

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.337.535.378.5

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВАРКИ НА РАВНОВЕСИЕ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ ИОНОВ МЕДИ В АЛЮМОКАЛИЕВО-БАРИЕВО-ФОСФАТНОМ СТЕКЛЕ

© 2007 г. В. И. Арбузов, доктор физ.-мат. наук; П. Е. Гусев; А. Д. Семенов, канд. хим. наук

Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения
ВНЦ “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург
E-mail: pav-gusev@Yandex.ru

В работе исследовались активированные медью алюмокалиево-бариево-фосфатные стекла, близкие по составу к матрице лазерного фосфатного стекла КГСС 0180/35, используемого для изготовления крупногабаритных дисковых активных элементов мощных лазерных установок с высокой энергией на выходе. Варки стекол проводились при различных температурах в нейтральных или окислительных условиях. Изучались количественное соотношение $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ и вклад ионов Cu^{2+} в показатель неактивного поглощения стекла на длине волны генерации (1,053 мкм) в зависимости от условий его варки. Исследования проводились методами абсорбционного, люминесцентного, масс-спектрометрического и рентгенофотоэлектронного анализа. Установлено, что в исследованных стеклах количественное соотношение $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ определяется в первую очередь температурой расплава на стадии гомогенизации стекла.

Коды OCIS: 160.0160.

Поступила в редакцию 24.11.2006.

Введение

Одним из важнейших свойств, по которым контролируется качество лазерного неодимового фосфатного стекла [1–3], является коэффициент неактивного поглощения ($a_{1,053}$), т. е. коэффициент поглощения на длине волны генерации (1,053 мкм, электронный переход $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ в ионах Nd^{3+}). Для повышения эффективности работы лазерного усилителя с активными элементами, изготовленными из неодимового фосфатного стекла, необходимо минимизировать его неактивное поглощение, величина которого во многом зависит от содержания в стекле примесей переходных металлов. В работах [4, 5] подробно рассмотрены вклады различных примесей в неактивное поглощение лазерных алюмокалиево-бариево-фосфатных (АКБФ) стекол, сваренных в окислительных условиях. В этих же работах показано, что самым большим удельным показателем поглощения (УПП) на длине волны генерации обладают ионы двухвалентной меди (Cu^{2+}). Величина десятичного УПП меди на длине волны 1,053 мкм, приведенная в этих работах, равна приблизительно $1 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{ppm}$. Поскольку в фосфатном стекле могут присутствовать не только ионы Cu^{2+} , но и ионы Cu^+ , полосы поглощения которых расположены в ультрафиолетовой части спек-

тра, то вклад ионов Cu^{2+} в неактивное поглощение стекла будет зависеть от количественного соотношения в нем ионов $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, которое в свою очередь будет определяться условиями проведения варки. Отметим, что обязательным этапом производственных варок неодимового лазерного фосфатного стекла КГСС 0180/35, используемого для изготовления крупногабаритных дисковых активных элементов мощных лазерных усилителей с высокой энергией на выходе, является процесс обезвоживания его расплава сухим кислородом, что создает окислительные условия варки. Следовательно, существует вероятность того, что процесс обезвоживания расплава стекла кислородом будет приводить к смещению равновесия в системе $\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ вправо, т. е. к окислению части или всех ионов Cu^+ до Cu^{2+} и, следовательно, к увеличению коэффициента неактивного поглощения стекла. Далее необходимо также заметить, что в технологии варки лазерного фосфатного стекла после стадии обезвоживания следует стадия гомогенизации расплава, которая осуществляется в нейтральных условиях. Поэтому необходимо учитывать возможные изменения количественного соотношения ионов $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, которые могут происходить на стадии гомогенизации расплава стекла. Помимо сказанного выше, на соотношение ионов $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ может оказывать влияние и тем-

пература варки [6]. Так, при понижении температуры варки условия становятся более окислительными, чем при больших температурах. Следовательно, можно ожидать, что понижение температуры расплава стекла будет приводить к увеличению концентрации ионов двухвалентной меди и, следовательно, к повышению неактивного поглощения стекла. Исследование влияния температуры варки стекла на количественное соотношение в нем ионов $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ представляет несомненный интерес, поскольку при варке лазерного фосфатного стекла КГСС 0180/35 стадию обезвреживания (окисления) проводят при 1300 °С, а на стадии гомогенизации температуру расплава снижают до 1100 °С.

