
 XVI МЕЖДУНАРОДНЫЙ
 ФЕОФИЛОВСКИЙ СИМПОЗИУМ

УДК 535.34, 666.24, 621.373.8

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ КОБАЛЬТ-СОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МАГНИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ С ДОБАВКОЙ ОКСИДА ГАЛЛИЯ ДЛЯ ПАССИВНЫХ ЗАТВОРОВ

© 2016 г. П. А. Лойко*, Н. А. Скопцов*, О. С. Дымшиц**, А. М. Маляревич*,
 К. В. Юмашев*, А. А. Жилин**, И. П. Алексеева**

* Центр оптических материалов и технологий, Белорусский национальный технический университет,
 220013 Минск, Беларусь

** Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения
 Всероссийского научного центра “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”,
 192171 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kinetic@tut.by, vodum1959@gmail.com

Поступила в редакцию 29.04.2016 г.

Синтезированы прозрачные стеклокристаллические материалы на основе стекол системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ с добавкой CoO и Ga_2O_3 . Вторичная термическая обработка исходных стекол при температурах $800-950^\circ\text{C}$ приводит к выделению наноразмерных (6–7 нм) кристаллов магниевоалюмогаллиевого шпинели, активированных ионами кобальта, и твердых растворов алюмотитанатов магния. Изучены спектры оптического поглощения исходного стекла и стеклокристаллических материалов. Показано, что полоса поглощения, обусловленная переходами ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ тетраэдрически координированных ионов Co^{2+} для стеклокристаллических материалов с наноразмерными кристаллами $\text{Co:Mg}(\text{Al,Ga})_2\text{O}_4$ смещена в длинноволновую область спектра вплоть до ~ 1.67 мкм по сравнению с положением этой полосы в материалах с кристаллами $\text{Co:MgAl}_2\text{O}_4$. Синтезированные стеклокристаллические материалы характеризуются относительно низкой плотностью энергии насыщения на длине волны 1.54 мкм, $F_S \sim 0.5 \pm 0.1$ Дж/см², а также высокой лучевой стойкостью к лазерным импульсам наносекундной длительности, не менее $\sim 15 \pm 2$ Дж/см². Этим обусловлена их привлекательность как материалов для пассивных затворов эрбиевых лазеров, излучающих в спектральной области 1.5–1.7 мкм.

DOI: 10.7868/S0030403416100159

ВВЕДЕНИЕ

Источники импульсного лазерного излучения для спектральной области ~ 1.5 мкм находят широкое применение в системах локации и зондирования атмосферы. Трехвалентные ионы эрбия (Er^{3+}) обеспечивают лазерную генерацию на переходе ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в этой условно безопасной для глаз области спектра [1]. Для генерации импульсного излучения наносекундной длительности в лазерный резонатор обычно помещается нелинейный элемент – пассивный затвор на основе насыщающегося поглотителя. Это позволяет создать полностью твердотельную лазерную систему. Двухвалентные ионы кобальта (Co^{2+}), расположенные в кристаллах в позициях с тетраэдрической симметрией локального окружения, характеризуются широкополосным поглощением в области длин волн 1.3–1.5 мкм [2]. Данная полоса связана с переходом ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ [3]. Тетраэдрическая

координация ионов Co^{2+} обеспечивает высокие поперечные сечения поглощения из основного состояния и, следовательно, небольшие значения плотности энергии насыщения в пределах данной полосы (около 1 Дж/см²). Это делает Co^{2+} -содержащие материалы подходящими для модуляции добротности лазеров на ионах Er^{3+} .

Наиболее распространенным материалом, который используется в качестве пассивного затвора, являются монокристаллы алюмомagneвовой шпинели с ионами Co^{2+} , $\text{Co:MgAl}_2\text{O}_4$ [4]. Затворы на основе монокристаллов $\text{Co:MgAl}_2\text{O}_4$ характеризуются малыми значениями плотности энергии насыщения, высоким контрастом просветления, хорошим оптическим качеством и лучевой стойкостью. В последнее десятилетие большое распространение получили пассивные затворы из магниевоалюмосиликатных стеклокристаллических материалов (СКМ), содержащих нанораз-

МЕТОДЫ

мерные кристаллы $\text{Co:MgAl}_2\text{O}_4$ [5]. СКМ — это, как правило, продукты вторичной термической обработки исходных стекол, полученных высоко-температурным синтезом исходных реагентов. Спектроскопические свойства СКМ определяются свойствами как наноразмерных кристаллов, так и остаточного стекла. Хорошие термомеханические свойства магневоалюмосиликатных СКМ [6] обеспечивают высокие значения их лучевой стойкости.

