

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева»

Серкина Ксения Сергеевна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ,
ИЗЛУЧАЮЩИХ В БЛИЖНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ**

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
к.х.н., доцент Степанова Ирина Владимировна

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1. Висмутовые стекла.....	13
1.1.1. Оптическое применение	16
1.1.2. Люминесцентные свойства висмутовых стекол	17
1.2. Модели ВАЦ.....	19
1.2.1. Висмут с высокой валентностью.....	20
1.2.2. Висмут с низкой валентностью	23
1.3. Влияние состава стеклянной матрицы на люминесцентные характеристики висмутовых стекол	28
1.4. Модифицирование германатных стекол щелочными металлами	34
1.4.1. Влияние модифицирования щелочными оксидами на структурные свойства германатных стекол	34
1.4.2. Влияние модифицирования щелочными оксидами на люминесцентные свойства висмутсодержащих стекол	44
1.5. Легирование стекол редкоземельными ионами.....	46
1.5.1. Легирование ионами Tm^{3+}	46
1.5.2. Легирование ионами Er^{3+}	57
1.5.3. Легирование ионами Yb^{3+}	61
1.5.4. Солегирование редкоземельными ионами	64
1.6. Заключение по главе 1	68
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ	69
2.1. Объекты исследования. Обоснование выбора	69
2.2. Реактивы, материалы, методы и оборудование для синтеза	70

2.2.1. Методика и оборудование для синтеза стекол.....	71
2.3. Методы исследований	72
2.3.1. Плотность.....	72
2.3.2. Показатель преломления	72
2.3.3. Термический анализ.....	74
2.3.4. Оптический анализ качества.....	74
2.3.5. Рентгеноспектральный зондовый анализ	74
2.3.6. Структурные характеристики	74
2.3.7. Спектры поглощения и люминесценции	74
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОКСИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	76
3.1. Висмутгерманатные стекла	76
3.2. Висмутгерманатные стекла, модифицированные щелочными оксидами....	85
3.3. Исследование стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$	98
3.4. Заключение по главе 3	116
ГЛАВА 4. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ. ЛЕГИРОВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ	117
4.1. Легирование висмутгерманатных стекол РЗИ	117
4.1.1. Легирование ионами эрбия	117
4.1.2. Легирование ионами тулия	120
4.1.3. Легирование ионами иттербия.....	123
4.2. Солегирирование парами РЗИ	126
4.2.1. Солегирирование ионами эрбия и иттербия.....	127
4.2.2. Солегирирование ионами тулия и эрбия	132
4.2.3. Солегирирование ионами тулия и иттербия.....	139

4.3. Заключение по главе 4	145
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	148
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	150
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	151
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	166
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	169

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Современные промышленные производства стекол базируются преимущественно на крупнотоннажных, энергоемких технологиях для обеспечения рентабельности. В случае разработки технологии миниатюрных изделий электроники и фотоники на основе стекол стоимость процесса разработки может существенно превосходить прибыль от продажи конечных изделий. Однако, потребность в специализированных изделиях необходима для обеспечения технологического суверенитета страны, поэтому данные разработки финансируются из средств государственного бюджета Российской Федерации и не подразумевают извлечение прибыли. В связи с этим крупные предприятия как стекольной, так и электронной промышленности не проявляют интереса к подобным разработкам.

Миниатюрные изделия в виде сенсоров, оптических волокон, лазерных элементов, модуляторов находят широкое применение в современном приборостроении [1], медицине [2], телекоммуникациях [3]. Также малые количества люминесцентных материалов используются при создании открытых и скрытых маркировок изделий повышенной ценности для их сохранности, учета и защиты от фальсификации [4].

Висмутгерманатные стекла являются перспективной активной средой для лазеров с перестраиваемой частотой генерации в ближнем ИК-диапазоне благодаря наличию широкополосной люминесценции в области 1000–1500 нм, источником которой являются висмутовые активные центры (ВАЦ). Широкополосная люминесценция ВАЦ покрывает всю ближнюю ИК-область и второе биологическое окно, а также диапазоны О-, С- и L-связей. Уникальные свойства стекол, легированных висмутом, открыты сравнительно недавно, однако до сих пор природа ВАЦ является предметом научных дискуссий.

Общепринятая модель висмутовых активных центров представляет собой наноразмерный кластер из висмута в низкой степени окисления ($<+3$) и кислородной вакансии в сетке стекла. Особенность строения ВАЦ обуславливает

их сильную чувствительность к составу стекла, условиям синтеза и отжига стекла, что дает возможность регулировать люминесцентные характеристики стекол.

С точки зрения прикладного применения весьма интересны оптические волокна с висмутовыми люминесцентными центрами в материале сердцевины. В ряде публикаций для многокомпонентных стеклянных волокон, легированных висмутом, было получено оптическое усиление в области 1,3 мкм, которое имеет применение в оптических усилителях городских сетей связи. Также одним из перспективных применений висмутовых люминесцентных материалов является медицина. Спектральный диапазон 570–590 нм (вторая гармоника волоконного висмутового лазера) подходит для применения в офтальмологии и дерматологии, а широкополосная люминесценция в ближней ИК-области может применяться для источника света в оптической когерентной томографии.

Уширение рабочего спектрального диапазона люминесценции висмутсодержащих стекол может быть достигнуто путем введения редкоземельных ионов, например, ионов эрбия, тулия и иттербия. Ключевыми критериями выбора легирующих ионов являются: наличие люминесценции в ближнем ИК-области на границах собственной люминесценции висмутовых активных центров, возможность эффективного возбуждения соответствующих переходов излучением, используемым для возбуждения ВАЦ, а также потенциальное взаимодействие между редкоземельными ионами и висмутовыми центрами. Ионы Er^{3+} и Tm^{3+} обладают полосами возбуждения, совпадающими с полосами возбуждения ВАЦ, и проявляют люминесценцию в области длинноволнового края спектра излучения ВАЦ. В то же время ионы Yb^{3+} могут оказывать восстановительное влияние на матрицу и демонстрируют люминесценцию в области коротковолнового края люминесценции ВАЦ.

Диссертация посвящена получению и исследованию висмутгерманатных стекол, излучающих в ближнем ИК-диапазоне, в том числе модифицированных щелочными оксидами и/или легированных редкоземельными оксидами.

В связи с этим в диссертационной работе была поставлена *цель* – создание люминесцентных материалов с контролируемой широкой полосой излучения в ближнем ИК-диапазоне на основе стекол в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$).

Для достижения заявленной цели необходимо было решить следующие *задачи*:

1. Исследовать физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ в диапазоне концентраций 5–50 мол.% Bi_2O_3 . Определить состав с наиболее интенсивной люминесценцией висмутовых активных центров (ВАЦ) в ближнем ИК-диапазоне.

2. Определить оптимальный щелочной модификатор и состав стекла с наиболее интенсивной люминесценцией ВАЦ в ближнем ИК-диапазоне в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--R}_2\text{O}$, где $\text{R} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$. Установить взаимосвязь между структурными и спектрально-люминесцентными характеристиками исследуемых стекол.

3. Исследовать спектрально-люминесцентные характеристики стекол систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--R}'_2\text{O}$ ($\text{R}' =$ выбранный оптимальный щелочной катион), легированных редкоземельными ионами или парами редкоземельных ионов в различных концентрациях.

4. Проанализировать энергетическое взаимодействие ВАЦ и редкоземельных ионов в $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--R}'_2\text{O}$ ($\text{R}' =$ выбранный оптимальный щелочной катион) стеклах, обладающих широкополосной люминесценцией в ближнем ИК-диапазоне.

Научная новизна работы:

1. Впервые синтезированы и исследованы ИК-люминесцентные стекла в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ в диапазоне концентраций 1–10 мол.% Bi_2O_3 и 3–10 мол.% Na_2O . Установлено влияние Bi_2O_3 и Na_2O на структурные, физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства синтезированных стекол. Выявлено оптимальное молярное соотношение $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O} = 2:1$ в шихте для получения интенсивной люминесценции ВАЦ.

2. Впервые синтезированы и исследованы стекла мольного состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, легированные РЗИ (Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}) или солегированные парами РЗИ ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$). Показана возможность управления БИК-люминесценцией в диапазоне 900–2200 нм путем введения в стекло состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ модификатора и РЗИ.

3. Установлены оптимальные концентрации редкоземельных оксидов и оптимальная длина волны возбуждения для получения одновременной интенсивной люминесценции ВАЦ и РЗИ в ближнем ИК-диапазоне: $0,1\text{Er}_2\text{O}_3/0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($\lambda^{\text{возб}}=785$ нм), $0,025\text{Tm}_2\text{O}_3/0,05\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($\lambda^{\text{возб}}=520$ нм), $0,01\text{Tm}_2\text{O}_3/0,02\text{Er}_2\text{O}_3$ ($\lambda^{\text{возб}}=808$ нм).

Теоретическая значимость и практическая ценность работы

1. Получены данные справочного характера о физико-химических свойствах синтезированных стекол на основе систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}\text{GeO}_2\text{--}\text{R}_2\text{O}$, где $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$.

2. Предложены диаграммы энергетических уровней ВАЦ, рассчитанные по спектрально-люминесцентным характеристикам синтезированных стекол. Построенные диаграммы позволяют интерпретировать процессы переноса энергии между ВАЦ и РЗИ в легированных Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 стеклах.

3. Предложена концепция управления люминесценцией стекол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}\text{GeO}_2$ путем модифицирования Na_2O и подбора концентраций РЗИ для потенциального применения в качестве активной среды ближнего ИК-диапазона (900–2200 нм).

4. Синтезированные стекла системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}\text{GeO}_2\text{--}\text{Na}_2\text{O}$, легированные $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, нашли применение в качестве термолюминесцентных материалов, излучающих на длине волны 1560 нм, при возбуждении длиной волны 850 нм.

5. Синтезированные материалы и полученные справочные данные используются в учебном процессе на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Объекты и методики исследований

Объектами исследования были стекла систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$, легированные РЗИ (Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}) или парами РЗИ ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$). Данные материалы были охарактеризованы с помощью современных методов спектрально-абсорбционного анализа (UNICO 2800, Unico Corp.; JASCO V-770, Jasco Inc.), спектрофлуориметрии (NIR Quest QE65000, Ocean Optics; IFS 125HR, Bruker), ИК-Фурье спектроскопии (Tensor 28, Bruker), спектроскопии КРС (QEPro, Ocean Insight), сканирующей электронной микроскопии (VEGA-3 LMU, Tescan Orsay Holding), энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (INCA ENERGY 3D MAX, Oxford Instruments), термического анализа (STA 3000, XiangYi Instruments), микроскопии и рефрактометрии (Альтами ПОЛАР-3, Альтами; МИН-8, ЛОМО; МЕГЕОН 72022, МЕГЕОН; Metricon 2010, Metricon).

Положения, выносимые на защиту:

1. Интенсивная люминесценция в ближнем ИК-диапазоне стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ достигается при мольном соотношении $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O} = 2:1$ в шихте при возбуждении в диапазоне 785–808 нм.
2. Солегиrowание стекол мольного состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ парами редкоземельных ионов и подбор возбуждающего излучения позволяет получить сверхширокие полосы люминесценции, располагающиеся в диапазоне 900–1650 нм при солегиrowании $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, в диапазоне 1100–2200 нм для $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ и в диапазоне 900–2200 нм для $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Достоверность результатов

Результаты, вошедшие в диссертационную работу, получены на основании исследований, проведенных с помощью взаимодополняющих современных методов анализа: спектрально-абсорбционного, спектрально-люминесцентного, ИК-спектроскопии, спектроскопии КР, оптических и термических. Научные положения и выводы, сформулированные автором, теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены.

Реализация результатов работы

Актуальность исследований, посвященных исследованиям физических и спектральных свойств висмутгерманатных стекол, излучающих в ближнем ИК-диапазоне спектра, составляющих основную часть диссертационной работы, подтверждается тем, что результаты исследований включены в отчетные материалы по исполнению Государственного задания «Функциональные материалы для электроники и фотоники на основе высокочистых химических веществ с контролируемой дефектной структурой на атомарном уровне» РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках гранта FSSM-2025-0006.

Личный вклад

Основные результаты, изложенные в диссертации, были получены автором самостоятельно: постановка задач исследований, проведение экспериментальной работы по синтезу стекол и исследованию их свойств, интерпретация и анализ полученных результатов, формулировка выводов с дальнейшей подготовкой публикаций по результатам выполненных работ. Часть экспериментов по исследованию спектрально-люминесцентных характеристик синтезированных стекол выполнена в соавторстве.

Апробация результатов

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и научных школах:

- 19th, 20th International Conferences “Laser Optics” St. Peterburg, 2022, 2024 г.г.;
- 19-я, 20-я Международные научные конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск, 2022, 2024 г.г.;
- XXVIII, XXIX, XXX Международные научные конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 2022, 2023, 2024 г.г.;
- XVII, XVIII, XIX, XX Международные Конгрессы молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ», Москва, 2021, 2022, 2023, 2024 г.г.;

– XX Молодежная научная конференция ИХС РАН «Функциональные Материалы: Синтез, Свойства, Применение», посвященная 135-летию со дня рождения академика Ильи Васильевича Гребенщикова, Санкт-Петербург, 2022 г.;

– 19-я, 20-я Международные молодежные конференции по люминесценции и лазерной физике (ЛЛФ-2023), Иркутск, 2023, 2025 г.г.;

– XXIV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–24), посвященная 100-летию со дня рождения Е.А. Турова, Екатеринбург, 2025 г.;

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликованы 30 печатных работ, из них 5 статей из перечня, рекомендованного ВАК.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

В соответствии с паспортом специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов в диссертационной работе рассмотрены проблемы и решены задачи, связанные с разработкой научных основ, физико-технологических и физико-химических принципов создания оксидных стеклянных материалов, научно-технические исследования и разработки в области технологии, измерения характеристик указанных материалов. В частности, в диссертационной работе:

– разработаны составы стеклянных материалов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$, проявляющих широкополосную люминесценцию в ближней ИК-области (направление исследования п.1);

– исследованы спектральные характеристики легированных РЗИ (Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}) или парами РЗИ ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$) стекол систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ (направление исследования п.3);

– исследованы физические и функциональные характеристики новых стеклянных материалов в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ (направление исследования п.3).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы и 2 приложений. Общий объем диссертации – 169 страниц, включая 116 рисунков, 20 таблиц и библиографию, содержащую 156 наименований.

Благодарности

Автор выражает благодарность младшему научному сотруднику лаборатории функциональных материалов и структур для фотоники и электроники РХТУ им. Д.И. Менделеева к.х.н. Руниной К.И., старшему научному сотруднику лаборатории технологий оптических материалов МГУ им. Н.П. Огарева к.х.н. Усламиной М.А., высококвалифицированному научному сотруднику лаборатории Молекулярной спектроскопии люминесцентных материалов ФИАН им. П.Н. Лебедева к.ф.-м.н. Метлину М.Т. и младшему научному сотруднику лаборатории Фурье-спектроскопии Института спектроскопии РАН Сектарову Э.С. за неоценимую помощь в выполнении инструментальных анализов. Автор также благодарит сотрудников и студентов кафедры химии и технологии кристаллов, проявивших активное участие в научной работе, результаты которой способствовали успешному выполнению диссертационной работы. Отдельную благодарность автор хотел бы выразить заведующему кафедрой химии и технологии кристаллов профессору д.х.н. Аветисову И.Х. и профессору кафедры химии и технологии кристаллов д.х.н. Петровой О.Б. за доброжелательное отношение, понимание и готовность оказать содействие на каждом этапе подготовки диссертации.

Особую благодарность и искреннюю признательность автор выражает своему научному руководителю доценту кафедры химии и технологии кристаллов к.х.н. Степановой Ирине Владимировне за проявленную заботу, внимание и веру, которые помогали преодолевать трудности и придавали силы двигаться вперед.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Висмутовые стекла

Для решения широкого спектра современных технологических задач используют керамические и стеклокерамические материалы, а также неорганические стекла. Данные материалы нашли применение в таких областях, как электротехника и электроника в качестве датчиков [3], защитных и декоративных покрытий [6], сверхпроводников [7], а также для оптической телекоммуникации [8], что выходит за рамки их традиционного использования.

Стекла из оксидов тяжелых металлов с высокими показателями преломления и пропусканием в дальней инфракрасной (ИК) области применяются для оптических устройств и средств связи [9]. Высокий показатель преломления, высокая дисперсия, сильные нелинейные эффекты и пропускание ИК-излучения обусловлены присутствием в стекле тяжелых поляризуемых катионов, таких как Pb^{2+} и Bi^{3+} [10, 11].

В последнее время наблюдается тенденция к удалению свинца из электронных материалов из-за его токсичности: так, в металлических припоях для замены классической эвтектики Sn–Pb–(Ag) используют уже стандартный сплав Sn–Ag–Cu («SAC») [12]. Хотя стекла в электронике упоминаются в списке исключений, в перспективе вероятно ограничение использования и свинцовых стекол. Используемые в электронике стекла содержат большое количество свинца (более 24 мас.%), что приводит к низкой устойчивости к растворению в кислотах [13] и, как следствие, к загрязнению грунтовых вод утилизируемыми отходами электротехники. Кроме того, легкоплавкие стекла могут содержать и более опасные металлы, такие как кадмий или таллий [14]. Поиск альтернативных «безопасных» материалов для электроники осложнен проблемами с производительностью и надежностью устройств [15].

Оксид висмута (Bi_2O_3) представляет собой весьма многообещающую альтернативу оксиду свинца (PbO). Висмут начали применять в стеклах относительно недавно в сравнении со свинцом, но сходство Bi_2O_3 и PbO было замечено уже в ранних исследованиях [16], поскольку оба оксида принадлежат к

классу «условных стеклообразователей». Оксид висмута сам по себе не склонен к стеклообразованию, однако его бинарные системы с классическими стеклообразующими оксидами (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 и GeO_2) обладают широкой областью стеклообразования [17–20]. При низких концентрациях Bi_2O_3 действует как модификатор в составе стекла, но при более высоких концентрациях проявляет себя как стеклообразователь, образуя собственную сетку.

Стекла на основе Bi_2O_3 нашли применение в ядерной физике (сцинтилляторы, экранирующие окна γ -лучей) [17], оптике [8, 9], магнитных материалах [21] и стеклокерамике (полупроводники и сверхпроводники) [22, 23].

Наиболее значимым отличием от свинца является существенно меньшая токсичность соединений висмута. Однако, оксид висмута имеет более низкую флюсующую способность, о чем можно судить по более высоким температурам синтеза, в соответствии с положением ликвидуса (рис. 1.1) и температурами стеклования (T_g , рис. 1.2). В работе [24] приведено сравнение диапазонов стеклования Bi_2O_3 и PbO с различными стеклообразователями в зависимости от скорости охлаждения. Авторы отмечали некоторое расхождение диапазонов стеклования, объясняемое частичным улетучиванием PbO , Bi_2O_3 , B_2O_3 , в частности, для стекол, подвергаемых закалке. Кроме того, в результатах [24] есть несоответствие с более ранней работой Джанакирамы-Рао [18], но если для удобства сравнения представить Bi_2O_3 как « $\text{BiO}_{1,5}$ », то результаты [21] сопоставимы с результатами других работ.

Причиной расширенных диапазонов стеклования является вхождение в состав стекла SiO_2 , Al_2O_3 и других примесей, поэтому некоторые из составов, приведенных в [24], скорее всего, не являются строго бинарными.

Обобщая данные по бинарным системам с обычными стеклообразователями (рис. 1.1), можно сказать, что диапазоны стеклования (в кат.%) Bi_2O_3 и PbO кажутся схожими, хотя прямое сравнение затруднено из-за разброса экспериментальных данных и малого количества экспериментов при одинаковых условиях.

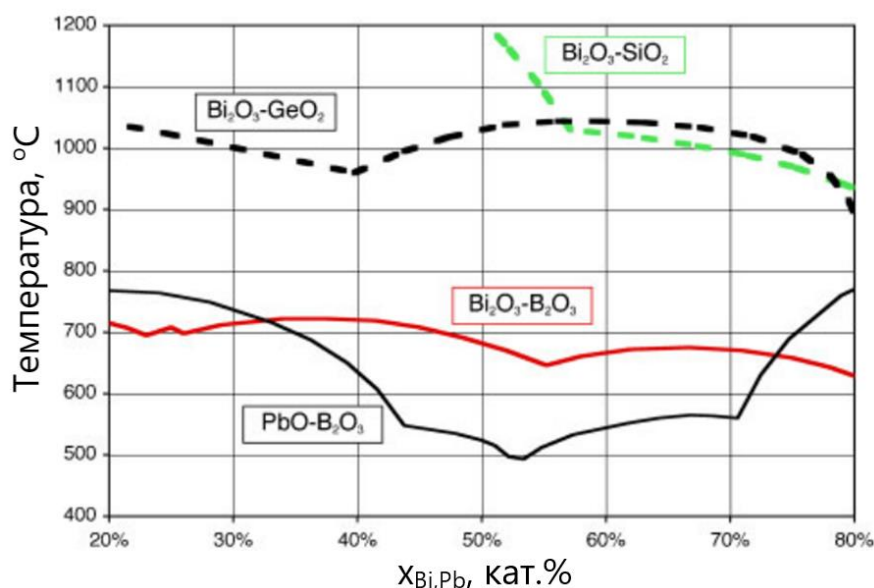


Рис. 1.1. Температуры ликвидуса бинарных систем из фазовых диаграмм $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$ [24].

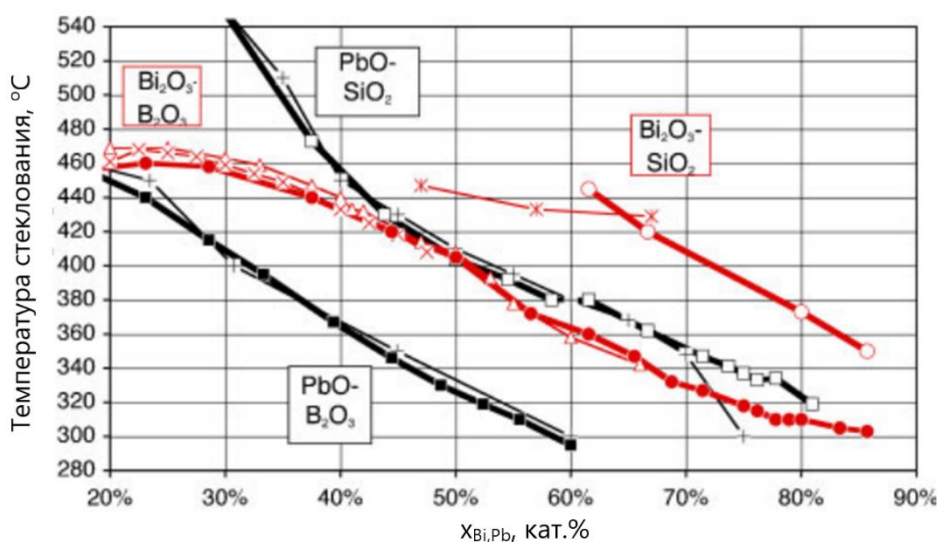


Рис. 1.2. Температуры стеклования (T_g) бинарных систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$ [24].

Примеси Al_2O_3 и SiO_2 , вымываемые из материала тигля, значительно способствуют стеклованию в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$. Содержание оксида висмута в стекле может достигать до 74 ат.% при обычном способе плавления и литья [25]. При малых добавках SiO_2 и Al_2O_3 состав $65\text{BiO}_{1,5}\text{--}33\text{BO}_{1,5}\text{--}2\text{SiO}_2$ легко стеклится при отливке больших пластин, как и $70\text{BiO}_{1,5}\text{--}25\text{BO}_{1,5}\text{--}3\text{SiO}_2\text{--}3\text{AlO}_{1,5}$ при умеренной закалке [26]. Данные модификаторы очень полезны для легкоплавких стекол, содержащих Bi_2O_3 , поскольку они стабилизируют стекло и не имеют влияния на температуру обработки [27].

В случае силикатных [28] и германатных [29] систем стеклование намного проще, чем у боратных и фосфатных, поскольку при добавлении Bi_2O_3 сохраняются тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{GeO}_4]$, при этом в доступной литературе не сообщается об образовании октаэдров $[\text{GeO}_6]$ в присутствии Bi_2O_3 , которые обнаруживаются в щелочно-германатных стеклах. Единственное изменение – постепенное ослабление исходной сетки, о чем свидетельствует уменьшение температуры стеклования (T_g) с увеличением количества Bi_2O_3 , что показано на рис. 1.2 для силикатов. Об отсутствии октаэдров $[\text{GeO}_6]$ сообщалось также в сложных германатных стеклах с добавками Ga_2O_3 [30], V_2O_5 [31].

Ионы Bi^{3+} в стеклах, как правило, присутствуют в форме групп $[\text{BiO}_6]$ и $[\text{BiO}_5]$. Учитывая высокую неупорядоченность вокруг Bi^{3+} , различие в структуре висмут-кислородных полиэдров, вероятно, не играет роли. В отличие от боратов, в висмутгерманатных стеклах не обнаружены группы $[\text{BiO}_3]$ в больших количествах. Но при этом, после термообработки появляются группы $[\text{BiO}_3]$, $[\text{BiO}_6]$, $[\text{GeO}_4]$ и $[\text{GeO}_6]$, а после кристаллизации появляются фазы Bi_2GeO_5 , $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, что следует из данных рентгеновской дифракции [31].

1.1.1. Оптическое применение

Ионы тяжелых металлов Bi^{3+} , Pb^{2+} и Tl^{+} обладают уникальным сочетанием свойств: большой массой, поляризуемостью и низкой прочностью связи. В стекле, керамике или монокристалле добавление данных ионов обеспечивает высокие показатели преломления, дисперсию и нелинейную восприимчивость, низкую энергию фононов [8, 11]. Кроме того, было обнаружено, что низкоэнергетические переходы частично восстановленного висмута в стеклах демонстрируют широкополосную ИК-люминесценцию с возможным применением для оптического усиления [32]. Стекла с оксидами тяжелых металлов являются многообещающей альтернативой фторидам из-за их лучшей химической стойкости.

Длина волны отсечки инфракрасного излучения связана с наиболее высокочастотными колебаниями связи и максимальной энергией фононов.

Следовательно, для эффективного излучения в дальнем ИК-диапазоне, стекла с оксидами тяжелых металлов для усиления света должны содержать минимально возможное количество стандартных стеклообразователей (B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5) или легких промежуточных оксидов с прочными связями, таких как Al_2O_3 . Хотя GeO_2 представляет собой хорошую замену SiO_2 , системы с нестандартными стеклообразователями, такими как Ga_2O_3 и TeO_2 , могут показывать лучшие ИК-характеристики в системе $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ [32] и в $Bi_2O_3-TeO_2-WO_3$ [33].

При синтезе висмутсодержащих стекол для оптических применений следует проявлять особую осторожность, поскольку данные стекла весьма чувствительны к окислению и восстановлению [34]. Вследствие этого важную роль при синтезе стекол играют температура и выдержка расплава. Также крайне важен выбор материала тигля, используемого для синтеза, поскольку он частично загрязняет стекло. Восстановление или захват платины приводит к потемнению (окрашиванию) стекла, в то время как даже относительно небольшое загрязнение оксидами, такими как SiO_2 и Al_2O_3 , будет вносить высокочастотные колебания в стекло, ухудшая передачу в дальнем ИК-диапазоне.

1.1.2. Люминесцентные свойства висмутовых стекол

Изначально в 1999 г. Мурата и соавторы обнаружили, что легированное висмутом кварцевое стекло проявляет флуоресценцию с максимумом на 1132 нм с полной шириной на полувысоте (ПШПВ) 150 нм и временем жизни 650 пс. При возбуждении на длине волны 500 нм квантовый выход составлял 66% [35]. На основе теоретических расчетов было показано, что возможна генерация оптических импульсов длительностью до 13 фс, что делало материал привлекательным для использования в лазерном усилении [35]. Также на кварцевом стекле, легированном висмутом, одними из первых уникальную широкополосную люминесценцию висмута в области 1000–1600 нм со временем жизни 630 пс при комнатной температуре продемонстрировали Фуджимото с соавторами [36]. Затем в 2003 году этой же группой ученых было показано оптическое усиление на 1,3 мкм в кварцевом стекле, легированном висмутом,

при накачке 810 нм [37]. Поскольку материал на основе кварцевого стекла имеет люминесценцию с нулевой дисперсией в области 1,3 мкм, его можно использовать в качестве материала сердцевины оптоволоконного усилителя для телекоммуникаций в ближнем инфракрасном (БИК) диапазоне. В 2004 г. Пэнг и соавторы расширили группу известных стекол, излучающих в ближней инфракрасной области, легированных висмутом, до германатов и продемонстрировали, что ПШПВ для этого материала может достигать 300 нм (рис. 1.3) [38].

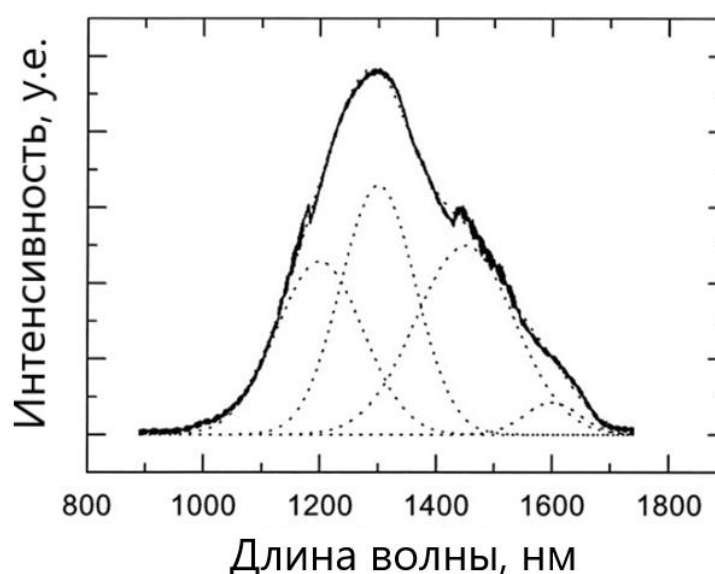


Рис. 1.3. Спектр люминесценции стекла $96\text{GeO}_2\text{--}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}1\text{Bi}_2\text{O}_3$ при $\lambda_{\text{возб}}=808$ нм [38].

Дальнейший прорыв последовал в 2005 году, когда группа академика Е.М. Дианова реализовала генерацию непрерывных волн в спектральной области от 1150 до 1300 нм на алюмосиликатном волокне, легированном висмутом [39].

С тех пор исследования стекол, кристаллов и оптических устройств, легированных висмутом, излучающих в ближней ИК-области, быстро развивались и в настоящее время проводятся в лабораториях почти на всех континентах. О БИК-излучении центров на основе висмута сообщалось для силикатных [35–37], германатных [38], алюмооборатных [40], алюмофосфатных [41], халькогенидных [42], алюмосиликатных [43], боросиликатных стекол [44], германосиликатных [45], а также других материалов.

Для халькогенидного стекла, легированного висмутом, люминесценция в ближней ИК-области имеет максимум на 1300 нм с ПШПВ до 600 нм при комнатной температуре, которая может быть увеличена до 850 нм при снижении температуры до 5 К. Таким образом, полоса люминесценции висмута охватывает весь спектральный диапазон оптических телекоммуникаций [42]. Подобные спектральные свойства не наблюдались ни у одного оптического материала, легированного редкоземельными ионами (РЗИ), что дает легированным висмутом стеклам огромное преимущество.

1.2. Модели ВАЦ

Природа висмутовых активных центров (ВАЦ), ответственных за люминесценцию в ближнем ИК-диапазоне, до сих пор не изучена до конца, хотя было сформулировано несколько гипотез, связывающих излучение в этой области с Bi^{5+} [45], Bi -кластерами [46], Bi^+ [40], Bi-O [47], димерными ионами Bi_2 , Bi_2^- и Bi_2^{2-} [41], Bi^0 [32], молекулярными орбитальными моделями или четными точечными дефектами [48].

Для уточнения происхождения БИК-излучения ВАЦ необходимо подвергать критическому анализу все существующие модели строения висмутовых активных центров. При обобщении все их можно разделить на три большие группы:

1. Висмут с высокой валентностью (Bi^{5+} и его молекулы);
2. Висмут в более низкой валентности (Bi-O , Bi^+ , Bi^0 , кластерные ионы);
3. Точечные дефекты.

В данном перечне отсутствуют ионы Bi^{3+} и Bi^{2+} , поскольку известно, что материалы, легированные Bi^{3+} и Bi^{2+} , излучают в ультрафиолетовом и/или видимом спектральном диапазонах [49]. Кроме того, Bi^{3+} и Bi^{2+} имеют значительно отличающиеся времена жизни возбужденного состояния в сравнении с активными центрами, излучающими в ближнем ИК-диапазоне. По данной причине на сегодняшний день преобладает общее мнение, что

индивидуальные ионы Bi^{3+} и Bi^{2+} не могут являться висмутовыми активными центрами.

1.2.1. Висмут с высокой валентностью

- **Модель Bi^{5+}**

С целью выяснения зарядового состояния висмута в работе [36] было проведено исследование кварцевого стекла, легированного висмутом, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Авторы пришли к выводу, что центром БИК-излучения должен быть ЭПР-неактивный ион Bi^{5+} , поскольку сигнал ЭПР отсутствовал, хотя на спектрах поглощения присутствовали характерные для ВАЦ полосы поглощения при 300, 500, 700 и 800 нм (рис. 1.4), отнесенные к переходам от $^1\text{S}_0$ к $^1\text{D}_2$, $^3\text{D}_1$, $^3\text{D}_2$ и $^3\text{D}_3$, соответственно. По мнению авторов [36], излучение в ближней ИК-области происходит с возбужденных уровней $^3\text{D}_2$ и $^3\text{D}_3$ на основной.

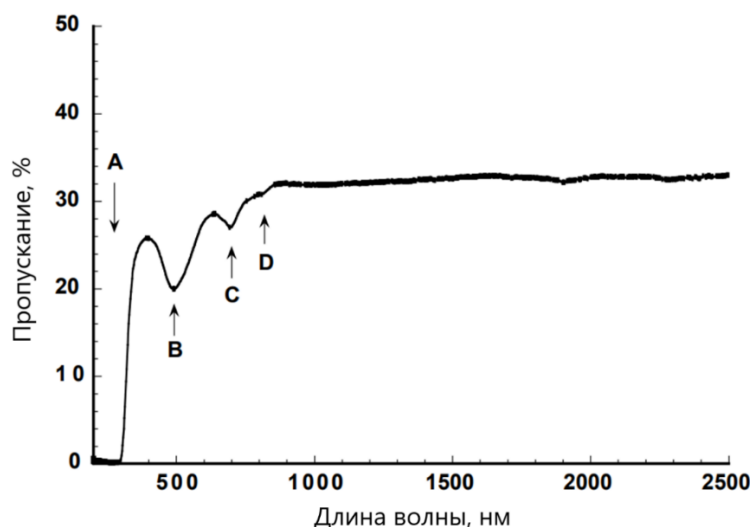


Рис. 1.4. Спектр пропускания легированного висмутом кварцевого стекла [36].

Присутствие Bi^{5+} в легированных висмутом люминесцентных материалах пытались обнаружить, используя различные экспериментальные методы, такие как расширенная тонкая структура рентгеновского поглощения (EXAFS), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и ядерно-магнитный резонанс (ЯМР). В качестве эталонных материалов в методах EXAFS и РФЭС для Bi^0 , Bi^{3+} и Bi^{5+} выбрали металлический висмут, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и NaBiO_3 , соответственно. Авторы [36] определили, что оценочные расстояния Bi-O

первой и второй соседних координационных сфер составляли 2,1 Å и 2,3 Å в случае кварцевого стекла, легированного висмутом. Первое значение хорошо согласуется с расстоянием $\text{Bi}^{5+}\text{--O}$, равным 2,1 Å в кристаллах LiBiO_3 и Bi_2O_4 , второе значение согласуется с $\text{Bi}^{3+}\text{--O}$.

По результатам РФЭС для $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ были выявлены пики Bi ($4f_{5/2}$, $4f_{7/2}$) 163,7 и 158,4 эВ, для металлического висмута 162,4 и 157,1 эВ, для NaBiO_3 – два набора пиков: 163,8 и 158,5 эВ; 165,9 и 160,6 эВ. Кварцевое стекло, легированное висмутом, демонстрировало пики при 165,9 и 160,6 эВ [45]. Как правило, энергия связи увеличивается с увеличением валентного состояния, из чего авторами сделан вывод, что в исследованных стеклах присутствует Bi^{5+} .

В работе [50] исследовали легированные висмутом стекла составов $\text{GeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$, $\text{GeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ и $\text{GeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$. Авторы заметили следующую тенденцию: связанные с висмутом оптическое поглощение и излучение в ближнем ИК-диапазоне усиливаются в ряду $\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaO}$. Наблюдаемое увеличение поглощения было интерпретировано как свидетельство увеличения количества Bi^{5+} и того, что Bi^{5+} является центром люминесценции в ближнем ИК-диапазоне. Однако, в работе [51] сообщалось, что температура плавления также сильно влияет на оптические свойства висмутсодержащих стекол: более высокая температура плавления способствует образованию наночастиц висмута внутри стекла [32].

