phys. Conf. Ser. – 2012. – Vol. 345, paper 012 017.
2. Fedorov P. P., Luginina A. A., Kuznetsov S. V. et al. Nanofluorides // J. Fluorine Chem. – 2011. – Vol. 132, No. 12. – pp. 1012–1039.
3. Basiev T. T., Doroshenko M. E., Fedorov P. P. et al. Efficient Laser Based on CaF_2 – SrF_2 – YbF_3 Nanoceramics // Opt. Lett. – 2008. – Vol. 33, No. 5. – pp. 521–523.
4. Pogatshnik G. J., Hamilton D. S. Excited state absorption of Ce^{3+} ions in $\text{Ce}^{3+}:\text{CaF}_2$ // Phys. Rev. B. – 1987. – Vol. 36, No. 16. – pp. 8251–8257.
5. Abdulsabirov R. Yu., Korableva S. L., Nizamutdinov A. S. et al. // Proc. SPIE. – 2006. – Vol. 172 – pp. 6054.
6. Степанов И. В., Феофилов П. П. О двух типах спектров люминесценции редких земель в искусственных кристаллах флюорита // Док. АН СССР. – 1956. – Т. 108, № 4. – С. 615–618.

7. Каплянский А. А., Теофилов П. П. Спектры двухвалентных ионов редких земель в кристаллах щелочноземельных фторидов // Опт. и спек. – 1962. – Т. 13. – С. 235–241.