

Государственное научное учреждение  
«ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени Б.И. СТЕПАНОВА  
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Объект авторского права

УДК 535.3; 538.91; 546.650; 666.221.6

**КОВГАР Виктория Викторовна**

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ЛАЗЕРНЫЕ СВОЙСТВА  
ИТТЕРБИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ИТТРИЙ-АЛЮМОБОРАТНЫХ И  
ТЕЛЛУРИТНО-ВОЛЬФРАМАТНЫХ СТЕКОЛ**

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук  
по специальности 01.04.05 – оптика

Минск 2023

Работа выполнена в Государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени Б.И. СТЕПАНОВА НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Научный руководитель: **Малашкевич Георгий Ефимович**,  
доктор физико-математических наук,  
главный научный сотрудник центра  
«Нелинейная оптика и активированные  
материалы», ИНСТИТУТ ФИЗИКИ НАН  
Беларуси

Официальные оппоненты: **Поведайло Владимир Александрович**,  
доктор физико-математических наук,  
главный научный сотрудник центра  
«Фотоника атомных и молекулярных  
структур», ИНСТИТУТ ФИЗИКИ НАН  
Беларуси

**Ясюкевич Анатолий Сергеевич**,  
кандидат физико-математических наук, доцент,  
ведущий научный сотрудник научно-  
исследовательского центра оптических  
материалов и технологий, филиал БНТУ  
«Научно-исследовательский политехнический  
институт»

Оппонирующая организация: Государственное научно-производственное  
объединение «Научно-практический центр  
Национальной академии наук Беларуси по  
материаловедению»

Защита состоится «28» марта 2023 г. в 14.30 на заседании совета по защите  
диссертаций Д 01.05.01 при ИНСТИТУТЕ ФИЗИКИ НАН Беларуси по адресу  
пр. Независимости 68-2, г. Минск, Республика Беларусь,  
тел. ученого секретаря совета +375 17 270 87 98,  
e-mail: [m.parkhots@ifanbel.bas-net.by](mailto:m.parkhots@ifanbel.bas-net.by)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНСТИТУТА ФИЗИКИ  
НАН Беларуси.

Автореферат разослан «24» февраля 2023 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций,  
кандидат физико-математических наук

М.В. Пархоц

## ВВЕДЕНИЕ

Оптические материалы, легированные  $4f$ - и  $3d$ -элементами, составляют основу элементной базы фотоники и квантовой электроники благодаря возможности формирования в них оптических центров с эффективной люминесценцией в различных областях спектра. Среди этих материалов значительную часть составляют стекла, активированные редкоземельными ионами (РЗИ), в том числе ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , и/или ионами переходных элементов, например, ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . Ионы  $\text{Yb}^{3+}$  характеризуются двумя энергетическими состояниями  ${}^2F_{7/2}$  и  ${}^2F_{5/2}$ , обеспечивающими относительно широкие и интенсивные полосы поглощения и люминесценции в ближней ИК-области спектра. Как следствие,  $\text{Yb}$ -содержащие оптические материалы характеризуются малыми стоксовыми потерями, отсутствием наведённого поглощения и кросс-релаксационного тушения люминесценции, что позволяет отнести их к перспективным лазерным средам. Кроме того, соактивация ионов  $\text{Yb}^{3+}$  иными РЗИ, при которой наблюдается передача последним возбуждений, поглощённых в полосе  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ , дает возможность получать достаточно эффективную антистоксову люминесценцию (например, при соактивации ионами  $\text{Er}^{3+}$ ). А солегирование хромом позволяет конвертировать в ближнюю ИК-область УФ и видимое излучение, что существенно при создании люминесцентных концентраторов солнечного излучения.

Важное значение при выборе матриц для  $\text{Yb}$ -содержащих оксидных материалов имеет величина минимально возможного расстояния между ионами активатора, которая в значительной мере определяет эффективность сверхобменных взаимодействий и максимальную вероятность элементарного акта безызлучательного переноса возбуждений. В настоящее время известны стёкла, обеспечивающие как близкое к удвоенной сумме ионных радиусов РЗИ и кислорода значение указанного расстояния ( $\approx 0,38$  нм), так и рекордное для оксидных матриц значение  $\approx 0,67$  нм. К первым можно отнести стёкла системы  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ , ко вторым, пока в единичном числе, – системы  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  с соотношением ингредиентов близким к стехиометрии хантита.

К началу работы над диссертацией, судя по открытым источникам, как реализация «спектроскопического потенциала» иттрий-алюмооборатных (хантитоподобных) и теллуритно-вольфраматных стекол, активированных ионами иттербия и соактивированных ионами эрбия и хрома, так и изучение процессов возбуждения и диссипации энергии в них были далеки от завершения. Не были ясны и особенности инкорпорации хрома в хантитоподобные стёкла. Это обусловило выбор именно таких стёкол в качестве объекта исследования в настоящей диссертационной работе.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Связь работы с научными программами (проектами), темами

Тема диссертационной работы соответствует:

– приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 годы согласно Постановлению Совета Министров Республики Беларусь от 19.04.2010 г. № 585: пункт 6.2 «Новые оптические, волоконно-оптические и нелинейно-оптические компоненты, материалы и покрытия, новые материалы для приборов функциональной микро-, опто-, нано- и СВЧ-электроники», пункт 6.7 «Научные основы создания и функционирования оптико-электронных микросистем, устройств молекулярной электроники и кремниевой фотоники, электронных и оптических систем обработки информации на спиновых эффектах; нанотехнологии, наноструктуры и наноматериалы в электронике, оптике, оптоэлектронике»;

– приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 годы согласно Постановлению Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015 г. № 190: пункт 6 «Электроника и фотоника», пункт 8 «Многофункциональные материалы и технологии»;

– приоритетным направлениям научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021–2025 годы согласно Указу Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 г. № 156: пункт 4 «Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы: микро-, опто- и СВЧ-электроника, фотоника, микросенсорика; композиционные и многофункциональные материалы».

Основные результаты диссертационной работы получены при выполнении заданий Государственных программ научных исследований (ГПНИ) и грантов Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (БРФФИ):

– Разработка и исследование новых наноструктурированных материалов для использования в системах преобразования света и медицинской диагностики (ГПНИ «Электроника и Фотоника», задание 2.2.11, 2014–2015 гг., № госрегистрации 20141963).

– Процессы конверсии энергии электронного возбуждения в Ln-содержащих хантитоподобных стеклах (грант БРФФИ № Ф14Р-073, 2014–2016 гг., № госрегистрации 20142808).

– Новые Ln-содержащие оптические материалы на основе наноструктурированных кремнезёмных и боратных систем (грант БРФФИ № Ф15СО-028, 2015–2017 гг., № госрегистрации 20151535).

– Новые оптические материалы с активатор-содержащими супрамолекулами и наноструктурами для квантовой электроники, светотехники и медицинской диагностики (ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника», задание 1.2.03, 2016–2020 гг., № госрегистрации 20160143).

– Механизмы повышения эффективности сенсibilизации люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  ионами  $\text{Cr}^{3+}$  в оксидных стеклах (грант БРФФИ № Ф18Р-039, 2018–2020 гг., № госрегистрации 20181171).

– Высокоэффективные диодно-накачиваемые непрерывные и импульсные лазерные системы с нелинейно-оптическим преобразованием частоты и высокой яркостью генерируемых световых потоков и новые оптические материалы для квантовой электроники, фотоники и светотехники (ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», задание 1.2, 2021–2025 гг., № госрегистрации 20210659).

### **Цель, задачи, объект и предмет исследования**

*Цель* диссертационной работы – создание и исследование  $\text{Yb}$ -содержащих оксидных стекол с экстремальными значениями минимального расстояния между ионами активатора. Малое минимальное расстояние обеспечивает высокую предельную эффективность донор-акцепторных процессов взаимодействия, что важно для антистоксовых преобразователей, а максимальное – низкую эффективность сверхобменных взаимодействий, что должно привести к существенному снижению потерь на «up»-конверсионную люминесценцию парных центров.

Для достижения данной цели были решены следующие *задачи*:

- оптимизированы методики синтеза и термообработки  $\text{Yb}$ -,  $\text{Yb-Cr}$ - и  $\text{Yb-Er}$ -содержащих оксидных стекол;
- исследованы их спектрально-люминесцентные свойства и определены некоторые лазерные параметры;
- определена особенность инкорпорации хрома в разработанном стекле;
- исследованы процессы внутриионной конверсии и межионного переноса возбуждений;
- определены перспективы использования полученных материалов.

*Объектом исследования* являлись плавленные иттрий-алюмоборатные, иттрий-кремний-алюмоборатные и теллуритно-вольфраматные стекла, легированные иттербием, эрбием и хромом, для сравнения использовались  $\text{Yb}$ -содержащие кварцевые и фосфатные стекла, также исследованные автором работы.

*Предметом исследования* являлись спектрально-люминесцентные свойства указанных объектов, особенности инкорпорации в них атомов хрома,

а также процессы переноса и диссипации энергии возбуждения используемых активаторов.

