

НЕОДИМОВЫЕ И МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ ФОСФАТНЫЕ СТЁКЛА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ СТЕРЖНЕВЫХ И ДИСКОВЫХ АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЛАЗЕРОВ И МОЩНЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСИЛИТЕЛЕЙ ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2014 г. Л. И. Авакянц^{*}; В. И. Арбузов^{**, ***}, доктор физ.-мат. наук;
В. М. Волынкин^{**}, канд. хим. наук; А. Н. Игнатов^{*}; Е. Ю. Крехова^{*}, канд. техн. наук;
А. Е. Поздняков^{*}, канд. техн. наук; В. Ф. Суркова^{*}; А. В. Шашкин^{**}, канд. хим. наук;
Ю. К. Фёдоров^{**}, канд. техн. наук; А. В. Фролова^{*}

^{*}Лыткаринский завод оптического стекла, г. Лыткарино, Московская обл.

^{**} Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения
Всероссийского научного центра «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова»,
Санкт-Петербург

^{***}Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных
технологий механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: arbuzov@goi.ru

Проанализированы требования, предъявляемые к лазерным стёклам, предназначенным для изготовления стержневых и крупногабаритных дисковых активных элементов с большой апертурой для генераторов и мощных усилителей излучения. Приведены количественные данные о предельно достижимых значениях основных функционально важных характеристик отечественных неодимовых фосфатных стёкол и стёкол, легированных оксидом меди, из которых изготавливаются поглощающие оболочки (кладинг), подавляющие суперлюминесценцию и паразитную генерацию в дисковых активных элементах.

Ключевые слова: неодимовые и медьсодержащие фосфатные стёкла, активные элементы, поглощающие оболочки, лазер, усилитель излучения, квантовый выход и длительность люминесценции, двулучепреломление, неактивное поглощение излучения, лучевая прочность стекла.

Коды OCIS: 140.3380, 140.3580

Поступила в редакцию 18.03.2014

Новые российские неодимовые фосфатные стёкла

В последние годы в России разработано несколько новых типов неодимовых фосфатных стёкол, из которых в зависимости от концентрации активатора могут изготавливаться как стержневые (САЭ), так и дисковые (ДАЭ) активные элементы [1–4]. Это стёкла разработки НИТИОМ типа КГСС0180 с концентрациями ионов неодима от $0,4 \times 10^{20}$ до $5,0 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (марки от КГСС 0180/4 до КГСС 0180/50, где в знаменателе указана концентрация неодима в единицах, равных произведению номера марки на 10^{19} см^{-3}), а также стёкла ЛФС5, КНФС-1 и КНФС-3 разработки ЛЗОС с концентрацией неодима $(0,5\text{--}5,0) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (концентрация неодима указывается через дефис,

например ЛФС5-1,5 при концентрации ионов неодима $1,5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Неодимовые фосфатные стёкла нового поколения заметно превосходят не только коммерческие силикатные, но и фосфатные стёкла, такие как ГЛС21 ($1,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$), ГЛС22 ($2,0 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и ГЛС23 ($3,6 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$), по квантовому выходу люминесценции и генерационным характеристикам [1–5], а также по нелинейному показателю преломления n_2 (порядка $(1,10\text{--}1,19) \times 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ В}^{-2}$ у новых фосфатных стёкол [6] вместо значений $(1,32\text{--}1,89) \times 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ В}^{-2}$ у лазерных стёкол типа ГЛС [5]). Последнее обстоятельство приобретает особую важность при использовании активных элементов (АЭ) в мощных высокоэнергетических установках, в которых при больших значениях n_2 стекла возможно развитие явления самофокусировки в объеме АЭ,

ведущего к его разрушению. Именно по этим причинам новые отечественные неодимовые фосфатные стёкла с переменной концентрацией неодима КГСС 0180 и ЛФС5 широко используются для производства САЭ диаметром от единиц до 100 мм, в которых обеспечивается равномерная прокачка АЭ возбуждающим излучением по диаметру, а стёкла с концентрацией неодима $3,5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (КГСС 0180/35, КНФС1-3,5 и КНФС3-3,5) – для изготовления крупногабаритных ДАЭ мощных высокоэнергетических усилителей излучения со световой апертурой пучка до $400 \times 400 \text{ мм}$ [2–5].

