

Образование и оптические свойства ИК фотолюминесцентных центров в алюмофосфатном стекле, содержащем висмут

А.Н.Романов, Е.В.Хаула, В.Н.Корчак

Изготовлены образцы алюмофосфатного стекла с различным содержанием оксида висмута, демонстрирующие широкополосную фотолюминесценцию в ближнем ИК диапазоне. На основании анализа спектров фотолюминесценции сделан вывод о наличии двух основных излучающих центров, один из которых, по-видимому, представляет собой монокатион висмута, а второй является кластерным ионом. Кроме этих люминесцирующих центров, изученные алюмофосфатные стекла содержат нелюминесцирующий висмутсодержащий центр, ответственный за появление в спектре оптического поглощения широкой интенсивной полосы с максимумом на 450 нм.

Ключевые слова: фотолюминесценция, фосфатное стекло, субвалентные ионы висмута.

1. Введение

Интенсивная широкополосная фотолюминесценция (ФЛ) висмутсодержащих стекол на основе SiO_2 в ближнем ИК (БИК) диапазоне [1, 2], обнаруженная в начале 21 в., вызвала большой интерес, поскольку спектр фотолюминесценции таких стекол перекрывает «телекоммуникационное окно» – область наибольшей прозрачности кварцевого оптоволокна. По этой причине висмутсодержащие стекла и кристаллы рассматриваются как перспективная активная среда для оптического усилителя и лазера [3]. В короткий срок была обнаружена и изучена БИК ФЛ в висмутсодержащих фосфатных, боратных, фторидных и хлоридных стеклах [4–8], а также в ряде галогенидных и оксидных кристаллов [9–18]. Долгое время природа излучающих в БИК диапазоне висмутсодержащих центров оставалась неясной, однако сегодня по совокупности экспериментальных фактов можно достаточно уверенно полагать, что БИК ФЛ обусловлена присутствием в оптической среде субвалентных катионов висмута, т. е. таких катионов, в которых висмут имеет степень окисления ниже обычной для него $3+$ [6–17, 19]. Лазерным центром является, по-видимому, монокатион висмута Bi^+ , причем в стеклах на основе SiO_2 в зависимости от наличия содопирующих примесей он входит в состав различных оптических центров, таких как, например, ионный центр $\text{Bi}^+(\text{AlO}_4)_2^-$ в алюмосиликатных стеклах [15, 20] или ковалентный силанолят одновалентного висмута $\equiv\text{SiOBi}$ в SiO_2 -стекле без содопирующих примесей [21, 22]. Висмут в степени окисления $1+$ не слишком химически устойчив, и при остывании расплава стекла происходит диспропорционирование монокатиона Bi^+ с образованием кластерных поликатионов висмута и нанокластеров металличе-

ского висмута [23, 24]. Наличие кластеров и коллоидов висмута приводит к появлению нежелательного оптического поглощения, поэтому, чтобы предотвратить их образование, приходится поддерживать концентрацию висмута в оптической среде на достаточно низком уровне. Соответственно, получить лазерную генерацию на висмутсодержащих стеклах удалось лишь при очень низких концентрациях висмута, и единственным реализованным типом висмутового лазера на сегодняшний день является волоконный [3], поскольку в нем малое оптическое усиление может быть скомпенсировано большой длиной оптического пути.

Еще одной интересной особенностью висмутсодержащих материалов (прежде всего стекол), люминесцирующих в БИК диапазоне, является множественность излучающих центров. Если при низких концентрациях висмута в среде преобладают центры БИК ФЛ на основе монокатиона висмута, то при повышении концентрации висмута образуются дополнительные ФЛ-центры, также излучающие в БИК диапазоне [25]. Наличие таких дополнительных центров затрудняет интерпретацию ФЛ в висмутсодержащих материалах и нежелательно с точки зрения реализации лазера или оптического усилителя. Природа дополнительных центров пока не ясна. Поскольку они образуются при повышении концентрации висмута в среде, то, вероятно, они являются кластерными субвалентными поликатионами висмута. В настоящей работе с учетом практической важности процессов образования различных центров БИК ФЛ в висмутсодержащих материалах в настоящей работе предпринято систематическое изучение фотолюминесценции и оптического поглощения алюмофосфатного стекла, содержащего различное количество висмута, с точки зрения образования множественных фотолюминесцентных и иных висмутсодержащих центров. Выбор алюмофосфатного стекла также интересен тем, что в его состав может быть введено большое количество кислотного компонента (P_2O_5), поскольку, как было показано в [26, 27], высокая кислотность среды способствует стабилизации субвалентных катионов висмута – как монокатиона, так и поликатионов.

А.Н.Романов, Е.В.Хаула, В.Н.Корчак. Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: alexey.romanov@list.ru

Поступила в редакцию 4 июня 2020 г.

2. Экспериментальная часть

Образцы алюмофосфатного стекла исходного состава $0.66\text{P}_2\text{O}_5 - 0.33\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) с различным количеством висмута были приготовлены следующим образом: 0.44 молярных частей $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, 0.11 частей Al_2O_3 (γ -фаза) и соответствующее количество Bi_2O_3 (0–0.04) тщательно перетирались в агатовой ступке. Общая масса шихты составляла 15 г. Затем шихта увлажнялась и перетиралась еще раз. Полученный полужидкий шликер загружался в корундовый тигель и нагревался на воздухе в режиме линейного нагрева за 1 ч до 200°C и затем за 45 мин до 1550°C , выдерживался при этой температуре в течение 30 мин и медленно охлаждался до комнатной температуры. При охлаждении расплав застывал в прозрачное окрашенное стекло, практически лишенное пузырьков воздуха и иных включений; при этом стекло не растрескивалось и не отделялось от стенок тигля. Из полученного стекла были изготовлены образцы для оптических измерений с полированными плоскопараллельными гранями толщиной 10 мм.

