

# Люминесцентные свойства висмутовых активных ИК центров в стеклах на основе SiO<sub>2</sub> в спектральном диапазоне от УФ до ближнего ИК

Е.Г.Фирстова, И.А.Буфетов, В.Ф.Хопин, В.В.Вельмискин, С.В.Фирстов,  
Г.А.Буфетова, К.Н.Нищев, А.Н.Гурьянов, Е.М.Дианов

*Исследованы спектры возбуждения ИК люминесценции излучением УФ диапазона в легированных висмутом стеклах различного состава. Построены схемы энергетических уровней связанных с атомами кремния и германия ИК висмутовых активных центров (ВАЦ) до энергии ~5.2 эВ над основным уровнем. Предложена возможная схема энергетических уровней ВАЦ в фосфоросиликатном стекле. Обнаружено, что в УФ области пики возбуждения ИК люминесценции ВАЦ в исследованных стеклах в значительной степени пересекаются с полосами поглощения ионов Vt<sup>3+</sup>, указывающая на возможное участие этих ионов в формировании ВАЦ.*

**Ключевые слова:** световод, висмут, висмутовые центры, люминесценция.

## 1. Введение

Исследование стекол, легированных висмутом, и волоконных световодов на их основе позволило создать целый ряд новых эффективных лазеров, генерирующих в диапазоне 1.15–1.75 мкм [1–3], волоконных оптических усилителей [4, 5] и суперлюминесцентных источников излучения [6, 7]. Легирование стекол определенных составов малым (~0.1 мас.%) количеством висмута приводит к формированию в них ИК висмутовых активных центров (ВАЦ), которым новая активная среда обязана своими люминесцентными и усилительными свойствами. Физическая модель ВАЦ, удовлетворительно объясняющая хотя бы основные известные экспериментальные факты, до настоящего времени еще не предложена, поэтому получение новых объективных данных о ВАЦ является необходимым условием дальнейшего прогресса в этой области.

Как было показано ранее (см., напр., [8–10]), свойства ВАЦ существенно зависят от состава стекла. В работе [11] были подробно исследованы спектры люминесценции легированных висмутом волоконных световодов из кварцевого, германатного, фосфоросиликатного и алюмосиликатного стекол при малых (не более 0.1 мас.%) концентрациях висмута, характерных для световодов эффективных висмутовых волоконных лазеров. В результате

кварцевом световоде без дополнительных примесей был обнаружен только один тип ВАЦ\*, который можно рассматривать как ИК ВАЦ, ассоциированный с кремнием (Si-ВАЦ). В германатном стекле, легированном висмутом, наблюдалась люминесценция ВАЦ с несколькими другими свойствами, что связано с присутствием германия (Ge-ВАЦ). Кроме того, в германатном световоде, в сердцевине которого есть небольшое количество SiO<sub>2</sub>, наблюдалась также сравнительно слабая люминесценция Si-ВАЦ. В фосфоросиликатных и алюмосиликатных стеклах, аналогично германатному стеклу, присутствуют P-ВАЦ, Si-ВАЦ и Al-ВАЦ, Si-ВАЦ соответственно (наличие Si-ВАЦ в алюмосиликатном стекле с висмутом особенно четко зафиксировано в [13]). До настоящего времени трехмерные спектры возбуждения–эмиссии люминесценции ВАЦ были получены только в диапазоне длин волн возбуждения 450–1600 нм [11]. Это позволило определить положение трех самых нижних возбужденных энергетических уровней для Si-ВАЦ и Ge-ВАЦ.

Для поиска и определения положения вышележащих уровней ВАЦ в настоящей работе люминесцентные свойства ВАЦ исследовались при длинах волн возбуждения от 250 до 900 нм, что позволило (с использованием результатов работы [11]) построить трехмерные спектры возбуждения–эмиссии люминесценции легированных висмутом стекол в широком диапазоне длин волн (от 250 до 1600 нм).

## 2. Образцы и методы исследования

Наибольший интерес представляет исследование ВАЦ в стеклах, в которых уже была продемонстрирована эффективная лазерная генерация. Поэтому мы исследовали заготовки волоконных световодов с сердцевиной из легированного висмутом кварцевого, германосиликатного, фосфоросиликатного и алюмосиликатного стекол. Обо-

Е.Г.Фирстова, В.В.Вельмискин, С.В.Фирстов, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: kilena85@mail.ru, fir@fo.gpi.ru

И.А.Буфетов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9

В.Ф.Хопин, А.Н.Гурьянов. Институт химии высококачественных веществ РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Тропинина, 49

Г.А.Буфетова. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

К.Н.Нищев. Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Россия, 430005 Саранск, ул.Большевикская, 68

\* Следует отметить, что предположение о существовании в кварцевом стекле нескольких различных ВАЦ [12] не подтверждается как результатами работы [11], так и результатами настоящей статьи.

лочка всех исследованных заготовок состояла из чистого  $\text{SiO}_2$  (в качестве материала для нее использовались опорные трубы из стекла Heraeus 300), в случае заготовки с сердцевинкой из чистого  $\text{SiO}_2$  вводился дополнительный отражающий слой из  $\text{SiO}_2$ , легированного фтором [14]. Список образцов с указанием технологии их изготовления представлен в табл.1. Концентрация висмута во всех исследуемых образцах была менее 0.1 мас. % – порога чувствительности нашей аппаратуры, поэтому здесь она не указана.

Табл.1. Обозначение, метод изготовления и состав исследованных стекол.

