

# Наноструктурированная керамика $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ – потенциальная активная среда для двухмикронных лазеров

Ф.А.Большиков, Е.А.Гарибин, П.Е.Гусев, А.А.Демиденко, М.В.Круглова, М.А.Крутов, А.А.Ляпин, И.А.Мионов, В.В.Осико, В.М.Рейтеров, П.А.Рябочкина, Н.В.Сахаров, А.Н.Смирнов, С.Н.Ушаков, П.П.Федоров

*Получены образцы монокристаллов и керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  (содержание  $\text{TmF}_3$  4 мол.%). Методами СЭМ и АСМ исследована структура керамики и проведен анализ спектрально-люминесцентных свойств монокристаллов и керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ .*

**Ключевые слова:** монокристаллы, фторидная керамика, спектры поглощения и люминесценции, ионы  $\text{Tm}^{3+}$ , сечение усиления.

## 1. Введение

Керамические материалы, активированные редкоземельными (РЗ) ионами, вызывают интерес для использования в качестве активных лазерных сред [1–3]. Это обусловлено прежде всего тем, что лазерная керамика (как и лазерные стекла) может быть больших размеров и иметь высокую (как у монокристаллов) теплопроводность. Кроме того, технологии получения керамических материалов позволяют наиболее просто (по сравнению с технологией получения монокристаллов) создавать лазерные среды с градиентом концентрации активатора. Целесообразность использования керамических материалов, активированных РЗ ионами, обусловлена также тем, что их спектрально-люминесцентные характеристики аналогичны характеристикам соответствующих монокристаллов [4, 5].

В настоящее время имеется значительное количество публикаций, посвященных исследованию структуры, физических и спектрально-люминесцентных свойств оксидной лазерной керамики с различными активаторами, в том числе керамики  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ , с целью создания на ее основе мощных твердотельных лазеров с диодной накачкой.

Несомненный интерес вызывает также фторидная керамика, активированная РЗ ионами [6–10], поскольку фторидные материалы характеризуются:

- прозрачностью в широкой спектральной области от 0.16 до 11 мкм;
- легкостью введения в их состав активных РЗ ионов с концентрацией вплоть до  $10^{21}$  см $^{-3}$ ;

- высокой теплопроводностью;
- лучшими механическими свойствами и высокой влагонепроницаемостью по сравнению с другими веществами (хлоридами и халькогенидами), также обладающими широким окном пропускания.

Приоритет в разработке технологии получения образцов оптической фторидной керамики принадлежит ученым из Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН и ФГУП НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С.И.Вавилова». Ими опубликованы работы, посвященные получению и исследованию структуры и механических свойств керамики на основе  $\text{CaF}_2$  [7, 8], а также спектрально-люминесцентных и генерационных свойств керамик  $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{F}_2:\text{Yb}$  [9] и  $\text{CaF}_2:\text{Er}$  [10].

В настоящее время продолжаются работы по поиску кристаллических и керамических матриц, активированных ионами  $\text{Tm}^{3+}$ , для создания на их основе лазеров двухмикронного диапазона, применяемых в медицине и в лидарах, а также для нелинейно-оптического параметрического преобразования излучения в средний ИК диапазон. Лазерное излучение в двухмикронной области спектра с использованием диодной накачки уже получено на целом ряде кристаллов, активированных ионами  $\text{Tm}^{3+}$  ( $\text{YAG}:\text{Tm}$ ,  $\text{YVO}_4:\text{Tm}$ ,  $\text{YLF}:\text{Tm}$ , кристаллах двойных вольфраматов и молибдатов) [11–19]. Перестраиваемая генерация в этой области получена на монокристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  при накачке лазером на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  [20]. Однако нам неизвестны работы по лазерной генерации на монокристаллах и керамике  $\text{CaF}_2$ , активированных ионами  $\text{Tm}^{3+}$ , при полупроводниковой накачке.

Цель настоящей работы – получение образцов и исследование структуры керамики  $\text{CaF}_2$ –4 мол.%  $\text{TmF}_3$  (далее  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ) методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, а также спектрально-люминесцентных свойств этой керамики и соответствующих монокристаллов.

