

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ЦЕНТРЫ В СИЛИКАТНОМ И ГЕРМАНАТНОМ СТЕКЛАХ, АКТИВИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ

А. А. Вебер¹, О. В. Усович², Л. А. Трусов², П. Е. Казин², В. Б. Цветков¹

В работе исследовались концентрационные серии силикатного и германатного стекол, активированных висмутом. Показано, что люминесценция в ИК-области определяется несколькими активными центрами, связанными с висмутом. На основании сравнения спектроскопических характеристик исследованных стекол с данными, полученными ранее для хлоридного стекла, наблюдаемые центры были идентифицированы как Bi^+ , Bi_2^{4+} и Bi_5^{3+} в германатном стекле и Bi^+ , Bi_2^{4+} – в силикатном.

Ключевые слова: лазерные материалы, висмут, активные центры.

Люминесценция силикатных стекол, легированных висмутом, в ближнем инфракрасном диапазоне была продемонстрирована в 2001 году [1], несколько позже было также продемонстрировано усиление оптического сигнала в данном материале [2], что показало перспективность материалов, легированных висмутом, как активных сред лазеров и усилителей, в частности для волоконно-оптических линий связи. К настоящему моменту получена генерация и усиление на легированных висмутом материалах в волоконном исполнении в диапазоне 1.1–1.55 мкм с оптической эффективностью до 50% [3].

В настоящее время выдвинуты различные модели висмутовых центров, объясняющие наблюдаемую люминесценцию и её свойства, однако ни одна из них не является на данный момент общепринятой. Большинство авторов исследовались оксидные системы, что обусловлено, в первую очередь, потенциальным применением данных материалов в лазерной технике, однако при этом оказывается незадействованным огромный

¹ Лаборатория активных сред твердотельных лазеров, Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт общей физики им. А. М. Прохорова, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: alexveb@gmail.com.

² Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 3.

пласт накопленных экспериментальных данных о свойствах висмута, в том числе и его восстановленных форм, в расплавах галоидных солей.

Работы по изучению галоидных расплавов и кристаллов, содержащих висмут, ведутся с 60-х годов XX века. К настоящему времени получены различные, так называемые субвалентные формы висмута: Bi^+ , Bi_8^{2+} , Bi_5^{3+} , Bi_9^{5+} и многие другие [4–6]. Люминесцентные свойства галоидных расплавов и кристаллов стали исследоваться лишь недавно. К настоящему времени проведены исследования хлоридных кристаллов, содержащих в составе поликатионы Bi_5^{3+} [7–10], Bi_8^{2+} [10] и монокатион Bi^+ [11–14]. В работе [14] было исследовано частично восстановленное хлоридное стекло $\text{ZnCl}_2\text{--AlCl}_3\text{--BiCl}_3$. Показано, что в данном материале ИК-люминесценция определяется тремя типами центров, которые удалось идентифицировать как Bi^+ , Bi_5^{3+} и Bi_2^{4+} . Однако неясным остается вопрос, насколько полученные в случае галоидных систем результаты применимы к более традиционным оксидным системам.

Целью данной работы было проведение исследования спектроскопических свойств оксидных германатных и силикатных стекол, активированных висмутом, с последующим сопоставлением полученных результатов с хлоридным стеклом $\text{ZnCl}_2\text{--AlCl}_3\text{--BiCl}_3$.

Материалы и методы. В работе представлены результаты исследований для концентрационных серий стекол $(1-x)\text{SiO}_2\text{--}x\text{Bi}_2\text{O}_3$; $x = 0.001\text{--}0.02$ и $(1-x)\text{GeO}_2\text{--}x\text{Bi}_2\text{O}_3$; $x = 0.05\text{--}0.4$. Силикатные стекла были получены методом лазерного плавления. Подробное описание методики изготовления, а также результаты первых исследований приведены в работе [15]. В представленной статье приводятся результаты дальнейшего спектроскопического исследования этих образцов.

