

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК: 535.342; 546.86; 546.571

ОСОБЕННОСТИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЛАЗЕРНЫХ ФОТОТЕРМОРЕФРАКТИВНЫХ НАНОСТЕКЛОКЕРАМИК, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2009 г. А. И. Игнатьев; Н. В. Никоноров; В. А. Цехомский; Е. В. Цыганкова

Научно-исследовательский институт “Нанопотоника и оптоинформатика”
Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий,
механики и оптики, Санкт-Петербург,

E-mail: Ignatiev@oi.ifmo.ru

Исследованы фоточувствительные свойства лазерной фототерморефрактивной наностеклокерамики, активированной ионами лантана, эрбия и иттербия. Установлено, что полоса поглощения трехвалентного церия, отвечающая за фоточувствительные свойства материала, не перекрывается с полосами поглощения ионов эрбия и иттербия в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Показано, что введение ионов лантана и эрбия в фототерморефрактивную наностеклокерамику практически не изменяет ее фоточувствительные свойства по сравнению с исходным стеклом.

Коды OCIS: 140.3070, 140.3380, 140.3500.

Поступила в редакцию 08.10.2008.

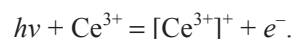
Введение

Свойства новых оптических многофункциональных материалов направлены на миниатюризацию и интеграцию элементной базы современной оптики. Эти материалы объединяют в себе характеристики нескольких оптических сред и проводят разные функциональные операции со светом (генерацию, усиление, модуляцию, отклонение световых потоков, передачу, запись, хранение и обработку информационных потоков и т. д.). Несмотря на большие перспективы использования многофункциональных материалов в мини- и микрооптике, интегральной и волоконной оптике, их номенклатура очень мала, а разработка как в нашей стране, так и за рубежом находится на стадии поисковых исследований. Сегодня создание многофункциональных материалов для оптики на базе идеологии наноматериалов и нанотехнологий является чрезвычайно актуальной стратегической задачей в рамках приоритетного направления Федеральной Целевой Программы РФ “Индустрия наносистем и материалы”, поскольку такие материалы станут прообразом нового поколения оптических сред.

Примером многофункционального материала является разработанная в СПбГУ ИТМО лазерная фототерморефрактивная наностеклокерамика (НСК) [1, 2]. НСК имеет гетерофазную структуру,

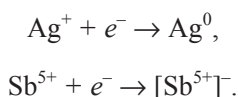
где в матрице стекла распределена кристаллическая наноразмерная фаза. Уровень рассеяния в таких гетерофазных системах незначительный, что позволяет классифицировать эти материалы как оптические. Разработанная лазерная фототерморефрактивная НСК объединяет в себе свойства трех материалов: лазерного, фоторефрактивного и ионообменного. Лазерная НСК создана на базе фототерморефрактивных (ФТР) стекол. ФТР-стекло – это фоточувствительный материал, содержащий sensibilizatory – церий и серебро. Воздействие УФ излучения на ФТР-стекло приводит к возникновению центров кристаллизации, на которых при последующей термообработке образуются нанокристаллы (NaF). Различие в спектрах поглощения и показателях преломления матрицы стекла и нанокристаллической фазы используется для записи эффективных объемных фазовых голограмм [3–6].

Рассмотрим подробнее процесс фототермоиндуцированной кристаллизации в ФТР-стекле. Под действием УФ излучения, совпадающего с полосой поглощения Ce^{3+} , в стекле происходит фотоионизация Ce^{3+} с образованием свободных электронов по следующей реакции:



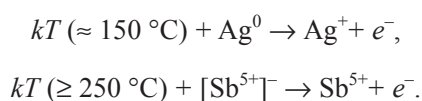
Освободившийся электрон захватывается на ловушках, которыми могут являться ионы серебра Ag^+

и сурьмы Sb^{5+} , анионные вакансии стекла и другие дефекты и примеси стекла. В нашем случае наиболее интересны следующие процессы:



Захват электрона серебром с образованием атомарного серебра наблюдается только при низких температурах [7]. В то же время заряженный центр $[Sb^{5+}]^-$ может сохраняться до высоких температур [8, 9]. Описанный процесс определяет фоточувствительность материала.

