

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



**Степко Александр Александрович**

**Алюмоборосиликофосфатные и высококремнеземистые стекла,  
активированные ионами редкоземельных элементов**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор В.Н. Сигаев

## Оглавление

|                |   |           |
|----------------|---|-----------|
|                | <b>Введение.....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>Глава 1</b> | <b>Аналитический обзор литературы.....</b>  | <b>9</b>  |
| 1.1            | Основные тенденции развития лазерного оптического материаловедения, лазерной техники и оптоэлектроники..... | 9         |
| 1.2            | О принципах усиления импульсов пико- и фемтосекундного диапазона.....                                       | 11        |
| 1.3            | Свойства фосфатных стекол, активированных ионами $Nd^{3+}$ и $Yb^{3+}$ .....                                | 13        |
| 1.4            | Лазерные и спектрально-люминесцентные свойства $Nd^{3+}$ и $Yb^{3+}$ в фосфатных стеклах.....               | 17        |
| 1.4.1          | Природа расщепления энергетических уровней $Nd^{3+}$ и $Yb^{3+}$ в аморфных матрицах.....                   | 17        |
| 1.4.2          | Методы расчета и определения лазерных параметров активированных стекол.....                                 | 21        |
| 1.4.3          | Безызлучательные потери в фосфатных стеклах.....  | 25        |
| 1.5            | Особые оптические параметры фосфатных стекол.....   | 33        |
| 1.5.1          | Нелинейный показатель преломления.....  | 33        |
| 1.5.2          | Термомеханические свойства лазерных стекол, стойкость к термоудару.....                                     | 35        |
| 1.6            | Высокремнеземистые активированные среды и их свойства.....  | 35        |
| 1.7            | Выводы из обзора литературы.....  | 41        |
| <b>Глава 2</b> | <b>Методическая часть.....</b>  | <b>43</b> |
| 2.1            | Расчет шихты и синтез стекла. Изготовление образцов фосфатных стекол с различными активаторами.....         | 43        |
| 2.2            | Контроль осушения стекломассы в период варки...   | 51        |
| 2.3            | Методика синтеза образцов высококремнеземистых стекол, активированных РЗИ.....                              | 52        |

|                |  |            |
|----------------|--|------------|
| <b>2.4</b>     | Методы исследования структуры и свойств синтезированных образцов стекол.....   | 58         |
| <b>2.4.1</b>   | Дифференциально–термический анализ (ДТА).....  | 58         |
| <b>2.4.2</b>   | Рентгенофазовый анализ (РФА).....  | 58         |
| <b>2.4.3</b>   | Определение плотности образцов стекол.....   | 59         |
| <b>2.4.4</b>   | Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР).....  | 59         |
| <b>2.4.5</b>   | Запись спектров поглощения образцов стекол.....  | 60         |
| <b>2.4.6</b>   | Измерение спектров люминесценции и возбуждения люминесценции образцов стекол.....  | 60         |
| <b>2.4.7</b>   | Методика изучения кинетики затухания люминесценции и определения квантового выхода.....  | 61         |
| <b>2.4.8</b>   | Определение коэффициента линейного термического расширения, значений $T_g$ и $T_{нд}$ .....  | 63         |
| <b>2.4.9</b>   | Тестирование нанонеоднородного строения стекла методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения.....  | 63         |
| <b>Глава 3</b> | <b>Результаты эксперимента и их обсуждение .....</b>   | <b>65</b>  |
| <b>3.1</b>     | Влияние состава активированных $Nd^{3+}$ алюмоборосиликофосфатных стекол на их спектрально-люминесцентные свойства.....                              | 65         |
| <b>3.2</b>     | Алюмоборосиликофосфатные стекла, активированные ионами $Yb^{3+}$ .....   | 94         |
| <b>3.3</b>     | Стекла, активированные парой $Nd^{3+}/Yb^{3+}$ .....   | 101        |
| <b>3.4</b>     | Высококремнеземистые стекла, активированные РЗ ионами .....  | 104        |
| <b>3.5</b>     | Сравнение спектрально-люминесцентных свойств и технологии фосфатных и высококремнеземистых стекол, активированных ионами $Yb^{3+}$ и $Nd^{3+}$ ..... | 110        |
|                | <b>Основные выводы работы.....</b>   | <b>117</b> |
|                | <b>Список литературы.....</b>  | <b>120</b> |
|                | <b>Приложения .....</b>  | <b>130</b> |

## **Введение**

### **Актуальность темы**

Лазерная техника на твердотельных активных элементах заняла обширную нишу практически во всех областях науки и техники. Дальнейший прогресс лазерной физики, нелинейной оптики и фотоники связан в первую очередь с развитием аппаратной базы и расширением номенклатуры материалов с особыми оптическими, спектрально-люминесцентными и теплофизическими свойствами.

Важным направлением оптического материаловедения в связи с этим является разработка новых активных сред на основе многокомпонентных оксидных стекол, в том числе для получения лазерных импульсов сверхкороткой длительности. Фосфатные стекла, благодаря своей технологичности и совокупности свойств, представляют интерес для создания фемтосекундных (ФС) лазеров. Однако промышленные фосфатные стекла обладают сравнительно узкой полосой люминесценции, недостаточно широкой для эффективного усиления импульсов по методу CPA (Chirped pulse amplification – усиление чирпированных импульсов), а возможности корректировки свойств активированной среды за счет изменения состава матрицы и концентрации редкоземельных активаторов ограничены. Создание стекол, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , с более широкой полосой люминесценции вблизи 1 мкм и высоким квантовым выходом люминесценции при средних концентрациях активатора способствовало бы дальнейшему развитию твердотельной лазерной техники ФС диапазона длительностей.

Важной проблемой ФС лазерной техники остается отсутствие стекол, существенно превосходящих промышленные марки лазерных стекол по термомеханическим свойствам и приближающихся к свойствам кварцевого стекла. Однако для последнего из-за явления сегрегации содержание РЗ катионов ограничено долями процента. Поэтому вызывают интерес кварцоидные нанопористые стекла, содержание РЗ катионов в которых

может быть увеличено на порядок и более, а заведомо высокая стойкость к тепловому разрушению будет способствовать созданию активных сред лазеров с повышенными значениями порога разрушения.

### **Цель работы.**

Разработка стекол на алюмоборосиликофосфатной (АБСФ) и высококремнеземистой основе с улучшенными спектрально-люминесцентными и термомеханическими свойствами для лазерной техники ФС диапазона длительностей.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **задачи:**

- 1) Разработать методику и получить в лабораторных условиях оптически однородные АБСФ стекла в зависимости от вариации компонентов матрицы, типа и содержания активатора и определить область составов, технологически приемлемых для синтеза высокооднородных стекол;
- 2) Выявить возможность смещения полосы люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  при переходе  $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$  и увеличения ее эффективной ширины за счет вариации химического состава фосфатной матрицы и, как следствие, расширения активаторного ансамбля;
- 3) Определить область концентраций активатора в АБСФ стеклах, в которой сегрегация РЗ катионов и, соответственно, концентрационное тушение люминесценции РЗ ионов незначительны. Выявить возможность разработки стекол с высокими значениями квантового выхода при содержании  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  более 1 мол. %.
- 4) Разработать методику синтеза активированных ионами РЗЭ оптически однородных высококремнеземистых стекол с эффективной люминесценцией в ближнем ИК диапазоне. Исследовать влияние функциональных добавок на их оптические свойства.

5) Изучить спектрально-люминесцентные свойства активированных высококремнеземистых стекол и сопоставить их с фосфатными лазерными стеклами для применения в технике ультракоротких импульсов.

#### **Научная новизна работы:**

1) АБСФ стекла, активированные иттербием, обнаруживают отсутствие заметных эффектов сегрегации активатора, а их квантовый выход люминесценции превышает 80% при концентрациях  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до 2 мол.%. При дальнейшем повышении содержания  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  наблюдается резкое падение квантового выхода, коррелирующее с образованием в стеклах кластеров размером порядка 1 нм, обнаруженных методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР).

2) Установлено, что получение ультраширокой полосы люминесценции, являющейся суперпозицией полос люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , в содопированных фосфатных стеклах возможно при соотношении  $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+} = 1-3$  при суммарной концентрации оксидов РЗЭ в стекле не более 5 мол. %. При более высокой концентрации активаторов, интенсивность люминесценции в стеклах резко падает.

3) Активирование высококремнеземистых стекол ионами  $\text{Nd}^{3+}$  или  $\text{Yb}^{3+}$  в присутствие ионов  $\text{Al}^{3+}$  вызывает существенное возрастание интенсивности люминесценции (в 9 и 20 раз соответственно), что вероятно связано с увеличением расстояний Ln-Ln.

#### **Практическая значимость работы:**

1) В области пиро-, мета- и ультрафосфатных составов стекол, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , эффективная полуширина полосы люминесценции ( $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ ) варьируется в пределах 21,2 – 28,7 нм с положением максимума в узком диапазоне 1051,6 – 1055,2 нм. Данный диапазон может быть расширен до 1058,2 нм легированием фосфатного стекла катионами с высокой поляризующей способностью. Достигнутый диапазон положений

максимумов полос люминесценции стекол (около 7 нм) позволяет рассчитывать на реализацию СПА-метода усиления сверхкоротких лазерных импульсов в пакетных усилителях на основе фосфатных стекол.

2) Разработаны стекла на фосфатной основе: активированные ионами  $\text{Yb}^{3+}$  с эффективной широкополосной люминесценцией (с барицентром при  $\lambda \approx 1000$  нм и малым стоксовым сдвигом  $\approx 35$  нм между барицентрами полос поглощения и люминесценции) и соактивированные ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , обладающее еще более широкой полосой люминесценции ( $\Delta\lambda_{\text{eff}} > 60$  нм), что позволяет использовать их для получения перестраиваемой генерации в широкой спектральной области.

3) Разработана методика синтеза однородных высококремнеземистых нанопористых заготовок, позволяющая получать активированные стекла, обладающие интенсивной люминесценцией вблизи 1 мкм и перспективные в качестве усилительной среды компактных микро-чиповых лазеров, работающих в ФС диапазоне длительности импульсов.

### **Апробация работы:**

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на ряде международных конференций:

XI Международный Конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2015 г.),

XII Международный Конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2016 г.),

2nd International Conference «Science of the Future» (Казань, 2016 г.),

Международная конференция «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, 2017 г.),

The 25th International Conference on Advanced Laser Technologies (Busan, Корея, 2017 г.).

По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК. Получено 3 патента РФ.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.

### **Личный вклад соискателя**

Автором самостоятельно проведены варки экспериментальных составов активированных АБСФ стекол, лично исследовано влияние состава матрицы на спектрально-люминесцентные свойства активированных стекол. Проведены все эксперименты по определению оптимальных условий варки АБСФ стекол, активированных ионами  $Yb^{3+}$ . Самостоятельно проведена оптимизация процессов, позволяющих получать качественные пористые высококремнеземистые заготовки. Получены образцы высококремнеземистых активированных стекол и подготовлены образцы для спектрально-люминесцентных исследований. Проведена интерпретация полученных результатов.

### **Объем и структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, трех глав, общих выводов и списка литературы. Общий объем диссертации - 130 страниц машинописного текста, включая 48 рисунков, 39 таблиц и библиографию, содержащую 119 наименований.

## Глава 1. Аналитический обзор литературы

### 1.1 Основные тенденции развития лазерного оптического материаловедения, лазерной техники и оптоэлектроники.

Важным направлением развития современного материаловедения является создание оптических материалов с особыми свойствами, в частности, материалов активных сред твердотельных лазеров и усилителей, способных эффективно усиливать лазерные импульсы сверхкороткого диапазона длительностей.

Результатом разработки и применения таких материалов становится создание уникальных лазерных систем с пороговыми мощностями импульса в десятки, сотни и тысячи мегаджоулей и длительностями импульсов, лежащими в диапазоне фемто- и пикосекунд [1].

Высокоэнергетические лазерные устройства играют важную роль во многих областях науки и промышленности, в том числе в процессе изучения управляемого термоядерного синтеза. На данный момент наиболее совершенные исследовательские реакторы термоядерного синтеза, такие как NIF, ТОКОМАК, ITER и др., используют высокоэнергетическое лазерное излучение для инициации термоядерной реакции в материале мишени за счет моментального разогрева сфокусированным излучением лазерных каскадов [1-3].

Одним из важнейших направлений дальнейшего развития приоритетных направлений лазерной техники и оптоэлектроники является разработка новых составов стекол, свойства которых в полной мере отвечали бы все возрастающим требованиям к материалам активных сред высокоэнергетических твердотельных лазеров ближнего ИК-диапазона.

Подобные материалы проявляют уникальные спектрально-люминесцентные и термомеханические свойства в качестве активных сред лазеров и способны многократно усиливать мощность задающего сигнала без существенного изменения его временных характеристик [4-6].

Принцип усиления сверхкоротких высокоэнергетических импульсов заключается в его растягивании по времени с уменьшением интенсивности, прохождением через активную среду усилителя и последующим временным сжатием до длительности, незначительно отличающейся от первоначального значения. При растяжении импульса по времени сильно увеличивается и его спектральная ширина. Для эффективного усиления растянутого импульса необходимо, чтобы активная среда обладала высокоэффективной широкополосной люминесценцией.

Современные материалы активных сред на основе фосфатной матрицы обладают квантовым выходом вплоть до 98-99% (при концентрации РЗ ионов до ~0,7 мол.%), высоким сечением излучения, а за счет модернизации составов, высокой термостойкостью и радиационной устойчивостью, малым изменением показателя преломления на длинах волн генерации при изменении температуры, и, как следствие, низкой склонностью к оптическому пробое при высокой выходной мощности.

Одним из важнейших параметров материалов активных сред лазерных устройств также является длительность затухания люминесценции. Для большинства стекол на фосфатной основе, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , длительность затухания люминесценции при уровне активирования 2 – 4 мол.% составляет 180-420 мкс. Такая длительность затухания люминесценции позволяет более полно накачивать активную среду и, как следствие, получать высокие выходные мощности. С учетом высокой поглощательной способности в УФ и видимом диапазонах света, накачка активных элементов, выполненных из фосфатных стекол, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , не представляет серьезных проблем.

В последнее десятилетие возрос интерес к активным средам, активированным ионами  $\text{Yb}^{3+}$ . Развитие тематики, связанной с получением люминесцирующих материалов на основе кристаллов и стекол с их активацией иттербием, стало возможным сравнительно недавно. К этому привело появление мощных полупроводниковых источников излучения с

длинной волны около 920- 980 нм, что позволило реализовать селективную накачку активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$  активных сред. Интерес к  $\text{Yb}^{3+}$  как к активатору лазерных сред связан с его специфическими свойствами. Простая двухуровневая система иттербия предполагает меньшие потери энергии накачки на паразитные процессы. К тому же активные элементы, активированные ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , за счет штарковского расщепления и неоднородного уширения в аморфных матрицах имеют весьма широкую полосу люминесценции с пиком вблизи 1030 нм и эффективной шириной 40-70 нм. Столь большая эффективная ширина полосы люминесценции позволяет получать на активированных им материалах перестраиваемую генерацию с диапазоном перестройки до 50 нм, а также позволяет использовать такие среды для высокоэффективного усиления импульсов сверхкороткого диапазона длительностей.

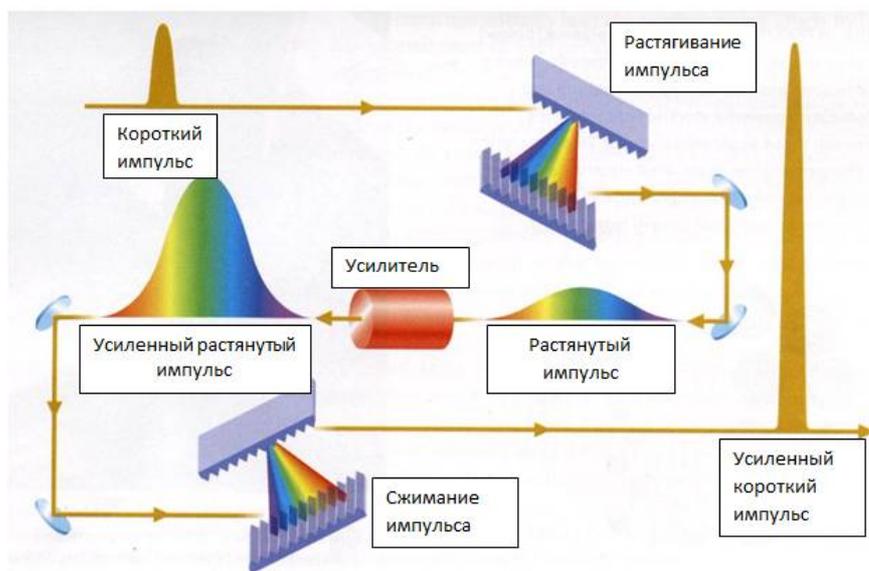
В настоящее время непрерывно идет процесс разработки матриц, активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , с увеличенным КПД. Наиболее интенсивно идут работы по поиску эффективных сенсбилизаторов и поиску матриц, которые за счет своих свойств (величины энергии фононов матрицы) способны обеспечивать не только резонансный, но и нерезонансный процесс передачи энергии в группе «активатор-сенсбилизатор».

### 1. О принципах усиления импульсов пико- и фемтосекундного диапазона.

В последнее время быстрыми шагами идет прогресс в области получения и использования лазерных импульсов сверхкороткого диапазона. Фемтосекундные лазерные системы на данный момент широко применяются в областях прецизионной обработки материалов, медицине и физике высоких энергий.

Принцип работы лазеров со сверхкороткими длительностями импульсов основан на получении сверхкоротких задающих импульсов с последующим их усилением в активной среде. Усиление фемтосекундных

(ФС) импульсов в неизменном виде практически невозможно, так как энергия даже сравнительно слабых импульсов зачастую превышает порог разрушения усиливающих сред. Ввиду этого для усиления ФС импульсов наиболее часто используют схему «stretching – amplification - compression». По данной схеме задающий импульс сперва растягивается, при этом увеличивается его длительность, уменьшается интенсивность излучения до значений, не превышающих порог разрушения активной усиливающей среды, и многократно увеличивается спектральная ширина импульса. Далее происходит усиление растянутого слабого сигнала в усилителе с получением длительного импульса с увеличенной интенсивностью. Стоит отметить, что для эффективного усиления задающего сигнала эффективная ширина полосы люминесценции активной среды усилителя должна соответствовать или превышать спектральную ширину растянутого импульса. После усиления импульс сжимается до длительности задающего сигнала, при этом интенсивность возрастает многократно [1, 4-6]. Принципиальная схема работы данного метода усиления импульсов представлена на рисунке 1.



**Рисунок 1. Принципиальная схема усиления импульсов сверхкоротких длительностей по механизму «stretching – amplification - compression»**

Сравнительно высокая эффективная ширина полосы люминесценции стеклянных активных сред явилась основной причиной широкому использованию стеклянных активных элементов в фемтосекундной технике.

В качестве усиливающей среды так же может быть использована не сплошная оптическая среда а набор стекол, активированных РЗЭ и обладающих суммарной широкой полосой люминесценции [7].

### 1.3 Свойства фосфатных стекол, активированных ионами $Nd^{3+}$ и $Yb^{3+}$

Наиболее распространенной матрицей, используемой для создания твердотельных активных элементов, на данный момент являются фосфатные стекла. Связано это с их высокой технологичностью, сравнительно низкой температурой варки, простотой осветления и гомогенизации и более высокой прозрачностью на длинах волн генерации.

В качестве активатора матрицы в большинстве случаев используются ионы неодима, за счет его высокой поглощающей способности и изученности свойств и, как следствие, возможностью обеспечить высокоэффективную накачку активных элементов без применения узкополосных источников излучения. Однако с развитием мощных полупроводниковых источников излучения (лазерных диодов) повысился интерес к лазерным стеклам, активированным ионами иттербия.

Состав и свойства фосфатных стекол, активируемых ионами  $Nd^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ , используемых в высокоэнергетических устройствах и устройствах с высокой пиковой мощностью, хорошо известны. Спектрально-люминесцентные свойства данных стекол хорошо изучены, что, в случае ионов  $Nd^{3+}$ , зачастую позволяет расчетным методом определять основные лазерные характеристики активных сред на их основе. Однако и на данный момент существует необходимость в разработке стекол, отличающихся своими спектрально-люминесцентными свойствами от промышленно-производимых стекол.

Наиболее внушительными примерами использования лазерных фосфатных стекол являются установки по изучению термоядерного синтеза. В данных установках в качестве активных элементов каскадов лазерных усилителей используются стекла активированные ионами  $\text{Nd}^{3+}$  [2,8-16]. Однако ряд исследователей полагают, что будущее высокоэнергетических установок и установок со сверхкороткой длительностью импульсов связано с использованием в качестве активатора ионов  $\text{Yb}^{3+}$  [17,18].

Большинство составов производимых на данный момент стекол лежат в системе  $\text{P}_2\text{O}_5 - (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 (\text{Yb}_2\text{O}_3)) - \text{MO}, \text{M}_2\text{O}$ . Наиболее распространенными матрицами являются метафосфатные стекла с общим составом:  $60\text{P}_2\text{O}_5 - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - 30\text{M}_2\text{O} / \text{MO}$ , где  $\text{MO}$  и  $\text{M}_2\text{O}$  являются  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ , и  $\text{K}_2\text{O}$ . При этом наиболее часто используемыми модификаторами являются оксид калия  $\text{K}_2\text{O}$  и бария  $\text{BaO}$ . Оксид неодима в промышленно-производимых стеклах наиболее часто вводится с концентрацией 0,2-0,5 мол.% - для активных элементов в форме стрержней и около 2-4 мол.% - для активных элементов в форме пластин и дисков (laser slab) [19-21].

Сравнительно недавно были опубликованы составы трех наиболее широко используемых в мире промышленных фосфатных лазерных стекол [7] в мол.% (табл.1):

**Таблица 1 Составы наиболее распространенных лазерных стекол.**

| Марка стекла | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{BaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{Nd}_2\text{O}_3$ |
|--------------|------------------------|-------------------------|----------------------|--------------|--------------|-------------------------|
| LHG-8        | 56-60                  | 8 - 12                  | 13 - 17              | 10 - 15      |              | 0 - 2                   |
| LG-750       | 55 - 60                | 8 - 12                  | 13 - 17              | 10 - 15      |              | 0 - 2                   |
| LG-770       | 58 - 62                | 6 - 10                  | 20 - 25              |              | 5 - 10       | 0 - 2                   |

Близость состава представленных стекол объясняется в первую очередь наибольшей технологичностью, вследствие высокой кристаллизационной устойчивости, и наилучшим сочетанием лазерных, теплофизических и химических свойств.

В течение многих десятилетий составы фосфатных лазерных стекол активно изучались и модифицировались. Результаты одного из наиболее значимых исследований зависимости свойств метафосфатных стекол от их состава рассмотрены в статье [22]. В работе рассмотрено влияние использования и соотношения тех или иных модификаторов алюмофосфатной матрицы, где в качестве модификаторов использовались оксиды  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{PbO}$ . Кроме того в статье изучены свойства не только метафосфатных матриц, но и поли- и ультрафосфатные области составов. Так же были изучены некоторые свойства стекол с дополнительно введенным оксидом кремния. Кроме того, в работе были изучены стекла литиево-алюмосиликофосфатной системы. По результатам исследования можно сказать, что данные стекла при сохранении сравнительно высоких спектрально-люминесцентных свойств отличаются от большинства метафосфатных стекол высокой стойкостью к тепловому удару.

Многие из исследователей лазерных активных сред связывают изменение генерационных характеристик стекол с применением различных модификаторов, обладающих различной силой поля катиона [22-29]. Так в работе [25] было комплексно рассмотрено влияние введения различных модификаторов на свойства стекол, исследователями была введена такая величина как «эффективная» сила поля, суммирующая влияние отдельных модификаторов. В данной работе подробно было объяснено влияние эффективной силы поля ряда модификаторов на лазерные, оптические и термомеханические свойства.

В качестве одно- и двух валентных модификаторов в фосфатных лазерных стеклах могут использоваться практически все оксиды щелочных и

щелочноземельных элементов, однако в качестве трехвалентного модификатора практически всегда используется оксид алюминия. Большой интерес к оксиду алюминия, как к модификатору связан с его влиянием на теплофизические и некоторые спектрально-люминесцентные свойства активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  стекол [17,23,22,30,31]. Углубленные исследования структуры алюмофосфатных стекол [32-34] связывают положительное влияние введения оксида алюминия в состав стекла на свойства стекол с образованием октаэдрически-координированных элементов  $\text{Al}(\text{OP})_6$ , скрепляющих собой метафосфатные цепочки. Благодаря такой «сшивке» связанность каркаса увеличивается. Исходя из данных работ, область существования данных структурных элементов ограничена содержанием оксида алюминия в стекле в пределах 6-12,5 мол. %.

Наиболее часто используемыми методами для исследования структуры фосфатных стекол остаются спектроскопия комбинационного рассеяния [32,35-38]. Причем ощутимая часть исследований фосфатных стекол данными методами проводилась для метафосфатных составов. В рассмотренных работах дана однозначная интерпретация множеству полос комбинационного рассеяния.

В ряде работ методами КР спектроскопии были исследованы составы лазерных промышленных стекол, активированных ионами неодима [22,39]. В данных работах были получены и интерпретированы спектры КР для широкого ряда составов  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MO}(\text{M}_2\text{O})$ . В работе [22] данные о строении лазерного стекла использовались для связи скорости многофононной релаксации с уровня  $4\text{F}_{3/2}$  с фононными модами, обладающими наибольшей энергией.

## 1.4 Лазерные и спектрально-люминесцентные свойства $\text{Nd}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}$ в фосфатных стеклах

Генерационные характеристики сред, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , хорошо определяются из спектрально-люминесцентных свойств стекол.

Электронные спектры редкоземельных ионов в различных матрицах исследуются уже более 50 лет. На тему спектроскопических исследований ионов лантаноидов в аморфных матрицах написано огромное множество работ. Одно из подробнейших описаний электронного строения ионов лантаноидов представлено в работе [40].

### 1.4.1 Природа расщепления энергетических уровней $\text{Nd}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}$ в аморфных матрицах.

При внедрении атома неодима в стеклообразную матрицу его электронная конфигурация меняется с  $4f^4 6s^2$  на  $4f^3$ . Расщепление энергетических уровней, связанное с состоянием  $4f^3$  в различных матрицах, хорошо изучено (рис.2).

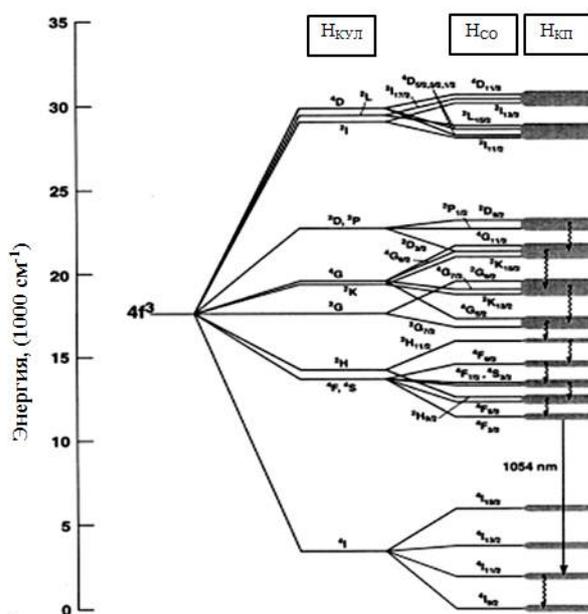


Рисунок. 2. Расщепление энергетических уровней ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , появляющиеся в результате кулоновского ( $H_{\text{кул}}$ ), спинорбитального ( $H_{\text{со}}$ ) и взаимодействия с кристаллическим полем ( $H_{\text{кр}}$ ).

Общее изменение спектров люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  в стекле можно описать по следующей формуле:

$$H = H_{\text{вод}} + H_{\text{кул}} + H_{\text{со}} + H_{\text{кп}} =$$

$$= \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - Z_{\text{эфф}} \sum_i^n \frac{e^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \lambda LS + \sum_i eV_{Ci}(r, \theta, \phi) \quad (1)$$

Слагаемые в скобках представляют собой суммы дискретных водородоподобных кинетических и потенциальных вкладов энергии, суммированных по всем  $n$  электронам заряда и массе. Электроны находятся на расстоянии  $r_i$  от экранированного ядра, имеющего эффективный заряд  $Z_{\text{эфф}}$ .

Следующий член,  $H_{\text{кул}}$ , учитывает кулоновское взаимодействие электронов. Третий член,  $H_{\text{со}}$ , описывает взаимодействия между электронами и орбитальным моментом, где  $\lambda$  – константа многоэлектронного спин-орбитального взаимодействия. Последний член,  $H_{\text{кп}}$ , описывает электронные возмущения,  $V_{Ci}$ , вызванные окружением атома неодима (влиянием кристаллического поля) и зависящие от всех пространственных координат. Стоит заметить, что для ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , находящихся в стеклообразной матрице вклады различных взаимодействий, описываемых гамильтонианами в уравнении (1) являются неравнозначными [40]. Так взаимодействие с кристаллическим полем довольно мало, так как  $4f$  – орбиталь хорошо экранирована вышележащими уровнями  $5s^2$  и  $5p^6$ , и поэтому изменения в электронном строении оболочек  $\text{Nd}^{3+}$  несильно зависят от окружения ионов [40,41]. Величина штарковского расщепления уровней ионов редкоземельных элементов в стеклах и кристаллах составляет порядка  $100 \text{ см}^{-1}$  (рис.2). Кроме того, в большинстве стекол, в том числе фосфатных, ионы  $\text{Nd}^{3+}$  находятся в узлах с низкой симметрией в силу аморфного строения, причем в большинстве узлов происходит различное взаимодействие с кристаллическим полем [40]. Поэтому штарковское расщепление, связанное с различной силой кристаллического поля в узлах аморфной матрицы

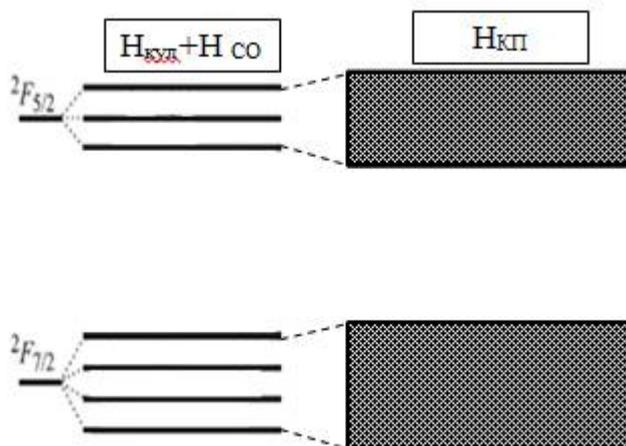
влияющей на ионы  $\text{Nd}^{3+}$ , не возможно строго определить по спектрам поглощения стекол (рис.2).

Константа спин-орбитальной связи для ионов  $\text{Nd}^{3+}$  сравнительно велика ( $884,6 \text{ см}^{-1}$ ) [42]. Именно величина данной константы определяет лазерные свойства ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , так как J-уровни, лежащие непосредственно над основным состоянием остаются практически незаселенными при комнатной температуре. Большой энергетический зазор между состоянием  $4F_{3/2}$  и конечными состояниями 4I в сочетании с «тепловой» изоляцией лазерных уровней от основного состояния (см. Рис. 2) определяет четырех-уровневые лазерные свойства стекол, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$  [43].

Энергетические состояния выше уровня  $4F_{3/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  расщепляются с образованием энергетических щелей порядка  $1000 \text{ см}^{-1}$  (рис.2). Величина данных энергий примерно совпадают с энергией фононов матрицы ( $1100\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$ ) [22,44] для кристаллических фосфатов и большинства фосфатных стекол. Именно поэтому электроны с данных уровней релаксируют на лазерный уровень преимущественно безызлучательным способом, за счет многофонных процессов. В результате, электроны, попавшие на вышележащие уровни, полностью скатываются на лазерный уровень. Энергетическая щель между  $4F_{3/2}$ - уровнем и I-уровнями (около  $5500 \text{ см}^{-1}$ ) много больше энергии фононов матрицы, поэтому релаксация с  $4F_{3/2}$ - уровня происходит преимущественно излучательным способом [44, 46-48].

Переходы на все 4I-уровни являются излучательными (радиационными), однако наибольший интерес представляет переход на  $4I_{11/2}$ -уровень, так как именно этот переход отвечает за люминесценцию близи  $1053 \text{ нм}$  в большинстве фосфатных стекол, активированных неодимом [45,20,43].

Электронные оболочки ионов иттербия имеют более простое строение, по сравнению с ионами  $\text{Nd}^{3+}$ . При внедрении ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в стеклообразную матрицу ярко проявляется неоднородное уширение, связанное, в первую очередь, с воздействием кристаллического поля (рис.3).