*Методы исследования.* Полученные образцы исследовались спектрально-люминесцентными методами на стандартном оборудовании, данные измерений обрабатывались с использованием имеющихся программных средств.

### **Научная новизна**

Впервые получены следующие результаты:

- наблюдаемое в Yb-содержащем иттрий-алюмооборатном стекле возбуждение ионов  $Yb^{3+}$  за пределами их абсорбционной полосы  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  интерпретируется как результат безызлучательного переноса энергии от стоксовых спутников комбинационного рассеяния света;

- генерация оптического излучения на Yb-содержащих иттрий-алюмооборатных стеклах в свободном режиме и режиме модуляции добротности;

- установлено разновалентное вхождение хрома в Cr- и Yb–Cr-содержащие иттрий-алюмооборатные и иттрий-кремний-алюмооборатные стекла и обоснована схема основных процессов переноса энергии в этих стеклах;

- определена зависимость квантового выхода сенсibilизированной люминесценции ионов  $Yb^{3+}$  в Yb–Cr-содержащих стеклах от длины волны возбуждения и интерпретировано влияние на неё разновалентной примеси хрома;

- установлено положение штарковских подуровней энергетических состояний  ${}^2F_{7/2}$  и  ${}^2F_{5/2}$  ионов  $Yb^{3+}$  в Yb-содержащих теллуритно-вольфраматных стеклах и показано, что стоксов сдвиг может изменяться в интервале 12–92 нм, а квантовый дефект находится в диапазоне 1,2 % – 9,1 %.

Научная значимость работы состоит в получении новых данных о процессах переноса и диссипации энергии возбуждения в Yb- и Yb–M-содержащих стеклах (M = Cr, Er), что может использоваться в качестве научной базы для проведения дальнейших научно-исследовательских и научно-технических работ.

Практическая значимость состоит в создании серии новых оптических стекол, перспективных для использования в качестве активных элементов лазеров, антистоксовых визуализаторов ближнего ИК-диапазона и люминесцентных концентраторов и конверторов солнечного излучения.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Yb-содержащие иттрий-алюмооборатные стекла с составом вблизи стехиометрии хантита характеризуются предельным квантовым выходом люминесценции  $\approx 94$  %, эффективной полушириной её полосы  $\approx 33$  нм,

пониженной на два порядка эффективностью кооперативных процессов по сравнению с кварцевым стеклом с идентичной концентрацией иттербия и превосходят фосфатные стекла по основным физико-химическим параметрам, что позволяет использовать их в качестве перспективной лазерной среды.

2. В синтезированном на воздухе иттрий-алюмооборатном и иттрий-кремний-алюмооборатном стекле, легированном иттербием и хромом, последний реализуется в степени окисления Cr(III) с заметной примесью Cr(IV) и Cr(V); при дополнительном легировании щелочными металлами либо барботировании расплава сухим кислородом появляется примесь Cr(VI) за счет первоочередного окисления Cr(V) и Cr(IV); подавляющий вклад в сенсбилизацию люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  вносят ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , а ионы  $\text{Cr}^{4+}$  и в меньшей степени  $\text{Cr}^{5+}$  играют роль тушителя люминесценции и внутреннего фильтра, приводя к зависимости квантового выхода сенсбилизированной люминесценции от длины волны возбуждения.

3. Теллуритно-вольфраматные стекла допускают введение ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в концентрации  $\approx 6 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$  при сохранении оптического качества, характеризуются предельным квантовым выходом люминесценции этих ионов  $\approx 98 \%$ , эффективной полушириной её полосы  $\approx 31 \text{ нм}$  и малым (до  $472 \text{ см}^{-1}$ ) штарковским расщеплением основного энергетического состояния  ${}^2F_{7/2}$ , позволяющий реализовать квантовый дефект в интервале  $1,2 \%$  –  $9,1 \%$ , что даёт таким стеклам преимущество при использовании в качестве активной среды с низкими стоксовыми потерями.

### **Личный вклад соискателя ученой степени в результаты диссертации**

Диссертационная работа отражает личный вклад автора в проведенные исследования. Основные результаты получены автором под руководством доктора физико-математических наук Г.Е. Малашкевича. Совместно с научным руководителем была сформулирована тематика и определены направления исследований, проводилось обсуждение, анализ и интерпретация полученных результатов. Непосредственно соискателем выполнены подготовка ряда шихт для синтеза стекол, термообработка образцов, численная и аналитическая обработка спектров, определение механизмов межионного переноса и диссипации возбуждений в исследуемых материалах. В работах, выполненных совместно с В.Н. Сигаевым, Н.В. Голубевым, М.З. Зиятдиновой (коллектив из РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва), соавторами синтезированы экспериментальные образцы иттрий-алюмооборатных и иттрий-кремний-алюмооборатных стекол. П.П. Першукевичем, А.А. Романенко, В.А. Боровской (ИНСТИТУТ ФИЗИКИ НАН Беларуси, г. Минск) оказывалась помощь в измерениях спектров люминесценции. Запись низкотемпературных спектров поглощения и люминесценции теллуритно-вольфраматных стекол, а также

получение генерации на иттрий-алюмооборатном стекле осуществлялись М.А. Мерзляковым и Е.В. Пестряковым (Институт лазерной физики СО РАН, г. Новосибирск) в рамках совместного гранта БРФФИ № Ф15СО-028. Регистрация кинетических кривых затухания люминесценции выполнена соискателем и А.А. Суходолой (ИНСТИТУТ ФИЗИКИ НАН Беларуси, г. Минск). Тепловые свойства исследовались Е.В. Ивакиным (ИНСТИТУТ ФИЗИКИ НАН Беларуси, г. Минск), а ЭПР-спектры регистрировались И.И. Азарко (БГУ, г. Минск). Остальные соавторы принимали участие в решении отдельных вопросов и задач, не вошедших в диссертационную работу.

### **Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов**

Результаты диссертационной работы прошли апробацию на следующих научных конференциях: XV Всероссийская школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики» (г. Москва, Россия, 2014 г.); XVI Международный Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, легированных редкоземельными и переходными элементами (г. Санкт-Петербург, Россия, 2015 г.); Пятый Российско-Китайский семинар и школа для молодых ученых по лазерной физике и фотонике (г. Новосибирск, Россия, 2015 г.); 9-я Международная конференция по  $f$ -элементам (г. Оксфорд, Англия, 2015 г.); XXIII Международная научно-практическая конференция аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния» (г. Гродно, Беларусь, 2015 г.); 1-й Международный симпозиум по передовым фотонным материалам (г. Санкт-Петербург, Россия, 2016 г.); VII Международный симпозиум «Современные проблемы лазерной физики» (г. Новосибирск, Россия, 2016 г.); Международная научная школа-конференция «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (г. Саранск, Россия, 2017 г., 2022 г.); VI Конгресс физиков Беларуси (г. Минск, Беларусь, 2017 г.); Молодёжный научно-образовательный воркшоп «Фотоника и силовая электроника» (г. Саранск, Россия, 2018 г.); Европейская конференция «Лазерная оптика и фотоника» (г. Прага, Чехия, 2018 г.); Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», (г. Брест, Беларусь, 2019 г.); 3-я Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2021 г.); XIV Международная научно-практическая интернет-конференция «Инновационные технологии обучения физико-математическим и профессионально-техническим дисциплинам» (г. Мозырь, Беларусь, 2022 г.); Международная конференция «Передовые лазерные технологии» (г. Москва, Россия, 2022 г.).

Результаты диссертационной работы использованы при подаче заявки и получении договора на выполнение мероприятия 3.1 «Разработка технологии получения специальных радиационно-стойких стекол для волоконно-оптических световодов, в том числе световодов, сохраняющих состояние поляризации излучения» (шифр «Световод РБ» на 2023–2026 гг.) в рамках НТП Союзного государства «Компонент Ф», в учебном процессе кафедры «Химическая технология стекла и ситаллов» РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва (акт о практическом использовании представлен в ПРИЛОЖЕНИИ В к диссертации), а также получено 2 патента на изобретение в Республике Беларусь [ПРИЛОЖЕНИИ Б к диссертации, 25] и 2 патента на изобретение в Российской Федерации [ПРИЛОЖЕНИИ А к диссертации, 23].

### **Опубликованность результатов диссертации**

Список опубликованных работ по теме диссертации включает в себя 25 наименований, в том числе: 4 статьи в рецензируемых научных журналах (общим объемом 2,95 авторских листа), 12 статей в сборниках материалов конференций и 5 – в тезисах докладов конференций, а также 4 патента.

