

УДК 621.3.038.825+546.161/65/34

ДВОЙНЫЕ ФТОРИДЫ ЛИТИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ – МАТЕРИАЛЫ ФОТОНИКИ. 2. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2022 г. В. В. Семашко^{1, 2}, С. Л. Кораблева¹, П. П. Федоров^{3, *}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, ул. Сибирский тракт, 10/7, Казань, 420029 Россия

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.08.2021 г.

После доработки 11.12.2021 г.

Принята к публикации 18.12.2021 г.

Приводятся основные физические характеристики кристаллических матриц состава LiRF_4 ($R = \text{Y, Gd-Lu}$). Анализируется прогресс использования кристаллов, активированных редкоземельными ионами, в квантовой электронике. При этом особое внимание уделено современным достижениям реализации лазерной генерации в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра. Упомянуты также некоторые применения этих кристаллов в других областях фотоники, в науке и технике.

Ключевые слова: двойные фториды, редкоземельные ионы, физические характеристики, спектроскопические свойства, лазерные характеристики

DOI: 10.31857/S0002337X22050025

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей части обзора [1] обсуждаются физико-химические и технологические аспекты формирования структуры LiRF_4 ($R = \text{Y, Gd-Lu}$) в монокристаллах и наноматериалах. В этой части приводятся значимые для применения в фотонике характеристики кристаллов, активированных редкоземельными ионами (**РЗИ**): рассматриваются их оптические, теплофизические и лазерные свойства, упоминаются также различные их применения.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ LiRF_4 ($R = \text{Y, Gd-Lu}$), ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ФОТОНИКЕ

Как уже отмечалось в предыдущей части обзора [1], структура кристаллов двойных фторидов LiRF_4 ($R = \text{Y, Gd-Lu}$) относится к тетрагональной сингонии, близкой к шеелиту, кристаллы обладают оптической анизотропией. Их привлекательность для фотоники обусловлена несколькими свойствами:

1. Прозрачностью в широком спектральном диапазоне: от вакуумного ультрафиолета до среднего ИК, что позволяет использовать данные мате-

риалы в различных, в том числе и уникальных, приборах фотоники. Коротковолновый край диапазона прозрачности матриц LiRF_4 определяется либо шириной их запрещенной зоны (для кристаллов LiYF_4 , LiLuF_4 и LiGdF_4) [2], либо поглощением, обусловленным межконфигурационным $4f^n-4f^{n-1}5d$ -переходам трехвалентных РЗИ (для кристаллов LiRF_4 , где $R = \text{Tb-Yb}$) [3–8]. Длинноволновая же граница диапазона прозрачности этих кристаллов примерно одинакова, ограничена частотами колебаний кристаллической матрицы (фононным спектром) и достигает 8–10 мкм. Разнящиеся в литературе данные по диапазону прозрачности, по-видимому, связаны с недостаточной химической чистотой исследуемых образцов.

2. Способностью к активации ионами с достаиваемыми электронными оболочками, главным образом РЗИ или ионами актиноидов, причем интерес к последним не столь высок из-за их радиоактивных превращений. При этом для иттриевой подгруппы лантаноидов (“тяжелые земли” Gd-Lu) возможно образование смешанных кристаллов с любым соотношением упомянутых трехвалентных элементов и Y^{3+} , вплоть до кристаллических соединений типа LiGdF_4 , LiTbF_4 и т.д. (см. [1]).

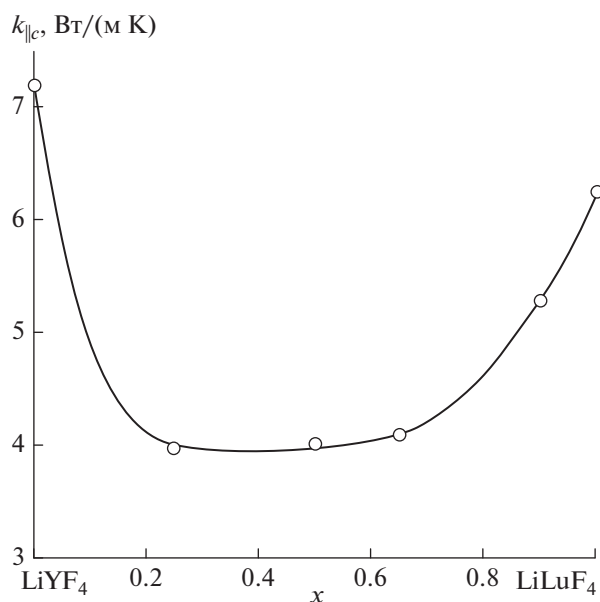


Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициента теплопроводности (k_{lc}) смешанных кристаллов $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$ ($x = 0-1$) при $T = 300$ К [22].

3. Узким фононным спектром с максимальной частотой фононов, не превышающей при температурах, близких к комнатной, 470 см^{-1} [9–12], что приводит к уменьшению вероятности безызлучательной релаксации возбужденных состояний активаторных ионов, росту их времен жизни и квантового выхода люминесценции. Более того, это свойство позволяет реализовывать оптическое усиление и лазерную генерацию в среднем ИК-диапазоне и между такими состояниями активаторов, для которых в других материалах требуется применение криогенных температур.

4. Существенно более низким и отрицательным значением термооптического коэффициента dn/dT по сравнению с другими материалами фотоники (см., например, [13]). При этом в случае использования этих кристаллов в качестве активных элементов лазеров, несмотря на то что коэффициент линейного расширения кристаллов LiYF_4 и LiLuF_4 почти вдвое больше, чем, например, широко применяемого в квантовой электронике кристалла иттрий-алюминиевого граната (YAG), реализуются меньшие температурные искажения генерируемого лазерного излучения [14]. В частности, и в расчетах, и в экспериментах наведенная накачкой оптическая сила термолинзы в активных элементах из $\text{Nd}:\text{LiYF}_4$ и $\text{Nd}:\text{LiLuF}_4$ значительно меньше, чем, например, в $\text{Nd}:\text{YAG}$ [15–17]. Недостатком является астигматизм вследствие анизотропии термолинзы, усложняющий ее компенсацию.

В качестве других недостатков кристаллических матриц LiRF_4 следует упомянуть низкие по сравнению с другими материалами фотоники твердость (4–5 по Моосу [18]), теплопроводность [13, 19–22] и ненулевую растворимость в воде (по данным [23–25], для кристаллов LiYF_4 она составляет $\sim 0.03 \text{ мг}/(\text{см}^2 \text{ день})$), что затрудняет их применение в высокомошных лазерах, а также ограничивает срок эксплуатации.

При активации кристаллов или попытках замещения катионов матрицы на РЗИ теплопроводность еще более ухудшается, что обусловлено увеличением степени дефектности и разупорядочения кристаллической структуры [19–22]. С этим также может быть связано отличие экспериментально устанавливаемых различными исследователями значений теплопроводности матриц одного и того же химического состава. Так, например, согласно [13], теплопроводность номинально чистых кристаллов YLF при комнатной температуре составляет $k_{lc} = 7.2 \text{ Вт}/(\text{м К})$, а при легировании ионами Nd^{3+} (1 ат. %) падает до значения $6.44 \text{ Вт}/(\text{м К})$. В случае выращивания смешанных кристаллов, например состава $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$, коэффициент теплопроводности вначале падает с ростом x , а затем вновь возрастает до значения, соответствующего матрице LiLuF_4 (рис. 1) [22]. Аналогично резкое падение коэффициента теплопроводности наблюдается при активации кристаллов YLF ионами Yb^{3+} : в твердом растворе $\text{LiY}_{0.3}\text{Yb}_{0.7}\text{F}_4$ при 300 К $k_{lc} = 3.4 \text{ Вт}/(\text{м К})$, а в кристалле LiYbF_4 $k_{lc} = 4.5 \text{ Вт}/(\text{м К})$ [19].

В табл. 1 суммированы известные из литературы и интернет-источников основные физические свойства кристаллов LiRF_4 , важные для применения данных материалов в устройствах фотоники. К сожалению, приходится констатировать, что многие из них, особенно в случае активации кристаллов большинством из широко используемых примесных ионов, остаются до сих пор неизвестными, что ограничивает возможности теоретического расчета лазерных генераторов и других узлов квантовой электроники с применением кристаллов двойных фторидов со структурой шеелита.

ЛАЗЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ LiRF_4 , АКТИВИРОВАННЫХ РЗИ, И ИХ ИНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОНИКЕ

Привлекательность практического использования кристаллов LiRF_4 в фотонике связана с возможностью их активации трехвалентными ионами лантаноидов (РЗИ). Электронная структура этих ионов формируется полностью заполненными внутренними оболочками (включительно по $5p^6$), соответствующими ксеноновому остову, валентны-

Таблица 1. Значимые для фотоники и лазерной техники физические свойства кристаллических матриц LiRF₄ (R = Y, Gd—Lu) (более подробная информация приведена в работах, указанных в соответствующих ссылках)

Матрица	Коротковолновая граница прозрачности, нм	Ширина запрещенной зоны/энергия экситона кристаллической матрицы, эВ	Максимальная частота фонового спектра (T = 300 К), см ⁻¹	Теплопроводность, Вт/(м К) (T = 300 К)	Коэффициент температурного расширения*****, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	Плотность, г/см ³ (T = 300 К)	Теплоемкость, Дж/(г К) (T = 300 К)	Коэффициенты уравнения Sellmeiera* при T = 300 К или значения показателя преломления на указанных длинах волн		Термооптический коэффициент dn/dT*****, 10 ⁻⁶ К ⁻¹
								n _o	n _e	
LiYF ₄	<113 [2-4]	~11.9/~11.0 [2]	447 [11]	5.3(⊥c)*** [13] 7.2(∥c) [13] 5.8(⊥c) [19]	ΔT = 100–300 К для α _{⊥c} A ₀ = -7.9972 A ₁ = 0.1181 A ₂ = -1.4579 × 10 ⁻⁴ для α _{∥c} A ₀ = -4.7454 A ₁ = 9.4241 × 10 ⁻² A ₂ = -1.4974 × 10 ⁻⁴ [13]	3.973 [27]	0.791 [27]	A = 1.38757* B = 0.70757 C = 0.00931 D = 0.18849 E = 50.99741 [14]	ΔT = 100–300 К λ = 1064 нм для dn _{⊥c} /dT A ₀ = -0.10364 A ₁ = 1.0536 × 10 ⁻³ A ₂ = -5.3254 × 10 ⁻⁵ для dn _{∥c} /dT A ₀ = -3.8934 × 10 ⁻² A ₁ = -1.5482 × 10 ⁻² A ₂ = 2.1742 × 10 ⁻⁵ [13] ΔT = 297–357 К λ = 633 нм для dn _o /dT A ₀ = -0.2569 A ₁ = -1.69 × 10 ⁻² для dn _e /dT A ₀ = -2.8970 A ₁ = -1.61 × 10 ⁻² [30] для λ = 435.8 нм dn _o /dT = -0.54 dn _e /dT = -2.44 для λ = 546.1 нм dn _o /dT = -0.67 dn _e /dT = -2.3 для λ = 578 нм dn _o /dT = -0.91 dn _e /dT = -2.86 [14]	

Таблица 1. Продолжение

Маг-рица	Коротковолновая граница прозрачности, нм	Ширина запрещенной зоны/энергия экситона кристаллической матрицы, эВ	Максимальная частота фоновонного спектра ($T = 300$ К), см^{-1}	Теплопроводность, Вт/(м К) ($T = 300$ К)	Коэффициент температурного расширения*****, 10^{-6} К^{-1}	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$ ($T = 300$ К)	Теплоемкость, Дж/(г К) ($T = 300$ К)	Коэффициенты уравнения Селмейера* при $T = 300$ К или значения показателя преломления на указанных длинах волн		Термооптический коэффициент dn/dT *****, 10^{-6} К^{-1}
								n_o	n_e	
LiGdF ₄	~114	~11.7/~10.9 [2]	432 [10]	Нет данных	Нет данных	5.320 [27]	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных
LiTbF ₄	~222 [8]	Нет данных	444 [12]	Нет данных	Нет данных	5.46 [28]	Нет данных	$A = 1.80878^{**}$ $B = 0.34546$ $C = -2.575 \times 10^{-8}$ $D = 1.924 \times 10^{-8}$ $E = -0.00497$ $\lambda_1 = 0.14003$ [29] $A = 2.154^{***}$ $B = 0.007$ $C = -0.009$ $D = 0.004$ [8]	$A = 1.81294^{**}$ $B = 0.42458$ $C = -3.284 \times 10^{-8}$ $D = 2.087 \times 10^{-8}$ $E = -0.00518$ $\lambda_1 = 0.13492$ [29] $A = 2.236^{***}$ $B = 0.01$ $C = -0.036$ $D = 0.005$ [8]	$T = 302$ К для $\lambda = 500$ нм $dn_o/dT = -7.30$ $dn_e/dT = -9.21$ для $\lambda = 1000$ нм $dn_o/dT = -5.67$ $dn_e/dT = -7.16$ для $\lambda = 1500$ нм $dn_o/dT = -5.41$ $dn_e/dT = -6.83$ [29]
LiDyF ₄	~193 [8]	Нет данных	453 [12]	Нет данных	Нет данных	5.19 [28]	Нет данных	$A = 2.153^{***}$ $B = 0.008$ $C = 0.034$ $D = 0.004$ [8]	$A = 2.236^{***}$ $B = 0.0076$ $C = -0.0024$ $D = 0.004$ [8]	Нет данных
LiHoF ₄	~164 [8]	Нет данных	445 [12], 446 [11]	Нет данных	Нет данных	5.18 [28]	Нет данных	$A = 2.147^{***}$ $B = 0.008$ $C = 0.035$ $D = 0.004$ [8]	$A = 2.225^{***}$ $B = 0.009$ $C = -0.003$ $D = 0.0037$ [8]	Нет данных
LiErF ₄	~163 [8]	Нет данных	448 [12], 450 [11]	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных	$A = 2.143^{***}$ $B = 0.009$ $C = 0.045$ $D = 0.003$ [8]	$A = 2.220^{***}$ $B = 0.008$ $C = -0.005$ $D = 0.0026$ [8]	Нет данных
LiTmF ₄	~165 [8]	Нет данных	456 [9], 457 [11]	Нет данных	Нет данных	5.14 [28]	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных

Таблица 1. Окончание

Матрица	Коротковолновая граница прозрачности, нм	Ширина запрещенной зоны/энергия экситона кристаллической матрицы, эВ	Максимальная частота фононного спектра (T = 300 К), см ⁻¹	Теплопроводность, Вт/(м К) (T = 300 К)	Коэффициент температурного расширения***** 10 ⁻⁶ К ⁻¹	Плотность, г/см ³ (T = 300 К)	Теплоемкость, Дж/(г К) (T = 300 К)	Коэффициенты уравнения Селлмейера* при T = 300 К или значения на указанных длинах волн		Термооптический коэффициент dn/dT***** 10 ⁻⁶ К ⁻¹
								n _o	n _e	
LiYbF ₄	~158 [8]	Нет данных	460 [12], 462 [11]	4.5(л)***** [19]	Нет данных	Нет данных	Нет данных	A = 2.206*** B = 0.010 C = -0.018 D = 0.001 [8]	Нет данных	
LiLuF ₄	<109 [6-7] [2]	~12.3/~11.4	462 [12]	6.3(л) (с) 5.0 (лс) [13] 5.9(л)***** [19]	ΔT = 100-300 К для α _{Лс} A ₀ = -8.6582 A ₁ = 0.13791 A ₂ = -2.1263 × 10 ⁻⁴ для α _{Лс} A ₀ = -4.1475 A ₁ = 9.6003 × 10 ⁻² A ₂ = -1.5365 × 10 ⁻⁴ [13]	6.170 [27]	0.510 [27]	1.464 (λ = 543 нм) [27] 1.468 (λ = 633нм) [32]	ΔT = 100-300 К λ = 1064 нм для dn _{Лс} /dT A ₀ = 28.459 A ₁ = -0.54623 A ₂ = 2.6191 × 10 ⁻³ A ₃ = -3.8485 × 10 ⁻⁶ для dn _{Лс} /dT A ₀ = 33.941 A ₁ = -0.62295 A ₂ = 2.9489 × 10 ⁻³ A ₃ = -4.388 × 10 ⁻⁶ [13]	

* Эмпирическое уравнение Селлмейера $n^2 = A + B\lambda^2/(\lambda^2 - C) + D\lambda^2/(\lambda^2 - E)$ используется для расчета показателя преломления на заданной длине волны λ [26]; сами коэффициенты уравнения зависят от температуры образца.
 ** Коэффициенты для расчета коэффициента преломления по модифицированной формуле Селлмейера $n^2 = A + (B + CF)\lambda^2/(\lambda^2 - (\lambda_1 + DF)^2) + E\lambda^2$, где $F = (T - 23)(T + 569.3)$, учитывающей влияние на коэффициент преломления температуры и изучаемого образца: T – температура в К, λ – длина волны в мкм.
 *** Расчет по упрощенной формуле Селлмейера $n^2 = A + B/(\lambda^2 - C) - D\lambda^2$, λ – длина волны в мкм; естественно, что расчет по данной формуле верен лишь в областях без аномальной дисперсии, т.е. вне полос поглощения РЗИ матрицы и при заданной температуре.
 **** В некоторых статьях, например [27, 31, 32], с точностью наоборот перепутаны данные о коэффициентах теплопроводности вдоль кристаллографических осей.
 ***** Для кристаллов, активированных ионами Се³⁺ (1 ат. %).
 ***** Приводятся значения параметров полинома вида $f(T) = A_0 + A_1T + A_2T^2$..., которые позволяют определить искомого величину в диапазоне температур ΔT, указанном в соответствующей ячейке таблицы.

ми электронами $6s^2$ - и $5d^1$ - или одним из $4f$ -электронов, а также электронами, заполняющими по мере увеличения заряда ядра в ряду редкоземельных элементов $4f$ -оболочку. Именно электронами незаполненной $4f$ -оболочки, их переходами внутри $4f$ -конфигурации и в состоянии следующих возбужденных смешанных $4f^{n-1}5d$ -, $4f^{n-1}6s$ - и $4f^{n-1}6p$ -конфигураций обусловлены магнитные и оптические свойства активированных кристаллов. Важным обстоятельством является то, что $4f$ -оболочка локализована внутри заполненных $5s$ -, $5p$ -оболочек, и поэтому спин-орбитальное взаимодействие для $4f$ -электронов значительно превышает вклад внешнего электростатического поля кристаллической матрицы. С другой стороны, $5d$ - и $6s$ -оболочки имеют значительно больший эффективный радиус и сильнее подвержены внешним воздействиям [33]. По этой причине энергия барьеров мультиплетов $4f$ -конфигурации практически не зависит от кристаллической матрицы, в которую внедрен РЗИ, и наблюдается лишь штарковское расщепление его мультиплетов, не превышающее нескольких сотен см^{-1} . Энергия $4f$ -мультиплетов трехвалентных РЗИ при этом может быть определена вплоть до $\sim 40000 \text{ см}^{-1}$ по диаграмме Dieke и Crosswhite [34], а до энергий, соответствующих ВУФ-диапазону, — с помощью расширенной диаграммы, составленной Meijerink с соавторами [35, 36]. Напротив, для переходов на состояния смешанных конфигураций подобная диаграмма может быть построена только для конкретной кристаллической матрицы, поскольку энергия мультиплетов смешанных конфигураций и их расщепления могут составлять несколько тысяч см^{-1} . В работах [37–42] детально обсуждаются особенности переходов на состояния смешанных конфигураций и приводится их теоретическая интерпретация.

На рис. 2 приведена сводная схема энергетических уровней $4f^n$ - и $4f^{n-1}5d$ -конфигураций трехвалентных РЗИ в кристаллах LiYF_4 (YLF) и LiLuF_4 (LLF). Схема построена по данным спектроскопии поглощения [3–7] и возбуждения люминесценции [38–42]. Ввиду незначительности изменения параметров кристаллических полей в матрицах LiRF_4 ($R = \text{Y, Gd-Lu}$) смещение и штарковские расщепления энергетических $4f^n$ - и $4f^{n-1}5d$ -состояний не заметны в масштабе рис. 2. Так, например, даже в спектрах $4f$ – $5d$ поглощения ионов Ce^{3+} переход от кристаллов LiYF_4 к LiLuF_4 приводит лишь к незначительному смещению полос и увеличению кристаллического расщепления мультиплетов $5d$ -конфигурации, которые составили соответственно ~ 340 и $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ [43, 44]. Подробная штарковская схема энергетических уровней РЗИ в кристаллах LiRF_4 представлена в публикациях, упоминаемых в списке литературы данного обзора, и по мере необходимо-

сти будет приводиться при обсуждении лазерно-спектроскопических свойств конкретных активаторных ионов.

Используя внутриконтинуальные $4f$ – $4f$ -переходы в кристаллах LiRF_4 удается реализовать эффективные люминофоры и активные среды для лазеров, оптических усилителей и линейных преобразователей¹ ИК- и видимых областей спектра, а межконтинуальные $4f^{n-1}5d$ – $4f^n$ -переходы используются в устройствах фотоники ультрафиолетового и вакуумно-ультрафиолетового диапазонов. Вплоть до настоящего времени наиболее широкое применение в квантовой электронике получили кристаллы LiRF_4 ($R = \text{Y, Gd, Lu}$), активированные ионами Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} . Ниже приводятся достигнутые с их использованием результаты. При этом основное внимание уделено применению этих кристаллов в лазерах УФ- и видимого диапазонов спектра, поскольку применения для других диапазонов уже являлись предметом многочисленных обзоров.

Ион Ce^{3+} . Активация кристаллов LiRF_4 ($R = \text{Y, Gd-Lu}$) ионами Ce^{3+} интересна, прежде всего, с точки зрения создания лазеров УФ-диапазона спектра, функционирующих на основе $5d$ – $4f$ -переходов [43–47]. Причем наибольший интерес представляют кристаллы LiYF_4 , LiLuF_4 и их твердый раствор $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$ ($x = 0-1$), в которых квантовый выход $5d$ – $4f$ -люминесценции ионов Ce^{3+} близок к единице [48]. Схема энергетических уровней иона Ce^{3+} в кристаллах $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$ с обозначением электронных переходов, задействованных при получении лазерной генерации, а также эволюция положения энергетических состояний в зависимости от относительной концентрации катионов матрицы Lu^{3+} (x) приведены на рис. 3 [43, 49]. В настоящее время УФ-лазерная генерация реализована на переходах между нижним штарковским уровнем мультиплета ${}^2D_{3/2}$ $5d$ -конфигурации и мультиплетами ${}^2F_{5/2}$, ${}^2F_{7/2}$ $4f$ -конфигурации ионов Ce^{3+} в кристаллах LiYF_4 [45, 46], LiLuF_4 [47] и $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$ [50, 51]. При этом накачка лазеров осуществлялась в области переходов ${}^2F_{5/2}(4f)$ – ${}^2D_{3/2}$, ${}^2D_{5/2}(5d)$ на длинах волн ~ 300 , 248 или 213 нм. Как видно из рис. 3, в случае возбуждения состояний $5d$ -конфигурации ионов Ce^{3+} в кристаллах YLF происходит ионизация активаторных ионов за счет последовательного поглощения двух УФ-фотонов накачки, что приводит к фотодеградации (соляризации) активной

¹ Имеется в виду лазер, накачиваемый лазерным излучением, который иногда рассматривается как линейный преобразователь излучения лазера накачки в другое лазерное же излучение другой длины волны.

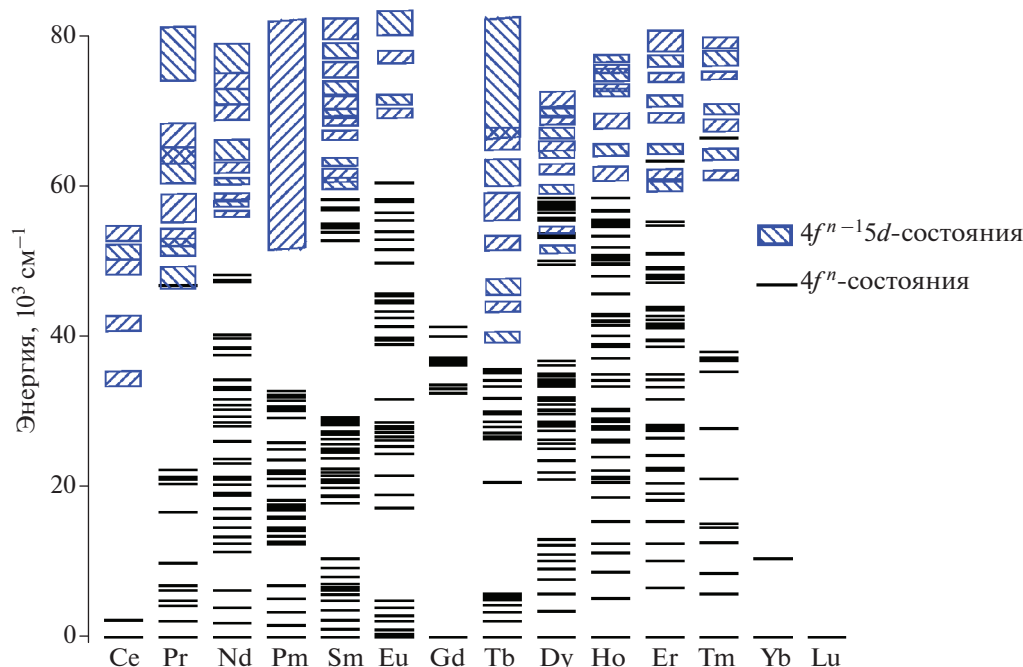


Рис. 2. Сводная схема энергетических уровней $4f^n$ - и $4f^{n-1}5d$ -конфигураций трехвалентных РЗИ в кристаллах LiYF_4 и LiLuF_4 (по данным работ [3–7, 37–42]); энергии $4f^{n-1}5d$ -состояний ионов обозначены заштрихованными прямоугольниками, высота которых отражает полуширины соответствующих спектральных полос в спектрах $4f^n-4f^{n-1}5d$ -переходов (для Pr^{3+} приведены расчетные данные).

