

# Магнитооптические исследования легированного висмутом MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>-стекла. О природе инфракрасной люминесценции\*

А.В.Лагута, Б.И.Денкер, С.Е.Сверчков, И.М.Раздобрев

*Представлены результаты детального исследования алюмосиликатного стекла, активированного висмутом, методами магнитооптической спектроскопии. Обнаружено сосуществование по крайней мере трех различных оптических центров – кластеров ионов висмута и связанных посредством переноса энергии ионов  $V_i^+$  и дефектов в структуре стекла. Анализ полевых и температурных зависимостей магнитного циркулярного дихроизма и магнитной циркулярной поляризации люминесценции показал, что все три центра представляют собой системы с четным количеством электронов (дырок). Экспериментально показано, что как «красная», так и инфракрасная полосы люминесценции обусловлены переходами в дефекте.*

**Ключевые слова:** алюмосиликатное стекло, магнитный циркулярный дихроизм, магнитная циркулярная поляризация люминесценции, ИК люминесценция.

## 1. Введение

После обнаружения фотолюминесценции (ФЛ) в ближнем ИК диапазоне спектра в стекле, легированном висмутом [1, 2], было опубликовано огромное количество экспериментальных и теоретических работ. Возрастающий интерес к стеклам, легированным висмутом, связан с многообещающими перспективами их практического применения в волоконных лазерах и усилителях [3]. Эти устройства широко используются не только в сфере телекоммуникаций, но и в медицине, обработке материалов, научных исследованиях [4]. Несмотря на значительные достижения в разработке волоконных лазеров, основанных на легированных висмутом стеклах [4], до сих пор остается невыясненным и нерешенным ряд важнейших вопросов и проблем. Во-первых, усиление и генерацию удается получить лишь в слабо концентрированных волокнах и, как следствие, для эффективной работы приборов необходимы достаточно длинные волокна. Другая проблема заключается в значительно более низкой эффективности таких лазеров и усилителей в сравнении с их аналогами на ионах редких земель. И наконец, очень слабое понимание природы ИК люминесценции является главной фундаментальной проблемой, которая остается предметом напряженных дискуссий [5].

Поскольку за последние 16 лет существенно продвинулись в прояснении природы этой ФЛ с помощью традиционных методик лазерной спектроскопии не удалось, мы решили применить более продвинутые методы магни-

тооптической спектроскопии на основе магнитного циркулярного дихроизма (МЦД) [6] и магнитной циркулярной поляризации люминесценции (МЦПЛ) [7]. Ранее нами успешно использовался этот подход для изучения чистого SiO<sub>2</sub>-стекла, полученного по технологии золь-гель и легированного только висмутом [8]. В частности было показано, что ИК люминесценция связана с центрами, которые имеют четное количество электронов.

Как МЦД, так и МЦПЛ связаны с эффектом Зеемана и дают ценную информацию о расщеплении основного (ОС) и возбужденного (ВС) состояний в магнитном и кристаллическом полях. К тому же данные методики относительно просты технически. По этим причинам МЦД- и МЦПЛ-методы достаточно широко используются при изучении парамагнитных центров. Пожалуй, их единственным недостатком можно считать относительно низкую точность при определении параметров системы в сравнении с резонансными методами, например электронным парамагнитным резонансом (ЭПР) и его оптическим детектированием (ОДЭПР). При изучении МЦД мы измеряем разность коэффициентов поглощения света с правой ( $\sigma^+$ ) и левой ( $\sigma^-$ ) круговыми поляризациями. В случае же МЦПЛ измеряется разность интенсивностей  $\sigma^+$ - и  $\sigma^-$ -компонент ФЛ. В общем случае количественный эффект в обоих случаях рассматривается как сумма вкладов трех членов – А, В и С [9]. Диамагнитный А-член связан с вырождением конечного состояния оптического перехода и зависит только от магнитного поля. Если существуют два близкорасположенных уровня, то магнитное поле будет перемешивать их волновые функции, создавая В-член. Он также не зависит от температуры. В случае вырождения начального состояния появляется парамагнитный С-член. Он является результатом различия в населенностях магнитных подуровней в соответствии с обычным распределением Больцмана и, следовательно, зависит не только от магнитного поля, но и от температуры. Таким образом, измеряя полевые и температурные зависимости МЦД и МЦПЛ, мы можем отдельно исследовать основное и возбужденное состояния перехода.

\* Доложена на 7-м Российском семинаре по волоконным лазерам (5–9 сентября 2016 г., Новосибирск).

A.V.Laguta, I.M.Razdobrev. CERLA, PHLAM UMR CNRS 8523, University Lille-1, Lille 59655, France; e-mail:

oleksii.laguta@univ-lille1.fr, igor.razdobrev@univ-lille1.fr

Б.И.Денкер, С.Е.Сверчков. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; glasser@lst.gpi.ru

Поступила в редакцию 3 октября 2016 г.

## 2. Эксперимент

В настоящей работе мы исследовали алюмосиликатное стекло, изготовленное традиционным методом плавления в тигле (см. [10]), следующего состава: 22.2 мол.% MgO + 22.2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 55.6% SiO<sub>2</sub> + 0.5% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В сравнении с чистым кварцевым стеклом, стекло такого состава имеет существенно более низкую температуру плавления (до ~1500 °С) и оптические характеристики, близкие к характеристикам алюмосиликатных волокон, активированных висмутом и изготовленных методом MCVD. При исследованиях МЦД мы применяли метод синхронного детектирования с использованием кремниевого (диапазон 350–900 нм) и германиевого (диапазон 900–1800 нм) фотоприемников. В длинноволновой области спектра мы были ограничены длиной волны 1550 нм, что было связано с наличием просветляющих покрытий на некоторых оптических элементах. С техническими аспектами МЦД-спектрометров можно ознакомиться, например, в прекрасной обзорной работе Деннинга [11]. Изучаемый образец помещался в гелиевый магнитооптический криостат замкнутого цикла (SpectromagPT, Oxford Instr.). Эта система позволяет проводить измерения в широком (1.4–300 К) температурном диапазоне и в магнитных полях до 7 Тл. Сигнал МЦД определяется как  $\Delta A = A^+ - A^-$ , где  $A^+$  и  $A^-$  – коэффициенты поглощения света с правой и левой круговыми поляризациями. При регистрации МЦПЛ использовалась техника счета фотонов, а степень поляризации люминесценции определялась как  $\Delta_{MCPL} = (I^+ - I^-)/I_{tot}$ , где  $I^+$  и  $I^-$  – интенсивности  $\sigma^+$ - и  $\sigma^-$ -компонент;  $I_{tot} = I^+ + I^-$ . Детали спектрометра для МЦПЛ-измерений описаны в нашей предыдущей работе [8].

## 3. Результаты

### 3.1. Спектры поглощения, возбуждения, МЦД и МЦПЛ

На рис.1,а,б приведены спектры поглощения и возбуждения стекла, зарегистрированные при комнатной температуре. В диапазоне длин волн 400–1550 нм видны только две полосы поглощения, обозначенные D2 и B1, с максимумами вблизи 500 и 700 нм соответственно. Эти полосы совпадают с двумя полосами в спектре возбуждения ИК полосы фотолюминесценции ФЛ1, зарегистрированном при детектировании на длине волны  $\lambda_{det} = 1110$  нм. Спектр полосы ФЛ1 показан также на рис.1,б. Спектр возбуждения позволяет выявить дополнительную слабую полосу D1 в ИК диапазоне с максимумом на длине волны 1030 нм. Очевидно, что эта полоса соответствует первому возбужденному состоянию люминесцентного центра. Излучение с этого уровня наблюдается как ИК полоса ФЛ1 со стоксовым сдвигом ~700 см<sup>-1</sup>. Поскольку обе полосы, D2 и B1, присутствуют в спектре возбуждения ИК полосы ФЛ1, логично предположить, что они принадлежат одному и тому же оптическому центру. Однако спектр возбуждения полосы люминесценции ФЛ2, зарегистрированный при детектировании на длине волны 750 нм, имеет три полосы с максимумами на  $\lambda = 625, 441$  и 340 нм, которые не совпадают ни с одной из полос в спектре возбуждения ИК полосы ФЛ1. Это противоречие можно объяснить существованием двух центров разного типа, между которыми имеет место перенос энергии. Наличие такого переноса было экспериментально продемонстрировано ранее в работе [12] для кварцевого стекла,

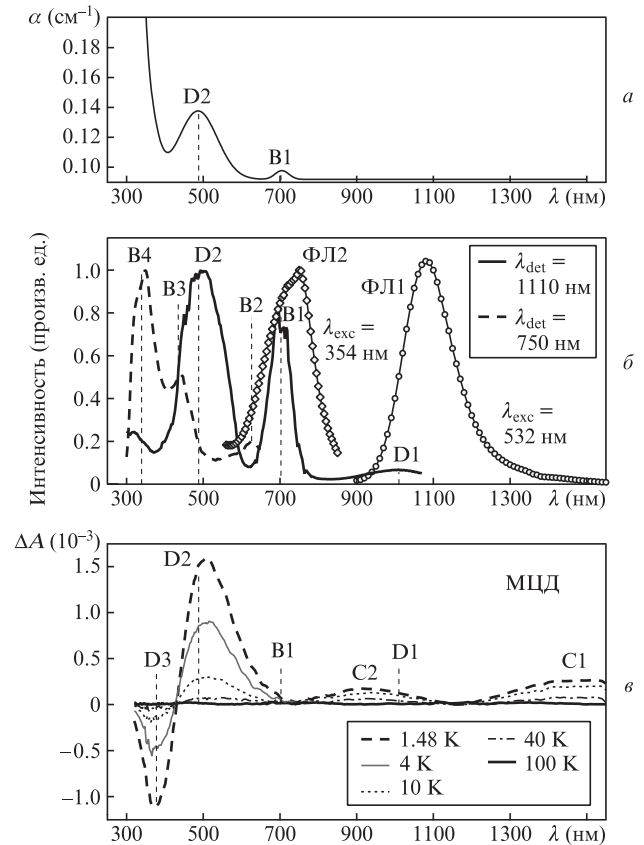


Рис.1. Спектр поглощения (а) и нормированные спектры возбуждения (—, ---) и ФЛ (○, ◇) (б) при комнатной температуре, а также спектры МЦД при разных температурах в магнитном поле 6 Тл (в). Для пиков введены следующие обозначения:  $Bi$  – для  $Bi^+$ ,  $Di$  – для дефекта и  $Ci$  – для кластеров ионов висмута (см. текст).