В связи со сказанным целью настоящей работы являлось исследование влияния окислительно-восстановительных условий и температуры варки алюмокалиево-бариево-фосфатного стекла на количественное соотношение ионов $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ и на коэффициент неактивного поглощения.

Методика эксперимента

В работе были исследованы АКБФ стекла, в состав которых вводились добавки оксида меди (II). Состав стекол, исследованных в настоящей работе, близок к составу матрицы уже упоминавшегося фосфатного стекла КГСС 0180/35 [1]. Для исследования смещения окислительно-восстановительного равновесия ионов меди при изменении условий варки была проведена серия варок АКБФ стекол в нейтральных (атмосфера воздуха) и окислительных (пропускание кислорода через расплав стекла) условиях, а также при различных температурах. Стекла имели следующий состав (масс. %): $12\text{K}_2\text{O} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{BaO} \cdot 67\text{P}_2\text{O}_5$, в который (сверх 100%) вводились добавки оксида меди (II). Все исследуемые стекла были приготовлены из шихты на основе сухих метафосфатов калия, бария и алюминия. Чистота использованных метафосфатов по примесям переходных металлов была достаточно высокой, и десятичный коэффициент неактивного поглощения готового стекла (без добавки CuO) находился на уровне $0,0002 \text{ см}^{-1}$. Варки проводились в силитовой печи с использованием тиглей емкостью 0,2–0,5 литра, изготовленных из кварцевого стекла. Засыпка шихты и ее расплавление проводились при 1300 °С. После расплавления смеси реактивов стекло либо сразу гомогенизировали, либо предварительно окисляли кислородом. После стадии гомогенизации стекло отливалось в форму и отжигалось при 500 °С. Пропускание кислорода через расплав стекла осуществлялось через кварцевую трубку при 1300 °С в течение 1–2 ч, а гомогенизация расплава стекла проводилась с ис-

пользованием мешалки из кварцевого стекла при 1100 °С в течение 2–6 ч. Для учета влияния стадий окисления и гомогенизации по отдельности на количественное соотношение ионов $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ были проведены варки, в которых отбор проб стекла осуществлялся на различных этапах варки. Стекла для исследования влияния температуры варки на окислительно-восстановительное равновесие ионов меди были гомогенизированы в нейтральных условиях при температурах 1100, 1200, 1300 °С.

Для контроля концентрации меди в стекле был использован масс-спектрометрический метод с применением масс-спектрометра “Element 2” (Thermo Finnigan) [4]. Погрешность определения концентрации элемента масс-спектрометрическим методом составляет величину порядка 10%. В табл. 1 приведены расчетные ($[\text{Cu}]_{\text{расч}}$) и измеренные ($[\text{Cu}]_{\text{изм}}$) концентрации меди, а также окислительные условия варок исследованных стекол. Из представленных в этой таблице данных видно, что значения расчетных и измеренных концентраций меди находятся в хорошем соответствии друг с другом, так как расхождение между ними не превышает 10%.

Известно, что полоса поглощения, обусловленная ионами Cu^{2+} в АКБФ стекле, имеет максимум на длине волны 0,93 мкм [7]. Интенсивность данной полосы поглощения зависит от концентрации ионов Cu^{2+} . Поэтому по изменению интенсивности рассматриваемой полосы поглощения, имеющему место при изменении условий варки, можно судить об уменьшении либо об увеличении концентрации ионов двухвалентной меди. С этой целью с помощью спектрофотометра СФ-20 для полученных стекол были записаны спектры пропускания в диапазоне от 0,5 до 1,1 мкм, а с использованием спектрофотометра СФ-26 для этих стекол было измерено светопропускание при 0,93 мкм (максимум полосы поглощения ионов Cu^{2+}) и при 1,053 мкм (лазерный электронный переход в ионах Nd^{3+}), по величине которого рассчитывались коэффициенты поглощения при 0,93 ($a_{0,93}$) и 1,053 ($a_{1,053}$) мкм соответственно. Погрешность определения показателя поглощения с помощью прибора СФ-26 составляет $\pm 0,02 \text{ см}^{-1}$. В случае образцов стекол, в которых содержание меди было очень низким (А1, А2 и В1, В2), коэффициент поглощения в области длины