Для синтеза висмут-германатных стекол использовались GeO_2 (99.999% Strem chemicals Inc.) и Bi_2O_3 (99.9% Sigma-Aldrich). Исходные вещества смешивались в стехиометрических количествах, затем плавилась в алундовом тигле при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 минут в воздушной атмосфере. После чего производилось закаливание стекол на стальных валках. Закаливание производилось без использования воды.

Каждое из изготовленных стекол, как силикатных, так и германатных, тщательно перетиралось в агатовой ступке, все измерения проводились на полученных порошках. Проведение экспериментов в такой форме позволяет минимизировать ошибку, связанную с геометрической разницей в изготовлении каждого из стекол, “усреднить” дефекты и неоднородности, образовавшиеся в стекле, и более корректно провести сравнение образцов с различной концентрацией висмута.

Для проведения люминесцентных исследований каждый из полученных порошков плотно упаковывался в кварцевый капилляр с внутренним и внешним диаметром 1.2 и 2.5 мм соответственно.

Спектры диффузного отражения измерялись при помощи спектрофотометра Lambda 950 UV/Vis/NIR и пересчитывались в функцию Кубелки–Мунка. Описание экспериментальной установки, которая использовалась для исследования спектроскопических свойств, приведено в работах [12–15].

Результаты. Силикатное стекло. Функция Кубелки–Мунка и спектры люминесценции для силикатных стекол были представлены ранее в работе [15]. Наблюдаемый при комнатной температуре спектр люминесценции в области более 1 мкм хорошо описывается суммой двух гауссовых компонент. Параметры отдельных гауссовых полос для образца с концентрацией Bi_2O_3 0.5 мол. % приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Параметры люминесцентных полос I, II и III для силикатного (Si), германатного (Ge) и хлоридного (Cl) стекол в приближении гауссовой формы каждой из полос люминесценции

	Положение максимума, см^{-1}			Полуширина, см^{-1}		
	Si*	Ge**	Cl***	Si*	Ge**	Cl***
I	8790	8250	9340	1450	2500	1340
II	7360	7500	7485	1560	2900	1840
III	–	6150	4700	–	2700	2150

* Данные приведены для образца с концентрацией Bi_2O_3 0.5 мол. %. Результат получен на основе спектроскопических данных, приведенных в работе [15].

** Данные приведены для образца с концентрацией Bi_2O_3 10 мол. %.

*** Результат получен на основе спектроскопических данных, приведенных в работе [14].

В спектре возбуждения, полученного для полосы I (1100 нм) наблюдались два пика с максимумами на 500 и 700 нм. Для полосы II (1350 нм) наблюдался один пик на длине волны примерно 480 нм (рис. 1).

Проведенные измерения закона затухания люминесценции в различных точках спектра и последующий анализ полученных данных показали, что для полосы I наблюдается экспоненциальная зависимость с характерным временем жизни около 280 мкс. Для полосы II наблюдается зависимость вида $\exp(-[t/\tau]^{1/2})$ с характерным временем жизни

