

# ИК люминесценция в легированных висмутом германатных стеклах и волоконных световодах

А.А.Пыненков, С.В.Фирстов, А.А.Панов, Е.Г.Фирстова,  
К.Н.Нищев, И.А.Буфетов, Е.М.Дианов

*Изучены оптические свойства впервые изготовленных в корундовом тигле германатных стекол, легированных висмутом с концентрацией не более 0.002 мол. %. Обнаружено, что в этих стеклах формируются висмутовые активные центры, наблюдавшиеся ранее в явном виде только в легированных висмутом волоконных световодах, изготовленных по технологии MCVD. Показано, что при увеличении концентрации висмута в стеклах их спектры люминесценции значительно изменяются, что может быть связано с проявлением взаимодействия между отдельными активными висмутовыми центрами.*

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

## 1. Введение

Широкие полосы поглощения и люминесценции висмутовых активных центров (ВАЦ) в стеклах и кристаллах, легированных висмутом, делают их привлекательными для получения лазерной генерации и оптического усиления в спектральном диапазоне, где не работают редкоземельные ионы [1].

Однако до настоящего времени лазеры и оптические усилители созданы только на основе легированных висмутом волоконных световодов [2, 3], а не на объемных образцах стекол (ОС) и кристаллов. Следует отметить, что ранее сообщалось лишь о наблюдении on/off-усиления в легированных висмутом ОС (см., напр., [4, 5]). Сравнивая известные из литературы данные, следует отметить, что в подавляющем большинстве опубликованных работ, посвященных исследованию легированных висмутом ОС, их оптические (особенно люминесцентные) свойства существенно отличаются от свойств близких по составу волоконных световодов. Кроме того, сравнение имеющихся результатов затруднено тем, что в различных работах длины волн возбуждения и области наблюдения люминесценции образцов, а также концентрации Вi в образцах часто различаются. Поэтому представляет интерес сравнение свойств ОС и волоконных световодов, проведенное в рамках одного исследования. Причем такое сравнение целесообразно выполнить для ОС и волоконных световодов различного состава (чисто кварцевых, алюмосиликатных, фосфоросиликатных и т. п.). В настоящей работе сравниваются оптические свойства одного вида легированных висмутом стекол – германатных ОС, изготовлен-

ных по тигельной технологии, и волоконных световодов с германатной сердцевиной, полученных методом MCVD.

Германатные стекла, легированные висмутом (BiGG), исследовались ранее в ряде работ [6–13]. Результаты исследования волоконного световода с оболочкой из плавленного кварца и сердцевиной из германатного стекла, легированного висмутом (BiGF), опубликованы в [14]. Однако спектры BiGG (в частности спектры люминесценции) во всех упомянутых выше работах существенно отличаются от спектров люминесценции BiGF. Так, полосы ИК люминесценции BiGF наблюдаются на 940 и 1650 нм, тогда как у объемных образцов по крайней мере один из максимумов лежит в области 1300 нм.

Причин такого различия может быть несколько. Во-первых, при использовании тигля для изготовления стекла всегда есть некоторая вероятность переноса материала тигля в расплав стекла. Такое явление особенно ярко проявляется при использовании корундовых тиглей (применявшихся в большинстве упомянутых выше работ), в результате чего возникает дополнительное легирование германатного стекла оксидом алюминия с концентрациями (как показано в [13]) до 10 мол. %, что не может не влиять на спектр люминесценции стекла.

Во-вторых, концентрация висмута в исследованных образцах BiGG, как правило, значительно выше, чем в BiGF. Однако известно, что увеличение концентрации активатора может приводить к появлению новых полос люминесценции, которые отсутствуют в образцах с меньшими концентрациями. Это наблюдается, например, в кристалле рубина при увеличении концентрации ионов хрома [15] и в легированном висмутом кристалле CsI при увеличении концентрации висмута [16]. К этому же классу явлений относится формирование активных центров  $Pb^{+}(1) - Pb^{2+}$  в щелочноземельных флюоридных кристаллах при увеличенной концентрации свинца [17].

