На правах рукописи

Пушкарь Александр Александрович

РАЗРАБОТКА АКТИВНЫХ СРЕД ДЛЯ АП-КОНВЕРСИОННЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛАЗЕРОВ С ДИОДНОЙ НАКАЧКОЙ НА ОСНОВЕ МОНОКЛИННОГО КРИСТАЛЛА BaY_2F_8 ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Yb^{3+}, Pr^{3+} и Ce^{3+}

01.04.21 – Лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва - 2010

Работа выполнена в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Научный руководитель:
кандидат технических наук, старший научный сотрудник
Уварова Татьяна Владимировна

Научный консультант:
доктор физико-математических наук, профессор
Аполлонов Виктор Викторович

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент РАН
Багдасаров Хачатур Саакович, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН

доктор физико-математических наук, профессор
Коробкин Владлен Васильевич, Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие НИИ «Полюс» им. М.Ф.Стельмаха.

Защита диссертации состоится «25» октября 2010 года в 17.00 на заседании Диссертационного совета Д002.063.02 при Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН по адресу 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 38, корпус 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Автореферат разослан « 17 » июля 2010 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Макаров В.П.

тел. +7 (499) 503-83-94

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На фоне многообразия разработанных лазеров инфракрасного (ИК) диапазона спектра, выбор твердотельных лазеров, излучающих в видимой, ультрафиолетовой (УФ) и вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) областях весьма ограничен.

В настоящий момент получение монохроматичного, когерентного лазерного излучения в видимом и УФ диапазонах спектра практически осуществляется:

- при использовании газовых лазеров, лазеров на красителях и парах металлов, которые представляют собой громоздкие приборы с ограниченным сроком службы, имеющие относительно большие размеры и вес;

- при использовании полупроводниковых лазерных диодов, обладающих рядом серьезных недостатков, ограничивающих их область применения, среди которых: невысокие выходные оптические мощности генерации, необходимость их термостатирования;

- при использовании нелинейного преобразования в гармоники излучения твердотельных ИК лазеров, что значительно снижает КПД и надежность такого прибора, а главное, ограничивает выбор длин волн генерации.

Создание компактных твердотельных лазеров видимого и УФ диапазонов спектра позволит решить целый ряд задач в различных областях науки и техники, таких как: медицина, химические технологии, экология, микроэлектроника, оптоэлектроника, нанотехнологии, оптические измерения, лазерная спектроскопия, системы хранения и передачи данных, поскольку они обладают рядом потенциальных достоинств, к важнейшим из которых можно отнести: возможность достижения высоких удельных оптических мощностей и энергий, экологическая чистота, компактность, технологичность. Поэтому, даже далеко не полный перечень возможных применений такого рода излучателей указывает на актуальность работ, связанных с поиском, получением и исследованием эффективных ап-конверсионных лазерных сред.

В настоящее время, основными проблемами в разработке компактных полностью твердотельных лазеров видимого и УФ диапазонов спектра, являются:

1) Ограниченный выбор твердотельных источников накачки для возбуждения лазерной генерации на f-f и f-d переходах редкоземельных ионов (РЗИ) в активных матрицах;

2) Процессы соляризации, возникающие при возбуждении активных сред фотонами высокой энергии и приводящие к образованию центров окраски (ЦО).

Использование ап-конверсионных механизмов накачки активных сред решает обе эти проблемы - позволяет использовать удобные твердотельные источники накачки, такие, как компактные лазерные диоды, и значительно снизить индуцированную фотоионизацией деградацию активных матриц.

Известное в настоящее время количество пригодных для использования в видимом, УФ, а, особенно, в ВУФ диапазонах спектра материалов весьма ограничено. К наиболее подходящим из них можно отнести неорганические

фториды, поскольку данные кристаллы имеют наиболее коротковолновые границы собственного пропускания в сравнении с оксидами и наибольшую химическую стойкость в сравнении с другими классами соединений. Большое значение, также, имеет изоморфизм матричных кристаллов (матрицы) по отношению к РЗИ и изовалентное замещение активным ионом компонента матрицы. Из известных фторидных материалов одной из перспективных матриц для лазеров видимого, УФ и ВУФ диапазонов спектра являются кристаллы с моноклинной структурой BaY_2F_8. В данной структуре позиции катионов разделены с высокой разностью координационных чисел, что указывает на высокую стойкость матрицы при высокоэнергетическом облучении. Кроме того, коротковолновая граница собственного пропускания монокристалла BaY_2F_8 расположена на длине волны 125 нм, и он обладает 100% изоморфной емкостью по отношению к РЗИ иттриевой подгруппы [1].

Однако, указанные возможности реализуются только на монокристаллах высокого качества: с низким содержанием фоновых примесей, стойких к высокоэнергетичному коротковолновому излучению и т.д., поэтому вопросы практического применения лазерных матриц лежат также в области разработки методики их выращивания, позволяющей получать высококачественные ориентированные кристаллы, легированные заданными концентрациями активатора/ов.

Фундаментальное свойство РЗИ в диэлектрических кристаллах – энергетическая многоуровневость и связанные с ней разнообразные люминесцентные и абсорбционные каналы открывает широкие перспективы для использования разнообразных ап-конверсионных схем накачки активных лазерных сред. Однако, несмотря на то, что к настоящему времени в литературных источниках представлено множество ап-конверсионных механизмов, основной объем исследований в области изучения ап-конверсии проводится с использованием в качестве источников накачки лазеров на $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$, $Al_2O_3:Ti^{3+}$ и красителях, поскольку они обладают возможностью получения высоких плотностей мощности накачки и плавной перестройки длины волны генерации, что позволяет исследовать различные механизмы возбуждения [2-4].

В связи со значительным прогрессом в последнее время в исследовании полупроводниковых лазеров открываются большие перспективы для создания разнообразных ап-конверсионных твердотельных лазерных сред для получения генерации в широком диапазоне длин волн от дальней ИК до УФ областей спектра.

Цель работы состоит в разработке активных сред для ап-конверсионных твердотельных лазеров видимого и УФ диапазонов спектра с диодной накачкой.

Основные задачи работы:

1. Разработать ап-конверсионные схемы возбуждения эффективной многополосной люминесценции видимого и УФ диапазонов спектра при использовании в качестве источников накачки серийных лазерных диодов.

2. Определить критерии отбора и обосновать выбор матрицы для практической реализации разработанных ап-конверсионных схем.

3. Разработать методику выращивания активированных монокристаллов и получить образцы для исследований.

4. Провести комплексные исследования спектрально-люминесцентных свойств полученных образцов при использовании одно- и многоволновой диодной накачки.

Научная новизна работы определяется тем, что в ней впервые:

1. Реализованы ап-конверсионные схемы возбуждения эффективной многополосной люминесценции на длинах волн 450-500, 510-560 и 570-650 нм в активной среде $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ по механизмам ступенчатой сенсибилизации и поглощению с возбужденного состояния при использовании в качестве источников накачки серийных ИК лазерных диодов.

2. Предложены ап-конверсионные схемы возбуждения люминесценции в УФ диапазоне спектра на длинах волн 312-357 нм и 225-236 нм в активной среде $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+},Ce^{3+}$ по механизмам ступенчатой сенсибилизации и одно- или двухфотонному поглощению с высоколежащего состояния $^3P_0$ иона Pr^{3+} при использовании в качестве источников накачки лазерных диодов с длинами волн генерации на 960, 840, 810-808 и 405 нм.

3. Проанализированы ап-конверсионные механизмы возбуждения многополосной люминесценции с высоколежащих 4f- состояний иона Pr^{3+} в матрице $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ и показано, что применение многоволновой накачки позволяет получать десятикратный рост интенсивности отдельных полос люминесценции видимого диапазона спектра по сравнению с одноволновой накачкой при суммарной оптической мощности возбуждающих пучков до 5 Вт.

4. Измерено поглощение активаторов Yb^{3+} и Pr^{3+} в моноклинной матрице $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$. Максимальная величина коэффициента поглощения выявлена вдоль направления кристаллографической оси b, что позволит повысить эффективность поглощения пучков накачки при уменьшении геометрических размеров активной среды.

5. Комплексно исследованы и решены основные технологические проблемы, возникающие при выращивании моноклинных монокристаллов BaY_2F_8, такие как: образование непрозрачной фазы в виде полосчатых включений в объеме или в виде шапки, сокращающей полезную длину кристалла; отсутствие затравливания и образование полностью непрозрачной були в результате массовой кристаллизации в объеме расплава; непредсказуемые напряжения и трещины. Решение указанных проблем, сконструированный тепловой блок и графитовый тигель позволили разработать методику выращивания ориентированных

монокристаллов $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ и $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+},Ce^{3+}$, позволившую получать образцы с концентрацией неизоморфных активаторов до 0,83% (ат.), длиной до 50 мм и диаметром до 25 мм со стабильным выходом годных кристаллов около 70%.

6. Исследовано влияние кристаллографической ориентации затравки на качество и скорость роста моноклинных кристаллов BaY_2F_8. Выявлено направление преимущественного роста $[11\bar{1}]$, позволившее увеличить скорость роста с 3 до 11 мм/ч без ухудшения качества выращенных монокристаллов.