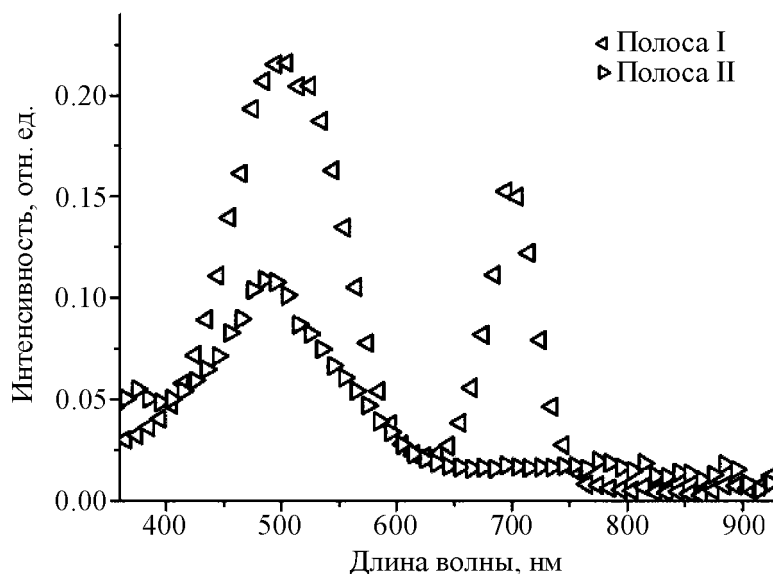


Рис. 1: Спектры возбуждения полос I (длина волны регистрации 1100 нм) и II (1350 нм) люминесценции для силикатного стекла с концентрацией Bi_2O_3 0.5 мол.% при температуре 300 К.

13 мкс. Приведенные значения характерных времен получены для образца с концентрацией Bi_2O_3 0.5 мол. %.

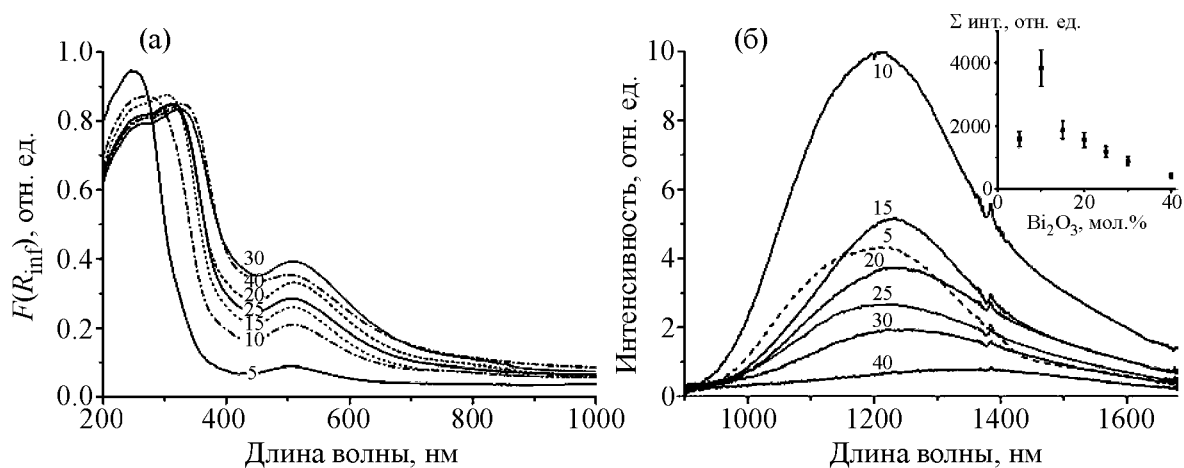


Рис. 2: (а) Функция Кубелки–Мунка стекол $(1-x)\text{GeO}_2-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ с различным содержанием Bi_2O_3 : 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40% при 300 К; (б) спектры люминесценции при возбуждении на длине волны 532 нм; на вставке зависимость интегральной интенсивности люминесценции от концентрации Bi_2O_3 .

Германатное стекло. В случае германатных стекол наблюдается поглощение в УФ-области, полоса с максимумом примерно 500 нм, и значительно менее интенсивная полоса на 700–800 нм (рис. 2(а)).

Все стекла серии люминесцируют в ИК-диапазоне при 300 К и возбуждении на длине волны 532 нм. С увеличением концентрации висмута максимум люминесценции постепенно сдвигается в длинноволновую сторону, полуширина возрастает, интенсивность меняется немонотонно. Величина интегральной интенсивности люминесценции максимальна при концентрации Bi_2O_3 10 мол. %. Форма полосы люминесценции отличается от гауссовой (в шкале волновых чисел), однако не удается напрямую однозначно выделить отдельные компоненты, дающие вклад в наблюдаемую ИК-люминесценцию.

Было проведено измерение и анализ кривых затухания люминесценции для всех образцов концентрационной серии в различных точках спектра люминесценции. Полученные экспериментальные данные наилучшим образом аппроксимируются многокомпонентной зависимостью вида $A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^{1/2}} + A_3 e^{-\left(\frac{t}{\tau_3}\right)^{1/2}}$.