среды [49, 52]. Напротив, в кристаллах LiLuF_4 ввиду смещения энергетических состояний ионов Ce^{3+} относительно энергетических зон матрицы и расширения запрещенной зоны вероятность такой фотоионизации значительно снижается. Именно этим обусловлены преимущества активной среды на основе кристаллов $\text{Ce}:\text{LiLuF}_4$ по сравнению с $\text{Ce}:\text{YLF}$. Еще большего уменьшения фотоиндуцированных потерь и связанного с этим улучшения характеристик лазерной генерации удастся достигнуть путем соактивации кристаллов $\text{Ce}:\text{LiLuF}_4$ ионами Yb^{3+} [52–54]. Рекордные характеристики $5d-4f$ -лазерной генерации на ионах Ce^{3+} получены для кристаллов $\text{Ce},\text{Yb}:\text{LiLuF}_4$ – дифференциальный КПД 62% [55], а на кристаллах $\text{Ce},\text{Yb}:\text{LiLu}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{F}_4$ реализован наиболее широкий диапазон перестройки длины волны – от 302 до 335 нм [50]. Эти же кристаллы с успехом используются для генерации импульсного УФ-излучения с субнаносекундной длительностью импульсов [56–58] и для усиления УФ-излучения [58–60].

Ион Pr^{3+} . На ионах Pr^{3+} в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита (YLF , LiLuF_4 , $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$, LiGdF_4 и LiYbF_4) удалось реализовать лазерную генерацию на восьми межмультиплетных каналах: в видимой области спектра на переходах $^3P_0-^3H_4$ ($\lambda = 480$ нм) [61, 62], $^3P_1-^3H_5$ ($\lambda =$

$= 520$ нм) [63–71], $^3P_0-^3H_5$ ($\lambda = 540$ нм) [63, 67, 68, 72, 73], $^3P_0-^3H_6$ ($\lambda = 605$ нм) [61, 64, 65, 67–69, 72, 73], $^3P_0-^3F_2$ ($\lambda = 640$ нм) [63–65, 67–69, 72–76] и ближнем ИК-диапазоне $^3P_0-^3F_3$ ($\lambda \approx 700$ нм) [63, 68, 69, 72, 73], $^3P_0-^3F_4$ ($\lambda = 720$ нм) [63–65, 68, 69, 72, 73], $^3P_0-^1G_4$ ($\lambda = 907$ нм) [63, 77] и $^1G_4-^3H_5$ ($\lambda = 1.35$ мкм) [77] (рис. 4). В кристаллах $\text{Pr}:\text{YLF}$ осуществлена также лазерная генерация и по каскадной схеме $^3P_0-^1G_4-^3H_5$ [78].

Часть из этих переходов реализована при ламповой накачке при комнатной и пониженных ($\sim 100-200$ К) температурах [72–74, 77, 78], а также при накачке излучением газовых и жидкостных лазеров [61, 63]. При этом наиболее впечатляющие результаты получены при накачке излучением второй гармоники полупроводниковых лазеров с оптической накачкой (2ω -OPSL) и излучением GaN- и InGaN-лазерных диодов [62, 64–71, 75, 76]. Особый интерес представляют также схемы накачки высоковозбужденных состояний ионов Pr^{3+} с использованием явления сенсibilизированной фотонной лавины, для реализации которой кристаллы $\text{YLF}:\text{Pr}$ дополнительно активировались ионами Yb^{3+} [79, 80] (рис. 5). С использованием вышеперечисленных активных сред получено излучение в УФ-области спектра

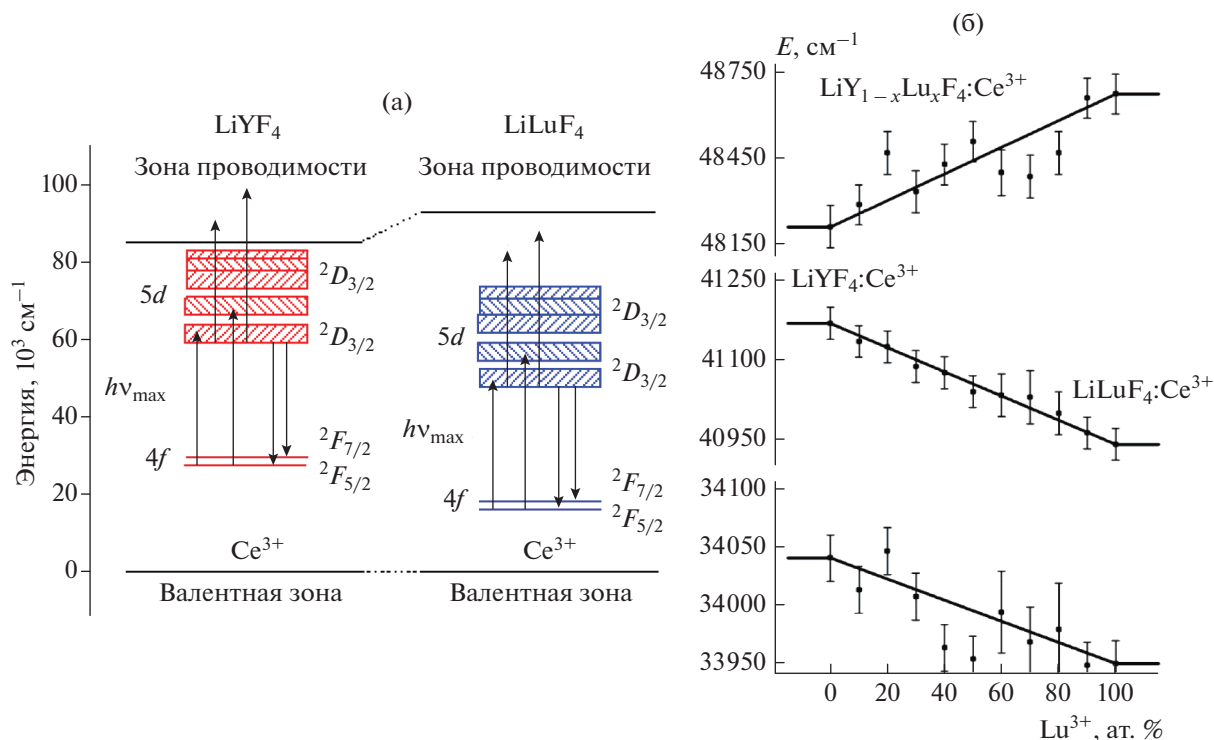


Рис. 3. Схема энергетических уровней $4f^n$ - и $4f^{n-1}5d$ -конфигураций ионов Ce^{3+} относительно энергетических зон кристаллов LiYF_4 и LiLuF_4 (а) [49] и изменение энергий $4f$ - $5d$ -переходов ионов Ce^{3+} в кристаллах $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$ в зависимости от концентрации катионов матрицы Lu^{3+} (б) [43]; вертикальными стрелками показаны электронные переходы, происходящие в результате поглощения излучения накачки (стрелки направлены вверх), и лазерные $5d$ - $4f$ -переходы (стрелки направлены вниз).

путем внутривибрационного нелинейного преобразования частоты, реализованы режимы пассивной модуляции добротности, синхронизации мод и лазерной генерации импульсов с высокой частотой повторения. В частности, в [64] показано, что эффективность преобразования излучения накачки в УФ-излучение с длиной волны 320 нм может достигать 22% для Pr:YLF и 16% для Pr:LLF при максимальной мощности более 360 мВт.

Наиболее важные с практической точки зрения результаты сведены в табл. 2. Экспериментальные исследования, направленные на реализацию УФ-лазерной генерации на $4f5d$ - $4f^2$ -переходах ионов Pr^{3+} в кристаллах LiRF_4 , не увенчались успехом из-за интенсивного поглощения из возбужденных состояний $4f^2$ -конфигурации [81–83].

Ион Nd^{3+} . Исторически ионы Nd^{3+} являются наиболее широко используемыми активаторами кристаллических матриц, на межмультиплетных переходах которых реализуется ИК-лазерная генерация. Это обусловлено разветвленной схемой уровней $4f^3$ -конфигурации ионов Nd^{3+} и вместе с тем единственным метастабильным состоянием $^4F_{3/2}$, что позволяет осуществлять эффективную

накачку широкополосным излучением импульсных и непрерывных ламп. С развитием полупроводниковых лазеров были также созданы лазеры на кристаллах $\text{Nd}^{3+}:\text{LiRF}_4$ ($R = \text{Y, Gd-Lu}$) с резонансной переходом $^4I_{9/2}$ - $^4F_{5/2}$ диодной накачкой.

Основные данные экспериментов, связанных с реализацией лазерной генерации на этих кристаллах в различных режимах, содержатся в многочисленных справочниках и монографиях [32, 84–90]. Отметим лишь, что ИК-лазерная генерация в зависимости от ориентации кристаллической активной среды в резонаторе лазера реализуется на переходах $^4F_{3/2}$ - $^4I_{9/2}$ ($\lambda = 903/908$ нм), $^4F_{3/2}$ - $^4I_{11/2}$ ($\lambda = 1047/1053$ нм) и $^4F_{3/2}$ - $^4I_{13/2}$ ($\lambda = 1321/1314$ нм) соответственно для π/σ -поляризации (см. рис. 6). Лазерная генерация ИК-излучения характеризуется высокой эффективностью (дифференциальный КПД превышает 51% при накачке кристаллов Nd:YLF лазерными диодами [91]) и стабильностью выходных характеристик.

Кристалл Nd:YLF является вторым после Nd:LaF₃ [92] кристаллом, на котором реализована лазерная генерация на $4f^{25}d$ - $4f^3$ -переходах ионов Nd^{3+} в УФ-диапазоне при использовании в каче-

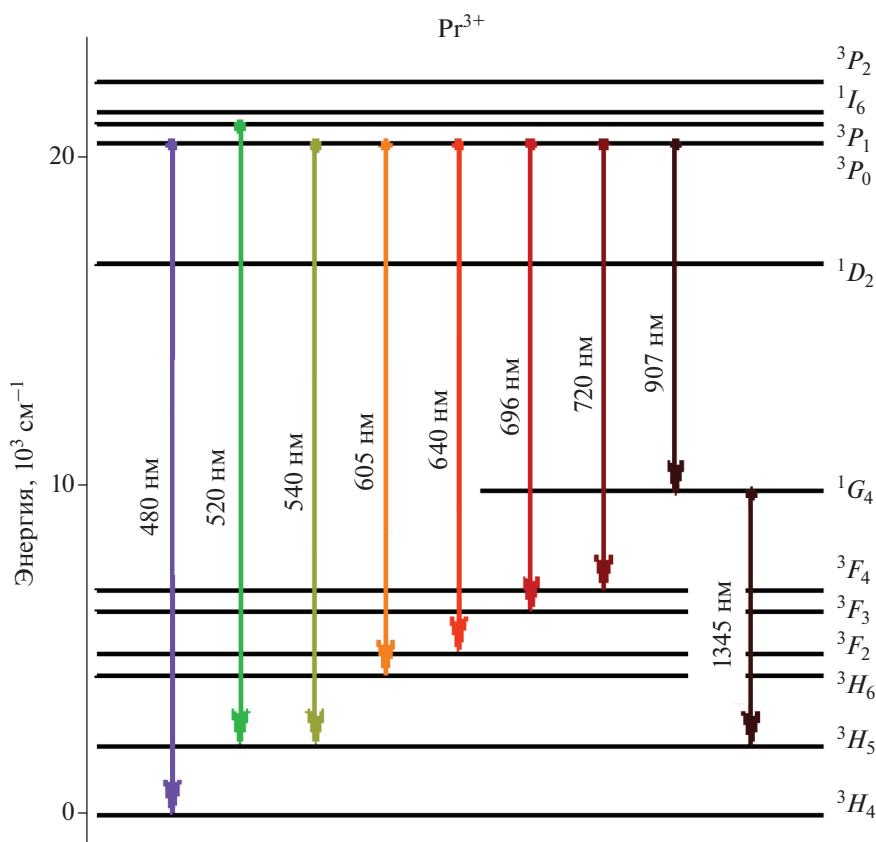


Рис. 4. Схема межмультиплетных переходов ионов Pr^{3+} в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита, на которых реализована лазерная генерация [61–78].

стве накачки излучения F_2 -лазера ($\lambda = 157 \text{ нм}$) [93]. УФ-лазерное излучение было получено на длине волны 260 нм в поперечной схеме накачки, была достигнута максимальная энергия излучения $\sim 1 \text{ мкДж}$, а порог возбуждения генерации составил 6 мДж. В этих экспериментах концентрация ионов Nd^{3+} в кристаллах YLF не превышала 0.5 ат. %.

В УФ- и видимом диапазонах длин волн получение лазерной генерации затруднено разветвленным спектром поглощения из возбужденного ${}^4F_{3/2}$ -состояния ионов Nd^{3+} [94], однако при криогенных температурах ее удается возбудить в непрерывном режиме на переходах ${}^4P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ($\lambda = 413 \text{ нм}$) при $T < 90 \text{ К}$ и ${}^4P_{3/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$ ($\lambda = 730 \text{ нм}$) при $T < 30 \text{ К}$ [95]. Для этого использовался эффект фотонной лавины, а накачка осуществлялась лазерным излучением с длиной волны 603.6 нм. При $T = 30 \text{ К}$ была достигнута выходная мощность излучения на длине волны 413 нм $< 10 \text{ мкВт}$ при дифференциальном КПД $\sim 4.3\%$. Дифференциальный КПД лазерной генерации на длине волны 730 нм достигал 11%, а при той же температуре ($T = 30 \text{ К}$) выходная мощность превысила 30 мВт.

Для других кристаллов семейства $\text{Nd}^{3+}:\text{LiRF}_4$ и, в частности, для кристаллов $\text{Nd}:\text{LLF}$ спектроскопическая информация о штарковской структуре уровней Nd^{3+} и о вероятностях переходов между различными состояниями, полезная для создания новых лазеров, содержится, например, в [96]. О получении непрерывной лазерной генерации в смешанных кристаллах $\text{Nd}:\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$ сообщалось в [97].

Ион Pm^{3+} . Поскольку элемент Pm не имеет стабильных изотопов (наиболее стабильные из них ${}^{145}\text{Pm}$ и ${}^{147}\text{Pm}$ с периодами полураспада соответственно 17.7 и 2.6 года) и обладает заметной радиоактивностью, его спектроскопические и лазерные свойства изучались менее интенсивно по сравнению с другими ионами лантаноидов. Некоторые данные о спектрально-кинетических и лазерных характеристиках иона Pm^{3+} в активированных им стеклах и ряде кристаллов, в т.ч. в кристаллах YLF, приведены в работах [98–101], в которых теоретически и экспериментально установлено сходство свойств ионов Pm^{3+} и Nd^{3+} .

Реализованные и перспективные каналы лазерной генерации (по данным [102]) на ионах

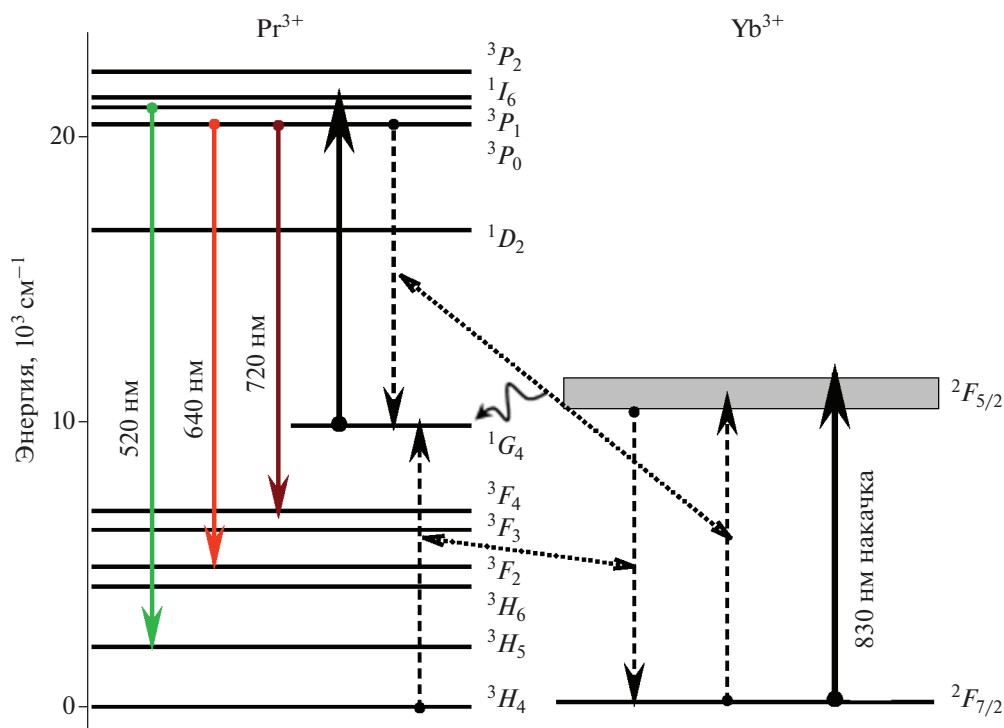


Рис. 5. Схема реализации лазерной генерации с использованием явления сенсibilизированной фотонной лавины, организованной путем соактивации кристаллов $\text{Pr}^{3+}:\text{LiYF}_4$ ионами Yb^{3+} , в области полос поглощения которых осуществлялась накачка излучением лазерных диодов; цветными стрелками обозначены переходы, используемые для получения лазерной генерации, черными стрелками иллюстрируются процессы накачки [79, 80], пунктирными стрелками обозначены кросс-релаксационные процессы.

Pm^{3+} в твердотельных матрицах приведены на рис. 7. В работе [102] отмечалась деградация оптического качества лазерного материала со временем, обусловленная процессами радиоактивного распада активаторных ионов. В то же время, исследования по облучению кристаллов LiYF_4 и LiTmF_4 нейтронами и β -излучением показали отсутствие деградации их оптических свойств, однако в Pm^{3+} -активированных образцах обнаружилось присутствие таких ионов, как Nd^{3+} и Sm^{3+} [101]. Эти ионы являются продуктами распада ионов Pm^{3+} , они со временем накапливаются и являются примесями, уменьшающими квантовый выход люминесценции с верхнего лазерного уровня 5F_1 ионов Pm^{3+} , тем самым затрудняя получение эффективной и долговременно стабильной лазерной генерации. Сама же лазерная генерация на кристаллах $\text{Pm}^{3+}:\text{LiRF}_4$ до сих пор не реализована.

Ион Sm^{3+} . Структура энергетических уровней ионов Sm^{3+} такова, что энергетические зазоры между ними способствуют безызлучательной релаксации возбуждения, а их расположение — эффективным кросс-релаксационным процессам

(рис. 8). Все это в совокупности приводит к сложности реализации лазерной генерации и к тому, что единственным состоянием, на котором реально удается создать инверсную населенность, является мультиплет ${}^4G_{5/2}$. Впервые вынужденное излучение на ионах Sm^{3+} было получено на кристалле TbF_3 , охлажденном до $T = 116$ К при накачке излучения импульсной Хе-лампы [103]. Длина волны лазерной генерации составила 593 нм (переход ${}^4G_{5/2} - {}^6H_{7/2}$). Улучшение эффективности накачки достигалось использованием самоактивированной матрицы TbF_3 , обеспечивающей поглощение широкополосного излучения Хе-лампы ионами Tb^{3+} и выход энергии возбуждения на верхний лазерный уровень ${}^4G_{5/2}$ ионов Sm^{3+} .

На основе аналогичных соображений сенсibilизации непрерывная лазерная генерация была реализована также на кристалле $\text{Sm}^{3+}:\text{LiTbF}_4$ на двух переходах: ${}^4G_{5/2} - {}^6H_{7/2}$ ($\lambda = 605$ нм) и ${}^4G_{5/2} - {}^6H_{9/2}$ ($\lambda = 651$ нм) [104]. При накачке излучением Аг-лазера с $\lambda = 488$ нм в области переходов ${}^7F_6 - {}^5D_4$ ионов Tb^{3+} дифференциальные КПД генерации составили соответственно 20 и 13%. Максимальная мощность генерации на $\lambda = 651$ нм достигала

Таблица 2. Характеристики лазерного излучения, реализованного на $4f-4f$ -переходах ионов Pr^{3+} в кристаллах двойных фторидов со структурной шеелита; приведены результаты пионерских работ и работ, в которых достигнуты наиболее значимые результаты при различных режимах накачки

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания
LiYF_4	${}^3P_1-{}^3H_5$	522.6/π	CW Ar-лазер, $\lambda = 457.9$ нм	14.5	163 мВт	144 мВт	Непрерывный, $T = 300$ К [64]
			CW 2ω-OPSL* $\lambda = 479$ нм	72	52 мВт	2.9 Вт	Непрерывный, $T = 300$ К, $C = 0.5\%$, $l = 5$ мм [69]
			CW GaN**, $\lambda = 444$ нм	34	~0.5 Вт	4.3 Вт	Непрерывный, $T = 300$ К + УФ-генерация, $\lambda = 261$ нм, 1 Вт [67]
			CW InGaN**, $\lambda = 444$ нм	62	148 мВт	773 мВт	Непрерывный, $T = 300$ К, $C = 0.65\%$ [66]
			CW LD $\lambda = 830$ нм, сенсibilизированная Yb-Pr фотонная лавина	49	381 мВт	1.7 Вт	Непрерывный, $T = 300$ К, $C = 0.5\%$, $l = 4.8$ мм [70]
			Лазер на красителе, $\lambda = 444$ нм	7.5	—	143 мВт	Непрерывный, $T = 300$ К [79, 80]
	${}^3P_0-{}^3H_4$	479/π	Лазер на красителе, $\lambda = 444$ нм	—	8 Дж/см ²	—	Импульсный, $T \approx 300$ К, $C = 0.2$ ат. % [62]
			CW 2ω-OPSL* $\lambda = 479$ нм	7	285 мВт	70 мВт	Непрерывный, $T = 300$ К, $C = 0.5\%$, $l = 3$ мм [63]
			Хе-лампа	6	200 мВт	70 мВт	Непрерывный, $T = 300$ К, $C = 0.5\%$, $l = 3$ мм [63]
	${}^3P_0-{}^3H_5$	537.8/σ	CW Ar-лазер, $\lambda = 457.9$ нм	—	25 Дж	—	Импульсный, $T \approx 110$ К, $C = 1$ ат. % [72]
			CW InGaN**, $\lambda = 444$ нм	52	728 мВт	384 мВт	Непрерывный, $T = 300$ К, $C = 0.5\%$, $l = 2.9$ мм [68]
			CW 2ω-OPSL* $\lambda = 479$ нм	60	120 мВт	2.0 Вт	Непрерывный, $T = 300$ К, $C = 0.5\%$, $l = 5$ мм [69]

Таблица 2. Продолжение

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания
LiYF ₄	${}^3P_0-{}^3H_6$	604/π	CW 2ω-OPSL* λ = 479 нм	44	114 мВт	1.5 Вт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.5%, l = 5 мм [69]
			CW InGaN**, λ = 444 нм	33	1145 мВт	0.6 Вт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.5%, l = 4.8 мм [70]
			Xe-лампа	—	5.5 Дж	—	Импульсный, T ≈ 200 К, C = 1 ат. % [72]
			CW Ar-лазер, λ = 457.9 нм	1.2	110 мВт	7 мВт	Непрерывный, T = 300 К [64]
			CW 2ω-OPSL* λ = 479 нм	32	105 мВт	350 мВт	Непрерывный, T = 300 К [65]
			CW GaN**, λ = 444 нм	48	26 мВт	1.8 Вт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.5%, l = 5 мм [69]
	${}^3P_0-{}^3F_2$	639.5/σ	CW InGaN**, λ = 444 нм	14	105 мВт	40 мВт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.65% [66]
			CW InGaN**, λ = 444 нм	32	125 мВт	418 мВт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.5%, l = 2.9 мм [68]
			Xe-лампа	~0.2	25 Дж	1.1 Вт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.5%, l = 4.8 мм [70]
			CW Ar-лазер, λ = 457.9 нм	25.9	8 мВт	2.3 Вт	Импульсный (f = 10 Гц), T ≈ 300 К, C = 0.5–0.6 ат. % [74]
			CW GaN**, λ = 444 нм	39 (33.5 опт. КПД)	20 мВт	266 мВт	Непрерывный, T = 300 К [64]
			CW 2ω OPSL* λ = 479 нм	68	17 мВт	112 мВт	Непрерывный, T = 300–380 К, C = 0.5 ат. % [75]
CW LD λ = 830 нм, сенсibilизированная Yb–Pr фотонная лавина	41	50 мВт	170 мВт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.65% [66]			
	57	51 мВт	2.3 Вт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.5%, l = 4.8 мм [70]			
				15	—	276 мВт	Непрерывный, T = 300 К [79, 80]

Таблица 2. Продолжение

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания	
LiYF ₄	³ P ₀ - ³ F ₃	695.4/σ	Хе-лампа	-	15 Дж	-	Импульсный, T ≈ 180 К, C = 1 ат. % [72]	
		697/π	CW Ar-лазер, λ = 457.9 нм	10.3	105 мВт	71 мВт	Непрерывный, T = 300 К [64]	
		698/π	CW InGaN**, λ = 444 нм	36	78 мВт	1.3 Вт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.5%, l = 4.8 мм [70]	
	720/π	³ P ₀ - ³ F ₄	719.0/σ	CW 2ω-OPSL* λ = 479 нм	50	65 мВт	1.5 Вт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.5%, l = 5 мм [69]
				Хе-лампа	-	50 Дж	-	Импульсный, T ≈ 250 К, C = 1 ат. % [72]
				CW Ar-лазер, λ = 457.9 нм	7.2	98 мВт	40 мВт	Непрерывный, T = 300 К [64]
				CW 2ω-OPSL* λ = 479 нм	53	16 мВт	1.0 Вт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.5%, l = 5 мм [69]
	906.9/?	³ P ₀ - ¹ G ₄		CW GaN**, λ = 444 нм	30	150 мВт	130 мВт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.65% [66]
				CW InGaN**, λ = 444 нм	42	100 мВт	1.0 Вт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.5%, l = 4.8 мм [70]
				CW LD, λ = 830 нм, сенсibilизированная Yb-Pг фотонная лавина	-	-	-	Непрерывный, T = 300 К [79, 80]
906.6, 1346.5	³ P ₀ - ¹ G ₄ - ³ H ₅	906.9/?	Хе-лампа	-	70 Дж	-	Импульсный, T ≈ 300 К, C = 0.6 ат. % [77]	
		907.4/π	CW Ar-лазер, λ = 457.9 нм	7.3	280 мВт	23 мВт	Непрерывный, T = 300 К [64]	
			Хе-лампа	-	15 Дж	-	Импульсная каскадная генерация, T ≈ 110 К [78]	
LiLuF ₄	³ P ₀ - ³ H ₅	523/π	CW 2ω-OPSL*, λ = 479 нм	53	201 мВт	480 мВт	Непрерывный, T = 300 К [65]	
		538/?	Хе-лампа	-	20 Дж	-	Импульсный, T ≈ 110 К [73]	
		604.2 или 607.1	Хе-лампа	-	12 и 4 Дж	-	Импульсный, T ≈ 110 К [73]	

Таблица 2. Окончание

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания
LiLuF ₄	$^3P_0-^3H_6$	607/σ	CW 2ω-OPSL*, λ = 479 нм	35	77 мВт	330 мВт	Непрерывный, T = 300 К [65]
	$^3P_0-^3F_2$	640/σ	CW GaN**, λ = 444 нм	12	125 мВт	30 мВт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.45% [66]
	$^3P_0-^3F_3$	640.1/?	Xe-лампа	—	9 Дж	—	Импульсный, T ≈ 300 К [73]
	$^3P_0-^3F_4$	640/σ	CW 2ω-OPSL*, λ = 479 нм	52	66 мВт	550 мВт	Непрерывный, T = 300 К + УФ-лазерная генерация, λ = 320 нм, 261 мВт [65]
LiY _{1-x} Lu _x F ₄	$^3P_0-^3F_3$	695.8/?	CW GaN**, λ = 444 нм	38	100 мВт	160 мВт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.45% [66]
	$^3P_0-^3F_4$	720/π	Xe-лампа	—	15 Дж	—	Импульсный, T ≈ 300 К [73]
	$^3P_0-^3F_4$	720/π	Xe-лампа	—	28 Дж	—	Импульсный, T ≈ 300 К [73]
	$^3P_0-^3F_4$	720/π	CW 2ω-OPSL*, λ = 479 нм	56	99 мВт	490 мВт	Непрерывный, T = 300 К [65]
LiYbF ₄	$^3P_0-^3F_4$	906.9/?	CW GaN**, λ = 444 нм	24	110 мВт	150 мВт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.45% [66]
	$^3P_0-^3F_4$	906.9/?	Xe-лампа	—	25 Дж	—	Импульсный, T ≈ 110 К, C = 0.6 ат. % [77]
	$^3P_1-^3H_5$	522.6/π	CW InGaN**, λ = 444 нм	19	—	380 мВт	Непрерывный, T = 300 К, C = 1%, l = 10 мм [71]
LiGdF ₄	$^3P_0-^3F_2$	640/σ	Xe-лампа	9	—	340 мВт	Непрерывный, T = 300 К, C = 1%, l = 10 мм [76]
	$^1G_0-^3H_5$	1.3468/?	Xe-лампа	—	11 Дж	—	Импульсный, T ≈ 110 К, C = 0.6 ат. % [77]
	$^3P_1-^3H_5$	522/π	CW GaN**, λ = 444 нм	34	210 мВт	75 мВт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.20% [66]
LiGdF ₄	$^3P_0-^3F_2$	607/σ	CW GaN**, λ = 444 нм	20	110 мВт	58 мВт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.20% [66]
	$^3P_0-^3F_2$	639/σ	CW Ar-лазер, λ = 457.9 нм	—	—	—	Непрерывный, T = 300 К [64]
	$^3P_0-^3F_4$	640/σ	CW GaN**, λ = 444 нм	53	100 мВт	160 мВт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.20% [66]
	$^3P_0-^3F_4$	720/π	CW GaN**, λ = 444 нм	33	60 мВт	100 мВт	Непрерывный, T = 300 К, C = 0.20% [66]

* 2ω-OPSL (frequency-doubled optically-pumped semiconductor laser) – накачка излучением второй гармоники полупроводникового лазера с оптической накачкой.
 ** CW GaN, CW InGaN – лазерные диоды указанного химического состава.