7. Высказано предположение о кластерном вхождении РЗИ в матрицу BaY_2F_8, что является необходимым условием для действия механизма ступенчатой сенсибилизации. Показано, что при концентрации иона Yb^{3+} в матрице BaY_2F_8, равной сумме концентраций ионов Pr^{3+} и Ce^{3+}, возможно получение бездефектных кристаллов с высокой концентрацией неизоморфных активаторов порядка 0,83% (ат.).

Практическая значимость работы состоит в том, что результаты проведенных исследований являются основой для создания компактных полностью твердотельных лазеров с диодной накачкой, генерирующих излучение в значительной части видимого и части УФ диапазонов спектра. Использование разработанных ап-конверсионных схем накачки кристаллических активных сред $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ и $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+},Ce^{3+}$ позволит решить проблемы связанные с соляризацией активных сред и отсутствием выбора удобных твердотельных источников накачки. Разработанная методика выращивания монокристаллов BaY_2F_8 методом Бриджмена позволит получать высококачественные ориентированные кристаллы с заданными концентрациями активаторов РЗИ, что является критической стадией для внедрения данных активных сред в практику, а выявленное направление преимущественного роста $[11\bar{1}]$ значительно повысит качество и скорость роста кристаллов. Полученные образцы активных сред $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ и $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+},Ce^{3+}$ позволяют проводить исследования по получению генерации в видимой и УФ областях спектра.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) №07-02-01157-а.

Личный вклад автора

В изложенных в диссертационной работе исследованиях автору принадлежит разработка ап-конверсионных схем накачки активных сред, получение опытных образцов и проведение их спектроскопических исследований, а также участие в анализе полученных результатов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Достижение интенсивной многополосной люминесценции на длинах волн 570-650, 510-560 и 450-500 нм в активной среде $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ с высоколежащих $^3P_1 + {}^1I_6$; $^3P_0$ – состояний иона Pr^{3+} реализовано по ап-конверсионному механизму ступенчатой сенсибилизации и поглощению с возбужденного состояния при использовании одно- или многоволновой накачки серийными лазерными диодами ИК диапазона спектра.

2. Разработанная методика выращивания ориентированных кристаллов $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ и $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+},Ce^{3+}$ позволяет получать образцы с концентрацией неизоморфных активаторов до 0,83% (ат.), длиной до 50 мм и диаметром до 25 мм со стабильным выходом годных кристаллов около 70%.

3. Ориентация моноклинного кристалла $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ значительно влияет на величины коэффициентов поглощения активаторов, а ориентация затравки - на качество и скорость его роста. Максимальные величины коэффициентов поглощения ионов Yb^{3+} и Pr^{3+} в матрице BaY_2F_8 получены вдоль кристаллографической оси b, а найденное направление преимущественного роста $[11\bar{1}]$ позволяет увеличить скорость роста совершенных монокристаллов с 3 до 11 мм/ч.

4. Использование многоволновой диодной накачки (на 960, 840, 808-810 нм) активной среды $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ по механизмам ступенчатой сенсибилизации и поглощению с возбужденного состояния позволяет получать десятикратный рост интенсивности отдельных полос люминесценции видимого диапазона спектра по сравнению с одноволновой накачкой (на 960 нм) при суммарной оптической мощности возбуждающих пучков до 5 Вт.

5. Достижение люминесценции в УФ области спектра на длинах волн 312-357 нм и 225-236 нм в активной матрице $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+},Ce^{3+}$ может осуществляться по ап-конверсионному механизму ступенчатой сенсибилизации и одно- или двухфотонновому поглощению с высоколежащего состояния $^3P_0$ иона Pr^{3+} при накачке серийными лазерными диодами ИК и видимого диапазонов спектра.

Апробация работы

Основные результаты и материалы работы докладывались на второй международной конференции по физике кристаллов «Кристаллофизика 21-го века», посвященной памяти М.П. Шаскольской, МИСиС, Москва 2003; XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ion, Irkytsk 2007; XII Conference on Laser Optics, St.Petersburg 2006.

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 12 работах (4 статьи в ведущих рецензируемых журналах, 6 тезисов докладов). Список публикаций по теме диссертации приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 123 страницах, содержит 37 рисунков, 14 таблиц и список литературы из 88 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и задачи исследования.

В **Главе 1** представлены основные требования, предъявляемые к материалам, используемым в качестве активной матрицы в лазерах видимого, УФ и ВУФ диапазонов спектра. К ним относятся: расположение коротковолновой границы собственного пропускания матриц в ВУФ диапазоне спектра, высокая изоморфная емкость по отношению к РЗИ, высокая стойкость к коротковолновому излучению и к влиянию внешней среды.

Рассмотрены основные оптические свойства наиболее распространенных материалов, используемых в качестве матриц для лазеров видимого и УФ диапазонов спектра. Показаны факторы, влияющие на их прозрачность в этих областях, основными из которых являются отсутствие “паразитных” примесей, дающих селективные полосы поглощения в диапазоне длин волн спектра 120 – 170 нм, а также радиационная стойкость матриц по отношению к коротковолновому излучению при оптической накачке. Показаны преимущества и недостатки использования фторидных кристаллов в качестве лазерных матриц видимого и УФ диапазонов спектра.

Рассмотрены основные проблемы, сдерживающие разработку компактных полностью твердотельных лазеров видимого и УФ диапазонов спектра, к которым относятся: ограниченный выбор твердотельных источников накачки для возбуждения лазерной генерации на f-f и f-d переходах РЗИ в кристаллических матрицах; процессы соляризации с образованием ЦО, возникающие при накачке матриц, легированных РЗИ фотонами высокой энергии. Показано, что эффективным решением обеих проблем является использование ап-конверсионных схем накачки твердотельных лазерных сред, позволяющих значительно снизить или исключить индуцированную фотоионизацией деградацию активных сред, а также, применять в качестве источников накачки серийные лазерные диоды.

Обоснован выбор моноклинного монокристалла BaY_2F_8 в качестве перспективной матрицы для создания лазеров, генерирующих в видимом, УФ и ВУФ диапазонах спектра. Он удовлетворяет всему представленному выше комплексу требований: коротковолновая граница собственного пропускания расположена на 125 нм, обладает 100% изоморфной емкостью по отношению к РЗИ иттриевой подгруппы, а изовалентное замещение активатором позиций иона Y в структуре (при этом позиции катионов разделены) снижает вероятность возникновения точечных дефектов, являющихся основой для образования центров

окраски, повышая стойкость монокристаллов к высокоэнергетическому облучению.

Во второй части главы классифицировано множество ап-конверсионных процессов, представленных в литературных источниках, с указанием их собственных спектроскопических характеристик, позволяющих отличить их друг от друга. Подробно рассмотрены процессы поглощения с возбужденного состояния (ESA), ап-конверсионной передачи энергии (ETU) и фотонной лавины (PA), представленные на (рис. 1). Проведен сравнительный анализ преимуществ каждого из ап-конверсионных механизмов в плане их практической реализации.

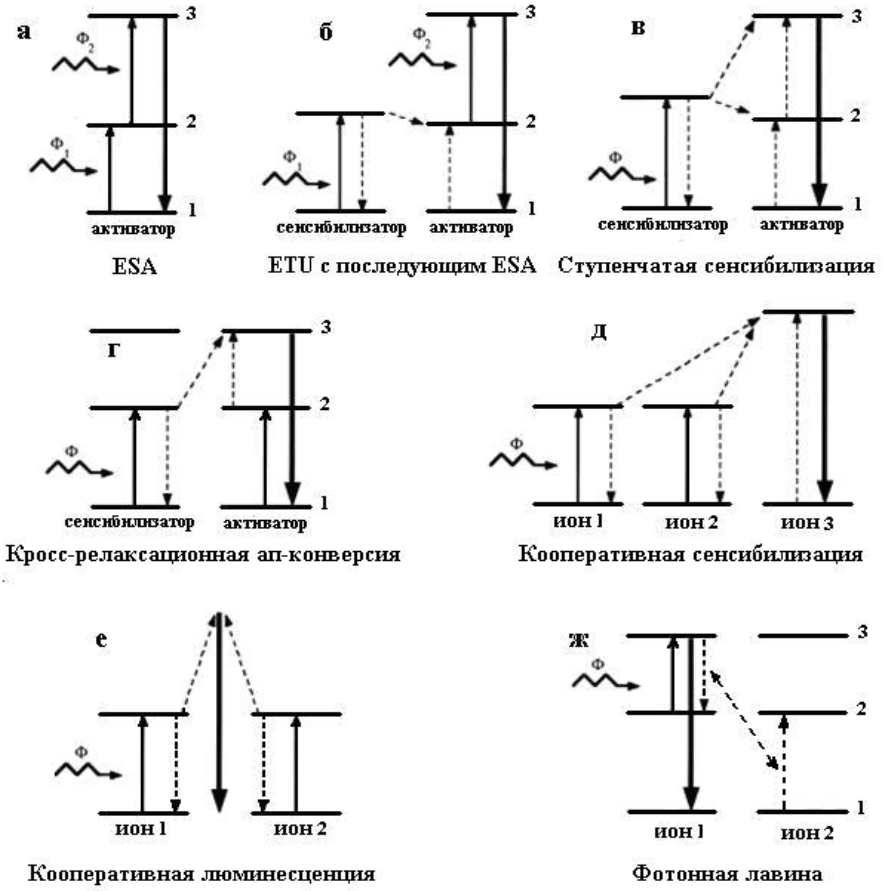


Рис. 1. Принципиальные схемы ап-конверсионных механизмов ESA (а), ETU (б,в,г,д,е) и PA(ж)

Представлен анализ имеющихся в литературе данных и современное положение дел в области исследования ап-конверсионных механизмов в монокристаллах фторидов и стеклах, легированных РЗИ иттриевой (Er^{3+}, Er^{3+}+Yb^{3+}, Tm^{3+}, Tm^{3+}+Yb^{3+}, Ho^{3+}, Ho^{3+}+Yb^{3+}) и цериевой (Nd^{3+}, Pr^{3+}, Pr^{3+}+Yb^{3+}, Pr^{3+}+Ce^{3+}) подгрупп.

