

На правах рукописи



ИНТЮШИН Евгений Борисович

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК ВОЛЬФРАМ-ТЕЛЛУРИТНОГО СТЕКЛА
МЕТОДОМ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ И
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород,
2006

1550 - 124 - 155

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор **Еллиев Юрий Ефремович**
кандидат физико-математических наук, с.н.с. **Чигиринский Юрий Исаакович**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Тверьянович Юрий Станиславович**
кандидат химических наук, с.н.с. **Котков Анатолий Павлович**

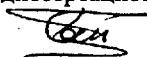
Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный технический университет» (НГТУ)

Защита состоится «20» октября 2006 г. в 10⁰⁰ часов
на заседании диссертационного совета по химическим наукам Д 002.104.01
при Институте химии высококичистых веществ РАН по адресу: 603950, г. Н.
Новгород, ГСП-75, ул. Тropicина, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии
высокичистых веществ РАН.

Автореферат разослан «19» сентября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н.



Гаврищук Е.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

В настоящее время большое внимание уделяется получению новых материалов для оптоэлектроники и интегральной оптики. В частности, активно изучаются вольфрам-теллуридные стекла (ВТС), содержащие ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) [1, 2].

ВТС, активированные эрбием и иттербием, по таким показателям как сила осцилляторов оптических переходов, радиационное время жизни возбужденного состояния и сечение вынужденного излучения в максимуме основного лазерного перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, являются перспективным лазерным материалом.

Предметом исследований в данной работе были стекла системы $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ в виде массивных образцов и пленок. Эти стекла обладают целым рядом уникальных свойств [3, 4], таких как:

- ❖ высокий показатель преломления в видимой и ближней ИК-области ($n=2,1\div 2,3$);
- ❖ широкая область прозрачности от 0,39 мкм до 5,5 мкм;
- ❖ негигроскопичность;
- ❖ устойчивость к кристаллизации;
- ❖ высокая растворимость ионов РЗЭ;
- ❖ высокое сечение вынужденного излучения и малая вероятность безызлучательных переходов;
- ❖ низкая вероятность многофононной безызлучательной релаксации ионов РЗЭ;
- ❖ низкий порог генерации излучения.

Для ряда применений (планарные лазеры и усилители) эти стекла требуются в виде тонких пленок.

Создание пленочных полифункциональных материалов, сочетающих в себе физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства объемных стекол в настоящее время является чрезвычайно актуальным направлением. Применительно к созданию планарных оптических усилителей и лазеров, ключевым является разработка способа получения однородных по составу пленок ВТС, в том числе активированных редкоземельными элементами, и исследование их оптических свойств.

Актуальность диссертационной работы состоит в том, что она посвящена комплексным физико-химическим и оптическим исследованиям данного оптического материала для интегрально-оптических усилителей и твердотельных лазеров, а именно, ВТС и пленок на его основе, активированных эрбием и иттербием.

Цель диссертации состояла в разработке способа получения пленок на основе ВТС, активированного эрбием и иттербием, и изучение их свойств, применительно к использованию в интегральной оптике.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые разработан метод получения пленок ВТС, активированных редкоземельными элементами. Метод основан на ВЧ-магнетронном распылении мишени из теллуритного стекла. Получены однородные по составу пленки и исследованы их оптические свойства применительно к созданию планарных оптических усилителей и лазеров.
2. Установлено влияние термообработки на люминесцентные свойства пленок на основе вольфрам-теллуритных стекол, активированных Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$. Исследовано влияние термообработки на морфологию поверхности вольфрам-теллуритных пленок. Экспериментально обнаружен эффект увеличения выхода фотолюминесценции нанокompозита опал-ВТС- Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$.
3. Показано, что ВТС, активированные ионами Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ имеют значения сил осцилляторов оптических переходов, радиационное время жизни возбужденного состояния и сечение вынужденного излучения в максимуме основного лазерного перехода ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, сопоставимые со значениями известных промышленных лазерных эрбиевых стекол. Впервые получены количественные данные о влиянии концентрации активирующих добавок (Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$) на интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) в вольфрам-теллуритной матрице.

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, а также применением современных экспериментальных методов исследования свойств ВТС и пленок на его основе.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

- Результаты исследования физико-химических и оптических свойств ВТС, активированного эрбием и иттербием представляют собой основу для разработки лазерного материала в пленочном виде, с перспективой дальнейшего использования в интегрально-оптических усилителях и планарных лазерах.
- Разработан метод получения однородных пленок из теллуритного стекла, активированного эрбием и иттербием, основанный на ВЧ-магнетронном распылении. Это позволит в перспективе перейти к созданию планарных оптических устройств на основе ВТС.

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в отечественных периодических журналах, тезисы 8 докладов на Международных конференциях и симпозиумах, а также получен 1 патент на изобретение РФ.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены на XI, XII Конференции по химии высококислотных веществ (г. Н. Новгород, май 2000 г., май-июнь 2004 г.); Международном симпозиуме «Фото- и электролюминесценция редкоземельных элементов в полупроводниках и диэлектриках» (г. С.-Петербург, октябрь 2001 г.); XIII Международном симпозиуме

«Неоксидные стекла и новые оптические стекла» (г. Пардубице, Чешская Республика, сентябрь 2002 г.); V Международной конференции «Покрyтия на стекле» (г. Саарбрюккен, Германия, июль 2004 г.); Международной конференции Европейского керамического общества «Наночастицы, наноструктуры, нанокомпозиты» (г. С.-Петербург, июль 2004 г.), VI Международной конференции «Покрyтия на стекле и пластике» (г. Дрезден, Германия, июнь 2006 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, приложения, списка цитируемой литературы из 100 наименований, содержит 135 страниц текста, 36 рисунков и 50 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту, кратко охарактеризовано содержание работы по главам, даны сведения о публикациях, в которых изложено основное содержание работы.

Первая глава содержит обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных получению и исследованию структуры и свойств теллуридных стекол. Обзор заканчивается формулировкой задач исследования.

Во второй главе приведены результаты экспериментального исследования оптических свойств ВТС.

В третьей главе приведены физико-химические основы процесса ВЧ-магнетронного распыления, описана методика эксперимента по получению пленок из ВТС ВЧ-магнетронным распылением.

В четвертой главе представлены результаты исследования структуры и оптических параметров пленок, полученных на основе ВТС методом ВЧ-магнетронного распыления.

