Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

Степко Александр Александрович

Алюмоборосиликофосфатные и высококремнеземистые стекла, активированные ионами редкоземельных элементов

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва - 2020

Работа выполнена на кафедре химической технологии стекла и ситаллов в ФГБОУ ВО «Российский химико-технологического университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель:	Доктор химических наук, профессор **Сигаев Владимир Николаевич**, Заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Официальные оппоненты:	Доктор физико-математических наук, **Семенов Сергей Львович,** Руководитель Научного центра волоконной оптики им. Е.М. Дианова РАН – обособленного подразделения федерально-исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН»
	Доктор технических наук **Сысоев Валентин Константинович** Начальник отдела АО «НПО им. С.А. Лавочкина»
	Кандидат технических наук **Гулюкин Михаил Николаевич** Начальник научно-технологического бюро варки оптических сред АО «Лыткаринский завод оптического стекла»

Защита состоится «28» декабя 2020 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.Р.07 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева и на официальном сайте РХТУ им. Д. И. Менделеева. Автореферат диссертации размещен на официальном сайте РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, д.т.н., профессор — Потапова Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Лазерная техника на твердотельных активных элементах заняла обширную нишу практически во всех областях науки и техники. Дальнейший прогресс лазерной физики, нелинейной оптики и фотоники связан в первую очередь с развитием аппаратной базы и расширением номенклатуры материалов с особыми оптическими, спектрально-люминесцентными и теплофизическими свойствами.

Важным направлением оптического материаловедения в связи с этим является разработка новых активных сред на основе многокомпонентных оксидных стекол, в том числе для получения лазерных импульсов сверхкороткой длительности. Фосфатные стекла, благодаря своей технологичности и совокупности свойств, представляют интерес для создания фемтосекундных (ФС) лазеров. Однако промышленные фосфатные стекла обладают сравнительно узкой полосой люминесценции, недостаточно широкой для эффективного усиления импульсов по методу CPA (Chirped pulse amplification – усиление чирпированных импульсов), а возможности корректировки свойств активированной среды за счет изменения состава матрицы и концентрации редкоземельных активаторов ограничены. Создание стекол, активированных ионами Nd^{3+}и Yb^{3+}, с более широкой полосой люминесценции вблизи 1 мкм и высоким квантовым выходом люминесценции при средних концентрациях активатора способствовало бы дальнейшему развитию твердотельной лазерной техники ФС диапазона длительностей.

Важной проблемой ФС лазерной техники остается отсутствие стекол, существенно превосходящих промышленные марки лазерных стекол по термомеханическим свойствам и приближающихся к свойствам кварцевого стекла. Однако для последнего из-за явления сегрегации содержание РЗ катионов ограничено долями процента. Поэтому вызывают интерес кварцоидные нанопористые стекла, содержание РЗ катионов в которых может быть увеличено на порядок и более, а заведомо высокая стойкость к тепловому разрушению будет способствовать созданию активных сред лазеров с повышенными значениями порога разрушения.

Цель работы. Разработка стекол на алюмоборосиликофосфатной (АБСФ) и высококремнеземистой основе с улучшенными спектрально-люминесцентными и термомеханическими свойствами для лазерной техники ФС диапазона длительностей.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить задачи:

1) Разработать методику и получить в лабораторных условиях оптически однородные АБСФ стекла в зависимости от вариации компонентов матрицы, типа и содержания активатора и определить область составов, технологически приемлемых для синтеза высокооднородных стекол;

2) Выявить возможность смещения полосы люминесценции ионов Nd^{3+} при переходе $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ и увеличения ее эффективной ширины за счет вариации химического состава фосфатной матрицы и, как следствие, расширения активаторного ансамбля;

3) Определить область концентраций активатора в АБСФ стеклах, в которой сегрегация РЗ катионов и, соответственно, концентрационное тушение люминесценции РЗ ионов незначительны. Выявить возможность разработки стекол с высокими значениями квантового выхода при содержании Yb_2O_3 более 1 мол. %.

4) Разработать методику синтеза активированных ионами РЗЭ оптически однородных высококремнеземистых стекол с эффективной люминесценцией в ближнем ИК диапазоне. Исследовать влияние функциональных добавок на их оптические свойства.

5) Изучить спектрально-люминесцентные свойства активированных высококремнеземистых стекол и сопоставить их с фосфатными лазерными стеклами для применения в технике ультракоротких импульсов.

Научная новизна работы:

1) АБСФ стекла, активированные иттербием, обнаруживают отсутствие заметных эффектов сегрегации активатора, а их квантовый выход люминесценции превышает 80% при концентрациях Yb_2O_3 до 3 мол.%. При дальнейшем повышении содержания Yb_2O_3 наблюдается резкое падение квантового выхода, коррелирующее с образованием в стеклах кластеров размером порядка 1 нм, обнаруженных методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР).