Проанализированы результаты работы [4-5], где получение люминесценции в видимой области спектра, а также генерации в оранжевой (607,5 нм), красной (638,7 нм) областях спектра с высоколежащих 4f-состояний иона Pr^{3+} в матрице BaY_2F_8 осуществлялось по механизму фотонной лавины. Данный ап-

конверсионный механизм позволяет использовать в качестве источника накачки лазеры на основе $Al_2O_3:Ti^{3+}$, однако, обладает рядом серьезных недостатков ограничивающих его практическое применение (подробнее в главе 2).

Показано, что, несмотря на то, что в литературе представлено множество ап-конверсионных механизмов, основной объем их исследований проводится с использованием в качестве источников накачки лазеров на основе $Al_2O_3:Ti^{3+}$, $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ или красителях. Однако, значительный прогресс в последние годы в области исследования и разработки мощных лазерных диодов делает реальным создание ап-конверсионных лазеров с генерацией в видимом и УФ диапазонах спектра с диодными источниками накачки.

Показаны перспективы использования иона Pr^{3+} в качестве иона-активатора кристаллической матрицы BaY_2F_8, имеющего значительное количество полос поглощения и генерационных каналов на 4f-конфигурации, что указывает на возможность получения многополосной люминесценции в видимой области спектра. В качества иона-сенсибилизатора предложено использовать ион Yb^{3+}, поскольку известная [5] межионная передача энергии $^2F_{5/2}$ Yb^{3+} -> $^1G_4$ Pr^{3+}, позволяет добиваться высокой населенности промежуточного состояния $^1G_4$ иона Pr^{3+} по сравнению с его прямым возбуждением.

Представлены данные работы [6], показывающие успешную межионную передачу энергии между 5d- состояниями иона Pr^{3+} и Ce^{3+} в монокристалле $LiLuF_4:Pr^{3+}:Ce^{3+}$, что указывает на перспективы получения УФ эмиссии на длинах волн 312-357 нм в активной среде $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+},Ce^{3+}$.

Во второй главе проанализированы литературные данные по спектроскопии ионов Pr^{3+} и Yb^{3+} внедренных в матрицу BaY_2F_8, с целью изучения структуры их энергетических уровней и генерационных каналов для разработки ап-конверсионных схем накачки. Показано, что эффективное население $^2F_{5/2}$- уровня иона Yb^{3+} осуществляется при поглощении пучка накачки с длиной волны 960–1000 нм, а значительное количество метастабильных состояний $4f^n$– конфигурации иона Pr^{3+} позволит реализовать различные ап-конверсионные схемы возбуждения активных матриц на основе монокристаллов BaY_2F_8, легированных данными ионами.

Рассмотрена возможность населения высоколежащих 4f- состояний иона Pr^{3+} в активной среде $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ по механизмам фотонной лавины (РА) и ступенчатой сенсибилизации (АРТЕ).

Показано, что механизм АРТЕ в сравнении с РА, обладает рядом преимуществ, среди которых:

1) отсутствие необходимости введения высокой концентрации активаторов РЗИ в матрицу BaY_2F_8;

2) наибольшая относительная эффективность среди последовательных ап-конверсионных механизмов возбуждения кристаллических лазерных сред [7];

3) использование в качестве источников накачки серийных лазерных диодов с длиной волны 960 нм и оптической мощностью единицы Вт.

Однако необходимым условием действия механизма ступенчатой сенсибилизации является близкое расположение активаторов в кристаллической структуре для осуществления межионной передачи энергии от иона-сенсибилизатора к иону-активатору. В связи с этим, изучение характера вхождения РЗИ в матрицу BaY_2F_8 представляется важнейшей задачей, определяющей возможность использования данного механизма для населения высоколежащих 4f-состояний иона Pr^{3+}.

Подробно представлена разработанная ап-конверсионная схема накачки активной среды $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ по механизму APTE. Возбуждение многополосной люминесценции в видимом диапазоне спектра с $^3P_0$ – уровня Pr^{3+} с использованием одноволновой накачки 960 нм лазерным диодом включает две ступени межионной ап-конверсионной передачи энергии. Ион-сенсибилизатор Yb^{3+}, поглощая поток фотонов, энергия которых резонансна переходу из его основного состояния $^2F_{7/2}$ на возбужденное $^2F_{5/2}$, по первой ступени ETU переводит ион-активатор в возбужденное состояние $^1G_4$ Pr^{3+}, а по второй – в высоковозбужденное состояние $^3P_0$. Отмечено, что 960 нм возбуждающий пучок не является строго резонансным для перехода $^1G_4$ -> $^3P_0$ иона Pr^{3+}, но зато попадает в максимум полосы поглощения Yb^{3+}.

В целях повышения населенности высоколежащих 4f- состояний ионов Pr^{3+} в матрице BaY_2F_8 предложено использовать дополнительные пучки накачки: в диапазоне длин волн 840 нм, при поглощении которых часть ионов Pr^{3+}, находящихся в промежуточном состоянии $^1G_4$ совершит переход на $^3P_1$+$^1I_6$, $^3P_0$ уровень по механизму ESA или в диапазоне 808 - 810 нм для населения $^3P_2$, $^3P_1$+$^1I_6$, $^3P_0$ состояний иона Pr^{3+} аналогичным образом. Разработанные схемы ап-конверсионного возбуждения активной среды $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ при одноволновой и многоволновой диодной накачке представлены на (рис. 2).

Рассмотрены ограничения использования РЗИ цериевой подгруппы в качестве активаторов матрицы BaY_2F_8, связанные со сложностью получения монокристаллов лазерного качества с их концентрациями более 1% (ат.). Поэтому разработка методики выращивания высококачественных активированных монокристаллов BaY_2F_8, удовлетворяющих всем требованиям, предъявляемым к прозрачным материалам, является критически важной задачей, определяющей возможность внедрение данных активных сред на практике.

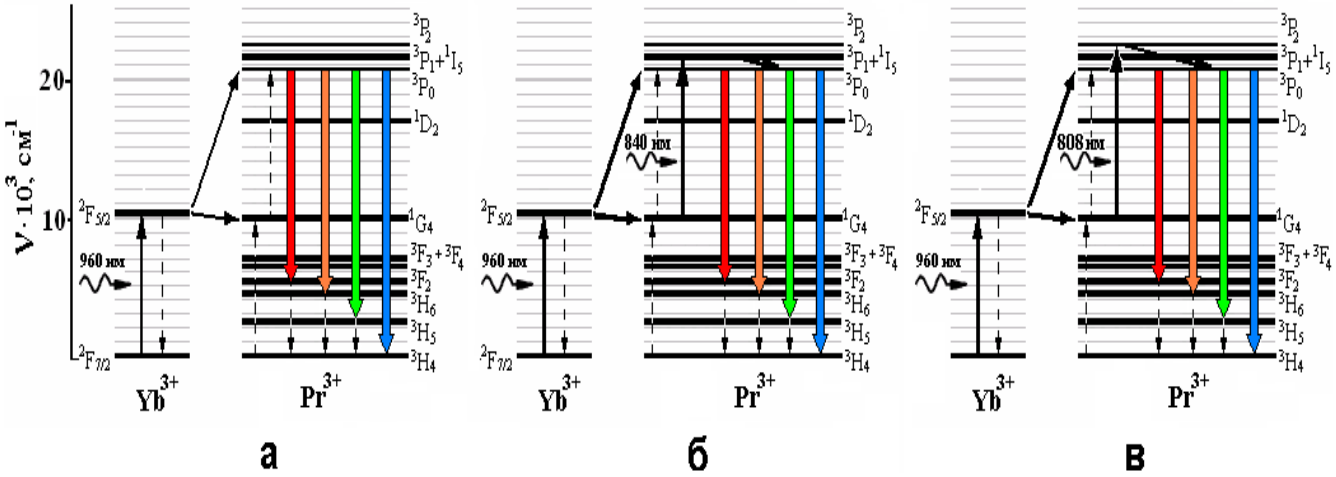


Рис.2. Принципиальные схемы механизма АРТЕ в кристалле BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+} при использовании одноволновой (а) и двухволновой накачки (б,в)