В пятой главе обсуждаются результаты исследования оптических свойств ВТС и пленок на его основе. Приводится расчет спектрально-люминесцентных параметров ВТС, активированного эрбием и иттербием по теории Джадда-Офельта, включающий определение сил осцилляторов оптических переходов, радиационного времени жизни и сечения вынужденного излучения. Производится сравнение и анализ данных параметров в различных стеклообразных матрицах. Обсуждается разработанная модель переноса распыленных атомов при нанесении пленок вольфрам-теллуридного стекла методом ВЧ-магнетронного распыления.

В выводах сформулированы основные результаты работы.

На защиту выносятся следующие основные положения и результаты:

1. Методика изготовления пленок из ВТС, активированного ионами эрбия и парой эрбий-иттербий.
2. Результаты исследования фотолюминесцентных свойств ВТС, активированного эрбием и парой эрбий-иттербий.
3. Результаты исследования фотолюминесцентных свойств пленок ВТС, активированных эрбием и парой эрбий-иттербий.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Получение вольфрам-теллуридного стекла, активированного эрбием и иттербием

Синтез стекол состава $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-LnF}_3$, $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-LnF}_3$ проводили традиционным способом - плавлением смеси порошкообразных оксидов в платиновых и фарфоровых тиглях на воздухе при температуре 700-850 °С из реактивов марок «ч.д.а.» (TeO_2 , WO_3) и «ос.ч.» (Er_2O_3 , Yb_2O_3 , ErF_3 , YbF_3) в количестве 10 г. Стекло охлаждалось непосредственно в тигле.

Полученные стекла имели высокий коэффициент термического расширения ($\text{КТР}_{\text{ВТС}}=(13,5+14,9)\times 10^{-6}$ град⁻¹), поэтому принимались меры по выбору правильного режима отжига. Стекло выдерживалось при температуре отжига несколько часов, затем охлаждалось с низкой скоростью.

Образцы теллуридных стекол имели форму плоскопараллельных пластин $15\times 30\times 3$ мм³, грани которых были отполированы до получения оптически ровной поверхности.

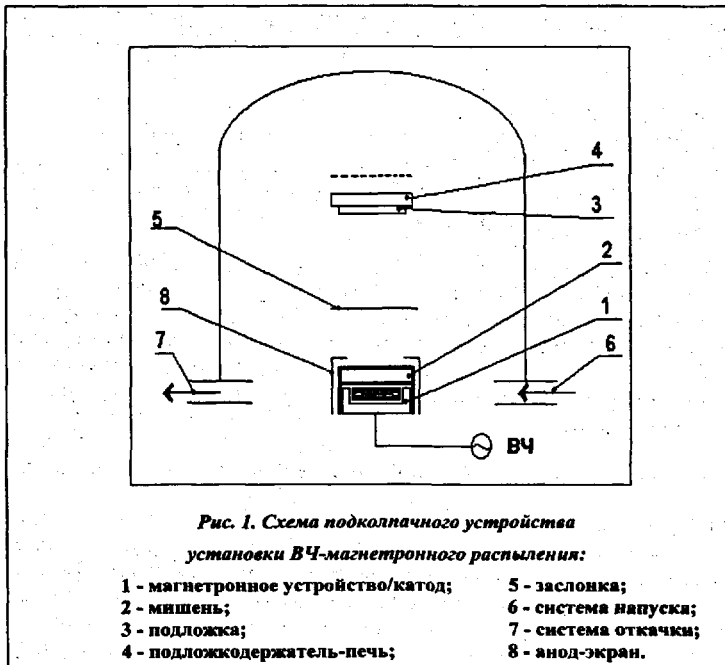
Получение пленок теллуридных стекол ВЧ-магнетронным распылением

Пленки получали ВЧ-магнетронным распылением мишени из теллуридного стекла. Данный способ не применялся ранее для получения пленок ВТС, активированного ионами РЗЭ, и применительно к этим пленкам он, по-существу, разрабатывался заново. Исследовалось влияние условий и режимов процесса распыления на оптическое качество и люминесцентные свойства пленок. Нанесение покрытий в вакууме с помощью ВЧ-магнетронных систем заключается в распылении твердой мишени из напыляемого материала ионами инертного газа, образующимися в плазме тлеющего разряда при наложении на него магнитного поля.

Процесс ВЧ-магнетронного распыления осуществлялся на модернизированной установке ВУП-4К. Схема подколпачного устройства приведена на рис. 1.

В подколпачном устройстве смонтирована магнетронная распылительная система. Перед осаждением на катод магнетрона (1) с помощью медной электротермопроводящей пасты устанавливается мишень (2) из распыляемого материала. Подложки (3), на которые осаждаются пленки, крепятся на подложкодержателе-печи (4), смонтированном на специальном качающем устройстве, позволяющем получать пленки с одинаковой толщиной по поверхности подложки. Температура подложки контролируется платиново-платинородиевой термопарой. Исходный вакуум для предварительной очистки рабочей камеры доводят до $2\cdot 10^{-4}$ Па диффузионным насосом. ВЧ-напряжение подается с генератора

ГВЧ-0,5-13,65-86 через ВЧ-вакуумный ввод на катод магнетронной распылительной системы.



В ходе экспериментов варьируемыми условиями проведения ВЧ-магнетронного распыления были:

- ❖ соотношение Ar/O_2 в рабочей смеси;
- ❖ давление рабочей смеси;
- ❖ расстояние мишень-подложка;
- ❖ температура нагрева подложки.

В табл. 1 представлены итоговые условия ВЧ-магнетронного распыления, полученные при оптимизации всех параметров, исследованных в настоящей работе. При данных условиях возможно получение пленок толщиной 1,0-1,5 мкм и площадью $20 \times 20 \text{ мм}^2$. Расхождение по толщине пленки от центра к краю подложки составляет 2 %, по показателю преломления 0,5 %. Состав получаемых пленок совпадает с составом исходного вольфрам-теллуридного стекла по данным рентгено-спектрального микроанализа.

Таблица 1.

Оптимальные условия ВЧ-магнетронного распыления, используемые при получении вольфрам-теллуридных пленок.