легированного совместно висмутом и галлием (Bi/Ga) и представляющего собой аналог исследованного в настоящей работе алюмосиликатного образца. Предположительно, перенос энергии возникает вследствие квадруполь-квадрупольного взаимодействия между двумя центрами. Именно этим объясняется появление полосы B1 в спектре возбуждения ИК полосы люминесценции.

В отличие от спектра поглощения, в спектре МЦД, представленном на рис.1,в, присутствуют четыре полосы: одна отрицательная, с пиком интенсивности на  $\lambda = 375$  нм (D3), и три положительные, с максимумами на  $\lambda = 505$  (D2), 940 (C2) и 1500 нм (C1). Все эти полосы являются температурно-зависимыми, что однозначно указывает на спиновую мультиплетность соответствующих основных состояний. Наличие только одной общей полосы (с пиком вблизи  $\lambda = 500$  нм) в спектрах поглощения и МЦД является дополнительным сильным аргументом в пользу предположения о том, что полосы B1 и D2 принадлежат разным оптическим центрам. Очевидно, что полоса D2 возникает в результате перехода из вырожденного основного состояния. В свою очередь, почти нулевая величина сигнала МЦД на длинах волн вблизи  $\lambda = 700$  нм несомненно означает, что полоса B1 принадлежит центру с невырожденным основным состоянием. Таким образом, полоса D2 не может быть приписана переходам  $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$  или  $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$  в ионе  $Bi^+$ , как это предполагалось во многих работах, например в [13, 14]. С другой стороны, полосу B1 можно приписать переходу на вырожденный уровень состояния  $^3P_1$  иона  $Bi^+$  (Е-состояние в локальной

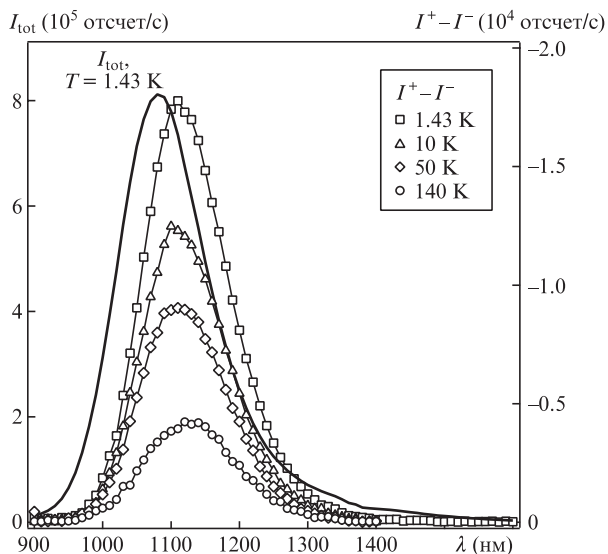


Рис.2. Спектры инфракрасной ФЛ и МЦПЛ при разных температурах в магнитном поле 6 Тл и возбуждении в полосу D2 ( $\lambda_{\text{exc}} = 532$  нм).

симметрии  $C_{3v}$ ). Такое предположение прекрасно согласуется с установленными нами экспериментально фактом отсутствия МЦД на длинах волн, соответствующих полосе В1, т.е. вблизи  $\lambda = 700$  нм, поскольку основное состояние  $^3P_0$  иона  $\text{Bi}^+$  является невырожденным. Следует отметить, что вырожденность конечного состояния этого перехода может привести к появлению А-члена в выражении для величины эффекта МЦД. Тем не менее в широких полосах, что как раз имеет место в изучаемых образцах, при низких температурах А-член на три порядка меньше С-члена [15]. В рамках этой гипотезы мы полагаем, что остальные полосы в серии В, а именно полосы В2, В3 и В4, должны соответствовать переходам  $^3P_0 \rightarrow ^3P_2$  ( $M_J = 0$ ),  $^3P_0 \rightarrow ^3P_2$  ( $M_J = \pm 1$ ) и  $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$  ( $M_J = 0$ ) соответственно. Температурные зависимости полос МЦД в сериях С и D существенно различаются, поэтому мы предполагаем, что природа их происхождения также различна.

На рис.2 представлены спектры ФЛ ( $I_{\text{tot}}$ ) и МЦПЛ ( $I^+ - I^-$ ) в ИК спектральном диапазоне при возбуждении в полосу поглощения D2 ( $\lambda_{\text{exc}} = 532$  нм). Спектр МЦПЛ является температурно-зависимым, следовательно, начальное состояние излучательного перехода есть спиновый мультиплет. Этот спектр сдвинут в длинноволновую область по отношению к полосе люминесценции на  $250 \text{ см}^{-1}$ , а пик МЦПЛ с  $\Delta_{\text{MCPL}} = -0.024$ , измеренный при температуре 1.43 К в магнитном поле с  $B = 6.0$  Тл, находится на  $\lambda = 1110$  нм. Такой сдвиг может быть обусловлен тем, что полоса люминесценции состоит из коротковолнового крыла, определяющегося, главным образом, переходом с подуровня возбужденного состояния с  $M_S = 0$ , и длинноволновой части, обусловленной преимущественно излучением с подуровня с  $M_S \neq 0$ .

В видимой области, также при возбуждении на  $\lambda = 532$  нм, имеется широкая полоса излучения с пиком интенсивности на  $\lambda = 700$  нм (рис.3). МЦПЛ сильно зависит от температуры. При низких температурах поляризация имеет отрицательный знак с пиком на длине волны 660 нм. С увеличением температуры знак МЦПЛ меняется, а пик при  $T = 17$  К оказывается на  $\lambda = 690$  нм. Изменение знака МЦПЛ может быть объяснено лишь вкладом в люминесценцию по крайней мере двух разных пе-

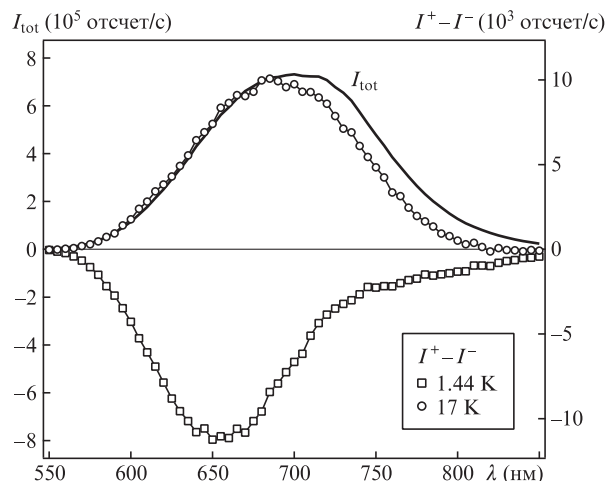


Рис.3. Спектры ФЛ и МЦПЛ в магнитном поле 6 Тл;  $\lambda_{\text{exc}} = 532$  нм.

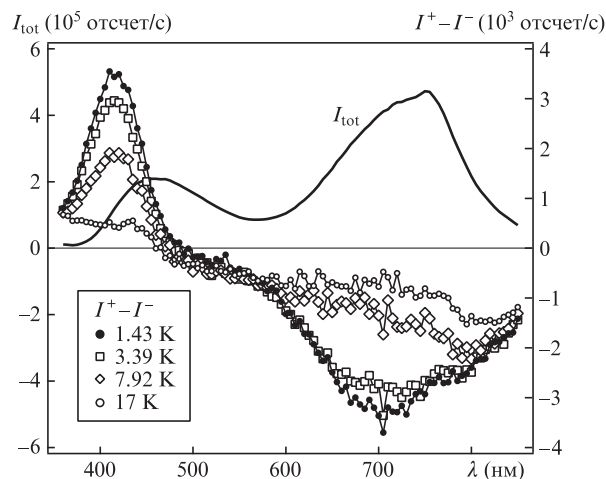


Рис.4. Спектры ФЛ и МЦПЛ при разных температурах в магнитном поле 6 Тл;  $\lambda_{\text{exc}} = 354$  нм.

редовов. В принципе эти переходы могут происходить как в одном и том же, так и в разных оптических центрах.

При возбуждении на  $\lambda_{\text{exc}} = 354$  нм (полоса В4) «красная» люминесценция слегка смещается в длинноволновую область, так что пик интенсивности находится на  $\lambda = 750$  нм, как это показано на рис.4. Очевидно, что, как и в случае накачки на  $\lambda = 532$  нм, эта полоса состоит из нескольких компонент, что и подтверждают измерения МЦПЛ. В дополнение к полосе МЦПЛ с максимумом поляризации на  $\lambda = 700$  нм имеется еще слабая полоса с пиком вблизи  $\lambda = 800$  нм. Из температурной зависимости спектров видно, что с повышением температуры поляризация этой полосы затухает значительно медленнее, чем на  $\lambda = 700$  нм. Еще одна полоса люминесценции имеет максимум интенсивности на 460 нм, но ее поляризация сильно сдвинута в коротковолновую область. Эта полоса МЦПЛ также является температурно-зависимой и практически исчезает при  $T = 17$  К.