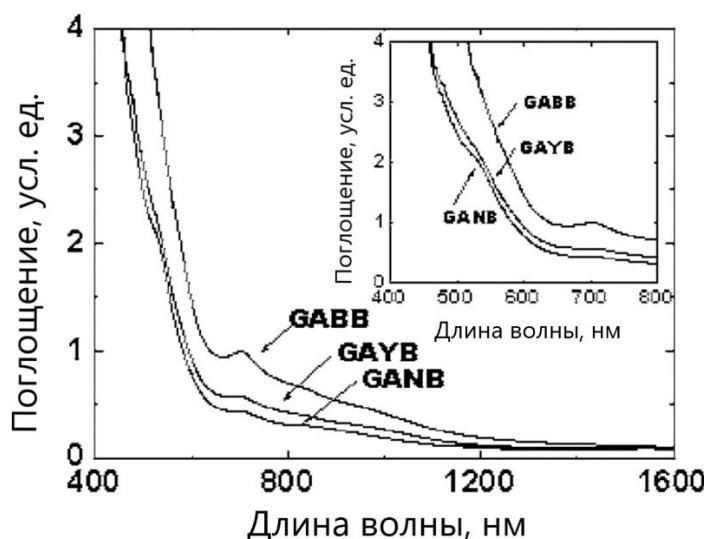


Рис. 1.5. Спектры поглощения стекол с добавлением Na_2O , BaO или Y_2O_3 [50].

При изучении спектров поглощения (рис. 1.5) было обнаружено, что при добавлении Na_2O , BaO или Y_2O_3 интенсивность оптического поглощения на 500 нм в стекле $\text{GeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ уменьшается, что говорит о том, что добавки вредят стабилизации ВАЦ [50]. Данные результаты согласуются с работами других групп, которые вводили оксиды щелочных металлов или щелочноземельных металлов в матрицу и в итоге обнаруживали уменьшение количества ВАЦ [52]. Данное явление также противоречит гипотезе о Bi^{5+} .

- ***Модель внутримолекулярного переноса заряда для молекул $\text{Bi}^{5+}\text{O}_n^{2-}$***

Кустов с соавторами [53] разработали модель внутримолекулярного переноса заряда для BiO_4 , чтобы объяснить спектроскопические свойства стекол, легированных висмутом. Модель основана на теории молекулярных орбиталей и решении уравнений Шредингера. Она учитывает обменное, спин-орбитальное и потенциальное поле взаимодействия s-, p- и d-электронных оболочек висмута с s- и p-орбиталями кислорода. Модель применима к аналогичной люминесценции в ближней ИК-области, обнаруженной для атомов, структура электронной оболочки которых аналогична структуре атома висмута (In, Pb, Tl, Te и т. д.). Совместное легирование висмутом и его «аналогом» должна удовлетворять правилу компенсации заряда, то есть сумма внешних электронов спаренных атомов должна быть равна «8», например, Bi-Al. Примечательно, что пара Bi-Ta не подчиняется данному правилу, хотя и в этом случае наблюдалось излучение в БИК диапазоне [46].

Раздобреев [54] наблюдал сигналы магнитного резонанса при оптической накачке с использованием длины волны возбуждения 808 нм. Как правило, поглощение в видимом/ближнем ИК-диапазоне не должно наблюдаться для иона Bi^{5+} , поскольку возбужденная конфигурация этого иона $5d^9 6s^1$ находится при гораздо более высоких значениях энергии ($149, 495 \text{ см}^{-1}$). Полученные сигналы были приписаны излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар между заполненными электронными конфигурациями молекул $\text{Bi}^{5+}\text{O}_n^{2-}$, где Bi^{5+} находится в октаэдрическом окружении.

1.2.2. Висмут с низкой валентностью

Несмотря на убедительность экспериментальных и теоретических наблюдений в отношении Bi^{5+} , большое количество параллельных экспериментальных данных сильно противоречит тому, что Bi^{5+} или родственные частицы могут быть источником уникальной люминесценции в БИК-диапазоне [38, 40–42].

Следует принимать во внимание следующие экспериментальные и феноменологические факты:

- 1) при температурах выше 1000°C Bi_2O_3 , используемый в качестве компонента шихты, склонен к разложению до чистого висмута с последующим образованием Bi -кластеров или наночастиц [32, 38];
- 2) присутствие Bi^{5+} подтверждается только в соединениях с высоким содержанием щелочных или щелочноземельных металлов (например, NaBiO_3 или KBiO_3), что не соответствует большинству висмутовых стекол, излучающих в БИК-диапазоне [38, 46];
- 3) при температуре выше 300°C (значительно ниже типичной температуры плавления многих стекол) указанные выше соединения, содержащие Bi^{5+} , становятся крайне нестабильными, и Bi^{5+} восстанавливается до Bi^{3+} [45];
- 4) увеличение оптической основности стекла приводит к исчезновению БИК-люминесценции [52], при этом способствуя появлению ионов в более высоком валентном состоянии;
- 5) ВАЦ могут сосуществовать с Bi^{2+} в некоторых стеклах и соединениях, например в $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Bi}$, а также в BaF_2 и $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ [47, 49];
- 6) добавление восстановителей (углерода или CO) или термообработка в восстановительной атмосфере приводит к увеличению интенсивности люминесценции ВАЦ в кварцевом стекле [55], а термообработка в окислительной атмосфере наоборот уменьшает интенсивность данной люминесценции [56]. Также добавление типичных окислителей, таких как Sb_2O_5 или CeO_2 снижает интенсивность люминесценции ВАЦ [32, 41];

7) наночастицы висмута присутствуют в БИК-излучающих висмутовых стеклах, но они не являются ВАЦ [32].

В настоящее время трудно понять, как эти наблюдения, все указывающие на необходимость восстановительных факторов или даже на сосуществование ВАЦ с висмутом в других валентных состояниях, могут быть согласованы с различными моделями висмутовых активных центров.

- **Модель Bi^+**

Основываясь на сопоставлении энергий и исключении Bi^{3+} и Bi^{2+} , в качестве центра люминесценции в ближнем ИК-диапазоне был предложен Bi^+ [40].

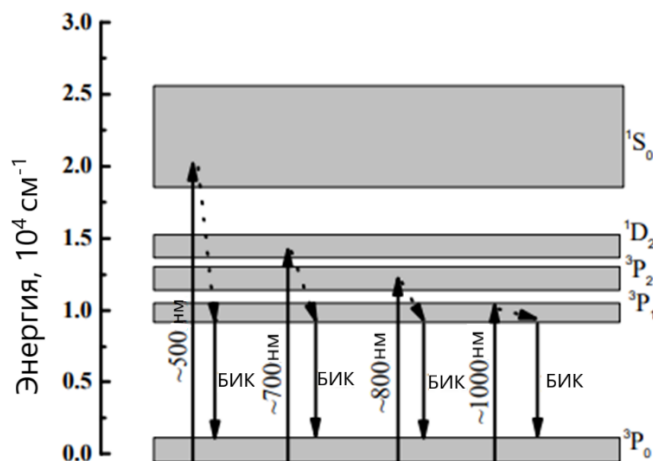


Рис. 1.6. Диаграмма энергетических уровней для Bi^+ [40].

Пики поглощения при 500 нм, 700 нм, 800 нм и 1000 нм отнесли к переходам из основного состояния 3P_0 в 1S_0 , 1D_2 , 3P_2 и 3P_1 , а излучение в БИК-диапазоне в 1,0–1,6 мкм к переходу $^3P_1 \rightarrow ^3P_0$ (рис. 1.6). Многие исследователи на данный момент придерживаются данной гипотезы [43, 53].

- **Модель Bi-O**

Было обнаружено, что Tl^0 и Pb^+ при вхождении в кристаллы демонстрируют люминесценцию в ближней ИК-области. Кроме того, известно, что в газовой фазе молекулы BiO люминесцируют в диапазоне 1,0–1,6 мкм за счет перехода $X_2^2 \Pi_{3/2} \rightarrow X_1^2 \Pi_{1/2}$ с временем жизни 480 ± 100 мкс. Ввиду этого сходства Рен с авторами [47] обсуждали БИК-излучение стекол, легированных висмутом, рассматривая состояние Bi^{2+} (изоэлектронное по отношению к Tl^0 и

Pb⁺). В качестве источника БИК-излучения они предположили переход $X_2^2 \text{ } ^3P_{3/2} \rightarrow X_1^2 \text{ } ^1P_{1/2}$ в молекулах Bi-O, диспергированных в стекле [57]. Однако последующие работы по халькогенидному стеклу, легированному висмутом, отвергли эту модель из-за отсутствия кислорода [58].

- ***Кластерная модель***

Как сообщается в работе [59], полоса оптического поглощения в области 515 нм, связанная с висмутом, получена в висмут-свинцово-боратных стеклах посредством γ -облучения. В дальнейших исследованиях было показано, что в стекле такого же состава воздействие γ -облучения приводит к возникновению люминесценции в ближней ИК-области при возбуждении γ -облученного стекла на длине волны 800 нм [46].

Это наблюдение позволило предположить, что поглощение в видимой области и люминесценция в ближнем ИК-диапазоне связаны с атомарными частицами висмута. При объединении атомов в кластеры вещества приобретают различную окраску. Например, твердая аргоновая матрица, содержащая Bi₂, имеет бледно-розовый цвет, а содержащая Bi₄ – красноватый цвет. Следовательно, увеличение размера висмутового кластера делает цвет более глубоким [60]. Формальное сходство зависимости цвета легированных висмутом силикатных и германатных стекол от содержания Bi₂O₃ с цветом твердых матриц, содержащих висмутовые кластеры, позволяет приписать люминесценцию в ближней ИК-области этих стекол висмутовым кластерам [46].

Для алюмосиликатных стекол в работе [50] получили сигналы ЭПР от легированных висмутом стекол и стеклокерамики. Оба материала демонстрировали люминесценцию в ближней ИК-области спектра с пиком на 1100 нм и плечом на 1450 нм. В свою очередь, стекла и стеклокерамика без БИК-люминесценции не проявляли сигнала ЭПР. После сравнения со спектрами ЭПР стекол, содержащих Se₂⁻ или Te₂⁻, наблюдаемый сигнал был приписан Bi₂⁻ и авторами [50] было высказано предположение, что кластеры Bi₂⁻/Bi₂ могут обуславливать люминесценцию в БИК-области легированных висмутом стекол.

Соколов с соавторами [61] при проведении квантово-химических расчетов электронных состояний димерных ионов Bi_2^- и Bi_2^{2-} предсказали их стабильность в стеклообразных решетках. Результаты расчетов также показали, что Bi_2^- и Bi_2^{2-} действительно являются возможными центрами ближней ИК-люминесценции. Димер Bi_2^- имеет неспаренный электрон, а Bi_2^{2-} – нет, рассчитанные значения вполне согласуются с экспериментальным наблюдением Контона [60, 61].

Наличие Bi_2^- и/или Bi_2^{2-} должно существенно зависеть от состава стекла и процесса синтеза. Хьюз с соавторами [42] приписали БИК-люминесценцию халькогенидных стекол частицам Bi_2^{2-} . В легированных висмутом магниевых алюмосиликатных стеклах была обнаружена квадратичная зависимость интенсивности поглощения при 500 нм от содержания Bi_2O_3 . Это дополнительно подтверждает гипотезу о том, что кластеры (в частности, димеры) являются висмутовыми активными центрами.

- ***Модель Bi^0***

Данные о появлении наночастиц висмута в висмутовых стеклах при нагреве позволяют предположить, что при плавлении Bi_2O_3 ион Bi^{3+} последовательно претерпевает процесс восстановления и агломерации $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^0 \rightarrow (\text{Bi})_n$ [32]. Процесс ускоряется при повышении температуры. Поэтому Bi^0 был предложен в качестве еще одного потенциального кандидата источника люминесценции в ближней инфракрасной области спектра.

Сравнение спектральных данных атомарных Bi^+ и Bi^0 со спектральными свойствами стекол, излучающих в ближней ИК-области, легированных висмутом, выявило гораздо лучшую сходимость с частицами Bi^0 , чем с Bi^+ [32]. Параллельно было показано, что в подобных стеклах центры люминесценции в ближней ИК-области могут формироваться при облучении фемтосекундным лазером (фс-лазером) без дополнительной термической обработки. Учитывая малое время воздействия фс-лазера на стекло (~ 330 фс), сделан вывод, что в данном случае не может происходить формирование кластеров за счет диффузии, а значит, они не являются основными источниками БИК-люминесценции.

В отличие от стеклянных, кристаллические матрицы, легированные висмутом, изучены в гораздо меньшей степени. В их намного более жесткой и локализованной решетке, с гораздо меньшим свободным объемом, включение наночастиц или даже кластеров маловероятно. Скорее, возможность вхождения определенной легирующей примеси определяется размером и зарядом доступных узлов решетки. Например, в случае $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Bi}$ люминесценцию в ближней ИК-области получили для поликристаллического материала, а не монокристаллов [47, 56]. Это означает, что ВАЦ могут выделяться только на границах зерен, поскольку они являются довольно крупными, чтобы занимать позиции Sr^{2+} .

В сравнительном исследовании [56] были рассмотрены три пиррофосфата $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) для оценки размерного эффекта катионов-хозяев. После синтеза на воздухе все три образца, легированные висмутом, показали люминесценцию, типичную для иона Bi^{3+} . При синтезе в атмосфере CO обнаружено сосуществование Bi^{3+} и Bi^{2+} . Эмиссия в ближней ИК-области была выявлена только для восстановленного $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Bi}$. Поскольку радиус и заряд катионной вакансии не совпадают с таковыми для Bi^{3+} , Bi^{2+} , Bi^+ , Bi^0 и висмутовых димеров был сделан вывод, что Bi^{3+} , Bi^{2+} , Bi^+ могут легко заменить либо Ca^{2+} , Sr^{2+} , либо Ba^{2+} , тогда как Bi^0 может встраиваться только в позиции Ba^{2+} , а димеры не подходят ни для одной из позиций. Если бы висмутовым активным центром был Bi^+ , то БИК-люминесценция должна была присутствовать для всех трех соединений. Это не согласуется с описанными выше наблюдениями. Когда Bi^0 рассматривается как висмутовый активный центр, он может замещать только позиции Ba , но не Ca и Sr , что хорошо соотносится с экспериментальными данными. Таким образом, для этого конкретного случая излучение в ближней ИК-области было приписано Bi^0 .

На основании представленных выше исследований структуры висмутовых активных центров, можно сказать, что наиболее вероятна модель, в которой единственный ВАЦ представляет собой комбинацию висмута в низкой степени

окисления ($<2+$) и кислородной вакансии, ассоциированную с компонентами стеклянной матрицы.

1.3. Влияние состава стеклянной матрицы на люминесцентные характеристики висмутовых стекол

В работе [62] исследовано влияние состава матрицы и добавки алюминия на спектрально-люминесцентные свойства висмутовых активных центров в силикатных, боросиликатных, боратных и германатных стеклянных матрицах, содержащих щелочные и щелочноземельные модификаторы. Концентрация Bi_2O_3 составляла 0,8 мол.%, плавление шихты производили в платине при температуре 1200–1650 °С в течение 1–3 часов в атмосфере воздуха, отжиг проводили при температуре, близкой к температуре стеклования.

На спектрах поглощения натрий-силикатного и натрий-алюмосиликатного стекол отсутствуют полосы поглощения, ассоциированные с ВАЦ, однако на спектрах люминесценции натрий-алюмосиликатного стекла при возбуждении на 800 нм имеется очень слабая полоса с максимумом на 1350 нм (рис. 1.7 (а, b)).

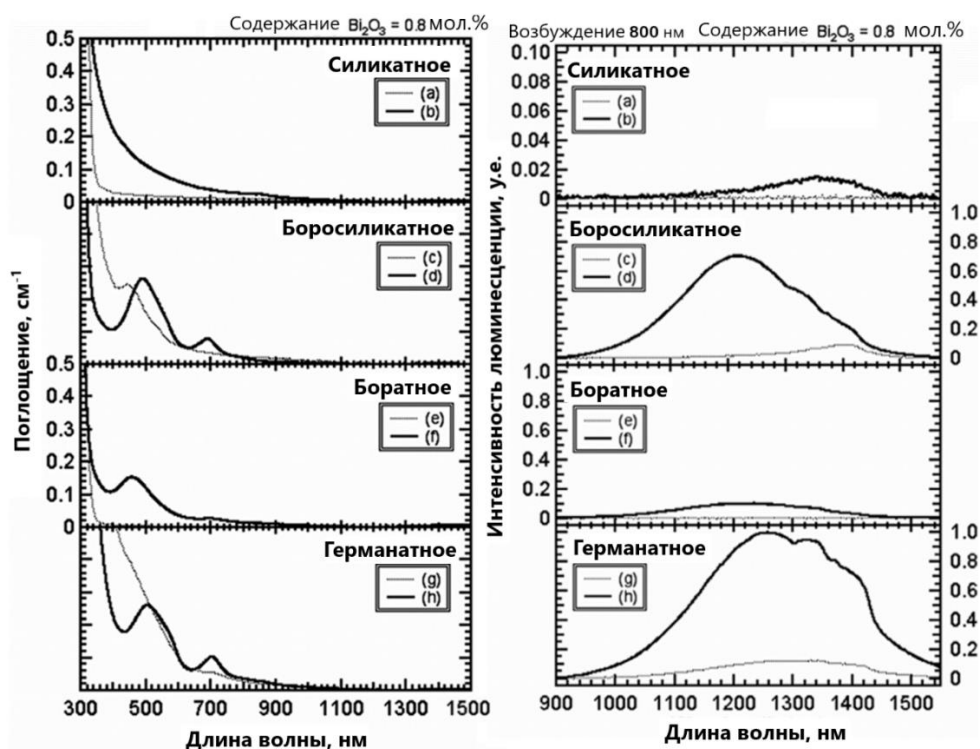


Рис. 1.7. Спектры поглощения и люминесценции в стеклах составов:

(a) $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{SiO}_2$, (b) $20\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2$, (c) $20\text{B}_2\text{O}_3-80\text{SiO}_2$, (d) $5\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{B}_2\text{O}_3-80\text{SiO}_2$, (e) $20\text{BaO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-70\text{B}_2\text{O}_3$, (f) $20\text{CaO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-70\text{B}_2\text{O}_3$, (g) $5\text{Na}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3-90\text{GeO}_2$, (h) $5\text{CaO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-90\text{GeO}_2$ [62].

Боросиликатные стекла демонстрируют широкую полосу поглощения в области 500 нм и узкую полосу люминесценции с максимумом на 1400 нм (рис. 1.7(c)). Введение Al_2O_3 оказало существенное влияние на свойства ВАЦ в боросиликатных стеклах: спектры поглощения имеют полосы на 500 нм, 700 нм и 800 нм, а спектры люминесценции состоят из широкой полосы, расположенной на длине волны около 1200 нм (рис. 1.7(d)).

Барий-алюмоборатные стекла не демонстрируют полос поглощения и флуоресценции, как показано на рис. 1.7(e), однако в кальций-алюмоборатных стеклах наблюдаются полосы поглощения около 460 и 700 нм и слабая широкая полоса люминесценции около 1200 нм (рис. 1.7(f)).

В случае натрий-германатных образцов состав $5\text{Na}_2\text{O}-95\text{GeO}_2$ демонстрировал полосы поглощения на длине волны около 500 нм и 700 нм и слабую широкую полосу флуоресценции, с максимумом в области 1200 нм, относительная интенсивность которой увеличивалась с добавлением Al_2O_3 (рис. 1.7(g,h)). Однако для составов $30\text{Na}_2\text{O}-70\text{GeO}_2$ и $30\text{Na}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3-65\text{GeO}_2$ полосы поглощения и флуоресценции отсутствовали.

По итогам работы [62], авторы предлагают при проектировании матричного состава стекол учитывать основность (В) стекла и влияние добавки Al_2O_3 . Также данными авторами на основе энергетической диаграммы для ионов висмута в оксидных стеклах сделан вывод от том, что источником ИК-люминесценции могут быть радикалоподобные частицы Vi-O .

Одним из предложенных способов улучшения люминесцентных свойств легированных висмутом оксидных стекол является введение в состав алюминия в форме нитрида [63]. Образцы борогерманатного стекла с номинальным мольным составом $(78-x)\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-14\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{CaO}-3\text{AlN}-0,005\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 78$) были получены традиционным методом литья-закалки. Плавление смеси порошков осуществляли в закрытых корундовых тиглях при температуре 1450°C в течение 30 минут на воздухе. Отжиг осуществляли при температуре $500-600^\circ\text{C}$ в течение 3 часов для снятия остаточного напряжения.

Введение нитрида алюминия в стекла привело к значительному изменению ИК-люминесценции (рис. 1.8). При возбуждении активных центров длиной волны 460 нм люминесценция стекол представляла собой полосу с максимумом ~1100 нм, с ПШПВ ~167 нм, что, по мнению авторов, связано с образованием только одного типа центров Bi^+ . Аналогичное излучение наблюдалось и для борогерманатного стекла, с максимумом полосы 1137 нм и ПШПВ 198 нм.

Также введение нитрида алюминия в борогерманатное стекло привело к значительному усилению излучения в инфракрасном диапазоне. Интегральная интенсивность излучения возросла в 20 и 50 раз по сравнению с аналогичными показателями у борогерманатных и алюмооборатных стекол, соответственно. Наблюдаемая люминесценция ВАЦ охватывала всю ближнюю ИК-область спектра и имела три отдельных пика, расположенных на ~910 нм, ~1160 нм и ~1410 нм, соответственно.

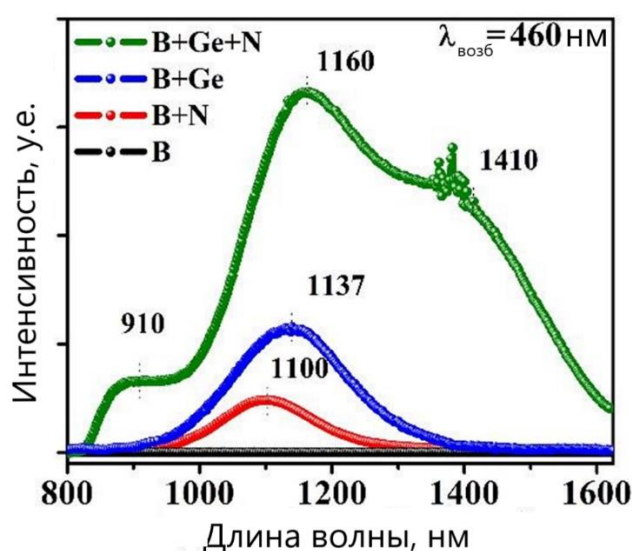


Рис. 1.8 Сравнение спектров люминесценции ВАЦ образцов боратного стекла (В), боратного стекла с добавлением AlN (В+N), борогерманатного стекла (В+Ge) и борогерманатного стекла с добавлением AlN (В+G+N) ($\lambda^{\text{ex}} = 460$ нм) [63].

Дополнительный структурный анализ стекол показал, что полученная структура стекла способствует существованию Bi^+ , а наблюдаемые изменения в спектрах излучения и поглощения обусловлены динамическим преобразованием ионов Bi^{3+} в Bi^+ и образованием новых висмутовых центров. Авторы [63] предполагают, что люминесценция на длинах волн ~910 нм и ~1450 нм вызвана

образованием кислородной вакансии или дефектов, связанных с висмутом и/или германием.

В работе [64] был предложен способ управления кластеризацией висмута в висмутсодержащих германосиликатных стеклах путем введения в состав щелочных модификаторов, в частности, Cs_2O .

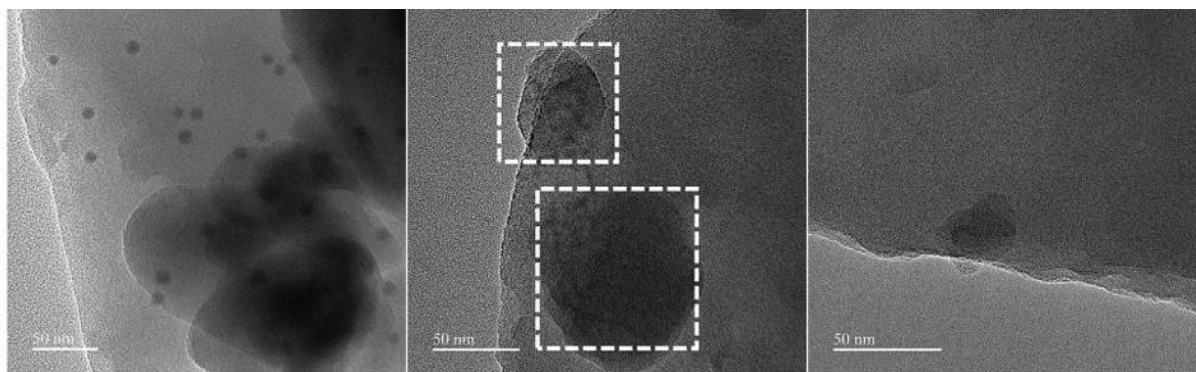


Рис. 1.9. ПЭМ-ВР изображение стекол [64].

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР) выявлено присутствие висмутовых кластеров, которые равномерно распределены по структуре (рис. 1.9). Авторы предполагают, что при низком содержании модификатора с большей вероятностью образуются рассеянные кластеры; при умеренном – образуются агрегированные кластеры; а при высоком содержании присутствуют изолированные ионы (рис. 1.10).



Рис. 1.10. Схематическое изображение управления висмутовыми кластерами [64].

Методом ЭПР дополнительно были охарактеризованы кислородные вакансии: интенсивность сигнала ЭПР, характерного для вакансий кислорода в стекле, была обратно пропорциональна содержанию цезия. Таким образом, введение Cs_2O способствовало появлению большого количества свободного

кислорода и заполнению дефектов кислородных вакансий, а также разупорядочению структуры стекла из-за увеличения количества Cs_2O .

Также в рамках работы [64] были изучены люминесцентные свойства германосиликатных стекол, модифицированных различными щелочными металлами. Выявлено, что по мере увеличения радиуса ионов модификаторов, длинноволновая компонента спектра постепенно усиливается, вследствие чего значение ПШПВ заметно увеличивается с 197 до 343 нм. На основании люминесцентного анализа, выявлено, что модифицирование другими щелочными металлами аналогично Cs_2O -модифицированию стекол (рис. 1.11).

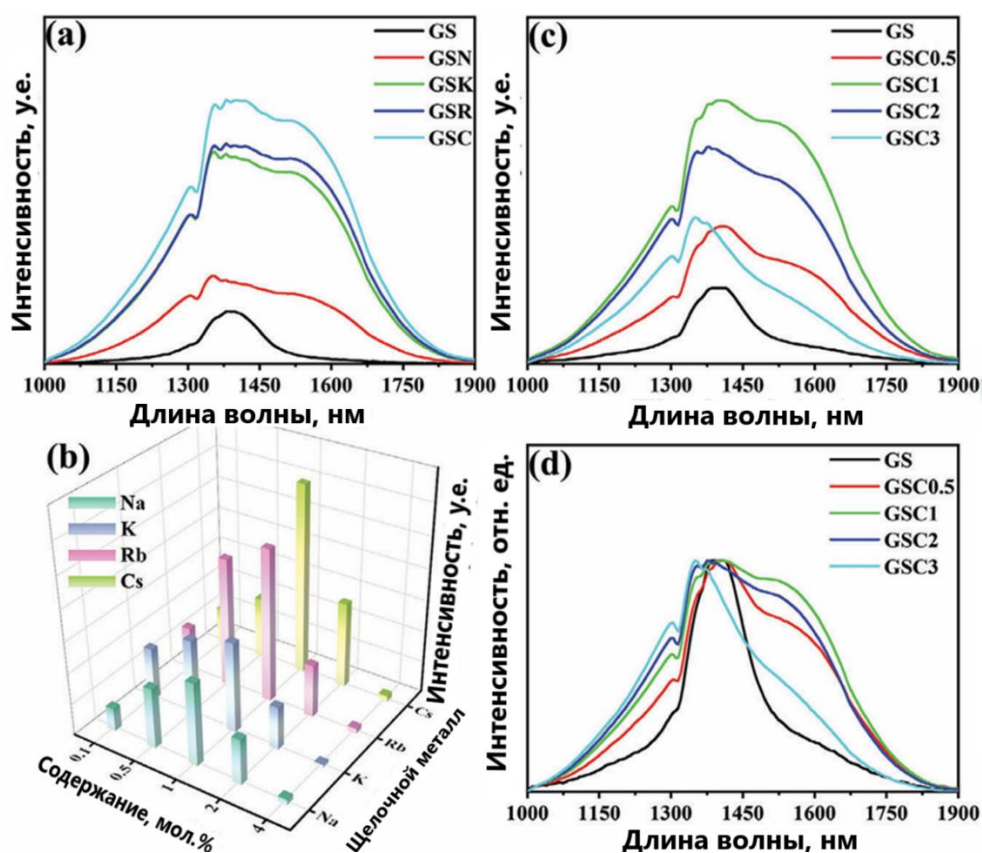


Рис. 1.11. Люминесцентные свойства стекол при возбуждении при 808 нм: а) Спектры излучения стекол, модифицированных различными щелочными металлами; б) Сравнение интенсивности излучения на 1,4 мкм стекол, модифицированных различными щелочными металлами; в) Спектры излучения стекол, модифицированных Cs_2O ; г) Нормализованные спектры излучения стекол, модифицированных Cs_2O [64].

При увеличении концентрации щелочных металлов интенсивность люминесценции висмутсодержащих стекол в ближней инфракрасной области

сначала растет, а затем постепенно снижается вплоть до полного исчезновения. Данное явление объясняется изменением числа активных центров в стекле.

При введении небольшого количества щелочного модификатора происходит переход двух кластеров из дисперсного состояния в агрегированное. В случае добавления большого количества щелочного металла количество изолированных ионов висмута увеличивается, из чего авторами [64] сделан вывод о том, что агрегированный кластер является наиболее вероятным источником излучения в ближнем ИК-диапазоне.

В исследовании [65] было достигнуто существенное улучшение оптических характеристик германатных стекол с низким содержанием висмута путем введения в состав шихты порошка металлического алюминия. Добавление алюминиевого порошка способствовало образованию новых висмутовых центров в изучаемой стеклянной системе, создавая многорежимное сверхширокополосное излучение, которое охватывало все телекоммуникационное окно.

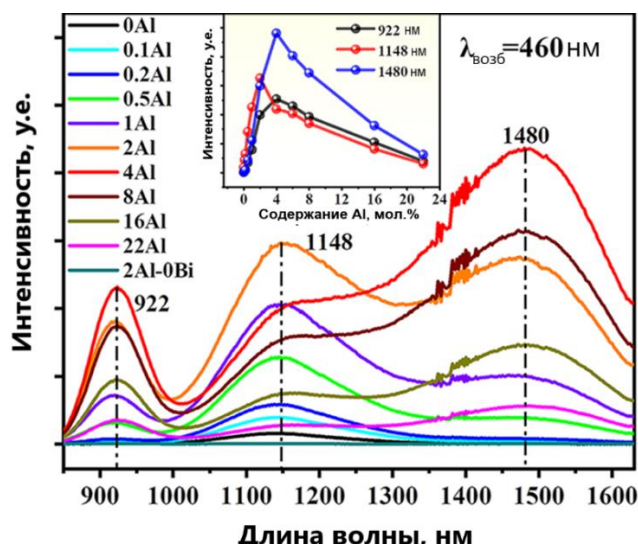


Рис. 1.12. Спектры излучения ($\lambda_{\text{возб}} = 460 \text{ нм}$) легированных висмутом германатных стекол с различным содержанием порошкового алюминия [65].

Из спектров ИК-люминесценции (рис. 1.12) видно, что при возбуждении длиной волны 460 нм образец без порошкового алюминия имел только слабую полосу излучения на длине волны $\approx 1148 \text{ нм}$, которая обычно ассоциируется с Bi^+ ($^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{P}_0$).

Введение алюминия способствовало появлению новых полос люминесценции на ≈ 922 нм и ≈ 1480 нм, которые связывают с появлением кислородных вакансий. Помимо появления новых полос наблюдали постепенное увеличение интенсивности полосы на длине волны ≈ 1148 нм. Рост интенсивности люминесценции имел свой предел, введение избыточного количества порошка металлического алюминия привело к уменьшению количества висмутовых активных центров.

1.4. Модифицирование германатных стекол щелочными металлами

1.4.1. Влияние модифицирования щелочными оксидами на структурные свойства германатных стекол

К стеклам, применяемым для лазерной генерации, предъявляют особые требования, среди них – отличное оптическое качество, одним из важнейших критериев которого является однородность. При их изготовлении наиболее простой способ улучшения однородности стекла – увеличение температуры или времени выдержки расплава. Однако, распределение висмута в различных степенях окисления сильно зависит от условий синтеза стекла [32, 66], что негативно влияет на получение широкополосной люминесценции в ближней ИК-области. В связи с этим, желательно проводить гомогенизацию висмутовых стекол при более низкой температуре и/или меньшем времени, и для этого могут использоваться щелочные модификаторы.

Рассматривая модифицирование германатных стекол, нужно принимать во внимание, что при добавлении щелочных металлов в стекла с оксидом германия проявляется так называемая «германатная аномалия». При достижении концентрации 10–20 мол.% щелочного оксида физические свойства стекол имеют максимальные или минимальные значения.

Литий, натрий и калий показывают максимумы значений плотности в областях $\sim 17,5$ –20 мол.%, показывая тенденцию к дальнейшему их снижению. Однако у рубидия и цезия наблюдается иная картина. Рубидий показывает максимум значений плотности при 15 мол.%, а после достижения минимума (32 мол.%) снова начинает расти. Плотность германатных стёкол с цезием растёт до

17,5 мол.% Cs_2O и не имеет резкого понижения значений. После 30 мол.% Cs_2O значение плотности начинает снова расти.

Катионы рубидия и цезия имеют большие ионные радиусы, по сравнению с остальными щелочными металлами. Поэтому считается, что размер катиона влияет на величину кольцевой деформации, поддерживаемой в структуре стекла. Следовательно, стекла с Rb и Cs в наибольшей степени подвергают сетку стекла деформации из-за их большего размера.

Существуют несколько теорий о происхождении «германатной аномалии»:

- Теория *Иванова и Евстропьева* – изменения свойств стекол происходят вследствие изменения координационного числа атомов германия. В основе теории лежит анализ инфракрасных спектров.

Интерпретация ИК-спектров поглощения в ряде работ [67–69] показала, что щелочно-германатные стекла, содержащие менее 15 мол.% оксида щелочного металла, не образуют немостиковых атомов кислорода. С увеличением количества модификатора в германатном стекле полосы поглощения связи Ge–O смещаются в высокочастотную область, что, согласно теории, связано с образованием 6-координированного германия. Добавление щелочного оксида в количествах более 10–15 мол.% приводит к тому, что 6-координированные ионы германия переходят обратно в 4-координированную форму. Следует отметить, что добавление оксида щелочного металла не разрушает сетку стекла, а увеличение плотности происходит, так как щелочные ионы встраиваются в промежутки сетки.

- Теория *Хэндersonа и Флита* – координационных изменений в структуре стекла не происходит, данная теория основана на анализе спектров комбинационного рассеяния.

Предполагается, что изначально тетраэдрически координированные ионы германия в щелочно-германатных стёклах не переходят в октаэдрическую координацию. Наблюдаемый сдвиг полос поглощения комбинационного рассеяния, возникающий при добавлении щелочных оксидов, обусловлен не образованием 6-координированного германия, а образованием колец из 3-х

элементов и удлинением тетраэдрической анион-катионной связи. В теории также утверждается, что 6-координированный германий не существует в стёклах при комнатных температурах [70].

Структура и свойства оксидных стеклообразующих систем существенно зависят от типа катиона–модификатора и его содержания. При охлаждении литий-германатных расплавов, содержащих 20 мол.% Li_2O , происходит частичное превращение 4-координированного германия в 6-координированный. Дальнейшее увеличение содержания Li_2O до 40 мол.% приводит к обратному уменьшению координационного числа атома германия (с 6 до 4) с одновременной деполимеризацией трёхмерной неупорядоченной сетки и образованием $[\text{GeO}_4]$ -тетраэдров с одним или двумя немостиковыми атомами кислорода [71].

Методом комбинационного рассеяния исследовали расплавы, кристаллические и стекловидные фазы систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ (табл. 1.1). Спектры КР в высокочастотной области имели две слабо выраженные полосы на 850 и 920 см^{-1} , связанные с асимметричными колебаниями мостиковых связей $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ 4-координированного германия. По сравнению с силикатной системой для германатной наблюдали смещение полос в данной области, что объясняется увеличением межатомного расстояния $\text{Ge}-\text{O}$ и большей массой атома германия. В области средних частот спектры содержали три полосы с максимумами вблизи 440 , 470 и 540 см^{-1} . Колебания на 440 см^{-1} обусловлены деформационными растяжениями мостиковых связей $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ 4-координированного германия, на 470 см^{-1} – колебаниями 5-координированного атома германия. Предполагается, что полоса низкой интенсивности на 540 см^{-1} обусловлена симметричными колебаниями растяжения $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ [71].

В стекловидной фазе все три полосы соединяются в одну широкую полосу со слабо выраженным центром, изменения контура спектра происходит из-за увеличения интенсивности полосы при 540 см^{-1} , указывающей на нарушения порядка в решётке из-за натяжения $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ связей. В итоге наблюдаемая

полоса на 467 см^{-1} является суперпозицией характерных колебаний и связана с увеличением координационного числа германия.

Также в работе [72] провели сравнение литий-германатных стёкол и литий-силикатных стёкол. Было выявлено, что в литий-германатных стёклах кислород-дефицитные тетраэдры Q^2 и Q^3 ($[\text{GeO}_4]$ -тетраэдры с различным числом мостиковых атомов кислорода, называемые Q^n единицами, где n – число мостиковых атомов кислорода) образуются нелинейно с ростом содержания лития, тогда как в литий-силикатных стёклах наблюдается линейный тренд значений Q^2/Q^3 с увеличением содержания лития. Данный факт может указывать на то, что модифицирование литием приводит к формированию тетраэдров Q^2 в германатных стёклах (табл. 1.1).