Параметры ВЧ-магнетронного распыления	Значения
Мощность разряда, Вт/см ²	6
Давление газа, Па	0,8 ± 1,0
Содержание Ag в смеси Ag/O ₂ , об. %	80 ± 85
Расстояние мишень-подложка, см	10
Температура нагрева подложки, °С	250

В данной работе для изучения свойств вольфрам-теллуридных стекол и пленок применялись оптические методы исследования (анализ спектров пропускания, спектров фотолюминесценции, спектров комбинационного рассеяния, эллипсометрия), а также рентгено-дифракционные методы.

Оптические свойства вольфрам-теллуридного стекла, активированного эрбием и иттербием

Было исследовано влияние базового состава стекла и концентраций активирующих примесей на эффективность люминесцентных характеристик в вольфрам-теллуридной матрице, содержащей ионы Er³⁺ и Yb³⁺. Источником возбуждающего излучения был полупроводниковый лазер (λ=0,98 мкм) мощностью 1Вт.

Для увеличения накачки использовалась именно эта пара активаторов, поскольку для ионов Er³⁺ эффективными сенсбилизаторами оказались ионы Yb³⁺, которые имеют единственную, но интенсивную (особенно при высокой концентрации Yb³⁺) полосу поглощения в области 0,9-1,02 мкм с шириной порядка 1000 см⁻¹. Максимальная концентрация ионов Yb³⁺, которую можно вводить в стекло, не ухудшая его технологических свойств (кристаллизационная способность, оптическая однородность) составляет (1,5-2,0)×10²¹ см⁻³. На рис. 2 приведена диаграмма уровней эрбия и иттербия.

В изолированном ионе эрбия переход ⁴I_{11/2}→⁴I_{13/2} является запрещенным, но в стекле под действием кристаллического поля лигандов это запрещение может сниматься и указанный переход оказывается весьма вероятным. Энергия излучения накачки соответствует разности энергии между основным ²F_{7/2} и возбужденным ²F_{5/2} уровнями энергии иттербия. Поглощенное излучение иттербий передает иону эрбия, переводя его в возбужденное состояние ⁴I_{11/2}. После безызлучательной релаксации на уровень ⁴I_{13/2} происходит переход в основное состояние ⁴I_{15/2} с испусканием излучения с длиной волны 1,536 мкм. Возбужденный ион эрбия, находясь на уровне ⁴I_{11/2}, может принять еще один квант энергии от иттербия и перейти в

возбужденное состояние $^4F_{7/2}$. После быстрых безызлучательных переходов $^4F_{7/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ и $^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ испускается излучение с длинами волн 525 нм и 545 нм соответственно.

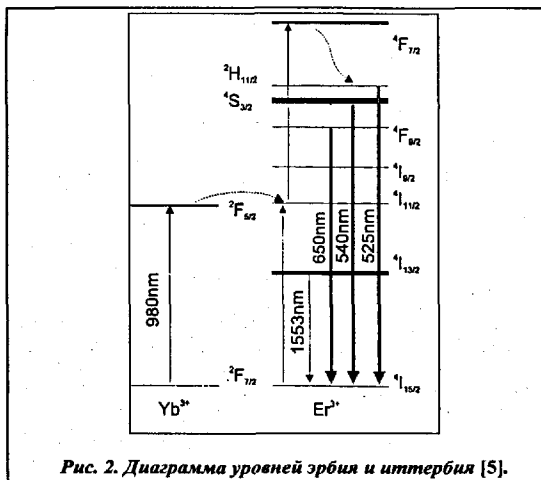


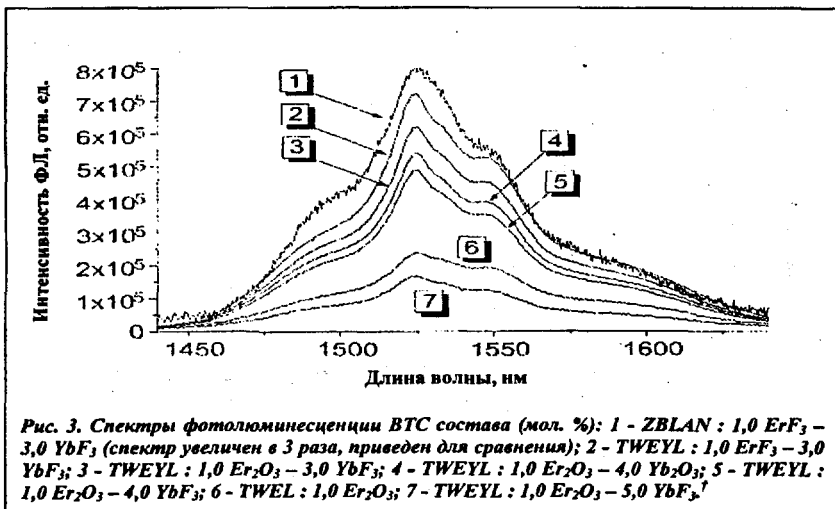
Рис. 2. Диаграмма уровней эрбия и иттербия [5].

В ВТС из-за высокой скорости опустошения уровня $^4I_{11/2}$ заброс энергии на уровень $^4F_{7/2}$ имеет небольшую вероятность, поэтому интенсивность излучения в видимой области существенно уменьшается по сравнению с фторцирконатными стеклами. Энергия фононов в ВТС равна $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$, а разность между уровнями $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ составляет 3650 см^{-1} . Следовательно, для ВТС переход $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ является трехфононным, а для фторцирконатного стекла - шестифононным (энергия фононов $\sim 575 \text{ см}^{-1}$), вероятность которого значительно меньше, чем трехфононного перехода. Из этого следует, что ВТС должно обеспечивать более интенсивную люминесценцию на длине волны 1,536 мкм, чем фторцирконатное стекло.

Таким образом, для получения люминесценции с повышением частоты более эффективными являются фторцирконатные стекла типа ZBLAN, а для генерации излучения на 1,536 мкм - ВТС.

Сравнив образцы вольфрам-теллуридного стекла TWEYL (70 TeO_2 -20 WO_3 -6 La_2O_3 -1 ErF_3 -3 YbF_3 мол. %) и фторидного ZBLAN (52 ZrF_4 -20 BaF_2 -1 ErF_3 -3 YbF_3 -4 AlF_3 -20 NaF мол. %) с одинаковым содержанием активирующих добавок, мы установили, что интенсивность излучения ВТС на 1,536 мкм в три раза больше, чем у фторидного стекла (рис. 3).