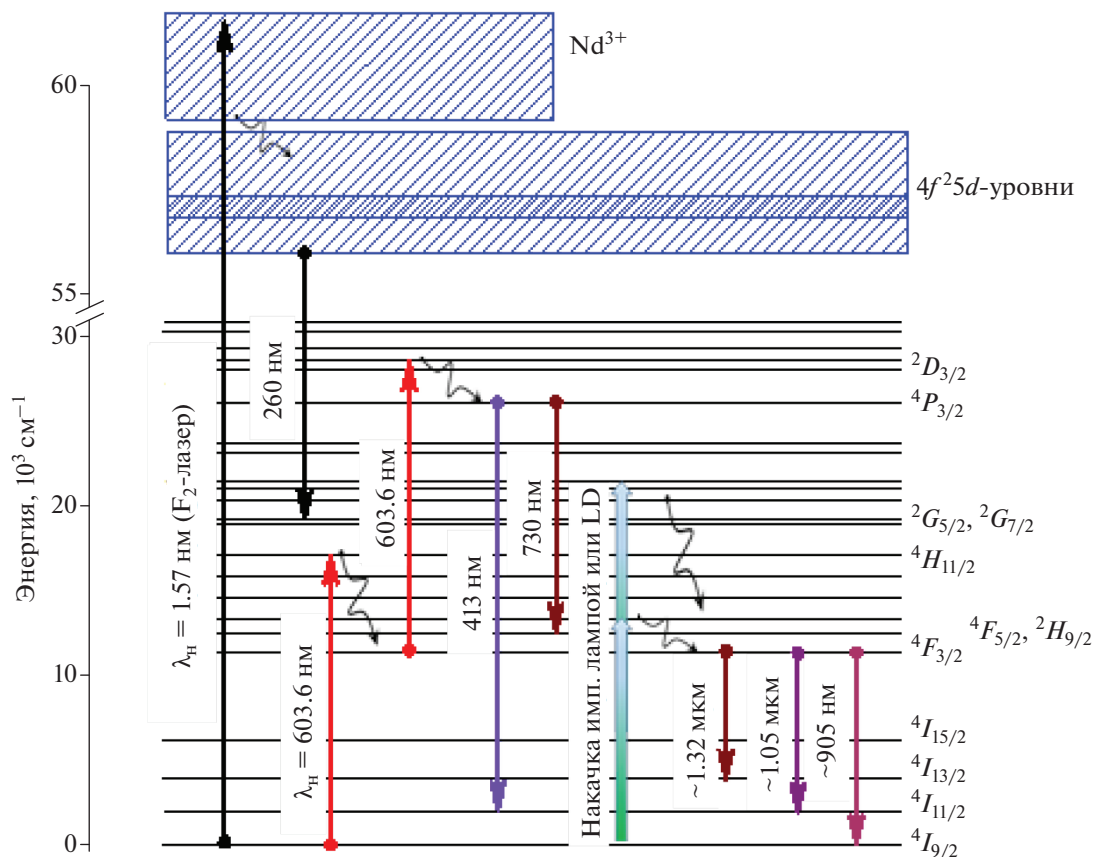


Рис. 6. Упрощенная схема уровней ионов Nd^{3+} в кристаллах $LiRF_4$ ($R = Y, Gd-Lu$); вертикальными направленными вниз стрелками обозначены известные лазерные переходы.

28 мВт. При резонансной накачке излучением второй гармоники полупроводникового лазера с оптическим возбуждением (CW 2ω -OPSL, $\lambda = 479.6$ нм, максимальная мощность 4 Вт) в области перехода ${}^6H_{5/2} - {}^4I_{9/2}$ ионов Sm^{3+} в кристаллах $LiLuF_4$ удается возбудить непрерывную лазерную генерацию на переходах ${}^4G_{5/2} - {}^6H_{7/2}$ ($\lambda = 606$ нм) и ${}^4G_{5/2} - {}^6H_{9/2}$ ($\lambda = 648$ нм) [105]. Достигнута максимальная выходная мощность лазерной генерации на длине волны 606 нм в 86 мВт, а на длине волны 648 нм – 93 мВт. Дифференциальный КПД по поглощенной мощности излучения накачки составил соответственно 13 и 15% при оптимальном коэффициенте отражения выходного зеркала резонатора $R_{opt} = 1.7\%$. Интересной особенностью лазерной генерации на обоих переходах является модуляция генерируемого излучения, представляющая собой близкую к регулярной последовательность пиков с периодом следования ~ 200 мкс, который, согласно данным [105], зависит от коэффициента отражения выходного зеркала резонатора. В настоящее время природа данного эффекта не ясна, а авторы связывают ее с насыщением поглощения из возбужденных состояний ионов Sm^{3+} .

Ион Eu^{3+} . Ион Eu^{3+} в кристаллах и кристаллических наночастицах проявляет себя интенсивной люминесценцией в красной области спектра, обусловленной межмультиплетными $4f-4f$ -переходами с метастабильного состояния 5D_0 на состояния 7F_j (рис. 9 [106]). Однако величины сечения поглощения переходов на высоковозбужденные мультиплеты ионов Eu^{3+} в области энергий больше 15000 см^{-1} в кристаллах оказываются достаточно малыми, что затрудняет реализацию лазерной генерации с ламповой накачкой. Кроме того, эффективное возбуждение состояния 5D_0 проблематично ввиду отсутствия подходящих распространенных и дешевых лазерных источников накачки. По этим причинам лазерная генерация на переходах ионов Eu^{3+} осуществлена до сих пор лишь в некоторых кристаллах. Так, с накачкой излучением импульсных ламп стимулированное излучение получено на переходе ${}^5D_0 - {}^7F_2$ в кристаллах Y_2O_3 ($\lambda = 611.3$ нм) [107] и YVO_4 ($\lambda = 619.3$ нм) [108] при криогенных температурах ($T = 220$ и 90 К соответственно), а с использованием лазерного возбуждения непрерывная лазер-

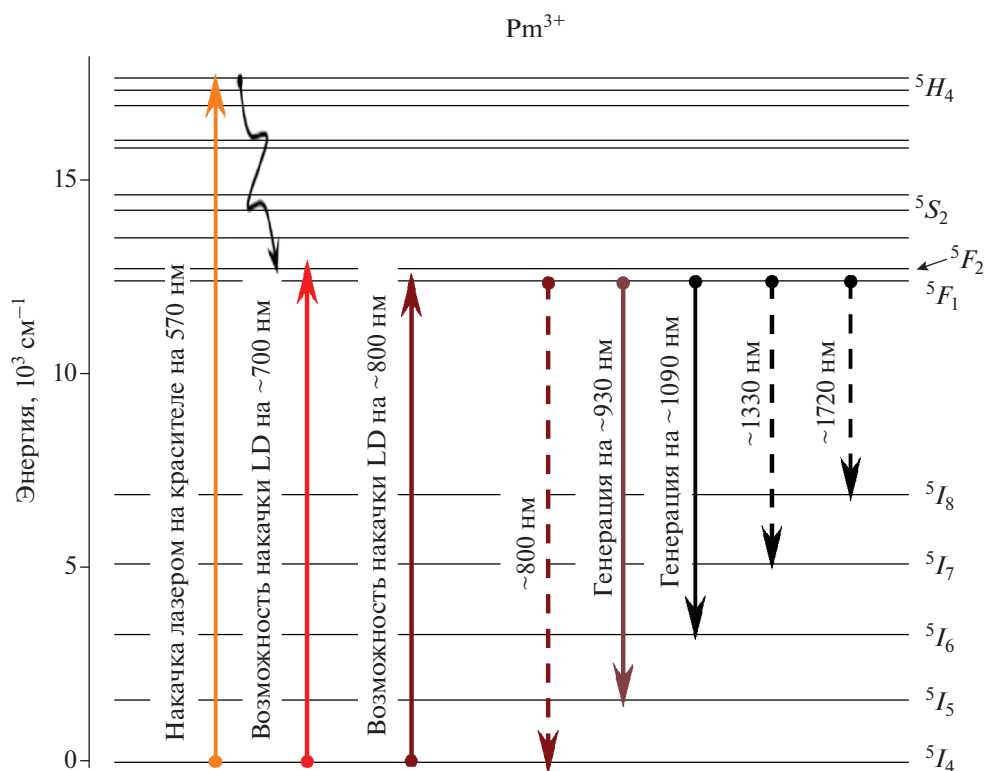


Рис. 7. Реализованные (сплошные стрелки) и перспективные (пунктирные стрелки) каналы лазерной генерации на ионах Pm^{3+} в твердотельных матрицах (по данным [102]); оранжевой вертикальной стрелкой показана накачка Pb–In-фосфатного стекла, активированного ионами Pm^{3+} , излучением лазера на красителе на длине волны 570 нм, вертикальными направленными вверх стрелками показаны возможные каналы оптической накачки.

ная генерация получена на переходе ${}^5D_0-{}^7F_4$ ионов Eu^{3+} в кристаллах $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ ($\lambda = 702.3$ нм) и $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ ($\lambda = 702.1$ нм) [109, 110]. В последнем случае накачка осуществлялась излучением второй гармоники лазера Nd:KGW на длине волны 533.6 нм в полосу поглощения ${}^7F_0-{}^5D_1$ ионов Eu^{3+} .

Среди фторидов лазерная генерация реализована на переходе ${}^5D_0-{}^7F_4$ ($\lambda = 702.3$ нм) ионов Eu^{3+} лишь в кристаллах YLF [106, 111]. Эксперименты осуществлялись на кристалле $\text{Eu}^{3+}:\text{YLF}$, выращенном с перпендикулярным направлением оптической оси относительно кристаллической були и с содержанием активатора 7.6%. В качестве накачки использовалось непрерывное излучение второй гармоники лазера на титане в сапфире ($\lambda_{\text{нак}} = 393.5$ нм). Порог возбуждения стимулированного излучения составил 115 мВт, а дифференциальный КПД лазерной генерации достигал 5% по поглощенной мощности накачки. Столь незначительный КПД авторы [106] связывают с возможными потерями, обусловленными поглощением из возбужденного состояния ${}^5D_0-{}^5H_{5,6}$ ионов Eu^{3+} , и отсутствием при проведении экспериментов антиотражающих покрытий на внутррезонатор-

ных элементах. В работе [106] также содержится важная спектроскопическая информация о сечениях переходов, которая полезна для теоретических оценок возможности осуществления лазерной генерации на других переходах ионов Eu^{3+} в кристаллах семейства LiRF_4 .

Ион Gd^{3+} . В литературных источниках имеется лишь единственное упоминание об использовании межмультиплетных переходов ионов Gd^{3+} в качестве лазерных (в кристаллах $\text{Gd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [112]). Спектроскопические свойства Gd^{3+} в кристаллах LiRF_4 достаточно подробно обсуждались в [113–115]. Отсутствие реального интереса к данному иону со стороны исследователей, работающих в области квантовой электроники, обусловлено локализацией его энергетических состояний в области энергий, соответствующих квантам ультрафиолетового диапазона и отсутствием подходящих для их возбуждения источников накачки (рис. 2).

Самоактивированный кристалл LiGdF_4 представляет некоторый интерес с точки зрения разработки люминофоров, возбуждаемых вакуумным ультрафиолетовым излучением, с квантовой эффективностью, превышающей единицу (см.,

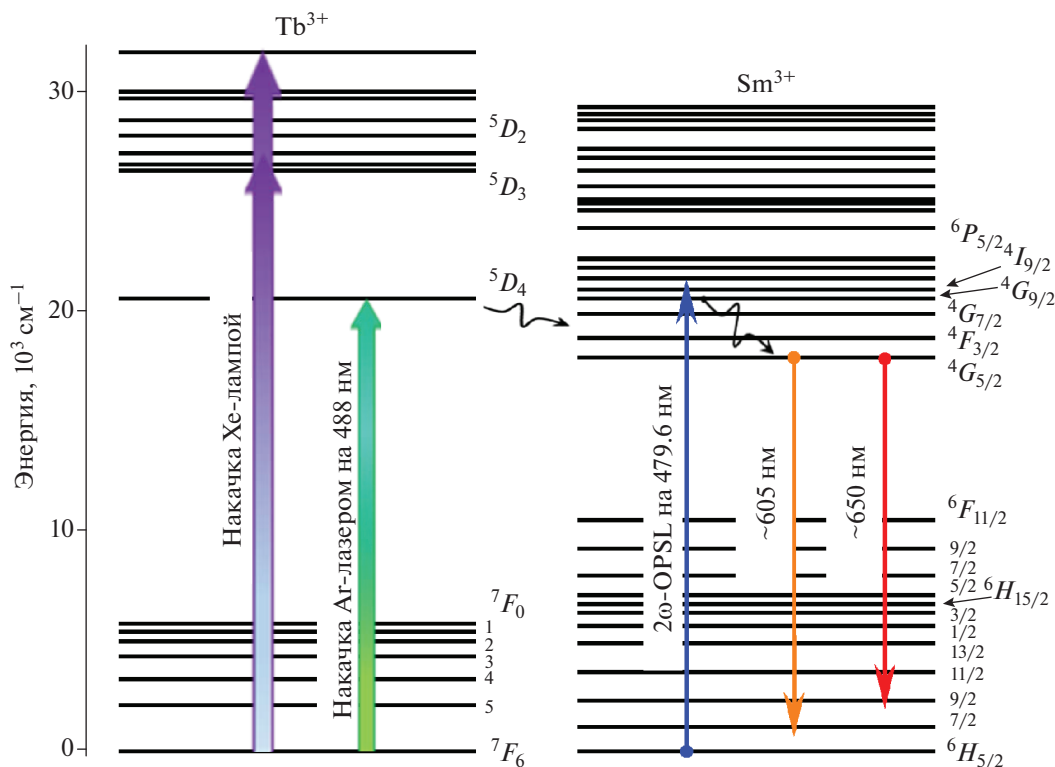


Рис. 8. Схема реализации лазерной генерации на переходах ионов $\text{Sm}^{3+} 4G_{5/2} - 6H_{7/2}$ и $4G_{5/2} - 6H_{9/2}$ с использованием в качестве сенсбилизаторов ионов Tb^{3+} в кристаллах LiTbF_4 и при накачке кристалла $\text{Sm}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ излучением второй гармоники полупроводникового лазера с оптической накачкой (2 ω -OPSL).

например, [116, 117]). Однако из-за низких сечений $4f-4f$ -переходов ионов Gd^{3+} энергетическая эффективность такого люминофора остается незначительной [117].

Ион Tb^{3+} . История использования кристаллов двойных фторидов со структурой шеелита, активированных ионами Tb^{3+} , в качестве лазерного материала начинается с работы Jenssen с соавторами [118]. В ней сообщается о получении лазерной генерации в зеленой области спектра на переходе $5D_4 - 5F_5$ ($\lambda = 544.5$ нм) в кристалле $\text{LiY}_{0.5}\text{Tb}_{0.25}\text{Gd}_{0.25}\text{F}_4$. Генерация была получена при накачке излучением импульсной Хе-лампы при комнатной температуре. Пороговая энергия накачки составила 50 Дж на 1 дюйм длины кристалла диаметром 4 и длиной 40 мм. Достигнута энергия импульса лазерной генерации 50 мДж. Особенностью иона Tb^{3+} в кристаллах фторидов являются малые значения сечения поглощения $4f-4f$ -переходов ($\sim 2 \times 10^{-21}$ см²), что затрудняет их заселение при использовании оптической накачки. С другой стороны, большое люминесцентное время жизни мультиплета $5D_4$ в кристаллах YLF и LLF, составляющее 4.8 мс вплоть до концентрации ионов Tb^{3+} 30 ат. % и спадающее до

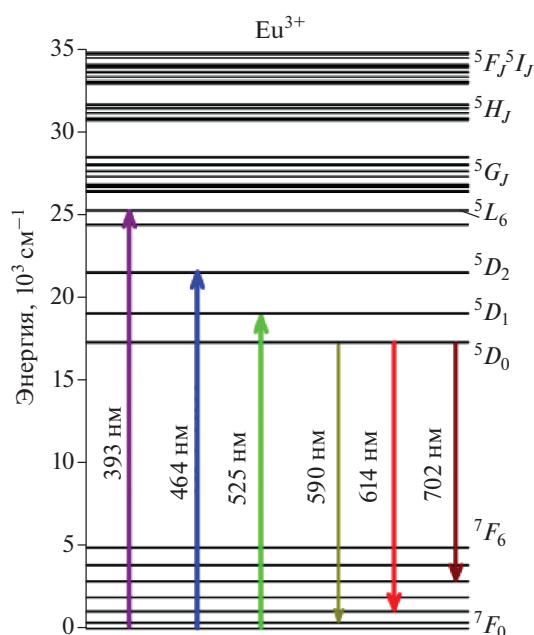


Рис. 9. Схема энергетических уровней ионов Eu^{3+} в кристаллах YLF [106]; стрелками показаны межмультиплетные переходы, соответствующие либо наиболее интенсивным линиям в спектрах поглощения и люминесценции, либо интересным с точки зрения осуществления селективной лазерной накачки.

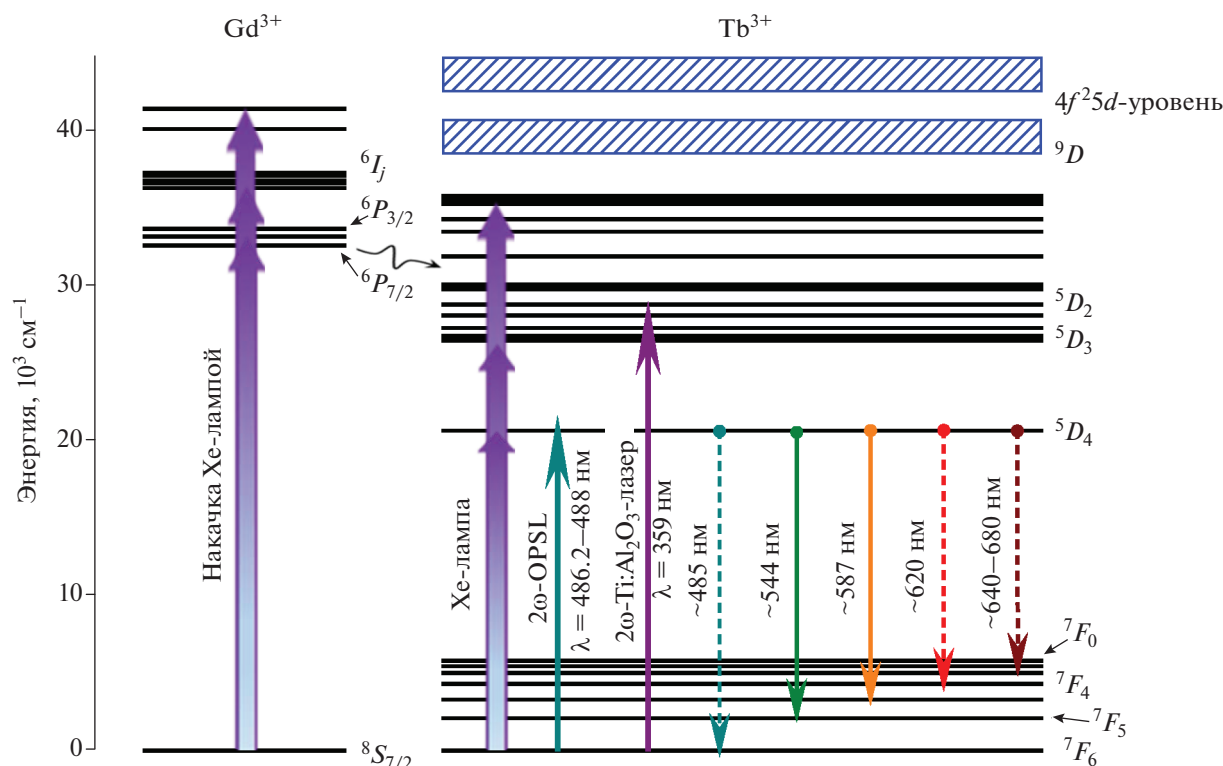


Рис. 10. Схема получения лазерной генерации на переходах ${}^5D_4-{}^5F_5, {}^5F_4$ (сплошные стрелки, направленные вниз) ионов Tb^{3+} в кристаллах $LiYF_4$ и $LiLuF_4$ при накачке излучением импульсной ксеноновой лампы [118], излучением второй гармоники полупроводникового лазера с оптической накачкой (2 ω -OPSL) [119] и второй гармоникой лазера на $Ti^{3+}:Al_2O_3$ [121]; пунктирными стрелками обозначены нереализованные каналы лазерной генерации.

~ 2 мс в кристаллах $LiTbF_4$ [119], позволяет эффективно накапливать энергию накачки на этом состоянии. Поэтому в [118] использовались кристаллы с высоким (25 ат. %) содержанием ионов Tb^{3+} . Кроме того, кристаллы были сенсibilизированы ионами Gd^{3+} с целью увеличения эффективности ламповой накачки. На рис. 10 приведена схема энергетических уровней ионов Tb^{3+} в кристаллах $LiLnF_4$ ($Ln = Y, Lu$), на которой изображены различные способы возбуждения лазерной генерации на переходах ${}^5D_4-{}^5F_5, {}^5F_4$, а в табл. 3 приведены ее основные характеристики.

Важным является то обстоятельство, что, вопреки ожиданиям сильного поглощения из возбужденных 5D_j -мультиплетов ионов Tb^{3+} на состоянии близко расположенной смешанной $4f^25d$ -конфигурации, на лазерных переходах ${}^5D_4-{}^5F_5, {}^5F_4$ оно незначительно, поскольку переходы ${}^5D_j(4f^8)-{}^9D(4f^75d)$ запрещены. Напротив, в области переходов ${}^5D_4-{}^5F_{J>4}$ сечение поглощения из возбужденных состояний превышает сечения стимулированного излучения и лазерная генерация на этих переходах в кристаллах YLF и LLF

невозможна [120]. Результаты зондирования возбужденных кристаллов $LiRF_4$ ($R = Y, Lu$) также свидетельствуют о том, что максимальное оптическое усиление на переходах ${}^5D_4-{}^5F_5, {}^5F_4$ наблюдается для σ -поляризованного излучения [120].

