

Для определения вероятностных характеристик переходов было проведено моделирование наблюдаемых переходов в спектрах в рамках модели Джадда-Оффельта. В процедуре уточнения было задействовано 10 независимых переходов  $\text{Ho}^{3+}$ . Для исходного стекла параметры интенсивности составляют  $\Omega_2 = 8.100$ ,  $\Omega_4 = 2.773$  и  $\Omega_6 = 1.006 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-20}$ . Существенная величина параметра  $\Omega_2$  (относительно других стекланных матриц) может свидетельствовать о низкосимметричной координации  $\text{Ho}^{3+}$  в исходном стекле. В стеклокерамике, подвергшейся обработке при  $T = 750 \text{ C}$  параметры Джадда-Оффельта  $\Omega_2 = 8.360$ ,  $\Omega_4 = 4.258$  и  $\Omega_6 = 1.240 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-20}$  несущественно отклонены от значений, полученных в случае исходного стекла. Это, вероятно, связано с близостью координационного окружения иона  $\text{Ho}^{3+}$  в аморфной стекломассе и в разупорядоченной тетрагональной шеелитоподобной фазе  $\text{YNbO}_4$ . Меньшее отношение  $\Omega_2/\Omega_4$  говорит о несколько более высокосимметричной координации  $\text{Ho}^{3+}$  (что согласуется с предполагаемой симметрией позиции,  $S_4$ ). При кристаллизации моноклинной фазы параметры интенсивности существенно изменяются:  $\Omega_2 = 10.608$ ,  $\Omega_4 = 5.019$  и  $\Omega_6 = 1.124 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-20}$ . Это приводит к увеличению вероятностей радиационных переходов  $A_{JJ}$ . Вероятностные характеристики наиболее интенсивных переходов в испускании для моноклинной фазы  $\text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$  приведены в таблице 1.

В целом, полученные результаты хорошо согласуются со структурными преобразованиями, протекающими в стеклокерамике в процессе ее синтеза. Дальнейшие исследования будут направлены на определение возможности коактивации стеклокерамики ионами  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  и оценке перспектив данных материалов как лазерных активных сред и люминофоров.

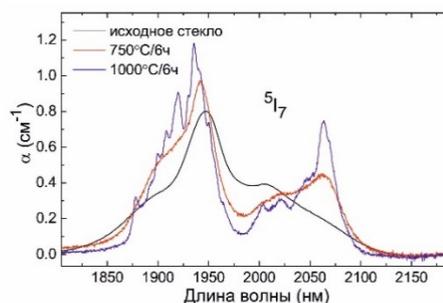


Рисунок 4 – Спектры оптического поглощения исходного и термообработанного стекла

Таблица 1 – Вероятности излучательных переходов ионов  $\text{Ho}^{3+}$  М-фазе  $\text{Ho}^{3+}:\text{YNbO}_4$

Переход	$A_{JJ}, \text{с}^{-1}$	$\tau_{\text{rad}}, \text{нс}$
$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$	$43.315^{\text{ED}} + 15.358^{\text{MD}}$	17.044
$^5I_6 \rightarrow ^5I_7$	$12.761^{\text{ED}} + 7.808^{\text{MD}}$	8.476
$^5I_6 \rightarrow ^5I_8$	$97.410^{\text{ED}}$	
$^5I_5 \rightarrow ^5I_7$	$45.684^{\text{ED}}$	10.625
$^5I_5 \rightarrow ^5I_8$	$38.254^{\text{ED}}$	
$^5I_4 \rightarrow ^5I_6$	$19.260^{\text{ED}}$	19.656
$^5I_4 \rightarrow ^5I_7$	$22.111^{\text{ED}}$	
$^5F_5 \rightarrow ^5I_6$	$72.547^{\text{ED}}$	0.467
$^5F_5 \rightarrow ^5I_7$	$457.972^{\text{ED}}$	
$^5F_5 \rightarrow ^5I_8$	$1847.0^{\text{ED}}$	

#### Литература

1. Sarin P. [et.al.], «High Temperature Properties and Ferroelastic Phase Transitions in Rare Earth Niobates ( $\text{LnNbO}_4$ )» // J. Am. Cer. Soc. – 2014 – Vol. 10., p. 3307–3319.
2. Loiko P.A. [et.al.]. Transparent glass-ceramics with ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ):  $\text{YNbO}_4$  nanocrystals: crystallization, structure, optical spectroscopy and cooperative upconversion / J. Lum. – 2016 – Vol. 179, p. 64–73.
3. Walsh B.M. [et.al.] «Energy levels and intensity parameters of  $\text{Ho}^{3+}$  ions in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ » // J. Phys. Chem. Sol. – 2006 – Vol. 67, No. 7., p. 1567–82.

