

Фторидная лазерная керамика и кристаллы

Т.Т.Басиев, М.Е.Дорошенко, В.А.Конюшкин,
отдел лазерных материалов и фотоники НЦЛМТ ИОФ РАН

С.В.Кузнецов, В.В.Осико, П.П.Федоров
отдел нанотехнологий НЦЛМТ ИОФ РАН

На конкурс научных работ ИОФ РАН 2013 года представляется цикл из 30 работ, выполненных в 2008-2013 гг. Работы, внесенные в список, ранее на конкурс ИОФ РАН не подавались.

Результаты доложены на научных семинарах ИОФ РАН в 2011 г. (выращивание фторидных монокристаллов) и 2012 г. (фторидная лазерная керамика). Кроме того, результаты, посвященные фторидной лазерной керамике, были доложены на заседании Президиума РАН 19 марта 2013 г.

Методом горячего формования впервые получена фторидная лазерная керамика, по спектрально-генерационным характеристикам практически не уступающая монокристаллам. Образцы отличаются улучшенными механическими характеристиками и большой апертурой. С использованием диодной накачки получена генерация ионов РЗЭ в видимом и ближнем ИК-диапазоне (см. таблицу). Исследование реальной структуры выявило нанодвойникование внутри зерен керамики. Теплопроводность полученной керамики не отличается от теплопроводности монокристаллов.

Комбинирование керамики, активированной РЗЭ, с нелегированной матрицей позволило создать планарные волноводные структуры

Тщательные исследования особенностей синтеза порошкообразной фторидной шихты позволили получить фторидную лазерную керамику из порошкообразных прекурсоров методом горячего прессования.

Самостоятельный интерес представляют разработанные способы получения монокристаллов твердых растворов направленной кристаллизацией расплава с учетом морфологической устойчивости фронта кристаллизации по отношению к концентрационному переохлаждению. Разработка методов термодинамико-топологического анализа позволила выявить в тройных системах из фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов координаты конгруэнтно-плавящихся седловинных точек, дающие семейство новых важных монокристаллических матриц.

Исследования фторидной керамики, координируемые ИОФ РАН, проводились совместно с рядом институтов РАН (ИКРАН, ИРЭ, ИПФРАН), Чешской Академии наук (г. Прага), университетов (Мордовский ГУ, Брянский ГУ, Тамбовский ГУ, МИСИС, С.-П. Политехнический университет), а также ГОИ НИТИОМ и ЗАО ИНКРОМ. В последней организации внедрены результаты исследований. Судя по докладам на международных конференциях (ICONOLAT-2013 и др.) несмотря на интерес международной общественности (Франция, Япония, КНР и др.), до сих пор никто не смог повторить докладываемые результаты и получить фторидную лазерную керамику. Таким образом, в этой области в течение 5 лет отечественные разработки превосходят мировой уровень, и российская наука имеет монополию на эту технологию. По данной работе авторы получили ряд патентов, один которых Патент РФ2411185 от 10.02.2011 получил Диплом Федеральной службы по интеллектуальной собственности в номинации «Сто лучших изобретений России» за 2012 г.

Таблица. Матрицы, активаторы, каналы генерации ($f-f$ электронные переходы в редкоземельных элементах), спектральные диапазоны генерации (мкм), год получения генерации.

Матрица	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺
CaF ₂		⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2} 1.02 – 1.08 2009	⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{13/2} 2.69 – 2.75 2012	³ H ₄ (³ F ₄)→ ³ H ₆ 1.88 – 1.92 2012	⁵ F _{5/2} → ² F _{7/2} 1.025 – 1.040 2008
SrF ₂	³ P ₀ → ³ F ₂ 0.6386 2011	⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2} 1.036 – 1.044 2010			⁵ F _{5/2} → ² F _{7/2} 1.01 – 1.09 2012
(Ca,Sr)F ₂			⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{13/2} 2.70 – 2.78 2012	³ H ₄ (³ F ₄)→ ³ H ₆ 1.92 – 2.04 2012	² F _{5/2} → ² F _{7/2} 1.00 – 1.08 2008
(Ba,Sr)F ₂				³ H ₄ (³ F ₄)→ ³ H ₆ 1.78 – 1.97 2012	² F _{5/2} → ² F _{7/2} 1.00 – 1.09 2012
LiF	центры окраски F ₂ ⁻ ; 1.15 мкм (2007)				