Таблица 1. Концентрации меди в АКБФ стеклах, сваренных в нейтральных и окислительных (НУ и ОУ) условиях

Образец	А1	А2	В1	В2	В1	В2	Ж1	Ж2
Условия	НУ	ОУ	НУ	ОУ	НУ	ОУ	НУ	ОУ
$[\text{Cu}]_{\text{изм}}$, ppm	0,2		20	18	352	354	5140	
$[\text{Cu}]_{\text{расч}}$, ppm	0		20		0		5000	

волны генерации измерялся на спектрофотометре ФМ-94М с погрешностью измерения $\pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$.

Полосы поглощения ионов Cu^+ в стеклах различных составов расположены в области 0,2–0,29 мкм [8]. В стекле, исследованном в настоящей работе, поглощение в ультрафиолетовой области спектра было настолько интенсивно, что полосы поглощения одновалентной меди не могли быть записаны. С другой стороны, известно, что одновалентная медь в стекле является активатором интенсивной люминесценции в видимой области спектра. В матрице фосфатного стекла ее полосы люминесценции лежат в области 0,4–0,6 мкм с максимумами при 0,431 и 0,463 мкм [8]. Если допустить, что в исследуемых нами стеклах с концентрациями добавок меди 400–5000 ppm отсутствует концентрационное тушение люминесценции, то интенсивность последней будет прямо пропорциональна концентрации активатора (ионов Cu^+). В данной работе для обнаружения ионов Cu^+ использовался качественный люминесцентный анализ, который проводился на приборе с ртутно-кварцевой лампой ДРК-120 в качестве источника возбуждающего излучения. На спектрометре СДЛ-1 при возбуждении светом с длиной волны 0,307 мкм были записаны спектры люминесценции исследуемых образцов. Запись спектров велась в координатах интенсивность люминесценции ($I_{\text{л}}$)–длина волны (λ). В качестве примера на рис. 1 представлен спектр люминесценции одновалентной меди для одного из исследованных образцов стекол.

Сравнивая интенсивности полос поглощения и люминесценции для стекол, сваренных при разных условиях, можно судить только об изменении относительных концентраций ионов Cu^+ и Cu^{2+} , но не об их абсолютных значениях. Для определения процентного соотношения $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ использовался рентгенофотоэлектронный метод анализа, осуществлявшийся на спектрометре ESCA-5400 Perkin Elmer. Относительная погрешность измерения данным методом составляла величину порядка 10%.

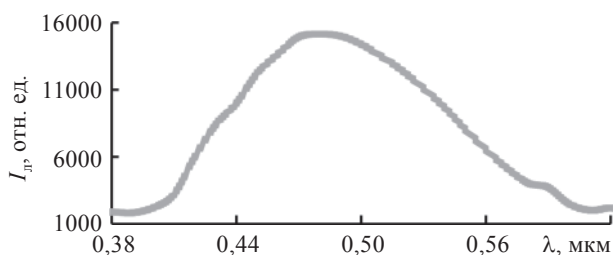


Рис. 1. Спектр люминесценции ионов Cu^+ в АКБФ стекле. $[\text{Cu}]_{\text{изм}} = 3532 \text{ ppm}$.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 2 представлены спектры поглощения двухвалентной меди для образцов стекол (Д1, Д2, Ж1, Ж2), сваренных в нейтральных и окислительных условиях. Спектры представлены в координатах оптическая плотность (d)–длина волны (λ). Из рис. 2 видно, что спектры поглощения стекол, сваренных в нейтральных (Д1, Ж1) и окислительных (Д2, Ж2) условиях, при каждой из двух концентраций меди (350 и 5140 ppm) полностью совпадают друг с другом. С другой стороны, качественный люминесцентный анализ данных образцов стекол показал, что во всех стеклах наблюдается люминесценция ионов Cu^+ . При этом интенсивность люминесценции стекол, сваренных в нейтральных и окислительных условиях, приблизительно одинакова.