Оптическое поглощение образцов в диапазоне 400–1000 нм изучалось с помощью спектрофотометра UV-3600 UV-Vis-NIR (Shimadzu). Спектры фотолюминесценции в БИК диапазоне (880–1700 нм) измерялись спектрометром SDH-IV (Solar-LS), оснащенный линейным InGaAs-фотоприемником G9204-512S (Hamamatsu). Для возбуждения ФЛ в образцах использовались компактные лазерные модули с длиной волны излучения 445, 532, 685 и 808 нм мощностью от 50 до 200 мВт. Спектры возбуждения ФЛ регистрировались при помощи перестраиваемого источника излучения на основе галогенной лампы, модулятора излучения SR540 (Stanford Research Systems) и управляемого компьютером монохроматора МДР-206 (ЛОМО). Фотолюминесценция образцов регистрировалась InGaAs-фотоприемником (ОАО «Полюс»), сигнал с которого подавался на синхронный усилитель SR830 (Stanford Research Systems), куда также приходил опорный сигнал с модулятора излучения. После синхронного усилителя сигнал поступал на АЦП, управляемый компьютером, где происходило накопление спектральных данных. Для выделения необходимой полосы ФЛ использовались интерференционные фильтры производства Thorlabs и Omega Optical.

Полученные спектры корректировались с учетом спектральной чувствительности фотоприемника (спектры ФЛ) и спектра источника возбуждения ФЛ (спектры возбуждения ФЛ).

Кинетика затухания БИК ФЛ изучалась при комнатной температуре. Для возбуждения ФЛ использовалось сфокусированное излучение прямоугольных импульсов (длительность 5 мкс, скважность 1000) лазерного диода ($\lambda = 685$ или 808 нм). ФЛ образца после прохождения через пакет из интерференционных фильтров, выделяющих необходимую спектральную полосу, собиралась на InGaAs-фотоприемник, сигнал с которого после предусилителя поступал на вход цифрового осциллографа PicoScope 5242A. Для увеличения отношения сигнал/шум применялось усреднение по многим (до 5×10^4) зарегистрированным кривым затухания. Математическая обработка полученных данных осуществлялась при помощи программного обеспечения собственной разработки, написанного на языке Фортран с использованием библиотеки IMSL.

3. Результаты и их обсуждение

Полученные образцы стекла обладают высокой прозрачностью и окрашены в желто-коричневый цвет, причем интенсивность окраски быстро возрастает по мере увеличения концентрации висмута в стекле.

На рис.1 представлены нормированные по интенсивности спектры фотолюминесценции образцов алюмофосфатного стекла при возбуждении лазерными источниками света с различной длиной волны. Из рисунков видно, что при возбуждении на $\lambda = 445, 532$ и 685 нм спектры ФЛ содержат явно выраженную полосу с максимумом при 1100–1180 нм (положение максимума зависит от длины волны возбуждения ФЛ) и протяженное длинноволновое крыло, относительная интенсивность которого монотонно растет с повышением концентрации висмута в стекле. При возбуждении на $\lambda = 808$ нм основная полоса ФЛ испытывает значительный сдвиг в сторону длинных волн, причем максимум этой полосы (1270 нм) примерно совпадает с положением длинноволнового крыла в спектрах ФЛ, возбуждаемой на 445, 532 и 685 нм. В спектрах ФЛ, возбуждаемой на 808 нм, также заметно присутствие коротковолновой полосы, причем ее относительная интенсивность уменьшается с повышением концентрации висмута. Образец стекла, в котором висмут отсутствует, не обладает ФЛ.

Исходя из этих данных, можно предположить, что в образцах присутствует несколько висмутосодержащих центров ФЛ, причем относительная концентрация центров, излучающих в длинноволновом крыле, растет по мере увеличения концентрации висмута. В исходную шихту для приготовления стекла висмут вводится в виде оксида со степенью окисления 3+. Известно, что висмут в такой степени окисления не демонстрирует ФЛ в БИК диапазоне и не поглощает свет в видимом диапазоне [28]. Поэтому появление БИК ФЛ и окрашивание стекла можно связать с образованием различных субвалентных катионов висмута в процессе термической обработки шихты и превращения ее в стекло. Так, монокацион висмута в расплаве при высокой температуре образуется в ходе реакции восстановления исходного трехвалентного висмута: $2\text{Bi}^{3+} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{Bi}^{2+} + \text{O}_2\uparrow$, сопровождающейся выделением газообразного кислорода. Поскольку синтез стекла проходит в обычной воздушной атмосфере, то при понижении температуры расплава возможно протекание обратной реакции окисления субвалентных катионов висмута кислородом воздуха, однако быстро нарастающая вязкость расплава, по видимому, препятствует этому процессу. Об этом свидетельствует высокая пространственная однородность окраски полученных образцов стекла, тогда как в отсутствие перемешивания расплава окисление субвалентных катионов висмута кислородом воздуха приводит к осветлению преимущественно поверхностных слоев стекла.