Помимо относительной простоты синтеза преимуществом СКМ также является возможность обеспечить спектральный сдвиг полос поглощения ионов Co^{2+} за счет изменения параметров поля лигандов ионов Co^{2+} при изменении состава нанокристаллической фазы, в которую эти ионы входят [7]. Необходимость спектрального сдвига связана с тем, что в настоящее время исследуются и находят широкое применение в лазерной технике новые кристаллические среды для ионов Er^{3+} . Эти среды обеспечивают генерацию в области длин волн 1.6–1.7 мкм, в которой использование кристаллов $\text{Co:MgAl}_2\text{O}_4$ не является эффективным. Например, кристаллы $\text{Er}^{3+}:\text{YAG}$ позволяют получать генерацию на длине волны 1617 нм (в условиях резонансной накачки) [8]. Недавно нами продемонстрирована возможность смещения в область больших длин волн полосы поглощения ионов Co^{2+} в прозрачных СКМ с нанокристаллической фазой $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [9]. Наноразмерная кристаллическая фаза $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ выделяется в этих материалах в результате процесса гомогенного зарождения, начинающегося на стадии отлива и отжига исходного стекла, причем скорость охлаждения стекломассы, зависящая от массы и формы отливки, влияет на свойства получаемого СКМ. Гетерогенное зарождение кристаллической фазы с использованием специально подобранных концентраций нуклеаторов объемной кристаллизации позволяет управлять процессами кристаллизации и обеспечивает высокую воспроизводимость свойств получаемых СКМ. Ранее нами было показано, что вторичная термообработка галлийсодержащих магневоалюмосиликатных стекол приводит к выделению наноразмерных кристаллов магневоалюмогаллиевой шпинели [10], а нелинейно-оптические свойства СКМ с нанокристаллами $\text{Mg}(\text{Al,Ga})_2\text{O}_4$ были предварительно оценены в работах [5, 11, 12]. В настоящей работе нами исследованы оптические свойства прозрачных кобальтсодержащих СКМ магневоалюмосиликатной системы с добавкой оксида галлия, нуклеированных диоксидом титана.

В настоящей работе представлены результаты исследования фазовых превращений и оптических свойств ситаллизирующегося титансодержащего магневоалюмосиликатного стекла состава (мол. %) 20MgO , $20\text{Al}_2\text{O}_3$, 60SiO_2 , 10TiO_2 с добавкой 0.1 мас. % CoO , а также 2.5 мол. % Ga_2O_3 . Диоксид титана, оксиды кобальта и галлия вводились сверх 100% основного состава.

Исходное стекло массой 400 г было синтезировано в лабораторной силитовой печи при температуре 1580°C в течение 8 ч в кварцевых тиглях с перемешиванием кварцевыми мешалками. Стекло было отлито на холодную металлическую плиту и отожжено при 660°C . Термообработка проводилась по одно- и двухстадийным режимам в интервале температур $750\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Режимы указаны в подписях к рисункам.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходного и термообработанных стекол проводился на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu, излучение $\text{Cu } K_\alpha$ с Ni фильтром в диапазоне $10^\circ\text{--}80^\circ$ (2θ). Средний размер кристаллов определялся из уширения рентгеновских линий.

Спектры поглощения исходного стекла и СКМ были измерены на спектрофотометре Cary-5000 (спектральное разрешение — 0.1 нм) в спектральном диапазоне 300–2000 нм. Образцы представляли собой плоскопараллельные полированные пластины толщиной 1 мм.