Поскольку интенсивность полосы поглощения (люминесценции) пропорциональна концентрации центров, вызывающих это поглощение (люминесценцию), то из данных абсорбционного и люминесцентного методов анализа можно сделать вывод, что в стеклах, сваренных в нейтральных и окислительных условиях, соотношение ионов $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ одинаково.

На рис. 3 представлены рентгенофотоэлектронные спектры меди ($\text{Cu } 2P_{3/2}$) для образцов стекол Ж1

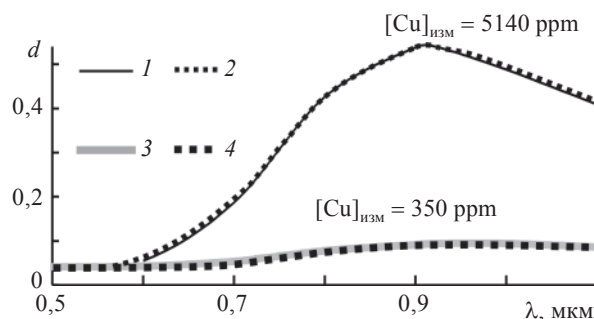


Рис. 2. Спектры поглощения образцов АКБФ стекол, сваренных в нейтральных (НУ) и окислительных (ОУ) условиях. 1 – Ж1, НУ; 2 – Ж2, ОУ; 3 – Д1, НУ; 4 – Д2, ОУ.

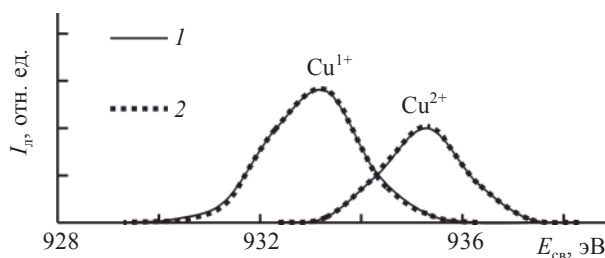


Рис. 3. Рентгенофотоэлектронные спектры меди ($\text{Cu } 2P_{3/2}$) для АКБФ стекол, сваренных в нейтральных (НУ) и окислительных (ОУ) условиях. 1 – Ж1, НУ; 2 – Ж2, ОУ; $[\text{Cu}]_{\text{изм}} = 5140 \text{ ppm}$.

и Ж2. Спектры представлены в координатах интенсивность электронного потока (I)–энергия связи ($E_{св}$). В этих спектрах энергия связи наибольшего компонента (933 эВ) для линии Cu $2P_{3/2}$ близка к данным для соединений одновалентной меди. Энергетическое положение меньшей компоненты (935,5 эВ) больше всего соответствует одной из форм двухвалентной меди. Из приведенного рисунка видно, что структура спектров для образцов стекол, сваренных в нейтральных и окислительных условиях, одинакова. Отсюда следует вывод о том, что в стеклах, сваренных в нейтральных и окислительных условиях, количественное соотношение ионов Cu^+/Cu^{2+} одинаково. Сделанный вывод хорошо согласуется с приведенными данными абсорбционного и люминесцентного методов анализа. Кроме того, из приведенных спектров рис. 3 следует, что в стеклах Ж1 и Ж2 количественное соотношение ионов Cu^+/Cu^{2+} равно 60/40.

Для того чтобы проанализировать, как влияет процесс окисления расплава кислородом на коэффициент неактивного поглощения получаемого стекла, измеренные десятичные коэффициенты поглощения на длине волны 1,053 мкм для стекол, имеющих одинаковую концентрацию меди, но сваренных в различных условиях, были сведены в табл. 2. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что при каждой концентрации меди значения $a_{1,053}$ одинаковы для стекол, сваренных в окислительных и нейтральных условиях. Следовательно, можно сделать вывод, что окисление расплава стекла кислородом не приводит к увеличению вклада двухвалентной меди в неактивное поглощение.