Стекло	Состав	Метод изготовления
SBi	100% $\text{SiO}_2$ (+Bi)	Powder-in-tube [14]
GSBi	5% $\text{GeO}_2$ + 95% $\text{SiO}_2$ (+Bi)	MCVD
ASBi	3% $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 97% $\text{SiO}_2$ (+Bi)	MCVD
PSBi	10% $\text{P}_2\text{O}_5$ + 90% $\text{SiO}_2$ (+Bi)	MCVD

В настоящее время отсутствуют широкодоступные достаточно яркие источники УФ излучения в диапазоне 250–450 нм для возбуждения одномодовых световодов (таких, например, как источник излучения суперконтинуума, применявшийся в [11]). Поэтому измерения спектров люминесценции в настоящей работе проводились в заготовках соответствующих волоконных световодов с помощью спектрофлуориметра FLS920 (Edinburgh Instruments, Великобритания) в диапазоне длин волн возбуждения 250–900 нм. В измерениях использовались образцы, вырезанные перпендикулярно оси заготовки и по форме напоминающие шайбу. Плоские поверхности шайбы были отполированы, ее высота изменялась от 0.1 до 2 мм в различных экспериментах. Диаметр сердцевинки, находящийся на оси заготовки, составлял  $\sim 1.5$  мм при общем диаметре заготовки, равном  $\sim 10$  мм.

Люминесцентные свойства заготовок и вытянутых из них волоконных световодов, вообще говоря, могут различаться, т.к. волоконные световоды в отличие от заготовок проходят дополнительно ряд технологических операций, включающих в себя несколько циклов нагревания до  $\sim 2000^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением. Так, в [15] наблюдалось изменение люминесцентных свойств при вытяжке дырчатых волоконных световодов, легированных висмутом (в данном случае свойства сердцевинки изменялись из-за воздействия кислорода в отверстиях световода, прилегающих к сердцевине). Для образцов, перечисленных в табл.1, измерения показали, что спектры люминесценции заготовок волоконных световодов практически не отличаются от спектров люминесценции одномодовых световодов для длин волн возбуждения в диапазоне 450–900 нм. Данное обстоятельство позволило предположить, что спектры люминесценции для исследуемых заготовок и световодов не различаются (или различаются незначительно) в диапазоне длин волн 250–2000 нм.

Ниже мы представляем результаты измерений, выполненных в настоящей работе и в работе [11] как единую зависимость интенсивности люминесценции  $I_{\text{lum}}$  от длин волн возбуждения ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) и эмиссии ( $\lambda_{\text{em}}$ ) люминесценции. Каждый трехмерный спектр возбуждения–эмиссии люминесценции (3D СЛ) построен на основании более сотни обычных двумерных спектров люминесценции, снятых с шагом 10 нм по  $\lambda_{\text{ex}}$ , и является очень компактным способом представления полученной информации. На таком

трехмерном графике наглядно представлены как полосы люминесценции, так и спектральные области возбуждения каждой наблюдаемой полосы.

Результаты измерений интенсивности люминесценции корректировались на спектральную чувствительность канала регистрации и нормировались на мощность излучения возбуждения на каждой длине волны. Величина шага по  $\lambda_{\text{ex}}$  (10 нм), с которым проводились измерения, определяет, главным образом, точность представления длин волн на 3D СЛ. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

Кроме того, нами были измерены спектры оптического поглощения излучения в УФ области в образцах заготовок в диапазоне длин волн 190–350 нм. Потери в УФ части спектра измерялись на тех же полированных пластинках, вырезанных перпендикулярно оси заготовок, с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC.

### 3. Результаты

#### 3.1. УФ поглощение в стеклах, легированных висмутом

На рис.1,а приведены измеренные спектры поглощения заготовок в области 190–350 нм. Во всех образцах (кроме GSBi) наблюдается полоса поглощения с центром около 220–240 нм (назовем ее Ab), обусловленная присутствием атомов висмута. Действительно, в заготовках такого же состава, но без висмута, она отсутствует: поглощение в них не превышает 1 дБ/мм (для сравнения на рис.1,а приведен спектр поглощения кварцевого стекла, полученного по используемой нами технологии, но без

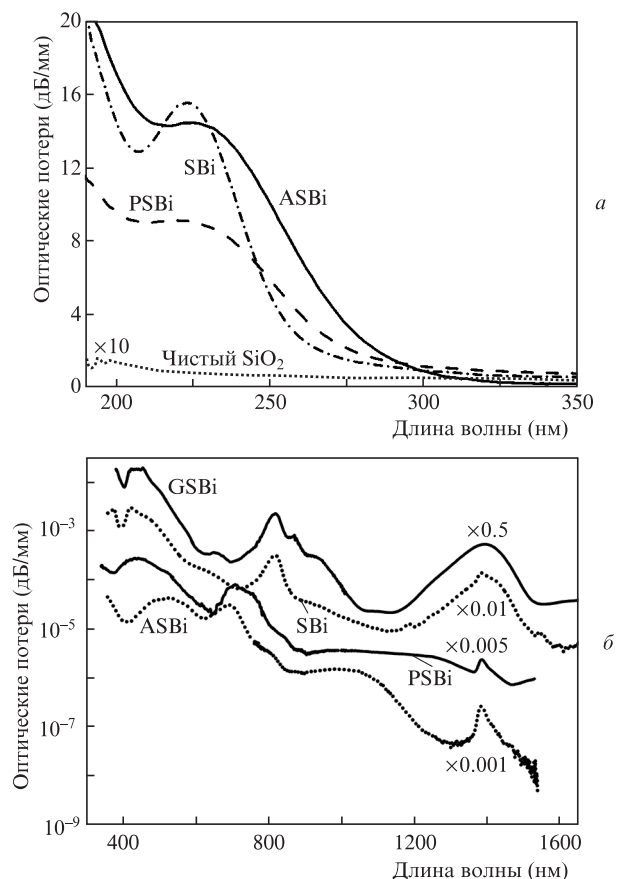


Рис.1. Спектры поглощения заготовок в УФ области (а) и волоконных световодов в видимой и ИК областях (б).

