

О природе Vi -центров в стекле, излучающих в ближней ИК области спектра

Е.М.Дианов

На основе анализа структуры и оптических характеристик дефектных центров Tl , Pb и Vi в кристаллах и сравнения их спектров со спектрами люминесценции в ближней ИК области стекол, легированных висмутом, предложена модель висмутовых оптических центров в стекле, ответственных за указанную люминесценцию. Приведены результаты экспериментальных исследований, подтверждающие предложенную модель.

Ключевые слова: висмутовые оптические центры в стеклах, висмутовые волоконные световоды.

Наблюдение широкополосной люминесценции висмутовых центров в стёклах, широко применяемых для изготовления волоконных световодов [1–3], свидетельствовало о возможности создания легированных висмутом волоконных световодов, которые могли бы использоваться в качестве активной среды для спектральной области 1100–1500 нм, поскольку эффективные волоконные лазеры и оптические усилители на эти длины волн отсутствовали.

Волоконные световоды на основе кварцевого стекла, легированного висмутом, были изготовлены в 2005 г. [4, 5], и тогда же впервые была продемонстрирована непрерывная генерация висмутового волоконного лазера [6]. Эти достижения резко усилили интерес к материалам, легированным висмутом. Широкополосная люминесценция в ближней ИК области спектра была обнаружена и исследована во многих стёклах и кристаллах. Созданы висмутовые волоконные лазеры и усилители для спектральной области 1100–1550 нм (см., напр., [7–9]). Однако природа висмутовых центров, излучающих в ближней ИК области спектра, всё ещё остаётся не выясненной. В ряде работ предложены следующие модели этих центров: ионы Vi^{5+} [2], Vi^+ [10], Vi -кластеры [11], молекулы Vi_2 , Vi_2^- [12–14], радикалы ViO [15], точечные дефекты стекла, вызванные Vi [16], и некоторые другие. К сожалению, прямых и убедительных подтверждений этих моделей пока не существует.

В то же время результаты многочисленных исследований спектрально-люминесцентных и лазерных свойств кристаллов, легированных соседними с висмутом элементами Tl и Pb , которые находятся в одном ряду периодической системы и имеют близкие свойства, позволяют сделать более определённые выводы о природе ИК люминесценции Vi в стёклах и стеклянных волоконных световодах.

В восьмидесятые годы прошлого века широко исследовались оптические свойства ряда щелочно-галогидных кристаллов (KCl , KBr , RbCl и др.), легированных Tl .

Установлено, что под действием рентгеновского и γ -облучения в этих кристаллах образуются дефектные центры, излучающие в ближней ИК области спектра (см., напр., [17–20] и ссылки в них). Подробное исследование этих центров позволило идентифицировать структуру, по крайней мере, трёх из них. Центры $\text{Tl}^0(1)$ и $\text{Tl}^0(2)$ состоят соответственно из нейтрального атома Tl^0 , заместившего катион и расположенного рядом с анионной вакансией или между анионными вакансиями. При этом $\text{Tl}^0(1)$ является лазерным центром, на переходах которого получена генерация, перестраиваемая в области 1400–1700 нм [18, 19]. Димерный Tl -центр состоит из Tl^+ и Tl^0 около одной анионной вакансии [20]. Этот центр имеет три полосы поглощения в спектральной области 635–1110 нм и излучает в области 1450–1505 нм в кристаллах KCl , RbCl и KBr .

Аналогичные оптические центры, излучающие в ближней ИК области спектра, получены в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , легированных Pb , под действием рентгеновского облучения [21, 22]. К ним относятся $\text{Pb}^+(1)$ (Pb^+ вблизи анионной вакансии), димер $\text{Pb}^+(1)–\text{Pb}^{2+}$ (ионы Pb^+ и Pb^{2+} около одной вакансии) и $\text{Pb}^0(2)$ (Pb^0 между двумя анионными вакансиями). Различное относительное количество этих центров зависит от температуры, при которой проводится облучение, и исходной концентрации Pb . Появление таких оптических центров не случайно, поскольку пары $\text{Tl}^0–\text{Pb}^+$ и $\text{Tl}^+–\text{Pb}^{2+}$ имеют изоэлектронные структуры.