Модельная структура германатных систем с натрием аналогично системе с литием до сих пор не изучена. Авторами [67–69] было высказано предположение, что в Na_2GeO_3 имеются пероксоподобные цепочки германиевых 4-х координированных тетраэдров, которые разделены 2-мя углами, также в структуре имеются два кислородных участка: немостиковый кислород и кислород, соединяющий два германатных тетраэдра.

Еще одну модель изменений структуры натрий-германатных стекол предположили авторы [70]. По мнению авторов, германий не переходит в 6-координированное состояние, а происходит искажение германий-кислородных тетраэдров, что приводит к уменьшению промежутков между структурными единицами, вследствие чего увеличивается плотность сетки стёкол.

При рассмотрении ИК-спектров поглощения натрий-германатных стёкол с различными концентрациями Na_2O (рис. 1.13) в работе [73] наблюдали одновременное сужение и смещение полосы поглощения на 897 см^{-1} , приписываемой растяжению мостиковых связей Ge-O-Ge , с увеличением содержания щелочного оксида [74], из чего сделали вывод о перестроении 4-координированного германия в 6-координированный.

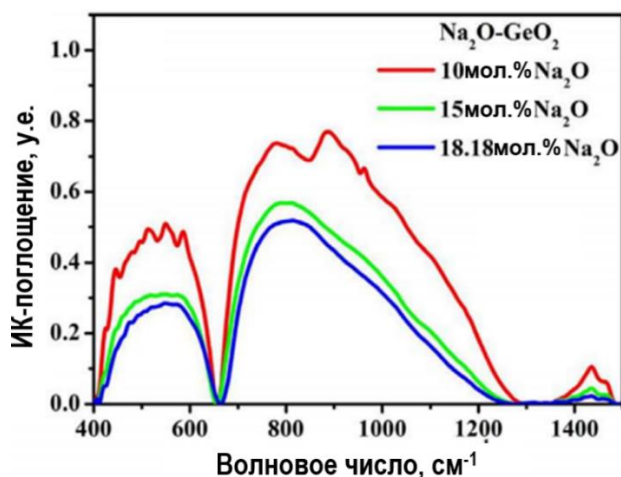


Рис. 1.13. Спектры ИК-поглощения германатных стёкол с натрием [73].

В работе [75] была рассчитана средняя длина связи Ge–O в зависимости от содержания Na_2O . На основе полученных расчетов сделан вывод, что введение Na_2O способствует образованию $[\text{GeO}_6]$ из $[\text{GeO}_4]$ без формирования немостиковых атомов кислорода, поскольку число атомов германия, связанных с кислородом, остается постоянным, а после 20 мол.% Na_2O происходит формирование немостиковых атомов кислорода.

Для объяснения аномального поведения физико-химических свойств натрий-германатных стёкол ряд авторов [74, 76] предлагают следующий механизм: при низком содержании натрия координационное число германия увеличивается, без разрыва мостиковых связей; немостиковые связи образуются при высоком содержании оксида натрия. Спектры комбинационного рассеяния стекол системы $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ (табл. 1.1) имеют схожее поведение со спектрами КРС стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$.

В спектрах комбинационного рассеяния [74] стекол системы $\text{Rb}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ (табл. 1.1) при концентрациях 2,5–10 мол.% Rb_2O интенсивность полосы на 425 см^{-1} уменьшается, что говорит об образовании тетраэдрической формы GeO_4 . В то же время полосы в высокочастотной области на 845 см^{-1} и 950 см^{-1} смещаются в низкочастотную область (810 см^{-1} и 920 см^{-1}), что говорит об увеличении длины мостиковой связи Ge–O–Ge.

Авторы [77] проводили исследования спектров КР стекол состава $x\text{Rb}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$, где $x = 0-0,6$ (табл. 1.1). При концентрациях $x = 0-0,25$ отчетливо видны изменения в спектрах, схожие с таковыми для стекол состава $x\text{K}_2\text{O}-(1-$

$x\text{GeO}_2$, где $x = 0\text{--}0,5$ [78]: интенсивность полос на 340 и 418 см^{-1} с ростом концентрации оксида рубидия уменьшается и в конце почти исчезает.

Полосу на 418 см^{-1} авторы связывают с наличием симметричных растягивающих колебаний мостиковых связей тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ в шестичленных кольцах. Полосу на 340 см^{-1} исследовали методом изотопного замещения и выявили, что данные колебания обусловлены деформационным движением связей.

При сравнении спектров КРС рубидий-германатных стекол и спектров аналогичных стеклам по составу кристаллических фаз (GeO_2 -кварц, GeO_2 -рутил, $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, $\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$), замечено, что в диапазоне $250\text{--}650\text{ см}^{-1}$, полосы колебаний в стекле схожи с $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, $\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$, из чего делается вывод о схожести структур стекла с данными кристаллическими структурами [77].

Также установлено [77], что полоса на 520 см^{-1} относится к вибрациям мостиков $\text{Ge}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Ge}$ в трехчленном кольце тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ и смешанных мостиков между тетраэдрами $[\text{GeO}_4]$ и октаэдрами $[\text{GeO}_6]$.

Добавление оксида цезия изменяет структуру стекол аналогично другим щелочным металлам, что видно из спектров КРС цезий-германатных стекол (табл. 1.1). При $10\text{ мол.}\%$ Cs_2O интенсивность пика на 520 см^{-1} возрастает и образуются новые пики, к примеру, на 865 см^{-1} , что также говорит об изменениях в структуре стекол [67].

Помимо этого, по спектрам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определено, что с ростом концентрации Cs_2O сосуществуют одновременно несколько вариантов координации германия кислородом, но существование большого количества высококоординированного германия в диапазоне концентраций оксида цезия $15\text{--}20\text{ мол.}\%$ не подтверждено [74].

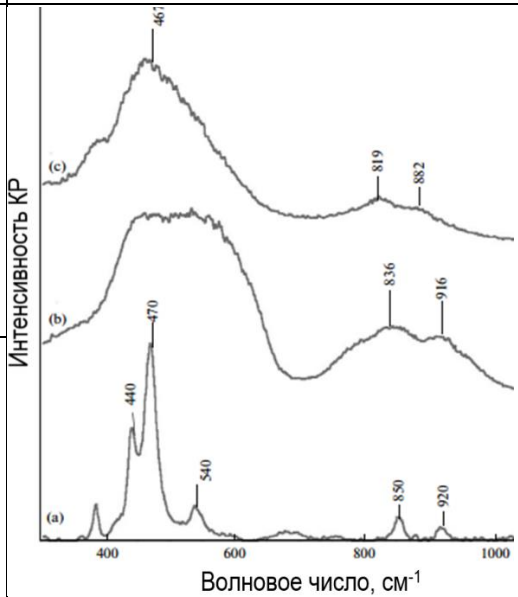
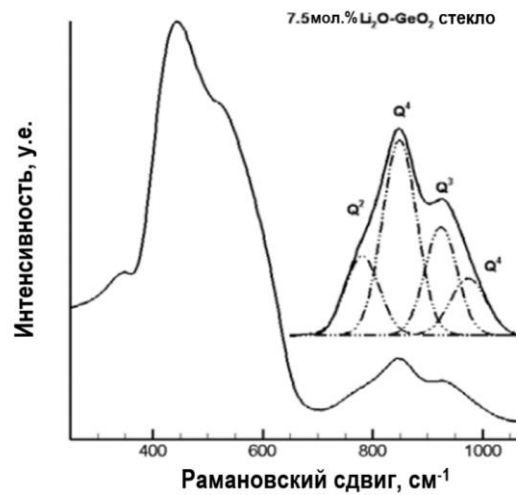
В целом, для щелочно-германатных стекол характерны 3 основных фактора, влияющих на их свойства:

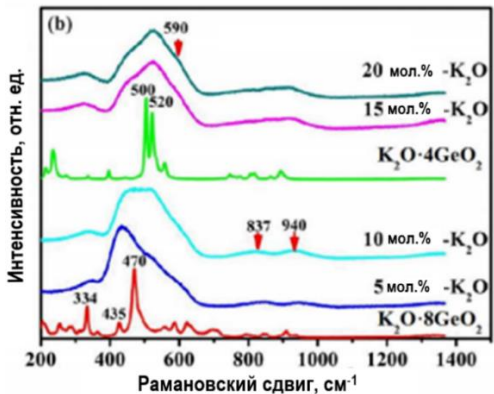
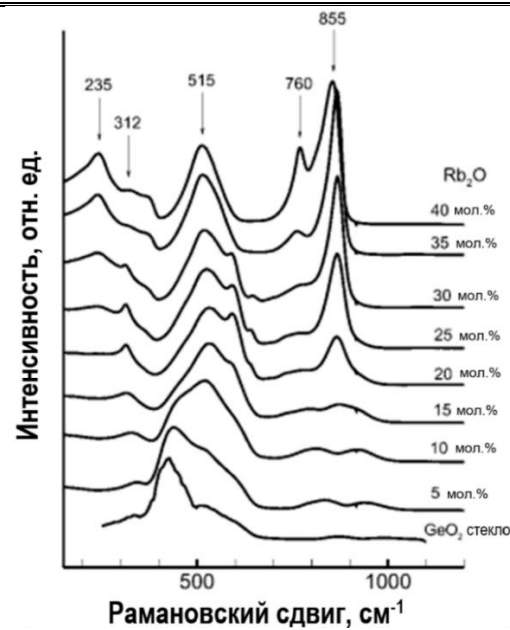
1. Образование небольших 3-членных колец германиевых тетраэдров;
2. Деполимеризация сетки стекла и образование Q^3 - и Q^2 -единиц. Q^n -единицы показывают, как ионы располагаются в структуре стёкол;

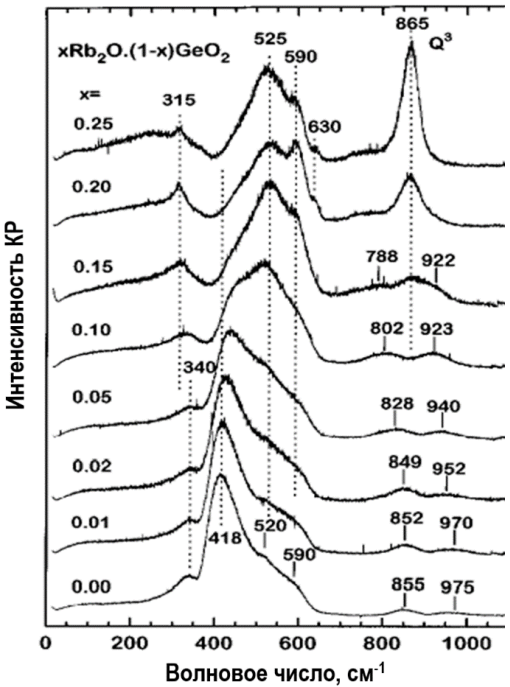
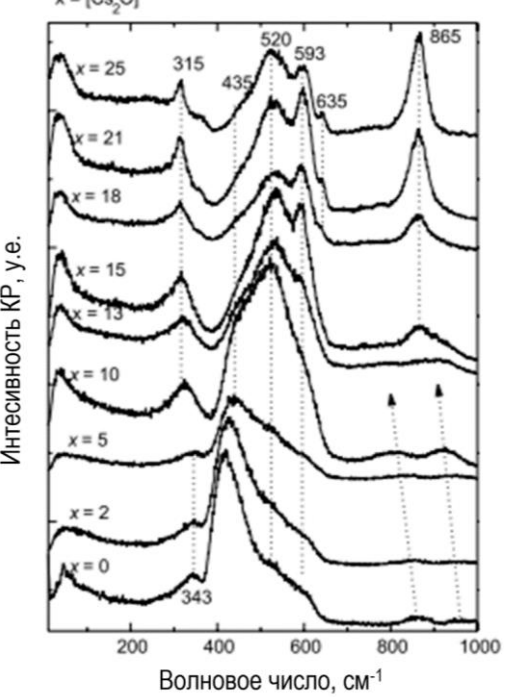
3. Увеличение молярной массы с добавлением щелочного оксида.

Как правило, в исходную шихту щелочные модификаторы вводятся в виде карбонатов, что приводит к дополнительному перемешиванию за счёт выделения газа CO_2 . В работе [79] было высказано предположение о линейном увеличении количества выделяемого углекислого газа с повышением концентрации карбоната в исходной шихте. Однако, по достижению определённого значения, потеря веса начинает расходиться с расчетными данными, щелочной металл не включается в стеклянную матрицу в виде оксида, а остается в стекле в карбонатной форме. Мольное отношение щелочного модификатора к оксиду германия, при котором фактическая потеря веса начинает отклоняться от ожидаемой потери веса, различно для каждого щелочного модификатора и имеет обратно пропорциональную зависимость от размера щелочного иона. Например, для натрия данное отношение составляет 1,35, для калия – 1,2, для рубидия – 0,8. Аналогичное явление наблюдали также в щелочно-боратных, щелочно-силикатных и щелочно-боросиликатных системах, что ещё раз иллюстрирует сходство между ними.

Таблица 1.1. Спектры КРС щелочно-германатных стекол

Состав матрицы	Полосы КРС, см^{-1}	Колебания	Спектр КР	Источник
10Li ₂ O–90GeO ₂ , Исследования структуры проведены в (а, б) твердых (кристаллических и стекловидных) фазах при 298 К и (в) жидкой фазе при 1373 К	440	Деформационные валентные колебания мостиковых связей Ge–O–Ge в четырёхчленных кольцах, состоящих из тетраэдров [GeO ₄]		[71]
	470	Деформационные валентные колебания мостиковых связей Ge–O–Ge в трёхчленных кольцах, состоящих из тетраэдров [GeO ₄]		
	540	Симметричные колебания мостиковых связей Ge–O–Ge		
	850, 920	Симметричные колебания мостиковых связей Ge–O–Ge		
Li ₂ O–GeO ₂	700–1100	Q ⁿ единицы, где n – число мостиковых атомов кислорода		[72]

Состав матрицы	Полосы КРС, см ⁻¹	Колебания	Спектр КР	Источник
K ₂ O–GeO ₂	435	Деформационные валентные колебания мостиковых связей Ge–O–Ge в четырёхчленных кольцах, состоящих из тетраэдров [GeO ₄]		[73]
	470	Деформационные валентные колебания мостиковых связей Ge–O–Ge в трёхчленных кольцах, состоящих из тетраэдров [GeO ₄]		
	590	Симметричные колебания мостиковых связей Ge–O–Ge		
	837	Q ³ единица		
	940	Q ² единица		
K ₂ O–GeO ₂	235	Колебания немостиковых кислорода		[74]
	312	Деформационные валентные колебания мостиковых связей Ge–O–Ge в четырёхчленных кольцах, состоящих из тетраэдров [GeO ₄]		
	515	Изгибные моды колец, состоящих из тетраэдров [GeO ₄]		
	760	Q ² единица		
	855	Q ³ единица		

Состав матрицы	Полосы КРС, см ⁻¹	Колебания	Спектр КР	Источник
Rb ₂ O–GeO ₂	340	Деформационное движение кислородных связей		[77]
	418	Симметричные валентные колебания мостиковых связей Ge–O–Ge в шестичленных кольцах, состоящих из тетраэдров [GeO ₄]		
	525	Изгибные моды четырёх- и трёхчленных колец, в которых участвует только движение кислорода.		
	590	Изгибная мода мостиковых связей Ge–O–Ge		
	700 – 1000	Q ⁿ единицы, где n – число мостиковых атомов кислорода		
Cs ₂ O–GeO ₂	435	Деформационные валентные колебания мостиковых связей Ge–O–Ge в четырёхчленных кольцах, состоящих из тетраэдров [GeO ₄]		[67]
	520	Деформационные валентные колебания мостиковых связей Ge–O–Ge в трёхчленных кольцах, состоящих из тетраэдров [GeO ₄]		
	593	Валентные колебания октаэдров [GeO ₆]		
	865	Q ⁿ единицы		

1.4.2. Влияние модифицирования щелочными оксидами на люминесцентные свойства висмутсодержащих стекол

В настоящее время изготовление оптических волокон, легированных висмутом, осуществляется методом модифицированного химического осаждения из паровой фазы (MCVD). Серьезная проблема заключается в технической необходимости изготовления таких волокон при высоких температурах (выше 1800°C), что неизбежно приводит к уменьшению количества активных центров висмута вследствие летучести оксида висмута [80].

В качестве альтернативы предложен более простой метод изготовления заготовки оптического волокна [81], так называемый *rod-in-tube* (стержень в трубке), который практически не использовался для изготовления волокна, легированного висмутом, предположительно из-за чрезвычайной чувствительности данных волокон к составу и условиям обработки.

В работе [82] показано, что время плавления стекла оказывает влияние на поглощение и излучение висмутовых центров вследствие улетучивания оксида висмута. При добавлении оксидов щелочных металлов в качестве модификаторов вязкость расплава снижается, что позволяет уменьшить либо температуру плавления стекла, либо время плавления, либо и то, и другое. Поскольку добавление щелочного модификатора приводит к снижению интенсивности ближнего ИК-излучения, необходим подбор оптимальных соотношений компонентов стекол, что поможет решить проблему изготовления германатных волокон, легированных висмутом.

В работе [83] исследовали натрий-калиевые алюмосиликатные стекла, легированные висмутом. При возбуждении на длинах волн 532, 808 и 980 нм стекла проявляют широкополосную люминесценцию в ближней ИК-области с максимумом в области 1,2 мкм, которая значительно отличается от ультрафиолетовой люминесценции Bi^{3+} [84] и красной люминесценции Bi^{2+} [85]. Было установлено, что интенсивность излучения монотонно уменьшается с ростом концентрации Na_2O . При концентрации Na_2O более 25 мол.% излучение

в ближнем ИК-диапазоне не наблюдается, то есть количество висмутовых активных центров уменьшается при увеличении концентрации Na_2O . Авторы [83] предполагают, что ИК-излучение стекол связано с энергетическим переходом $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{P}_0$ в ионах Bi^+ , и аргументируют данное предположение схожестью электронных конфигураций ионов Bi^+ , Pb^0 и, как следствие, близостью значений длин волн, ширин полос и времени жизни большинства полос поглощения и люминесценции.

При изучении влияния количества введенного оксида лития на спектрально-люминесцентные свойства легированных висмутом тантал-силикатных стекол [86], выявлено, что с увеличением содержания лития интенсивность поглощения ВАЦ в области 500 нм снижается, что означает уменьшение их концентрации. Также обнаружено постепенное ослабление и смещение пика люминесценции в сторону большей длины волны по мере увеличения содержания лития. Авторы связывают данное наблюдение с образованием различного типов висмутовых активных центров, поскольку наиболее интенсивные полосы в спектрах поглощения смещаются в сторону более коротких длин волн.

В работе [87] особое внимание уделено влиянию оптической основности на широкополосную инфракрасную флуоресценцию в германатных стеклах, легированных висмутом. Стекла с мольным составом $85\text{GeO}_2-15\text{R}_2\text{O}-1\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) при возбуждении с длиной волны 808 нм демонстрируют инфракрасную флуоресценцию с максимумом полосы около 1,3 мкм. При сравнении люминесценции данных стекол, сильно заметна разница в интенсивности в зависимости от типа модификатора: интенсивность флуоресценции падает в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$.

Согласно теории оптической основности Даффи [88] более высокая основность стекла способствует более высоким валентным состояниям ионов многовалентных металлов. Оптическая основность зависит от радиуса ионов щелочных металлов – меньший радиус ионов показывает более низкие оптические основности. Поскольку более низкая оптическая основность

способствует более высокой эффективности инфракрасной люминесценции висмута, инфракрасная флуоресценция, скорее всего, вызвана ионами висмута с низкой валентностью.

Известно, что ионы Bi^{5+} обычно присутствуют в матрицах с высокой оптической основностью, такой как LiBiO_3 [89], при этом ионы Bi^{5+} легко восстанавливаются до Bi^{3+} в результате термического разложения при нагревании выше 300°C , поэтому присутствие Bi^{5+} маловероятно в германатном стекле, изготовленным методом высокотемпературного плавления.

Отталкиваясь от теории Даффи и приняв, что висмутовые активные центры представляют собой висмут в низкой степени окисления, можно предположить, что введение щелочного модификатора уменьшает количество ВАЦ, что может позволить регулировать их количество во избежание концентрационного тушения.

1.5. Легирование стекол редкоземельными ионами

1.5.1. Легирование ионами Tm^{3+}

Стекла, легированные тулием, перспективны для использования в качестве активной среды для волоконных усилителей света, работающих в ближнем ИК-диапазоне [90]. В качестве материала для тулиевых волокон используются стекла с высоким показателем преломления, например, сурьмяно-силикатные, германатные и теллуритные. Меньшая высокочастотная граница колебательного спектра, характерная для данных матриц, уменьшает вероятности безызлучательных переходов. Высокий показатель преломления дополнительно ускоряет излучательные переходы, увеличивая квантовый выход люминесценции. Перспективно изучение люминесцентных свойств тулиевых стекол на главном лазерном переходе Tm^{3+} , поскольку стимулированное излучение имеет влияние на соотношение сигнал/шум и на коэффициент усиления. Переход $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ иона Tm^{3+} используется для получения генерации в области $\approx 1,7\text{--}2$ мкм (табл. 1.2).

Изучение кинетики затухания люминесценции перехода $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (рис. 1.14) позволяет установить характер донорно-акцепторного взаимодействия и

определить концентрационную зависимость параметров, определяющих эффективность переноса энергии в тулиевых средах. Перенос энергии осуществляется за счет механизма перекрестной релаксации: один возбужденный ион Tm^{3+} в состоянии $^3\text{H}_4$ безызлучательно переходит до состояния $^3\text{F}_4$, отдавая энергию соседнему иону Tm^{3+} в основном состоянии, переводя его в то же состояние $^3\text{F}_4$ [90].

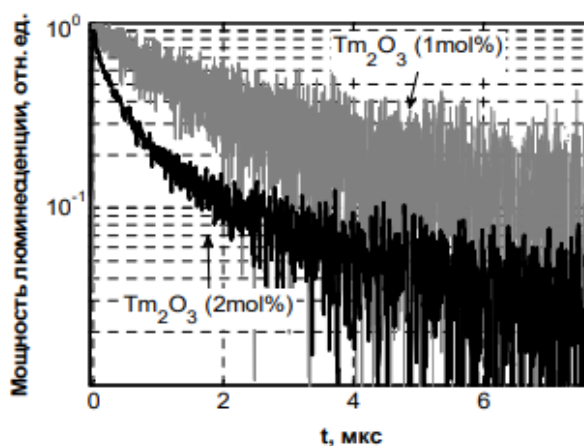


Рис. 1.14. Кинетики затухания люминесценции на переходе $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ [90].

Накачка тулиевых лазеров, как правило, осуществляется по следующей схеме [91]:

1. Возбуждение ионов тулия на уровень $^3\text{H}_4$ диодным лазером с длиной волны около 800 нм;
2. Передача энергии возбуждения на верхний лазерный уровень $^3\text{F}_4$.

Перекрестная релаксация по схеме (1.1) является эффективным механизмом для передачи энергии (рис. 1.15):

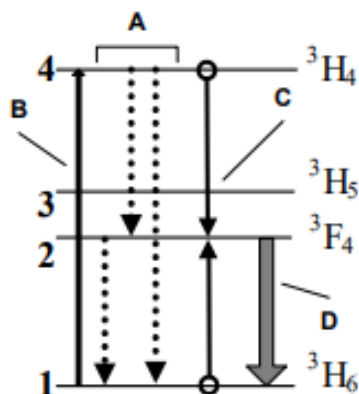


Рис. 1.15. Нижние уровни иона Tm^{3+} и основные переходы. А – внутрицентровая релаксация; В – возбуждение, С – кросс-релаксация; D – генерация [91].

В теллуритном стекле тулий проявляет люминесценцию с максимумом на 1470 нм, которая покрывает второй диапазон оптической связи, и широкую полосу излучения от 1800 до 2200 нм, которая может иметь применение в зондировании, лидарах, военных и медицинских областях [92, 93].

В теллуритных стеклах полоса излучения 1470 нм исчезает при увеличении концентрации тулия. Кросс-релаксационные процессы переноса энергии, характерные для высокого содержания тулия в различных средах ($^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_4$), пагубно влияют на интенсивность люминесценции.

При содержании оксида тулия выше 5 масс.% интенсивность люминесценции (табл. 1.2) не возрастает так сильно, как при низких концентрациях легирования. Одна из причин заключается в том, что при концентрации легирования выше 5 мас.% происходит обратная передача энергии ($^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_6$). Когда ионы тулия находятся на малом расстоянии друг от друга, скорость обратного переноса энергии становится достаточно большой и является сравнимой со скоростями других излучательных и безызлучательных процессов. Дополнительно пагубное влияние при высокой концентрации легирования оксидом тулия проявляется в концентрационном тушении, что также снижает время жизни верхнего лазерного уровня [93].

В работе [94] были исследованы германатные стекла, легированные оксидом тулия. На спектрах поглощения исследуемых стекол (рис. 1.16) имеются полосы на 470, 690, 800 и 1200 нм, соответствующие электронным переходам ионов Tm^{3+} из основного состояния $^3\text{H}_6$ в состояния $^1\text{G}_4$ (470 нм), $^3\text{F}_{2,3}$ (690 нм), $^3\text{H}_4$ (800 нм) и $^3\text{H}_5$ (1200 нм). Данные полосы поглощения наблюдались для всех образцов с различными концентрациями Tm_2O_3 (0,1, 0,25, 0,75 и 1 мол.%).

При возбуждении длиной волны 470 нм для германатных стекол были получены две полосы фотолюминесценции Tm^{3+} с максимумами на 800 и 1200 нм (табл. 1.2).

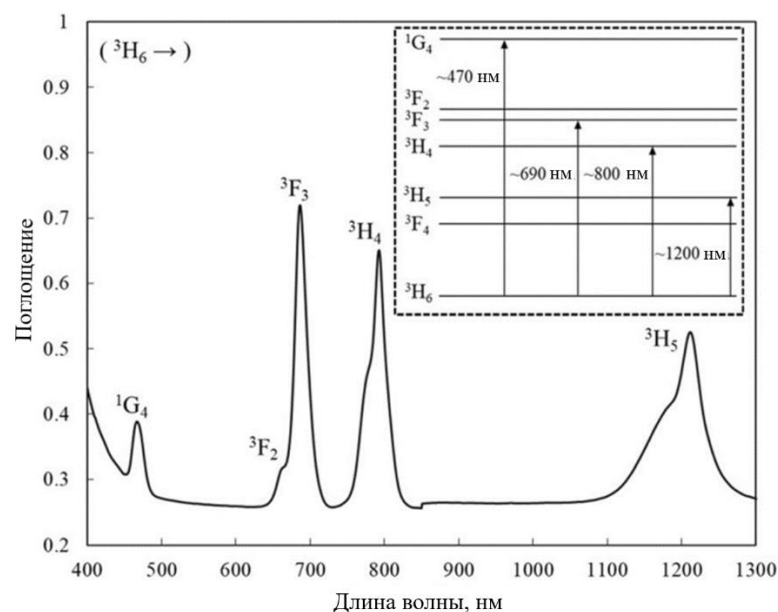


Рис. 1.16. Спектр поглощения германатного стекла, легированного 0,5 мол.% Tm_2O_3 . Часть диаграммы уровней энергии Tm^{3+} в стекле показана на вставке [94].

При увеличении количества оксида тулия в стекле полоса с максимумом на 800 нм сдвигается в длинноволновую область, что связано с явлением перекрестной релаксации ионов Tm^{3+} . С увеличением концентрации Tm_2O_3 интенсивность полосы ФЛ на 800 нм возрастет по сравнению с интенсивностью полосы на 1200 нм, что также объясняется явлением перекрестной релаксации Tm^{3+} в состояние $^1\text{G}_4$ [94].

В работе [95] изучались германатные стекла с добавками Bi_2O_3 и/или Tm_2O_3 . Для стекол без оксида висмута на спектрах поглощения наблюдали шесть полос с максимумами на 350, 468, 682, 790, 1210 и 1660 нм, которые связаны с переходами из основного состояния $^3\text{H}_6$ в возбужденные состояния $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_{2,3}$, $^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_5$ и $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} . В спектре поглощения стекла с оксидом висмута наблюдаются три полосы с центрами 500, 700 и 800 нм, отнесенные к висмутовым активным центрам. Спектр поглощения стекла с добавками Bi_2O_3 и Tm_2O_3 представляет собой комбинацию спектров поглощения стекол, описанных выше (рис. 1.17).

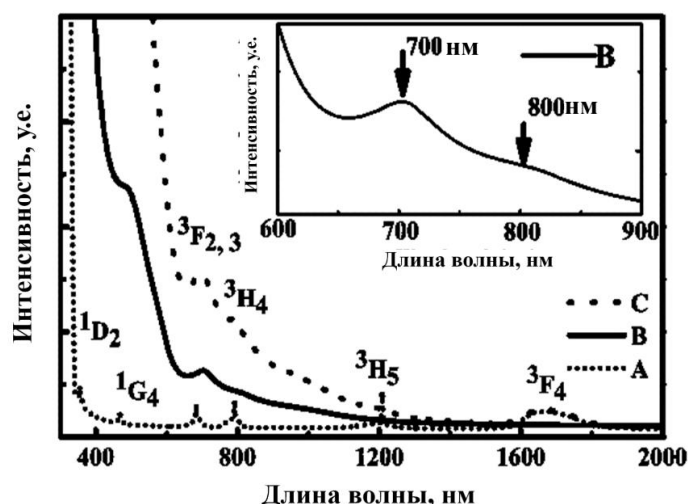


Рис. 1.17. Спектры поглощения германатных стекол с добавками Bi_2O_3 и/или Tm_2O_3 : А – с Tm_2O_3 , В – с Bi_2O_3 , С – с Bi_2O_3 и Tm_2O_3 [95].

При возбуждении на длине волны 808 нм (табл. 1.2) в стекле, легированном висмутом, также присутствует широкая полоса излучения ВАЦ в диапазоне от 1000 до 1800 нм. Для стекла, легированного тулием, при возбуждении на длине волны 808 нм получены полосы люминесценции ионов Tm^{3+} с максимумами на 1480 и 1800 нм. В стекле, солегированном оксидами тулия и висмута, наблюдается широкая полоса с двумя основными полосами при 1300 и 1800 нм, относящаяся к Bi_n^{m+} и Tm^{3+} . При сравнении интенсивности люминесценции стекол видно, что интенсивность излучения ВАЦ уменьшается при введении оксида тулия, но при этом эмиссия Tm^{3+} на 1800 нм увеличивается при введении оксида висмута, что также указывает на передачу энергии от ВАЦ к Tm^{3+} .

На спектре люминесценции при возбуждении на 980 нм (табл. 1.2) в стекле, легированном висмутом, наблюдается широкая полоса от 1200 до 1800 нм, соответствующая ВАЦ. В стекле, легированном тулием, люминесценции не наблюдается, но при введении в состав стекла оксида висмута при возбуждении на 980 нм наблюдается эмиссия на 1800 нм, что свидетельствует о передаче энергии от Bi_n^{m+} к Tm^{3+} .

В работе [95] также исследовано время жизни Tm^{3+} на длине волны 1480 нм в зависимости от концентрации висмута. По полученным результатам время жизни Tm^{3+} уменьшается с увеличением концентрации висмута, что может означать передачу энергии от Tm^{3+} к ВАЦ (рис. 1.18).

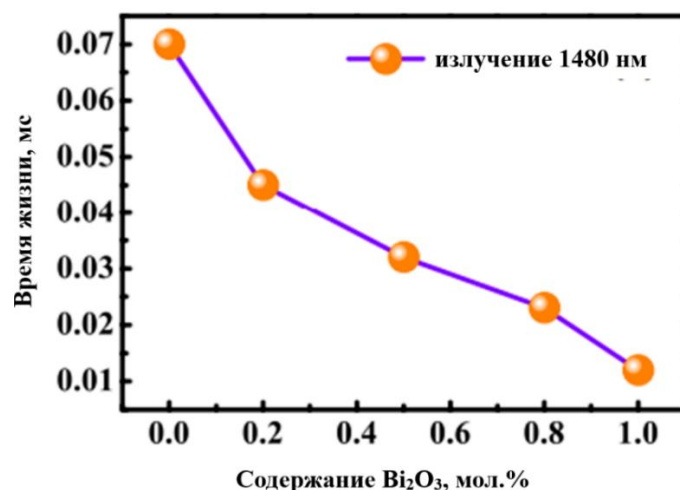


Рис. 1.18. Время жизни флуоресценции Tm^{3+} при излучении с длиной волны 1480 нм в зависимости от концентрации Bi_2O_3 [95].

Механизм люминесценции авторы [95] объясняют с помощью диаграммы энергетических уровней ВАЦ (Bi_n^{m+}) и Tm^{3+} (рис. 1.19). На первом этапе лазерное возбуждение с длиной волны 980 нм заполняет уровень ES_2 Bi_n^{m+} , затем безызлучательно релаксирует на уровень ES_1 , часть энергии возбуждения от Bi_n^{m+} передается на Tm^{3+} через процессы переноса энергии Bi_n^{m+} [$\text{ES}_1 \rightarrow \text{GS}$]: $\text{Tm}^{3+}[^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5]$ (процесс 2) и Bi_n^{m+} [$\text{ES}_1 \rightarrow \text{GS}$]: $\text{Tm}^{3+}[^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4]$ (процесс 3).

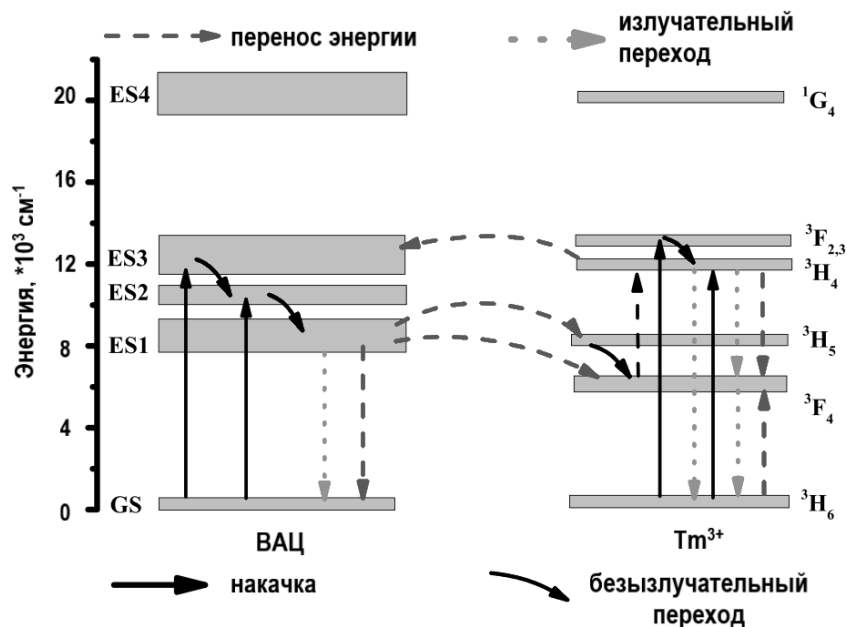


Рис. 1.19. Диаграмма энергетических уровней ВАЦ - Tm^{3+} [95].

При возбуждении на длине волны 808 нм лазерное возбуждение заполняет уровень ES_2 Bi_n^{m+} и уровень $^3\text{H}_4$ Tm^{3+} . Часть энергии от Tm^{3+} (уровень $^3\text{H}_4$) передается на Bi_n^{m+} (уровень ES_2) посредством резонансного переноса энергии

$\text{Tm}^{3+} [^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6]: \text{Bi}_n^{m+} [\text{GS} \rightarrow \text{ES}_2]$ (процесс 4). Часть энергии от Tm^{3+} (уровень $^3\text{H}_4$) передается на Tm^{3+} (уровень $^3\text{F}_4$) посредством кросс-релаксации $\text{Tm}^{3+} [^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4]: \text{Tm}^{3+} [^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4]$ (процесс 1). Часть энергии от Bi_n^{m+} (уровень ES_1) передается обратно на Tm^{3+} (уровень $^3\text{H}_4$) посредством кросс-релаксации $\text{Bi}_n^{m+} [\text{ES}_1 \rightarrow \text{GS}]: \text{Tm}^{3+} [^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4]$ (процесс 5) и процессов передачи энергии (процесс 2 и процесс 3).

Таким образом, авторы [95] делают следующие выводы:

1. Процесс 2 и процесс 3 являются доминирующими каналами увеличения интенсивности излучения Tm^{3+} на длине волны 1800 нм через солегирование Bi_n^{m+} .

2. Процесс 5 является доминирующим каналом для увеличения интенсивность излучения Tm^{3+} на длине волны 1480 нм при совместном легировании с Bi_n^{m+} .

3. Вероятность процесса 4 больше, чем вероятность процесса 5, что является причиной направленного в обе стороны переноса энергии и снижения интенсивности излучения Tm^{3+} на длине волны 1480 нм.

В работе [96] сообщали об люминесценции в натрий галло-германатных стеклах, легированных висмутом и тулием. При возбуждении с длиной волны 793 нм было получено сверхширокополосное излучение с максимальной шириной ~450 нм. Выявлено, что с увеличением содержания оксида тулия и постоянной концентрации висмута интенсивность излучения висмутовых активных центров уменьшается (табл. 1.2). Авторы предполагают, что присутствие ионов тулия может подавлять люминесценцию, относящуюся к ВАЦ, что было подтверждено уменьшением времен жизни.