2) Установлено, что получение ультраширокой полосы люминесценции, являющейся суперпозицией полос люминесценции Nd^{3+} и Yb^{3+}, в содопированных фосфатных стеклах возможно при соотношении Nd^{3+}/Yb^{3+} = 1-3 при суммарной концентрации оксидов РЗЭ в стекле не более 5 мол. %. При более высокой концентрации активаторов, интенсивность люминесценции в стеклах резко падает.

3) Активирование высококремнеземистых стекол ионами Nd^{3+} или Yb^{3+} в присутствие ионов Al^{3+} вызывает существенное возрастание интенсивности люминесценции (в 9 и 20 раз соответственно), что вероятно связано с увеличением расстояний Ln-Ln.

Практическая значимость работы:

1) В области пиро-, мета- и ультрафосфатных составов стекол, активированных ионами Nd^{3+}, эффективная полуширина полосы люминесценции ($\Delta\lambda_{eff}$) варьируется в пределах 21,2 – 28,7 нм с положением максимума в узком диапазоне 1051,6 – 1055,2 нм. Данный диапазон может быть расширен до 1058,2 нм легированием фосфатного стекла катионами с высокой поляризующей способностью. Достигнутый диапазон положений максимумов полос люминесценции стекол (около 7 нм) позволяет рассчитывать на реализацию CPA-метода усиления сверхкоротких лазерных импульсов в пакетных усилителях на основе фосфатных стекол.

2) Разработаны стекла на фосфатной основе: активированные ионами Yb^{3+} с эффективной широкополосной люминесценцией (с барицентром при $\lambda \approx 1000$ нм и малым стоксовым сдвигом $\approx$ 35 нм между барицентрами полос поглощения и люминесценции) и соактивированные ионами Nd^{3+} и Yb^{3+}, обладающее еще более широкой полосой люминесценции ($\Delta\lambda_{eff} > 60$ нм), что позволяет использовать их для получения перестраиваемой генерации в широкой спектральной области.

3) Разработана методика синтеза однородных высококремнеземистых нанопористых заготовок, позволяющая получать активированные стекла, обладающие интенсивной люминесценцией вблизи 1 мкм и перспективные в качестве усилительной среды компактных микро-чиповых лазеров, работающих в ФС диапазоне длительности импульсов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования влияния компонентного состава матрицы АБСФ стекол, активированных ионами Nd^{3+}, на их спектрально-люминесцентные свойства.
2. Определение режима варки и состава АБСФ стекла, необходимого для получения стекла с высоким квантовым выходом люминесценции Yb^{3+}.
3. Составы соактивированных ионами Nd^{3+} и Yb^{3+} АБСФ стекол с широкополосной люминесценцией.

4. Способ изготовления нанопористых высококремнеземистых заготовок и их последующей функционализации с получением выскокремнеземистых активированных стекол.

Личный вклад соискателя Автором самостоятельно проведены варки экспериментальных составов активированных АБСФ стекол, лично исследовано влияние состава матрицы на спектрально-люминесцентные свойства активированных стекол. Проведены все эксперименты по определению оптимальных условий варки АБСФ стекол, активированных ионами Yb^{3+}. Самостоятельно проведена оптимизация процессов, позволяющих получать качественные пористые высококремнеземистые заготовки. Получены образцы высококремнеземистых активированных стекол и подготовлены образцы для спектрально-люминесцентных исследований. Проведена интерпретация полученных результатов.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на ряде международных конференций: XI Международный Конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2015 г.), XII Международный Конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2016 г.), 2nd International Conference «Science of the Future» (Казань, 2016 г.), Международная конференция «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, 2017 г.), The 25th International Conference on Advanced Laser Technologies (Busan, Корея, 2017 г.).

По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК и индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science). Получено 3 патента РФ. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России, FSSM-2020-0003.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, общих выводов и списка литературы. Общий объем диссертации - 129 страниц машинописного текста, включая 48 рисунков, 30 таблиц и библиографию, содержащую 119 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе обобщены современные представления о тенденциях развития твердотельных лазеров и активных лазерных сред, генерирующих в диапазоне 1 мкм, свойствах и особенностях синтеза фосфатных и высококремнеземистых стекол (ВКС), активированных ионами РЗЭ. Рассмотрен принцип усиления импульсов сверхкороткого диапазона длительностей. Описаны взаимосвязи состава стекол и их люминесцентных свойств. Рассмотрены механизмы тушения люминесценции в стеклах.

Во второй главе изложены методические основы синтеза фосфатных и ВКС стекол, активированных ионами Nd^{3+} и Yb^{3+}, описаны методы исследования их структуры и свойств.

