

Влияние примесей переменной валентности на формирование висмутовых оптических центров в силикатном стекле

Б.И.Галаган, Б.И.Денкер, Лили Ху, С.Е.Сверчков, И.Л.Шульман, Е.М.Дианов

Проведены исследования влияния примесей переменной валентности (церия и железа) на формирование ИК люминесцирующих висмутовых центров и на оптические потери в области 1000–1300 нм в магнийалюмосиликатном стекле. Установлено, что дополнительно вводимый в стекло диоксид церия эффективно осветляет стекло в широком спектральном диапазоне, в том числе в области люминесценции висмутовых центров. Однако при этом происходит сокращение концентрации люминесцирующих центров. Гамма-облучение осветленного церием стекла приводит к регенерации центров, но сопровождается возникновением «серых» потерь в широком спектральном диапазоне. Введение в состав стекла микропримеси железа показало, что оно является чрезвычайно вредной примесью для висмутовых активных сред, поскольку уже в малых количествах препятствует образованию висмутовых активных центров в стекле, а также дает сильное поглощение в широкой полосе с максимумом около 1 мкм.

Ключевые слова: висмутовые центры, широкополосная ИК люминесценция, стекло.

1. Введение

Стекла, легированные висмутом, позволяют создавать перестраиваемые волоконные лазеры и усилители оптических сигналов в широком спектральном диапазоне (1100–1550 нм) [1–6]. При этом концентрация оксида висмута, вводимого в генерирующие волокна, составляет ~0.01 %, а типичная их длина оказывается порядка нескольких десятков метров.

Несмотря на значительные успехи в развитии висмутовых волоконных лазеров, природа ИК люминесцирующих висмутовых центров в стекле остается неясной. Тем не менее установлено, что возникновение активных висмутовых центров связано с дефицитом кислорода в матрице стекла, т.е. для формирования ИК излучающих висмутовых центров в расплаве стекла требуются восстановительные (или, по крайней мере, слабоокислительные) условия. В настоящее время известен широкий круг составов стекол, содержащих висмут, в которых наблюдается ИК люминесценция [7–11]. Однако генерация получена только в волокнах на основе кварцевого стекла. Препятствием для получения генерации как в кварцевых волокнах, так и в многокомпонентных стеклах являются оптические потери (поглощение и рассеяние) в полосе люминесценции висмутовых центров. Естественно предположить, что источником потерь могут быть неконтро-

лируемые примеси, вносимые в расплав стекла либо с исходными реактивами, либо (в случае тигельных методов синтеза) из материала тигля, а также продукты химических реакций с участием самого висмута.

В задачу настоящей работы входили исследования влияния примесей элементов переменной валентности (Ce, Fe) на формирование ИК люминесцирующих висмутовых центров и на оптические потери в области 1000–1300 нм в стекле на силикатной основе с целью поиска условий и возможностей снижения потерь в области генерации висмутовых центров.

2. Приготовление образцов

Для исследований был выбран тройной эвтектический состав: $10\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{MgO}-60\text{SiO}_2$. Активированное висмутом стекло данного состава ранее исследовалось в [12]. Там, в частности, было показано, что ИК люминесцирующие висмутовые центры в этом стекле имеют высокий квантовый выход люминесценции при их низких концентрациях. Это позволяет рассматривать стекло выбранного состава в качестве одной из потенциальных лазерных сред. Образцы стекол для данного исследования готовились двумя методами. Синтез серии активированных висмутом стекол, содержащих церий, проводился в индукционно-нагреваемом иридиевом тигле в азотной атмосфере при температуре ~1700 °С в течение 1 ч. Гомогенизация расплава иридиевой мешалкой и последующая высадка твердого слитка стекла из тигля позволили изготавливать образцы хорошего оптического качества длиной до 5 см и с поперечным сечением до 4 см², что обеспечивало относительно высокую точность измерения оптических потерь. В случае серии железосодержащих стекол варка велась в керамических корундовых тиглях на воздухе. Несколько корундовых тиглей с навесками шихты 50 г загружались в печь сопротивления и выдерживались при температуре 1550 °С около 2 ч, после чего тигли извлекались из печи и остывали на воздухе.

Б.И.Галаган, Б.И.Денкер, С.Е.Сверчков, И.Л.Шульман. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова 38; e-mail: galagan@ran.gpi.ru, glasser@Lst.gpi.ru
Лили Ху. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences. No. 390, Qinghe Road, Jiading, Shanghai, PRC. Postal Code: 201800

Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 14 мая 2012 г, после доработки – 23 августа 2012 г.

