

асимметричного хаоса через последовательность бифуркаций удвоения М-цикла.

В области управляющих параметров, где возникает детерминированный хаос, возможно сосуществование аттракторов с различной топологией – мультистабильность: в зависимости от начальных условий здесь возможен S-цикл, М- аттрактор Фейгенбаума, а также М-аттрактор, возникающий при пересечении бассейнов притяжения двух аттракторов Фейгенбаума.

При малых величинах коэффициента линейной связи был обнаружен М-цикл II рода с колебаниями интенсивности одной из волн вблизи порога генерации, что вызывало чувствительность этого режима к воздействию случайных флуктуаций. В присутствии  $\delta$ - коррелированного белого шума при увеличении отстройки вначале возникали стохастические колебания, затем режим асимметричных хаотических колебаний, за которым следовал М-цикл со сложной формой колебаний. Эволюция данных режимов генерации показана на рис. 4.

Далее вследствие бифуркации типа вилки возникал S-цикл, который терял устойчивость и сменялся симметричным хаосом типа перемежаемости, завершаясь стационарным режимом генерации двух стоячих волн.

Лазерная динамика проявила в эксперименте огромное количество математических законов, присущих нелинейным системам, благодаря чему методы качественной теории дифференциальных уравнений вошли в обиход при изучении процессов эволюции в различных областях человеческой деятельности.

Проведенное в данной работе рассмотрение свойств режимов генерации, обладающих симметрией киральных и акиральных биологических макромолекул, может послужить основой для нового подхода к проблеме киральности в биоло-

гии, в основе которого лежит теория бифуркаций в нелинейных системах с симметрией.

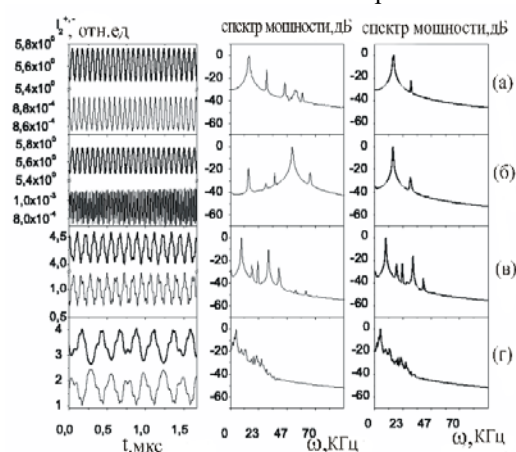


Рисунок 4 – Эволюция временных реализаций для  $I_2^\pm$  (левая колонка), спектров мощностей для интенсивностей  $I_2^-$  и  $I_2^+$  (средняя и правая колонки): асимметричный предельный цикл II рода (а), стохастические колебания (б), асимметричный хаос (в), асимметричный предельный цикл со сложной формой колебаний (г)

#### Литература

1. Svirina, L.P. Polarization symmetry breaking and restoration in vector-field lasers. / L.P. Svirina // Journal of Optics B: Quantum and Semiclassical Optics. – 2001. – Vol. 3. – P. S133–S138.
2. Аветистов В.А. Физические аспекты нарушения зеркальной симметрии биоорганического мира / В.А. Аветистов, В.И. Гольданский // УФН – 1996. – Т. 166. – С. 873–891.
3. Svirina, L.P. Chiral and achiral symmetry in dynamics of vector-field lasers / L.P. Svirina // Proceedings of SPIE – 2012. – Vol. 8337. – P. 83370H-1-83370H-6.

УДК 539.264

### СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ ОРТОНИОБАТОВ, АКТИВИРОВАННЫМИ ИОНАМИ ГОЛЬМИЯ

Вилейшикова Е.В.<sup>1</sup>, Лойко П.А.<sup>2</sup>, Дымшиц О.С.<sup>3</sup>, Маляревич А.М.<sup>1</sup>, Юмашев К.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Российская Федерация

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

Кристаллы редкоземельных ортониобатов ( $RENbO_4$ , RE= La–Lu, Y) известны их специфическим полиморфизмом. Они подвержены обратному фазовому переходу между их высокотемпературной фазой со структурой шеелита  $CaWO_4$  (тетрагональная Т-фаза, пр.гр. I41/a) и низкотемпературной фазой, изоструктурной минералу фергусониту  $(R)(Nb,Ta)O_4$  (моноклинная М-фаза, I2/a). Данный переход носит непрерывный характер и сопровождается очень

быстрой перестройкой структуры с существенной деформацией элементарной ячейки, которая наводит случайные микронапряжения в кристаллической матрице. М-фаза и Т-фаза структурно связаны между собой. Они преобразуются одна в другую в результате искажения тетраэдров  $NbO_4$  со смещением ионов  $Nb^{5+}$  вдоль кристаллографического направления  $c$  в тетрагональной структуре Т-фазы (или эквивалентной оси  $b$  в моноклинной ячейке М-фазы) [1]. Ионы

активаторы  $RE^{3+}$  координируются в окружении 8-ми тетраэдров  $[NbO_4]^{3-}$ , рис. 1. В случае Т-фазы  $RE^{3+}$  находится в позиции с точечной симметрией  $S_4$ , и в случае моноклинной фазы в позиции симметрии  $C_2$ .