**Рисунок.3. Расщепление энергетических уровней ионов  $Yb^{3+}$ , появляющиеся в результате кулоновского ( $H_{Кул}$ ), спинорбитального ( $H_{Со}$ ) и взаимодействия с кристаллическим полем ( $H_{КП}$ ).**

Ионы  $Yb^{3+}$  ( $4f^{13}$ ) имеют очень простую схему энергетических уровней, состоящую только из двух совокупностей расщепленных уровней: основного состояния  $2F_{7/2}$  и возбужденного состояния  $2F_{5/2}$ . Величина энергетической щели между этими состояниями примерно равна  $10000 \text{ см}^{-1}$ . Именно поэтому многофононная релаксация в стеклах, активированных иттербием, наблюдается редко [17].

До недавнего времени для накачки активных сред, содержащих ионы  $Nd^{3+}$ , использовали импульсные ксеноновые лампы. Такая немонахроматическая система накачки так же используется для накачки каскадов из широко-апертурных усилителей излучения в некоторых экспериментальных установках по изучению управляемого термоядерного синтеза [11,49,50]. Неселективная накачка хорошо применима для получения генерации на активных элементах, активированных ионами  $Nd^{3+}$ , из-за наличия множества полос поглощения в видимом диапазоне.

В последнее десятилетие широкое распространение получили диодные источники света для накачки активных лазерных сред. Использование диодной накачки позволяет увеличить КПД лазерных систем за счет

селективного возбуждения только лазерных уровней [51,52]. Благодаря появлению диодной накачки появилась возможность получения генерации на материалах, активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , так как  $\text{Yb}^{3+}$  не имеет полос поглощения в видимой области и плохо возбуждается ксеноновыми лампами без применения сенсбилизаторов (например,  $\text{Cr}^{3+}$ ). Однако применение диодной накачки связано с некоторыми отрицательными эффектами, в частности с локальным перегревом активной среды вблизи диода, и, как следствие, возможным тепловым ударом, способным разрушить активный элемент. Использование диодов для накачки лазерных сред требует решения некоторых проблем: выравнивание светового фронта по поверхности активной среды, увеличение термостойкости активной среды, либо организация более эффективного охлаждения АЭ.

#### 1.4.2 Методы расчета и определения лазерных параметров активированных стекол.

Одним из широко-используемых методов расчета лазерных свойств фосфатных стекол является метод, основанный на работах Джадда и Оффельта [53,54].

Используя данный метод, возможно расчетным методом определить такие важные параметры как поперечное сечение излучения, радиационное время жизни люминесценции и многие другие параметры. Одной из первых работ, связанной с определением данных параметров из спектров поглощения и люминесценции является работа [55]. Методы расчета, использованные в данной работе, лежат в основе множеств более поздних работ по изучению генерационных свойств фосфатных стекол, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$  [22,25, 28,45, 50, 56--63].

При обработке спектров поглощения методами анализа согласно теории Джадда-Оффельта сила связи,  $S$ , перехода между начальным ( $J$ ) и конечным ( $J_0$ ) состояниями описывается выражением:

$$S(aJ: bJ') = \sum_{t=2;4;6} \Omega_t |\langle aJ | U^{(t)} | bJ' \rangle|^2 \quad (2)$$

Где  $a$  и  $b$  обозначают  $S$ ,  $L$  и другие квантовые числа, полностью определяющие состояние. Отдельные матричные элементы  $|\langle aJ | U^{(t)} | bJ' \rangle|^2$  между различными  $J$ -состояниями ионов  $\text{Nd}^{3+}$  с электронной конфигурацией ионов  $\text{Nd } 4f^3$  представлены в работах [40,45,55].

Коэффициенты интенсивности ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  и  $\Omega_6$ ) являются феноменологическими параметрами, определяемыми по методу наименьших квадратов из интегральных интенсивностей полос поглощения, измеренных в области 400 - 950 нм ( $25\,000 \pm 10\,500 \text{ см}^{-1}$ ) [45].

После определения параметров Джадда-Оффельта возможно рассчитать наиболее важные лазерные свойства, такие как сечение излучения на рабочей длине волны из соотношения:

$$\sigma_{\text{изл}}(\lambda_p) = \frac{8\pi^3 e^2}{27hc(2J+1)} \left( \frac{\lambda_{\text{пик}}}{\Delta\lambda_{\text{эфф}}} \right) \frac{(n^2+2)^2}{n} S(aJ: bJ') \quad (3)$$

Где  $n$  - показатель преломления при  $\lambda_{\text{пик}}$ ,  $\lambda_{\text{пик}}$  - длина волны пика люминесценции,  $\Delta\lambda_{\text{эфф}}$  - эффективная ширина пика люминесценции люминесценции. Эффективная ширина пика люминесценции определяется как отношение площади пика люминесценции к его высоте:

$$\Delta\lambda_{\text{эфф}} = \int_{\text{по полосе}} \frac{I_f(\lambda) d\lambda}{I_f(\lambda_{\text{пик}})} \quad (4)$$

Поперечное сечение излучения в фосфатных стеклах, активированных ионами РЗЭ возможно определить с помощью теории Джадда-Оффельта с точностью около 10% при условии очень точного определения концентрации ионов активатора [55].

С помощью теории Джадда-Оффельта возможно определение скорости радиационного распада люминесценции и коэффициентов ветвления. Скорость радиационного распада люминесценции представляет собой сумму отдельных радиационных скоростей затухания люминесценции из состояния  $4F_{3/2}$  в  $4I$  - состояния. Коэффициент ветвления для каждой полосы

люминесценции представляет из себя долю излучательных переходов, которые заканчиваются на конкретном состоянии.

Как было определено, коэффициенты ветвления для каждой полосы люминесценции зависят от соотношения параметров интенсивности  $\Omega_4 / \Omega_6$  [45,40,55].

В общем случае соотношение  $\Omega_4 / \Omega_6$  близко к единице для большинства широко-используемых составов фосфатных лазерных стекол [20, 23, 32] и, следовательно, коэффициенты ветвления для различных полос люминесценции приблизительно одинаковы. Более точный анализ спектрально-люминесцентных характеристик активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$  метафосфатных стекол дает следующие результаты: около 50% излучательных переходов происходит до  $4I_{11/2}$  – уровня, около 40% переходов происходит до  $4I_{9/2}$ -уровня и 10% до  $4I_{13/2}$ . Так же присутствуют переходы до  $4I_{15/2}$ , но в этом случае, коэффициент ветвления обычно ниже 0,5% [20, 23, 64].

Сечение излучения на длине волны генерации,  $\sigma_{\text{изл}}$ , связано с другими ключевыми спектроскопическими свойствами через выражение:

$$\sigma_{\text{изл}} = \frac{\beta k_{\text{рад}} \lambda_{\text{шка}}^4}{(8\pi c n^2 \Delta\lambda_{\text{эфф}})} \quad (5)$$

Где  $\beta$  - коэффициент ветвления,  $k_{\text{рад}}$  - скорость радиационного распада.

На данный момент накоплен огромный массив данных, относящихся к лазерным параметрам стекол, причем не только фосфатных [45].

Кроме расчетных методов определения лазерных свойств активированных стекол, имеют место и прямые способы определения. Так в работе [65] радиационное время жизни и поперечное сечение излучения были определены путем прямого измерения.

Квантовый выход люминесценции ( $\varepsilon$ ) представляет из себя отношение измеренного времени затухания люминесценции ( $\tau_{\text{люм}}$ ) к радиационному времени жизни ( $\tau_{\text{рад}}$ ).

$$\varepsilon = \frac{\tau_{\text{люм}}}{\tau_{\text{рад}}} \quad (6)$$

Квантовый выход люминесценции принято интерпретировать как долю ионов, находящихся в метастабильном состоянии, способных к испусканию фотонов.

Так же прямой метод определения квантового выхода люминесценции РЗИ в фосфатных лазерных стеклах использовался в работах [30,66].

Делая вывод по результатам исследований генерационных свойств сред на основе фосфатных стекол, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , сопряженных с описанием их составов и структуры, можно сделать выводы о наиболее удачных, с точки зрения механических, теплофизических и оптических свойств диапазонах составов стекол метафосфатного диапазона на основе системы  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MO(M}_2\text{O)}$  [18,22,31,66].

Исходя из основных требований к активным средам лазеров и лазерных усилителей, используемых в высокоэнергетических установках с прямым усилением с пико-секундным диапазоном длительности импульсов, в частности: большое сечение излучения на длине волны генерации, большая длительность затухания люминесценции и узкая полоса люминесценции, в ряде работ [19,20,23,43,67] были сделаны выводы о применимости тех или иных модификаторов при получении высокоэффективных лазерных сред.

Результаты работ однозначно дают понять, что в качестве одновалентного модификатора наилучшим образом подходит оксид калия  $\text{K}_2\text{O}$ . Однако использование в составе стекла только одного оксида калия нецелесообразно ввиду низкой химической стойкости получаемых стекол и высокой склонности к кристаллизации. В качестве двухвалентных модификаторов наилучшим образом подходят оксиды бария и магния ( $\text{BaO}$  и  $\text{MgO}$ ). Введение в состав оксида бария не существенно ухудшает

генерационные свойства калий-фосфатных стекол, при этом существенно увеличивает термостойкость и химическую стойкость стекол [22,25]. В свою очередь введение оксида магния способствует уменьшению нелинейного показателя преломления [25]. Особое внимание заслуживает содержание оксида алюминия в стекле. Уменьшение содержания  $Al_2O_3$  приводит к улучшению генерационных характеристик стекла в силу, его неблагоприятного воздействия на поперечное сечение излучения. Однако снижение содержания оксида алюминия приводит к ухудшению теплофизических и механических свойств стекол.

#### 1.4.3 Безызлучательные потери в фосфатных стеклах

Одной из главных проблем в технологии получения лазерных фосфатных стекол, активированных ионами  $Nd^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ , является наличие безызлучательных потерь энергии в активной среде.

Безызлучательные потери энергии из возбужденного состояния приводят к уменьшению накопленной в активной среде энергии, ослаблению коэффициента усиления и, как следствие, уменьшению производительности всей лазерной системы [22,31,40,43,66].

Процессы, приводящие к безызлучательным потерям, достаточно хорошо изучены. Скорость передачи энергии с лазерного уровня ( $k_{общ}$ ) можно представить выражением:

$$k_{общ} = k_{рад} + k_{БИ} \quad (7)$$

Где  $k_{рад}$  и  $k_{БИ}$  - скорости излучательной и безызлучательной релаксации, соответственно. Экспериментально общая скорость передачи энергии определяется через время затухания люминесценции при возбуждении образца коротким световым импульсом [45,30, 66]. Скорость затухания люминесценции легко определяется через длительность затухания люминесценции ( $\tau_{люм}$ ), которая в свою очередь определяется по экспоненциальной кривой затухания люминесценции:

$$k_{\text{общ}} = \frac{1}{\tau_{\text{лим}}} \quad (8)$$

Из чего следует, что скорость безызлучательной релаксации определяется по формуле:

$$k_{\text{би}} = \left( \frac{1}{\tau_{\text{лим}}} - \frac{1}{\tau_{\text{рад}}} \right) \quad (9)$$

Где скорость радиационного распада  $k_{\text{рад}}$  - определяется радиационным временем жизни метастабильного состояния РЗИ  $\tau_{\text{рад}}$ , выводимым из параметров Джадда – Оффельта или приблизительно определяемым при минимальной концентрации активатора. Однако, скорость безызлучательного распада представляет собой сумму скоростей тушения из-за всех нерадиационных процессов [40].

$$k_{\text{би}} = k_{\text{мф}} + k_{\text{апк}} + k_{\text{СТ}} + k_{\text{ОН}} + \sum_{i=1}^n k_{\text{ПМ}i} + \sum_{j=1}^m k_{\text{РЗ}j} \quad (10)$$

Где  $k_{\text{мф}}$  – скорость релаксации за счет многофононных процессов,  $k_{\text{апк}}$  – скорость релаксации за счет процессов апконверсии,  $k_{\text{СТ}}$  – скорость самотушения ионов РЗЭ,  $k_{\text{ОН}}$  – скорость тушения на примесных гидроксильных группах,  $\sum_{i=1}^n k_{\text{ПМ}i}$  – скорость тушения на примесных ионах переходных металлов,  $\sum_{j=1}^m k_{\text{РЗ}j}$  – скорость тушения за счет взаимодействия с другими редкоземельными ионами. Первые 3 члена выражения являются внутренними потерями и связаны в первую очередь с концентрацией активатора, структурой и составом матрицы. Крайние 3 члена связаны с примесями в стекле [23,28,30,68,69].

Потери за счет самотушения, ОН - групп и примесных ионов легко определяются экспериментально, путем намеренного внесения примесей либо изменением концентрации ионов РЗЭ [18,31,68-70]. При этом повышенная скорость затухания вследствие внесения тушащих примесей является аддитивной величиной.

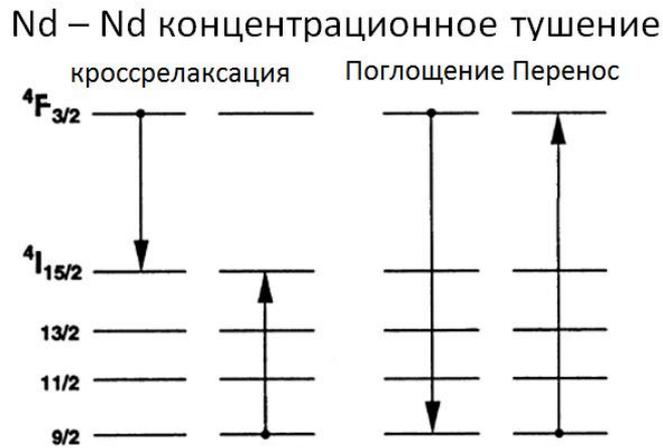
Скорость тушения люминесценции за счет многофононных процессов описывается с использованием закона энергетической щели [23,44,46,71,72] по формуле:

$$k_{\text{мф}} = A \exp(-\alpha \Delta E) \quad (11)$$

Где  $\Delta E$  - разность энергий между двумя состояниями ( $\text{см}^{-1}$ ), а  $A$  и  $\alpha$  являются экспериментально-выводимыми константами. В одной из работ ученым удалось рассчитать данные константы для матрицы состава  $67\text{P}_2\text{O}_5 - 15\text{Na}_2\text{O} - 18\text{BaO}$  ( $A = 4 \cdot 10^{12}$  Гц,  $\alpha = 4,61 \cdot 10^{-3}$  см) [44]. Измерения для определения констант проводились для возбужденных состояний, разнесенных примерно на  $2500-3900 \text{ см}^{-1}$ . В работе [71] были измерены скорости многофононной релаксации из состояний  $4\text{G}_{7/2}$  и  $4\text{I}_{11/2}$ . В данной работе была подтверждена применимость закона энергетической щели для определения скорости многофононной релаксации. Из ряда работ следует, что частота процесса многофононной релаксации для некоторых фосфатных стекол (LG-750, LG-760) при ширине энергетической щели около  $5500 \text{ см}^{-1}$  (переход  $4\text{F}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ ) составляет примерно  $120-220$  Гц [44, 71, 65]. При этом эмпирические коэффициенты  $A$  и  $\alpha$  равны соответственно  $2-4 \cdot 10^{12}$  Гц и  $4,35 \cdot 10^{-3}$  см. В свою очередь, ионы  $\text{Yb}^{3+}$ , благодаря большому энергетическому зазору между основным и возбужденным состояниями ( $10000-11000 \text{ см}^{-1}$ ) практически не подвержены тушению за счет многофононного распада.

При высоких уровнях активирования неизбежно проявляется процесс самотушения люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , что делает нецелесообразным изготовление активных сред с высокими уровнями активирования. Напротив, для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  концентрационное тушение менее выражено, но из-за наличия резонансной полосы присутствует эффект перепоглощения, который зачастую усложняет определение истинной длительности затухания люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в монолитных образцах с высоким уровнем активирования.

Как известно, концентрационное тушение люминесценции является следствием обменных процессов между парой ионов РЗЭ и релаксационных процессов, связанных с обменом [40]. Для пары ионов  $\text{Nd}^{3+}$  схема представлена на рисунке 4.



**Рисунок.4. Схема концентрационного тушения ионов  $\text{Nd}^{3+}$**

Вероятность кроссрелаксационного взаимодействия пропорциональна величине  $r^{-6}$ , где  $r$  – среднее расстояние между ионами РЗЭ в стекле. На практике же влияние концентрации ионов активатора на вероятность кроссрелаксационных процессов неоднозначна. Так в составах близких к ультрафосфатным скорость зависит от концентрации практически линейно, а в составах с метафосфатной стехиометрией зависимость имеет вид квадратичной функции [23, 28,30,65,73-76].

В работе [30] исследователи для описания скорости концентрационного тушения люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  использовали формулу:

$$k_{Nd} = k_0 [N/Q^2] \quad (12)$$

Где  $k_0$  - скорость затухания люминесценции при «нулевой» концентрации,  $k_{Nd}$  - скорость затухания при известной концентрации ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $N$ - концентрация ионов неодима ( $\text{см}^{-3}$ ),  $Q$  – величина, физически эквивалентная концентрации  $\text{Nd}^{3+}$ , при которой длительность люминесценции падает в 2 раза.

В ряде работ сообщалось, что параметр  $Q$  имеет линейную зависимость от эффективной ширины пика люминесценции в некоторых фосфатных активированных стеклах [30]. Такое поведение в ряде работ объясняется с позиции теории Форстера и Декстера [77,78] для дипольного переноса энергии. Исходя из теории скорость концентрационного тушения люминесценции ионов РЗЭ связана со спектральным перекрытием между двумя соседними ионами. Таким образом, концентрационное тушение в стеклах с более широкой полосой люминесценции, как правило, выше, чем в стеклах с узкой полосой.

В работах [59, 65, 77, 79] проведено изучение процессов концентрационного тушения в промышленных метафосфатных лазерных стеклах марок LG-750 и LG-760. Результаты работы свидетельствуют о преобладании именно кроссрелаксационного тушения люминесценции, нежели тушения, связанного с миграционным переносом энергии накачки. При этом в работах [59,80] так же рассматривалось влияния использования одновалентных модификаторов на скорость самотушения ионов  $Nd^{3+}$ , было обнаружено, что скорость самотушения возрастает в ряду  $Cs \rightarrow Li$ . Результаты данных работ так же говорят, что скорость самотушения возрастает линейно с увеличением концентрации  $Nd^{3+}$ , что согласуется с результатами большинства рассмотренных работ.

Влияние различных модификаторов на скорость самотушения ионов неодима  $Nd^{3+}$  можно описать формулой:

$$k_{\text{люм}} - k_0 = A[Nd] \quad (13)$$

Где  $k_{\text{люм}}$  – скорость затухания люминесценции,  $k_0$  - скорость затухания при отсутствии концентрационного тушения,  $A$  - постоянная для любого катиона модификатора.

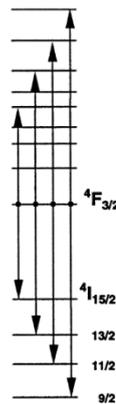
Исходя из результатов двух работ [59,80], скорость самотушения люминесценции ионов  $Nd^{3+}$  увеличивается с увеличением силы поля катиона ( $Z/a^2$ ). Подобный эффект так же присутствует при использовании в качестве

модификаторов двухвалентных ионов. Данные работ показывают четкую зависимость увеличения скорости самотушения  $\text{Nd}^{3+}$  в ряду  $\text{Ba} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Mg}$  [28, 81].

Таким образом, наилучшими модификаторами фосфатных лазерных стекол, не приводящими к увеличению концентрационного тушения, принято считать катионы с невысокой силой поля, а именно  $\text{K}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$ .

Исследования апконверсионных потерь в фосфатных стеклах, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  начались сравнительно недавно.

Апконверсия может иметь место, если 2 иона РЗЭ, находящиеся в возбужденном состоянии, взаимодействуют таким образом, при котором один из ионов переходит в более возбужденное состояние, а второй релаксирует на нижележащий уровень [82]. Схематичное представление процесса апконверсии для  $\text{Nd}^{3+}$  представлено на рисунке 5.



**Рисунок.5. Схема апконверсионного тушения ионов  $\text{Nd}^{3+}$ .**

Вклад процессов апконверсии в увеличение скорости затуханию люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  можно представить выражением:

$$k_{\text{апк}} \approx \gamma N^* \quad (13)$$

Где  $N^*$  - плотность возбужденного состояния,  $\gamma$  – константа.

Стоит отметить, что скорость тушения люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  в фосфатных стеклах, связанная с процессами апконверсии мала, и составляет величину около 100 Гц [67].

Основной причиной снижения квантового выхода люминесценции в фосфатных стеклах, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  является тушение на колебаниях ОН-групп, неизбежно в той или иной мере присутствующих в стекле. В ряде работ получены данные о влиянии примесей ОН-групп на скорость безызлучательной релаксации ионов  $\text{Nd}^{3+}$  [23,22,83,80,84].

Обычно концентрация ОН-групп в фосфатных стеклах определяется коэффициентом поглощения, измеряемым в диапазоне частот от  $3000 \text{ см}^{-1}$  до примерно  $10 \text{ см}^{-1}$ .

Влияние примесей гидроксильных групп на скорость тушения можно выразить соотношением:

$$k_{\text{OH}} = Q_{\text{OH}}(\alpha_{\text{OH}}) \quad (14)$$

Где  $\alpha_{\text{OH}}$  - коэффициент поглощения при  $3000 \text{ нм}$ ,  $Q_{\text{OH}}$  - коэффициент тушения ( $\text{Гц} / \text{см}^{-1}$ ). Скорость тушения на колебаниях ОН-групп практически линейно возрастает с ростом концентрации  $\text{Nd}^{3+} \geq 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Однако при слабом уровне активирования (менее  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ), скорость тушения приблизительно постоянна и равна  $60 \text{ Гц/см}^{-1}$ . Та же ситуация имеет место при тушении люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Повышение концентрации активатора приводит к повышенному тушению на ОН-группах вследствие сокращения расстояния  $\text{Yb}-\text{OH}$  [18,31,66,85].

Для получения оптимальных длительностей затухания люминесценции коэффициент поглощения гидроксильными группами ( $3000 \text{ нм}$ ) не должен превышать величину  $2,0-2,5 \text{ см}^{-1}$  [26,86].

Полосы поглощения некоторых переходных металлов в фосфатных стеклах перекрываются с полосами люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , из-за чего часто проявляется тушение люминесценции ионов РЗЭ под средством переноса энергии [77,78]. При этом, исходя из данных работ [23,68,69], для влияния на скорость затухания люминесценции неодима достаточно ничтожных концентраций, около  $10 \text{ ppm}$ . В работе [68] подробно рассмотрены эффекты влияния переходных металлов на тушение люминесценции в фосфатных стеклах. В данной работе намеренно вводили в

стекла примеси ионов переходных металлов, таких как Cu, Fe, V, Cr, Co и Ni в концентрациях около 300 ppm. Результаты работы [69] говорят о том, что различные переходные ионы влияют на затухание люминесценции по-разному, так ионы меди  $\text{Cu}^+$  при концентрациях от 30 до 1000 ppm тушат люминесценцию с примерно одинаковой силой. Однако ионы железа усиленно снижают длительность люминесценции при концентрациях более 300 ppm. Авторы работы полагают, что данная тенденция связана в первую очередь с соотношением ионов железа в разных степенях окисления  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

Усиление лазерного сигнала зависит не только от коэффициента усиления, но так же и от потерь, связанных с поглощением излучения накачки и люминесценции, рассеянием излучения на примесях [43,69]. При этом суммарные потери на поглощение можно представить выражением:

$$\alpha_{\text{общ}} = \alpha_{\text{Nd}} + \sum_{i=1}^n \alpha_{\text{ПМ}_i} + \sum_{j=1}^m \alpha_{\text{РЗИ}_j} + \alpha_{\text{ОН}} \quad (15)$$

где  $\alpha_{\text{Nd}}$  – поглощение ионами  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\sum_{i=1}^n \alpha_{\text{ПМ}_i}$  – поглощение, связанное с примесями ионов переходных металлов,  $\sum_{j=1}^m \alpha_{\text{РЗИ}_j}$  – поглощение, связанное с наличием примесей редкоземельных элементов,  $\alpha_{\text{ОН}}$  – поглощение ОН-группами.

Как правило, большинство промышленных марок лазерных фосфатных стекол имеют потери на неактивное поглощение на уровне  $0,0015 \text{ см}^{-1}$  [22].

Исходя из работы [67], коэффициент усиления некоторых широкоапертурных усилителей, используемых в экспериментальных установках ТЯ-синтеза, равен величине примерно  $0,05 \text{ см}^{-1}$ , таким образом соотношение неактивного поглощения и усиления примерно равен 1:30 [66].

В работах [69, 86, 87] были определены основные требования получения высокоэффективных лазерных стекол, а именно использование особо чистых реактивов и варка в чистых печах. Также немаловажным фактором при варке фосфатных лазерных стекол являются условия варки. По результатам работ

[68,69,87-89] был сделан вывод о сильном влиянии вида атмосферы в печи на свойства стекол. Варка в жестких окислительных условиях способствует снижению поглощения на длинах волн генерации благодаря переходу  $Fe^{2+}$  в трехвалентное состояние. ё

## 1.5 Особые оптические параметры фосфатных стекол

### 1.5.1 Нелинейный показатель преломления

Одним из особых параметров фосфатных стекол, используемых в качестве активных сред, является нелинейный показатель преломления. При высоких мощностях излучения высокий нелинейный показатель преломления является причиной некоторых негативных процессов, происходящих в активной среде. Так распространяющийся в активной среде лазерный луч способен создавать фазовые aberrации. В свою очередь, фазовые aberrации способны изменять геометрию фокусного пятна, снижать эффективность лазерной системы, или стать причиной разрушения самого активного элемента [90 - 92]. Изменение показателя преломления в зависимости от интенсивности лазерного излучения можно описать выражением [93, 94]:

$$n = n_0 + \gamma I \quad (16)$$

Где  $n_0$  – показатель преломления при низких плотностях энергии излучения,  $\gamma$  - коэффициент нелинейности показателя преломления ( $m^2/вт$ ),  $I$  - интенсивность лазерного излучения ( $вт/m^2$ ). Современные лазерные фосфатные стекла имеют коэффициент нелинейности показателя преломления  $\leq 3,5 \cdot 10^{-20} m^2/вт$ . С коэффициентом нелинейности показателя преломления так же связан такой показатель как суммарное нелинейное фазовое запаздывание ( $B$ ) [92, 95]:

$$B = \frac{2\pi}{\lambda} \int \gamma I dz \quad (17)$$

Исходя из результатов работ [98,99] превышение суммарного нелинейного фазового запаздывания свыше 2 радиан способно вызывать «шум», разрушающий активные элементы и ухудшающий фокусировку пучка лазера. Коэффициент нелинейности показателя преломления, как правило, рассчитывается по формуле, представленной в работе [96]:

$$\gamma = K(n_d - 1)(n_d^2 + 2)^2 / (n_d v [1.52 + (n_d^2 + 2) \times (n_d + 1) v / 6n_d]^{1/2}) \quad (18)$$

Где К – константа, равная  $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Вт}$ .

Нелинейный показатель преломления ( $n_2$ ) в свою очередь определяется выражением:

$$n_2 = \gamma (nc / 40\pi) \quad (19)$$

где с - скорость света.

В работах [25,58] исследовано влияние различных модификаторов на величину нелинейного показателя преломления. Обнаружено, что при использовании Mg в качестве замены Ba, стекла имеют более низкий нелинейный показатель преломления, и наилучшим сочетанием модификаторов, с точки зрения снижения  $n_2$ , является сочетание ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  [25,86].

### 1.5.2 Термомеханические свойства лазерных стекол, стойкость к термоудару

Сопротивляемость разрушению при тепловом ударе можно выразить формулой:

$$R_s = k(1 - \mu) K_{IC} / (E \alpha_c) \quad (20)$$

Где E - модуль упругости, k - коэффициент теплопроводности,  $K_{IC}$  - вязкость разрушения,  $\mu$  - коэффициент Пуассона и  $\alpha_c$  - коэффициент линейного теплового расширения.

Стойкость к тепловому удару является важной характеристикой не только в период работы лазера, но и вовремя изготовления самого активного элемента [86,99,100]. В ряде работ исследовалось изменение термических и механических свойств стекол при изменении состава [22,23,25,80,99-101]. Результаты рассмотренных работ говорят о сильном влиянии различных модификаторов. При исследовании влияния щелочных модификаторов было обнаружено, что наилучшими термомеханическими свойствами обладают стекла, содержащие в себе модификаторы с высокой силой поля катиона, наилучшие результаты показали стекла с использованием в качестве модификатора ионов  $\text{Li}^+$ . Аналогичные результаты показывают исследования стекол с щелочноземельными катионами. Введение в матрицу  $\text{Al}^{3+}$  резко улучшает термические и механические свойства стекол, за счет сшивания фосфатных цепочек. Введение дополнительных стеклообразователей ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) в состав фосфатного стекла так же приводит к улучшению стойкости к тепловому удару. Однако использование катионов, увеличивающих силу кристаллического поля, как упоминалось ранее, приводит к ухудшению генерационных свойств стекол.

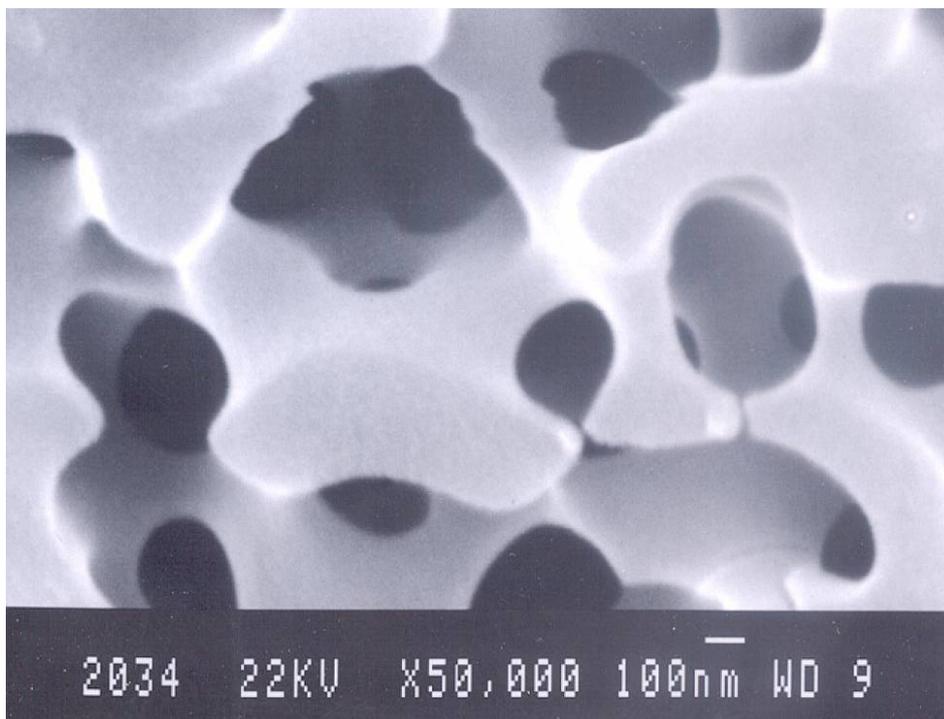
#### 1.6 Высококремнеземистые активированные среды и их свойства

Высококремнеземистые стекла нашли широкое применение в различных областях науки и техники, таких как: мембранная технология, медицина, фотоника и др. Связано это в первую очередь с его особыми свойствами и возможностью глубокой функционализации.

Технология получения высококремнеземистых (кварцoidных) стекол известна с 1934 года [102]. Теплофизические свойства кварцoidных стекол сопоставимы со свойствами кварцевого стекла, при этом технология их получения не требует применения высоких температур, как в случае кварцевого стекла. Отличная термостойкость позволяет использовать данные стекла при непрерывных рабочих температурах до  $900^{\circ}\text{C}$ . Высокое содержание диоксида кремния в составе (96-99 % масс.) обуславливает такие

выдающиеся свойства данного вида стекол как низкий ТКЛР, высокую стойкость к тепловому удару и агрессивным химическим средам. По аналогии с кварцевым стеклом, кварцоидные стекла обладают высокой прозрачностью в УФ -, видимом и ближнем ИК-диапазонах излучения.

В процессе получения кварцоидных стекол промежуточным продуктом являются пористые стекла, состоящие практически полностью из  $\text{SiO}_2$  и обладающие сквозной объемной пористостью порядка 15-30%, классическая микроструктура пористых стекол представлена на рис.6.



**Рисунок 6. СЭМ-изображение широкопористого стекла.**

Именно наличие поровой структуры с порами, диаметром 3-200 нм, делает данный вид стекол перспективным для создания на основе него новых функциональных материалов с высокими термомеханическими и оптическими свойствами.

