

Гомельский ГТУ им. П.О.Сухого

Новые активные наноструктурные лазерные среды, перспективные для систем наведения и источников когерентного излучения

Авторы: Стоцкая О.А., Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Кенько В.М.

С использованием золь-гель процесса разработаны новые наноструктурные материалы на основе матриц кварцевого стекла, легированного редкоземельными элементами. Усовершенствован процесс синтеза ультрадисперсного порошка форстерита, легированного хромом, разработаны методики формирования керамических образцов. Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики полученных оптически активных композитов для лазерных систем наведения и керамических источников излучения.

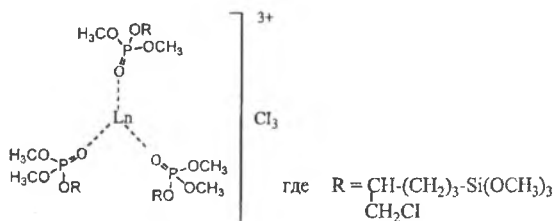
Перспективными материалами для систем передачи и отображения информации, в том числе для создания новых типов квантовых генераторов, сочетающих в себе преимущества активных кристаллов и термостойкой аморфной основы являются кварцевые стекла [1], а также поликристаллические керамические материалы, легированные ионами и наночастицами оксидов редкоземельных и переходных элементов (Er^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , Cr^{3+}) — стеклокристаллические нанокомпозиты. Такие системы широко исследуются с точки зрения взаимодействия их с электромагнитным излучением ближнего инфракрасного (ИК) диапазона. Этот интерес обусловлен тем, что излучательные переходы этих ионов попадают в минимум поглощения кварцевого стекла (область 1,33 – 1,55 мкм), поэтому подобные материалы перспективны для конструирования усилителей сигнала в телекоммуникационных системах и волоконных лазерах [2]. В частности, для эрбия, переход электрона с первого возбуждённого уровня в основное состояние (переход ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) происходит на длине волны 1,53 мкм.

Твердотельные лазеры на основе эрбий-содержащих активных сред с диодной накачкой – перспективные источники излучения в условно безопасном для глаз спектральном диапазоне 1,5-1,6 мкм [3-5]. Для их успешного применения в дальнометрии, лазерной локации необходимы активные материалы, обладающие улучшенными оптическими и термо-механическими свойствами, по сравнению с существующими в настоящее время [6]. Возможными путями решения данной задачи является выращивание новых лазерных кристаллов, легированных эрбием и иттербием [6-7], а также разработка золь-гель технологии изготовления термостойких эрбий-иттербиевых лазерных стекол [8-9].

Наиболее приемлемым методом синтеза кварцевых стёкол,

допированных соединениями редкоземельных элементов (РЗЭ), является золь-гель технология, позволяющая получать стёкла оптического качества при сравнительно низких температурах (<1200 °С) [10]. При этом общей проблемой материалов, синтезированных золь-гель методом, является самопроизвольная кластеризация соединений РЗЭ в процессе синтеза, приводящая к концентрационному тушению их люминесценции [11]. Существует несколько подходов к решению задачи равномерного распределения ионов РЗЭ в объёме стекла. Наиболее простым является способ, при котором соединения РЗЭ вводятся в SiO₂ матрицу в виде устойчивых комплексов с органическими лигандами, при этом равномерность распределения ионов РЗЭ в объёме материала достигается за счёт химического связывания органического и неорганического компонентов системы между собой ещё на стадии процесса гелеобразования [12,13].

В нашей работе мы использовали в качестве легирующей добавки трис-триалкилфосфатный комплекса редкоземельного элемента. Применение данного комплекса позволяет химически связываться органическому и неорганическому компоненту системы между собой еще на стадии процесса гелеобразования, и, кроме того, данный комплекс устойчив в широком интервале значений pH среды (1 – 10). Химическая связь органической и неорганической компоненты достигается за счет совместной гидролитической поликонденсации триметоксисилильных групп фосфатного комплекса лантаноида (органический компонент) и этоксильных групп тетраэтилортосиликата (ТЭОС) – предшественника неорганической сетки SiO₂. Триалкилфосфат широко используется для экстрагирования РЗЭ при различных значениях pH и не является дефицитным [14]:



Гидролиз ТЭОС и 0,01N HCl проводили при интенсивном перемешивании в течение 1 часа. В полученный гидролизат вводили аэросила А-380 при интенсивном перемешивании с УЗ-активацией. Полученный золь-коллоид центрифугировали для удаления крупных частиц и агломератов, после чего разделяли на равные части и к каждой добавляли растворы комплексов солей (серия I) или для сравнения солей

РЗЭ в спирте (серия II). Затем водным раствором аммиака нейтрализовали рН золь-коллоида до 6 – 6,5. Смесь разливали во фторопластовые, плотно закрывающиеся литьевые формы, выдерживают в течение 20 – 30 мин до образования геля. Гели помещали в деионизованную воду для промывки и удаления спирта на период 1 – 3 часа. Затем осуществляли сушку полученных гелей в пористых контейнерах при температуре $50 \pm 5^\circ\text{C}$. Высушенные гели подвергали высокотемпературной обработке при $1150 - 1200^\circ\text{C}$ в течение 1 часа до получения прозрачного легированного кварцевого стекла с однородным распределением примеси, без трещин, вздутий и пузырей. Результаты термообработки и содержание легирующей примеси приведены в таблице. Как видно из таблицы использование триалкилфосфатного комплекса РЗЭ приводит к снижению областей неоднородности в два раза, при этом выход годных изделий составляет около 100%.