Синтез стекол в широкой области составов (масс.% -): 44,4-81,9 P_2O_5, 4,3-17,3 BaO, 5,4-20,2 K_2O, 3,2-14,3 Al_2O_3, 1,7-15,5 B_2O_3, 1,1-13,8 SiO_2, 0-15,9 Nd_2O_3, 0-16,1 Yb_2O_3, 0-10,9 PbO, 0-8,8 TiO_2, 0-3,5 Cr_2O_3 проводился по технологии оптического стекловарения (варка при температурах до 1400^0C с механическим перемешиванием стекломассы и барботажем осушенным кислородом с контролем глубины осушения). Стекломасса вырабатывалась в подогретую форму, проводился отжиг и изготавливались образцы.

Предложенный нами синтез ВКС стекол заключался в двухстадийной варке стекла состава (масс.%) 65,3 SiO_2, 27 B_2O_3, 6,7 Na_2O, 1 Al_2O_3 с механическим перемешиванием, последующим отжигом, травлением, насыщением растворами солей РЗЭ и консолидацией в плотное активированное стекло. После «наводки» ликвационной структуры стекла травились в 3Н водном растворе H_2SO_4 при 150^0C. Насыщение заготовок ионами РЗЭ проводилось вакуумной пропиткой с последующей сушкой и спеканием. Состав полученных образцов лежал в диапазоне (масс.%) 99,5 - 89,4 SiO_2, 0,5-7,0 Nd_2O_3, 0,6-8,3 Yb_2O_3, 2,1 – 6,6 Al_2O_3.

Кривые ДСК стекол получены на калориметре STA 449 F3 Jupiter Netzsch. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D2 Phaser (Bruker, CuKα), спектры комбинационного рассеяния (КР) стекол регистрировали с помощью многофункциональной системы Ntegra Spectra II NT-MDT. Плотность стекол определяли с помощью плотномера SARTORIUS YDK 01-0D. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Shimadzu UV-3600, а спектры люминесценции на спектрофлуориметре СДЛ-2. Кинетика затухания люминесценции стекол

определялась на установке, состоящей из импульсного лазера на сапфире с титаном, монохроматора, ФЭУ-83 и цифрового осциллографа “Tektronix-3250”. Измерение ТКЛР проводили на приборе Netzsch DIL 402 PC. Кривые МУР получены на дифрактометре "АМУР-К" (ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника») РАН.

В третьей главе приведены результаты исследований и их анализ.

В разделе 3.1 на примере фосфатного стекла состава (мол. %) (100-X) ($52{,}2P_2O_5$, $8{,}4BaO$, $17{,}1K_2O$, $5{,}4SiO_2$, $9{,}6\ Al_2O_3$, $7{,}4B_2O_3$) + XNd_2O_3, где X = 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6; 3,2; 6,4 (патент РФ 2426701C1) определены параметры люминесценции при различной концентрации РЗЭ и обнаружено повышение интенсивности люминесценции ионов Nd^{3+} при увеличении их концентрации до $4{,}3\cdot10^{20}$ 1/см^3 (3,2 мол.%), что свидетельствует о слабом проявлении концентрационного тушения в этих стеклах, которое резко возрастает при дальнейшем росте концентрации Nd^{3+} (рис.1).

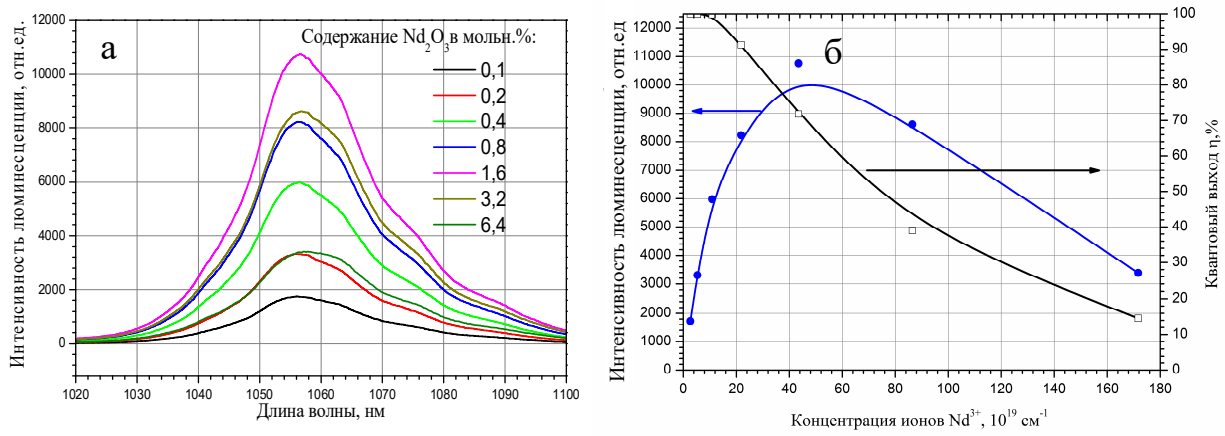

Рисунок 1. Спектры люминесценции стекол, активированных ионами Nd^{3+} (а), сравнение интенсивностей люминесценции и квантового выхода (б)

Исследование влияния состава стекла на положение пика и значение эффективной ширины полосы люминесценции показало, что при переходе от ультрафосфатных составов к пирофосфатным пик полосы люминесценции перехода $4F_{3/2}\rightarrow4I_{11/2}$ смещается от 1051,6 нм до 1054,6 нм, а эффективная ширина полосы люминесценции увеличивается от 21,2 нм до 26,4 нм.