Третья глава посвящена разработке методики получения ориентированных монокристаллов BaY_2F_8, легированных РЗИ заданных концентраций, как критической стадии практического внедрения активных сред. Показано преимущество метода Бриджмена для выращивания моноклинных соединений типа BaR_2F_8 (где R = Yb^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}, Y^{3+}, Tm^{3+}) по сравнению с другими расплавными методами. Сформулированы основные технологические проблемы, возникающие при получении моноклинных кристаллов BaY_2F_8 и их аналогов, такие как: образование непрозрачной фазы в виде полосчатых включений в объеме или в виде шапки, сокращающей длину кристаллов; непредсказуемое отсутствие затравливания и образование полностью непрозрачной були в результате массовой кристаллизации в объеме расплава; непредсказуемые напряжения и трещины. Показано, что образование непрозрачной фазы в виде полосчатых включений в объеме кристаллов или в виде шапки, сокращающей полезную длину, можно связать с нарушением стехиометрии или с содержанием примеси кислорода в количестве, превышающем его растворимость в данной структуре. Для этого была экспериментально определена предельная растворимость компонентов расплава BaF_2, YF_3 по уравнению Галливера-Пфанна:

$$C_g = K_{эф} \cdot C_0 (1 - g)^{Кэф-1}, \qquad (1)$$

где C_g – концентрация примеси в кристалле, C_0 – исходная концентрация примеси, g – доля закристаллизовавшегося вещества, $K_{эф}$ – эффективный коэффициент распределения примеси, рассчитанный по представленной в работе методике по уравнению:

$$K_{эф} = \frac{\lg(C_{01} / C_{02})}{\lg[(1 - g_2)/(1 - g_1)]} + 1, \qquad (2)$$

где C_{01},C_{02} – концентрация примеси в двух кристаллах, выращенных в одной серии.

При расчете были приняты следующие допущения:

а) $K_{эф}$ не зависит от концентрации примеси в пределах изучаемого диапазона (от 0,11 до 1,43% (массовых));

б) поскольку серия из шести кристаллов выращивалась в одном эксперименте, $K_{эф}$ одинаков для всех кристаллов этой серии;

в) по результатам взвешивания кристаллов считаем, что система консервативна;

г) исходные бездефектные кристаллы имеют строго стехиометрический состав.

Показано, что средняя растворимость BaF_2 в BaY_2F_8 составляет 0,96% (массовых), а YF_3 в BaY_2F_8 – 0,31% (массовых). Проведена оценка влияния примеси кислорода на возникновение дефектов в монокристаллах BaY_2F_8, показавшая, что кристаллы, выращенные из сырья чистотой 99,995% (массовые) в атмосфере, содержащей примеси кислорода и влаги не более $1 \cdot 10^{-5}$% (объемных) и 1% (объемных) CF_4, имеют диапазон прозрачности в пределах от 135 нм до 10 мкм. Кроме того, изученная в работе [8] термическая устойчивость компонентов расплава исходной шихты указывает на то, что при большом перегреве расплава BaR_2–RF_3 (более 300^0C) фазовый состав испаренного вещества не изменялся и состав пара был молекулярным.

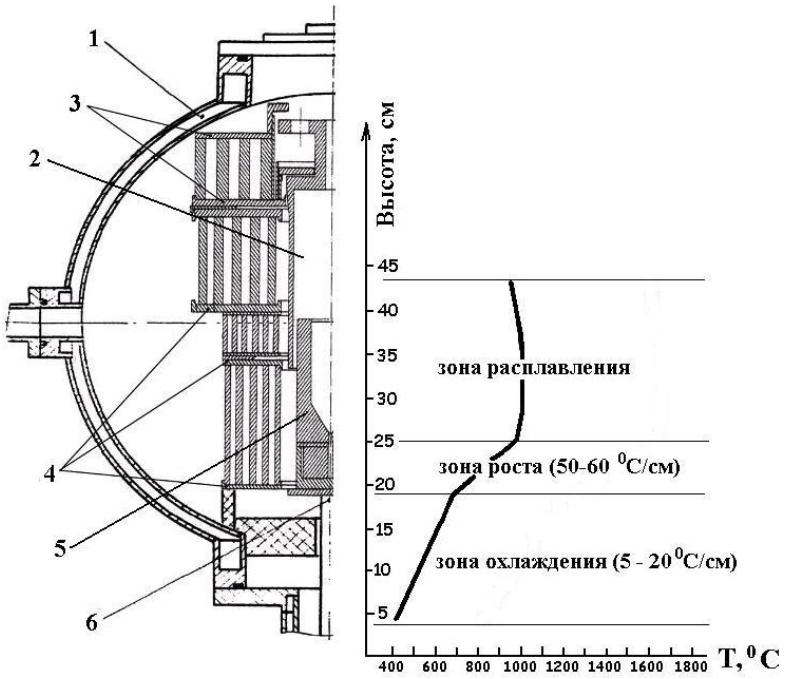
Представлены данные работы [8], где показано, что непредсказуемое отсутствие затравливания и образование полностью непрозрачной були в результате массовой кристаллизации связано со склонностью расплавов BaR_2-RF_3 (где R = Yb^{3+}, Er^{3+}) к переохлаждению до 110^0C. Для решения данной проблемы была разработана конструкция тигля, основной особенностью которого является затравочный канал, адаптированный к длине ростовой зоны и конусность ростовой ячейки, адаптированная к поперечному градиенту теплового поля.

Представлена разработанная методика выращивания монокристаллов BaY_2F_8 методом Бриджмена, определяемая четырьмя параметрами: контролем и управлением качеством исходного сырья; контролем за атмосферой выращивания; управлением тепловым режимом выращивания; конструкцией тигля и конструкционными материалами теплового блока. Приведено описание ростовой установки, тигля и теплового блока, обеспечивающего температурное поле с трехзонным профилем (рис.3) по данным градуировки [9]:

- с практически безградиентной зоной в центральной части;

- зоной кристаллизации длиной 5 см, с резким (порядка 50 °C/см - 60 °C/см) градиентом в нижней части нагревателя и под ним;

- с низкоградиентной зоной охлаждения (порядка 5 °C/см – 20 °C/см).



1 – водоохлаждаемый корпус
2 – нагреватель
3-4 – система экранов
5 – графитовый тигель
6 – шток

Рис. 3. Температурный профиль теплового блока экспериментальной ростовой установки

Полученные по разработанной методике монокристаллы BaY_2F_8 не содержали трещин, включений, напряжений и блочности, имели диаметр 25 мм и длину порядка 50 мм (рис. 4).

Показана взаимосвязь между ориентацией затравки и качеством выращенных монокристаллов, а также скоростью их роста. Выявлено направления преимущественного роста [$11\bar{1}$], позволившее получать прозрачные були, не содержащие трещин и включений при увеличении скоростей роста с 3 до 11 мм/ч. Определена “весьма совершенная” (100) и “совершенная” плоскость спаянности с координатами (001).

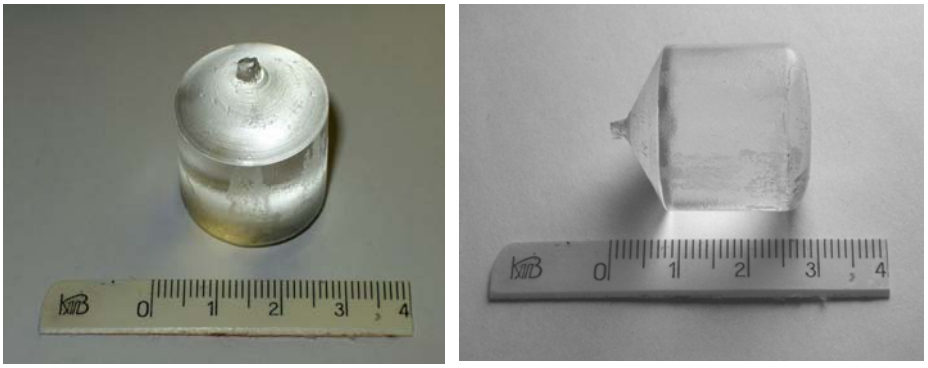


Рис. 4. Выращенные ориентированные монокристаллические були BaY_2F_8

Рассмотрены особенности вхождения активаторов цериевой и иттриевой подгруппы в моноклинную матрицу BaY_2F_8. По данным работы [10], произведен расчет эффективных коэффициентов распределения ($К_{эф}$) ионов-активаторов Pr^{3+} и Ce^{3+} в монокристалле BaY_2F_8 по формуле, полученной путем преобразования уравнения Галливера-Пфанна (1) для кристаллов, выращенных в одной серии:

$$K_{эф} = \frac{\lg\left(\frac{K_{погл1}}{K_{погл2}}\right)}{\lg\left(\frac{1-g_1}{1-g_2}\right)} + 1, \qquad (3)$$

где $К_{погл}$ – коэффициент поглощения, $см^{-1}$.