Кривые насыщения поглощения для СКМ были измерены по методу *Z-scan*. Для этого использовался лазер на основе Er, Yb :стекла с ламповой накачкой с пассивной модуляцией добротности затвором на основе монокристалла $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$. Параметры выходного излучения лазера: длина волны — 1.54 мкм, энергия импульса — 2 мДж, частота следования импульсов — 1 Гц, длительность импульса — 70 нс, TEM_{00} -мода излучения. Импульсы имели гауссов временной профиль, их длительность определена по уровню 1/2 от максимальной интенсивности. Выходное излучение лазера фокусировалось при помощи сферической линзы ($f = 35$ мм), диаметр пучка в перетяжке составлял ~ 80 мкм. Исследуемые полированные образцы СКМ толщиной 2–3 мм перемещались вдоль оси лазерного пучка, что обеспечивало изменение падающей плотности энергии лазерного излучения $F_{\text{inc}} = 2E_{\text{inc}}/(\pi w^2)$ в диапазоне 0.4–12.0 Дж/см² (здесь E_{inc} — энергия импульса, w — радиус пучка лазерного излучения, коэффициент “2” учитывает гауссов профиль пучка лазерного излучения). Энергия импульсов падающего и прошедшего через образец излучения измерялась при помощи измерителя *Ophir* PE-10C с точностью 0.1 мДж. На основе этих измерений определялись пропускание образца $T(F)$ и коэффици-

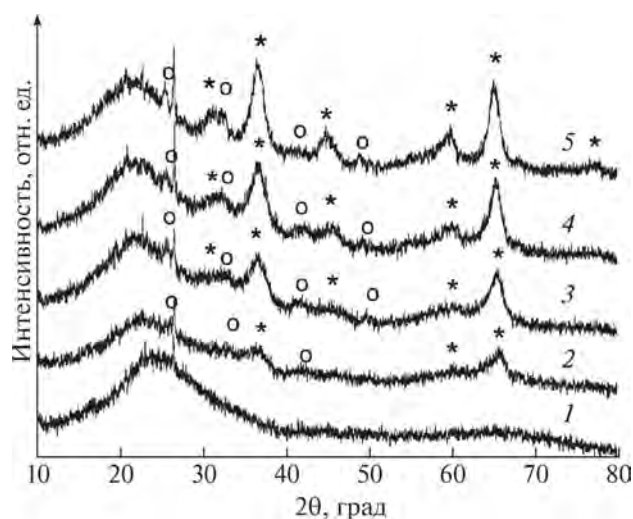


Рис. 1. Рентгенограммы исходного стекла (1) и СКМ, полученных термообработкой при температурах 800 (2); 850 (3); 900 (4); 950°C (5). Условные обозначения кристаллов: * – $\text{Mg}(\text{Al,Ga})_2\text{O}_4$, о – $x\text{MgTi}_2\text{O}_5 \cdot y\text{Al}_2\text{TiO}_5$.

ент поглощения $\alpha(F)$. В последнем случае вычитались френелевские потери на обеих поверхностях образца (показатель преломления СКМ, полученных термообработкой в интервале температур 800–950°C, $n = 1.62\text{--}1.67$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходное стекло прозрачно и окрашено в фиолетовый цвет, в результате термической обработки его окраска изменяется на синюю при сохранении прозрачности. Рентгенограммы исходного стекла и СКМ, прошедших термообработку при температурах 800–950°C, приведены на рис. 1. Исходное стекло и стекло, термообработанное при 750°C, рентгеноаморфны, в результате вторичной термообработки при температурах 800–950°C в стекле кристаллизуются твердые растворы алюмотитаната магния и магневоалюмогаллиевая шпинель [10]. Размер кристаллов растет с ростом температуры термообработки и составляет 4–8 нм для кристаллов твердых растворов алюмотитаната магния и 6–7 нм для кристаллов магневоалюмогаллиевой шпинели.

Спектры поглощения исходного стекла и СКМ, прошедших термообработку при температурах 800–950°C, показаны на рис. 2а.

Спектр поглощения стекла отражает характерные особенности поглощения ионов Co^{2+} в алюмосиликатных стеклах и подробно обсуждался ранее [13–16]. Спектр содержит две широкие полосы поглощения в области длин волн 430–710 нм ($14090\text{--}23250\text{ см}^{-1}$) и 1.1–1.8 мкм ($5500\text{--}9100\text{ см}^{-1}$). Полоса в видимой области спектра