При последующей термической обработке (термопроявлении) при 150–250 °С перезаряженные центры Ag^0 и $[Sb^{5+}]^-$ теряют электроны



Высвобожденные электроны могут опять захватываться Ag^+ с образованием Ag^0 . Дальнейшее повышение температуры (> 400 °С) приводит к агрегации атомарного серебра и образованию коллоидных частиц серебра Ag_n^0 . В свою очередь коллоидные частицы серебра выполняют роль центров кристаллизации. При температурах, близких к температуре стеклования ($T_g = 490 \text{ }^\circ\text{C}$) и выше, на этих зародышах происходит рост нанокристаллов сложного состава $AgBr-NaF$. Время УФ облучения определяет концентрацию коллоидных частиц серебра и, соответственно, концентрацию центров кристаллизации, а температура и время термической обработки (термопроявление) определяют размер нанокристаллов и объемную долю кристаллической фазы.

Матрица ФТР-стекла допускает легирование материала ионами редкоземельных элементов (например, эрбием, иттербием и проч.), и, таким образом, материал может обладать свойствами лазерной среды. Лазерная фототерморефрактивная НСК – новый материал, у которого пока открытыми остаются вопросы о влиянии ионов редкоземельных элементов на фоточувствительность среды, кинетику кристаллизации, динамику изменения показателя преломления. В нашей работе впервые исследованы фоточувствительные свойства НСК, активированных ионами лантана, эрбия и иттербия.

Методика эксперимента

Для проведения исследований в работе синтезированы НСК на основе ФТР-стекла системы $Na_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2$. Стекла содержали сенсibiliзи-

Содержание оксидов редкоземельных металлов в исследуемых образцах

№ образца	Оксиды редкоземельных металлов	Концентрация, мол. %
1	исходное стекло	0
2	La_2O_3	1,0
3	La_2O_3	5,0
4	Er_2O_3	0,02
5	Er_2O_3	0,1
6	Er_2O_3	0,4
7	Er_2O_3	0,4
	Yb_2O_3	2,19

рующие добавки CeO_2 , Ag и Sb_2O_3 и добавки, определяющие кристаллизационную способность стекла – B^- и F^- . Кроме того, в исходные стекла были введены оксиды редкоземельных металлов различных концентраций – лантана, эрбия и иттербия (см. таблицу).

ФТР-стекла синтезировались в кварцевых или платиновых тиглях при температуре 1480 °С в воздушной атмосфере. Температура стеклования (T_g) составляла 490–520 °С в зависимости от состава. Образцы толщиной 1 мм в виде полированных плоскопараллельных пластин подвергались УФ облучению и термообработке. В результате такой обработки формировалась наностеклокерамика – в стекле выростала наноразмерная кристаллическая фаза состава $AgBr-NaF$.

УФ облучение осуществлялось ртутной лампой высокого давления с плотностью мощности 19 Вт/см². Время облучения изменялось от 2 до 500 с. Из спектра излучения ртутной лампы интерференционными фильтрами вырезалась область 290–410 нм. Образец облучался через диафрагму диаметром 5 мм. Термообработка проводилась в муфельной печи при следующих температурах: для лантановой НСК – $525 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, для эрбиевой – $515 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, для иттербиево-эрбиевой – $600 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Спектры поглощения измерялись на всех стадиях эксперимента у исходного стекла, после УФ облучения исходного стекла, после термической обработки исходного и облученного стекла. Измерение спектров поглощения осуществлялось на спектрофотометре Cary-500 в диапазоне длин волн 200–1000 нм с шагом 1 нм.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры поглощения ФТР-стекла с различным содержанием оксидов лантана, эрбия и иттербия. Из графиков видно, что при

введении ионов редкоземельных элементов край фундаментального поглощения сдвигается в коротковолновую область спектра. На рис. 1б и 1в видны полосы поглощения, характерные для эрбия и иттербия. С увеличением концентрации Er_2O_3 наблю-