Поэтому для корректного сравнения люминесцентных свойств BiGG и BiGF в настоящей работе были получены и исследованы германатные стекла как с низкой концентрацией висмута (в диапазоне концентраций, обычно используемых в волоконных световодах для создания висмутовых лазеров и усилителей), так и со значи-

А.А.Пыненков, А.А.Панов, К.Н.Нищев. Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарёва, Институт физики и химии, Россия, 430005 Саранск, ул. Большевикская, 68; e-mail: alekspyn@yandex.ru

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

тельно более высокой, близкой к концентрации висмута в стеклах, исследованных ранее другими авторами. При этом значительное внимание уделялось выявлению результатов влияния особенностей технологии на состав исследуемых стекол. Исследования люминесценции проводились в одинаковых спектральных областях и при одинаковых условиях возбуждения.

## 2. Метод изготовления ОС и схема экспериментов

В качестве исходных реактивов для германатного стекла, легированного висмутом, использовались оксид германия марки Ч и оксид висмута марки ОСЧ. Проведенный анализ показал, что оксид германия в качестве основной примеси содержал  $\sim 2$  мол. %  $\text{SiO}_2$ . Чтобы получить низкое содержание висмута в стекле (сравнимое с содержанием висмута в  $\text{BiGF}$ ,  $\sim 0.1$  мол. %), проводилось последовательное разбавление оксида висмута оксидом германия. После нескольких этапов разбавления была получена шихта следующего химического состава (по закладке): примерно 100 мол. %  $\text{GeO}_2$ –0.002 мол. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{BiGG1}$ ). Синтез стекла  $\text{BiGG1}$  осуществлялся в негерметично закрытом корундовом тигле на воздухе при температуре  $1600^\circ\text{C}$  в течение 80 мин. Расплав стекла медленно остывал до комнатной температуры на воздухе. Следует отметить, что концентрация висмута в приготовленном стекле может отличаться от концентрации, рассчитанной по закладке, вследствие высокой летучести висмута в процессе синтеза. В аналогичных условиях (температура, время синтеза, атмосфера) был изготовлен образец германатного стекла с существенно более высоким содержанием висмута ( $\sim 1$  мол. %) ( $\text{BiGG2}$ ). Для сравнения использовался изготовленный по технологии MCVD образец заготовки волоконного световода с сердцевиной из германатного стекла, легированного висмутом ( $\sim 100\text{GeO}_2 + \text{Bi}$ ) с концентрацией менее 0.1 мол. % ( $\text{BiGF1}$ ). В качестве опорной при изготовлении преформы световода использовалась трубка из плавленного кварца марки Heraeus 300. Оптические свойства волоконного световода, вытянутого из такой заготовки, исследовались в [18, 19]

Спектры люминесценции и возбуждения, а также времена затухания ИК люминесценции полученных стекол  $\text{BiGG1}$  и  $\text{BiGG2}$  (полированные образцы имели размеры  $10 \times 10 \times 2$  мм), а также отрезка заготовки световода  $\text{BiGF1}$  измерялись с помощью спектрофлуориметра FLSP 920 (Edinburgh Instruments). Все измерения были выполнены при комнатной температуре.

## 3. Полученные результаты и их обсуждение

Все исследованные образцы демонстрировали интенсивную люминесценцию в ближней ИК области спектра. На рис.1,а представлены их спектры при возбуждении на длине волны 460 нм. Спектр люминесценции образца  $\text{BiGG1}$  содержит ярко выраженные полосы с максимумами приблизительно на длинах волн 830, 950, 1150, 1400 и 1630 нм. Спектр преформы световода  $\text{BiGF1}$  также содержит полосы люминесценции на длинах волн 830, 950, 1400 и 1650 нм, но в нем отсутствует полоса на 1150 нм. Наконец, спектр люминесценции стекла  $\text{BiGG2}$  представляет собой практически неструктурированную полосу, простирающуюся от 900 до 1600 нм.