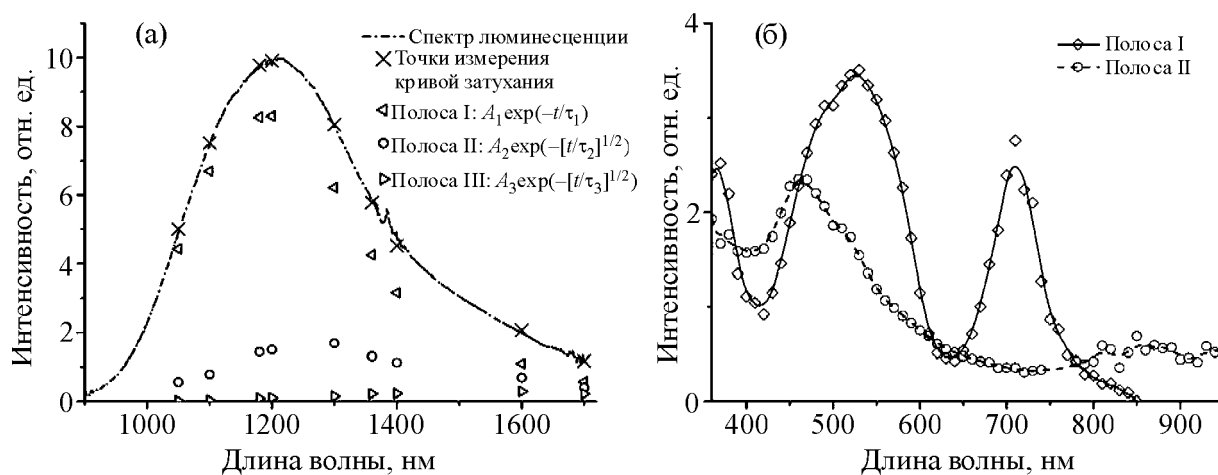


Рис. 3: Результаты измерений и анализа данных образца германатного стекла с концентрацией Bi_2O_3 10 мол. % при температуре 295 К: (а) восстановленная форма составляющих полос люминесценции; характерные времена для представленного образца $\tau_1 = 270$, $\tau_2 = 14.7$, $\tau_3 = 0.24$ мкс; (б) спектры возбуждения люминесценции, наилучшим образом соответствующие полосе I (длина волны регистрации 1100 нм) и полосе II (1500 нм).

С изменением длины волны регистрации для каждого из образцов концентрационной серии изменяется лишь соотношение амплитуд отдельных компонент. Характерные

времена используемой аппроксимации оказываются различны лишь между образцами с различной концентрацией Bi_2O_3 . Нами были получены разрешенные во времени спектры люминесценции. Удалось установить, что наблюдаемая полоса люминесценции является суперпозицией 3-х компонент, обладающих различными спектральными характеристиками. Была восстановлена форма составляющих отдельных полос люминесценции для каждого из образцов (рис. 3(а), таблица 1).

Для германатного стекла с концентрацией висмута 10 мол.% спектр возбуждения люминесценции на длине волны 1100 нм, практически однозначно соответствует полосе I люминесценции. Полосе II наилучшим образом соответствует спектр возбуждения люминесценции на длине волны 1500 нм. Ввиду малой интенсивности не удается получить спектр возбуждения люминесценции для полосы III (рис. 3(б)).

Для полосы I наблюдаются две наиболее интенсивные полосы возбуждения с центрами на 520 и 710 нм; для полосы II видны интенсивная полоса с максимумом на 470 нм и слабая в области более 800 нм.

При температуре 77 К в образцах с концентрацией Bi_2O_3 менее 25 мол. % видна дополнительная полоса люминесценции с максимумом на 790 нм (рис. 4). Появление дополнительной компоненты сказалось и на характере закона затухания люминесценции в диапазоне более 1 мкм. В данном случае для описания затухания люминесценции была использована четырехкомпонентная зависимость вида $A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^{1/2}} + A_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}} + A_4 e^{-\left(\frac{t}{\tau_4}\right)^{1/2}}$.