## 2. Объекты исследования, методики экспериментов

Монокристаллы  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  были выращены методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Бриджмена) в вакуумированной камере в графитовых тиглях с

Ф.А.Большиков, А.А.Ляпин, П.А.Рябочкина. Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарева, Россия, 430005 Саранск, ул. Большевикская, 68; e-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru  
М.В.Круглова, Н.В.Сахаров. Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Россия, 603950 Н.Новгород, пр. Гагарина, 23; e-mail: nvsaharov@nifti.unn.ru  
В.В.Осико, С.Н.Ушаков, П.П.Федоров. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: userg@mail15.com  
Е.А.Гарибин, П.Е.Гусев, А.А.Демиденко, М.А.Крутов, И.А.Мионов, В.М.Рейтеров, А.Н.Смирнов. ЗАО «Инкром», Россия, 193171 Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, 36

графитовым нагревателем сопротивления и графитовыми тепловыми экранами. Образцы керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  получены методом глубокой пластической деформации.

Концентрация ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в монокристаллах и керамике, составившая  $9.78 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , определялась с учетом того, что концентрационная зависимость параметра решетки для твердого раствора фторида тулия во флюорите  $\text{Ca}_{1-x}\text{Tm}_x\text{F}_{2+x}$  имеет вид  $a = 5.463 + 0.144x$ .

Микроструктура керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  исследовалась с помощью микровизора  $\mu\text{Vizo-103}$ , образцы керамики предварительно протравливались в концентрированном растворе серной кислоты. Для исследования структуры керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) использовался растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6490 (JEOL, Япония).

Морфология поверхности образцов керамики изучалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver Pro (NT-MDT, Зеленоград, Россия). АСМ-исследования проводились в атмосферных условиях в контактном режиме с использованием кремниевых I-образных кантилеверов NT-MDT NSG-11 с радиусом закругления острия  $R < 10 \text{ нм}$  (согласно паспортным данным). Максимальная разрешающая способность АСМ-измерений составляла в плоскости поверхности  $10 \text{ нм}$  и по высоте  $1 \text{ нм}$ . Обработка результатов АСМ-измерений производилась с помощью специализированного программного обеспечения для обработки и анализа данных СЭМ NT-MDT Nova Image Analysis 2.0 и SPMLab Analysis Only 5.01 (Veeco Instruments, США).

Для проведения спектрально-люминесцентных исследований монокристаллов и керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  использовалась автоматизированная установка на базе монохроматора МДР-23. Источником излучения при регистрации спектров поглощения служила галогеновая лампа накаливания. Люминесценция образцов возбуждалась лазерным диодом с длиной волны  $800 \text{ нм}$ . В качестве приемников излучения в различных спектральных диапазонах использовались ФЭУ-100, германиевый фотодиод ФД-7Г и фоторезистор на основе PbS.

### 3. Результаты экспериментов

Микрофотографии образцов керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  при различных увеличениях представлены на рис.1. Из анализа микрофотографий протравленных образцов следует, что структура зерен организована иерархическим образом. Имеются очень крупные зерна размером около  $1 \text{ мм}$ , границы которых протравливаются в первую очередь. Увеличение времени травления выявляет внутри крупных зерен более мелкие размером  $30\text{--}50 \text{ мкм}$ . Ранее в работе [8] было показано, что для керамики на основе фтори-

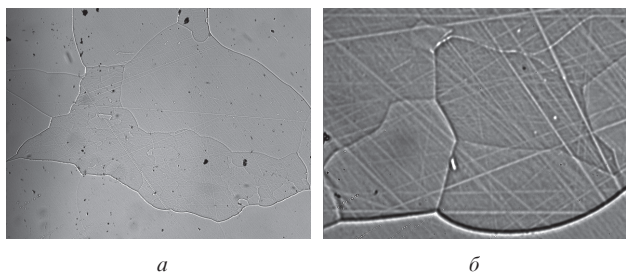


Рис.1. Микрофотографии образцов керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  при 5- (а) и 100-кратном (б) увеличении.