### **Структура и объём диссертации**

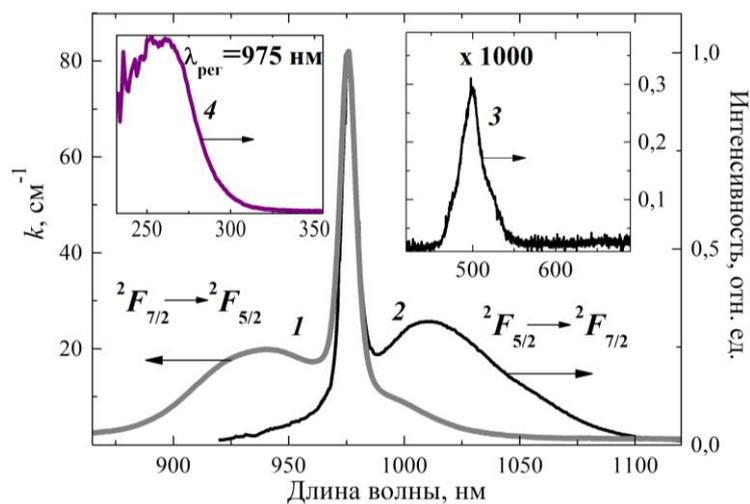
Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, литературного обзора, трёх оригинальных глав (включая методику эксперимента), заключения, списков использованных источников (135 наименований на 10 страницах) и публикаций автора (25 наименований на 4 страницах), а также приложений (3 на 3-х страницах). Работа содержит 83 страницы текста, 49 рисунков на 22 страницах, 12 таблиц на 5 страницах. Общий объём диссертации составляет 127 страниц.

## **ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ**

**В первой главе** приведен аналитический обзор литературы по теме диссертационной работы. В разделе 1.1 изложены общие сведения об ионах редкоземельных и переходных металлов. В разделе 1.2 рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства Yb-содержащих материалов и процессы переноса возбуждения в них, в частности «up»-конверсия и фотозатемнение, а также зависимость времени жизни возбужденных состояний ионов Yb<sup>3+</sup> от их концентрации. В разделе 1.3 описана штарковская структура ионов Yb<sup>3+</sup> в различных матрицах. В разделе 1.4 проанализированы результаты спектроскопических исследований некоторых лазерных кристаллов, легированных иттербием. В главе также отмечены нерешенные вопросы и определены цель и объекты исследований.

Во второй главе описана методика эксперимента, используемая при выполнении диссертационной работы [3, 8, 9, 20, 23]. В разделе 2.1 приведены методики синтеза и термообработки Yb-содержащих оксидных стекол. В разделе 2.2 изложены методы исследования спектрально-люминесцентных свойств активированных стекол и методы обработки полученных данных.

В третьей главе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств стекол систем  $(Yb_xY_{1-x})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ ,  $(Yb_xY_{1-x})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3+Cr_2O_3+M_2O$ ,  $(Yb_xY_{1-x})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3+SiO_2+Cr_2O_3+M_2O$ ,  $(Yb, Er)_2O_3-TeO_2-WO_3$  и  $Yb_2O_3-TeO_2-WO_3$  [1, 3–9, 11–25].



(2, 3):  $\lambda_{\text{возб}} = 910 \text{ нм}$ ,  $\Delta\lambda_{\text{возб}} = 2 \text{ нм}$ ,

(3):  $I_{\text{нак}} \approx 6 \cdot 10^3 \text{ Вт/см}^2$ ,

(4):  $\lambda_{\text{рег}} = 975 \text{ нм}$ ,  $\Delta\lambda_{\text{рег}} = 1 \text{ нм}$

**Рисунок 1 – Спектры поглощения (1), люминесценции (2, 3) и возбуждения люминесценции (4) стекла состава (мол. %)  $2Yb_2O_3-8Y_2O_3-30Al_2O_3-60B_2O_3$**

составляет  $\approx 33 \text{ нм}$ , наблюдается слабая полоса с максимумом при  $\lambda \approx 500 \text{ нм}$  (кривая 3 на рисунке 1), обусловленная кооперативной люминесценцией Yb–Yb-пар. Однако, интенсивность последней полосы на 2 порядка ниже, чем для кварцевого гель-стекла с идентичной концентрацией иттербия и условиями возбуждения. При повышении плотности мощности моноимпульсного возбуждения ионов  $Yb^{3+}$  вплоть до  $50 \text{ МВт/см}^2$  появление люминесценции фотовосстановленных ионов  $Yb^{2+}$  не обнаружено.

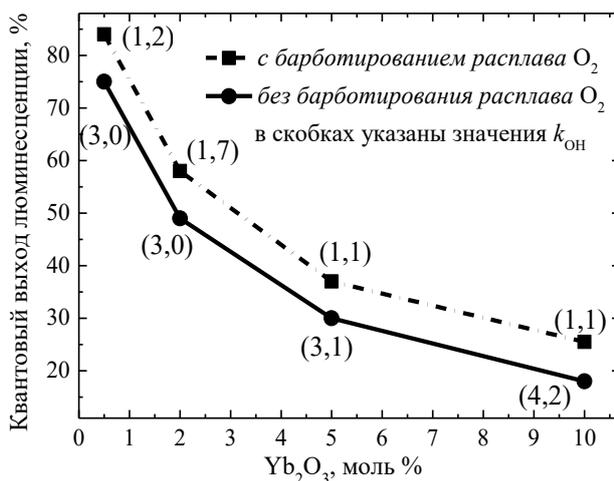
При УФ-возбуждении была зарегистрирована достаточно интенсивная люминесценция ионов  $Yb^{3+}$ , обусловленная переносом энергии из полосы переноса заряда (ПЗ)  $O^{2-} \rightarrow Yb^{3+}$ , спектр возбуждения которой приведен на рисунке 1, кривая 4. Необходимо также отметить, что в исследуемом стекле при

В разделе 3.1 приведены результаты исследования процессов преобразования электронного возбуждения в разработанных Yb-содержащих иттрий-алюмоборатных стеклах с составом вблизи стехиометрии хантита,  $CaMg_3(CO_3)_4$ , характеризующихся минимально возможным расстоянием между РЗИ  $\approx 0,67 \text{ нм}$ . Показано, что при ИК-возбуждении таких стекол в спектре люминесценции помимо интенсивной полосы перехода  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  ионов  $Yb^{3+}$ , эффективная полуширина которой

возбуждении за пределами полосы поглощения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{возб}} < 850 \text{ нм}$ ), наблюдалась относительно интенсивная люминесценция в результате безызлучательного переноса возбуждения на эти ионы от стоксовых спутников комбинационного рассеяния падающего света [12, 21].

Отмечаются относительно высокие значения теплопроводности разработанного стекла ( $0,73\text{--}0,95 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ) и порога лазерно-индуцированного разрушения поверхности –  $27\pm 3 \text{ Дж/см}^2$ .

В разделе 3.2 рассмотрено влияние примесных гидроксильных групп, являющихся одной из основных причин тушения люминесценции вводимых активаторов, на квантовый выход люминесценции ( $\eta$ )  $\text{Yb}$ -содержащих иттрий-алюмоборатных стекол. Из рисунка 2 видно, что значения  $\eta$  снижается по мере роста концентрации  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , что связано с ускорением миграции возбуждения по ионам  $\text{Yb}^{3+}$  к наиболее потушенным центрам.

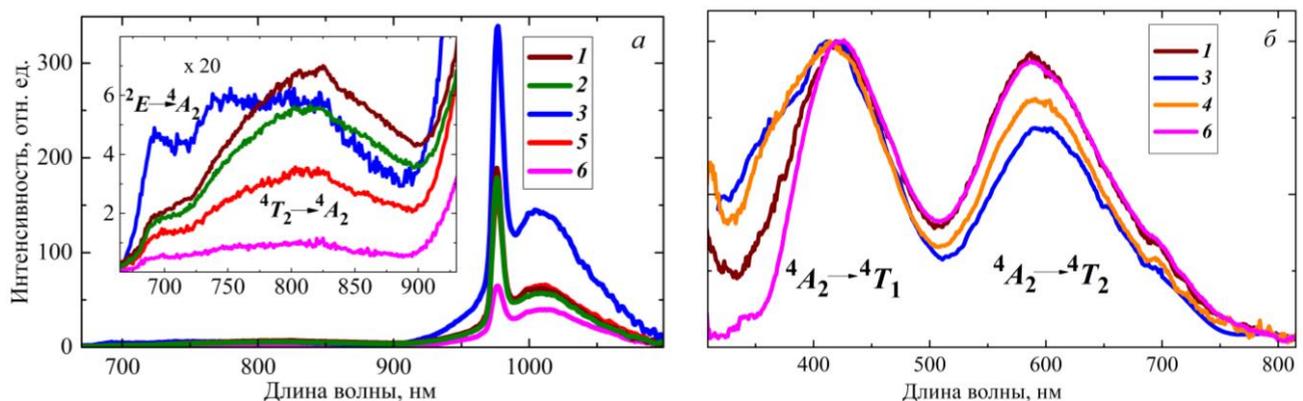


**Рисунок 2 – Зависимость квантового выхода люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  от их концентрации в стекле системы  $(\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$**

Кроме того, при неизменной концентрации активатора имеет место уменьшение  $\eta$  с увеличением пикового значения коэффициента поглощения примесных  $\text{OH}^-$ -групп ( $k_{\text{OH}}$ ), которое указано в скобках на рисунке 2. Установлено, что барботирование расплава стекла сухим кислородом в течение 1 часа позволяет снизить  $k_{\text{OH}}$  с  $3\text{--}4 \text{ см}^{-1}$  до  $\approx 0,8\text{--}1,1 \text{ см}^{-1}$ , однако дальнейшее удлинение этого процесса малоэффективно. Более глубокая дегидроксилизация реализуется при изовалентном замещении остаточных  $\text{OH}^-$  на  $\text{F}^-$ . Была также определена зависимость вероятности тушения люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  от концентрации рассматриваемой примеси и показано, что при полной дегидроксиляции стекла такая вероятность составляет  $\approx 70 \text{ с}^{-1}$ , а пиковый квантовый выход люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  достигает 94 %. Это свидетельствует о слабом влиянии на величину  $\eta$  многофононной релаксации на колебаниях химических связей структурных групп матрицы.