С появлением мощных полупроводниковых источников излучения лазерную генерацию на переходах ионов Tb^{3+} в кристаллах получают путем резонансного ${}^7F_6-{}^5D_4$ -возбуждения на длинах волн $\sim 486-488$ нм. В частности, в кристалле $LiY_{0.84}Tb_{0.16}F_4$ при использовании излучения второй гармоники полупроводникового лазера с оптической накачкой (2 ω -OPSL) удается реализовать лазерную генерацию на переходе ${}^5D_4-{}^5F_5$ одновременно на двух длинах волн: $\lambda = 542$ и 544 нм. Порог ее возбуждения составил ~ 8 мВт, мощность излучения на $\lambda = 544$ нм достигала 158 мВт, а дифференциальный КПД по поглощенной мощности — $\sim 55\%$ [120]. О нескольких лучших энергетических характеристиках сообщается в работе [122], авторами которой на кристалле $LiY_{0.85}Tb_{0.15}F_4$ с ориентацией оптической оси c , направленной вдоль лазерного резонатора (c -cut), на этом же переходе достигнуты дифференциаль-

Таблица 3. Основные характеристики и условия получения лазерного излучения, реализованного на $4f-4f$ -переходах ионов Tb^{3+} в кристаллах $LiRF_4$ ($R = Y, Gd-Lu$)

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) накачки	Примечания
$LiYF_4$ $C_{Tb} = 25\%$ $C_{Gd} = 25\%$	$^5D_4-^5F_5$	544.5	Xe-лампа	—	50 Дж/дюйм	50 мДж	Импульсный, $T = 300$ К, 4×40 мм ² , $LiY_{0.5}Tb_{0.25}Gd_{0.25}F_4$ [118]
	$^5D_4-^5F_5$	542 и 544/σ	CW 2ω-OPSL* λ = 486.2 нм	55 ($T_{oc}^{**} = 1.0\%$)	8 мВт ($T_{oc} = 1.0\%$)	158 мВт ($T_{oc} = 1.0\%$)	CW, $T = 300$ К, $a-cut^{****}$ 4.7 мм, 16%Tb:LiYF ₄ [120]
		544/σ	CW 2ω-OPSL λ = 488 нм	63 ($T_{oc} = 25\%$)	155 мВт ($T_{oc} = 1.9\%$)	1117 мВт ($T_{oc} = 1.9\%$)	CW, $T = 300$ К, $c-cut$ 30 мм, 15%Tb:LiYF ₄ [122]
$LiYF_4$	$^5D_4-^5F_4$	587/σ	CW 2ω-OPSL λ = 486.2 нм	22 ($T_{oc} = 3\%$)	32 мВт ($T_{oc} = 3\%$)	71 мВт ($T_{oc} = 3\%$)	CW, $T = 300$ К $a-cut$ 4.7 мм, 16%Tb:LiYF ₄ [120]
		582/σ	CW 2ω-OPSL λ = 488 нм	21 ($T_{oc} = 2.1\%$)	~820 мВт ($T_{oc} = 2.1\%$)	106 мВт ($T_{oc} = 2.1\%$)	CW, $T = 300$ К, $c-cut$ 30 мм, 15%Tb:LiYF ₄ [122]
	$^5D_4-^5F_5$	542 и 544/σ	CW 2ω-OPSL λ = 486.2 нм	58 ($T_{oc} = 1.6\%$)	35 мВт ($T_{oc} = 1.6\%$)	613 мВт ($T_{oc} = 1.6\%$)	CW, $T = 300$ К, $a-cut$ 11.4 мм, 14%Tb:LiLuF ₄ [119, 120]
$LiLuF_4$	$^5D_4-^5F_4$	587/σ	CW 2ω-OPSL λ = 486.2 нм	14 ($T_{oc} = 3\%$)	107 мВт ($T_{oc} = 3\%$)	82 мВт ($T_{oc} = 3\%$)	
		542/σ	CW 2ω- $Ti^{3+}:Al_2O_3$ лазер λ = 359 нм	40 ($T_{oc} = 1.7\%$)	~45 мВт ($T_{oc} = 1.7\%$)	~80 мВт ($T_{oc} = 1.7\%$)	CW, $T = 300$ К, $a-cut$ 11.4 мм, 14%Tb:LiLuF ₄ [121]
	$^5D_4-^5F_4$	587/σ		20 ($T_{oc} = 1\%$)	~80 мВт ($T_{oc} = 1\%$)	~35 мВт ($T_{oc} = 1\%$)	
$LiTbF_4$	$^5D_4-^5F_5$	544.1/σ	CW 2ω-OPSL λ = 488 нм	36(CW) 45 (квази-CW, $Q^{****} = 10$) ($T_{oc} = 1.2\%$)	455 мВт (CW) 350 мВт (квази-CW, $Q^{****} = 10$) ($T_{oc} = 1.2\%$)	315 мВт (квази-CW, $Q^{****} = 2$) ($T_{oc} = 1.2\%$)	CW и квази-CW, $T = 300$ К, $a-cut$, 6 мм LiTbF ₄ [122]

* 2ω-OPSL (frequency-doubled optically-pumped semiconductor laser) — накачка излучением второй гармоники полупроводникового лазера с оптической накачкой.

** T_{oc} — коэффициент пропускания выходного зеркала резонатора.

*** Q — скважность импульсов накачки.

**** $a-cut$ или $c-cut$ — означает, как вырезан кристаллический образец и ориентированы его кристаллографические оси относительно оси лазерного резонатора: для $a-cut$ кристалла можно получить лазерную генерацию в обеих (π или σ) поляризациях, а для $c-cut$ только в σ-поляризации.

ный/энергетический КПД по поглощенной мощности накачки 63 и 55% соответственно. При этом выходная мощность излучения на длине волны 544 нм составила 1.17 Вт. Авторы [120, 122] также приводят результаты исследования лазерной генерации в желтой области спектра на переходе ${}^5D_4-{}^5F_4$ (см. табл. 3). При этом из-за больших значений внутрирезонаторных потерь энергетические характеристики вынужденного излучения на этом переходе примерно вдвое хуже, чем аналогичные характеристики генерации в зеленой области спектра. Причем, согласно [123], длина волны лазерного излучения может перестраиваться в пределах контуров спектральных линий.

Переход от кристаллов Tb:YLF к кристаллам Tb:LLF практически не изменяет энергетические характеристики лазерной генерации на ионах Tb^{3+} [119–123].

Многообещающим лазерным материалом представляются также самоактивированные кристаллы $LiTbF_4$, поскольку высокая концентрация ионов Tb^{3+} при сохранении приемлемого квантового выхода люминесценции позволяет в перспективе разработать на их основе мощные дисковые лазеры видимого диапазона. Впервые о непрерывной и квази-непрерывной лазерной генерации на этом кристалле сообщается в [122]. Установлено, что порог возникновения вынужденного излучения составил ~455 мВт для непрерывной накачки и снижался до ~350 мВт при скважности импульсов накачки, равной 10. При этом также рос дифференциальный КПД лазерной генерации – от 36 до 45%. Подобное поведение свидетельствует о существенном влиянии тепловых эффектов, индуцируемых в кристалле $LiTbF_4$ излучением накачки, вследствие снижения теплопроводности матрицы по сравнению с образцами, содержащими меньшее число ионов-активаторов.

Привлекательным способом накачки кристаллов, активированных ионами Tb^{3+} , является использование УФ-излучения гармоник серийных твердотельных лазеров (например, третьей гармоники лазера на Nd:YAG ($\lambda = 355$ нм) и им подобных). Кроме того, коэффициенты поглощения в УФ области спектра в несколько раз превышают аналогичные коэффициенты на длинах волн 486–488 нм, что позволяет уменьшить толщину лазерных элементов и снизить влияние возникающих при накачке тепловых эффектов. В работе [121] осуществлены эксперименты по получению лазерной генерации на переходах ${}^5D_4-{}^5F_5, {}^5F_4$ ионов Tb^{3+} в кристаллах LLF при накачке непрерывным излучением с длиной волны 359 нм. Результаты исследований показывают, что переход к УФ-накачке не приводит к существенному ухудшению лазерных характеристик (см. табл. 3) и тем самым

подтверждают работоспособность предлагаемого подхода.

Ион Dy^{3+} . Исчерпывающие данные о спектроскопических свойствах кристаллов $Dy^{3+}:YLF$ и $Dy^{3+}:LLF$ опубликованы авторами [124–128]. Результаты их исследований свидетельствуют о перспективности использования $4f-4f$ -переходов ионов Dy^{3+} для создания лазеров ИК- и видимого диапазонов [129]. Однако точно так же как и для ионов Sm^{3+} и Eu^{3+} , имеются сложности с эффективной накачкой состояний ионов Dy^{3+} , по крайней мере до энергий ~ 26000 cm^{-1} , из-за низких вероятностей переходов ${}^6H_{15/2}-{}^6H_j, {}^6F_j-{}^4F_{9/2}...$ [124–129]. Эта же причина обуславливает невозможность реализации непрерывной лазерной генерации с конечными состояниями ${}^6H_j, {}^6F_j$ ввиду их длинных (миллисекундных) времен жизни. Увеличение же концентрации ионов Dy^{3+} приводит к интенсивным кросс-релаксационным процессам, поэтому для практических применений она не должна превышать $\sim 10^{21}$ cm^{-3} (< 10 ат. %) [130].

ИК-лазерная генерация на ионах Dy^{3+} в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита в настоящее время осуществлена на межмультиплетных переходах ${}^6H_{11/2}-{}^6H_{13/2}$ ($\lambda = 4.34$ мкм) [131] и ${}^6H_{13/2}-{}^6H_{15/2}$ ($\lambda = 2.96$ мкм) [132]. С целью исключения высоких внутрирезонаторных потерь, обусловленных поглощением паров воды в воздухе, лазерные эксперименты осуществлялись в атмосфере CO_2 или N_2 . Схема энергетических состояний ионов Dy^{3+} в кристаллах $LiRF_4$ с обозначенными лазерными переходами и переходами, инициируемыми излучением накачки, представлена на рис. 11, а основные характеристики лазерного излучения суммированы в табл. 4.

В видимом диапазоне стимулированное излучение теоретически может быть реализовано на переходах с состояния ${}^4F_{9/2}$ на нижележащие мультиплеты ${}^6H_j, {}^6F_j$, однако вплоть до настоящего времени лазерная генерация осуществлена лишь на переходах ${}^4F_{9/2}-{}^6H_{13/2}$ и ${}^4F_{9/2}-{}^6H_{11/2}$ [133, 134]. Причиной этого, как уже упоминалось выше, является накопление населенности на долгоживущих нижних лазерных уровнях в результате многочисленных кросс-релаксационных процессов, приводящее к невозможности создания инверсной населенности или возникновения т.н. нерегулярной самомодулированной лазерной генерации, наблюдаемой, например, в кристаллах $Dy^{3+}:YLF$ и $Dy^{3+}:LLF$ при непрерывной накачке излучением InGaN-лазерного диода с длиной волны 450 нм [130, 133, 134]. Значительно уменьшить время жизни нижних лазерных уровней удастся путем соактивации кристаллов ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} . Так, в кристаллах LLF, содержащих 4 ат. %

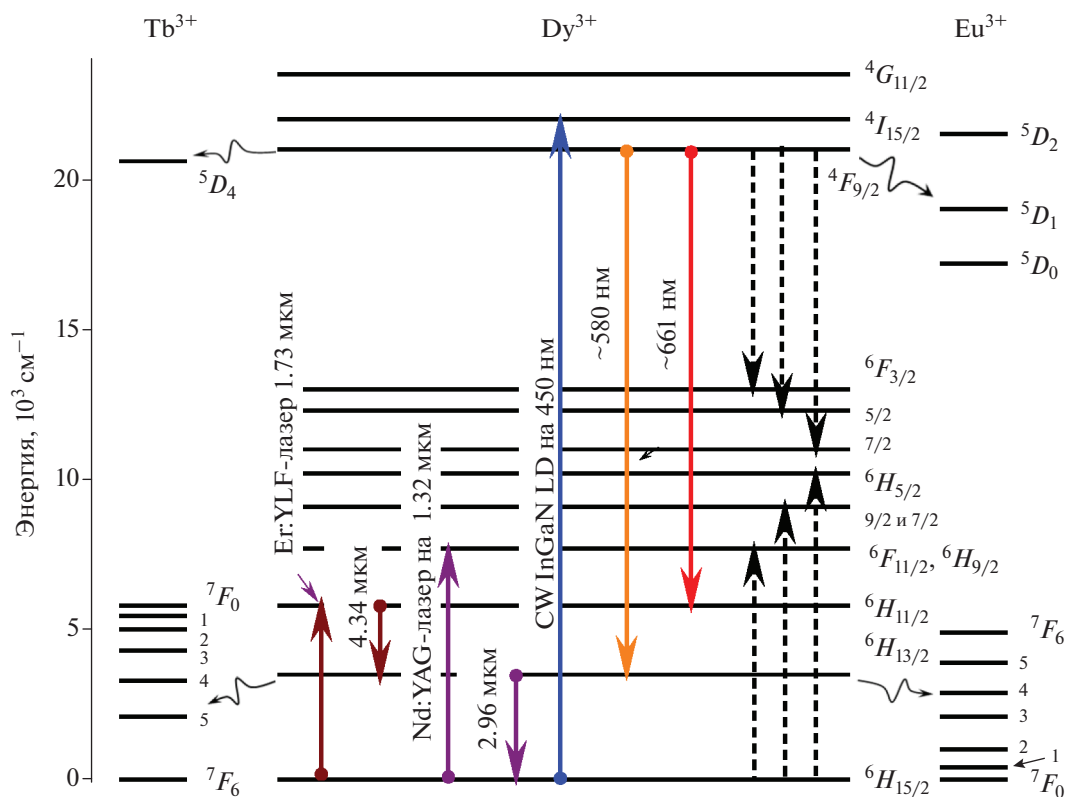


Рис. 11. Схема энергетических уровней иона Dy^{3+} в кристаллах $LiYF_4$ и $LiLuF_4$; цветными стрелками показаны каналы накачки и лазерной генерации, пунктирными – процессы кросс-релаксации [130–134]; схемы уровней ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} приведены для иллюстрации процессов опустошения нижних лазерных уровней, позволяющих реализовать непрерывную лазерную генерацию в видимом диапазоне спектра [130, 133].

ионов Dy^{3+} , время жизни мультиплета $6H_{13/2}$ сокращается в 5 раз ($c \sim 300$ до ~ 60 мкс) при соактивации ионами Tb^{3+} ($C = 1$ ат. %). При этом квантовый выход люминесценции с верхнего лазерного состояния $4F_{9/2}$ падает не более чем на 1% [130]. В результате резко увеличивается дифференциальный КПД лазерной генерации (табл. 4), при этом удается реализовать непрерывный режим лазерной генерации и даже осуществить ее на других межштарковских $4F_{9/2}-6H_{13/2}$ -переходах.

Подобного эффекта также можно ожидать в случае реализации каскадной генерации типа $4F_{9/2}-6H_{13/2}-6H_{15/2}$, что до сих пор не осуществлено. Поиск других соактиваторов и оптимизация их концентраций остаются до сих пор актуальными.

Ион Ho^{3+} . Ионы Ho^{3+} в кристаллах $LiRF_4$ используются для получения лазерной генерации в безопасном для глаз окне прозрачности ИК-диапазона на переходах $5I_7-5I_8$ ($\lambda \approx 2.06$ мкм). Именно исследованиям, направленным на получение и улучшение характеристик Ho^{3+} -активированных твердотельных ИК-лазеров, посвящено

большинство публикаций [135–141, 144]. Всего в кристаллах $LiRF_4$ ($R = Y, Er, Ho, Yb$ и Lu) реализовано 10 каналов лазерной генерации, причем на некоторых из них стимулированное излучение удастся возбудить лишь при криогенных температурах (см. рис. 12 и табл. 5). Так, например, при температуре 90 К в самоактивированных кристаллах $LiHoF_4$ лазерную генерацию удастся возбудить на переходах $5F_5-5I_J$ ($J = 5, 6, 7$) [150]. Однако высокая концентрация ионов Ho^{3+} препятствует возбуждению стимулированного излучения на переходах $5I_6-5I_7$ и $5I_7-5I_8$ вследствие интенсивных кросс-релаксационных процессов типа $5I_6-5I_4$ и $5I_7-5I_8$, $5I_5-5S_2$, $5F_4$ и $5I_7-5I_8$, а также $5I_5-5F_5$ и $5I_7-5I_8$, опустошающих верхние лазерные уровни $5I_6$ и $5I_7$ [151].

Лазерную генерацию в видимом диапазоне спектра на кристаллах $LiRF_4$ ($R = Y, Er, Ho, Yb$ и Lu) до сих пор возбудить не удалось, но принципиально такая возможность не исключается [152].

Ион Er^{3+} . Как и в случае ионов Ho^{3+} , при малых (до нескольких ат. %) концентрациях ионов

Таблица 4. Основные характеристики и условия получения лазерного излучения, реализованного на $4f-4f$ переходах ионов Dy^{3+} в кристаллах $LiYF_4$ и $LiLuF_4$

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) накачки	Примечания
$LiYF_4$	${}^6H_{11/2} - {}^6H_{13/2}$	4340/ σ -пол.	Лазер с модуляцией добротности $Eg:YLF$, $\lambda = 1.73$ мкм	5.2 ($T_{oc} = 9.1$)	10–15 мДж	0.22 мДж	Импульсный, $T = 300$ К, 20 мм, 5%Dy: $LiYF_4$ [130]
	${}^6H_{13/2} - {}^6H_{15/2}$	2960/ π -пол.	Nd:YAG, $\lambda = 1.32$ мкм	—	~90 мДж	—	Импульсный, $T = 300$ К, <i>a-cut</i> , 30 мм, 1%Dy: $LiYF_4$ [131]
	${}^4F_{9/2} - {}^6H_{13/2}$	574/ σ -пол.	CW InGaN, $\lambda = 450$ нм	9	~370 мВт	~30 мВт	CW, $T = 300$ К, Dy, Eu: $LiYF_4$ [129]
$LiLuF_4$		578/ σ -пол.	CW InGaN, $\lambda = 450$ нм	4	178 мВт	17 мВт	Автомодуляция, $T = 300$ К, Dy: $LiLuF_4$ [129]
		574/ σ -пол.		13 ($T_{oc} = 0.59$)	~320 мВт ($T_{oc} = 0.59\%$)	~55 мВт ($T_{oc} = 0.59\%$)	CW, $T = 300$ К, <i>a-cut</i> , $33 \times 3 \times 19$ мм, Dy (4%), Tb (1%): $LiLuF_4$ [132]
		574/ σ -пол.		10	244 мВт	47 мВт	CW, $T = 300$ К, Dy, Eu: $LiLuF_4$ [129]
		661/ π		2	143 мВт	4 мВт	Автомодуляция, $T = 300$ К, Dy: $LiLuF_4$ [129]

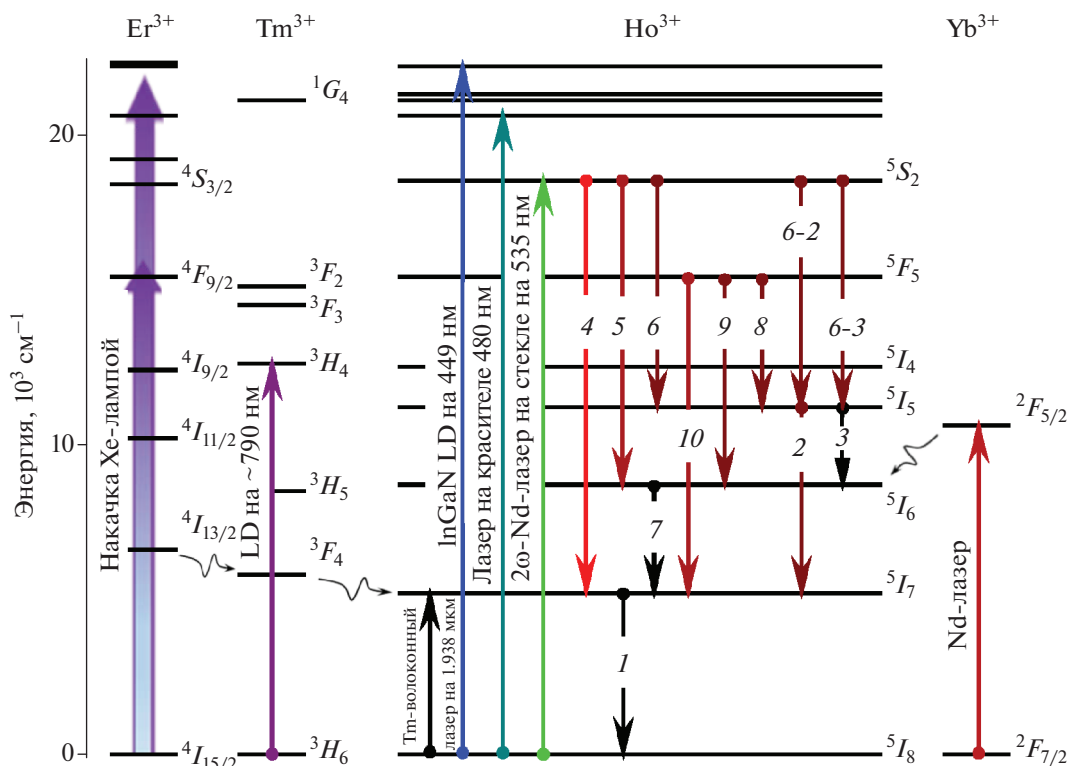


Рис. 12. Схема энергетических уровней иона Ho^{3+} в кристаллах двойных фторидов со структурой шеллита; цветными стрелками показаны каналы накачки и лазерной генерации; также показана схема уровней сенсibilизаторных ионов Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} , соактивация которыми позволила увеличить эффективность накачки или реализовать накачку излучением других лазеров; цифрами от 1 до 10 показаны известные лазерные переходы ионов Ho^{3+} в кристаллах LiRF_4 ($R = \text{Y, Er, Ho, Yb}$ и Lu) [135–151], длины волн лазерной генерации для этих переходов (см. также табл. 5): 1 – $\lambda \approx 2.06$ мкм, 2 – $\lambda \approx 1.673$ мкм, 3 – $\lambda \approx 3.914$ мкм, 4 – $\lambda \approx 750$ нм, 5 – $\lambda \approx 1.183$ мкм, 6 – $\lambda \approx 1.392$ мкм, 7 – $\lambda \approx 2.83$ мкм, 8 – $\lambda \approx 2.352$ мкм, 9 – $\lambda \approx 1.49$ мкм и 10 – $\lambda \approx 979$ нм; цифрами 6-2 и 6-3 обозначены каскадные лазерные переходы ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_5$ и ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_7$, ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_5$ и ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_6$ соответственно.

Er^{3+} в кристаллах LiRF_4 ($R = \text{Y, Gd, Lu}$) все мультиплеты Er^{3+} , локализуемые в области энергий до 20000 cm^{-1} , являются излучательными, они характеризуются длинными временами жизни (не менее 100 мкс) и пригодны для использования в качестве верхних лазерных уровней [151, 153]. При этом разветвленный и интенсивный спектр поглощения ионов Er^{3+} позволяет осуществлять накачку этих состояний как излучением импульсных Хе-ламп, так и различных лазеров. Реализованные каналы лазерной генерации и результаты пионерских и наиболее значимых лазерных тестов представлены на рис. 13 и в табл. 6.

С другой стороны, большие времена жизни состояний 4I_7 обуславливают самоограниченность лазерных переходов ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_7$, ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ и ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, что приводит к трудностям получения непрерывной генерации или лазерной генерации с высокой частотой повторения импульсов (см., например, [150, 151, 157, 160, 166 и др.]). Для опу-

стошения нижних лазерных уровней используют либо кросс-релаксационные процессы внутри активаторных ионов путем повышения их концентрации [151–154, 171–174 и др.], либо соактивируют кристаллы ионами Pr^{3+} или Tb^{3+} [160, 165, 183, 184], а также организуют схемы каскадной лазерной генерации [164, 173, 182].

Повышение концентрации ионов Er^{3+} увеличивает вероятности кросс-релаксационных процессов и межионного взаимодействия, что позволяет реализовать эффективную ап-конверсионную накачку, успешно конкурирующую с резонансной накачкой в область полос поглощения высоковозбужденных состояний. В частности, это проявляется при попытках реализовать лазерную генерацию в видимом диапазоне спектра с использованием мощных лазерных диодов [174–176]. Дальнейшая разработка лазеров на основе переходов ионов Er^{3+} в кристаллах двойных фторидов связывается с оптимизацией их химического со-

Таблица 5. Основные характеристики лазерного излучения, реализованного на $4f-4f$ -переходах ионов Ho^{3+} в кристаллах LiRF_4 ($R = \text{Y, Er, Ho, Yb}$ и Lu)

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) накачки	Примечания
LiYF_4 ($\alpha\beta\text{Ho}^*$)	${}^6I_7-{}^5I_8$	$\sim 2060/\pi$	CW W-лампа	4.75 ($R_{\text{oc}} = 80\%$)	150 Вт	62 Вт	Непрерывный, $T = 77$ К, <i>a-cut</i> , $\varnothing 5 \times 75$ мм, 0.1%Ho: LiYF_4 [134]
			Xe-лампа	1.3 ($R_{\text{oc}} = 85\%$)	12.1 Дж	—	Импульсный, $T = 300$ К, <i>a-cut</i> , $\varnothing 3 \times 27$ мм, 1.1%Ho: LiYF_4 [135]
				0.22 ($R_{\text{oc}} = 65\%$)	750 Дж ($R_{\text{oc}} = 65\%$)	~ 650 мДж	Импульсный, $T = 300$ К, <i>a-cut</i> , $\varnothing 6.3 \times 49$ мм, 0.4%Ho: LiYF_4 [136]
			CW LD $\lambda = 790$ нм	33 ($R_{\text{oc}} = 95\%$)	7 мВт	56 мВт	Непрерывный, $T = 77-124$ К, <i>a-cut</i> , $5 \times 5 \times 10$ мм, 1%Ho: LiYF_4 [137]
LiYF_4	${}^6I_7-{}^5I_8$	$\sim 2060/\pi$	CW LD $\lambda = 792$ нм	30 ($R_{\text{oc}} = 98\%$)	108 мВт	26 мВт	Непрерывный, $T = 77-300$ К, <i>a-cut</i> , $l = 2$ мм, $C_{\text{Ho}} = 0.4\%$ $C_{\text{Tm}} = 6\%$ [138]
			Xe-лампа	—	12 Дж	—	Импульсный, $T = 300$ К, <i>a-cut</i> , $\varnothing 3 \times 22$ мм, $C_{\text{Ho}} = 2\%$ [139]
			Лазер на красителе $\lambda = 480$ нм	> 30	0.3 мДж/см	—	Импульсно-периодический, $T = 300$ К, <i>a-cut</i> , $\varnothing 4 \times 10$ мм, $C_{\text{Ho}} = 0.5\%$ $C_{\text{Tm}} = 6\%$ [140]
			LD $\lambda = 793$ нм $f = 1$ кГц $\tau_{\text{имп}} = 1$ мс	15.2 ($R_{\text{oc}} = 94\%$)	520 мДж	—	Импульсный, $T = 300$ К, <i>a-cut</i> , $8 \times 8 \times 10$ мм, $C_{\text{Ho}} = 1\%$ [141, 142]
LiYF_4	Каскадная генерация ${}^5S_2-{}^5I_5$ и ${}^5I_5-{}^5I_7$	1392 и 1673	20-Nd-лазер на стекле $\lambda = 535$ нм	КПД = 17	10 мДж	175 и 90 мкДж	Импульсный, $T = 300$ К, <i>a-cut</i> , $8 \times 8 \times 10$ мм, $C_{\text{Ho}} = 1\%$ [141, 142]
		1392 и 3914		—	18 мДж	600 и 25 мкДж	

Таблица 5. Окончание

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) накачки	Примечания
LiLuF ₄	$6I_7-5I_8$	2055/π	LD λ = 793 нм f = 1 кГц τ _{имп} = 1 мс	19.3 (R _{ос} = 94%)	455 мДж	79 мДж	Импульсно-периодический, T = 300 К, a-cut, Ø4 × 10 мм, C _{Н0} = 0.5% C _{Тм} = 5% [140]
	$5S_2-5I_7$	2054.2/π	Тм-волоконный лазер λ = 1938 нм	41.4 (R _{ос} = 94%)	~2.4 Вт	7.1 Вт	Непрерывный, T = 300 К, a-cut, Ø1.3 × 21 мм, C _{Н0} = 0.25% [143]
	$5S_2-5I_6$	750.1 750.5	Xe-лампа	-	8 Дж 10 Дж	-	Непрерывный, T = 110 К a-cut, Ø6 × 45 мм, C _{Н0} = 2% [144]
$5S_2-5I_5$	1018.3 1391.8 1392.0	12 Дж			-		
LiErF ₄	$5S_2-5I_7$	750.6	LD InGaN λ = 449 нм f = 50 Гц τ _{имп} = 0.1 мс	-	-	-	Импульсно-периодический, T = 300 К, a-cut, l = 3 мм, C _{Н0} = 0.6% [145]
	$6I_7-5I_8$	2049-2065/π	Xe-лампа	-	-	-	Импульсный, перестраиваемый T = 300 К, a-cut, Ø3 × 50 мм, C _{Н0} = 0.5% C _{Тм} = 0.5% C _γ = 4.5% [146]
LiYbF ₄	$6I_7-5I_8$	2060/π	Nd-лазер λ = 1060 нм	KПД = 12.1%	2.2 Дж	-	Импульсный, T = 300 К, a-cut, Ø6 × 36 мм, C _{Н0} = 1% [147, 148]
	$6I_6-5I_7$	2830/π		KПД = 2.9%	140 мДж	-	
LiHoF ₄	$5F_5-5I_5$	2352	Xe-лампа	-	4-5 Дж/см 7.5 Дж	-	Импульсный, T = 90 К, a-cut, Ø3 × 15 мм [149, 150]
	$5F_5-5I_6$	1490				-	
	$5F_5-5I_7$	979				-	

* $6F_{Ho}$ – общепринятые обозначения сенсбилизации кристаллов, активированных ионами Ho^{3+} , ионами Er^{3+} и Tm^{3+} для повышения эффективности накачки (см., например, рис. 12); как правило, концентрация ионов Er^{3+} выбирается около 50 ат. %, а ионов Tm^{3+} – от 5 до 12 ат. % [134–137].