### 3.2. Полевые и температурные зависимости

Кривые насыщения МЦД были получены для пиков полос С2 и D3; полосы С1 и D2 были исследованы нами в [16]. Полевые зависимости МЦД на  $\lambda = 375$  нм показаны на рис.5,а. В координатах  $\Delta A, \mu_B B / (2kT)$  кривые на-

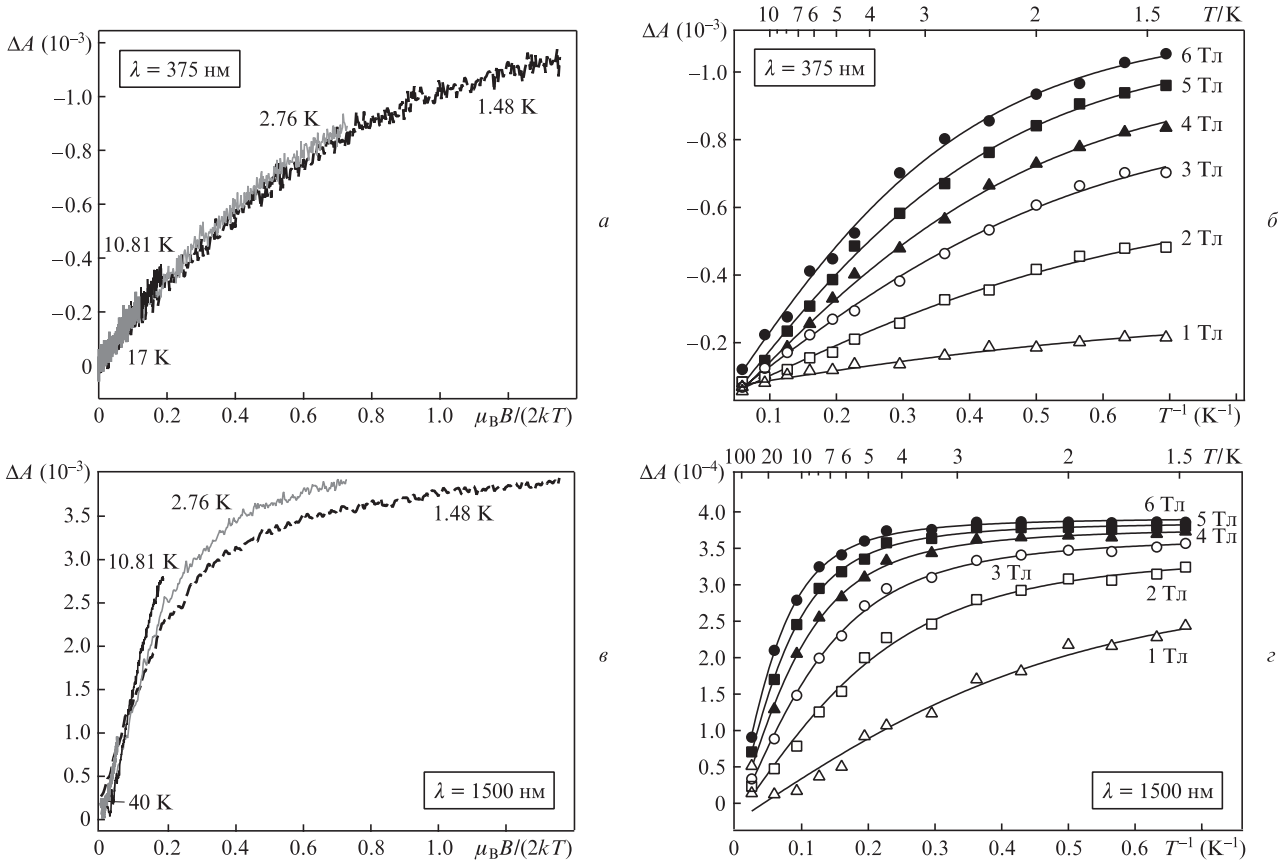


Рис.5. Зависимости сигнала МЦД  $\Delta A$  от магнитного поля при разных температурах (а, в) и от температуры при фиксированных значениях поля (б, г). Сплошные кривые на б, в и г – теоретические зависимости, полученные на основе выражения (2а) с  $N = 1$ .

сращения практически совпадают и имеют тенденцию к насыщению в сильных полях. Температурные зависимости получены при различных значениях магнитного поля и представлены как функции обратной температуры на рис.5.б. Эти зависимости также не имеют каких-либо особенностей. Сигнал МЦД растет монотонно с уменьшением температуры. Следует отметить, что полученные результаты практически идентичны полученным ранее для полосы D2, так что вполне логично считать полосы D2 и D3 принадлежащими одному и тому же центру. На первый взгляд, этот центр должен иметь нечетное количество электронов (или дырок), поскольку форма темпера-

турных зависимостей характерна для крамерсова дублета [17]. Тем не менее подгонка этих кривых выявила расщепление уровней в нулевом поле, которое возможно только в случае некрамерсова дублета, т.е. в системе с целым спином.

В ИК области увеличение магнитного поля приводит к явно выраженному насыщению (рис.5,в), что однозначно указывает на большую величину  $g$ -фактора, тогда как расходимость изотерм означает, что основное состояние есть некрамерсов дублет [17]. В магнитных полях 3 Тл и выше температурные зависимости, представленные на рис.5,г, насыщаются при температуре 5 К и ниже и рас-

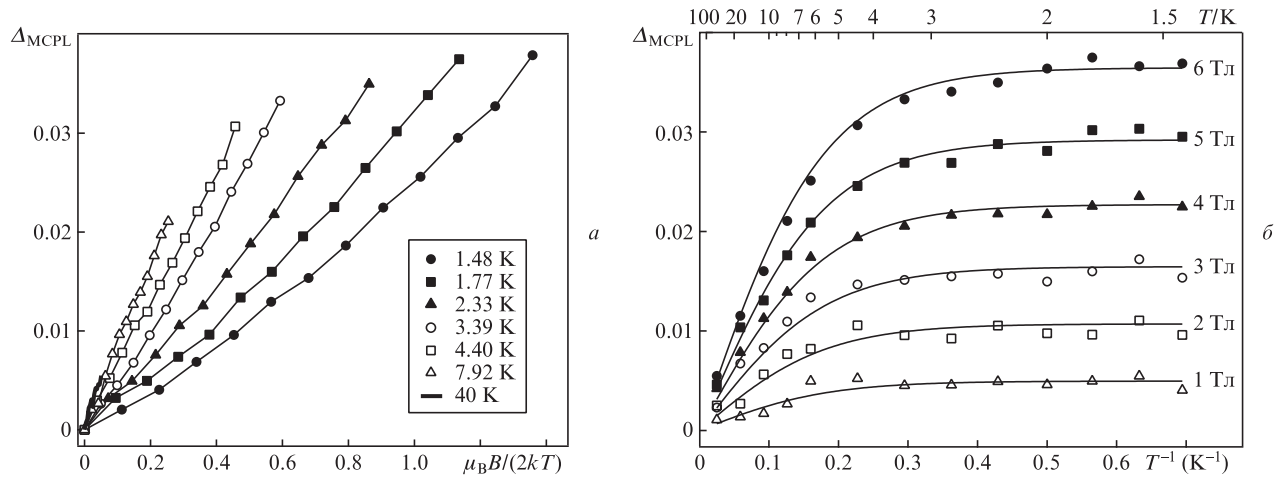


Рис.6. Зависимости сигнала МЦПЛ  $\Delta_{MCPPL}$  от магнитного поля при разных температурах (а) и от температуры при фиксированных значениях поля (б):  $\lambda_{exc} = 354$  нм,  $\lambda_{det} = 415$  нм, сплошные кривые на рис.6,б – теоретические зависимости, полученные на основе выражения (2б) с  $N = 1$ .

положены очень близко друг к другу. Такое поведение также характерно для систем с четным количеством электронов.

На рис.6 приведены кривые насыщения МЦПЛ, измеренные на  $\lambda = 415$  нм при возбуждении на  $\lambda = 354$  нм. Изотермы полевых зависимостей демонстрируют высокую степень расходимости, а насыщение полностью отсутствует даже при больших значениях магнитного поля и низких температурах. В свою очередь, если степень поляризации МЦПЛ отображается как функция  $1/T$ , каждому значению магнитного поля соответствует определенное значение  $\Delta_{\text{MCPL}}$  при насыщении (рис.6,б). Такое поведение сигнала МЦПЛ можно объяснить малым  $g$ -фактором и большим расщеплением в нулевом поле.

Детальное исследование влияния магнитного поля и температуры на МЦПЛ было также проведено в полосе «красной» люминесценции при детектировании на длинах волн 660 и 700 нм, которые отвечают положениям пиков МЦПЛ при возбуждении на длинах волн 532 и 354 нм соответственно. Температурные зависимости, зарегистрированные на  $\lambda_{\text{дет}} = 660$  нм, приведены на рис.7,а. Видно, что эти кривые имеют весьма нетривиальную форму. С уменьшением температуры сигнал МЦПЛ растет и достигает максимального значения  $\Delta_{\text{MCPL}} = 0.016$  при  $T = 17$  К в магнитном поле 6 Тл. С дальнейшим понижением температуры  $\Delta_{\text{MCPL}}$  уменьшается и меняет свой знак при  $T \sim 6$  К. Как было сказано выше, изменение знака и по-

добное нетривиальное поведение МЦПЛ легко объяснить тем, что вклад в наблюдаемую в этой области люминесценцию обусловлен разными оптическими переходами. При этом энергии расщепления спиновых уровней возбужденных состояний должны существенно различаться. На первый взгляд, температурные зависимости, зарегистрированные на длине волны 700 нм (рис.7,б), демонстрируют обычный монотонный характер. Однако моделирование экспериментальных данных вновь выявило наличие двух компонент с противоположными знаками, так же как и при возбуждении на длине волны 532 нм.

Анализ кривых насыщения был проведен на основе спинового гамильтониана с аксиальной ( $D$ ) и ромбической ( $E$ ) компонентами расщепления [18]:

$$H = D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + g_{\parallel} \mu_B B \cos \theta, \quad (1)$$

где  $g_{\parallel} = g_{zz} \gg g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$ ;  $\mu_B$  – магнетон Бора;  $\theta$  – угол между направлением внешнего магнитного поля  $B$  и осью симметрии  $z$ . Температурно-зависимый член  $S$  может возникнуть лишь при спиновой мультиплетности начального состояния. В случае целого эффективного спина, к примеру  $S = 1$ , это возможно, только если аксиальный параметр расщепления  $D < 0$ . Тогда мультиплет  $M_S = \pm 1$  будет занимать самое низкое энергетическое положение, а член ромбического искажения окончательно снимет вырождение даже в отсутствие внешнего магнитного поля. В этом случае волновые функции состояний с  $M_S = \pm 1$  имеют вид  $|\pm\rangle = 1/\sqrt{2}(|+1\rangle \pm |-1\rangle)$ , угловой момент замораживается и, как следствие, эффекты МЦД и МЦПЛ отсутствуют. В свою очередь магнитное поле перемешивает эти состояния так, что вклады от функций  $|\pm 1\rangle$  становятся не равными, и создает дополнительное расщепление уровней, а волновые функции становятся комплексными:

$$|+\rangle = \cos \alpha | +1\rangle + \sin \alpha | -1\rangle,$$

$$|-\rangle = \sin \alpha | +1\rangle - \cos \alpha | -1\rangle,$$

где  $\tan(2\alpha) = \Delta / (2g_{\parallel} \mu_B B \cos \theta)$  и  $\Delta = 6|E|$  ( $\Delta$  – энергия расщепления в нулевом магнитном поле). Таким образом, магнитное поле «размораживает» угловой момент, в результате чего появляются эффекты МЦД и МЦПЛ. Кривые насыщения МЦД и МЦПЛ были аппроксимированы следующими выражениями [17]:

$$\Delta A = \sum_{i=1}^N A_i^{\text{sat}} \int_0^1 \frac{2\tilde{g}_i \mu_B B \cos^2 \theta}{\sqrt{\Delta_i^2 + (2\tilde{g}_i \mu_B B \cos \theta)^2}} \times \tanh \left[ \frac{\sqrt{\Delta_i^2 + (2\tilde{g}_i \mu_B B \cos \theta)^2}}{2kT} \right] d \cos \theta, \quad (2a)$$

$$\Delta_{\text{MCPL}} = \sum_{i=1}^N A_i^{\text{sat}} \int_0^1 \frac{2\tilde{g}_i \mu_B B \cos^4 \theta}{\sqrt{\Delta_i^2 + (2\tilde{g}_i \mu_B B \cos \theta)^2}} \times \tanh \left[ \frac{\sqrt{\Delta_i^2 + (2\tilde{g}_i \mu_B B \cos \theta)^2}}{2kT} \right] d \cos \theta. \quad (2б)$$