Количество различных типов висмутосодержащих центров ФЛ БИК диапазона в полученных образцах можно достаточно объективно установить способом, суть которого изложена ниже. При возбуждении на одной определенной длине волны каждому излучающему центру соответствует уникальный и отличный от других центров спектр ФЛ. Можно считать, что спектры ФЛ различных центров являются линейно независимыми функциями длины волны, и при малой оптической толщине образца его спектр ФЛ является линейной комбинацией N линейно

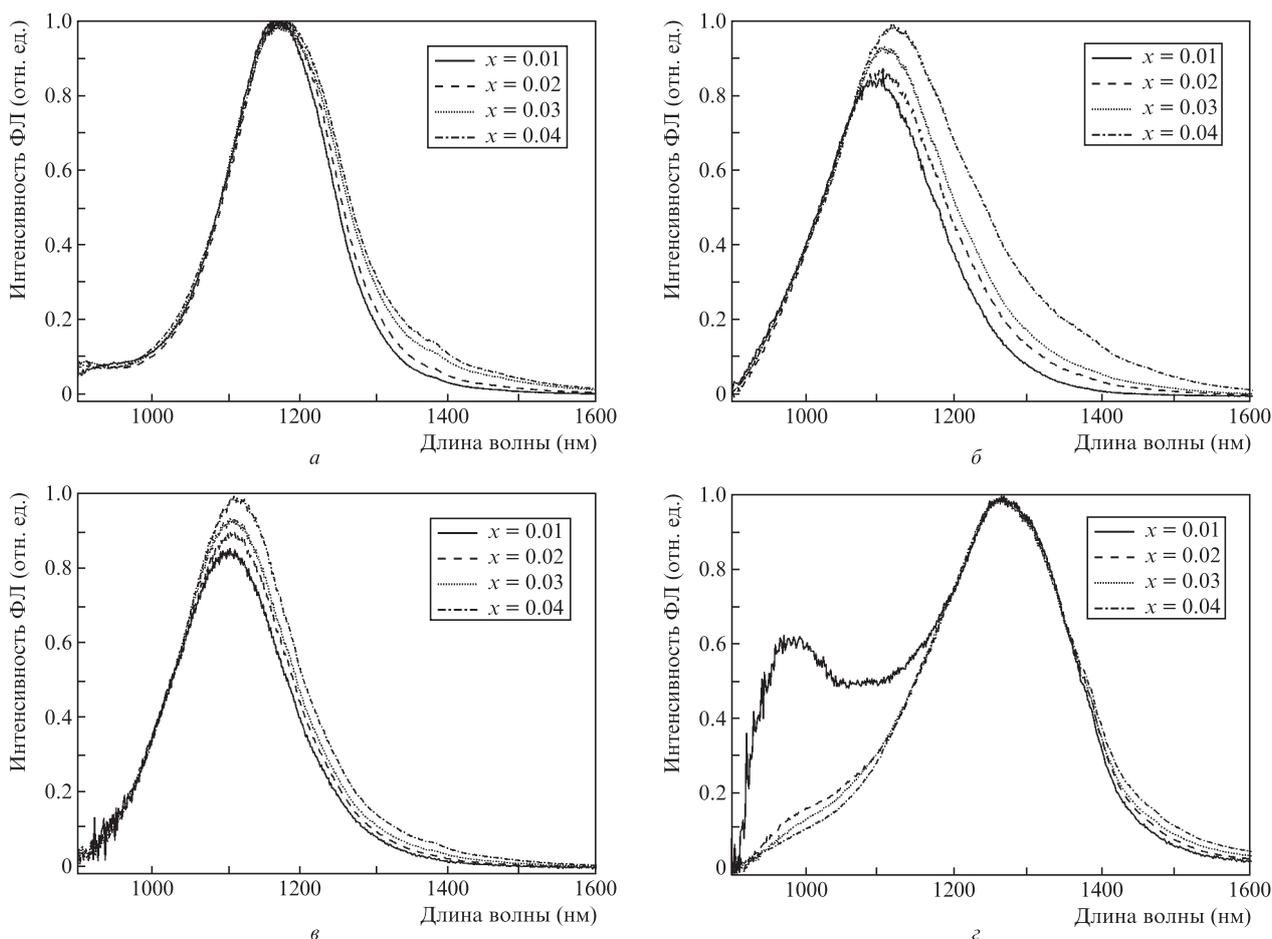


Рис.1. Нормированные по интенсивности спектры фотолюминесценции висмутсодержащих алюмофосфатных стекол состава $0.66P_2O_5 - 0.33Al_2O_3 - xBi_2O_3$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) при возбуждении лазерными источниками света с длинами волн $\lambda_{ex} = 445$ (а), 532 (б), 685 (в) и 808 нм (г).

независимых компонент, соответствующих N различным типам излучающих центров. Таким образом, любой набор спектров ФЛ, соответствующих, например, увеличивающейся концентрации висмута в образце, можно представить с помощью базиса N ортогональных функций. В эксперименте спектр ФЛ определяется в виде набора интенсивностей (вектора) на k дискретных длинах волн ($i(\lambda_1), i(\lambda_2), \dots, i(\lambda_k)$). Из m таких спектров, соответствующих m образцам, можно составить $(m \times k)$ -матрицу:

$$\begin{pmatrix} i(\lambda_{11}) & \dots & i(\lambda_{1m}) \\ \dots & \dots & \dots \\ i(\lambda_{k1}) & \dots & i(\lambda_{km}) \end{pmatrix}. \tag{1}$$

Ранг N этой матрицы равен числу линейно независимых компонент, необходимых для описания набора из m спектров.

С учетом наличия шумов в экспериментальных данных представляется логичным оценивать ранг матрицы (1) с помощью процедуры сингулярного разложения (SVD, Singular Value Decomposition) [29]. При этом ранг N матрицы можно считать равным количеству сингулярных чисел, существенно отличающихся от 0, которое также соответствует искомому количеству типов излучающих центров, вносящих существенный вклад в спектры излучения рассматриваемого набора образцов.

