

УДК 666.221.6

Степко А.А.*¹, Савинков В.И.¹, Жигунов Д.М.², Ветчинников М.П.¹, Сигаев В.Н.¹¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, дом, 9²МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

119234, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 10

e-mail: sashaweek@mail.ru

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ Nd³⁺ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛАЗЕРНОГО ФОСФАТНОГО СТЕКЛА**Аннотация**

Синтезировано лазерное стекло на фосфатной основе с различной концентрацией ионов активатора (Nd³⁺). Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики полученных образцов стекол, такие как: время затухания люминесценции, интенсивность люминесценции на длинах волн ~1060 нм, оптическая плотность, квантовый выход люминесценции.

Ключевые слова: лазерное фосфатное стекло, Nd³⁺, спектры поглощения, люминесценция, квантовый выход.

Фосфатное стекло, активированное ионами Nd³⁺, уже долгое время является одним из наиболее распространенных материалов для создания активных элементов лазеров и усилителей высокой мощности, работающих при длине волны излучения ~1060 нм. Это связано с тем, что фосфатные стекла имеют ряд преимуществ перед кристаллами и стеклами на силикатной и алюмоборатной основе. К преимуществам фосфатных стекол можно отнести: большее сечение основного генерационного перехода ($\lambda \approx 1060$ нм), высокая однородность, возможность устранения соляризации [1]. Неодимовые фосфатные стекла используются в качестве активных элементов лазерных и усилительных систем, в том числе, на опытных установках управляемого термоядерного синтеза (ЛТЯС), и в качестве усилителей импульсов высокой мощности [2-4]. В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработано и запатентовано лазерное фосфатное стекло (ЛСН-0130), концентрация ионов Nd³⁺ в котором в среднем составляет $3,07 \cdot 10^{20}$ 1/см³ [5]. В данной работе исследовалось влияние концентрации ионов Nd³⁺ в сложной фосфатной матрице на оптическую плотность стекла, время затухания, квантовых выход и интенсивность люминесценции при переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

Для синтеза образцов стекол был выбран состав в мольных долях (100-X) (52,197 P₂O₅, 8,384 BaO, 17,059 K₂O, 5,35 SiO₂, 9,624 Al₂O₃, 7,386 B₂O₃) + X Nd₂O₃, где X = 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6; 3,2; 6,4. В качестве сырьевых материалов использовались H₃PO₄ (ОСЧ), BaCO₃ (ХЧ), K₂CO₃ (ЧДА), SiO₂(ОСЧ), Al(OH)₃ (ЧДА), H₃BO₃ (ХЧ), Nd₂O₃ (ОСЧ). Сухие компоненты шихты после взвешивания перетирались в агатовой ступке и вносились в жидкую фосфорную кислоту. Варка производилась в лабораторной стекловаренной печи шахтного типа с нагревателями из SiC в тиглях из кварцевого стекла в воздушной атмосфере. Загрузка шихты производилась при температуре 1200 °С, провар и осветление проводились при 1280 °С в течение 1 часа. Стекло выработывалось в подготовленную и нагретую до 450 °С стальную форму. Отжиг стекла производился при температуре 450 °С в течение 4 часов с инерционным охлаждением с печью. Для исследований из отливок стекла изготавливались полированные пластины 15x15x2 мм. Данные о концентрации ионов Nd³⁺ в полученных стеклах приведены в таблице 1.

Таблица 1. Концентрация ионов Nd³⁺ в стеклах и время затухания люминесценции в образцах синтезированных стекол

Название образца	Мольная доля Nd ₂ O ₃ , %	Плотность, г/см ³	Концентрация ионов Nd ³⁺ , 10 ¹⁹ 1/см ³	Время затухания люминесценции (T _{люм}), мкс
ЛНС-0,1	0,1	2,730	2,6	413,6
ЛНС-0,2	0,2	2,735	5,3	413,1
ЛНС-0,4	0,4	2,742	10,9	412,9
ЛНС-0,8	0,8	2,764	21,8	371,09
ЛНС-1,6	1,6	2,793	43,4	286,99
ЛНС-3,2	3,2	2,855	86,5	183,32
ЛНС-6,4	6,4	2,978	171,7	98

Спектры поглощения образцов стекол были получены на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в интервале длин волн 400-950 нм (рис. 1). 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, окрашенных ионами Nd³⁺. Интенсивность полос поглощения прямолинейно зависит от концентрации ионов активатора. Измерение времени затухания люминесценции (T_{люм}) проводилось с помощью тауметра (рис. 2).

