

О роли церия в хром-иттербий-эрбиевом фосфатном стекле

Л.О.Бышевская-Конопко*, А.А.Изынцев*, Ю.С.Павлов**, П.И.Садовский*

Исследовано влияние оксида церия на фото- и γ -устойчивость хром-иттербий-эрбиевых фосфатных стекол. Установлено, что УФ облучение не приводит к видимым изменениям в таком стекле вне зависимости от наличия церия. Под действием же γ -излучения в стеклах без церия возникают центры окраски, а их генерационные характеристики снижаются. Введение оптимального количества оксида церия в стекло позволяет повысить его радиационную стойкость к γ -излучению.

Ключевые слова: хром-иттербий-эрбиевое лазерное фосфатное стекло, фото- и радиационная стойкость.

Введение

Известно, что для предотвращения образования центров окраски (ЦО) под действием УФ или рентгеновского излучения в лазерные стекла вводятся элементы с переменной валентностью, такие как титан, сурьма и др. Наиболее эффективной добавкой является церий. Находясь в стекле одновременно в форме Ce^{3+} и Ce^{4+} и обладая при этом полосами поглощения только в УФ области, церий легко может перезаряжаться под действием излучения, перехватывая носители того и другого знака и предотвращая тем самым образование в стекле ЦО, поглощающих свет в видимой и ИК областях спектра [1–3].

По нашим сведениям, в настоящее время отсутствуют работы, посвященные исследованию влияния церия на генерационные и эксплуатационные характеристики эрбиевых стекол. (В некоторых работах, правда, имеются общие слова о необходимости введения церия для уменьшения соляризации [4] или для более полного использования излучения лампы накачки [5].) Отсутствие таких работ, а также выдвинутое в [6] предположение о возможности использования церия в качестве стабилизатора валентного состояния ионов хрома побудили нас к проведению данных исследований. Их актуальность очевидна, т. к. в настоящее время эрбиевые стекла находят широкое применение и любая возможность увеличения их эффективности и улучшения эксплуатационных характеристик представляет интерес.

1. Влияние оксида церия на спектрально-люминесцентные характеристики

В качестве объектов исследования были выбраны три модельных состава фосфатных стекол: Na – Al – La – P_2O_5 (состав I), Pb – La – P_2O_5 (состав II) и Ba – Al – La – P_2O_5

(состав III). Варка проводилась в кварцевых тиглях объемом 100 мл в печи с резистивным нагревом при создании над поверхностью расплава контролируемой атмосферы. Длительность варки составляла 6 ч, в зависимости от состава стекла температура варки находилась в интервале 1200–1350°C. Для приготовления шихты были использованы реактивы марки ОСЧ из одной партии.

С целью проверки влияния церия на спектральные характеристики ионов хрома (его валентное состояние) были приготовлены три варианта шихты состава I с весовым содержанием Cr_2O_3 0.2%: без церия, с 0.5% CeO_2 и с 0.525% Ce_2O_3 . Последний был приготовлен с единственной целью – проверить результаты, полученные в работе [6], где утверждалось, что введение в шихту именно Ce_2O_3 , а не CeO_2 приводит к стабилизации ионов хрома в трехвалентном состоянии.

Мы не ожидали, что введение церия другой валентности повлияет на спектральные характеристики хрома, т. к. Ce_2O_3 не является стабильным соединением даже при комнатной температуре. При нагревании Ce_2O_3 быстро переходит в CeO_2 [7] и, следовательно, еще до расплавления шихты, т. е. до того момента, с которого он гипотетически может начать оказывать влияние на валентное состояние хрома, церий будет находиться в своей стабильной форме CeO_2 . Поскольку соединение Ce_2O_3 не является коммерческим продуктом, оно было специально синтезировано нами непосредственно перед засыпкой шихты.