*Измерения спектров ФЛ и их обработка проводились на кафедре квантовой радиофизики радиофизического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского Гурьевым В.А.

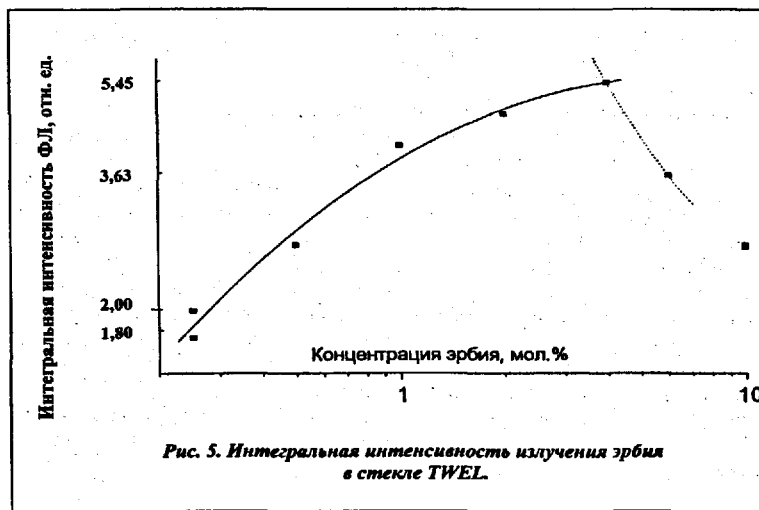
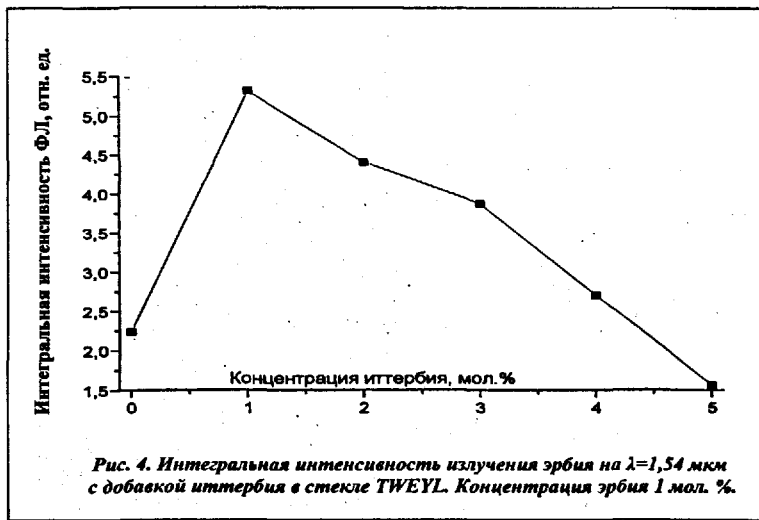


Для изучения влияния концентрации иттербия на ФЛ эрбия на длине волны 1,536 мкм были взяты образцы, в которых концентрация эрбия оставалась фиксированной 1 мол. %, а содержание иттербия менялось от 1 до 5 мол. % (рис. 4).

Эффективность излучения эрбия оценивалась как площадь под кривыми люминесценции. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдалась у образцов, содержащих 1 мол. % иттербия. Далее с ростом концентрации иттербия происходит постепенный спад интенсивности излучения. Вероятно, он связан с обратным переносом энергии от возбужденного иона эрбия к невозбужденному иону иттербия. В ходе эксперимента в некоторых образцах оксиды РЗЭ заменялись на фториды. Было установлено, что РЗЭ, входящие в состав стекла в виде фторидов, обеспечивают более интенсивную люминесценцию, чем оксиды РЗЭ и комбинации оксид-фторид, хотя этот эффект не очень значителен. Также исследовалась зависимость интегральной интенсивности излучения в образцах, содержащих только эрбий. Полученные результаты представлены на рис. 5.

Интегральная интенсивность возрастает до величины концентрации 4 мол. % эрбия, затем наблюдается резкий спад, связанный с концентрационным тушением.

¹ ZBLAN: (ZrF₄-BaF₂-ErF₃-YbF₃-AlF₃-NaF),
TWEYL: (TeO₂-WO₃-La₂O₃-ErF₃-YbF₃/Er₂O₃-YbF₃/Er₂O₃-Yb₂O₃),
TWEL: (TeO₂-WO₃-La₂O₃-Er₂O₃).



Таким образом нами были исследованы люминесцентные свойства стекол и показаны возможные механизмы передачи энергии. Показано, что эффективность стоксовой люминесценции эрбия на переходе 1,536 мкм в ВТС существенно выше, чем в фторцирконатном стекле ZBLAN.

Во-первых, активаторные ионы эрбия и иттербия, внедренные в стекло, испытывают электростатическое воздействие со стороны других ионов вольфрам-теллуридной матрицы, что приводит к штарковскому расщеплению его энергетических уровней при сильно неоднородном уширении спектральной линии. ВТС, как и фторцирконатные, обладают большой шириной линии люминесценции: ~ 55 нм по уровню 0,1 для перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\lambda=1,536$ мкм). Во-вторых, параметры люминесцентных переходов сильно зависят от процессов безызлучательного переноса энергии с участием фононов решетки. Измеренная по спектрам комбинационного рассеяния энергия фононов стекол составила: 980 см^{-1} для ВТС и 575 см^{-1} для ZBLAN. Экспериментальные исследования подтвердили высокую эффективность ВТС для стокова преобразования в ИК-диапазон (~ в 3 раза выше по сравнению с фторцирконатными).

Из результатов эксперимента следует, что переходы в ВТС в видимой области, связанные с повышением частоты возбуждающего излучения, менее эффективны, чем во фторцирконатном стекле с тем же содержанием активирующих добавок. Интенсивность излучения в ВТС в 40 раз меньше на длине волны 525 нм (зеленая люминесценция) и в 12 раз меньше на длине волны 652 нм (красная люминесценция), чем во фторцирконатном стекле.

Определение спектрально-люминесцентных параметров вольфрам-теллуридного стекла, активированного эрбием и иттербием, по теории Джадда-Офельта

Анализ оптических данных и определение спектрально-люминесцентных параметров, относящихся к лазерным свойствам эрбия в вольфрам-теллуридной матрице, произведен в рамках теории Джадда-Офельта. Проведено сравнение полученных данных для вольфрам-теллуридного стекла с параметрами ряда промышленных стекол.

