

Выводы

Проведены измерения спектров поглощения из основного состояния и из возбужденного состояний фосфатных и силикатных стекол с различным содержанием ионов активаторов. Установлено, что:

- увеличение концентрации ионов Yb (от $10,5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ до $52,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) в фосфатном стекле приводит к повышению населенности метастабильного уровня;
- в силикатном стекле увеличение концентрации ионов Er (от $0,26 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ до $2,26 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$), наоборот, снижает инверсию населенности;
- у фосфатных и силикатных стекол с увеличением мощности лазерного излучения (от 50 мВт до 590 мВт) происходит рост населенности на метастабильном уровне (поглощение с основного состояния для иттербиевого фосфатного стекла увеличивается на 51 %, для эрбиевого силикатного стекла – на 14 %; поглощение с возбужденного состояния для фосфатного стекла возрастает – на 41 %, для силикатного – на 9 %).

На основе полученных данных можно провести оптимизацию концентрации ионов эрбия и иттербия и их соотношения.

Литература

1. Snitzer E., Woodcock R. // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 6. P. 45.
2. Рудницкий Ю.П., Шачкин Л.В., Залевский И.Д. О кинетике безызлучательного переноса энергии в фосфатных $Yb-Er$ – стеклах, возбуждаемых диодным лазером. М.: Наука. 2002, 197 с.
3. Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е., Кравченко В.Б., Рудницкий Ю.П. Лазерные фосфатные стекла. М.: Наука. 1980. 352 с.
4. Асеев В.А., Жукова М.Н., Федорова Е.М. Влияние концентрации активаторов на вероятность безызлучательного переноса энергии в высококонцентрированных иттербий-эрбиевых стеклах. // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. 2006. №26. Исследования в области приборостроения. С. 123–126.
5. Lunter S.G., Fyodorov Yu K. Development of erbium laser glasses. / Proc. of F. Simp. Light materials, Laser Technology material for Optic Telecomm. 1994. V. 2. P. 327–333.
6. Schott Glass Technologies «IOG-1 laser glasses».
7. Kigre Inc. «QX-type glass».
8. Georgiou E., Musset O., Boduquillon J-P, Denker B., Sverchkov S.E. 50mJ/30ns FTIR Q-switched diode pumped Er:Ybglass 1.54 μm laser. // Opt.Comm. 198 (2001), P. 147–153.
9. Асеев В.А., Никоноров Н.В., Пржеvusкий А.К., Чухарев А.В., Рохмин А.С. Измерение спектров усиления/потерь в высококонцентрированных лазерных стеклах, активированных иттербий-эрбием // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 11. С. 18–22.
10. Златов А.С., Асеев В.А., Никоноров Н.В., Пржеvusкий А.К., Федоров Ю.К. Спектральные свойства высококонцентрированных метафосфатных иттербиевых стекол, активированных ионами эрбия. // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. 2006. №34. Современная оптика. С. 58–60.
11. Nikonorov N.V., Przhevuskii A.K., Chukharev A.V. Characterization of non-linear up-conversion quenching in Er-doped glasses: modeling and experiment // J. of Non-Crystalline Solids. 2003. 324. P. 92–108.

РОЛЬ СУРЬМЫ В ФОРМИРОВАНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЕРЕБРЯНЫХ КОЛЛОИДНЫХ ЦЕНТРОВ В ФОТОТЕРМОРЕФРАКТИВНОМ СТЕКЛЕ

Е.В. Цыганкова, В.А. Цехомский

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Н.В. Никоноров

Синтезированы серебряные фототерморефрактивные стекла с переменным содержанием сурьмы от 0 до 0,1 весового процента. Исследована роль сурьмы в формировании коллоидных центров серебра в стекле. Показано, что коэффициент поглощения коллоидного серебра симбатно изменяется с содержанием сурьмы в стекле, а при отсутствии сурьмы в стекле коллоидное серебро в процессе термообработки не образуется.

Введение

Наноразмерные коллоидные частицы серебра, распределенные в матричном стекле, являются типичными плазмонами. Уникальные физические свойства плазмонов открывают огромные возможности их практического использования. Так, например, плазмоны считаются средством передачи информации на компьютерные чипы, так как они могут поддерживать очень высокую частоту. Их также рассматривают в качестве среды для высокоразрешающей литографии и микроскопии из-за их очень малой длины волны. Плазмоны также используются для усиления электромагнитного поля в рамановской спектроскопии. Кроме того, большое внимание уделяется поверхностным плазмонам в биотехнологиях [1].