Суммирование проводится по всем переходам с разных дублетов, которые дают вклад на заданной длине волны;  $\tilde{g}$  – эффективный  $g$ -фактор, который равен  $4g_{\parallel}$  для  $S = 2$

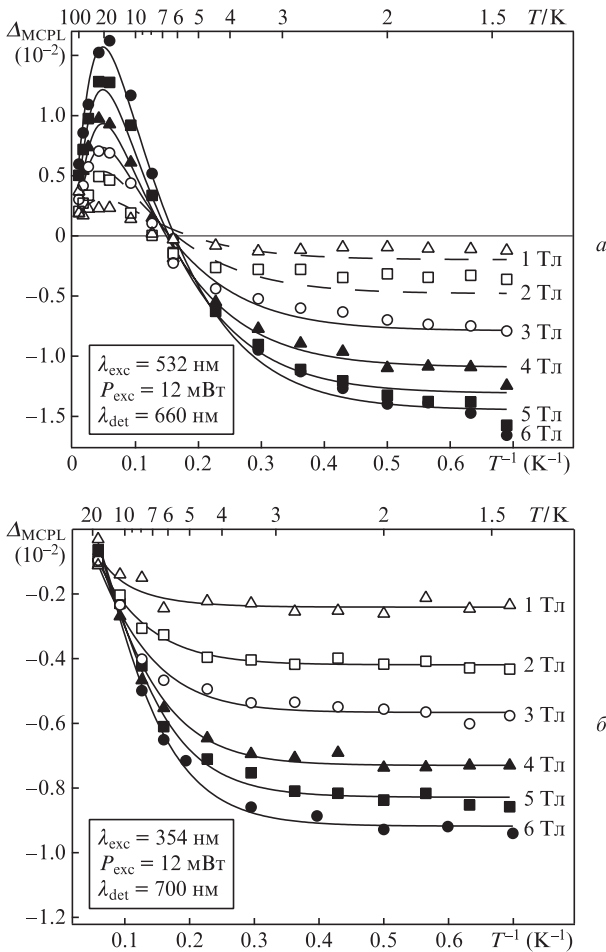


Рис.7. Температурные зависимости сигнала МЦПЛ  $\Delta_{\text{MCPL}}$  при фиксированных значениях поля, полученные при регистрации на длинах волн 660 (а) и 700 нм (б). Сплошные кривые – теоретические профили, полученные на основе выражения (2б) с  $N = 2$ .

Табл.1. Результаты численного анализа; столбец «Знак» отображает знак соответствующей компоненты МЦД/МЦПЛ.

Метод	$\lambda$ (нм)	Знак	$g_{\parallel}$		$\Delta$ (см <sup>-1</sup> )
			$S = 1$	$S = 2$	
МЦД (ОС)	375 (D3), 505 (D2)	-, +	0.9±0.03	0.45±0.02	1.36±0.13
	940 (C2), 1500 (C1)	+, +	4.4±0.02	2.2±0.01	2.77±0.02
МЦПЛ (ВС)	415 ( $\lambda_{\text{exc}} = 354$ нм)	+	0.16±0.85	0.08±0.043	7.43±0.37
	700 (ФЛ2, $\lambda_{\text{exc}} = 354$ нм)	-	0.9±0.25	0.45±0.13	10.8±3
		+	0.35±2	0.18±1	27±7
	660 ( $\lambda_{\text{exc}} = 352$ нм)	-	0.2±0.5	0.1±0.3	7.13±1
		+	0.5±3.7	0.25±1.85	36.3±3.45
1110 (ФЛ1, $\lambda_{\text{exc}} = 352$ нм)	-	0.9±1.2	0.45±0.6	43.3±1.4	

или  $2g_{\parallel}$  для  $S = 1$ . Выражения (2а) и (2б) различаются лишь множителем  $\cos^2\theta$ , который появляется в результате учета явления фотоотбора [19]. Результаты аппроксимации приведены в табл.1.

Результаты аппроксимации кривых насыщения сигнала МЦД в полосах D3 и C2 очень близки к полученным ранее для полос D2 и C1 соответственно. Поэтому их анализ был проведен попарно. Следует обратить внимание на то, что параметры подгонки, а именно энергия расщепления в нулевом поле  $\Delta$  и  $g$ -фактор, существенно различны для полос МЦД в наборах D и C. Это доказывает, что наблюдаемые полосы  $D_i$  и  $C_i$  в спектрах МЦД действительно принадлежат разным центрам, причем оба центра являются системами с четным количеством электронов. Мы предполагаем, что полосы  $C_i$  следует приписать кластерам ионов висмута из-за большого значения эффективного  $g$ -фактора. В кластерах взаимодействие ионов висмута может быть спин-спиновым и/или обменным. В результате полный эффективный спин системы отличается от полного углового момента отдельного иона [18]. Например, кластеры ионов марганца  $Mn_5$  имеют эффективный спин 25/2 [20]. Следовательно, истинный  $g$ -фактор можно получить только в случае, если известен эффективный спин. Однако методами МЦД и МЦПЛ такую информацию получить практически невозможно. По этим соображениям мы привели в табл.1 значения  $g$ -фактора для разных  $S$ . Видно, что разумные величины можно получить только в случае  $S \geq 2$ , что и указывает на кластеры. Выше было отмечено, что полевые и температурные зависимости  $D_i$  полос МЦД имеют характерную для крамерсова дублета форму. Чтобы прояснить этот вопрос, мы провели сравнение подгонок кривых насыщения полосы D2 в предположении крамерсова ( $\Delta = 0$ ) и некрамерсова ( $\Delta \neq 0$ ) дублетов. Результаты оказались очень похожими, что и неудивительно из-за довольно малого значения  $\Delta$ , предсказанного моделью некрамерсова дублета. Тем не менее величина  $\chi^2$  (определяет, насколько хорошо модель описывает экспериментальные данные) меньше в случае некрамерсова дублета. Более того, в возбужденных состояниях, где расщепление существенно больше, также не было обнаружено присутствия крамерсовых дублетов. По этим причинам мы заключаем, что МЦД в видимой области является следствием перехода из некрамерсова дублета. Наличие расщепления в нулевом поле приводит к тому, что ЭПР сигнал не может быть зафиксирован с использованием большинства распространенных спектрометров, которые работают в СВЧ диапазоне частот, поскольку энергия СВЧ кванта слишком мала – частота 9.8 ГГц соответствует энергии 0.33 см<sup>-1</sup>.

Анализ кривых насыщения МЦПЛ показал, что наблюдаемые полосы принадлежат центрам с четным количеством электронов. Хорошо известно, что параметры модели могут быть точно определены, только если они дают сопоставимый вклад. В случае некрамерсова дублета энергетический зазор между его подуровнями определяется двумя взаимодействиями – зеемановским и расщеплением кристаллическим полем. В исследуемых объектах даже при больших магнитных полях основное расщепление в возбужденных состояниях производится именно кристаллическим полем. К примеру, в первом возбужденном состоянии, которое отвечает за ИК люминесценцию, энергия расщепления состоит из энергии расщепления кристаллическим полем  $\Delta = 43.3$  см<sup>-1</sup> и зеемановской энергии  $\tilde{g}\mu_B B = 5$  см<sup>-1</sup> при  $B = 6$  Тл. Видно, что второй вклад значительно, почти на порядок, меньше, поэтому погрешность определения  $g$ -фактора велика. С другой стороны, в основном состоянии эти энергии имеют соизмеримые величины и, как следствие, погрешности определения незначительны.

МЦПЛ в полосе «красной» люминесценции при возбуждении на длине волны 532 нм состоит из двух компонент с противоположными знаками. Отрицательная коротковолновая компонента имеет меньшую энергию расщепления кристаллическим полем. Именно поэтому благодаря регистрации спектра МЦПЛ при разных температурах было возможно четкое разделение этих компонент. При низких температурах преобладает отрицательная компонента. С повышением температуры она затухает, тогда как положительная компонента все еще имеет относительно высокую степень поляризации вследствие большой энергии расщепления в нулевом магнитном поле. В результате температурная зависимость МЦПЛ имеет нетривиальную форму с максимумом около 17 К. При возбуждении на длине волны 354 нм в спектрах МЦПЛ в диапазоне 550–850 нм, как указывалось выше, можно выделить две отрицательные полосы. Поскольку длинноволновая полоса, которая, скорее всего, связана с ионом  $Bi^+$ , имеет практически нулевую интенсивность вблизи 700 нм, логично предположить, что МЦПЛ на этой длине волны должна состоять только из одной отрицательной компоненты. Однако при аппроксимации соответствующих температурных зависимостей на рис.7,б ( $\lambda_{\text{det}} = 700$  нм) удовлетворительный результат удалось получить только в том случае, когда модель содержала две спектральные компоненты с противоположными знаками МЦПЛ. Скорее всего, в данном случае мы имеем дело с теми же полосами МЦПЛ, что и при возбуждении на длине волны 532 нм. Обычно «красную» люминесценцию в стеклах и кристаллах, активированных висмутом, приписывают

переходу  ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  в ионе  $\text{Bi}^{2+}$  [14, 21–23]. Но мы абсолютно однозначно показали экспериментально, что системы с нечетным количеством электронов, к которым относится ион  $\text{Bi}^{2+}$ , в легированном висмутом алюмосиликате отсутствуют. Хорошо известно, что в кварцевом стекле могут существовать немостиковые атомы кислорода, которые имеют полосу люминесценции с максимумом вблизи 650 нм [24]. Однако этот центр также имеет нечетное количество электронов, поэтому мы исключаем его как возможный источник «красной» ФЛ. Ниже мы дадим объяснение природы этой люминесценции. Следует отметить, что анализ результатов осложняется тем, что накачка на  $\lambda = 354$  нм приводит к одновременному возбуждению и иона  $\text{Bi}^{2+}$ , и центра, ответственного за полосы  $\text{Di}$ .