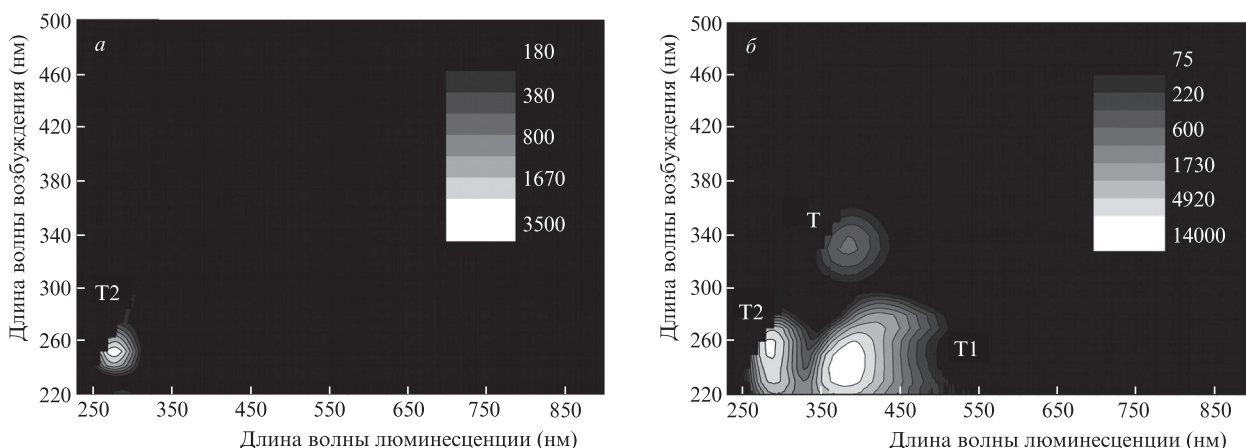


Рис.2. Спектры люминесценции заготовок из чисто кварцевого (а) и германосиликатного (б) стекол без висмута. Здесь и ниже интенсивность люминесценции на 3D СЛ указана в произвольных единицах.

добавления висмута). Что же касается образца GSbI, то в нем наблюдается примерно на порядок более мощная полоса поглощения с центром на 242 нм, которая принадлежит германиевым кислородно-дефицитным центрам (ГКДЦ) [16] и препятствует наблюдению полосы, связанной с висмутом.

На рис.1,а видно, что во всех случаях полоса Ab располагается на склоне более мощной полосы поглощения, максимум которой лежит, видимо, в области вакуумного УФ. Данное обстоятельство существенно затрудняет определение положения максимума полосы Ab при регистрации поглощения только до 190 нм (граница рабочей области нашего спектрофотометра). На основании многочисленных исследований (см., напр., [17]) полоса Ab идентифицируется как принадлежащая переходу  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  в ионе  $Bi^{3+}$ . Подобная полоса присутствует также в спектрах ионов  $Tl^+$  и  $Pb^{2+}$  ( $d^{10}s^2$ ). Более того, существует широко используемая методика определения окислительно-восстановительных свойств стекол по смещению полосы поглощения Ab по длине волны в зависимости от состава стекла при условии его легирования незначительным количеством висмута (или таллия и свинца, см. [18] и ссылки в ней). Таким образом, в образцах SBi, PSBi и ASBi наблюдаются полосы поглощения трехвалентного висмута, расположенные в диапазоне 220–240 нм. На рис.1,б приведены спектры поглощения волоконных световодов (см. табл.1) в видимой и ИК областях. Они взяты из работ [2, 11], где можно найти и описание этих графиков. Отметим, что полоса Ab соответствует наиболее низкому по энергии переходу в ионе  $Bi^{3+}$ , поэтому в видимом и ИК диапазонах полосы поглощения этого иона отсутствуют.

### 3.2. Люминесцентные свойства ВАЦ в УФ области

Были детально изучены люминесцентные свойства ВАЦ в световодах из кварцевого стекла, содержащих не только висмут, но и Al, P, Ge. Спектры люминесценции  $I_{lum}(\lambda_{ex}, \lambda_{em})$  построены для каждого образца из табл.1, а также для двух образцов, не содержащих висмут (в табл.1 не приведены).

Световод с сердцевинкой из чисто кварцевого стекла, легированного висмутом. Известно, что при УФ облучении стекла может возбуждаться люминесценция, обусловленная наличием собственных дефектов сетки стекла. Для

устранения неоднозначности в определении пиков, относящихся к ВАЦ или к собственным дефектам, были измерены 3D СЛ для одинаковых по составу образцов, один из которых содержал висмут, а другой – нет. На рис.2,а приведен такой спектр люминесценции, полученный для заготовки из чистого кварцевого стекла. В этом случае наблюдался единственный пик люминесценции T2 ( $\lambda_{ex} = 252$  нм,  $\lambda_{em} = 279$  нм). Ее появление обусловлено синглет-синглетным переходом кварцевого кислородно-дефицитного центра (ККДЦ) [19, 20]. Люминесценция триплет-синглетного перехода этого центра (возбуждение на 252 нм, люминесценция на 460 нм) в наших экспериментах не регистрировалась, поскольку сила осциллятора этого перехода на семь порядков меньше силы осциллятора синглет-синглетного перехода [19].