Полученные результаты расчета и экспериментальные данные позволили определить предельное вхождение ионов-активаторов Pr^{3+} и Ce^{3+} ($С_{пр}$) в решетку BaY_2F_8, которое составляет 0,67% (ат.) для Pr^{3+} и 0,596% (ат.) для Ce^{3+}.

Высказано предположение о кластерном вхождении РЗИ в структуру данной матрицы. Ион Yb^{3+}, обладая меньшим ионным радиусом, чем ион Y, образует полиэдр меньшего размера, освобождая пространство соседнего полиэдра, в который может внедриться ион Pr^{3+} или Ce^{3+}. Проведенная серия экспериментов по выращиванию монокристаллов BaY_2F_8 при тройной активации ионами Yb^{3+},Pr^{3+},Ce^{3+} подтверждает предположение о кластерном вхождении РЗИ, поскольку при концентрации ионов Yb^{3+}, равной сумме концентраций ионов Pr^{3+} и Ce^{3+}, предельная входимость Ce^{3+} и Pr^{3+} превышала таковую без Yb^{3+}. Доказательством этого может служить тот факт, что увеличение концентрации ионов Yb^{3+} в матрице сдвигает порог выпадения примеси в сторону большей бездефектности, несмотря на то, что ионный радиус Yb^{3+} меньше ионного радиуса Y^{3+}, а, следовательно, со-легирование матрицы BaY_2F_8 ионом Yb^{3+} должно было уменьшить входимость ионов Pr^{3+} и Ce^{3+} при усредненных параметрах решетки.

Разработанная методика выращивания ориентированных монокристаллов BaY_2F_8, позволила получить образцы с концентрацией неизоморфных активаторов до 0,83% (ат.), длиной до 50 мм и диаметром до 25 мм со стабильным выходом годных кристаллов около 70 %.

В четвертой главе представлены результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств активной среды BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+} и рассмотрены перспективы ее использования для достижения эмиссии в видимой и УФ областях спектра. Приведено описание экспериментального образца (рис.5): его формы, ориентации, концентрации РЗИ активаторов.

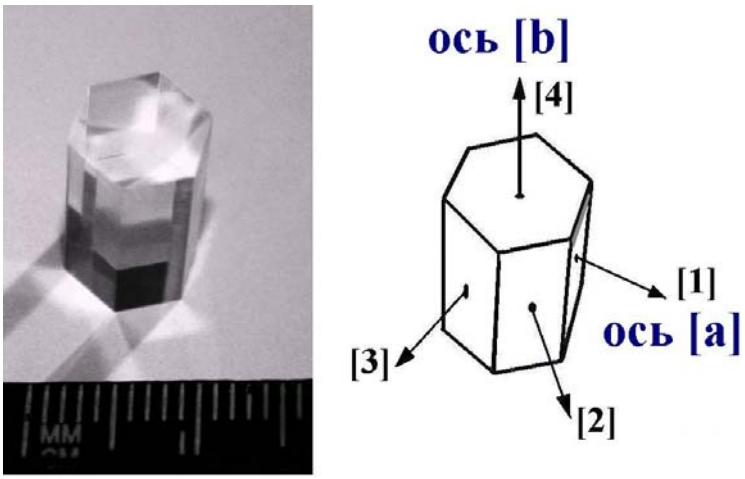


Рис. 5. Монокристаллический образец $BaY_2F_8:Yb^{3+}$(0,427% ат.), Pr^{3+}(0,386% ат.) для спектрально-люминесцентных исследований

Представлены результаты исследования поглощения активной среды $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ в диапазоне длин волн 400-1100 нм в различных направлениях, рассчитаны коэффициенты поглощения с учетом отражения на обеих поверхностях образца и в пренебрежении вторичными и последующими отражениями, по закону Бугера – Ламберта:

$$I = I_0 \cdot (1-R)^2 \cdot e^{-\alpha t}, \quad (4)$$

где I_0 – интенсивность исходного светового потока, падающего на образец, I – интенсивность светового потока прошедшего через образец, α - коэффициент поглощения, $см^{-1}$, t – толщина образца, см, R – отражающая способность при нормальном падении зондирующего пучка, определяемая выражением:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2, \quad (5)$$

где n – показатель преломления, равный 1,51 [11].

Показано, что полосы поглощения, представленные на (рис. 6-7), в диапазоне длин волн 420 – 480 нм относятся к внутриконфигурационным f-f переходам с основного состояния $^3H_4$ иона Pr^{3+} на $^3P_2$, $^3P_1$ + $^1I_6$, $^3P_0$ мультиплеты; в диапазоне 580 – 600 нм связаны с f-f переходом с $^3H_4$ на $^1D_2$ мультиплет иона Pr^{3+}, а другому f-f переходу с основного состояния $^3H_4$ на $^1G_4$ мультиплет иона Pr^{3+} соответствует поглощение на длине волны около 1000 нм, однако данная полоса маскируется краем полосы поглощения иона Yb^{3+}, соответствующей переходу $^2F_{5/2}$ -> $^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} (1030 нм – 915 нм). Отмечено, что узость полос поглощения 4f- состояний иона Pr^{3+} в активной среде $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ указывает на необходимость точной подстройки длин волн возбуждающих пучков под максимумы полос поглощения. Изучена анизотропия коэффициента поглощения, найдено оптимальное направление для накачки (кристаллографическая ось b) с целью уменьшения геометрических размеров монокристаллической активной среды.

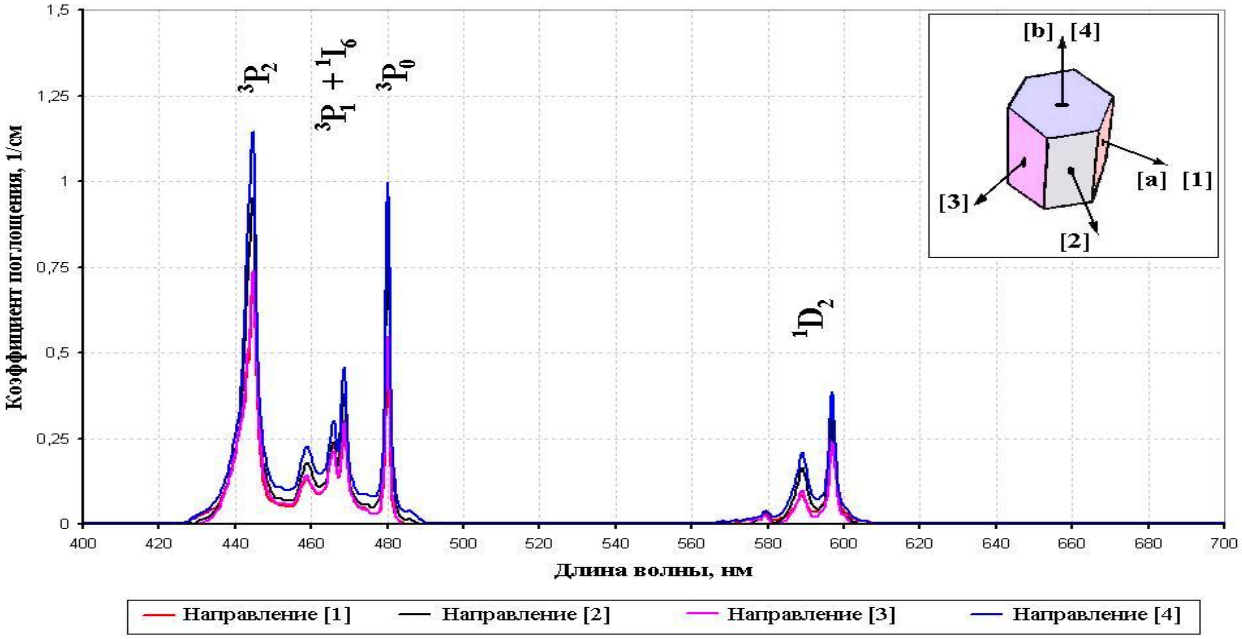


Рис. 6. Спектр поглощения кристалла $BaY_2F_8:Yb^{3+}$(0,427% ат.),Pr^{3+}(0,386% ат.) в диапазоне длин волн 400-700 нм в неполяризованном свете (при Т=300 К)