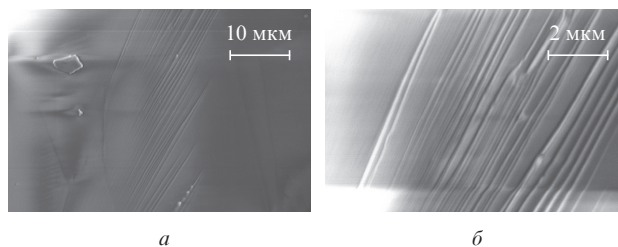


Рис.2. Микрофотографии скола керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ . Общий вид (а) и детальное изображение (б).

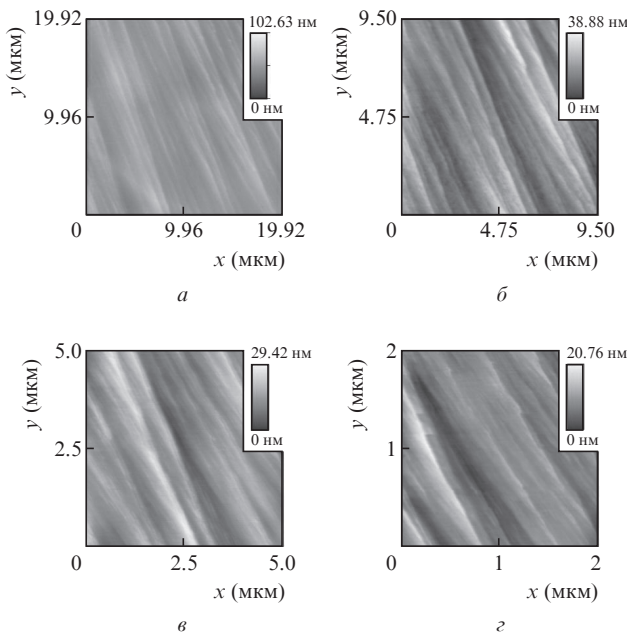


Рис.3. АСМ-изображение скола керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  с разным увеличением.

да кальция характерна двойниковая наноструктура зерен. С целью выявления такой наноструктуры на образцах керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  были проведены исследования образцов методами СЭМ и АСМ.

Микрофотографии изломов керамических образцов  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ , полученные методом СЭМ при съемке с увеличением  $2500\times$  и  $7500\times$ , представлены на рис.2. Видно, что поверхность излома представляет собой набор параллельных ламелей толщиной  $0.3\text{--}0.5 \text{ мкм}$ . На АСМ-изображениях морфологии поверхности керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  (рис.3) хорошо просматривается тонкая слоистая структура. Увеличенные изображения показывают, что поверхность скола состоит из ламелей толщиной  $50\text{--}250 \text{ нм}$ . По профилям сечений, проведенных перпендикулярно направлению слоев, сделана оценка средней высоты слоя, которая составила  $5\text{--}10 \text{ нм}$  (рис.4). Следует заметить, что результаты исследования структуры керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  методами СЭМ и АСМ соответствуют результатам [8], полученным ранее при исследовании структуры керамик  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  теми же методами.

На рис.5 показаны спектры поглощения ионов  $\text{Tm}^{3+}$  для монокристаллов и керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ , обусловленные переходом из основного состояния  $^3\text{H}_6$  на возбужденные мультиплеты  $^1\text{G}_4$ ,  $^3\text{F}_2$ ,  $^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{H}_5$  при  $T = 300 \text{ К}$ . Внешний вид спектров для монокристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ , полученных в настоящей работе, аналогичен спектрам, зарегистрированным в работе [21]. Разность значений пиковых сече-

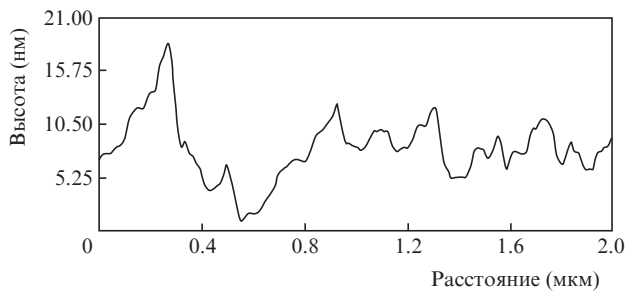


Рис.4. Профиль сечения, перпендикулярного направлению слоев в образце керамики CaF<sub>2</sub>:Tm.

ний поглощения на переходе <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, полученных в настоящей работе и авторами [21], не превышает погрешности измерений.

