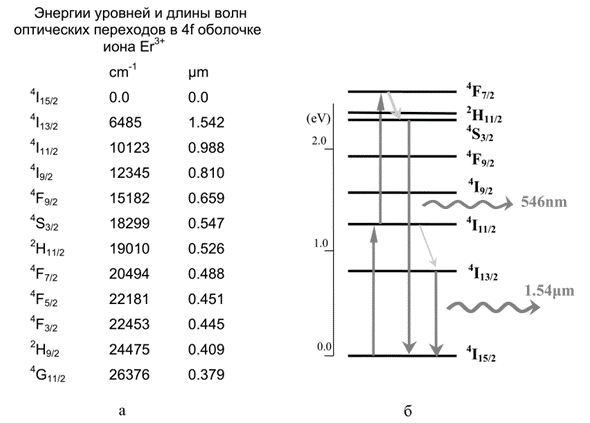
**1 Легированные эрбием пленки, формируемые золь-гель методом**

**1.1 Структура энергетических уровней свободного иона Er3+**

Как известно, эрбий является редкоземельным элементом, принадлежащим к группе лантаноидов, и имеет электронную конфигурацию [Xe]-4*f*126*s*2. У элементов этой группы происходит постепенное заполнение 4*f*-уровня, который эффективно экранирован от внешних воздействий 5*s*2- и 5*р*6-электронами. Последовательное заполнение 4*f*-уровня и объясняет сходство химических и физических свойств лантаноидов. Для ионов редкоземельных элементов в разных матрицах характерны атомно-подобные спектры люминесценции, энергетическое положение которых не зависит (с учетом малости Штарковского расщепления) от материала, в который внедрен редкоземельный ион, и определяется энергетической структурой уровней 4*f*-электронов.

В нерелятивистском приближении стационарные состояния атома определяются уравнением Шредингера для системы электронов, движущихся центрально-симметричном кулоновском поле ядра и электрически взаимодействующих между собой. Как известно, для системы частиц в центрально-симметричном внешнем поле сохраняется полный орбитальный момент L, а также четность состояния. Поэтому каждое стационарное состояние атома будет характеризоваться определенным значением момента L и своей четностью. Кроме того, благодаря эффекту обменного взаимодейст­вия каждое стационарное состояние атома будет характеризоваться также и определенным значением полного спина электронов S. С учетом кулоновского взаимодействия уровни свободного иона Er3+ расщепляются на 17 подуровней, термов, энергетическое положение которых определяется полным орбитальным и спиновым моментами. Для иона эрбия основным является терм 4I, энергетически удаленный от первого возбужденного терма (4F) на 15000 см-1. Вклад спин-орбитального взаимодействия приводит к расщеплению основного терма редкоземельного иона на 4 мультиплета со значениями полного углового момента, изменяющимися от 15/2 до 9/2 – мультиплеты 4I15/2, 4I13/2, 4I11/2 и 4I9/2, соответственно. При расчетах структуры энергетических уровней свободного иона необходимо учитывать реализуемый для иона Er3+ случай промежуточной связи, т.е. равнозначность вкладов кулоновского и спин-орбитальных взаимодействий. Результаты таких расчетов приведены на рисунке 1.1.1, a [[[1]](#endnote-1), [[2]](#endnote-2)].



а – таблица энергетических уровней свободного иона; б – диаграмма переходов в 4f оболочке

Рисунок 1.1.1 – Структура энергетических уровней иона Er3+

На рисунке 1.1.1, б в упрощенном виде показана диаграмма Дике – схема энергетических уровней 4f-конфигураций иона Er3+, представляющих наибольший интерес с точки зрения их практических применений [[[3]](#endnote-3)]. В настоящее время реализуются твердотельные лазеры и лазеры на оптических волокнах, излучающие в видимой области спектра (переход 4S3/2 → 4I15/2 на длине волны 546 нм) [[[4]](#endnote-4)], и лазеры диапазона 1,54 мкм (переход 4I13/2 → 4I15/2) [[[5]](#endnote-5), [[6]](#endnote-6)]. Последний является рабочим диапазоном в современных волоконно-оптических системах связи.

**1.2 Золь-гель синтез в оптической технологии**

В течение последних двух десятилетий в материаловедении интенсивно развивается золь-гель метод.Золи представляют собой дисперсию коллоидных частиц размером от 1 до 100 нм в жидкости. Пленки формируют золь-гель методом, используя, в основном, метод центрифугирования или погружения, с последующей термообработкой, приводящей к формированию высушенного геля – ксерогеля.

Популярность золь-гель метода, связана в первую очередь с тем, что получаемые материалы обладают рядом уникальных свойств. В первую очередь, это высокая химическая однородность получаемых продуктов, позволяющая существенно снизить температуру и продолжительность термообработки для получения функциональной керамики. Другим важным преимуществом является возможность контролировать размер частиц и структуру пор материалов на разных стадиях синтеза. Использование золь-гель метода позволяет получать принципиально новые материалы, такие как органо-неорганические гибридные материалы, новые виды стекол, керамик и т.д. Одним из наиболее существенных достоинств золь-гель метода является то, что механические свойства золей и гелей позволяют применять их для получения волокон, пленок и композитов путем нанесения золя на подложку или пропитки пористого материала. Золь-гель процесс часто используют для получения пористых материалов, которые затем применяют в качестве сорбентов, катализаторов или носителей для катализаторов.