Закон затухания люминесценции на длине волны 790 нм хорошо описывается кривой вида $\exp(-[t/\tau_0]^{1/2})$. Для всех исследованных образцов анализ показал одинаковые величины для характерных времен τ_0 и τ_4 . Была восстановлена форма отдельных полос, дающих вклад в люминесценцию. Несмотря на наличие 4-х различных временных компонент в кривой затухания люминесценции в диапазоне более 1 мкм, в полученных спектрах можно выделить лишь 3 независимых полосы, т.к. компоненты $A_3 \cdot \exp(-t/\tau_3)$ и $A_4 \cdot \exp(-[t/\tau_4]^{1/2})$ дают весьма схожий по спектру вклад в люминесценцию (вставка на рис. 4).

Обсуждение. Полученные люминесцентные характеристики для силикатного и германатного стекол являются достаточно типичными, см., напр., [1, 2, 16–20]. Важно отметить, что подобными свойствами обладают стекла с добавкой алюминия. В случае германатных стекол нами не проводилось анализа наличия алюминия в составе стекла, однако, как показывают результаты работы [18], при плавлении в алундовом тигле возможно попадание алюминия в образец.

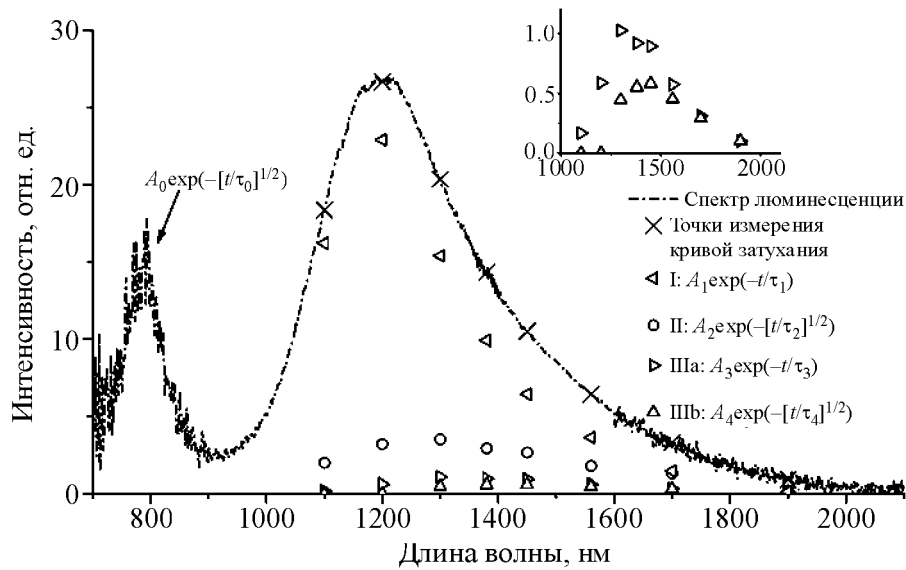


Рис. 4: Спектр люминесценции и восстановленная форма отдельных полос люминесценции для образца с концентрацией Bi_2O_3 10% при температуре 77 K и возбуждении на длине волны 532 нм; характерные времена для представленного образца $\tau_1 = 313$; $\tau_2 = 13.3$; $\tau_3 = 1.26$; $\tau_4 = 1.19$; $\tau_0 = 1.12$ мкс. На вставке увеличенная область 1–2.1 мкм.

В исследованных нами силикатных стеклах методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии примеси алюминия в составе образцов не было обнаружено. Таким образом, максимальное количество алюминия может составлять не более 0.1 ат. % (чувствительность метода измерений). Схожесть люминесцентных свойств исследованных нами силикатных стекол, легированных висмутом, с данными, характерными для алюмосиликатных составов (и отличие от чистых силикатных стекол), может быть связана с оригинальной методикой изготовления образцов.