Существует ряд работ, касающихся получения активированных материалов на основе пористых стекол (ПС). В работе [103] в качестве активатора использовались ионы  $\text{Nd}^{3+}$ . Пористое кварцевое стекло было получено путем выщелачивания химически-нестойкой натриево-боратной фазы из щелочно-боросиликатного стекла, подвергшегося ликвационному

разделению, с последующей промывкой в дистиллированной воде. Полученное в ходе работы пористое стекло имело состав (масс.%): 97,0% SiO<sub>2</sub>, 2,1% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,1% Na<sub>2</sub>O + CaO. Пористое стекло, полученное в работе представляло из себя прозрачный материал, размеры пор в котором не превышали 4 нм, причем открытая пористость каркаса соответствовала 40 %. Насыщение пористой матрицы проводили погружением в растворы нитрата неодима и смешанные растворы нитратов неодима и алюминия с выдержкой 0.5-1 час. Сушка образцов проводилась при комнатной температуре. Спекание пропитанных образцов проводили при 1100 ° С в течение 2 часов. При пропитке использовались растворы нитратов с различной концентрацией и разным соотношением ионов Nd<sup>3+</sup>/Al<sup>3+</sup>? При этом пропитка стекол производилась однократно. Полученные образцы имели сравнительно малый размер - 10×10×1,5 мм. Учеными было отмечено, что концентрация ионов активатора в монолегированных образцах составила всего 1,49\*10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>, а в стеклах с добавками алюминия всего 1,07\*10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>. Относительно распределения активатора в объеме полученного материала исследователи отмечают, что активатор способен входить в высококремнеземную матрицу в сравнительно больших концентрациях без проявления существенной сегрегации ионов, особенно в присутствии ионов Al<sup>3+</sup>, что связывается с наличием нанопористой структуры кремнеземного каркаса. В работе [103] отмечено, что наибольшая интенсивность люминесценции присуща стеклам с содержанием активатора 0,72 · 10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>, при этом интенсивность люминесценции возрастает с увеличением содержания Al<sup>3+</sup> в матрице. Увеличение концентрации Al<sup>3+</sup> в исследованных образцах стекла привело к усилению поглощения и люминесценции ионов Nd<sup>3+</sup>, сокращению длительности радиационного распада при сохранении квантового выхода люминесценции на уровне 46-48%, увеличению сечения излучения люминесценции с длиной волны около 1061 нм (с 2,23 до 3,44 · 10<sup>-20</sup>см<sup>2</sup>). Следует отметить достаточно широкую полосу люминесценции, значение эффективной ширины полосы люминесценции в данных стеклах

колеблется в пределах 46-49 нм, в зависимости от уровня активирования и соотношения  $\text{Nd}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ , что более чем в 2 раза больше в сравнении с фосфатными стеклами (большинство лазерных фосфатных стекол характеризуется  $\Delta\lambda_{\text{эфф}} = 21\text{-}24$  нм).

В работе [103] исследовали высокорефракционные стекла активированные ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , а так же с совместным введением обоих активаторов. Как и в работе [104], материал получали пропиткой нанопористого стекла растворами водорастворимых солей - нитратов. Процесс термической обработки пропитанных и высушенных стекол аналогичен таковому в работе [103]. Результаты, полученные учеными в части стекол, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , полностью повторяют результаты ранее рассмотренной работы, показано улучшение люминесцентных свойств стекол при дополнительном введении ионов алюминия при пропитке - увеличение интенсивности люминесценции, сечения излучения на длине волны 1060 нм со снижением длительности люминесценции и сохранением квантового выхода.

В статье [104] представлены свойства двух составов высококремнеземистых стекол, активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$ . Как и в случае с активированием матрицы ионами неодима, добавление в стекло ионов  $\text{Al}^{3+}$  приводит к улучшению люминесцентных свойств стекла. При этом, авторы говорят о высоком потенциале данных материалов в качестве активных сред твердотельных лазерных устройств. Авторами работы были проведены исследования свойств соактивированных стекол на основе ПС, отмечается наличие ультраширокой кумулятивной полосы люминесценции в полученных стеклах, при этом установлено, что в данной матрице имеет место процесс сенсбилизации ионов  $\text{Yb}^{3+}$  ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , что упрощает возбуждение ионов первого. Таким образом соактивированное стекло может быть рекомендовано в качестве материала для создания лазерных устройств с широкой перестройкой положения волны генерации.

В обзорной работе [105], касающейся стекол для высокоэнергетических лазерных установок особое внимание уделено стеклам на основе диоксида кремния. Авторы работы полагают, что высококремнеземистые, активированные ионами РЗЭ, являются одними из наиболее подходящих материалов активных сред высокоэнергетических лазерных установок связано это с тем, что данные стекла обладают рекордной термостойкостью. Получение высококремнеземистых стекол, активированных ионами РЗЭ, сопряжено с рядом трудностей. Самой главной проблемой является сегрегация ионов активатора при попытке получить стекло классическим способом без применения дополнительных компонентов. Отмечается, что получение таких стекол методом CVD с применением в качестве добавки ионов  $Al^{3+}$  позволяет резко снизить концентрационное тушение люминесценции ионов  $Nd^{3+}$ . Так же в работе описаны попытки получения высококремнеземистых стекол методами золь-гель технологии. Получение материала сводилось к получению геля диоксида кремния, активированного ионами  $Nd^{3+}$ , его сушке и высокотемпературному спеканию до плотного состояния. В работе было отмечено, что получение материала через золь-гель технологию приводит к высокому содержанию остаточной воды в материале, что резко снижает квантовый выход люминесценции в данных стеклах. Так же в работе освещены труды ученых из Университета Осаки, чей подход в получении материалов подобного класса сводился в пропитке пористой высокоремнеземистой матрицы – силикагеля раствором нитрата неодима с последующей сушкой и спеканием по керамической технологии при  $1800\text{ }^{\circ}C$ . Ученые показали, что  $Nd^{3+}$  остается в некластеризованном состоянии после получения материала. Отмечено, что полученные стекла обладает термостойкостью в 50 раз превышающей термостойкость фосфатных НАР-стекол. Стоит отметить, что сечение излучения высококремнеземистых стекол, активированных ионами  $Nd^{3+}$ , меньше чем у фосфатных стекол ( $1,4 \cdot 10^{20}$  против  $3,5 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-2}$ ) при той же концентрации

активатора, что связано с более широкой полосой люминесценции в данных стеклах.

Высококремнеземистые стекла благодаря своим свойствам являются прекрасным претендентом в качестве матрицы активных сред высокоэнергетических лазеров, особенно усилителей, работающих в фемтосекундном диапазоне длительностей импульсов. При этом, наилучшим способом получения таких материалов является пропитка структур с развитой внутренней поверхностью солями РЗЭ с их последующей консолидацией в плотное стеклянное тело.

## 1.7 Выводы из обзора литературы

- 1) В свете быстро меняющихся потребностей лазерной техники в новых активных средах разработка новых составов лазерных стекол на фосфатной основе продолжает оставаться одной из перспективнейших задач. При этом, в ряде случаев имеет место тенденция к получению стекол со сдвинутыми или уширенными полосами люминесценции, вместо получения материалов с интенсивными, но узкими полосами. Данная тенденция обоснована переходом высокоэнергетической лазерной техники в фемтосекундный диапазон длительностей импульсов.
- 2) На данный момент проведено множество исследований, касающихся влияния различных компонентов матрицы на люминесцентные свойства лазерных метафосфатных стекол. Выявлено, что наилучшими компонентами матрицы фосфатных лазерных стекол из ряда щелочных и щелочноземельных металлов являются К и Ва, так как они не снижают квантовый выход люминесценции. Однако с точки зрения атермальности стекол и стойкости к тепловым ударам положительный эффект наблюдается при применении в качестве компонентов матрицы Li и Mg. Термостойкость и механические свойства стекол улучшаются при введении в состав стекла  $Al_2O_3$  и дополнительных стеклообразователей, таких как  $SiO_2$  и  $B_2O_3$ .
- 3) Влияние введения различных модификаторов в метафосфатную матрицу на спектрально-люминесцентные свойства стекол изучены во многих работах, однако, большинство исследований касалось метафосфатного диапазона составов. Вероятно, при переходе в ультра- и пирофосфатный диапазон часть закономерностей влияния модификаторов будет сохраняться, однако увеличение концентрации ионов модификаторов неизбежно приведет к изменению спектрально-люминесцентных свойств стекол.

- 4) Главным рычагом воздействия на спектры люминесценции ионов РЗЭ в фосфатных стеклах является изменение эффективной силы поля, зависящей от силы кристаллического поля и содержания каждого компонента матрицы. Так введение в состав стекла модификаторов с высокой силой поля приводит к смещению пика люминесценции основного пика люминесценции в длинноволновую область спектра.
- 5) Стекла, активированные ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , являются перспективными для использования их в качестве основы для создания активных сред лазеров ближнего ИК-диапазона, работающих в режиме получения импульсов сверхкороткой длительности и способных к перестройке длины волны излучения. Фосфатная матрица за счет низкой энергии фононов является одним из лучших вариантов для создания АЭ, активированных  $\text{Yb}^{3+}$ . Возможность введения в стеклообразную матрицу большего количества  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  без возникновения концентрационного тушения люминесценции открывает путь к миниатюризации лазерных устройств.
- 6) Одним из наиболее перспективных материалов для создания активных сред высокоэнергетических лазеров являются высококремнеземистые стекла, активированные ионами РЗЭ. Существует ряд методов получения данных материалов, однако самым эффективным методом является насыщение пористых матриц солями РЗЭ с последующим термическим разложением и спеканием.

## Глава 2. Методическая часть

### 2.1 Расчет шихты и синтез стекла. Изготовление образцов фосфатных стекол с различными активаторами.

При изготовлении образцов стекол, предназначенных для использования в нелинейной оптике, большую роль имеет качество стекла, а именно: отсутствие пузырей и мошки, отсутствие химических и физических свилей, высокий уровень обезвоживания. В связи с высокими требованиями к образцам стекол, варка стекол производилась на лабораторной технологической линии (рис.7), позволяющей использовать весь спектр технологических переделов, свойственных технологии получения лазерных стекол.

Лабораторная технологическая линия варки стекла включала в себя:

1. Специально собранная печь шахтного типа с нагревателями из SiC. Для высокотемпературной футеровки печи были использованы поликристаллические плиты из корунда, не имеющие посторонней окраски, связанной с наличием в составе ионов d-элементов.
2. Механическое перемешивающее устройство со штативом, устанавливаемым на защитный экран печи, и регулировкой оборотов мешалки. Для перемешивания расплава использовались мешалки из ОСЧ кварцевого стекла.
3. Система осушения расплава, состоящая из баллона с сжатым кислородом, азотной ловушки, ротаметра и заменяемой трубки из ОСЧ кварцевого стекла.



**Рисунок 7. Лабораторная технологическая линия для варки стекол.**

Для минимизации примесей переходных металлов, способных повлиять на параметры люминесценции синтезированных стекол, использовались реактивы с высокой чистотой. Для приготовления шихты использовалась агатовая посуда и посуда из ОСЧ кварцевого стекла. В силу нежелательности контакта сырьевых материалов с металлическими предметами, при навеске компонентов шихты использовались одноразовые пластиковые шпатели и ложки.

Для варки стекломассы использовалась платиновая технологическая оснастка, платиновые тигли и тигли из ОСЧ кварцевого стекла.

В качестве отправной точки исследований использовался состав лазерного стекла метафосфатной стехиометрии, разработанного в РХТУ им. Д.И. Менделеева [106].

В ходе работ производился синтез стекол с различной концентрацией стеклообразователей ( $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ), модификаторов ( $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $BaO$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ) и активаторов ( $Nd_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ). Составы синтезированных стекол разделены по группам и представлены в таблицах 2-7.

**Таблица 2. Составы с вариацией содержания компонентов матрицы.**

| Обозначение состава | Содержание компонентов, масс. % |       |                  |                  |                                |                               |                                |
|---------------------|---------------------------------|-------|------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
|                     | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | BaO   | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| <b>ЛФСФ-50,5</b>    | 50,56                           | 12,92 | 16,10            | 3,23             | 9,68                           | 5,16                          | 2,35                           |
| <b>ЛФСФ-54,5</b>    | 54,43                           | 11,90 | 14,83            | 2,97             | 8,91                           | 4,75                          | 2,21                           |
| <b>ЛФСФ-61</b>      | 60,84                           | 10,24 | 12,75            | 2,55             | 7,66                           | 4,08                          | 1,86                           |
| <b>ЛФСФ-75,3</b>    | 75,34                           | 6,14  | 7,65             | 1,53             | 4,60                           | 2,45                          | 2,29                           |
| <b>ЛФСФ-78,2</b>    | 78,22                           | 5,35  | 6,66             | 1,33             | 4,00                           | 2,13                          | 2,31                           |
| <b>ЛФСФ-81,9</b>    | 81,91                           | 4,33  | 5,39             | 1,08             | 3,24                           | 1,73                          | 2,32                           |
| <b>ЛФСФ-А13,4</b>   | 59,59                           | 12,01 | 14,97            | 3,00             | 3,41                           | 4,79                          | 2,23                           |
| <b>ЛФСФ-А14,3</b>   | 49,35                           | 11,80 | 14,70            | 2,94             | 14,31                          | 4,71                          | 2,19                           |
| <b>ЛФСФ-В10,2</b>   | 49,35                           | 11,80 | 14,70            | 2,94             | 8,83                           | 10,19                         | 2,19                           |
| <b>ЛФСФ-В15,5</b>   | 44,37                           | 11,69 | 14,57            | 2,92             | 8,75                           | 15,53                         | 2,17                           |
| <b>ЛФСФ-Si8,4</b>   | 49,35                           | 11,80 | 14,70            | 8,42             | 8,83                           | 4,71                          | 2,19                           |
| <b>ЛФСФ-Si13,8</b>  | 44,37                           | 11,69 | 14,57            | 13,78            | 8,75                           | 4,66                          | 2,17                           |
| <b>ЛФСФ-Ва6,4</b>   | 59,59                           | 6,43  | 14,97            | 3,00             | 8,99                           | 4,79                          | 2,23                           |
| <b>ЛФСФ-Ва17,3</b>  | 49,35                           | 17,28 | 14,70            | 2,94             | 8,83                           | 4,71                          | 2,19                           |
| <b>ЛФСФ-К9,4</b>    | 59,59                           | 12,01 | 9,39             | 3,00             | 8,99                           | 4,79                          | 2,23                           |
| <b>ЛФСФ-К20,2</b>   | 49,35                           | 11,80 | 20,18            | 2,94             | 8,83                           | 4,71                          | 2,19                           |

**Таблица 3. Составы с различным содержанием  $Nd^{3+}$ .**

| Обозначение состава | Содержание компонентов матрицы, масс. % |       |        |         |           |          |           |
|---------------------|---|-------|--------|---------|-----------|----------|-----------|
|                     | $P_2O_5$                                | BaO   | $K_2O$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $B_2O_3$ | $Nd_2O_3$ |
| ЛСН-0,1             | 55,49                                   | 12,14 | 15,12  | 3,03    | 9,09      | 4,84     | 0,29      |
| ЛСН-0,2             | 55,33                                   | 12,10 | 15,08  | 3,02    | 9,06      | 4,83     | 0,59      |
| ЛСН-0,4             | 55,01                                   | 12,03 | 14,99  | 3,00    | 9,01      | 4,80     | 1,17      |
| ЛСН-0,8             | 54,37                                   | 11,89 | 14,82  | 2,97    | 8,90      | 4,74     | 2,30      |
| ЛСН-1,6             | 53,15                                   | 11,62 | 14,48  | 2,90    | 8,70      | 4,64     | 4,51      |
| ЛСН-3,2             | 50,86                                   | 11,12 | 13,86  | 2,78    | 8,33      | 4,44     | 8,62      |
| ЛСН-6,4             | 46,82                                   | 10,24 | 12,76  | 2,56    | 7,67      | 4,08     | 15,88     |

**Таблица 4. Составы с добавкой  $TiO_2$**

| Обозначение<br>состава | Содержание компонентов, масс.% |       |        |         |           |          |           |         |
|------------------------|--------------------------------|-------|--------|---------|-----------|----------|-----------|---------|
|                        | $P_2O_5$                       | BaO   | $K_2O$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $B_2O_3$ | $Nd_2O_3$ | $TiO_2$ |
| ТНС-1-4                | 55,03                          | 12,03 | 14,99  | 3,00    | 9,01      | 4,80     | 1,13      | 2,26    |
| ТНС-2-1                | 53,81                          | 11,77 | 14,66  | 2,94    | 8,81      | 4,69     | 2,21      | 1,10    |
| ТНС-2-2                | 53,20                          | 11,63 | 14,50  | 2,90    | 8,71      | 4,64     | 2,21      | 2,21    |
| ТНС-2-4                | 51,98                          | 11,37 | 14,16  | 2,84    | 8,51      | 4,53     | 2,20      | 4,41    |
| ТНС-2-8                | 49,55                          | 10,84 | 13,50  | 2,70    | 8,11      | 4,32     | 2,19      | 8,77    |

**Таблица 5. Составы с добавкой Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

| Обозначение состава | Содержание компонентов , масс.% |       |                  |                  |                                |                               |                                |                                |
|---------------------|---------------------------------|-------|------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                     | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | BaO   | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| <b>Cr-5</b>         | 54,36                           | 11,89 | 14,81            | 2,97             | 8,90                           | 4,74                          | 2,21                           | 0,11                           |
| <b>Cr-4</b>         | 54,30                           | 11,88 | 14,80            | 2,96             | 8,89                           | 4,74                          | 2,21                           | 0,22                           |
| <b>Cr-3</b>         | 54,18                           | 11,85 | 14,76            | 2,96             | 8,87                           | 4,73                          | 2,21                           | 0,44                           |
| <b>Cr-2</b>         | 53,93                           | 11,80 | 14,70            | 2,94             | 8,83                           | 4,71                          | 2,21                           | 0,88                           |
| <b>Cr-1</b>         | 52,47                           | 11,47 | 14,30            | 2,86             | 8,59                           | 4,58                          | 2,20                           | 3,53                           |

**Таблица 6. Составы с различной концентрацией Yb<sup>3+</sup>**

| Обозначение состава | Содержание компонентов, масс.% |       |                  |                  |                                |                               |                                |
|---------------------|--------------------------------|-------|------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
|                     | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | BaO   | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| <b>ЛИС-1</b>        | 53,69                          | 11,74 | 14,63            | 2,93             | 8,79                           | 4,68                          | 3,53                           |
| <b>ЛИС-2</b>        | 51,82                          | 11,33 | 14,12            | 2,83             | 8,48                           | 4,52                          | 6,89                           |
| <b>ЛИС-5</b>        | 46,74                          | 10,22 | 12,73            | 2,55             | 7,65                           | 4,08                          | 16,03                          |

**Таблица 7. Составы с различной концентрацией Nd<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> (мольн.%)**

| Оксид                              | Составы      |              |              |             |             |             |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
|                                    | ИНС-1        | ИНС-2        | ИНС-3        | НИТ-3       | НИТ-2       | НИТ-1       |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 50,47        | 50,235       | 50,158       | 45,61       | 45,97       | 46,04       |
| <b>BaO</b>                         | 8,55         | 8,51         | 8,497        | 9,23        | 9,31        | 9,32        |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 17,339       | 17,258       | 17,232       | 18,73       | 18,87       | 18,90       |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 5,445        | 5,42         | 5,412        | 5,88        | 5,93        | 5,94        |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 9,797        | 9,752        | 9,737        | 10,58       | 10,66       | 10,68       |
| <b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 7,512        | 7,477        | 7,465        | 8,11        | 8,18        | 8,19        |
| <b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>0,731</b> | <b>0,731</b> | <b>0,731</b> | <b>0,33</b> | <b>0,33</b> | <b>0,16</b> |
| <b>Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>0,157</b> | <b>0,628</b> | <b>2,512</b> | <b>1,52</b> | <b>0,76</b> | <b>0,76</b> |

Процесс приготовления шихты проводился в несколько этапов:

- 1) Отвешивание сухих компонентов шихты
- 2) Тщательный помол сухих компонентов в агатовой ступке
- 3) Отвешивание ортофосфорной кислоты
- 4) Порционное добавление сухих компонентов шихты к ортофосфорной кислоте с интенсивным перемешиванием и разрушением образующихся агрегатов.

Расчет шихты для варки стекол производился с учетом шихтного множителя [107] – отношения молярной массы сырьевого компонента к молярной массе оксида, и содержания основного вещества в сырье (табл.8). Пример расчета состава стекла представлен в таблице 9.

**Таблица 8. Содержание основного вещества в используемых сырьевых материалах**

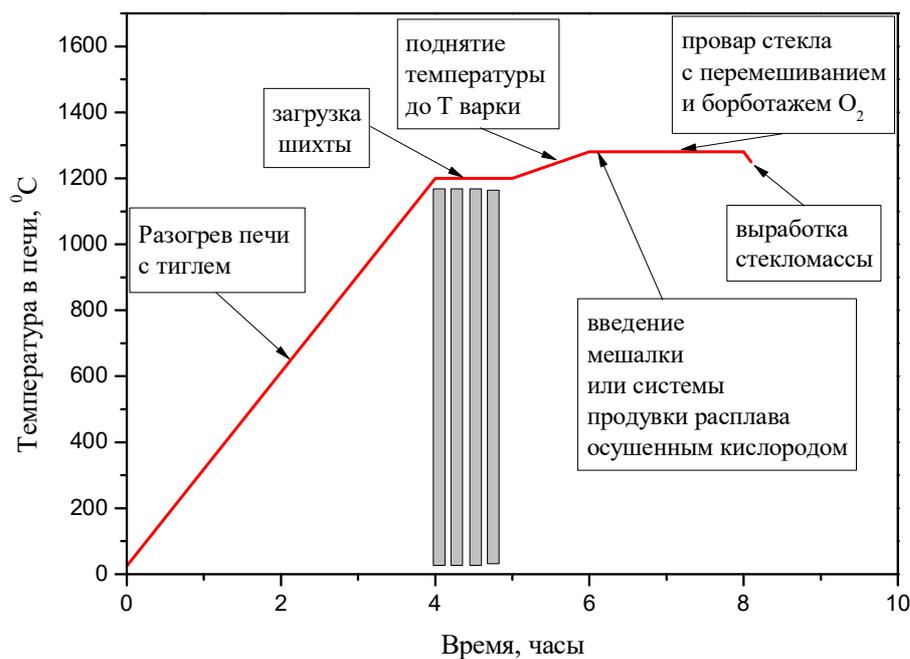
| Сырьевой компонент | Нормативный документ | Степень чистоты | Содержание основного вещества |
|--------------------|----------------------|-----------------|-------------------------------|
| $H_3PO_4$          | ТУ 6-09-19-150-90    | ОСЧ             | 0,87                          |
| $BaCO_3$           | ГОСТ 4158-80         | ЧДА             | 0,993                         |
| $K_2CO_3$          | ГОСТ 4221-76         | ЧДА             | 0,9636                        |
| $SiO_2$            | ТУ 6-09-4574-85      | ОСЧ             | 0,999                         |
| $Al(OH)_3$         | ГОСТ 18287-81        | ЧДА             | 0,983                         |
| $H_3BO_3$          | ГОСТ 18704-78        | ЧДА             | 0,998                         |
| $Nd_2O_3$          | ТУ 48-4-523-89       | ОСЧ             | 0,999                         |
| $Yb_2O_3$          | ТУ 48-4-524          | ОСЧ             | 0,999                         |
| $Eu_2O_3$          | ТУ 48-4-523-90       | ОСЧ             | 0,999                         |
| $TiO_2$            | ТУ 6-09-01-640-84    | ЧДА             | 0,998                         |

|                                    |                |     |       |
|------------------------------------|----------------|-----|-------|
| <b>SnO<sub>2</sub></b>             | ГОСТ 22516-77  | ЧДА | 0,998 |
| <b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | ГОСТ 2912-79   | ЧДА | 0,998 |
| <b>PbO<sub>2</sub></b>             | ТУ6-09-5413-89 | ЧДА | 0,998 |

**Таблица 9. Пример расчета шихты для варки стекла**

| Оксид                          | Сырьевой компонент             | Молярная масса сырья, | Молярная масса оксида, | Молярная доля, % | Массовая доля, % | Шихтный множитель                         | Содержание основного вещества | Масса сырья на 100 г стекла, г              |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------|------------------|---|-------------------------------|---|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 98,00                 | 141,94                 | 51,68            | 59,65            | $\frac{98,00 \times 2}{141,943} = 1,3807$ | 0,87                          | $\frac{59,65 \times 1,3807}{0,87} = 94,4$   |
| BaO                            | BaCO <sub>3</sub>              | 197,34                | 153,34                 | 8,32             | 10,37            | $\frac{197,34}{153,34} = 1,2870$          | 0,993                         | $\frac{10,37 \times 1,2870}{0,993} = 13,4$  |
| K <sub>2</sub> O               | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 138,21                | 94,20                  | 16,88            | 12,93            | $\frac{138,21}{94,20} = 1,4672$           | 0,9636                        | $\frac{12,93 \times 1,4672}{0,9636} = 19,4$ |
| SiO <sub>2</sub>               | SiO <sub>2</sub>               | 60,08                 | 60,08                  | 5,30             | 2,59             | $\frac{60,08}{60,08} = 1,0000$            | 0,999                         | $\frac{2,59 \times 1}{0,999} = 2,59$        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al(OH) <sub>3</sub>            | 78,00                 | 100,18                 | 9,50             | 7,74             | $\frac{78,00 \times 2}{100,18} = 1,5301$  | 0,983                         | $\frac{7,74 \times 1,5301}{0,983} = 12,0$   |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 61,83                 | 69,62                  | 7,33             | 4,15             | $\frac{61,83 \times 2}{69,62} = 1,7763$   | 0,998                         | $\frac{4,15 \times 1,7763}{0,998} = 7,38$   |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 320,48                | 320,48                 | 1,00             | 2,58             | $\frac{320,48}{320,48} = 1,0000$          | 0,999                         | $\frac{2,58 \times 1}{0,999} = 2,58$        |

Варка стекол различных составов производилась при различной температуре – составы с большим содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> варились при повышенной температуре (1400 °С) – для обеспечения провара, остальные составы при 1280 °С. Типичный режим варки представлен на рисунке 8.



**Рисунок 8. Режим варки образцов стекла**

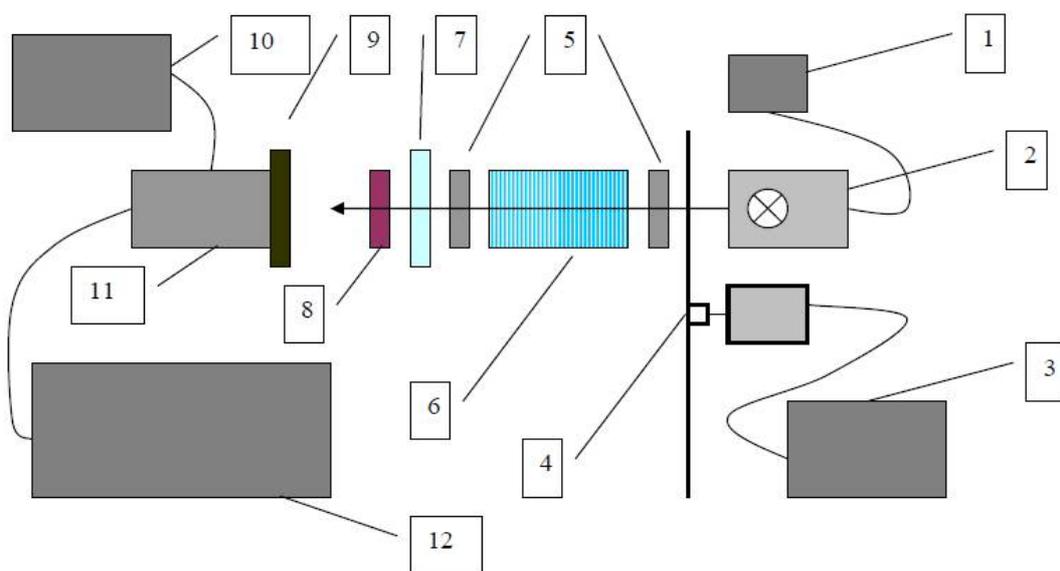
Стекломасса вырабатывалась на разогретую до 450 °С форму из жаропрочной нержавеющей стали, покрытой тонким слоем графита (для исключения прилипания расплава к стали). Отливка стекла после выработки вместе с формой перемещалась в разогретую до 450 °С муфельную печь и отжигалась при 450 °С в течение 4-6 часов (в зависимости от массы отливки) с последующим инерционным охлаждением до комнатной температуры вместе с печью.

Отливку стекла после отжига подвергали механической обработке. Распиловка отливок производилась на низкооборотистой пиле с алмазным диском и принудительным водяным охлаждением. После распиловки образцы подвергались шлифовке и плоскопараллельной полировке – для проведения спектральных исследований. Сегменты отливок измельчались для проведения РФА и ДТА исследований. Так же из стекла изготавливались штапики 4\*4\*25 мм – для проведения дилатометрических исследований.

## 2.2 Контроль осушения стекломассы в период варки.

Наличие примесей ОН-групп в стеклах на фосфатной основе сильнее всего сказывается на сокращении квантового выхода люминесценции ионов РЗИ, тушение на ОН-группах особенно сильно проявляется при высоких концентрациях активатора из-за сокращения расстояния РЗИ – ОН. Одним из требований к образцам, предназначенным для определения спектрально-люминесцентных характеристик стекол, является требование к оптической плотности на длине волны 3000 нм (крыло поглощения за счет наличия в стекле ОН-групп), оптическая плотность не должна превышать  $2-2,5 \text{ см}^{-1}$ .

Для определения оптимального уровня осушения была собрана установка для определения длительности затухания люминесценции стекол (рисунок 9)



**Рисунок 9.** Схема устройства тауметра, 1 – блок питания лампы, 2 – лампа, 3 – блок питания модулятора, 4 – механический модулятор оптических импульсов, 5 – маски, 6 – устройство фокусировки, 7 – светофильтр СЗС-23, 8 – образец, 9 – светофильтр ИКС-7, 10 – блок питания ФЭУ, 11 – ФЭУ -22, 12 – цифровой осциллограф АКТАКОМ ADS- 2022.

В процессе варки стекол с осушением отбирались пробы с помощью кварцевой трубки. При изымании кварцевой трубки из расплава на ней образовывалась капля стекломассы, которая переносилась на стальную

пластину. После остывания капля расплава помещалась между светофильтром СЗС-23 (отсекающим ИК-компоненту свечения источника света и светофильтром ИКС-7 (отсекающим видимую компоненту излучения источника света, прошедшего через образец). Длительность спада импульса накачки определялась без образца и светофильтра СЗС-23 и составила 26 мкс – что несравнимо меньше длительности затухания люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в исследованных стеклах.

Процесс осушения расплава стекла прекращался при выходе длительности затухания люминесценции на плато - что соответствовало минимальному тушению люминесценции на колебаниях ОН-групп.

### 2.3 Методика синтеза образцов высококремнеземистых стекол, активированных РЗИ.

Методика синтеза образцов активированных высококремнеземистых стекол сводится к совокупности следующих технологических переделов:

- 1) Синтез сырьевого натриевоборосиликатного стекла;
- 2) Механическая обработка заготовок;
- 3) Термообработка для обеспечения фазового распада натриевоборосиликатного стекла на 2 фазы – химически-нестойкую натриевоборосиликатную фазу с высоким содержанием оксида натрия и оксида бора и высококремнеземистую фазу (более 99 %масс.  $\text{SiO}_2$ );
- 4) Химическое травление термообработанных заготовок;
- 5) Промывка;
- 6) Сушка;
- 7) Насыщение пористой заготовки раствором прекурсоров (водорастворимые соли РЗЭ и алюминия);
- 8) Сушка и консолидация в активированное высококремнеземистое стекло.

Синтез высокооднородного натриевоборосиликатного стекла проводился в два этапа: навар фритты и ее перевар в стекло высокого качества.

Варка фритты производилась в газовой печи шахтного типа с досыпкой шихты в период варки. Для варки был использован тигель из кварцевого стекла объемом 4 литра, шихта была составлена на 3 кг конечного сырьевого стекла. Половина сформированной шихты помещалась в тигель перед началом прогрева печи, оставшаяся половина добавлялась малыми порциями в период варки при 1300 °С, ввиду активного образования пены в момент загрузки. После загрузки всей шихты в тигель температура увеличивалась до 1500 °С. После провара стекломассы тигель изымался из печи и охлаждался на воздухе. После остывания полученная стекломасса разбивалась на куски ~ 15\*15\*15 мм, производилась отбраковка кусков, содержащих непрозрачные включения и большое количество газовых включений. Синтетический состав стекла указан в таблице 10.