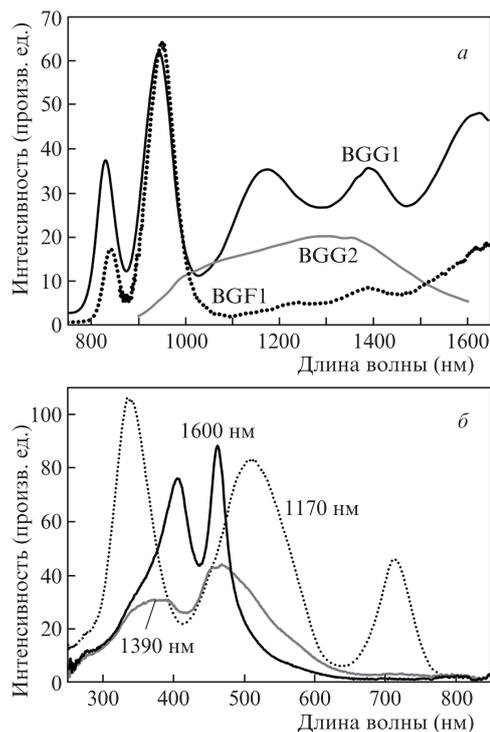


Рис.1. Спектры ИК люминесценции образцов  $\text{BiGG1}$ ,  $\text{BiGG2}$  и  $\text{BiGF1}$  при возбуждении на длине волны 460 нм (а) и спектры возбуждения люминесценции стекла  $\text{BiGG1}$  (б).

Как было показано в [14], полосы люминесценции на 950 и 1650 нм принадлежат ИК висмутовым активным центрам, связанным с Ge (Ge-ВАЦ). Такие полосы наблюдаются в спектрах образцов  $\text{BiGG1}$  и  $\text{BiGF1}$ , указывая на присутствие в них Ge-ВАЦ. Кроме того, в обоих этих образцах имеет место люминесценция в полосах на 830 и 1400 нм, которые принадлежат ИК висмутовым активным центрам, связанным с Si (Si-ВАЦ) [19]. Образование таких центров в образце  $\text{BiGF1}$  связано с диффузией кремния из кварцевой оболочки в германатную сердцевину [14], а в образце  $\text{BiGG1}$  – с присутствием примеси оксида кремния в исходных материалах. Но в образце  $\text{BiGG1}$  полоса люминесценции есть и на 1150 нм, отсутствующая в  $\text{BiGF1}$ . Данная полоса по длине волны и полширине близка к полосам люминесценции, наблюдающимся в алюмосиликатных световодах, легированных висмутом. Полоса люминесценции в области 1150 нм отмечалась ранее и в легированных висмутом германатных стеклах, солегированных алюминием, при сравнительно низких концентрациях  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\sim 0.01$  мол. %) [8]. При повышении концентрации висмута наблюдалась линия люминесценции на 1300 нм.

Сравнив результаты работ, можно предположить, что висмутовые активные центры, связанные с алюминием, в германатном стекле и в стекле на основе плавленного кварца люминесцируют в полосе на 1150 нм. Поскольку образец  $\text{BiGG1}$  плавился в корундовом тигле, то в нем, как было показано в [13], может присутствовать примесь оксида алюминия на уровне единиц молярных процентов, что обусловлено растворением материала тигля. В наших экспериментах это предположение подтвердили прямые измерения состава образца. Поэтому полосу люминесценции на 1150 нм, наблюдающуюся в образце  $\text{BiGG1}$ , можно отнести к висмутовым активным центрам, ассоциированным с атомами алюминия.