Из рис.5 следует, что спектры поглощения монокристаллов и керамики практически совпадают. В то же время максимум поглощения на переходе <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub> в кристаллах и керамике CaF<sub>2</sub>:Tm сдвинут в коротковолновую область спектра по сравнению с оксидными кристаллами.

Одной из важнейших характеристик активной среды является сечение усиления лазерного перехода  $\sigma_g$ . Для получения зависимости  $\sigma_g(\lambda)$  перехода <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> в монокристаллах и керамике CaF<sub>2</sub>:Tm была определена спектральная зависимость сечения люминесценции  $\sigma_{em}(\lambda)$  для этого перехода по формуле Фухтбауэра–Ладенбурга:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^5 \beta_{JJ'} I_{em}(\lambda)}{8\pi c n^2 \tau_{rad} \left( \int I_{em}(\lambda) \lambda d\lambda \right)}, \quad (1)$$

где  $\tau_{rad}$  – излучательное время жизни ионов Tm<sup>3+</sup> на уровне <sup>3</sup>F<sub>4</sub>;  $n$  – показатель преломления среды (для кристаллов и керамики CaF<sub>2</sub>  $n = 1.42$ );  $I_{em}(\lambda)$  – относительная интенсивность люминесценции;  $c$  – скорость света;  $\beta_{JJ'}$  – коэффициент ветвления люминесценции (для перехода <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>  $\beta_{JJ'} = 1$ ). Считая, что вероятность безызлучательного процесса с уровня <sup>3</sup>F<sub>4</sub> мала, мы использовали значение  $\tau_{rad} = A^{-1} = 14.2$  мс. Здесь  $A$  – вероятность излучательного перехода с уровня <sup>3</sup>F<sub>4</sub>, которая оценивалась по формуле

$$A = \frac{8\pi c n^2}{n_0 \lambda^4} \frac{2J' + 1}{2J + 1} \int k(\lambda) d\lambda, \quad (2)$$

где  $n_0$  – концентрация ионов Tm<sup>3+</sup>;  $k(\lambda)$  – коэффициент поглощения;  $J', J$  – полные угловые моменты 4f-электронов в основном и возбужденном состояниях, между которыми осуществлялся переход.

Спектр люминесценции на переходе <sup>3</sup>F<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> был зарегистрирован при возбуждении лазерным диодом ( $\lambda_p = 800$  нм) и скорректирован с учетом поправочных коэффициентов, полученных в результате градуировки спектральной установки с помощью эталонной лампы ТРШ 1045-2200. Зависимости сечения поглощения  $\sigma_{abs}(\lambda)$  и сече-