### 3.3. Детектирование МЦД в люминесценции

Экспериментальные исследования МЦД и МЦПЛ не дают непосредственной информации о степени вырождения мультиплетов. Анализ оптических переходов в дефекте во внешнем магнитном поле показал, что основное и возбужденные состояния могут иметь эффективный спин, равный как 1, так и 2. Для прояснения этого вопроса мы провели дополнительный эксперимент по детектированию МЦД в люминесценции. В целом идея эксперимента заключается в детектировании влияния МЦД на интенсивность ИК люминесценции. Вследствие эффекта МЦД, при низкой температуре и сильном магнитном поле полная интенсивность люминесценции может быть разной при возбуждении светом  $\sigma^+$ - и  $\sigma^-$ -поляризации. Для того чтобы оценить порядок величины эффекта, мы вводим безразмерный параметр

$$\Delta I_{\text{PL}} = (I_{\text{tot}}(\sigma_p^+) - I_{\text{tot}}(\sigma_p^-)) / (I_{\text{tot}}(\sigma_p^+) + I_{\text{tot}}(\sigma_p^-)), \quad (3)$$

где  $I_{\text{tot}}(\sigma_p^+)$  и  $I_{\text{tot}}(\sigma_p^-)$  – полные интенсивности люминесценции при возбуждении светом  $\sigma_p^+$ - и  $\sigma_p^-$ -поляризации соответственно. В рамках простейшей модели, изображенной на рис.8,а, в соответствии с правилами отбора заселение первого возбужденного состояния производится по каналам  ${}^g|1,+1\rangle \rightarrow {}^e|1,0\rangle$  и  ${}^g|1,-1\rangle \rightarrow {}^e|1,0\rangle$ , где индексы  $g$  и  $e$  введены для обозначения основного и возбужденного состояний соответственно. Благодаря процессам спин-решеточной релаксации суммарная люминесценция будет состоять из переходов  ${}^e|1,0\rangle \rightarrow {}^g|1,\pm 1\rangle$  и  ${}^e|1,\pm 1\rangle \rightarrow {}^g|1,0\rangle$ . Больцмановское распределение населенностей магнитных подуровней основного состояния приводит к тому, что поглощение с магнитного подуровня  ${}^g|1,+1\rangle$  ( $\sigma^+$ -компонента) сильнее, чем с подуровня  ${}^g|1,-1\rangle$  ( $\sigma^-$ -компонента). Очевидно, что это различие вызовет изменение полной интенсивности люминесценции при изменении поляризации накачки. Точно такие же рассуждения справедливы и в случаях, когда основное состояние является квинтетом ( $S = 2$ ), а в возбужденном состоянии эффективный спин равен 1 или 2, поскольку накачка возбужденного уровня также может быть произведена только по двум каналам. Следует отметить, что для этих трех схем эффект должен быть довольно сильным. Анализ кинетических уравнений показал, что ожидаемая величина эффекта составляет  $\sim 10^{-2}$ .

Иначе обстоит дело в случае схемы, приведенной на рис.8,б. Теперь заселение возбужденного уровня может происходить по четырем каналам:  ${}^g|1,+1\rangle \rightarrow {}^e|2,0\rangle$ ,  ${}^g|1,-1\rangle \rightarrow {}^e|2,0\rangle$ ,  ${}^g|1,-1\rangle \rightarrow {}^e|2,-2\rangle$  и  ${}^g|1,+1\rangle \rightarrow {}^e|2,+2\rangle$ . Очевидно,

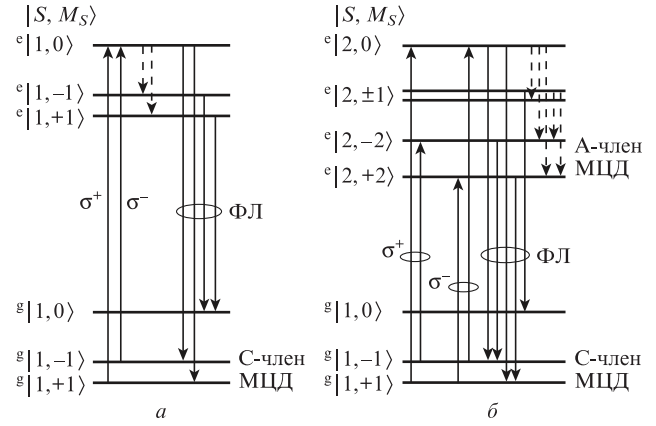


Рис.8. Диаграммы уровней энергии и переходов для иллюстрации детектирования МЦД в ИК ФЛ: основное и возбужденное состояния – триплеты (а); основное состояние триплет, а возбужденное – квинтет (б). Сплошные линии – оптические переходы, штриховые – спин-решеточная релаксация.

что оптическая накачка и в этом случае будет производить спиновую поляризацию в возбужденном состоянии. Тем не менее из-за процессов спин-решеточной релаксации распределение населенности достигнет своего равновесного значения, хотя это никак не повлияет на общую интенсивность люминесценции. Как и в случае с триплетным возбужденным состоянием, поглощение с магнитного подуровня  ${}^g|1,+1\rangle$  сильнее, чем с подуровня  ${}^g|1,-1\rangle$ . Следует обратить внимание на то, что поглощение с самого нижнего подуровня с проекцией спина  $M_S = +1$  имеет место для света как с правой, так и с левой круговой поляризацией. Связанная с С-членом разность коэффициентов поглощения для света  $\sigma^+$ - и  $\sigma^-$ -поляризаций есть

$$\Delta A \sim N_{+1} |\langle 1,+1 | m_+^e | 2,0 \rangle|^2 + N_{-1} |\langle 1,-1 | m_+^e | 2,-2 \rangle|^2 - N_{+1} |\langle 1,+1 | m_-^e | 2,+2 \rangle|^2 - N_{-1} |\langle 1,-1 | m_-^e | 2,0 \rangle|^2, \quad (4)$$

где  $N_{\pm 1}$  – населенности соответствующих подуровней;  $m_{\pm} = \mp 1/\sqrt{2}(m_x \pm im_y)$  – оператор перехода;  $m_x, m_y$  – проекции на оси  $x, y$  оператора перехода. Для простоты введем обозначения

$$A_{10} = |\langle 1,\pm 1 | m_{\pm}^e | 2,0 \rangle|^2, \\ A_{12} = |\langle 1,\pm 1 | m_{\pm}^e | 2,\pm 2 \rangle|^2. \quad (5)$$

Тогда выражение (4) преобразуется следующим образом:

$$\Delta A \sim N_{+1}A_{10} + N_{-1}A_{12} - N_{+1}A_{12} - N_{-1}A_{10} \\ = \Delta N(A_{10} - A_{12}), \quad (6)$$

где  $\Delta N = N_{+1} - N_{-1}$  – разность населенностей подуровней в спиновом дублете основного состояния. Таким образом, парамагнитный С-член МЦД может привести к различиям коэффициентов поглощения для света  $\sigma^+$ - и  $\sigma^-$ -поляризаций только в том случае, когда одновременно  $\Delta N \neq 0$  и  $A_{10} \neq A_{12}$ . Решение кинетических уравнений для рассматриваемой системы показало, что даже при одинаковых  $A_{10}$  и  $A_{12}$  возможно наблюдение эффекта  $\sim 10^{-6}$  благодаря наличию ненулевого диамагнитного А-члена. Измеряя зависимости  $\Delta A$  от магнитного поля при разных температурах, можно разделить вклады от С- и А-членов.

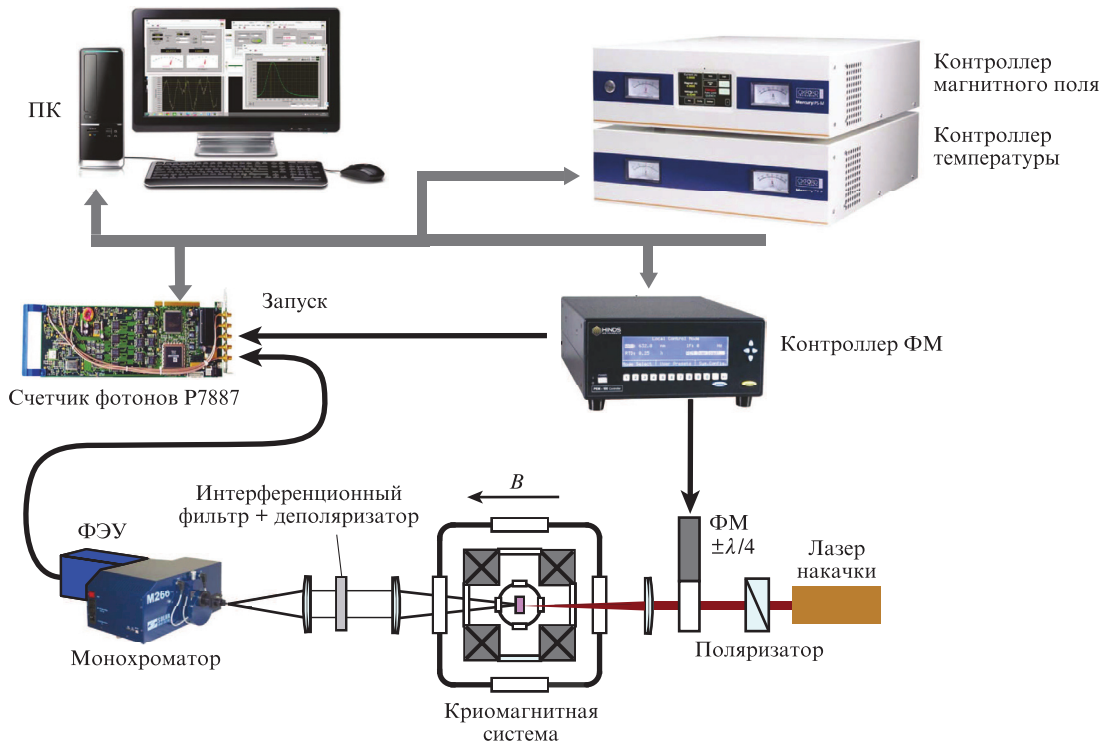


Рис.9. Схема экспериментальной установки.