После синтеза образцы всех стекол отжигались при 750°C для снятия внутренних напряжений, и из них изготавливались образцы для оптических исследований.

3. Влияние церия на оптические свойства висмутсодержащего стекла

Диоксид церия используется в стекловарении как один из осветлителей оптических стекол. При этом считается, что введение церия производит дополнительное окисление примесей, создающих паразитное поглощение, в первую очередь двухвалентного железа. В работах [13, 14] было показано, что введение в состав активированного висмутом стекла диоксида церия приводит к разрушению ИК люминесцирующих висмутовых центров. Этот факт рассматривался как свидетельство того, что ИК люминесцирующие висмутовые центры представляют собой восстановленные формы изначально трехвалентного иона висмута в стекле. В настоящей работе мы изучали, как по мере увеличения содержания церия в стекле изменяются: концентрация ИК люминесцирующих висмутовых центров, концентрация центров с люминесценцией в красной области спектра, а также оптические потери в ближней ИК области.

На рис.1 в качестве примеров приведены спектры поглощения стекол, синтезированных в иридиевом тигле при температуре $\sim 1700^\circ\text{C}$. Из рисунка видно, что с ростом концентрации CeO_2 , дополнительно вводимого в Mg-Al-Si -стекло при фиксированном содержании висмута, происходит общее осветление стекол в широком диапазоне длин волн. Например, при концентрации CeO_2 0.3 мол.%, коэффициент поглощения на длине волны 1000 нм уменьшался от 0.09 до 0.01 см^{-1} . Следует заметить, что потери $\sim 0.01\text{ см}^{-1}$ представляются все еще значительными, в то время как люминесценции, характерной для Bi -содержащих центров, в этом образце уже практически не наблюдается.

В работе [15] рассматривался альтернативный способ формирования ИК люминесцирующих висмутовых центров в стекле в результате воздействия ионизирующего излучения. В настоящей работе нами были проведены дополнительные исследования воздействия гамма-облучения на церийсодержащие висмутовые стекла. Для этого был выбран нелюминесцирующий образец, содержащий 0.3 мол.% CeO_2 и 0.25 мол.% Bi_2O_3 . Этот образец зна-

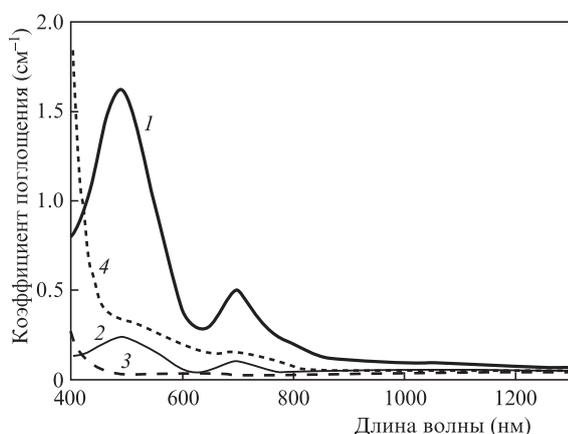


Рис.1. Спектры поглощения стекол, содержащих 0.25 мол.% Bi_2O_3 , для образцов: без церия (1), с концентрацией CeO_2 0.16 мол.% (2) и 0.3 мол.% до (3) и после гамма-облучения (4).

чально имел высокую прозрачность в широкой спектральной области (кривая 3 на рис.1). После обработки ионизирующим излучением (гамма-источник ^{60}Co , доза $\sim 500\text{ кГр}$) в нем сформировались ИК люминесцирующие висмутовые центры, идентичные образующимся в расплаве стекол без церия. В спектре поглощения исследуемого образца (кривая 4) проявились характерные полосы на $\lambda = 500$ и 700 нм . При оптическом возбуждении в эти полосы регистрировалась ИК люминесценция со спектром, характерным для того же стекла без церия. Однако за счет «серого» поглощения, возникающего в результате облучения, оптические потери в области $1-1.3\text{ мкм}$ возросли до значения 0.05 см^{-1} .