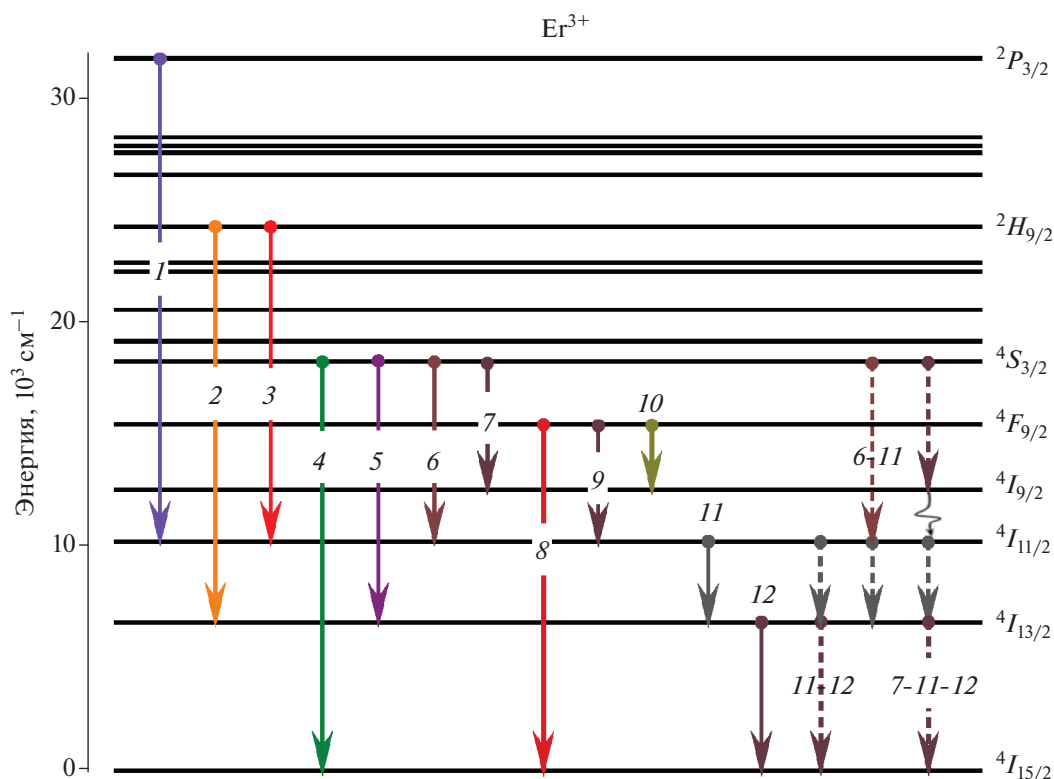


Рис. 13. Схема энергетических уровней иона Er^{3+} в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита; цветными стрелками с цифрами показаны известные лазерные переходы ионов Er^{3+} в кристаллах LiRF_4 ($R = \text{Y, Er, Gd}$ и Lu) [155–181]; длины волн лазерной генерации для лазерных переходов (см. также табл. 6): 1 – $\lambda \approx 470$ нм, 2 – $\lambda \approx 560$ нм, 3 – $\lambda \approx 702$ нм, 4 – $\lambda \approx 552$ нм, 5 – $\lambda \approx 850$ нм, 6 – $\lambda \approx 1.23$ мкм, 7 – $\lambda \approx 1.73$ мкм, 8 – $\lambda \approx 670$ нм, 9 – $\lambda \approx 2$ мкм, 10 – $\lambda \approx 3.4$ мкм, 11 – $\lambda \approx 2.9$ мкм и 12 – $\lambda \approx 1.62$ мкм; цифрами 11–12, 6–11 и 7–11–12 обозначены каскадные лазерные переходы ${}^4I_{11/2} - {}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{11/2} - {}^4I_{13/2}$ и ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ и ${}^4I_{11/2} - {}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$ соответственно.

става и нахождением условий оптической накачки и лазерной генерации, обеспечивающих такой баланс многочисленных процессов миграции энергии возбуждения, при котором достигалась бы инверсная населенность между заданными энергетическими состояниями. В этой связи полезной для теоретической оценки перспектив достижения желаемых лазерных характеристик представляется работа [185], в которой приводятся данные о параметрах основных процессов миграции энергии возбуждения в кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$.

Ион Tm^{3+} . В связи с недостаточной эффективностью возбуждения ионов Tm^{3+} излучением Хелламп его лазерный потенциал в кристаллах LiRF_4 раскрылся лишь с появлением возможности использовать для накачки лазерные источники излучения. Это позволило реализовать 9 каналов лазерной генерации от синей области спектра до среднего ИК-диапазона (рис. 14). Основные характеристики и условия достижения эффекта стимулированного излучения приведены в табл. 7.

Имеются два основных подхода, позволяющих осуществлять эффективную лазерную генерацию на $4f-4f$ -переходах ионов Tm^{3+} :

1) традиционно используемая резонансная накачка в область полос поглощения, соответствующих переходам на энергетические состояния, термодинамически связанные с верхним лазерным уровнем [186–188, 191, 192];

2) накачка с использованием процессов кросс-релаксации в комбинации с безызлучательной передачей энергии [189, 193–199], а также процессов межионного взаимодействия [191–194, 204], причем кросс-релаксация с участием различных соактиваторных ионов и, в первую очередь, с ионами Yb^{3+} органически дополняет первый из подходов и позволяет опустошать долгоживущие нижние лазерные уровни, тем самым способствуя реализации непрерывной лазерной генерации и улучшению ее энергетических характеристик (см., например, [189, 191–194]); такого же эффекта удастся достигнуть путем организации каскадной лазерной генерации [190, 192, 206].

Таблица 6. Основные характеристики лазерного излучения, реализованного на 4f-4f-переходах ионов Er³⁺ в кристаллах LiRF₄ (R = Y, Gd, Er и Lu)

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания
LiYF ₄	${}^2P_{3/2} - {}^4I_{11/2}$	469.7 нм/π	Лазер на красителе λ = 653.2 нм	5 (R _{ос} = 99.5%)	10 мВт	6 мВт	Непрерывный, T = 33 К C _{Er} = 1% [155]
			CW-лазер Tl ³⁺ :Al ₂ O ₃ λ = 969.3–796.9 нм	0.4 (R _{ос} = 99.5%)	180 мВт	2 мВт	
	${}^2H_{9/2} - {}^4I_{13/2}$	560.6 нм/π	CW-лазер Tl ³⁺ :Al ₂ O ₃ λ = 969.3–792.9 нм	2.7 (R _{ос} = 99.5%)	70 мВт	3.5 мВт	Непрерывный, T = 10 К C _{Er} = 5% l = 3 мм [156]
		701.5 нм/π	CW-лазер CsNaCl λ = 1.55 мкм	0.09 (R _{ос} = 97%)	180 мВт	360 мкВт (P _{нак} = 600 мВт)	
			551 нм	Лазер на красителе λ = 791 нм	Закреплен факт возникновения лазерной генерации		
	${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$	550.965 нм, 551.250 нм/π	CW-лазер Tl ³⁺ :Al ₂ O ₃ λ = 796.9 нм	14 (R _{ос} = 90%)	0.8 Вт	460 мВт	Непрерывный, T = 20 К C _{Er} = 5% l = 5 мм [158]
		551.6 нм/π	CW-лазер CsNaCl λ = 1.55 мкм	~10.8 (R _{ос} = 84%)	40 мВт	34 мВт	Непрерывный, T = 9 К C _{Er} = 5% l = 3 мм [159]
			Импульсный лазер на красителе λ = 486 нм	6 (R _{ос} = 80%)	75 мкДж	30 мкДж	Импульсный, F _{повт} < 10 Гц T = 300 К C _{Er} = 1% l = 2.4 мм [160]
			Одновременная накачка Tl ³⁺ :Al ₂ O ₃ -импульсный лазер λ = 810 нм и 1.5 Вт Кг-лазер λ = 647 нм	20 (R _{ос} = 64%)	0.1 мДж	0.95 мДж	Импульсный, T = 300 К C _{Er} = 1% l = 2.4 мм [161]

Таблица 6. Продолжение

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания	
LiYF ₄	$^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$	551.6 нм/π	СW-лазер Ti ³⁺ :Al ₂ O ₃ λ = 955–974.5 нм	3.4% (R _{ос} = 95%)	418 мВт	367 мВт (P _{нак} = 1.58 Вт на λ = 966 нм)	Непрерывный, T = 300 К l = 3 мм C _{Er} = 1% C _{Yb} = 3% [162]	
			СW-лазер Ti ³⁺ :Al ₂ O ₃ λ = 974 нм	26	~60 мВт	45 мВт	Непрерывный, T = 300 К l = 44 мм C _{Er} = 1% [163]	
				Xe-лампа	–	32.5 Дж R _{ос} = 98%	–	Импульсный, T = 110–300 К C = 2% Ø5 × 50 мм [164]
					~0.03 (R _{ос} = 78%)	~108 Дж	~100 мДж	Импульсный, T = 300 К Ø5 × 35 мм C _{Er} = 2% C _{Pr} = 0.3% [165]
		$^4S_{3/2} - ^4I_{13/2}$	850.3 нм/π	Импульсный ER-лазер на стекле λ = 1.53 мкм	–0.48 (R _{ос} = 63%)	39 Дж	310 мДж	Импульсный, T = 300 К Ø5 × 55 мм C _{Er} = 2% [166]
					–	~50 мДж	–	Импульсный, T = 110 К Ø5 × 75 мм C _{Er} = 5% [167]
		$^4S_{3/2} - ^4I_{11/2}$	1.2308 мкм	Xe-лампа	22.5 (R _{ос} = 92.9%)	~450 мВт	1.2 Вт (P _{нак} = 5.5 Вт)	Непрерывный, T = 300 К l = 6.5 мм C _{Er} = 1% [168]
					–	40 Дж (R _{ос} = 98%)	–	Импульсный, T = 110–300 К C = 2% Ø5 × 50 мм [164]
			1.2292 мкм	Импульсный ER-лазер на стекле λ = 1.53 мкм	~0.1 (R _{ос} = 70%)	~78 мДж	~50 мДж	Импульсный, T = 300 К Ø5 × 55 мм C _{Er} = 2% [166]
					–	~130 Дж	–	Импульсный, T = 110 К Ø5 × 75 мм C _{Er} = 5% [167]

Таблица 6. Продолжение

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания
LiYF ₄	$^4S_{3/2} - ^4I_{9/2}$	~1.732 мкм	Xe-лампа	—	~95 Дж	—	Импульсный, T = 110–300 К C = 2% Ø5 × 50 мм [164]
		~1.664 мкм		—	~189 Дж	—	
	$^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$	~1.73 мкм	Импульсный ER-лазер на стекле λ = 1.53 мкм	КПД = 11% (R _{oc} = 98%)	5 мДж	30 мДж (E _{нак} = 270 мДж)	Импульсный, T = 110 К Ø5 × 75 мм C _{Er} = 5% [167]
		671 нм	CW-лазер на красителе λ = 791 нм	КПД = 0.3% (R _{oc} = 99.5%)	~80 мВт	1 мВт (P _{нак} = 300 мВт)	Непрерывный, T = 60 К C _{Er} = 5% l = 5 мм [157]
	$^4F_{9/2} - ^4I_{13/2}$	3.41 мкм/σ	CW-лазер на красителе λ = 650 нм	КПД = 2% (R _{oc} = 99%)	~250 мВт	12 мВт	Непрерывный, T = 77 К C _{Er} = 4% l = 5 мм [170]
		~2.9 мкм/σ	Xe-лампа	—	~130 Дж	—	Импульсный, T = 110–300 К C = 2% Ø5 × 50 мм [164]
	~2.8 мкм	LD λ = 797 нм	LD λ = 797 нм	0.7% (R _{oc} = 99.7%)	147 мВт	~200 мкВт	Импульсно-периодический T = 300 К C = 8% l = 8 мм [171]
				17 (R _{oc} = 90%, T = 110 К)	7 мДж (T = 110 К) 60 мДж (T = 300 К)	—	—
	~2.81 мкм/σ	CW- Кг-лазер λ = 647 нм	CW- Кг-лазер λ = 647 нм	1.1 (R _{oc} = 98.4%)	20 мВт	~3.9 мВт	Непрерывный, T = 300 К C _{Er} = 5% l = 2.2 мм [173]
			CW-лазер Tl ³⁺ :Al ₂ O ₃ λ = 972 нм	1.6 (R _{oc} = 98.4%)	15 мВт	~3.9 мВт	Непрерывный, T = 300 К C _{Er} = 15% [174]
LD InGaAs λ = 970 нм	LD InGaAs λ = 970 нм	LD InGaAs λ = 970 нм	35 (R _{oc} = 99.5%)	540 мВт	1.1 Вт	Непрерывный, T = 300 К C _{Er} = 15% [174]	

Таблица 6. Продолжение

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания	
LiLuF ₄	$^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$	551.6 нм/π	CW 2ω-OPSL λ = 486.15 нм	9 (R _{oc} = 99.7%)	~200 мВт	~58 мВт	Непрерывный и импульсно-периодический T = 300 К C _{Er} = 1% l = 2.4 мм [175]	
			Квази-CW OPSL λ = 486.15 нм	24 (R _{oc} = 99.7%)	~200 мВт	~33 мВт		
	$^4S_{3/2} - ^4I_{13/2}$	850.7 нм/π, 854.2 нм/σ	CW-лазер Ti ³⁺ :Al ₂ O ₃ λ = 974.2 нм	20.7 (R _{oc} = 95.9%)	~120 мВт	83 мВт	Непрерывный, T = 300 К C _{Er} = 1% l = 2.4 мм [175]	
				18.6 (R _{oc} = 96%)	2.9 Вт	0.8 Вт		Непрерывный, T = 300 К C _{Er} = 1% l = 2.4 мм [176]
				—	17 и 40 Дж (R _{oc} = 99.5%)	—		
					100 Дж (R _{oc} = 99.5%)			
$^4S_{3/2} - ^4I_{9/2}$	1.2295 мкм/π	Xe-лампа	65 Дж (R _{oc} = 99.5%)	—	—	—		
			40 Дж (R _{oc} = 99.5%)					
$^4I_{11/2} - ^4I_{13/2}$	1.8183 мкм/σ	—	—	—	—	—		
LiGdF ₄	$^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$	1.606 мкм	Er, Yb-YAB-лазер λ = 1.522 мкм	21 (R _{oc} = 98%)	~110 мВт	58 мВт	Непрерывный, T = 300 К C _{Er} = 1% l = 13 мм [178]	
				Установлен факт возбуждения лазерной генерации				—
LiErF ₄	$^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$	551 нм/π	CW-лазер Ti ³⁺ :Al ₂ O ₃ λ = 970 нм	—	—	—	Импульсный, T = 300 К C _{Er} = 1% l = 6.9 мм [179]	
				—	22.5 Дж	—		Импульсный, T = 130 К Ø3 × 15 мм [180]
LiErF ₄	$^4S_{3/2} - ^4I_{13/2}$	853.7 нм	Xe-лампа	—	7.5 Дж	—	Импульсный, T = 110 К Ø6 × 38 мм [181]	
				—	—	—		

Таблица 6. Окончание

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания					
LiErF ₄	$^4S_{3/2} - ^4I_{11/2}$	1.2292 мкм		-	25.5 Дж		Импульсный, T = 90 К Ø3 × 15 мм [180]					
		1.2288 мкм			13 Дж		Импульсный, T = 110 К Ø6 × 38 мм [181]					
	1.732 мкм	7.5 Дж			-	-	-	-	Импульсный, T = 90 К <i>a-cut</i> , Ø3 × 15 мм [150]			
										1.7042 мкм	15 Дж	-
	2.0005 мкм	70 Дж			-	-	-	-	Импульсный, T = 110 К Ø6 × 38 мм [181]			
	2.85 мкм	17 Дж			-	-	-	-				
Каскадные схемы лазерной генерации												
LiYF ₄	$^4S_{3/2} - ^4I_{11/2} - ^4I_{13/2}$	1.23–2.87 мкм	Xe-лампа	Зарегистрирован факт возбуждения каскадной генерации			Импульсный, T = 110–300 К C _{Er} = 2% Ø5 × 50 мм [164]					
		1.72–2.87 мкм										
	2.81 мкм/σ– 1.62 мкм/π	CW- Кг-лазер λ = 647 нм						1.3	~20 и ~200 мВт	~1.1 мВт	-	Непрерывный, T = 300 К C _{Er} = 5% l = 2.2 мм [173]
	$^4S_{3/2} - ^4I_{9/2} - ^4I_{11/2} - ^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$	1.73–2.66 и 2.72 и 2.81–1.62 мкм						Волоконный лазер λ = 971 нм	4.6 (2.8 мкм)–3.3 (1.6 мкм)	1.2 Вт (2.8 мкм)–3 Вт (1.6 мкм)	340 мВт (2.8 мкм)– 200 мВт (1.6 мкм)	Непрерывный, T = 300 К C _{Er} = 1% l = 15 мм [182]

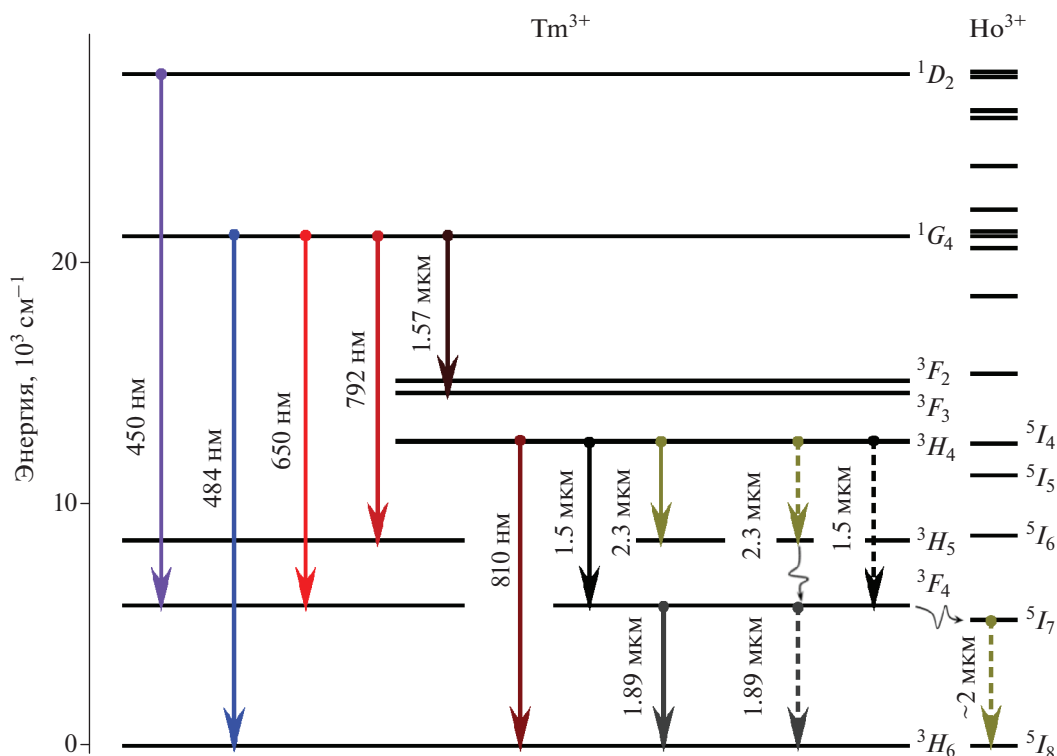


Рис. 14. Схема энергетических уровней иона Tm^{3+} в кристаллах LiRF_4 ($R = \text{Y, Gd, Yb}$ и Lu); сплошными цветными стрелками показаны известные лазерные переходы [186–205]; реализованные каскадные [190, 206] и кросс-каскадные [192] лазерные переходы показаны пунктирными стрелками.

Сравнение лазерных свойств кристаллических матриц YLF, LLF и LiGdF_4 , проведенное в [199, 200], выявило некоторое преимущество кристаллов YLF:Tm^{3+} . Однако это может быть связано с тем, что кристаллы YLF обладают лучшим по сравнению с другими исследованными матрицами оптическим качеством вследствие того, что технология их выращивания более отработана. Косвенно этот вывод подтверждается почти полным совпадением спектрально-кинетических характеристик ионов Tm^{3+} во всех этих кристаллах [199]. Спектроскопические свойства, их анализ, а также параметры основных процессов, возникающих при возбуждении ионов Tm^{3+} в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита, необходимые для разработки устройств квантовой электроники с их использованием, содержатся в [207, 208].

Ион Yb^{3+} . Ион Yb^{3+} имеет предельно простую схему энергетических уровней $4f$ -оболочки, состоящую из двух мультиплетов — ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$, переходы между шарковскими компонентами которых определяют оптические свойства активированных этим ионом материалов. В случае кристаллов двойных фторидов LiRF_4 ($R = \text{Y, Lu}$ и Gd) Yb^{3+} -примесной центр характеризуется значительным (несколько миллисекунд) временем

жизни возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$ и спектром поглощения ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, удачно согласующимся со спектром излучения мощных InGaAs-лазерных диодов [209]. Кроме того, высокая квантовая эффективность ($\lambda_{\text{ген}}/\lambda_{\text{нак}}$) при высоких значениях плотности энергии насыщения коэффициента усиления (~ 100 Дж/см²) и широкой полосе спектра усиления обуславливает привлекательность этих материалов в качестве активных сред лазеров и оптических усилителей высокой (петаваттной) пиковой мощности [210–213]. Так, дифференциальный КПД СВ-лазера на переходах ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ионов Yb^{3+} в кристалле YLF достигает 76% [214], а диапазон перестройки — 80 нм (996–1076 нм для π -поляризации) [215]. Реализованы также лазеры с синхронизацией мод и регенеративные усилители сверхкоротких импульсов [215–217]. Таким образом, с учетом термооптических характеристик кристаллы LiRF_4 могут с успехом соперничать с другими материалами. Недостатком подобных активных сред являются процессы реабсорбции в области длин волн лазерной генерации, связанной с трехуровневой схемой их работы, что, однако, успешно купируется понижением температуры кристаллов ниже 77 К [217–220].