Таким образом, в области длин волн более 1 мкм в образце BiGG1 наблюдаются три полосы люминесценции, которые можно отнести к Al-ВАЦ, Si-ВАЦ и Ge-ВАЦ соответственно. Для получения дополнительной информации об этих линиях мы измерили спектры их возбуждения в диапазоне 250–850 нм (ограничен чувствительностью фотоприемника флуориметра), представленные на рис.1.б. Спектр возбуждения люминесценции на 1630 нм состоит из полосы с максимумом на 460 нм, что находится в согласии со схемой энергетических уровней Ge-ВАЦ в световоде, полученном из BiGF1 [14], и полосы с максимумом на 395 нм, которая указывает положение следующего вышележащего уровня Ge-ВАЦ. Спектр возбуждения люминесценции на 1400 нм состоит из двух полос с максимумами на 460 и 370 нм. Следовательно, в отличие от спектра возбуждения Ge-ВАЦ, спектр возбуждения Si-ВАЦ в BiGG1 на 1400 нм несколько отличается от спектра возбуждения Si-ВАЦ в чистом SiO<sub>2</sub>, легированном висмутом, который состоял из полос возбуждения на 420 и 375 нм [20]. Основные различия между наблюдаемыми полосами возбуждения люминесценции на 1400 нм в стекле BiGG1 и в чистом SiO<sub>2</sub>-стекле заключались в их уширении и сдвиге в длинноволновую сторону. Данные различия могут быть связаны с тем, что в результате существенного взаимного перекрытия полос люминесценции на 1400 и 1630 нм полученный спектр возбуждения каждой из полос является некоторой суперпозицией спектров возбуждения на 1400 и 1630 нм.

Спектр возбуждения люминесценции на 1170 нм в области до 400 нм полностью повторяет типичный спектр возбуждения ИК люминесценции алюмосиликатного стекла с висмутом [21]. В УФ области регистрируется достаточно интенсивная, ранее не наблюдавшаяся полоса возбуждения с максимумом на 330 нм.

По измеренным зависимостям затухания люминесценции определялись времена жизни основных полос ИК люминесценции образца BiGG1. Оказалось, что все три основные полосы люминесценции на длинах волн свыше 1 мкм можно характеризовать одноэкспоненциальными зависимостями релаксации. Измеренные времена жизни полос люминесценции с максимумами на 1150, 1400 и 1630 нм составили примерно 750, 600 и 500 мкс соответственно. Первое из этих значений хорошо согласуется с ранее полученными данными для ВАЦ в алюмосиликатных световодах [22], а второе – с временем затухания люминесценции ВАЦ в световодах из кварцевого стекла [19].

В образце BiGG2 с увеличенным содержанием висмута релаксация люминесценции в разных участках спектра уже не могла быть описана одноэкспоненциальными зависимостями; удовлетворительное согласие с экспериментом достигалось только при использовании суммы нескольких экспонент с характерными временами от 10 до 200 мкс.

#### 4. Заключение

Таким образом, показано, что в легированном висмутом германатном стекле, полученном по тигельной технологии, при малых концентрациях висмута могут наблюдаться висмутовые активные центры, регистрируемые ранее в висмутовых волоконных световодах [14]. Это Al-ВАЦ, Si-ВАЦ и Ge-ВАЦ, которые наблюдались в германатном стекле при концентрации висмута  $\sim 10^{-3}$  мол.%. Разнообразие типов активных центров в германатном

стекле обусловлено наличием в нем соответствующих примесей, вносимых на различных этапах изготовления стекла. Одновременное возбуждение этих центров позволяет получить очень широкую полосу люминесценции, простирающуюся от 1100 до более 1650 нм (рис.1.а). Повышение концентрации висмута до  $\sim 1$  мол.% приводит, по-видимому, к взаимодействию между отдельными висмутовыми центрами (к образованию кластеров Bi, в частности димеров), что значительно усложняет спектрально-люминесцентные свойства стекла и уменьшает времена релаксации люминесценции. Следует констатировать, что до настоящего времени лазерная генерация в легированных висмутом стеклянных активных элементах (волоконных световодах) достигалась только на ВАЦ, формирующихся в стекле при малых концентрациях висмута.