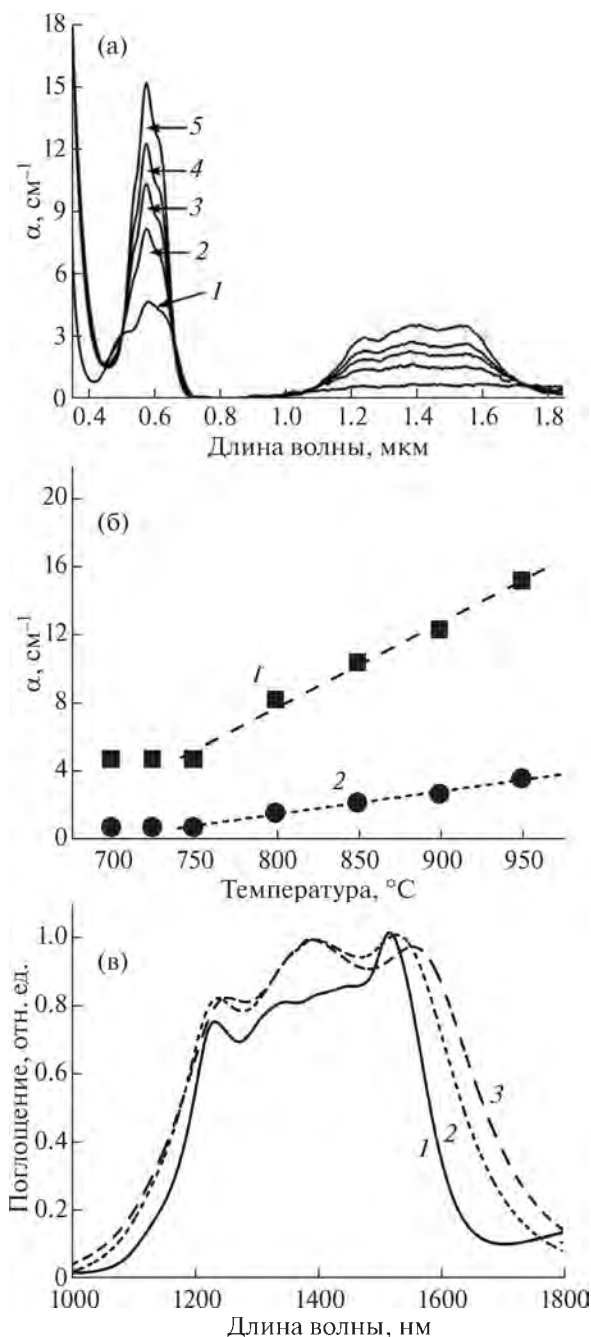


Рис. 2. (а) Спектры поглощения исходного стекла (1) и СКМ, полученных термообработкой при температурах 800 (2), 850 (3), 900 (4), 950°C (5); (б) зависимость коэффициента поглощения α СКМ на длинах волн излучения 0.58 (1) и 1.54 мкм (2) от температуры термической обработки; (в) сравнение полосы поглощения тетраординированных ионов Co^{2+} , связанной с переходами ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$, для монокристалла MgAl_2O_4 (1), СКМ с нанокристаллами MgAl_2O_4 (2) и СКМ с нанокристаллами $\text{Mg}(\text{Al,Ga})_2\text{O}_4$ (3).

имеет максимумы при 520, 590 и 645 нм. Полоса в ИК области спектра бесструктурна и характеризуется слабым поглощением. Основываясь на ре-

зультатах работы [13], спектры поглощения такого вида обычно приписывают ионам Co^{2+} в тетраэдрической координации. Однако о присутствии некоторого количества октаэдрически координированных ионов Co^{2+} говорит характеристическая полоса поглощения на длине волны 520 нм, а то, что ее интенсивность сопоставима с интенсивностями полос поглощения в области 580–640 нм, свидетельствует о преобладающем вкладе ионов ${}^{\text{VI}}\text{Co}^{2+}$ в спектр поглощения исходного стекла [16]. Согласно работе [16], полоса поглощения при 520 нм обусловлена электронным переходом ${}^4T_1 \rightarrow {}^4T_1(4P)$ октаэдрически координированных ионов Co^{2+} , полосы при 590 нм (переход ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(4P)$) и при 645 нм (переходы ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(4P)$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1, {}^2E(2G)$) обусловлены тетраэдрически координированными ионами Co^{2+} .