Таблица 7. Основные характеристики и условия получения лазерного излучения на $4f-4f$ -переходах ионов Tm^{3+} в кристаллах $LiRF_4$ ($R = Y, Gd, Yb$ и Lu)

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания	
$LiYF_4$	$^1D_2-^3F_4$	450.2	Импульсный лазер на красителе $\lambda_1 = 780.78$ нм, $\lambda_2 = 648.77$ нм	КПД = 1.3% ($R_{oc} = 90\%$)	—	180 мкДж 10 нс $E_H(\lambda_1) = 10$ мДж $E_H(\lambda_2) = 3.5$ мДж	Импульсный $T = 77$ К $C_{Tm} = 1$ ат. % $l = 10$ мм [186, 187]	
			CW-лазер $Ti^{3+}:Al_2O_3$ $\lambda_1 = 784.5$ нм, CW-DCM-лазер на красителе $\lambda_2 = 628.6$ нм	КПД = 2.4% для λ_2 , $P_H(\lambda_1) = 140$ мВт	$P_{пор}(\lambda_2) = 25$ мВт $P_H(\lambda_1) = 140$ мВт	~9 мВт	Импульсно-периодический $\tau_{имп} = 100$ нс $f_{повт} = 500$ кГц $T = 15$ К <i>a-cut</i> $C_{Tm} = 1.8$ ат. % $l = 3$ мм [188]	
	$^1G_4-^3H_6$	483			КПД=6.5% для λ_2 , $P_H(\lambda_1) = 140$ мВт	$P_{пор}(\lambda_2) = 50$ мВт $P_H(\lambda_1) = 140$ мВт	~31 мВт	Непрерывный $T = 26$ К <i>a-cut</i> $C_{Tm} = 1.8$ ат. % $l = 3$ мм [188]
	$^1G_4-^3F_4$	~650		CW-лазер $Ti^{3+}:Al_2O_3$ $\lambda = 969$ нм	—	—	—	
	$^1G_4-^3H_5$	~792			—	—	80 мВт* $P_H = 2.5$ Вт	
	$^1G_4-^3F_3$	1568		CW LD $\lambda = 960$ нм	—	—	—	Непрерывный $T = 300$ К $C_{Tm} = 1$ ат. % $C_{Yb} = 10$ ат. % $l = 17.5$ мм [189]
$^3H_4-^3H_6$	810		CW-лазер $Ti^{3+}:Al_2O_3$ $\lambda = 969$ нм	—	—	80 мВт* $P_H = 2.5$ Вт		
$^3H_4-^3F_4$	~1500		CW LD $\lambda = 960$ нм	16 ($R_{oc} = 94\%$)	~190 мВт	51 мВт $P_H = 490$ мВт		

Таблица 7. Продолжение

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания
LiYF ₄	³ H ₄ - ³ H ₅	2303	Xe-лампа	—	40 Дж	—	Импульсный T = 110 К C _{Тм} = 1 ат. % Ø6 × 35 мм [190]
	³ H ₄ - ³ F ₄	Перестраиваемая 1449–1455	CWAlGaAsLD λ = 781 нм	7 (R _{ос} = 95.5%)	~92 мВт	~10 мВт P _н = 240 мВт	Непрерывный T = 300 К C _{Тм} = 1 ат. % C _{Тб} = 1 ат. % [191]
			CW-лазер Tl ³⁺ :Al ₂ O ₃ λ = 781 нм	15 (R _{ос} = 95.5%)	~100 мВт	34 мВт P _н = 320 мВт	
			CW-лазер Tl ³⁺ :Al ₂ O ₃ λ = 780 нм	11 (R _{ос} = 98.7%)	~170 мВт	24 мВт	Непрерывный T = 300 К C _{Тм} = 1.5 ат. % C _{Нб} = 0.2 ат. % l = 2.5 мм [192]
	³ H ₄ - ³ H ₅	~1500	CW LD λ = 975 нм	15 (R _{ос} = 98%)	~500 мВт	300 мВт P _н = 3 Вт	Непрерывный T = 300 К C _{Тм} = 1 ат. % C _{Тб} = 10 ат. % l = 3.3 мм [193]
				22 (R _{ос} = 98%)	~125 мВт	58 мВт P _н = 360 мВт	Непрерывный T = 300 К C _{Тм} = 1 ат. % C _{Тб} = 10 ат. % l = 2.3 мм [194]
³ H ₄ - ³ H ₅	2998–2318		18 (R _{ос} = 98%)	~250 мВт	450 мВт P _н = 3 Вт	Непрерывный T = 300 К C _{Тм} = 1 ат. % C _{Тб} = 10 ат. % l = 3.3 мм [193]	
³ F ₄ - ³ H ₆	1889–1909		—	35 Дж	—	Импульсный T = 110 К C _{Тм} = 1 ат. % Ø6 × 35 мм [190]	

Таблица 7. Продолжение

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания
LiYF ₄	³ F ₄ – ³ H ₆	Перестраиваемая 1850–1920	CW AlGaAs LD λ = 792 нм	45	3 Вт	7 Вт P _н = 19 Вт	Непрерывный T = 77 К C _{Тм} = 10 ат. % 2x/l = 10 мм [195]
		~1.96 мкм/σ Перестраиваемая 1950–2067	Поперечная накачка CW AlGaAs LD λ = 792 нм	37 (R _{оc} = 98.5%)	~19 Вт	>18 Вт P _н = 80 Вт	Непрерывный T = 300 К C _{Тм} = 3.5 ат. % 2.5 × 6 × 22 мм l = 22 мм [196]
		1912/σ	CW AlGaAsLD λ = 787–791.5 нм	КПД = 32.6	–	148 Вт P _н = 554 Вт	Непрерывный T = 300 К C _{Тм} = 2 ат. % 11 × 2 × 20 мм l = 11 мм [197]
		1890/π стабилизированная	CW AlGaAsLD λ = 792 нм	37 (R _{оc} = 90%)	~30 Вт	>80 Вт P _н = 300 Вт	Непрерывный T = 300 К C _{Тм} = 2.5 ат. % 1.5 × 11 × 15.5 мм l = 15.5 мм [198]
		~1904	CW AlGaAsLD λ = 791 нм	72 (R _{оc} = 95%)	0.24 Вт	3.1 Вт	Непрерывный T = 300 К <i>a-cut</i> C _{Тм} = 8 ат. % l = 3.38 мм [199]
		~1908	CW AlGaAsLD λ = 789–795 нм	57 (R _{оc} = 81%)	~65 Вт	150 Вт P _н = 428 Вт	Непрерывный T = 300 К <i>a-cut</i> C _{Тм} = 2.5 ат. % 1.5 × 11 × 20 мм l = 20 мм [200]

Таблица 7. Окончание

Кристалл	Лазерный переход	Длина волны, нм/поляризация излучения	Источник накачки	Дифференциальный КПД генерации, %	Пороговая энергия (мощность) накачки	Выходная энергия (мощность) генерации	Примечания
LiLuF ₄	${}^3F_4-{}^3H_6$	1817–2036	CW InAsGaLD $\lambda = 790$ нм	46 ($R_{oc} = 98\%$)	96 мВт	1.15 Вт $P_H = 3.2$ Вт	Непрерывный $T = 300$ К <i>a-cut</i> $C_{Тm} = 12$ ат. % $3 \times 3 \times 19$ мм $l = 19$ мм [201]
		1916	CW AlGaAsLD $\lambda = 791$ нм	52 ($R_{oc} = 95\%$)	460 мВт	2.68 Вт	Непрерывный $T = 300$ К <i>a-cut</i> $C_{Тm} = 12$ ат. % $l = 3.54$ мм [199]
		1914	CW AlGaAsLD $\lambda = 789-795$ нм	~40 ($R_{oc} = 81\%$)	~65 Вт	143 Вт $P_H = 428$ Вт	Непрерывный $T = 300$ К <i>a-cut</i> $C_{Тm} = 2.5$ ат. % $1.5 \times 11 \times 20$ мм $l = 20$ мм [200]
LiGdF ₄	${}^3F_4-{}^3H_6$	1990–2018	CW AlGaAsLD $\lambda = 792$ нм	~53 ($R_{oc} = 99.5\%$)	22 мВт	265 мВт	Непрерывный $T = 300$ К $C_{Тm} = 12$ ат. % $l = 2.48$ мм [202]
		1878/ π	CW AlGaAs LD $\lambda = 792.5$ нм	~52.4 ($R_{oc} = 90\%$)	0.3 Вт	~390 мВт $P_H = 1.1$ Вт	Непрерывный $T = 300$ К <i>a-cut</i> $C_{Тm} = 8$ ат. % $3.4 \times 3.11 \times 27$ мм $l = 27$ мм [203]
		1902	CW AlGaAsLD $\lambda = 791$ нм	~65 ($R_{oc} = 95\%$)	0.29 Вт	1.9 Вт	Непрерывный $T = 300$ К <i>a-cut</i> $C_{Тm} = 8$ ат. % $l = 2.7$ мм [199]
LiYbF ₄	${}^3H_4-{}^3F_4$	1462.5	Nd-лазер $\lambda = 1054$ нм $\tau_{имп} = 1.2$ нс	–	21.5 Дж/см ³	–	Импульсный $T = 300$ К $C_{Тm} = 0.1$ ат. % $\varnothing 7 \times 32$ мм [204]

* Генерация наблюдалась одновременно на двух переходах: ${}^1G_4-{}^3H_5$ ($\lambda = 792$ нм) и ${}^3H_4-{}^3H_6$ ($\lambda = 810$ нм); приведена суммарная мощность лазерного излучения ~ 80 мВт при мощности накачки 2.5 Вт.

Как следует из приведенных ссылок, в настоящее время в лазерных системах используется кристалл $\text{Yb}^{3+}:\text{LiYF}_4$, вероятно, вследствие его наибольшей доступности. Вопрос о применении других двойных фторидов со структурой шеелита, активированных ионами Yb^{3+} в качестве активных сред, остается открытым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование активированных кристаллов двойных фторидов со структурой шеелита не ограничивается только их применением в качестве активных сред лазеров. Так, кристаллы LiTbF_4 , LiDyF_4 , LiHoF_4 , LiErF_4 и LiYbF_4 зарекомендовали себя в качестве магнитооптических вращателей поляризации света, основанных на эффекте Фарадея. Основные их параметры обсуждались в [8]. Данные материалы, в частности, могут быть использованы при разработке широкополосных — от вакуумного УФ- до среднего ИК-диапазона — оптических изоляторов для высокоомощных лазерных систем. Кристаллы двойных фторидов представляют также интерес в качестве сцинтилляторов [221–225], материалов для систем лазерного охлаждения [226, 227] и люминесцентной термометрии [228, 229].

Дальнейший же прогресс в развитии источников лазерного излучения, использующих в качестве рабочих $4f-4f$ -переходы РЗИ в кристаллах двойных фторидов, видится в совершенствовании их оптического качества, поиске соактиваторов для улучшения эффективности накачки и разгрузки нижних лазерных уровней, повышении коэффициента распределения, оптимизации концентраций и стабилизации валентных состояний примесных ионов, разупорядочении кристаллической структуры с целью увеличения ширины спектра усиления и согласования спектральных полос поглощения активаторных ионов со спектром излучения мощных полупроводниковых лазеров и, наконец, разработки новых схем лазерной генерации. Учитывая тот факт, что теплофизические характеристики фторидных кристаллов являются сдерживающим фактором их широкого практического применения, создание новых лазеров на их основе, вероятно, будет связано с переходом к активным элементам, выполненным в виде тонких дисков, пленок и тонких световодов. Такая геометрия позволит эффективно осуществлять их охлаждение при высоких энергетических нагрузках.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 20-13-50200.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров П.П., Кorableва С.Л., Семашко В.В. Фториды лития и редкоземельных элементов — материалы фотоники. 1. Физикохимическая характеристика // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 235–257.
2. Dorenbos P. Determining Binding Energies of Valence-Band Electrons in Insulators and Semiconductors via Lanthanide Spectroscopy // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2013. V. 87. 035118 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.035118>
3. Dubinskii M.A., Cefalas A.C., Sarantopoulou E., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V. On the Interconfigurational $4f^{25}d-4f^3$ VUV and UV Fluorescence Features of Nd^{3+} in LiYF_4 (YLF) Single Crystals under F_2 Laser Pumping // Opt. Commun. 1992. V. 94. № 1–3. P. 115–118.
4. Sarantopoulou E., Cefalas A.C., Dubinskii M.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V. VUV and UV Fluorescence and Absorption Studies of Nd^{3+} and Ho^{3+} Ions in LiYF_4 Single Crystals // Opt. Commun. 1994. V. 107. № 1–2. P. 104–110. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(94\)90111-2](https://doi.org/10.1016/0030-4018(94)90111-2)
5. Sarantopoulou E., Cefalas A.C., Dubinskii M.A., Kollia Z., Nicolaidis C.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V. VUV and UV Fluorescence and Absorption Studies of Tb^{3+} and Tm^{3+} Trivalent Ions in LiYF_4 Single Crystal Hosts // J. Mod. Opt. 1994. V. 41. № 4. P. 767–775. <https://doi.org/10.1080/09500349414550781>
6. Sarantopoulou E., Cefalas A.C., Dubinskii M.A., Nicolaidis C.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V. VUV and UV Fluorescence and Absorption Studies of Pr^{3+} -doped LiLuF_4 Single Crystals // Opt. Lett. 1994. V. 19. № 7. P. 499–501. <https://doi.org/10.1364/OL.19.000499>
7. Sarantopoulou E., Kollia Z., Cefalas A.C., Dubinskii M.A., Nicolaidis C.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V. Vacuum Ultraviolet and Ultraviolet Fluorescence and Absorption Studies of Er^{3+} -doped LiLuF_4 Single Crystals // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. № 7. P. 813–815. <https://doi.org/10.1063/1.113015>
8. Vasyliov V., Villora E.G., Nakamura M., Sugahara Y., Shimamura K. UV-Visible Faraday Rotators Based on Rare-Earth Fluoride Single Crystals: LiREF_4 (RE = Tb, Dy, Ho, Er and Yb), PrF_3 and CeF_3 // Opt. Express. 2012. V. 20. № 13. P. 14460–14470. <https://doi.org/10.1364/OE.20.014460>
9. Кorableва С.Л., Купчиков А.К., Петрова М.А., Рыскин А.И. Фононное и электронное комбинационное рассеяние света в кристаллах LiTmF_4 и LiYbF_4 // ФТТ. 1980. Т. 22. № 6. С. 1907–1009.
10. Zhang X.X., Schulte A., Chai B.H.T. Raman Spectroscopic Evidence for Isomorphous Structure of GdLiF_4 and YLiF_4 Laser Crystals // Solid State Commun. 1994. V. 89. № 2. P. 181–184. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(94\)90402-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(94)90402-2)
11. Salaiin S., Fornoni M.T., Bulou A., Rousseau M., Simon P., Gesland J.Y. Lattice Dynamics of Fluoride Scheelites: I. Raman and Infrared Study of LiYF_4 and

- LiLnF₄ (Ln = Ho, Er, Tm and Yb) // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1997. V. 9. P. 6941–6956.
12. *Купчиков А.К., Малкин Б.З., Натадзе А.Л., Рыскин А.И.* Исследование электрон-фононного взаимодействия в кристаллах LiRF₄ (R = Tb, Yb) методом комбинационного рассеяния света // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 11. С. 3335–3344.
 13. *Aggarwal R.L., Ripin D.J., Ochoa J.R., Fan T.Y.* Measurement of Thermo-Optic Properties of Y₃Al₅O₁₂, Lu₃Al₅O₁₂, YAlO₃, LiYF₄, LiLuF₄, BaY₂F₈, KGd(WO₄)₂, and KY(WO₄)₂ Laser Crystals in the 80–300 K Temperature Range // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. Art. 103514. P. 1–13.
<https://doi.org/10.1063/1.2128696>
 14. *Barnes N.P., Gettemy D.J.* Temperature Variation of the Refractive Indices of Yttrium Lithium Fluoride // *J. Opt. Soc. Am.* 1980. V. 70. P. 1244–1247.
<https://doi.org/10.1364/JOSA.70.001244>
 15. *Foster J.D., Osterink L.M.* Thermal Effects in a Nd:YAG Laser // *J. Appl. Phys.* 1970. V. 41. P. 3656–3663.
<https://doi.org/10.1063/1.1659488>
 16. *Koehnner W.* Thermal Lensing in a Nd:YAG Laser Rod // *Appl. Opt.* 1970. V. 9. P. 2548–2553.
<https://doi.org/10.1364/AO.9.002548>
 17. *Pollnau M., Hardman P.J., Kem M.A., Clarkson W.A., Hanna D.C.* Upconversion-Induced Heat Generation and Thermal Lensing in Nd:YLF and Nd:YAG // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 58. P. 16076–16092.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.16076>
 18. *Koehnner W.* Properties of Solid-State Laser Materials // *Solid-State Laser Engineering*. Springer Series in Optical Sciences. V. 1. Berlin: Springer, 1988. P. 8–101.
https://doi.org/10.1007/978-3-662-15143-3_2
 19. *Попов П.А., Федоров П.П.* Теплопроводность фторидных оптических материалов // Брянск: Группа компаний “Десяточка”, 2012. 210 с.
 20. *Ясюкевич А.С., Мандрик А.В., Кулешов Н.В., Гордеев Е.Ю., Кораблева С.Л., Наумов А.К., Семашко В.В., Попов П.А.* Выращивание и спектрально-кинетические характеристики кристаллов Yb³⁺:Na₄Y₆F₂₂ и Yb³⁺:LiLuF₄ // *Журн. прикл. спектроскопии*. 2007. Т. 74. № 6. С. 761–766.
 21. *Попов П.А., Федоров П.П., Семашко В.В., Кораблева С.Л., Марисов М.А., Гордеев Е.В., Рейтеров В.М., Осико В.В.* Теплопроводность кристаллов флюоритоподобных фаз в системах MF–RF₃, где M = Li, Na; R = PЗЭ // *Докл. РАН*. 2009. Т. 426. № 1. С. 32–35.
 22. *Семашко В.В., Кораблева С.Л., Низамутдинов А.С., Кузнецов С.В., Пыntenков А.А., Попов П.А., Баранчиков А.Е., Ниццев К.Н., Иванов В.К., Федоров П.П.* Фазовые равновесия в системе LiYF₄–LiLuF₄ и теплопроводность монокристаллов LiY_{1-x}Lu_xF₄ // *Журн. неорган. химии*. 2018. Т. 63. № 4. С. 405–410.
 23. *Payne S.A., Smith L.K., Beach R.J., Chai B.H.T., Tassano J.H., DeLoach L.D., Kway W.L., Solarz R.W., Krupke W.F.* Properties of Cr:LiSrAlF₆ Crystals for Laser Operation // *Appl. Opt.* 1994. V. 33. № 24. P. 5526–5536.
<https://doi.org/10.1364/AO.33.005526>
 24. *Kalisky Y.* The Physics and Engineering of Solid State Lasers // SPIE Digital Library 2006. V. TT 71.
<https://doi.org/10.1117/3.660249>
 25. *Smith L.K., Payne S.A., Tassano J.B., Deloach L.D., Kway W.L., Krupke W.F.* Optical and Physical Properties of the LiSrAlF₆:Cr Laser Crystal // *Proc. of the 8th Optical Society of America (OSA) Meeting on Advanced Solid-State Lasers*. New Orleans, 1993. Art. LL5.
<https://doi.org/10.1364/ASSL.1993.LL5>
 26. *Sellmeier W.* Ueber die durch die Aetherschwingungen erregten Mitschwingungen der Körpertheilchen und deren Rückwirkung auf die ersteren, besonders zur Erklärung der Dispersion und ihrer Anomalien (II. Theil) // *Ann. Phys Chem.* 1872. V. 223. № 11. P. 386–403.
<https://doi.org/10.1002/andp.18722231105>
 27. *Walsh Br.M., Barnes N.P.* Spectroscopy and Modeling of Solid State Lanthanide Lasers: Application to Trivalent Tm³⁺ and Ho³⁺ in YLiF₄ and LuLiF₄ // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. № 7. P. 3255–3271.
<https://doi.org/10.1063/1.1649808>
 28. *Романова И.В.* Экспериментальное и теоретическое исследование магнитных свойств монокристаллов тетрафторидов лития-редких земель LiLnF₄ (Ln = Tb, Ho, Dy, Tm): Дис. ... канд. физ.-мат. наук по спец. 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Казань: КФУ, 2014. 121 с.
 29. *Zelmon D.E., Erdman E.C., Sevens K.T., Foundos G., Kim J.R., Brady A.* Optical Properties of Lithium Terbium Fluoride and Implications for Performance in High Power Lasers // *Appl. Opt.* 2016. V. 55. № 4. P. 834–837.
<https://doi.org/10.1364/AO.55.000834>
 30. *Kazasidis O.S., Wittrock U.* Interferometric Measurement of the Temperature Coefficient of the Refractive Index dn/dT and the Coefficient of Thermal Expansion of Pr:YLF Laser Crystals // *Opt. Express*. 2014. V. 22. P. 30683–30696.
<https://doi.org/10.1364/OE.22.030683>
 31. *Woods B.W., Payne S.A., Marion J.E., Hughes R.S., Davis L.E.* Thermomechanical and Thermo-Optical Properties of LiCaAlF₆:Cr³⁺ Laser Material // *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 1991. V. 8. № 5. P. 970–977.
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.8.000970>
 32. *Weber M.J.* Handbook of Optical Materials. N. Y.: CRC Press, 2003. 1224 p.
 33. *McClure D.S.* Interconfigurational and Charge Transfer Transitions // *Electronic States of Inorganic Compounds*. Dordrecht: Reidel, 1975. P. 1313–1398.
 34. *Dieke G.H., Crosswhite H.M.* The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths // *Appl. Opt.* 1963. V. 2. № 7. P. 675–686.
<https://doi.org/10.1364/AO.2.000675>
 35. *Wegh R.T., Meijerink A., Lamminmaki R.-J., Holsa J.* Extended Dieke’s Diagram // *J. Lumin.* 2000. № 87–89. P. 1002–1004.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00506-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00506-2)
 36. *Peijzel P.S., Meijerink A., Wegh R.T., Reid M.F., Burdick G.W.* A Complete Energy Level Diagram for All Trivalent Lanthanide Ions // *J. Solid State Chem.*

2005. V. 178. № 2. P. 448–453.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.07.046>
37. Reid M.F., van Pieterse L., Wegh R.T., Meijerink A. Spectroscopy and Calculations for $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ Transitions of Lanthanide Ions in LiYF_4 // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 22. P. 14744–14749.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.14744>
 38. Van Pieterse L., Wegh R.T., Meijerink A., Reid M.F. Emission Spectra and Trends for $4f^{n-1}5d \leftrightarrow 4f^n$ Transitions of Lanthanide Ions: Experiment and Theory // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 20. P. 9382–9392.
<https://doi.org/10.1063/1.1414318>
 39. Van Pieterse L., Reid M.F., Wegh R.T., Sovarna S., Meijerink A. $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ Transitions of the Light Lanthanides: Experiment and Theory // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 4. Art. 045113.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.045113>
 40. Peijzel P.S., Wegh R.T., Meijerink A., Hölsä J., Lamminmäki R.-J. High Energy Levels and High-Energetic Emissions of the Trivalent Holmium Ion in LiYF_4 and YF_3 // Opt. Commun. 2002. V. 204. № 1–6. P. 195–202.
[https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(02\)01195-1](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(02)01195-1)
 41. Wegh R.T., van Loef E.V.D., Meijerink A. Visible Quantum Cutting via Downconversion in $\text{LiGdF}_4:\text{Er}^{3+}$, Tb^{3+} upon $\text{Er}^{3+} 4f^{11} \rightarrow 4f^{10}5d$ Excitation // J. Lumin. 2000. V. 90. № 3–4. P. 111–122.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00621-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00621-3)
 42. Wegh R.T., Meijerink A. Spin-Allowed and Spin-Forbidden $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ Transitions for Heavy Lanthanides in Fluoride Hosts // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 15. P. 10820–10830.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.10820>
 43. Nizamutdinov A.S., Semashko V.V., Naumov A.K., Nurtidina L.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Efimov V.N. Spectral Characteristics of Solid Solutions $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$ Doped by Ce^{3+} Ions // Phys. Solid State. 2008. V. 50. № 9. P. 1648–1651.
<https://doi.org/10.1134/S1063783408090096>
 44. Анаев Р.А., Еремин М.В., Наумов А.К., Семашко В.В., Абдулсабиров Р.Ю., Коралева С.Л. Межконфигурационные $4f-5d$ -переходы иона Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 // Опт. и спектр. 1998. Т. 84. № 5. С. 816–818.
 45. Ehrlich D.J., Moulton P.F., Osgood R.M. Ultraviolet Solid-State Ce:YLF Laser at 325 nm // Opt. Lett. 1979. V. 4. № 6. P. 184–186.
<https://doi.org/10.1364/OL.4.000184>
 46. Lim K.-S., Hamilton D.C. Optical Gain and Loss Studies in $\text{Ce}^{3+}:\text{YLiF}_4$ // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 1989. V. 6. № 7. P. 1401–1406.
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.6.001401>
 47. Dubinskii M.A., Semashko V.V., Naumov A.K., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L. A New Active Medium for a Tunable Solid-State UV Laser with an Excimer Pump // Laser Phys. 1994. № 4/3. P. 480–484.
 48. Nizamutdinov A.S., Marisov M.A., Semashko V.V., Naumov A.K., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L. Spectral Kinetics of Ce^{3+} Ions in Double-Fluoride Crystals with Scheelite Structure // Phys. Solid State. 2005. V. 47. № 8. P. 1460–1462.
<https://doi.org/10.1134/1.2014490>
 49. Семашко В.В. Активные среды твердотельных лазеров ультрафиолетового диапазона. Перспективы, препятствия, достижения. Saarbrücken: Palmarium Academic, 2012. 312 с.
 50. Nizamutdinov A.S., Semashko V.V., Naumov A.K., Korableva S.L., Marisov M.A., Efimov V.N., Nurtidina L.A. Characterization of Ce^{3+} and Yb^{3+} Doped $\text{LiF-LuF}_3\text{-YF}_3$ Solid Solutions as New UV Active Media // Proc. SPIE. 7994. P. 79940H.
<https://doi.org/10.1117/12.881885>
 51. Nurtidina L.A., Semashko V.V., Akhtyamov O.R., Korableva S.L., Marisov M.A. New All-Solid-State Tunable UV $\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{LiY}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_4$ Laser // JETP Lett. 2013. V. 96. № 10. P. 706–708.
<https://doi.org/10.1134/S0021364012220092>
 52. Semashko V.V. Problems in Searching for New Solid-State UV- and VUV Active Media: the Role of Photo-dynamic Processes // Phys. Solid State. 2005. V. 47. № 8. P. 1507–1511.
<https://doi.org/10.1134/1.2014502>
 53. Semashko V.V., Dubinskii M.A., Abdulsabirov R.Yu., Naumov A.K., Korableva S.L., Misra P., Haridas C. Laser Properties of the Excimer-Pumped Photochemically Stabilized $\text{Ce}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ Tunable UV Active Material // Proc. Int. Conf. on LASERS 2000 (Albuquerque, 2000). McLean: STS, 2001. P. 675–678.
 54. Laroche M., Girard S., Moncourge R., Bettinelli M., Abdulsabirov R., Semashko V. Beneficial Effect of Lu^{3+} and Yb^{3+} Ions in UV Laser Materials // Opt. Mater. 2003. V. 22. № 2. P. 147–154.
[https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00358-0](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00358-0)
 55. Semashko V.V., Dubinskii M.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Nizamutdinov A.S., Zhuchkov M.S. Photodynamic Nonlinear Processes in UV Solid State Active Media and Approaches to Improving Material Laser Performance // SPIE Proc. 2001. V. 4766. Art. 17. P. 119–126.
<https://doi.org/10.1117/12.475323>
 56. Sarukura N., Liu Z., Segawa Y., Semashko V.V., Naumov A.K., Korableva S.L., Abdulsabirov R.Yu., Dubinskii M.A. Direct Passive Subnanosecond-Pulse Train Generation from a Self-Injection-Seeded Ultraviolet Solid-State Laser // Opt. Lett. 1995. V. 20. № 6. P. 599–602.
<https://doi.org/10.1364/ol.20.000599>
 57. Farukhshin I.I., Nizamutdinov A.S., Korableva S.L., Semashko V.V. Ultra-Short Pulses UV Lasing in Multifunctional $\text{Ce}:\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4$ Active Medium // Opt. Mater. Express. 2016. V. 6. № 4. P. 1131–1137.
<https://doi.org/10.1364/OME.6.001131>
 58. Sarukura N., Dubinskii M.A., Liu Z., Semashko V.V., Naumov A.K., Korableva S.L., Abdulsabirov R.Yu., Edamatsu K., Suzuki Y., Itoh T., Segawa Y. Ce^{3+} Activated Fluoride Crystals as Prospective Active Media for Widely Tunable Ultraviolet Ultrafast Lasers with Direct 10-nsec Pumping // IEEE J. of Sel. Top. Quantum Electron. 1995. V. 1. № 3. P. 792–804.
<https://doi.org/10.1109/2944.473661>
 59. Sarukura N., Liu Z., Segawa Y., Edamatsu K., Suzuki Y., Itoh T., Semashko V.V., Naumov A.K., Korableva S.L., Abdulsabirov R.Yu., Dubinskii M.A. Ultraviolet Pico-second-Pulse Amplification in a New Solid-State-Laser Medium: $\text{Ce}^{3+}:\text{LuLiF}_4$ // Ultrafast Phenomena IX,

