

Синтез и исследование новых ИК прозрачных материалов на основе галогенидов I-IV групп в стеклообразном состоянии

М.Н.Бреховских, В.А. Федоров

Исследования направлены на решение проблемы создания новых оптических материалов для ИК техники на основе галогенидов в стеклообразном состоянии с широким ИК диапазоном пропускания.

Большой интерес к классу фторидных стекол был вызван возможностью создания волоконных световодов со сверхнизкими оптическими потерями для волоконнооптических линий связи. Измерение пропускания позволило выявить у них область высокой прозрачности, простирающуюся от 0,3 до 8 мкм. Эти стекла обладают невысокими температурами стеклования $\sim 300^\circ\text{C}$ и близкими к кварцевому стеклу значениями показателей преломления $n_d \sim 1,5$. Как известно, собственное затухание в световоде определяется тремя процессами: электронное поглощение, релеевское рассеяние, обусловленное неоднородностями плотности и состава, и многофононное поглощение. (рис. 1)

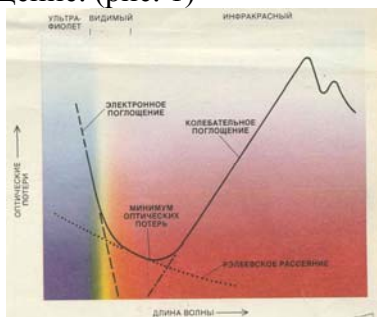


Рис. 1. Кривая затухания в световоде.

Длинноволновая граница пропускания в ИК диапазоне и низкий уровень релеевского рассеяния позволяют предположить, что в стеклах из фторидов тяжелых металлов собственное затухание значительно ниже, чем в других стеклообразных материалах. Теоретически рассчитанный минимальный уровень оптических потерь на длине волны 2,5 мкм на порядок меньше, чем в кварцевом стекле. Именно этим обстоятельством был обусловлен огромный интерес к фторидным стеклам как материалу для волоконнооптических линий связи. Приблизиться к этому пределу возможно только путем выявления источников несобственных потерь и управления ими. Так, ионы гидроксидов, попадающие в световод из исходных материалов или в процессе получения стекла сильно поглощают ИК излучение: оценки показывают, что присутствие 1 ppm ионов гидроксидов может привести к затуханию \sim равному 10^4 дБ/км на длине волны 2,9 мкм.

К середине 1990-х годов были созданы усилители на волоконных световодах из кварцевого стекла, что позволило решить проблему создания дальних линий связи. В то же время огромный научный и технологический задел в области получения высокочистых фторидов I-IV групп и фторидных стекол инициировал исследования по применению их в других приоритетных направлениях таких, как лазерная техника (волоконные лазеры и усилители, планарные волноводы из ФС, легированных РЗЭ), сцинтилляторы, а также элементы ИК оптики, включая пассивные волоконные световоды. Несмотря на большое количество стеклообразующих фторидных систем, значительная часть исследований проводится на стеклах типа ZBLAN. Эти стекла наиболее устойчивы к кристаллизации, что позволяет получать волоконные световоды высокого оптического качества, а также крупногабаритные образцы стекол.

Задача: исследование модифицированных фторидных стеклообразующих систем $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ (ZBLAN) с повышенной устойчивостью к кристаллизации путем введения «тяжелых» ионов (Hf^{4+} , In^{3+} , Pb^{2+} , Gd^{3+} , Cl^-) для расширения ИК диапазона пропускания, а также уменьшения релаксационных потерь в активированных РЗЭ стеклах и изучение их спектроскопических свойств.

Изучено стеклообразование в системе на основе фторида гафния HBLAN, аналогичной по соотношению катионов фторцирконатным стеклам ZBLAN, с частичным

или полным замещением катионов Al^{3+} , La^{3+} и Ba^{2+} более «тяжелыми» (In^{3+} , Gd^{3+} , Pb^{2+}) катионами и анионов фтора на анионы хлора. Эксперименты проводились на стекле состава $57HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$. Проведены следующие частичные или полные замещения (в скобках указан замещающий компонент): BaF_2 (PbF_2) – AlF_3 (InF_3); NaF ($NaCl$) – BaF_2 ($PbCl_2$); AlF_3 (InF_3) – BaF_2 ($BaCl_2$); AlF_3 (InF_3) – BaF_2 ($BaCl_2$)- NaF ($NaCl$). Соотношение катионов одинаковой валентности оставалось постоянным, отвечающим приведенной выше формуле.