Требования, предъявляемые к лазерным стёклам для активных элементов мощных высокоэнергетических лазеров

Одним из важнейших требований является высокий квантовый выход люминесценции q , о значении которого у стёкол одной и той же марки судят по длительности люминесценции τ . Наличие структурной воды в стекле, а точнее химически связанных со структурной сеткой стёкол гидроксильных групп, может значительно снизить эффективность люминесценции. Особенностью фосфатных стёкол является способность их расплава усваивать даже влагу из воздуха помещения, в котором располагаются варочные печи. Состав названных неодимовых фосфатных стёкол был подобран с учетом возможности варки либо по одностадийной технологии, расплавляя в платиновом тигле смесь метафосфатов, либо по двустадийной технологии [6]. В последнем случае на первой стадии варится сырьевое стекло из полужидкой смеси раствора ортофосфорной кислоты, солей, оксидов и гидроксидов, которое затем переплавляется в платиновом тигле для обеспечения высокой оптической однородности стекла. Сырьевое стекло, получаемое на первой стадии двустадийной технологии, содержит обычно большое количество структур-

ной воды [6]. В стёклах с высокой концентрацией неодима (более $0,8 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [6]) миграция энергии возбуждения по ионам активатора резко повышает эффективный радиус действия каждой гидроксильной группы. Поэтому, например, квантовый выход в сырьевых стёклах типа КГСС 0180 оказывается тем выше, чем меньше концентрация неодима. Так значение q в сырьевых стёклах изменяется от 32 у стекла с концентрацией ионов неодима $3,5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (КГСС 0180/35) до 44% у стёкол с концентрацией неодима $(0,5-0,7) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (КГСС 0180/7 и КГСС 0180/5) [2]. Разумеется, такие значения q люминесценции являются абсолютно неприемлемыми для практического использования стёкол, поэтому одной из основных операций в производстве лазерного стекла является обезвоживание его расплава в ходе варки. В случае стёкол типа КГСС 0180 удается снизить концентрацию гидроксильных групп более чем на порядок, в результате чего существенно возрастают квантовый выход и продолжительность люминесценции (таблица).

Отмеченная выше столь заметная разница во времени достижения предельных значений эффективности люминесценции стёкол с разной концентрацией неодима обусловлена как раз миграцией энергии возбуждения по ионам активатора, которая ответственна за её доставку к тушителям, и концентрационное тушение люминесценции, наблюдаемое в сырьевых стёклах. Концентрационное тушение люминесценции наблюдалось ранее и при переходе от стёкол ГЛС21 и ГЛС22, у которых $q = 74\%$, к стеклу ГЛС23 с q на уровне 60% [5].

Предельно высокие значения q демонстрируют и стёкла КНФС1 и КНФС3. По мере удаления воды из их расплавов продолжительность люминесценции возрастает до 310 мкс. На рис. 1 представлена зависимость обратного времени жизни ионов неодима в возбужденном состоянии, $1/\tau$, стекла КНФС3 от коэффициента поглощения ОН^- на длине волны 3,45 мкм, $\alpha_{3,45}$. Отметим, что $1/\tau = A + W$, где A – сумма

Изменение качественных показателей стёкол типа КГСС 0118 при уменьшении концентрации ОН^- [2]

Тип стекла	КГСС 0180/35	КГСС 0180/18	КГСС 0180/10	КГСС 0180/7, КГСС 0180/5
продолжительность обезвоживания, ч	14–16	9–10	8–9	8–9
q , %	76	80	83	90
начальные τ , мкс	130	140	150	170
предельно достижимые τ , мкс	310	330	340	370

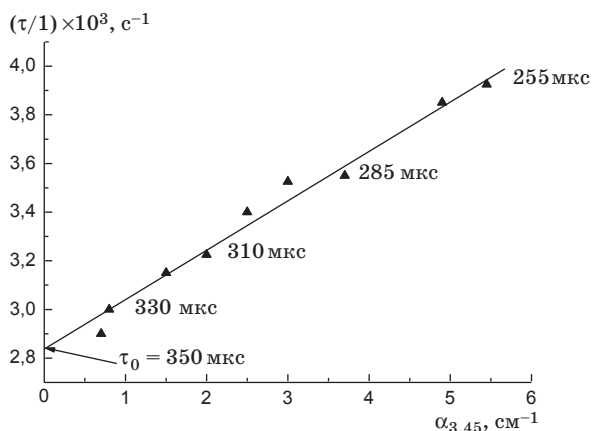


Рис. 1. Зависимость обратной длительности люминесценции от коэффициента поглощения излучения на длине волны 3,45 мкм ($\alpha_{3,45}$) в ходе обезвоживания расплава стекла КНФС-3.