Схема экспериментальной установки для измерения МЦД в фотолюминесценции показана на рис.9. Пучок излучения лазера накачки на Ti:сапфире (Coherent Inc.), настроенного на длину волны  $\lambda_{exc} = 1010$  нм, дополнительно вертикально поляризован с помощью призмы Глана. Фотоупругий модулятор (ФМ) с осью, ориентированной под  $45^\circ$  относительно плоскости поляризации падающего света, периодически меняет поляризацию излучения лазера между  $\sigma^+$ - и  $\sigma^-$ -поляризациями. Для уменьшения вклада излучения накачки на регистрируемую люминесценцию перед монохроматором устанавливался интерференционный фильтр, отсекающий излучения с длинами волн короче 1086 нм (Semrock, BLP01-1064R-25). Дополнительно был установлен деполяризатор для устранения возможных поляризационных эффектов, вызванных монохроматором. На рис.10 представлен спектр ИК люминесценции при возбуждении на  $\lambda_{exc} = 1010$  нм и  $T = 1.6$  К. Этот спектр не имеет каких-либо особенностей и иденти-

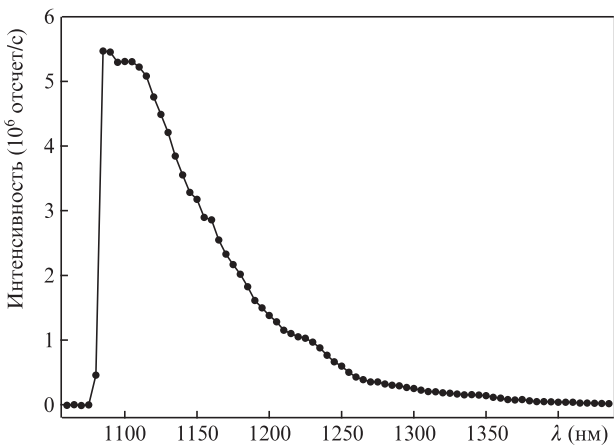


Рис.10. Спектр ФЛ при возбуждении на  $\lambda_{exc} = 1010$  нм и  $T = 1.6$  К. Волнистая форма спектра обусловлена пропусканием интерференционного фильтра.

чен спектру люминесценции при возбуждении на  $\lambda_{exc} = 532$  нм (см. рис.2). Очевидно, что величина  $\Delta_{PL}$  может быть измерена в эксперименте непосредственно. Пример зарегистрированного сигнала приведен на рис.11. Видно, что полная интенсивность люминесценции имеет синусоидальную модуляцию на частоте фотоупругого модулятора, причем  $\sigma^+$ -компонента излучения накачки поглощается сильнее, чем  $\sigma^-$ -компонента, что согласуется со знаком МЦД, измеренным в области 500 нм. Как следует из рисунков, сигнал МЦД очень слабый. Например, при температуре 1.6 К и в магнитном поле 6 Тл имеем  $\Delta_{PL} = (2.4 \pm 0.6) \times 10^{-4}$  (рис.12). Это указывает на то, что система соответствует именно последней рассмотренной нами схеме со спиновым триплетом в основном состоянии и с квинтетом – в возбужденном.

Для уточнения природы этого сигнала регистрировались зависимости  $\Delta_{PL}$  от индукции магнитного поля при разных температурах образца. На рис.12 показаны зависимости только для двух температур – 1.6 и 200 К. Хорошо видно, что при низкой температуре сигнал растет с ростом индукции магнитного поля. Как было указано выше, любая компонента сигнала МЦД (А, В или С) зависит от магнитного поля. Тем не менее при  $T = 200$  К

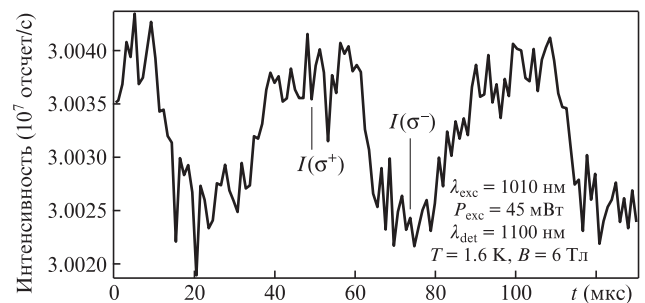


Рис.11. Зависимость от времени полной интенсивности ФЛ на длине волны  $\lambda = 1100$  нм при периодической модуляции поляризации излучения накачки.



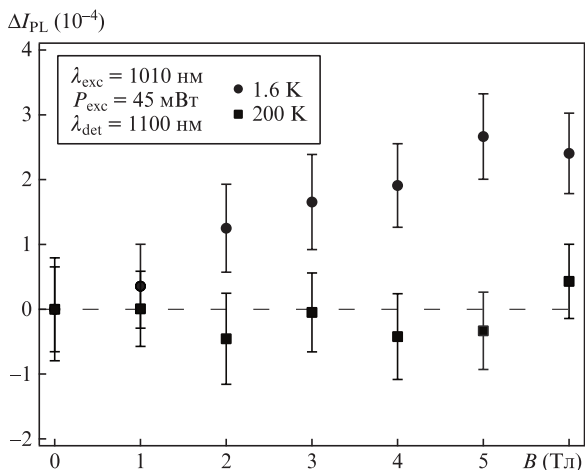


Рис.12. Зависимости  $\Delta I_{PL}$  от индукции магнитного поля при  $T = 1.6$  и  $200$  К.

амплитуда сигнала колеблется возле нулевого значения в пределах ошибки измерения. Полное исчезновение эффекта обусловлено выравниванием населенностей магнитных подуровней основного состояния. Таким образом, этот эксперимент совершенно однозначно доказывает, что основное состояние центра, ответственного за ИК люминесценцию, является спиновым мультиплетом. Принимая во внимание спектры возбуждения ИК полосы люминесценции ФЛ1, мы приходим к выводу о том, что все полосы в наборе D, так же как и ИК люминесценция, принадлежат одному и тому же центру. Кроме того, мы предполагаем, что основное и первое возбужденное состояния центра являются спиновыми триплетом и квинтетом соответственно, поскольку именно в этом случае модельные оценки порядка величины  $\Delta I_{PL}$  хорошо согласуются с экспериментом. Точная природа этого центра еще не известна. Однако совершенно точно мы можем исключить любые системы с нечетным количеством элек-

тронов и центры с синглетным основным состоянием. Таким образом, мы предполагаем, что обсуждаемый оптический центр – это некий дефект в структуре стекла.

#### 4. Модель центров люминесценции

Эксперименты по МЦД совместно со спектрами возбуждения выявили наличие двух центров люминесценции. Один из них имеет невырожденное основное состояние, поэтому мы предполагаем, что это одновалентный ион  $Bi^+$ . Второй центр имеет триплетное основное состояние, а релаксация с его первого возбужденного состояния приводит к появлению ИК полосы излучения. Мы предполагаем, что этот центр является дефектом в решетке стекла, формирование которого связано с легированием висмутом и его последующим восстановлением до одновалентного. Ранее в [12] изучалась кинетика люминесценции полосы на  $\lambda = 730$  нм (полоса B1) в легированном Ga/Bi кварцевом стекле, которое является аналогом исследованного в настоящей работе алюмосиликатного образца. Было показано, что затухание этой полосы при низких температурах очень хорошо аппроксимируется в предположении переноса энергии на акцептор (активатор). Поэтому мы предполагаем наличие похожего механизма и в легированном висмутом Al–Mg–Si-стекле.

Разработку непротиворечивой модели оптически активных центров мы начали с количественного анализа электронных состояний иона  $Bi^+$ . Мы провели численные расчеты, основываясь на теории расщепления электронных конфигураций  $p^{2,4}$  в кристаллическом поле [25, 26]. Специфика этих конфигураций такова, что потенциал кристаллического поля для любой точечной группы, за исключением  $C1$  и  $Ci$ , может быть представлен в виде некоторой суммы с двумя независимыми параметрами,  $B_0^2$  и  $B_2^2$  [25]. Эти параметры отвечают за аксиальное и ромбическое искажение окружения иона. Энергия электрон-

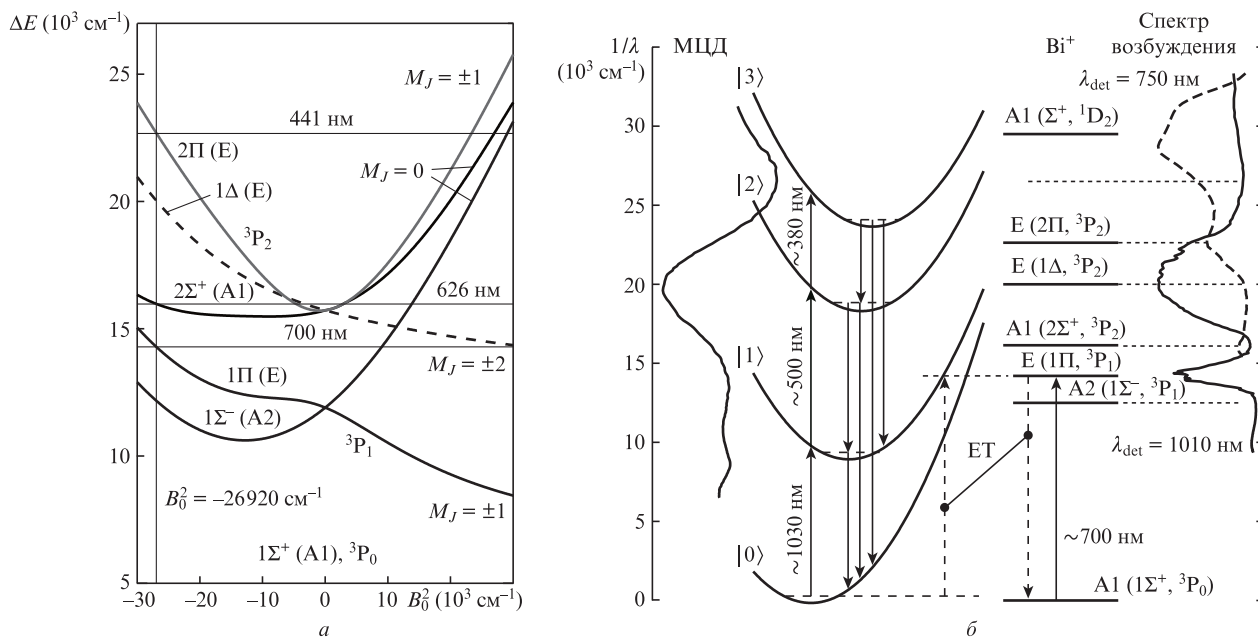


Рис.13. Уровни энергии иона  $Bi^+$  в кристаллическом поле как функция аксиального параметра  $B_0^2$ , горизонтальные линии соответствуют экспериментальным значениям пиков полос B1, B2, B3 (a). Модель взаимодействующих центров. Показан только один канал переноса энергии (ЕТ) между дефектом и ионом  $Bi^+$ . При накачке на  $\lambda = 500$  нм осуществляется возбуждение дефекта; накачка на  $\lambda = 700$  нм приводит к прямому возбуждению иона  $Bi^+$ , которое сопровождается переносом энергии на вибронные уровни состояния |1> дефекта (б).