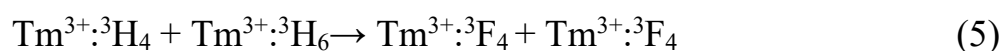
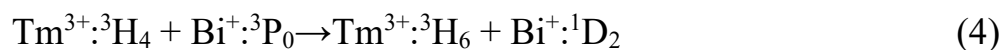
В работе [97] исследовали висмутовые германатные стекла, легированные тулием. При возбуждении 808 нм было получено типичное широкополосное излучение ионов тулия, связанное с переходом $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, и висмутовых активных центров. Суперпозиция полос люминесценции Tm^{3+} и ВАЦ позволила достичь ПШПВ спектральной линии ~300 нм (табл. 1.2). Также проведено сравнение спектров люминесценции стекла, легированного только тулием, и стекла,

легированного висмутом и тулием. С увеличением концентрации Bi_2O_3 интенсивность излучения перехода $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} изначально увеличивается, а затем уменьшается. Время жизни флуоресценции Tm^{3+} на уровне $^3\text{F}_4$ увеличилось с 204 до 301 с после введения висмута, что, по мнению авторов, происходит за счет передачи энергии от висмутовых центров к ионам Tm^{3+} .

Фторгерманатные стекла, легированные тулием и висмутом, проявляют аналогичные люминесцентные свойства в диапазоне 1100–2200 нм (табл. 1.2) при возбуждении длиной волны 808 нм [98]. При возбуждении на длине волны 808 нм в стеклах наблюдали интенсивные полосы излучения на 1250 нм ($\text{Bi}^+ : ^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{P}_0$) и 1450 нм ($\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$). При добавлении небольшого количества ионов Tm^{3+} в образец, легированный 2 мас.% оксида висмута, происходило резкое гашение люминесценции ВАЦ. При дальнейшем увеличении концентрации Bi_2O_3 интенсивность излучения Tm^{3+} монотонно возрастала вплоть до максимального содержания 8,0 мас.%. Также было обнаружено, что введение висмута незначительно усиливает излучение ионов Tm^{3+} ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) на 1,8 мкм. Аналогичный эффект усиления интенсивности люминесценции Tm^{3+} на 1,8 мкм также обнаружен Ли и соавторами [95]. Однако, в работах [97, 99], наоборот, наблюдали гашение полосы люминесценции на 1,8 мкм.

На основании исследования [98] был предложен механизм взаимодействия ВАЦ и ионов Tm^{3+} (рис 1.20). При возбуждении длиной волны 808 нм возбуждаются верхние уровни ионов Tm^{3+} и ВАЦ. Возбуждение ионов тулия включает процесс кросс-релаксации (КР), благодаря которому происходит эффективное заселение верхнего уровня $^3\text{F}_4$ (5), в результате чего испускается излучение 1,8 мкм.

Одновременно с этим временем заполняется уровень $^1\text{D}_2$ иона Bi^+ , энергия возбуждения безызлучательно релаксирует на уровень $^3\text{P}_1$ (4):



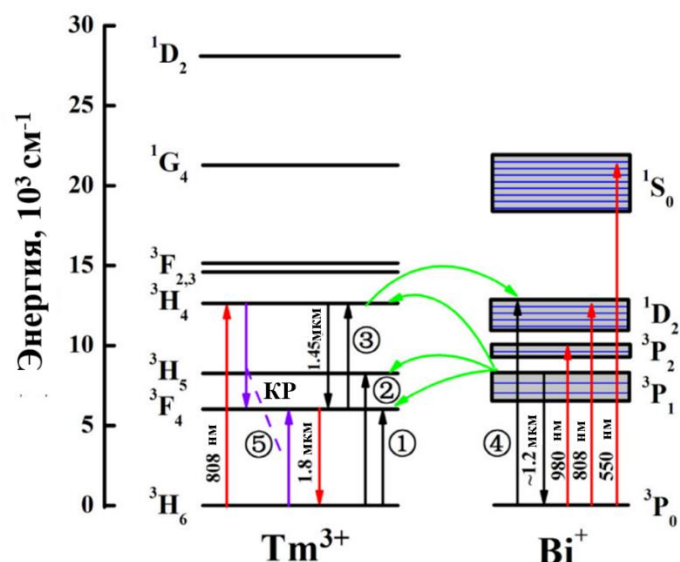
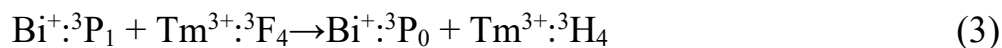


Рис. 1.20. Энергетические схемы уровней для ионов Tm^{3+} и Bi^{3+} и возможный механизм передачи энергии [98].

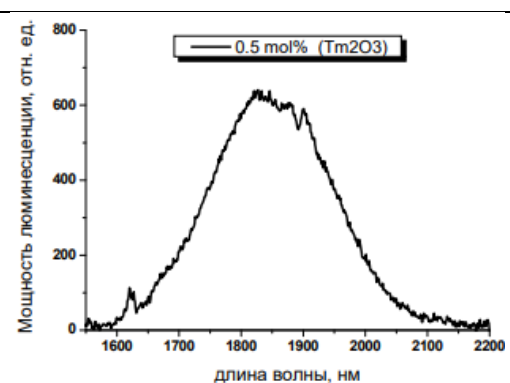
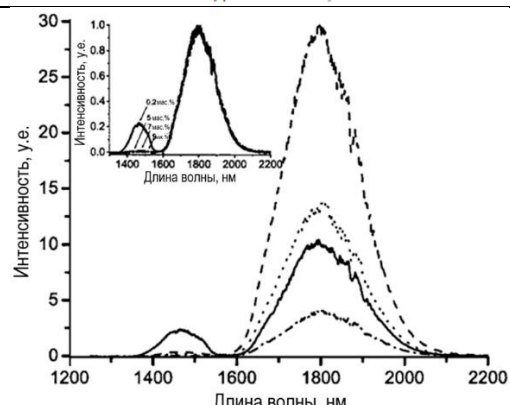
После этого часть энергии возбуждения от Bi^{3+} передается Tm^{3+} посредством процессов (1), (2) и (3) с испусканием фотона $\sim 1,2$ мкм:

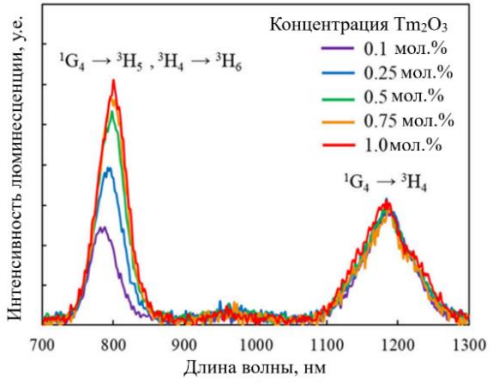
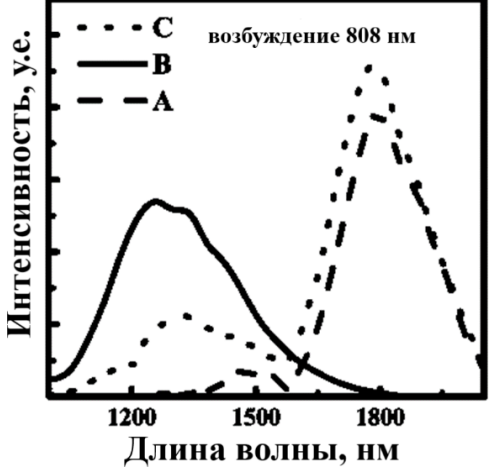
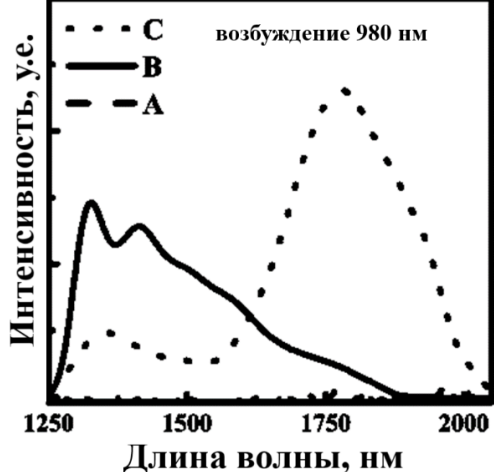
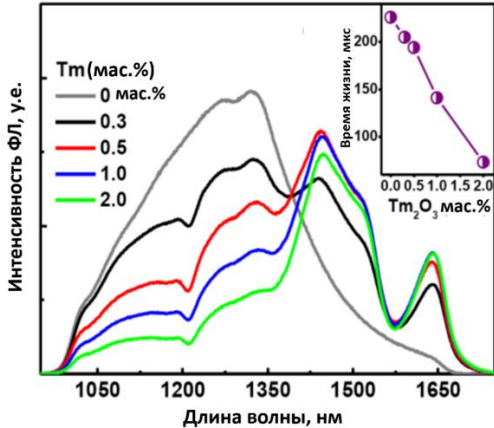


Первые два процесса передачи энергии способствуют увеличению заселенности уровня $^3\text{F}_4$, вследствие чего улучшается эмиссия 1,45 и 1,8 мкм Tm^{3+} . Процесс 4 может привести к уменьшению заселенности уровня $^3\text{F}_4$ иона Tm^{3+} . Поскольку энергетический зазор процесса 1 составляет $\sim 1704 \text{ см}^{-1}$, для устранения этого энергетического несоответствия требуются два фонона. В отличие от процесса 1, энергетические зазоры в процессах 2 и 3 составляют всего ~ 572 и $\sim 796 \text{ см}^{-1}$, соответственно. Следовательно, эти два процесса можно рассматривать как резонансные процессы передачи энергии, они протекают значительно проще. Кроме того, при высоких концентрациях Tm^{3+} проявляется другой резонансный процесс передачи энергии (процесс 4): происходит заполнение уровня $^1\text{D}_2$, которое в скором времени безызлучательно распадается, создавая заселенность уровня $^3\text{P}_1$, и тем самым улучшая все остальные процессы. Параллельно с этим происходит процесс кросс-релаксации 5 между ионами Tm^{3+} , приводящий к заполнению уровня $^3\text{F}_4$.

Все процессы передачи энергии способствуют увеличению заселенности $\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{F}_4$. Конкуренция между ними оказывает существенное влияние на интенсивность люминесценции Bi^+ и Tm^{3+} , на которую в основном влияют перекрытие спектров излучения Bi^+ и поглощения Tm^{3+} , энергия фононов в стекле-матрице и концентрации активных ионов. В вышеупомянутой работе [99] наблюдали уменьшение интенсивности излучения на 1,8 мкм в германатных и силикатных стеклах, что связывали с уменьшением заселенности $\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{F}_4$, а именно с процессом, описанным в [97]. Максимальная концентрация оксида висмута в обоих экспериментах составляла всего 0,4 и 1 мол.%, а энергия фононов силикатного стекла намного выше, чем у фторгерманатного стекла, что может быть основной причиной снижения эмиссии на 1,8 мкм и низкой эффективности передачи энергии. При увеличении содержания Bi_2O_3 заселенность уровней ${}^3\text{F}_4$ и ${}^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} значительно увеличивается за счет эффективных процессов передачи от Bi^+ до Tm^{3+} , что в итоге приводит к увеличению эмиссии на 1,45 и 1,8 мкм.

Таблица 1.2. Спектры люминесценции стекол, легированных Tm^{3+}

Состав матрицы	Возбуждение	Полосы люминесценции	Спектр люминесценции	Источник
$\text{SiO}_2\text{--GeO}_2\text{--PbO--PbF}_2\text{--CdF}_2$	800 нм	1600–2100 нм ($\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$)		[90]
TeO_2	793 нм	1400–1560 нм ($\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$); 1600–2100 нм ($\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$)		[93]

Состав матрицы	Возбуждение	Полосы люминесценции	Спектр люминесценции	Источник
Sb ₂ O ₃ – ZnO–GeO ₂	470 нм	750–850 нм (Tm ³⁺ : $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$); 1100–1300 нм (Tm ³⁺ : $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$)		[94]
GeO ₂ – MgO–Al ₂ O ₃ + Bi ₂ O ₃ и/или Tm ₂ O ₃ (A – только с Tm ₂ O ₃ , B – только с Bi ₂ O ₃ , C – Bi ₂ O ₃ + Tm ₂ O ₃)	808 нм	1100–1800 нм (БАЦ); 1400–1560 нм (Tm ³⁺ : $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$); 1600–2000 нм (Tm ³⁺ : $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$)		[95]
GeO ₂ – MgO–Al ₂ O ₃ + Bi ₂ O ₃ и/или Tm ₂ O ₃ (A – только с Tm ₂ O ₃ , B – только с Bi ₂ O ₃ , C – Bi ₂ O ₃ + Tm ₂ O ₃)	980 нм	1250–1750 нм (БАЦ); 1600–2000 нм (Tm ³⁺ : $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$)		[95]
Na ₂ O– GeO ₂ – Ga ₂ O ₃ – BaO– La ₂ O ₃ – Bi ₂ O ₃ – Tm ₂ O ₃	980 нм	1000–1600 нм (БАЦ); 1600–1700 нм (Tm ³⁺ : $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$)		[96]

Состав матрицы	Возбуждение	Полосы люминесценции	Спектр люминесценции	Источник
GeO ₂ – Al ₂ O ₃ – BaO– Na ₂ O+ Tm ₂ O ₃ или Bi ₂ O ₃ (A – только с Tm ₂ O ₃ , B – только с Bi ₂ O ₃ , C – Bi ₂ O ₃ + Tm ₂ O ₃)	808 нм	1000–1600 нм (ВАЦ); 1400–1600 нм (Tm ³⁺ : ³ H ₄ → ³ F ₄); 1600–2100 нм (Tm ³⁺ : ³ F ₄ → ³ H ₆)		[97]
GeO ₂ –BaF ₂ – Ga ₂ O ₃ – BaO– La ₂ O ₃ – Y ₂ O ₃ + Tm ₂ O ₃ или Bi ₂ O ₃	808 нм	1000–1600 нм (ВАЦ); 1400–1600 нм (Tm ³⁺ : ³ H ₄ → ³ F ₄); 1600–2200 нм (Tm ³⁺ : ³ F ₄ → ³ H ₆)		[98]

1.5.2. Легирование ионами Er³⁺

Ион эрбия является одним из наиболее изученных среди редкоземельных ионов [100] и эффективных ионов для фотонных устройств [101]. Для ионов эрбия характерно наличие относительно большого количества полос поглощения, что позволяет использовать различные источники накачки [102]. Также дополнительным преимуществом является то, что ионы эрбия имеют характерные переходы, охватывающие широкий спектральный диапазон: от видимого до ИК (рис. 1.21), в том числе широкополосное излучение в ближнем ИК-диапазоне с максимумом на 1,5 мкм (⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2}), используемое для лазеров, оптических волокон и усилителей [103–105]. Радиационную стойкость волокон, легированных эрбием, исследовали в [106] для потенциального применения в космической среде. Волоконные усилители, легированные эрбием, улучшают способность передачи мультимплексных систем с разделением по длине волны, в частности, в обычном «эрбиевом окне». Они функционируют как встроенные и предварительные усилители в оптической линии передачи.

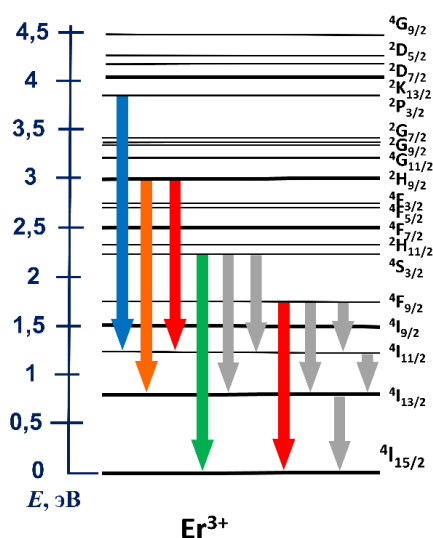


Рис 1.21. Энергетические переходы, характерные для Er^{3+} .

Среднее ИК-излучение Er^{3+} на 2,7 мкм ($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) используют в мощных волоконных лазерах [107]. В видимом диапазоне ионы эрбия проявляют фиолетовое ($^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), зеленое ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) и красное ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) излучение [108, 109], что делает эрбий пригодным для эмиссионных устройств в панельных дисплеях и лазерах.

Тип излучения (доминирование одного излучения над другим) зависит от длины волны возбуждения, матрицы-хозяина и содержания ионов Er^{3+} . Стекла, легированные ионами Er^{3+} , проявляют излучение в диапазоне 1,5–1,6 мкм, находящееся во “втором окне прозрачности”. При прохождении света через атмосферу это излучение имеет малые потери, благодаря чему данные материалы применяются в различных оптико-электронных устройствах. Для эрбиевых материалов характерны ап-конверсионные свойства, что также нашло применение в лазерах [110].

В стеклах, легированных эрбием, полосы поглощения соответствуют переходам с основного уровня $^4\text{I}_{15/2}$ на уровни $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ и $^4\text{I}_{13/2}$, и расположены на длинах волн: 487,0 нм; 521,5 нм; 545,4 нм; 652,0 нм; 790,6 нм; 980,5 нм и 1524,0 нм, соответственно (рис. 1.22) [111].

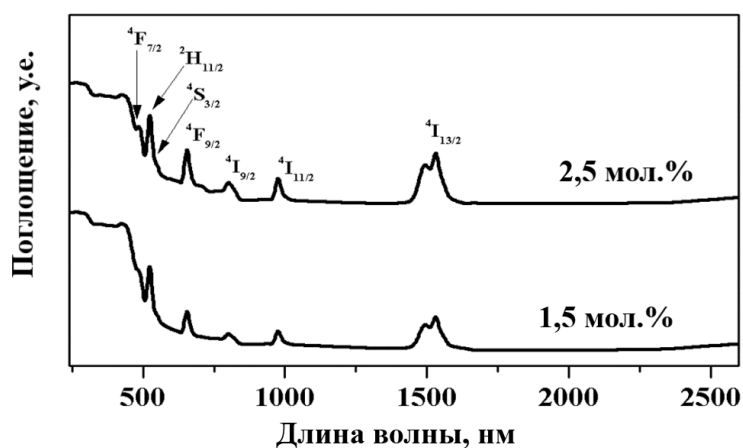


Рис. 1.22. Спектр поглощения $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BaO--B}_2\text{O}_3$ стекла, активированного Er^{3+} , с концентрацией $\text{Er}_2\text{O}_3 = 1,5; 2,5$ мол. % [111].

В работах [111, 112] при возбуждении 800 нм в стеклах получена ап-конверсионная люминесценция ионов Er^{3+} с длиной волны 531 нм, соответствующая переходу $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Одновременно с этим была получена ИК-люминесценция с максимумом на 1550 нм, связанная с переходом $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$.

Во многих работах были предприняты усилия по подбору состава матрицы-хозяина и концентрации ионов Er^{3+} для производства стекол хорошего оптического качества. Варианты подбора состава стекла с постоянным легированием Er_2O_3 по данным разных авторов включали: выбор различных модификаторов, таких как $\text{ZnO/CdO/TeO}_2/\text{LiF/AlF}_3$ [113], сравнение матриц $\text{P}_2\text{O}_5\text{--ZnO--CdO}$ и $\text{P}_2\text{O}_5\text{--ZnO--SrO}$ [114], исследование добавок $(\text{Li/Na/K})_2\text{O}$ [115], изменение содержания Bi_2O_3 и SiO_2 [116] и различные комбинации BaO , BaCl_2 и BaF_2 [117]. В других работах акцент был сделан на легировании низкими концентрациями Er_2O_3 . Например, в работе [103] в стеклах $\text{TeO}_2\text{--CaO--ZnO--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ легирование Er_2O_3 варьировали от 0,1 до 1,5 мол. % и наблюдали тушение излучения в ближнем ИК-диапазоне при концентрациях свыше 1 мол.%. Высокая квантовая эффективность (до 83%) широкополосного излучения в ближнем ИК-диапазоне ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) была достигнута в стекле состава $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--PbO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--LiF}$ при легировании 1 мол.% Er_2O_3 [118].

В ряде работ были предложены стекла, совместно легированные Bi/Er , для покрытия О-, Е-, S-, C- и L-диапазонов, чтобы полностью использовать окно

передачи телекоммуникационных данных в диапазоне 1000–1700 нм. Для германатных стекол [119], легированных 0,5 мол.% оксида висмута, при возбуждении на длине волны 808 нм наблюдали широкую полосу излучения с центром на 1275 нм (рис. 1.23).

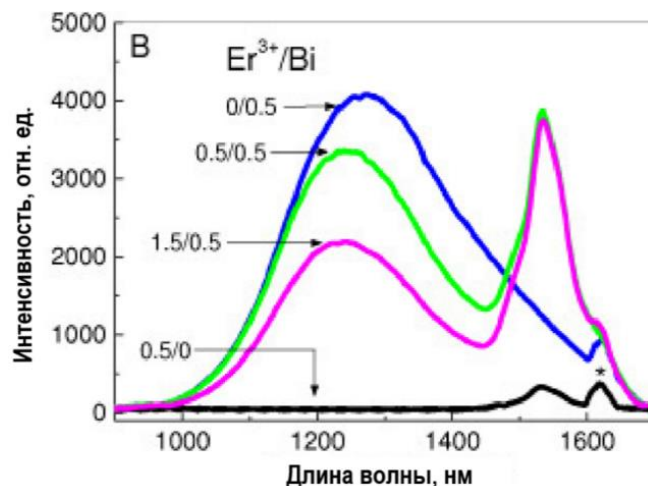


Рис. 1.23. Спектры люминесценции стекол, легированных висмутом и/или эрбием при возбуждении на 808 нм [119].

Легирование оксидом эрбия данных стекол привело к появлению дополнительного пика излучения при длине волны 1560 нм. В то же время совместное легирование эрбием и висмутом вызывало синее смещение и заметное снижение интенсивности полосы излучения, связанной с ВАЦ, что связано с уменьшением количества висмутовых активных центров, наблюдаемом также в исследовании [120]. Кроме того, снижение интенсивности люминесценции ВАЦ авторы [119] связывают их конкуренцией с ионами Er^{3+} при поглощении накачки. Полученная ПШПВ спектра при совместном легировании составляет около 442 нм, что немного выше значения, полученного для силикатных стекол.

Совместное излучение ВАЦ и Er^{3+} в ближнем ИК-диапазоне также получено для прозрачной силикатной стеклокерамики [121], стеклянного волокна состава $50\text{SiO}_2\text{--}30\text{GeO}_2\text{--}15\text{MgO--}5\text{Al}_2\text{O}_3$ [122] и германосиликатного стекла [123].

Широкополосные спектры излучения в диапазоне 900–1600 нм наблюдали для легированного висмутом и солегированного висмутом и эрбием

алюмосиликатного волокна при возбуждениях 830 и 980 нм [124]. Разложение спектров люминесценции при возбуждении 830 нм на гауссовы компоненты (рис. 1.24) показало, что максимум полосы ВАЦ смещается в присутствии ионов эрбия, что может быть связано с различным содержанием германия в волокнах.

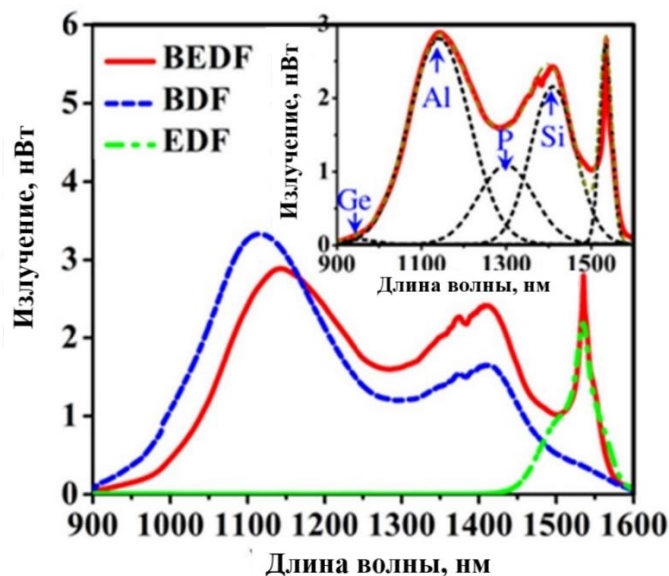


Рис. 1.24. Спектры излучения алюмосиликатных волокон при возбуждении на длине волны 830 нм, гауссово разложение спектра излучения солегированного висмутом и эрбием алюмосиликатного волокна показано на вставке [124].

Интегральная интенсивность полосы ВАЦ в присутствии эрбия в 1,2 раза слабее. Однако, интегральная интенсивность полосы Er^{3+} с центром на 1536 нм ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) усиливается в 1,3 раза в присутствии ВАЦ. Авторы предполагают, что при возбуждении 830 нм происходит передача энергии от ВАЦ к Er^{3+} .

1.5.3. Легирование ионами Yb^{3+}

Ионы иттербия (Yb^{3+}) имеют простую схему энергетических уровней, состоящую из одного возбужденного уровня ($^2\text{F}_{5/2}$) и основного уровня ($^2\text{F}_{7/2}$) (рис. 1.25), также они демонстрируют большое поперечное сечение поглощения и широкую полосу поглощения между 800 и 1100 нм.

Эти свойства Yb^{3+} нашли применение в создании инфракрасных лазеров и усилителей с длиной волны около 1 мкм [125]. Впервые в 1997 году был представлен лазер на фосфатном стекле, легированном иттербием, работающий при комнатной температуре. При накачке непрерывным диодным лазером Nd:YAG, работающем на длине волны 946 нм, была достигнута работа с

непрерывной выходной мощностью 440 мВт и дифференциальной эффективностью 48% по отношению к поглощенной мощности [126].

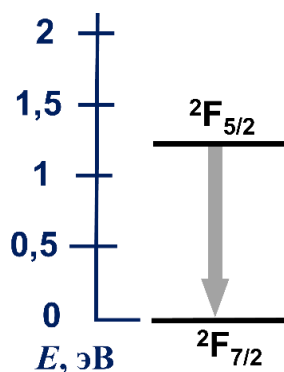


Рис. 1.25. Энергетические переходы, характерные для Yb^{3+} .

Спектроскопические характеристики ионов иттербия в значительной мере зависят от химического состава стекла, что подтверждено исследованием [127]. Спектр люминесценции стекол, легированных иттербием, представлен широкой полосой с двумя максимумами при 915 нм и 976 нм, что обусловлено штарковским расщеплением, характерным для ионов Yb^{3+} (рис. 1.26).

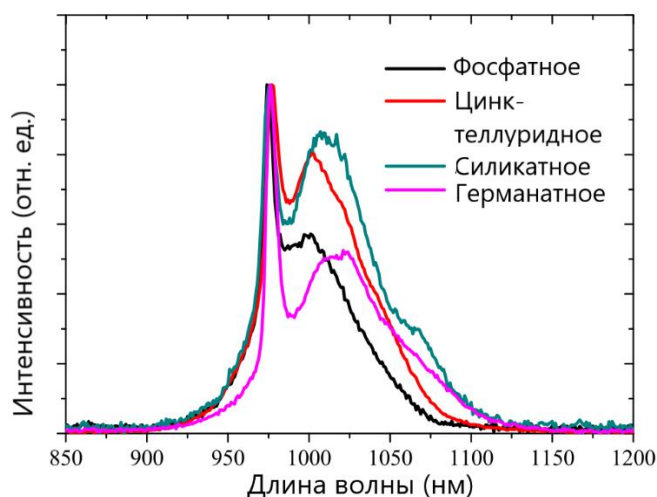


Рис. 1.26. Нормированные спектры излучения различных стекол, легированных Yb , при возбуждении на длине волны 976 нм [127].

На основе теории кристаллического поля и асимметрии Yb^{3+} было вычислено штарковское расщепление иона Yb^{3+} , наиболее высокое значение характерно для германатного стекла, а самое низкое – для фосфатного.

В работе [128] было исследовано влияние концентрации ионов Yb^{3+} на

интенсивность широкополосного излучения и сдвиг максимума длины волны излучения висмутовых активных центров в силикатных стеклах. Были исследованы стекла мольного состава $65\text{SiO}_2\text{--}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}25\text{CaO}$, содержащие до 5 мол.% Bi_2O_3 и до 3 мол.% Yb_2O_3 .

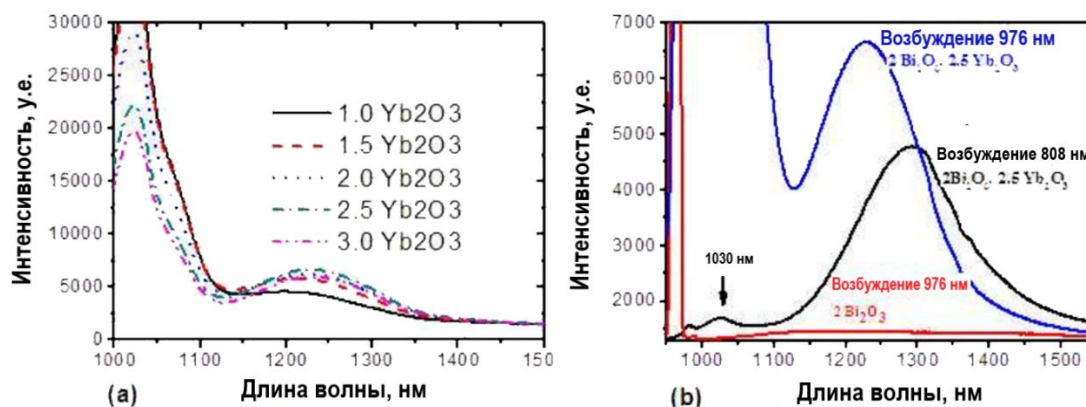


Рис. 1.27. Спектры люминесценции при возбуждении 974 нм стекол, легированных 2 мол.% Bi_2O_3 и Yb_2O_3 (a); люминесценция различных стекол, совместно легированных Yb/Bi и легированных Bi при возбуждении 980 нм и 808 нм (b) [128].

Спектры люминесценции данных стекол, легированных 2 мол.% Bi_2O_3 , при возбуждении 976 нм (рис. 1.27a) состояли из двух полос: на ~ 1030 нм, соответствующей переходу $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ионов Yb^{3+} , и на ~ 1240 нм, связанной с ВАЦ. Интенсивность излучения висмутовых активных центров увеличилась примерно в 25–30 раз в присутствии ионов иттербия, самая высокая интенсивность излучения на ~ 1240 нм была получена при концентрации 2,5 мол.% Yb_2O_3 (рис. 1.27b). Интенсивность люминесценции ионов Yb^{3+} уменьшалась с увеличением концентрации Yb_2O_3 . Авторы [128] предполагают, что происходит образование кластеров ионов иттербия, что привело к снижению интенсивности полосы люминесценции на ~ 1030 нм, и энергия с возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ Yb^{3+} передавалась на ВАЦ. Уменьшение времени жизни возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ также указывало на передачу энергии.

При возбуждении 808 нм также наблюдали полосу люминесценции на 1030 нм (рис 1.27b). Однако, данное возбуждение не характерно для ионов Yb^{3+} , из чего был сделан вывод о том, что при данном возбуждении энергия переходит от ВАЦ на Yb^{3+} .

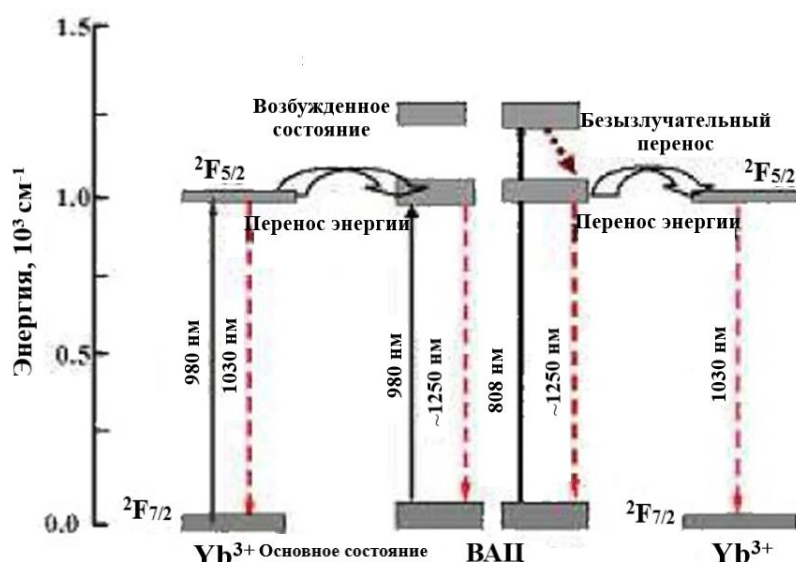


Рис. 1.28. Схема возможного процесса передачи энергии при возбуждении 980 нм и 808 нм [128].

На основе исследования люминесцентных свойств стекол, легированных иттербием и висмутом, была предложена схема возможного процесса передачи энергии в таких стеклах, возбужденных при 980 нм и 808 нм (рис. 1.28).

1.5.4. Солегирирование редкоземельными ионами

В ряде работ для уширения рабочего спектрального диапазона люминесценции висмутсодержащих стекол рассматривается совместное легирование редкоземельными ионами, обладающими люминесценцией в ближнем ИК-диапазоне.

Чрезвычайно широкополосное излучение в диапазоне от 1190 до 1920 нм также наблюдалось в алюмосиликатных стеклах, совместно легированных Bi/Er/Tm (рис. 1.29) [129]. Для образцов, легированных Er^{3+} , излучение в третьем телекоммуникационном окне было обусловлено переходом $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, обеспечивающим увеличение ПШПВ на ~60 нм. При добавлении Tm_2O_3 наблюдалась дополнительная полоса с центром на 1450 нм ($\text{Tm}^{3+}: ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$), которая усиливается с увеличением концентрации ионов Tm^{3+} в стеклах и хорошо перекрывается с полосами люминесценции ВАЦ и Er^{3+} .

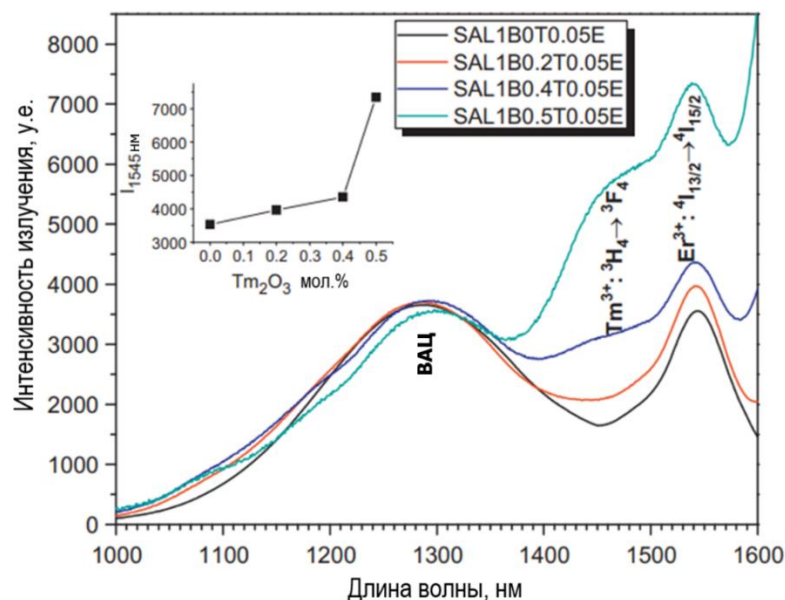


Рис. 1.29. Спектры люминесценции висмутовых алюмосиликатных стекол, легированных эрбием и/или тулием при накачке на 808 нм [129].

Кроме того, в ходе исследования [129] был обсужден процесс передачи энергии между ВАЦ, Tm^{3+} и Er^{3+} . Излучение, обусловленное переходом Tm^{3+} : ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, значительно усиливалось с увеличением концентрации ионов Tm^{3+} в стеклах. В то же время, излучение, достигающее максимума при 1545 нм, связанное с ионами Er^{3+} (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), также усиливалось при росте содержания Tm^{3+} . Это доказало существование перехода энергии от ионов Tm^{3+} к ионам Er^{3+} . Стекла также продемонстрировали усиление интенсивности полос люминесценции, обусловленных ВАЦ и ионами эрбия при увеличении концентрации Bi_2O_3 , что показало наличие переноса энергии от ВАЦ на Er^{3+} .

Процесс передачи энергии (рис. 1.30) описан следующим образом: (1) ВАЦ поглощают излучение на длине волны 808 нм, а затем безызлучательно релаксируют в возбужденное состояние ES_1 ; (2) передача энергии способствует возбуждению иона Er^{3+} из состояния ${}^4\text{I}_{15/2}$ в состояние ${}^4\text{I}_{13/2}$, одновременно с этим висмутовый центр возвращается в основное состояние GS ; (3) ион Er^{3+} релаксирует до уровня ${}^4\text{I}_{15/2}$, испуская фотон с длиной волны 1545 нм.