**Таблица 10**

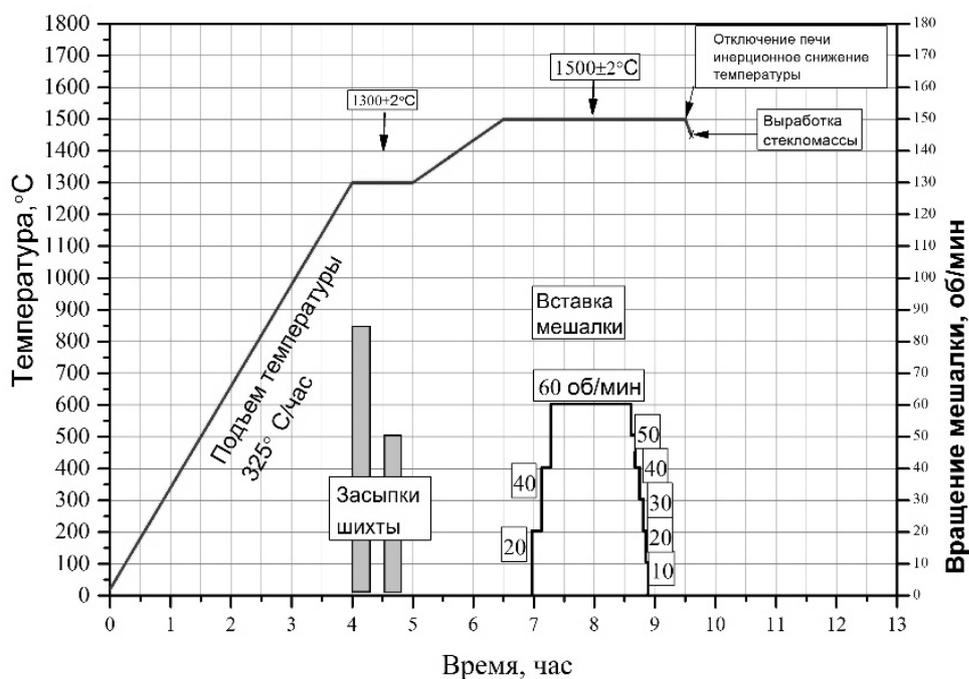
**Синтетический состав натриевоборосиликатного стекла**

| Оксид                          | Массовая доля, % | Мольная доля, % |
|--------------------------------|------------------|-----------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 65,3             | 62,07           |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 27               | 29,74           |
| Na <sub>2</sub> O              | 6,7              | 6,57            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1                | 1,61            |
| Σ                              | 100              | 100             |

Перевар фритты производился в кварцевом тигле объемом 600 мл в электрорезистивной печи шахтного типа с карбидкремниевыми нагревателями. Для перевара использовалось 75% отобранной фритты и шихта из расчета на 25% конечного стекла с дошихтовкой по оксиду бора в

количестве 20% от массы борной кислоты в шихте. Дошихтовка проводилась ввиду высокой летучести оксида бора  $B_2O_3$  при температурах варки. Шихта засыпалась в холодный тигель, фритта добавлялась малыми порциями при  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Варка производилась с перемешиванием кварцевой лопастной мешалкой для облегчения процессов осветления и гомогенизации стекломассы.

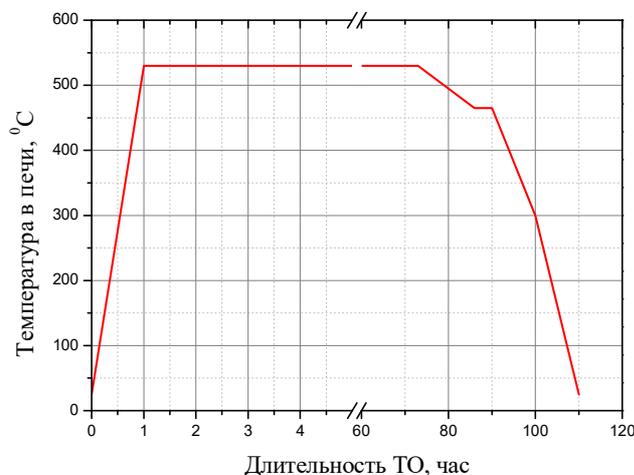
Стекломасса вырабатывалась в разогретую до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  стальную форму, покрытую тонким слоем графита. Грубый отжиг проводился при температуре  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 6 часов. Температурный-временной режим варки и выработки натриевоборосиликатного стекла приведен на рисунке 10.



**Рисунок 10. Температурно-временной режим варки и выработки натриевоборосиликатного стекла**

Механическая обработка заготовок натриевоборосиликатного стекла аналогична механической обработке образцов из фосфатных стекол. с помощью распила и шлифовки были получены образцы с линейными размерами от  $15*15*2$  до  $50*50*4$ мм.

После механической обработки заготовки подвергались длительной термообработке, режим термообработки представлен на рисунке



11.

**Рисунок 11. Режим термообработки заготовок натриевоборосиликатных стекол**

Перед химическим травлением заготовки стекла погружались в 0,5N раствор плавиковой кислоты на 20-25 секунд – для стравливания потенциально-загрязненного поверхностного слоя стекла, и отмывались в дистиллированной воде.

Травление заготовок производилось в автоклаве со сплошной футеровкой фторопластом при постоянной температуре (160 °C) в 3N растворе серной кислоты в течение 6 часов, подъем до постоянной температуры травления производился в течение 30 минут. После охлаждения автоклава и изымания заготовок из травильного раствора производилась отмывка в дистиллированной воде в течение 2 суток при частой смене промывающей воды. Окончание промывки контролировалось добавлением в пробу промывочных вод раствора нитрата бария, в случае отсутствия опалесценции в пробе отмывка прекращалась.

Сушка полученных пористых заготовок производилась в 3 этапа:

- 1) Сушка на воздухе при комнатной температуре – 2 суток
- 2) Сушка в сушильном шкафу при 120 °C – 4 часа со скоростью подъема температуры 40 °C/ч.

3) Термообработка в муфельной печи при 350 °С – 2 часа со скоростью подъема температуры 50 °С/ч.

Образцы пористого высококремнеземистого стекла после сушки подвергались пропитке растворами нитратов РЗЭ и нитрата алюминия. Для приготовления растворов использовались реактивы, представленные в таблице 11.

**Таблица 11**

**Реактивы для приготовления пропиточных растворов**

| Реактив  | Нормативный документ  | Молярная масса, г/моль |
|--|-----------------------|------------------------|
| $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | CAS <u>35725-34-9</u> | 449,13                 |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | ТУ 6-09-4676-83       | 438,34                 |
| $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | ГОСТ 3757-75          | 375,13                 |

**Таблица 12**

**Составы растворов, использованных при пропитке**

| Номер раствора | Концентрация соли в растворе; г/л                    |  |  |
|----------------|--|--|--|
|                | $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ |
| 1              | 100  | -  | -  |
| 2              | -  | 100  | -  |
| 3              | 100  | -  | 90   |
| 4              | 100  | -  | 260  |
| 5              | 100  | -  | 530  |
| 6              | -  | 100  | 90   |
| 7              | -  | 100  | 260  |
| 8              | -  | 100  | 530  |

Таблица 13

## Синтетический состав образцов активированных стекол

| № образца | № раствора | Число пропиток | Массовая доля, % |                                |                                |                                | Мольная доля, %  |                                |                                |                                |
|-----------|------------|----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|           |            |                | SiO <sub>2</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 1         | 1          | 8              | 96,00            | 4,00                           | -                              | -                              | 99,22            | 0,78                           | -                              | -                              |
| 2         |            | 4              | 97,96            | 2,04                           | -                              | -                              | 99,61            | 0,39                           | -                              | -                              |
| 3         |            | 2              | 98,97            | 1,03                           | -                              | -                              | 99,81            | 0,19                           | -                              | -                              |
| 4         |            | 1              | 99,48            | 0,52                           | -                              | -                              | 99,90            | 0,10                           | -                              | -                              |
| 5         | 2          | 8              | 95,24            | -                              | 4,76                           | -                              | 99,24            | -                              | 0,76                           | -                              |
| 6         |            | 4              | 97,56            | -                              | 2,44                           | -                              | 99,62            | -                              | 0,38                           | -                              |
| 7         |            | 2              | 98,77            | -                              | 1,23                           | -                              | 99,81            | -                              | 0,19                           | -                              |
| 8         |            | 1              | 99,38            | -                              | 0,62                           | -                              | 99,90            | -                              | 0,10                           | -                              |
| 9         | 3          | 1              | 99,31            | 0,52                           | -                              | 0,17                           | 99,80            | 0,10                           | -                              | 0,10                           |
| 10        | 4          | 1              | 98,99            | 0,52                           | -                              | 0,49                           | 99,61            | 0,10                           | -                              | 0,30                           |
| 11        | 5          | 1              | 98,49            | 0,51                           | -                              | 0,99                           | 99,30            | 0,10                           | -                              | 0,60                           |
| 12        | 6          | 1              | 99,21            | -                              | 0,62                           | 0,17                           | 99,80            | -                              | 0,10                           | 0,10                           |
| 13        | 7          | 1              | 98,89            | -                              | 0,62                           | 0,49                           | 99,61            | -                              | 0,09                           | 0,30                           |
| 14        | 8          | 1              | 98,39            | -                              | 0,62                           | 0,99                           | 99,30            | -                              | 0,09                           | 0,60                           |

Для обеспечения глубокой пропитки ее производили в вакуумном шкафу с выдержкой при остаточном давлении  $3-5 \cdot 10^{-3}$  Па в течении 20 минут. Образцы, требующие проведения многократных пропиток, подвергались промежуточной сушке и термообработке при 600 °С в течение 20 минут со скоростью подъема температуры 100 °С /час, данная скорость увеличения температуры не приводила к разрушению образцов.

После завершения пропитки проводилась медленная сушка образцов и их консолидация в плотный монолит.

## 2.4 Методы исследования структуры и свойств синтезированных образцов стекол.

### 2.4.1 Дифференциально–термический анализ (ДТА)

В ходе работы методом ДТА была изучена неизотермическая кристаллизация образцов стекол.

Изготовление образцов для ДТА производилось шлифованием сегментов отливок стекол до формы тонких круглых пластинок с диаметром около 3-4 мм с массой ~ 50 мг. Использование в качестве образцов монолитных пластинок вместо порошков позволяет отделять тепловые эффекты, возникающие в объеме стекла, от тепловых эффектов, связанных с поверхностной кристаллизацией. Для проведения дифференциально-термического анализа использовался прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter Netzsch. Нагрев образцов стекол производился в платиновых тиглях в режиме равномерного подъема температуры до 1200<sup>0</sup>С со скоростью 10 град/мин в атмосфере Ar.

Дифференциально-сканирующий калориметр STA 449 F3 Jupiter Netzsch позволяет получать данные дифференциального термического анализа, термогравиметрии, энтальпии экзотермических и эндотермических эффектов.

Просмотр и анализ полученных данных дифференциально-термического анализа проводился при помощи программ автоматического сбора и обработки данных.

### 2.4.2 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Для контроля наличия кристаллических фаз в образцах стекол, в том числе после длительной термообработки, сегменты отливок стекол измельчались в агатовой ступке до дисперсности около 20-50 мкм. Полученные порошки стекол исследовались методом РФА дифрактометре D2 Phaser (Bruker, CuK $\alpha$ ). Измерения проводились в нормальных условиях при скорости движения детектора от 1/4 до 1 град/мин в диапазоне углов  $2\theta =$

10-700. Идентификация кристаллических фаз, образующихся в результате термообработок, производилась сравнением интенсивностей пиков кристаллических отражений и соответствующих им межплоскостных расстояний с данными электронного каталога дифрактограмм JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

#### 2.4.3 Определение плотности образцов стекол.

Плотность образцов стекол определялась с помощью метода гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при нормальных условиях на плотномере SARTORIUS YDK 01-0D. Для определения плотности использовались образцы массой 30-40 г, что позволяло получать различие между тремя измерениями плотности менее 0,5%.

#### 2.4.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)

Спектры комбинационного рассеяния образцов стекол регистрировались в диапазоне  $100-1070\text{ см}^{-1}$  на многофункциональной автоматизированной системе для АСМ, локальной КР, СБОМ и TERS исследований Ntegra Spectra II NT-MDT. Спектры комбинационного рассеяния были получены с источником возбуждения в виде He-Ne лазера на длине волны 488 нм, сфокусированного в точку диаметром 10 мкм с углублением фокусного пятна в образец. Полученный сигнал был выделен при помощи конфокальной оптики и полихроматора с толщиной фокального слоя 2 мкм. Рассеянное излучение регистрировалось охлаждаемой до  $200^{\circ}\text{K}$  кремниевой CCD-матрицей, обеспечивающей финальное спектральное разрешение в  $1\text{ см}^{-1}$ .

#### 2.4.5 Запись спектров поглощения образцов стекол.

Спектры поглощения измерялись с целью определения интенсивностей пиков поглощения ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и их положения в образцах стекол, определения уровня неактивного поглощения вблизи 1050-1060 нм. Так же спектры поглощения измерялись с целью исследования явления поверхностного плазмонного резонанса в стеклах, содержащих наночастицы золота.

Снятие спектров поглощения производилось на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 со спектральным разрешением в 1 нм, в диапазоне длин волн от 250 до 1100 нм.

Образцы для регистрации спектров поглощения представляли собой полированные с двух сторон пластины стекла размером 15×15 мм, и толщиной 1-3 мм. Измерения проводились по стандартной методике.

#### 2.4.6 Измерение спектров люминесценции и возбуждения люминесценции образцов стекол.

Спектры люминесценции стекол регистрировались на спектрофлуориметре СДЛ-2 и исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации люминесценции и распределения спектральной плотности излучения возбуждения. Данные представлялись в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн  $dN/d\lambda$  от длины волны. Так же спектры люминесценции образцов стекол с  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  определялись при длинах волн возбуждения 802 нм и 920 нм, соответственно, со спектральной шириной каналов возбуждения и регистрации ,4 и 2 нм, соответственно . Все спектры люминесценции образцов стекол снимались при температуре 298 °К. Для отдельных видов стекол (серия ТНС) спектры люминесценции регистрировались при селективном возбуждении полос поглощения со спектральной шириной канала накачки 4 нм в интервалах 800-824 нм и 870-890 нм.

#### 2.4.7 Методика изучения кинетики затухания люминесценции и определения квантового выхода.

Измерение кинетики и определение времени затухания люминесценции ( $\tau_{\text{люм}}$ ) стекол с ионами  $\text{Yb}^{3+}$  проводилось с помощью системы, состоящей из импульсного лазера на сапфире с титаном (длина волны генерации  $\lambda=910$  нм, длительность импульса примерно 10 нс), монохроматора, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-83 и цифрового осциллографа “Tektronix-3250”.

Регистрация затухания люминесценции производилась при  $\lambda=975$  нм – в максимуме чисто электронного перехода. Квантовый выход люминесценции определялся по известным формулам:

$$q_1 = (\tau_{\text{люм}}/\tau_{\text{рад}}) \cdot 100 \%, \quad (21)$$

$$q_2 = q_{\text{эт}} S_x A_{\text{эт}} I_x n_x^2 / S_{\text{эт}} A_x I_{\text{эт}} n_{\text{эт}}^2, \quad (22)$$

где  $\tau_{\text{рад}}$  – радиационное время жизни метастабильного состояния ионов  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\tau_{\text{люм}}$  – время жизни люминесценции,  $S$  – площадь под «квантовым» спектром люминесценции;  $A$  – поглощение образца в % на длине волны возбуждения;  $I$  – «квантовая» интенсивность возбуждающего света;  $n$  – показатель преломления стекла (на дифрактометре Аббе); индексы «x» и «эт» относятся к испытываемому образцу и эталону соответственно. В качестве эталона использовалось  $\text{Yb}$ -содержащее стекло, для которого значение  $q$  определялось абсолютным методом. Время жизни люминесценции определялось по формуле:

$$\tau_{\text{люм}} = I_{\text{max}}^{-1} \int I(t) dt \quad (23)$$

Где  $I$  – интенсивность люминесценции.

Радиационное время жизни метастабильного состояния  $Yb^{3+}$ , определялось по формуле:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{g_j 8\pi c n^2}{g_i N \lambda_{ij}^4} \int k_{ij}(\lambda) d\lambda \quad (24)$$

Где  $g$  - статистический вес соответствующего энергетического состояния.

Кинетика затухания люминесценции стекол с ионами  $Nd^{3+}$  определялась на длине волны излучения Ti-сапфирового лазера (790 нм) и регистрировалась при длине волны люминесценции 1055 нм.

Кинетика разгорания и затухания люминесценции стекол, соактивированных ионами  $Yb^{3+}$  и  $Nd^{3+}$ , исследовалась при комнатной температуре. Во всех случаях возбуждение производилось импульсной ксеноновой лампой (длина волны – 580 нм, длительность импульса – 3 мкс + «хвост»). Регистрация – охлаждаемым жидким азотом до  $-80$  °С ФЭУ R5509-73 (Hamamatsu) на 975 нм через спектрометр iHR320 с решёткой 600 штр/мм (блеск на 1000 нм). Щели монохроматоров возбуждения и регистрации выставлялись 14 нм обе из-за достаточно слабого сигнала. Использовался фильтр RG 830 (SCHOTT) в канале регистрации для обрезания излучения накачки. Экспоненциальная аппроксимация кинетик затухания люминесценции проводилась в программе DAS6 (Horiba Scientific). Prompt-сигнал (инструментальный отклик) записывался для сильно разбавленного раствора ludox-a. Экспериментальные кривые аппроксимировались одноэкспоненциальной функцией:

$$A + B_1 * \exp(-t/\tau_1) \quad (25)$$

#### 2.4.8. Определение коэффициента линейного термического расширения, значений $T_g$ и $T_{нд}$

Измерение коэффициента линейного термического расширения проводилось на штапиках, изготовленных из синтезированных стекол, с геометрическими размерами 25\*4\*4 мм и плоскопараллельными торцами на приборе Netzsch DIL 402 PC в интервале температур от 20 до 600<sup>0</sup>С со скоростью нагрева 0,5 <sup>0</sup>С·мин<sup>-1</sup> (до достижения 80<sup>0</sup>С) и 4 <sup>0</sup>С·мин<sup>-1</sup> в интервале температур от 80 до 600 <sup>0</sup>С согласно ГОСТ 10978-73.

#### 2.4.9 Тестирование нанонеоднородного строения стекла методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения.

Для исследований стекол методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения изготавливались образцы в виде тонких пластинок стекол размерами 7\*15\*0,03 мм, такое ограничение по толщине связано с высоким содержанием в составе стекла ВаО и ионов РЗЭ.

Измерения интенсивности рентгеновского рассеяния проводились на автоматическом малоугловом рентгеновском дифрактометре "АМУР-К" с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОДЗМ [108] при фиксированной длине волны излучения  $\lambda$  равной 1.542 Å (CuK $\alpha$  линия острофокусной трубки с медным анодом, монохроматор из пиролитического графита) и коллимационной системой Кратки. Сечение рентгеновского пучка составляло 0.2 x 8 мм, область углов рассеяния соответствовала диапазону значений модуля вектора рассеяния  $0.1 < s < 1.0 \text{ нм}^{-1}$  ( $|s| = \frac{4\pi \cdot \sin \theta}{\lambda}$ ,  $2\theta$  -

угол рассеяния). Измерения проводили в вакуумированной камере. Расстояние образец-детектор составляло 700 мм. Время измерений одного образца составляло 10 мин. Из данных рассеяния образцами вычитали рассеяние пустой камерой для компенсации остаточной интенсивности

первичного пучка [109]. Процедура измерений проводилась согласно сертифицированной методике [110].

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

#### 3.1. Влияние состава матрицы активированных $\text{Nd}^{3+}$ алюмоборосиликофосфатных стекол на их спектрально-люминесцентные свойства.

Как правило, оптимальная концентрация ионов активаторов в активных средах определяется параметрами лазерной системы, ее проектируемой выходной мощности, геометрией активных элементов (диски, пластины, стержни). Наиболее важным параметром материалов активных сред является их эффективность, показателем которой является квантовый выход люминесценции. Основной причиной снижения квантового выхода является концентрационное тушение люминесценции. В рамках работы была изучена зависимость квантового выхода люминесценции от концентрации ионов - активаторов ( $\text{Nd}^{3+}$ ) в алюмоборосиликофосфатной матрице среднего состава, указанного в таблице 14.

**Таблица 14**

#### **Состав исходной алюмоборосиликофосфатной матрицы.**

| <b>Оксид</b>                              | <b>Мольная<br/>доля, %</b> | <b>Массовая<br/>доля, %</b> |
|---|----------------------------|-----------------------------|
| <b><math>\text{P}_2\text{O}_5</math></b>  | 46,48                      | 50,23                       |
| <b><math>\text{BaO}</math></b>            | 9,41                       | 10,98                       |
| <b><math>\text{K}_2\text{O}</math></b>    | 19,07                      | 13,68                       |
| <b><math>\text{SiO}_2</math></b>          | 5,99                       | 2,74                        |
| <b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b> | 10,78                      | 8,22                        |
| <b><math>\text{B}_2\text{O}_3</math></b>  | 8,26                       | 4,38                        |

Введение  $\text{Nd}^{3+}$  в матрицу производилось через добавление оксида неодима ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), данные о концентрации  $\text{Nd}^{3+}$  в стеклах приведены в таблице 15.

**Таблица 15.**

**Содержание  $\text{Nd}^{3+}$  в алюмоборосиликофосфатных стеклах.**

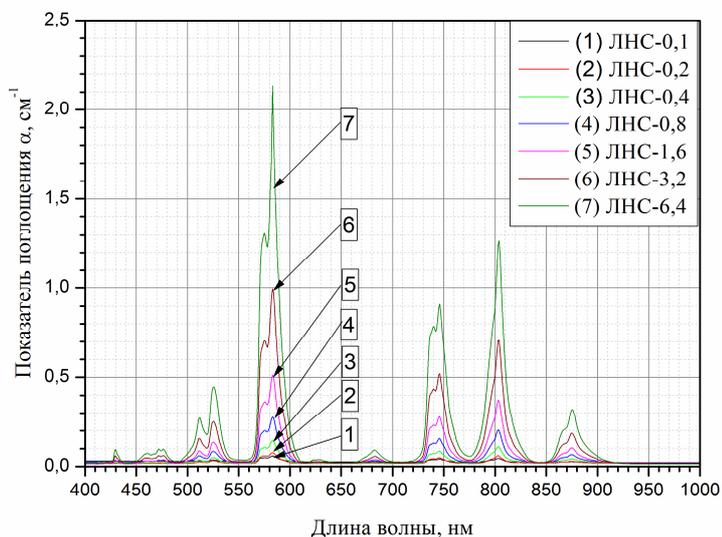
| Состав  | Мольная доля $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , % | Концентрация ионов $\text{Nd}^{3+}$ , $10^{20}$ $1/\text{см}^3$ |
|---------|--|---|
| ЛНС-0,1 | 0,1                                      | 0,267   |
| ЛНС-0,2 | 0,2                                      | 0,535   |
| ЛНС-0,4 | 0,4                                      | 1,093   |
| ЛНС-0,8 | 0,8                                      | 2,181   |
| ЛНС-1,6 | 1,6                                      | 4,346   |
| ЛНС-3,2 | 3,2                                      | 8,648   |
| ЛНС-6,4 | 6,4                                      | 17,166  |

Стекла синтезировались по описанной ранее методике. Увеличение содержания РЗЭ в стекле потребовало увеличения температуры варки до  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  и использования комплекта платиновых тиглей – для минимизации изменения компонентного состава матрицы за счет растворения материала тигля.

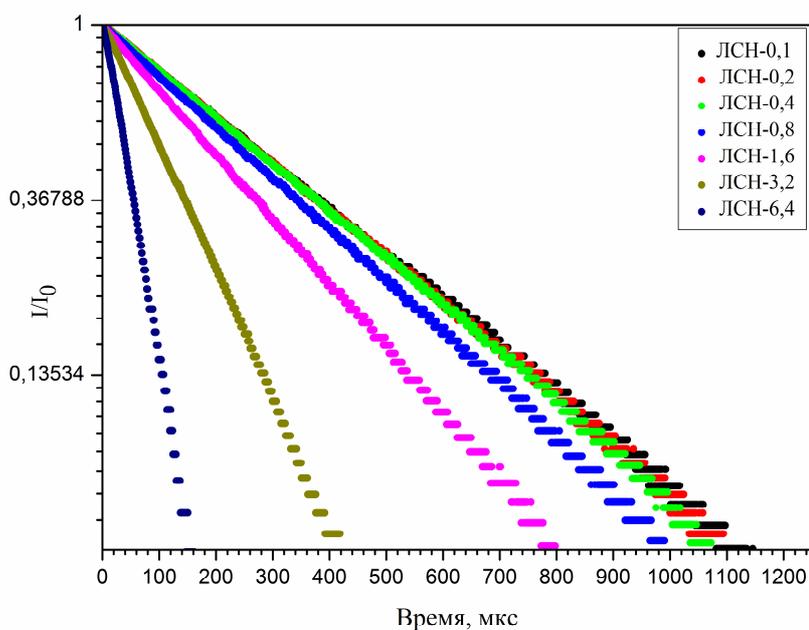
Для полученных стекол были получены спектры поглощения, люминесценции и кинетика затухания, представленные на рисунках 12-14.

На спектрах оптического поглощения образцов стекол имеются ярко-выраженные полосы поглощения в интервалах длин волн 455-473 нм, 500-543 нм, 564-610 нм, 730-760 нм, 770 – 830 нм и 860-910 нм, характерные для

стекол на фосфатной основе, содержащих в составе  $Nd^{3+}$ , при этом величина коэффициента поглощения носит прямо-пропорциональную зависимость от концентрации активатора в стекле.



**Рисунок 12.** Спектры поглощения образцов алюмоборосиликофосфатных стекол с различным уровнем активирования.



**Рисунок 13.** Кривые затухания люминесценции ионов  $Nd^{3+}$  в образцах синтезированных стекол.

Так как в стеклах, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , маловероятны процессы перепоглощения излучения возбуждения, определение кинетики затухания люминесценции производилось на образцах в виде пластинок толщиной 1 мм. Из данных по кинетике затухания следует, что при концентрации  $\text{Nd}^{3+}$  до  $10,925 \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^3$  практически отсутствует концентрационное тушение люминесценции, что связано с большим расстоянием активатор-активатор. При дальнейшем росте концентрации  $\text{Nd}^{3+}$  скорость спада кривой затухания увеличивается, что, с учетом практически равных концентраций остаточных ОН-групп для всех стекол ( $k_{3100\text{нм}} = 2 \pm 0,15 \text{ см}^{-1}$ ), обусловлено обменными процессами энергии между ионами  $\text{Nd}^{3+}$ . Длительность затухания люминесценции в работе определялась по формуле (26) [24]:

$$\tau_{\text{люм}} = \frac{1}{I_0} \int I(t) dt \quad (26)$$

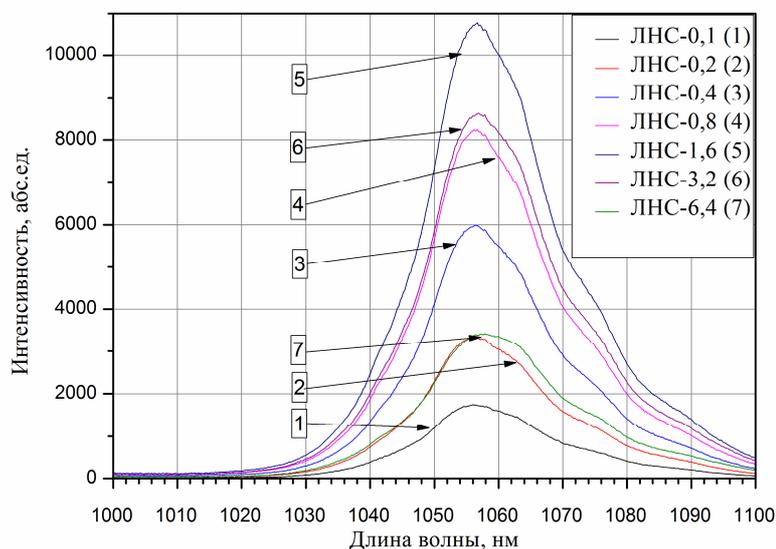
где  $\tau_{\text{люм}}$  – длительность затухания люминесценции,  $I_0$  – интенсивность в момент начала распада люминесценции,  $I$  – интенсивность люминесценции,  $t$  – время, прошедшее с начала распада люминесценции. Рассчитанные длительности затухания люминесценции представлены в таблице 1. Из длительности затухания люминесценции рассчитывалось значение квантового выхода, расчет проводился упрощенным методом по формуле (27).

$$q = (T_{\text{люм}} / T_{\text{рад}}) \cdot 100\% \quad (27)$$

где  $T_{\text{люм}}$  – время затухания люминесценции образца стекла,  $T_{\text{рад}}$  – время жизни метастабильного состояния ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , в качестве  $T_{\text{рад}}$  было принято  $T_{\text{люм}}$  при самой низкой ( $2,668 \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^3$ ) концентрации ионов  $\text{Nd}^{3+}$  (387,63 мкс).

Полученная зависимость квантового выхода люминесценции от концентрации  $\text{Nd}^{3+}$ , указывает на высокую эффективность стеклянной матрицы в качестве основы для лазерного стекла, так как при концентрации

$\text{Nd}^{3+}$  до  $\sim 2,2 \cdot 10^{20} \text{ 1/см}^3$  квантовый выход превышает 89%. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{Nd}^{3+}$  до  $8,6 \cdot 10^{20} \text{ 1/см}^3$  приводит к сильному снижению квантового выхода ( $\approx 44 \%$ ) за счет концентрационного тушения.

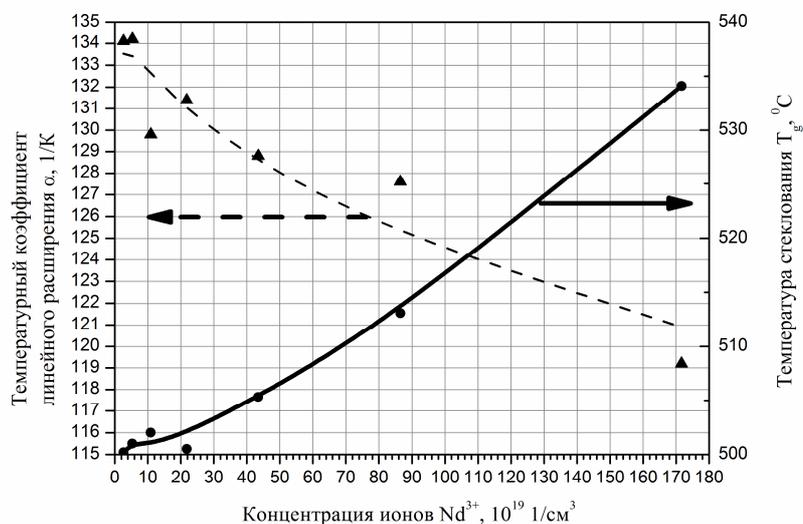


**Рисунок 14. Спектры люминесценции образцов стекол ( $\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ нм}$ ).**

Интенсивность люминесценции синтезированных стекол растет до содержания  $\text{Nd}^{3+} 4,35 \cdot 10^{20} \text{ 1/см}^3$ , что говорит о применимости данной матрицы для создания активных сред с высокой концентрацией  $\text{Nd}^{3+}$ .

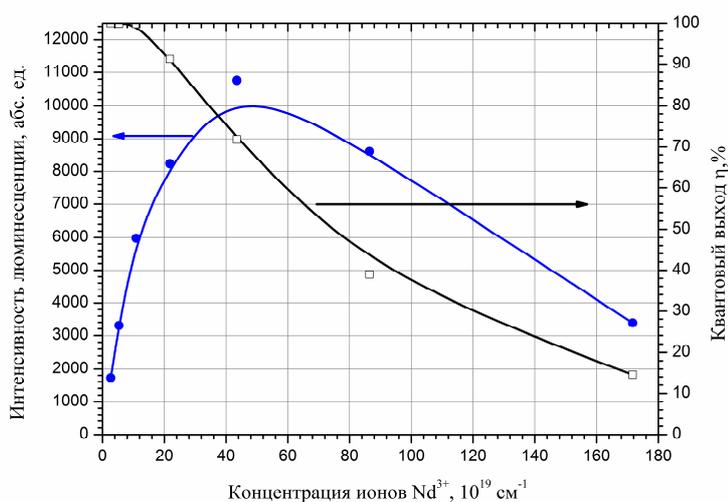
Спектрально-люминесцентные исследования стекол позволили обнаружить эффект уширения полосы люминесценции при высоких концентрациях активатора. Эффективная ширина полосы люминесценции ( $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ ) в исследованных образцах стекол изменяется от 26 нм до 28 нм с ростом концентрации активатора от  $2,67 \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^3$  до  $17,166 \cdot 10^{20} \text{ 1/см}^3$ . Уширение основной полосы люминесценции вероятно связано с перестройкой структуры стекла и неоднородным уширением спектральных линий вследствие этой перестройки. Это подтверждается определением структуро-чувствительных свойств, а именно данными дилатометрии, которые свидетельствуют о реальном влиянии активатора на структуру стекла. С ростом концентрации ионов  $\text{Nd}^{3+}$  существенно изменяются как

температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР;  $\alpha$ ), так и температура стеклования  $T_g$  (рисунок 15).



**Рисунок 15. Зависимость ТКЛР и температуры стеклования от концентрации ионов  $Nd^{3+}$  для синтезированных стекол.**

Значения ТКЛР исследованной матрицы при увеличении концентрации  $Nd^{3+}$  до  $171,66 \cdot 10^{19} /cm^3$  снижается со 134 до  $119 \cdot 10^{-7} /K$ , а температура стеклования увеличивается с  $500,5^{\circ}C$  до  $534,3^{\circ}C$ .