На рис.3,а приведен 3D СЛ в области 240–1600 нм образца SBi (отрезка заготовки и световода). Измерения 3D СЛ в области длин волн возбуждения 450–1600 нм проводились ранее на волоконном световоде [11]. В области 240–450 нм подобные спектры получены впервые. Следует отметить, что ранее оптические свойства таких стекол и световодов исследовались в [10, 12, 14, 21]. Для Si-ВАЦ типичным является возникновение трех групп полос: А, В и С, соответствующих длинам волн люминесценции 1410, 830 и 600 нм (рис.3,а). В [11] были зарегистрированы пики

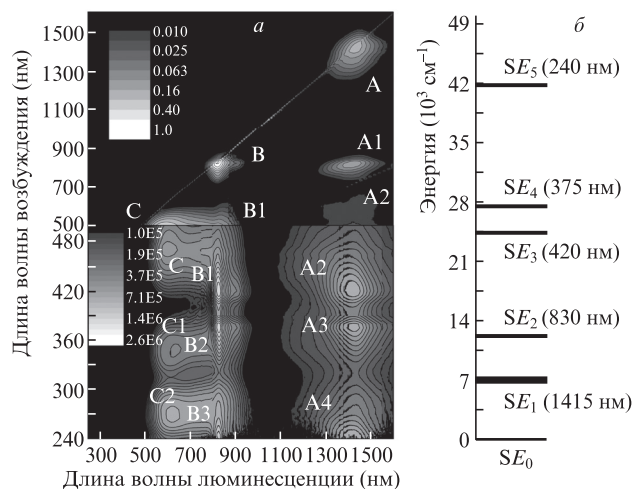


Рис.3. Спектр люминесценции ВАЦ для образца SBi (а) и схема энергетических уровней ВАЦ, ассоциированного с кремнием (б).

люминесценции А, А1, А2, В, В1, а также принадлежащий двухвалентному висмуту пик С.

При возбуждении люминесценции в диапазоне 250–450 нм нами наблюдались принадлежащие этим же сериям попарно расположенные (на одной горизонтальной линии) пики ИК люминесценции В2 (376 и 827 нм) и А3 (375 и 1417 нм), а также В3 (~240 и 827 нм) и А4 (~240 и ~1417 нм) (рис.3,а). По их положению были определены значения энергий еще двух расположенных выше уровней возбуждения ВАЦ (кроме известных ранее). Построенная схема энергетических уровней, принадлежащих Si-ВАЦ, приведена на рис.3,б. Было определено, что время жизни ВАЦ на уровне  $SE_1$  составляет 640 мкс, на  $SE_2$  – 40 мкс и на  $SE_3$  – 3 мкс.

Одновременно с ИК люминесценцией появляется красная люминесценция (пики С (470 и 603 нм), С1 (348 и 635 нм), С2 (270 и 623 нм)), которая в отличие от групп пиков А и В имеет спектр возбуждения, не соответствующий построенной схеме уровней энергии Si-ВАЦ. Данный факт указывает на то, что происхождение ИК и красной люминесценции имеет различную природу. Как было показано в [11], спектры возбуждения красной люминесценции (время жизни 3–5 мкс) близки к спектрам возбуждения ионов двухвалентного висмута в кристаллах [22–24], что позволяет сделать вывод о том, что пики люминесценции С–С2 на рис.3,а соответствуют люминесценции ионов  $Bi^{2+}$ .

Значения  $\lambda_{ex}$  и  $\lambda_{em}$ , которые соответствуют максимумам пиков люминесценции, наблюдаемых нами в образце SBi при возбуждении в области длин волн 240–500 нм, приведены в табл.2. Положения пиков люминесценции данного образца при  $\lambda_{ex} \geq 450$  нм см. в [11].

Табл.2. Основные пики люминесценции, наблюдаемые в образце SBi (рис.3,а) при  $240 \text{ нм} \leq \lambda_{ex} \leq 500 \text{ нм}$ .

Пик люминесценции	$\lambda_{ex}$ (нм)	$\lambda_{em}$ (нм)
A2	422	1417
A3	375	1417
A4	~240	~1417
B1	421	827
B2	376	827
B3	~240	827
C	470	603
C1	348	635
C2	270	623

Световод с сердцевинкой из германосиликатного стекла с висмутом. Известно, что возбуждение УФ излучением германосиликатного стекла без висмута часто приводит к появлению интенсивной синей люминесценции, что является следствием присутствия в стекле ГКДЦ. Синее свечение таких стекол легко наблюдается невооруженным глазом. Спектр люминесценции  $I_{lum}(\lambda_{em}, \lambda_{ex})$  образца, по составу повторяющего GSBi из табл.1, но без висмута, представлен на рис.2,б.

Люминесценция ГКДЦ характеризуется тремя интенсивными (примерно на порядок более яркими, чем люминесценция ККДЦ на рис.2,а) максимумами Т (333 и 384 нм), Т1 (242 и 382 нм), Т2 (255 и 286 нм). Структура и оптические свойства ГКДЦ изучены достаточно подробно во многих работах (напр., [16, 19]). Известно, что пики люминесценции Т и Т1 обусловлены триплет-синглетными

переходами, а Т2 – синглет-синглетным переходом ГКДЦ. В наших экспериментах интенсивность люминесценции в пиках Т2 и Т1 была сравнима и примерно в три раза превышала интенсивность люминесценции в пике Т.