Рассчитывались основные спектрально-люминесцентные параметры: сечение поглощения σ_{abs} , сечение вынужденного излучения σ_{em} , коэффициент Эйнштейна A , сила осциллятора f , радиационное время жизни люминесценции τ_{rad} .

Количественное описание переходов между $4(f)^N$ состояниями было рассмотрено в рамках теории Джадда-Офельта [6, 7], согласно которой информация об интенсивностях всех спектральных полос редкоземельного иона в конкретной матрице заключена в трех параметрах. Сила осциллятора полосы поглощения редкоземельного иона, соответствующей переходам между штарковскими компонентами термов $SLJ \rightarrow SL'J'$, может быть представлена в виде:

$$f_i(SLJ \rightarrow SL'J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)} \tilde{\nu}_i \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle U^{(\lambda)} \rangle \right|^2, \quad (1)$$

где $\bar{\nu}_i$ - средняя частота полосы; $\langle\langle U^{(i)} \rangle\rangle$ - матричные элементы, в первом приближении не зависящие от типа активированной матрицы; Ω_i - параметры Джадда, в которых заключена зависимость интенсивности перехода от матрицы.

Для определения спектральной зависимости сечения вынужденного излучения $\sigma_{em}(\lambda)$ образцов эрбиевых ВТС использовалось соотношение Фюхтбауэра-Ладенбурга:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{c^2}{8\pi n^2} \cdot \lambda^4 \cdot \alpha(\lambda), \quad (2)$$

где c - скорость света; n - показатель преломления; λ - длина волны; $\alpha(\lambda)$ - плотность фотонов, которая пропорциональна числу фотонов, испускаемых в единичном интервале длин волн, которая измерялась из спектра люминесценции. Нормировка спектра проводилась по соотношению:

$$8 \cdot \int \nu^2 \sigma_{abs}(\nu) d\nu = 7 \cdot \int \nu^2 \sigma_{em}(\nu) d\nu, \quad (3)$$

где $\sigma_{abs}(\nu)$ - спектр сечения поглощения.

Также использовалось соотношение Мак-Камбера [8]:

$$\sigma_{em}(\nu) = \sigma_{abs}(\nu) \cdot \exp\left[\varepsilon - \frac{h\nu}{kT}\right], \quad (4)$$

где k - постоянная Больцмана; T - температура, К; ε - эффективная энергия зазора между мультиплетами основного $^4I_{15/2}$ и возбужденного $^4I_{13/2}$ состояний.

Интенсивности полос поглощения эрбия характеризовались силами осцилляторов, которые определялись по следующей формуле:

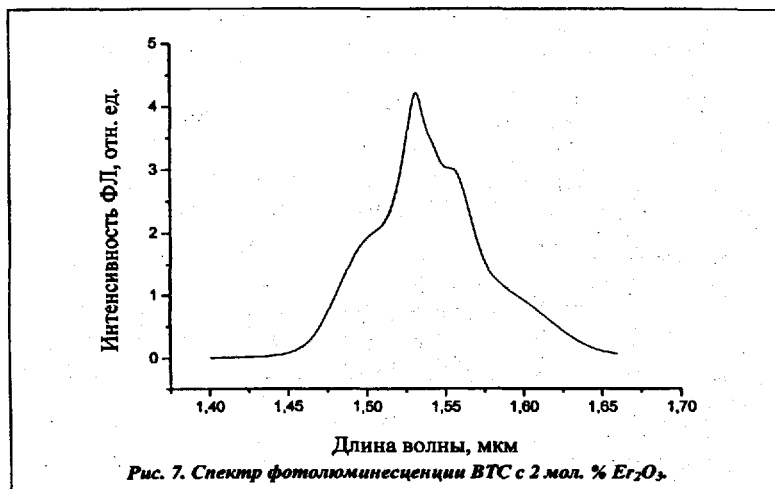
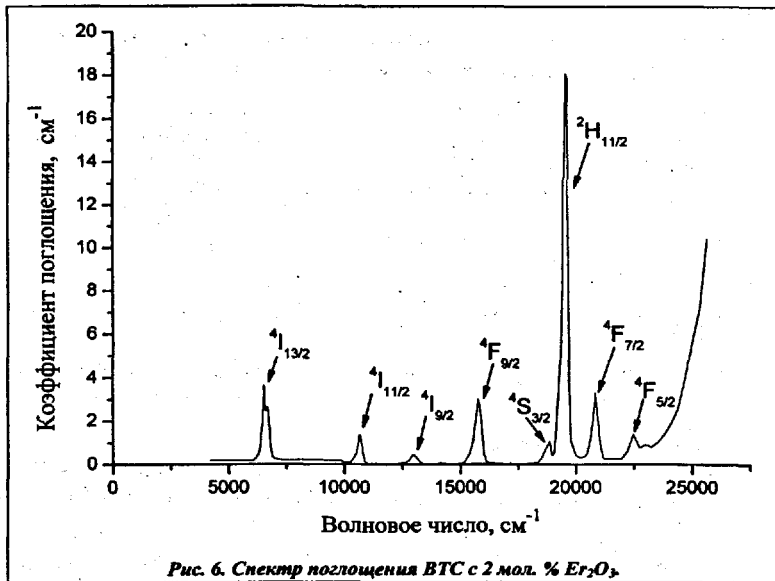
$$f = \frac{mc^2}{\pi^2 N} \cdot \frac{9n}{(n^2 + 2)} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (5)$$

N - число редкоземельных ионов в см^3 ; $\alpha(\nu)$ - коэффициент поглощения; ν - частота света в см^{-1} . По данной формуле были рассчитаны экспериментальные значения сил осцилляторов для спектров поглощения. На рис. 6, 7 представлены спектры поглощения и фотолюминесценции ВТС с концентрацией Er_2O_3 2 мол. %.

Теория Джадда-Офельта позволяет компактно представить результаты измерений интенсивностей полос поглощения иона редкоземельного элемента для конкретной матрицы в виде трех параметров Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 . Это дает возможность сравнить результаты для одного редкоземельного иона в разных матрицах. Параметры Ω_i можно определить с помощью метода наименьших квадратов, чтобы свести к минимуму среднее квадратичное отклонение:

$$\delta \% = 100 \cdot n \cdot \left\{ (n-3)^{-1} \sum_{i=1}^n \nu_i^{-2} [f_i^e - f_i^e(\Omega_i)]^2 \right\}^{1/2} \left(\sum_{i=1}^n f_i^e \nu_i^{-1} \right)^{-1}, \quad (6)$$

где f и $f^e(\Omega_i)$ - экспериментально измеренные и вычисленные по формуле (1) величины сил осцилляторов, соответственно; n - число полос поглощения. Оптимальные значения δ - составили 10-15 %.