Введение в состав золя растворимых соединений различных катионов приводит к легированию ксерогеля и изменению его свойств. Ксерогели, легированые лантаноидами – эрбием, тербием и европием, сформированные в мезопористых матрицах, демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию (ФЛ) лантаноидов [[[7]](#endnote-7)]. Ранее получены пленочные преобразователи излучения на основе ксерогелей, синтезированных в порах пленок пористого анодного оксида алюминия (ПАОА), сформированных на подложках кремния [[[8]](#endnote-8), [[9]](#endnote-9)]. Установлено, что легированные тербием и европием ксерогели, а также алюмоиттриевые композиты, сформированные осаждением из растворов солей, демонстрируют интенсивную фото-, катодо- и радиолюминесцению лантаноидов [[[10]](#endnote-10), [[11]](#endnote-11)]. Люминесценция тербия и эрбия усилена за счет многократного рассеяния и оптической анизотропии сформированных структур ксерогель/ПАОА [[[12]](#endnote-12)].

В качестве легирующих добавок в различные ксерогели и композиты в настоящее время интерес представляют ионы эрбия Er3+, благодаря переходу 4I13/2 →4I15/2 внутри 4f-оболочки, соответствующему длине волны в области 1,5 мкм, находящейся в минимуме поглощения основанных на кварце оптоволоконных систем. Поскольку инфракрасная (ИК) люминесценция в области 1,5 мкм возникает из-за переходов в 4*f*-оболочке, экранированной внешними заполненными оболочками, взаимодействие иона эрбия с окружающей матрицей ослаблено, и длина волны люминесценции практически не зависит от материала полупроводника-носителя. Ожидается, что полупроводниковые лазерные диоды и оптические усилители, работающие на переходе 4I13/2 → 4I15/2 ионов Er3+, будут менее чувствительны к температурным изменениям, чем приборы, использующие межзонную рекомбинацию [[[13]](#endnote-13)]. Легированные эрбием и другими лантаноидами пленки являются также перспективными материалами, выполняющими роль буферных слоев между кремнием и нитридом галлия в технологии формирования светоизлучающих и других приборных структур на основе нитрида галлия на кремнии.

1. [] Hüfner, S. Optical spectra of transparent rare earth compounds / S. Hüfner // Academic Press.: New York. 1978. 230P. [↑](#endnote-ref-1)
2. [] Абрагам А., Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А. Абрагам, Б. Блини // М.: Мир. 1973. Т.1. 651с., Т.2. 349с. [↑](#endnote-ref-2)
3. [] Степихова, М.В. Оптически активные центры ионов эрбия в кремниевых матрицах : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / М.В. Степихова. – Нижний Новгород., 2006. – 144 л. [↑](#endnote-ref-3)
4. [] Каминский А.А. Лазерные кристаллы / А.А. Каминский // М.: Наука. – 1975. – 256 c. [↑](#endnote-ref-4)
5. [] Miniscalco W.J. Erbium-doped glasses for fiber amplifiers at 1500 nm / W.J. Miniscalco // Journal of Lightwave Technology. – 1991. – Vol. 9. – P. 234-250. [↑](#endnote-ref-5)
6. [] Tünnermann, A. Lasersstrahlquellen mit Emissionen im sichtbaren Spektralbereich / A. Tünnermann, H. Zellmer, H. Welling // Faserlaser. Neuartige Physics. Bl. – 1996. – Vol. 52. Nr.11. P.1123. [↑](#endnote-ref-6)
7. [] Гапоненко, Н.В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах / Н.В. Гапоненко // Беларуская навука.: Мн. – 2003. – 136 с. [↑](#endnote-ref-7)
8. [] Матричный преобразователь ионизирующего излучения (варианты): патент РФ на полезную модель № 115506 / И.А. Николаенко, С.В. Звонарев, В.А. Пустоваров, М.В. Руденко, В.С. Кортов, Н.В. Гапоненко, заявитель − Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина", заявл.01.12.2011; опубл. 27.04.2012. [↑](#endnote-ref-8)
9. [] Преобразователь ионизирующего излучения: патент РФ на полезную модель 149869 / В.С. Кортов, Л.С. Хорошко, Н.В. Гапоненко., заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина", заявка № 2014135433/28 ; заявл. 29.08.14 ; опубл. 20.01.2015 // Офиц. бюлл. Федеральной службы по интеллектуальной собственности (РОСПАТЕНТ) / ФИПС Москва, №2 (2015). – 149869 [↑](#endnote-ref-9)
10. [] Gaponenko, N.V. Inhomogeneous nanostructured honeycomb optical media for enhanced cathodo- and under-x-ray luminescence / N.V. Gaponenko, V.S. Kortov, M.V. Rudenko, V.A. Pustovarov, S.V. Zvonarev, A.I. Slesarev, I.S. Molchan, G.E. Thompson, L.S. Khoroshko, S.Ya. Prislopskii // Journal of applied physics.—2012. – N 111. – P. 103101-1–103101-6. [↑](#endnote-ref-10)
11. [] Lutich, A.A. Anisotropic Light Scattering in Nanoporous Materials:  A Photon Density of States Effect / A.A. Lutich, S.V. Gaponenko, N.V. Gaponenko, I.S. Molchan, V.A. Sokol, V. Parkhutik // Nano Letters. – 2004. – N 4 (9). – P. 1755–1758 [↑](#endnote-ref-11)
12. [] Gaponenko, N.V. Erbium and terbium photoluminescence in silica sol-gel films on porous alumina /N.V. Gaponenko, V.M. Parkun, O.S. Katernoga, V.E. Borisenko, A.V. Mudryi, E.A. Stepanova, A.I. Rat’ko, M. Cavanagh, B. O’Kelly, J.F. McGilp // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 297, N 1–2. – P. 202–206. [↑](#endnote-ref-12)
13. [] Бабунц, Р.А. Свойства люминесценции эрбия в объемных кристаллах карбида кремния / Р.А. Бабунц, В.А. Ветров, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, Н.Г. Романов, В.А. Храмцов, П.Г. Баранов // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, вып. 5. – С. 809–815 [↑](#endnote-ref-13)