В спектре люминесценции  $I_{lum}(\lambda_{em}, \lambda_{ex})$  стекла GSBi (рис.4,а) содержится гораздо большее число полос люминесценции, чем в спектре SBi (рис.3,а). Во-первых, здесь присутствуют все пики люминесценции Si-ВАЦ (серии А и В). Это естественно, поскольку сердцевина заготовки GSBi и полученного из нее световода содержит большое количество  $SiO_2$ . Во-вторых, в работе [11] было показано, что в световоде с германатной (состоящей в основном из  $GeO_2$ ) сердцевинкой наблюдается система пиков люминесценции Ge-ВАЦ, подобная системе пиков Si-ВАЦ. Однако только некоторые из них видны на рис.4,а – это BG, BG1 и AG2. По-видимому, из-за сравнительно небольшой концентрации  $GeO_2$  в нашем световоде интенсивность пиков AG, AG1 (их положение обозначено на рис.4,а по данным [11]) была недостаточной для регистрации на фоне более яркой люминесценции. На рис.4,а мы видим и не наблюдавшиеся ранее пики люминесценции BG2, BG3, AG3 и AG4, которые, судя по положению полос эмиссии люминесценции, также принадлежат Ge-ВАЦ. Следует отметить, что наличие мощной линии поглощения ГКДЦ в световоде GSBi [16] (и их синяя люминесценция) может приводить к смещению наблюдаемого положения пиков люминесценции по оси  $\lambda_{ex}$ . В частности, наблюдается смещение  $\lambda_{ex}$  максимума В3 для световода GSBi на 30 нм в длинноволновую сторону по сравнению с аналогичным пиком В3 в чисто кварцевом световоде SBi (с ~240 нм для SBi до ~270 нм для GSBi).

В-третьих, на спектре люминесценции световода GSBi, как и для световода SBi, наблюдается серия пиков красной люминесценции С (С, С1 и С2), которые относятся к люминесценции двухвалентного висмута. Только в случае GSBi их относительная интенсивность существенно ниже, поэтому можно предположить, что при увеличении концентрации оксида германия концентрация двухвалентного висмута снижается, тем более что в световоде с чисто германатной сердцевинкой красная люминесценция не регистрировалась вообще [11]. На основании данных рис.4,а можно примерно определить положение еще двух энергетических уровней Ge-ВАЦ, но с существенно меньшей точностью из-за влияния полос ГКДЦ. Полученная схема уровней ГКДЦ приведена на рис.4,б (пунктиром

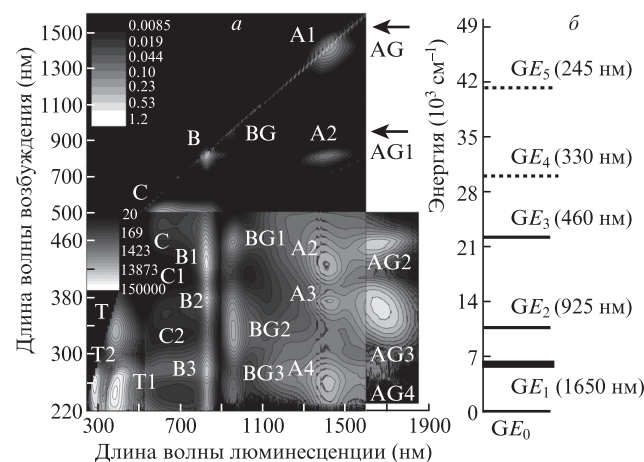


Рис.4. Спектр люминесценции ВАЦ для образца GSBi (а) и схема энергетических уровней ВАЦ, ассоциированного с германием (б).

обозначены уровни, положение которых определено с меньшей по сравнению с другими точностью из-за положения ГКДЦ). Если обычная точность определения положения уровня в наших экспериментах, как уже отмечалось, определяется фактически шагом по шкале  $\lambda_{ex}$  при получении спектров люминесценции (10 нм), то для уровней  $GE_4$  и  $GE_5$  (рис.4,б) ошибка может быть в несколько раз больше.

Наконец, в-четвертых, на рис.4,а также наблюдаются три пика (серия Т) люминесценции ГКДЦ (как на рис.2,б).

Значения  $\lambda_{ex}$  и  $\lambda_{em}$ , соответствующие максимумам пиков люминесценции, наблюдаемых нами в образце GSBi при возбуждении в области длин волн 240–500 нм, приведены в табл.3 (положения пиков люминесценции образца при  $\lambda_{ex} \geq 450$  нм см. в [11]).

Табл.3. Основные пики люминесценции, наблюдаемые в образце GSBi (рис.4,а) при  $240 \text{ нм} \leq \lambda_{ex} \leq 500 \text{ нм}$ .

Пик люминесценции	$\lambda_{ex}$ (нм)	$\lambda_{em}$ (нм)
AG2	455	1646
AG3	365	1665
BG1	460	956
BG2	333	956
BG3	~247	956
T	333	387
T1	244	387
T2	260	290

Интересно отметить, что для положения уровней как Si-BAЦ, так и Ge-BAЦ выполняется соотношение  $E_2 - E_0 \approx E_3 - E_2$ , т.е. третий возбужденный уровень расположен приблизительно в два раза выше, чем второй [25].

Световоды с сердцевиной из фосфоросиликатного и алюмосиликатного стекол, легированных висмутом. Спектры люминесценции легированных висмутом и солегированных фосфором или алюминием образцов PSBi и ASBi (рис.5,а и б) существенно отличаются от спектров образцов SBi и GSBi (рис.3,а и 4,а). Так, на рис.3,а наблюдается система пиков люминесценции, расположенных в виде трапеции (А–А4 и В–В3) и попарно имеющих одну длину волны возбуждения (кроме «непарного» пика А). Такой спектр

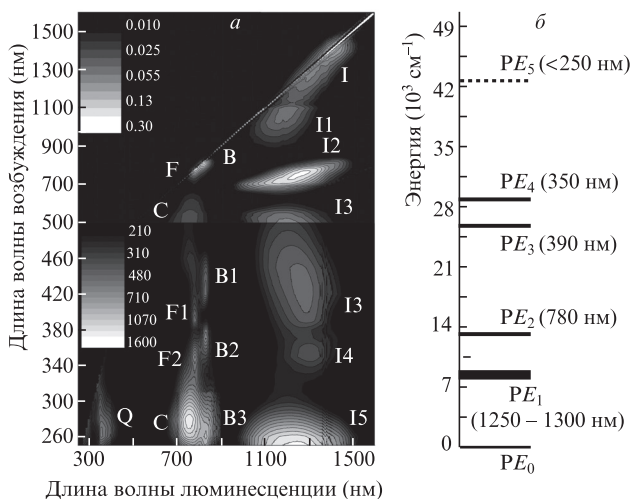


Рис.5. Спектр люминесценции ВАЦ для образца PSBi (а) и схема энергетических уровней ВАЦ, ассоциированного с фосфором (б).