**Рисунок 16. Зависимость квантового выхода и интенсивности люминесценции от концентрации ионов  $Nd^{3+}$ .**

Таким образом, исходная алюмоборосиликофосфатная матрица подходит для получения активных сред, обладающих высокой эффективностью люминесценции.

Предварительный анализ литературы позволил заключить, что существующие составы фосфатных лазерных стекол, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , имеют ряд характерных свойств, делающих их использование в высокоэффективных усилителях лазерных импульсов фемтосекундного диапазона затруднительным. К таким характерным свойствам можно отнести:

- 1) Узкая полоса люминесценции основного лазерного перехода  $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ , зачастую не перекрывающая спектральную ширину растянутого импульса. Эффективная ширина полосы люминесценции большинства фосфатных лазерных стекол ограничивается значениями 22-29,5 нм [111].
- 2) Примерно одинаковое положение пиков люминесценции, связанное с использованием составов метафосфатной стехиометрии (O/P=2,8 -3,2) с подобными структурными элементами, приводящих к одинаковому неоднородному уширению.

Одной из задач данной работы являлось определение пределов смещения положения полосы люминесценции и увеличения ее эффективной ширины в неодимовых фосфатных стеклах. Одним из подходов к изменению параметров неоднородного уширения ионов РЗЭ в стеклах является увеличение содержания модификаторов и стеклообразующих оксидов, и, как следствие, создания разнообразия окружения ионов РЗЭ в стекле. Изменение содержания модификаторов и дополнительных стеклообразователей производилось заменой  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Кроме того была синтезирована линейка стекол с различным содержанием основного стеклообразователя с захватом ультра-, мета- и полифосфатных областей составов. Наряду с такими параметрами как эффективная ширина полосы люминесценции и положения

ее пика, оценивалась так же технологичность составов и возможность получения стекла оптического качества. Интервалы содержания компонентов матрицы в синтезированных стеклах представлены в таблице 16.

**Таблица 16.**

**Концентрации компонентов матрицы в синтезированных стеклах.**

| Оксид                          | Минимальное значение, масс.% | Максимальное значение, масс.% |
|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 44,37                        | 81,91                         |
| BaO                            | 4,33                         | 17,28                         |
| K <sub>2</sub> O               | 5,39                         | 20,18                         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,24                         | 14,31                         |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1,73                         | 15,53                         |
| SiO <sub>2</sub>               | 1,08                         | 13,78                         |

Составы синтезированных стекол, с различным соотношением оксидов стеклообразователей и модификаторов из группы оксидов щелочных и щелочноземельных металлов приведены в таблице 17.

**Таблица 17. Составы с вариацией содержания компонентов матрицы.**

| Обозначение состава | Содержание компонентов, масс.% |       |                  |                  |                                |                               |                                | Отношение О/Р |
|---------------------|--------------------------------|-------|------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------|
|                     | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | BaO   | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |               |
| ЛФСФ-50,5           | 50,56                          | 12,92 | 16,10            | 3,23             | 9,68                           | 5,16                          | 2,35                           | 3,68          |
| ЛФСФ-54,5           | 54,43                          | 11,90 | 14,83            | 2,97             | 8,91                           | 4,75                          | 2,21                           | 3,51          |
| ЛФСФ-61             | 60,84                          | 10,24 | 12,75            | 2,55             | 7,66                           | 4,08                          | 1,86                           | 3,27          |
| ЛФСФ-75,3           | 75,34                          | 6,14  | 7,65             | 1,53             | 4,60                           | 2,45                          | 2,29                           | 2,89          |
| ЛФСФ-78,2           | 78,22                          | 5,35  | 6,66             | 1,33             | 4,00                           | 2,13                          | 2,31                           | 2,83          |
| ЛФСФ-81,9           | 81,91                          | 4,33  | 5,39             | 1,08             | 3,24                           | 1,73                          | 2,32                           | 2,76          |
| ЛФСФ-А13,4          | 59,59                          | 12,01 | 14,97            | 3,00             | 3,41                           | 4,79                          | 2,23                           | 3,23          |
| ЛФСФ-А14,3          | 49,35                          | 11,80 | 14,70            | 2,94             | 14,31                          | 4,71                          | 2,19                           | 3,84          |

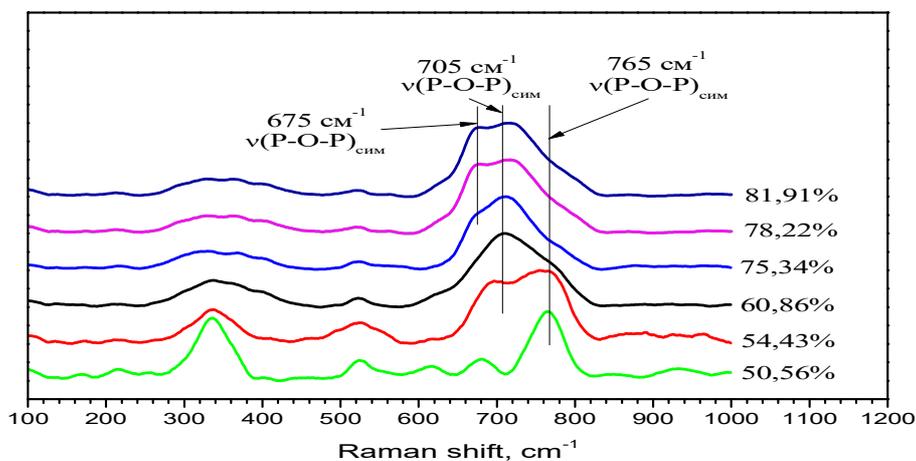
|                         |       |       |       |       |      |       |      |      |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|
| <b>ЛФСФ-В10,2</b>       | 49,35 | 11,80 | 14,70 | 2,94  | 8,83 | 10,19 | 2,19 | 3,94 |
| <b>ЛФСФ-В15,5</b>       | 44,37 | 11,69 | 14,57 | 2,92  | 8,75 | 15,53 | 2,17 | 4,46 |
| <b>ЛФСФ-Si8,4</b>       | 49,35 | 11,80 | 14,70 | 8,42  | 8,83 | 4,71  | 2,19 | 3,86 |
| <b>ЛФСФ-Si13,8</b>      | 44,37 | 11,69 | 14,57 | 13,78 | 8,75 | 4,66  | 2,17 | 4,29 |
| <b>ЛФСФ-Ва6,4</b>       | 59,59 | 6,43  | 14,97 | 3,00  | 8,99 | 4,79  | 2,23 | 3,39 |
| <b>ЛФСФ-<br/>Ва17,3</b> | 49,35 | 17,28 | 14,70 | 2,94  | 8,83 | 4,71  | 2,19 | 3,65 |
| <b>ЛФСФ-К9,4</b>        | 59,59 | 12,01 | 9,39  | 3,00  | 8,99 | 4,79  | 2,23 | 3,38 |
| <b>ЛФСФ-К20,2</b>       | 49,35 | 11,80 | 20,18 | 2,94  | 8,83 | 4,71  | 2,19 | 3,66 |

Все стекла, кроме составов ЛФСФ-Si8,4 и ЛФСФ-Si13,8 характеризовались высокой степенью однородности, отсутствием пузырей и непрозрачных включений. Стекла с увеличенным содержанием диоксида кремния обладали опалесценцией, при этом опалесценция усиливалась при увеличении в составе стекла содержания SiO<sub>2</sub>. Проявление опалесценции связано с фазовым разделением, свойственным силикафосфатным стеклам [112].

Анализ спектров люминесценции полученных стекол наряду с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния позволили оценить интенсивность влияния каждого из компонентов матрицы на структуру стекол и изменение спектров люминесценции ионов Nd<sup>3+</sup>.

Различное содержание в стекле оксида фосфора P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, как основного компонента, напрямую влияет на структуру стекла и люминесцентные свойства ионов неодима в стеклах. Полученные спектры комбинационного рассеяния образцов стекол с различным содержанием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис 17), зарегистрированные в интервале 100-1000 см<sup>-1</sup>, свидетельствуют о перестройке структуры стекла. При увеличении содержания оксида фосфора положение максимума полосы, связанной с симметричными колебаниями ( $\nu(\text{P-O-P})_{\text{сим}}$ ) мостикового кислорода, смещается в более длинноволновую

область ( от  $765 \text{ см}^{-1}$  до  $675 \text{ см}^{-1}$ ), что характерно для перехода пиро → мета → ультрафосфатное стекло [113,114].



**Рисунок 17. Спектры КР образцов стекол с различным содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$**

Изменение структуры стекла сильно сказывается и на спектрах люминесценции стекол. Изменение содержания оксида фосфора влияет не только на эффективную ширину полосы люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , но и на ее положение, так при переходе от ультрафосфатной стехиометрии к пирофосфатной, пик полосы люминесценции перехода  $4\text{F}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{11/2}$  смещается от  $1051,6 \text{ нм}$  до  $1054,6 \text{ нм}$ , при этом эффективная ширина полосы люминесценции увеличивается от  $21,2 \text{ нм}$  до  $26,4 \text{ нм}$  (рис.18). Нефелоксетический эффект отчетливо просматривается на спектрах поглощения (рис. 19), при увеличении содержания оксида фосфора в стекле полоса поглощения, обусловленная  $^2\text{P}_{1/2}$ -уровнем смещается в коротковолновую область спектра, что связано с изменением в первой катионной оболочке ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . При этом полоса поглощения вблизи  $870 \text{ нм}$  расщепляется, что может свидетельствовать об изменении параметров расщепления энергетических уровней ионов неодима. Данные по эффективной ширине полосы люминесценции ( $\Delta\lambda_{\text{эфф}}$ ), определяемой по

формуле (28), и положению пика люминесценции представлены в таблице (18).

$$\Delta\lambda_{\text{эфф}} = \frac{\int I_{\text{эм}}(\lambda) d\lambda}{I_{\text{эм}}(\lambda_{\text{пик}})} \quad (28)$$

**Таблица 18**

**Положение пика полосы люминесценции и эффективная ширина полосы люминесценции стекол с различным содержанием Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>**

| Обозначение состава стекла | Положение пика полосы люминесценции, нм | Эффективная ширина полосы люминесценции, нм |
|----------------------------|---|---|
| <b>ЛФСФ-50,5</b>           | 1054,6                                  | 26,4  |
| <b>ЛФСФ-54,5</b>           | 1052,8                                  | 25,7  |
| <b>ЛФСФ-61</b>             | 1052,7                                  | 24,2  |
| <b>ЛФСФ-75,3</b>           | 1052,1                                  | 22,7  |
| <b>ЛФСФ-78,2</b>           | 1051,9                                  | 21,7  |
| <b>ЛФСФ-81,9</b>           | 1051,6                                  | 21,2  |

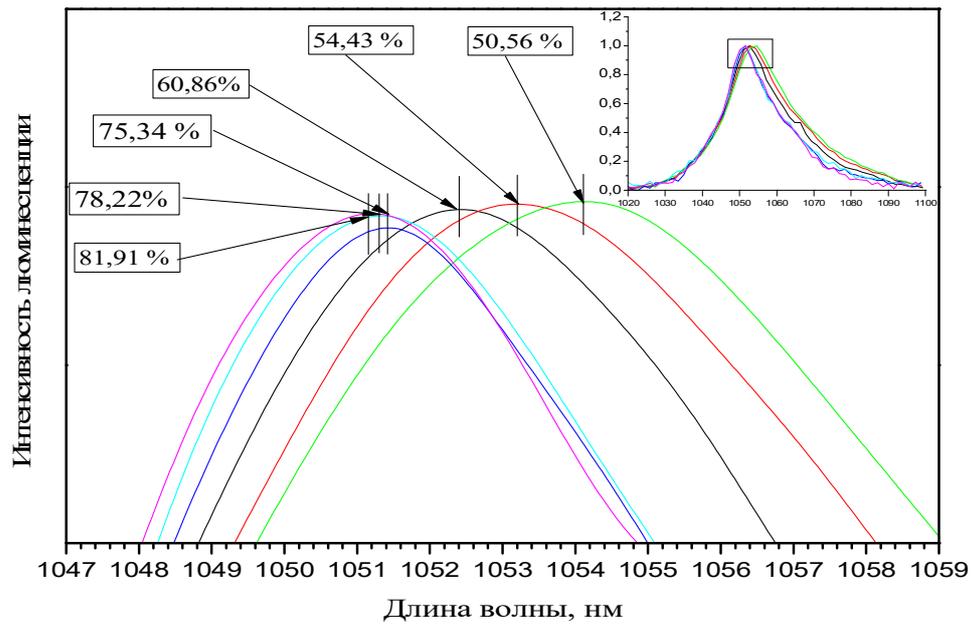


Рисунок. 18 Положение пиков на спектрах люминесценции образцов стекол с различным содержанием  $P_2O_5$

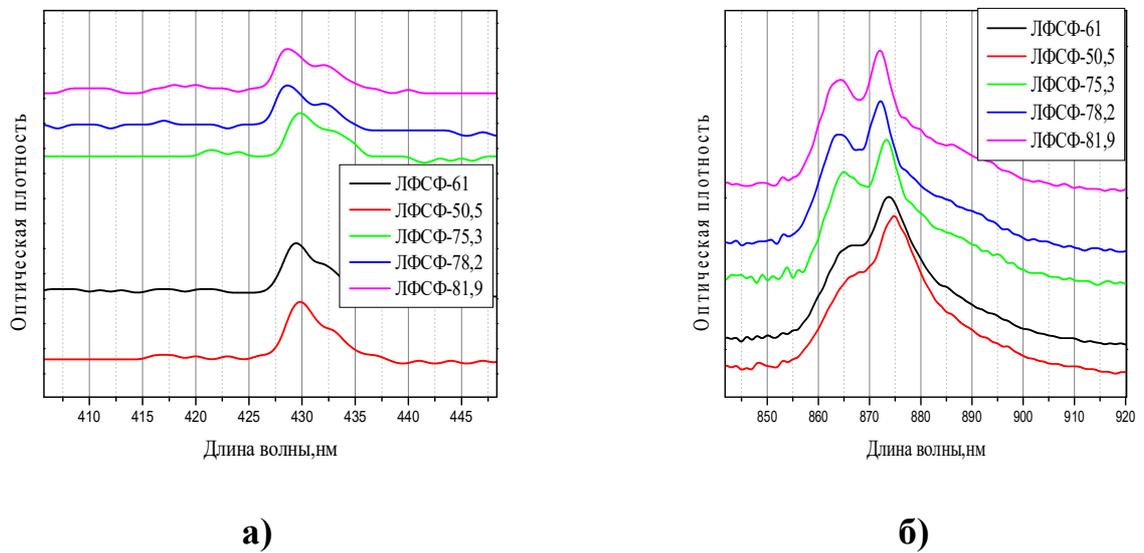
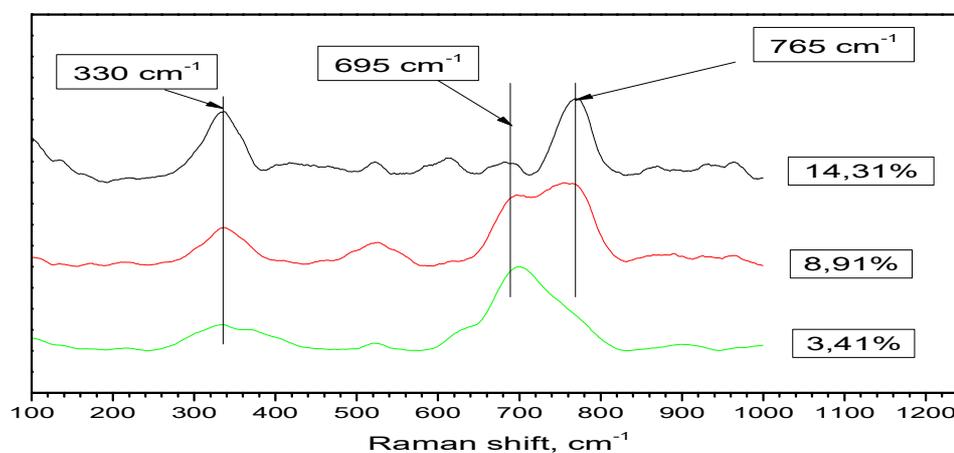


Рисунок 19. Оптическая плотность образцов с разным содержанием  $P_2O_5$  вблизи полосы поглощения, связанной с переходом  $4I_{11/2} \rightarrow 2P_{1/2}$  (а), расщепление полосы поглощения вблизи 870 нм (б).

Основным модификатором фосфатных лазерных стекол, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$  является оксид алюминия, так как он позволяет без существенного ухудшения спектрально-люминесцентных свойств увеличить механические и теплофизические свойства стекол. Спектры комбинационного рассеяния образцов стекол с различным содержанием оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  также проявляют переход от преобладания метафосфатной структуры стекла к пирофосфатной при увеличении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счет снижения содержания остальных компонентов матрицы. Как и в случае стекол с различным содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$ , яркое проявление полосы при  $765\text{ см}^{-1}$  можно увязывать не только с увеличением количества пирофосфатных структурных единиц, но и с увеличением количества тетраэдров  $\text{AlO}_4$  [114,115]. Так же увеличение содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к усилению интенсивности широкой полосы с пиком при  $\sim 330\text{ см}^{-1}$ , обусловленной деформационными колебаниями фосфатных тетраэдров.



**Рисунок 20. Спектры КР образцов стекол с различным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

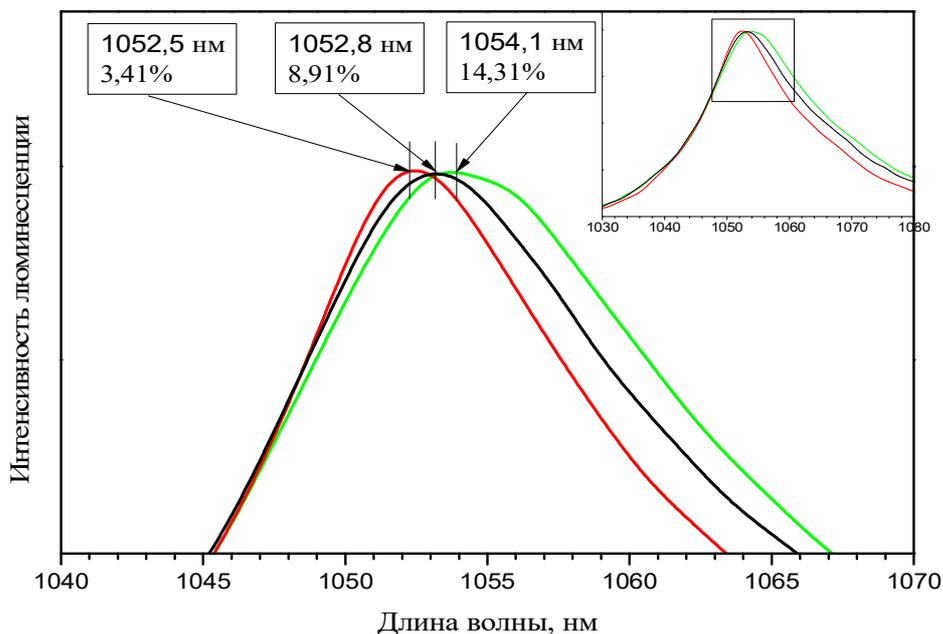
Изменение структуры стекла при увеличении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к изменению параметров неоднородного уширения полос люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в стеклах (рис. 21). Как показано на спектрах люминесценции стекол, положение пика смещается от  $1052,5\text{ нм}$  до  $1054,1\text{ нм}$ , при увеличении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от  $3,41$  до  $14,31$  масс.%. Эффективная

ширина полосы люминесценции ионов неодима в данных стеклах изменяется от 22,7 до 27,1 нм.

**Таблица 19**

**Положение пика полосы люминесценции и эффективная ширина полосы люминесценции стекол с различным содержанием  $Al_2O_3$**

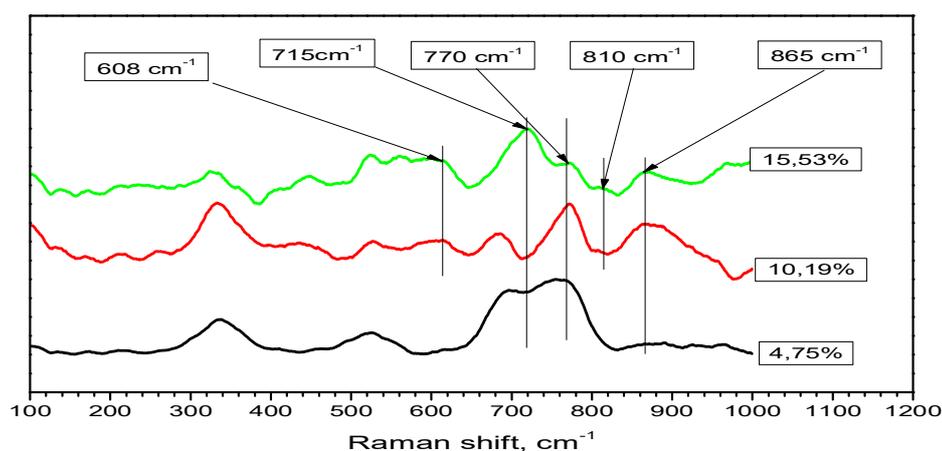
| Обозначение состава стекла | Положение пика полосы люминесценции, нм | Эффективная ширина полосы люминесценции, нм |
|----------------------------|---|---|
| <b>ЛФСФ-А13,4</b>          | 1052,5                                  | 22,7  |
| <b>ЛФСФ-54,5</b>           | 1052,8                                  | 25,7  |
| <b>ЛФСФ-А114,3</b>         | 1054,1                                  | 27,1  |



**Рисунок 21. Спектры люминесценции образцов стекол с различным содержанием  $Al_2O_3$**

Исходя из данных литературы, введение оксида бора в фосфатные лазерные стекла приводит к упрочнению структуры стекол, увеличивает его химическую устойчивость и стойкость к термоудару. По данным КР,

увеличение содержания  $B_2O_3$  от 4,75 до 10,19 масс.% приводит к переходу структуры стекла в полифосфатную область с образованием пиро-группировок, однако при дальнейшем увеличении содержания  $B_2O_3$  в фосфатной сетке снова начинают преобладать метафосфатные структурные единицы, что проявляется в уменьшении интенсивности линий при  $765\text{ см}^{-1}$  и увеличении интенсивности полосы при  $715\text{ см}^{-1}$ , при этом широкая полоса с пиком вблизи  $\sim 330\text{ см}^{-1}$  становится менее интенсивной, что свидетельствует об уменьшении колебаний тетраэдров  $PO_4$ . Проявление полосы вблизи  $608\text{ см}^{-1}$  увязывается с образованием в структуре стекла метаборатных колец [116], свойственных стеклам с высоким содержанием оксида бора и оксидов щелочных и щелочноземельных элементов. Полосы с пиками вблизи  $810\text{ см}^{-1}$  и  $865\text{ см}^{-1}$  увязываются с наличием в стекле орто- и пироборатных группировок. Вероятно, при увеличении содержания оксида бора в стекле  $B_2O_3$  перестает быть модификатором и начинает играть роль отдельного стеклообразователя. При этом боратные группировки включают в себя часть щелочных и щелочноземельных модификаторов, что приводит к увеличению количества мостиковых кислородов в структуре фосфор-кислородного мотива и переходу его к метафосфатному «цепочечному» строению.



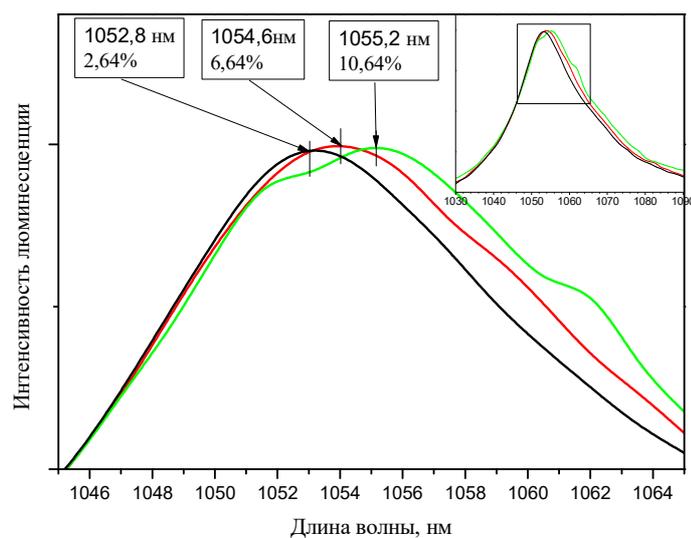
**Рисунок 22. Спектры КР образцов стекол с различным содержанием  $B_2O_3$**

Изменения в спектрах люминесценции, связанные с перестройкой структуры стекла проявляются не только в различном неоднородном уширении (смещении полос люминесценции и их уширении), но и в изменении формы полосы люминесценции при большом содержании  $V_2O_3$  (рис.22). На спектрах люминесценции становятся заметны перегибы, свидетельствующие о появлении нового ансамбля окружения ионов  $Nd^{3+}$ , отличающегося от основных группировок в фосфатных стеклах с низким содержанием  $V_2O_3$ . Появление дополнительного вида окружения ионов активатора приводит к увеличению эффективной ширины полосы люминесценции с 25,7 до 28,7 нм.

**Таблица 20**

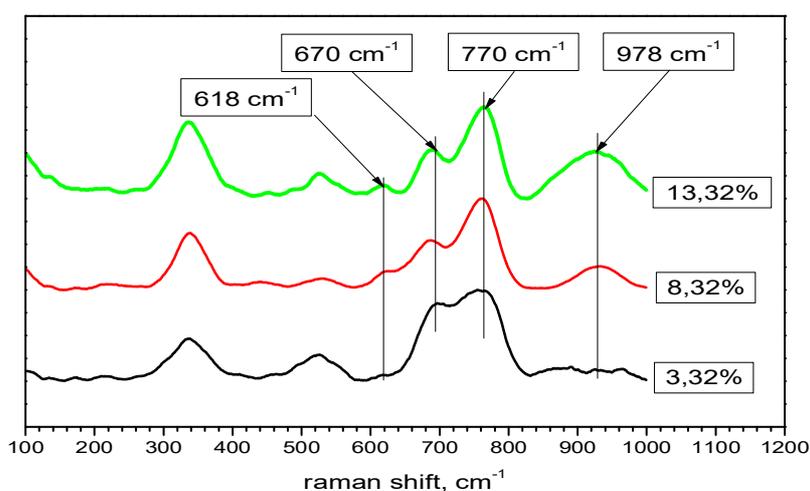
**Положение пика полосы люминесценции и эффективная ширина полосы люминесценции стекол с различным содержанием  $V_2O_3$**

| Обозначение состава стекла | Положение пика полосы люминесценции, нм | Эффективная ширина полосы люминесценции, нм |
|----------------------------|---|---|
| <b>ЛФСФ-54,5</b>           | 1052,8                                  | 25,7  |
| <b>ЛФСФ-В10,2</b>          | 1054,6                                  | 26,9  |
| <b>ЛФСФ-В15,5</b>          | 1055,2                                  | 28,7  |



**Рисунок 22. Спектры люминесценции образцов стекол с различным содержанием  $V_2O_5$**

Дополнительным стеклообразователем, существенно-улучшающим физико-механические и теплофизические свойства фосфатных стекол, является диоксид кремния  $SiO_2$ , однако растворимость диоксида кремния в фосфатном расплаве весьма ограничена. Увеличение содержания диоксида кремния в стекле до концентрации  $\sim 8,4$  масс. % приводит к проявлению ликвационного разделения.



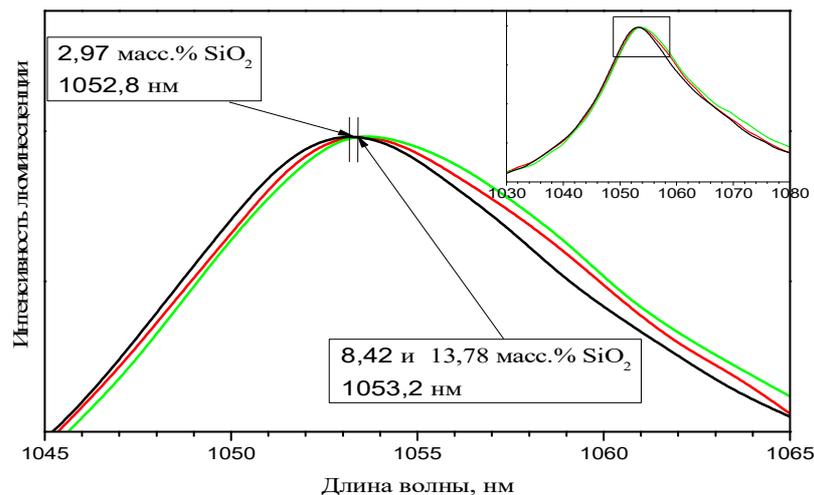
**Рисунок 23. Спектры КР образцов стекол с различным содержанием  $SiO_2$**

На спектрах комбинационного рассеяния при увеличении концентрации диоксида кремния проявляется широкая полоса с центром вблизи  $978\text{ см}^{-1}$ , обусловленная колебаниями Si-O-связи в структурных элементах  $\text{SiO}_4^{4-}$  (рис.23). Спектры люминесценции стекол с увеличенным содержанием диоксида кремния позволяют заключить, что введение в состав стекла диоксида кремния незначительно сказывается на изменении активаторного ансамбля, так как положение пика (1053,2 нм) и значение эффективной ширины полосы люминесценции (26-26,6 нм) остаются свойственными фосфатным стеклам (рис.24).

**Таблица 21**

**Положение пика полосы люминесценции и эффективная ширина полосы люминесценции стекол с различным содержанием  $\text{SiO}_2$**

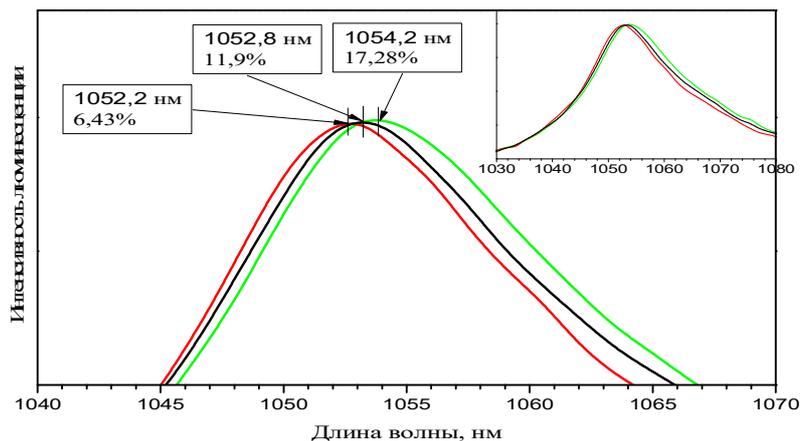
| Обозначение состава стекла | Положение пика полосы люминесценции, нм | Эффективная ширина полосы люминесценции, нм |
|----------------------------|---|---|
| <b>ЛФСФ-54,5</b>           | 1052,8                                  | 25,7  |
| <b>ЛФСФ- Si8,4</b>         | 1053,1                                  | 26  |
| <b>ЛФСФ- Si13,8</b>        | 1053,1                                  | 26,6  |



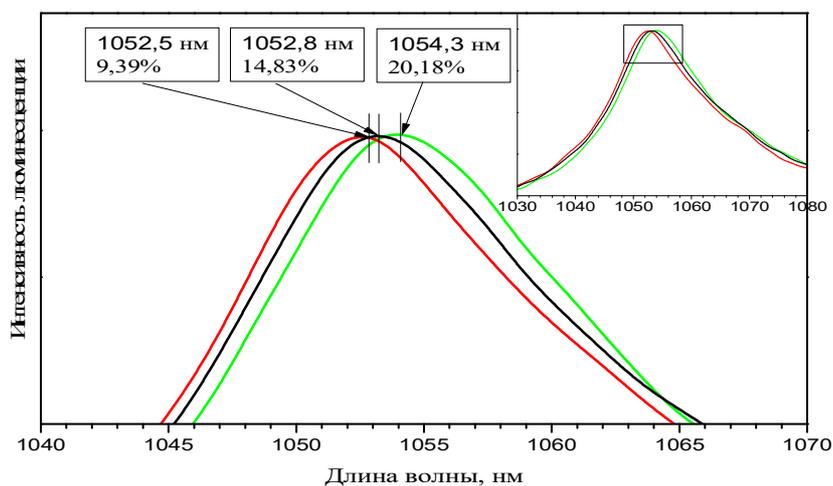
**Рисунок.24. Спектры люминесценции образцов стекол с различным содержанием SiO<sub>2</sub>**

Выраженное фазовое разделение в стеклах с высоким содержанием диоксида кремния предполагает необходимость более быстрого охлаждения расплава на стадии выработки (для заморозки структуры однородного расплава), что делает получение стекла высокого оптического качества практически невозможным.