- Springer Series in Chemical Physics. Berlin: Springer, 1994. V. 60. P. 196–198.
60. *Nizamutdinov A.S., Nurtdinova L.A., Semashko V.V., Korableva S.L.* Investigation of Gain Characteristics in Mixed Crystals LiMeF_4 (Me = Y, Lu, Yb) Doped by Ce^{3+} Ions // *Opt. Spectrosc.* 2014. V. 116. № 5. P. 732–738.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X14050166>
 61. *Esterowitz L., Allen R., Kruer M., Bartoli F., Goldberg L.S., Jenssen H.P., Linz A., Nicolai V.O.* Blue Light Emission by a Pr:LiYF₄ – Laser Operated at Room Temperature // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. № 2. P. 650–652.
<https://doi.org/10.1063/1.323648>
 62. *Metz P., Hasse K., Parisi D., Hansen N.-O., Kränkel C., Tonelli M., Huber G.* Continuous-Wave Pr³⁺:BaY₂F₈ and Pr³⁺:LiYF₄ Lasers in the Cyan-Blue Spectral Region // *Opt. Lett.* 2014. V. 39. № 17. P. 5158–5161.
<https://doi.org/10.1364/OL.39.005158>
 63. *Sandrock T., Danger T., Heumann E., Huber G., Chai B.H.T.* Efficient Continuous Wave Laser Emission of Pr³⁺-Doped Fluorides at Room Temperature // *Appl. Phys. B.* 1994. V. 58. № 2. P. 149–151.
<https://doi.org/10.1007/BF01082350>
 64. *Richter A., Heumann E., Huber G., Ostroumov V., Seelert W.* Power Scaling of Semiconductor Laser Pumped Praseodymium-Lasers // *Opt. Express.* 2007. V. 15. № 8. P. 5172–5178.
<https://doi.org/10.1364/OE.15.005172>
 65. *Comacchia F., Di Lieto A., Tonelli M., Richter A., Heumann E., Huber G.* Efficient Visible Laser Emission of GaN Laser Diode Pumped Pr-Doped Fluoride Scheelite Crystals // *Opt. Express.* 2008. V. 16. № 20. P. 15932–15941.
<https://doi.org/10.1364/OE.16.015932>
 66. *Ostroumov V., Seelert W.* 1 W of 261 nm CW Generation in a Pr³⁺:LiYF₄ Laser Pumped by an Optically Pumped Semiconductor Laser at 479 nm // *Proc. SPIE. Solid State Lasers XVII: Technology and Devices.* 2008. V. 6871. Art. C8711K.
<https://doi.org/10.1117/12.767511>
 67. *Gun T., Metz P.W., Huber G.* Power Scaling of Laser Diode Pumped Pr:LiYF₄ CW Lasers: Efficient Laser Operation at 522.6 nm, 545.9 nm, 607.2 nm, and 639.5 nm // *Opt. Lett.* 2011. V. 36. № 6. P. 1002–1004.
<https://doi.org/10.1364/OL.36.001002>
 68. *Metz P.W., Reichert F., Moglia F., Müller S., Marzahl D.-T., Kränkel C., Huber G.* High-Power Red, Orange, and Green Pr³⁺:LiYF₄ Lasers // *Opt. Lett.* 2014. V. 39. № 11. P. 3193–3196.
<https://doi.org/10.1364/OL.39.003193>
 69. *Luo S., Yan X., Cui Q., Xu B., Xu H., Cai Z.* Power Scaling of Blue-Diode-Pumped Pr:YLF Lasers at 523.0, 604.1, 606.9, 639.4, 697.8 and 720.9 nm // *Opt. Commun.* 2016. V. 380. P. 357–360.
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2016.06.026>
 70. *Demesh M., Gusakova N., Nizamutdinov A., Morozov O., Korableva S., Yasukevich A., Kisel V., Semashko V., Kuleshov N.* Comparative Study of Spectroscopic Properties of Pr³⁺-Doped LiY_{0.3}Lu_{0.7}F₄, LiYF₄ and LiLuF₄ crystals // *Conf. on Lasers and Electro-Optic / Europe and European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC 2019)* 2019. Art. 8873239.
<https://doi.org/10.1109/CLEOE-EQEC.2019.8873239>
 71. *Nizamutdinov A.S., Morozov O.S., Korableva S.L., Semashko V.V., Dunina E.B., Kornienko A.A., Demesh M.P., Gusakova N.V., Yasukevich A.S., Kisel V.E., Kuleshov N.V.* Cross Sections, Transition Intensities, and Laser Generation at the ³P₁ → ³H₅ Transition of LiY_{0.3}Lu_{0.7}F₄:Pr³⁺ Crystal // *J. Appl. Spectrosc.* 2019. V. 86. № 2. P. 220–225.
<https://doi.org/10.1007/s10812-019-00803-7>
 72. *Каминский А.А.* Видимая генерация на волнах пяти межмультиплетных переходов иона Pr³⁺ в LiYF₄ // *Докл. АН СССР.* 1983. Т. 271. № 6. С. 1357–1359.
 73. *Каминский А.А., Маркосян А.А., Пелевин А.В., Полякова Ю.А., Саркисов С.Э., Уварова Т.В.* Люминесцентные свойства и стимулированное излучение ионов Pr³⁺, Er³⁺ и Nd³⁺ в тетрагональных фторидах лития-лютеция // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1986. Т. 22. С. 870–872.
 74. *Каминский А.А., Ляшенко А.И., Исаев Н.П., Карлов В.Н., Павлович В.Л., Багаев С.Н., Буташиин А.В., Лу Л.Е.* Квазинепрерывный Pr³⁺:LiYF₄- лазер с λ = 0.6395 мкм и средней выходной мощностью 2.3 Вт // *Квантовая электроника.* 1998. Т. 25. № 3. С. 195–196.
 75. *Hashimoto K., Kannari F.* High-Power GaN Diode-Pumped Continuous Wave Pr-Doped LiYF₄ Laser // *Opt. Lett.* 2007. V. 32. № 17. P. 2493–2495.
<https://doi.org/10.1364/OL.32.002493>
 76. *Lyapin A.A., Gorieva V.G., Korableva S.L., Artemov S.A., Ryabochkina P.A., Semashko V.V.* Diode-Pumped LiY_{0.3}Lu_{0.7}F₄:Pr and LiYF₄:Pr Red Lasers // *Laser Phys. Lett.* 2016. V. 13. № 12. Art. 125801.
<https://doi.org/10.1088/1612-2011/13/12/125801>
 77. *Каминский А.А., Курбанов К., Пелевин А.В., Полякова Ю.А., Уварова Т.В.* Новые каналы стимулированного излучения ионов Pr³⁺ в тетрагональных фторидах LiRF₄ со структурной шеелита // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1987. Т. 23. С. 1934–1935.
 78. *Каминский А.А.* Каскадное стимулированное излучение ионов Pr³⁺ и Ho³⁺ во фтор- и оксидосодержащих кристаллах // *Квант. электрон.* 1988. Т. 15. № 10. С. 1943–1944.
 79. *Sandrock T., Heumann E., Huber G., Chai B.H.T.* Continuous-Wave Pr,Yb:LiYF₄ Upconversion Laser in the Red Spectral Range at Room Temperature // *OSA Proc. Adv. Solid-State Lasers Eds Payne S.A., Pollack. C.* Washington: OSA, 1996. V. 1. Art. PM1.
<https://doi.org/10.1364/ASSL.1996.PM1>
 80. *Heumann E., Kuec S.K., Huber G.* High-Power Room-Temperature Pr³⁺, Yb³⁺:LiYF₄ Upconversion Laser in the Visible Spectral Range // *Conf. on Lasers and Electro-Optics. OSA Technical Digest.* 2000. Paper CMD1.
 81. *Nikolas S., Descroix E., Guyot Y., Joubert M.-F., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V.* 4f² to 4f5d Excited State Absorption in Pr³⁺-Doped Crystals // *Opt. Mater.* 2001. V. 16. P. 233–242.
[https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00083-5](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00083-5)

82. *Nicolas S., Descroix E., Joubert M.-F., Guyot Y., Laroche M., Moncorge R., Abdulsabirov R. Yu., Naumov A.K., Semashko V.V., Tkachuk A.M., Malinowski M.* Potentiability of Pr³⁺- and Pr³⁺ + Ce³⁺-Doped Crystals for Tunable UV Upconversion Lasers // *Opt. Mater.* 2003. V. 22. № 2. P. 139–146.
[https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00357-9](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00357-9)
83. *Gorieva V.G., Lyapin A.A., Korableva S.L., Ryabochkina P.A., Semashko V.V.* Spatial Anomalies in Spectral-Kinetic Properties of Pr³⁺-Doped LiY_{1-x}Lu_xF₄ Mixed Crystals // *J. Lumin.* 2020. Art. 117172.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117172>
84. *Каминский А.А.* Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 256 с.
85. *Каминский А.А., Аминов Л.К., Ермолаев Л.В., Корниенко А.А., Кравченко В.Б., Малкин Б.З., Миль Б.В., Перлин Ю.Е., Петросян А.Г., Пухов К.К., Сакун В.П., Саркисов С.Э., Свешникова Е.Б., Скрипко Г.А., Старостин Н.В., Шкадаревич А.П.* Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. 272 с.
86. *Handbook of Solid-State Lasers: Materials, Systems and Applications / Eds Denker B., Shklovsky E.* N. Y.: Woodhead, 2013. 688 p.
87. *Блистанов А.А.* Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2000. 432 с.
88. *Springer Handbook of Lasers and Optics / Ed. Träger F.* N. Y.: Springer, 2007. 1331 p.
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-30420-5>
89. *Solid State Lasers Engineering / Ed. Koechner W.* N. Y.: Springer, 2006. 750 p.
<https://doi.org/10.1007/0-387-29338-8>
90. *Kaminskii A.A.* Laser Crystals and Ceramics: Recent Advances // *Laser Photon. Rev.* 2007. V. 1. № 2. P. 93–177.
<https://doi.org/10.1002/lpor.200710008>
91. *Ma Q., Ho M., Zhao J.* High-Energy High-Efficiency Nd:YLF Laser End-Pump by 808 nm Diode // *Opt. Commun.* 2018. V. 413. P. 220–223.
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2017.12.058>
92. *Dubinskii M.A., Cefalas A.C., Sarantopoulou E., Abdulsabirov R. Yu., Korableva S.L., Semashko V.V.* Efficient LaF₃:Nd³⁺-Based Vacuum-Ultraviolet Laser at 172 nm // *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 1992. V. 9. № 6. P. 1148–1150.
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.9.001148>
93. *Cefalas A.C., Dubinskii M.A., Sarantopoulou E., Abdulsabirov R. Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V.* On the Development of New VUV and UV Solid-State Laser Sources for Photochemical Applications // *Laser Chem.* 1993. V. 13. P. 143–150.
<https://doi.org/10.1155/1993/75972>
94. *Dubinskii M.A., Abdulsabirov R. Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V.* Some Restrictions in Obtaining UV-Lasing from High-Lying 4f³-Levels of Nd³⁺ in Crystals // *OSA Proc. Adv. Solid-State Lasers / Eds. Chase L.L., Pinto A.A.* New Mexico. 1992. V. 13. Art. LT4.
<https://doi.org/10.1364/ASSL.1992.LT4>
95. *Lenth W., Macfarlane R.M.* Excitation Mechanisms for Upconversion Lasers // *J. Lumin.* 1990. V. 45. P. 346–350.
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(90\)90190-M](https://doi.org/10.1016/0022-2313(90)90190-M)
96. *Martín I.R., Guyot Y., Joubert M.-F., Abdulsabirov R. Yu., Korableva S.L., Semashko V.V.* Stark Level Structure and Oscillator Strengths of Nd³⁺ Ion in Different Fluoride Single Crystals // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 323–324. P. 763–767.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01080-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01080-5)
97. *Demesh M.P., Kurilchik S.V., Gusakova N.V., Yasukevich A.S., Kisel V.E., Nizamudinov A.S., Marisov M.M., Aglyamov R.D., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V., Kuleshov N.V.* Growth, Spectroscopy and Continuous-Wave Laser Performance of Nd³⁺:LiLu_{0.65}Y_{0.35}F₄ Crystal // *Laser Phys.* 2018. V. 28. № 4. Art. 45802.
<https://doi.org/10.1088/1555-6611/aaa5c3>
98. *Shinn M.D., Krupke W.F., Solarz R.W., Kirchoff T.A.* Spectroscopic and Laser Properties of Pm³⁺ // *IEEE J. Quant. Electron.* 1988. V. 24. № 6. P. 1100–1108.
<https://doi.org/10.1109/3.232>
99. *Krupke W.F., Shinn M.D., Kirchoff T.A., Finch C.B., Boatner L.A.* Promethium-Doped Phosphate Glass Laser at 933 and 1098 nm // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. № 26. P. 2186–2188.
<https://doi.org/10.1063/1.98934>
100. *Kaminskii A.A., Li L.* Spectroscopic Quality of Laser Media with Nd³⁺ and Pm³⁺ Ions // *Sov. Tech. Phys. Lett.* 1975. V. 1. P. 256–258.
101. *Wortman D. E., Morrison C.A.* Laser Considerations for Triply Ionized Promethium in LiYF₄ // *IEEE J. Quant. Electron.* 1973. V. QE-9. P. 956–958.
<https://doi.org/10.1109/JQE.1973.1077769>
102. *Shinn M.D., Krupke W.F., Kirchoff T.A., Finch B., Boatner L.A.* Promethium (Pm³⁺) Solid State Laser // *Conf. on Lasers and Electro-Optics, (April 27–May 1), Baltimore, 1987.* ThU17-1.
103. *Kazakov B.N., Orlov M.S., Petrov M.V., Stolov A.L., Tkachuk A.M.* Induced Emission of Sm³⁺ Ion in the Visible Region of the Spectrum // *Opt. Spectrosc.* 1979. V. 47. P. 676–678.
104. *Jenssen H.P.* Visible (Orange) Laser Emission from Sm³⁺ Doped LiTbF₄ // *OSA Technical Digest of Advanced Solid-State Lasers.* 1995. Art. ME273. P. 73.
105. *Marzahl D.-T., Metz P.W., Krankel C., Huber G.* Spectroscopy and Laser Operation of Sm³⁺-Doped Lithium Lutetium Tetrafluoride (LiLuF₄) and Strontium Hexaaluminate (SrAl₁₂O₁₉) // *Opt. Express.* 2015. V. 23. № 16. P. 21118–21127.
<https://doi.org/10.1364/OE.23.021118>
106. *Demesh M., Yasukevich A., Kisel V., Dunina E., Kornienko A., Dashkevich V., Orlovich V., Castellano-Hernández E., Kränkel Ch., Kuleshov N.* Spectroscopic Properties and Continuous-Wave Deep-Red Laser Operation of Eu³⁺-Doped LiYF₄ // *Opt. Lett.* 2018. V. 43. P. 2364–2367.
<https://doi.org/10.1364/OL.43.002364>
107. *Chang N.C.* Fluorescence and Stimulated Emission from Trivalent Europium in Yttrium Oxide // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. P. 3500–3504.
<https://doi.org/10.1063/1.1729247>
108. *O'Connor J.R.* Optical and Laser Properties of Nd³⁺- and Eu³⁺-Doped YVO₄ // *Trans. Metall. Soc. AIME.* 1967. V. 239. P. 362.

109. Bagayev S.N., Dashkevich V.I., Orlovich V.A., Vatnik S.M., Pavlyuk A.A., Yurkin A.M. 25% Eu:KGd(WO₄)₂ Laser Crystal: Spectroscopy and Lasing on the ⁵D₀ → ⁷F₄ Transition // Quant. Electron. 2011. V. 41. № 3. P. 189–192.
110. Dashkevich V.I., Bagayev S.N., Orlovich V.A., Bui A.A., Loiko P.A., Yumashev K.V., Yasukevich A.S., Kuleshov N.V., Vatnik S.M., Pavlyuk A.A. Red Eu,Yb:KY(WO₄)₂ Laser at ~702 nm // Laser Phys. Lett. 2015. V. 12. № 8. Art. 085001. <https://doi.org/10.1088/1612-2011/12/8/085001>
111. Demesh M.P., Castellano-Hernández E., Kisel V.E., Yasukevich A.S., Dashkevich V.I., Orlovich V.A., Kränkel C., Kuleshov N.V. Spectroscopy and Laser Operation of Eu³⁺:LiYF₄ // Proc. Int. Conf. Laser Optics (ICLO 2018). Saint Petersburg, 2018. R1-39. P. 28.
112. Azamatov Z.T., Arsenyev P.A., Chukichev M.V. Spectra of Gadolinium in YAG Single Crystals // Opt. Spectrosc. 1970. V. 28. P. 156.
113. Sytsma J., van Schaik W., Blasse G. Vibronic Transitions in the Emission Spectra of Gd³⁺ in Several Rare-Earth Compounds // J. Phys. Chem. Solids. 1991. V. 52. № 2. P. 419–429. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90093-F](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90093-F)
114. Wegh R.T., Donker H., Meijerink A., Lamminmäki R.J., Hölsä J. Vacuum-Ultraviolet Spectroscopy and Quantum Cutting for Gd³⁺ in LiYF₄ // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 21. P. 13841–13848. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.13841>
115. Kirm M., Stryganyuk G., Vielhauer S., Zimmerer G., Makhov V.N., Malkin B.Z., Solovyev O.V., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L. Vacuum-Ultraviolet 5d–4f Luminescence of Gd³⁺ and Lu³⁺ Ions in Fluoride Matrices // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. Art. 075111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.075111>
116. Wegh R., Donker H., van Loef E.V., Oskam K., Meijerink A. Quantum Cutting Through Down-Conversion in Rare-Earth Compounds // J. Lumin. 2000. V. 87–89. P. 1017–1019. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00514-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00514-1)
117. Feldmann C., Jüstel T., Ronda C., Wiechert D. Quantum Efficiency of Down-Conversion Phosphor LiGdF₄:Eu // J. Lumin. 2001. V. 92. № 3. P. 245–254. [https://doi.org/10.1016/s0022-2313\(00\)00240-4](https://doi.org/10.1016/s0022-2313(00)00240-4)
118. Jenssen H., Castleberry D., Gabbe D., Linz A. Stimulated Emission at 5445 Å in Tb³⁺:YLF // IEEE J. Quant. Electron. 1973. V. 9. № 6. P. 665. <https://doi.org/10.1109/jqe.1973.1077559>
119. Castellano-Hernández E., Kalusniak S., Metz P.W., Kränkel C. Diode-Pumped Laser Operation of Tb³⁺:LiLuF₄ in the Green and Yellow Spectral Range // Laser Photon. Rev. 2020. Art. 1900229. <https://doi.org/10.1002/lpor.201900229>
120. Metz P.W., Marzahl D.-T., Majid A., Kränkel C., Huber G. Efficient Continuous Wave Laser Operation of Tb³⁺-Doped Fluoride Crystals in the Green and Yellow Spectral Regions // Laser Photon. Rev. 2016. V. 10. № 2. P. 335–344. <https://doi.org/10.1002/lpor.201500274>
121. Kalusniak S., Tanaka H., Castellano-Hernández E., Kränkel C. UV-Pumped Visible Tb³⁺-Lasers // Opt. Lett. 2020. V. 45. P. 6170–6173. <https://doi.org/10.1364/OL.411072>
122. Chen H., Uehara H., Kawase H., Yasuhara R. Efficient Visible Laser Operation of Tb:LiYF₄ and LiTbF₄ // Opt. Express. 2020. V. 28. № 8. P. 10951–10959. <https://doi.org/10.1364/OE.385020>
123. Metz P.W., Marzahl D.-T., Huber G., Kränkel C. Performance and Wavelength Tuning of Green Emitting Terbium Lasers // Opt. Express. 2017. V. 25. № 5. P. 5716–5724. <https://doi.org/10.1364/OE.25.005716>
124. Tkachuk A., Ivanova S., Isaenko L., Yelisee A., Payne S., Solarz R., Nostrand M., Page R., Payne S. Comparative Spectroscopic Study of the Dy³⁺ Doped Double Chloride and Double Fluoride Crystals for Telecommunication Amplifiers and IR Lasers // Acta Phys. Pol. A. 1999. V. 95. № 3. P. 381–394.
125. Davydova M.P., Zdanovich S.B., Kazakov B.N., Korableva S.L., Stolov A.L. Stark Structure of the Spectrum of the Dy³⁺ Ion in a LiYF₄ Crystal // Opt. Spectrosc. 1977. V. 42. P. 327–328.
126. Bigotta S., Tonelli M., Cavalli E., Belletti A. Optical Spectra of Dy³⁺ in KY₃F₁₀ and LiLuF₄ Crystalline Fibers // J. Lumin. 2010. V. 130. P. 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.05.008>
127. Brik M.G., Ishii T., Tkachuk A.M., Ivanova S.E., Razumova I.K. Calculations of the Transitions Intensities in the Optical Spectra of Dy³⁺:LiYF₄ // J. Alloys Compd. 2004. V. 374. P. 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.142>
128. Cavalli E. Optical Spectroscopy of Dy³⁺ in Crystalline Hosts: General Aspects, Personal Considerations and Some News // Opt. Mater. X. 2019. V. 1. Art. 100014. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100014>
129. Bowman S.R., Condon N.J., O'Connor S., Rosenberg A. Diode-Pumped Dysprosium Laser Materials // Proc. SPIE. 2009. V. 7325. Art. 732507. <https://doi.org/10.1117/12.819196>
130. Kränkel C., Marzahl D., Moglia F., Huber G., Metz P.W. Out of the Blue: Semiconductor Laser Pumped Visible Rare-Earth Doped Lasers // Laser Photon. Rev. 2016. V. 10. № 4. P. 548–568. <https://doi.org/10.1002/lpor.201500290>
131. Barnes N.P., Allen R.E. Room Temperature Dy:YLF Laser Operation at 4.34 μm // IEEE J. Quant. Electron. 1991. V. 27. № 2. P. 277–282. <https://doi.org/10.1109/3.78231>
132. Dubinskii M.A., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V. Linear YAG:Nd³⁺-Laser Radiation Converter to Emission of 3 μm Wavelength Region Based on LiYF₄:Dy³⁺ Crystal // 4 All-Union Conf. “Laser Optics’90”. Leningrad, USSR, 1990. P. 57.
133. Bolognesi G., Paris D.I., Calonico D., Costanzo G.A., Levi F., Metz P.W., Kränkel C., Huber G., Tonelli M. Yellow Laser Performance of Dy³⁺ in Co-Doped Dy,Tb:LiLuF₄ // Opt. Lett. 2014. V. 39. P. 6628–6631. <https://doi.org/10.1364/OL.39.006628>
134. Li N., Liu B., Shi J.-J., Xue Y.-Y., Zhao H.-Y., Shi Z.-L., Hou W.-T., Xu X.-D., Xu J. Research Progress of Rare-Earth Doped Laser Crystals in Visible Region // J. In-