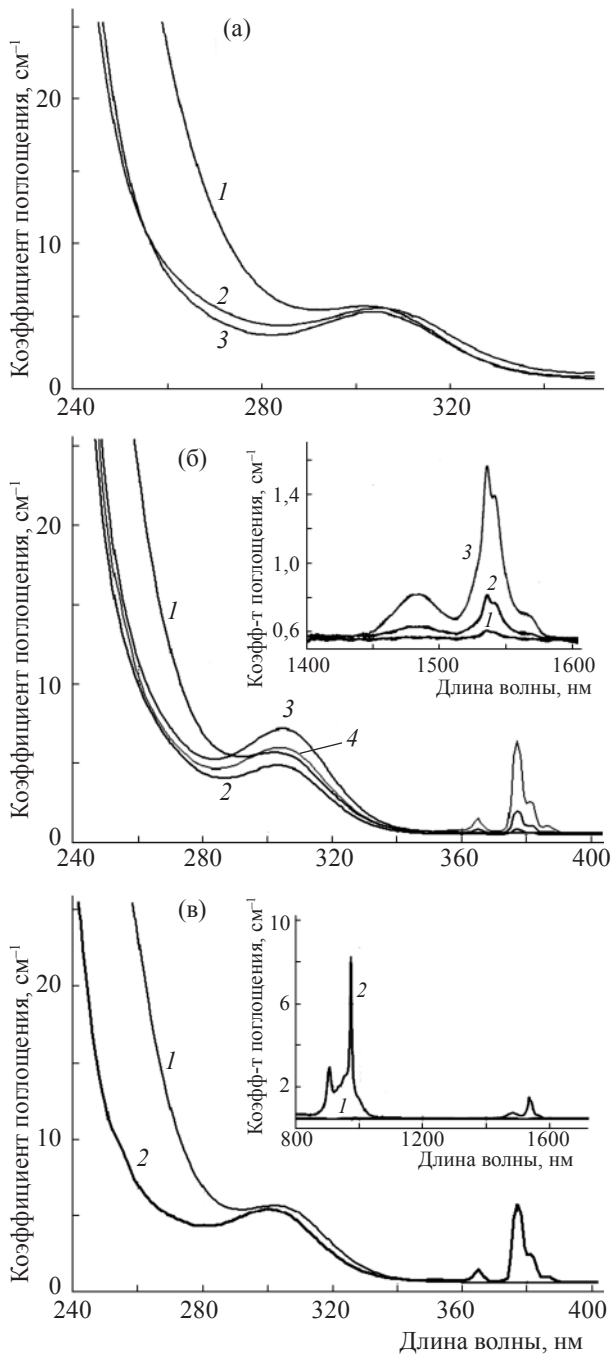


Рис. 1. Спектры поглощения ФТР-стекло с различным содержанием оксидов редкоземельных металлов. а – La_2O_3 (1 – исходное стекло, 2 – 1 мол.%, 3 – 5 мол.%), б – Er_2O_3 (1 – исходное стекло, 2 – 0,02 мол.%, 3 – 0,1 мол.%, 4 – 0,4 мол.%), в – Er_2O_3 и Yb_2O_3 (1 – исходное стекло, 2 – активировано иттербием и эрбием).

дается увеличение пиков поглощения. Следует отметить, что полоса поглощения трехвалентного церия не перекрывается с полосами поглощения ионов эрбия и иттербия в УФ области спектра. Это очень важное обстоятельство, поскольку эта полоса используется для записи голограмм. Излучение He–Cd-лазера (325 нм), используемое для записи голограмм, попадает в край полосы поглощения трехвалентного церия и не поглощается УФ полосами эрбия и иттербия, лежащими в области 350–400 нм.

Следующим этапом явилось исследование влияния УФ облучения на спектры поглощения исследуемых образцов. На рис. 2 показано влияние УФ облучения на образцы, активированные эрбием и иттербием-эрбием. Аналогичные зависимости наблюдаются и для образцов, активированных лантаном.