При увеличении содержания Al_2O_3 от 3,4 до 14,3 масс.% положение пика смещается от 1052,5 до 1054,1 нм. Эффективная ширина полосы люминесценции ионов Nd^{3+} в данных стеклах изменяется от 22,7 до 27,1 нм. Аналогичный эффект

наблюдается при увеличении концентрации B_2O_3 в стекле. Изменения в спектрах люминесценции, связанные по данным спектроскопии КР с перестройкой структуры стекла, проявляются в смещении полос люминесценции, их уширении и в изменении формы полосы люминесценции при большом содержании B_2O_3. На спектрах люминесценции появляются перегибы, свидетельствующие об увеличении расщепления штарковских подуровней состояния $4I_{11/2}$ ионов Nd^{3+}, что приводит к увеличению эффективной ширины полосы люминесценции с 25,7 до 28,7 нм и смещению пика люминесценции с 1052,8 до 1055,2 нм.

Введение в состав матрицы ионов с высокой поляризующей способностью (Ti^{4+}) приводит к существенным изменениям спектров люминесценции. При малой концентрации ионов активатора (C_{Nd3+} = 0,33 мол.%), увеличение содержания TiO_2 в стекле от 1 до 3 мол.% приводит к смещению пика полосы люминесценции с1054,6 к 1058,5 нм, при этом ее эффективная ширина изменяется от 26,5 до 29,2 нм. При увеличении концентрации активатора до 1 мол.% влияние TiO_2 на положение пика проявляется не столь сильно, однако эффективная ширина полосы люминесценции увеличивается до 30,4 нм с искажением ее формы. Введение в состав матрицы стекла сенсибилизатора (Cr^{3+}) незначительно влияет на неоднородное уширение полосы люминесценции.

Данные по смещению положения пика полосы люминесценции ионов Nd^{3+} позволяют заключить, что наибольшее влияние на положение пика полосы и ее ширину оказывает наличие в стекле более одного стеклообразователя и наличие в составе стекла катионов с высокой поляризующей способностью. Достигнутое нами смещение пика полосы люминесценции (1051,6 - 1058,5 нм) и увеличение эффективной ширины полосы люминесценции от 21,6 до 30,4 нм превышает аналогичные показатели классических матриц фосфатных лазерных стекол, что позволяет рассчитывать на реализацию CPA-метода усиления сверхкоротких лазерных импульсов в пакетных усилителях на основе фосфатных стекол.

В разделе 3.2 освещены результаты исследования АБСФ стекла, активированного ионами Yb^{3+}, проявляющими широкополосную люминесценцию в области ~1 мкм. Синтезированы стекла с различной концентрацией ионов Yb^{3+}, получены спектры поглощения, люминесценции, кривые затухания люминесценции и

кривые МУР. Спектрально-люминесцентный анализ (СЛА) стекол показал, что при активировании ионами Yb^{3+} фосфатные стекла обладают широкополосной люминесценцией с барицентром при $\lambda \approx 988$ нм и малым стоксовым сдвигом (≈ 35 нм) между барицентрами полос поглощения и люминесценции. На спектрах люминесценции всех синтезированных образцов кроме резонансной полосы (980 нм) присутствует широкая полоса с пиком вблизи 1010 нм.