- org. Mater. 2019. V. 34. № 6. P. 573–589.
<https://doi.org/10.15541/jim20180403>
135. Kalisky Y., Kagan J., Lotem H., Sagie D. Continuous Wave Operation of Multiply Doped Ho:YLF and Ho:YAG Laser // Opt. Commun. 1988. V. 65. № 5. P. 359–363.
[https://doi.org/10.1016/0030-4018\(88\)90103-4](https://doi.org/10.1016/0030-4018(88)90103-4)
 136. Cockayne B., Plant J.G., Clay R.A. The Czochralski Growth and Laser Characteristics of Li(Y, Er, Tm, Ho)F₄ and Li(Lu, Er, Tm, Ho)F₄ Scheelite Single Crystals. // J. Cryst. Growth. 1981. V. 54. № 3. P. 407–413.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90491-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90491-7)
 137. Dischler B., Wettling W. Investigation of the Laser Materials YAlO₃:Er and LiYF₄:Ho // J. Phys. D: Appl. Phys. 1984. V. 17. P. 1115–1124.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/17/6/008>
 138. Hemmati H. Efficient Holmium: Yttrium Lithium Fluoride Laser Longitudinally Pumped by a Semiconductor Laser Array // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. № 8. P. 564–565.
<https://doi.org/10.1063/1.98348>
 139. Hemmati H. 2.07- μm CW Diode-Laser-Pumped Tm,Ho:YLiF₄ Room-Temperature Laser // Opt. Lett. 1989. V. 14. № 9. P. 435–437.
<https://doi.org/10.1364/OL.14.000435>
 140. Chicklis E., Naiman C., Esterowitz L., Allen R. Deep Red Laser Emission in Ho:YLF // IEEE J. Quant. Electron. 1977. V. 13. № 11. P. 893–895.
<https://doi.org/10.1109/JQE.1977.1069254>
 141. Jani M.G., Barnes N.P., Murray K.E., Hart D.W., Quarles G.J., Castillo V.K. Diode-Pumped Ho:Tm:LuLiF₄ Laser at Room Temperature // IEEE J. Quant. Electron. 1997. V. 33. № 1. P. 112–115.
<https://doi.org/10.1109/3.554905>
 142. Esterowitz L. Diode Pumped Holmium, Thulium and Erbium Lasers between 2 and 3 Micrometers Operating CW at Room Temperature // Opt. Eng. 1990. V. 29. № 6. P. 676–680.
<https://doi.org/10.1117/12.55628>
 143. Esterowitz L., Eckardt R.C., Allen R.E. Long-Wavelength Stimulated Emission via Cascade Laser Action in Ho:YLF // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 35. № 3. P. 236–239.
<https://doi.org/10.1063/1.91083>
 144. Veronesi S., Zhang Y., Tonelli M., Schellhorn M. Efficient Laser Emission in Ho³⁺:LiLuF₄ Grown by Micro-Pulling Down Method // Opt. Express. 2012. V. 20. № 17. P. 18723–18731.
<https://doi.org/10.1364/OE.20.018723>
 145. Kaminskii A.A. Stimulated Emission Spectroscopy of Ln³⁺ Ions in Tetragonal LiLuF₄ Fluoride // Phys. Status Solidi A. 1986. V. 97. № 1. P. K53–K58.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210970145>
 146. Reichert F. Praseodymium- and Holmium-Doped Crystals for Lasers Emitting in the Visible Spectral Region // PhD Thesis. Hamburg. 2013. 166 p.
 147. Erbil A., Jenssen H.P. Tunable Ho³⁺:YLF Laser at 2.06 μm // Appl. Opt. 1980. V. 19. № 11. P. 1729–1730.
<https://doi.org/10.1364/AO.19.001729>
 148. Антипенко Б.М., Подколзина И.Г., Томашевич Ю.В. LiYbF₄:Ho³⁺ как активная среда для лазерного конвертера // Квант. электрон. 1980. Т. 7. № 3. С. 647–648.
 149. Антипенко Б.М., Воронин С.П., Подколзина И.Г., Мак А.А., Томашевич Ю.В. 2.06 мкм лазерный конвертер излучения неодимового лазера // Письма в ЖТФ. 1978. Т. 4. № 4. С. 80–83.
 150. Морозов А.М., Подколзина И.А., Ткачук А.М., Федоров В.А., Феофилов П.П. Люминесценция и стимулированное излучение литий-эрбиевых и литий-гольмиевых двойных фторидов // Опт. и спектроск. 1975. Т. 39. С. 605–607.
 151. Ткачук А.М. Спектроскопические и лазерные свойства концентрированных редкоземельных кристаллов. Соединения празеодима, гольмия и эрбия // Спектроскопия кристаллов / Под ред. Каплянского А.А. Ленинград: Наука, 1985. С. 42–59.
 152. Reichert F., Moglia F., Metz P.W., Arcangeli A., Marzahl D.-T., Veronesi S., Parisi D., Fechner M., Tonelli M., Huber G. Prospects of Holmium-Doped Fluorides as Gain Media for Visible Solid State Lasers // Opt. Mater. Express. 2014. V. 5. № 1. P. 88–101.
<https://doi.org/10.1364/OME.5.000088>
 153. Li Ch., Zhang Y., Zhang X., Miao D., Lin H., Tonelli M., Zeng F., Liu J. Spectral Properties and Parameters Calculation of Er:LiGdF₄ Crystal // Mater. Sci. Appl. 2011. V. 2. P. 1161–165.
<https://doi.org/10.4236/msa.2011.28156>
 154. Ткачук А.М., Клокишнер С.И., Петров М.В. Самогашение люминесценции в концентрированных кристаллах двойных фторидов лития-эрбия и лития гольмия // Опт. и спектрск. 1985. Т. 49. С. 802–811.
 155. Hebert T., Wannemacher R., Lenth W., Macfarlane R.M. Blue and Green CW Upconversion Lasing in Er:YLiF₄ // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. № 17. P. 1727–1729.
<https://doi.org/10.1063/1.104048>
 156. Xie P., Rand S.C. Continuous-Wave, Fourfold Upconversion Laser // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. P. 3125–3127.
<https://doi.org/10.1063/1.110224>
 157. McFarlane R.A. Dual Wavelength Visible Upconversion Laser // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. P. 2301–2302.
<https://doi.org/10.1063/1.101108>
 158. McFarlane R.A. High-Power Visible Upconversion Laser // Opt. Lett. 1991. V. 16. № 18. P. 1397–1399.
<https://doi.org/10.1364/ol.16.001397>
 159. Xie P., Rand S.C. Visible Cooperative Upconversion Laser in Er:LiYF₄ // Opt. Lett. 1992. V. 17. № 17. P. 1198–1200.
<https://doi.org/10.1364/OL.17.001198>
 160. Brede R., Danger T., Heumann E., Huber G. Room Temperature Green Laser Emission of Er:LiYF₄ // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. № 9. P. 729–730.
<https://doi.org/10.1063/1.109942>
 161. Brede R., Heumann E., Koetke J., Danger T., Huber G., Chai B. Green Up-Conversion Laser Emission in Er-Doped Crystals at Room Temperature // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. № 15. P. 2030–2031.
<https://doi.org/10.1063/1.110581>

162. Möbert P.E.-A., Heumann E., Huber G., Chai B.H.T. Green Er³⁺:YLiF₄ Upconversion Laser at 551 nm with Yb³⁺ Codoping: a Novel Pumping Scheme // Opt. Lett. 1997. V. 22. № 18. P. 1412–1414. <https://doi.org/10.1364/OL.22.001412>
163. Heine F., Heumann E., Möbert P., Huber G., Chai B.H.T. Room Temperature CW Green Upconversion Er³⁺:YLiF₄-Laser Pumped Near 970 nm // OSA Proc. Advanced Solid State Lasers / Eds. Chai B. and Payne S. Washington: OSA, 1995. V. 24. Art. VL3.
164. Петров М.В., Ткачук А.М. Оптические спектры и многочастотная генерация вынужденного излучения кристаллов LiYF₄-Er³⁺ // Опт. и спектрск. 1978. Т. 45. № 1. С. 147–155.
165. Антипенко Б.М., Раба О.Б., Сейранян К.Б., Сухарева Л.К. Квази-непрерывная генерация LiYF₄:Er:Pr на 0.85 мкм // Квант. электрон. 1983. Т. 13. № 9. С. 1874–1877.
166. Ткачук А.М., Петров М.В., Кораблева С.Л., Подколзина И.Г. Кристаллы YLF:Er и YLF:Nd как активные среды твердотельных лазеров ближнего ИК-диапазона // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. № 3. С. 537–541.
167. Pollock S.A., Chang D.B., Birnbaum M. Threefold Upconversion Laser at 0.85, 1.23 and 1.73 μm in Er:YLF Pumped with a 1.53 μm Er Glass Laser // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. P. 869–871. <https://doi.org/10.1063/1.100842>
168. Möbert P.E., Heumann E., Petermann K., Huber G., Chai B.H.T. Efficient Room-Temperature Continuous-Wave Upconversion-Pumped Er:YLiF₄ Laser at 850 nm // OSA Proc. Advanced Solid State Lasers / Eds. Bosenberg W., Fejer M., OSA Trends in Optics and Photonics Series. Washington: Opt. Soc. Am., 1998. V. 19. paper VL7. <https://doi.org/10.1364/ASSL.1998.VL7>
169. Кораблева С.Л., Ливанова Л.Д., Петров М.В., Ткачук А.М. Вынужденное излучение ионов Er³⁺ в кристаллах LiYF₄ // ЖТФ. 1981. Т. LI. С. 2572–2575.
170. Pinto J.F., Rosenblatt G.H., Esterowitz L. Continuous-Wave Laser Action in Er³⁺:YLF at 3.41 μm // Electron. Lett. 1994. V. 30. P. 1596–1598. <https://doi.org/10.1049/el:19941085>
171. Kintz G.J., Alban R., Esterowitz L. CW and Pulsed 2.8 μm Laser Emission from Diode-Pumped Er³⁺:LiYF₄ at Room Temperature // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. P. 1553–1555. <https://doi.org/10.1063/1.97777>
172. Pollack S.A., Chang D.B. Ion-Pair Upconversion Pumped Laser Emission in Er³⁺ Ions in YAG, YLF, SrF₂, and CaF₂ Crystals // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 2885–2893. <https://doi.org/10.1063/1.341572>
173. Schmaul B., Huber G., Clausen R., Chai B., LiKamWa P., Bass M. Er³⁺:YLiF₄ Continuous Wave Cascade Laser Operation at 1620 and 2810 nm at Room Temperature // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. P. 541–543. <https://doi.org/10.1063/1.108904>
174. Jensen T., Chai B.H.T., Diening A., Huber G. Investigation of Diode-Pumped 2.8-μm Er:LiYF₄ Lasers with Various Doping Levels // Opt. Lett. 1996. V. 21. № 8. P. 585–587. <https://doi.org/10.1364/OL.21.000585>
175. Moglia F. Upconversion Lasers and Other Applications of Er³⁺-Doped Fluoride Crystals // PhD Thesis. Universität Hamburg, 2013. 247 p.
176. Moglia F., Müller S., Reichert F., Metz P.W., Calmano T., Kränkel C., Heumann E., Huber G. Efficient Upconversion-Pumped Continuous Wave Er³⁺:LiLuF₄ Lasers // Opt. Mater. 2015. V. 42. P. 67–173. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.01.004>
177. Каминский А.А., Маркосян А.А., Пелевин А.В., Полякова Ю.А., Саркисов С.Э., Уварова Т.В. Люминесцентные свойства и стимулированное излучение ионов Pr³⁺, Nd³⁺ и Er³⁺ в тетрагональном фториде иттрия-лютеция // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 5. С. 870–873.
178. Gorbachenya K.N., Kurilchik S.V., Kisel V.E., Yasukevich A.S., Kuleshov N.V., Nizamutdinov A.S., Korableva S.L., Semashko V.V. Laser Performance of In-Band Pumped Er:LiYF₄ and Er:LiLuF₄ Crystals // Quant. Electron. 2016. V. 46. № 2. P. 95–99. <https://doi.org/10.1070/QEL15974>
179. Brede R., Heumann E., Danger T., Huber G., Chai B.H.T. Room Temperature Green Upconversion Lasing in Erbium-Doped Fluorides // OSA Proc. Adv. Solid State Lasers / Eds. Fan T.Y., Chai B.H.T. Washington: OSA, 1995. V. 20. paper VS6. P. 348–351. <https://doi.org/10.1364/ASSL.1994.VS6>
180. Петров М.В., Ткачук А.М., Феофилов П.П. Многочастотная и каскадная генерация вынужденного излучения ионов Ho³⁺ и Er³⁺ в кристаллах LiYF₄ и задержанная генерация вынужденного послесвечения ионов Ho³⁺ // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1981. Т. 45. № 5. С. 654–658.
181. Каминский А.А., Саркисов С.Е., Сейранян К.Б., Федоров В.А. Генерация стимулированного излучения на волнах пяти каналов ионов Er³⁺ в самоактивированном кристалле LiErF₄ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 3. С. 527–528.
182. Ter-Gabrielyan N., Fromzel V. Cascade Generation at 1.62, 1.73 and 2.8 μm in the Er:YLF Q-Switched Laser // Opt. Express. 2019. V. 27. № 15. P. 20199–20210. <https://doi.org/10.1364/OE.27.020199>
183. Ткачук А.М., Петрова М.В., Ливанова Л.Д., Кораблева С.Л. Импульсно-периодический YLF:Er³⁺, Pr³⁺ лазер на длине волны 0.8503 мкм // Опт. и спектроск. 1983. Т. 54. № 6. С. 1120–1123.
184. Knowles D.S., Jenssen H.P. Upconversion versus Pr-Deactivation for Efficient 3 μm Laser Operation in Er // IEEE J. Quant. Electron. 1992. V. 28. P. 119–1208. <https://doi.org/10.1109/3.135247>
185. Tkachuk A., Razumova I., Malyshev A., Gapontsev V. Population of Lasing Erbium Levels in YLF:Er³⁺ Crystals under Upconversion CW LD Pumping // J. Lumin. 2001. V. 94. P. 317–320. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(01\)00393-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(01)00393-3)
186. Nguyen D.C., Faulkner G.E., Dulick M. Blue-Green (450-nm) Upconversion Tm³⁺:YLF Laser // Appl. Opt. 1989. V. 28. № 17. P. 3553–3555. <https://doi.org/10.1364/AO.28.003553>

187. *Nguyen D.C., Faulkner G.E., Weber M.E., Dulick M.* Blue Upconversion Thulium Laser // Proc. SPIE. 1990. V. 1223. P. 54–63.
<https://doi.org/10.1117/12.18393>
188. *Hebert T., Wannemacher R., Macfarlane R.M., Lentz W.* Blue Continuously Pumped Upconversion Lasing in Tm:YLiF₄ // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. № 21. P. 2592–2594.
<https://doi.org/10.1063/1.106919>
189. *Heine F., Ostroumov V., Heumann E., Jensen T., Huber G., Chai B.H.T.* CW Yb,Tm:LiYF₄ Upconversion Laser at 650 nm, 800 nm, and 1500 nm // OSA Proc. Advanced Solid State Lasers / Eds. Chai B., Payne S. Washington: Opt. Soc. Am., 1995. V. 24. Art. VL4.
190. *Каминский А.А.* Два канала генерации ионов Tm³⁺ во фторидах лития-иттрия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 8. С. 1388–1390.
191. *Rosenblatt G.H., Stoneman R.C., Esterowitz L.* Diode-Pumped Room-Temperature CW 1.45- μ m Tm:Tb:YLF Laser // OSA Proc. Advanced Solid State Lasers / Eds. Dube G. Washington: Opt. Soc. Am., 1990. V. 6. Art. DPL8.
<https://doi.org/10.1364/ASSL.1990.DPL8>
192. *Stoneman R.C., Esterowitz L.* Continuous-Wave 1.50- μ m Thulium Cascade Laser // Opt. Lett. 1991. V. 16. № 4. P. 232–234.
<https://doi.org/10.1364/OL.16.000232>
193. *Diening A., Möbert P.E.-A., Huber G.* Diode-Pumped Continuous-Wave, Quasi-Continuous-Wave, and Q-Switched Laser Operation of Yb³⁺, Tm³⁺:YLiF₄ at 1.5 and 2.3 μ m // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. № 11. P. 5900–5904.
<https://doi.org/10.1063/1.368876>
194. *Braud A., Girard S., Doualan J.L., Thuau M., Moncorgé R., Tkachuk A.M.* Energy-Transfer Processes in Yb:Tm-Doped KY₃F₁₀, LiYF₄, and BaY₂F₈ Single Crystals for Laser Operation at 1.5 and 2.3 μ m // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 8. P. 5280–5292.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.5280>
195. *Ketteridge P.A., Bundi P.A., Knights M.G., Chicklis E.P.* An All Solid-State 7 watt CW, Tunable Tm:YLF Laser // OSA TOPS. Advanced Solid State Lasers 1997 / Eds. Pollock C.R., Bosenberg W.R. Washington: Opt. Soc. Am., 1997. V. 10. P. 197–198. Art. LS2.
<https://doi.org/10.1364/ASSL.1997.LS2>
196. *Dergachev A., Wall K., Moulton P.F.* A CW Side-Pumped Tm: YLF Laser // OSA Proc. Advanced Solid-State Lasers / Eds. Fermann M., Marshall L. Trends in Optics and Photonics Series. OSA. Washington: Opt. Soc. Am., 2002. V. 68 Paper WA1.
<https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ASSL-2002-WA1>
197. *Schellhorn M., Ngcobo S., Bollig C.* High-Power Diode-Pumped Tm:YLF Slab Laser // Appl. Phys. B. 2009. V. 94. P. 195–198.
<https://doi.org/10.1007/s00340-008-3269-y>
198. *Strauss H.J., Esser M.J.D., King G., Maweza L.* Tm:YLF Slab Wavelength-Selected Laser // Opt. Mater. Express. 2012. V. 2. P. 1165–1170.
<https://doi.org/10.1364/OME.2.001165>
199. *Loiko P., Serres J.M., Mateos X., Tacchini S., Tonelli M., Veronesi S., Parisi D., Lieto A.D., Yumashev K., Griebner U., Petrov V.* Comparative Spectroscopic and Thermo-Optic Study of Tm:LiLnF₄ (Ln = Y, Gd, and Lu) Crystals for Highly-Efficient Microchip Lasers at $\sim 2 \mu$ m // Opt. Mater. Express. 2017. V. 7. P. 844–854.
<https://doi.org/10.1364/OME.7.000844>
200. *Berrou A., Collett O.J.P., Morris D., Esser M.J.D.* Comparative Study of High Power Tm:YLF and Tm:LLF Slab Lasers in Continuous Wave Regime // Opt. Express. 2018. V. 26. P. 10559–10572.
<https://doi.org/10.1364/OE.26.10559>
201. *Coluccelli N., Galzerano G., Laporta P., Cornacchia F., Parisi D., Tonelli M.* Tm-Doped LiLuF₄ Crystal for Efficient Laser Action in the Wavelength Range from 1.82 to 2.06 μ m // Opt. Lett. 2007. V. 32. № 14. P. 2040–2042.
<https://doi.org/10.1364/OL.32.002040>
202. *Cornacchia F., Di Lieto A., Tonelli M.* LiGdF₄:Tm³⁺: Spectroscopy and Diode-Pumped Laser Experiments // Appl. Phys. B. 2009. V. 96. № 2–3. P. 363–368.
<https://doi.org/10.1007/s00340-009-3555-3>
203. *Oreshkov B., Veronesi S., Tonelli M., Lieto A., Petrov V., Griebner U., Mateos X., Buchvarov I.* Tm³⁺:LiGdF₄ Laser, Passively Q-Switched with a Cr²⁺:ZnSe Saturable Absorber // IEEE Photon. J. 2015. V. 7. Art. 1502206.
<https://doi.org/10.1109/JPHOT.2015.2427737>
204. *Антипенко Б.М., Мак А.А., Раба О.Б., Сейранян К.Б., Уварова Т.В.* Новый лазерный переход иона Tm³⁺ // Квант. электрон. 1983. Т. 10. № 4. С. 889–992.
205. *Bear J.W., Knights M.G., Chicklis E.P., Jenssen H.P.* XeF-Pumped Tm:YLF: an Excimer Excited Storage Laser // Technical Digest of Topical Meeting on Excimer Lasers. OSA. Washington (DC). 1979. Art. ThAl.
206. *Esterowitz L., Allen R., Eckardt R.* Cascade Laser Action in Tm³⁺:YLF // The Rare Earths in Modern Science and Technology / Eds. McCarthy G.I., Silber H.B., Rhyne J.J., N. Y.: Plenum Press, 1982. V. 3. P. 159–162.
207. *Walsh B.M., Barnes N.P., Di Bartolo B.* Branching Ratios, Cross Sections, and Radiative Lifetimes of Rare Earth Ions in Solids: Application to Tm³⁺ and Ho³⁺ Ions in LiYF₄ // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 5. P. 2772–2787.
<https://doi.org/10.1063/1.367037>
208. *Tkachuk A.M., Razumova I.K., Joubert M.-F., Moncorgé R.* Up-Conversion in YLF:Yb³⁺, Tm³⁺ Laser Crystals // Proc. SPIE. Laser Optics'98: Solid State Lasers. 1998. V. 3682. P. 76–82.
<https://doi.org/10.1117/12.334799>
209. *Bensalah A., Guyot Y., Brenier A., Sato H., Fukuda T., Boulon G.* Spectroscopic Properties of Yb³⁺:LuLiF₄ Crystal Grown by the Czochralski Method for Laser Applications and Evaluation of Quenching Processes: a Comparison with Yb³⁺:YLiF₄ // J. Alloys Compd. 2004. V. 380. № 1–2. P. 15–26.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.086>
210. *Kawanaka J., Nishioka H., Inoue N., Ueda K.* Tunable Continuous-Wave Yb:YLF Laser Operation with a Diode-Pumped Chirped-Pulse Amplification System // Appl. Opt. 2001. V. 40. № 21. P. 3542–3546.
<https://doi.org/10.1364/AO.40.003542>

211. *Vannini M., Toci G., Alderighi D., Parisi D., Cornacchia F., Tonelli M.* High Efficiency Room Temperature Laser Emission in Heavily Doped Yb:YLF // *Opt. Express*. 2007. V. 15. № 13. P. 7994–8002. <https://doi.org/10.1364/OE.15.007994>
212. *Pirri A., Alderighi D., Toci G., Vannini M., Nikl M., Sato H.* Direct Comparison of Yb³⁺:CaF₂ and Heavily Doped Yb³⁺:YLF as Laser Media at Room Temperature // *Opt. Express*. 2009. V. 17. № 20. P. 18312–18319. <https://doi.org/10.1364/OE.17.018312>
213. *Alderighi D., Pirri A., Toci G., Vannini M.* Tunability Enhancement of Yb:YLF Based Laser // *Opt. Express*. 2010. V. 18. P. 2236–2241. <https://doi.org/10.1364/OE.18.002236>
214. *Bolaños W., Starecki F., Braud A., Doualan J.-L., Moncorgé R., Camy P.* 28 W End-Pumped Yb³⁺:LiYF₄ Waveguide Laser // *Opt. Lett.* 2013. V. 38. № 24. P. 5377–5380. <https://doi.org/10.1364/OL.38.005377>
215. *Coluccelli N., Galzerano G., Bonelli L., Di Lieto A., Tonelli M., Laporta P.* Diode-Pumped Passively Mode-Locked Yb:YLF Laser // *Opt. Express*. 2008. V. 16. № 5. P. 2922–2927. <https://doi.org/10.1364/OE.16.002922>
216. *Pirzjo F., Fregnani L., Volpi A., Lieto A.D., Tonelli M., Agnesi A.* 87 fs Pulse Generation in a Diode-Pumped Semiconductor Saturable Absorber Mirror Mode-Locked Yb:YLF Laser // *Appl. Opt.* 2016. V. 55. № 16. P. 4414–4417. <https://doi.org/10.1364/AO.55.004414>
217. *Kawanaka J., Yamakawa K., Nishioka H., Ueda K.* 30-mJ, Diode-Pumped, Chirped-Pulse Yb:YLF Regenerative Amplifier // *Opt. Lett.* 2003. V. 28. № 21. P. 2121–2123. <https://doi.org/10.1364/ol.28.002121>
218. *Kawanaka J., Yamakawa K., Nishioka H., Ueda K.* Improved High-Field Laser Characteristics of a Diode-Pumped Yb:LiYF₄ Crystal at Low Temperature // *Opt. Express*. 2002. V. 10. № 10. P. 455–460. <https://doi.org/10.1364/oe.10.000455>
219. *Rand D., Miller D., Ripin D.J., Fan T.Y.* Cryogenic Yb³⁺-Doped Materials for Pulsed Solid-State Laser Applications // *Opt. Mater. Express*. 2011. V. 1. № 3. P. 434–450. <https://doi.org/10.1364/ome.1.000434>
220. *Demirbas U., Kellert M., Thesinga J., Thesinga J., Hua Y., Reuter S., Kärtner F.X., Pergament M.* Comparative Investigation of Lasing and Amplification Performance in Cryogenic Yb:YLF Systems // *Appl. Phys. B*. 2021. V. 127. Art. 46. <https://doi.org/10.1007/s00340-021-07588-8>
221. *Тавиунский Г.А., Хабибулаев П.К., Халиков О.Т., Сейранян К.Б.* Радиационное окрашивание кристаллов LiYF₄ // *ЖТФ*. 1983. Т. 53. № 3. С. 803–805.
222. *Combes C.M., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Pedrini C., Den Hartog H.W., Gesland J.Y., Rodnyie P.A.* Optical and Scintillation Properties of Ce³⁺ Doped LiYF₄ and LiLuF₄ Crystals // *J. Lumin.* 1997. V. 71. P. 65–70. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00118-4)
223. *Fukabori A., Yokota Y., Yanagida T., Moretti F., Chani V., Kawaguchi N., Kamada K., Yoshikawa A.* Effect of Ce Doping on Scintillation Characteristics of LiYF₄ Gamma-Ray Detection // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*. 2011. V. 631. P. 68–72. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.12.102>
224. *Qiu Z., Wang S.-H., Wang W., Wu S.-F.* Polymer Composites Entrapped Ce-Doped LiYF₄ Microcrystals for High-Sensitivity X-ray Scintillation and Imaging // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 26. P. 29835–29843. <https://doi.org/10.1021/acsmi.0c07765>
225. *Kamada K., Hishinuma K., Kurosawa S., Yamaji A., Shoji Y., Ohashi Y., Yokota Y., Yoshikawa A.* Growth and Scintillation Properties of Tb Doped LiGdF₄/LiF Eutectic Scintillator // *Opt. Mater.* 2016. V. 61. P. 134–138. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.019>
226. *Nourtdinova L.A., Semashko V.V., Naumov A.K., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L.* Spectroscopic Indications of the Possible Optical Cooling Effect in Fluoride Crystals Activated by Yb³⁺ and Tm³⁺ Ions // *Phys. Solid State*. 2005. V. 47. № 8. P. 1463–1466. <https://doi.org/10.1134/1.2014491>
227. *Nemova G., Kashyap R.* Laser Cooling of Solids: Latest Achievements and Prospects // *Proc. SPIE*. 2018. V. 10550. Art. 1055005. <https://doi.org/10.1117/12.2292514>
228. *Kazakov B.N., Goriev O.G., Khadiev A.R., Korableva S.L., Semashko V.V.* Optical Method of Measuring the Temperature of Fluoride Crystals Activated by Yb³⁺ and Tm³⁺ Ions // *Phys. Solid State*. 2019. V. 61. № 5. P. 840–843. <https://doi.org/10.1134/S1063783419050135>
229. *Pudovkin M.S., Korableva S.L., Koryakovtseva D.A., Lukinova E.V., Lovchev A.V., Morozov O.A., Semashko V.V.* The Comparison of Pr³⁺:LaF₃ and Pr³⁺:LiYF₄ Luminescent Nano- and Micro-Thermometer Performances // *J. Nanopart. Res.* 2019. V. 21. Art. 10.1007/s11051-019-4713-0. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4713-0>