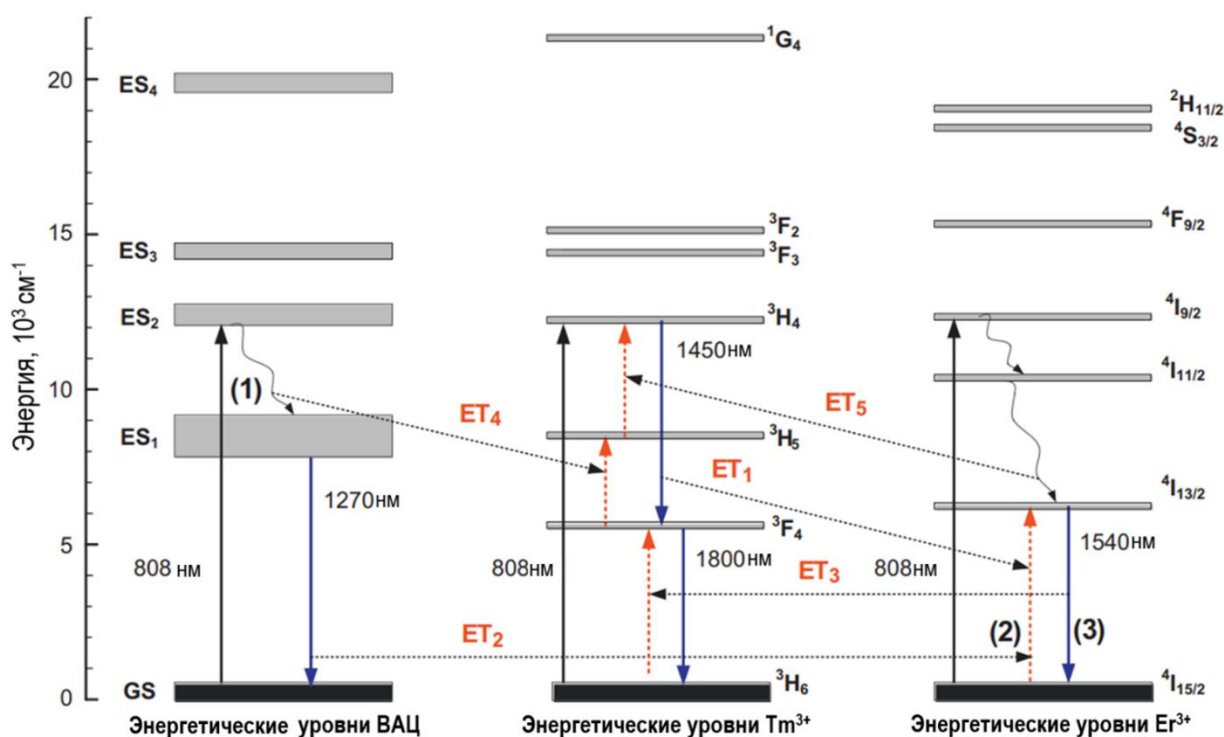


Рис. 1.30. Энергетические схемы уровней для ВАЦ и ионов Tm^{3+} , Er^{3+} и предложенный механизм передачи энергии [129].

Механизм передачи энергии от Er^{3+} к Tm^{3+} происходит по следующей схеме: ${}^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^3\text{H}_6(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^3\text{F}_4(\text{Tm}^{3+})$. Также наблюдалась передача энергии путем кросс-релаксации от висмутовых центров ($\text{ES}_2 \rightarrow \text{ES}_1$) к ионам Tm^{3+} : ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, и от Er^{3+} (${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$) к ионам Tm^{3+} (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$).

В работе [130] было продемонстрировано висмутовое силикатное волокно, солегированное Er/Yb . В сравнении с висмутовым волокном, легированным только эрбием, данные волокна имели более широкий и более интенсивный (в 2,5 раза) спектр люминесценции при накачке 830 нм (рис. 1.31). Увеличение интенсивности было получено как для полосы на 1560 нм, связанной с Er^{3+} , так и для полосы на 1400 нм, отнесенной к ВАЦ. Авторы предполагают, что в основе наблюдаемых изменений люминесцентных свойств лежат процессы переноса энергии $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{ВАЦ}$.

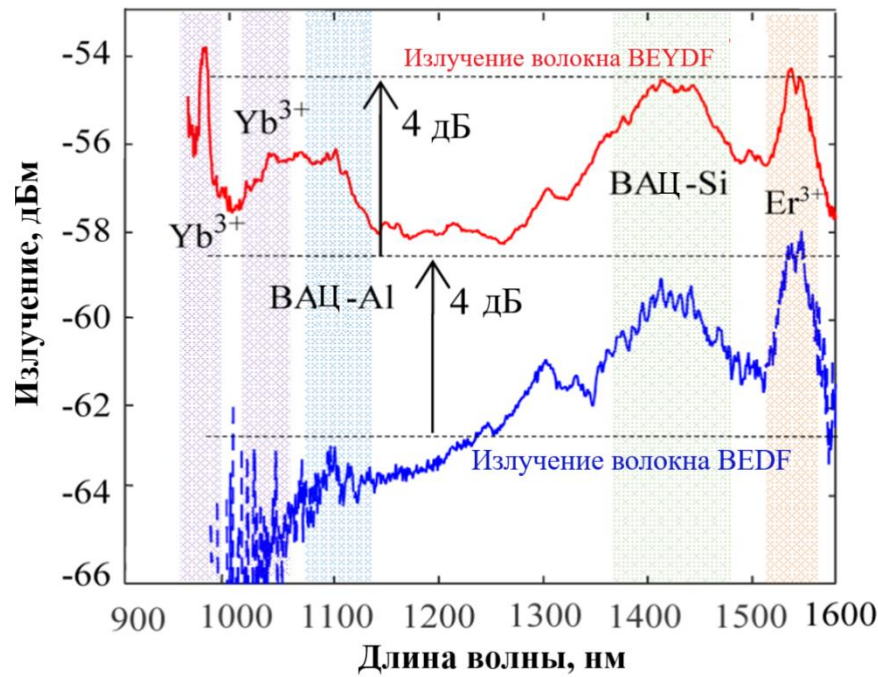


Рис. 1.31. Спектры излучения висмутовых волокон: солегированных Er/Yb (BEYDF) и легированных Er (BEDF) при накачке 830 нм [130]

Солегирование ионами эрбия и тулия стекол и стеклокристаллических материалов состава NaLuF_4 было исследовано в работе [131]. Спектры люминесценции солегированных образцов при возбуждении на 791 нм содержали полосы Tm^{3+} около 1450 нм ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$), 1650 нм ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) и Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) около 1000 нм (рис. 1.32). Наличие излучения ионов Yb^{3+} при данном возбуждении подтверждает перенос энергии от Tm^{3+} к ионам Yb^{3+} , поскольку у ионов иттербия отсутствует собственное поглощение в области 791 нм.

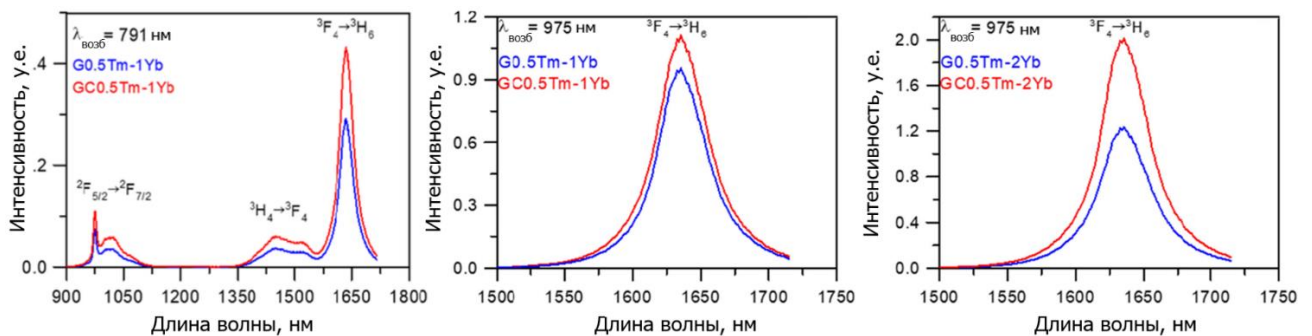


Рис. 1.32. Спектры люминесценции в образцах стекла и стеклокристаллических материалов, солегированных Tm^{3+} и Yb^{3+} , при возбуждении 791 нм и 975 нм при комнатной температуре [131].

Было выявлено наличие переноса энергии от Yb^{3+} к Tm^{3+} . При возбуждении на 975 нм (рис. 1.46) происходило увеличение интенсивности полос излучения $\text{Tm}^{3+} {}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ вследствие резонансного поглощения Yb^{3+} на 975 нм. Также интенсивность излучения ионов тулия возрастала с увеличением содержания ионов иттербия, что согласуется с высоким сечением поглощения Yb^{3+} при 975 нм в сравнении с сечением поглощения Tm^{3+} при 791 нм.

1.6. Заключение по главе 1

1. Висмутсодержащие материалы обладают уникальной широкополосной люминесценцией в области 1000–1500 нм, источником которой являются висмутовые активные центры. Свойства ВАЦ крайне чувствительны к изменениям состава и условий процесса изготовления, что дает возможность регулирования спектральных характеристик.
2. Существует ряд экспериментальных данных, подтверждающих различные типы центров на основе висмута, отвечающих за люминесценцию в ближней ИК-области. Наиболее вероятно, что ВАЦ представляют собой комбинацию низковалентной формы висмута и кислородной вакансии, ассоциированную с компонентами стеклянной матрицы.
3. Введение в состав стекол с Bi_2O_3 и GeO_2 щелочного модификатора значительно снижает температуру синтеза, но вместе с этим изменяет структуру стекол и может существенно влиять на их люминесцентные характеристики.
4. Легирование висмутгерманатных стекол оксидами редкоземельных элементов дает возможность уширения спектрального диапазона люминесценции в ИК-области. Выявление и изучение механизмов взаимодействия ВАЦ и РЗИ даст возможность создания материалов с необходимыми спектральными характеристиками.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования. Обоснование выбора

Стекла, активированные ионами висмута, демонстрируют люминесценцию в ближнем ИК-диапазоне (1100–1500 нм) при возбуждении в видимой области спектра. Источником ИК-люминесценции являются висмутовые активные центры, представляющие собой сложные по своей структуре центры, основой которых являются комбинации низковалентных состояний висмута с компонентами матрицы. Высокая интенсивность и длительность жизни возбужденного состояния делают висмутовые стекла привлекательными для разработки высокоэффективных источников инфракрасного излучения и инфракрасных лазеров.

Редкоземельные ионы (РЗИ) в составе различных матриц, в частности стеклах, склонны проявлять люминесценцию в ближней инфракрасной области спектра. ИК-люминесценция ионов эрбия (Er^{3+}), тулия (Tm^{3+}), иттербия (Yb^{3+}) лежит на границах широкой полосы люминесценции ВАЦ, что дает потенциал для создания висмутовых материалов с расширенным диапазоном люминесценции.

При введении в состав стекол оксидов щелочных металлов, в частности натрия, снижается вязкость расплава, что позволяет снижать температуру и время плавления. При введении щелочных модификаторов в германатное стекло происходят структурные изменения, которые влияют на люминесцентные свойства висмутовых активных центров.

Таким образом, поисковые исследования новых активных сред на основе висмутгерманатных стекол для получения волоконных световодов и изучение их свойств являются актуальными, а их результаты имеют фундаментальное и прикладное значение.

Объектом исследования диссертационной работы были стекла систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ и $\text{GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$, легированные РЗИ (Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}) или парами РЗИ ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$).

2.2. Реактивы, материалы, методы и оборудование для синтеза

Все использованные реактивы и материалы приведены в табл. 2.1, 2.2.

Таблица 2.1. Использованные реактивы

№ п/п	Наименование реактива	Химическая формула	Квалификация	ГОСТ или ТУ
1	Оксид германия	GeO_2	99,999% (мет. прим)	-
2	Оксид висмута	Bi_2O_3	99,9%	ТУ-6-09-1853-77
3	Карбонат лития	Li_2CO_3	99,9%	ТУ 6-09-3728-83
4	Карбонат натрия	Na_2CO_3	99,8%	ГОСТ 83–79 б/в
5	Карбонат калия	K_2CO_3	99,9%	ГОСТ 4221-76
6	Карбонат рубидия	Rb_2CO_3	99,9%	-
7	Карбонат цезия	Cs_2CO_3	99,9%	ТУ 6-09-638-80
8	Оксид эрбия	Er_2O_3	99,9%	ТУ 48-4-199-72
9	Оксид тулия	Tm_2O_3	99,9%	ТУ 48-4-524-90
10	Оксид иттербия	Yb_2O_3	99,995%	ТУ 48-4-524-90
11	Вода бидистиллированная	H_2O	2 тип	ГОСТ Р 58144-2018
12	Спирт изопропиловый	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	99,8%	ТУ2-018-06
13	Бромид калия для спектрального анализа	KBr	99,5%	ГОСТ 4160-74

Таблица 2.2. Используемые материалы

№ п/п	Наименование материала	Свойства
1	Корундовый тигель	Состав Al_2O_3 99% Плотность 3,89 г/см ³ Объем 5 мл
2	Платиновый тигель	Состав Pt 99,9% Объем 5 мл
3	Металлическая пластина	Материал – нержавеющая сталь марки 12Х15Г9НД
4	Планшайба керамическая	Зернистость (мкм): 80/63, 40/28, 20/14
5	Планшайба оловянная	-
6	Алмазная паста	Зернистость (мкм): 2/1

2.2.1. Методика и оборудование для синтеза стекол

Суммарная масса шихты для одного образца составляла 10 г, расчет навесок производили с учетом мольных долей компонентов. Измерение массы исходных порошков было проведено на аналитических весах модели DA-124С фирмы BEL ENGINEERING с точностью до 0,0001 г.

Твердофазный синтез

Исходные порошки после тщательного перемешивания помещали в корундовые тигли. Твердофазный синтез проводили в муфельной печи ПМ-12 при температуре 730–750°С в течение 6 часов, в два этапа. В промежутке между двумя спеканиями смеси порошков измельчали и перемешивали в агатовой ступке. Предварительное спекание и измельчение спека способствовали устранению лишней влаги из исходных реактивов и равномерному распределению состава по всему объему тигля.

Синтез и отлив стекла

Синтез проводили в вертикальной резистивной печи, состоящей из керамического стакана с намотанной на него спиралью из нихрома. Контроль температуры осуществляли хромель-алюмелевой термопарой, подключенной к

терморегулятору ТП-400-1 с точностью до 1°C. Расплав выдерживали при температуре 1100°C в течение 30 минут с последующей закалкой на металлической подложке при комнатной температуре.

Отжиг стекол

Для снятия напряжений полностью остывшие стекла отжигали в муфельной печи SNOL-7/2-1100 при температуре 350°C в течение 3 часов с последующим охлаждением в режиме остывания выключенной печи.

Механическая обработка стекол

Для проведения исследований из отоженных образцов были подготовлены плоскопараллельные пластины толщиной ~ 2 мм. Шлифовка осуществлялась на керамических планшайбах 80/63, 40/28, 20/14 с постепенным понижением зернистости, в качестве смазочно-охлаждающей жидкости использовали воду. Полировка проводилась на оловянной планшайбе с применением алмазной пасты 2/1.

2.3. Методы исследований

2.3.1. Плотность

Плотность образцов была измерена гидростатическим методом на весах фирмы MERCURY марки M-ER 123ACF (JR) специальной конфигурации с точностью до 0,005 г/см³. В качестве жидкости для погружения висмутовых образцов использовали бидистиллированную воду.

2.3.2. Показатель преломления

Для стекол с показателем преломления $n_D < 1,7$ применяли иммерсионный метод (метод Бекке) с набором стандартных иммерсионных жидкостей Cargille Laboratories ($n_D = 1,400–1,700$) $\pm 0,002$. Для измерений стекла измельчали до состояния мелкодисперсного порошка, показатель преломления определяли по характеру смещения полосы Бекке в иммерсионном препарате.

Для стекол, у которых $1,7 < n_D < 1,8$, показатель преломления измеряли методом рефрактометра с помощью геммологического рефрактометра МЕГЕОН 72022 с точностью 0,01, в качестве иммерсионной жидкости использовали нафталин ($n_D = 1,81$). Для повышения точности измерения использовали

иммерсионный метод с набором высокопреломляющих жидкостей Cargille Laboratories ($n_D = 1,700-1,800 \pm 0,005$).

Для образцов с $n_D > 1,8$ измерения показателя преломления проводили методом Лодочникова [132] с точностью 0,01. Метод был реализован с помощью оптического микроскопа МИН-8 в модификации со столиком Лодочникова. Значения показателя преломления рассчитаны по формуле Лодочникова (2.1).

$$n^2 = \left(\frac{d \cdot \sin \alpha \cdot \cos \alpha}{d \cdot \sin \alpha - l} \right)^2 + \sin^2 \alpha, \quad (2.1)$$

где d – толщина образца,

l – величина смещения тени от риски,

α – угол наклона.

Дисперсию показателя преломления стекол оценивали с помощью рефрактометра Metricon 2010 на трёх длинах волн (633, 969 и 1539 нм). Метод измерения основан на определении критического угла падения, при котором свет начинает проникать в объём образца через поверхность измерительной призмы, аналогично рефрактометру Аббе. Значения показателя преломления в области прозрачности были рассчитаны с помощью одночленного уравнения Зельмейера [133] (2.2).

$$\frac{1}{n^2 - 1} = \frac{1}{A} - \frac{B}{A\lambda^2}, \quad (2.2)$$

где n – показатель преломления,

A и B – коэффициенты, описывающие дисперсионные свойства конкретной среды;

λ – длина волны, нм.

Число Аббе рассчитывали по уравнению (2.3).

$$v = \frac{(n_D - 1)}{(n_F - n_C)}, \quad (2.3)$$

где n_D , n_F , n_C – показатели преломления среды на длинах волн, соответствующих фраунгоферовым линиям C (656,3 нм), D (589,2 нм) и F (486,1 нм).

2.3.3. Термический анализ

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием синхронного термического анализатора STA 3000 (XiangYi Instruments) были определены температуры стеклования синтезированных стекол. Термический анализ стеклянных порошков массой 20 мг проводили в диапазоне температур 30–550°C в потоке газообразного азота 40 мл/мин со скоростью нагрева образца 10°/мин.

2.3.4. Оптический анализ качества

Качество синтезированных образцов исследовали на оптическом микроскопе Альтами ПОЛАР-3 в проходящем поляризованном свете при увеличениях 50× и 100×, в том числе в скрещенных поляроидах. Наличие напряжений в стеклах, обусловленных условиями синтеза (обработки) или пороками стекла, оценивали на полярископе ПКС-250.

2.3.5. Рентгеноспектральный зондовый анализ

Элементный анализ проводили с помощью рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализатора EDS Oxford Instruments X-MAX-50 на базе сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA3-LMU Tescan ORSAY HOLDING. Энергетические спектры для каждого образца регистрировали с десяти различных областей площадью ~500 мкм² с последующим усреднением данных.

2.3.6. Структурные характеристики

Структурные свойства стекол исследовали методами колебательной спектроскопии. ИК-спектры пропускания с Фурье-преобразованием регистрировали на спектрометре Bruker Tensor 28 с диапазоном измерений 400–8000 см⁻¹. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) снимали на спектрофотометре Ocean Optics QEPro, для возбуждения использовали лазер с длиной волны 785 нм. Съёмка проводилась в диапазоне сдвига частот 200–2000 см⁻¹ в геометрии обратного рассеяния.

2.3.7. Спектры поглощения и люминесценции

Спектрально-абсорбционный и спектрально-люминесцентный анализ

стекол проводили при комнатной температуре.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре JASCO V-770 в диапазоне 190–2700 нм с шагом 1 нм.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировали с помощью спектрометра NIR Quest 512 (Ocean Optics) с диапазоном съемки 898–1731 нм (источники возбуждения – лазерные диоды 520 нм и 785 нм); ИК-Фурье-спектрометра IFS 125HR (Bruker) с использованием оригинального самодельного люминесцентного модуля в диапазоне 900–2700 нм (разрешение составляло 4 см^{-1}), источниками возбуждения служили лазерные диоды 520 нм и 808 нм с мощностью 600 мВт (контроль мощности источников возбуждения осуществляли двухканальным измерителем мощности Gentec); спектрофлуориметре Horiba Jobin-Yvon Fluorolog FL3-22 в диапазоне 900–1700 нм с использованием ксеноновой дуговой лампы мощностью 450 Вт, эксперименты с временным разрешением в ближнем ИК-диапазоне проводились с использованием цифрового осциллографа LeCroy WR62xi, соединенного с фотоумножителем Hamamatsu H10330B-75, работающим в режиме счета фотонов. Регистрацию ФЛ образцов производили с одинаковой площади полированной поверхности для сравнения интенсивности люминесценции.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОКСИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

3.1. Висмутгерманатные стекла

Синтезированы стекла состава $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$ в диапазоне концентраций 5–50 мол.% Bi_2O_3 с шагом 5 мол.%¹. Образец с наименьшим содержанием оксида висмута (5 мол.%) имел включения газовых пузырьков из-за высокой вязкости расплава при температуре синтеза, поэтому некоторые его свойства не изучались. Стекла мольного состава $50\text{Bi}_2\text{O}_3-50\text{GeO}_2$ были склонны к поверхностной кристаллизации при литье расплава, следовательно, получение висмутгерманатных без паразитной кристаллизации возможно при содержании Bi_2O_3 менее 50 мол.%. Однако, в работе [134] при схожих условиях синтеза были получены стекла состава $85,7\text{Bi}_2\text{O}_3-14,3\text{GeO}_2$, что вероятнее всего связано с разницей в скоростях охлаждения расплава при закалке.

Синтезированные образцы имели рубиново-красный цвет, интенсивность которого возрастала с увеличением количества оксида висмута (рис. 3.1). Образцы, содержащие >40 мол.% Bi_2O_3 , обладали неоднородной окраской, вероятно, вызванной неравномерным распределением компонентов в стекле.

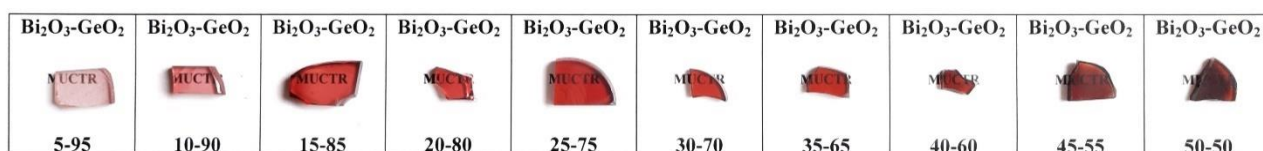


Рис. 3.1. Внешний вид стекол состава $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$, где $x=5-50$ мол.%

При исследовании элементного состава синтезированных стекол было выявлено присутствие примеси алюминия (табл. 3.1), содержание которой возрастало с увеличением доли оксида висмута в исходной шихте. Присутствие алюминия обусловлено высокой химической активностью расплава оксида висмута по отношению к оксиду алюминия, являющегося основным материалом тигля [135]. Кроме того, выявлено незначительное уменьшение содержания

¹ K. Serkina, I. Stepanova, A. Pynenkov, M. Uslamina, K. Nishchev, K. Boldyrev, R. Avetisov, I. Avetissov. Bismuth-Germanate Glasses: Synthesis, Structure, Luminescence, and Crystallization // *Ceramics*. – 2023. – V. 6. – № 3. – PP. 1559–1572.

висмута в сравнении с исходным, что связано с высоким давлением пара расплава оксида висмута, а, следовательно, и его улетучиванием в процессе плавления [82]. Примечательно, что соотношения висмута и германия (номинальных и реальных) остается неизменным для каждого состава. Вероятно, при растворении корунда часть оксида германия переходит из расплава в стенки тигля.

Таблица 3.1. Химический состав стекол по данным ЭДС-РСМА

Состав, мол. % $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$	Содержание Bi, ат. %		Содержание Ge, ат. %		Содержание O, ат. %		Содержание Al, ат. %	
	Номинальное	Реальное	Номинальное	Реальное	Номинальное	Реальное	Номинальное	Реальное
10-90	6,25	8,51 $\pm 0,29$	28,13	25,89 $\pm 0,13$	65,62	65,18	0,00	0,42 $\pm 0,02$
15-85	9,09	10,91 $\pm 0,37$	25,76	22,35 $\pm 0,11$	65,15	63,25	0,00	3,49 $\pm 0,14$
20-80	11,76	10,52 $\pm 0,36$	23,53	21,77 $\pm 0,11$	64,71	65,97	0,00	1,74 $\pm 0,07$
25-75	14,29	13,54 $\pm 0,46$	21,43	18,21 $\pm 0,09$	64,28	63,62	0,00	4,63 $\pm 0,18$
30-70	16,67	15,43 $\pm 0,52$	19,45	16,36 $\pm 0,08$	63,88	63,30	0,00	4,90 $\pm 0,19$
35-65	18,92	17,01 $\pm 0,58$	17,57	14,22 $\pm 0,07$	63,51	62,84	0,00	5,93 $\pm 0,23$
40-60	21,05	18,61 $\pm 0,63$	15,79	12,78 $\pm 0,07$	63,15	62,58	0,00	6,03 $\pm 0,24$
45-55	23,08	20,93 $\pm 0,71$	14,10	11,35 $\pm 0,06$	62,82	62,22	0,00	5,50 $\pm 0,21$
50-50	25,00	22,80 $\pm 0,78$	12,50	9,76 $\pm 0,05$	62,50	61,90	0,00	5,54 $\pm 0,22$

Структурные единицы в сетке стекла были охарактеризованы с помощью спектроскопии КРС и ИК-спектроскопии (рис. 3.2, 3.3). На спектрах КРС (рис. 3.2) в области низких частот ($<700\text{ см}^{-1}$) полосы в области 500 см^{-1} обусловлены колебаниями $[\text{GeO}_4]$ -тетраэдров; их интенсивность ослабевала с уменьшением количества оксида германия [74, 134]. Также в этой области присутствовала широкая полоса при 600 см^{-1} , относящаяся к колебаниям связи Bi–O $[\text{BiO}_6]$ -октаэдров [136]. Для стекла 50–50 полоса при 395 см^{-1} , связанная с изгибом мостиковой связи O–Ge–O [74], имела наибольшую интенсивность по сравнению с другими стеклами, что может быть связано со склонностью этого

стекла к поверхностной кристаллизации фаз GeO_2 . Полосы в высокочастотной области спектра КРС ($>700 \text{ см}^{-1}$) были отнесены к колебаниям $[\text{GeO}_4]$ -тетраэдров с различным числом немостиковых атомов кислорода, так называемых Q^n единиц, где n – число мостиковых атомов кислорода [67, 137]. С увеличением содержания оксида висмута (рис. 3.2) интенсивность полос в высокочастотной области постепенно увеличивалась, что свидетельствует об увеличении дефектности структуры стекла.

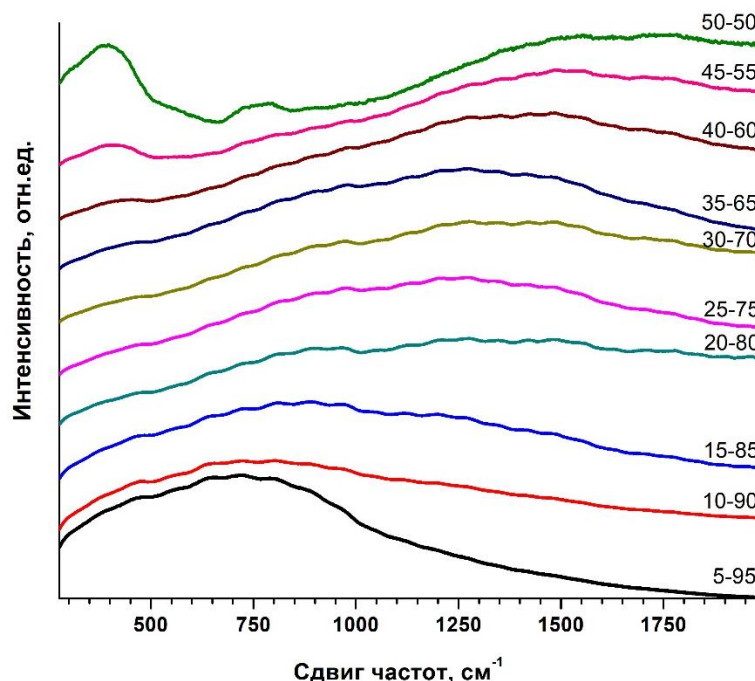


Рис. 3.2. Спектры КРС стекол состава $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$, где $x=5-50$ мол.%

ИК-Фурье спектры стекол (рис. 3.3) содержали основные полосы при 570, 670, 880 и 1105 см^{-1} . Полоса при 570 см^{-1} относилась к асимметричному растяжению колебаний мостиковых связей $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ [137] и наблюдалась для всех стекол; ее интенсивность уменьшалась с увеличением содержания Bi_2O_3 . Полоса при 670 см^{-1} была отнесена к колебаниям связей $\text{Bi}-\text{O}$ в структурных единицах $[\text{BiO}_6]$ [137]. Полоса при 880 см^{-1} была обусловлена растяжением $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ [139]. Полоса при 1105 см^{-1} принадлежала колебаниям связи $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$ или $\text{Bi}-\text{O}-\text{Ge}$ [137]. Интересно, что полосы при 880 и 1105 см^{-1} смещаются в низкочастотную область с ростом содержания оксида висмута, что свидетельствует об ослаблении связей $\text{Ge}-\text{O}$ из-за вхождения ионов висмута в сетку стекла. ИК-спектры (рис. 3.3) подтвердили предположения о структуре

стекла и согласуются с приведенными выше спектрами КРС.

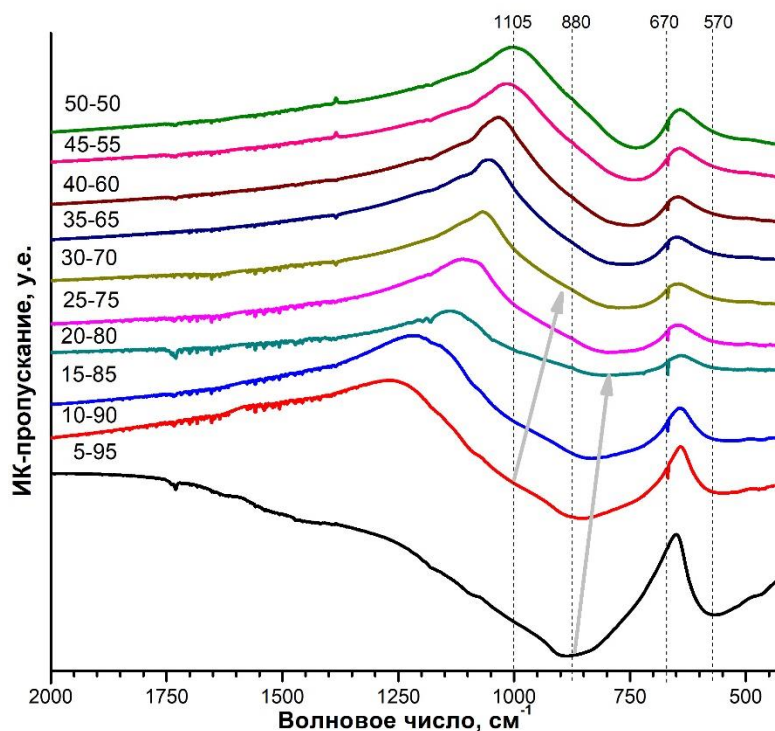


Рис. 3.3. ИК-Фурье спектры стекол состава $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$, где $x=5-50$ мол.%

По результатам ДСК (рис. 3.4) были определены температуры стеклования (T_g) и максимальные температуры кристаллизации (T_x) всех образцов (таблица 3.2).

Таблица 3.2. Характеристические температуры стекол состава $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$, где $x=5-50$ мол.%.

Состав, мол.% $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$	$T_g, ^\circ\text{C} \pm 1$	$T_{x1}, ^\circ\text{C} \pm 1$	$T_{x2}, ^\circ\text{C} \pm 1$	$T_{x3}, ^\circ\text{C} \pm 1$
5-95	470	631	662	—
10-90	460	651	—	—
15-85	461	650	—	—
20-80	469	696	—	—
25-75	470	663	689	—
30-70	473	633	—	—
35-65	478	647	663	—
40-60	469	624	657	—
45-55	441	518	575	654
50-50	450	548	598	657

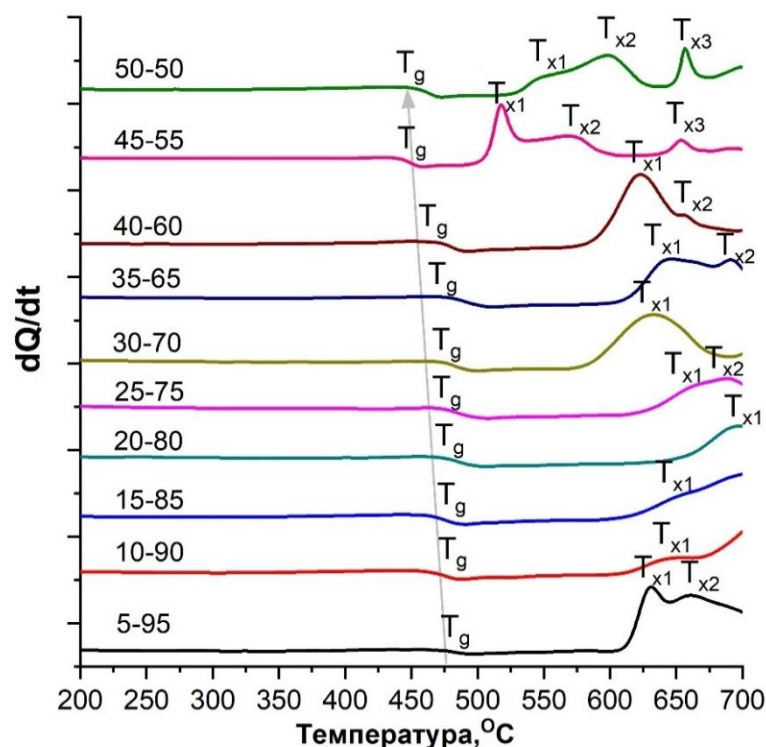


Рис. 3.4. Кривые ДСК стекол состава $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$, где $x=5-50$ мол.%

Наличие нескольких температур кристаллизации связано с формированием различных кристаллических фаз. Различие в количестве температур кристаллизации (2 или 3) для разных составов может быть связано как со сменой типа кристаллизующихся фаз, так и с достаточно высокой скоростью нагрева образцов в процессе измерения ДСК, в результате чего не все тепловые эффекты удалось зафиксировать. $T_x \approx 600^\circ\text{C}$ соответствовала образованию метастабильной фазы Bi_2GeO_5 [140]. Температура кристаллизации в области $650-700^\circ\text{C}$ может соответствовать переходу метастабильной фазы Bi_2GeO_5 в стабильную $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ со структурой эвлитина [141]. Смещение температур кристаллизации этой же фазы в сторону высоких значений для стекол с содержанием $\text{Bi}_2\text{O}_3 < 30$ мол.% объясняется меньшей склонностью этих стекол к кристаллизации.

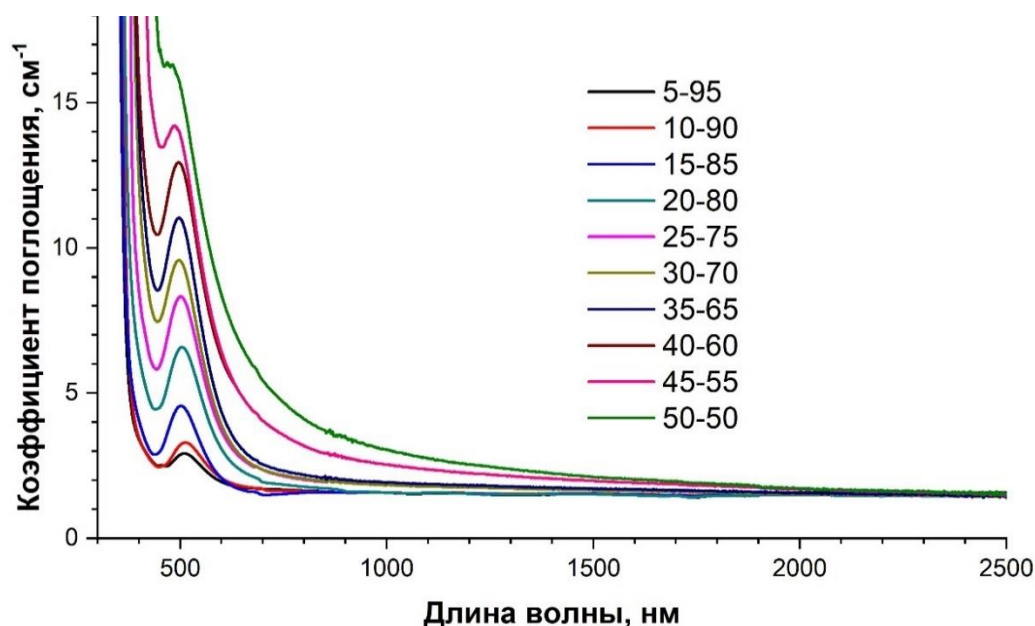
Плотность и показатель преломления стекол (таблица 3.3) ожидаемо возрастали с увеличением содержания оксида висмута. Результаты измерений коррелируют с [142, 143], небольшое снижение плотности и показателя преломления можно объяснить вхождением в стекла оксида алюминия из тиглей.

Таблица 3.3. Значения плотности и показателя преломления стекол состава

 $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$, где $x=5-50$ мол.%

Состав, мол. % $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$	Плотность, г/см ³ $\pm 0,005$	n_D
5–95	4,085	$1,68 \pm 0,01$
10–90	4,645	$1,76 \pm 0,01$
15–85	5,185	$1,80 \pm 0,04$
20–80	5,370	$1,86 \pm 0,06$
25–75	5,945	$2,06 \pm 0,06$
30–70	6,015	$2,08 \pm 0,02$
35–65	6,330	$2,10 \pm 0,04$
40–60	6,685	$2,12 \pm 0,02$
45–55	6,760	$2,14 \pm 0,04$
50–50	7,085	$2,14 \pm 0,04$

В спектрах поглощения стекол (рис. 3.5) присутствует характерное плечо при 500 нм, связанное с висмутовыми активными центрами [36, 40]. Коэффициент поглощения в данной области увеличивался с ростом количества оксида висмута в стеклах. Также на спектрах наблюдается сдвиг коротковолнового края поглощения в длинноволновую область (с 350 нм до 445 нм) с увеличением доли оксида висмута. Появление сдвига связано с увеличением доли оксида висмута, обладающего меньшим значением ширины запрещенной зоны (2,5–3,2 эВ) в сравнении с оксидом германия (5,63 эВ) [135].