На рис.2 приведены зависимости поглощения в максимуме полосы на $\lambda = 500\text{ нм}$ и интенсивностей люминесценции на длинах волн 700 нм и 1.15 мкм от концентрации церия в серии стекол с содержанием оксида висмута 0.25 мол.%. Наблюдается хорошая корреляция между поглощением и интенсивностью люминесценции ИК центров. «Гибель» же люминесцирующих в области 700 нм висмутовых центров, которые, как это принято считать (см., напр., [16]), представляют собой одиночные ионы Bi^{2+} , при повышении концентрации церия происходит с иной, меньшей, чем у ИК центров, скоростью. Большая устойчивость «красных» люминесцирующих центров к окислению церием коррелирует с наблюдавшейся в [15] их большей термической стабильностью. Тем не менее, как видно из рис.2, и «красные», и ИК люминесцирующие центры прекращают свое существование при одной и той же концентрации церия (0.3 мол.% в условиях нашего эксперимента). Это дает основания полагать, что оба типа центров окисляются, т.е. переходят в наиболее устойчивое состояние висмута Bi^{3+} , отдавая одинаковое число электронов. Считая «красные» центры одиночными ионами Bi^{2+} и исходя из точки зрения, приведенной в работе [17], что за ИК люминесценцию отвечают сложные висмутсодержащие кластеры, логично заключить, что последние также включают в свой состав ион Bi^{2+} . Это заключение не противоречит сделанному в [18] выводу о том, что в состав ИК люминесцирующего центра входят два иона висмута с суммарным зарядом $+5$.

Таким образом, показано, что введение окислителя (диоксид церия) приводит к постепенному снижению кон-

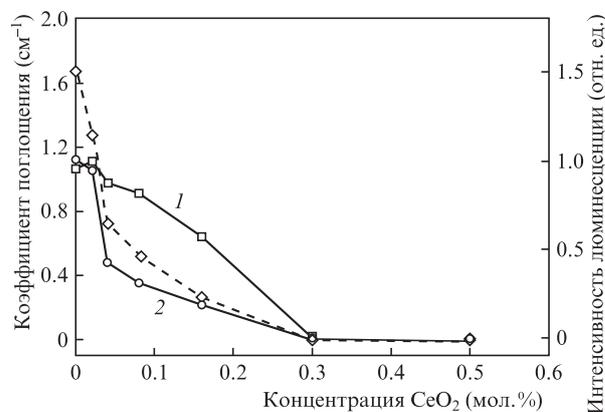


Рис.2. Зависимости коэффициента поглощения в максимуме полосы на $\lambda = 500\text{ нм}$ (штриховая кривая) и интенсивностей люминесценции висмутовых оптических центров в красной (1) и ИК (2) областях спектра от концентрации CeO_2 в стекле, содержащем 0.25 мол.% Bi_2O_3 .

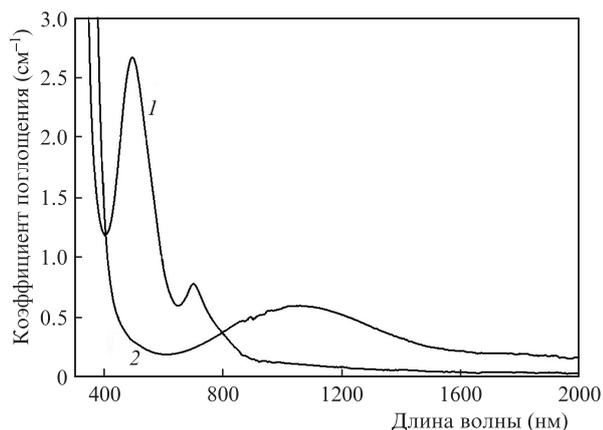


Рис.3. Примеры спектров поглощения образцов стекол, содержащих 1.0 мол. % V_2O_5 (5.15×10^{20} ионов висмута в 1 cm^3), без дополнительного легирования (1) и с добавкой ионов железа в концентрации $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (2).

центрации люминесцирующих центров (излучающих как в ИК, так и в видимой областях спектра) вплоть до полного подавления их образования при некоторой критической концентрации (в условиях нашего эксперимента – около 0.3 мол. % CeO_2). Неактивное поглощение в ИК области при введении церия также снижается, однако радикально изменить ситуацию в пользу ИК люминесцирующих центров при введении диоксида церия (во всяком случае в условиях выполненных экспериментов) не удалось.

4. Влияние примеси железа на оптические свойства висмутсодержащего стекла

На рис.3 приведены спектры поглощения совместно приготовленных в печи сопротивления образца стекла, активированного только висмутом в концентрации 1.0 мол. % V_2O_5 (кривая 1), и образца, дополнительно легированного ионами железа в концентрации $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (кривая 2). Спектры поглощения свидетельствуют, что железо является эффективным окислителем висмутовых центров даже в концентрациях, много меньших, чем в случае церия. При этом само железо переходит в двухвалентное состояние, которое характеризуется интенсивным поглощением с широкой полосой около 1 мкм. Никакой люминесценции в образце стекла, солегирированном ионами железа, обнаружено не было. Исследования образцов стекол с содержанием легирующих добавок, в четыре раза меньшим (0.25 мол. % V_2O_5 , $5.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ атомов железа), показали, что люминесцирующие висмутовые центры при таких концентрациях также не образуются. Таким образом, можно сделать вывод, что при уменьшении концентрации висмута в стекле роль железа и ему подобных примесей и, соответственно, требования к чистоте используемых реактивов возрастают.