На рис.2 представлены (в порядке уменьшения значения) сингулярные числа матрицы (1), составленной из

спектров ФЛ четырех образцов изучаемого стекла с различной концентрацией висмута при возбуждении ФЛ светом с разной длиной волны. Видно, что существенное изменение значения сингулярных чисел происходит в пределах первых трех чисел, после чего дальнейшее уменьшение уже невелико, причем значения последних сингулярных чисел (третьего и четвертого) достаточно малы и

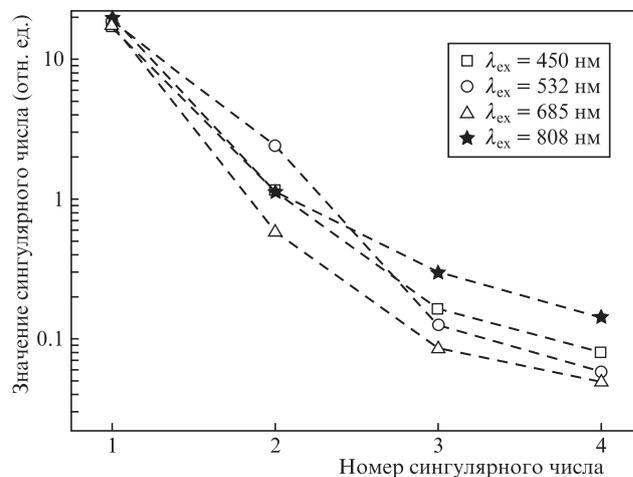


Рис.2. Сингулярные числа матрицы (1), составленной из спектров фотолюминесценции висмутсодержащих алюмофосфатных стекол с возрастающим содержанием висмута, при возбуждении светом с различной длиной волны.

их разница гораздо меньше, чем в случае последовательности первого, второго и третьего сингулярных чисел. Поэтому можно полагать, что третье и четвертое сингулярные числа принимают значения, отличающиеся от нуля лишь в силу наличия шума и погрешностей эксперимента, тогда как первые два сингулярных числа отражают реальное наличие двух линейно независимых компонент, взвешенная сумма которых дает спектры исследуемых образцов. Исходя из этих данных, можно считать, что спектры ФЛ образцов исследуемого стекла с различным содержанием висмута достаточно хорошо (с погрешностью до 1%, судя по величине сингулярных чисел) описываются линейной комбинацией двух спектров ФЛ, соответствующих двум различным типам висмутосодержащих центров ФЛ БИК диапазона.

При этом так называемый длинноволновый центр преимущественно возбуждается излучением на $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм, тогда как на длинах волн 445, 532 и 685 нм в основном возбуждается коротковолновый центр. Относительное число длинноволновых центров растет по мере увеличения концентрации висмута в алюмофосфатном стекле.

Проследим, как изменяется интенсивность ФЛ исследуемых стекол в зависимости от концентрации висмута при возбуждении ФЛ светом с различной длиной волны (рис.3). В результате получаем данные преимущественно для длинноволнового либо коротковолнового центра. Отметим, что условия регистрации люминесценции для всех образцов были одинаковыми. Из рисунка видно, что при возбуждении коротковолнового центра светом с длиной волны 445, 532 и 685 нм, интенсивность ФЛ растет практически прямо пропорционально концентрации висмута. Некоторое смещение линий от начала координат можно объяснить потерями висмута на испарение и адсорбцию на стенках тигля.

Совсем другую зависимость от концентрации висмута демонстрирует интенсивность ФЛ длинноволнового центра при возбуждении на длине волны 808 нм. При низких концентрациях ФЛ практически отсутствует, но повышение концентрации приводит к резкому росту интенсивности ФЛ по очевидно нелинейному закону. Такое поведение ФЛ можно ожидать при образовании кластерных поликатионов висмута. Образование кластерных соединений висмута в стекле недавно было подтверждено прямым на-

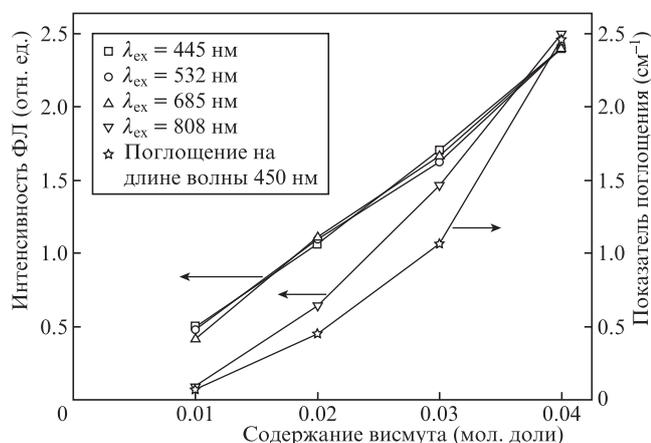


Рис.3. Зависимости оптического поглощения на длине волны 450 нм и интенсивности фотолюминесценции при возбуждении светом с различной длиной волны λ_{ex} от содержания висмута x в алюмофосфатных стеклах состава $0.66\text{P}_2\text{O}_5 - 0.33\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{Bi}_2\text{O}_3$.

блюдением при помощи электронной микроскопии высокого разрешения [24].

В свою очередь, коротковолновый центр можно идентифицировать как монокатион висмута, образующийся в процессе термической обработки стекла из исходного трехвалентного висмута согласно уравнению $2\text{Bi}^{3+} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{Bi}^+ + \text{O}_2 \uparrow$. В этом случае должна наблюдаться линейная зависимость интенсивности коротковолновой ФЛ, обусловленной присутствием Bi^+ , от концентрации в шихте исходного Bi^{3+} , что и подтверждается в эксперименте. Другие известные одноатомные ионы висмута или не могут излучать в БИК диапазоне (Bi^{2+} , Bi^{3+}), или вообще нестабильны при высоких температурах (Bi^{5+}).