Выше мы установили, что в исследованных стеклах, сваренных в окислительных и нейтральных условиях, количественное соотношение ионов Cu^+/Cu^{2+} одинаково. Из этого следует, что либо на стадии окисления расплава стекла не происходит изменения количественного соотношения Cu^+/Cu^{2+} , либо если все же такое изменение имеет место, то на последующей стадии варки, а именно на стадии гомогенизации расплава стекла в нейтральных условиях протекает обратный процесс восстановления тех ионов меди, которые были окислены на предыдущей стадии. Кроме того, надо учитывать, что окисление проводится при 1300 °С, а гомогенизация – при температуре 1100 °С, что тоже может повлиять на количественное соотношение ионов Cu^+/Cu^{2+} в стекле. С целью установления изменений окислительно-восстановительного равновесия ионов меди, происходящих на стадии окисления расплава стекла и на последующей стадии гомогенизации, было сварено стекло с концентрацией меди 400 ppm, в котором отбор первой пробы проводился после гомогенизации расплава в нейтральных

условиях, второй пробы – после стадии окисления и затем несколько проб брались в процессе последующей гомогенизации в нейтральных условиях. При этом температура на протяжении всей варки была равна 1300 °С. В табл. 3 представлены измеренные значения $a_{0,93}$ для образцов стекла этой варки. Из приведенных в табл. 3 данных следует, что после стадии окисления расплава стекла происходит возрастание $a_{0,93}$ примерно на 8%. Во время последующей гомогенизации расплава стекла в нейтральных условиях наблюдается снижение $a_{0,93}$. При этом по истечении двух часов гомогенизации стекла $a_{0,93}$ принимает такое же значение, как до стадии окисления. Основываясь на этих наблюдениях, можно сделать вывод о том, что процесс окисления стекла кислородом приводит к повышению концентрации двухвалентной меди, но при последующей гомогенизации стекла в нейтральных условиях происходит ее восстановление, и уже через 2 ч гомогенизации стекла соотношение ионов Cu^+/Cu^{2+} становится таким же, как и до стадии окисления.

Сделанный выше вывод справедлив для стекол, сваренных при постоянной температуре (1300 °С). Однако исследованные стекла Ж1, Ж2, Д1, Д2 окислялись при 1300 °С, а гомогенизировались при 1100 °С. Поэтому для исследования влияния температуры варки на соотношение валентных форм ионов меди была сварена серия стекол в нейтральных условиях, но при различных температурах. В табл. 4 приведены измеренные значения $a_{0,93}$ для исследованных образцов стекол (И и К), сваренных

Таблица 2. Коэффициенты поглощения на длине волны 1,053 мкм ($a_{1,053}$) для стекол, сваренных в окислительных и нейтральных (ОУ и НУ) условиях

Условия варки	НУ	[Cu] _{изм} , ppm	0,2	20	352	5140
		$a_{1,053}$, см ⁻¹	0,0002	0,02	0,35	4,9
	ОУ	[Cu] _{изм} , ppm	0,2	18	354	5140
		$a_{1,053}$, см ⁻¹	0,0002	0,021	0,35	4,88

Таблица 3. Коэффициенты поглощения на длине волны 0,93 мкм ($a_{0,93}$) для образцов стекла, отобранных на разных стадиях варки. [Cu]_{расч} = 400 ppm

Стадия варки стекла	Длительность стадии, мин	$a_{0,93}$, см ⁻¹
Гомогенизация стекла в нейтральных условиях	120	0,49
Окисление стекла кислородом	60	0,53
Гомогенизация окисленного стекла в нейтральных условиях	20	0,51
	40	0,50
	60	0,50
	120	0,47

Таблица 4. Коэффициенты поглощения при 0,93 мкм ($a_{0,93}$) для стекол, сваренных при различных температурах ($t_{\text{вар}}$)

Образец	[Cu] _{расч} , ppm	$a_{0,93}$, см ⁻¹ в зависимости от $t_{\text{вар}}$, °С		
		1100	1200	1300
И	5000	6,78	6,46	6,01
К	400	0,53	—	0,48

при разных температурах. Из представленных в этой таблице данных видно, что по мере снижения температуры варки значения $a_{0,93}$ возрастают. При этом понижение температуры варки от 1300 до 1100 °С приводит к возрастанию $a_{0,93}$ на 10–12%. С другой стороны, качественный люминесцентный анализ стекол показал, что стекло, сваренное при меньшей температуре, обладает менее интенсивной люминесценцией, чем стекло, сваренное при большей температуре. Следовательно, можно сделать вывод о том, что понижение температуры варки при прочих равных условиях смещает окислительно-восстановительное равновесие ионов меди в сторону образования ее двухвалентной формы. При этом понижение температуры варки от 1300 до 1100 °С приводит к увеличению концентрации ионов Cu^{2+} на 10–12%.