В разделе 3.3 представлены результаты исследований абсорбционных и спектрально-люминесцентных свойств стекол системы  $(\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{+Cr}_2\text{O}_3$ . Показано, что основной вклад в спектры поглощения в видимой области синтезированных на воздухе  $\text{Cr}$ -содержащих стекол вносят полосы  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$  ( $\lambda \approx 420 \text{ нм}$ ) и  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  ( $\lambda \approx 610 \text{ нм}$ ) ионов

$\text{Cr}^{3+}$ . В спектрах люминесценции этих стекол наблюдается слабоструктурная широкая полоса с  $\lambda_{\text{макс}} \approx 815$  нм, обусловленная суперпозицией запрещённой по спину и симметрии полосы  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  и запрещённой по симметрии, но разрешённой по спину полосы  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  октаэдрически координированных ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . При соактивации таких стекол ионами  $\text{Yb}^{3+}$  имеет место многократное ослабление этой полосы и появление интенсивной люминесцентной полосы  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$  (рисунок 3, а), свидетельствующей о достаточно эффективном переносе на них энергии электронного возбуждения от ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .



а:  $\lambda_{\text{возб}} = 605$  нм,  $\Delta\lambda_{\text{возб}} = \Delta\lambda_{\text{рег}} = 2$  нм

б:  $\lambda_{\text{рег}} = 976$  нм,  $\Delta\lambda_{\text{рег}} = 2\Delta\lambda_{\text{возб}} = 4$  нм

**Рисунок 3 – Спектры люминесценции (а) и возбуждения люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  (б) стекел состава (мол. %):**

**1 –  $0,5\text{Yb}_2\text{O}_3\text{–}9,5\text{Y}_2\text{O}_3\text{–}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{–}60\text{B}_2\text{O}_3\text{+}0,2\text{Cr}_2\text{O}_3$  (после барботирования),**

**2 –  $0,5\text{Yb}_2\text{O}_3\text{–}9,5\text{Y}_2\text{O}_3\text{–}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{–}60\text{B}_2\text{O}_3\text{+}0,2\text{Cr}_2\text{O}_3\text{+}1,0\text{Na}_2\text{O}$ ,**

**3 –  $1,0\text{Yb}_2\text{O}_3\text{–}9,0\text{Y}_2\text{O}_3\text{–}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{–}60\text{B}_2\text{O}_3\text{+}0,05\text{Cr}_2\text{O}_3\text{+}8,0\text{Na}_2\text{O}$ ,**

**4 –  $1,0\text{Yb}_2\text{O}_3\text{–}9,0\text{Y}_2\text{O}_3\text{–}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{–}60\text{B}_2\text{O}_3\text{+}0,05\text{Cr}_2\text{O}_3$  (после барботирования),**

**5 –  $1,0\text{Yb}_2\text{O}_3\text{–}9,0\text{Y}_2\text{O}_3\text{–}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{–}60\text{B}_2\text{O}_3\text{+}0,2\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,**

**6 –  $2,0\text{Yb}_2\text{O}_3\text{–}8,0\text{Y}_2\text{O}_3\text{–}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{–}60\text{B}_2\text{O}_3\text{+}0,2\text{Cr}_2\text{O}_3$**

Анализ спектров возбуждения люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  показал, что для соактивированных стекол пиковые интенсивности обеих спин-разрешенных полос ионов  $\text{Cr}^{3+}$  различаются незначительно (рисунок 3, б, кривые 1, б). При этом существенно более коротковолновое (примерно на 30 нм) положение максимума полосы  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в спектрах возбуждения люминесценции большинства стекол по сравнению с её положением в спектрах поглощения связано с экранированием абсорбционными полосами  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$  и  ${}^2A_1 \rightarrow {}^2E_1$  примесных четырехкоординированных ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{5+}$ , соответственно.

Исследование кинетики затухания люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в разработанных стеклах показало, что при комнатной температуре она является неэкспоненциальной, а её скорость значительно возрастает с увеличением  $\lambda_{\text{рег}}$  и концентраций соактиваторов. При этом средняя длительность затухания люминесценции ( $t_{\text{инт}}$ ) ионов  $\text{Yb}^{3+}$  падает с ростом концентрации хрома.

В разделе 3.4 исследовано влияние легирования стекол системы  $(\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{+Cr}_2\text{O}_3$  щелочными металлами и барботирования их расплава сухим кислородом на абсорбционные и спектрально-люминесцентные свойства. Показано, что введение щёлочи практически не оказывает влияния на положение абсорбционных полос  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ ,  ${}^4T_2$ ,  ${}^4T_1$  ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , но приводит к появлению полосы поглощения при  $\lambda \approx 360$  нм, характерной для ПЗ в оксокомплексах  $[\text{CrO}_4]^{2-}$ . Аналогичное поведение спектров поглощения имеет место при барботировании расплава кислородом. Ярко выраженное влияние щелочных металлов на люминесцентные свойства наблюдается в случае  $\text{Yb--Cr}$ -содержащих стекол при введении высокой концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  (8,0 масс. %). Такое ощелачивание сопровождается двухкратным увеличением интенсивности люминесценции (рисунок 3, а, кривая 3) и появлением явного «плеча» на коротковолновом спаде полосы возбуждения  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  (рисунок 3, б, кривая 3), которое связано с передачей энергии ионам  $\text{Yb}^{3+}$  из возбуждённого состояния ПЗ в оксокомплексах  $[\text{CrO}_4]^{2-}$ . Отмечено, что легирование разработанных стекол щелочными металлами сопровождается увеличением  $t_{\text{инт}}$  как для ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , так и для ионов  $\text{Yb}^{3+}$ .

В разделе 3.5 излагаются результаты спектрально-люминесцентного и ЭПР исследований стекол системы  $(\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{+Cr}_2\text{O}_3\text{+Na}_2\text{O}$ . Показано, что частичное замещение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\text{SiO}_2$  в бесщелочном  $\text{Cr}$ -содержащем стекле сопровождается увеличением концентраций ионов  $\text{Cr}^{5+}$  и изолированных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в сильно искажённом октаэдрическом окружении. При этом концентрация изолированных оксокомплексов  $\text{Cr(III)}$  ромбической симметрии незначительно снижается в стеклах без иттербия и возрастает при его наличии [4]. При частичном замещении  $\text{B}_2\text{O}_3$  на  $\text{SiO}_2$  такая тенденция не наблюдается.

Отмечено, что все  $\text{Cr}$ -содержащие стекла характеризуются заметным абсорбционным «крылом» в области 1000–1300 нм, которое можно связать с примесью четырехкоординированных ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{5+}$ . Дополнительное введение в стекла  $\text{Na}_2\text{O}$  сопровождается уменьшением этого поглощения. Существенно бóльшая степень снижения поглощения в ИК-области по сравнению со степенью снижения в полосе  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  ионов  $\text{Cr}^{3+}$  по мере ощелачивания стекла свидетельствует о формировании центров с ионами  $\text{Cr}^{6+}$  за счет первоочередного окисления ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{5+}$ . Установлено, что  $\text{Yb--Cr}$ -

содержащие стекла характеризуются существенно меньшим температурным тушением люминесценции, чем Cr-содержащие.

В разделе 3.6 показано, что для всех исследованных Yb–Cr-содержащих стекол подавляющий вклад в сенсбилизацию люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  вносят ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , а ионы  $\text{Cr}^{4+}$  и в меньшей степени ионы  $\text{Cr}^{5+}$  играют роль тушителя люминесценции и внутреннего фильтра. Это приводит к заметному снижению  $\eta$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$  с увеличением концентрации хрома и значительному изменению его в зависимости от длины волны возбуждения в области абсорбционных полос сенсбилизатора. Для определения указанной зависимости был предложен метод, заключающийся в вычислении произведения значения  $\eta(\text{Yb})$  в стекле на отношение интенсивностей спектров возбуждения люминесценции и поглощения, нормированных при  $\lambda = 940$  нм (данные приведены в главах 2 и 3). Используя указанный метод, был вычислен предельный  $\eta(\text{Yb})$  при возбуждении через сенсбилизатор, который составил  $\approx 39\%$  (для Cr-содержащего стекла его значение  $\approx 7\%$ ).

Установлено, что основным механизмом взаимодействия ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  для большинства стекол является диполь-дипольный, однако имеются и сложные Cr–Yb-центры с сильным взаимодействием. По результатам спектрально-люминесцентного исследования Yb–Cr-содержащих иттрий-алюмоборатных стекол предложен механизм сенсбилизации и тушения люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  разновалентными ионами хрома, схема которого приведена на рисунке 4.