Дополнительные сведения о природе двух излучающих центров в исследуемых стеклах можно извлечь из спектров возбуждения ФЛ, полученных при регистрации ФЛ в полосе 950–1000 нм, что соответствует излучению в основном коротковолнового центра, и в полосе 1200–1500 нм, где излучают оба центра (рис.4). Видно, что при регистрации ФЛ в полосе излучения коротковолнового центра спектры возбуждения ФЛ довольно слабо зависят от концентрации висмута в стекле, что не удивительно, поскольку второй длинноволновый центр, появляющийся при высоких концентрациях висмута, практически не вносит вклада в эти спектры. Спектры возбуждения ФЛ

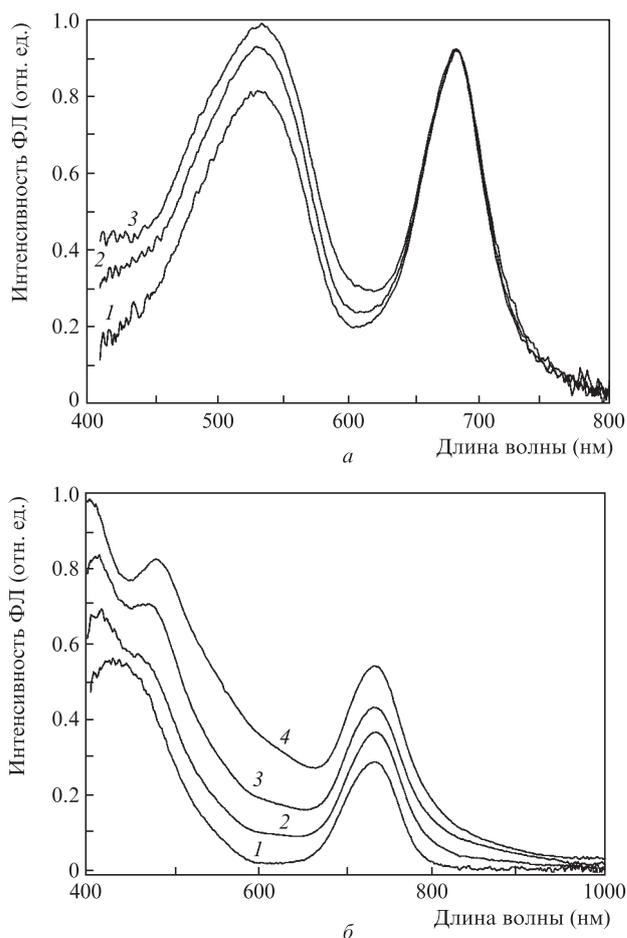


Рис.4. Нормированные по интенсивности спектры возбуждения фотолюминесценции висмутосодержащих алюмофосфатных стекол состава $0.66\text{P}_2\text{O}_5 - 0.33\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{Bi}_2\text{O}_3$ при регистрации фотолюминесценции в полосе 950–1000 нм при $x = 0.02$ (1), 0.03 (2) и 0.04 (3) (а), а также в полосе 1200–1500 нм при $x = 0.01$ (1), 0.02 (2), 0.03 (3) и 0.04 (4) (б).

состоят из двух широких полос с максимумами на 685 и 535 нм. Такой спектр возбуждения ФЛ характерен для монокациона Bi^+ и наблюдался ранее в содержащих Bi^+ кристаллах KAlSi_2O_6 , KGaSi_2O_6 , $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{CsGaGe}_2\text{O}_6$ [15], цеолите Y [17], а также в висмутсодержащих алюмосиликатных стеклах [25, 30]. Наличие двух полос в спектре связано с оптическими переходами в ионе Bi^+ между основным состоянием $^3\text{P}_0$ и подуровнями состояния $^3\text{P}_2$, расщепленного электростатическим полем стеклообразной матрицы [15].

При регистрации ФЛ в полосе 1200–1500 нм имеет место выраженная зависимость формы спектра от концентрации висмута, поскольку оба излучающих центра вносят вклад в эти спектры, причем особенности, связанные с длинноволновым центром, начинают превалировать в спектрах образцов с высоким содержанием висмута. При низкой концентрации висмута наблюдается спектр, содержащий две полосы, который можно приписать монокациону Bi^+ . Положения максимумов этих полос (на 437 и 737 нм) отличаются от тех, что наблюдаются в спектре возбуждения Bi^+ при регистрации ФЛ в полосе 950–1100 нм. Зависимость формы спектров возбуждения ФЛ монокациона висмута от длины волны регистрации ФЛ можно объяснить неоднородным уширением спектров фотолуминесценции Bi^+ в разупорядоченной стеклообразной матрице [15]. Вследствие этой разупорядоченности катионы Bi^+ оказываются в положениях, характеризующихся различной величиной электростатического поля, причем чем больше поле, тем больше расщепление возбужденных состояний $^3\text{P}_1$ и $^3\text{P}_2$ и смещение полосы ФЛ в длинноволновую область. Поэтому спектр возбуждения ФЛ, регистрируемой в коротковолновой полосе (950–1100), характеризует катионы Bi^+ , находящиеся в области слабого поля, тогда как спектр возбуждения ФЛ в длинноволновой полосе (1200–1500 нм) относится к катионам висмута в условиях сильного поля. В сильном поле расстояние между двумя полосами в спектре возбуждения ФЛ Bi^+ увеличивается, и спектр приближается к тому, который наблюдается для ковалентно-связанного силанолата одновалентного висмута ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Bi}$) [21]. Это не удивительно, поскольку ковалентно-связанный катион Bi^+ можно рассматривать как предельный случай сильного кристаллического поля.