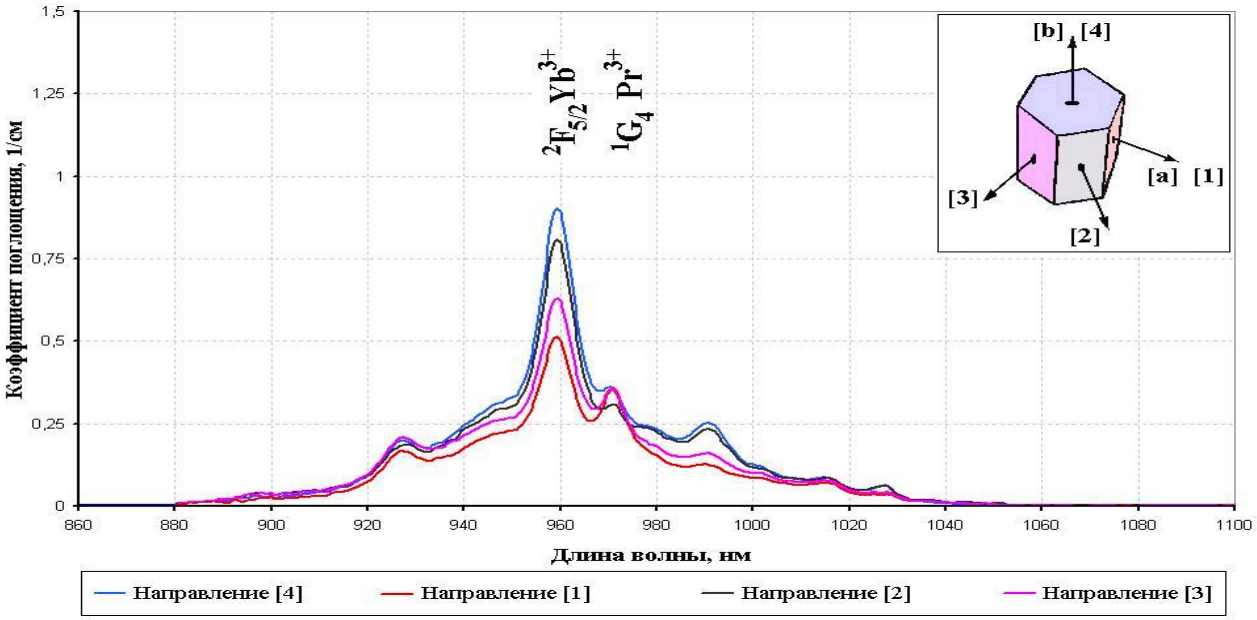


Рис. 7. Спектр поглощения кристалла $BaY_2F_8:Yb^{3+}$(0,427% ат.),Pr^{3+}(0,386% ат.) в диапазоне длин волн 860-1100 нм в неполяризованном свете (при Т=300 К)

Приведено описание экспериментальной установки для проведения спектрально-люминесцентных исследований в диапазоне длин волн 400-1100 нм, состоящей из: источников возбуждения, фокусирующей системы и системы регистрации (рис. 8).

Источниками возбуждения служили полупроводниковые лазерные диоды с системой термостабилизации, реализованной на основе элементов Пельтье: диодный модуль PLD-9 (с длиной волны генерации 960-975 нм), лазерный диод Spectra physics 12ASHV1 (с длиной волны 808-810 нм) и диодный модуль с длиной

волны излучения 840 нм, изготовленный в ФГУП НИИ “Полюс” им. М.Ф.Стельмаха.

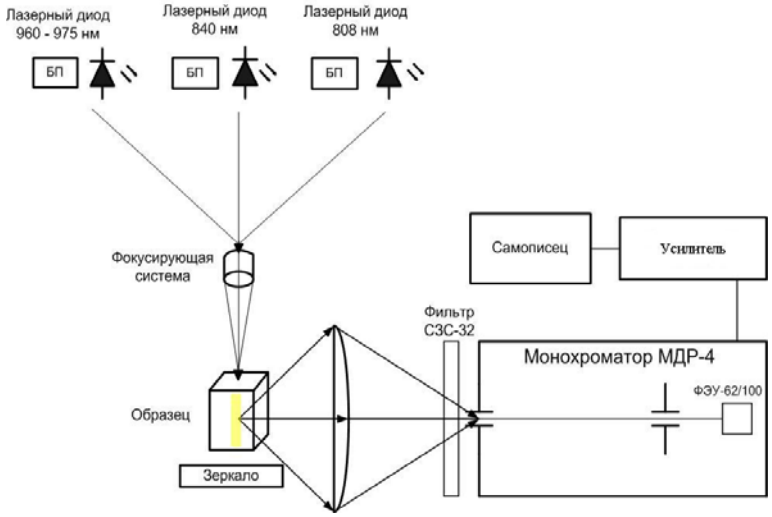


Рис. 8. Схема установка для спектрально-люминесцентных исследований в диапазоне 400-1100 нм: волокно, фокусирующая система, кристаллический образец, зеркало, собирающая линза, щель монохроматора МДР-4

Система регистрации интенсивностей световых потоков состояла из: монохроматора МДР-4 с решетками 600, 1200 штрихов/мм, обеспечивающими изменение длины волны зондирования в диапазоне 350-700 нм и 800-1100 нм со спектральным разрешением на уровне 1 нм, соответственно, на выходной щели которого размещался фотоэлектронный умножитель (ФЭУ); усилителя (У) и самописца КСП-4 для вывода графических изображений регистрируемых спектров. Для снижения фоновой засветки применялся фильтр СЗС-32. Для измерения световых потоков в спектральной области 400–1200 нм использовался фотоэлектронный умножитель ФЭУ-62, для спектральной области 160-850 нм фотоэлектронный умножитель ФЭУ-100.

Представлены результаты измерения параметров источников возбуждения, зависимости выходной оптической мощности лазерных диодов от подаваемой на них силы тока и данные по калибровке системы регистрации интенсивностей световых потоков.

Представлена методика и результаты исследования люминесцентных свойств активной среды $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ в видимом диапазоне длин волн спектра при одно- (пучок 960 нм), двух- (пучки 960, 840 или 960, 808-810 нм) и трехволновой (пучки 960, 840, 808-810 нм) диодной накачке. Изучена зависимость интенсивности полос люминесценции от оптической мощности возбуждающих пучков.

Показано, что при одноволновом возбуждении лазерным диодом с длиной волны 960 нм (рис. 9, 10) активной среды $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$, многополосная люминесценция в диапазоне длин волн 570 – 700 нм представляет собой группу перекрывающихся полос эмиссии иона-активатора Pr^{3+} с максимумами: при 638

нм, соответствующему переходу $^3P_0$ -> $^3F_2$, при 606-608 нм, соответствующему переходу $^3P_0$ -> $^3H_6$ и небольшую полосу при 585 - 587 нм, соответствующую переходу $^3P_0$ ->$^3H_6$ иона Pr^{3+}.

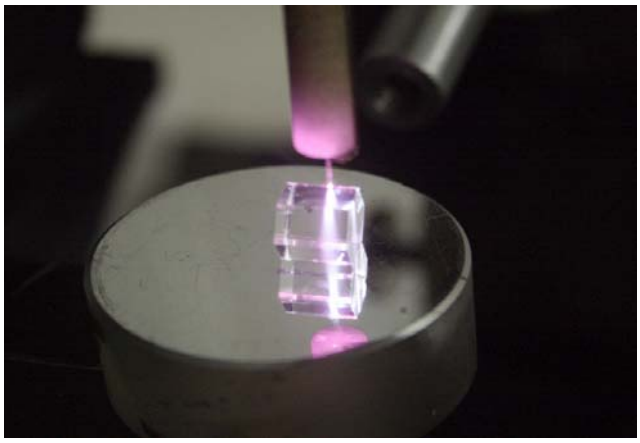


Рис. 9. Люминесценция образца под действием одноволнового возбуждения на 960 нм от серийного лазерного диода

Спектры люминесценции в диапазоне длин волн 510 – 570 нм представляют собой три перекрывающиеся полосы, соответствующие переходу $^3P_0$ -> $^3H_5$ иона Pr^{3+} с максимумами: при 551-552 нм, 538 нм и 522 нм, а полосы эмиссии в диапазоне 400 – 510 нм соответствуют переходам $^3P_1$+$^1I_6$, $^3P_0$ -> $^3H_4$ иона Pr^{3+} и представляют собой две полосы с максимумами при 491 - 494 нм и 476 - 478 нм.

Показана линейная зависимость интенсивности полосы люминесценции с максимумом на 607 нм от оптической мощности 960 нм возбуждающего пучка.