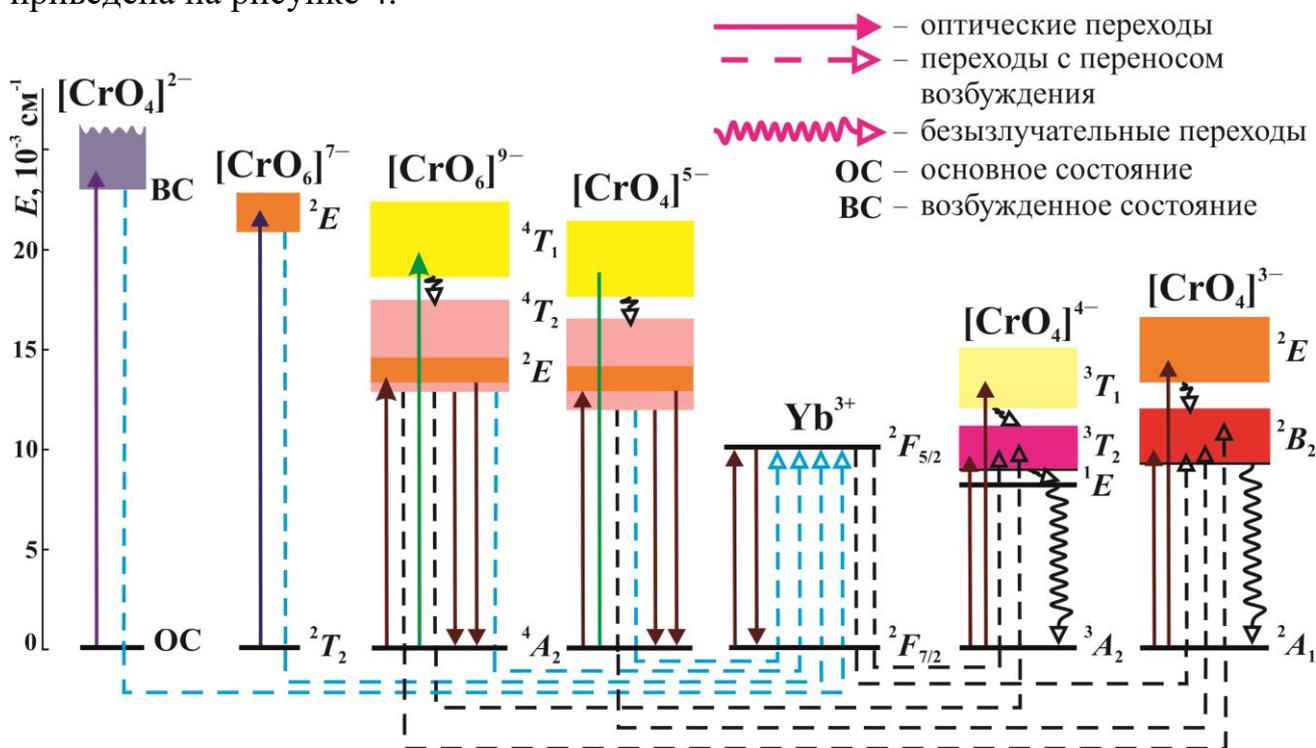


Рисунок 4 – Схема энергетических состояний ионов хрома и  $\text{Yb}^{3+}$  и основных процессов переноса возбуждений в Yb–Cr-содержащих стеклах

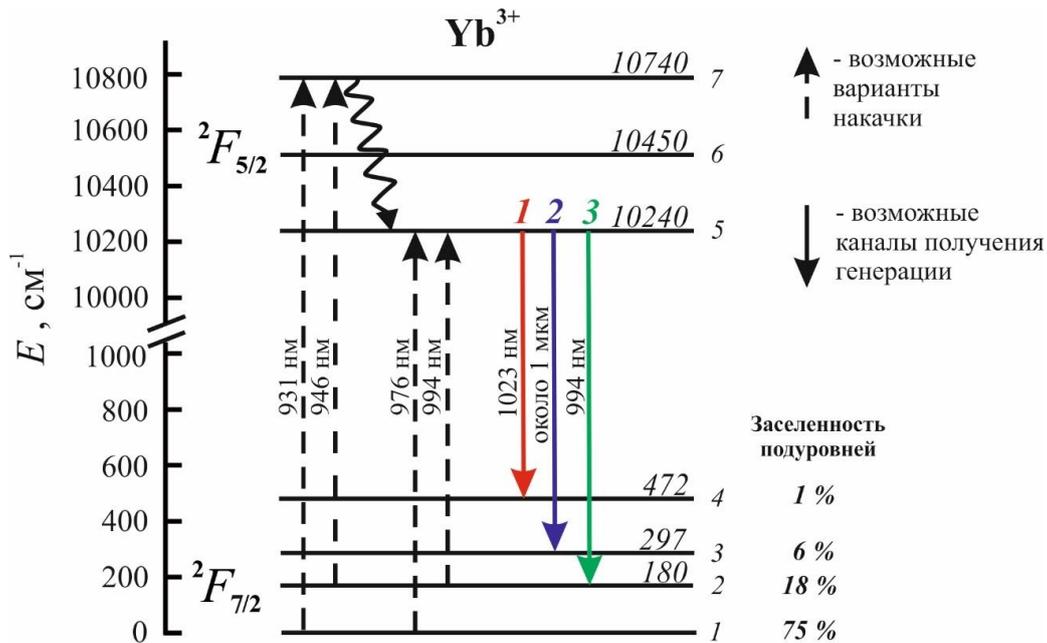
В разделе 3.7 приведены спектрально-люминесцентные свойства стекол системы  $(\text{Yb}_x\text{Er}_{1-x})_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-WO}_3$ , которые допускают введение до 18 мол. %  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  без появления признаков кристаллизации. Показано, что эти стекла при оптимальных концентрациях иттербия и эрбия и  $k_{\text{OH}}=0,5 \text{ см}^{-1}$  перспективны в качестве визуализаторов ИК-излучения, поглощённого ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , а квантовый выход «up»-конверсии в канале  ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  может достигать 15 %. Ликвация таких стекол приводит к увеличению интенсивности «up»-конверсионной люминесценции, однако, при этом из-за повышения светорассеяния, значительно ухудшается пространственное разрешение поперечной структуры возбуждающего светового пучка.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования лазерных свойств  $\text{Yb}$ -содержащих оксидных стекол [2, 3, 7, 9–11, 13].

В разделе 4.1 рассмотрены нелинейно-оптические и лазерные свойства  $\text{Yb}$ -содержащих иттрий-алюмооборатных стекол. Установлено, что для «глухого» резонатора с активным элементом из такого стекла при накачке излучением с длиной волны 975 нм генерация должна возникнуть на  $\lambda \approx 1062$  нм и характеризоваться минимальным коэффициентом инверсии ( $\beta_{\text{мин}}$ ) равным 0,019, интенсивностью насыщения излучения накачки –  $13,32 \text{ кВт/см}^2$ , минимальной интенсивностью поглощённой накачки ( $I_{\text{мин}}$ ) –  $0,25 \text{ кВт/см}^2$ . На пластинке из такого стекла толщиной 2,1 мм при продольной накачке излучением полупроводникового лазера с длиной волны 964 нм в полусферическом резонаторе получена генерация при  $\lambda \sim 1,06$  мкм в квазинепрерывном режиме (с пороговой плотностью поглощенной мощности  $6 \text{ кВт/см}^2$ ). При модуляции добротности резонатора с помощью кристалла  $\text{YAG:Cr}$  получены моноимпульсы с длительностью по полуширине  $\approx 80$  нс. С учетом приведенных в разделах 3.1 и 3.2 данных, сделан вывод, что указанные стекла являются перспективным лазерным материалом.

В разделе 4.2 по результатам исследования спектрально-люминесцентных свойств стекол системы  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-WO}_3$  сделана оценка их лазерных параметров. Отмечается, что такие стекла допускают введение ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в концентрации  $\approx 6 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$  при сохранении оптического качества. Предельный квантовый выход их люминесценции при  $k_{\text{OH}}=0,5 \text{ см}^{-1}$  и эффективная полуширина её полосы составляют соответственно  $\approx 98 \%$  и  $\approx 31$  нм. С использованием спектров поглощения и люминесценции стекол состава (мол. %)  $1\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-}80\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3$ , записанных при  $T = 77$  и  $300 \text{ К}$ , и разложения сложных спектральных полос на индивидуальные компоненты по методике, описанной в [2], установлено, что основной уровень  ${}^2\text{F}_{7/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$  расщепляется на 4 подуровня с энергиями 0, 180, 297 и  $472 \text{ см}^{-1}$ , а уровень  ${}^2\text{F}_{5/2}$  – на 3 с энергиями 10240, 10450 и  $10740 \text{ см}^{-1}$  (рисунок 5). Определение положений этих штарковских подуровней позволило предложить для

исследуемого стекла варианты накачки, при которых возможна реализация генерации со стоксовым сдвигом 12–92 нм и квантовым дефектом 1,2 % – 9,1 %. Использование накачки в нижний штарковский подуровень состояния  ${}^2F_{5/2}$  ( $10240 \text{ см}^{-1}$ ) (уровень 5 на рисунке 5) позволит снизить квантовый дефект до 4,6 %. Показано, что стёкла данной системы характеризуются более высоким сечением испускания на длине волны «лазерного» перехода по сравнению со стеклом системы  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ , однако значения  $\beta_{\text{мин}}$  и  $I_{\text{мин}}$  также выше (0,2 и 3,62 кВт/см<sup>2</sup> соответственно).