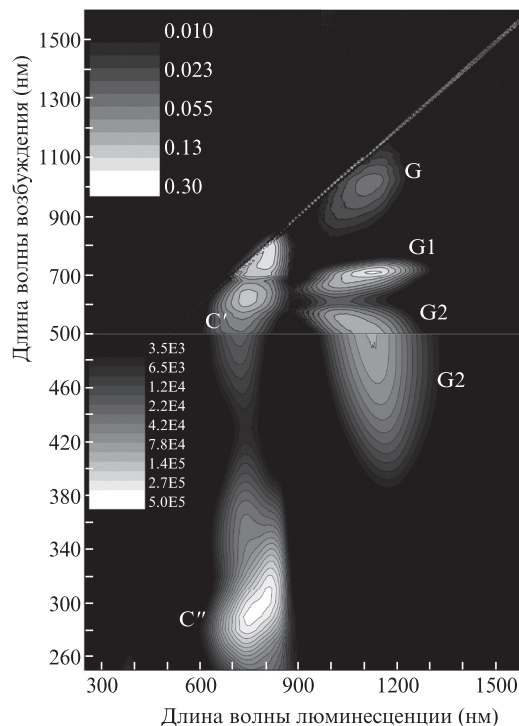


Рис.6. Спектр люминесценции ВАЦ для образца ASBi.

люминесценции позволяет фактически однозначно определить положение энергетических уровней Si-BAЦ. В спектре люминесценции PSBi и ASBi такая система отсутствует. В образце PSBi наблюдается возбуждение ИК люминесценции в области около 1250–1300 нм на ряде длин волн, начиная примерно с 250 нм (серия пиков люминесценции I–I5). Имеется также серия пиков В–В3, которая по их положению может быть определена как принадлежащая Si-BAЦ. Люминесценция на 760 нм (пик С) соответствует двухвалентному висмуту [11]. Пик С1 ( $\lambda_{em} = 757$  нм), лежащий на одной вертикали с пиком С, по-видимому, также отвечает люминесценции двухвалентного висмута при возбуждении в УФ области. Кроме того, люминесценция наблюдается в УФ области: пик Q на  $\lambda_{em} = 360$  нм, положение которого по  $\lambda_{ex}$  и  $\lambda_{em}$  соответствует люминесценции на переходе  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  иона  $Bi^{3+}$ . Это уже описано в работах [26, 27] для стекол и кристаллов. Наконец, имеется серия пиков люминесценции F–F2, которая по своему положению подобна серии В–В3 (возможно, что пик F3 – аналог пика В3 – не наблюдается из-за присутствия яркого пика С1).

Если предположить, что структура Р-ВАЦ в какой-то степени подобна структуре Si-BAЦ и Ge-BAЦ, то, основываясь на положении пиков F–F2 по длинам волн возбуждения, мы можем оценить энергии 2-го, 3-го и 4-го возбужденных состояний Р-ВАЦ. Положение 1-го возбужденного состояния Р-ВАЦ можно оценить как по положению полосы I (рис.5,а), так и по спектральному диапазону длин волн генерации, полученному на Р-ВАЦ [28]. Информацию о положении 5-го энергетического уровня Р-ВАЦ можно получить по длине волны возбуждения ИК полосы I5. Полученная схема уровней Р-ВАЦ приведена на рис.5,б. Отметим, что в этой схеме, как и в схемах уровней Si-BAЦ и Ge-BAЦ, выполняется условие  $2PE_2 \approx PE_3$ . Разумеется, данная схема в настоящее время может рассматриваться только как первое приближение для опи-

сания уровней Р-ВАЦ, на что указывает сложный спектр возбуждения ИК излучения в области 1–1.5 мкм.

Значения  $\lambda_{ex}$  и  $\lambda_{em}$ , которые соответствуют максимумам пиков люминесценции, наблюдаемых нами в образце PSBi при возбуждении в области длин волн 240–500 нм, приведены в табл.4 (положение пиков люминесценции образца при  $\lambda_{ex} \geq 450$  нм см. в [11]).

Табл.4. Основные пики люминесценции, наблюдаемые в образце PSBi (рис.5,a) при  $240 \text{ нм} \leq \lambda_{ex} \leq 450 \text{ нм}$ .

Пик люминесценции	$\lambda_{ex}$ (нм)	$\lambda_{em}$ (нм)
I3	427	1277
I4	353	1300
I5	~250	~1250
F1	390	783
F2	350	783
C1	278	757
Q	265	360

Спектр люминесценции ASBi при возбуждении в УФ области значительно менее информативен, чем спектры рассмотренных выше образцов. На рис.6 наблюдается полоса C'', которая по длине волны люминесценции, близкой к  $\lambda_{em}$  полосы C', может быть отнесена к люминесценции двухвалентного висмута в алюмосиликатной матрице [11]. Кроме того, смещение по  $\lambda_{ex}$  в коротковолновую область позволило полностью прописать пик G2 (по сравнению с [11]). Обнаружено, что при такой же пороговой чувствительности схемы регистрации, как и в случае с SBi (рис.3,a), GSBi (рис.4,a) и PSBi (рис.5,a), в образцах ASBi при возбуждении УФ излучением не регистрируется люминесценция при  $\lambda_{em} > 1 \text{ мкм}$ .