Увеличение содержания щелочных и щелочноземельных компонентов стекла, исходя из данных КР, приводит к изменению структуры стекла с переходом от метафосфатного цепочечного строения к структуре, содержащей пирофосфатные структурные элементы. При этом происходит сдвиг пика полосы люминесценции в длинноволновую область спектра с его незначительным уширением, что можно наблюдать на графиках 25 и 26. Данные по эффективной ширине полосы люминесценции и положению пика полосы представлены в таблице 22.



**Рисунок 25. Спектры люминесценции образцов стекол с различным содержанием**



**ВаО**

**Ри**

**сунок.26 Спектры люминесценции образцов стекол с различным содержанием  $K_2O$**

**Эффективная ширина полосы люминесценции, ширина на половине  
высоты и положение пика полосы люминесценции стекол.**

| <b>Обозначение<br/>состава<br/>стекла</b> | <b>Положение пика<br/>полосы<br/>люминесценции, нм</b> | <b>Эффективная<br/>ширина полосы<br/>люминесценции, нм</b> |
|---|--|--|
| <b>ЛФСФ-54,5</b>                          | 1052,8   | 25,7   |
| <b>ЛФСФ-Ва6,4</b>                         | 1052,2   | 24,8   |
| <b>ЛФСФ-<br/>Ва17,3</b>                   | 1054,2   | 26,5   |
| <b>ЛФСФ-К9,4</b>                          | 1052,5   | 25,1   |
| <b>ЛФСФ-<br/>К20,2</b>                    | 1054,3   | 25,3   |

В результате спектрально-люминесцентных исследований синтезированных стекол определено, что наименьшей эффективной шириной полосы люминесценции вблизи 1,05 мкм обладают стекла, близкие к ультра-и метафосфатной стехиометрии ( $O/P \leq 3$ ) - ЛФСФ-75,3, ЛФСФ-78,2 и ЛФСФ-81,9, эффективная ширина полосы люминесценции в данных стеклах имеет величину от 21,2 до 22,7 нм. Вероятно, узость полосы связана в первую очередь с малой вариацией возможных окружений ионов  $Nd^{3+}$  (узостью активаторного ансамбля) - не вносящей большого вклада в неоднородное уширение полосы люминесценции. Наибольшим неоднородным уширением обладают составы с полифосфатной стехиометрией ( $O/P > 3$ ), при этом наибольшее значение эффективной ширины полосы люминесценции соответствует составам с высоким содержанием оксидов бора и алюминия (ЛФСФ-В15,5 – 28,7 нм, ЛФСФ- А114,3– 27,1 нм).

Исходя из результатов исследования влияния соотношения компонентов матрицы стекла на сдвиг и уширение полосы основного

лазерного перехода ионов  $\text{Nd}^{3+}$  можно судить, что сдвиг за счет вариации содержания компонентов матрицы в исследованной области составов составляет 3,6 нм (**ЛФСФ -81,9** – 1051,6 нм, **ЛФСФ-В15,5** - 1055,2 нм). Такой сдвиг пика люминесценции обусловлен перестройкой структуры стекла от ультрафосфатной до полифосфатной с появлением дополнительного ансамбля окружения ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . Увеличение эффективной ширины полосы люминесценции обуславливается вариативностью окружения ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . При этом наибольшее неоднородное уширение соответствует составам с высоким содержанием оксидов бора и алюминия.

Исходя из данных КР, можно предположить, что увеличение содержания  $\text{V}_2\text{O}_3$  приводит к формированию обособленных структурных элементов из ряда метаборатов щелочных металлов, в которые способны внедряться ионы  $\text{Nd}^{3+}$ . Наличие различных структурных элементов (фосфатных и боратных) приводит к образованию нескольких часто-встречающихся активаторных ансамблей ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в стекле. Образующие ансамбли с различной эффективной напряженностью поля имеют различные параметры расщепления, за счет чего полосы люминесценции, являющиеся суперпозицией линий люминесценции всех активных центров, имеют большую ширину.

Сильное экранирование лазерного уровня ионов  $\text{Nd}^{3+}$  не позволяет получить на основе выбранной матрицы люминесцирующие стекла с эффективной шириной полосы люминесценции более 28,5 нм за счет изменения компонентного состава матрицы.

Как известно, результирующая напряженность поля, влияющая на параметры расщепления энергетических уровней ионов РЗЭ связана с эффективной напряженностью электрического поля – суммирующей напряженность электрических полей (ионные потенциалы) всех катионов, входящих в состав матрицы.

В работе рассмотрено влияние введения в состав стекла ионов с высокой поляризующей способностью, таких как  $Ti^{4+}$  ( $r_{Ti^{4+}} = 0,67 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ), способных привести к изменению параметров расщепления.

Для исследования влияния введения в матрицу стекла оксида титана был синтезирован ряд составов, отличающихся концентрациями ионов  $Nd^{3+}$  и  $Ti^{4+}$ . Составы синтезированных стекол приведены в таблице 23.

**Таблица 23.**

**Составы с различным содержанием  $Nd^{3+}$  и  $Ti^{4+}$ .**

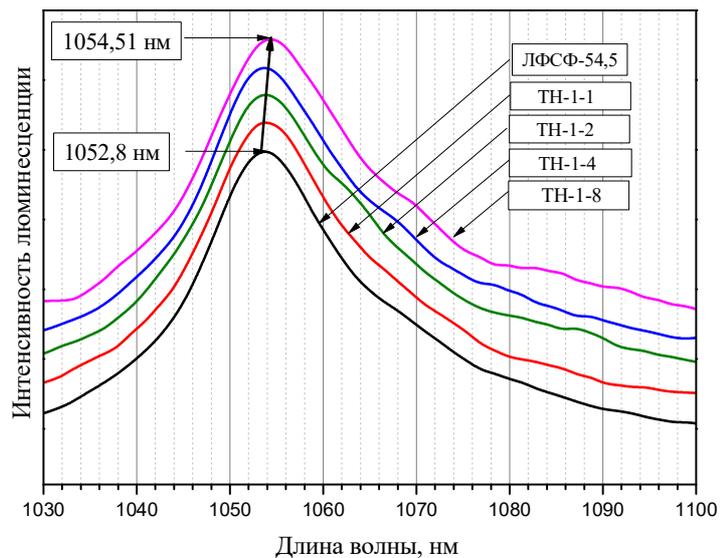
| Состав<br>стекла | Содержание компонентов, мольн. % |      |        |         |           |          |           |         |
|------------------|----------------------------------|------|--------|---------|-----------|----------|-----------|---------|
|                  | $P_2O_5$                         | BaO  | $K_2O$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $B_2O_3$ | $Nd_2O_3$ | $TiO_2$ |
| ТН-0,3-3         | 52,06                            | 7,84 | 15,90  | 4,99    | 8,98      | 6,89     | 0,33      | 3       |
| ТН-0,3-1         | 53,14                            | 8,00 | 16,23  | 5,10    | 9,17      | 7,03     | 0,33      | 1       |
| ТН-0,3-2         | 52,60                            | 7,92 | 16,07  | 5,05    | 9,08      | 6,96     | 0,33      | 2       |
| ТН-1-1           | 52,78                            | 7,95 | 16,12  | 5,06    | 9,11      | 6,98     | 1         | 1       |
| ТН-1-2           | 52,24                            | 7,87 | 15,95  | 5,01    | 9,02      | 6,91     | 1         | 2       |
| ТН-1-4           | 51,16                            | 7,70 | 15,63  | 4,91    | 8,83      | 6,77     | 1         | 4       |
| ТН-1-8           | 49,01                            | 7,38 | 14,97  | 4,70    | 8,46      | 6,48     | 1         | 8       |

В ходе синтеза образцов стекол было выявлено, что диоксид титана обладает высокой растворимостью в данной матрице, так как даже при концентрации в 8 мольн. % в вырабатываемой стекломассе не присутствовало следов непровара. Все синтезированные образцы стекол с дополнительно введенным  $TiO_2$  не имели признаков кристаллизации после отжига.

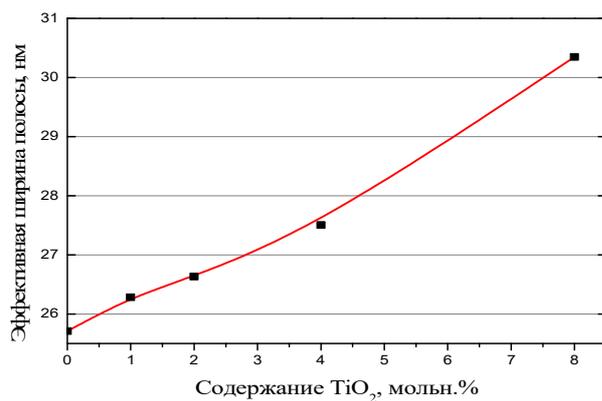
Результаты спектрально-люминесцентных исследований позволяют сделать несколько выводов о влиянии ионов  $Ti^{4+}$  на люминесценцию ионов  $Nd^{3+}$  в фосфатном стекле. При узкополосном возбуждении с длиной волны, равной 804 нм, стекла составов ТН-0,3-1, ТН-0,3-2 и ТН-0,3-3 показали положения пика люминесценции 1054,6 нм, 1054,9 нм и 1058,51 нм, соответственно. При этом эффективная ширина полосы люминесценции в

данных стеклах изменяется от 26,5 до 29,2 нм. Полученное смещение пика полосы люминесценции свидетельствует о сильном влиянии ионов титана на параметры расщепления. Учитывая величину сдвига полосы относительно составов без диоксида титана, можно предположить, что ионы титана входят в первую катионную сферу ионов  $\text{Nd}^{3+}$ .

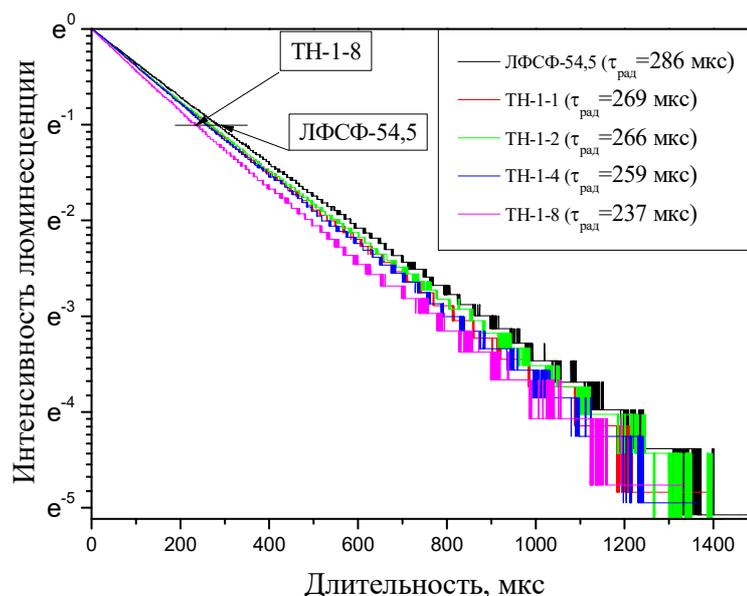
При увеличении концентрации ионов  $\text{Nd}^{3+}$  до 1 мольн.% в стеклах диоксидом титана, эффект сдвига полосы проявляется слабее - положение пика люминесценции лежит в пределах, свойственных большинству фосфатных стекол (1053,5 – 1054,4 нм). При этом происходит изменение формы полосы люминесценции с увеличением эффективной ширины. Начиная со значений концентрации диоксида титана, равной 2 мольн.%, на спектрах люминесценции наблюдается изменение формы длинноволнового крыла полосы люминесценции основного лазерного перехода  $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ , свидетельствующее о появлении в стекле еще одного активаторного ансамбля ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , имеющего отличные параметры расщепления. Вероятно, второй ансамбль окружения содержит в своем составе ионы кислорода, связанные с катионами титана. По данным КР в стекле с 8 мольн.%  $\text{TiO}_2$  катионы титана находятся в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении, о чем можно судить по присутствию ярко-выраженных широких полос с центрами вблизи  $936 \text{ см}^{-1}$ ,  $620 \text{ см}^{-1}$  и  $765 \text{ см}^{-1}$  определенными в работе [117] как относящихся к  $\text{Ti}^{4+}$  в октаэдрическом окружении (между  $\text{P}=\text{O}$  – связями) и тетраэдрам  $\text{TiO}_4^{4-}$ . Таким образом, ионы неодима и ионы титана располагаются в сетке стекла в аналогичных междоузлиях.



**Рисунок 27. Спектры люминесценции образцов стекол с различным содержанием  $\text{TiO}_2$  (область высоких концентраций оксида неодима)**



**Рисунок 28. Зависимость эффективной ширины полосы люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  от содержания в стекле  $\text{TiO}_2$  ( $C_{\text{Nd}^{3+}} = 1$  мольн.%).**

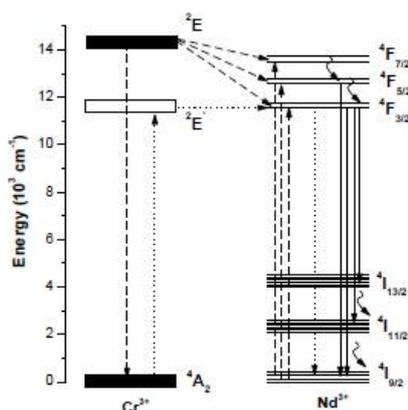


**Рисунок 29. Кинетика затухания люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в стеклах с различным содержанием  $\text{TiO}_2$ .**

Введение в состав алюмоборосиликофосфатных стекол большого количества диоксида титана способно привести к резкому увеличению нелинейного показателя преломления, что является отрицательным для применения подобных стекол в качестве активных сред лазеров или лазерных усилителей.

#### Соактивация стекла ионами $\text{Cr}^{3+}$ и $\text{Nd}^{3+}$

Соактивирование связкой Cr-Nd используется в некоторых кристаллических активных средах для упрощения и увеличения эффективности процесса накачки ионов  $\text{Nd}^{3+}$  [118,119]. В данной работе изучалось влияние введения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  на параметры люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в алюмоборосиликафосфатной матрице. Предположительный механизм передачи энергии с ионов  $\text{Cr}^{3+}$  на ионы  $\text{Nd}^{3+}$  представлен на рисунке 30.



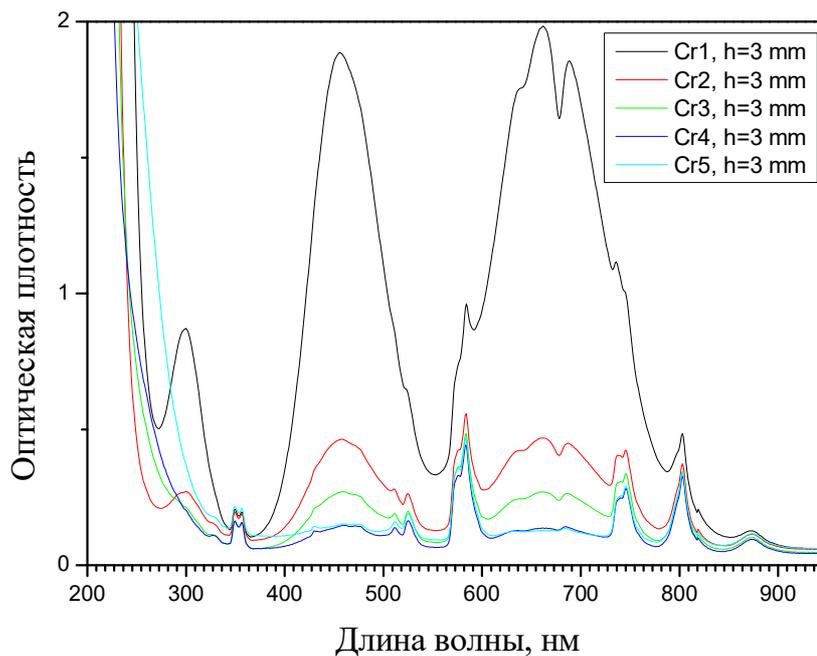
**Рисунок 30. Механизм передачи энергии в связке Cr<sup>3+</sup> - Nd<sup>3+</sup>**

В ходе работ была синтезирована линейка фосфатных стекол, соактивированных ионами неодима и хрома. Составы синтезированных стекол представлены в таблице 24.

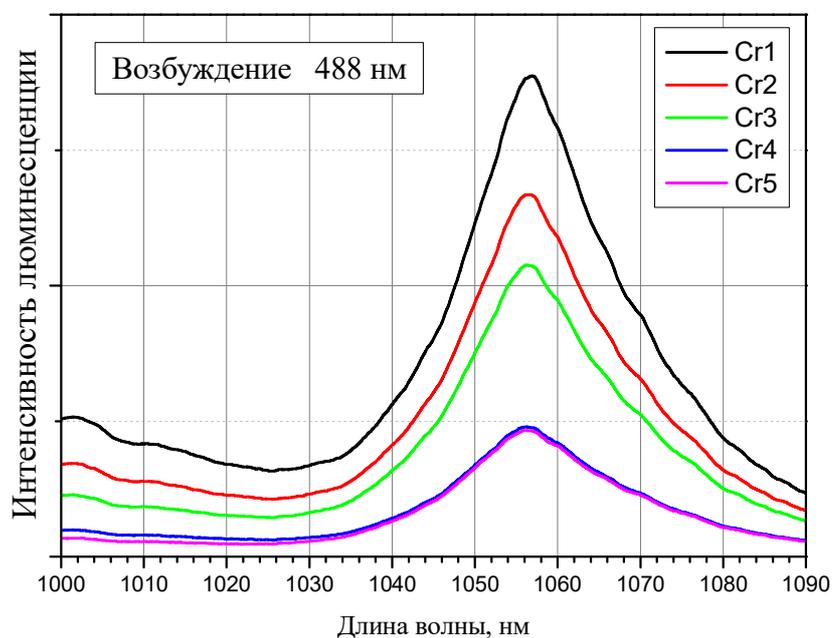
**Таблица 24.**

**Составы фосфатных стекол соактивированных ионами Nd<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup>.**

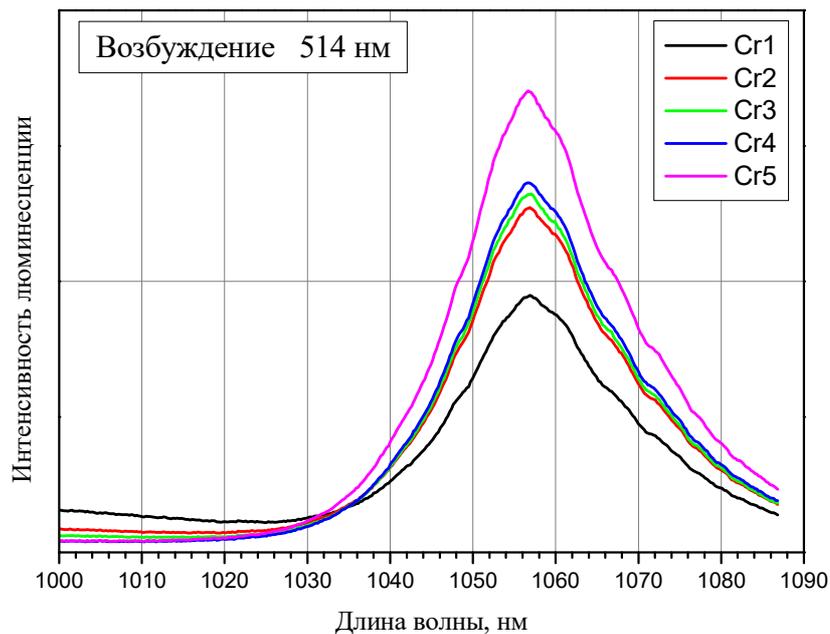
| Состав стекла | Содержание компонентов, мольн. % |      |                  |                  |                                |                               |                                |                                |
|---------------|----------------------------------|------|------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|               | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>    | BaO  | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Cr1           | 53,16                            | 8,01 | 16,24            | 5,10             | 9,17                           | 7,04                          | 1                              | 0,3                            |
| Cr2           | 53,28                            | 8,02 | 16,27            | 5,11             | 9,19                           | 7,05                          | 1                              | 0,07                           |
| Cr3           | 53,29                            | 8,02 | 16,28            | 5,12             | 9,20                           | 7,05                          | 1                              | 0,03                           |
| Cr4           | 53,31                            | 8,03 | 16,28            | 5,11             | 9,20                           | 7,05                          | 1                              | 0,01                           |
| Cr5           | 53,31                            | 8,03 | 16,28            | 5,11             | 9,21                           | 7,05                          | 1                              | 0,005                          |



**Рисунок 31. Спектры поглощения стекол, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , с различным содержанием  $\text{Cr}^{3+}$**



**Рисунок 32. Спектры люминесценции стекол, соактивированных ионами  $\text{Nd}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  при возбуждении излучением с длиной волны 488 нм.**



**Рисунок 33. Спектр люминесценции стекол, соактивированных ионами  $\text{Nd}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  при возбуждении излучением с длиной волны 514 нм.**

Исходя из результатов сравнения интенсивности люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  в стеклах с дополнительным введением  $\text{Cr}^{3+}$ , определена оптимальная концентрация ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в стекле. Анализ данных по кинетике затухания люминесценции в соактивированных хромом и неодимом стеклах показал, что до концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  равной 0,44 масс.% его наличие положительно сказывается на люминесцентных свойствах стекол. Передача энергии неселективного возбуждения  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$  отчетлива видна по увеличению интенсивности люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  при возбуждении светом с длиной волны, равной 488 нм. Дальнейшее увеличение содержания  $\text{Cr}^{3+}$  в стекле приводит к ощутимому снижению интенсивности люминесценции при возбуждении светом с длиной волны 514 нм, что связано с большей оптической плотностью стекла. Так же увеличение концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в стекле приводит к снижению длительности люминесценции с 336 мкс (0,11 масс.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) до 168 мкс (3,53 масс.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

В ходе анализа спектров люминесценции стекол было обнаружено, что при возбуждении  $\text{Nd}^{3+}$  через  $\text{Cr}^{3+}$  эффективная ширина полосы люминесценции увеличивается с 23,6 до 26,8 нм. Таким образом, благодаря соактивации фосфатного стекла ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , возможно получение активных сред с более интенсивной люминесценцией при возбуждении неселективными источниками излучения и несколько уширенной полосой люминесценции.

### 3.2 Алюмоборосиликофосфатные стекла, активированные ионами $\text{Yb}^{3+}$

Альтернативным путем к получению активированных сред с широкополосной люминесценцией вблизи 1 мкм является использование в качестве активатора ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Низкая фонная энергия фосфатной матрицы делает ее отличным кандидатом для создания на ее основе активированных стекол.

Из-за особого строения энергетических уровней, люминесценция ионов  $\text{Yb}^{3+}$  слабо подвержена концентрационному тушению и релаксации вследствие многофононных процессов, вследствие чего возможно создание на основе стекол активированных  $\text{Yb}^{3+}$  активных сред с высокой концентрацией активатора, обладающих широкополосной люминесценцией – необходимой для эффективного усиления ФС импульсов.

В ходе работы были получены стекла с различной концентрацией ионов РЗЭ, получены спектры поглощения, люминесценции, кривые затухания люминесценции и данные о малоугловом рассеянии рентгеновского излучения. Ввиду сильного тушения люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  из-за миграции энергии на остаточные ОН-группы в ходе работы проведено определение оптимальных условий процесса синтеза стекол в лабораторных условиях.

Спектрально-люминесцентный анализ показал, что при активировании ионами  $\text{Yb}^{3+}$  фосфатные стекла обладают широкополосной люминесценцией с барицентром при  $\lambda \approx 988$  нм и малым стоксовым сдвигом ( $\approx 25$  нм) между

барицентрами полос поглощения и люминесценции. На спектрах люминесценции кроме резонансной полосы (980 нм), присутствует широкая полоса с пиком вблизи 1010 нм.

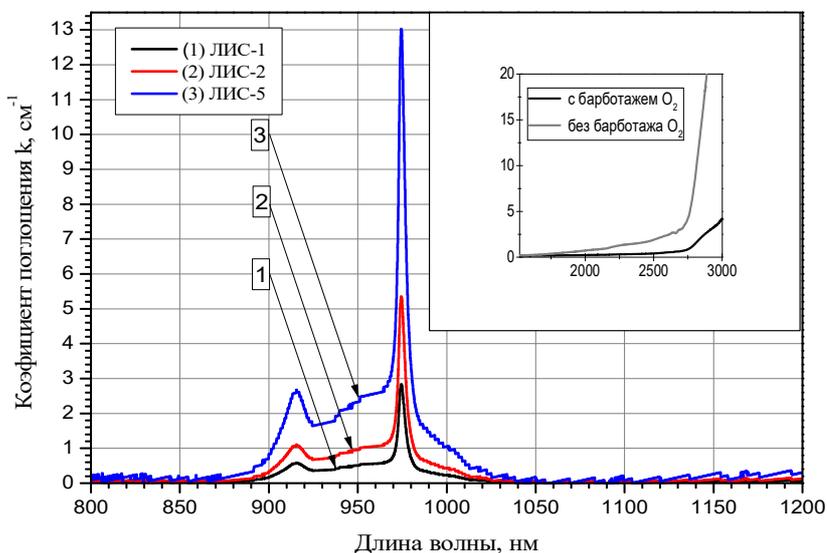


Рисунок 34. Спектры поглощения образцов синтезированных стекол.

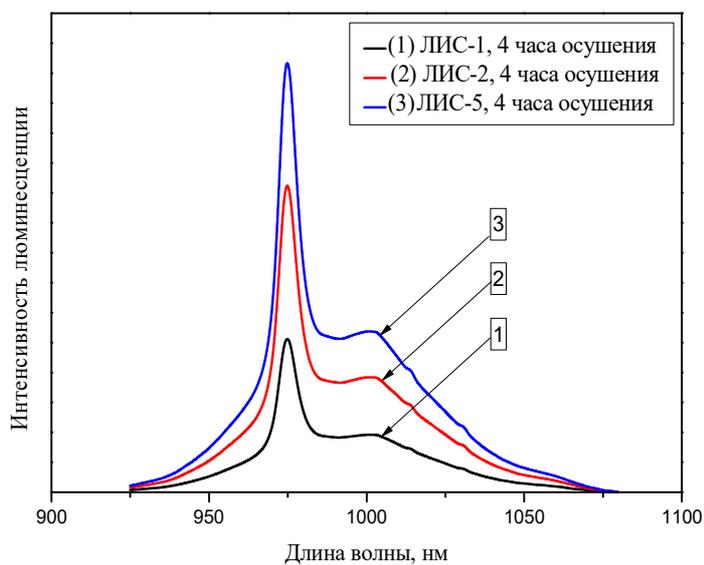
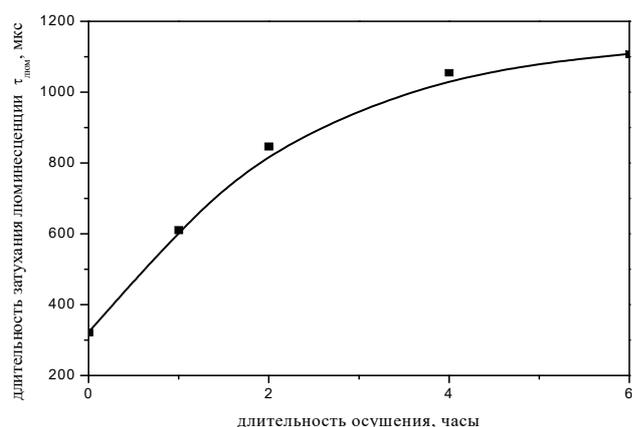
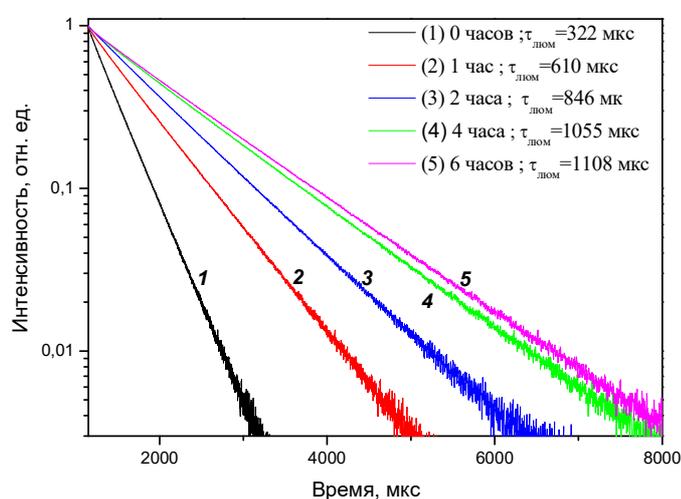
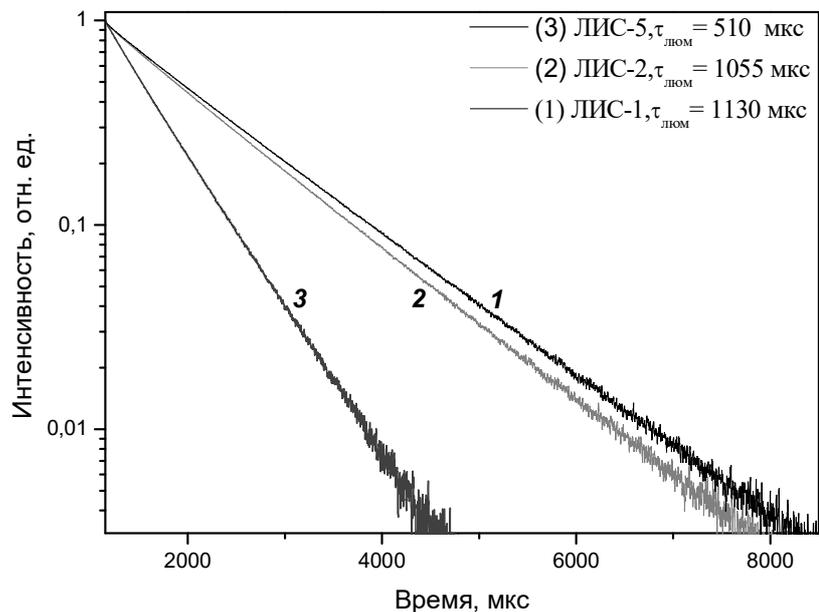


Рисунок 35. Спектры люминесценции образцов стекол с различным содержанием  $\text{Yb}^{3+}$ .

Для определения оптимальной длительности осушения стекольного расплава проведено пять варок стекла состава ЛИС-2 с различными длительностями барботажа кислородом. Кривые затухания люминесценции стекол с различным временем осушения представлены на рис. 36. Из данных по кинетике затухания люминесценции и спектров поглощения можно сделать вывод о том, что большая часть ОН групп покидают стекольный расплав в течение первых 2-4 ч, при условии проведения варки с расчетной массой отливки 500г, температурой варки 1400 °С и расходом осушенного кислорода 4 л/мин.



**Рисунок 36. Кривые затухания и длительность люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в образцах стекол состава ЛИС-2 с различной длительностью осушения.**



**Рисунок 37. Кинетика затухания люминесценции в стеклах ЛИС с различной концентрацией  $\text{Yb}^{3+}$ .**

Анализ результатов тауметрии осушенных стекол с различным содержанием ионов  $\text{Yb}^{3+}$  (рис. 37) показал, что при концентрации ионов  $\text{Yb}^{3+}$  до  $\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ход кривых практически идентичен, однако при высокой концентрации  $\text{Yb}^{3+}$  наблюдается существенное снижение длительности люминесценции, которое можно связать с миграцией энергии возбуждения к наиболее потушенным центрам. Коэффициенты поглощения при  $\lambda=3000 \text{ нм}$  для стекол с длительностью осушения 4 часа составляли  $3 \pm 0,25 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о достаточно низком содержании ОН - групп в стеклах. Отсутствие оборудования для проведения вакуумирования и дейтерирования расплава не позволило получить образцы с меньшей концентрацией ОН-групп, однако ожидается, что при проведении глубокого обезвоживания расплава возможно получение активных сред с  $\text{Yb}^{3+}$  с более высоким квантовым выходом. Данные о свойствах синтезированных стекол, представлены в табл.25.

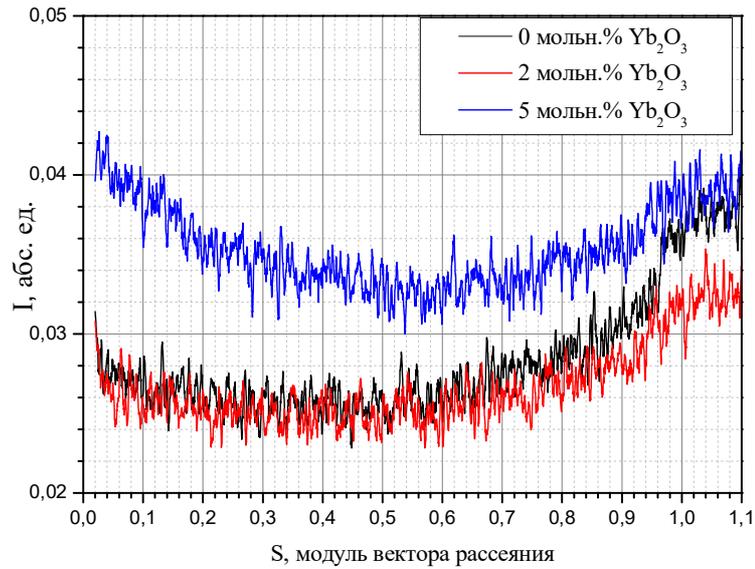
Для определения квантового выхода в ходе работы было определено радиационное время жизни метастабильного состояния  $Yb^{3+}$  в исследованной матрице, оно составило 1320 мкс.