Все три варианта стекол варились одновременно в условиях окислительной атмосферы. На рис.1 приведены спектры поглощения полученных стекол. Спектр стекла, при изготовлении которого использовался Ce_2O_3 , полностью совпадает со спектром стекла, изготавливаемого с добавкой CeO_2 . Видно, что полосы поглощения (за исключением цериевого участка спектра) для стекла без церия (кривая 1) и стекла с церием (кривая 2) также совпадают. Эти полосы идентичны полосам поглощения Cr^{3+} , что позволяет сделать вывод об отсутствии какого бы то ни было влияния церия на спектр поглощения ионов хрома, а следовательно, и на его валентное состояние. Следует отметить, что, несмотря на сильные окислительные условия варки стекол, присутствия ионов Cr^{6+} не наблю-

*Институт радиотехники и электроники РАН, Россия, 141120 Моск. обл., Фрязино, пл. Введенского, 1; тел.: (095) 526 92 77, (256) 525 74, эл. почта: aai219@ire216.msk.su

**Институт физической химии РАН, Россия, 117915 Москва, ул. Обручева, 40; тел.: (095) 429 91 22

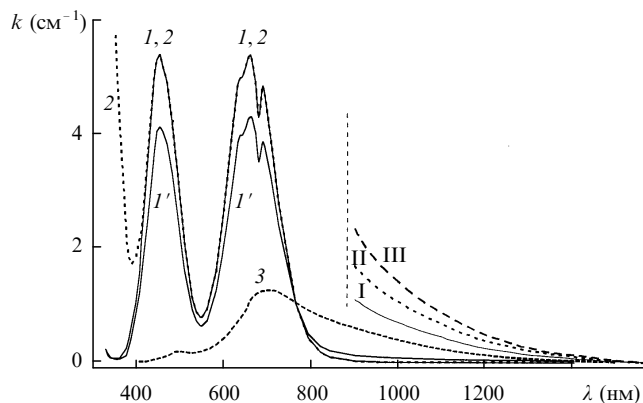


Рис.1. Спектры поглощения стекла без оксида церия, синтезированного в окислительной (I) и восстановительной (I') атмосфере, стекла с оксидом церия, синтезированного в окислительной (2) атмосфере, а также рассчитанный ненормированный спектр поглощения ионов Cr^{2+} (3); I, II, III – длинноволновое крыло поглощения ионов хрома для стекол трех составов, синтезированных в окислительной атмосфере (масштаб по оси ординат увеличен в 10 раз).

далось. В этом заключается отличие данных стекол от боратных, где даже при восстановительных условиях варки существует интенсивная полоса поглощения в области 360 нм, характерная для $3d^0$ -перехода Cr^{6+} .

Решающее же влияние на спектральные характеристики ионов хрома оказывает состав стекла и условия его синтеза. Как уже сообщалось нами ранее [8], при переходе к восстановительной атмосфере варки часть ионов хрома в стекле переходит в состояние Cr^{2+} . Это следует из рис.1, где приведен спектр поглощения стекла без церия, синтезированного в восстановительной атмосфере (кривая I'). Видно, что уменьшилась интенсивность полос поглощения Cr^{3+} и появилось заметное поглощение в длинноволновой области спектра.

На рис.1 приведен также рассчитанный спектр поглощения Cr^{2+} (кривая 3). Синтез стекол состава II и III в аналогичных условиях и при том же содержании оксида хрома в шихте позволил получить длинноволновый край полосы поглощения хрома для этих стекол (рис.1, кривые II и III). Видно, что стекла состава II и III характеризуются большей интенсивностью поглощения в этой области спектра по сравнению со стеклом состава I, что подтверждает полученные в [9] данные о влиянии состава стекла на спектральные свойства хрома.

Очевидно, что поскольку спектр поглощения длинноволнового крыла ионов хрома перекрывается с полосой люминесценции ионов иттербия, существует перенос энергии возбуждения от ионов иттербия к ионам хрома [8, 10], скорость которого должна быть тем выше, чем интенсивнее идет поглощение в длинноволновом крыле ионов хрома. Этот факт подтверждается измерениями длительности люминесценции ионов иттербия (в отсутствие эрбия) для стекол трех составов с весовым содержанием 20 % Yb_2O_3 и 0.2 % Cr_2O_3 , синтезированных в окислительной и восстановительной атмосфере (табл.1). Как видно из табл.1, длительность люминесценции иттербия очень сильно зависит от состава стекла и условий его синтеза, что находится в полном соответствии с установленным выше спектральным поведением ионов хрома. Приведенные результаты кинетических измерений получены при $T = 20^\circ$, т. к. известно [11], что скорость тушения люминесценции ионов иттербия хромом зависит от температуры окружающей среды. Что касается люминесцен-

Табл.1.