При образовании коллоидного серебра изменяются спектральные и оптические свойства стекла – пропускание и показатель поглощения. Такой процесс можно использовать для записи объемных амплитудно-фазовых голограмм. В этом случае используют фото-термо-индуцированный процесс образования коллоидного серебра в матрице стекла [2] – под действием ионизирующего излучения в локальном месте стекла образуются центры коллоидообразования, и последующая термообработка приводит к росту коллоидных частиц серебра. Чтобы стекло было чувствительным к воздействию ионизирующего излучения, в него, как правило, вводят ионы церия, меди и другие ионы переменной валентности [2], являющиеся донорами электронов при воздействии излучения. Вместе с тем обязательным компонентом светочувствительных [2] и фототерморефрактивных стекол являются ионы сурьмы, роль которых недостаточно выяснена. Целью настоящей работы явилось исследование роли сурьмы в формировании наноразмерных серебряных коллоидных центров (плазмонов) в фотоочувствительном стекле.

Методика эксперимента

Для проведения исследований в работе синтезированы стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ с переменным содержанием сурьмы от 0 до 0,1 вес.%. Стекла синтезировались в кварцевых тиглях при температуре 1480 °С в воздушной атмосфере. Температура стеклования (T_g) составляла 495 °С. Образцы толщиной 1 мм в виде полированных плоскопараллельных пластин облучались УФ-излучением и термически обрабатывались.

Облучение УФ-излучением осуществлялось ртутной лампой высокого давления. Исследования проводились для следующих доз облучения: 10, 100, 1000 и 10000 Дж. 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 температуре 560 ± 2 °С 3 часа. Спектры поглощения измерялись на всех стадиях эксперимента: 1) у исходного стекла, 2) после УФ-облучения исходного стекла, 3) 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

Первым этапом работы явилось исследование спектров поглощения образцов стекол после УФ-облучения. Под действием УФ-излучения в данных стеклах происходит фотоионизация Ce^{3+} с образованием свободных электронов по следующей реакции [3]:



Освободившиеся электроны захватываются на ловушках, которыми могут являться Ag^+ , Sb^{5+} , Ce^{4+} , анионные вакансии стекла и другие дефекты и примеси стекла. В нашем случае наиболее вероятны следующие процессы:



Атомарное серебро Ag^0 термически нестабильно и при нагревании может разрушаться до Ag^+ [4]. В то же время заряженный центр $(\text{Sb}^{5+})^-$ может сохраняться при высоких температурах [5].

На рис. 1 приведены спектры поглощения исходных стекол с разным содержанием сурьмы. Наблюдаемые изменения в спектрах очень небольшие, однако можно заметить определенные тенденции – переход от стекла, не содержащего сурьму, к стеклу, содержащему 0.03 Sb_2O_3 (по синтезу), приводит к смещению границы поглощения в коротковолновую часть спектра. Это можно связать с восстановлением примесей стекла (например, Fe_2O_3) при введении сурьмы. Дальнейшее увеличение содержания сурьмы приводит к смещению границы поглощения в длинноволновую часть спектра. Этот результат согласуется с работой [6].

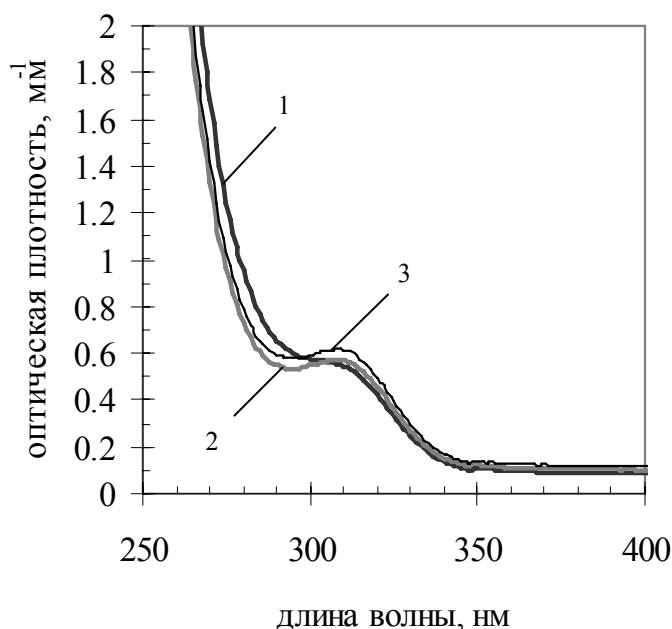


Рис.1. Спектры поглощения исходных стекол, содержащих Sb_2O_3 (0 вес.% – кривая 1, 0,03 вес.% – кривая 2 и 0,1 вес.% – кривая 3)

На рис. 2 приведены спектры поглощения, полученные при различных дозах облучения образца стекла, содержащего 0.03 вес.% сурьмы. Для стекол, содержащих 0 и 0.1 вес.% сурьмы, наблюдаются похожие зависимости.