Перечень работ

1. Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. Morphological Stability of Solid-Liquid Interface during Melt Crystallization of Solid Solutions M1-xRxF2+x. // Inorganic Materials, 2008. V.44. No.13. P. 1434-1458. (Supplement).
2. О.В. Палашов, Е.А. Хазанов, И.Б. Мухин, А.Н.Смирнов, И.А.Миронов, К.В.Дукельский, Е.А.Гарибин, П.П.Федоров, С.В.Кузнецов, В.В.Осико, Т.Т.Басиев, Р.В.Гайнутдинов. Измерение показателей поглощения образцов нанокерамики CaF₂. // Квантовая электроника. 2009. Т. 39, № 10. С.943-947.
3. Сорокин Н.И., Смирнов А.Н., Федоров П.П., Соболев Б.П. Суперионная фторидная керамика RF₃ и R_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}, полученная горячим прессованием. // Электрохимия. 2009. Т.45. № 5. 641-644.
4. Хазанов Е.Н., Таранов А.В., Гайнутдинов Р.В., Акчурин М.Ш., Басиев Т.Т., Конюшкин В.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Осико В.В. Исследование структуры и механизмов рассеяния фононов субтерагерцевых частот в монокристаллах и оптической керамике из фторида лития. // ЖЭТФ. 2010. Т.137. № 6, С. 1126-1132.
5. Осико В.В., Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В. Способ синтеза однофазного нанопорошка фторида бария, легированного фторидом редкоземельного металла. Патент № 2411185 от 10.02.2011
6. T.T. Basiev, M.E. Doroshenko, V.A. Konyushkin, and V.V. Osiko, SrF₂:Nd³⁺ laser fluoride ceramics, Vol. 35, No. 23, pp. 4009-4011, 2010.
7. В.А.Маслов, П.П.Федоров, В.В.Воронов, В.В.Щербаков, Е.В.Чернова, В.В.Осико. Фторидные микропорошки для лазерной керамики. // Перспективные материалы. 2011. № 4. С.25-31.
8. Родный П.А., Гаин С.Д., Миронов И.А., Гарибин Е.А., Демиденко А.А., Селиверстов Д.М., Гусев Ю.И., Федоров П.П., Кузнецов С.В. Спектрально-кинетические характеристики кристаллов и нанокерамик на основе BaF₂ и BaF₂:Ce. // Физика твердого тела. 2010, Т.52, № 9. С.1780-1784.

9. 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. Наноструктура оптической фторидной керамики. // Перспективные материалы. 2010. № 5. С. 5-12
10. Ф.А. Большиков, Е.А. Гарибин, П.Е.Гусев, А.А. Демиденко, М.В.Круглова, М.А. Крутов, А.А. Ляпин, И.А.Миронов, В.В. Осико, В.М.Рейтеров, П.А. Рябочкина, Н.В.Сахаров, А.Н.Смирнов, С.Н.Ушаков, П.П.Федоров. Наноструктурированная керамика $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ – потенциальная активная среда для двухмикронных лазеров. // Квантовая электроника, Т. 41, № 3 (2011) С. 193-197.
11. T.T. Basiev, V.A. Konyushkin, D.V. Konyushkin, M.E. Doroshenko, G.Huber, F. Reichert, N.-O. Hansen, M. Fechner, First ceramic laser in the visible spectral range, *Optical Materials Express*, Vol. 1 (8), pp. 1511–1514, 2011.
12. А.С. Щеулин, П.П. Федоров, А.И. Рыскин, А.Е. Ангервакс, В.В. Осико, А.Н. Смирнов, Е.А. Гарибин, К.В. Дукельский, И.А. Миронов. Аддитивное окрашивание оптической керамики CaF_2 . // Оптика и спектроскопия. 2011. Т.110. №4. С.645-650.
13. Лугинина А.А., Федоров П.П. Синтез ультрадисперсных порошков флюоритовых фаз $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R = Nd, Er, Yb) методом химического осаждения из водных растворов. // Химическая технология. 2011. Т.12. №5. С. 264-270.
14. P.P. Fedorov, A. A. Luginina, S. V. Kuznetsov, V. V. Osiko. Nanofluorides. // *J. Fluorine Chem.* 2011, V.132, is.12, P.1012-1039. DOI:10.1016/j.jfluchem.2011.06.025 (ОБЗОР) WoK/WoS Accession Number: WOS:000296936300002.
15. Т.Т. Басиев, И.Т. Басиева, М.Е. Дорошенко. Люминесцентная нанофотоника, фторидная лазерная керамика и кристаллы. УФН, т. 181, № 11, стр. 6-12, 2011(ОБЗОР)
16. Федоров П.П., Бучинская И.И. Проблемы пространственной однородности кристаллических материалов и точки конгруэнтного плавления седловинного типа в тройных системах. // Успехи химии. 2012, 81(1). С. 1-20 (ОБЗОР)
17. P.P. Fedorov, V.V. Osiko, S.V. Kuznetsov and E.A. Garibin. Fluoride laser nanoceramics. Conference: 4th International Forum on Nanotechnology (RUSNANOTECH) Location: Moscow, RUSSIA Date: OCT 26-28, 2011. *Journal of Physics Conference Series* Volume: 345 Article Number: 012017 Published: 2012
18. А.А. Лугинина, П.П. Федоров, С.В. Кузнецов, М.Н. Маякова, В.В. Осико, В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков. Синтез ультрадисперсных порошков флюоритовой фазы $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ // Неорганические материалы. 2012. Т.48. №5. С 617-624.
19. O.K. Alimov, T.T. Basiev, M.E. Doroshenko, P.P. Fedorov, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, V.V. Osiko, Investigation of Nd^{3+} ions spectroscopic and laser properties in SrF_2 fluoride single crystal. // *Optical Materials*, vol. 34, pp. 799–802 (2012).
20. J. Sulc, M.E. Doroshenko, H. Jelinkova, T.T. Basiev, V.A. Konyushkin, V.V. Osiko, Tunability of laser based on Yb-doped hot-pressed CaF_2 ceramics, *Laser Sources and Applications*, // *Proceedings of SPIE* Vol.8433, p. 84331P-8, 2012.
21. Попов П.А., Федоров П.П., Гарибин Е.А., Смирнов А.Н., Гусев П.Е., Крутов М.А. Теплопроводность оптической керамики твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$. // Неорганические материалы, 2012, т.48 № 8. С. 973-976.
22. Рябочкина П.А., Ляпин А.А., Осико В.В., Федоров П.П., Ушаков С.Н., Круглова М.В., Сахаров Н.В, Гарибин Е.А., Гусев П.Е., Крутов М.А. Структура, спектрально–люминесцентные и генерационные свойства наноструктурированной керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$. // *Квантовая электроника*. 42 (9) 853 – 857 (2012).
23. Akchurin M.Sh., Basiev T.T., Demidenko A.A., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Garibin E.A., Gusev P.E., Kuznetsov S.V., Krutov M.A., Mironov I.A., Osiko V.V., Popov P.A. $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ Laser Ceramics. // *Optical materials*. 35(3), 444-450 (2013).