Состав стекла	Длительность люминесценции ионов иттербия (мкс)	
	Окислительные условия	Восстановительные условия
I (без церия)	1250	410
I (с церием)	1200	400
II	700	200
III	500	100

ции хрома в фосфатном стекле, то, как мы знаем, Cr^{3+} люминесцирует в области 750–1100 нм [5]. Наша же попытка обнаружить люминесценцию ионов Cr^{2+} при сканировании в области длин волн 1000–1600 нм [8] не привела к успеху, что говорит о ее чрезвычайно низком квантовом выходе.

Таким образом, результаты исследований спектрально-кинетических характеристик хрома в фосфатном стекле позволяют с уверенностью констатировать, что при введении в шихту церия в виде как CeO_2 , так и нестабильного соединения Ce_2O_3 существенного изменения этих характеристик не происходит.

2. Воздействие УФ излучения на генерационные характеристики эрбиевого лазера

Для выявления степени влияния церия на выходные и эксплуатационные характеристики эрбиевого лазера сравнивались активные элементы (АЭ) $\varnothing 2.5 \times 35$ мм из разработанного в ИРЭ РАН (Москва) стекла марки ЛГС-ХМ и двух специально синтезированных его модификаций. В одной из модификаций при приготовлении шихты церий был исключен, во второй, наоборот, церия было в 3 раза больше, чем в штатном коммерческом стекле ЛГС-ХМ. По всем остальным параметрам (концентрация активаторов, степень обезвоживания, степень чистоты реактивов) образцы были идентичными. Все стекла включали в себя некоторые компоненты из ряда антисоляризационных присадок.

Испытания АЭ показали, что наличие или отсутствие в стекле церия не сказывается на их генерационных характеристиках – пороге генерации и КПД. Для всех образцов пороговая энергия накачки составила 5 Дж, а дифференциальный КПД в режиме свободной генерации – 2 %.

УФ облучение производилось лампой ИПП-3/45, помещенной вместе с АЭ в полый посеребренный кварцевый отражатель диаметром 12 мм. Охлаждение осуществлялось за счет обдува наружной поверхности отражателя. Вспышки лампы с энергией в импульсе 50 Дж следовали с частотой 0.25 Гц. Для увеличения доли излучения, приходящейся на УФ часть спектра, длительность импульса была выбрана равной ~ 200 мкс. Периодически АЭ извлекались из отражателя и подвергались генерационным испытаниям в квантроне при накачке импульсом излучения лампы ИПП-2/35 с длительностью 1 мс и энергией 6 Дж. За время испытаний (10^5 имп.) ни один из АЭ не проявил тенденции к снижению энергетических параметров. Таким образом, можно констатировать, что АЭ из хром-иттербий-эрбиевого фосфатного стекла не деградируют под действием УФ излучения ламп накачки даже при отсутствии в них ионов церия, что является отличительной чертой этих стекол по сравнению с неодимовыми.

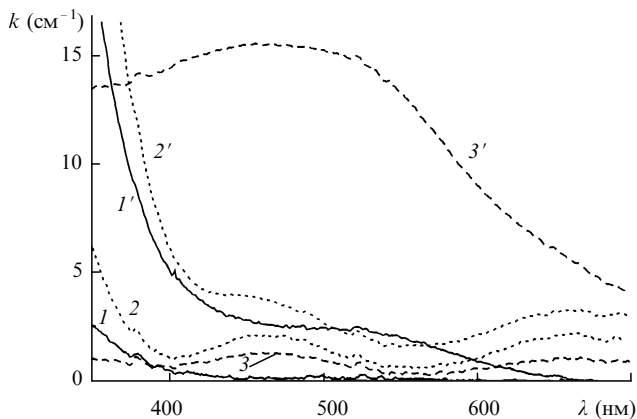


Рис.2. Спектры поглощения стекол до (1–3) и после (1'–3') γ -облучения интегральной дозой 10^6 рад при весовом содержании оксида хрома 0 (1, 1'), 0.08 (2, 2') и 0.04 % (3, 3'), а также содержания оксида церия 0.2 (1, 1', 2, 2') и 0 % (3, 3').

3. Влияние оксида церия на радиационную устойчивость

Для изучения влияния оксида церия на радиационную устойчивость были синтезированы стекла состава $P_2O_5 - Na_2O - K_2O - Li_2O - Al_2O_3 - Yb_2O_3$ с добавками оксида эрбия (0.12%), оксида хрома (0, 0.04 и 0.08%) и оксида церия (0–1%). Для приготовления шихты использовались реактивы марки ОСЧ. Синтез проводился в атмосфере сухого кислорода. Остаточное поглощение ОН-групп не превышало 1 см^{-1} в максимуме основной частоты валентных колебаний (3200 см^{-1}).

