Температурные особенности ультрафиолетовой люминесценции ионов Gd³⁺ в матрице кварцевого стекла, используемого для синтеза волоконных световодов

© А.О. Рыбалтовский¹, Ю.С. Заворотный¹, К.М. Голант²

¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия ² Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия E-mail: uncleura@raven.phys.msu.ru

Поступило в Редакцию 6 сентября 2024 г. В окончательной редакции 16 декабря 2024 г. Принято к публикации 26 декабря 2024 г.

> Представлены результаты исследования температурного поведения ультрафиолетовой полосы фотолюминесценции (ФЛ) при 315 nm для ионов Gd³⁺ в матрице заготовок из кварцевого стекла, синтезированных методом плазмохимии, которые используются для вытяжки волоконных световодов. Показано, каким образом форма и интенсивность полосы ФЛ изменяются при нагреве образца стекла в температурном диапазоне 5–500 К. Представлен механизм температурного изменения кинетики затухания ФЛ в диапазоне 83–500 К. Выдвинута гипотеза, объясняющая механизм тушения ФЛ.

> Ключевые слова: волоконные световоды, фотолюминесценция, Gd³⁺, кинетика фотолюминесценции, температурное поведение полосы, энергия активации.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.09.60221.20107

В последнее время кварцевые стекла, легированные ионами Gd³⁺, и волоконные световоды на их основе привлекают все большее внимание исследователей в связи с открывшимися возможностями использования коротковолновой фотолюминесценции (ФЛ) этих ионов для создания новых УФ-лазерных источников (см. работу [1] и ссылки в ней), сенсорных устройств для регистрации синхротронного, рентгеновского и протонного излучения в различных установках, используемых в современных направлениях в материаловедении, биои химических технологиях, а также в космической и ядерной промышленности [2-6]. В большинстве случаев именно возникающий эффект радиолюминесценции [7] с полосой свечения при 312-315 nm в таких матрицах является той основой, на базе которой могут создаваться подобные сенсорные устройства. В связи с тем, что мониторинг с использованием световодов на основе кварцевого стекла с ионами Gd³⁺ может происходить в различных условиях, таких как горячая зона атомного реактора или космическое пространство, становится очевидной необходимость проведения температурных исследований для этой полосы ФЛ в данных матрицах. Кроме того, недавно проведенные опыты на кристаллических структурах с ионами Gd³⁺ в рамках их использования для термометрии [8] указали на целесообразность проведения подобных измерений интенсивности УФ-полосы и в других матрицах.

Образцы заготовок для вытяжки волоконных световодов были синтезированы в ИРЭ РАН модифицированным плазмохимическим методом (так называемым SPCVD-методом [9]). Легированное кварцевое стекло световедущей сердцевины синтезировалось из смеси паров хлоридов кремния и гадолиния в атмосфере кислорода при давлении 1 Тогг. Легированное фтором кварцевое стекло светоотражающей оболочки синтезировалось из паров тетрахлорида кремния в атмосфере O_2 с добавкой CF₄. Полученные таким способом заготовки содержали около 0.12 at.% гадолиния [1]. Заметим, что данный метод синтеза представляется более прогрессивным по сравнению с золь-гель-методом, который в большинстве случаев ранее использовался для синтеза подобных заготовок с гадолинием (см., например, [5,7]).

Измерения спектров ФЛ в УФ-области и кинетические измерения ее затухания в широком температурном диапазоне от 5 до 500 К проводились на специализированной установке, расположенной в Институте физики Тартуского университета (Эстония). Спектры ФЛ при возбуждении в ВУФ-диапазоне были измерены с использованием в качестве источника возбуждения дейтериевой лампы Hamamatsu L11798 и вакуумного монохроматора McPherson 234/302 при спектральной ширине щели 16 nm. Образец устанавливался в гелиевый криостат замкнутого цикла производства фирмы ARS. Регистрация спектров люминесценции проводилась с использованием вторичного монохроматора-спектрографа Shamrock 303i (Andor Technology), оснащенного головкой для счета фотонов Hamamatsu H8259, а также СС**D**-детектором.

Были также измерены кинетики затухания ФЛ при 315 nm с использованием специализированной установки, в состав которой в качестве источника возбуждения ФЛ входили импульсная ксеноновая лампа и призменный монохроматор ДМР-4. Образец помещался в вакуумный оптический азотный криостат Janis VPF-800, контроль и управление температурой производились с помощью контроллера LakeShore 335. Кинетика ФЛ регистрировалась головкой для счета фотонов Hamamatsu H8259, подключенной к многоканальному временному счетчику Ortec MCS-PCI Card с разрешением 2µs.