На рис.1,а показаны спектры излучения указанных центров кристалла $\text{SrF}_2:\text{Pb}^{2+}$, облучённого γ -квантами при 300 К, в условиях возбуждения $\text{Pb}^+(1)$ -центра на длине волны $\lambda_{\text{ex}} = 660$ нм, $\text{Pb}^+(1)–\text{Pb}^{2+}$ -димера на $\lambda_{\text{ex}} = 740$ нм и $\text{Pb}^0(2)$ -центра на $\lambda_{\text{ex}} = 1020$ нм. Спектры излучения измерялись при температуре 10 К. Квантовый выход люминесценции был близок к единице вплоть до комнатной температуры.

В работе [24] приведены результаты исследования оптических Vi -центров в кристалле BaF_2 . Обнаружены две полосы люминесценции с максимумами на 1070 и 1500 нм при накачке излучением с длинами волн 500 и 700 нм. Учёт изоэлектронной структуры пар $\text{Pb}^+–\text{Vi}^{2+}$ и $\text{Pb}–\text{Vi}^+(2)$ позволил авторам приписать эти полосы излучения центрам $\text{Vi}^{2+}(1)$ и $\text{Vi}^+(2)$, аналогичным центрам

Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: dianov@fo.gpi.ru

Поступило в редакцию 17 марта 2010 г.

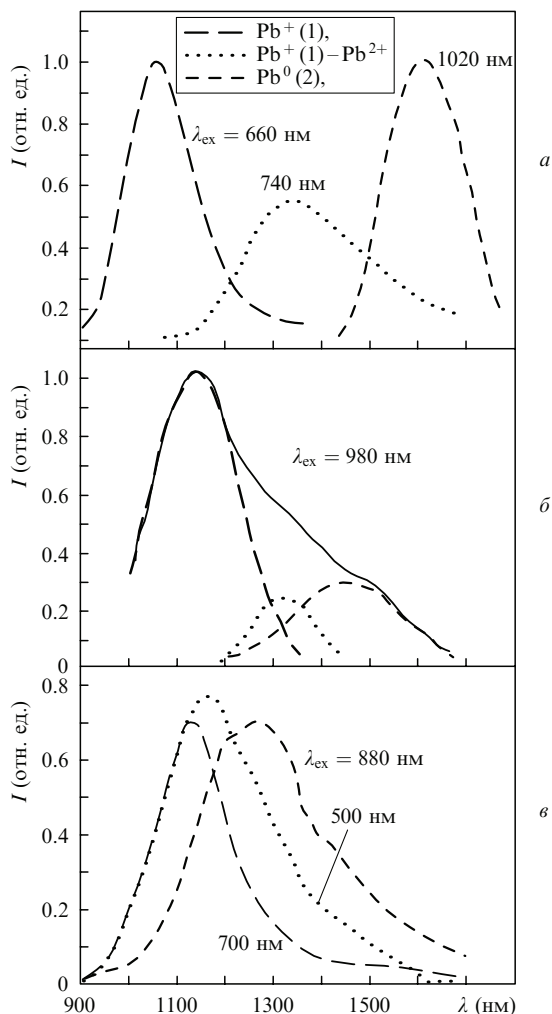


Рис.1. Спектры люминесценции оптических дефектных центров свинца в кристалле SrF_2 [21] (а), германосиликатного стекла, легированного висмутом [23] (сплошная кривая – экспериментальный спектр, прерывистые кривые – разложение экспериментальной кривой на гауссовы компоненты спектра) (б) и $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -стекла, легированного висмутом, при возбуждении на различных длинах волн [14] (в).

$\text{Pb}^+(1)$ и $\text{Pb}^0(2)$. Отсутствие люминесценции димерного центра авторы объясняют недостаточно высокой (1%) атомной концентрацией Bi в BaF_2 .

Таким образом, оптические дефектные центры, образованные Tl , Pb и Bi в кристаллах, люминесцируют в ближней ИК области спектра при возбуждении излучением с длинами волн 400–1000 нм, при этом полосы люминесценции лежат в спектральной области 900–1700 нм.