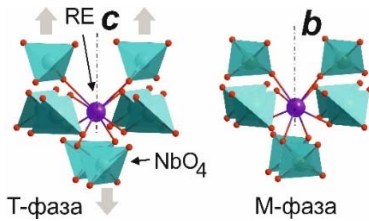


Рисунок 1 – Координация редкоземельного иона-активатора RE в Т- и М-фазе  $YNbO_4$

Ранее было показано, что наноразмерные кристаллы  $RENbO_4$  ( $RE=Y, Yb, Eu$ ) литий-алюмосиликатной стеклокерамики испытывают структурную перестройку Т-фазы в М-фазу при термообработке стекла, содержащего в объеме аморфной стекломассы тетрагональные нанокристаллы  $RENbO_4$ , при  $T=900^\circ C$ . При этом, спектроскопические характеристики ионов-активаторов стеклокерамики существенно изменяются: полосы поглощения и люминесценции структурируются, возрастают пиковые значения поперечных сечений поглощения и испускания [2]. В настоящей работе представлены результаты исследования спектроскопических характеристик ионов гольмия  $Ho^{3+}$  в наноструктурированной стеклокерамике, содержащей тетрагональную Т- и моноклинную М-фазу  $Ho^{3+}:YNbO_4$ .

Стеклокерамики были синтезированы и их структура исследована сотрудниками НИТИОМ ВНИЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова». Исходное стекло системы 18 (мол.%)  $Li_2O - 27 Al_2O_3 - 55 SiO_2$  [2], активированное редкоземельными оксидами, 2.2 мол.%  $Y_2O_3$ , 0.5 мол.%  $Ho_2O_3$  и оксидом ниобия, 3.7 мол.%  $Nb_2O_5$  в качестве катализатора кристаллизации, приготовлено в тигле из кварцевой керамики при  $T = 1580^\circ C$  в течение 4 ч. Варка стекла сопровождалась перемешиванием расплава. С целью удаления ОН-групп в процессе варки стекломасса барботировалась кислородом на протяжении 0.5 ч. После варки стекломасса была вылита на металлическую плиту и подвергнута отжигу при температуре  $T = 620^\circ C$ . Далее отожженное стекло инерционно охлаждалось до комнатной температуры.

Для запуска процесса кристаллизации стеклокерамики исходное стекло было подвержено вторичной термической обработке при температурах от  $T = 720$  до  $1000^\circ C$  в течение 6-24 ч на воздухе, с последующим инерционным остыванием до комнатной температуры. Структурный анализ стеклокерамики показал, что  $Yb_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  и  $Nb_2O_5$  играют роль нуклеаторов объемной кристаллизации основной фазы – твердых растворов со структурой  $\beta$ -кварца и  $\beta$ -

сподумена. Термообработка при температурах  $T > 750^\circ C$  приводит к объемной кристаллизации тетрагональной шеелитоподобной Т-фазы  $Ho:YNbO_4$ , а при увеличении температуры до  $900^\circ C$  в рентгенограммах наблюдаются пики, относящиеся к моноклинной М-фазе  $Ho:YNbO_4$ . Данная структурная перестройка возникает в результате релаксации микронапряжений в Т-фазе наноразмерных кристаллов  $YNbO_4$ , в которой искаженная моноклинная ячейка оказывается энергетически более выгодной.

Полученные образцы (при вторичной термообработке при  $T < 1000^\circ C$ ) были прозрачны и имели желтоватый оттенок, связанный с рассеянием света на неоднородностях, возникающих при кристаллизации основной фазы стеклокерамики, и с электронными переходами  $[NbO_4]^{3-}$ . Для спектроскопических исследований был изготовлен ряд прозрачных отполированных пластинок толщиной  $\sim 2$  мм.

На рисунках 2-4 приведены спектры оптического поглощения исходного и термообработанных образцов стеклокерамики. В области прозрачности оптической матрицы наблюдаются полосы, связанные с переходами иона  $Ho^{3+}$  из основного состояния  $^5I_8$  в более высокоэнергетические. На рисунках приведена интерпретация переходов (отмечены конечные возбужденные состояния ионов  $Ho^{3+}$ , в соответствии с [3]). При формировании М- и Т-фазы полосы существенно структурируются в результате частичного снятия неоднородного уширения при координации ионов  $Ho^{3+}$  в  $YNbO_4$ .

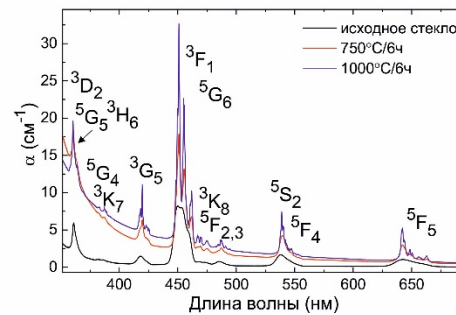


Рисунок 2 – Спектры оптического поглощения исходного стекла и стеклокерамики

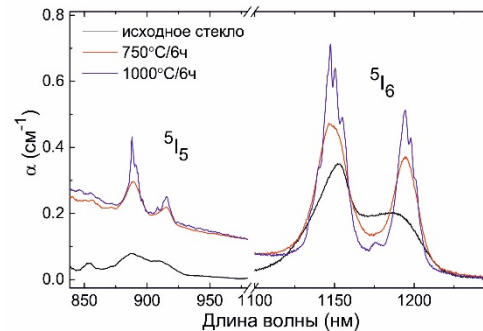


Рисунок 3 – Спектры оптического поглощения исходного и термообработанного стекла

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 стеклянных 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.

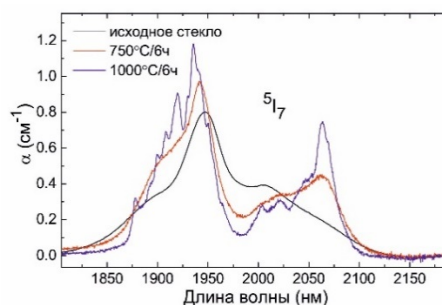


Рисунок 4 – Спектры оптического поглощения исходного и термообработанного стекла

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

- 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.
- 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.
- 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-