Рис. 3.5. Спектры поглощения стекол состава $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$, где $x=5-50$ мол.%

При возбуждении люминесценции на длинах волн 405 нм, 425 нм, 525 нм, 650 нм и 805 нм для образца $5\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}95\text{GeO}_2$ (рис. 3.6) было установлено, что оптимальным возбуждением для висмутовых активных центров является 450 нм. Также было обнаружено, что воздействие зеленого лазера (525 нм) на стекла приводит к их сильному разогреву, что существенно уменьшает интенсивность люминесценции. Спектры люминесценции стекол при $\lambda^{\text{возб}} = 450$ нм (рис. 3.7) представляли собой широкую полосу в ближней ИК-области. Как видно, область люминесценции соответствовала данным [36, 41], что дополнительно подтверждает наличие ВАЦ в стеклах. Для исследованных стекол при увеличении содержания оксида висмута интенсивность люминесценции снижалась из-за концентрационного тушения.

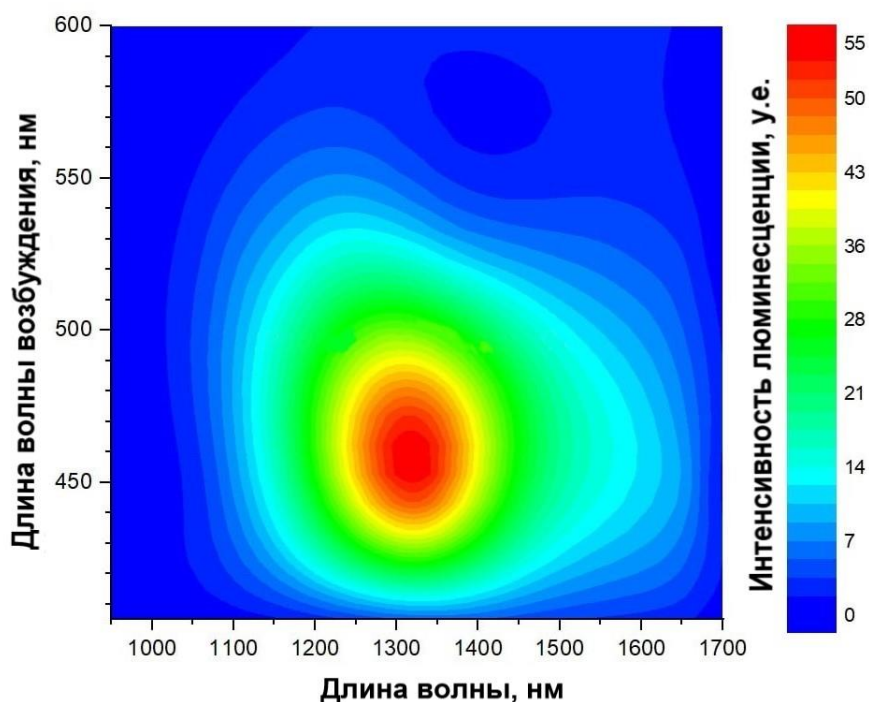


Рис. 3.6. Спектр люминесценции стекла $5\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}95\text{GeO}_2$ при $\lambda^{\text{возб}} = 400\text{--}600$ нм

Образец $5\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}95\text{GeO}_2$ имел наибольшую интенсивность люминесценции (рис. 3.7) среди синтезированных висмутгерманатных стекол. Эта широкополосная люминесценция была приписана низковалентным формам висмута ($\text{Bi}^{n<2+}$) в висмутовых активных центрах [61].

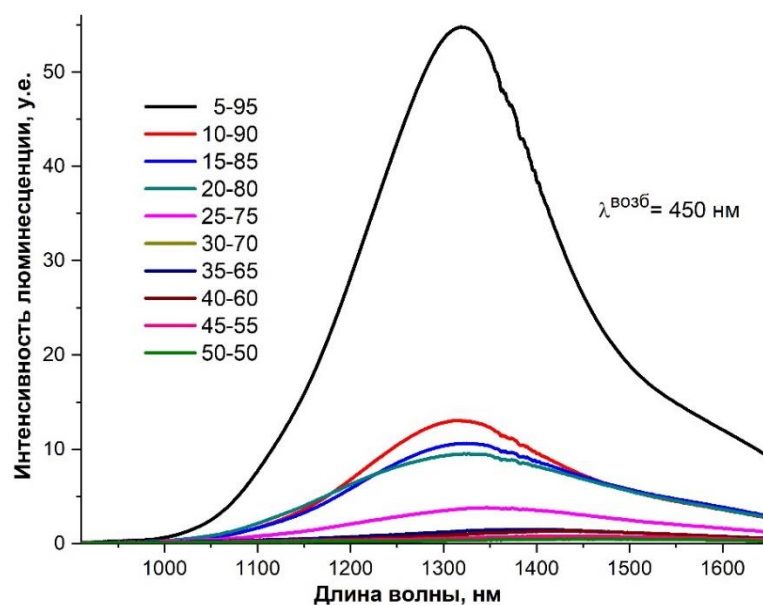


Рис. 3.7. Спектр люминесценции стекол состава $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$, где $x=5-50$ мол.% при $\lambda^{\text{возб}} = 450$ нм

Контур спектра люминесценции в ИК-области представлял собой суперпозицию нескольких полос (рис. 3.8), максимумы которых, определенные по гауссовым компонентам, располагались на длинах волн ~ 1125 нм, 1310 нм, 1615 нм, 1885 нм. Согласно [144], полосы при 1125 и 1310 нм соответствуют переходам $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{P}_0$ иона Bi^+ и $^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$ Bi^0 соответственно. В то же время расчеты [61] показали, что висмутовые центры представляют собой не отдельные низковалентные ионы висмута, а сложные системы катионов и кислородной вакансии. При этом, по мнению [61], обе полосы при 1125 и 1310 нм принадлежат кислород-дефицитным центрам $=\text{Bi}\cdots\text{Ge}\equiv$, а различие в положении полос обусловлено наличием или отсутствием ионов алюминия во второй координационной сфере центров, соответственно. Известно, что в образцах с высоким содержанием Bi_2O_3 (>20 мол.%) наблюдается люминесценция в более длинноволновой части спектра ($1800-3000$ нм), что связано с образованием кластерных центров Bi_5^{3+} [145] или кислород-дефицитных центров $=\text{Bi}\cdots\text{Bi}=$ [61]. Предположительно, в стеклах в процессе синтеза образовались висмутовые люминесцентные центры двух типов: $=\text{Bi}\cdots\text{Ge}\equiv$ (~ 1125 , ~ 1310 нм) и в меньшем количестве $=\text{Bi}\cdots\text{Bi}=$ (1615 , 1885 нм). Увеличение содержания Bi_2O_3 в стекле приводило к увеличению числа центров

типа $=\text{Bi}\cdots\text{Bi}=$ и уменьшению люминесценции в области ~ 1300 нм. Такое превращение хорошо согласуется с данными структурного анализа – смещение полос колебаний в сторону низких частот с ростом содержания оксида висмута свидетельствует об увеличении длин связей $\text{Ge}-\text{O}$ и $\text{Bi}-\text{O}$, что способствует образованию центров $=\text{Bi}\cdots\text{Bi}=$ с меньшей длиной связи, чем у центров $=\text{Bi}\cdots\text{Ge}\equiv$ [61].

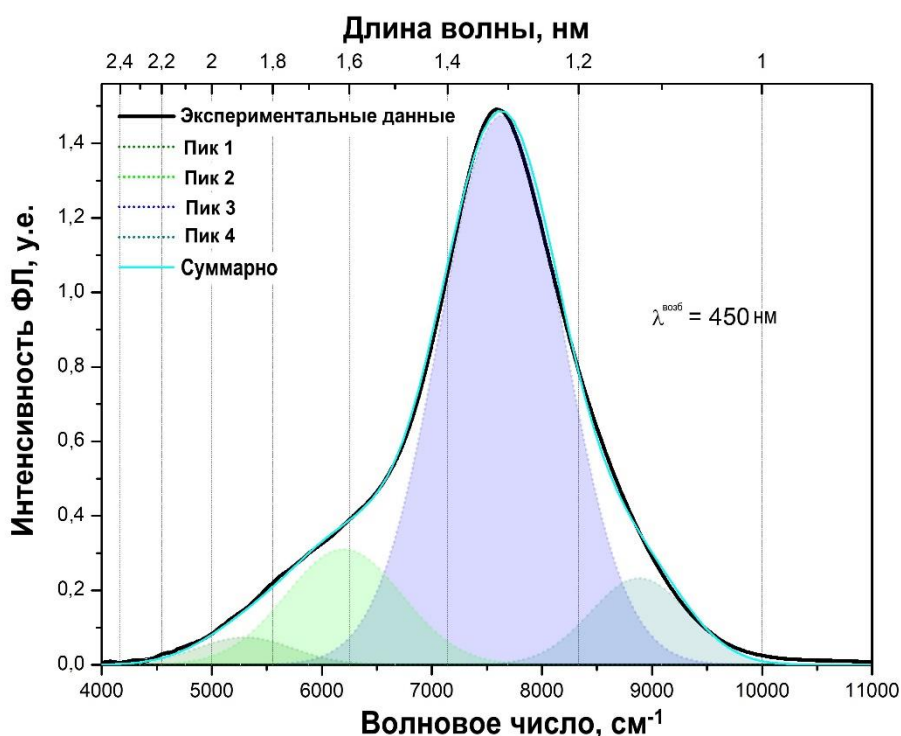


Рис. 3.8. Деконволюция на гауссовы компоненты спектра люминесценции стекла $5\text{Bi}_2\text{O}_3$ – 95GeO_2 при $\lambda^{\text{возб}} = 450$ нм

Однако, стекло, содержащее 5 мол.% оксида висмута имело плохое качество, что связано с большой вязкостью расплава. Кроме того, в процессе съемки спектров ФЛ образцы висмутгерманатных стекол нагревались под действием возбуждающего излучения, чему способствовала их темная окраска. Для улучшения качества стекол было принято решение модифицировать их оксидами щелочных металлов. Анализ диаграмм состояния $\text{GeO}_2\text{--R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [145] показал, что незначительная добавка щелочного оксида (до 10 мол.%) снижает температуру плавления смеси, что позволит получать менее вязкий расплав при выбранной температуре синтеза.

3.2. Висмутгерманатные стекла, модифицированные щелочными оксидами

Были синтезированы стекла состава $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{R}_2\text{O}$, где $x = 1-5$ мол.%, $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ (рис. 3.9).

Bi_2O_3 1 мол. %	стекло $1\text{Bi}_2\text{O}_3-94\text{GeO}_2-5\text{Li}_2\text{O}$ 	стекло $1\text{Bi}_2\text{O}_3-94\text{GeO}_2-5\text{Na}_2\text{O}$ 	стекло $1\text{Bi}_2\text{O}_3-94\text{GeO}_2-5\text{K}_2\text{O}$ 	стекло $1\text{Bi}_2\text{O}_3-94\text{GeO}_2-5\text{Rb}_2\text{O}$ 	стекло $1\text{Bi}_2\text{O}_3-94\text{GeO}_2-5\text{Cs}_2\text{O}$ 
Bi_2O_3 2 мол. %	стекло $2\text{Bi}_2\text{O}_3-93\text{GeO}_2-5\text{Li}_2\text{O}$ 	стекло $2\text{Bi}_2\text{O}_3-93\text{GeO}_2-5\text{Na}_2\text{O}$ 	стекло $2\text{Bi}_2\text{O}_3-93\text{GeO}_2-5\text{K}_2\text{O}$ 	стекло $2\text{Bi}_2\text{O}_3-93\text{GeO}_2-5\text{Rb}_2\text{O}$ 	стекло $2\text{Bi}_2\text{O}_3-93\text{GeO}_2-5\text{Cs}_2\text{O}$ 
Bi_2O_3 3 мол. %	стекло $3\text{Bi}_2\text{O}_3-92\text{GeO}_2-5\text{Li}_2\text{O}$ 	стекло $3\text{Bi}_2\text{O}_3-92\text{GeO}_2-5\text{Na}_2\text{O}$ 	стекло $3\text{Bi}_2\text{O}_3-92\text{GeO}_2-5\text{K}_2\text{O}$ 	стекло $3\text{Bi}_2\text{O}_3-92\text{GeO}_2-5\text{Rb}_2\text{O}$ 	стекло $3\text{Bi}_2\text{O}_3-92\text{GeO}_2-5\text{Cs}_2\text{O}$ 
Bi_2O_3 4 мол. %	стекло $4\text{Bi}_2\text{O}_3-91\text{GeO}_2-5\text{Li}_2\text{O}$ 	стекло $4\text{Bi}_2\text{O}_3-91\text{GeO}_2-5\text{Na}_2\text{O}$ 	стекло $4\text{Bi}_2\text{O}_3-91\text{GeO}_2-5\text{K}_2\text{O}$ 	стекло $4\text{Bi}_2\text{O}_3-91\text{GeO}_2-5\text{Rb}_2\text{O}$ 	стекло $4\text{Bi}_2\text{O}_3-91\text{GeO}_2-5\text{Cs}_2\text{O}$ 
Bi_2O_3 5 мол. %	стекло $5\text{Bi}_2\text{O}_3-90\text{GeO}_2-5\text{Li}_2\text{O}$ 	стекло $5\text{Bi}_2\text{O}_3-90\text{GeO}_2-5\text{Na}_2\text{O}$ 	стекло $5\text{Bi}_2\text{O}_3-90\text{GeO}_2-5\text{K}_2\text{O}$ 	стекло $5\text{Bi}_2\text{O}_3-90\text{GeO}_2-5\text{Rb}_2\text{O}$ 	стекло $5\text{Bi}_2\text{O}_3-90\text{GeO}_2-5\text{Cs}_2\text{O}$ 
	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O

Рис. 3.9. Внешний вид стекол системы $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{R}_2\text{O}$, где $x=1-5$ мол.%, $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$.

Стекла *литиевой* серии при содержании оксида висмута равном 1–3 мол.% склонны к выпадению кристаллической фазы $\beta\text{-GeO}_2$. Все расплавы обладают большой вязкостью, в результате чего стекла “тянутся”, образцы имеют включения пузырей в объеме ($d_{\text{пуз}} \approx 0,05$ мм). При выбранных условиях синтеза применение литья в качестве модификатора нежелательно.

Стекла *натриевой* серии имеют наилучшее качество среди всех серий щелочно-висмут-германатных стекол, с увеличением содержания оксида висмута вязкость расплава заметно уменьшалась из-за меньшей температуры плавления Bi_2O_3 по сравнению с GeO_2 . Дефекты стекол оптическими методами не обнаружены.

В стеклах *калиевой* серии содержались довольно крупные включения пузырей ($d_{\text{пуз}} \approx 0,1$ мм) вследствие большой вязкости расплава, связанной с довольно высокой температурой разложения карбоната калия (1200 °C). Увеличение содержания Bi_2O_3 (до 5 мол.%) не позволило уменьшить

дефектность стекол.

Стекла *рубидиевой* и *цезиевой* серий имели удовлетворительное качество, но при этом для обеих серий характерно наличие сильных напряжений в стеклах, связанных с бОльшим ионным радиусом ионов-модификаторов (Rb, Cs).

С ростом содержания оксида висмута в стеклах всех серий появляется и усиливается розовая окраска стекол (рис. 3.9), косвенно связанная с увеличением количества ВАЦ [37, 38].

Значения плотности и показателя преломления стекол, модифицированных различными щелочными модификаторами (рис. 3.10, табл. П1.1, П1.2), изменяются в интервалах 3,74–4,67 г/см³ и 1,65–1,73, соответственно. Значения имеют одинаковые тенденции к возрастанию с увеличением содержания оксида висмута, что соотносится с литературными данными [79]. Выраженной зависимости значений от типа щелочных оксидов не наблюдается из-за наличия дефектности некоторых образцов.

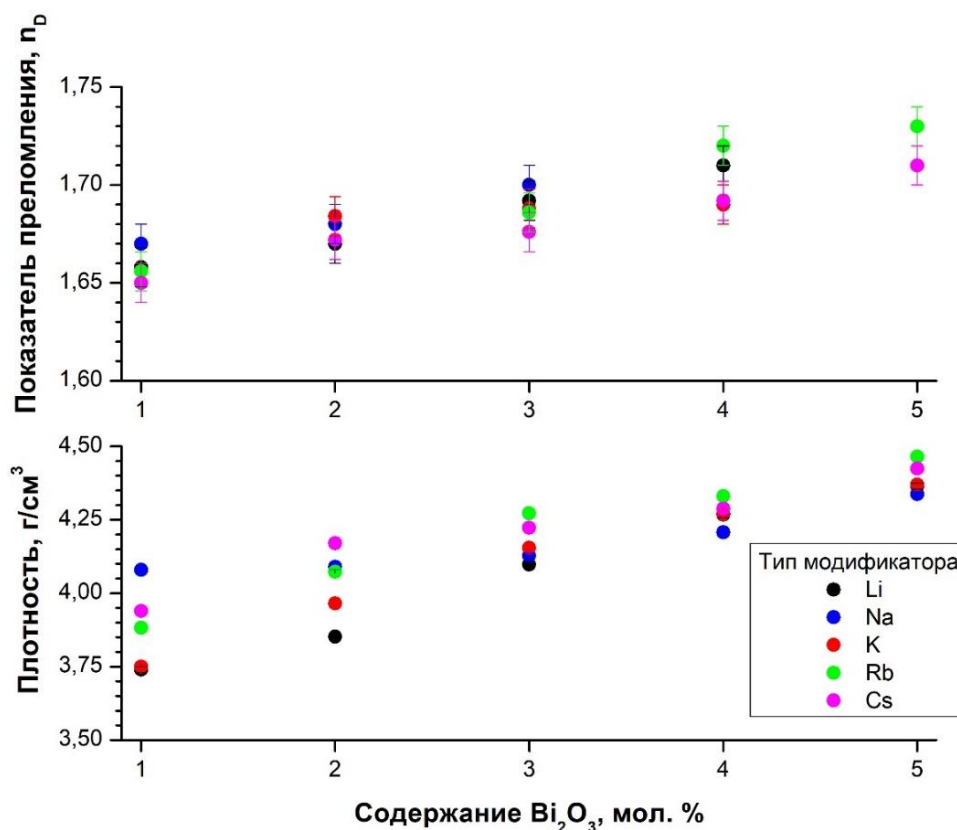


Рис. 3.10. Значения плотности и показателя преломления стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{R}_2\text{O}$, где $x=1-5$ мол.%, $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$

По кривым ДСК были определены значения температур стеклования

образцов (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Температуры стеклования (T_g , °C ± 1) стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{R}_2\text{O}$, где $x=1-5$ мол.%, R = Li, Na, K, Rb, Cs

Тип модификатора \ C (Bi_2O_3), мол.%	1	2	3	4	5
Li	453	454	455	455	456
Na	463	462	461	460	459
K	470	469	467	466	465
Rb	475	475	474	474	472
Cs	477	476	475	474	473

На спектрах поглощения стекол литиевой серии (рис. 3.11) образцы, содержащие более 4 мол.% оксида висмута, демонстрируют плечо поглощения в области 500 нм. Увеличение интенсивности поглощения для образца с 1 мол.% Bi_2O_3 связано с его дефектностью. Для натриевой серии (рис. 3.12) стекла, содержащие 4 и 5 мол.% оксида висмута, демонстрируют плечо поглощения в области 500 нм.

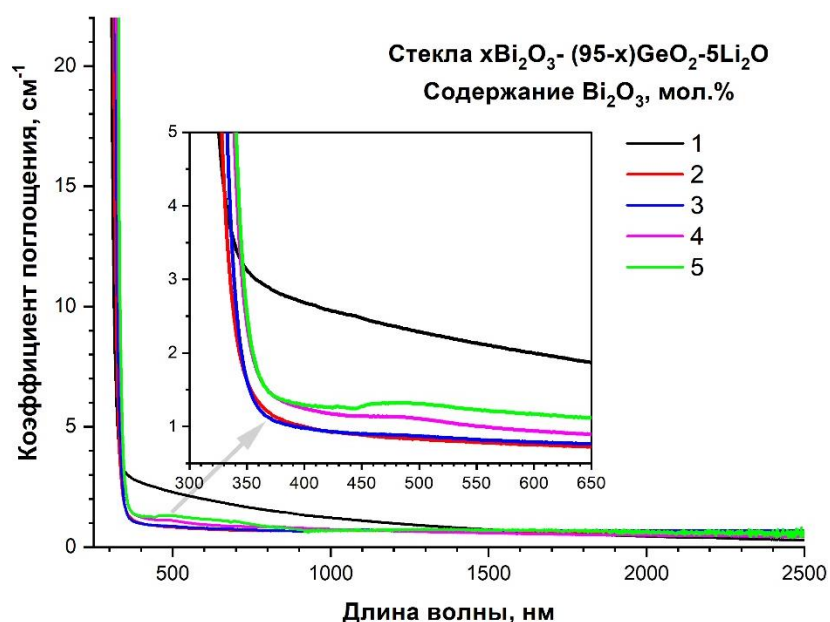


Рис. 3.11. Спектры поглощения стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{Li}_2\text{O}$

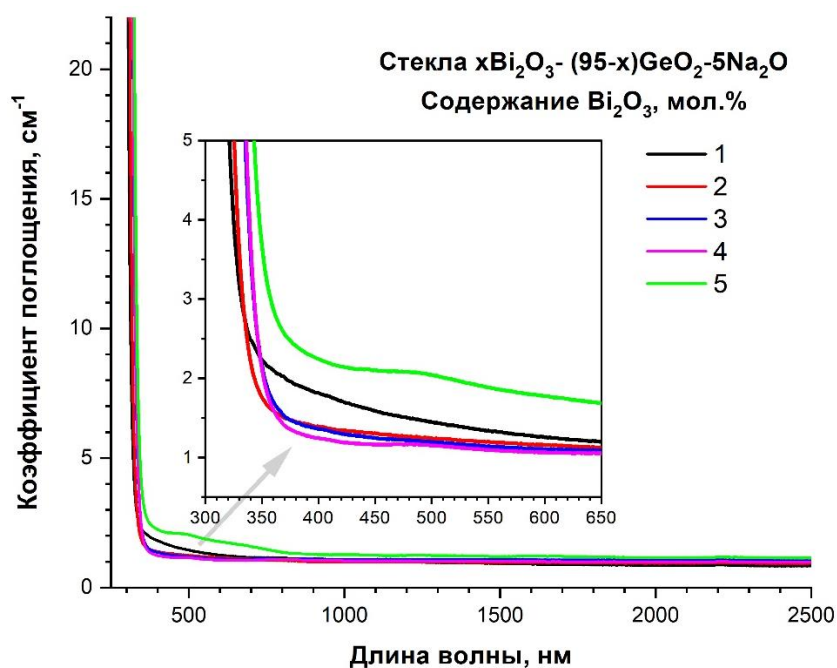


Рис. 3.12. Спектры поглощения стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{Na}_2\text{O}$

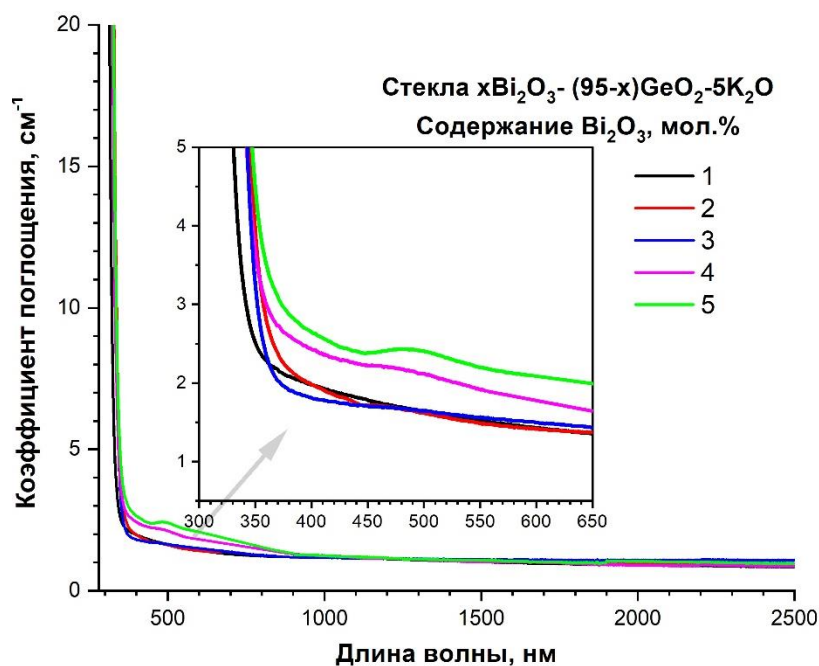


Рис. 3.13. Спектры поглощения стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{K}_2\text{O}$

В случае калиевой серии (рис 3.13) интенсивность плеча поглощения в области 500 нм возрастает с увеличением содержания Bi_2O_3 , небольшое увеличение поглощения начинается уже при содержании оксида висмута равном 3 мол.%.

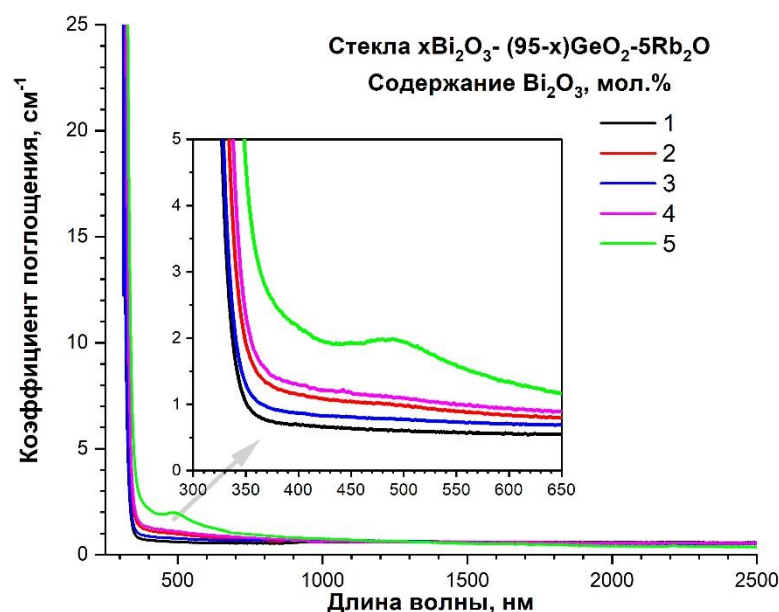


Рис. 3.14. Спектры поглощения стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{Rb}_2\text{O}$

Для рубидиевой серии (рис. 3.14) плечо поглощения, связанное с ВАЦ, наблюдается только у образца с 5 мол.% оксида висмута, а для стекол цезиевой серии (рис. 3.15) – у образцов с 4 и 5 мол.% оксида висмута.

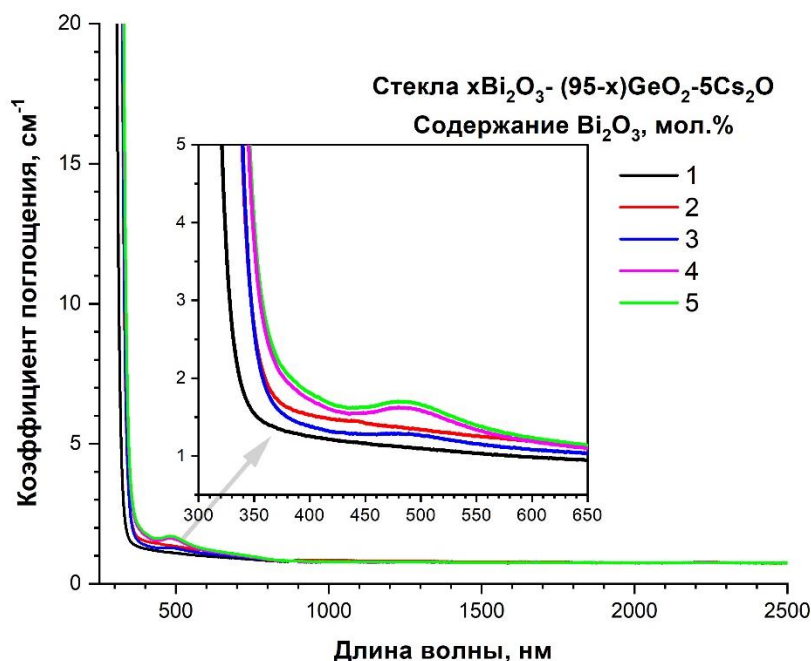


Рис. 3.15. Спектры поглощения стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{Cs}_2\text{O}$

Коротковолновый край поглощения для всех стекол лежит в области 330 нм, и его положение для всех серий не зависит от типа модификатора, но зависит от содержания оксида висмута: с увеличением содержания Bi_2O_3 в стеклах происходит смещение в длинноволновую область.

При длине волны возбуждения 520 нм (рис. 3.16–3.20) спектры фотолюминесценции стекол представляют собой широкую полосу в области 1000–1500 нм с максимумом на 1200–1250 нм, интенсивность люминесценции для каждой серии стекол возрастает с увеличением содержания висмута в стеклах. Наиболее интенсивную люминесценцию демонстрирует натриевая серия, следовательно, модифицирование натрием является оптимальным для получения уникальной широкополосной люминесценции висмутгерманатных стекол в диапазоне 1000–1500 нм при $\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм.

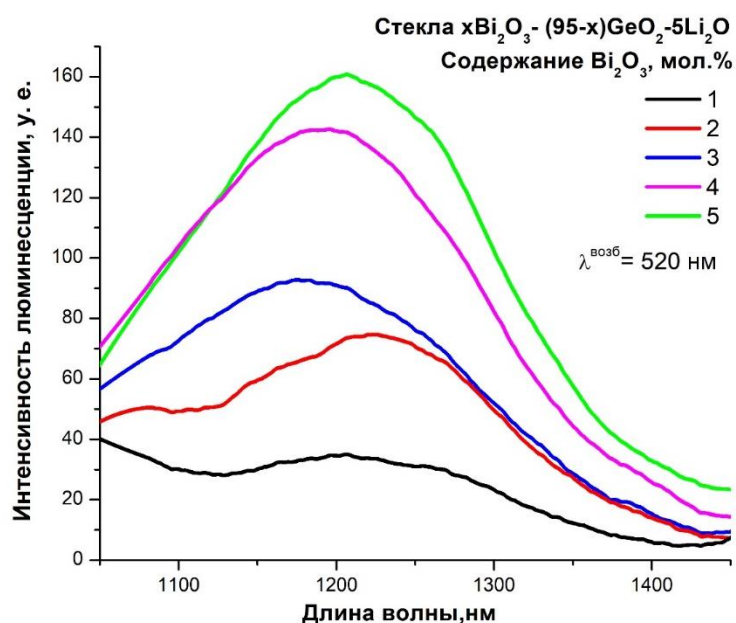


Рис. 3.16. Спектры ФЛ стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (95-x)\text{GeO}_2 - 5\text{Li}_2\text{O}$ ($\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм)

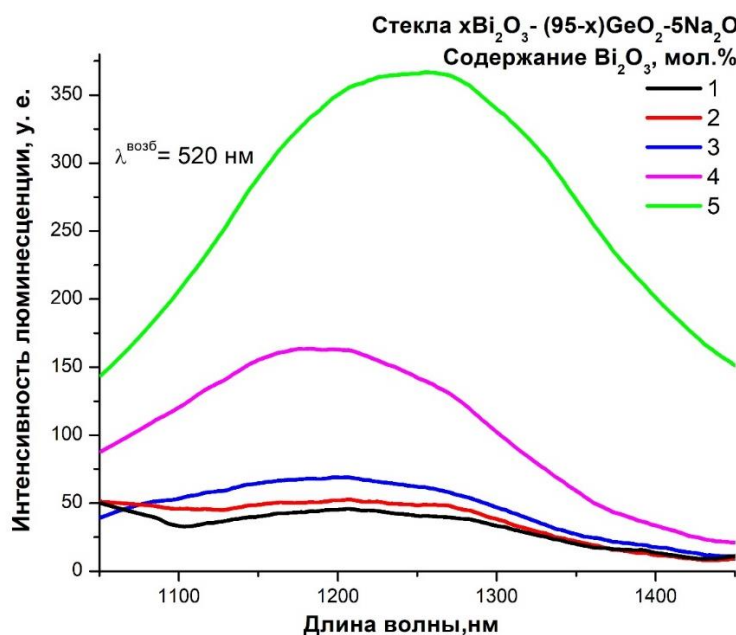


Рис. 3.17. Спектры ФЛ стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (95-x)\text{GeO}_2 - 5\text{Na}_2\text{O}$ ($\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм)

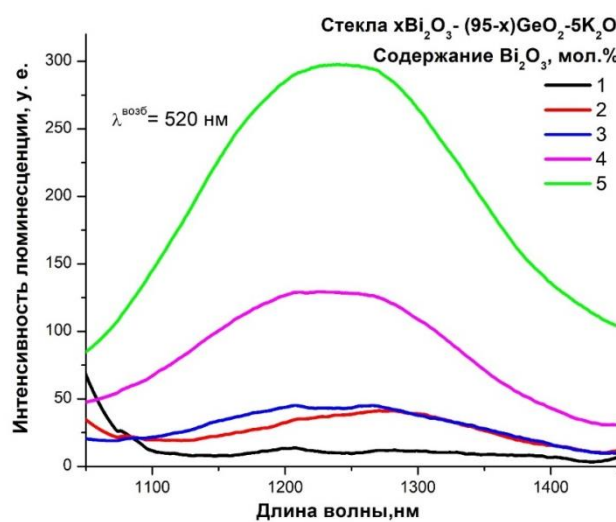


Рис. 3.18. Спектры ФЛ стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{K}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 520 \text{ нм}$)

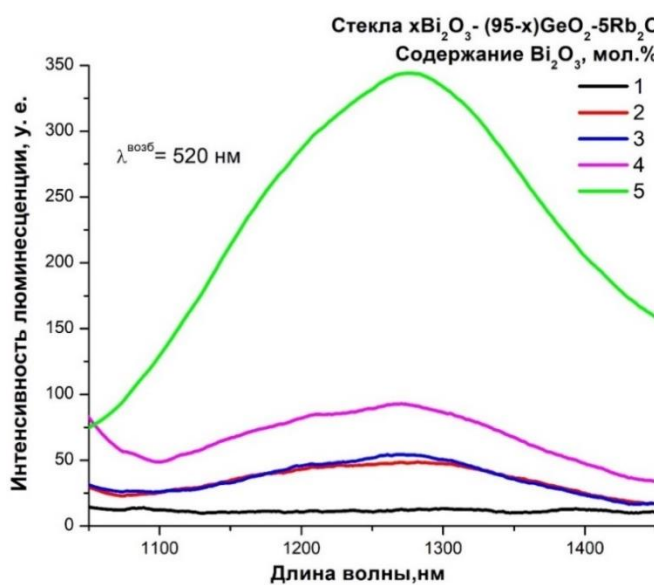


Рис. 3.19. Спектры ФЛ стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{Rb}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 520 \text{ нм}$)

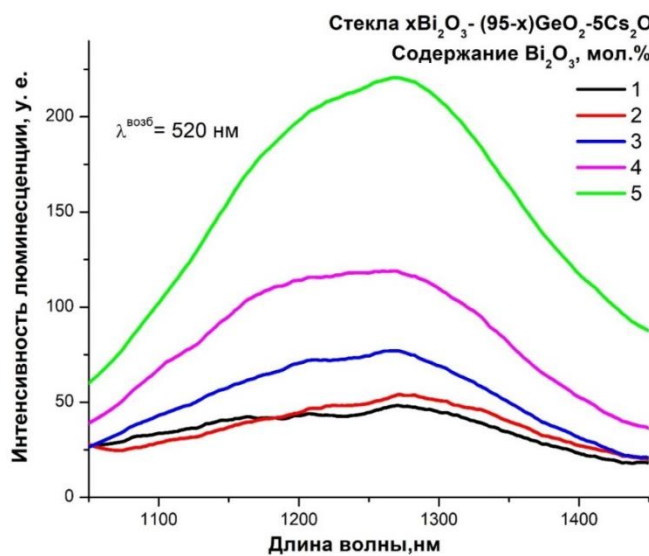


Рис. 3.20. Спектры ФЛ стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{Cs}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 520 \text{ нм}$)

При изменении длины волны возбуждения на 785 нм (рис. 3.21–3.25) щелочно-германатные стекла, легированные висмутом, демонстрируют широкополосную люминесценцию ВАЦ в области 1000–1500 нм с максимумом в области 1300 нм. Сравнение полученных спектров ФЛ со спектрами при $\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм показывает увеличение интенсивности люминесценции, смещение максимума в длинноволновую область и незначительное уменьшение ширины полосы.