ных состояний была рассчитана путем диагонализации полной матрицы энергии. Матрица была составлена с использованием полного базисного набора всех 15 состояний конфигурации  $p^4$  для учета сильного спин-орбитального взаимодействия, которое может быть сопоставимо со взаимодействием с кристаллическим полем.

На рис.13,а приведены результаты этих расчетов. Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет терм основного состояния  $^3P$  на три:  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  и  $^3P_2$ . Кристаллическое поле аксиальной симметрии дополнительно расщепляет их, образуя два невырожденных, A2 ( $^3P_1$  ( $M_J = 0$ )) и A1 ( $^3P_2$  ( $M_J = 0$ )), и три дважды вырожденных, E ( $^3P_1$  ( $M_J = \pm 1$ )), E ( $^3P_2$  ( $M_J = \pm 1$ )) и E ( $^3P_2$  ( $M_J = \pm 2$ )), возбужденных состояния. Следуя Гриффитсу [26, 27], эти состояния обозначаются как  $1\Sigma^-$ ,  $2\Sigma^+$ , 1П, 2П и 1Δ соответственно, а основному состоянию A1 ( $^3P_0$ ) отвечает состояние  $1\Sigma^+$ . Варьируя значения интеграла кулоновского взаимодействия  $F_2$ , константы спин-орбитального взаимодействия  $\Lambda$  и параметра  $B_0^2$ , мы осуществили подгонку энергии состояний к положениям соответствующих полос в наборе В, а именно 14285 ( $\lambda = 700$  нм), 15974 ( $\lambda = 626$  нм) и 22727  $\text{см}^{-1}$  ( $\lambda = 441$  нм). Наилучший результат со среднеквадратичной погрешностью менее 1% соответствует  $F_2 = 1135 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Lambda = 5312 \text{ см}^{-1}$  и  $B_0^2 = -26920 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что величины  $F_2$  и  $\Lambda$  близки значениям в свободном ионе  $\text{Bi}^+$  (1175 и 5840  $\text{см}^{-1}$  соответственно). Это указывает на то, что ион висмута занимает, скорее всего, междоузельное положение и не образует химических связей с окружением. Расчеты показывают, что полосу В1 следует приписать переходу из основного состояния  $1\Sigma^+$  в дважды вырожденное возбужденное состояние 1П, полосы В2 и В3 – переходам  $1\Sigma^+ \rightarrow 2\Sigma^+$  и  $1\Sigma^+ \rightarrow 2П$  соответственно. Бартрам и др. [26] отмечали, что переход  $1\Sigma^+ \rightarrow 1\Sigma^-$  строго запрещен в локальной симметрии  $C_{3v}$ , в которой состояние  $1\Sigma^-$  является чистым. Примесь других состояний вносит ромбическое искажение, что ча-

стично снимает запрет этого перехода. По-видимому, по этой причине мы могли наблюдать этот переход в антистоксовой люминесценции в кварцевом стекле, легированном совместно Ga и Bi [28]. Тем не менее переход остается очень слабым и его трудно наблюдать. Схожие аргументы применимы и для перехода  $1\Sigma^+ \rightarrow 1\Delta$ . В локальном окружении с симметрией  $C_{3v}$  волновая функция состояния E (1Δ) состоит преимущественно (примерно на 90%) из атомного состояния  $|112 \pm 2\rangle$  с примесью ( $\sim 10\%$ ) состояния  $|022 \pm 2\rangle$  ( $^1D_2$  ( $M_J = \pm 2$ )). Очевидно, что этот переход запрещен в дипольном приближении. Ромбическое искажение, в свою очередь, делает его слабозрешенным. По этой причине его также сложно наблюдать.

Полученное значение аксиального параметра  $B_0^2$  довольно велико. Энергия состояния  $^1D_2$ , рассчитанная в рамках предложенной модели, находится выше 35000  $\text{см}^{-1}$ , а энергия перехода, связанного с полосой В4, составляет приблизительно 30000  $\text{см}^{-1}$ . По нашему мнению, при таком сильном кристаллическом поле модель находится на границе применимости, во всяком случае для высокоэнергетических состояний. Поэтому мы относим полосу В4 к переходу  $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$  в ионе  $\text{Bi}^+$ .

Схема энергетических уровней взаимодействующих иона  $\text{Bi}^+$  и дефекта вместе со спектрами возбуждения и МЦД приведена на рис.13,б. Показаны также процессы переноса энергии. Данная диаграмма позволяет объяснить все особенности полученных спектров. Инфракрасная люминесценция наблюдается как переход с первого возбужденного уровня дефекта  $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ . Благодаря процессу переноса энергии ИК люминесценция может также наблюдаться при возбуждении на длине волны 700 нм уровня E (1П) иона висмута. Отсутствие какой-либо полосы поглощения в ИК области и большие времена жизни указывают на запрещенный характер перехода  $|0\rangle \leftrightarrow |1\rangle$ . В [29] наблюдалось сильное поглощение с возбужденного состояния  $|1\rangle$  на длинах волн менее 1000 нм. Нам представляется, что это свидетельствует в пользу того, что переход  $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$  должен быть разрешенным. Если это так, то при возбуждении в состоянии  $|2\rangle$  переход  $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$  должен быть, во-первых, достаточно быстрым, и, во-вторых, он должен проявляться в спектре как длинноволновая часть ИК люминесценции с  $\lambda \geq 900$  нм. В свою очередь «красная» люминесценция есть результат разрешенного перехода  $|2\rangle \rightarrow |0\rangle$ . Легко видеть, что для этого перехода разрешенные длины волн люминесценции должны находиться в диапазоне 550–950 нм.

Выше мы выяснили, что уровни дефекта  $|0\rangle$  и  $|1\rangle$  имеют эффективный спин, равный 1 и 2 соответственно. С учетом этого простейшая диаграмма энергетических уровней дефекта имеет вид, представленный на рис.14. Данная модель успешно объясняет необычные температурные зависимости МЦПЛ, полученные при регистрации на длинах волн 660 и 700 нм (см. рис.7). В рамках этой модели все уровни представляют собой спиновые триплеты, за исключением первого возбужденного состояния  $|1\rangle$ , эффективный спин которого  $S = 2$ . Накачка на  $\lambda_{\text{exc}} = 532$  нм возбуждает два близкорасположенных состояния,  $|2\rangle$  и  $|2'\rangle$ . В спектрах МЦД и поглощения переходы  $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$  и  $|0\rangle \rightarrow |2'\rangle$  наблюдаются как полоса D2 с максимумом интенсивности вблизи  $\lambda = 500$  нм. Две противоположные по знаку полосы МЦПЛ с пиками на  $\lambda = 660$  и 690 нм возникают в результате переходов с нижних спиновых подуровней с  $M_S = +1$  и  $M_S = -1$  состояний  $|2\rangle$  и  $|2'\rangle$  в основное состояние  $|0\rangle$  соответственно. Правила

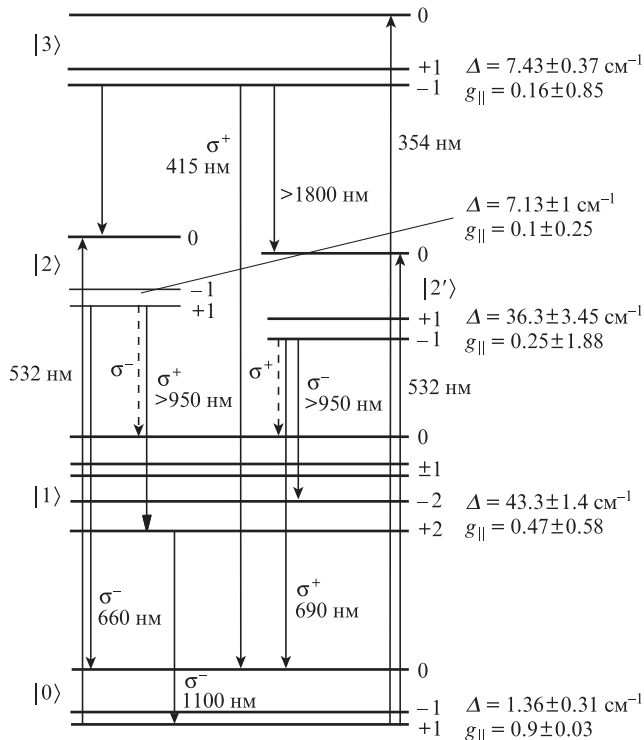


Рис.14. Схема уровней энергии в дефекте.

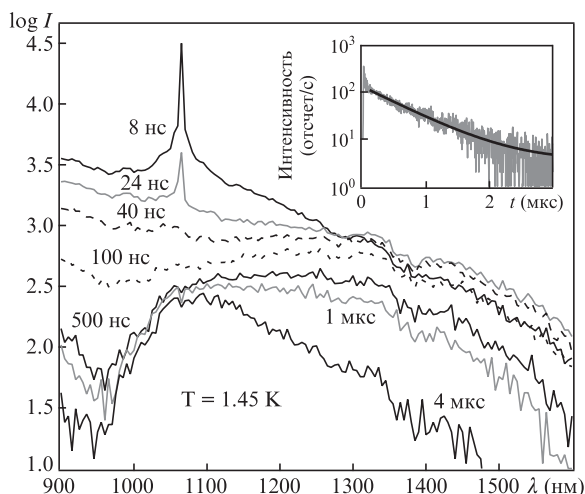


Рис.15. Спектры ИК люминесценции в различные моменты времени относительно возбуждающего импульса. На вставке – кинетика люминесценции на длине волны 1550 нм.