24. Fedorov P.P. Fluoride laser ceramics. In: Handbook on solid-state lasers: materials, systems and applications. Ed. by B. Denker and E. Shklovsky. - Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi, Woodhead Publishing Limited, - UK, 2013. – p. 82-109.
25. A.S. Shcheulin, A.E. Angervaks, T.S. Semenova, L.F. Koryakina, M.A. Petrova, P.P. Fedorov, V.M. Reiterov, E.A. Garibin, A.I. Ryskin. Additive coloring of CaF₂:Yb crystals: determination of Yb²⁺ concentration in CaF₂:Yb crystals and ceramics. // Applied Physics B. Lasers and Optics. 2013, Vol. 111, No. 4, pp. 551-557.
26. Doroshenko M.E., Demidenko A.A., Fedorov P.P., Garibin E.A., Gusev P.E., Jelinkova H., Konyshkin V.A., Krutov M.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Popov P.A., Shulc J. Progress in fluoride laser ceramics. // Phys. Stat. Solidi C, 10(6), 952-957(2013).
27. A.A. Lyapin, P.P. Fedorov, E.A. Garibin, A.V. Malov, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, S.N. Ushakov. Spectroscopic, luminescent and laser properties of nanostructured CaF₂:Tm materials. Optical Materials, 2013, V. 35, No. 10. p.1859-1864.
28. Šulc, Jan; Nemeč, Michal; Švejkar, Richard; Jelínková, Helena; Doroshenko, Maxim E; Fedorov, Pavel P; Osiko, Vyacheslav V. Diode-pumped Er:CaF₂ ceramic 2.7 μm tunable laser. // Optics Letters. 38(17), 3406-3409 (2013).
29. В.А. Конюшкин, А.Н. Накладов, Д.В. Конюшкин, М.Е. Дорошенко, В.В. Осико, А.Я. Карасик, Керамические планарные волноводные структуры для усилителей и лазеров. // Квантовая Электроника, 43, 60 (2013).
30. Гарибин Е.А., Гусев П.Е., Демиденко А.А., Крутов М.А., Миронов И.А., Осико В.В., Смирнов А.Н., Федоров П.П., Чернова Е.В., Йоахим Хайн, Дитер Нитцольд, Ханс-Йоахим Поль, Ульрих Шрамм, Матиас Зибольд. Лазерная фторидная керамика и способ ее получения. Патент RU2484187.