В спектрах ФЛ заготовок, измеренных в диапазоне температур 5-300 К, наблюдалась полоса ФЛ с максимумом при 315 nm (рис. 1), связанная с внутрицентровым переходом ${}^{6}P_{7/2} - {}^{8}S_{7/2}$ в ионах Gd³⁺ [10]. При этом с коротковолновой стороны от основного пика просматриваются дополнительные полосы, интенсивность которых растет при повышении температуры. Это, вероятно, связано с термическим заселением вышележащих подуровней терма ⁶Р_{7/2} гадолиния, возникающих в результате расщепления терма электрическим полем ближнего порядка. Подобный эффект описан в [8] для случая некоторых кристаллических структур, легированных ионами Gd³⁺. С понижением температуры образца от 300 до 5К интенсивность в максимуме основного пика возрастает примерно в 5 раз, а дополнительные более высокоэнергетические компоненты спектра при этом исчезают. Интегральная интенсивность ФЛ при подъеме температуры образца от 5 до 50 К снижается на 40%, а затем стабилизируется вплоть до 200 К, а при дальнейшем повышении температуры от 200 до 300 К наблюдается спад еще на 10% (рис. 2).

На рис. 3 представлены результаты анализа температурного поведения кинетик люминесценции для полосы 315 nm в диапазоне температур от 83 до 500 K при возбуждении перехода $Gd^{3+8}S_{7/2}-{}^{6}I_{J}$ на длине волны 274 nm. На вставке к рисунку для двух температур изображены кинетики полосы ФЛ 315 nm ионов Gd^{3+} . Все измеренные кинетики для температурного диапа-



Рис. 1. Спектры ФЛ при трех температурах образца. Спектральная ширина щели 0.13 nm. Длина волны возбуждения 150 nm.



Рис. 2. Температурная зависимость интегральной интенсивности полосы $\Phi \Pi$ ионов Gd³⁺ в заготовке для волоконных световодов. Длина волны возбуждения 150 nm.



Рис. 3. Температурная зависимость характерного времени одной из компонент кинетик $\Phi \Pi$ ионов Gd³⁺ на длине волны 315 nm. На вставке представлены кинетики $\Phi \Pi$ для двух температур.

зона 83-500 К были аппроксимированы суперпозицией трех экспонент:

$$y = y_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3).$$

При комнатной температуре компоненты имеют характерные времена 3.4, 1.2 и 0.077 ms. Две компоненты с характерными временами 3.4 и 1.2 ms присутствуют в кинетике для всех температурных точек, а характерное время для третьей компоненты (самой быстрой) изменяется от 0.077 до 0.138 ms при понижении температуры от 500 до 83 K (точки на рис. 3). Заметим, что ранее кинетика затухания ФЛ в полосе 315 nm для волоконных световодов, синтезированных из подобных заготовок, авторами [1] была аппроксимирована функцией Кольрауша с характерным временем

5

1.2 ms. Функция Кольрауша [11] позволяет моделировать кинетическую кривую для систем с распределенным параметром, таких как стекла, однако не позволяет проанализировать, какая часть из этого распределения наиболее подвержена температурным изменениям. В нашем случае благодаря описанной выше модели суперпозиции трех экспонент удалось показать, что наиболее подвержена температурным изменениям самая короткоживущая часть этой суперпозиции. На основе температурной зависимости характерного времени релаксации этой короткоживущей компоненты в предположении, что процесс тушения может быть описан формулой Мотта $1/\tau_1(T) = 1/\tau_1(0) + \exp(-E_A/kT)/\tau_1(\infty),$ была получена энергия активации E_A процесса 6.1 meV. Такой процесс, скорее всего, отвечает передаче энергии с возбужденного иона гадолиния на тушащие центры в стекле сердцевины, природа которых пока окончательно не определена. В качестве одного из вероятных кандидатов на роль таких тушащих центров можно предложить кластеры из ионов Gd³⁺ в сетке стекла сердцевины заготовки, которые могут образоваться в процессе плазмохимического синтеза [9]. На наличие таких кластерных образований в стекле заготовки косвенно указывает визуально наблюдаемый при ее просмотре голубой оттенок. Такой оттенок может быть обусловлен образованием центров рассеяния субмикронного масштаба при плазмохимическом синтезе стекла. Подобные кластерные образования с повышенной локальной концентрацией редкоземельных ионов могут вполне проявлять эффекты тушения [12].