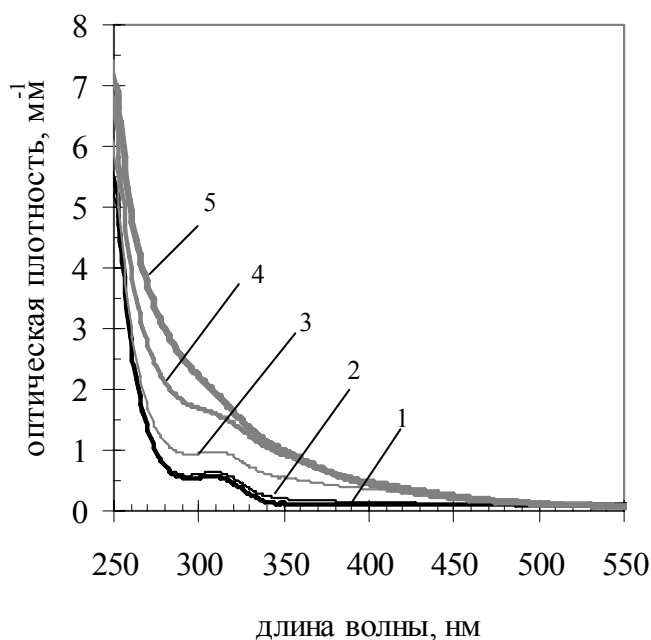


Рис. 2. Спектр поглощения стекла с содержанием сурьмы 0,03 вес.% при различных дозах облучения УФ (необлученный образец – кривая 1, облученный образец 10 Дж – кривая 2, 100 Дж – кривая 3, 1000 Дж – кривая 4, 10000 Дж – кривая 5)

Из графиков видно, что при увеличении дозы облучения увеличивается поглощение в области 250–450 нм и сдвигается край фундаментального поглощения в длинноволновую область.

Следует отметить, что изменение содержания сурьмы в стекле не оказывает существенного влияния на спектры, наведенные при облучении. Во всех исследованных стеклах наблюдается рост поглощения и смещение края фундаментального поглощения. Учитывая, что при последующей термической обработке поведение этих стекол в корне изменяется, была предпринята попытка, более детально изучить фотоиндуцированные спектры.

На рис. 3 приведены спектры добавочного поглощения для стекла без сурьмы при разных дозах облучения. Спектры добавочного поглощения представляют собой разность в спектрах между облученным и необлученным стеклом. Анализ этих спектров позволяет увидеть две широкие полосы поглощения в области 270 и 330 нм. С ростом дозы облучения интенсивность полос поглощения возрастает. Появление этих добавочных полос можно связывать с несколькими причинами: ростом полосы поглощения $(\text{Ce}^{3+})^+$ в области 270–280 нм (реакция 1) и ростом широкой полосы поглощения атомарного серебра с максимумом в районе 405 нм (реакция 2).

На рис. 4 показаны спектры добавочного поглощения для двух стекол – с сурьмой (0.1 вес.%) и без сурьмы, облученных одинаковой дозой 1000 Дж. Следует отметить, что интенсивность полосы в области 270 нм для сурьмяного стекла больше, чем для стекла без сурьмы. Дополнительный рост поглощения на 270 нм может быть связан с захватом фотоэлектрона на Sb^{5+} образованием комплекса $(\text{Sb}^{5+})^-$ по реакции (3). Эффект увеличения поглощения в районе 270 нм нами наблюдался для всех стекол, содержащих сурьму.