Поскольку практически во всех исследованных стёклах и стеклянных волоконных световодах полосы ИК люминесценции висмута расположены в том же спектральном диапазоне (рис.1, б, в), мы имеем веское основание предположить, учитывая изоэлектронную структуру элементов $\text{Tl}^0-\text{Pb}^+-\text{Bi}^{2+}$ ($6s^26p^1$), что висмутовыми центрами в стёклах, люминесцирующими в ближней ИК области спектра, являются оптические дефектные центры, аналогичные центрам Tl , Pb и Bi в кристаллах. С учётом близости многих характеристик Bi и Pb и изоэлектронной структуры пар Pb^0-Bi^+ , $\text{Pb}^+-\text{Bi}^{2+}$, $\text{Pb}^{2+}-\text{Bi}^{3+}$ логично предположить, что в стёклах, легированных Bi , могут образовываться следующие оптические дефектные центры: $\text{Bi}^{2+}(1)$ (состоит из Bi^{2+} + вакансия

кислорода либо другая анионная вакансия), димер $\text{Bi}^{2+}(1)-\text{Bi}^{3+}$ (состоит из ионов Bi^{2+} и Bi^{3+} , разделённых вакансией) и $\text{Bi}^+(2)$ (состоит из Bi^+ , расположенного между двумя вакансиями). Если это так, то из анализа спектров люминесценции Bi в различных стёклах с достаточно высокой для образования димеров молярной концентрацией Bi (не менее 1%) и из сравнения этих спектров со спектрами Pb в кристаллах (см. рис.1) можно сделать вывод, что полосы люминесценции в легированных висмутом стёклах, наблюдаемые вблизи 1100 и 1300 нм, обусловлены $\text{Bi}^{2+}(1)$ и димерными центрами соответственно.

Учитывая неупорядоченность и разнообразие дефектов сетки стекла, можно предположить, что в структуру оптических дефектных центров могут входить не только анионные вакансии, но и другие дефекты сетки стекла, что может привести к модификации оптических дефектных центров с незначительным сдвигом полос люминесценции. Вариация состава стекла и технологических условий его изготовления может приводить к образованию только части указанных дефектных центров.

В пользу предложенных висмутовых оптических дефектных центров говорят следующие экспериментальные результаты.

1. Наблюдение люминесценции ближнего ИК диапазона в германосиликатном волоконном световоде [25] и в германатном стекле [16], легированных свинцом. Полосы люминесценции расположены в областях около 1100 и 1260 нм, что даёт основание приписать их центру $\text{Pb}^+(1)$ и димерному центру свинца соответственно (см. рис.1, а). В то же время практически во всех стёклах, легированных Bi , наблюдаются полосы люминесценции, также расположенные вблизи 1100 и 1300 нм. Отсюда следует очень важный вывод о том, что положение полос люминесценции оптических дефектных центров Pb и Bi слабо зависит от состава матрицы и её структуры (стекло, кристалл).

2. В экспериментах по исследованию зависимости коэффициента поглощения висмутового центра на $\lambda = 500$ нм от концентрации введённого висмута [14] обнаружено, что коэффициент поглощения пропорционален квадрату концентрации висмута (рис.2), и это может говорить об образовании Bi -димеров. Более того, определён общий заряд димера, который оказался равным $5+$ [26], что совпадает с величиной заряда предложенного димера $\text{Bi}^{2+}(1)-\text{Bi}^{3+}$.

3. Обнаружение практически одинаковых спектров люминесценции ближнего ИК диапазона в германатном

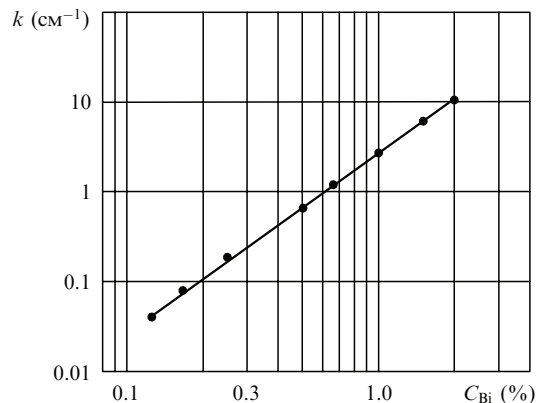


Рис.2. Зависимость коэффициента поглощения висмутового центра на $\lambda = 500$ нм от молярной концентрации введённого в стекло Bi .