В ИК области спектра положение полос поглощения, обусловленных ионами кобальта в октаэдрической и тетраэдрической координациях, близки друг к другу, а их ширины велики. Таким образом, трудно определить координационное состояние ионов кобальта из положения полос поглощения в ИК области спектра. Однако можно судить о координации ионов Co^{2+} на основании интенсивностей полос поглощения, так как интенсивность полос, обусловленных тетраэдрически координированными ионами Co , в 2–3 раза больше, чем интенсивность полос, обусловленных октаэдрически координированными ионами [15]. Интенсивность полос поглощения в ИК области спектра низка, а полосы не имеют ярко выраженных максимумов. Следовательно, спектр поглощения исходного стекла формируется полосами поглощения ионов кобальта в октаэдрической и тетраэдрической координациях с преобладанием октаэдрической координации.

Вторичная термообработка при температурах 800–950°C приводит к существенным изменениям спектра поглощения. Во-первых, УФ край поглощения сдвигается от $\lambda_g = 342$ нм для исходного стекла до 352 нм для СКМ, полученного термообработкой при 950°C. Обе полосы поглощения ионов Co^{2+} и в видимой, и в ИК области спектра становятся более интенсивными, при этом изменяется также и их форма. В видимой области спектра это проявляется в последовательном уменьшении поглощения на длине волны ~520 нм, а также в смещении пиков при 590 и 645 нм в область длин волн 585 и 630 нм соответственно, т.е. в сужении полос, и в увеличении их интенсивности. В частности, для исходного стекла коэффициент поглощения на длине волны 590 нм $\alpha = 4.7 \text{ см}^{-1}$, а для СКМ, обработанного при 950°C, $\alpha = 15.3 \text{ см}^{-1}$ на 585 нм. Широкая полоса в области 1.1–1.8 мкм также сужается и приобретает структуру. В пределах данной полосы

для СКМ наблюдаются четыре пика при ~1.24, 1.33, 1.39 и 1.55 мкм. При термической обработке исходного стекла возрастает поглощение в пределах данной полосы. Так, $\alpha \approx 0.7 \text{ см}^{-1}$ для исходного стекла и $\alpha = 3.7 \text{ см}^{-1}$ на длине волны 1.39 мкм для СКМ, полученного термообработкой при 950°C. Уменьшение интенсивности, а затем и исчезновение полосы при 520 нм, обусловленной поглощением октаэдрически координированных ионов Co^{2+} , а также рост интенсивности полос поглощения тетраэдрически координированных ионов кобальта свидетельствуют о заметном, если не полном исчезновении октаэдрически координированных ионов кобальта в процессе термообработки исходного стекла. Заметим, что, учитывая низкую интенсивность полос поглощения октаэдрически координированных ионов кобальта по сравнению с тетраэдрически координированными ионами, на основании анализа только спектров поглощения трудно делать надежные выводы о полном переходе ионов кобальта в тетраэдрическую координацию.

Спектры поглощения СКМ содержат характерные полосы поглощения тетракоординированных ионов Co^{2+} . Поглощение в области длин волн 1.2–1.7 мкм связано с разрешенным по спину переходом из основного состояния ${}^4A_2(4F)$ в возбужденное состояние ${}^4T_1(4F)$. Данная полоса используется для пассивной модуляции лазеров на основе ионов Er^{3+} . Отдельные пики в пределах данной полосы связаны со спин-орбитальным расщеплением уровня 4F . Интенсивная структурированная полоса в видимой области спектра связана с разрешенными переходами ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^4T_1(4P)$, а отдельные пики связаны как со спин-орбитальным расщеплением уровня 4P , так и с накладываются на эту полосу полосами, вызванными запрещенными по спину переходами ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^2E(2G)$ и ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^2A_1(2G)$. Чисто электронный дипольный переход в нижнее возбужденное состояние ионов Co^{2+} ${}^4T_2(4F)$ запрещен для неискаженного поля лигандов симметрии T_d и, вероятно, искажение поля лигандов вокруг ионов кобальта недостаточно для снятия этого запрета, поэтому в спектрах СКМ соответствующая полоса поглощения не наблюдается. Описанные изменения в спектрах поглощения СКМ при их термической обработке связаны с вхождением ионов Co^{2+} в тетраэдрические позиции в нанокристаллах $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{O}_4$ за счет сокращения количества ионов Co^{2+} в остаточной стеклофазе.

Как показано на рис. 2б, повышение температуры термической обработки приводит к увеличению коэффициентов поглощения тетракоординированных ионов Co^{2+} , что связано с увеличением объемной доли нанокристаллической фазы

$\text{Mg}(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{O}_4$. В частности, α на длине волны ~ 0.58 мкм возрастает от 4.7 до 15.3 см^{-1} , а на длине волны ~ 1.54 мкм – от 0.7 до 3.5 см^{-1} при увеличении температуры термической обработки от 750 до 950°C .