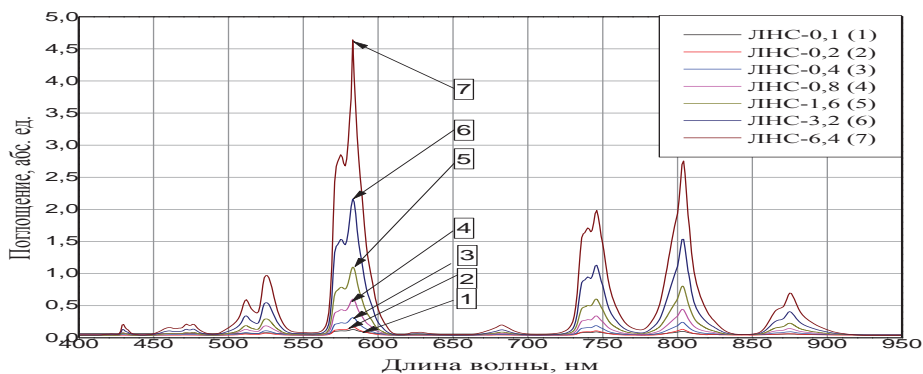


Рис. 1. Спектры поглощения образцов синтезированных стекол ($\delta = 2$ мм)

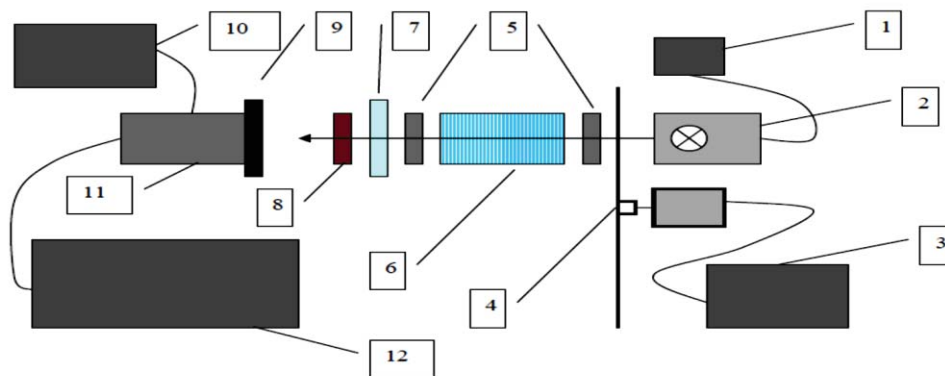


Рис. 2. Схема устройства тауметра:

1 – блок питания лампы, 2 – лампа, 3 – блок питания прерывателя, 4 – прерыватель, 5 – маски, 6 – устройство фокусировки, 7 – светофильтр СЗС-21, 8 – образец, 9 - светофильтр ослабляющий, 10 – блок питания ФЭУ, 11 – ФЭУ - 22, 12 – цифровой осциллограф АКТАКОМ ADS- 2022.

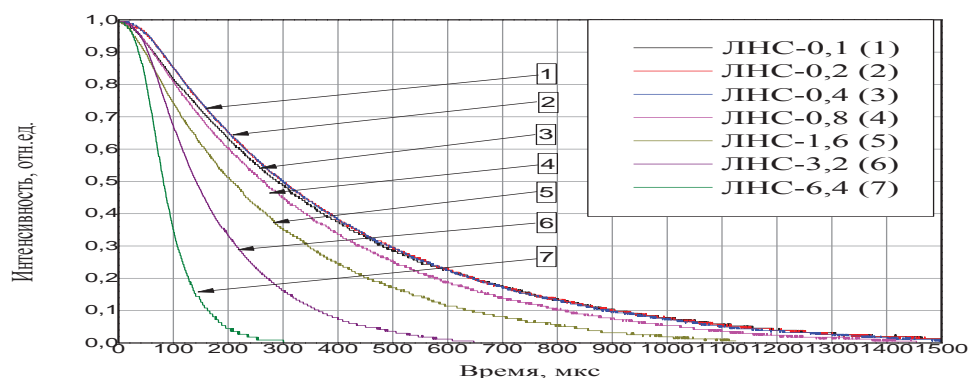


Рис. 3. Кривые затухания люминесценции ионов Nd^{3+} в образцах синтезированных стекол