При высоких концентрациях висмута в спектрах возбуждения ФЛ, регистрируемой в полосе 1200–1500 нм, начинает превалировать вклад длинноволнового кластерного центра. Он характеризуется наличием очень широких перекрывающихся полос с максимумами на 400 и 490 нм, причем длинноволновое крыло последней полосы простирается через весь видимый диапазон в ближнюю ИК область ($\lambda > 800$ нм), где ФЛ монокациона Bi^+ практически не возбуждается. Поэтому при возбуждении ФЛ на $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм наблюдается практически чистый спектр длинноволнового кластерного центра (см. рис.1,з). Особенности в спектре возбуждения ФЛ кластерного центра хорошо соотносятся с таковыми для центра Bi_2^+ , постулируемого (несколько произвольно) в качестве длинноволнового излучающего центра в висмутсодержащих алюмосиликатных стеклах [25]. Поскольку коротковолновый центр в этих стеклах также отождествляется с монокационом Bi^+ , то можно считать, что висмутсодержащие алюмофосфатные стекла, исследованные в настоящей работе, и алюмосиликатные стекла в работе [25] содержат одинаковые типы излучающих центров. Что касается количе-

ства атомов висмута в длинноволновом кластерном ФЛ-центре и его формального заряда, то полученные нами данные не позволяют сделать на этот счет окончательный вывод, хотя предположение авторов [25], что этот кластер является димером, не лишено оснований, поскольку при агрегации одноатомных ионов подобные центры образуются прежде других [24].

Сделанный выше вывод о наличии в исследуемых висмутсодержащих алюмофосфатных стеклах двух различных типов центров БИК ФЛ также подтверждается результатами изучения кинетики ее затухания. Последняя исследовалась для двух образцов стекла состава $0.66\text{P}_2\text{O}_5 - 0.33\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{Bi}_2\text{O}_3$ с концентрацией висмута $x = 0.02$ и 0.04 . При этом импульсное возбуждение ФЛ осуществлялось лазерами с длиной волны, обеспечивающей практически селективное возбуждение либо монокациона Bi^+ (685 нм), либо длинноволнового кластерного ФЛ-центра (808 нм). В первом случае затухание ФЛ регистрировалось в полосе 950–1000 нм, а в случае кластерного центра – в полосе 1200–1500 нм. Полученные кинетические кривые представлены на рис.5. Видно, что в образцах с различным содержанием висмута затухание ФЛ во времени для монокациона Bi^+ достаточно хорошо описывается суммой двух экспонент с весьма схожими параметрами (кривые 1 и 2 на рис.5). Это свидетельствует о сравнительно небольшом концентрационном тушении возбужденного состояния, из которого осуществляется БИК ФЛ монокациона Bi^+ .

Затухание во времени БИК ФЛ длинноволнового кластерного центра происходит значительно быстрее (кривые 3 и 4 на рис.5), чем для Bi^+ , причем повышение концентрации висмута в образце существенно уменьшает время жизни ФЛ. Адекватное описание кинетики затухания ФЛ в этом случае можно получить, лишь используя модель «растянутой» экспоненты: $I = I_0 \exp[(t/\tau)^{1/2}]$. Наличие кинетики такого типа свидетельствует о том, что опустошение возбужденного состояния, с которого осуществляется ФЛ, происходит преимущественно путем безызлучательной релаксации по типу диполь-дипольного переноса

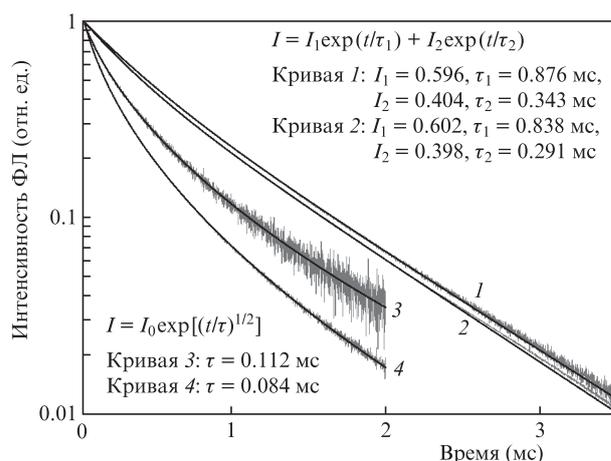


Рис.5. Нормированные по интенсивности кривые затухания фотолуминесценции стекол состава $0.66\text{P}_2\text{O}_5 - 0.33\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{Bi}_2\text{O}_3$ при $x = 0.02$ (1,3) и $x = 0.04$ (2,4), полученные при возбуждении импульсным лазером с $\lambda_{\text{ex}} = 685$ нм и регистрации ФЛ в полосе 950–1000 нм (1 и 2), а также лазером с $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм и регистрации ФЛ в полосе 1200–1500 нм (3 и 4). Сплошными кривыми представлены результаты аппроксимации экспериментальных данных с помощью различных модельных зависимостей с указанием параметров моделей.

са энергии на некий акцептор [31]. Концентрация этих акцепторов-тушителей возрастает с увеличением концентрации висмута в стекле (это видно из сравнения кривых 3 и 4), поэтому акцептор, скорее всего, содержит висмут в своем составе. Таким образом, в отличие от Bi^+ , затухание ФЛ кластерного длинноволнового центра обусловлено в основном процессами безызлучательного переноса энергии.