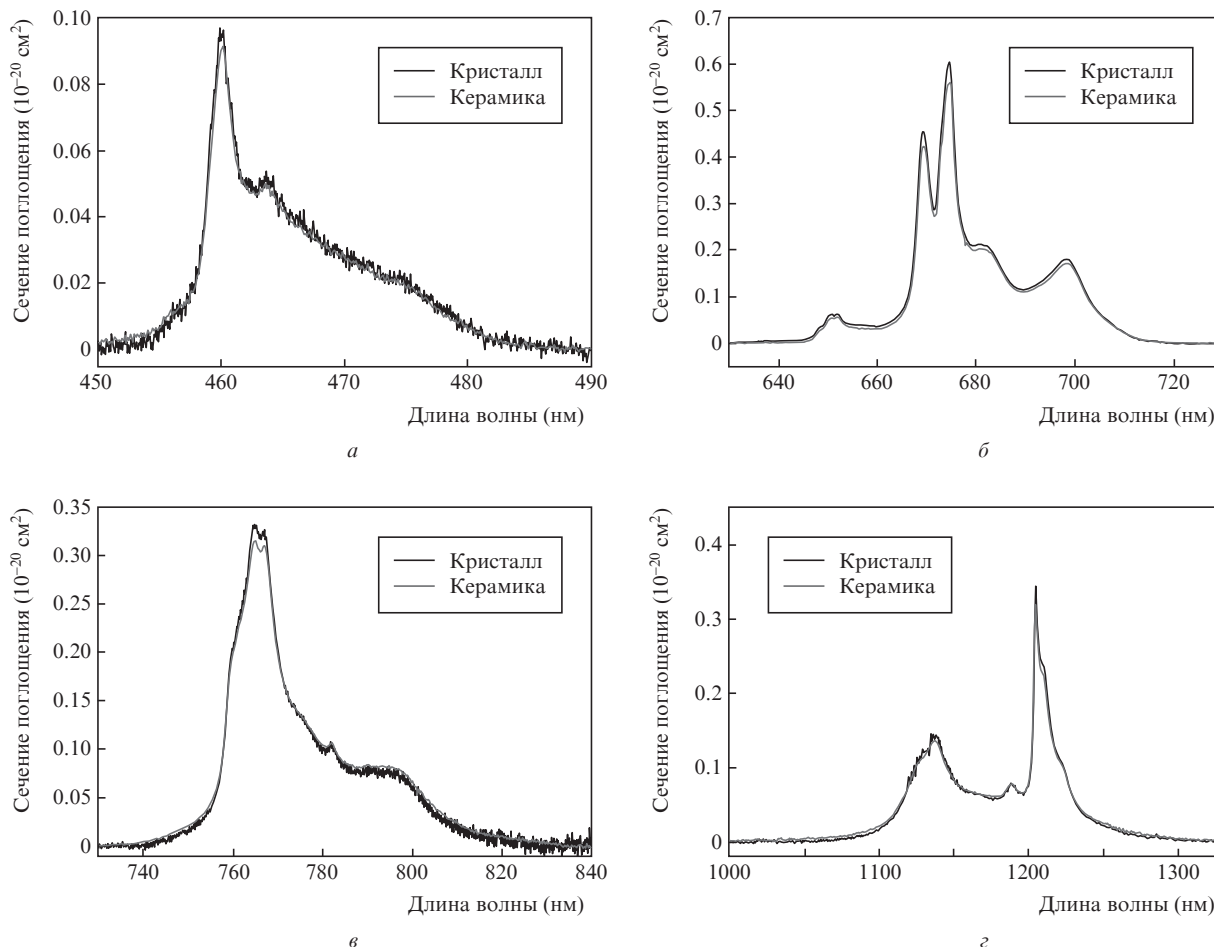


Рис.5. Спектры поглощения монокристаллов и керамики на основе CaF<sub>2</sub>:Tm для переходов <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>1</sup>G<sub>4</sub> (а), <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>F<sub>2</sub> + <sup>3</sup>F<sub>3</sub> (б), <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub> (в) и <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub> (г).  $T = 300$  К.

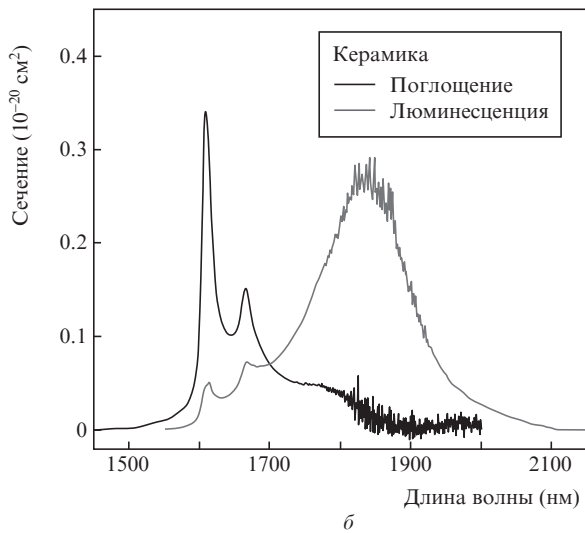
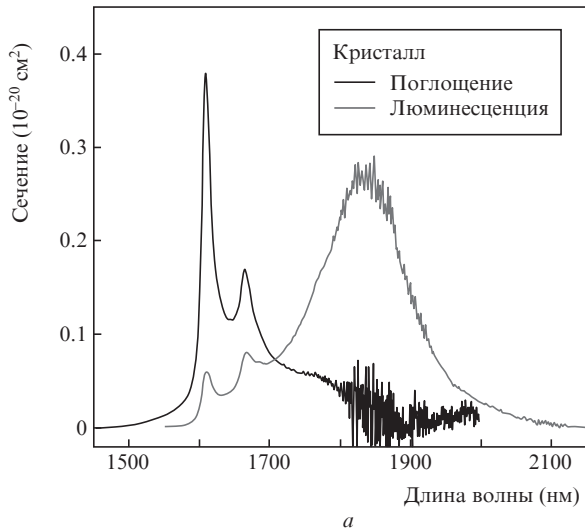


Рис.6. Спектры поглощения и люминесценции для монокристаллов (а) и керамики (б)  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  для перехода  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ .  $T = 300$  К.