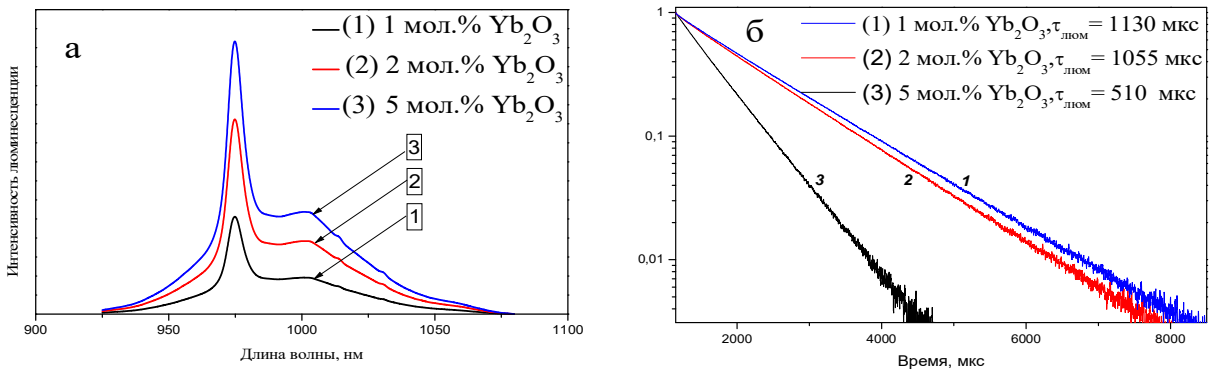

Рисунок 2. Спектры (а) и кинетика затухания (б) люминесценции образцов АБСФ стекол с различным содержанием Yb^{3+} (длительность осушения 4 ч)

Анализ результатов тауметрии стекол с различным содержанием ионов Yb^{3+} (рис. 2) показал, что при концентрации ионов Yb^{3+} до $\sim 5 \cdot 10^{20}$ $см^{-3}$ ход кривых имеет экспоненциальный характер, однако при высокой концентрации Yb^{3+} наблюдается существенное снижение длительности и, соответственно, квантового выхода люминесценции.

Изучение образцов стекол методом МУР показало образование в структуре стекла с 5 мол.% Yb_2O_3 частиц диаметром около 1 нм, тогда как стекла с меньшим содержанием Yb_2O_3 были нанооднородны. Высокая степень линейности на графике Гинье говорит о формировании в стекле системы невзаимодействующих частиц, что позволяет предположить, что резкое снижение квантового выхода связано с сегрегацией РЗ ионов в стекле. Таким образом, в изученных стеклах, активированных ионами Yb^{3+}, при оптимальном и весьма высоком содержании активатора возможно получение высокоэффективной широкополостной люминесценции.

Раздел 3.3 посвящен исследованию стекол, соактивированных ионами Yb^{3+} и Nd^{3+}. Близость полос люминесценции Nd^{3+} (λ_{max}=1053 нм) и Yb^{3+} (λ_{max}=1010-1015 нм) позволяет реализовать широкополосную люминесценцию с барицентром вблизи 1020

- 1030 нм с суммарной эффективной полушириной более 60 нм. Анализ спектров (рис.3) и кинетики затухания/разгорания люминесценции исследованных стекол позволил оценить влияние различных РЗ ионов на параметры люминесценции. В стеклах с соотношением Nd^{3+}/Yb^{3+}(мол.%) от 0,3 до 4,6 при суммарной концентрации Nd_2O_3 и Yb_2O_3 0,9 – 3,2 мол.% имеет место одновременная люминесценция двух РЗЭ. При этом в образце с соотношением Nd^{3+}/Yb^{3+} = 4,6 при суммарной концентрации Nd_2O_3 и Yb_2O_3 0,88 мол.% эффективная полуширина полосы люминесценции Nd^{3+} составляет 34,8 нм, что не характерно для монолегированных Nd^{3+} стекол.

В стеклах с соотношением Yb^{3+}/Nd^{3+} = 2,3 ÷ 4,7 при суммарной концентрации Nd_2O_3 и Yb_2O_3 0,9 ÷ 1,8 мол.% люминесценция Nd^{3+}практически отсутствует, однако наличие Nd^{3+} позволяет возбуждать люминесценцию Yb^{3+} излучением видимого диапазона волн.

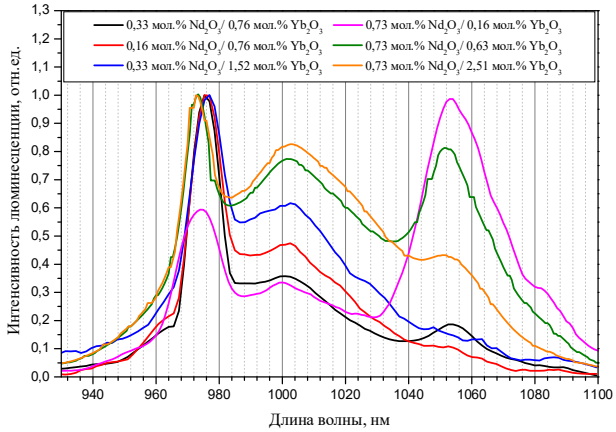

Рисунок 3. Нормализованные (по интенсивности люминесценции при λ ~ 975 нм) спектры люминесценции образцов стекол, содопированных ионами Nd^{3+} и Yb^{3+}.

Стекла, содопированные ионами Nd^{3+}/Yb^{3+}, показали различие в длительностях разгорания и затухания люминесценции ионов Yb^{3+}. В стеклах с высоким суммарным содержанием РЗИ скорость разгорания выше, что свидетельствует о сильном взаимодействии между различными РЗ ионами. С этим же, вероятно, связана высокая скорость тушения люминесценции, несвойственная стеклам, монолегированным Yb^{3+}, обусловленная процессом обратной передачи энергии возбуждения.