Полученные кривые затухания люминесценции представлены на рисунке 3. Анализ результатов тауметрии синтезированных стекол показал, что при концентрации Nd^{3+} до $10,9 \cdot 10^{19}$ $1/cm^3$ ход кривых практически идентичен, когда при увеличении концентрации Nd^{3+} наблюдается более крутой спад, что связано с проявлением концентрационного тушения, обусловленного процессами обмена энергии между ионами Nd^{3+} . Вместе с концентрационным тушением важным фактором, снижающим $T_{люм}$ является рассеяние энергии на колебаниях ОН-групп. Определенные значения коэффициента поглощения при $\lambda=3100$ нм – максимума линии поглощения воды для всех образцов не превышали $k_{3100} = 2$ cm^{-1} , что свидетельствует о равнозначном влиянии наличия ОН-групп на тушение люминесценции для всех исследованных стекол. Из анализов результатов

тауметрии определено время затухания люминесценции (табл.1). Полученные данные свидетельствуют о том, что исследуемая матрица обеспечивает высокие значения $T_{люм}$ (Nd^{3+}) при высоких концентрациях активатора.

На спектрах люминесценции синтезированных стекол (при накачке с $\lambda=514$ нм (рисунок 4)) видно, что во всех образцах проявляется люминесценция на основном лазерном переходе ионов неодима ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ с максимумом при ~ 1057 нм. Интенсивность люминесценции увеличивается при росте концентрации ионов активатора до $43,4 \cdot 10^{19}$ $1/cm^3$, при дальнейшем увеличении концентрации ионов Nd^{3+} интенсивность снижается.

Полуширина пика люминесценции ($\Delta\lambda_{eff}$) в образцах стекол увеличивается от 27 до 30 нм с ростом концентрации активатора от 2,6 до $171,7 \cdot 10^{19}$ $1/cm^3$. Уширение полосы люминесценции связано с

перестройкой структуры стекла и неоднородным уширением спектральных линий. Квантовый выход люминесценции для образцов определялся по формуле:

$$q = (T_{\text{люм}} / T_{\text{рад}}) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $T_{\text{люм}}$ – время затухания люминесценции образца стекла, $T_{\text{рад}}$ – время жизни метастабильного состояния ионов Nd^{3+} , в качестве $T_{\text{рад}}$ в данной работе было принято $T_{\text{люм}}$ при самой низкой ($2,6 \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^3$) концентрации ионов Nd^{3+} ($413,6 \text{ мкс}$) [6].

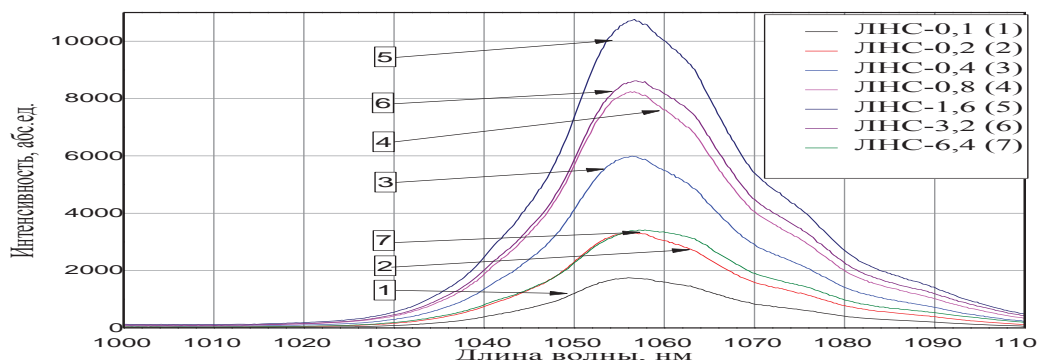


Рис. 4. Спектры люминесценции образцов стекол ($\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ нм}$)