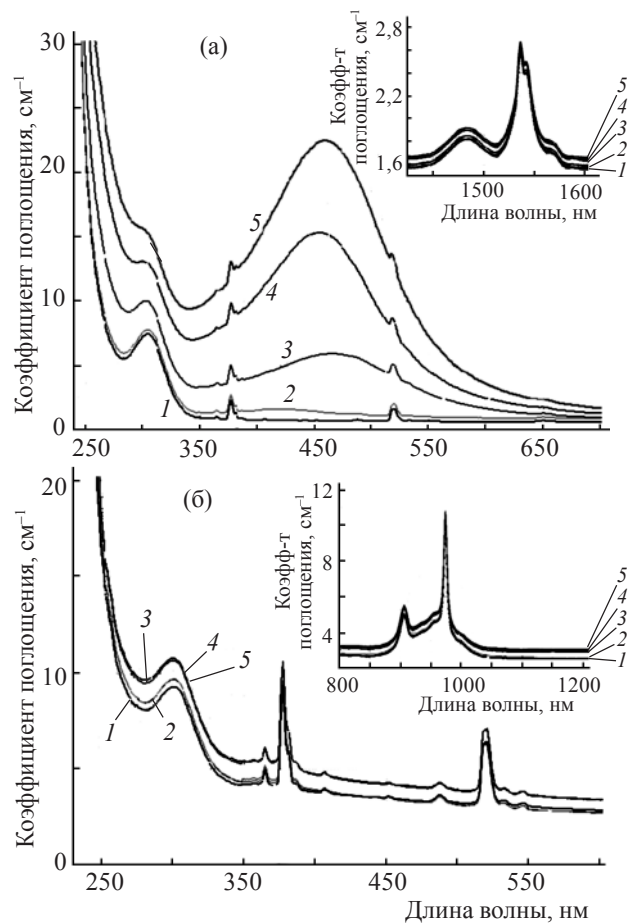


Рис. 2. Влияние облучения на спектры поглощения ФТР-стекло с содержанием оксидов редкоземельных металлов. а – Er_2O_3 0,1 мол.% (1 – необлученный образец, 2 – время облучения 2 с, 3 – 5 с, 4 – 50 с, 5 – 500 с), б – Er_2O_3 и Yb_2O_3 (1 – необлученный образец, 2 – время облучения 2 с, 3 – 5 с, 4 – 50 с, 5 – 500 с).

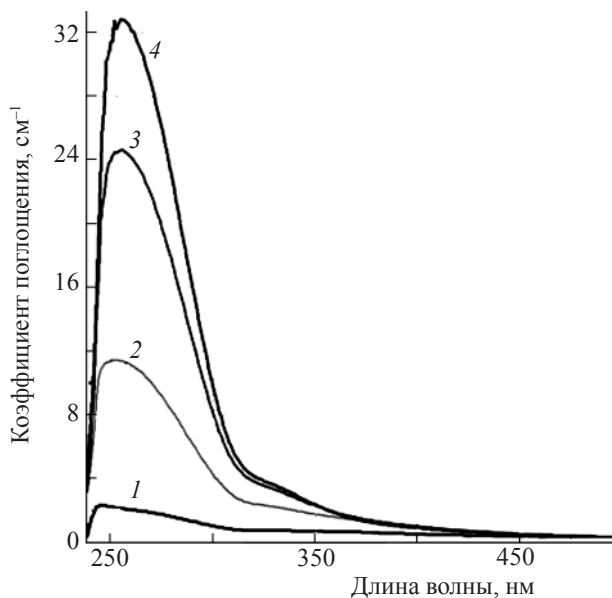


Рис. 3. Спектры добавочного поглощения ФТР-стекла, активированного эрбием (0,1 мол.%), при различных временах облучения: 1 – время облучения 2 с, 2 – 5 с, 3 – 50 с, 4 – 500 с.

Из графиков на рис. 2 видно, что УФ облучение приводит к росту поглощения в коротковолновой области спектра (250–400 нм) и смещению края поглощения в длинноволновую сторону. Это наиболее вероятно связано с увеличением интенсивности полос поглощения $[Ce^{3+}]^+$ и $[Sb^{5+}]^-$. Следует отметить, что характер изменения наведенного поглощения для всех активированных и не активированных стекол одинаков.