Температурная зависимость интегральной интенсивности ФЛ (рис. 2) не может быть подвергнута анализу столь же просто, как это было сделано для кинетических параметров, поскольку она отражает не только процессы деактивации (тушения) возбужденного состояния ${}^{6}P_{7/2}$, но и процессы, влияющие на заселение уровня при фотовозбуждении Gd³⁺. Активационная зависимость, отвечающая характерному времени релаксации короткоживущей компоненты в кинетике ФЛ, вносит небольшой вклад в интенсивность всей полосы ФЛ, так как доля короткоживущей компоненты в кинетике (произведение амплитуды на характерное время для этой компоненты по отношению к интегралу от всей кривой) составляет от 6 до 1.5 % для температур 83 и 500 К.

Таким образом, нами было установлено, что интенсивность ФЛ с полосой 315 nm для ионов Gd^{3+} в заготовках уменьшается с ростом температуры в диапазоне от 80 до 500 K не более чем на 20%, и эти изменения не связаны с тушением уровня ${}^{6}P_{7/2}$ Gd^{3+} .

Благодарности

Авторы благодарны Д.А. Спасскому (НИИ ядерной физики МГУ) за предоставление результатов эксперимента.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2021-1353).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- V.A. Isaev, D.P. Sudas, P.F. Kashaykin, A.P. Bazakutsa, V.O. Yapaskurt, A.L. Tomashuk, K.M. Golant, Yu.K. Chamorovsky, Opt. Fiber Technol., 77, 103291 (2023). DOI: 10.1016/j.yofte.2023.10329110.016
- H. El Hamzaoui, G. Bouwmans, B. Capoen, A. Cassez, R. Habert, Y. Ouerdane, S. Girard, D. Di Francesca, N. Kerboub, A. Morana, D. Söderström, A. Boukenter, M. Bouazaoui, OSA Contin., 2 (3), 715 (2019). DOI: 10.1364/OSAC.2.000715
- [3] G. Quero, P. Vaiano, F. Fienga, M. Giaquinto, V. Di Meo, G. Gorine, P. Casolaro, L. Campajola, G. Breglio, A. Crescitelli, E. Esposito, A. Ricciardi, A. Cutolo, F. Ravotti, S. Buontempo, M. Consales, A. Cusano, Sci. Rep., 8, 17841 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-35581-3
- [4] A.E. Miller, M.F. Yan, H.A. Watson, K.T. Nelson, MRS Online Proc. Lib., 244 (1), 3 (1991). DOI: 10.1557/PROC-244-3
- [5] P. O'Keeffe, K.T. Woulfe, F.J. Sullivan, in 2015 IEEE Sensors (IEEE, 2015), p. 1–4. DOI: 10.1109/ICSENS.2015.7370523
- [6] C. Hoehr, A. Morana, O. Duhamel, B. Capoen, M. Trinczek, P. Paillet, C. Duzenli, M. Bouazaoui, G. Bouwmans, A. Cassez, Y. Ouerdane, A. Boukenter, H. El Hamzaoui, S. Girard, Sci. Rep., 9 (1), 16376 (2019). DOI: 10.1038/s41598-019-52608-5
- [7] D. Söderström, O. Timonen, H. Kettunen, R. Kronholm, H. El Hamzaoui, B. Capoen, Y. Ouerdane, A. Morana, A. Javanainen, G. Bouwmans, M. Bouazaoui, S. Girard, Sensors, 22 (23), 9248 (2022). DOI: 10.3390/s22239248
- [8] D. Yu, H. Li, D. Zhang, Q. Zhang, A. Meijerink, M. Suta, Light Sci. Appl., 10, 236 (2021).
 DOI: 10.1038/s41377-021-00677-5
- [9] K.M. Golant, in XXI Int. Congress on Glass (Strasbourg, 2007), L13. DOI: 10.13140/2.1.3053.6640
- [10] Y. Wang, J. He, P. Barua, N. Chiodini, S. Steigenberger, M.I.M. Abdul Khudus, J.K. Sahu, M. Beresna, G. Brambilla, APL Photon., 2 (4), 046101 (2017). DOI: 10.1063/1.4976304
- [11] M. Berberan-Santos, E.N. Bodunov, B. Valeur, Ann. Phys., 17 (7), 460 (2008). DOI: 10.1002/andp.200810302
- [12] P. Varak, M. Kamradek, J. Mrazek, O. Podrazky, J. Aubrecht, P. Peterka, P. Nekvindova, I. Kasik, Opt. Mater. X, 15, 100177 (2022). DOI: 10.1016/j.omx.2022.10017