ния люминесценции  $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$  перехода  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  при  $T = 300$  К приведены на рис.6.

Используя данные спектров поглощения и люминесценции, получена спектральная зависимость сечения усиления  $\sigma_g(\lambda)$  предполагаемого лазерного перехода  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ :

$$\sigma_g(\lambda) = P\sigma_{\text{em}}(\lambda) - (1 - P)\sigma_{\text{abs}}(\lambda), \quad (3)$$

где  $P$  – относительная инверсная населенность уровней.

На рис.7 представлены зависимости  $\sigma_g(\lambda)$  для значений параметра  $P = 0.4, 0.5$  и  $0.6$ , из которых следует, что для монокристаллов и керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  усиление соответствует области длин волн 1700–2000 нм.

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе представлены результаты исследования керамики  $\text{CaF}_2$ , активированной ионами  $\text{Tm}^{3+}$ , методами оптической спектроскопии, СЭМ и АСМ. Изучены спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов и керамики  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ . Установлено, что спектры поглощения переходов  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ ,  ${}^3\text{F}_2 + {}^3\text{F}_3$ ,  ${}^3\text{H}_4$ ,  ${}^3\text{H}_5$ ,  ${}^3\text{F}_4$ , а также люминесценции, обусловленные пере-

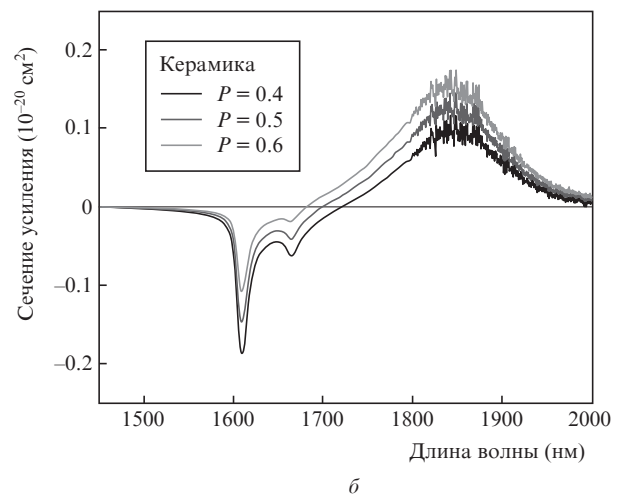
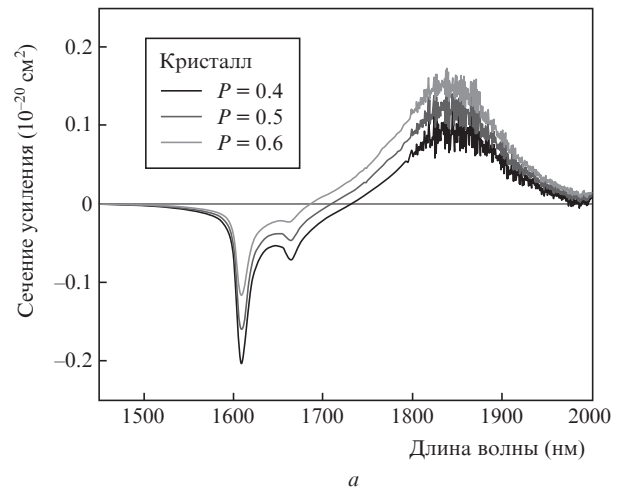


Рис.7. Спектральная зависимость сечения усиления  $\sigma_g(\lambda)$  для перехода  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  в образцах монокристаллов (а) и керамики (б)  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ .

дом  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ , в монокристаллах и керамике имеют аналогичный вид. Выполнена оценка спектрального контура усиления для двухмикронного лазерного перехода  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  при различных значениях параметра относительной инверсионной населенности. Область усиления для монокристаллов и керамики соответствует области длин волн 1700–2000 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (гос. контракт № 14.740.11.0071).