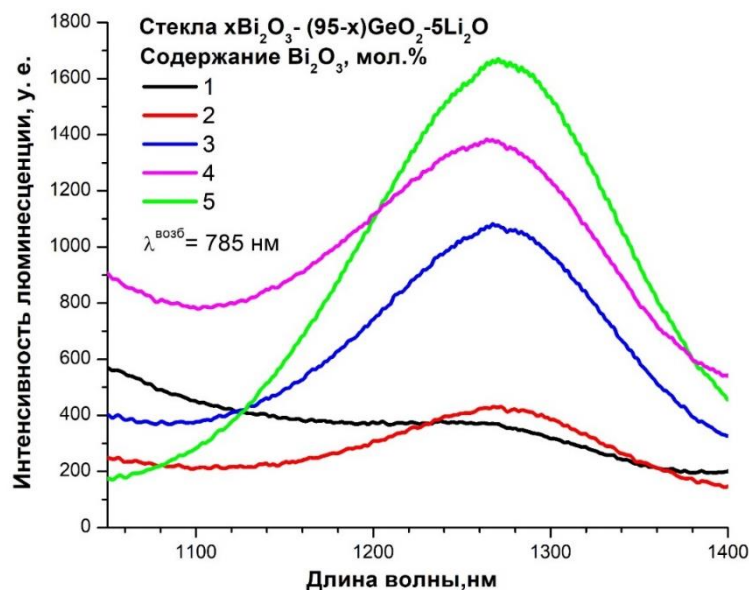


Рис. 3.21. Спектры ФЛ стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (95-x)\text{GeO}_2 - 5\text{Li}_2\text{O}$ ($\lambda^{\text{возб}} = 785$ нм)

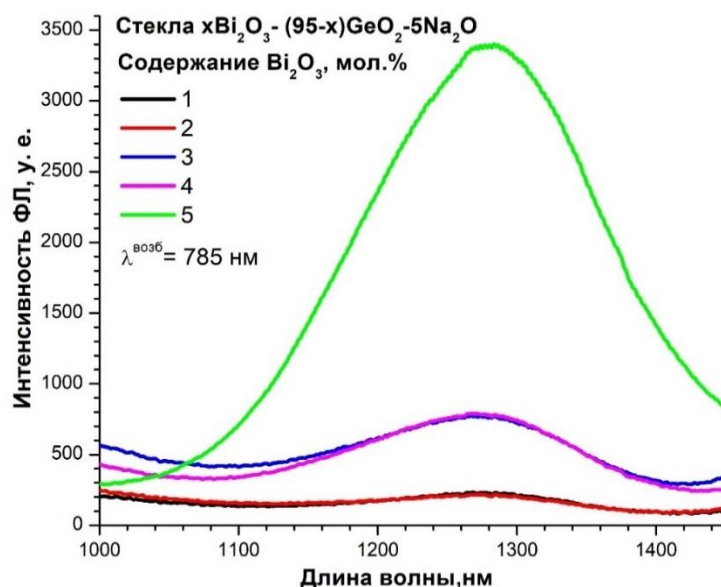


Рис. 3.22. Спектры ФЛ стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (95-x)\text{GeO}_2 - 5\text{Na}_2\text{O}$ ($\lambda^{\text{возб}} = 785$ нм)

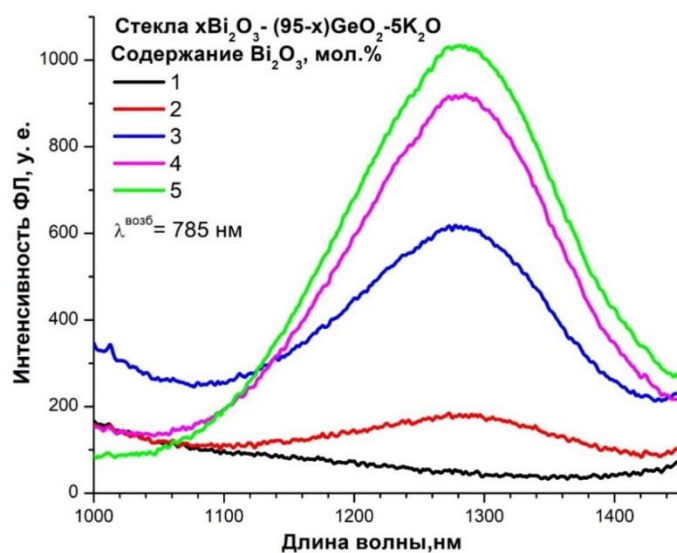


Рис. 3.23. Спектры ФЛ стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (95-x)\text{GeO}_2 - 5\text{K}_2\text{O}$ ($\lambda^{\text{возб}} = 785 \text{ нм}$)

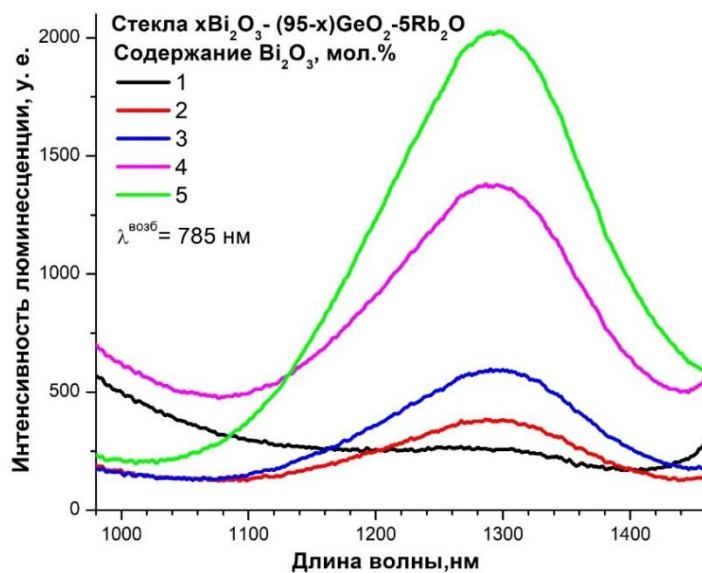


Рис. 3.4 Спектры ФЛ стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (95-x)\text{GeO}_2 - 5\text{Rb}_2\text{O}$ ($\lambda^{\text{возб}} = 785 \text{ нм}$)

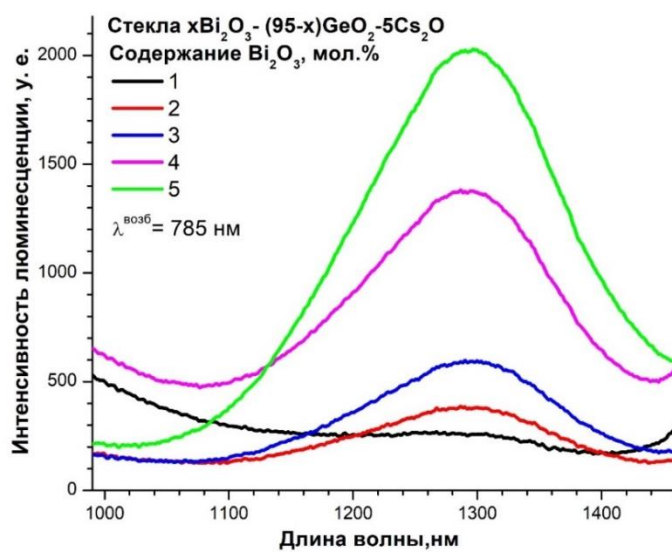


Рис. 3.25. Спектры ФЛ стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (95-x)\text{GeO}_2 - 5\text{Cs}_2\text{O}$ ($\lambda^{\text{возб}} = 785 \text{ нм}$)

По аналогии с ФЛ синтезированных стекол при $\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм наибольшей интенсивностью люминесценции при $\lambda^{\text{возб}} = 785$ нм также обладает натриевая серия.

В каждой из щелочных серий интенсивность ФЛ возрастает с увеличением содержания Bi_2O_3 , и даже стекла с 5 мол.% Bi_2O_3 не демонстрируют концентрационного тушения люминесценции. Таким образом, существует возможность увеличения количества оксида висмута в щелочно-германатных стеклах для получения большей интенсивности ФЛ. Дополнительно была синтезирована серия стекол с увеличенным содержанием оксида висмута до 10 мол.%.

Значения плотности и показателя преломления заметно возросли с увеличением содержания оксида висмута в стекле (табл. 3.5), а температура стеклования для образцов оказалась ниже, что связано с увеличением доли оксида висмута с относительно невысокой температурой плавления.

Таблица 3.5. Свойства стекол $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{R}_2\text{O}$

Состав стекла	Плотность, г/см ³ ±0,005	n_D ±0,01	T_g , °C ±1
$10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Li}_2\text{O}$	4,920	1,79	455
$10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$	4,865	1,80	457
$10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{K}_2\text{O}$	4,850	1,82	462
$10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Rb}_2\text{O}$	5,005	1,85	465
$10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Cs}_2\text{O}$	4,905	1,88	470

Полосы на 250, 310, 350 и 440 см⁻¹ в спектрах КРС стекол (рис. 3.26) связаны с симметричными колебаниями и растяжениями связей Ge–O–Ge, находящихся в 4- и 3-членных кольцах тетраэдров $[\text{GeO}_4]$, соответственно [26]. Полоса на 505 см⁻¹ отвечает колебаниям симметричного растяжения связи Ge–O–Ge в трехчленном кольце тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ [70, 73].

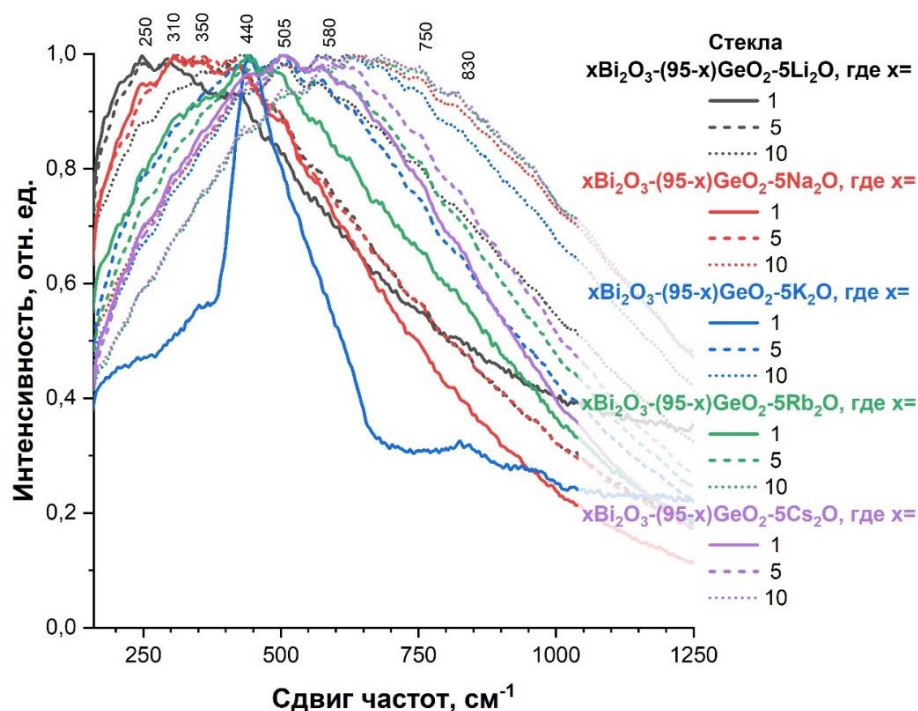


Рис. 3.26. Спектры КРС стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{R}_2\text{O}$,
где $x = 1, 5, 10$ мол. %; $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$.

Полосы в высокочастотной области спектра КРС ($>700\text{ см}^{-1}$) относят к колебаниям Q^n -единиц, где n — число мостиковых атомов кислорода [67]. Наличие на спектрах полос 750 см^{-1} и 830 см^{-1} связано с колебаниями немостиковых кислородов Q^3 и Q^2 соответственно. Полоса на 830 см^{-1} обусловлена антисимметричным растяжением связей $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ внутри сетки [74], её интенсивность постепенно возрастает по мере добавления оксида висмута, вследствие увеличения длины связи $\text{Ge}-\text{O}$. Увеличение интенсивности полосы на 830 см^{-1} говорит о возрастании дефектности и деформации структуры стекла. Увеличение содержания оксида висмута не смещает положение пиков на спектре КРС в рамках одной щелочной серии стекол.

Спектр КРС образца с 1 мол.% Bi_2O_3 , модифицированного оксидом калия, отличается от всех остальных вследствие наличия в стекле дефектов. Однако спектр этого образца наиболее близок к спектру КРС германатного стекла [70].

Спектры КРС бездефектных стекол системы $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-\text{R}_2\text{O}$ (рис. 3.26) хорошо соотносятся с другими исследованиями стекол данной системы [74]. Увеличение размера катионного радиуса приводит к увеличению деформации сетки стекла, на что указывает увеличение относительной

интенсивность полос КРС в области $>700\text{ см}^{-1}$ в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$.

На ИК-Фурье спектрах пропускания (рис. 3.27), присутствуют полосы на 550 см^{-1} , 690 см^{-1} , 850 см^{-1} и 1050 см^{-1} , 1470 см^{-1} . Полоса на 550 см^{-1} соответствует колебаниям связи Ge-O-Ge или O-Ge-O [147, 149], полоса на 850 см^{-1} характеризует антисимметричные растягивающие колебания связи Ge-O-Ge [147], полосы на 690 и 1050 см^{-1} соответствуют колебаниям связи Bi-O-Bi и Bi-O-Ge [149]. Полоса на 1470 см^{-1} довольно слабо выражена: она может отвечать комбинированному колебанию симметричного и антисимметричного растяжения связи Ge-O-Ge [149].

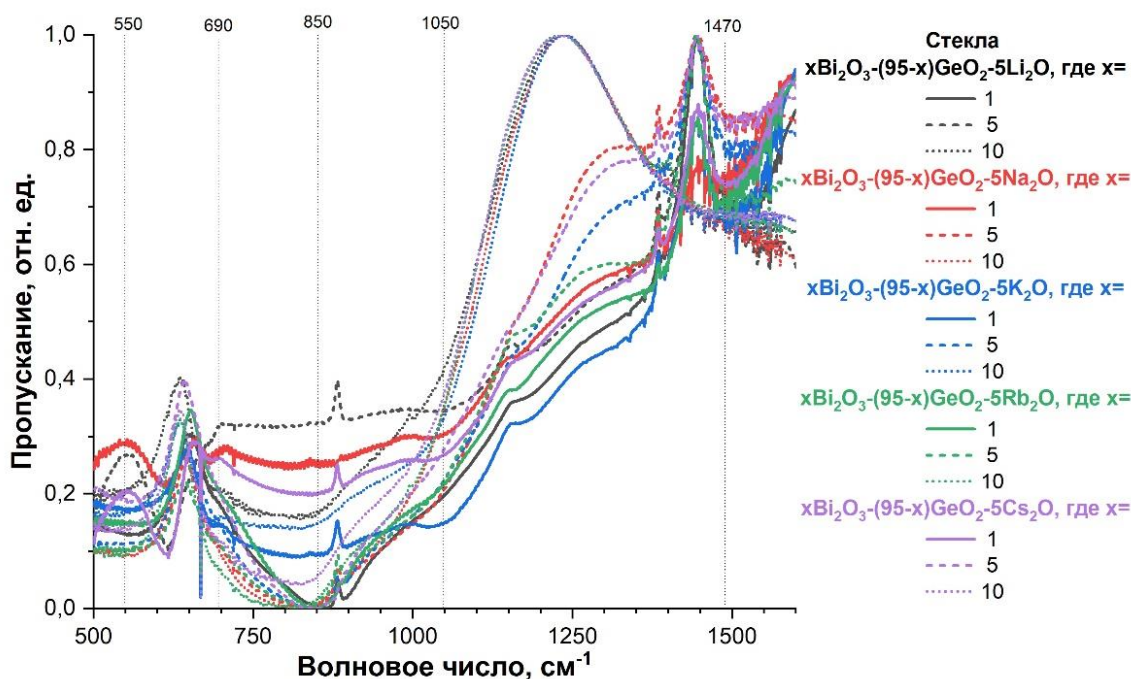


Рис. 3.27. Спектры ИК-пропускания стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{R}_2\text{O}$, где $x = 1, 5, 10$ мол. %; $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$.

На спектрах поглощения стекол $10\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{GeO}_2-5\text{R}_2\text{O}$ присутствует плечо поглощения в области 500 нм (рис.3.28), интенсивность которого уменьшается с ростом ионного радиуса модификатора, аналогичный результат был получен в работе [82]. Можно предположить, что введение крупных щелочных катионов (табл. 3.6) изменяет локальное окружение ионов висмута, приводя тем самым к разрушению висмутовых активных центров.

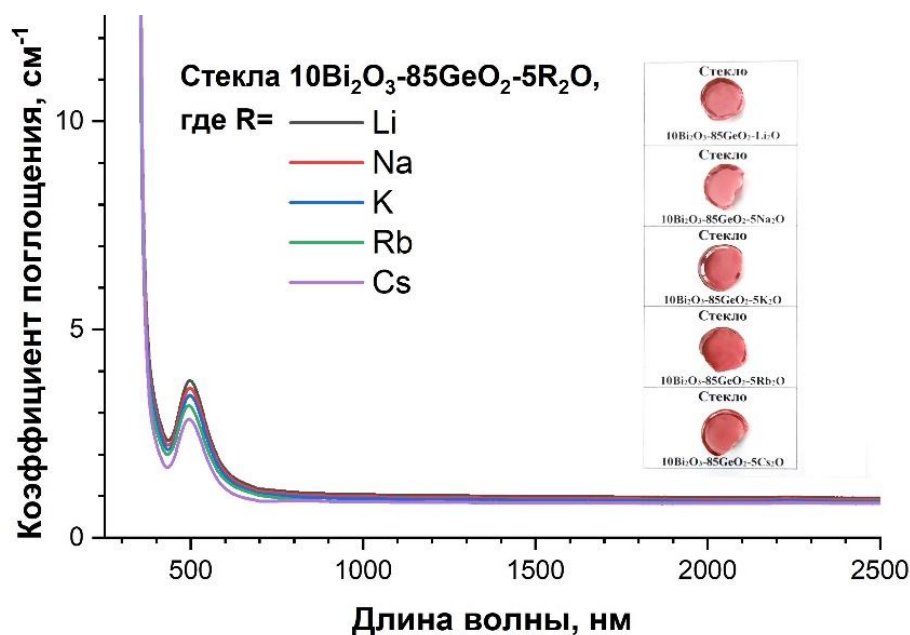


Рис. 3.28. Внешний вид и спектры поглощения стекол $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{R}_2\text{O}$, где $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$.

Таблица. 3.6. Сравнение ионных радиусов катионов.

Катион	Ионный радиус, нм (по Белову-Бокию) [150]
Ge^{4+}	0,044
Bi^{3+}	0,120
Li^+	0,068
Na^+	0,098
K^+	0,133
Rb^+	0,149
Cs^+	0,165

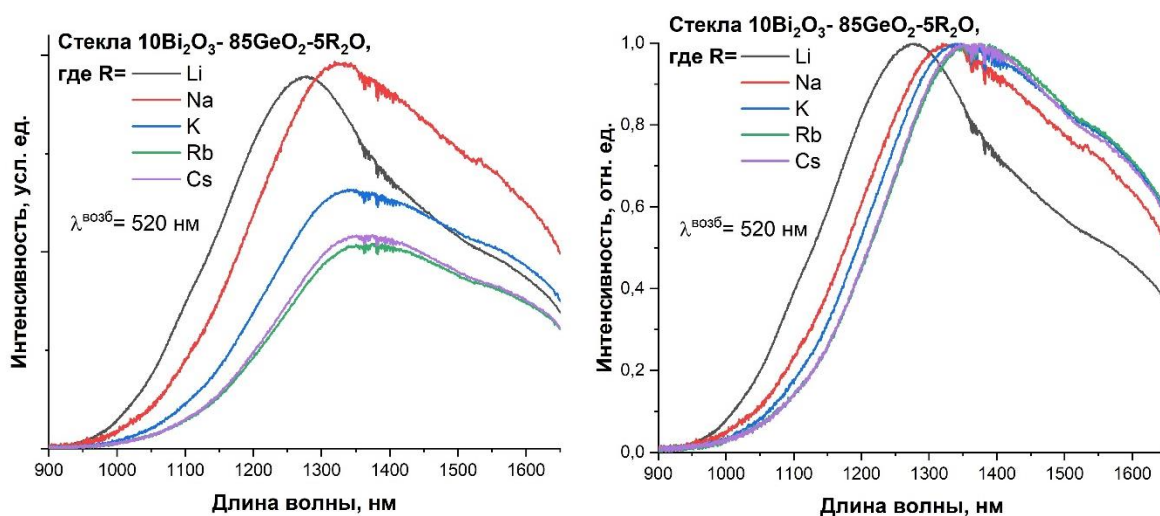


Рис. 3.29. Спектры ФЛ стекол $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{R}_2\text{O}$, где $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ при возбуждении 520 нм.

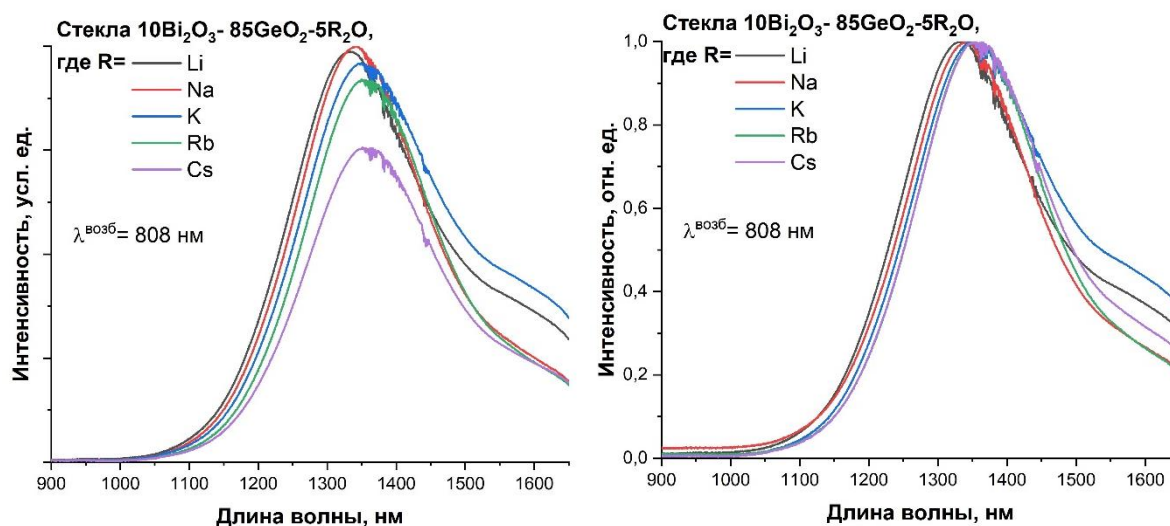


Рис. 3.30. Спектры ФЛ стекол $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{R}_2\text{O}$, где $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ при возбуждении 808 нм.

При $\lambda^{\text{возб}} = 520$ и 808 нм стекла $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{R}_2\text{O}$ демонстрируют широкополосную люминесценцию в диапазоне 1000–1600 нм (рис. 3.29, 3.30), наибольшей интенсивностью люминесценции обладает стекло, модифицированное оксидом натрия. Максимум ФЛ смещается в длинноволновую область в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$, что подтверждает изменение локального окружения ВАЦ в присутствии щелочных катионов.

В качестве критерия определения лучшего модификатора для висмутгерманатных стекол была выбрана интенсивность фотолюминесценции. Исследование показало, что при любом содержании оксида висмута стекла, модифицированные Na_2O , обладают наибольшей интенсивностью люминесценции по сравнению со стеклами с другими щелочными модификаторами.

3.3. Исследование стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$

Было принято решение, более детально изучить систему $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ с целью выявления оптимального состава стекла, обладающего наилучшими люминесцентными характеристиками и хорошим оптическим качеством.

Были изготовлены модифицированные оксидом натрия висмутгерманатные стекла с общей формулой состава: $x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}(100\text{--}x\text{--}y)\text{GeO}_2\text{--}y\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 1\text{--}10$ мол. %; $y = 3, 4, 5, 10$ мол. %) (рис. 3.31).

Стекло 1Bi ₂ O ₃ -89GeO ₂ -10Na ₂ O	Стекло 2Bi ₂ O ₃ -88GeO ₂ -10Na ₂ O	Стекло 3Bi ₂ O ₃ -87GeO ₂ -10Na ₂ O	Стекло 4Bi ₂ O ₃ -86GeO ₂ -10Na ₂ O	Стекло 5Bi ₂ O ₃ -85GeO ₂ -10Na ₂ O	Стекло 6Bi ₂ O ₃ -84GeO ₂ -10Na ₂ O	Стекло 7Bi ₂ O ₃ -83GeO ₂ -10Na ₂ O	Стекло 8Bi ₂ O ₃ -82GeO ₂ -10Na ₂ O	Стекло 9Bi ₂ O ₃ -81GeO ₂ -10Na ₂ O	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -80GeO ₂ -10Na ₂ O
Стекло 1Bi ₂ O ₃ -94GeO ₂ -5Na ₂ O	Стекло 2Bi ₂ O ₃ -93GeO ₂ -5Na ₂ O	Стекло 3Bi ₂ O ₃ -92GeO ₂ -5Na ₂ O	Стекло 4Bi ₂ O ₃ -91GeO ₂ -5Na ₂ O	Стекло 5Bi ₂ O ₃ -90GeO ₂ -5Na ₂ O	Стекло 6Bi ₂ O ₃ -89GeO ₂ -5Na ₂ O	Стекло 7Bi ₂ O ₃ -88GeO ₂ -5Na ₂ O	Стекло 8Bi ₂ O ₃ -87GeO ₂ -5Na ₂ O	Стекло 9Bi ₂ O ₃ -86GeO ₂ -5Na ₂ O	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -85GeO ₂ -5Na ₂ O
Стекло 1Bi ₂ O ₃ -95GeO ₂ -4Na ₂ O	Стекло 2Bi ₂ O ₃ -94GeO ₂ -4Na ₂ O	Стекло 3Bi ₂ O ₃ -93GeO ₂ -4Na ₂ O	Стекло 4Bi ₂ O ₃ -92GeO ₂ -4Na ₂ O	Стекло 5Bi ₂ O ₃ -91GeO ₂ -4Na ₂ O	Стекло 6Bi ₂ O ₃ -90GeO ₂ -4Na ₂ O	Стекло 7Bi ₂ O ₃ -89GeO ₂ -4Na ₂ O	Стекло 8Bi ₂ O ₃ -88GeO ₂ -4Na ₂ O	Стекло 9Bi ₂ O ₃ -87GeO ₂ -4Na ₂ O	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -86GeO ₂ -4Na ₂ O
Стекло 1Bi ₂ O ₃ -96GeO ₂ -3Na ₂ O	Стекло 2Bi ₂ O ₃ -95GeO ₂ -3Na ₂ O	Стекло 3Bi ₂ O ₃ -94GeO ₂ -3Na ₂ O	Стекло 4Bi ₂ O ₃ -93GeO ₂ -3Na ₂ O	Стекло 5Bi ₂ O ₃ -92GeO ₂ -3Na ₂ O	Стекло 6Bi ₂ O ₃ -91GeO ₂ -3Na ₂ O	Стекло 7Bi ₂ O ₃ -90GeO ₂ -3Na ₂ O	Стекло 8Bi ₂ O ₃ -89GeO ₂ -3Na ₂ O	Стекло 9Bi ₂ O ₃ -88GeO ₂ -3Na ₂ O	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -87GeO ₂ -3Na ₂ O

Рис. 3.31. Внешний вид стекол системы $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x-y)\text{GeO}_2-y\text{Na}_2\text{O}$

($x = 1-10$ мол. %; $y = 3, 4, 5, 10$ мол. %)

Оптический анализ показал отсутствие пузырей или кристаллических включений в синтезированных стеклах, за одним исключением: при модифицировании 3 мол.% Na_2O образцы с содержанием $\text{Bi}_2\text{O}_3 < 3$ мол. % имели включения пузырей диаметром 0,25–0,3 мм. Дополнительно были синтезированы образцы с 2 мол. % Na_2O , однако уменьшение количества оксида натрия значительно увеличило вязкость расплава при выбранных условиях синтеза, что привело к ухудшению качества стекол. По этой причине минимальное содержание Na_2O в шихте составило 3 мол. %.

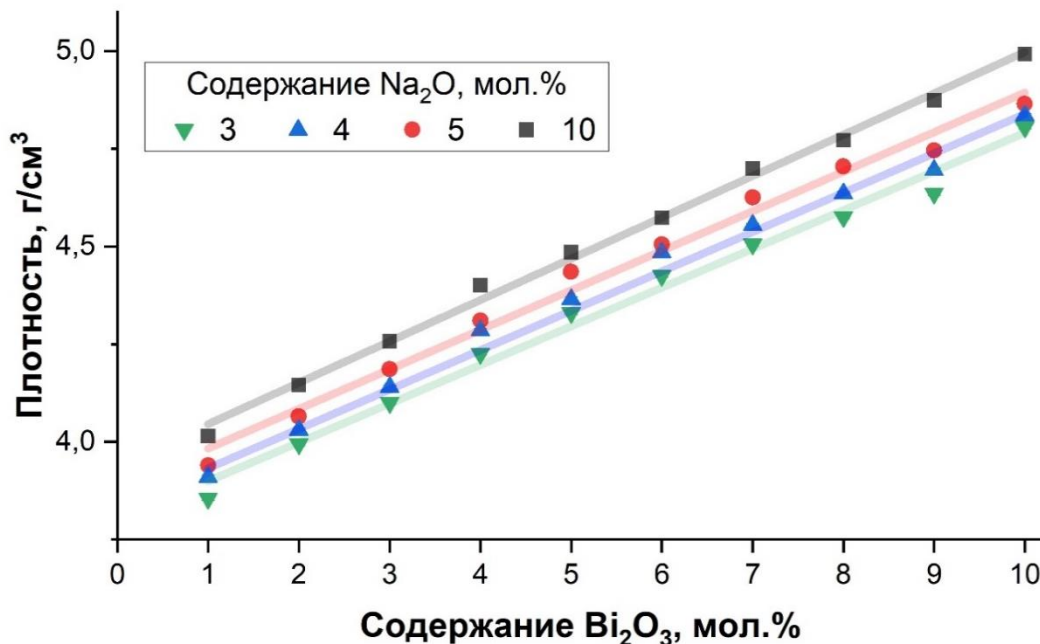


Рис. 3.32. Плотность стекол системы $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x-y)\text{GeO}_2-y\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 1-10$ мол. %; $y = 3, 4, 5, 10$ мол. %)

Плотность образцов линейно возрастает с увеличением содержания оксида висмута и оксида натрия (рис. 3.32, табл. П1.3) и изменяется в интервале от 3,855 до 4,995 г/см³. Наблюдаемый рост плотности с увеличением содержания оксида

висмута обусловлен тем, что для оксида висмута характерна высокая плотность ($\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$) [135], а в случае роста концентрации оксида натрия увеличение плотности стекол обусловлено «германатной аномалией» [73].

Температура стеклования (табл. 3.7) уменьшается линейно с увеличением содержания оксида висмута при одинаковом содержании оксида натрия. В свою очередь рост содержания оксида натрия приводит к увеличению температуры стеклования, что также соотносится с проявлением германатной аномалии.

Таблица 3.7. Температуры стеклования (T_g , $^{\circ}\text{C} \pm 1$) стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x-y)\text{GeO}_2-y\text{Na}_2\text{O}$, где $x = 1, 5, 10 \text{ мол.}\%$, $y = 3-5, 10 \text{ мол.}\%$

$\begin{matrix} \text{C (Bi}_2\text{O}_3\text{),} \\ \text{мол.}\% \end{matrix} \backslash \begin{matrix} \text{C (Na}_2\text{O),} \\ \text{мол.}\% \end{matrix}$	1	5	10
3	452	453	454
4	459	456	455
5	463	459	457
10	488	475	471

Тенденция, аналогичная поведению плотности стекол, наблюдалась и для значений показателя преломления при всех используемых для измерений длинах волн (рис. 3.33, табл. П1.4, П1.5). Рассчитанные значения числа Аббе изменяются от 50,5 до 71,9, поэтому в соответствии с диаграммой Аббе [148] исследуемые стекла отнесены к классу сверхтяжелых кронов (СТК), за исключением образца, содержащего 10 мол.% Bi_2O_3 и 4 мол.% Na_2O , отнесенного к классу тяжелых баритовых флинтгов (ТБФ).

В случае окрашенных стекол, для которых наблюдается плечо поглощения в области 500 нм, измеренные значения показателей преломления n_F и n_D немного ниже, чем расчетные, что связано с аномалией дисперсии показателя преломления в области края поглощения.

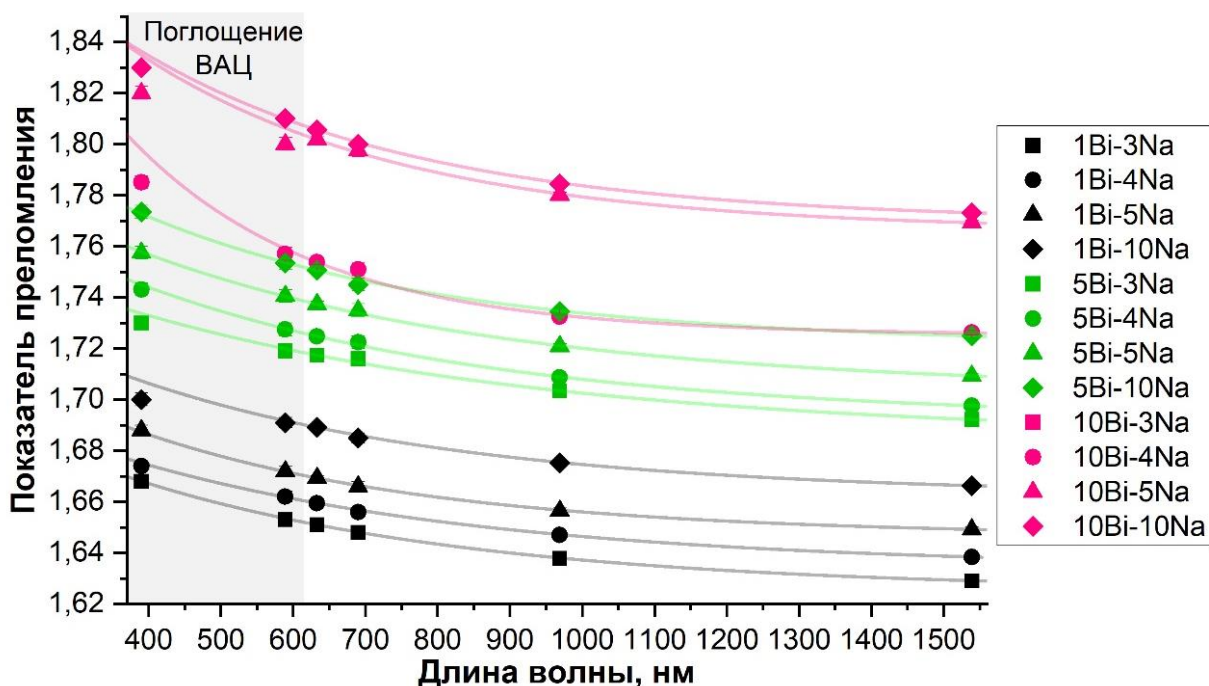


Рис. 3.33. Измеренные значения показателей преломления стекол системы $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x-y)\text{GeO}_2-y\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 1-10$ мол. %; $y = 3, 4, 5, 10$ мол. %)

Спектры комбинационного рассеяния света всех стекол с различным содержанием оксидов висмута и натрия (рис. 3.34) интерпретированы на основании анализа литературных данных [70, 74].

В области низких частот ($\sim 200-390\text{ см}^{-1}$) для всех стекол появляется полоса $\sim 390\text{ см}^{-1}$, связанная с модами связей $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$. Также на всех спектрах КРС образцов имеются две полосы $\sim 455\text{ см}^{-1}$ и 555 см^{-1} , относящиеся к симметричным валентным колебаниям связей $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ 4- и 3-членных колец $[\text{GeO}_4]$, соответственно. Из спектров КРС видно, что при малом содержании Na_2O и Bi_2O_3 в матрице стекла преобладают 4-членные кольца $[\text{GeO}_4]$, с увеличением концентрации Na_2O возрастает образование 3-членных колец.

Полосы 640 см^{-1} и 715 см^{-1} приписаны деформационным изгибным колебаниям связей $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ и колебанию связей $\text{Ge}-\text{O}$ с участием немостиковых атомов кислорода, соответственно. При увеличении содержания Bi_2O_3 и Na_2O данные полосы становятся интенсивней, что говорит об увеличении дефектности структуры.