УДК 539.26, 538.958, 621.373.8

### СПЕКТРАЛЬНЫЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ СВОЙСТВА СИТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОКРИСТАЛЛЫ ЛИТИЕВОАЛЮМОГАЛЛИЕВОЙ ШПИНЕЛИ С ИОНАМИ КОБАЛЬТА

Глазунов И.В.<sup>1</sup>, Скопцов Н.А.<sup>1</sup>, Лойко П.А.<sup>1,3</sup>, Маляревич А.М.<sup>1</sup>, Юмашев К.В.<sup>1</sup>, Дымшиц О.С.<sup>2</sup>, Жилин А.А.<sup>2</sup>, Алексеева И.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИЦ Оптических материалов и технологий, Белорусский национальный технический университет Минск, Республика Беларусь,

<sup>2</sup>Государственный Оптический Институт им С. И. Вавилова, Санкт-Петербург, Российская Федерация  
<sup>3</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Российская Федерация

Источники лазерного излучения наносекундной длительности в условно безопасной для глаз области спектра около 1.5 мкм применяются в медицине, системах оптической связи и локации, дальнометрии, оптическом дистанционном зондировании поверхности Земли. С момента реализации в середине 60-х годов режима пассивной модуляции добротности лазера на рубине фталоцианино-

выми красителями применение насыщающихся поглотителей в лазерах является одним из главных способов генерации импульсов света нано- и субнаносекундной длительности [1-6].

Ситалл на основе наноразмерных кристаллов шпинели  $\text{Li}(\text{Al,Ga})_5\text{O}_8$ , активированной ионами  $\text{Co}^{2+}$ , которые находятся в кристаллах в тетракоординированных позициях, является новым материа-

лом, интересным для исследований. Ситалл предполагается использовать, как пассивный затвор для лазеров спектрального диапазона 1.4-1.7 мкм

Исходное стекло литиевоалюмосиликатной системы было синтезировано из реактивов квалификации ОСЧ в кварцевом тигле при температуре 1580 °С с принудительной гомогенизацией расплава, отлито на холодную металлическую плиту и отожжено при 620 °С. Для получения прозрачного ситалла с наноразмерными кристаллами литиевоалюмогаллиевой шпинели исходное стекло было термообработано при 750 °С. Рентгенограмма полученного ситалла представлена на рисунке 1.

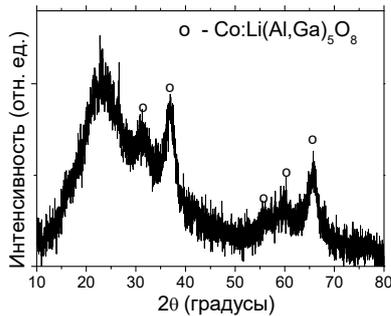


Рисунок 1 – Рентгенограмма ситалла с нанокристаллами  $\text{Co}^{2+}:\text{Li}(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_8$

На рисунке 2 показан спектр поглощения образца, который был зарегистрирован спектрофотометром Cary Varian 5000. Анализ спектра показывает, что в состав нанокристаллов входят двухвалентные тетракоординированные ионы кобальта. В кристаллах и ситаллах ионы  $\text{Co}^{2+}$  (рисунок 1) имеют полосы поглощения в видимой области ( $\approx 0.6$  мкм) и в ближней ИК области (1.1–1.8 мкм) [7]. В спектре видно, что край полосы поглощения ионов кобальта, вызванный переходами  ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F})$ , в ситалле находится в области 1.70 мкм, что возможно для материалов с ионами кобальта и галлия [1]. Указанная особенность является первоначальным подтверждением возможности использования данного материала в качестве пассивного затвора в лазерах, излучающих в спектральном диапазоне 1.4-1.7 мкм.