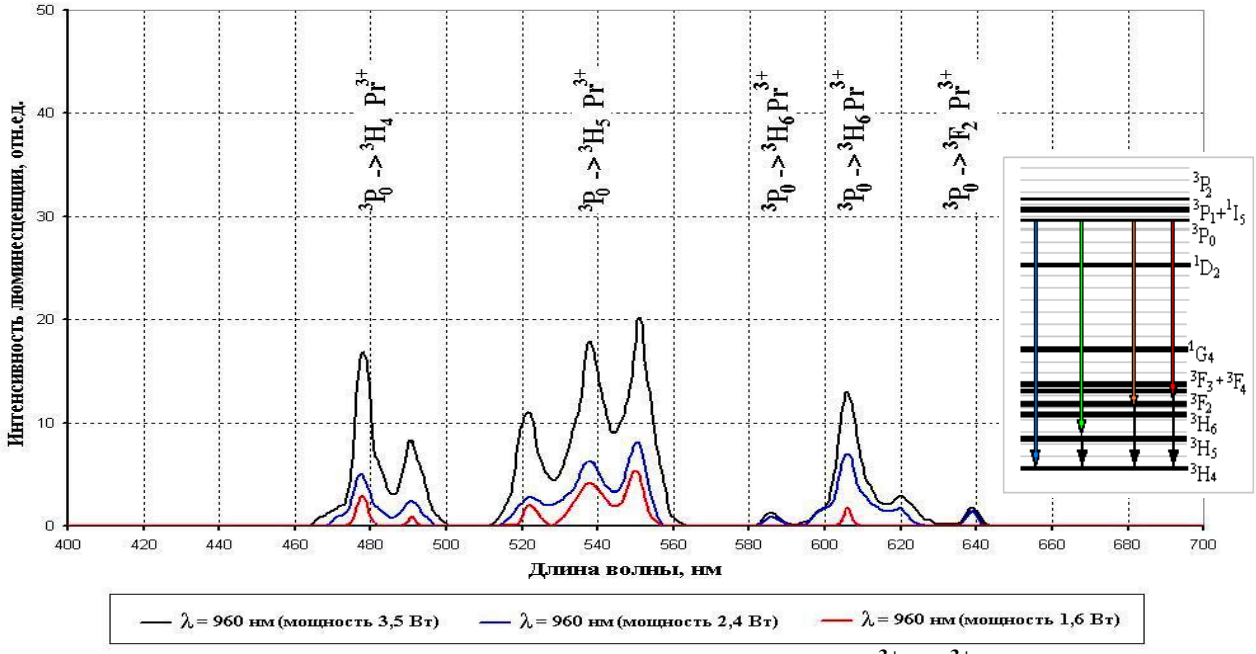


Рис. 10. Спектры люминесценции монокристалла BaY_2F_8:Pr^{3+},Yb^{3+} в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм при оптическом возбуждении на длине волны 960 нм по ап-конверсионному механизму АРТЕ (при Т=300 К)

Представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств активной среды $BaY_2F_8:Pr^{3+},Yb^{3+}$ в видимой области спектра при двух- и трехволновой диодной накачке на длинах волн 960 нм, 840 и 808 нм (рис. 11).

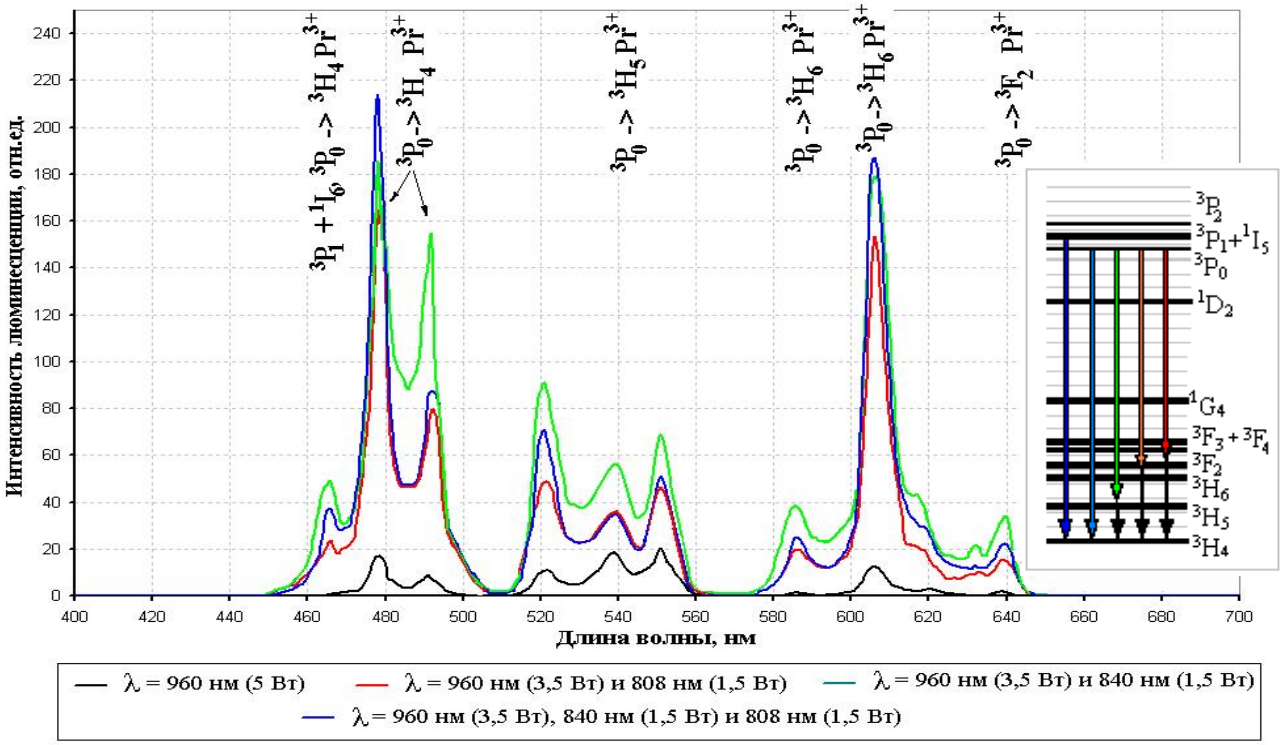


Рис. 11. Спектры люминесценции монокристалла $BaY_2F_8:Pr^{3+},Yb^{3+}$ в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм при оптическом диодном одно- и многоволновом возбуждении на длине волны 960 нм; 960 и 840 нм; 960 нм и 808 нм; 960 нм, 840 нм и 808 нм по ап-конверсионному механизму APTE и ESA (при T=300 K)

Показан десятикратный рост интенсивности отдельных полос люминесценции при двух- и трехволновой диодной накачке по сравнению с одноволновым возбуждением активной среды $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ при суммарной оптической мощности возбуждающего/их пучка/ов, равной 5 Вт. Обнаружено появление новой полосы люминесценции с максимумом при 466 нм и превалирование в видимой области спектра доли полос люминесценции красно-оранжевого (570-650 нм) и сине-голубого (450-500 нм) диапазонов по отношению к зеленой области (510-560 нм) при использовании режима двух и трехволновой накачки, в то время, как при применении одноволновой накачки доля полос люминесценции каждой группы приблизительно одинаковая.

В последнем разделе главы 4 рассмотрены перспективы применения активной среды $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ для получения генерации в трех различных областях видимого диапазона: на 650-570 нм, 560-510 нм и 500-450 нм по классической трех- и четырехуровневой схеме, а также на длине волны 225-236 нм по ап-конверсионному механизму двухфотонного поглощения (2PEA 2-photon Absorption Excitation) или ESA с высоколежащего $^3P_0$ состояния иона Pr^{3+}. Действие механизма 2PEA состоит в одновременном поглощении двух фотонов возбуждающего 795-810 нм пучка, а механизма ESA в поглощении 400–405 нм

возбуждающего пучка накачки на высоколежащем уровне $^3P_0$ с последующим населением нижайшей 5d- полосы иона Pr^{3+}. Разработанные к настоящему моменту 405 нм лазерные диоды имеют низкую выходную оптическую мощность до 210 мВт, однако использование их в коммерческой технологии blu-ray, а также пресс-релизы некоторых фирм-производителей позволяют надеяться на значительный рост выходных мощностей и улучшения эксплуатационных характеристик указанных диодов в самое ближайшее время.

Показано, что получение эмиссии на длинах волн 320 и 345 нм возможно путем со-активировации матрицы $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ ионом-активатором Ce^{3+}, что позволяет сделать разработанная в данной работе методика выращивания легированных РЗИ матриц. Перекрытие нижайшей 5d- полосы иона Pr^{3+} с 5d-полосой иона Ce^{3+} в BaY_2F_8 открывает возможность осуществления межионной передачи энергии благодаря кластерному вхождению РЗИ в данную матрицу (рис. 12). Представлены основные параметры активной среды $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$, такие как: сечения переходов, времена жизни, фононная энергия и генерационные каналы.

В заключении сформулированы основные результаты диссертации.

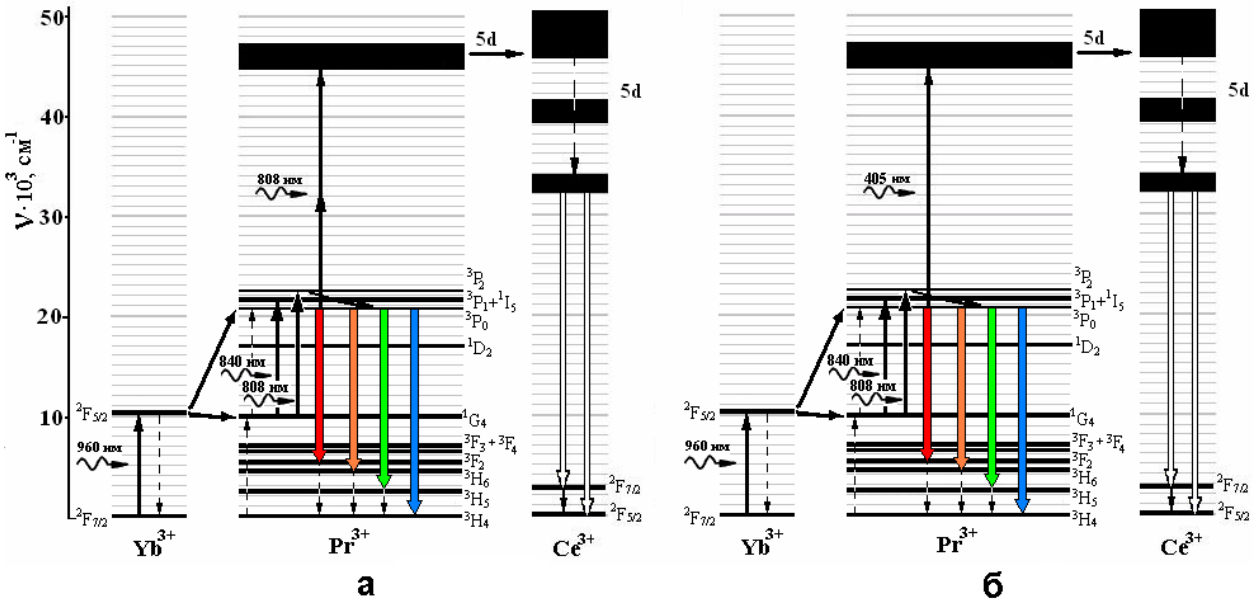


Рис.12. Принципиальная схема населения нижайшего 5d состояния иона Ce^{3+} в активной среде $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+},Ce^{3+}$ по ап-конверсионному механизму АРТЕ с двух- (а) и однофотонному поглощению с возбужденного состояния (б)