На рис. 3 в качестве примера приведены спектры добавочного поглощения для ФТР-стекла, содержащего 0,1 мол.% Er_2O_3 , при разных временах облучения. Спектры добавочного поглощения представляют собой разность в спектрах между облученным и необлученным стеклом. Анализ этих спектров позволяет увидеть две широкие полосы поглощения на 260 и 330 нм. С ростом времени облучения интенсивность добавочных полос поглощения возрастает. Их появление связывается с образованием $[Ce^{3+}]^+$, $[Sb^{5+}]^-$ и Ag^0 . Интенсивность этих полос может служить мерой фоточувствительности материала.

Следует отметить, что наблюдаются незначительные изменения в спектрах длинноволновой части, а именно, в области рабочих переходов эрбия на 1,5 мкм ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) и иттербия на 1 мкм ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2I_{5/2}$). Все они связаны с ростом “подставки” в спектрах, которая тянется из коротковолновой области.

На рис. 4 показаны добавочные спектры поглощения исходного ФТР-стекла и стекол, активированных лантаном, эрбием и иттербием-эрбием, после облучения в течение 50 с. Спектр добавочного поглощения стекла, активированного лантаном, близок к спектру исходного стекла. Интенсивность полос добавочного поглощения в интервале 260–330 нм для стекла с эрбием выше, чем для исходного стекла. В то же время добавочное поглощение для стекла, активированного иттербий-эрбием заметно отличается от поглощения исходного стекла. Такое поведение в спектрах требует дальнейших исследований.

Таким образом, на основании анализа спектров, можно заключить, что все стекла, активированные лантаном, эрбием и иттербием-эрбием, фоточувствительны. Характер изменения наведенного поглощения от времени экспозиции у активированных стекол практически одинаков, т. е. с увеличением времени увеличивается интенсивность полос поглощения, отвечающих за захват фотоэлектронов – $[Ce^{3+}]^+$ и $[Sb^{5+}]^-$. При одинаковом времени облучения интенсивности этих полос для исходного стекла и стекол, активированных лантаном и эрбием, близки. У иттербий-эрбиевого стекла фоточувствительность ниже по сравнению с исходным стеклом. Можно заключить, что введение ионов лантана и эрбия не приводит к существенному изменению фоточувствительных свойств ФТР-стекла.

Следующим этапом явилось исследование влияния УФ облучения и последующей термообработ-

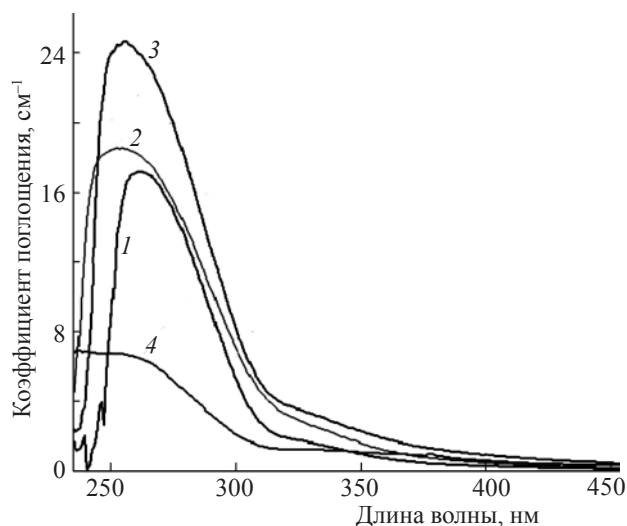


Рис. 4. Спектр добавочного поглощения ФТР-стекла, облученных в течение 50 с. 1 – исходное стекло, 2 – стекло активировано 5 мол.% La_2O_3 , 3 – стекло активировано 0,1 мол.% Er_2O_3 , 4 – стекло активировано 2,19 Yb_2O_3 мол.% и 0,4 мол.% Er_2O_3 .

ки на спектры поглощения исследуемых образцов. На рис. 5 приведены спектры поглощения эрбиевой и иттербий-эрбиевой наностеклокерамики после УФ облучения и последующей термообработки. Аналогичные зависимости наблюдаются и для лантановой наностеклокерамики.