В настоящей работе продемонстрирована возможность формирования в объемных образцах германатного стекла активных центров, аналогичных по своим люминесцентным свойствам центрам, образующимся в легированных висмутом волоконных световодах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-02-01318а), Минобрнауки РФ в рамках государственного задания (проект № 2.6247.2011) и гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (№ МК-2380.2012.2).

1. Bufetov I.A., Dianov E.M. *Laser Phys. Lett.*, **6** (7), 487 (2009).
2. Дианов Е.М., Двойрин В.В., Машинский В.М., Умников А.А., Яшков М.В., Гурьянов А.Н. *Квантовая электроника*, **35**, 1083 (2005).
3. Shubin A.V., Bufetov I.A., Melkumov M.A., Firstov S.V., Medvedkov O.I., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **37** (13), 2589 (2012).
4. Fujimoto Y., Nakatsuka M. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3325 (2003).
5. Zhou S., Dong H., Zeng H., Feng G., Yang H., Zhu B., Qiu J. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 061919 (2007).
6. Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Yang I., Jiang X., Zhu C. *Opt. Lett.*, **29**, 1998 (2004).
7. Peng M., Meng X., Qiu J., Zhao Q., Zhu C. *Chem. Phys. Lett.*, **403**, 410 (2005).
8. Peng M., Wang C., Chen D., Qiu J., Jiang X., Zhu C. *J. Non-Cryst. Sol.*, **351**, 2388 (2005).
9. Sharonov M.Yu., Bykov A.B., Petricevic V., Alfano R.R. *Opt. Lett.*, **33**, 2131 (2008).
10. Jiang X., Lousteau J., Richards B., Jha A. *Opt. Mater.*, **31**, 1701 (2009).
11. Jiang X., Jha A. *Opt. Mater.*, **33**, 14 (2010).
12. Guo X., Li H.J., Su L.B., Yu P.S., Zhao H.Y., Liu J.F., Xu J. *Laser Phys.*, **21**, 901 (2011).
13. Guo X., Li H., Su L., Yu P., Zhao H., Wang Q., Liu J., Xu J. *Opt. Mater.*, **34**, 675 (2012).
14. Firstov S.V., Khopin V.F., Bufetov I.A., Firstova E.G., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **19** (20), 19551 (2011).
15. Shawlow A.L., Devlin G.E. *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 96 (1961).
16. Su L., Zhao H., Li H., Zheng L., Fan X., Jiang X., Tang H., Ren G., Xu J., et al. *Opt. Mater. Express*, **2**, 757 (2012).
17. Fockele M., Lohse F., Spaeth J.M., Bartram R.H. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1**, 13 (1989).
18. Буфетов И.А., Семенов С.Л., Вельмискин В.В., Фирстов С.В., Буфетова Г.А., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **40**, 639 (2010).
19. Bufetov I.A., Melkumov M.A., Firstov S.V., Shubin A.V., Semenov S.L., Vel'miskin V.V., Levchenko A.E., Firstova E.G., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **36** (2), 166 (2011).
20. Bufetov I.A., Firstova E.G., Khopin V.F., Vel'miskin V.V., Firstov S.V., Nischev K.N., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Proc. 5th Europhoton Conf.* (Sweden, Stockholm, 2012, paper ThP. 25).
21. Denker B.I., Galagan B.I., Musalitin A.M., Shulman I.L., Sverchkov S.E., Dianov E.M. *Laser Phys.*, **21** (4), 746 (2011).
22. Dvoyrin V.V., Kir'yanov A.V., Mashinsky V.M., Medvedkov O.I., Umnikov A.A., Guryanov A.N., Dianov E.M. *IEEE J. Quantum Electron.*, **46** (2), 182 (2010).