

СПЕКТРЫ ИСПУСКАНИЯ СИЛИКАТНОГО ПОРИСТОГО СТЕКЛА, ВОЗБУЖДАЕМЫЕ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ОБЛАСТИ ПРОЗРАЧНОСТИ SiO_2

Бегер В. Н., Земский В. И., Сечкарев А. В.

Зарегистрированы широкополосные спектры испускания силикатного пористого стекла, возбуждаемые лазерным излучением видимого диапазона. С целью исследования характеристик спектров и выявления их природы проведена вариация ряда экспериментальных условий. Изучена зависимость спектральных параметров от частоты возбуждающего света, условий подготовки и температуры образца, интенсивности и длительности возбуждения. Обнаружено уменьшение интенсивности спектров испускания со временем при стационарном возбуждении с последующим восстановлением интенсивности после выдержки пористого стекла в темноте. Установлено, что зависимость интегральной интенсивности спектров испускания от температуры носит гистерезисный характер. Предполагается, что природа данных спектров связана с наличием в пористом стекле большого числа локализованных электронных состояний в запрещенной зоне SiO_2 , порожденных развитой внутренней поверхностью пористого стекла и ее неоднородностью.

Матрицы из мелкопористого силикатного стекла в последнее время находят все более широкое применение в различных областях прикладной оптики и квантовой электроники [1-3]. Перспективность указанных матриц связана с сочетанием высокого оптического качества и хорошей технологичности с возможностью целенаправленного изменения свойств матриц путем введения в поры различных атомов и молекул. Низкие рассеяние [4] и поглощение света видимого диапазона такими матрицами обусловлены малостью размеров пор (около 80 Å) и химическим составом матриц, представляющих собой почти чистый кремнезем. Широкие возможности модифицирования свойств матриц связаны с развитой внутренней поверхностью (доходящей до $150 \text{ м}^2/\text{см}^3$) и ее хорошей адсорбционной способностью, что позволяет в больших пределах варьировать концентрацию адсорбированных в порах различных атомов и молекул. Объем порового пространства составляет 0.27—0.30 объема матрицы. Сказанное стимулирует развитие исследований, в первую очередь спектрально-люминесцентных, таких матриц и различных композиций на их основе [5, 6].

Нами было обнаружено, что при облучении пористого стекла лазерным излучением видимого диапазона в области прозрачности SiO_2 наблюдается широкополосное собственное свечение матрицы [7], обладающее рядом необычных свойств, сохраняющееся и после ее очистки от возможных чужеродных химических примесей как органической, так и неорганической природы. На рис. 1 представлен характерный спектр испускания пористого стекла при лазерном возбуждении. Заметна сильная асимметричность спектра, простирающегося в стоксовой области до частот ИК диапазона и резко спадающего в антистоксовой. Интенсивность обнаруженных спектров испускания сравнительно невелика: в максимуме — порядка интенсивности наиболее сильных линий спектра комбинационного рассеяния света бензола, который мог быть введен в поры

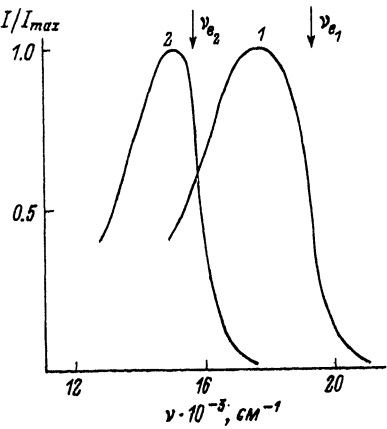


Рис. 1. Спектры испускания пористого стекла, возбуждаемые линиями 5145 Å аргонового лазера (1) и 6328 Å гелий-неонового лазера (2).

матрицы в качестве внутреннего эталона. Интенсивность спектра испускания пористого стекла линейно зависит от интенсивности возбуждающего излучения по крайней мере вплоть до величин плотности мощности возбуждающего излучения порядка 1 кВт/см². На рис. 2 приведена зависимость параметров спектров испускания от частоты возбуждающего света. Обращает на себя внимание то, что положение максимума интенсивности не остается постоянным при изменении частоты возбуждения, при этом изменяется также и величина сдвига

максимума относительно частоты возбуждения. С уменьшением частоты возбуждающего света происходят уменьшение указанного сдвига и симбатное сужение спектра испускания. Измерения степени поляризации спектров показали, что в максимуме полосы испускания поляризация увеличивается с уменьшением частоты возбуждения. Абсолютные значения степени поляризации спектров в максимуме полосы испускания довольно высоки — например, около 42% при возбуждении спектров поляризованным излучением гелий-неонового лазера (линия 6328 Å).