Значения  $\lambda_{ex}$  и  $\lambda_{em}$ , которые соответствуют максимумам пиков люминесценции, наблюдаемых нами в образце ASBi при возбуждении в области 240–500 нм, приведены в табл.5 (положение пиков люминесценции образца при  $\lambda_{ex} \geq 450$  нм см. в [11]).

Табл.5. Основные пики люминесценции, наблюдаемые в образце ASBi (рис.6) при  $240 \text{ нм} \leq \lambda_{ex} \leq 500 \text{ нм}$ .

Пик люминесценции	$\lambda_{ex}$ (нм)	$\lambda_{em}$ (нм)
G2	510	1100
C''	297	780

### 4. Обсуждение результатов

Из полученных результатов следует, что возбуждение висмутовых центров, излучающих в ближней ИК области, можно осуществлять УФ излучением. Появление характерных полос ИК люминесценции при этом уверенно регистрируется в стеклах SBi, GSBi и PSBi. Обратная ситуация в случае ASBi: при УФ возбуждении люминесценция в ИК области не наблюдалась. Это свидетельствует о существенной роли процессов безызлучательной релаксации ВАЦ в образце ASBi, поскольку УФ излучение эффективно поглощается во всех исследованных стеклах.

УФ люминесценция  $\text{Bi}^{3+}$ , наблюдаемая в PSBi (пик Q), не регистрировалась в образцах SBi и ASBi, но возможно ее присутствие в GSBi, т.к. примерно в той же области

спектра люминесценции (рис.4,a) располагается яркий пик люминесценции ГКДЦ.

Что касается ИК люминесценции, то представляет интерес сравнить спектры поглощения образцов в УФ области (см. рис.1) со спектрами возбуждения ИК люминесценции. Для расширения спектрального диапазона до 200 нм и повышения чувствительности схемы регистрации спектры возбуждения люминесценции измерялись со временем накопления сигнала, увеличенным примерно на два порядка по сравнению с таковым для результатов, представленных на 3D СЛ (рис.7). Для сравнения здесь же показаны спектры поглощения образцов. Для образца SBi спектры возбуждения люминесценции на 1410 и 830 нм мало отличаются от спектра поглощения. В случае образца PSBi спектр возбуждения имеет более сложную структуру, чем спектр поглощения, но в среднем он также следует спектру поглощения. Наконец, в спектре возбужде-

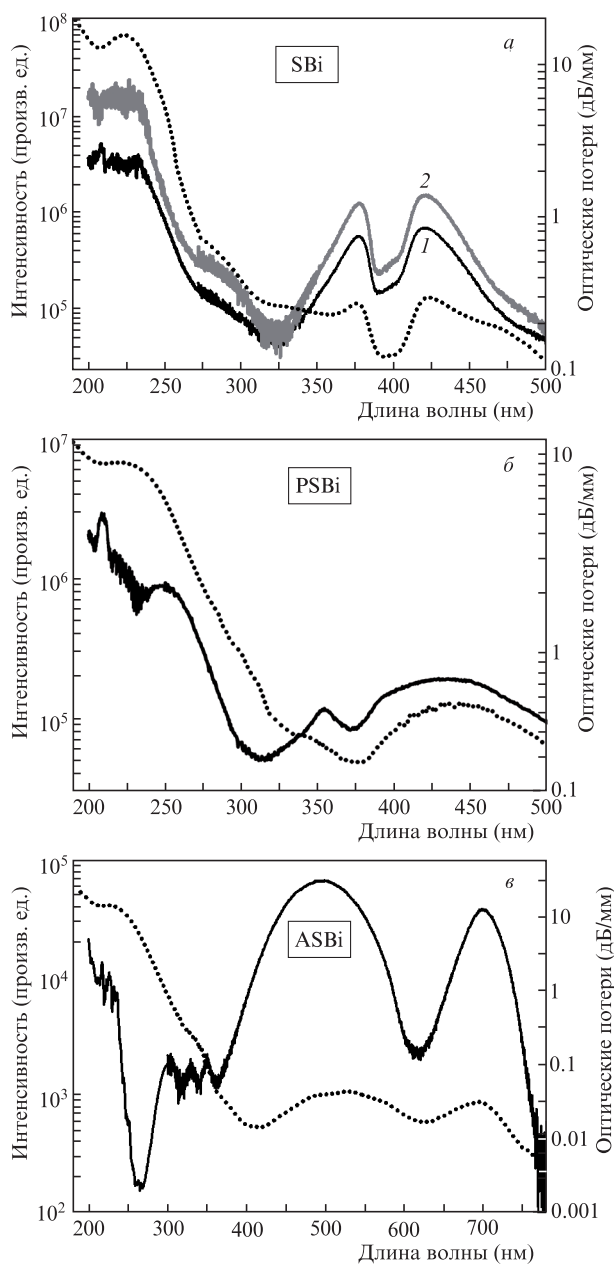


Рис.7. Спектры возбуждения ИК люминесценции (сплошные кривые) и оптических потерь (пунктирные кривые) в SBi ( $\lambda_{em} = 1410$  (1) и 830 нм (2)), PSBi ( $\lambda_{em} = 1250$  нм) и ASBi ( $\lambda_{em} = 1150$  нм).