Спектры оптического поглощения изучаемых висмутсодержащих алюмофосфатных стекол содержат одну сильную полосу с максимумом на 450 нм и очень слабую полосу с максимумом около 700 нм (рис.6). Полоса на 700 нм проявляется также в спектрах возбуждения ФЛ (см. рис.4), и ее можно идентифицировать с поглощением монокатиона Bi^+ . В то же время доминирующая полоса на 450 нм не имеет аналогов по положению (или по интенсивности относительно полосы на 700 нм) в спектрах возбуждения ФЛ. Интенсивность этой полосы растет нелинейно и очень быстро с повышением концентрации висмута в стекле, причем зависимость поглощения от концентрации висмута не имеет закономерностей, характерных для излучения двух ФЛ-центров (см. рис.3). Следовательно, полоса с максимумом на 450 нм, доминирующая в спектрах оптического поглощения исследуемых стекол, связана с присутствием в этих стеклах висмутсодержащего центра, отличного от тех, что вызывают БИК ФЛ. При этом, судя по соотношению интенсивностей оптического поглощения на 450 и 700 нм, именно нелюминесцирующий центр с поглощением на 450 нм является основным висмутсодержащим центром в алюмофосфатных стеклах при высокой концентрации висмута.

Природа этого центра пока не ясна, хотя некоторые выводы и могут быть сделаны. Так, сильная зависимость интенсивности полосы поглощения с максимумом на 450 нм от концентрации висмута свидетельствует в пользу того, что соответствующий оптический центр является кластером. При этом образование больших коллоидных наночастиц висмута размером в единицы и десятки нанометров маловероятно, поскольку для таких частиц спектры оптического поглощения хорошо изучены [32, 33] и отличаются от наблюдаемых в наших экспериментах (рис.6). Для сферических коллоидных частиц висмута максимум спектра оптического поглощения лежит близко к 400 нм, и его смещение в длинноволновую область может быть

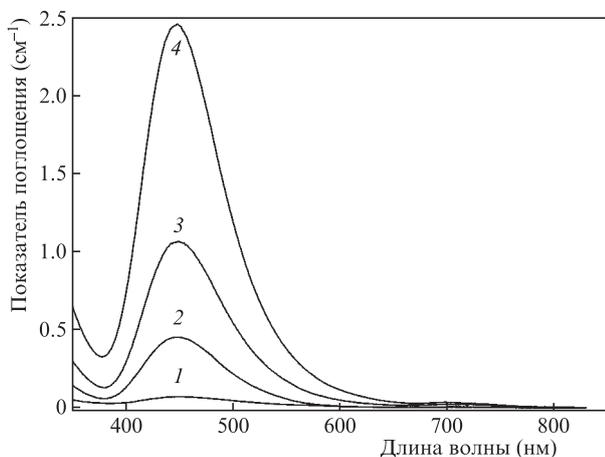


Рис.6. Спектры оптического поглощения висмутсодержащих алюмофосфатных стекол состава $0.66\text{P}_2\text{O}_5 - 0.33\text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{Bi}_2\text{O}_3$ при $x = 0.01(1), 0.02(2), 0.03(3)$ и $0.04(4)$.

вызвано лишь образованием наночастиц вытянутой формы [32], что вряд ли происходит в наших экспериментах. К тому же повышение концентрации висмута в реакционной смеси обычно приводит к увеличению размера наночастиц и, соответственно, к изменению формы спектра оптического поглощения. Однако в наших образцах с увеличением концентрации висмута наблюдается неизменная форма спектра поглощения (см. рис.6) и отсутствие смещения максимума полосы (450 нм). Все это свидетельствует в пользу того, что полоса в спектре поглощения с максимумом на 450 нм обусловлена присутствием в стекле одного стехиометрически определенного типа кластерного висмутсодержащего центра.

4. Заключение

Показано, что висмутсодержащие алюмофосфатные стекла содержат центры БИК ФЛ двух типов. Один из них, являющийся монокатионом висмута Bi^+ , излучает в полосе с максимумом вблизи 1100–1180 нм (в зависимости от длины волны возбуждения). Другой центр представляет собой кластерный ион висмута (предположительно димер) и излучает в полосе с максимумом на 1270 нм. Кинетика затухания ФЛ этого центра определяется в значительной мере процессами безызлучательной релаксации вследствие переноса энергии по диполь-дипольному механизму на некий акцептор. Помимо этих центров БИК ФЛ, исследованные стекла содержат также неизлучающий кластерный висмутсодержащий центр, обуславливающий наличие интенсивной полосы с максимумом на 450 нм в спектре поглощения этих стекол.

Присутствие в висмутсодержащих алюмофосфатных стеклах больших концентраций неизлучающего кластерного центра, а также длинноволнового кластерного центра БИК ФЛ является нежелательным с точки зрения получения оптического усиления на активном центре Bi^+ . Существует, по-видимому, несколько способов избежать образования этих кластерных центров. Во-первых, можно использовать низкие концентрации висмута, что уже делается в волоконных лазерах. Во-вторых, можно использовать стекла с высокой температурой стеклования, чтобы в процессе остывания стекла «заморозить» равновесие между различными субвалентными висмутсодержащими центрами при более высокой температуре, когда агрегация монокатионных ионов висмута и образование кластерных центров еще не происходят. В-третьих, следует подбирать состав стекла, способствующий стабилизации монокатиона висмута.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема V.46.13, 0082-2014-0007, № АААА-А18-118020890105-3).