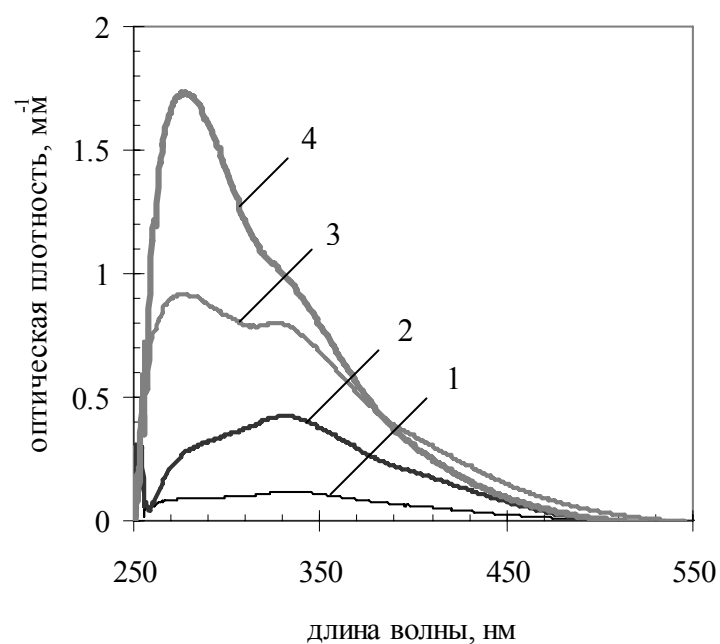


Рис. 3. Спектры добавочного поглощения стекла без сурьмы при различных дозах облучения (10 Дж – кривая 1, 100 Дж – кривая 2, 1000 Дж – кривая 3, 10000 Дж – кривая 4)

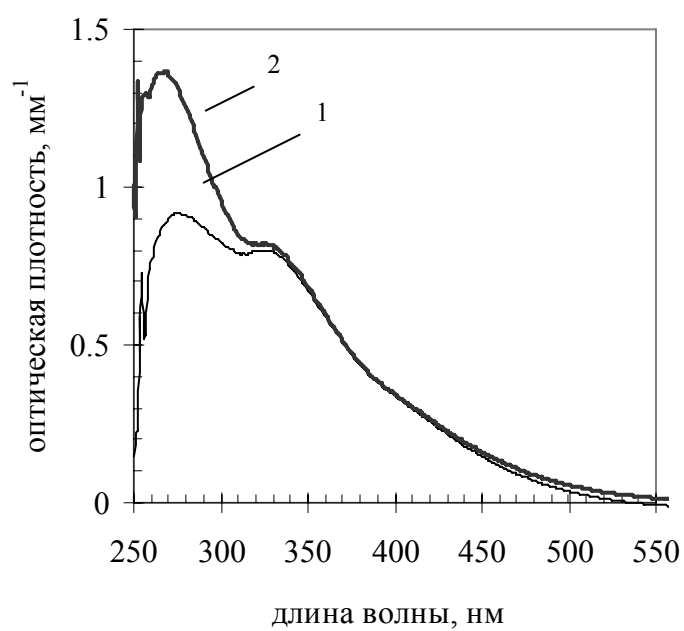


Рис. 4. Спектры добавочного поглощения стекол с содержанием сурьмы (0 вес.% – кривая 1 и 0,1 вес.% – кривая 2), облученных дозой 1000 Дж

На рис. 5, 6, 7 приведены спектры поглощения стекол после облучения УФ и последующей термообработки при 560 °С.

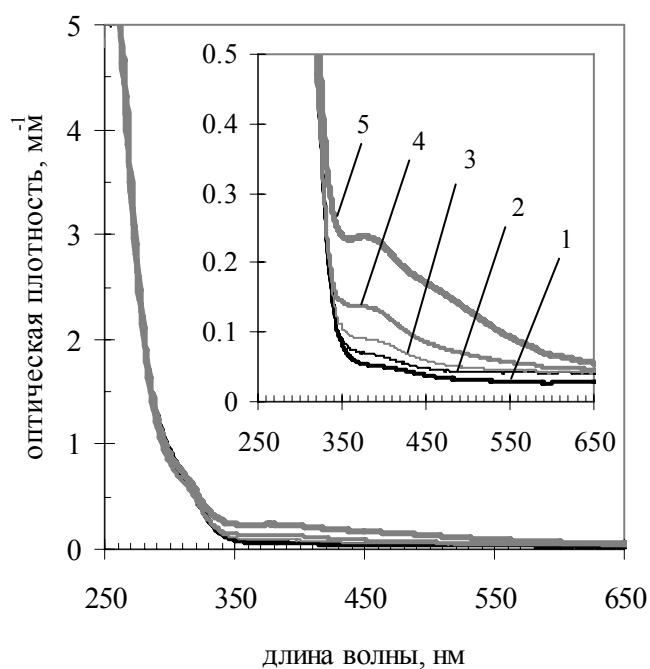


Рис. 5. Спектр поглощения стекла без сурьмы после термообработки 560 °С (необлученный образец – кривая 1, облученный образец 10 Дж – кривая 2, 100 Дж – кривая 3, 1000 Дж – кривая 4, 10000 Дж – кривая 5)