Для получения интегральной дозы 10^5 и 10^6 рад образцы толщиной ~ 1 мм облучались γ -квантами от источника ^{60}Co с мощностью дозы 0.66 Мрад/ч, а для получения интегральной дозы 10^4 рад использовался источник рентгеновского излучения с мощностью дозы 0.036 Мрад/ч. Спектральные, кинетические и генерационные измерения проводились через 2 ч после извлечения образцов из реактора.

На рис.2 даны измеренные спектры поглощения нескольких образцов (в диапазоне длин волн 350–700 нм), необлученных и облученных интегральной дозой 10^6 рад. Из спектра поглощения образца без Cr (кривые 1, 1') видно, что из-за изменений в матрице стекла, вызванных облучением, возрастают потери в исследованной спектральной области. То же происходит и в стекле, с хромом (кривые 2, 2'). Сопоставляя спектры поглощения облученных образцов с хромом (кривая 2') и без него (кривая 1'), можно заметить, что интенсивность полосы поглощения хрома в области 400–550 нм снижается, а в области 550–700 нм возрастает по сравнению с необлученным образцом (кривая 2), что однозначно говорит об изменении под действием γ -излучения валентного состояния хрома: часть ионов Cr^{3+} переходит в состояние Cr^{2+} с максимумом поглощения вблизи 700 нм (см. рис.1, кривая 3).

Таким образом, ионы хрома, подобно ионам церия, под действием ионизирующего излучения перезаряжаются, что и приводит к изменениям в спектре. Как и в случае с церием, хром предотвращает (правда, гораздо менее эффективно) образование в матрице стекла собственных ЦО. Защитная функция хрома видна из хода спектральных кривых облученных стекол с хромом и без него. Так, на длине волны 550 нм коэффициент поглощения для стекла без хрома выше, чем для стекла с хромом, чего не

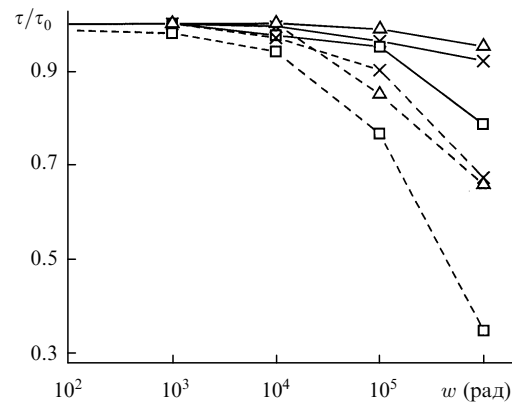


Рис.3. Зависимости относительной длительности люминесценции ионов эрбия (сплошные линии) и иттербия (штриховые линии) от дозы γ -облучения w при содержании SeO_2 0 (□), 0.2 (△) и 0.8 % (×). Длительности нормированы на свои начальные (до облучения) значения.

должно было бы быть, если бы матрицы стекол претерпели одинаковые изменения.

Драматические изменения происходят с образцом без церия (рис.2, кривые 3, 3'). При интегральной дозе 10^6 рад потери на длине волны 500 нм возрастают до 16 см^{-1} , и их «хвост» тянется дальше (до 1000 нм), что должно привести к существенному уменьшению длительности люминесценции ионов иттербия и, в итоге, к снижению эффективности сенсibilизации в паре иттербий–эрбий.

На рис.3 даны зависимости длительности люминесценции ионов иттербия и эрбия в стеклах от интегральной дозы облучения. Здесь текущая длительность люминесценции нормирована на ее значение для данного образца до облучения. Видно, что для образцов с церием длительность люминесценции ионов иттербия начинает падать при дозах 10^4 рад, а для образца без церия – 10^3 рад.

Влияние γ -излучения на длительность люминесценции ионов эрбия выражена значительно меньше. Такое поведение легко объяснить, если учесть, что основными источниками тушения люминесценции ионов иттербия являются ионы восстанавливаемого γ -излучением двухвалентного железа [2] с максимумом при 1100 нм и, как было установлено выше, двухвалентного хрома с длинноволновым крылом поглощения, перекрывающимся с полосой люминесценции иттербия. Поглощение этих тушителей сильно снижается на длине волны 1550 нм и, следовательно, в меньшей степени влияет на длительность люминесценции ионов эрбия.