**Таблица 25.**

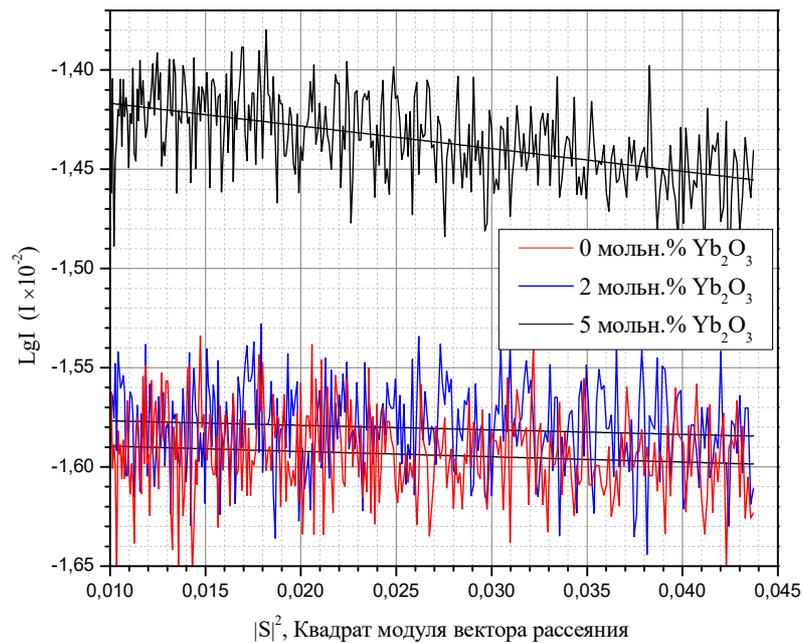
**Плотность, среднестатистическое расстояние между ионами  $Yb^{3+}$  ( $R_{Yb-Yb}$ ), время затухания  $\tau_{\text{люм}}$  и квантовый выход люминесценции  $q$  в образцах синтезированных стекол в зависимости от концентрации ионов  $Yb^{3+}$  ( $N_{Yb}$ )**

| Название     | Содержание $Yb_2O_3$ , мол. % | Плотность, г/см <sup>3</sup> | $N_{Yb}$ , $10^{20}$ см <sup>-3</sup> | $R_{Yb-Yb}$ , нм | $\tau_{\text{люм}}$ , мкс | $q_1$ , % |
|--------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|------------------|---------------------------|-----------|
| <b>ЛИС-1</b> | 1                             | 2,764                        | 2,68                                  | 3,48             | 1130                      | 86        |
| <b>ЛИС-2</b> | 2                             | 2,793                        | 5,14                                  | 2,80             | 1055                      | 80        |
| <b>ЛИС-5</b> | 5                             | 2,916                        | 13,10                                 | 2,05             | 510                       | 39        |

Синтезированные стекла были исследованы методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, с целью определения наличия нанонеоднородностей – агрегатов катионов РЗЭ. Кривые интенсивности рассеяния в координатах логарифм интенсивности - модуль вектора рассеяния  $s$  представлены на рис.38. Видно, что рассеяние от образца стекла ЛИС-5 превышает в области начальных углов интенсивность от образцов стекол МЛФСФ60 и ЛИС-2. Средние радиусы инерции рассеивающих неоднородностей  $R_g$  вычисляли, используя приближение Гинье  $I_{exp}(s) = I(0)exp(-s^2R_g^2/3)$ , которое справедливо с достаточной точностью в области  $(sR_g) < 1.3$ . Это приближение соответствует тангенсу угла наклона линейного участка графика зависимости натурального логарифма интенсивности от квадрата модуля вектора рассеяния (Рис.39).



**Рисунок 38. Интенсивность малоуглового рассеяния (имп.сек).**



**Рисунок 39. Графики Гинье для определения средних значений радиусов инерции.**

Из-за малой интенсивности рассеяния (которая пропорциональна квадрату величины флуктуации электронной плотности в образце) и, следовательно, большого уровня шумов измерений, ошибка в оценках радиуса инерции довольно велика. Величину ошибки оценивали путем

сравнения нескольких значений радиусов инерции, рассчитанных при варьировании области аппроксимации в пределах  $\pm 20\%$ . В предположении, что форма областей флуктуации близка к сферической, их диаметры составляют  $D = 3.16 \cdot R_g$ .

**Таблица 26**

**Параметры неоднородности в стеклах**

| Образец | $R_g$ , нм      | $D$ , нм        | Примечание                     |
|---------|-----------------|-----------------|--------------------------------|
| МЛФСФ60 | $0.14 \pm 0.02$ | $0.44 \pm 0.06$ | Рассеяние выражено очень слабо |
| ЛИС-2   | $0.13 \pm 0.02$ | $0.41 \pm 0.06$ | Рассеяние выражено очень слабо |
| ЛИС-5   | $0.28 \pm 0.03$ | $0.9 \pm 0.1$   | Рассеяние заметно              |

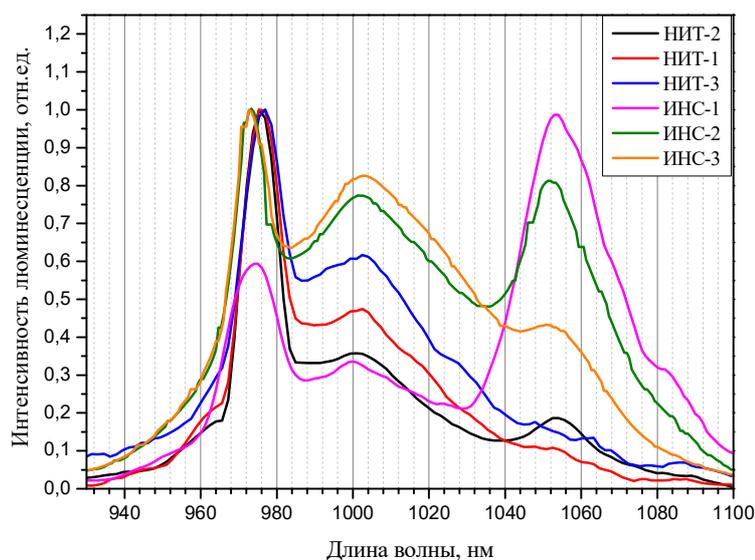
Образцы с 0 и 2 мольн.%  $Yb_2O_3$  однородны в наномасштабе, тогда как образец с 5 мольн.%  $Yb_2O_3$  характеризуется наличием неоднородностей с  $R_g = 0.28 \pm 0.03$  нм ( $D = 0.9 \pm 0.1$  нм). Слабая интенсивность рассеяния позволяет предположить, что разница в электронных плотностях между матрицей и «наночастицей» невелика. Высокая степень линейности на графике Гинье говорит о том, что мы имеем дело с системой невзаимодействующих наночастиц. Результаты исследования образцов  $Yb^{3+}$  - содержащих стекол методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения дают возможность предположить, что резкое снижение квантового выхода связано с сегрегацией РЗИ в стекле, что наряду с наличием остаточных ОН-групп прямым образом сокращает количество непотушенных центров.

### 3.3 Стекла, активированные парой $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Содопирование различными РЗИ в большинстве случаев имеет своей целью передачу энергии накачки. К таким связкам можно отнести пары  $\text{Yb}^{3+}$  -  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  -  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  -  $\text{Ho}^{3+}$  и множество других.

В данной работе была исследована пара  $\text{Yb}^{3+}$  -  $\text{Nd}^{3+}$ . Близость полос люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{max}}=1053$  нм,  $\Delta\lambda_{\text{эфф}} = 26$  нм) и  $\text{Yb}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{max}}=1010-1015$  нм,  $\Delta\lambda_{\text{эфф}} = 50$  нм) позволяет получить в активной среде широкополосную люминесценцию с барицентром вблизи 1020 - 1030 нм, при этом суммарная эффективная ширина полос люминесценции имеет значение около 80 нм.

В ходе работы были получены стекла с вариацией соотношения количества РЗИ и общей концентрации РЗИ в матрице. Компонентный состав синтезированных и исследованных стекол представлен в таблице 7 методической части. В ходе исследования свойств синтезированных стекол были получены спектры люминесценции стекол, которые представлены на рис.40.



**Рисунок 40.** Нормализованные (по  $I_{\lambda=980}$  нм) спектры люминесценции образцов стекол, содопированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ .

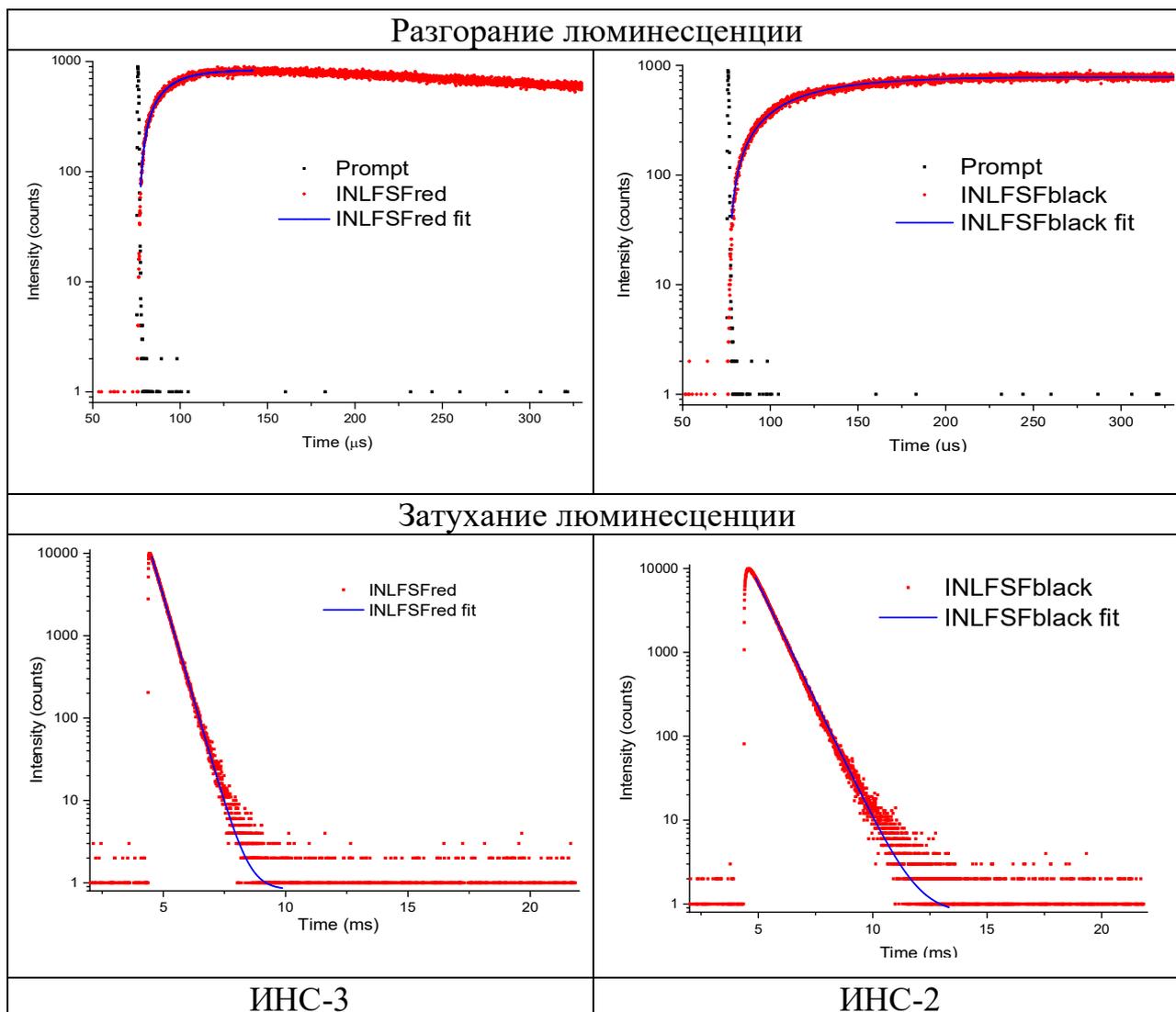
На спектрах люминесценции видно, что в образцах НИТ-2, ИНС-1, ИНС-2 и ИНС -3 имеет место одновременная люминесценция ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , в то же время в образцах НИТ-1 и НИТ-3 люминесценция  $\text{Nd}^{3+}$  не наблюдается. В составе ИНС-1 часть широкой полосы, обусловленная преимущественно полосой люминесценции ионов неодима обладает эффективной шириной, не свойственной фосфатным стеклам, эффективная ширина полосы люминесценции в данном стекле составляет 34,8 нм. Для получения активных сред с более равномерным распределением энергии люминесценции между ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  подходят составы ИНС-2 и ИНС -3 с содержанием  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  0,73 мольн.% и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  0,63-2,51 мольн.%. Содержание  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  с малой концентрацией в составе соактивированного стекла (стекла НИТ-1 – НИТ-3) положительно сказывается на возможности возбуждения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  излучением видимого диапазона, при этом люминесценция  $\text{Nd}^{3+}$  не обнаруживается.

Кинетика разгорания и затухания люминесценции была определена для двух составов, обладающих наибольшей эффективной шириной полос люминесценции (ИНС-2 и ИНС -3). Возбуждение люминесценции излучением с длиной волны 580 нм и ее регистрация на 975 нм позволила оценить эффективность передачи энергии в паре  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ . Данные по разгоранию и затуханию люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в стеклах составов ИНС-2 и ИНС -3 представлены в таблице 27 и на рисунке 41.

**Таблица 27.**

**Длительность разгорания и затухания люминесценции в стеклах составов ИНС-2 и ИНС -3.**

| Образец | $\tau$ , мкс |        |
|---------|--------------|--------|
| ИНС-2   | Разгорание   | 38,7   |
|         | Затухание    | 773,07 |
| ИНС-3   | Разгорание   | 14,24  |
|         | Затухание    | 429,16 |



**Рисунок 41. Кривые разгорания и затухания люминесценции в стеклах составов ИНС-2 и ИНС -3.**

Различие в длительностях разгорания и затухания люминесценции исследованных стекол вероятно связано с концентрацией ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и различными расстояниями  $\text{Nd}^{3+}$ -  $\text{Yb}^{3+}$ . В стекле ИНС-3 скорость разгорания выше, что свидетельствует о более сильном взаимодействии между различными ионами РЗЭ, чем в стекле ИНС-2, с этим же вероятно и связана высокая скорость тушения люминесценции, несвойственная ионам  $\text{Yb}^{3+}$ , так как процесс обратной передачи энергии тоже имеет место.

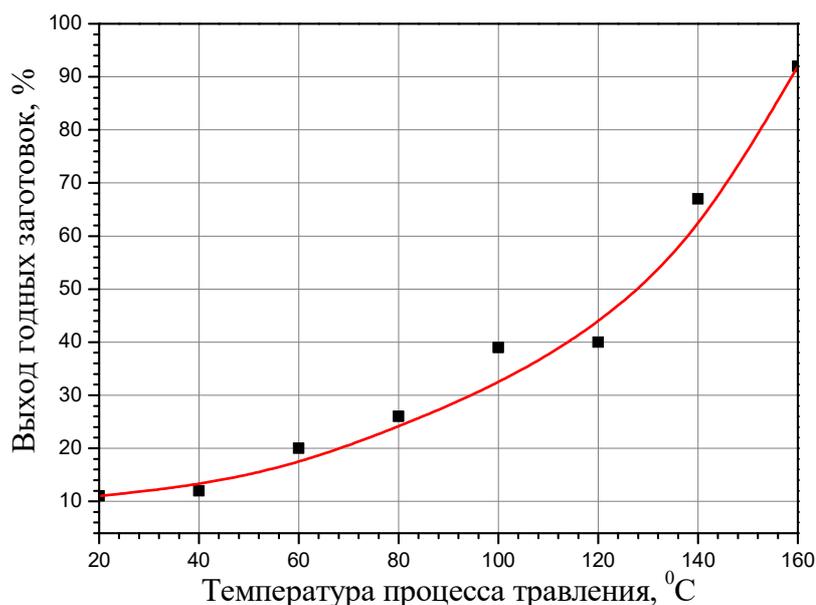
### 3.4 Высококремнеземистые стекла, активированные РЗ ионами.

Несомненными достоинствами высококремнеземистых стекол для использования их в качестве матриц для редкоземельных ионов является их высокая термостойкость, малые значения ТКЛР и высокая прозрачность в видимом, ближнем УФ и ИК диапазонах.

Для получения высококремнеземистых (кварцонидных) стекол, активированных РЗЭ, в данной работе использовалась матрица из пористого стекла. Пористые стекла обладают удельным объемом пор 25-30%, что позволяет вводить во внутренний объем пор большее количество легирующих добавок в виде прекурсоров оксидов РЗЭ (растворов солей).

Одной из особенностей пористых стекол является возможность управляемого формирования в ней поровой структуры с узким распределением пор по диаметру, за счет температурно-временных условий термообработки исходного щелочборосиликатного стекла.

В ходе работы была проведена оптимизация параметров процесса получения пористых заготовок в виде пластин и штапиков травление в 3Н растворе серной кислоты. Путем многократных экспериментов по травлению ликвидированного натриевоборосиликатного стекла, определено, что повышение температуры процесса травления и повышение давления, препятствующее вскипанию травильного раствора позволяют увеличить выход заготовок, неподверженных растрескиванию, вплоть до 90 %, при максимальном линейном размере заготовки ~50мм. Зависимость выхода годных заготовок от температуры проведения процесса представлена на рис.42.



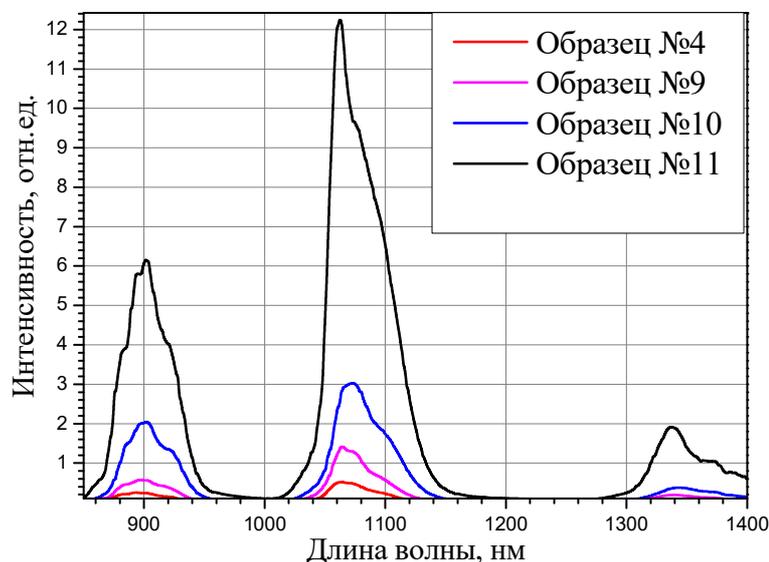
**Рисунок 42. Зависимость выхода годных заготовок от температуры проведения процесса травления.**

Полученные в ходе работы образцы нанопористых стекол (НПС) исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. В виду малого размера пор, сканирующая электронная микроскопия не позволила определить характер распределения пор в пористом стекле, однако метод низкотемпературной адсорбции азота позволил определить диаметр пор в полученных НПС. Образцы нанопористых стекол, полученных из ликвидированного натриевоборосиликатного стекла, термообработанного при 530 °C и травленного в 3Н растворе серной кислоты при 150 °C, имели средний диаметр пор 5,3 нм и объемную пористость 25,3 %. Столь малый диаметр пор позволил равномерно распределить по всему объему образца ионы РЗЭ и других легирующих добавок.

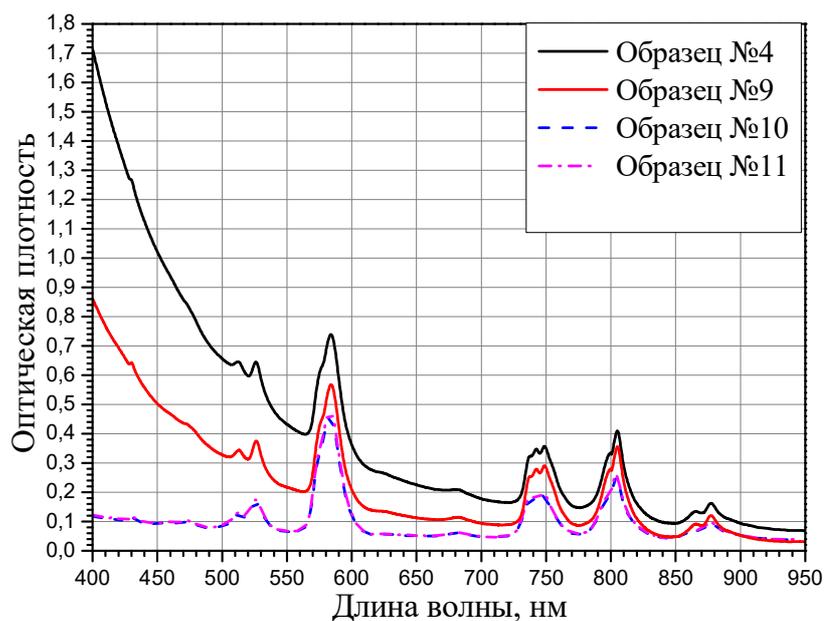
В качестве легирующих добавок в работе были использованы нитраты иттербия ( $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), неодима ( $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) и алюминия ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ).

Образцы пористых стекол в виде пластин  $15 \times 15 \times 2$  мм, предварительно высушивались в муфельном шкафу при  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов. Далее пластины помещались в приготовленные растворы нитратов, состав которых указан в таблице 12. Полученные спеченные образцы исследовались методами оптической спектроскопии и спектрально-люминесцентного анализа.

Спектры люминесценции и поглощения стекол, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$  представлены на рисунках 43,44.



**Рисунок 43. Спектры люминесценции образцов стекол, активированных  $\text{Nd}^{3+}$ , с различным содержанием  $\text{Al}^{3+}$ .**



**Рисунок 44. Спектры поглощения образцов стекол, активированных  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , с различным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

Стекла с расчетным содержанием  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в стекле  $\geq 0,35$  мольн.% не удалось получить в прозрачном состоянии. Монолегированные стекла с высокой концентрацией РЗЭ проявляли признаки фазового разделения, видимая глазом опалесценция проявилась после консолидации образцов при  $1200^\circ\text{C}$ . Обнаружено, что увеличение содержания ионов алюминия в стекле приводит к получению образцов, обладающих большей прозрачностью в видимом диапазоне длин волн, стекла с синтетическими составами №10 и №11 обладали наибольшей прозрачностью.

Длительность затухания люминесценции составов 4,9-11 представлена в таблице 28. Ввиду переменного состава матрицы стекла, за счет различного содержания ионов  $\text{Al}^{3+}$ , определить квантовый выход люминесценции на образцах не удалось. Однако исходя из увеличения интенсивности люминесценции при введении в состав стекла ионов  $\text{Al}^{3+}$ , предположено, что квантовый выход люминесценции так же увеличивается до сравнительно высоких значений. Эффективная ширина полосы люминесценции в

полученных стеклах представлена в таблице 28, высокое значение ширины полосы люминесценции исследованных стекол говорит о перспективности их использования в усилителях ФС-диапазона.

**Таблица 28**

**Свойства ВКС, активированных ионами Nd<sup>3+</sup>**

| № образца | Длительность затухания люминесценции, $\tau_{\text{люм}}$ , мкс | Эффективная ширина полосы люминесценции полосы 1,06 мкм, $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ , нм | Положение пика полосы люминесценции, $\lambda_{\text{макс}}$ , нм |
|-----------|---|--|---|
| 4         | 344   | 53,4   | 1067  |
| 9         | 232   | 51,0   | 1063  |
| 10        | 227   | 48,0   | 1062  |
| 11        | 214   | 44,6   | 1062  |

Смещение полосы люминесценции РЗИ в высококремнеземистом стекле в коротковолновую область, уменьшение значение эффективной ширины полосы люминесценции и сокращение длительности затухания люминесценции с одновременным увеличением интенсивности люминесценции, свидетельствует об изменении ансамбля окружения ионов Nd<sup>3+</sup>. Очевидно, что значение эффективной ширины полосы люминесценции образца с самой высокой интенсивностью люминесценции (образец №11) практически в 2 раза превышает данный показатель для классических лазерных фосфатных стекол. Данный факт говорит о вероятной применимости кварцойдных активированных стекол для создания элементов малогабаритных лазерных устройств, работающих на принципе СРА.

Результаты исследования образцов высококремнеземистых стекол, активированных ионами Yb<sup>3+</sup>, говорят о сохранении зависимостей поглощения и люминесценции при введении в матрицу наряду с ионами Yb<sup>3+</sup> ионов Al<sup>3+</sup>. Интенсивность люминесценции возрастает более чем в 20 раз, при изменении соотношения Al<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> с 1/1 до 6/1. Так же введение в состав

ионов алюминия позволяет получить высококремнеземистое стекло, обладающее высокой прозрачностью в видимом диапазоне.

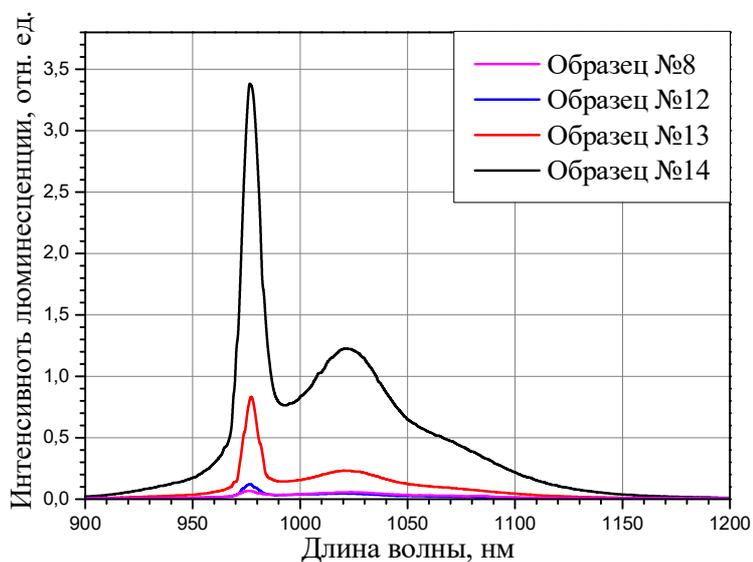


Рисунок 45. Спектры люминесценции образцов стекол, активированных  $\text{Yb}^{3+}$ , с различным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

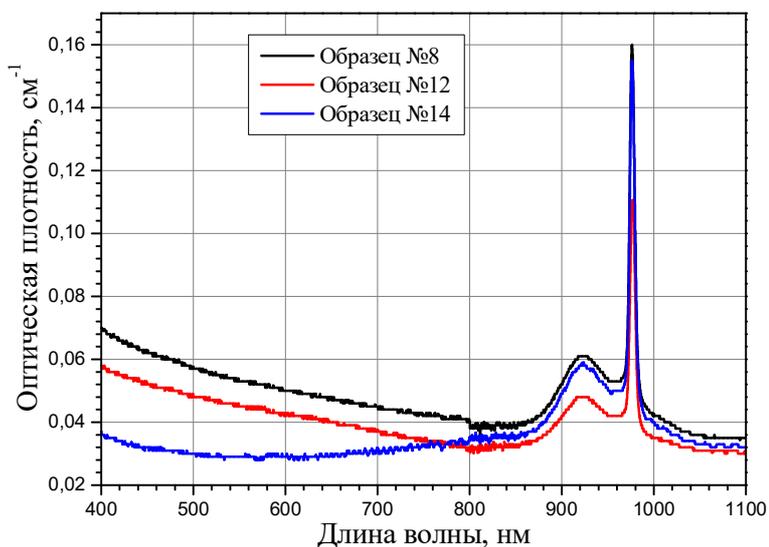


Рисунок 46. Спектры поглощения образцов стекол, активированных  $\text{Yb}^{3+}$ , с различным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Длительность затухания и положение пика полосы люминесценции для составов 8,12-14 представлены в таблице 29.

**Таблица 29**

**Свойства ВКС, активированных ионами Yb<sup>3+</sup>**

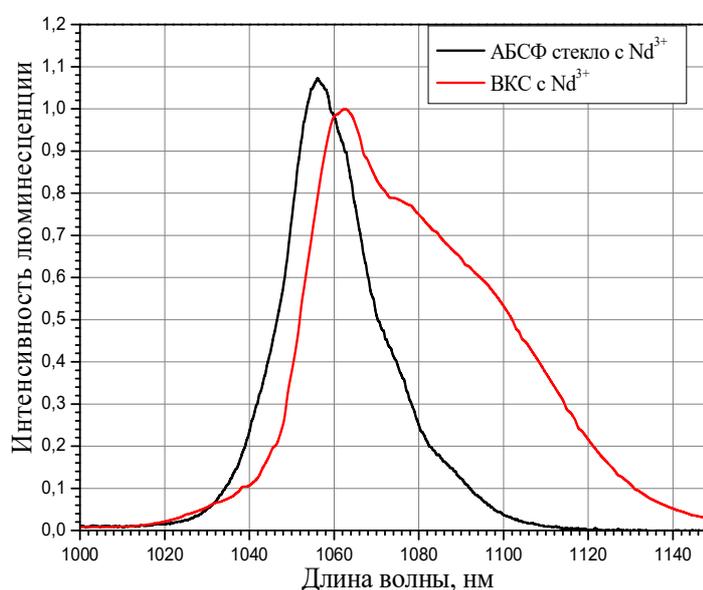
| № образца | Длительность затухания люминесценции, $\tau_{\text{люм}}$ , мкс | Положение пика полосы люминесценции, $\lambda_{\text{макс}}$ , нм |
|-----------|---|---|
| 8         | 913   | 1024  |
| 12        | 714   | 1021,5  |
| 13        | 689   | 1021  |
| 14        | 673   | 1021  |

Таким образом, пропитка нанопористых стекол растворами солей Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> и Al<sup>3+</sup> с последующей консолидацией в активированные высококремнеземистые стекла позволяет получать активные среды с ярко-выраженной люминесценцией вблизи 1,02-1,06 мкм, при этом эффективная ширина полос люминесценции стекол в получаемых стеклах в разы превышает таковую для классических фосфатных лазерных стекол. Заведомо высокая термостойкость кварцойдных стекол наряду с большой шириной полос люминесценции, позволяет рекомендовать их в качестве активной среды малогабаритных лазерных устройств с перестраиваемой длиной волны или работающих на принципе СРА.

3.5 Сравнение спектрально-люминесцентных свойств и технологии фосфатных и высококремнеземистых стекол, активированных ионами Yb<sup>3+</sup> и Nd<sup>3+</sup>.

Ввиду различного окружения ионов активатора в высококремнеземистом и фосфатном стеклах параметры люминесценции в данных стеклах весьма различны.

Как следует из спектров люминесценции, высококремнеземистые стекла обладают более широкой полосой излучения. Полоса люминесценции ионов неодима вблизи 1060 нм имеет эффективную ширину более 44 нм, что в 1,5 раза больше чем фосфатных стекол с наиболее широкой полосой люминесценции. Данная особенность высококремнеземистых стекол активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$  говорит об их применимости в лазерных устройствах, в которых требуется наличие источника широкополосной люминесценции, таких как усилители ФС-импульсов и источники излучения с перестраиваемой полосой люминесценции.