вероятностей излучательных переходов электронов в ионах активатора, зависящая только от состава стекла, а W – сумма вероятностей безызлучательных переходов электронов в ионах активатора, являющаяся функцией концентрации тушителей люминесценции, т.е., прежде всего, гидроксильных групп. Приведенная на рис. 1 зависимость отвечает заключительной стадии обезвоживания расплава стекла КНФС3. Видно, что по мере уменьшения $\alpha_{3,45}$ снижаются и значения $1/\tau$, что как раз и говорит об увеличении τ и q . В производственных варках удается получать значения $\tau = 310$ мкс, а в лабораторных условиях – даже 330 мкс. Если бы можно было удалить всю структурную воду из стекла, оно демонстрировало бы значение $\tau_0 = 350$ мкс (см. точку пересечения экспериментальной зависимости с осью ординат). Представленная на рис. 1 зависимость $1/\tau$ от $\alpha_{3,45}$ практически полностью повторяет аналогичную зависимость для стекла КГСС 0180/35, у которого было получено $\tau_0 = 360$ мкс [6].

С ростом концентрации неодима в матрице стекла КНФС3 наблюдается концентрационное тушение его люминесценции (рис. 2). Как следует из этого рисунка, при концентрациях ионов неодима $0,1 \times 10^{20}$ и $0,5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ предельно достигнутая в результате обезвоживания расплава стекла длительность люминесценции $\tau = 390$ мкс. Миграция энергии возбуждения по ионам активатора, вызывающая возбуждение в остаточных гидроксильных группах, проявляется уже при концентрации неодима $1,0 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, о чем свидетельствует соответствующее значение $\tau = 385$ мкс. При увеличе-

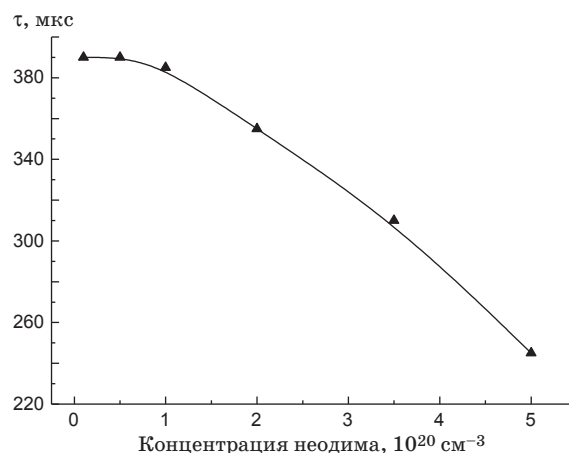


Рис. 2. Зависимость длительности люминесценции неодима τ от его концентрации в матрице стекла КНФС-3.

нии концентрации активатора до $5,0 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ длительность люминесценции сокращается до 245 мкс.

Поглощающие оболочки дисковых активных элементов

Когда на ансамбль возбужденных ионов неодима действует проходящее через ДАЭ усиливаемое излучение, переходы электронов между верхним и нижним лазерными уровнями являются в массе своей вынужденными, тем не менее вероятность спонтанных переходов электронов между этими уровнями далеко не равна нулю. Следствием этих переходов является люминесценция, при которой кванты распространяются, как известно, во все стороны. Особую опасность с этой точки зрения представляют те кванты, которые распространяются вдоль больших поверхностей ДАЭ в сторону его оправы, поскольку они проходят по нему достаточно большой путь. Отразившись от материала оправы или от боковой грани ДАЭ, такие кванты продолжают двигаться в ДАЭ, но уже в другом направлении. В итоге на каждом продольном проходе таких квантов наблюдается “паразитное” усиление излучения, распространяющегося вдоль больших поверхностей ДАЭ. Этот процесс приводит к “сбросу” инверсной населенности в ансамбле возбужденных ионов активатора и к уменьшению энергии излучения, которое усиливается в нужном направлении. Для исключения отражений от оправы или от боковых граней ДАЭ “продольных” квантов люминесценции

последние оклеиваются пластинами стекла, поглощающего эти кванты. Боковые грани заготовки, прошедшей тонкий отжиг, механически обрабатываются с помощью специального оборудования (рис. 3) и оклеиваются пластинами кладинга (рис. 4), после чего большие плоскости полученной сборки обрабатываются механически до получения требуемых толщины ДАЭ и качества поверхности плоскостей. Обычно для этих целей используют медьсодержащее стекло [7]. А для исключения явления полного внутреннего отражения излучения от границ раздела сред “медьсодержащее стекло – клей – стекло ДАЭ” должно быть выполнено условие по соотношению показателей их преломления $n_{c-b\ g} > n_{cem} > n_{DAE}$ и по предельному отклонению их друг от друга не более чем на 2×10^{-2} . Кроме того, стёкла для ДАЭ и кладинга не должны отличаться друг от друга по коэффициенту термического расширения более чем на $10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Что касается коэффици-



Рис. 3. Процесс обработки боковой грани заготовки ДАЭ на станке 2Е470 и обрабатывающем центре VF-5/40.