Наблюдаемая картина для оксидных стекол во многом сходна с результатами, полученными для стекла $\text{AlCl}_3\text{-ZnCl}_2\text{-BiCl}_3$ [14]. Для всех материалов люминесценция в области более 1 мкм определяется несколькими активными центрами. Сопоставим спектрально-люминесцентные свойства центров.

Полоса люминесценции I. Данный центр является наиболее коротковолновым (в области более 1 мкм) для всех стекол и обладает наименьшей полушириной. В спектрах возбуждения наблюдаются два ярко выраженных пика в видимой области с максимумами на длинах волн: 500, 700; 520, 710 и 580, 660 нм для силикатного, германатного

и хлоридного стекол соответственно. Характерное время жизни для всех типов стекол составляет около 300 мкс.

В случае хлоридного стекла данная полоса была идентифицирована как происходящая от иона Bi^+ . Исследование данного активного центра в кристалле KAlCl_4 [12] показало, что его спектрально-люминесцентные свойства значительно зависят от локального окружения иона. Различными оказываются люминесцентные свойства даже в случае близких по свойствам сред, легированных Bi^+ [12–14]. Данный факт связан с тем, что наблюдаемые полосы соответствуют внутриконтинуальным оптическим переходам внешней $6p^2$ оболочки иона Bi^+ .

Таким образом, полученные экспериментальные результаты дают основание полагать, что в случае силикатного и германатного стекол данная полоса люминесценции, также как и в случае хлоридного стекла, происходит от иона Bi^+ . Наблюдаемый же спектральный сдвиг полос люминесценции и возбуждения при изменении типа стекла, вероятно, связан с изменением локального окружения активного центра.

Полоса люминесценции II. Центр этой полосы занимает среднее положение по длинам волн, причем в данном случае максимумы полос люминесценции в различных материалах практически совпадают. Схожи и спектры возбуждения – во всех материалах наблюдается ярко выраженный одиночный максимум на длинах волн: 480, 470 и 560 нм для силикатного, германатного и хлоридного стекол соответственно. Данная полоса оказывается несколько смещена в синюю сторону относительно полосы возбуждения центра Bi^+ . Закон затухания люминесценции хорошо описывается выражением вида $\exp(-[t/\tau]^{1/2})$ с характерным временем жизни τ порядка 10 мкс. Как и в случае хлоридного стекла, можно предположить, что во всех случаях наблюдается люминесценция центра, идентифицированного как Bi_2^{4+} .

Полоса люминесценции III. Наиболее длинноволновая полоса, которая наблюдается лишь в германатном и хлоридном стеклах. Для германатного стекла не удалось получить спектр возбуждения данной полосы в силу слабости интенсивности люминесценции, однако наблюдаемое время жизни (менее 1 мкс при 300 К), малая интенсивность и вид спектра люминесценции позволяют предположить, что, как и в случае хлоридного стекла, данная полоса принадлежит поликатиону Bi_5^{3+} .

Более того, как и в случае хлоридного стекла, в германатном стекле наблюдается некоторый перенос энергии на данный центр от другого центра. Донором в случае германатного стекла является центр, обладающий полосой люминесценции с максимумом на 790 нм. Кривая затухания люминесценции донора, обладающего большим эффектив-

ным временем жизни, проявляется в затухании люминесценции акцептора (полоса III). По всей видимости, центр Vi_5^{3+} в германатном стекле при возбуждении на длине волны 532 нм возбуждается как самостоятельно, так и за счет передачи энергии от другого центра. Полоса люминесценции на 790 нм не исследовалась в данной работе детально, однако вероятно происходит от Vi^{2+} [20]. Таким образом, наиболее вероятно предположить, что в данном случае наблюдается перенос энергии $\text{Vi}^{2+} \rightarrow \text{Vi}_5^{3+}$. Механизм переноса в данной работе не изучался. Однако, учитывая очень малую интенсивность люминесценции на длине волны 790 нм и тот факт, что исследования германатного стекла проводились на порошках, наблюдение переноса энергии может свидетельствовать также и о статистически неоднородном распределении активных центров в стекле.