Установлено, что пропитывание пористого стекла различными прозрачными в видимой области спектра и нефлуоресцирующими жидкостями (например, четыреххлористым углеродом) не оказывает существенного влияния на интенсивность и характеристики спектра испускания. В то же время высокотемпературная термообработка стекла с целью заплавления пор (несколько часов при температуре 850 °С), приводящая к практически полному исчезновению внутренней поверхности, на несколько порядков уменьшает интенсивность спектров испускания. Последнее дает возможность отнести наблюдаемые спектры в большей мере к поверхности пор пористого стекла, нежели к объему матрицы.

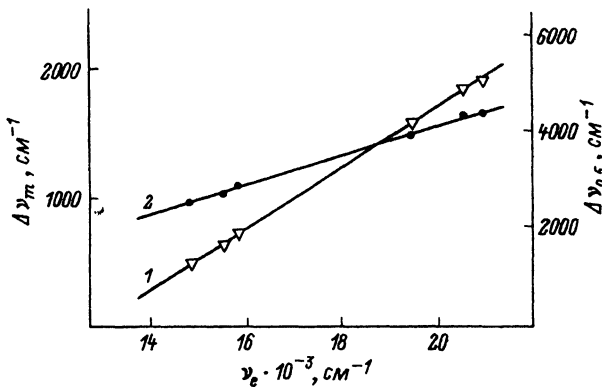
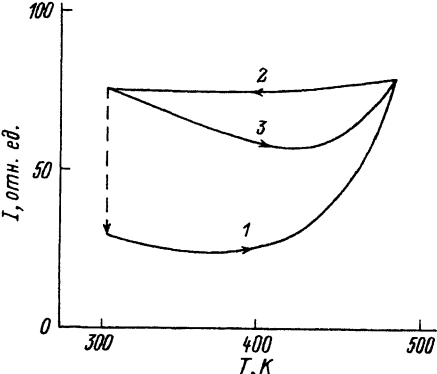


Рис. 2. Зависимости параметров спектра испускания пористого стекла от частоты возбуждающего света ν_e : сдвига $\Delta\nu_m = \nu_e - \nu_m$ максимума спектра испускания ν_m относительно частоты возбуждения ν_e (1), ширины спектра испускания $\Delta\nu_{0.5}$ на уровне половинной интенсивности (2).

Возбуждение производилось излучением различных газовых лазеров: криптонового, гелий-неонового и аргонового.

Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности спектра испускания пористого стекла I от температуры T при первичном нагреве (1), быстром охлаждении (2) и последующем вторичном нагреве (3).

Возбуждение производилось линией 6328 А гелий-неонового лазера.



В процессе измерений было обнаружено, что интенсивность спектра испускания пористого стекла (при поддержании внешних условий и интенсивности возбуждения неизменными) не остается постоянной. При стационарном возбуждении начиная с момента его включения наблюдается монотонное убывание интенсивности спектра испускания до определенного уровня, зависящего от интенсивности возбуждения. После выдержки образца в темноте, в момент повторного включения возбуждения, интенсивность спектра испускания превышает указанный уровень. Степень восстановления интенсивности спектра испускания возрастает с увеличением времени выдержки образца пористого стекла в темноте. Характерное время восстановления составляет при комнатной температуре несколько часов. При нагревании пористого стекла происходит уменьшение времени восстановления. Кроме того, обнаружено, что температурная зависимость интегральной интенсивности спектра испускания пористого стекла $I(T)$ определяется знаком и скоростью изменения температуры и может носить гистерезисный характер (рис. 3). Варьирование скорости нагрева образца не меняет вида зависимости $I(T)$. В то же время зависимость $I(T)$ при «быстром» охлаждении (~ 10 К/мин на рис. 3) существенно отличается от зависимости $I(T)$ при «медленном» охлаждении. Так, кривая $I(T)$ при охлаждении пористого стекла со скоростью ~ 0.1 К/мин практически совпадает с кривой, полученной при нагреве образца. Время возвращения пористого стекла в исходное состояние после проведения цикла «нагрев—быстрое охлаждение» составляет несколько часов при комнатной температуре (вертикальная штриховая линия на рис. 3).