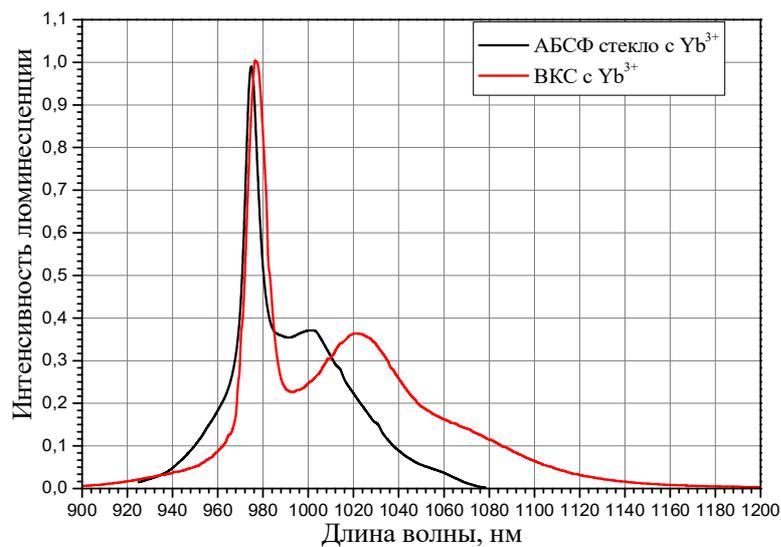


**Рисунок 47. Спектры люминесценции стекол с фосфатной и высококремнеземистой матрицей, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ .**

Длительность затухания люминесценции в ВКС, активированных ионами неодима в связке с ионами алюминия, в 1,5-2 раза меньше, в сравнении со стеклами на фосфатной основе при примерно одинаковой концентрации активатора. Данное отличие принято связывать с различным влиянием окружения на электронные оболочки ионов активатора. Учитывая данные о свойствах фосфатной и силикатной матриц, многофононный распад

люминесценции в высококремнеземистых стеклах более вероятен, по сравнению с фосфатной матрицей, что вероятно влияет на длительность затухания люминесценции. Немаловажным так - же является влияние на длительность затухания люминесценции ОН-групп, присутствующих в исследованных стеклах. Исходя из данных, полученных при анализе литературы, посвященной получению и исследованию активных сред на основе активированных ПС, пористый высококремнеземистый каркас содержит большое количество химически-связанной воды, для удаления которой зачастую применяются методы обезвоживания с использованием газообразного  $\text{Cl}_2$ . В данной работе представлены данные, полученные на экспериментальных образцах стекол, синтезированных без принудительного обезвоживания, что позволяет предположить, что в данных стеклах возможно получение более длительной люминесценции и, соответственно, более высокого квантового выхода люминесценции. Ввиду отсутствия технической возможности получения значений квантового выхода для высококремнеземистых стекол, активированных ионами неодима, сравнение квантовых выходов люминесценции стекол с различными матрицами в данной работе отсутствует.

Как и в случае с высококремнеземистыми стеклами, активированными ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , стекла, активированные ионами иттербия, обладают большей шириной полосы люминесценции в сравнении с фосфатными активированными стеклами. При этом, в ВКС нерезонансная полоса люминесценции сдвинута в широковолновую область намного сильнее, чем в случае с фосфатного стекла. При сравнении спектров люминесценции стекол с различными матрицами видно, что полоса люминесценции в ВКС намного шире, чем в фосфатных стеклах. Данная особенность, как и в случае стекол с неодимом, делает активированные ионами  $\text{Yb}^{3+}$  стекла кандидатом в активные среды перестраиваемых источников лазерного излучения и усилителей ФС-импульсов.



**Рисунок 48. Спектры люминесценции стекол с фосфатной и высококремнеземистой матрицей, активированных ионами  $Yb^{3+}$ .**

Технологичность ВКС несколько хуже технологичности фосфатных стекол. Технология получения фосфатных стекол сводится к следующим переделам:

- 1) Приготовление жидкой шихты смешиванием сухих компонентов с жидкой ортофосфорной кислотой.
- 2) Варка фритты фосфатного стекла
- 3) Отбраковка стекла, имеющего свиля, пузыри и непрозрачные включения.
- 4) Перевар высококачественного стекла с применением осушения (дейтерирование, барботаж осушенным кислородом)
- 5) Выработка стекла
- 6) Грубый отжиг
- 7) Тонкий отжиг

В случае получения активированного ВКС, технология более трудоемка:

- 1) Приготовление шихты смешиванием сухих компонентов.
- 2) Варка фритты натриевоборосиликатного стекла с применением осветлителей.

- 3) Отбраковка стекла, имеющего свиля, пузыри и непрозрачные включения.
- 4) Перевар высококачественного стекла с применением механического перемешивания
- 5) Выработка стекла
- 6) Грубый отжиг
- 7) Раскрой на заготовки
- 8) Длительный отжиг стекла для получения ликвационной структуры
- 9) Химическая обработка отоженных заготовок (вытравливание нестойкой фазы)
- 10) Промывка пористых заготовок от продуктов реакции
- 11) Сушка пористых заготовок
- 12) Насыщение заготовок растворами нитратов РЗЭ и Al
- 13) Сушка пропитанных заготовок
- 14) Термообработка просушенных заготовок для разложения нитратов
- 15) Высокотемпературное спекание заготовок с получением активированных высококремнеземистых стекол.

Как видно из краткого описания технологических переделов, получение ВКС более длительный и трудоемкий процесс, однако данная технология позволяет получать тугоплавкие активные среды, расчетная термостойкость которых в разы превышает термостойкость фосфатных стекол, что является весомым преимуществом. ТКЛР ВКС в 7-10 раз ниже ТКЛР фосфатных стекол, что позволяет предположить, что ВКС имеют более высокий порог разрушения за счет образования тепловой линзы.

Расчетный коэффициент термостойкости стекла по Винкельману и Шотту рассчитывается по формуле:

$$J = \frac{\sigma_{\text{раст}}}{E \times \alpha} \times \sqrt{\frac{\lambda}{\rho \times c}} \quad (29)$$

Где  $J$  – коэффициент термостойкости стекла в град/см·сек<sup>1/2</sup>,  $\sigma_{\text{раст}}$  – предел прочности при растяжении в МПа,  $E$  – модуль упругости в ГПа,  $\alpha$  – ТКЛР стекла,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности стекла,  $c$  – теплоемкость стекла,  $\rho$  – плотность стекла.

Исходя из расчетных данных, представленных в таблице 30, следует, что коэффициент термостойкости ВКС более чем в 10 раз превышает коэффициент термостойкости фосфатного стекла, что является несомненным преимуществом.

**Таблица 30.**

**Прочностные и теплофизические свойства ВКС и фосфатного стекла**

| Параметр   | ВКС                  | Фосфатное стекло<br>GL-760 SCHOTT<br>NA |
|--|----------------------|---|
| Предел прочности при растяжении $\sigma_{\text{раст}}$ , МПа                 | 48-53                | 24-35                                   |
| Модуль Юнга $E$ , ГПа  | 73                   | 61,2                                    |
| ТКЛР $\alpha * 10^7$ , К <sup>-1</sup>                                       | 8–17*                | 112                                     |
| Теплопроводность $\lambda$ , Вт/(м·К)  | 1,21-1,33            | 0,67                                    |
| Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>   | 2,21 -2,43           | 2,74                                    |
| Теплоемкость, $C$ , Дж/г·К   | 0,71                 | 0,78                                    |
| <b>Коэффициент термостойкости, <math>J</math>, град/см·сек<sup>1/2</sup></b> | <b>0,962 - 0,375</b> | <b>0,0285 - 0,0196</b>                  |
| Микротвердость по Виккерсу HV, кгс/мм <sup>2</sup>                           | 760 - 920            | 350-440                                 |

\*-расчетное значение

Высокая термостойкость, прочность и микротвердость ВКС (760- 920 HV) в сравнении фосфатными стеклами (350-440 HV), позволяет предположить, что высококремнеземистые стекла более пригодные в устройствах с высокими выходными мощностями, чем стекла на фосфатной основе.

Таким образом, высококремнеземистые стекла обладают особой совокупностью теплофизических и физико-механических свойств, которая

наряду с особыми спектрально-люминесцентными свойствами делает их кандидатом для использования в качестве активной среды лазерных устройств с высокой выходной мощностью и малыми длительностями импульсов.

## Основные выводы работы

1. Методами СЛА и КР исследованы АБСФ стекла, активированные ионами  $\text{Nd}^{3+}$ . Подтверждено, что при переходе составов из ультрафосфатной области к мета- и пирофосфатной происходит значительное уширение полосы люминесценции с ее сдвигом в длинноволновую область. На уширение полосы люминесценции сильное влияние оказывает увеличение концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$ , что связано с расширением активаторного ансамбля. Наибольшее увеличение ширины полосы люминесценции связано с ростом содержания  $\text{V}_2\text{O}_3$  в стекле.
2. Разработана методика получения новых люминесцентных материалов на основе АБСФ матрицы, содержащей ионы  $\text{Nd}^{3+}$ . Область составов (44,4-75,3)  $\text{P}_2\text{O}_5$ , (4,3-17,3)  $\text{BaO}$ , (5,4-20,2)  $\text{K}_2\text{O}$ , (3,2 – 14,3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (1,7 – 15,5)  $\text{V}_2\text{O}_3$ , (1,1-8,4)  $\text{SiO}_2$  масс.%, в которой технологичность (возможность выработки стекол оптического качества) сочетается с возможностью достижения необходимых люминесцентных свойств.
3. Разработана методика получения новых высокоэффективных люминесцирующих материалов на основе АБСФ матрицы, активированной ионами  $\text{Yb}^{3+}$ . Изучено влияние параметров синтеза стекла и его состава на люминесцентные свойства. Методом МУР обнаружена сегрегация ионов РЗЭ в АБСФ матрице, приводящая к тушению люминесценции. Установлена концентрация ионов активатора, при которой сегрегация ионов не приводит к концентрационному тушению люминесценции.
4. Методами спектрально-люминесцентного анализа и тауметрии исследованы фосфатные стекла, соактивированные ионами  $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Обнаружено, что между ионами РЗЭ в исследованной матрице имеется нерезонансный перенос энергии  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ , что может найти широкое применение при создании широкополосных источников излучения.

5. Исследовано влияние введения в АБСФ матрицу, активированную ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , сенсibilизатора ( $\text{Cr}^{3+}$ ) и катиона с высокой силой поля ( $\text{Ti}^{4+}$ ). Обнаружено, что при введении в состав стекла не более 0,1 мол.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  значительно улучшается поглощение энергии накачки с увеличением интенсивности люминесценции. Введение в состав стекла ионов  $\text{Ti}^{4+}$  приводит к смещению пика люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в стекле и увеличению ширины полосы люминесценции, что вероятно связано с увеличением напряженности электростатического поля вблизи ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , и изменению параметров штарковского расщепления.

5. Предложена и разработана методика синтеза высокооднородных высококремнеземистых пористых заготовок на основе ликвирующих натриево-боросиликатных стекол. Оптимизация параметров химического травления позволила увеличить выход годных заготовок до 80% при сокращении длительности травления в 12 раз. На основе полученных заготовок методом вакуумной пропитки и последующего спекания получены образцы высококремнеземистых люминесцирующих материалов. Изучены концентрационные зависимости люминесценции ионов РЗЭ в данных стеклах, определено влияние дополнительных модификаторов на люминесценции РЗЭ в данных стеклах. Обнаружено, что полученные люминесцентные материалы обладают широкополосной эффективной люминесценцией вблизи 1 мкм, что наряду с высокой термостойкостью обуславливает их перспективность в качестве активных сред лазерных усилителей.

## Список литературы

1. Фортов В. Физика высоких плотностей энергии. – Litres, 2017.
2. Moses E. I., Wuest C. R. The National Ignition Facility: status and plans for laser fusion and high-energy-density experimental studies //Fusion Science and Technology. – 2003. – Т. 43. – №. 3. – С. 420-427.
3. Moses E. I., Wuest C. R. The National Ignition Facility: laser performance and first experiments //Fusion Science and Technology. – 2005. – Т. 47. – №. 3. – С. 314-322.
4. Strickland D., Mourou G. Compression of amplified chirped optical pulses //Optics communications. – 1985. – Т. 55. – №. 6. – С. 447-449.
5. Rouyer C. et al. Generation of 50-TW femtosecond pulses in a Ti: sapphire/Nd: glass chain //Optics letters. – 1993. – Т. 18. – №. 3. – С. 214-216.
6. Blanchot N. et al. Amplification of sub-100-TW femtosecond pulses by shifted amplifying Nd: glass amplifiers: theory and experiments //Optics letters. – 1995. – Т. 20. – №. 4. – С. 395-397.
7. Hayden J. S. Overcoming Technical Challenges and Moving into the Future with Laser Glass //International Journal of Applied Glass Science. – 2015. – Т. 6. – №. 1. – С. 19-25.
8. Mourou G. A. et al. Exawatt-Zettawatt pulse generation and applications //Optics Communications. – 2012. – Т. 285. – №. 5. – С. 720-724.
9. Tajima T., Mourou G. Zettawatt-exawatt lasers and their applications in ultrastrong-field physics //Physical Review Special Topics-Accelerators and Beams. – 2002. – Т. 5. – №. 3. – С. 031301.
10. Гуськов С. Ю. и др. Симметричное сжатие мишеней" лазерный парник" малым числом лазерных пучков //Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33. – №. 2. – С. 95-104.
11. Norman M. J. et al. Advanced pulse generator and preamplifier for the HELEN laser //Second International Conference on Solid State Lasers for Application to

- ICF. – International Society for Optics and Photonics, 1997. – C. 114-124.
12. Petrasso R. D. et al. Measuring implosion symmetry and core conditions in the National Ignition Facility //Physical review letters. – 1996. – T. 77. – №. 13. – C. 2718.-124244-Rev. 1; CONF-960848--.
  13. Campbell J. H. Recent advances in phosphate laser glasses for high power applications. Revision 1. – Lawrence Livermore National Lab., CA (United States), 1996. – №. UCRL-JC--124244-Rev. 1; CONF-960848--.
  14. Campbell J. H. Damage resistant optical glasses for high power lasers: A continuing glass science and technology challenge. – Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA, 2002. – №. UCRL-JC-149843.
  15. Boehly T. R. et al. Initial performance results of the OMEGA laser system //Optics communications. – 1997. – T. 133. – №. 1. – C. 495-506.
  16. Lindl J. Development of the indirect-drive approach to inertial confinement fusion and the target physics basis for ignition and gain //Physics of plasmas. – 1995. – T. 2. – №. 11. – C. 3933-4024.
  17. Krishnaiah K. V. et al. Optical properties of Yb<sup>3+</sup> ions in fluorophosphate glasses for 1.0 μm solid-state infrared lasers //Applied Physics B. – 2013. – T. 113. – №. 4. – C. 527-535.
  18. Liu S. et al. Investigation on Structures and Properties of Yb<sup>3+</sup>-Doped Laser Glasses //Journal of Rare Earths. – 2006. – T. 24. – №. 2. – C. 163-167.
  19. Campbell J. H. Years of Laser Glass Development Leading to A 1.8 Mj, 500 Tw, Laser for Fusion Ignition //Proceedings of the 18th International Congress on Glass. – American Ceramic Society, Westerville, OH, 1998. – C. 1822-1836.
  20. Emmett J. L., Krupke W. F., Trenholme J. B. Future development of high-power solid-state laser systems //Soviet Journal of Quantum Electronics. – 1983. – T. 13. – №. 1. – C. 1.
  21. J.H. Campbell, L.J. Atherton, J.J. DeYoreo, M.R. Kozlowski, R.T. Maney, R.C. Montesanti, L.M. Sheehan, C.E. Barker, Large-aperture, high-damage-threshold optics for beamlet, ICF Quarterly Report, Lawrence Livermore National

Laboratory Report UCRL-LR- 105821-95-1, 1994, p. 52.

22. Toratani H. Properties of laser glasses : дис. – Ph. D. Thesis, Kyoto University, Japan, 1989.
23. Stokowski S. E. Laser glass: an engineered material //Lasers, Spectroscopy, and New Ideas: A Tribute to Arthur L. Schawlow. – 1987. – С. 47.
24. Алексеев Н. Е. Лазерные фосфатные стекла. – Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1980.
25. Hayden J. S., Hayden Y. T., Campbell J. H. High Powered Lasers and Applications //SPIE Publications, Bellingham, Washington. – 1990. – Т. 1277. – С. 121.
26. Stokowski S. E., Martin W. E., Yarema S. M. Optical and lasing properties of fluorophosphate glass //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1980. – Т. 40. – №. 1-3. – С. 481-487.
27. Kuznetsov A. R. et al. Properties of neodymium-doped aluminophosphate laser glasses //Journal of Applied Spectroscopy. – 1992. – Т. 56. – №. 1. – С. 68-72.
28. Ebdorff-Heidepriem H., Seeber W., Ehrt D. Spectroscopic properties of Nd<sup>3+</sup> ions in phosphate glasses //Journal of non-crystalline solids. – 1995. – Т. 183. – №. 1-2. – С. 191-200.
29. Dietzel A. Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten //Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1942. – Т. 48. – №. 1. – С. 9-23.
30. Elisa M. et al. Optical and structural investigation on rare-earth-doped aluminophosphate glasses //Optical Materials. – 2006. – Т. 28. – №. 6. – С. 621-625.
31. Bell M. J. V. et al. Cooperative luminescence in Yb<sup>3+</sup>-doped phosphate glasses //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2003. – Т. 15. – №. 27. – С. 4877.
32. Brow R. K., Kirkpatrick R. J., Turner G. L. Local structure of xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(1-x) NaPO<sub>3</sub> glasses: an NMR and XPS study //Journal of the American Ceramic

- Society. – 1990. – T. 73. – №. 8. – C. 2293-2300.
33. Brow R. K. Nature of alumina in phosphate glass: I, properties of sodium aluminophosphate glass //Journal of the American Ceramic Society. – 1993. – T. 76. – №. 4. – C. 913-918.
  34. Brow R. K., Kirkpatrick R. J., Turner G. L. Nature of alumina in phosphate glass: II, structure of sodium aluminophosphate glass //Journal of the American Ceramic Society. – 1993. – T. 76. – №. 4. – C. 919-928.
  35. Senin H. R., Wang Q., Saunders G. Manufacture and physical properties of rare earth phosphate glasses //Glass Technology. – 1993. – T. 34. – №. 2. – C. 75-76.
  36. Hudgens J. J. et al. Raman spectroscopy study of the structure of lithium and sodium ultraphosphate glasses //Journal of non-crystalline solids. – 1998. – T. 223. – №. 1-2. – C. 21-31.
  37. Jin Y., Chen X., Huang X. Raman studies of lithium borophosphate glasses //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1989. – T. 112. – №. 1-3. – C. 147-150.
  38. BROW R. K. et al. The effect of fluorine on the structure of phosphate glass //Physics and chemistry of glasses. – 1991. – T. 32. – №. 5. – C. 188-195.
  39. Izumitani T., Toratani H., Kuroda H. Radiative and nonradiative properties of neodymium doped silicate and phosphate glasses //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1982. – T. 47. – №. 1. – C. 87-99.
  40. Powell R. C. Physics of solid-state laser materials. – Springer Science & Business Media, 1998. – T. 1.
  41. Hufner S. (ed.). Optical spectra of transparent rare earth compounds. – Elsevier, 2012.
  42. Gerloch M. Orbitals, terms and states. – John Wiley & Sons Incorporated, 1986.
  43. Koechner W. Solid-state laser engineering //Springer series in optical sciences. – 1996.
  44. Layne C. B., Lowdermilk W. H., Weber M. J. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses //Physical Review B. – 1977. – T. 16. – №. 1. – C. 10.
  45. Stokowski S. E., Saroyan R. A., Weber M. J. Nd-doped laser glass spectroscopic

- and physical properties. – Lawrence Livermore National Lab., Livermore, CA (US), 2004. – №. UCRL-TR-208148.
46. Bibeau C., Payne S. A., Powell H. T. Direct measurements of the terminal laser level lifetime in neodymium-doped crystals and glasses //JOSA B. – 1995. – T. 12. – №. 10. – C. 1981-1992.
  47. Bibeau C., Payne S. A. Terminal-level relaxation in Nd-doped laser materials //ICF Quarterly Report, Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-LR-105821-95-2. – 1995. – C. 119.
  48. Bibeau C., Trenholme J. B., Payne S. A. Pulse length and terminal-level lifetime dependence of energy extraction for neodymium-doped phosphate amplifier glass //IEEE journal of quantum electronics. – 1996. – T. 32. – №. 8. – C. 1487-1496.
  49. Powell H. T. et al. Flashlamp pumping of Nd: glass disk amplifiers //The Hague'90, 12-16 April. – International Society for Optics and Photonics, 1990. – C. 103-120.
  50. Erlandson A. C. et al. Gain uniformity and amplified spontaneous emission in multisegment amplifiers //ICF quarterly report. – 1992. – C. 92-2.
  51. Beach R. Scalable Diode Pumping for End-Pumped Laser Systems //Laser Tech. Briefs. – 1994. – T. 2. – №. 1. – C. 32-36.
  52. Crane J. K. et al. Diode-pumped regenerative amplifier for the NIF laser system //ICF Quarterly Report, Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-LR-105821-97-4. – 1997. – C. 246.
  53. Judd B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions //Physical Review. – 1962. – T. 127. – №. 3. – C. 750.
  54. Ofelt G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions //The Journal of Chemical Physics. – 1962. – T. 37. – №. 3. – C. 511-520.
  55. Krupke W. Induced-emission cross sections in neodymium laser glasses //IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1974. – T. 10. – №. 4. – C. 450-457.
  56. Weber M. J. CRC handbook of laser science and technology. Volume 1. Lasers and masers. – 1982.

57. Rapp C. F. CRC Handbook of Laser Science and Technology (Suppl. 2) ed MJ Weber. – 1995.
58. GAN F. X. RESEARCH AND DEVELOPMENT OF LASER GLASSES IN CHINA //CHINESE PHYSICS. – 1985. – T. 5. – №. 1. – C. 145-156.
59. Lunter S. G. et al. Laser glasses //ECO4 (The Hague'91). – International Society for Optics and Photonics, 1991. – C. 349-359.
60. Takebe H., Morinaga K., Izumitani T. Correlation between radiative transition probabilities of rare-earth ions and composition in oxide glasses //Journal of non-crystalline solids. – 1994. – T. 178. – C. 58-63.
61. Nageno Y., Takebe H., Morinaga K. Correlation between radiative transition probabilities of Nd<sup>3+</sup> and composition in silicate, borate, and phosphate glasses //Journal of the American Ceramic Society. – 1993. – T. 76. – №. 12. – C. 3081-3086.
62. Takebe H., Nageno Y., Morinaga K. Effect of network modifier on spontaneous emission probabilities of Er<sup>3+</sup> in oxide glasses //Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – T. 77. – №. 8. – C. 2132-2136.
63. Ebendorff-Heidepriem H. et al. Spectroscopic properties of rare-earth ions in heavy metal oxide and phosphate-containing glasses //Optoelectronics' 99-Integrated Optoelectronic Devices. – International Society for Optics and Photonics, 1999. – C. 19-30.
64. Jacobs R., Weber M. Dependence of the 4 F 3/2 → 4 I 11/2 induced-emission cross section for Nd 3+ on glass composition //IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1976. – T. 12. – №. 2. – C. 102-111.
65. Caird J. A., Ramponi A. J., Staver P. R. Quantum efficiency and excited-state relaxation dynamics in neodymium-doped phosphate laser glasses //JOSA B. – 1991. – T. 8. – №. 7. – C. 1391-1403.
66. Yin H. et al. Emission properties of Yb 3+ in fluorophosphate glass //Journal of non-crystalline solids. – 1997. – T. 210. – №. 2. – C. 243-248.
67. Erlandson A. C. et al. Design and performance of the beamlet amplifiers //Inertial

- Confinement Fusion Quarterly Report. – 1994. – T. 5. – №. 1. – C. 18-28.
68. Stokowski S. E., Krashkevich D. Transition-metal ions in Nd-doped glasses: spectra and effects on Nd fluorescence //MRS Online Proceedings Library Archive. – 1985. – T. 61.
  69. Ehrmann P. R. et al. Optical loss and Nd <sup>3+</sup> non-radiative relaxation by Cu, Fe and several rare earth impurities in phosphate laser glasses //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2000. – T. 263. – C. 251-262.
  70. Jacinto C. et al. Thermal lens study of the OH<sup>-</sup> influence on the fluorescence efficiency of Yb <sup>3+</sup>-doped phosphate glasses //Applied Physics Letters. – 2005. – T. 86. – №. 7. – C. 071911.
  71. Payne S. A., Bibeau C. Picosecond nonradiative processes in neodymium-doped crystals and glasses:: Mechanism for the energy gap law //Journal of luminescence. – 1998. – T. 79. – №. 3. – C. 143-159.
  72. Layne C. B., Weber M. J. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in beryllium-fluoride glass //Physical Review B. – 1977. – T. 16. – №. 7. – C. 3259.
  73. Cook L. M., Marker III A. J., Stokowski S. E. Compositional Effects On Nd<sup>3+</sup> Concentration Quenching In The System R20 A1203 Ln203 P205 //28th Annual Technical Symposium. – International Society for Optics and Photonics, 1984. – C. 102-111.
  74. Payne S. A. et al. Auger upconversion losses in Nd-doped laser glasses //Optics communications. – 1994. – T. 111. – №. 3-4. – C. 263-268.
  75. Payne S. A. et al. Laser properties of a new average-power Nd-doped phosphate glass //Applied Physics B: Lasers and Optics. – 1995. – T. 61. – №. 3. – C. 257-266.
  76. Stokowski S. E. et al. Concentration quenching in ND-doped glasses //Journal of Luminescence. – 1984. – T. 31. – C. 823-826.
  77. Förster T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz //Annalen der Physik. – 1948. – T. 437. – C. 55-75.
  78. Dexter D. L. Theory of the optical properties of imperfections in nonmetals

- //Solid state physics. – 1958. – T. 6. – C. 353-411.
79. A. I. Burshtein. Hopping Mechanism of Energy Transfer//SOVIET JETP PHYSICS. - 1972.- T.5 -C. 882-885
  80. Y. Jiang, S. Jiang. Spectral properties of Nd<sup>3+</sup> in aluminophosphate glasses//Journal of Non-Crystalline Solids.-1989.-T.112.-C. 286-290
  81. Byun J. O. et al. Spectral Properties of Nd<sup>3+</sup>-Doped RO· Na<sub>2</sub>O· Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (R= Mg, Ca, Ba) Glass System //Japanese journal of applied physics. – 1994. – T. 33. – №. 9R. – C. 4907.
  82. Payne S. A. et al. Auger upconversion losses in Nd-doped laser glasses //Optics communications. – 1994. – T. 111. – №. 3-4. – C. 263-268.
  83. Ehrmann P. R. et al. Neodymium fluorescence quenching by hydroxyl groups in phosphate laser glasses //Journal of non-crystalline solids. – 2004. – T. 349. – C. 105-114.
  84. LI H., DA-FEN M. A. D. P. X. U., ZENG-FU Y. I. S. U. N. S. CALCULATION OF ENERGY VALUE OF STARK SUB-LEVELS IN LaF<sub>3</sub>: Nd<sup>3+</sup>[J] //Acta Physica Sinica. – 1986. – T. 11. – C. 006.
  85. Fu H. et al. Broadband downshifting luminescence of Cr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped fluorosilicate glass //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2012. – T. 358. – №. 9. – C. 1217-1220.
  86. Campbell J. H. et al. NIF optical materials and fabrication technologies: an overview //Lasers and Applications in Science and Engineering. – International Society for Optics and Photonics, 2004. – C. 84-101.
  87. Toratani H. et al. Phosphate laser glass of absorption loss of 10<sup>-4</sup>cm<sup>-1</sup> //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1987. – T. 95. – C. 701-708.
  88. Matthai A., Ehrt D., Russel C. Redox behaviour of polyvalent ions in phosphate glass melts and phosphate glasses //Glass Science and Technology-Glastechnische Berichte. – 1998. – T. 71. – №. 7. – C. 187-192.
  89. Sapak D. L., Ward J. M., Marion J. E. Impurity absorption coefficient measurements in phosphate glass melted under oxidizing conditions //32nd

- Annual Technical Symposium. – International Society for Optics and Photonics, 1989. – C. 107-112.
90. Hunt J. T., Manes K. R., Renard P. A. Hot images from obscurations //Applied optics. – 1993. – T. 32. – №. 30. – C. 5973-5982.
  91. Hunt J. T., Speck D. R. Present and future performance of the Nova laser system //Optical Engineering. – 1989. – T. 28. – №. 4. – C. 284461-284461-.
  92. Hunt J. T. et al. Suppression of self-focusing through low-pass spatial filtering and relay imaging //Applied optics. – 1978. – T. 17. – №. 13. – C. 2053-2057.
  93. Brown D. C. High-peak-power Nd: glass laser systems. – Springer, 2013. – T. 25.
  94. Saleh B. E. A., Teich M. C., Saleh B. E. Fundamentals of photonics. – New York : Wiley, 1991. – T. 22.
  95. Simmons W., Hunt J., Warren W. Light propagation through large laser systems //IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1981. – T. 17. – №. 9. – C. 1727-1744.
  96. Boling N. L., Glass A., Owyong A. Empirical relationships for predicting nonlinear refractive index changes in optical solids //IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1978. – T. 14. – №. 8. – C. 601-608.
  97. Bansal N. P., Doremus R. H. Handbook of glass properties. – Elsevier, 2013.
  98. Izumitani T., Toratani H. Temperature coefficient of electronic polarizability in optical glasses //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1980. – T. 40. – №. 1-3. – C. 611-619.
  99. Elder M. L. et al. Thermal-mechanical and physical-chemical properties of phosphate laser glasses. – Lawrence Livermore National Lab., CA (United States), 1991. – №. UCRL-JC-105474; CONF-910430--18.
  100. Marion J. E. Advanced phosphate glasses for high average power lasers //1989 Intl Congress on Optical Science and Engineering. – International Society for Optics and Photonics, 1989. – C. 318-324.
  101. Izumitani T. et al. Laser Induced Damage in Optical Materials,(1986) //Nist Publication. – 1988. – T. 752. – C. 13.
  102. Emery N. M., Edward R. H. High silica glass : пат. 2303756 США. – 1942.

103. Yanbo Q. et al. Spectroscopic properties of Nd<sup>3+</sup>-doped high silica glass prepared by sintering porous glass //Journal of Rare Earths. – 2006. – Т. 24. – №. 6. – С. 765-770.
104. Qiao Y. et al. Spectroscopic properties of Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>-doped and Nd<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup>-codoped high silica glass //Journal of materials science. – 2009. – Т. 44. – №. 15. – С. 4026-4030.
105. Campbell J. H., Hayden J. S., Marker A. High-Power Solid-State Lasers: a Laser Glass Perspective //International Journal of Applied Glass Science. – 2011. – Т. 2. – №. 1. – С. 3-29.
106. Саркисов П.Д., Сигаев В.Н., Голубев Н.В., Савинков В.И. Оптическое фосфатное стекло. Патент РФ №2426701. 2011.
107. Китайгородский И. И., Качалов Н. Н., Варгин В. В. Технология стекла. – 1961.
108. Могилевский Л.Ю., Дембо А.Т., Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Автоматический малоугловой рентгеновский дифрактометр с позиционно-чувствительным детектором // Кристаллография. 1984. т.29. №3. С.587-591
109. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. –280с
110. ГОСТ Р 8.698-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Размерные параметры наночастиц и тонких пленок. Методика выполнения измерений с помощью малоуглового рентгеновского дифрактометра. // М., Стандартинформ. 2010. С.41.
111. Campbell J. H., Suratwala T. I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers //Journal of non-crystalline solids. – 2000. – Т. 263. – С. 318-341.
112. Morimoto S. Phase separation and crystallization in the system SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O glasses //Journal of non-crystalline solids. – 2006. – Т. 352. – №. 8. – С. 756-760.
113. Yifen J. et al. Raman spectrum studies of the glasses in the system Na<sub>2</sub>O- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

- P2O5 //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1986. – Т. 80. – №. 1-3. – С. 147-151.
114. Ольшин П. К. и др. Исследование структурных и оптических особенностей литий-фосфатных стекол //Современные проблемы науки и образования. – 2014. – №. 5.
115. Yadav A. K., Singh P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy //RSC Advances. – 2015. – Т. 5. – №. 83. – С. 67583-67609.
116. Kumar A. V. R. et al. Dielectric dispersion and spectroscopic investigations on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses mixed with low concentrations of TiO<sub>2</sub> //Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Т. 515. – С. 134-142.
117. Ходаковская Р. Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов //М.: Химия. – 1978. – Т. 285.
118. Atassi Y. et al. Optimizing Cr<sup>3+</sup> concentration and evaluating energy transfer from Cr<sup>3+</sup> to Nd<sup>3+</sup> in Cr, Nd: GGG nanocrystals prepared by sol-gel method //稀土学报 (英文版). – 2016. – №. 2016 年 11. – С. 1077-1082.
119. Ikesue A., Kamata K., Yoshida K. Synthesis of Nd<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>-codoped YAG Ceramics for High-Efficiency Solid-State Lasers //Journal of the American Ceramic Society. – 1995. – Т. 78. – №. 9. – С. 2545-2547.



## Акционерное общество «КОМПОЗИТ»

Пионерская ул., д. 4, г. Королёв, Московская область,  
Россия, 141070

Телеграф БЕРЕЗА

тел. (495) 513-20-28, 513-23-29  
канцелярия 513-22-56, факс (495) 516-06-17  
e-mail: [info@kompozit-mv.ru](mailto:info@kompozit-mv.ru)

ОКПО 56897835, ОГРН 1025002043813, ИНН / КПП 5018078448 / 501801001

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального  
директора АО «Композит»

  
А. Э. Дворецкий

АКТ

### О внедрении результатов диссертационной работы Степко Александра Александровича на тему «Алюмоборосиликофосфатные и высококремнеземистые стекла, активированные ионами редкоземельных элементов»

Настоящим актом подтверждается, что результаты исследования автора используются в экспериментальной и научно-производственной деятельности АО «Композит».

Предложенная методика синтеза высокооднородных высококремнеземистых пористых заготовок используется для изготовления термостойких оксидных композиционных материалов с особыми теплофизическими и оптическими свойствами.

Начальник отделения 0210, К.Т.Н.



Б.Ф. Пронин