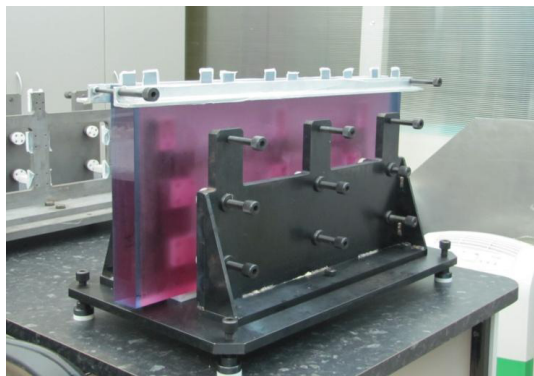


Рис. 4. Процесс приклеивания пластинок кладинга к боковым граням основной пластины ДАЭ.

ента поглощения излучения α_{1054} на длине волны генерации 1054 нм, то его значения в стекле для кладинга должны находиться в пределах от 1,2 до 1,4 см^{-1} . Поскольку медь является элементом с переменной степенью окисления, требуется от варки к варке строго воспроизводить окислительно-восстановительные условия синтеза. Необходимо также следить за тем, чтобы исходные сырьевые материалы для варки медьсодержащего стекла поглощающих оболочек не содержали восстановителей даже на примесном уровне. Их наличие, количественно разное в шихте разных варок, неизбежно приведет к заметным вариациям значений α_{1054} и к выбраковке полученного стекла.

Заключение

Важнейшим направлением деятельности ЛЗОС и НИТИОМ в области стекловарения является создание технологий варки неодимового и медьсодержащего фосфатных стёкол для производства крупногабаритных дисковых активных элементов строящейся импульсной 192-канальной усилительной установки УФЛ-2М. Эти технологии должны воспроизводить от варки к варке основные функционально важные параметры обоих типов стёкол.

С учетом представленных в работе результатов и тех жестких требований, которые предъявляются как к неодимовым, так и к медьсодержащим фосфатным стёклам, можно утверждать, что задача разработки промышленных технологий получения высококачественных стёкол обоих типов еще далека до своего полного решения.

Главные научно-технические проблемы, которые предстоит решать в ближайшей перспективе, это максимальное обезвоживание неодимового стекла с целью достижения предельно высоких значений квантового выхода его люминесценции, исключение возможности загрязнения неодимового стекла примесями, увеличивающими его неактивное поглощение на длине волны генерации, а также поиск и поддержание оптимальных окислительно-восстановительных условий варки медьсодержащего стекла, обеспечивающих постоянство коэффициента поглощения излучения на длине волны генерации.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 14-23-00136).

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Arbuzov V.I., Charukhchev A.V., Fyodorov Yu.K., Lunter S.G., Nikitina S.I., Shashkin V.S., Shashkin A.V., Sirazetdinov V.S. Neodymium phosphate glasses for high-energy and high-pick-power lasers // *Glasstechnische Berichte-Glass Science and Technology*. 2002. V. 75C2. P. 209–214.
2. Арбузов В.И., Федоров Ю.К., Крамарев С.И., Шашкин А.В. Влияние технологических факторов на предельные характеристики неодимовых фосфатных стёкол для крупногабаритных дисковых и стержневых активных элементов // *Оптический журнал*. 2013. Т. 80. № 5. С. 83–88.
3. Avakyants L.I., Babina T.O., Ignatov A.N., Krekhova E.Yu., Pozdnyakov A.E., Surkova V.F. Laser phosphate glass production at JSC LZOS // *Proc. 15th Intern. Conf. “Laser Optics-2012”*, 2012. St-Petersburg. Summaries. R1 Solid-state lasers and non-linear frequency conversion. № 0624.
4. Avakyants L.I., Arbuzov V.I., Babina T.O., Fyodorov Yu.K., Ignatov A.N., Krekhova E.Yu., Pozdnyakov A.E., Shashkin A.V., Surkova V.F. Phosphate glasses for making rod and disc high-pick-power/high-energy radiation amplifiers // *Book of Abstracts of the 23th Intern. Cong. on Glass*, 2013. Prague. № 041.
5. Каталог “Промышленные лазерные стёкла” / Под ред. Толстого М.Н. М.: Дом Оптики, 1982. 71 с.
6. 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. № 5. С. 68–78.
7. Арбузов В.И., Вахмянин К.П., Волынкин В.М., Никитина С.И., Потапова Н.И., Федоров Ю.К., Цветков А.Д., Чарухчев А.В., Шашкин В.С. 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.