отбора для МЦПЛ,  $\Delta M_S = -1$  для света  $\sigma^-$ -поляризации и  $\Delta M_S = +1$  для света  $\sigma^+$ -поляризации, приводят к тому, что переход с подуровня  $M_S = +1$  состояния  $|2\rangle$  на подуровень  $M_S = 0$  основного состояния ( $\lambda = 660$  нм) отвечает за компоненту сигнала МЦПЛ с отрицательным знаком. Положительная же компонента МЦПЛ соответствует переходу  $|2'\rangle$  ( $M_S = -1$ )  $\rightarrow$   $|0\rangle$  ( $M_S = 0$ ). При накачке на длине волны  $\lambda_{\text{exc}} = 354$  нм происходит возбуждение уровня  $|3\rangle$ , релаксация с которого может происходить по трем каналам. Первый канал – это переход  $|3\rangle \rightarrow |0\rangle$ , который наблюдается как полоса МЦПЛ и ФЛ вблизи  $\lambda = 430$  нм (см. рис.4). Второй канал,  $|3\rangle \rightarrow |2(2')\rangle$ , должен наблюдаться в ИК диапазоне в области длин волн, превышающих 1800 нм, и, насколько нам известно, пока еще не обнаружен. Вследствие спин-решеточной релаксации заселяются нижние подуровни состояний  $|2\rangle$  и  $|2'\rangle$ , что приводит к появлению двух компонент сигнала МЦПЛ вблизи  $\lambda = 700$  нм, как уже обсуждалось выше. Третий канал представляет собой переход  $|3\rangle \rightarrow |1\rangle$  и должен иметь пик интенсивности вблизи  $\lambda = 650$  нм. В рамках нашей модели излучение с нижнего подуровня с  $M_S = -1$  состояния  $|3\rangle$  будет иметь компоненты  $\sigma^+$ - и  $\sigma^-$ -поляризации соизмеримой интенсивности. Следовательно, суммарная степень поляризации люминесценции должна быть близка к нулю.

Модель также объясняет особенности кинетики затухания ИК люминесценции. В [10] было показано, что в алюмосиликате, легированном висмутом она состоит из медленной ( $\tau \approx 800$  мкс) и быстрой ( $\tau \approx 2$  мкс) компонент. Похожее поведение кинетики было обнаружено в кварцевом стекле, легированном Ga/Vi [12]. В соответствии с нашей моделью инфракрасная ФЛ должна состоять из двух компонент, соответствующих переходам  $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$  и  $|2(2')\rangle \rightarrow |1\rangle$ . Чтобы доказать эту гипотезу, нами регистрировались разрешенные во времени спектры ИК люминесценции (рис.15) при возбуждении субнаносекундными ( $\Delta t = 400$  пс) импульсами на длине волны 532 нм. На начальном этапе наблюдается мощный пик люминесценции вблизи  $\lambda = 1060$  нм, связанный с сужением полосы флуоресценции, при этом люминесценция во всем спектральном диапазоне затухает за время  $\sim 4$  мкс. Граничные длины волн запрещенного перехода  $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$  приблизительно равны 950 и 1500 нм. Для того чтобы

корректно измерить время жизни быстрой люминесценции, была выбрана длина волны 1550 нм. Кинетика люминесценции на этой длине волны показана на вставке рис.15. Она имеет одноэкспоненциальный закон затухания с временем жизни  $\tau \approx 0.64 \pm 0.01$  мкс. Таким образом, высказанное нами ранее предположение о возможности наблюдения быстрого перехода  $|2(2')\rangle \rightarrow |1\rangle$  подтверждается экспериментально.

Точечные дефекты и локализованные состояния, образованные состояниями 6p и 5p ионов Bi, Pb и Sn, Sb соответственно, впервые были предложены в качестве возможных источников ИК люминесценции Шароновым и др. [30, 31]. Авторы не предложили какую-либо конкретную микроскопическую модель центра, однако заключили, что основные пики поглощения и излучения не обязательно должны принадлежать одному и тому же центру. Недавно Диановым и др. [32] была предложена модель, в которой ион  $\text{Bi}^{2+}$  и кислородная вакансия (ODC (II)-центр) образуют единый центр люминесценции (или молекулу). В рамках этой модели оптически активный центр представляет собой систему с непарным количеством электронов и полным угловым моментом  $J = 1/2$  в основном состоянии. Совершенно очевидно, что эта модель не соответствует нашим экспериментальным результатам. По этим же причинам из числа возможных претендентов необходимо окончательно исключить ионы  $\text{Bi}^{5+}$  [2],  $\text{Bi}^{2+}$ , молекулы  $\text{BiO}$  [33], атомы  $\text{Bi}^0$  [34] и димеры  $\text{Bi}^{2+}$  [35].

## 5. Заключение

Детальное исследование легированного висмутом Mg–Al–Si-стекла было проведено методами МЦД- и МЦПЛ-спектроскопии. При использовании также традиционных методов лазерной спектроскопии было обнаружено существование по крайней мере трех различных оптических центров. Анализ зависимостей сигналов МЦД и МЦПЛ от индукции магнитного поля и температуры выявил, что все три центра являются системами с четным количеством электронов или дырок. Два центра имеют вырожденное основное состояние и определяют возникновение сигналов МЦД. Мы предполагаем, что Si-полосы МЦД в ближнем ИК диапазоне обусловлены кластерами ионов висмута. Оставшиеся два центра были идентифицированы как ион  $\text{Bi}^+$  и предположительно дефект в структуре стекла. Между этими центрами существует перенос энергии, однако они не образуют единой молекулы или единого центра люминесценции. Разработанная модель оптических центров успешно объясняет все особенности экспериментальных результатов. В рамках этой модели ИК люминесценция обусловлена запрещенным переходом с первого возбужденного уровня дефекта. Благодаря переносу энергии эту ИК люминесценцию можно также наблюдать и при возбуждении в состояние E ( $^3P_1$ ,  $M_J = \pm 1$ ) иона  $\text{Bi}^+$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 700$  нм). Показано, что «красная» люминесценция также обусловлена внутрицентровым переходом в дефекте из второго возбужденного состояния в его основное состояние.

1. Murata K., Fujimoto Y., Kanabe T., Fujita H., Nakatsuka M. *Fusion Eng. Des.*, **44**, 437 (1999).
2. Fujimoto Y., Nakatsuka M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L279 (2001).
3. Dianov E.M. *Light: Science & Applications*, **1**, 1 (2012).
4. Duarte F.J. (Ed.). *Tunable Laser Applications* (New York: CRC, 2016).

5. Peng M., Dong G., Wondraczek L., Zhang L., Zhang N., Qiu J. *J. Non-Cryst. Sol.*, **357**, 2241 (2011).
6. Stephens P.J. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **25**, 201 (1974).
7. Riehl J.P., Richardson F.S. *J. Chem. Phys.*, **65**, 1011 (1976).
8. Laguta O., El Hamzaoui H., Bouazaoui M., Arion V.B., Razdobrev I. *Optica*, **2**, 663 (2015).
9. Serber R. *Phys. Rev.*, **41**, 489 (1932).
10. Denker B., Galagan B., Osiko V., Shulman I., Sverchkov S., Dianov E. *Appl. Phys. B*, **95**, 801 (2009).
11. Denning R.G. In *Electronic States of Inorganic Compounds: New Experimental Techniques: Lectures Presented at the NATO Advanced Study Institute held at the Inorganic Chemistry Laboratory and St. John's College*. Ed. by P. Day (Dordrecht: Springer, 1975, pp.157–176).
12. Razdobrev I., El Hamzaoui H., Arion V.B., Bouazaoui M. *Opt. Express*, **22**, 5659 (2014).
13. Meng X., Qiu J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C. *Opt. Express*, **13**, 1635 (2005).
14. Zhou S., Jiang N., Zhu B., Yang H., Ye S., Lakshminarayana G., Hao J., Qiu J. *Adv. Func. Mater.*, **18**, 1407 (2008).
15. Mason W.R. *A Practical Guide to Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy* (New York: Wiley, 2007).
16. Laguta O., Denker B., Galagan B., Sverchkov S., Razdobrev I. *Opt. Quantum Electron.*, **48**, 123 (2016).
17. Solomon E.I., Pavel E.G., Loeb K.E., Campochiaro C. *Coord. Chem. Rev.*, **144**, 369 (1995).
18. Abragam A., Bleaney B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (London: Oxford University Press, 1970).
19. Schatz P.N., Mowery R.L., Krausz E.R. *Mol. Phys.*, **35**, 1537 (1978).
20. Weil J., Bolton J. *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications* (Hoboken: John Wiley & Sons, 2007).
21. Ren J., Dong G., Xu S., Bao R., Qiu J. *J. Phys. Chem.*, **112**, 3036 (2008).
22. Ruan J., Su L., Qiu J., Chen D., Xu J. *Opt. Express*, **17**, 5163 (2009).
23. Peng M., Sprenger B., Schmidt M.A., Schwefel H.G.L., Wondraczek L. *Opt. Express*, **18**, 12852 (2010).
24. Skuja L. *J. Non-Cryst. Sol.*, **239**, 16 (1998).
25. Davis H.L., Bjerrum N.J., Smith G.P. *Inorg. Chem.*, **6**, 1172 (1967).
26. Bartram R.H., Fockele M., Lohse F., Spaeth J.-M. *J. Phys: Condens. Matter*, **1**, 27 (1989).
27. Griffith J.S. *The Theory of Transition-Metal Ions* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2009, p. 455).
28. Laguta O., El Hamzaoui H., Bouazaoui M., Arion V.B., Razdobrev I. *Opt. Lett.*, **40**, 1591 (2015).
29. Kalita M.P., Yoo S., Sahu J. *Opt. Express*, **16**, 21032 (2008).
30. Sharonov M.Y., Bykov A.B., Petricevic V., Alfano R.R. *Opt. Lett.*, **33**, 2131 (2008).
31. Sharonov M.Y., Bykov A.B., Alfano R.R. *J. Opt. Soc. Am. B*, **26**, 1435 (2009).
32. Dianov E.M. *Laser Phys. Lett.*, **12**, 095106 (2015).
33. Ren J., Yang L., Qiu J., Chen D., Jiang X., Zhu C. *Sol. State Commun.*, **140**, 38 (2006).
34. Peng M., Zollfrank C., Wondraczek L. *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 285106 (2009).
35. Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **33**, 1488 (2008).