Для расчета по формуле (1) необходимы значения матричных элементов $\|U^{(i)}\|^2$, которые не зависят от типа матрицы. Таким образом, в выражении (1) неизвестными параметрами остаются лишь параметры Джалда-Оффельта Ω_λ , которые можно определить минимизируя выражение (6). Рассчитанные параметры представлены в табл. 2.

Вероятность вынужденного излучения выражается по формуле:

$$A(\omega; bJ) = \frac{64 \cdot \pi^4 \cdot \bar{\nu}^3}{3 \cdot (2J+1) \cdot h \cdot c^3} \cdot (\chi_{ed} \cdot S_{ed} + \chi_{md} \cdot S_{md}) \quad (7)$$

$$\text{где } \chi_{ed} = n(n^2+2)^2/9, S_{ed}(\omega; bJ) = e^2 \sum_{i=2,4,6} \Omega_i \langle (f^N [\alpha SL] J \| U^{(i)} \| f^N [\alpha' S' L'] J') \rangle^2 \quad (8)$$

Времена жизни фотолюминесценции могут быть найдены по выражению $1/\tau_i = \sum_j A(i, j)$. Концентрация ионов эрбия Er^{3+} в исследуемых образцах ВТС составляла $(0,5+8,0) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Таблица 2. Основные спектрально-люминесцентные параметры ВТС и промышленного эрбиевого фосфатного стекла КГСС-0134.

Спектрально-люминесцентные параметры	Матрица	
	ВТС [наши данные]	КГСС-0134 промышленное эрбиевое фосфатное стекло [9]
Интегральное сечение поглощения, см	$1,5 \times 10^{-18}$	$1,3 \times 10^{-18}$
Максимальное сечение поглощения, см ²	$6,9 \times 10^{-21}$	$6,5 \times 10^{-21}$
Интегральное сечение вынужденного излучения, см	$1,3 \times 10^{-18}$	$1,2 \times 10^{-18}$
Максимальное сечение вынужденного излучения, см ²	$6,8 \times 10^{-21}$	$6,5 \times 10^{-21}$
Радиационное время жизни, мс	9,6	9,4
Параметры Джалда, см ²		
Ω_2	$6,41 \times 10^{-20}$	$6,32 \times 10^{-20}$
Ω_4	$0,31 \times 10^{-20}$	$0,28 \times 10^{-20}$
Ω_6	$1,69 \times 10^{-20}$	$1,55 \times 10^{-20}$
Коэффициент Эйнштейна A_{ji}^* (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$), с ⁻¹	1500	—
Коэффициент ветвления теоретический, %	49	—
Коэффициент ветвления экспериментальный, %	45	—

Таким образом, основные спектрально-люминесцентные характеристики ВТС, активированного эрбием, рассчитанные при помощи теории Джалда-

Офелъта имеют значения, характерные для промышленного лазерного эрбиевого фосфатного стекла (табл. 2).

Анализ данных, приведенных в таблице 2 позволяет сделать следующие выводы:

1. Основные феноменологические параметры ВТС, активированного эрбием и иттербием (сила осциллятора f , параметры Джадда-Офелъта $\Omega_{2,4,6}$, сечение поглощения σ_{abs} , сечение вынужденного излучения σ_{emil} , коэффициенты Эйнштейна A , радиационное время жизни τ_{rad}), рассчитанные по теории Джадда-Офелъта имеют значения, превышающие аналогичные параметры в других стеклообразных матрицах, включая промышленные лазерные стекла.
2. Использование ВТС и пленок на его основе весьма перспективно для создания интегрально-оптических усилителей и планарных лазеров с высоким квантовым выходом излучения.

Оптические свойства теллуридных пленок

В работе были исследованы люминесцентные свойства вольфрам-теллуридных пленок. Определены параметры фотолюминесценции пленок, активированных Er^{3+} , $Er^{3+}-Yb^{3+}$. Показано влияние температурной обработки на морфологию поверхности и выход фотолюминесценции в полученных пленках.

Свежеосажденные слои являются неравновесными структурами, включающими значительную концентрацию оборванных связей. Термообработка тонких пленок вызывает полимеризацию изолированных фрагментов, структура пленки и ее свойства приближаются к характеристикам объемного стекла. Структурное состояние свежеприготовленной пленки при комнатной температуре также является метастабильным. Термообработка стимулирует формирование структурной сетки, аналогичной объемному стеклу того же состава, способствует образованию в пленках структурных фрагментов. Данный эффект может быть связан с уплотнением и увеличением однородности пленки, а также с релаксацией ее структуры.

Термообработка пленок ВТС позволяла проследить последовательность параметров ФЛ (интенсивность, время жизни), в различной степени чувствительных к повышению температуры, и установить целесообразный температурный интервал. Термообработка проводилась на воздухе по различным режимам: кратковременная (30 минут) и длительная (5 часов) при температуре ниже температуры стеклования исходного стекла (265-315 °С); кратковременная (30 минут) и длительная термообработка (5 часов) при температуре, близкой к температуре стеклования (350-380 °С), и длительная (5 часов) выше температуры стеклования (T_g) (500-580 °С). Кратковременная и длительная термообработка пленок ниже T_g оказалась малоэффективной. Нагревание тонкого волноводного слоя при длительной термообработке выше T_g (при исключении химического взаимодействия исходной подложки

и нанесенной на нее пленки) приводит к резкому ухудшению оптического качества сформированных пленок и их дальнейшему разрушению. Это связано с большой разницей КТР (в 27 раз в случае кварца) исходной подложки и нанесенных на нее пленок ВТС.

На рис. 8 приведены спектры интенсивности ФЛ эрбия для перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ при термообработке пленок на воздухе.