Таким образом, как и в случае стекол, активированных неодимом, церий является необходимым компонентом для повышения радиационной устойчивости хром-иттербий-эрбиевых фосфатных стекол. Проведенные нами исследования позволили также обнаружить влияние концентрации ионов церия на радиационную устойчивость стекол и определить оптимальную концентрацию ионов церия.

Облучению интегральной дозой 10^4 , 10^5 , 10^6 рад были подвергнуты АЭ диаметром 2.5 и длиной 35 мм из стекла ЛГС-ХМ и его модификаций (без церия). Генерационные испытания показали, что после облучения интегральной дозой 10^4 рад АЭ из стекла ЛГС-ХМ имеет те же параметры (пороговая энергия накачки и дифференциальный КПД), что и до облучения, в то время как в АЭ из стекла без церия имеет место уменьшение КПД в 2 раза и увеличение пороговой энергии накачки на 20%. Облучение

АЭ интегральной дозой 10^5 рад приводит к полной потере генерационной способности в случае стекла без церия и к увеличению пороговой энергии накачки на 20–25 % для стекла ЛГС-ХМ. При интегральной дозе 10^6 рад АЭ из стекла ЛГС-ХМ еще сохраняли способность генерировать излучение.

Заключение

Установлено, что введение определенного количества оксида церия повышает радиационную устойчивость хром-иттербий-эрбиевого фосфатного стекла. УФ излучение ламп накачки не оказывает заметного влияния на эксплуатационные характеристики АЭ из хром-иттербий-эрбиевого фосфатного стекла даже при отсутствии в нем ионов церия.

Не подтвердилось выдвинутое в [6] положение о том, что церий, введенный в шихту в форме Ce_2O_3 , приводит к стабилизации ионов хрома в трехвалентном состоянии, что дает возможность повысить эффективность хром-иттербий-эрбиевого лазерного стекла.

Стекло ЛГС-ХМ не изменяет своих характеристик в условиях γ -облучения, по крайней мере до интегральной дозы 10^4 рад, что позволяет использовать его для создания различных приборов специального применения.

1. Бюргановская Г. В., Варгин В. В. *Опт.-мех. пром.*, 7, 44 (1958).
2. Бужинский И. М. *Опт.-мех. пром.*, 11, 50 (1968).
3. Бужинский И. М. *ЖЛС*, 22, 326 (1975).
4. Алексеев Н. Е., Гапонцев В. П., Жаботинский М. Е., Кравченко В. Б., Рудницкий Ю. П. *Лазерные фосфатные стекла* (М., Наука, 1980, с. 314).
5. Данильчук Н. В., Лунтер С. Г., Николаев Ю. П., Петровский Г. Т., Федоров Ю. К., Шаповалов В. Н. *ДАН СССР*, 266, 1115 (1982).
6. Myers J. D. US Patent № 4, 962, 067 (1990).
7. Брауэр Г. В сб.: *Руководство по неорганическому синтезу* (М., Мир, 1985, т. 4, с. 1181).
8. Гапонцев В. П., Громов А. К., Изынцев А. А., Садовский П. И. *VII Всес. симп. «Оптические и спектральные свойства стекол»* (Л., 1989, с. 108).
9. Gapontsev V. P., Gromov A. K., Izynev A. A., Kravchenko V. B., Matitsin S. M., Sirtlanov M. R., Platonov N. S. *Proc. Intern. Conf. on Lasers '82* (New Orleans, p. 310, 1982).
10. Изынцев А. А., Садовский П. И. *Квантовая электроника*, 24, 791 (1997).

L.O.Byshevskaya-Konopko, A.A.Izynev, Yu.S.Pavlov, P.I.Sadovskii.
On the role of cerium in a chromium-ytterbium-erbium phosphate glass.

The influence of cerium oxide on photo- and gamma-stability of chromium-ytterbium-erbium phosphate glasses is studied. It is found that UV irradiation does not cause any noticeable changes in the glass independently of the presence of cerium. Gamma rays produce colour centres in glasses without cerium and their lasing properties deteriorate. Doping the glass with an optimum amount of cerium oxide improves its radiation resistance with respect to gamma rays.