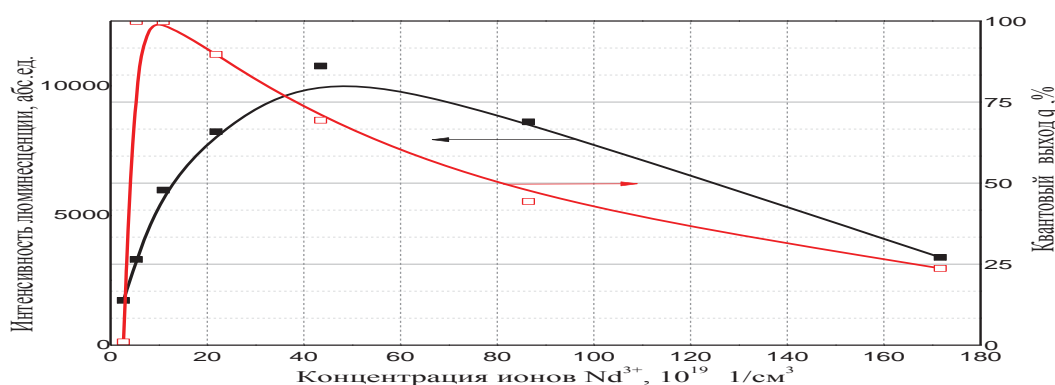


Рис. 5. Зависимость квантового выхода и интенсивности люминесценции от концентрации ионов Nd^{3+}

Таким образом, квантовый выход люминесценции синтезированных стекол (рисунок 5) при концентрации Nd^{3+} менее или равной $21,8 \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^3$ превышает 89% и сохраняет достаточно высокое значение ($\approx 44 \%$) при концентрации ионов активатора $86,4 \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^3$. По результатам проведенных исследований можно судить, что данная матрица является одной из наиболее перспективных

для создания активных элементов лазеров с высокой концентрацией ионов Nd^{3+} , а также может служить основой для разработки новых люминесцирующих материалов. Возможность ввода ионов РЗЭ в высокой концентрации открывает возможность соактивации ионов Nd^{3+} с другими ионами РЗЭ, что может привести к значительному уширению полос люминесценции - критически важному параметру для лазерных материалов.

Степко Александр Александрович, аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Савинков Виталий Иванович, к.т.н., с.н.с. Международной лаборатории функциональных материалов на основе стекла имени П.Д.Саркисова РХТУ имени Д.И.Менделеева, Россия, Москва

Жигунов Денис Михайлович, к.ф.-м.н., н.с. кафедры общей физики и молекулярной электроники физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва

Ветчинников Максим Павлович, студент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Сигаев Владимир Николаевич, профессор, д.х.н, заведующий кафедрой ХТСиС РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Алексеев Н. Е. Лазерные фосфатные стекла. – Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1980.
2. Hu L. et al. Large aperture N31 neodymium phosphate laser glass for use in a high power laser facility //High Power Laser Science and Engineering. – 2014. – Т. 2. – С. e1.
3. Прохоров А. М. Новое поколение твердотельных лазеров //Успехи физических наук. – 1986. – Т. 148. – №. 1. – С. 7-33.

4. Campbell J. H., Suratwala T. I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers //J.of non-crystalline solids. – 2000. – Т. 263. – С. 318-341.
5. Саркисов А. И. и др. Приоритет (ы):(22) Дата подачи заявки: 03.02. 2010 (45) Опубликовано: 20.08. 2011 Бюл. № 23 (56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 0218135 A2, 15.04. 1987. RU 2263381. – 2010.
6. Галаган Б. И. и др. Новое высокопрочное неодимовое лазерное стекло на фосфатной основе //Квантовая Электроника. – 2009. – Т. 39. – №. 12. – С. 1117-1120.

Stepko Alexandr Alexandrovich, Savinkov Vitaliy Ivanovich, Zhigunov Denis Michailovich, Vetchinnikov Maxim Pavlovich, Sigaev Vladimir Nikolaevich

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

e-mail: sashaweek@mail.ru

THE INFLUENCE OF THE ND³⁺ IONS CONCENTRATION ON SPECTRAL-LUMINESCENCE CHARACTERISTICS OF LASER PHOSPHATE GLASS

Abstract

Phosphate laser glass with various concentrations of rare-earth ions (REI) (Nd³⁺) was synthesized. The spectral-luminescent characteristics of the glass samples, such as the decay time, the luminescence intensity at ~ 1060 nm, the optical density and the quantum yield of luminescence was measured.

Key words: laser phosphate glass, Nd³⁺, luminescence, quantum yield.