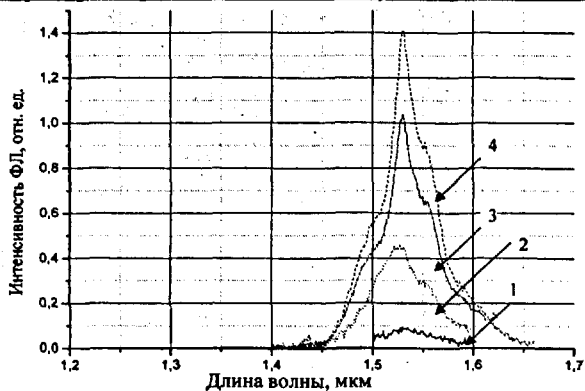


Рис. 8. Влияние термообработки на интенсивность фотолюминесценции пленки на основе ВТС состава (мол. %): $70 \text{ TeO}_2\text{-}20 \text{ WO}_3\text{-}8 \text{ La}_2\text{O}_3\text{-}1 \text{ Er}_2\text{O}_3\text{-}1 \text{ Yb}_2\text{O}_3$. Подложка - плавленый кварц, термообработка на воздухе 1 час. 1 - нетермообработанная пленка; 2 - термообработка при $350 \text{ }^\circ\text{C}$; 3 - термообработка при $400 \text{ }^\circ\text{C}$; 4 - термообработка при $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

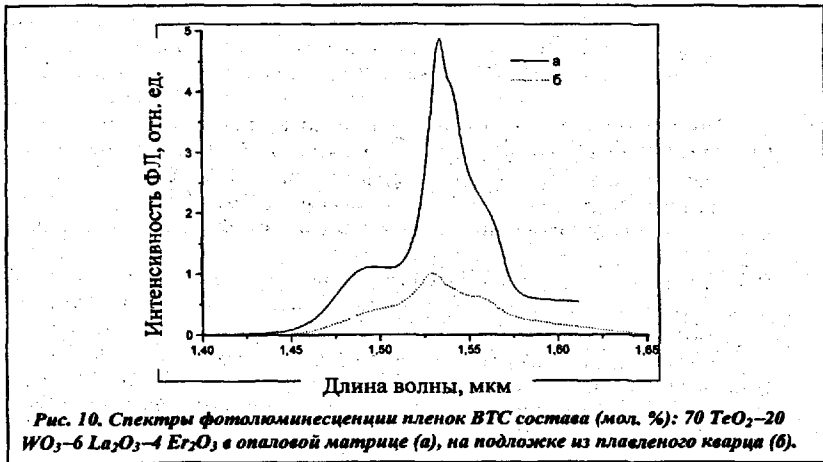
Из сравнения интенсивности спектров видно, что наблюдается увеличение интенсивности ФЛ в 14 раз при термообработке на воздухе, по сравнению с исходным образцом, не подвергавшемся термообработке.

В настоящей работе было осуществлено нанесение пленок ВТС на поверхность опаловой матрицы и создан новый нанокompозитный материал опал-ВТС- Er^{3+} . Предполагалось, что данный нанокompозит будет обладать повышенными люминесцентными свойствами, поскольку фотонный кристалл, действуя подобно трехмерному резонатору, должен радикальным образом влиять на вероятность излучательных переходов. Даже в случае неполной фотонной запрещенной зоны плотность фотонных мод существенно меняется в определенных направлениях, что приводит к сильному изменению излучающих свойств лазерных ионов, помещенных внутрь фотонного кристалла.

Нанокompозитные материалы на основе синтетических опалов представляют собой пористые среды, каркас которых построен из плотно упакованных монодисперсных сферических частиц аморфного SiO_2 (рис. 9), образующих регулярную гранецентрированную кубическую решетку.



На рис. 10 представлены спектры ФЛ термообработанных пленок ВТС, нанесенных на опаловую матрицу и на подложку из плавленого кварца. Термообработка проводилась при температуре 350 °С.



Из сравнения спектров следует, что в образцах на основе опаловых матриц наблюдается существенный рост (в 5 раз) выхода ФЛ. Возможными причинами возрастания интенсивности ФЛ в опаловой матрице по сравнению с пленкой на подложке из плавленого кварца могут быть значительное увеличение внутренней поверхности нанокompозита опал-ВТС-Er³⁺ и многократное рассеяние света в образце, а также модификация спонтанного излучения света веществом в условиях, когда размеры неоднородностей среды сравнимы с длиной волны оптического излучения

или меньше ее. Указанные эффекты приводят к увеличению средней длины пробега фотона возбуждающего излучения в среде, изменению времени жизни возбужденного состояния ионов эрбия, пространственно угловому перераспределению мощности испускаемого излучения.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения пленок вольфрам-теллуритного стекла ВЧ-магнетронным распылением. Определены оптимальные условия процесса, позволяющие получать пленки толщиной 1,0-1,5 мкм. Расхождение по толщине пленки от центра к краю подложки составляет 2 %, по показателю преломления 0,5 %. Состав получаемых пленок совпадает с составом исходного вольфрам-теллуритного стекла.
2. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства вольфрам-теллуритного стекла. Установлено влияние концентрации редкоземельных активаторов (Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$) на величину выхода фотолюминесценции в вольфрам-теллуритном стекле. Показано, что значительный эффект достигается при соотношении концентраций эрбия и иттербия 1:1. Оптимальные концентрации указанных компонентов составляют 4 мол. % для эрбия и 1 мол. % для пары эрбий-иттербий, взятых в соотношении 1:1. Показано, что вольфрам-теллуритные стекла, активированные ионами Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ имеют значения сил осцилляторов оптических переходов, радиационное время жизни возбужденного состояния и сечение вынужденного излучения в максимуме основного лазерного перехода, сопоставимые со значениями известных промышленных лазерных эрбиевых стекол на фосфатной основе.
3. Исследованы люминесцентные свойства вольфрам-теллуритных пленок. Определены параметры фотолюминесценции пленок, активированных Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$. Показано влияние температурной обработки на выход фотолюминесценции в полученных пленках.
4. Впервые экспериментально обнаружен эффект увеличения выхода фотолюминесценции в матрице нанокompозита опал-вольфрам-теллуритное стекло- Er^{3+} .

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Shen S., Jha A., Liu X., Naftaly M., Bindra K., Bookey H.J., Kar A.K. Tellurite glasses for broadband amplifiers and integrated optics // J. of the American Ceramic Society. – 2002. – Vol. 85, № 6. – P. 1391 – 1395.
2. Shen X., Nie H.Q., Xu F.T., Gao Y. Spectral properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped tungsten-tellurite glasses // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2005. – Vol. 61, № 9. – P. 2189 – 2193.