Анализ графиков (рис. 5а) показывает, что при термообработке образуется коллоидное серебро с

максимумом поглощения около 450 нм. Интенсивность этой полосы возрастает с увеличением времени облучения. Этот эффект наблюдается как для исходного стекла, так и для стекол, активированных лантаном и эрбием. Для стекла, активированного иттербием-эрбием, полоса коллоидного серебра около 450 нм не наблюдается (рис. 5б). То есть у иттербий-эрбиевого стекла аномальное поведение на-

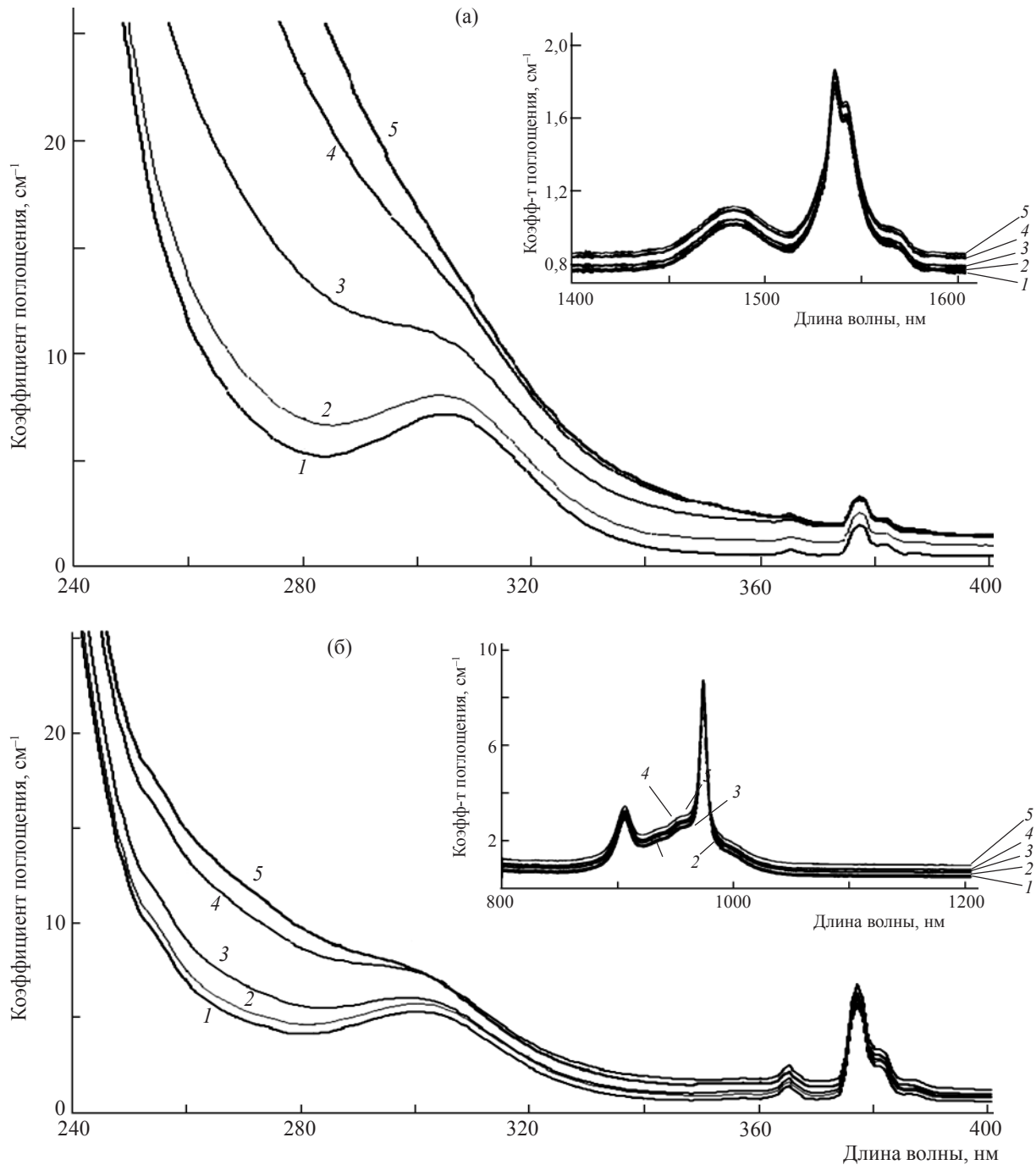


Рис. 5. Влияние термообработки на спектры поглощения НСК с содержанием оксидов редкоземельных металлов. а – Er_2O_3 0,1 мол.% после термообработки 515°C (1 – необлученный образец, 2 – время облучения 2 с, 3 – 5 с, 4 – 50 с, 5 – 500 с), б – Yb_2O_3 2,19 мол.% и Er_2O_3 0,4 мол.% после термообработки при 600°C (1 – необлученный образец, 2 – время облучения 2 с, 3 – 5 с, 4 – 50 с, 5 – 500 с).