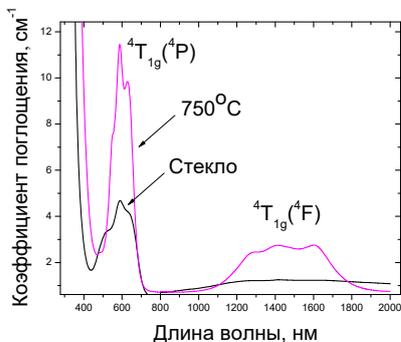


Рисунок 2 – Спектр поглощения ионов кобальта в стекле и ситалле с нанокристаллами  $\text{Co}^{2+}:\text{Li}(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_8$

На рисунке 3 представлен спектр люминесценции ситалла с ионами кобальта. Возбуждение осуществлялось лазерным излучением с длиной волны 623 нм, регистрация производилась спектрометром SOLAR S-100. Полосы свечения обусловлены переходами ионов кобальта  $\text{Co}^{2+}$  из возбужденного состояния  ${}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F})$  (0.6 мкм) и  ${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F})$  (0.9 мкм) в основное состояние  ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ .

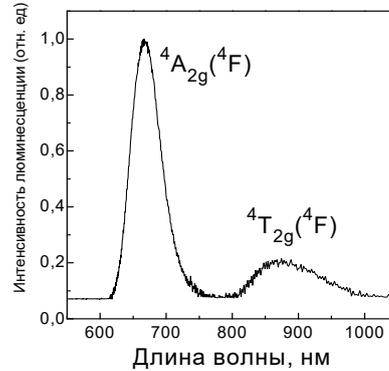


Рисунок 3 – Спектр люминесценции ионов кобальта в ситалле с нанокристаллами  $\text{Co}^{2+}:\text{Li}(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_8$

Исследована зависимость пропускания ситаллов от интенсивности падающего лазерного излучения. Образец толщиной 2,45 мм облучался лазерными импульсами с энергией до 3 мДж, длительностью 87 нс на длине волны 1540 нм. Диаметр сфокусированного пятна на образце составлял 94 мкм.

Для обработки экспериментальных данных, которые показывают, что ситалл с нанокристаллами  $\text{Co}^{2+}:\text{Li}(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_8$ , просветляется, используется модель медленно релаксирующего насыщающегося поглотителя [2]:

$$\frac{dE_0}{dz} = -I_{sa} \cdot \frac{\ln(1/T_0)}{L} \cdot \left[ (1-\gamma) \cdot (1 - e^{-\frac{E_0}{I_{sa}}}) + \gamma \cdot \frac{E_0}{I_{sa}} \right],$$

где  $I_{sa} = h\nu/\sigma_a$  – интенсивность насыщения поглощения;  $\gamma = \sigma_{esa}/\sigma_a$  – контраст просветления;  $\sigma_a$  и  $\sigma_{esa}$  – поперечные сечения поглощения из основного и возбужденного состояний, соответственно. По результатам моделирования определены контраст просветления  $\gamma = 0.38$ , а плотность энергии насыщения составляет  $F_s = 4$  Дж/см<sup>2</sup>

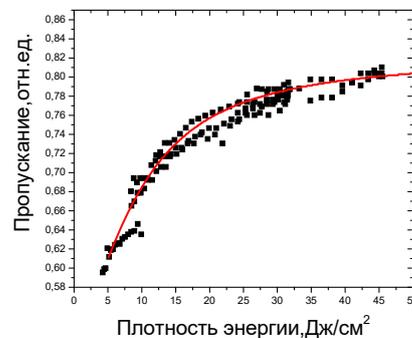


Рисунок 4 – Просветление ситалла с нанокристаллами  $\text{Co}^{2+}:\text{Li}(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_8$  под действием лазерного излучения

Таким образом, в работе показано, что синтезирован новый лазерный материал – ситалл на основе наноразмерных кристаллов шпинели  $\text{Li}(\text{Al,Ga})_5\text{O}_8$ , активированной ионами  $\text{Co}^{2+}$ . Исследованы его спектрально-люминесцентные и нелинейно-оптические свойства.

Полученные результаты дают основания для проведения исследований по получению пассивной модуляции добротности для лазеров спектрального диапазона 1,4–1,7 мкм.

*О.Д. и А.Ж. выражают благодарность РФФИ, грант № 16-03-01130, за частичную поддержку работы.*

#### Литература:

1. P.A. Loiko, O.S. Dymshits, V.V. Vitkin, N.A. Skoptsov, A.A. Kharitonov, A.A. Zhilin, I.P. Alekseeva, S.S. Zapalova, A.M. Malyarevich, I.V. Glazunov, K.V. Yumashev «Glass-ceramics with  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ :  $\text{Co}^{2+}$  nanocrystals: Saturable absorber for 1.5–1.7  $\mu\text{m}$  Er lasers», *Laser Physics Letters* Vol. 12 (2015) 035803.
2. Denisov I.A., Demchuk M.I., Kuleshov N.V., Yumashev K.V.  $\text{Co}^{2+}:\text{LiGa}_5\text{O}_8$  saturable absorber passive Q-switch for 1.34  $\mu\text{m}$   $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$  and 1.54

$\mu\text{m}$   $\text{Er}^{3+}:\text{glass lasers}$ . *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2455–2457 (2000).