Как было показано для хлоридного стекла, люминесценция Vi_5^{3+} оказывается полностью потушена при комнатной температуре. Таким образом, при наличии переноса энергии на данный центр, он может являться дополнительным каналом уменьшения квантового выхода люминесценции других активных центров.

Отсутствие люминесценции поликатиона Vi_5^{3+} в силикатном стекле не исключает, однако, его наличия в данном материале. Фононный спектр силикатного стекла оказывается наиболее энергетичным из трех рассмотренных материалов, и в данном случае многофононная безызлучательная релаксация может эффективно происходить даже при температуре около 77 К.

Выводы. На примере исследования спектрально-люминесцентных свойств силикатных и германатных стекол, легированных висмутом, показано, что люминесценция в ближней ИК-области определяется несколькими оптическими центрами. На основании сопоставления экспериментальных результатов с данными, полученными ранее для хлоридного стекла, показано, что в случае исследованных оксидных стеклянных материалов люминесцентные центры наиболее вероятно могут быть идентифицированы как монокатион Vi^+ , поликатион Vi_5^{3+} и димер Vi_2^{4+} . Наблюдаемый спектральный сдвиг полос люминесценции и возбуждения при изменении типа стекла связан с изменением локального окружения активных центров.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2-Lett. **40**(3B), 279 (2001).
- [2] Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, Appl. Phys. Lett. **82**(19), 3325 (2003).

- [3] С. В. Фирстов, А. В. Шубин, В. Ф. Хопин и др., Квант. электроника **41**(7), 581 (2011).
- [4] N. J. Bjerrum, C. R. Boston, G. P. Smith, Inorg. Chem. **6**(6), 1162 (1967).
- [5] R. M. Friedman, J. D. Corbett, Inorg. Chem. **12**(5), 1134 (1973).
- [6] S. Ulvenlund, L. Bengtsson-Kloo, K. Ståhl, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **91**, 4223 (1995).
- [7] H.-T. Sun, Y. Sakka, H. Gao, et al., J. Mater. Chem. **21**(12), 4060 (2011).
- [8] R. Cao, M. Peng, L. Wondraczek, J. Qiu, Opt. Express **20**(3), 2562 (2012).
- [9] R. Cao, M. Peng, J. Zheng, et al., Opt. Express **20**, 18505 (2012).
- [10] H.-T. Sun, Y. Sakka, N. Shirahata, et al., J. Mater. Chem. **22**, 12837 (2012).
- [11] A. G. Okhrimchuk, L. N. Butvina, E. M. Dianov, et al., Opt. Lett. **33**(19), 2182 (2008).
- [12] A. A. Veber, A. N. Romanov, O. V. Usovich, et al., Appl. Phys. B, DOI: 10.1007/s00340-012-5145-z (2012).
- [13] A. N. Romanov, A. A. Veber, Z. T. Fattakhova, et al., Journal of Luminescence, DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.08.051 (2012).
- [14] A. N. Romanov, Z. T. Fattakhova, A. A. Veber, et al., Opt. Express **20**(7), 7212 (2012).
- [15] O. V. Usovich, L. A. Trusov, V. V. Lennikov, et al., Mat. Lett. **85**, 44 (2012).
- [16] S. V. Firstov, V. F. Khopin, I. A. Bufetov, et al., Optics Express **19**(20), 19551 (2011).
- [17] M. Yu. Sharonov, A. B. Bykov, R. R. Alfano, J. Opt. Soc. Am. B **26**(7), 1435 (2009).
- [18] X. Guo, H. Li, L. Su, et al., Opt. Mater. **34**(4), 675 (2012).
- [19] I. Razdobreev, H. El. Hamzaoui, V. Yu. Ivanov, et al., Optics Letters **35**(9), 1341 (2010).
- [20] X. Jiang, A. Jha, Opt. Mat. **33**(1), 14 (2010).

Поступила в редакцию 27 сентября 2012 г.