1. Ikesue A., Kinoshita T., Kmata K., Yoshida K. *J. Am. Cer. Soc.*, **78**, 1033 (1995).
2. Lu J.R., Lu J.H., Murai T., Uematsu T., Shirakawa A., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A.A., *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **40** (12A), L1277 (2001).
3. Takaichi K., Lu J.R., Murai T., Uematsu T., Shirakawa A., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminski A.A. *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **41** (2A), L96 (2002).
4. Багаев С.Н., Осипов В.В., Иванов В.И., Соломонов В.И., Платонов В.В., Орлов А.Н., Расулева А.В., Иванов В.В., Кайгородов А.С., Хрустов В.Р., Ватник С.М., Ведин И.А., Майоров А.П., Пестряков Е.В., Шестаков А.В., Салков А.В., *Квантовая электроника*, **38** (9), 840 (2008).
5. Kaminski A.A., Kravchenko V.B., Kolupov Yu. L., Bagaev S.N., Shemet V.V., Komarov A.A., Kallmeyer F., Eichler H.J. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **204** (7), 2411 (2007).

6. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Смолянский П.Л. и др. *Докл. РАН*, **406** (2), 180 (2006).
7. Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т., Орловский Ю.В., Дукельский К.В., Миронов И.А., Демиденко В.А., Смирнов А.Н. *Рос. нанотехнологии*, **2** (5–6), 95 (2007).
8. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Гарибин Е.А., Головин Ю.И., Демиденко А.А., Дукельский К.В., Кузнецов С.В., Миронов И.А., Осико В.В., Смирнов А.Н., Табачкова Н.Ю., Тюрин А.И., Федоров П.П., Шиндяпин В.В. *Перспективные материалы*, **5**, 1 (2010).
9. Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Kouznetsov S.V., Voronov V.V., Osiko V.V., Akchurin M.Sh. *Opt. Lett.*, **33** (5), 521 (2008).
10. Басиев Т.Т., Орловский Ю.В., Полянченкова М.В., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Алимов О.К., Дергачев А.Ю. *Квантовая электроника*, **36** (7), 591 (2006).
11. Suni J.M., Henderson S.W. *Opt. Lett.*, **16** (11), 817 (1991).
12. Stoneman R.C., Esterowitz L. *Opt. Lett.*, **15** (9), 486 (1990).
13. Honea E.C., Beach R.J., Sutton S.B., Speth J.A., Mitchell S.C., Skidmore J.A., Emanuel M.A., Payne S.A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **33** (9), 1592 (1997).
14. Zayhowski J.J., Harrison J., Dill C., Ochou J. *Appl. Opt.*, **34** (3), 435 (1995).
15. Budni D.A., Lemons M.L., Mosto J.R., Chicklis E.P. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **6**, 629 (2000).
16. Cano-Torres M., Han X., Garcia-Cortes A., Serrano M.D., Zaldo C., Valle F.J., Mateos X., Rivier S., Rico M., Griebner U., Petrov V. *Mater. Sci. Eng. B*, **146**, 22 (2008).
17. Cano-Torres J.M., Serrano M.D., Zaldo C., Rico M., Mateos X., Liu J., Griebner U., Petrov V., Valle F.J., Galan M., Viera G. *J. Opt. Soc. Am. B*, **23** (12), 2494 (2006).
18. Большиков Ф.А., Жариков Е.В., Захаров Н.Г., Лис Д.А., Рябочкина П.А., Субботин К.А., Антипов О.Л. *Квантовая электроника*, **40** (2), 101 (2010).
19. Большиков Ф.А., Жариков Е.В., Лис Д.А., Захаров Н.Г., Рябочкина П.А., Субботин К.А., Антипов О.Л. *Квантовая электроника*, **40** (10), 847 (2010).
20. Camy P., Doualan J.L., Renard S., Braud A., Ménard V., Moncorgé R. *Opt. Commun.*, **236** (4–6), 395 (2004).
21. Doualan J.L., Gamy P., Moncorgé R., Daran E., Couchland M., Ferrand B. *J. Fluor. Chem.*, **128**, 459 (2007).