На рис. 2в приведено сравнение спектральной формы полосы поглощения, обусловленной переходами ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ тетракоординированных ионов Co^{2+} для СКМ с нанокристаллами $\text{Co}:\text{Mg}(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{O}_4$, полученного термообработкой при 900°C , СКМ с нанокристаллами алюмомагнетитовой шпинели $\text{Co}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ и монокристалла алюмомагнетитовой шпинели $\text{Co}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (все спектры нормированы). Исходя из спектров, был определен длинноволновый край полосы поглощения λ_{th} (по уровню 1/2 от максимума интенсивности полос). Для СКМ с нанокристаллами $\text{Co}:\text{Mg}(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{O}_4$ $\lambda_{\text{th}} = 1.67$ мкм, что существенно больше, чем для СКМ с нанокристаллами алюмомагнетитовой шпинели ($\lambda_{\text{th}} = 1.63$ мкм) и монокристалла $\text{Co}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ($\lambda_{\text{th}} = 1.58$ мкм).

Таким образом, синтезированные СКМ перспективны для пассивной модуляции добротности кристаллических лазеров на ионах Er^{3+} , излучающих в спектральной области 1.6–1.7 мкм. Для подтверждения этого вывода было исследовано насыщение поглощения для образцов СКМ, прошедших термическую обработку при температурах 900 и 950°C . Выбор данных образцов связан с тем, что они характеризуются значительной долей ионов Co^{2+} , вошедших в нанокристаллическую фазу $\text{Co}:\text{Mg}(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{O}_4$, а также малыми потерями на рассеяние света (образец СКМ, обработанный при 1000°C , характеризуется существенным светорассеянием).

Следует отметить, что для исходных стекол насыщение поглощения в области длины волны ~ 1.5 мкм не наблюдается. Экспериментальные данные по зависимости коэффициента поглощения для СКМ от плотности энергии падающего лазерного излучения $\alpha(F_{\text{inc}})$ моделировались в рамках приближения “медленного” пассивного затвора. Действительно, характерное время восстановления начального поглощения для ионов Co^{2+} в нанокристаллах магнетитовоалюмогаллиево-шпинели составляет порядка сотен наносекунд, что гораздо больше длительности лазерного импульса (в наших экспериментах ~ 70 нс). Ввиду достаточной большой толщины образцов ($t = 2\text{--}3$ мм) их нельзя рассматривать в качестве тонких затворов. Поэтому для моделирования использовалась формула, учитывающая распространение излучения в затворе [17, 18]:

$$\frac{dF}{dz} = -\alpha_0 F_S \left[(1 - \gamma)(1 - e^{-F/F_S}) + \gamma \frac{F}{F_S} \right]. \quad (1)$$

Здесь z – координата в затворе в направлении распространения излучения, α_0 – начальный коэффициент поглощения (для малых F_{inc}), $F_S = h\nu/\sigma_{\text{GSA}}$ – плотность энергии насыщения затвора; γ – контраст просветления, который определяется отношением $\sigma_{\text{ESA}}/\sigma_{\text{GSA}}$; h – постоянная Планка, $\nu = c/\lambda$ – частота лазерного излучения, c – скорость света; σ_{ESA} и σ_{GSA} – поперечные сечения поглощения из возбужденного состояния (${}^4T_1({}^4F)$) и из основного состояния (${}^4A_2({}^4F)$) для тетракоординированных ионов Co^{2+} соответственно. В уравнении (1) величины F_S и γ являются варьируемыми параметрами. Для каждого значения падающей плотности энергии лазерного излучения F_{inc} уравнение (1) решалось при $z = 0 - t$, и определялось теоретическое значение плотности энергии излучения, прошедшего через образец, а на его основе – теоретический коэффициент поглощения $\alpha'(F_{\text{inc}})$. Моделирование набора экспериментальных данных $\alpha(F_{\text{inc}})$ при помощи данной расчетной кривой позволяет определить величины F_S и γ .