**Рисунок 5 – Схема возможных вариантов накачки и получения генерации для исследуемого Yb-содержащего теллуритно-вольфраматного стекла при комнатной температуре**

В разделе 4.3 показано, что Yb–Er-содержащие теллуритно-вольфраматные стекла характеризуются относительно широкой полосой люминесценции при  $\lambda \approx 1550 \text{ нм}$  с достаточно высокими значениями сечения усиления ( $\approx 8 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ ) и квантового выхода люминесценции ( $\approx 77 \%$ ). Однако из-за медленной релаксации в переходе  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  ( $360 \text{ с}^{-1}$ ) ионов  $\text{Er}^{3+}$  использование ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в качестве соактиватора приведёт к существенным потерям на «up»-конверсию и «пленение» возбуждения в канале сенсibilизации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. Разработано активированное ионами  $\text{Yb}^{3+}$  иттрий-алюмооборатное стекло с составом вблизи стехиометрии хантита (хантитоподобное стекло), которое характеризуется низкими значениями кооперативной люминесценции (на 2 порядка ниже по сравнению с кварцевым), практически отсутствующим фотовосстановлением ионов  $\text{Yb}^{3+}$  до  $\text{Yb}^{2+}$ , вызывающим фотозатемнение в видимой и ближней ИК областях спектра, а также относительно высокими значениями теплопроводности (0,73–0,95 Вт/м·К) и порога лазерно-индуцированного разрушения поверхности ( $27 \pm 3$  Дж/см<sup>2</sup>) [3, 7, 9, 13, 17, 22].

2. Ионы  $\text{Yb}^{3+}$  в хантитоподобном стекле возбуждаются через абсорбционную полосу  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ , полосу переноса заряда  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  и посредством безызлучательного переноса энергии от стоксовых спутников комбинационного рассеяния света [3, 12, 13, 21].

3. Дегидроксилизация  $\text{Yb}$ -содержащего хантитоподобного стекла бурлением расплава сухим кислородом в течение 1 часа позволяет снизить пиковый коэффициент поглощения в области основного колебания примесных  $\text{OH}^-$ -групп с  $3\text{--}4$  см<sup>-1</sup> до  $\approx 0,8$  см<sup>-1</sup>, однако дальнейшее удлинение этого процесса малоэффективно. Для получения более глубокой дегидроксилизации требуется изовалентное замещение остаточных  $\text{OH}^-$  на  $\text{F}^-$ . Установлено, что люминесценция ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в полностью дегидроксилированном хантитоподобном стекле характеризуется предельным квантовым выходом  $\approx 94\%$  и эффективной полушириной её полосы  $\approx 33$  нм, превосходящей такой показатель для кварцевых и фосфатных стекол, легированных иттербием [1, 3, 5, 7, 11, 19, 20, 23, 24, 25].

4. На тонкой пластинке (толщиной 2,1 мм) из хантитоподобного стекла с концентрацией  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , составляющей 2,0 мол. %, в полусферическом резонаторе при продольной накачке квазинепрерывным излучением полупроводникового лазера с длиной волны 964 нм получено лазерное излучение на длине волны 1,06 мкм с пороговой плотностью поглощенной мощности  $\approx 6$  кВт/см<sup>2</sup>. В режиме модулированной добротности с помощью кристалла  $\text{YAG}:\text{Cr}^{4+}$  получены моноимпульсы с длительностью по полуширине  $\approx 80$  нс [3, 10, 13].

5. Показано, что (1) хром входит в синтезированное на воздухе иттрий-алюмооборатное стекло преимущественно в степени окисления  $\text{Cr(III)}$  с заметной примесью  $\text{Cr(IV)}$  и  $\text{Cr(V)}$ , (2) частичное замещение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  либо  $\text{B}_2\text{O}_3$  на  $\text{SiO}_2$ , а также  $\text{Y}_2\text{O}_3$  на  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в различной степени отражается на концентрации оптических центров ионов хрома, (3) при введении щелочи либо

барботировании расплава кислородом формируются центры Cr(VI) за счет окисления ионов хрома с более низким зарядом и в первую очередь четырехкоординированных Cr<sup>4+</sup> и Cr<sup>5+</sup>, (4) основной вклад в сенсibilизацию люминесценции ионов Yb<sup>3+</sup> вносят ионы Cr<sup>3+</sup>, а ионы Cr<sup>4+</sup> и в меньшей степени ионы Cr<sup>5+</sup> играют роль тушителей люминесценции и внутренних фильтров. Кроме сенсibilизации люминесценции ионов Yb<sup>3+</sup> ионами Cr<sup>3+</sup>, имеет место сенсibilизация через полосу переноса заряда в Cr(VI). Механизм взаимодействия ионов Yb<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup> для большинства исследованных стекол является диполь-дипольным, однако имеются и сложные Yb–Cr-центры с сильным взаимодействием [4, 16].

6. Квантовый выход люминесценции ионов Yb<sup>3+</sup> в соактивированном ионами хрома стекле испытывает заметное снижение с увеличением концентрации хрома и значительно изменяется в зависимости от длины волны возбуждения в области абсорбционных полос сенсibilизатора из-за влияния внутреннего фильтра. Предельный квантовый выход сенсibilизированной люминесценции ионов Yb<sup>3+</sup> в Yb–Cr-содержащих стеклах составил  $\approx 39\%$  (квантовый выход люминесценции Cr-содержащего стекла  $\leq 7\%$ ). Температурное тушение люминесценции соактивированного стекла существенно меньше, чем Cr-содержащего [4, 14].

7. Анализ спектров поглощения и испускания, измеренных при  $T=77$  и 300 К, для стекол системы Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TeO<sub>2</sub>–WO<sub>3</sub> с концентрацией активатора до  $6,0 \times 10^{21}$  ионов/см<sup>3</sup> позволил установить положение штарковских подуровней Yb<sup>3+</sup> в данном стекле и определить сечения поглощения и испускания с учетом бoльцмановских факторов. Кроме того, для них возможно варьирование стоковского сдвига в интервале 12–92 нм и квантового дефекта – 1,2 % – 9,1 %. Использование накачки в нижний штарковский подуровень состояния <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> (10240 см<sup>-1</sup>) позволит снизить квантовый дефект до 4,6 %. Это может найти применение в тандемной схеме накачки для волоконных лазерных систем высокой мощности. Легирование таких стекол эрбием позволяет получить эффективную люминесценцию в переходе <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> ионов Er<sup>3+</sup>, однако из-за малой вероятности перехода <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> потери на «up»-конверсию и «пленение» возбуждений в канале сенсibilизации при получении генерации на  $\lambda \approx 1,55$  мкм будут существенны. В то же время, предельный квантовый выход антистоксовой люминесценции этих стекол в полосе <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> достаточно высок ( $\sim 12\% - 15\%$ ) [2, 6, 8, 15, 18].

## Рекомендации по практическому использованию результатов

Основные физико-химические и спектрально-люминесцентные параметры стекла системы  $(Yb_xY_{1-x})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$  превосходят характеристики кварцевых и фосфатных стекол и позволяют отнести его к перспективному лазерному материалу. Несмотря на относительно высокие кристаллизационные способности, такие стекла пригодны для вытяжки оптоволокна, что позволяет рассматривать их в качестве перспективного активного материала для волоконных лазеров, в том числе микрочип-лазеров.

Стекла системы  $(Yb_xY_{1-x})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3+Cr_2O_3+M_2O$  представляют интерес в качестве люминесцентных концентраторов и конверторов солнечного излучения для кремниевых солнечных элементов и лазеров с солнечной накачкой, соответственно. В частности, они могут оказаться оптимальным «downshifting»-конвертором солнечного излучения в «рабочую» полосу поглощения потенциальной лазерной стеклокерамики с ионами  $Ni^{2+}$ .

Стекла системы  $Yb_2O_3-TeO_2-WO_3$  характеризуются высоким сечением испускания на длине волны лазерного перехода, малыми значениями стокового сдвига и квантового дефекта, что делает возможным их использование в лазерных системах с минимальным тепловыделением.