На основе содопированных стекол возможен синтез люминесцирующих сред различного назначения, в том числе применимых в качестве усилителей, работающих на принципе CPA.

В разделе 3.4 представлены результаты синтеза и исследования активированных ионами Nd^{3+} и Yb^{3+} ВКС, полученных на основе нанопористых стекол, обладающих широкой областью применений: среды для синтеза сложных органических веществ (белки, олигонуклиотиды), лазерная запись, микрофлюидика и др. Получены нанопористые стекла с размерами пор от 3 до 100 нм. Показана эффективность их применения в синтезе олигонуклиотидов (при размере пор более 50 нм), тогда как для создания люминесцирующих нанокомпозитов размер пор должен лежать в пределах 10-20 нм. Описано влияние концентрации РЗ ионов и ионов Al^{3+} на спектрально-люминесцентные свойства полученных стекол (Таблица 1).

Таблица 1. Свойства ВКС, активированных ионами Nd^{3+}

Содержание Nd_2O_3/Al_2O_3(мол.%)	Длительность затухания люминесценции, $\tau_{люм}$, мкс	Эффективная ширина полосы люминесценции полосы 1,06 мкм, $\Delta\lambda_{eff}$, нм	Положение пика полосы люминесценции, $\lambda_{макс}$, нм
0,1/0,0	344	53,4	1067
0,1/0,1	232	51,0	1063
0,1/0,3	227	48,0	1062
0,1/0,6	214	44,6	1062

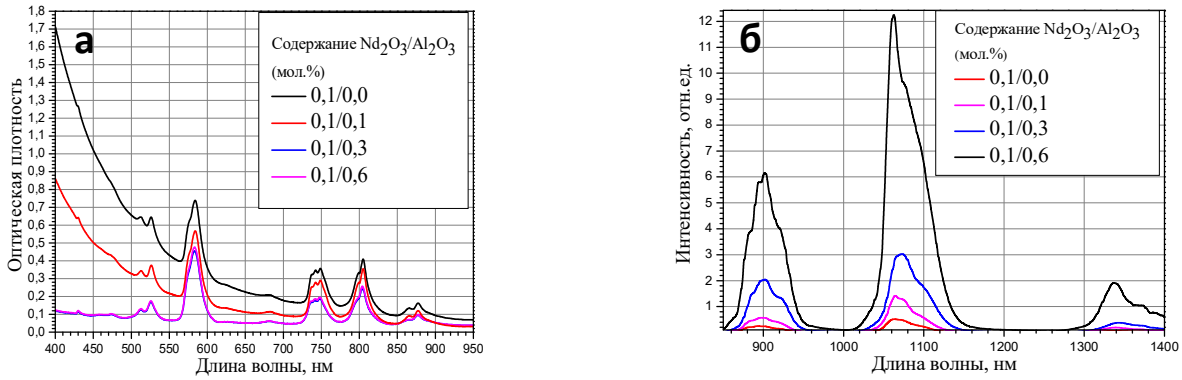

Рисунок_4. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) образцов стекол, активированных Nd^{3+}, с различным содержанием Al_2O_3.

Обнаружено, что увеличение содержания ионов Al^{3+} в стекле приводит к большей прозрачности в видимом диапазоне длин волн и увеличению интенсивности люминесценции (рис.4). Полученные образцы стекол характеризовались длительностью затухания люминесценции 214-344 мкс, эффективной шириной полосы люминесценции 44,6 - 53,4 нм и положением пика полосы люминесценции 1062 - 1067 нм. Значение эффективной ширины полосы люминесценции ионов Nd^{3+} в 1,5 - 2 раза

превышает данный показатель для лазерных фосфатных стекол. Аналогичная ситуация проявляется и при активировании ВКС ионами Yb^{3+}, что указывает на возможность применения ВКС активированных стекол для создания широкополосных источников излучения.

В разделе 3.5 представлено сравнение спектрально-люминесцентных и теплофизических свойств фосфатных стекол и ВКС, активированных ионами Yb^{3+} и Nd^{3+}, и технологий их получения.

Сравнение спектров (рис.5) показывает существенные различия в полосах люминесценции ионов Nd^{3+}. ВКС имеют эффективную ширину более 44 нм, что более чем в 1,5 раза превышает $\Delta\lambda_{eff}$ у фосфатных стекол с наиболее широкой полосой люминесценции. Аналогичная ситуация имеет место при сравнении ВКС и фосфатных стекол, активированных ионами Yb^{3+}(рис.5).