Измеренные кривые насыщения поглощения, а также расчетные кривые, полученные при помощи уравнения (1), приведены на рис. 3. Для образцов СКМ, полученных термообработкой при 900 и 950°C , начальный коэффициент поглощения α_0 на длине волны излучения 1.54 мкм составляет 2.6 и 3.5 см^{-1} соответственно. Для плотности мощности энергии падающего излучения $> 10 \text{ Дж/см}^2$ α уменьшается до 1.1 и 1.5 см^{-1} соответственно. Неполное просветление образцов СКМ связано как с поглощением из возбужденного состояния, так и с наличием ненасыщаемых потерь α_{NS} , связанных с поглощением ионов Co^{2+} в остаточной стеклофазе, и потерями на рассеяние света. Оценка величины α_{NS} для исследованных образцов составила $\alpha_{\text{NS}} \sim 0.7 \pm 0.2 \text{ см}^{-1}$. Для СКМ, термообработанного при 900°C , при помощи уравнения (1) определены параметры $F_S = 0.45 \pm 0.05 \text{ Дж/см}^2$ и $\gamma = 0.15 \pm 0.05$. Для СКМ, термообработанного при 950°C , эти параметры имеют следующие величины: $F_S = 0.50 \pm 0.05 \text{ Дж/см}^2$ и $\gamma = 0.23 \pm 0.05$. Данные значения близки к величинам, полученным для монокристалла $\text{Co}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ толщиной ~ 3 мм, который был исследован для сравнения: $F_S = 0.5 \pm 0.1 \text{ Дж/см}^2$ и $\gamma = 0.11 \pm 0.02$. Это позволяет оценить величину поперечного сечения поглощения из основного состояния σ_{GSA} для ионов Co^{2+} в нанокристаллах $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{O}_4$ как $\sim 2.5 \pm 0.3 \times 10^{-19} \text{ см}^2$ на длине волны излучения 1.54 мкм. Поперечное сечение поглощения из возбужденного состояния $\sigma_{\text{ESA}} \leq 0.6 \pm 0.2 \times 10^{-19} \text{ см}^2$.

Лучевая стойкость образцов СКМ к лазерным импульсам наносекундной длительности на дли-

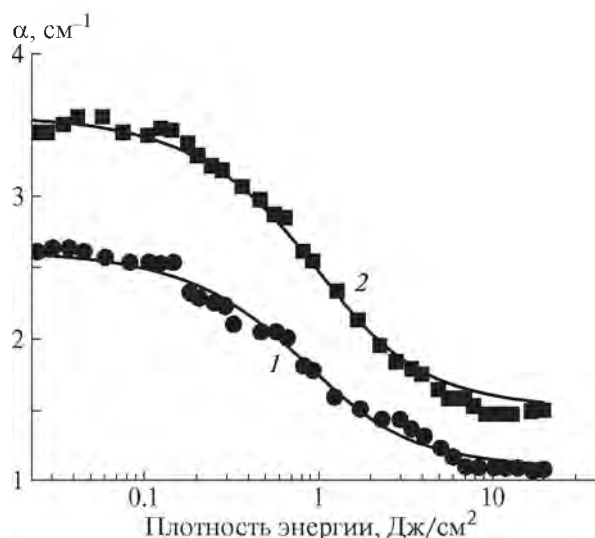


Рис. 3. Кривые насыщения поглощения для СКМ с нанокристаллами $\text{Co:Mg(Al,Ga)}_2\text{O}_4$, прошедших термическую обработку при температурах 900 (1) и 950°C (2): длина волны излучения 1.54 мкм, точки – экспериментальные данные, кривые – моделирование в рамках модели “медленного” насыщающегося поглотителя.

не волны излучения 1.54 мкм составляет не менее $\sim 15 \pm 2$ Дж/см² (для образцов, термообработанных при 900–950°C), что сопоставимо со значениями для монокристаллов $\text{Co:MgAl}_2\text{O}_4$ (10–20 Дж/см² в зависимости от качества полировки поверхности). Это указывает на перспективность полученных материалов для генерации импульсов наносекундной длительности с энергиями >1 мДж в лазерах на основе ионов Er^{3+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прозрачные стеклокристаллические материалы, содержащие нанокристаллы магниевоалюмогаллиевой шпинели $\text{Co:Mg(Al,Ga)}_2\text{O}_4$, перспективны в качестве пассивных затворов для модуляции добротности кристаллических эрбиевых лазеров, излучающих в области длин волн 1.6–1.7 мкм. Это обусловлено рядом причин, а именно: 1) смещением полосы поглощения, обусловленной переходами ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ тетракоординированных ионов Co^{2+} в длинноволновую область спектра вплоть до ~ 1.67 мкм; 2) относительно низкой плотностью энергии насыщения, $F_S \sim 0.5 \pm 0.1$ Дж/см² на длине волны 1.54 мкм; и 3) высокой лучевой стойкостью к лазерным импульсам наносекундной длительности, не менее $\sim 15 \pm 2$ Дж/см², для данных материалов. В настоящей работе СКМ были синтезированы на основе магниевоалюмосиликатных стекол системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ с добавкой 0.1 мас. % CoO , а также 2.5 мол. % Ga_2O_3 путем их вторичной тер-