Стекла системы  $(Yb, Er)_2O_3-TeO_2-WO_3$  представляют интерес в качестве визуализаторов лазерного ИК-излучения с  $\lambda \approx 920-990$  нм и, благодаря высокому пространственному разрешению, могут использоваться для экспресс-выбраковки полупроводниковых источников накачки твердотельных лазерных сред.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

### Статьи в рецензируемых научных изданиях

1. Степко А. А., Савинков В. И., Ковгар В. В., Сигаев В. Н. Фосфатное стекло, активированное ионами  $\text{Yb}^{3+}$  // Стекло и керамика. – 2016. – Т. 89, № 11. – С. 7–10 (Stepko A.A., Savinkov V.I., Kovgar V.V., Sigaev V.N.  $\text{Yb}^{3+}$ -activated phosphate glass // Glass and Ceramics. – 2017. – Vol. 73, №11–12. – P. 397–399).

2. Merzliakov M.A., Kouhar V.V., Malashkevich G.E., Pestryakov E.V. Spectroscopy of Yb-doped tungsten tellurite glass and assessment of its lasing properties // Optical Materials. – 2018. – Vol. 75. – P. 142–149.

3. Malashkevich G.E., Kouhar V.V., Pestryakov E.V., Sigaev V.N., Golubev N.V., Ziyatdinova M.Z., Sukhodola A.A. Spectral-luminescent and laser properties of the  $(\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$  glasses // Optical Materials. – 2018. – Vol. 76. – P. 253–259.

4. Малашкевич Г.Е., Ковгар В.В., Романенко А.А., Азарко И.И., Сигаев В.Н., Голубев Н.В., Зиятдинова М.З., Игнатьева Е.С., Бахрамов С.А. Спектрально-люминесцентные свойства стекол системы  $(\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{+Cr}_2\text{O}_3\text{+Na}_2\text{O}$  // Оптика и спектроскопия. – 2022. – Т. 130, № 1. – С. 199–206.

### Статьи в материалах научных конференций

5. Kouhar V., Malashkevich G., Khodasevich I., Pestryakov E. Structure and Anti-Stokes Luminescence of Yb-containing Glass Co-doped with Eu, Ho and Er // Proceedings of the 4<sup>th</sup> International conference «Nanomaterials: Applications and Properties'2014» (NAP–2014), (Lviv, Ukraine. 21–27 September, 2014). – Lviv, 2014. – Vol. 3, № 2, 02NAESF 10 (2 pp).

6. Ковгар В.В. Спектрально-люминесцентные свойства стекол системы  $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--(Er,Yb)}_2\text{O}_3$  // XV Всероссийская школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики», Москва, 16–20 ноября 2014 г. / Физ. ин-т РАН; редкол.: Г.А. Месяц [и др.]. – Москва, 2014. – С. 132–133.

7. Malashkevich G.E., Kouhar V.V., Khodasevich I.A., Sukhodola A.A., Sigaev V.N., Golubev N.V., Ziyatdinova M.Z., Pestryakov E.V. Luminescent and laser properties of Yb-containing huntite-like glasses // Proc. of the XVI Int. Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition, St. Petersburg, Russia, November 9–13, 2015 / ITMO University, A.F. Ioffe Physical Technical Institute of RAS, Kazan Federal University. – St. Petersburg, 2015. – P. 79–80.

8. Боровская В.А., Ковгар В.В. Спектрально-люминесцентные свойства теллурично-вольфраматных стекол, легированных иттербием и эрбием // XXIII Международная научно-практическая конференция аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния», 16 апреля 2015 г.: материалы конф. / Гродн. гос. унив. им. Я. Купалы; редкол.: В. Г. Барсуков (гл. ред.) [и др.]. / Гродно: ГрГУ, 2015 г. – С. 13–14.

9. Malashkevich G., Kouhar V., Ivakin E., Sigaev V., Golubev N., Ziyatdinova M., Pestryakov E. Luminescent and thermal properties of the  $(Yb_xY_{1-x})_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$  glass system // Book of abstracts 1<sup>st</sup> Int. Symposium on Advanced Photonic Materials, June 27<sup>th</sup> – July 1<sup>st</sup> 2016, S.-Petersburg, Russia. – S.-Petersburg, 2016. – P. 16–17.

10. Malashkevich G.E., Kouhar V.V., Pestryakov E.V., Merzliakov M.A., Sigaev V.N., Golubev N.V., Ziyatdinova M.Z. Lasing on huntite-like glass activated with  $Yb^{3+}$  ions // ЖПС. Специальный выпуск ICONO/LAT 2016. – 2016. – Т.83, № 6–16, Ч. III. – С. 546–547.

11. Малашкевич Г.Е., Ковгар В.В., Хотченкова Т.Г., Шимко А.Н., Сигаев В.Н., Голубев Н.В., Игнатъева Е.С., Зиятдинова М.З., Пестряков Е.В. Активированные хантитоподобные стекла: достижения и перспективы // Программа и материалы 16-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017 – С. 148–153.

12. Малашкевич Г.Е., Ковгар В.В., Суходола А.А., Воликова А.М., Сигаев В.Н., Голубев Н.В., Зиятдинова М.З. Возбуждение люминесценции редкоземельных ионов в стекле системы  $(Y_{1-x}Ln_x)_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$  стоксовыми спутниками комбинационного рассеяния света // VI Конгресс физиков Беларуси (20–23 ноября 2017): Сборник научных трудов / редкол.: С.Я. Килин (гл. ред.) [и др.]// Минск, Институт физики НАН Беларуси, 2017. – С. 172–173.

13. Малашкевич Г.Е., Ковгар В.В., Ивакин Е.В., Сигаев В.Н., Голубев Н.В., Зиятдинова М.З., Пестряков Е.В., Петров В.В. Физико-химические, спектрально-люминесцентные и лазерные свойства  $Yb$ -содержащих хантитоподобных стекол // Материалы Молодёжного научно-образовательного воркшопа «Фотоника и силовая электроника», Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2018. – С. 258–268.

14. Малашкевич Г.Е., Ковгар В.В., Хотченкова Т.Г., Голубев Н.В., Зиятдинова М.З., Сигаев В.Н. Перспективы использования активированных стекол на основе системы  $(Y_{1-x}Ln_x)_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$  в качестве люминесцентных конверторов и концентраторов солнечной энергии // Материалы международного симпозиума «Перспективные материалы и технологии», 27–31 мая 2019, Брест, Беларусь. – С.421–423.

15. Ковгар В.В., Прусова И.В., Прихач Н.К. Численный анализ эффективности «ур»-конверсии в теллуритно-вольфраматном стекле, соактивированном ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  // Материалы XIV Международной научно-практической интернет-конференции «Инновационные технологии обучения физико-математическим и профессионально-техническим дисциплинам», г. Мозырь, Беларусь, 29 марта 2022 г. – С. 236–239.

16. Голубев Н.В., Зиятдинова М.З., Игнатъева Е.С., Ковгар В.В., Малашкевич Г.Е., Першукевич П.П., Сигаев В.Н., Станишевский И.В. Спектрально-люминесцентные свойства стекол  $\text{V}_2\text{O}_5\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--}(\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_3\text{+Cr}_2\text{O}_3\text{+M}_2\text{O}$  // Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: прогр. и материалы 19-й Междунар. науч. конф.-шк., Саранск, 20–23 сент. 2022 г./ редкол.: Н.С. Аверкиев [и др.]. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2022. – 124–126.

### Тезисы докладов

17. Kouhar V., Malashkevich G., Khodasevich I., Pestryakov E., Sigaev V. Stokes and anti-Stokes luminescence of heavily-doped Yb-containing glasses // Programme and Book of Abstracts of ICfE-9, September 6-9, 2015, Oxford, England, pp. 78.

18. Merzliakov M., Kouhar V., Malashkevich G., Pestryakov E. Characterization of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ - and  $\text{Yb}^{3+}$ -doped tungsten tellurite glasses // VII Int. Symposium “Modern Problems of Laser physics”, Technical Digest MPLP–2016, August 22-28, 2016, Novosibirsk, Russia. – P. 202.

19. Malashkevich G.E., Kouhar V.V., Sukhodola A.A., Ivakin E.V., Pestryakov E.V., Petrov V.V., Sigaev V.N., Golubev N.V., Ziyatdinova M.Z. Physicochemical, spectral-luminescent and lasing properties of Yb-containing huntite-like glass // American J. Computer Sci. and Inform. Technology. – 2018. – Vol. 6. – P. 50.

20. Зиятдинова М.З., Голубев Н.В., Игнатъева Е.С., Ковгар В.В., Сигаев В.Н. Перспективы использования иттрий-алюмоборатных стекол в качестве активных оптических сред // Материалы 3-ей Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» – 2021, С. 144.

21. Malashkevich G., Kouhar V., Sukhodola A., Khottchenkova T., Golubev N., Ziyatdinova M., Sigaev V. Excitation of rare-earth ions luminescence in glasses by satellites of raman scattering // Book of abstracts of the International conference «Advanced Laser Technologies» (ALT`22), September, 11-16, 2022, Moscow, Russia. –P.50.

## Патенты

22. Люминесцирующее стекло: пат. 2548634 Росс. Федерации, Г.Е. Малашкевич, В.Н. Сигаев, Н.В. Голубев, В.В. Ковгар; опубл. 20.04.2015.

23. Люминесцирующее фосфатное стекло: пат. 2576761 Росс. Федерации, А.А. Степко, В.И. Савинков, В.Н. Сигаев, Г.Е. Малашкевич, В.В. Ковгар; опубл. 10.03.2016.