Сопоставление выводов, сделанных относительно влияния стадий окисления и гомогенизации расплава, а также температуры варки на количественное соотношение ионов $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, позволяет заключить, что в исследованных АКБФ стеклах, в которых стадия окисления проводилась при 1300 °С, а стадия последующей гомогенизации при 1100 °С, окислительно-восстановительное равновесие ионов меди в готовом стекле в конечном счете определяется не процессом окисления расплава стекла кислородом, а температурой, при которой проводится гомогенизация расплава. Не исключено также, что количественное соотношение $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ может изменяться в пользу ионов Cu^{2+} и в ходе дальнейшего снижения температуры от температуры гомогенизации до температуры выработки стекломассы. Для проверки данного предположения требуются, однако, дополнительные исследования.

Заключение

Подводя итог проведенным исследованиям, можно сделать следующие выводы. В алюмокалиево-бариево-фосфатных стеклах, сваренных в нейтральных и окислительных условиях при 1300 °С, количественное соотношение ионов $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ одинаково

и равно 60/40. Окисление расплава стекла кислородом приводит к повышению концентрации ионов Cu^{2+} и значения коэффициента поглощения в максимуме полосы Cu^{2+} ($a_{0,93}$) примерно на 8%, однако в ходе последующей стадии гомогенизации стекла при той же температуре концентрация ионов Cu^{2+} снижается до уровня, соответствующего стеклу, сваренному в нейтральных условиях. Понижение температуры на 200 °С, которое имеет место при переходе от стадии окисления стекла к стадии гомогенизации, приводит к повышению количества ионов Cu^{2+} и значения $a_{0,93}$ на 10–12% и в конечном счете определяет количественное соотношение ионов $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ в готовом стекле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арбузов В.И., Волынкин В.М., Лунтер С.Г., Никитина С.И., Петровский Г.Т., Пономарев В.Я., Семенов А.Д., Сиразетдинов В.С., Федоров Ю.К., Чарухчев А.В., Шашкин В.С., Шашкин А.В. Крупногабаритные дисковые активные элементы из неодимового фосфатного стекла для мощных высокоэнергетических лазеров // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 1. С. 68–78.
2. Campbell J.H., Suratwala T.I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers // J. Non-Cryst. Sol. 2000. № 263–264. P. 318–341.
3. Campbell J.H., Suratwala T.I., Thorsness C.B., Hayden J.S., Thorne A.J., Cimino J.M., Marker A.J., Takeuchi K., Smolley M., Ficini-Dorn G.F. Continuous melting of phosphate laser glasses // J. Non-Cryst. Sol. 2000. № 263–264. P. 342–357.
4. Гусев П.Е., Арбузов В.И., Ворошилова М.В., Никитина С.И., Семенов А.Д., Федоров Ю.К. Влияние красящих примесей на поглощение лазерного неодимового фосфатного стекла на длине волны генерации // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 2. С. 201–210.
5. Ehrmann P.R., Campbell J.H., Suratwala T.I., Hayden J.S., Krashkevich D., Takeuchi K. Optical loss and Nd^{3+} non-radiative relaxation by Cu, Fe and several rare earth impurities in phosphate laser glasses // J. Non-Cryst. Sol. 2000. № 263–264. P. 251–262.
6. Варгин В.В. Производство цветного стекла / Под ред. Гребенщикова И.В. М.: ГИЗЛЕГПРОМ, 1940. 283 с.
7. Арбузов В.И., Вахмянин К.П., Волынкин В.М. и др. Поглощающие покрытия для крупногабаритных дисковых активных элементов из неодимового фосфатного стекла КГСС 0180/35 для лазерных усилителей // Оптический журнал. 2002. Т. 69. № 1. С. 16–20.
8. Debnath R., Chaudhury J., Chandra Bera S. Optical properties and nature of coordination of Cu^+ ions in calcium metaphosphate glass // Phys. Stat. Sol. 1990. № 157. P. 723–733.