ния люминесценции ASBi наблюдался глубокий провал на 270 нм, который и указывает на существование механизма безызлучательной релаксации. Но уже на  $\lambda_{\text{ex}} \approx 220$  нм наблюдался подъем в спектре возбуждения люминесценции на  $\lambda_{\text{em}} = 1150$  нм, т. е. люминесценции Al-ВАЦ. Следовательно, во всех трех образцах (SBi, PSBi и ASBi) наблюдается ИК люминесценция в полосах, соответствующих ВАЦ, при возбуждении на длинах волн поглощения ионов  $\text{Bi}^{3+}$ . Данное обстоятельство не позволяет исключить участие  $\text{Bi}^{3+}$  в формировании ВАЦ. В частности, необходимо исследовать возможность формирования ВАЦ на основании иона  $\text{Bi}^{3+}$  и кислородно-дефицитного центра матрицы стекла (поскольку дефицит кислорода является необходимым условием формирования ВАЦ [21]). Отметим, что возможное участие  $\text{Bi}^{3+}$  в формировании ВАЦ рассматривалось ранее в [29] (где  $\text{Bi}^{3+}$  является составляющей димера  $\text{Bi}_2^{5+}$ ) и в [30] (в виде составляющей димера  $\text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{2+}$ , разделенного анионной вакансией).

Таким образом, в настоящей работе получены спектры возбуждения–эмиссии люминесценции висмутосодержащих кварцевых стекол, в том числе солегированных оксидами германия, фосфора и алюминия. Определено положение первых пяти возбужденных энергетических уровней в Si-ВАЦ и Ge-ВАЦ. Предложена приближенная схема энергетических уровней P-ВАЦ. Приблизительное совпадение спектров возбуждения ИК люминесценции и спектров поглощения  $\text{Bi}^{3+}$  в УФ области указывает на возможность участия  $\text{Bi}^{3+}$  в формировании ВАЦ вместе с кислородно-дефицитным дефектом матрицы стекла.

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-02-01320) и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-6653.2014.2.

1. Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **42** (9), 754 (2012).
2. Dianov E.M. *J. Lightwave Technol.*, **31** (4), 681 (2013).
3. Дианов Е.М., Фирстов С.В., Альшев С.В., Рюмкин К.Е., Шубин А.В., Хопин В.Ф., Гурьянов А.Н., Медведков О.И., Мелькумов М.А. *Квантовая электроника*, **44** (6), 503 (2014).
4. Bufetov I.A., Melkumov M.A., Khopin V.F., Firstov S.V., Shubin A.V., Medvedkov O.I., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7580**, 758014 (2010).
5. Melkumov M.A., Bufetov I.A., Shubin A.V., Firstov S.V., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **36** (13), 2408 (2011).
6. Riumkin K.E., Melkumov M.A., Bufetov I.A., Shubin A.V., Firstov S.V., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **37** (23), 4817 (2012).
7. Рюмкин К.Е., Мелькумов М.А., Шубин А.В., Фирстов С.В., Буфетов И.А., Хопин В.Ф., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **44** (7), 700 (2014).
8. Peng M., Wang C., Chen D., Qiu J., Jiang X., Zhu C. *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 2388 (2005).
9. Khonthon S., Morimoto S., Arai Y., Ohishi Y. *Opt. Mater.*, **31**, 1262 (2009).
10. Neff M., Romano V., Luethy W. *Opt. Mater.*, **31**, 247 (2008).
11. Firstov S.V., Khopin V.F., Bufetov I.A., Firstova E.G., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **19** (20), 19551 (2011).
12. Razdobreev I., El Hamzaoui H., Ivanov V.Yu., Kustov E.F., Capoen B., Bouazaoui M. *Opt. Lett.*, **35** (9), 1341 (2010).
13. Dvoyrin V.V., Medvedkov O.I., Mashinsky V.M., Umnikov A.A., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **16**, 16971 (2008).
14. Буфетов И.А., Семенов С.Л., Вельмискин В.В., Фирстов С.В., Буфетова Г.А., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **40** (7), 639 (2010).
15. Zlenko A.S., Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Denisov A.N., Iskhakova L.D., Mayorova M.S., Medvedkov O.I., Semenov S.L., Vasiliev S.A., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **36** (13), 2599 (2011).
16. Neustruev V.B. *J. Phys. Condens. Matter*, **6**, 6901 (1994).
17. Oboth K.P., Lonmeier F.J., Fischer F. *Phys. Status Solidi B*, **154**, 789 (1989).
18. Duffy J.A. *J. Chem. Educ.*, **73** (12), 1138 (1996).
19. Skuja L. *J. Non-Cryst. Solids*, **16**, 239 (1998).
20. Griscom D.L. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** (10), 923 (1991).
21. Zlenko A.S., Mashinsky V.M., Iskhakova L.D., Semjonov S.L., Koltashev V.V., Karatun N.M., Dianov E.M. *Opt. Express*, **20** (21), 23186 (2012).
22. Peng M., Wondraczek L. *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** (5), 1437 (2010).
23. Gaft M., Reisfeld R., Panczer G., Boulon G., Saraidarov T., Erlich S. *Opt. Mater.*, **16** (1-2), 279 (2001).
24. Srivastava A.M. *J. Lumin.*, **78** (4), 239 (1998).
25. Firstov S.V., Khopin V.F., Velmiskin V.V., Firstova E.G., Bufetov I.A., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **21** (15), 18408 (2013).
26. Parke S., Webb R.S. *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 85 (1973).
27. Zorenko Yu., Gorbenko V., Voznyak T., Vistovsky V., Nedilko S., Nikl M. *Radiat. Meas.*, **42**, 882 (2007).
28. Bufetov I.A., Firstov S.V., Khopin V.F., Medvedkov O.I., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **33** (19), 2227 (2008).
29. Denker B.I., Galagan B.I., Osiko V.V., Shulman I.L., Sverchikov S.E., Dianov E.M. *Appl. Phys. B*, **98**, 455 (2010).
30. Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **40** (4), 283 (2010).