Таблица

№	Легирующая примесь	Триалкилфосфат, мг	Количество годных заготовок	Радиус областей неоднородности, Å
I	Хлорид эрбия – 20 мг, Хлорид иттербия – 40 мг	500	10	24
II	Хлорид эрбия – 20 мг, Хлорид иттербия – 40 мг	-	8	45 (с примесью областей до 70)

На рис. 1 приведен спектры поглощения полученного легированного кварцевого стекла в ближней инфракрасной области. На рис. 2 приведен спектр люминесценции при возбуждении полупроводниковым лазером ($\lambda_{\text{возб}}=980\text{нм}$).

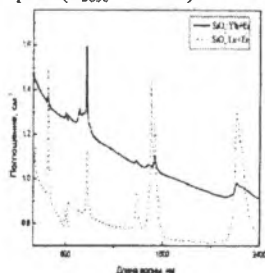


Рис.1 Спектр поглощения кварцевого стекла, легированного ионами Yb и Er

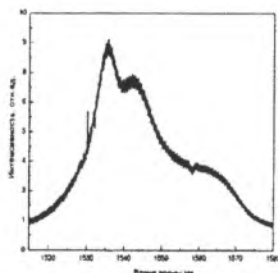


Рис.2 Спектр люминесценции при возбуждении п/п л-м ($\lambda_{\text{возб}}=980\text{нм}$)

Необходимо особенно подчеркнуть, что люминесцентными

материалов, активированных ионами хрома в ИК-области (рис. 3 и 4) в сравнении со спектром люминесценции стандартного монокристалла $Mg_2SiO_4:Cr^{4+}$.

Из рассмотрения рис. 3 и 4 видно, что форстерит, легированный модифицированным аэросилом с нанесенными наночастицами Cr_2O_3 интенсивно люминесцирует в диапазоне 900-950 нм, что говорит о нахождении в составе керамики ионов Cr в трехзарядовом состоянии. Спектр люминесценции форстеритовой керамики, легированной CrO_3 и спеченной при температурах 1200, 1300 и 1400°C, показывает наличие 2-х максимумов – при 900 и 1150 нм, что характеризует нахождение в структуре Mg_2SiO_4 ионов Cr^{4+} в 4х-координированном состоянии (рис.4). Интенсивность люминесценции зависит от температуры спекания керамики – наиболее сильное свечение наблюдается для керамических образцов Mg_2SiO_4 обоих типов, обработанных при температурах 1300 и 1400 °C. Однако плечо на 800-1000 нм кривой люминесценции $Mg_2SiO_4:Cr^{4+}$, отвечающее 3-х валентному состоянию хрома, наименее выражено при 1300°C, которая, таким образом является оптимальной температурой для синтеза лазерной форстеритовой керамики, активированной ионами Cr^{4+} с максимумом излучения на 1150 нм.

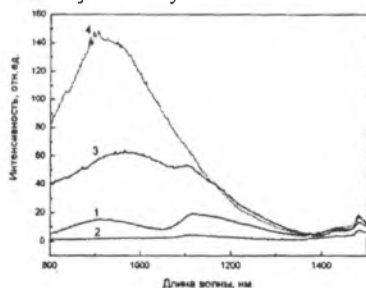


Рис. 3. Спектры люминесценции керамики $Mg_2SiO_4:Cr^{3+}$: 1 – монокристаллический форстерит; 2 – спекание 1000°C; 3 – 1300°C; 4 – 1400°C

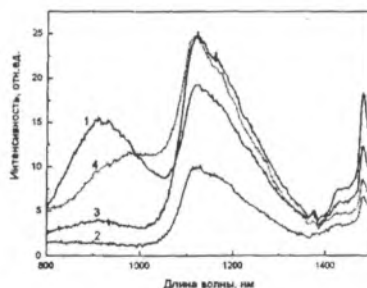


Рис. 4. Спектры люминесценции керамики $Mg_2SiO_4:Cr^{4+}$: 1 – монокристаллический форстерит; 2 – спекание 1200°C; 3 – 1300°C; 4 – 1400°C

Список литературы:

1. Poddenezhny E.N., Boiko A.A., Plusch B.V. et al. // *Materials Science*, N2, V.20, 2002, P.53-62.
2. Strek W., Deren P.J., Maruszewski K. et al. // *J. Alloys and compounds*. 1998. V. 275-277. P. 420 – 423.
3. Абазадзе А. Ю., Быков В. Н., Зверев Г. М., Плешков А. А., Симаков В. А. // *Квантовая электроника*. 2002. Т. 32, №3. С.210-212.