блюдается не только при УФ облучении, но и при последующей термообработке даже при температурах (600 °С), которые существенно превышают температуру обработки исходного стекла и стекол с лантаном и эрбием (525 °С).

Заключение

Синтезированы фототерморефрактивные стекла, активированные ионами лантана, эрбия и иттербий-эрбия. УФ облучение и последующая термообработка приводят к образованию в этих стеклах коллоидных частиц серебра и росту на них наноразмерной кристаллической фазы. В результате такой обработки формируется наностеклокерамика, активированная ионами редкоземельных элементов. Установлено, что при введении ионов лантана, эрбия и иттербия край фундаментального поглощения сдвигается в коротковолновую область спектра. Установлено, что полоса поглощения трехвалентного церия, отвечающая за фоточувствительные свойства материала, не перекрывается с полосами поглощения ионов эрбия и иттербия в УФ области спектра. На основании анализа спектров сделан вывод о том, что все стекла, активированные лантаном, эрбием и иттербием-эрбием, фоточувствительны. Характер изменения наведенного поглощения от времени облучения у активированных стекол практически одинаков, т.е. с увеличением времени увеличивается интенсивность полос поглощения, отвечающих за захват фотоэлектронов – $[Ce^{3+}]^+$ и $[Sb^{5+}]^-$. Введение ионов лантана и эрбия не приводит к существенному изменению фоточувствительных свойств стекла.

Работа выполнена в рамках реализации в СПбГУ ИТМО инновационной образовательной программы “Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий” и тематического плана

НИР СПбГУ ИТМО, финансируемого Министерством образования и науки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Никоноров Н.В.* Оптическая полифункциональная наностеклокерамика. Белая книга “Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов в Российской Федерации”. М.: изд. Совета Федерации Федерального собрания РФ. 2006. С. 163–164.
2. *Чухарев А.В.* Спектрально-люминесцентные свойства эрбиевых фототерморефрактивных стекол для интегрально оптических усилителей света // Автореферат канд. дис. СПбГУ ИТМО. 2001. 18 с.
3. *Кучинский С.А., Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Саввин В.В., Туниманова И.В.* Свойства объемных фазовых голограмм на мультихромных стеклах // Опт. и спектр. 1992. Т. 70. № 6. С. 1296–1300.
4. *Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Петровский Г.Т., Саввин В.В., Туниманова И.В., Цехомский В.А.* Новые возможности фоточувствительных стекол для записи объемных фазовых голограмм // Опт. и спектр. 1992. Т. 73. № 2. С. 404–412.
5. *Efimov O.M., Glebov L.D., Smirnov O.I.* Diffractive optical elements in photosensitive inorganic glasses // Proc. of SPIE. 2001. V. 4452. P. 39–47.
6. *Nakamura, Toshihiro, Aiso, Keiichi, Yagi, Takeshi, Koizawa, Hisashi, Moriai, Yoko.* Method for manufacturing a glass doped with a rare earth element and fiber for optical amplification using the same // United States Patent № 7,079, 738. 2006.
7. *Житников П.А., Перегуд Д.Н.* ЭПР исследования Ag и Ag₂ центров в фосфатном стекле // ФТТ. 1975. Т. 17. № 6. С. 1655–1660.
8. *Панышева Е. И., Соловьева Н. Д., Туниманова И.В.* Взаимодействие УФ и у-излучения с мультихромным стеклом // Физ. и хим. стекла. 1993. Т. 19. № 1. С. 109–116.
9. *Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Туниманова И.В., Чухарев А.В.* Влияние состава стекла на изменение показателя преломления при фототермоиндуцированной кристаллизации // Физ. и хим. стекла. 2001. Т. 27. № 3. С. 365–376.