стекле, легированном Вi, Pb, Sn и Sb, при различных длинах волн накачки [16]. Авторы этой статьи считают, что оптическими центрами, ответственными за наблюдаемую люминесценцию, являются точечные дефекты или локализованные состояния в стекле, вызванные присутствием указанных элементов. Однако структура этих оптических центров предложена не была. Приведенные выше экспериментальные данные и их обсуждение с неизбежностью приводят к выводу, что стёкла, легированные Вi, Pb, Sn и Sb, имеют одинаковые оптические дефектные центры и, следовательно, одинаковые спектры люминесценции. Для этого достаточно продолжить ряд элементов с изоэлектронной структурой $ns^2 np^1$: $Tl^0 - Pb^+ - Bi^{2+} - Sn^+ - Sb^{2+}$. При этом становится понятным, почему, в отличие от Pb и Вi, легированные Sn и Sb стёкла люминесцируют только в случае их синтеза в атмосфере азота [16]. Хорошо известно, что Pb^{2+} и Bi^{3+} легко восстанавливаются при высокой температуре, а для восстановления Sb^{3+} и Sn^{4+} требуется атмосфера азота.

И наконец, структура предложенных дефектных центров не противоречит многочисленным экспериментальным результатам, показывающим, что люминесценция в ближней ИК области обусловлена висмутом в низком валентном состоянии.

- Murata K., Fujimoto Y., Kanabe T., Fujita H., Nakatsuka M. *Fusion Engineering and Design*, **44**, 437 (1999).
- Fujimoto Y., Nakatsuka M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L279 (2001).
- Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Yang I., Jiang X., Zhu C. *Opt. Lett.*, **29**, 1998 (2004).
- Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Dianov E.M., Umnikov A.A., Yashkov M.V., Guryanov A.N. *ECOC* (Glasgow, 2005, paper Th3.3.5).
- Haruna T., Kakui M., Taru T., Ishikawa Sh., Onishi M. *Opt. Appl. Topical Meeting* (Budapest, 2005, paper MC3).
- Дианов Е.М., Двойрин В.В., Машинский В.М., Умников А.А., Яшков М.В., Гурьянов А.Н. *Квантовая электроника*, **35**, 1083 (2005).
- Dianov E.M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6890**, 6890OH-1-11 (2008).
- Bufetov I.A., Dianov E.M. *Laser Phys. Lett.*, **6**, 487 (2009).
- Дианов Е.М., Мелькумов М.А., Шубин А.В., Фирстов С.В., Хопин В.Ф., Гурьянов А.Н., Буфетов И.А. *Квантовая электроника*, **39**, 1099 (2009).
- Meng X., Qiu J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C. *Opt. Express*, **13**, 1628 (2005).
- Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Zhu C. *Opt. Lett.*, **30**, 2433 (2005).
- Khonthon S., Morimoto S., Arai Y., Ohishi Y. *J. Ceram. Soc. Jpn*, **115**, 259 (2007).
- Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **33**, 1488 (2008).
- Denker B., Galagan B., Osiko V., Shulman I., Sverchikov S., Dianov E. *Laser Phys.*, **19**, 1105 (2009).
- Ren J., Yang I., Qiu J., Chen D., Jiang X., Zhu C. *Sol. State Commun.*, **140**, 38 (2006).
- Sharonov M.Yu., Bykov A.B., Petricevich V., Alfano R.R. *Opt. Lett.*, **33**, 2131 (2008).
- Goovaerts E., Andriessen J., Nistor S.V., Schoemaker D. *Phys. Rev. B*, **24**, 29 (1981).
- Gelerman W., Luty F., Pollock C.R. *Opt. Commun.*, **39**, 391 (1981).
- Mollenauer L.F., Vieira N.D., Szeto L. *Phys. Rev. B*, **27**, 5332 (1983).
- Ahlers F.J., Lohse F., Spaeth J-M. *J. Phys.C: Sol. State Phys.*, **18**, 3381 (1985).
- Fockele M., Lohse F., Spaeth J-M., Bartram R.H. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, 13 (1989).
- Bartram R.H., Fockele M., Lohse F., Spaeth J-M. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, 27 (1989).
- Ren J., Dong H., Zeng H., Hu X., Zhu C., Qiu J. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **19**, 1395 (2007).
- Jian Ruan, Liangbi Su, Jianrong Qiu, Danping Chen, Jun Xu. *Opt. Express*, **17**, 5163 (2009).
- Bufetov I.A., Firstov S.V., Khopin V.F., Abramov A.N., Guyanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **17**, 13487 (2009).
- Denker B.I., Galagan B.I., Osiko V.V., Shulman I.L., Sverchikov S.E., Dianov E.M. *Appl. Phys. B*, **98**, 455 (2010).