До начала настоящего исследования для решения проблемы удаления кислородсодержащих примесей использовались фториды неметаллов: HF , $NH_4F \cdot HF$, CF_4 , т.е. вещества, не проявляющие окислительных свойств. Нами впервые использовались летучие неорганические фторокислители – фториды ксенона, хлора и брома на основании изучения механизмов реакций фторокисления указанными фторирующими агентами оксидов элементов III-IV групп. На рис. 2 приведен ИК спектр стекла ZBLAN состава $55,8ZrF_4 \cdot 14,4BaF_2 \cdot 5,8LaF_3 \cdot 3,8AlF_3 \cdot 20,2NaF$ до и после обработки фторокислителями. В результате фторокисления компонентов шихты широкая ассиметричная полоса поглощения с максимумом при $\lambda=3400-3450$ cm^{-1} (3,0-2,9 мкм), отвечающая валентным колебаниям OH^- -группы, полностью исчезает. При этом содержание кислородсодержащих примесей в образцах стекол снижается до уровня 10^{-3} мас. % (рис. 3)

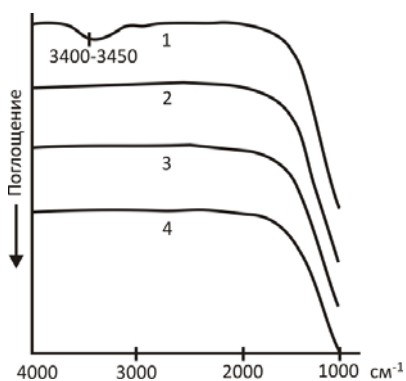


Рис.2 ИК спектры пропускания стекла ZBLAN

синтез из промышленных фторидов чистотой 99,5 мас. % - 1;
с предварительной обработкой шихты дифторидом ксенона -2;
трифторидами хлора -3 и брома – 4.

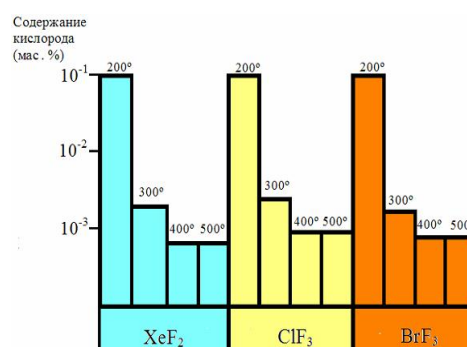


Рис. 3. Условия удаления примесей кислорода из фторидов РЗЭ, циркония, гафния и тория при повышенной температуре фторидами ксенона (XeF_2), хлора (ClF_3) и брома (BrF_3)

Для удаления указанных примесей из хлоридов, вводимых в шихту, разработан также метод синтеза фторид-хлоридного стекла, включающий барботаж CCl_4 через расплав при $1000^\circ C$. После этих операций синтез стекла осуществляли при температуре $770-820^\circ C$ (в зависимости от состава) в течение 30-40 мин в атмосфере Ag с 2-3 об. % CCl_4 . Образцы толщиной 4-5 мм получали литьем в латунную форму.

Область замещения BaF_2 фторидом свинца и LaF_3 фторидом гадолиния в стеклах HBLAN ограничена примерно 6 мол. % и 2 мол. % соответственно. Полное замещение AlF_3 на InF_3 ведет к заметному ($\sim 0,2$ мкм) расширению ИК диапазона пропускания, при этом наблюдается некоторое уменьшение температуры стеклования. Расширение диапазона пропускания имеет место также при замещении фтора на хлор. На рис. 4 приведены спектры пропускания стекла состава $57HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 3LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$, в котором BaF_2 и AlF_3 полностью замещены на $BaCl_2$ и InF_3 соответственно. В значительной мере заметно расширение диапазона пропускания при совместном полном замещении AlF_3 на InF_3 и BaF_2 на $BaCl_2$ (до 8,5 мкм). При этом ИК диапазон расширяется по мере увеличения

соотношения Cl/F. В то же время УФ край поглощения фторид-хлоридных стекол несколько смещается в длинноволновую область (рис.5).