Другой целью работы было усовершенствование процессов синтеза ультрадисперсного порошка форстерита, формирование керамических образцов путем его спекания, исследование возможности введения ионов хрома и наночастиц оксида хрома в стеклообразные золь-гель матрицы.

Исходными реагентами для получения порошка Mg_2SiO_4 были взяты ацетат магния $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ и ультрадисперсный пирогенный кремнезем (азросил) (например, А-380). Для легирования форстерита использовали оксид хрома CrO_3 и модифицированный наночастицами оксида хрома Cr_2O_3 азросил АХр3+ с концентрацией оксида хрома 1,1 мас.% (разработка Института химии поверхности НАНУ, г. Киев). Навески ацетата магния $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ и азросила А-380 были взяты в стехиометрическом соотношении. Насыщенный раствор ацетата магния смешивали с 5% раствором поливинилового спирта, а затем при механическом перемешивании вводили порошки азросила, модифицированного азросила или оксида хрома CrO_3 . Полученные золи подвергали ультразвуковому диспергированию и выдерживали в течение 24 час при комнатной температуре для образования гелей. Гели сушили при температуре $100 \pm 10^\circ C$ до полного перехода в пористые ксерогели. Термообработка ксерогелей проводилась по следующей программе: нагревание до $600^\circ C$ со скоростью $300^\circ C/ч$ с выдержкой 1 ч, затем нагревание до $900^\circ C$ с той же скоростью и выдержкой при конечной температуре 2 ч. Полученные порошки растирали до состояния однородного мелкодисперсного порошка. Для улучшения формирования керамических заготовок в качестве технологических связок применяли 5% раствор ПВС и этиловый спирт. Образцы для спекания диаметром и высотой 10 мм изготавливали методом прессования в стальной прессформе при давлении 6,0 ГПа на гидравлическом прессе П-6. Отпрессованные заготовки спекали в муфельной печи на воздухе при температуре 1200-1400 $^\circ C$ с выдержкой при конечной температуре 2ч.

По данным ИК-спектроскопии и РФА установлено, что аморфно-кристаллическая фаза форстерита при термохимических реакциях ацетата магния и азросила начинает формироваться при температуре около $600^\circ C$, а при температуре 1000-1100 $^\circ C$ образуется полностью кристаллическая фаза.

Показано, что при использовании в качестве исходных компонентов ацетата магния и азросила, применения ПВС в виде поддерживающей среды (полимерного геля) и интенсивного УЗ- и механического перемешивания системы с последующим нагревом на воздухе при температурах 600-1000 $^\circ C$ формируются слабо-связанные агломераты, состоящие из наноразмерных частиц форстерита (20-80нм), легко прессуемые в цилиндрические заготовки и спекаемые в воздушной среде при температурах 1300-1400 $^\circ C$ до плотности, близкой к теоретической.

Исследованы спектры люминесценции кристаллических

4. Denker B. I., Galagan B. I., Osiko V. V., Sverchkov S. E. // *Laser Physics*. 2002. Vol. 12, No. 4. P.697-701.
5. Georgiou E., Musset O., Boquillon J., Denker B., Sverchkov S. // *Optics Communication*. 2001. No. 198. P. 147-153.
6. Mierczyk Z., Kwasny M., Koczynski M., Gietka A., Lukasiewicz T., Frukacz Z., Kisielewski J., Stepien R., Jędrzejewski K. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2000. No. 300-301. P. 398-406.
7. Sokolska I., Heumann E., Kück S., Łukasiewicz T. // *Applied Physics B*. 2000. No. 71. P. 893-896.
8. Sokolnicki J., Urbanski B., Legendziewicz J. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2000. No. 300-301. P. 450-455.
9. Nobuko Maeda, Noriyuki Wada, Hiroaki Onoda, Akira Maegawa, Kazuo Kojima. // *Thin Solid Films*. 2003. No. 445. P. 382-386.
10. Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла. Гомель. УО «ГГТУ им. П.О.Сухого», 2002. 210с.
11. Martucci A., Chiasera A., Montagna M., Ferrari M. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. V. 322. P. 295 – 299.
12. Wang Q.-M., Yan B. // *Inorg. Chem. Commun.* 2004. V. 7. P. 747 – 750.
13. Binnemans K., Lenaerts P., Drisen K., Görrler-Walrand C. // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. P. 191 – 195.
14. Ягодин Г.А., Казан С.З., Тарасов В.В. Основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1981. 399 с.
15. Felice V., Dussardier B., Jones J.U. et al. Chromium-doped silica optical fibres: influence of the core composition on the Cr oxidation states and crystal field // *Opt.Mater.* – 2001. – Vol. 16. – P.269-277.
16. Гайстер А.В., Жариков Е.В., Тенянов С.Ю., Лебедев В.Ф. Импульсная и непрерывная генерация на новом лазерном кристалле $Cr^{3+} : Li : Mg_2SiO_4$ // *Квант. электроника.* – 2004. – Т.34, №8. – С.693-694.
17. Андрианов Н.Т., Стрельников С.С., Дягилец С.М. Форстеритовая керамика на основе золь-гель порошков // *Стекло и керамика.* - 2001, №1.-С.15-17