5. Выводы

Установлено, что диоксид церия, вводимый в висмутсодержащее стекло эффективно осветляет его в широком спектральном диапазоне, в том числе в области люминесценции висмутовых центров. Однако при этом происходит уменьшение концентрации висмутовых центров, люминесцирующих как в ИК, так и в красной области спектра. Гамма-облучение такого осветленного церием стекла приводит к регенерации люминесцирующих центров, но сопровождается возникновением «серых» потерь в широком спектральном диапазоне.

Микропримеси железа препятствуют образованию висмутовых люминесцирующих центров и дают сильное поглощение в широкой полосе с максимумом около 1 мкм.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований П24 Президиума РАН и частично поддержана РФФИ (гранты № 11-02-01065-а и 11-02-91161-ГФЕН_а).

1. Дианов Е.М., Двойрин В.В., Машинский В.М., Умников А.А., Яшков М.В., Гурьянов А.Н. *Квантовая электроника*, **35**, 1083 (2005).
2. Dianov E., Shubin A., Melkumov M., Medvedkov O., Bufetov I. *J. Opt. Soc. Am. B*, **24**, 1749 (2007).
3. Razdobreev I., Bigot L., Pureur V., Favre A., Bouwmans G., Douay M. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 031103 (2007).
4. Bufetov I.A., Firstov S.V., Khopin V.F., Medvedkov O.I., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **33**, 2227 (2008).
5. Дианов Е.М., Фирстов С.В., Хопин В.Ф., Медведков И.О., Гурьянов А.Н., Буфетов И.А. *Квантовая электроника*, **39**, 299 (2009).
6. Dvoyrin V.V., Medvedkov O.I., Mashinsky V.M., Umnikov A.A., Guryanov A. N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **16**, 16971 (2008).
7. Mingying Peng, Jianrong Qiu, Danping Chen, Xiangeng Meng, Congshan Zhu. *Opt. Express*, **13**, 6892 (2005).
8. Xian-geng Meng, Jian-rong Qiu, Ming-ying Peng, Danping Chen, Quan-zhong Zhao, Xiong-wei Jiang, Cong-shan Zhu. *Opt. Express*, **13**, 1628 (2005).
9. Xian-geng Meng, Jian-rong Qiu, Ming-ying Peng, Danping Chen, Quan-zhong Zhao, Xiong-wei Jiang, Cong-shan Zhu. *Opt. Express*, **13**, 1635 (2005).
10. Mingying Peng, Jianrong Qiu, Danping Chen, Xiangeng Meng, Ivyun Yang, Xiong-wei Jiang, Cong-shan Zhu. *Opt. Lett.*, **29**, 1998 (2004).
11. Ren Jing, Chen Dan-Ping, Yang Guang, Xu Yin-Sheng, Zeng Hui-Dan, Chen Guo-Rong. *Chin. Phys. Lett.*, **24**, 1958 (2007).
12. Denker B., Galagan B., Osiko V., Shulman I., Sverchkov S., Dianov E. *Appl. Phys. B*, **95**, 1105 (2009).
13. Shifeng Zhou, Gaofeng Feng, Jiaying Bao, Hucheng Yang, Jianrong Qiu. *J. Mater. Research*, **22**, 1435 (2007).
14. Denker B., Galagan B., Osiko V., Sverchkov S., Dianov E. *Appl. Phys. B*, **87**, 135 (2007).
15. Denker B.I., Galagan B.I., Musalitin A.M., Shulman I.L., Sverchkov S.E., Dianov E.M. *Laser Phys.*, **21**, 746 (2011).
16. Liangbi Su, Peng Zhou, Jun Yu, Hongjun Li, Lihe Zheng, Feng Wu, Yan Yang, Qihong Yang, Jun Xu. *Opt. Express*, **17**, 13554 (2009).
17. Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **40**, 283 (2010).
18. Denker B.I., Galagan B.I., Osiko V.V., Shulman I.L., Sverchkov S.E., Dianov E.M. *Appl. Phys. B*, **98**, 455 (2010).