3. Konstantin V. Yumashev, «Saturable absorber  $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  crystal for Q switching of 1.34- $\mu\text{m}$   $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$  and 1.54- $\mu\text{m}$   $\text{Er}^{3+}:\text{glass lasers}$ », *Appl. Opt.* **38**, 6343–6346 (1999).

4. K.V. Yumashev, I.A. Denisov, N.N. Posnov, P.V. Prokoshin, V.P. Mikhailov. Nonlinear absorption properties of  $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  crystal. *Appl. Phys. B* **70**, 179–184 (2000).

5. John B. Gruber, Ann W. Kennedy, Bahram Zandi and James A. Hutchinson «Modeling of the  $\text{Co}^{2+}$  saturable absorber Q-switch for the  $\text{Er}:\text{Yb}:\text{glass laser}$  (1.534  $\mu\text{m}$ )», *Proc. SPIE* 3928, Nonlinear Materials, Devices, and Applications, 142 (2000).

6. Alexander M. Malyarevich, Igor A. Denisov, Konstantin V. Yumashev, Olga S. Dymshits, Alexander A. Zhilin, and Uk Kang, «Cobalt-doped transparent glass ceramic as a saturable absorber Q switch for erbium:glass lasers», *Appl. Opt.* 2001, **40**, 4322–4325.

7. Yumashev K.V., Denisov I.A., Posnov N.N., Kuleshov N.V., Moncorge R. Excited state absorption and passive Q-switch performance of  $\text{Co}^{2+}$ -doped oxide crystals // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 341, № 1–2. – P. 366–370.

УДК 621.372.821.1

### РОСТ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЛОЯ ДВОЙНОГО ВОЛЬФРАМАТА С ИОНАМИ ГОЛЬМИЯ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ Дернович О.П.<sup>1</sup>, Курильчик С.В.<sup>2</sup>, Вилейшикова Е.В.<sup>1</sup>, Кисель В.Э.<sup>1</sup>, Кулешов Н.В.<sup>1</sup>, Кравцов А.В.<sup>3</sup>, Гурецкий С.А.<sup>3</sup>, Колесова И.М.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>НИЦ Оптических материалов и технологий БНТУ, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Optoelectronics Research Centre, University of Southampton, United Kingdom

<sup>3</sup>ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Республика Беларусь

Лазерное излучение с длиной волны в спектральной области двух микрометров требуется для дистанционного зондирования земли, медицинских применений, обработки материалов, в качестве источника возбуждения оптических параметрических генераторов [1–3]. В твердотельных лазерах, активная среда которых легирована ионами редкоземельных элементов, для генерации в области 2 мкм используются активирующие ионы тулия и гольмия. Материалы, легированные ионами тулия, могут накачиваться широко распространенными лазерными диодами на основе  $\text{AlGaAs}$ , излучающими в области 800 нм. При этом благодаря эффективному процессу кросс-релаксации квантовая эффективность накачки приближается к двум [4]. Кроме того, широкая полоса испускания позволяет реализовывать непрерывную перестройку длины волны генерации в диапазоне ~ 200 нм [5]. Однако поперечные сечения переходов иона тулия сравнительно невелики. Ионы гольмия характеризуются большими сечениями поглощения и испускания, но полоса поглощения, подходящая для накачки, расположена в области

1,9 мкм, в которой отсутствуют доступные лазерные диоды. Чтобы применять диодную накачку гольмиевых сред, в них вводят ионы тулия в качестве сенсбилизатора. Однако процессы апконверсии и обратного переноса энергии от ионов гольмия к ионам тулия при высоких значениях накачки приводят к большой тепловой нагрузке в материале и невысоким средним мощностям.

Еще одним решением является схема, в которой тулиевый лазер с диодной накачкой, генерирующий в спектральной области около 1,95 мкм, используется для накачки лазера, активный элемент которого легирован ионами гольмия. В этом случае отсутствуют потери на обратный перенос энергии, наблюдается низкая вероятность апконверсионных процессов и малые стоксовые потери, т. к. длина волны генерации близка к длине волны возбуждения.

В данной работе нами исследуется монокристаллический слой калиевого вольфрамата сложного состава, легированный трехвалентными ионами гольмия, для применения его в качестве