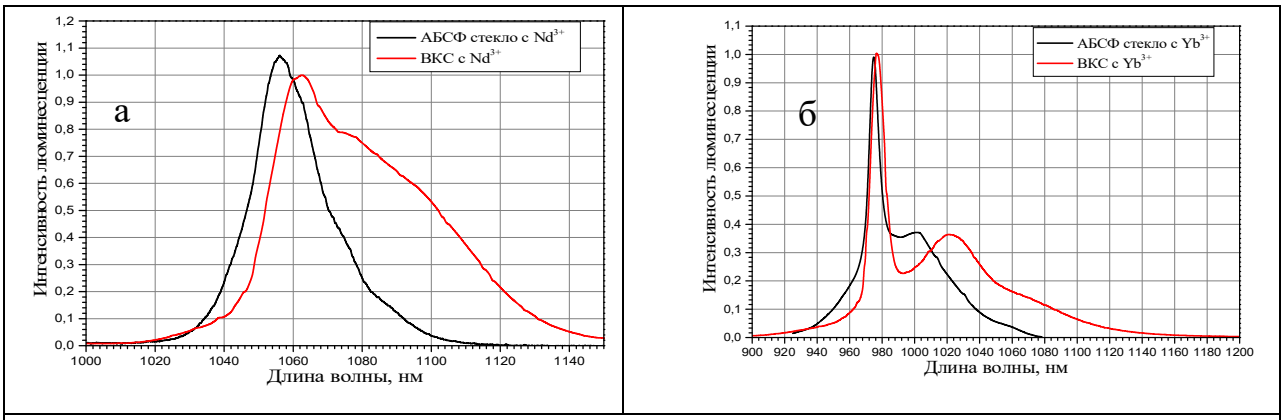

Рисунок 5. Спектры люминесценции стекол на основе АБСФ и ВКС матриц, активированных ионами Nd^{3+}(а) и Yb^{3+}(б)

Таблица 2

Прочностные и теплофизические свойства ВКС и фосфатного стекла

Параметр	**ВКС**	**Фосфатное стекло GL-760 SCHOTT NA**
Предел прочности при растяжении $\sigma_{раст}$, Мпа	48-53	24-35
Модуль Юнга Е, Гпа	73	61,2
ТКЛР $\alpha * 10^7$, $К^{-1}$	8–17*	112
Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	1,21-1,33	0,67
Плотность ρ, г/см^3	2,21 -2,43	2,74
Теплоемкость, С, Дж/г·К	0,71	0,78
Коэффициент термостойкости, J, град/см·сек$^{1/2}$	**0,962 - 0,375**	**0,0285 - 0,0196**
Микротвердость по Виккерсу HV, кгс/мм^2	760 – 920	350-440

*-расчетное значение

Исходя из расчетных данных, представленных в таблице 2, следует, что коэффициент термостойкости ВКС более чем на порядок превышает коэффициент термостойкости фосфатного стекла. Удовлетворительные люминесцентные свойства, высокая термостойкость, прочность и микротвердость ВКС позволяют рекомендовать активированные высококремнеземистые стекла в качестве активных сред малогабаритных устройств с высокими выходными мощностями.

Выводы.

1. Методами СЛА и КР исследованы АБСФ стекла, активированные ионами Nd^{3+}. Подтверждено, что при переходе составов из ультрафосфатной области к мета- и пирофосфатной происходит значительное уширение полосы люминесценции с ее сдвигом в длинноволновую область. На уширение полосы люминесценции сильное влияние оказывает увеличение концентрации Al_2O_3 и стеклообразователей (B_2O_3, SiO_2), что связано с расширением активаторного ансамбля. Наибольшее увеличение ширины полосы люминесценции связано с ростом содержания B_2O_3 в стекле.

2. Разработана методика получения новых люминесцентных материалов на основе АБСФ матрицы, содержащей ионы Nd^{3+}. Область составов (44,4 – 60,8) P_2O_5, (4,3-17,3) BaO, (5,4-20,2) K_2O, (3,2 – 14,3) Al_2O_3, (1,7 – 15,5) B_2O_3, (1,1-8,4) SiO_2 масс.%, в которой технологичность (возможность выработки стекол оптического качества) сочетается с возможностью достижения контролируемых люминесцентных свойств.

3. Разработана методика получения новых высокоэффективных люминесцирующих материалов на основе АБСФ матрицы, активированной ионами Yb^{3+}. Изучено влияние параметров синтеза стекла и его состава на люминесцентные свойства. Методом МУР обнаружена сегрегация ионов РЗЭ в АБСФ матрице, приводящая к тушению люминесценции. Установлена концентрация ионов активатора, при которой сегрегация ионов не приводит к концентрационному тушению люминесценции.