24. Люминесцирующее стекло: пат. 20761 Респ. Беларусь, Г.Е. Малашкевич, В.Н. Сигаев, Н.В. Голубев, В.В. Ковгар; опубл. 28.02.2017.

25. Люминесцирующее фосфатное стекло: пат. 22222 Респ. Беларусь, А.А. Степко, В.И. Савинков, В.Н. Сигаев, Г.Е. Малашкевич, В.В. Ковгар; опубл. 30.10.2018.

## РЭЗІЮМЭ

Коўгар Вікторыя Віктараўна

### СПЕКТРАЛЬНА-ЛЮМІНЕСЦЭНТНЫЯ І ЛАЗЕРНЫЯ ЎЛАСЦІВАСЦІ ІТЭРБ-ЗМЯШЧАЛЬНАГА ІТРЫЙ-АЛЮМАБАРАТНАГА І ТЭЛУРЫТНА-ВАЛЬФРАМАТНАГА ШКЛА

**Ключавыя словы:** растопленае ітрый-алюмабаратнае і тэлурытна-вальфраматнае шкло, іёны ітэрбія, іёны хрому, іёны эрбія, кааператыўная люмінесцэнцыя, фотазациямненне, сэнсібілізацыя люмінесцэнцыі

**Мэта даследавання:** стварэнне і даследаванне Yb-змяшчальнага аксіднага шкла з экстрэмальнымі значэннямі мінімальна магчымай адлегласці паміж іёнамі актыватара.

**Метады даследавання:** спектральна-люмінесцэнтныя даследаванні праводзіліся на стандартным абсталяванні, дадзеныя вымярэнняў апрацоўваліся з выкарыстаннем наяўных праграмных сродкаў.

**Атрыманыя вынікі:** распрацавана новае Yb-змяшчальнае ітрый-алюмабаратнае шкло са складам паблізу стэхіяметрыі хантыта з паніжанымі эфектыўнасцямі як кааператыўнай люмінесцэнцыі, так і фотозациямнення, максімальным квантавым выхадам люмінесцэнцыі  $\approx 94\%$  і эфектыўнай паўшырынёй апошняй  $\approx 33$  нм. На такім шкле атрымана генерацыя аптычнага выпрамянення ў вольным рэжыме і рэжыме мадуляцыі дыхтоўнасці. Выяўлена рознавалентнае ўваходжанне хрому ў Cr- і Yb–Cr-змяшчальнае ітрый-алюмабаратнае шкло. Для такога шкла прапанаваны арыгінальны метады вызначэння залежнасці квантавага выхаду люмінесцэнцыі ад даўжыні хвалі ўзбуджэння і інтэрпрэтаваны ўплыў на яе рознавалентнага дамешка хрому. Паказана, што ў Yb-змяшчальным тэлурытна-вальфраматным шкле стоксаў зрух можа змяняцца ў інтэрвале 12–92 нм, а квантавы дэфект знаходзіцца ў дыяпазоне 1,2% – 9,1%. Yb–Er-змяшчальнае тэлурытна-вальфраматнае шкло можа уяўляць цікавасць у якасці візуалізатараў лазернага ІЧ-выпраменьвання з  $\lambda \approx 920\text{--}990$  нм і, дзякуючы высокаму прастораваму разрозненню, выкарыстоўвацца для экспрэс-выбракоўвання паўправадніковых крыніц напампоўкі цвёрдацельных лазерных асяроддзяў.

**Рэкамендацыі па выкарыстанні і вобласць прымянення:** атрыманыя вынікі могуць знайсці прымяненне пры распрацоўцы новых актываваных матэрыялаў для інтэгральнай і валаконнай оптыкі, лазераў, антыстоксавых люмінафораў і люмінесцэнтных канцэнтратараў і канвертараў сонечнага выпрамянення для крэмянёвых сонечных элементаў.

## РЕЗЮМЕ

Ковгар Виктория Викторовна

### СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ЛАЗЕРНЫЕ СВОЙСТВА ИТТЕРБИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ИТТРИЙ-АЛЮМОБОРАТНЫХ И ТЕЛЛУРИТНО-ВОЛЬФРАМАТНЫХ СТЕКОЛ

**Ключевые слова:** плавленые иттрий-алюмоборатные и теллуритно-вольфраматные стекла, ионы иттербия, ионы хрома, ионы эрбия, кооперативная люминесценция, фотозатемнение, сенсбилизация люминесценции

**Цель работы:** создание и исследование Yb-содержащих оксидных стекол с экстремальными значениями минимально возможного расстояния между ионами активатора.

**Методы исследования:** спектрально-люминесцентные исследования проводились на стандартном оборудовании, данные измерений обрабатывались с использованием имеющихся программных средств.

**Полученные результаты:** разработаны новые Yb-содержащие иттрий-алюмоборатные стекла с составом вблизи стехиометрии хантита с пониженными эффективностями как кооперативной люминесценции, так и фотозатемнения, максимальным квантовым выходом люминесценции  $\approx 94\%$  и эффективной полушириной последней  $\approx 33$  нм. На таком стекле получена генерация оптического излучения в свободном режиме и режиме модуляции добротности. Выявлено разновалентное вхождение хрома в Cr- и Yb–Cr-содержащие иттрий-алюмоборатные стекла. Для таких стекол предложен оригинальный метод определения зависимости квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждения и интерпретировано влияние на неё разновалентной примеси хрома. Показано, что в Yb-содержащем теллуритно-вольфраматном стекле стоксов сдвиг может изменяться в интервале 12–92 нм, а квантовый дефект находится в диапазоне 1,2 % – 9,1 %. Yb–Er-содержащие теллуритно-вольфраматные стекла могут представлять интерес в качестве визуализаторов лазерного ИК-излучения с  $\lambda \approx 920$ –990 нм и, благодаря высокому пространственному разрешению, использоваться для экспресс-выбраковки полупроводниковых источников накачки твердотельных лазерных сред.

**Рекомендации по использованию и область применения:** полученные результаты могут найти применение при разработке новых активированных материалов для интегральной и волоконной оптики, лазеров, антистоксовых люминофоров и люминесцентных концентраторов солнечного излучения для кремниевых солнечных элементов.

## SUMMARY

Kouhar Viktoryia V.

### SPECTRAL-LUMINESCENT AND LASER PROPERTIES OF THE YTTERBIUM-CONTAINING YTTRIUM-ALUMINUM-BORATE AND TELLURITE-TUNGSTEN GLASSES

**Keywords:** fused yttrium-alumina-borate and tellurite-tungsten glasses, ytterbium ions, chromium ions, erbium ions, cooperative luminescence, photodarkening, sensitization of luminescence

**The purpose of research** is to create and study the Yb-containing oxide glasses with extreme values of the minimum possible distance between activator ions.

**Research methods:** spectral-luminescence researches were carried out with the standard equipment, measurement data were processed using available software tools.

**Results obtained:** new Yb-containing yttrium-aluminum-borate glasses have been developed with composition close to the huntite stoichiometry with the reduced efficiencies of both cooperative luminescence and photodarkening, the maximal luminescence quantum yield of  $\approx 94\%$  and the effective band half-width of  $\approx 33$  nm. The glasses were used to generate optical radiation in the free mode and in the Q-switched mode. Chromium has been revealed by to occur in the states of different valence in the Cr- and Yb–Cr-containing yttrium-aluminum-borate glasses. For such glasses, the original method is presented for determining the dependence of the luminescence quantum yield on the excitation wavelength and the interpretation of influence of the different-valence chromium impurity on it is given. It is shown that in Yb-containing tellurite-tungstate glass one can vary the Stokes shift in the range of 12–92 nm and the quantum defect lies in the range of 1.2 % – 9.1 %. The Yb–Er-containing tellurite-tungsten glasses can be of interest as visualizers of IR laser radiation with  $\lambda \approx 920$ –990 nm and, due to their high spatial resolution, can be used for express culling of semiconductor pump sources for solid-state laser media.

**Recommendations for use and field of application:** The results obtained can be used for development of new activated materials for integrated and fiber optics, lasers, anti-Stokes phosphors, and luminescent solar radiation concentrators and convectors for silicon solar cells.

КОВГАР Виктория Викторовна

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ЛАЗЕРНЫЕ СВОЙСТВА  
ИТТЕРБИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ИТТРИЙ-АЛЮМОБОРАТНЫХ И  
ТЕЛЛУРИТНО-ВОЛЬФРАМАТНЫХ СТЕКОЛ

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук  
по специальности 01.04.05 – оптика

Подписано в печать 21.02.2023. Формат 60x90/16.  
Тип бумаги – офисная. Гарнитура – «Times». Печать – ризография.  
Объем: 1,5 усл. печ. л.; 1,3 уч. изд. л.  
Тираж 60 экз. Заказ № 2.

---

Государственное научное учреждение  
«ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени Б.И. СТЕПАНОВА  
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»  
220072, г. Минск, пр. Независимости, 68-2.  
Отпечатано на ризографе ИНСТИТУТА ФИЗИКИ НАН Беларуси