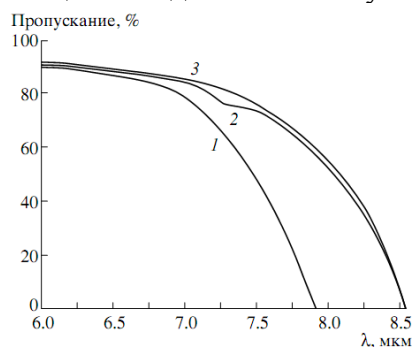


Рис. 4. ИК край пропускания стекол (толщина образцов – 4мм):
 $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ - 1);
 $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ - 2;
 $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ - 3
 (стекло, полученное из шихты, дофторированной XeF_2 , с обработкой расплава CCl_4).

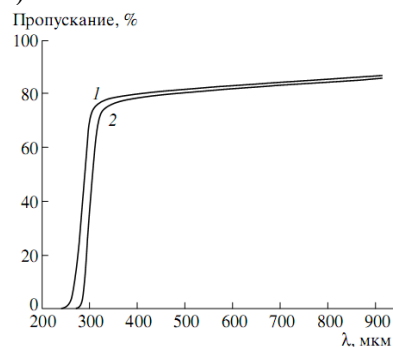


Рис. 5. УФ край пропускания фторграфитных стекол:
 $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ - 1;
 $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ - 2.

Характерной особенностью стекол с высоким соотношением Cl/F является появление на спектрах пропускания слабой полосы поглощения в области 7-8 мкм, которая обычно обусловлена колебаниями, вызванными присутствием в стеклах связей Me-O. Отсутствие кислородной полосы поглощения на спектрах пропускания стекол, полученных после обработки шихты фторокислителями в сочетании с последующей обработкой расплава CCl_4 , дает основание считать, что разработанный нами метод очистки от кислорода фторидов и хлоридов является эффективным способом очистки фторид-хлоридных стекол от кислородных примесей и позволяет получать материалы высокого оптического качества.

Синтезированные фторидхлоридные стекла, как лазерная матрица выгодно отличаются от фторцирконатных аналогов более широким диапазоном ИК пропускания и, как следствие, меньшими релаксационными потерями. Другим преимуществом является возможность введения большего количества РЗЭ-активаторов. По разработанной методике синтеза были получены стекла, активированные РЗЭ (Nd, Er, Dy, Tm) с концентрацией до 8 ат.%. При суммарной концентрации LnF_3 более 5 мол. % фторидные стекла показывали сильное боковое рассеяние. Во фторцирконатных стеклах с близким соотношением катионов максимальная концентрация РЗЭ-активатора, при которой становилось заметным светорассеяние, составляла 5 ат. %, т.е. примерно в 1.5 раза меньше.

Изучена люминесценция Er^{3+} в области 1,55 мкм во фторидных и фторидхлоридных стеклах при возбуждении диодным лазером ($\lambda=975$ нм) (рис. 6). При сравнении спектральных линий обнаружено, что введение хлора в сетку стекла способствует значительному смещению линии люминесценции в длинноволновую область и небольшому уширению линии.

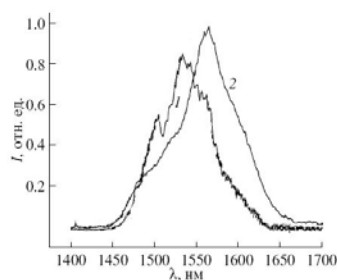


Рис. 6. Спектры люминесценции Er^{3+} фторидного $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ -1 и фторид-хлоридного $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ - 2 стеклов, активированных 1 ат.% Er^{3+} при возбуждении диодным лазером ($\lambda=975$ нм)

Заклучение

Впервые синтезированы устойчивые к кристаллизации модифицированные стекла типа HBLAN с одновременным замещением нескольких “легких” катионов (Al^{3+} , Ba^{2+} , La^{3+}) более “тяжелыми” (In^{3+} , Pb^{2+} , Gd^{3+}) и анионов F^- на Cl^- , определены максимальные концентрации замещающих ионов. Показано, что по сравнению с фторцирконатными стеклами типа ZBLAN, подобные стекла имеют более широкий ИК диапазон пропускания и допускают введение большего количества РЗЭ-активаторов.

Разработаны общие методологические подходы и аппаратура для синтеза фторидных и фторид-хлоридных стекол в химически активных средах (фтор, дифторид ксенона, трифториды хлора и брома, четыреххлористый углерод), приводящие к уменьшению концентрации кислорода в стеклах на два порядка (до 10^{-3} мас. %.), по сравнению с концентрацией кислорода в исходных фторидах (10^{-1} мас. %.).

Синтезированные стекла могут оказаться перспективным ИК лазерным материалом, в частности, при создании активированной РЗЭ прозрачной стеклокерамики.