4. Методами спектрально-люминесцентного анализа и тауметрии исследованы фосфатные стекла, соактивированные ионами Nd^{3+}/Yb^{3+}. Обнаружено, что между ионами РЗЭ в исследованной матрице имеется нерезонансный перенос энергии $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$,что может найти широкое применение - от широкополосных источников

излучения до концентраторов солнечного излучения в фотовольтаических устройствах.

5. Исследовано влияние введения в АБСФ матрицу, активированную ионами Nd^{3+}, сенсибилизатора (Cr^{3+}) и катиона с высокой силой поля (Ti^{4+}). Обнаружено, что при введении в состав стекла не более 0,1 мол.% Cr_2O_3 значительно улучшается поглощение энергии накачки с увеличением интенсивности люминесценции. Введение в состав стекла ионов Ti^{4+} приводит к смещению пика люминесценции ионов Nd^{3+} в стекле и увеличению ширины полосы люминесценции, что вероятно связано с увеличением напряженности электростатического поля вблизи ионов Nd^{3+}, и изменению параметров штарковского расщепления.

5. Предложена и разработана методика синтеза высокооднородных высококремнеземистых пористых заготовок на основе ликвирующих натриево-боросиликатных стекол. Оптимизация параметров химического травления позволила увеличить выход годных заготовок до 80% при сокращении длительности травления в 12 раз. На основе полученных заготовок методом вакуумной пропитки и последующего спекания получены образцы высококремнеземистых люминесцирующих материалов. Изучены концентрационные зависимости люминесценции ионов РЗЭ в данных стеклах, определено влияние дополнительных модификаторов на люминесценции РЗЭ в данных стеклах. Обнаружено, что полученные люминесцентные материалы обладают широкополосной эффективной люминесценцией вблизи 1 мкм, что наряду с высокой термостойкостью обусловливает их перспективность в качестве активных сред усилителей ФС импульсов.

Публикации по теме диссертации:

1. Stepko A. A., Savinkov V. I., Kovgar V. V., Sigaev V. N. Yb 3+-Activated Phosphate Glass //Glass and Ceramics. – 2017. – Т. 73. – №. 11-12. – С. 397-399. (Scopus)
2. Stepko A. A., Savinkov V. I., Zhigunov D. M., Kovgar V. V., Sigaev V. N. Effect of Nd3+ Concentration on the Spectral-Luminescence of Phosphate Glass //Glass and Ceramics. – 2016. – Т. 73. – №. 5-6. – С. 165-169. (Scopus)
3. Shakhgil'dyan, G. Y., Piyanzina, K. I., Stepko, A. A., Natyrov, A. N., Mikhailov, A. M., Savinkov, V. I., & Sigaev, V. N. Nanoporous glass with controlled pore size for high-efficiency synthesis of oligonucleotides //Glass and Ceramics. – 2019. – Т. 75. – №. 9-10. – С. 377-382. (Scopus)
4. Степко А.А., Савинков В.И., Ковгар В.В., Сигаев В.Н. Фосфатное стекло, активированное ионами Yb3+, для твердотельных лазеров ближнего ИК диапазона // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 7 (176). С. 110-112.
5. Степко А.А., Савинков В.И., Жигунов Д.М., Ветчинников М.П., Сигаев В.Н. Влияние концентрации ионов Nd^{3+} на спектрально-люминесцентные свойства лазерного фосфатного стекла // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 7 (166). С. 74-77.
6. Stepko A.A. Yb -activated phosphate glass. // Тезисы докладов конференции «2nd International Scientific Conference «Science of the Future», September 20-23, Kazan, Russia, c. 123.
7. Пиянзина К.И., Шахгильдян Г. Ю., Степко А.А., Натыров А.Н., Сигаев В.Н. Разработка нанопористого стекла с контроллируемым размером пор для применений в биотехнологии // В книге: Химическая технология функциональных наноматериалов. Сборник материалов международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых. под ред. Е. В. Юртова. 2017. С. 204-206.
8. Fedotov S.S., Okhrimchuk A.G., Glebov I.S., Lipatiev A.S., Lotarev S.V., Stepko A.A., Piyanzina K.I., Sigaev V.N. Multi-level information writing in nanoporous glass by single submicrosecond burst of femtosecond laser pulses. // 25th Int. Conf. on Advanced Laser Technologies [ALT-17]: Book of abstr. - Busan. - Busan, , 2017. - Т. , № . -TP1-18 - TP1-18.
9. Патент РФ № 2633845. Степко А.А., Савинков В.И., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В. Н. Фосфатное стекло. 18.10.2017 г.
10. Патент РФ №2576761. Степко А.А., Савинков В.И., Сигаев В.Н., Малашкевич Г.Е., Ковгар В.В. Люминесцирующее фосфатное стекло.10.03.2016 г.
11. Патент РФ № 2680622. Пиянзина К.И., Сигаев В.Н., Степко А.А., Шахгильдян Г.Ю. «Способ получения пористого стекла» 25.02.2019 г.