Основные выводы:

1. Реализовано достижение интенсивной многополосной люминесценции на длинах волн 570–650 нм, 510–560 нм и 450–500 нм в активной среде $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ с $^3P_1$ + $^1I_6$; $^3P_0$ – состояний иона Pr^{3+} по ап-конверсионному механизму ступенчатой сенсибилизации и поглощению с возбужденного состояния при использовании одно- или многоволновой накачки серийными лазерными диодами ИК диапазона спектра.

2. Разработана методика выращивания ориентированных монокристаллов $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ и $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+},Ce^{3+}$, позволившая получать образцы с концентрацией неизоморфных активаторов до 0,83% (ат.), длиной до 50 мм и диаметром до 25 мм со стабильным выходом годных кристаллов около 70%. Выявлено направление преимущественного роста $[11\bar{1}]$, позволившее получать прозрачные монокристаллы, не содержащие трещин и включений при увеличении скоростей роста с 3 до 11 мм/ч.

3. Измерено поглощение активаторов Yb^{3+} и Pr^{3+} в моноклинной матрице $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ и определено оптимальное кристаллографическое направление для накачки (вдоль оси b) образцов.

4. Проанализированы ап-конверсионные механизмы возбуждения люминесценции с высоколежащих 4f- состояний иона Pr^{3+} в матрице $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+}$ и показано, что применение многоволновой накачки позволяет получать в десять раз более интенсивные полосы люминесценции видимого диапазона спектра по сравнению с одноволновой накачкой при суммарной оптической мощности возбуждающих пучков до 5 Вт.

5. Предложены ап-конверсионные схемы возбуждения люминесценции в УФ диапазоне спектра на длинах волн 312-357 нм и 225-236 нм в активной среде $BaY_2F_8:Yb^{3+},Pr^{3+},Ce^{3+}$ при использовании в качестве источников накачки лазерных диодов ИК- и видимого диапазонов спектра и выращены образцы монокристаллов.

Список цитируемых работ:

1. Apollonov V.V., Chernov S.P., Ouvarova T.V. Fluoride-single crystals for lasers of VUV and UV regions of spectrum // Proceedings of the SPIE – Volume 6610 Lasir Optics 2006:Solid State Lasers and Nonlinear Frequency Conversion 2007, Vladimir I. Ustyugov, Editors, 66100I DOI:10.1117/12.739948 (March 30, 2007).

2. Антипенко Б.М., Мак А.А., Раба О.Б., Сейронян К.Б., Уварова Т.В. Новые лазерные переходы в Tm^{3+} ионе // Квантовая электроника, 10, N4, 1983, с. 889.

3. Антипенко Б.М., Мак А.А., Синицын Б.В., Раба О.Б., Уварова Т.В. Новые схемы возбуждения лазерных переходов // Журнал технической физики, 3, 1982, с. 521.

4. Osiac E., Kuck S, Heumann E. et al. Spectroscopic characterization of the upconversion avalanche mechanism in Pr^{3+}, Yb^{3+}:BaY_2F_8 // Optical Materials, 24, 2003, p. 537.

5. Kuck S., Diening A., Huber G. Avalanche up-conversion processes in Pr,Yb-doped materials // J. of Alloys & Compounds, 65, 2000, p. 300.

6. Nicolas S., Descroix E., Joubert M.F. et al. Potentiality of Pr^{3+}- and Pr^{3+}+Ce^{3+}-doped crystals for tunable UV upconversion lasers // Optical Materials, 22, 2003, p. 139.

7. Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d ions in solids // Chem. Rev., 104, 2004, p.139.

8. Уварова Т.В., Пушкарь А.А., Молчанов В. Н. Разработка технологии выращивания монокристаллов BaR_2F_8 методом вертикальной направленной кристаллизации // Изв. вузов. Материалы электронной техники, 4, 2004, с. 34.

9. Уварова Т.В., Станишевский Г.Я., Севостьянов Б.К. и др. // А.С. 1610941, СССР, 22.01.1990.

10. Иванова О.Н., рук. Михайлин В.В., Чернов С.П.. / «Высокоэнергетические состояния трезкратных ионов редких земель в широкозонных кристаллах» - Диссертация, представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, отделение экспериментальной и теоретической физики, 1985 г.

11. DeLoach L.D., Payne S.A., Chase L.L. et al. Evaluation of Absorption and Emission Properties of Yb^{3+} Doped Crystals for Laser Applications // IEEE Journal of quantum electronics, V29, No. 4, 1993, p. 1179.

Список опубликованных по теме диссертации работ:

1. Уварова Т.В., Пушкарь А.А., Молчанов В.Н. Разработка технологии выращивания монокристаллов BaR_2F_8 методом вертикальной направленной кристаллизации // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники, 4, 2004, с. 34-40.

2. Пушкарь А.А., Уварова Т.В. Ап-конверсионные среды для лазеров УФ- и ВУФ- диапазонов на основе монокристалла BaY_2F_8 // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники, 4, 2006, с. 34-37.

3. Аполлонов В.В., Пушкарь А.А., Уварова Т.В., Чернов С.П. Поглощение ионов Dy^{3+} и Nd^{3+} в монокристаллах BaR_2F_8 // Физика твердого тела, том 50, 9, 2008, с. 1596-1599.

4. Пушкарь А.А., Уварова Т.В., Молчанов В.Н. Монокристаллы BaY_2F_8 легированные редкоземельными ионами, как перспективные ап-конверсионные среды для лазеров УФ и ВУФ диапазонов спектра // Квантовая электроника, 38, N4, 2008, с. 333-337.

5. Pushkar A. A., Ouvarova T. V., Molchanov V. N. Up-conversion media on basis single crystals BaY_2F_8 for UV and VUV solid state lasers // Proceedings of the SPIE – Volume 6610 Solid State Lasers and Nonlinear Frequency Conversion 2007, Vladimir I. Ustyugov, Editors, 66100K DOI:10.1117/12.739951 (March 30, 2007).

6. Kyiko V.V., Pushkar A.A., Uvarova T.V., Egorov A. Investigation of absorption of Ce^{3+}, Pr^{3+} and Yb^{3+} in single crystals of BaR_2F_8 // Phys. Status Solidi C 6, N S1, S195-197 DOI 10.1002, pssc.200881358, 2009

7. Пушкарь А.А., Уварова Т.В. Разработка технологии выращивания монокристаллов BaY_2F_8 методом вертикальной направленной кристаллизации //

Тезисы докладов второй международной конференции по физике кристаллов «Кристаллофизика 21-го века», посвященная памяти М.П. Шаскольской. –2003, МИСиС, Москва.

8. Pushkar A.A., Uvarova T.V. Development of BaY_2F_8 with doped Ce, Pr, Nd Bridgman single crystal technique // Abstracts, International Conference «CRYSTAL MATERIALS-2005» (ICCM'2005), Kharkov, Ukraine, p. 120.

9. Pushkar A.A., Uvarova T.V. Single crystal media for lasers of UV and VUV regions on the basis of BaY_2F_8 // Book of abstracts and program ICPLC-2005, 2nd International Conference on Physics of Laser Crystals. –2005, Big Yalta, p. 11.

10. Uvarova T.V., Molchanov V.N., Pushkar A.A. Up-conversion media on basis single crystals BaY_2F_8 for UV and VUV solid state lasers // Technical Program, XII Conference on Laser Optics. –2006., St.Petersburg, p. 39.

11. Pushkar A.A., Uvarova T.V. Multilevel up-conversion schemes in crystals BaY_2F_8 doped rare-earth elements // XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ion. – 2007., Irkytsk.

12. Kyiko V.V., Pushkar A.A., Uvarova T.V. Spectroscopy of activators of rare-earth elements ceric and yttrium subgroups in monoclinic matrix BaY_2F_8 // Third International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA08). –2008, Edmonton Alberta, Canada.