1. Fujimoto Y., Nakatsuka M. *Jpn. J. App. Phys.*, **40**, L279 (2001).
2. Fujimoto Y., Nakatsuka M. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3325 (2003).
3. Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **42**, 754 (2012) [*Quantum Electron.*, **42**, 754 (2012)].
4. Meng X., Qui J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C. *Opt. Express*, **13**, 1628 (2005).
5. Meng X., Qui J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C. *Opt. Express*, **13**, 1635 (2005).
6. Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Zhigunov D.M., Korchak V.N., Sulimov V.B. *Opt. Mater.*, **33**, 631 (2011).
7. Romanov A.N., Haula E.V., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Tsvetkov V.B., Zhigunov D.M., Korchak V.N., Sulimov V.B. *Opt. Mater.*, **34**, 155 (2011).

8. Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Usovich O.V., Haula E.V., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Trusov L.A., Kazin P.E., Sulimov V.B. *Opt. Express*, **20**, 7212 (2012).
9. Okhrimchuk A.G., Butvina L.N., Dianov E.M., Lichkova N.V., Zagorodnev V.N., Boldyrev K.N. *Opt. Lett.*, **33**, 2182 (2008).
10. Veber A.A., Romanov A.N., Usovich O.V., Fattakhova Z.T., Haula E.V., Korchak V.N., Trusov L.A., Kazin P.E., Sulimov V.B., Tsvetkov V.B. *Appl. Phys. B*, **108**, 733 (2012).
11. Romanov A.N., Veber A.A., Fattakhova Z.T., Usovich O.V., Haula E.V., Trusov L.A., Kazin P.E., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Sulimov V.B. *J. Lumin.*, **134**, 180 (2013).
12. Romanov A.N., Veber A.A., Fattakhova Z.T., Vtyurina D.N., Kouznetsov M.S., Zaramenskikh K.S., Lisitsky I.S., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Sulimov V.B. *J. Lumin.*, **149**, 292 (2014).
13. Veber A.A., Romanov A.N., Usovich O.V., Fattakhova Z.T., Haula E.V., Korchak V.N., Trusov L.A., Kazin P.E., Sulimov V.B., Tsvetkov V.B. *J. Lumin.*, **151**, 247 (2014).
14. Romanov A.N., Veber A.A., Vtyurina D.N., Kouznetsov M.S., Zaramenskikh K.S., Lisitsky I.S., Fattakhova Z.T., Haula E.V., Loiko P.A., Yumashev K.V., Korchak V.N. *J. Lumin.*, **167**, 371 (2015).
15. Romanov A.N., Veber A.A., Vtyurina D.N., Fattakhova Z.T., Haula E.V., Shashkin D.P., Sulimov V.B., Tsvetkov V.B., Korchak V.N. *J. Mater. Chem. C*, **3**, 3592 (2015).
16. Романов А.Н., Втюрина Д.Н., Хаула Е.В., Шашкин Д.П., Пимкин Н.А., Кузнецов М.С., Лисицкий И.С., Корчак В.Н. *Хим. физика*, **35** (9), 14 (2016).
17. Sun H.T., Matsushita Y., Sakka Y., Shirahata N., Tanaka M., Katsuya Y., Gao H., Kobayashi K. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2918 (2012).
18. Pynenkov A.A., Nischev K.N., Kyashkin V.M., Tomilin O.B., Boyarkina O.V., Firstov S.V. *J. Non-Cryst. Solids*, **480**, 111 (2018).
19. Sun H.T., Sakka Y., Fujii M., Shirahata N., Gao H. *Opt. Lett.*, **36**, 100 (2011).
20. Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Dianov E.M., Umnikov A.A., Yashkov M.V., Guryanov A.N. *Proc. 31st ECOC 2005* (Glasgow, Scotland, 2005, vol. 4, pp 949–950).
21. Romanov A.N., Haula E.V., Shashkin D.P., Vtyurina D.N., Korchak V.N. *J. Lumin.*, **183**, 233 (2017).
22. Laguta O.V., El Hamzaoui H., Bouzaoui M., Arion V.B., Razdobreev I.M. *Sci. Rep.*, **7**, 3178 (2017).
23. Zlenko A.S., Mashinsky V.M., Iskhakova L.D., Semjonov S.L., Koltashev V.V., Karatun N.M., Dianov E.M. *Opt. Express*, **20**, 23186 (2012).
24. Milovich F.O., Iskhakova L.D., Presniakov M.Yu., Vasiliev A.L., Bondarenko V.I., Sverchkov S.E., Galagan B.I. *J. Non-Cryst. Solids*, **510**, 166 (2019).
25. Veber A., Cicconi M.R., Puri A., de Ligny D. *J. Phys. Chem. C*, **122**, 19777 (2018).
26. Городецкий В.В., Щелкунова Н.Б., Гончарова Е.Г., Лосев В.В. *Электрохимия*, **12**, 1255 (1976).
27. Bjerrum N.J., Boston C.R., Smith G.P. *Inorg. Chem.*, **6**, 1162 (1967).
28. Runciman W.A. *Proc. Phys. Soc. A*, **68**, 647 (1955).
29. Голуб Дж., Ван Лоун Ч. *Матричные вычисления* (М.: Мир, 1999).
30. Firstov S.V., Khorin V.F., Bufetov I.A., Firstova E.G., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **19**, 19551 (2011).
31. Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е., Кравченко В.Б., Рудницкий Ю.П. *Лазерные фосфатные стекла* (М.: Наука, 1980).
32. Toudert J., Serna R., de Castro M.J. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 20530 (2012).
33. Tian Y., Toudert J. *J. Nanotechnol.* (2018); DOI: 10.1155/2018/3250932.