Наиболее вероятной причиной возникновения спектров испускания пористого стекла с описанными выше свойствами является, по нашему мнению, наличие в пористом стекле большого числа дефектов поверхности. Такие дефекты могут служить «ловушками» электронов, создавая локализованные состояния в запрещенной энергетической зоне кварцевой основы пористого стекла (подобно тому как это имеет место в других аналогичных случаях [8]). Определенную роль могут также играть и объемные дефекты, порожденные неупорядоченным строением каркаса матрицы. Наличие своеобразной «памяти» пористого стекла (уменьшение интенсивности спектра испускания со временем и ее восстановление после выдержки образца в темноте или после отжига) напоминает эффект Стеблера—Вронского [9], также характеризующийся весьма большими временами релаксации дефектов в аморфных полупроводниках при воздействии на них оптического излучения. Традиционно эффект Стеблера—Вронского изучают, как правило, по изменению фотоэлектрических свойств, однако вполне вероятными представляются и его люминесцентные проявления.

Зависимость положения спектра испускания пористого стекла от частоты возбуждающего света может быть обусловлена спектральной неоднородностью совокупности ловушек и оптическими переходами из «хвостов» энергетических зон, малая плотность состояний в которых обуславливает замедление термализации фотоэлектронов. Не исключено также, что зависимость положения максимума полосы спектра испускания от частоты возбуждающего света связана с люминесценцией нетермализованных фотоэлектронов. Значительная вероят-

ность излучательной рекомбинации фотоэлектронов до их термализации может быть обусловлена большой концентрацией свободных поверхностных ловушек и наличием эффективных каналов безызлучательной деградации энергии фотоэлектронов, приводящей к тушению термализованной люминесценции. Малое время жизни фотоэлектронов может приводить не только к зависимости энергии испущенных квантов от энергии возбуждающих квантов, но и к частичному сохранению анизотропии распределения фотоэлектронов по импульсам, возникшей при возбуждении пористого стекла линейно поляризованным светом. Последний фактор может быть ответственным за наблюдающуюся в эксперименте высокую степень поляризации спектров испускания и падение этой величины с увеличением энергии возбуждающего кванта.

В заключение заметим, что описанные выше спектры испускания пористого стекла представляются нам частным случаем более общего явления. Появление аналогичных спектров испускания при их возбуждении вдали от полосы поглощения, видимо, может служить флуоресцентным признаком неупорядоченности или гетерогенности прозрачных сред. В частности, характеристики описанных, например, в работе [10] спектров испускания некоторых элементоорганических соединений, прозрачных в области использованного возбуждающего излучения, позволяют предположить, что их природа также обусловлена локализованными электронными состояниями в запрещенной зоне диэлектриков, возникающими в сильно неравновесных условиях при быстром замораживании растворов или расплавов.

Авторы выражают признательность Е. Л. Ивченко за полезные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Дульнев Г. Н., Земский В. И., Крынецкий Б. Б., Мешковский И. К., Прохоров А. М., Стельмах О. М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. В. 2. С. 237—238.
- [2] Алиев Ф. М., Баушев В. Н., Дульнев Г. Н., Мешковский И. К., Прохоров А. М. // ДАН СССР. 1980. Т. 253. В. 3. С. 598—600.
- [3] Земский В. И., Мешковский И. К. // Опт. и спектр. 1979. Т. 46. В. 3. С. 599—600.
- [4] Бегер В. Н., Степанов В. Е. // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. В. 2. С. 412—414.
- [5] Земский В. И., Мешковский И. К., Сечкарев А. В. // ДАН СССР. 1982. Т. 267. В. 6. С. 1357—1360.
- [6] Бегер В. Н., Земский В. И., Колесников Ю. Л., Мешковский И. К., Сечкарев А. В. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. В. 1. С. 120—125.
- [7] Бегер В. Н. // Спектроскопия жидкостей и кристаллов. Кемерово, 1989. С. 11—20.
- [8] Вавилов В. С., Киселев В. Ф., Мукашев Б. Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М., 1990. 212 с.
- [9] Staebler D. L., Wronski C. R. // Appl. Phys. Lett. 1977. V. 31. N 4. P. 292—294.
- [10] Букалов С. С., Лейтес Л. А. // Опт. и спектр. 1984. Т. 56. В. 1. С. 10—12.

С.-Петербургский институт
точной механики и оптики

Получена 30.09.1991
Принята к печати 28.12.1991