3. Яхкинд А.К. Физико-химические свойства и структура теллуридных стекол. – В кн.: Структура и физико-химические свойства неорганических стекол / Под ред. А.Г. Власова и В.А. Флоринской. – Л.: Химия, 1974. – С. 285 – 353.
4. Charton P., Gengembre L., Armand P. TeO₂–WO₃ glasses: infrared, XPS and XANES structural characterizations // J. of Solid State Chemistry. – 2002. – Vol. 168, № 1. – P. 175 – 183.
5. Каминский А.А., Антипенко Б.М. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. – М.: Наука, 1989. – 270 с.
6. Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions // The Physical Review. – 1962. – Vol. 127, № 3. – P. 750 – 761.
7. Ofelt G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions // The J. of Chemical Physics. – 1962. – Vol. 37, № 3. – P. 511 – 520.
8. McCumber D.E. Theory of phonon-terminated optical masers // The Physical Review. – 1964. – Vol. 134, № 2 A. – P. A299 – A306.
9. Лазерные фосфатные стекла / Под ред. М.Е. Жаботинского. – М.: Наука, 1980. – 352 с.

Основные публикации по результатам работы:

1. Гурьянов А.В., Самойлович М.И., Цветков М.Ю., Интюшин Е.Б., Чигиринский Ю.И. Особенности фотолюминесценции нанокompозита опал-теллуридное стекло–Er³⁺ // Журнал прикладной спектроскопии. – 2003. – Т. 70, № 2. – С. 285 – 287.
2. Гришин И.А., Гурьев В.А., Еллиев Ю.Е., Павлова О.В., Интюшин Е.Б., Савикин А.П. Магнитооптические и люминесцентные свойства теллуридного стекла TeO₂–ZnCl₂, легированного редкоземельными элементами // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 8. – С. 1262 – 1265.
3. Гришин И.А., Гурьев В.А., Интюшин Е.Б., Еллиев Ю.Е., Савикин А.П. Синтез и свойства стекол системы TeO₂–WO₃, активированных эрбием и иттербием // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 4. – С. 431 – 433.
4. Дианов Е.М., Интюшин Е.Б., Колташев В.В., Плотниченко В.Г., Чигиринский Ю.И. Способ измерения спектров комбинационного рассеяния тонких пленок // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – Т. 47, № 5. – С. 100 – 102.
5. Интюшин Е.Б., Чигиринский Ю.И. Получение аморфных пленок вольфрамтеллуридных стекол методом высокочастотного магнетронного распыления // Физика и химия стекла. – 2005. – Т. 31, № 2. – С. 219 – 222.
6. Интюшин Е.Б., Чигиринский Ю.И. // Патент на изобретение № 2271593, решение о выдаче от 02.11.2005 г. Пленочный лазерный материал и способ его получения. С приоритетом от 25.05.2004 г.

7. Андронов А.А., Гришин И.А., Гурьев В.А., Интюшин Е.Б., Каменский В.Р., Ореховский В.В., Савикин А.П. Физико-химические свойства теллуритного стекла, основанного на системе $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ // Тезисы докладов на XI конференции по химии высокочистых веществ, 15–18 мая 2000 г. – Н. Новгород: ИХВВ РАН, 2000. – С. 231 – 232.
8. Горшков О.Н., Гришин И.А., Гурьев В.А., Еллиев Ю.Е., Интюшин Е.Б., Савикин А.П., Чигиринский Ю.И. Получение и исследование оптических свойств теллуритных стекол и пленок на их основе // Тезисы докладов на Международном Симпозиуме по фото- и электролюминесценции редкоземельных элементов в полупроводниках и диэлектриках, 23–24 октября 2001 г. Сборник трудов. – С.–Петербург: СПбГУ, 2001. – С. 17.
9. Gorshkov O.N., Grishin I.A., Intushin E.B., Elliev Y.E., Chigirinskiy Y.I. Tungsten-tellurite glasses and films based on TeO_2 -doped by rare-earth elements // Proceedings of the IS(NOG)'02 XIIIth International Symposium on Non-Oxide Glasses and New Optical Glasses, 9–13 September 2002, Pardubice, CZE, 2002, Extended Abstracts. Part 2. – P. 545 – 548.
10. Гришин И.А., Интюшин Е.Б., Еллиев Ю.Е., Плотниченко В.Г., Чигиринский Ю.И. Исследование оптических свойств вольфрам-теллуритного стекла и пленок на его основе, полученных методом ВЧ-магнетронного осаждения // Тезисы докладов на XII конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 31 мая–3 июня 2004 г. – Н. Новгород: ИХВВ РАН, 2004. – С. 276 – 277.
11. Intyushin E.B., Chigirinskiy Yu.I. Tungsten-tellurite glasses and thin films, produce RF-magnetron deposition, doped by rare-earth elements // Vth International Conference on Coatings on Glass 4–8 July 2004: Extended Abstracts. Saarbrücken, Germany, 2004. – P. 687 – 692.
12. Tsvetkov M.Yu., Kleshcheva S.M., Samoilovich M.I., Intushin E.B., Chigirinskiy Yu.I. Deposition of the low-melting erbium-tellurite glass into opal matrix and features of these nanocomposites photoluminescence // Nanoparticles, nanostructures and nanocomposites: Topical meeting of the European Ceramic Society. 5–7 July 2004: Extended Abstracts. Saint-Petersburg, 2004. – P. 173.
13. Intyushin E.B., Novikov V.A., Chigirinskiy Yu.I. Tungsten-tellurite glasses and thin films deposited by RF-magnetron sputtering // VIth International Conference on Coatings on Glass and Plastics 18–22 June 2006: Extended Abstracts. Dresden, Germany, 2006 (in print).
14. Intyushin E.B., Novikov V.A., Chigirinskiy Yu.I. Optical properties of tungsten-tellurite glasses and thin films doped with Er^{3+} ions // VIth International Conference on Coatings on Glass and Plastics 18–22 June 2006: Extended Abstracts. Dresden, Germany, 2006 (in print).

Подписано в печать 13.09.2006. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл.-печ. л. 1. Зак. 1337. Тир. 100.

Типография Нижегородского госуниверситета.
Лиц. ПД № 18-0099 от 04.05.2001.
603000, Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37.