мической обработки при температурах 800–950°C.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант 16-03-01130.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karlsson G., Laurell F., Tellefsen J., Denker B., Galagan B., Osiko V., Sverchkov S. // Appl. Phys. B. 2002. V. 75. P. 41.
2. Yumashev K.V., Denisov I.A., Posnov N.N., Prokoshin P.V., Mikhailov V.P. // Appl. Phys. B. 2000. V. 70. P. 179.
3. Papalardo R., Wood D.L., Linares R.C., Jr. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 2041.
4. Stulz R.D., Carmargo M.B., Birnbaum M. // Advanced Solid-State Lasers / Ed. by Chai D.H.T., Payne S.A. Washington: OSA, 1995. V. 24. P. 460.
5. Malyarevich A.M., Denisov I.A., Yumashev K.V., Dymshits O.S., Zhilin A.A. // Proc. SPIE. 2002. V. 4751. P. 326.
6. Holand W., Beall G.H. Glass Ceramic Technology, 2nd Edition. Wiley, 2012. 440 p.
7. Alekseeva I., Dymshits O., Tsenter M., Zhilin A., Golubkov V., Denisov I., Skoptsov N., Malyarevich A., Yumashev K. // J. Non-Cryst. Solids. 2010. V. 356. № 52–54. P. 3042.
8. Kim J.W., Shen D.Y., Sahu J.K., Clarkson W.A. // Opt. Express. 2008. V.16. P. 5807.
9. Loiko P.A., Dymshits O.S., Vitkin V.V., Skoptsov N.A., Kharitonov A.A., Zhilin A.A., Alekseeva I.P., Zapalova S.S., Malyarevich A.M., Glazunov I.V., Yumashev K.V. // Laser Phys. Lett. 2015. V. 12. № 3. P. 035803. doi 10.1088/1612-2011/12/3/035803
10. Голубков В.В., Дымшиц О.С., Жилин А.А., Чуваева Т.И., Шашкин А.В. // Физ. и хим. стекла. 2003 Т. 29. № 3. С. 359; Golubkov V.V., Dymshits O.S., Zhilin A.A., Chuvayeva T.I., Shashkin A.V. // Glass Phys. Chem. 2003. V. 29. № 3. P. 254.
11. Malyarevich A.M., Denisov I.A., Volk Y.V., Yumashev K.V., Dymshits O.S., Zhilin A.A. // J. Alloy Compd. 2002. V. 341. P. 247.
12. Volk Y.V., Malyarevich A.M., Yumashev K.V., Alekseeva I.P., Dymshits O.S., Shashkin A.V., Zhilin A.A. // J. Non-Cryst. Solids. 2007. V. 353. № 24–25. P. 2408.
13. Weyl W.A. Coloured Glasses. London: Dawson's of Pall Mall, 1959. 557 p.
14. Bamford C.R. // Phys. Chem. Glasses. 1962. V. 3. № 6. P. 189.
15. Богданова Г.С., Антонова С.Л., Джурицкий Б.Ф. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1969. № 5. С. 204.
16. Kang U., Dymshits O.S., Zhilin A.A., Chuvayeva T.I., Petrovsky G.T. // J. Non-Cryst. Solids. 1996. V. 204. P. 151.
17. Volk Yu.V., Denisov I.A., Malyarevich A.M., Yumashev K.V., Dymshits O.S., Shashkin A.V., Zhilin A.A., Kang U., Lee K.-H. // Appl. Opt. 2004. V. 43. P. 682.
18. Goldstein A., Loiko P., Burshtein Z., Skoptsov N., Glazunov I., Galun E., Kuleshov N., Yumashev K. // J. Amer. Ceram. Soc. 2016. doi 10.1111/jace.14102