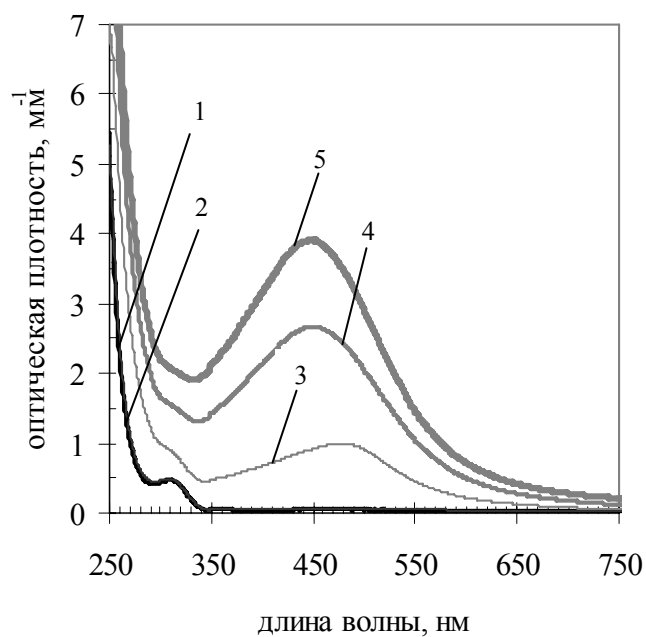


Рис. 6. Спектр поглощения стекла с содержанием сурьмы 0,03 вес.% после термообработки 560 °С (необлученный образец – кривая 1, облученный образец 10 Дж – кривая 2, 100 Дж – кривая 3, 1000 Дж – кривая 4, 10000 Дж – кривая 5)

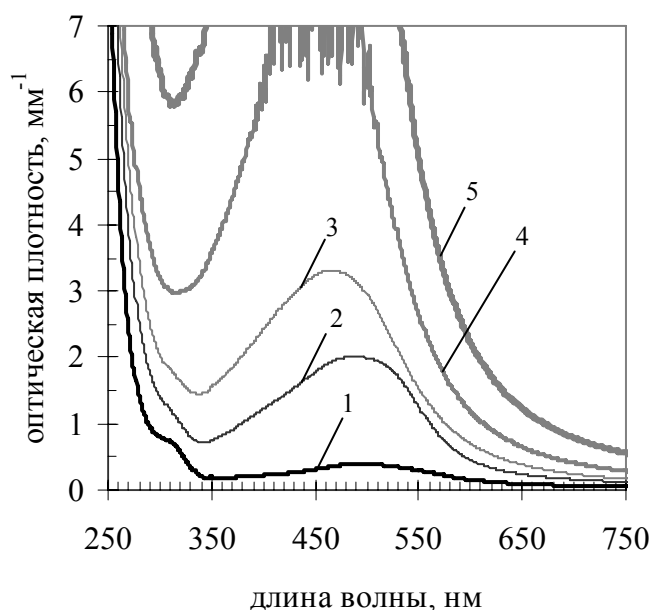


Рис. 7. Спектр коэффициента поглощения стекла с содержанием сурьмы 0,1 вес.% после термообработки 560 °С (необлученный образец – кривая 1, облученный образец 10 Дж – кривая 2, 100 Дж – кривая 3, 1000 Дж – кривая 4, 10000 Дж – кривая 5)

Анализ графиков показывает, что при термообработке образуется коллоидное серебро с максимумом поглощения в районе 450 нм. Интенсивность этой полосы возрастает с увеличением дозы облучения. Следует также отметить, что коэффициент поглощения коллоидного серебра увеличивается с увеличением содержания сурьмы в стекле, а при отсутствии сурьмы коллоидное серебро в процессе термообработки не образуется. Т.е. полоса поглощения с максимумом 450 нм отсутствует в стекле, не содержащем сурьму (рис. 5).

Наблюдаемые эффекты объясняются следующим образом. При нагревании стекла без сурьмы атомарное серебро разрушается, т.е. идет процесс



Освободившийся термический электрон может захватываться Ce^{4+} , который переходит в Ce^{3+} .

В сурьмяносодержащих стеклах при термообработке облученного стекла реакция (4) не идет. Сурьма способна удерживать электрон вплоть до температуры T_g [3]. При температуре выше T_g сурьма может освобождать электрон, который в свою очередь перезахватывается ионом серебра с последующей сегрегацией и образованием коллоидного серебра. Эти реакции могут быть записаны следующим образом



Заключение

Синтезированы фоточувствительные стекла с переменным содержанием сурьмы от 0 до 0,1 вес.%. Показано, что коэффициент поглощения коллоидного серебра симбатно изменяется с содержанием сурьмы в стекле, а при отсутствии сурьмы в стекле коллоидное серебро в процессе термообработки не образуется. Предложен механизм влияния сурьмы на процесс фототермоиндуцированного образования коллоидного серебра.