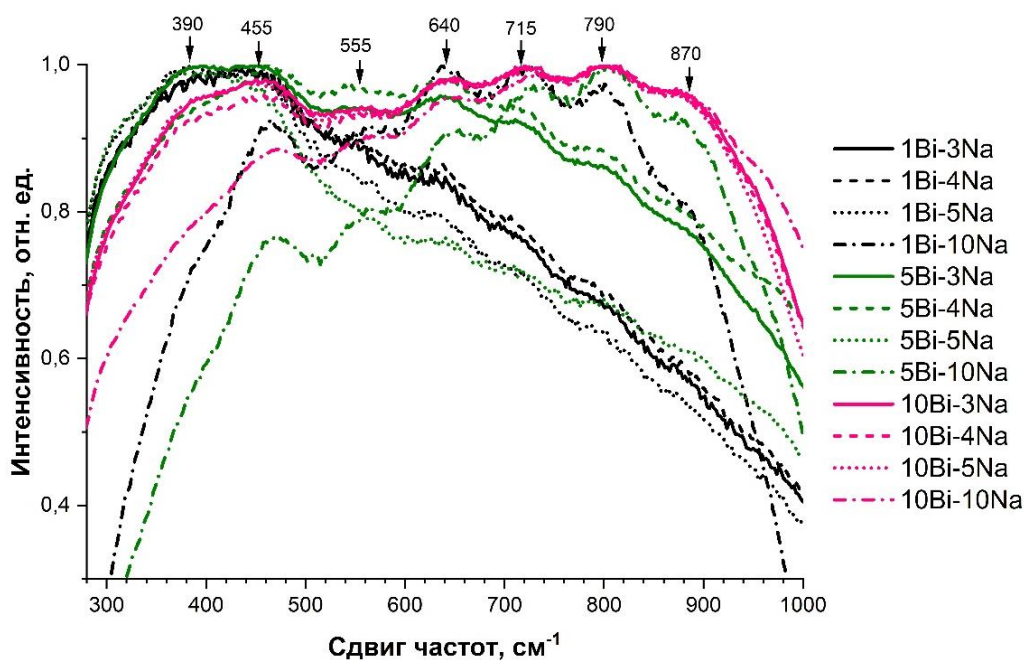


Рис. 3.34. Спектры КРС стекол системы $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x-y)\text{GeO}_2-y\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 1-10$ мол. %; $y = 3, 4, 5, 10$ мол. %)

Также для стекол на спектрах КРС при увеличении содержания оксидов висмута и натрия в диапазоне частот $\sim 700-1000\text{ см}^{-1}$ проявляются две хорошо выраженные полосы $\sim 790\text{ см}^{-1}$ и 870 см^{-1} , которые связаны с антисимметричным колебанием связей $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$. Эти полосы явно слабее для стекол с малым содержанием оксида висмута и выглядят почти как одна очень широкая полоса. В работе [74] сообщалось, что для натрий-германатных стекол при концентрациях ниже концентрации «германатной аномалии» эти полосы были обнаружены при ~ 840 и $\sim 935\text{ см}^{-1}$. Существенная разница в значениях энергий колебаний в наших результатах с приведенными выше, вероятнее всего связана с присутствием в стекле висмута в октаэдрической $[\text{BiO}_6]$ и пирамидальной $[\text{BiO}_3]$ координации. Однако, в этой же работе [74] подробно разобрано появление полос в спектрах КР, связанных с Q^n -единицами тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ при концентрациях щелочного оксида ниже 15 мол.%. Авторы [74] обнаружили, что при содержании Na_2O менее 5 мол. % полосы ~ 790 и 870 см^{-1} относятся к образующимся Q^3 - и Q^2 -единицам.

Анализ ИК-Фурье спектров пропускания стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ (рис. 3.35) показал присутствие полос на 580 см^{-1} , 670 см^{-1} , 860 см^{-1} , 1105 см^{-1} и 1470 см^{-1} .

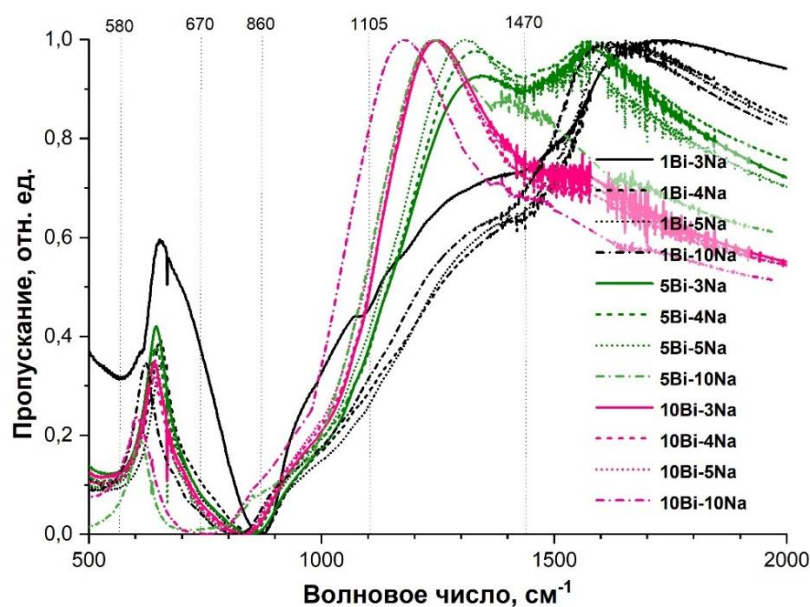


Рис. 3.35. Спектры ИК-пропускания стекол системы $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x-y)\text{GeO}_2-y\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 1-10$ мол. %; $y = 3, 4, 5, 10$ мол. %)

Полоса на 580 см^{-1} соответствует колебаниям связи Ge–O–Ge или O–Ge–O [149], на 860 см^{-1} характеризует антисимметричные растягивающие колебания связи Ge–O–Ge [147]. Колебания на 1470 см^{-1} выражены довольно слабо и отвечают комбинированному колебанию симметричного и антисимметричного растяжения связи Ge–O–Ge [149].

Увеличение количества оксида висмута в стеклах способствовало появлению полосы на 670 см^{-1} , характеризующей колебания октаэдров $[\text{BiO}_6]$ и полосы на 1105 см^{-1} , отвечающей колебаниям связи Bi–O–Ge [149].

На спектрах ИК-пропускания отчетливо видно перераспределение колебательных компонент при увеличении содержания оксида натрия, из чего можно сделать вывод, что присутствие модификатора (натрия) в висмутгерманатных стеклах оказывает существенное влияние на их структурные характеристики.

На спектрах поглощения стекол системы $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x-y)\text{GeO}_2-y\text{Na}_2\text{O}$ (рис. 3.36) наблюдается характерная для висмутовых активных центров широкая полоса поглощения в области 500 нм [32], интенсивность которой возрастает с увеличением концентрации оксида висмута. Примечательно, что увеличение содержания натрия в стеклах приводит к уменьшению значений коэффициента

поглощения для составов с одинаковым содержанием оксида висмута.

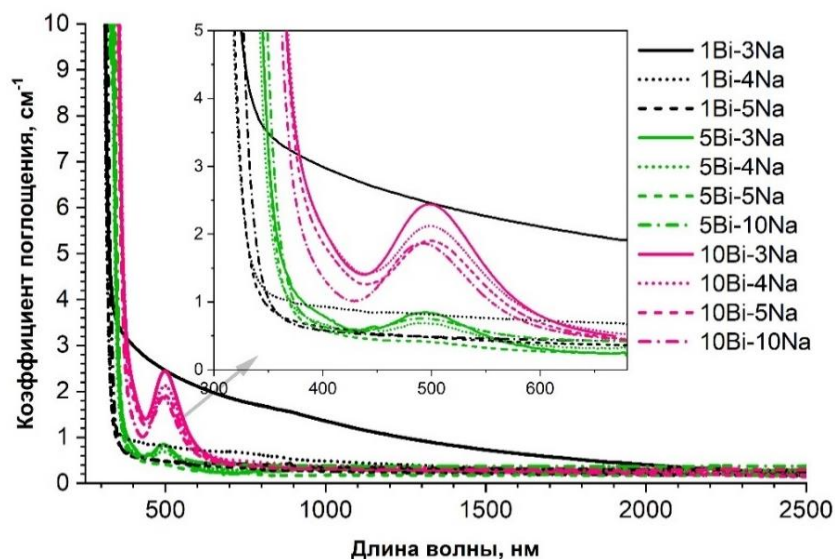


Рис. 3.36. Спектры поглощения стекол системы $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x-y)\text{GeO}_2-y\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 1, 5, 10$ мол. %; $y = 3, 4, 5, 10$ мол. %)

Анализ спектров поглощения показал, что количество ВАЦ зависит от концентраций введенных оксидов висмута и натрия². Край коротковолнового поглощения стекол сдвигается в длинноволновую область с ростом концентрации оксида висмута, поскольку запрещенная зона Bi_2O_3 меньше, чем у GeO_2 . Введение Na_2O в стекло в концентрациях 3–5 и 10 мол.% незначительно смещает положение края поглощения.

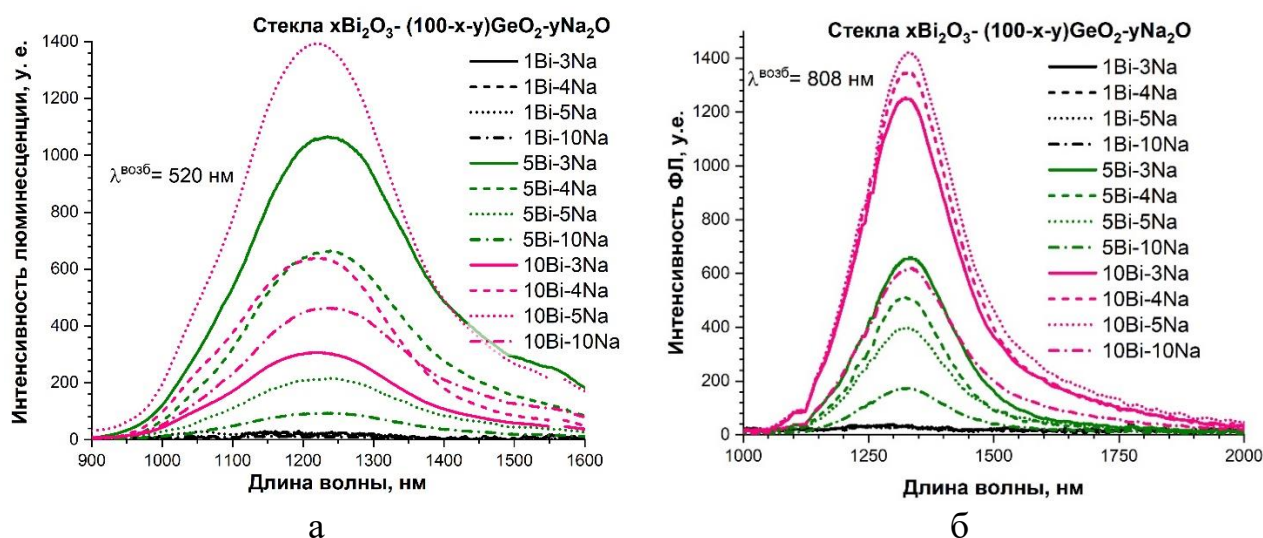


Рис. 3.37. Спектры люминесценции стекол системы $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x-y)\text{GeO}_2-y\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 1, 5, 10$ мол. %; $y = 3, 4, 5, 10$ мол. %): $\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм (а), $\lambda^{\text{возб}} = 808$ нм (б)

² K.S. Serkina, A.A. Trofimova, D.V. Volkova, I.V. Stepanova. Spectral properties of sodium-modified Bi-doped GeO_2 glasses // 2022 International Conference Laser Optics (ICLO). – 2022. – P. 343.

Спектры ФЛ образцов при возбуждении на 520 нм (рис. 3.37 а) и 808 нм (рис. 3.37 б) содержат широкую полосу в области 1000–1700 нм, обусловленную наличием висмутовых активных центров [36].

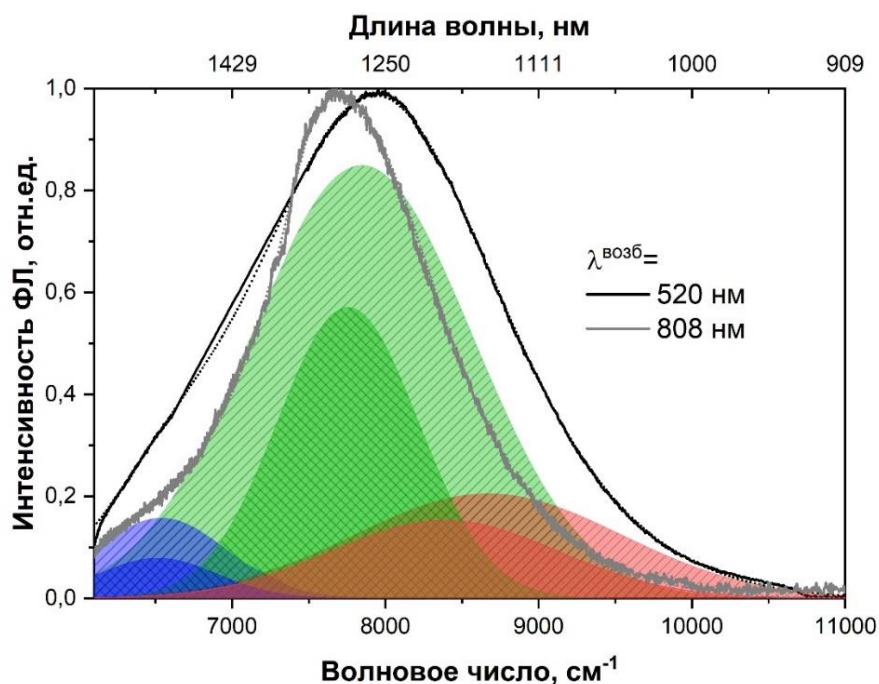


Рис. 3.38. Деконволюция на гауссовы компоненты спектров люминесценции стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ при $\lambda^{\text{возб}} = 520$ и 808 нм

Контуры спектров представлены наложением трех полос с максимумами в области 1160 нм, 1320 нм и 1660 нм, определенных по гауссовым компонентам (рис. 3.38). Первые две компоненты полосы люминесценции принадлежат висмутовым кислород-дефицитным центрам $=\text{Bi}\cdots\text{Ge}\equiv$, различие в положении которых обусловлено наличием или отсутствием ионов алюминия во второй координационной сфере ВАЦ, третья компонента, имеющая наименьшую интенсивность, относится к центрам типа $=\text{Bi}\cdots\text{Bi}=$ [61]. Присутствие алюминия в наших образцах объясняется высокой химической активностью расплава оксида висмута по отношению к корундовым тиглям.

Интенсивность люминесценции в области 1000–1500 нм зависит от содержания как натрия, так и висмута. На основании данных о предполагаемом строении ВАЦ [61] и об изменении сетки германатного стекла при введении щелочного модификатора [82] нами предложена следующая схема поведения Na_2O в висмутгерманатном стекле (рис. 3.39):

- введение оксида натрия приводит к структурным изменениям, создавая в «идеальной» висмутгерманатной сетке ионы немостикового кислорода.
- в области сетки, где существуют кислород-дефицитные висмутовые центры, оксид натрия нивелирует кислородную вакансию и изменяет взаимное расположение ионов германия и висмута, что приводит к разрушению активных центров, вследствие чего интенсивность люминесценции ВАЦ уменьшается.

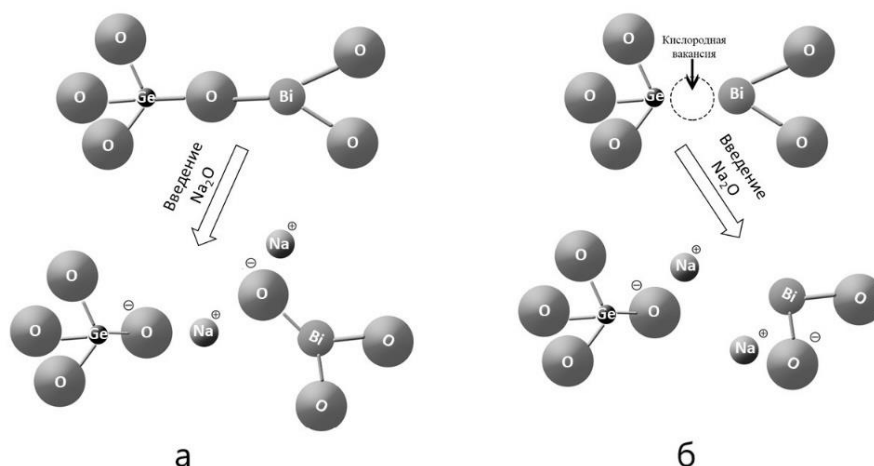


Рис. 3.39. Схема поведения Na_2O в висмутгерманатном стекле:

а) в области обычной сетки, б) в области висмутового активного центра

В рамках серии с одинаковым содержанием оксида натрия увеличение концентрации оксида висмута приводит сначала к увеличению, а затем к снижению интенсивности люминесценции вследствие концентрационного тушения ВАЦ. Обобщение результатов люминесценции по всем образцам показало, что в исследуемых стеклах наиболее интенсивная люминесценция наблюдается при соотношении мольных концентраций оксидов $\frac{c_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{c_{\text{Na}_2\text{O}}} = 2$, обозначенном пунктирной линией на рисунке 3.37. Снижение интенсивности люминесценции при других соотношениях $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ обусловлено двумя механизмами: 1) при $\frac{c_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{c_{\text{Na}_2\text{O}}} < 2$ количество висмутовых центров снижается вследствие привнесения кислорода за счет Na_2O ; 2) при $\frac{c_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{c_{\text{Na}_2\text{O}}} > 2$ начинается концентрационное тушение люминесценции ВАЦ.³

³ **K.S. Serkina**, D.V. Volkova, I.V. Stepanova, K.I. Runina. Synthesis and Spectral-Luminescent Properties of Sodium-Modified Bismuth Germanate Glasses // Glass and Ceramics. – 2024. – V. 81. – PP. 267–271.

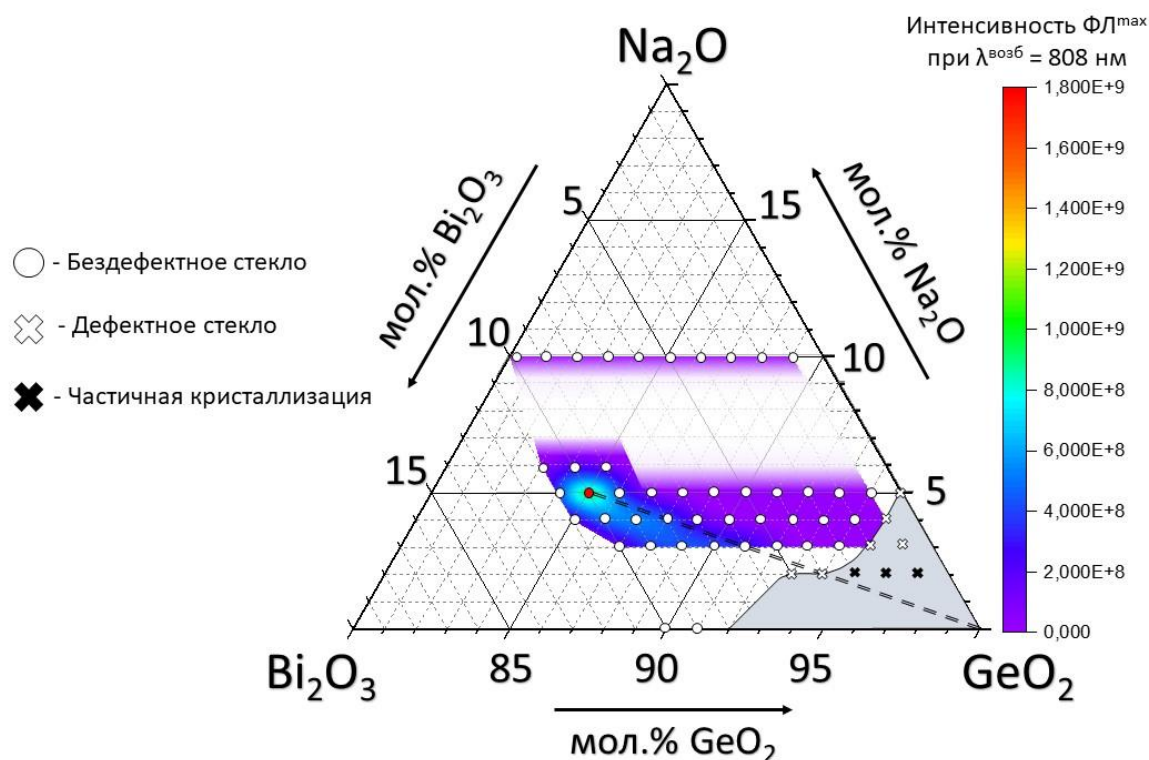


Рис. 3.40. Фрагмент треугольника Гиббса-Розебома с данными по люминесценции для исследованных составов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$. Серым цветом выделена область составов дефектных стекол или частично закристаллизованных образцов

Выявлено, что 10 мол.% Bi_2O_3 и 5 мол.% Na_2O позволяют получить наибольшую интенсивность люминесценции среди стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ (рис. 3.40). С целью проверки этой гипотезы дополнительно были синтезированы близкие по составу стекла содержащие 9–11 мол.% оксида висмута и 4–6 мол.% оксида натрия, исследование люминесцентных свойств которых подтвердило наличие наибольшей интенсивности люминесценции у образца состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, выбранного в качестве матричного состава для дальнейших исследований.

Исследование элементного состава стекол методом энергодисперсионного анализа показало присутствие алюминия в составе всех висмутгерманатных стекол, что обусловлено выдержкой расплава в корундовых тиглях. Количество примеси алюминия возрастает с увеличением содержания оксида висмута или натрия (рис. 3.41), что отмечали ранее в работах [24, 151].

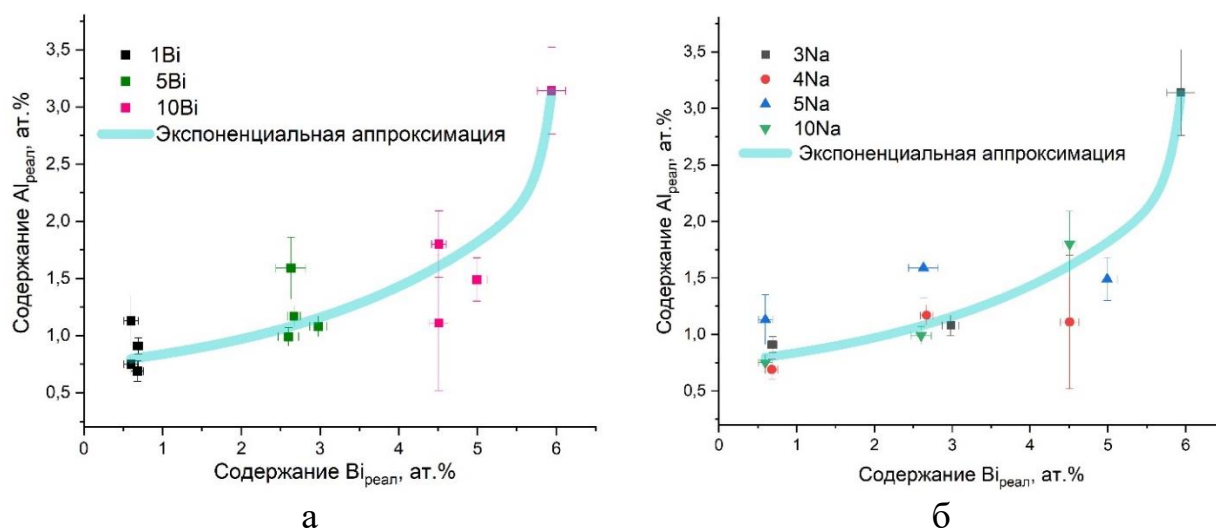


Рис. 3.41. Зависимость содержания алюминия от количества висмута в стеклах системы $Bi_2O_3-GeO_2-Na_2O$

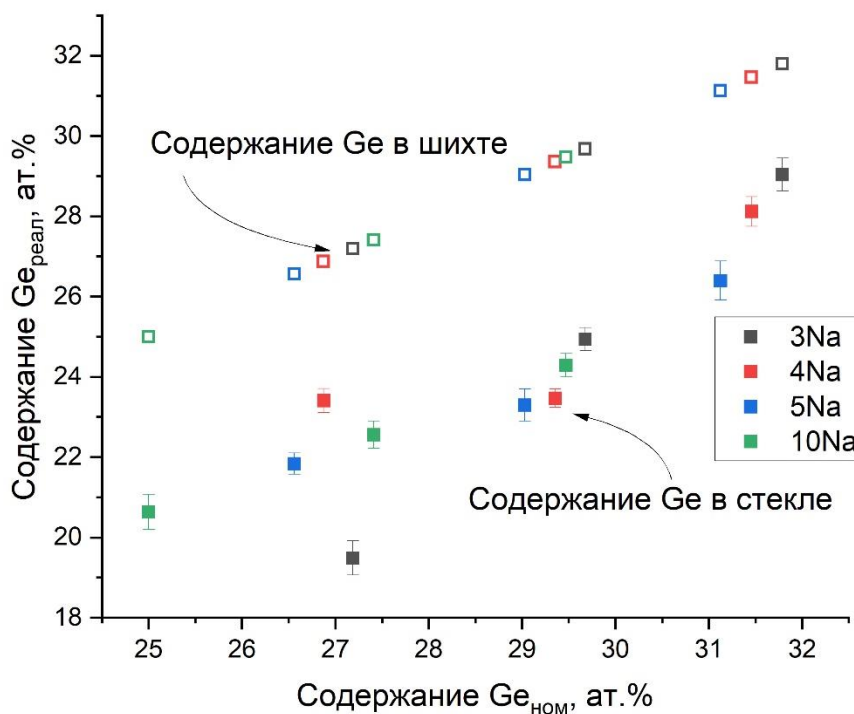


Рис. 3.42. Соотношение номинального и реального содержания германия в стеклах системы $Bi_2O_3-GeO_2-Na_2O$

Стоит отметить, что увеличение доли содержания оксида натрия также способствовало значительному уменьшению содержания германия в стеклах (рис. 3.42). Предположительно, оксид алюминия в значительной мере замещает оксид германия в расплаве, что обусловлено снижением вязкости расплава в присутствии оксида натрия [151].

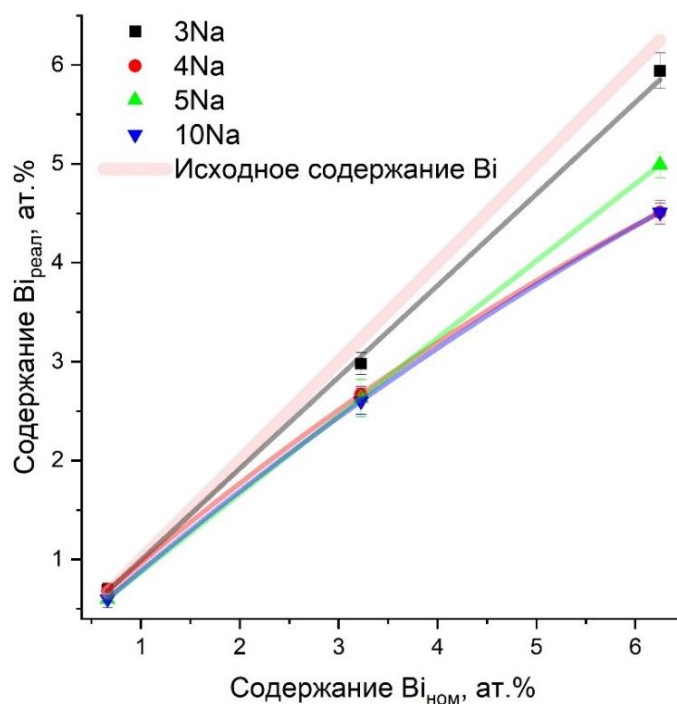


Рис. 3.43. Соотношение номинального и реального содержания висмута в стеклах системы $Bi_2O_3-GeO_2-Na_2O$

Вследствие уменьшения вязкости расплава при увеличении концентрации как оксида висмута, так и карбоната натрия в шихте улетучивание оксида висмута происходило интенсивнее, что привело к снижению доли висмута в стеклах (рис. 3.43).

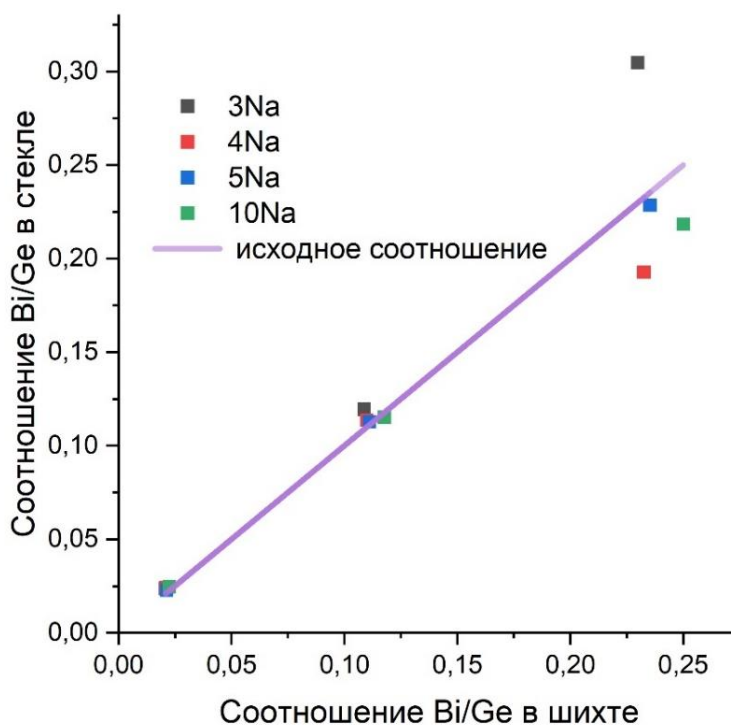


Рис. 3.44. Соотношения Bi/Ge в исходной шихте и в готовых стеклах

Сравнение соотношений Bi/Ge в исходной шихте и в готовых стеклах показало (рис. 3.44), что оно практически не изменяется при малых концентрациях висмута, но снижается при высоких. Этот результат несколько отличается от результатов, полученных в [152], что связано с дополнительным влиянием оксида натрия на уменьшение вязкости расплава.

С целью изучения влияния примеси алюминия на свойства стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ был проведен синтез этого состава в тех же условиях, но с использованием платинового тигля.

Таблица 3.8. Сравнение элементного состава стекол состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, синтезированных в платиновом и корундовом тиглях

Материал тигля	Содержание Bi, ат. %		Содержание Ge, ат. %		Содержание O, ат. %		Содержание Na, ат. %		Содержание Al, ат. %	
	Номинальное	Реальное	Номинальное	Реальное	Номинальное	Реальное	Номинальное	Реальное	Номинальное	Реальное
Pt	6,25	4,74±0,15	26,56	23,03±0,34	64,06	69,01±0,31	3,13	3,22±0,27	0	0
Al ₂ O ₃		4,99±0,13		21,84±0,26		69,18±0,41		2,5±0,21		1,49±0,19

Элементный анализ показал отсутствие каких-либо примесей в составе стекла, синтезированного в платиновом тигле (табл. 3.8). Аналогично стеклам, синтезированным в корундовом тигле, наблюдали существенное уменьшение количества висмута в готовом стекле, связанное с летучестью оксида висмута при выбранной температуре синтеза [24].

Сравнение спектров поглощения показало, что наличие в составе стекол алюминия увеличивает количество ВАЦ, что отражено в усилении поглощения в области 500 нм (рис. 3.45). Вероятно, присутствие алюминия способствует формированию большего количества немостиковых кислородов в сетке стекла, что приводит к увеличению количества висмутовых активных центров.

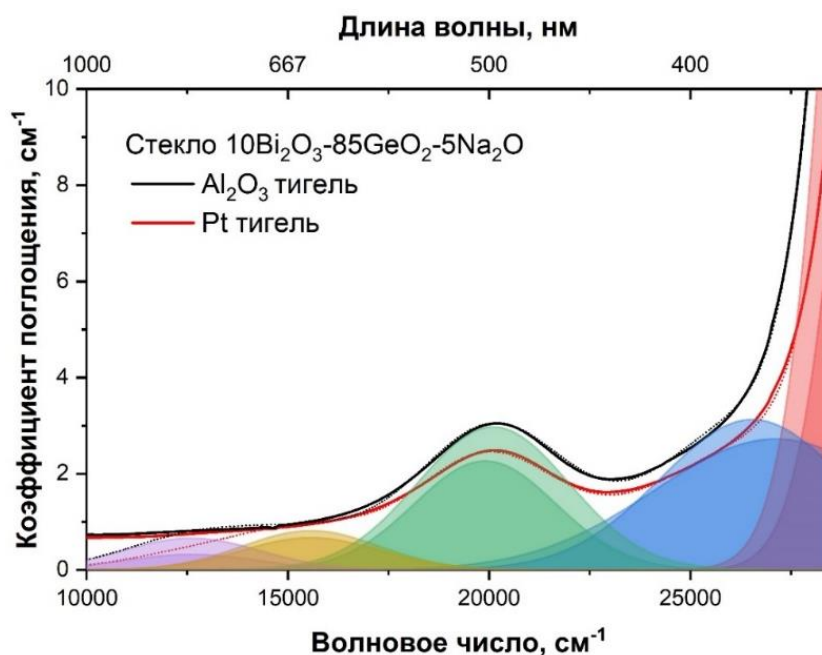


Рис. 3.43. Деконволюция на гауссовы компоненты спектров поглощения стекол состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, синтезированных в платиновом и корундовом тиглях

Спектры люминесценции стекол, синтезированных в платиновом и корундовом тиглях, демонстрируют различие в интенсивности, особенно при возбуждении 808 нм (рис. 3.46, а). Столь значительная разница обусловлена увеличением количества висмутовых активных центров в присутствии примеси алюминия.

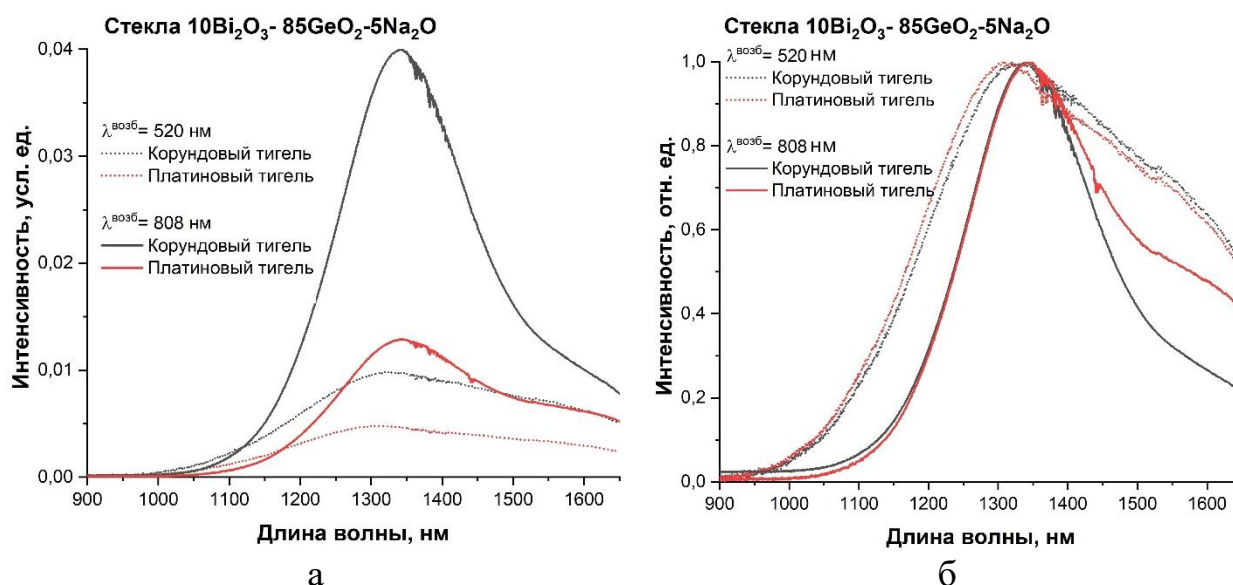


Рис. 3.46 Спектры люминесценции (а) и нормированные спектры люминесценции (б) при $\lambda^{\text{возб}} = 520$ и 808 нм стекол состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, синтезированных в платиновом и корундовом тиглях

Изменение контура люминесценции стекол (рис. 3.46, б) при возбуждении 520 нм является несущественным, однако, в случае возбуждения 808 нм для стекла без примеси алюминия в спектре сильнее проявляется длинноволновая компонента.

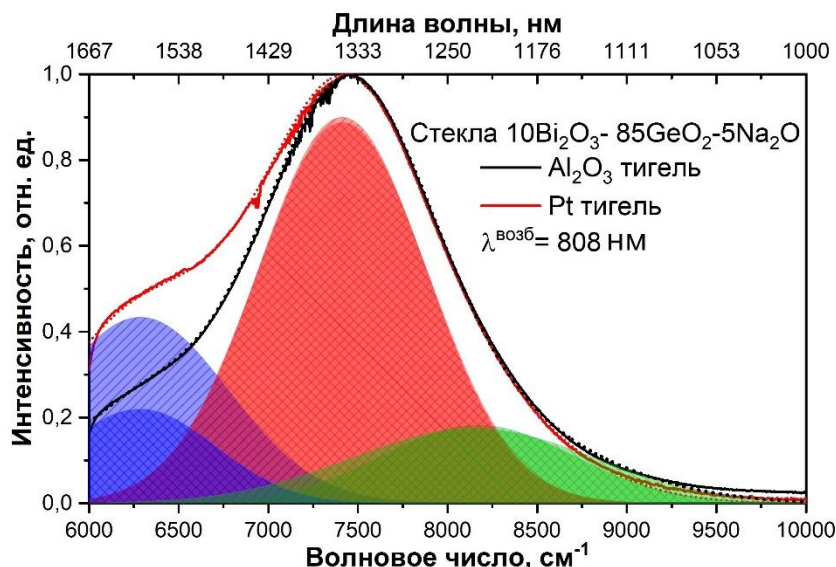


Рис. 3.47. Деконволюция на гауссовы компоненты спектров люминесценции при $\lambda^{\text{возб}} = 808$ нм стекол состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, синтезированных в платиновом и корундовом тиглях

Разложение спектров люминесценции при 808 нм на гауссовы компоненты (рис. 3.47) показало, что изменение контура спектра в стекле без алюминия обусловлено увеличением интенсивности компоненты в области 1600 нм, отнесенной к висмутовым кислород-дефицитным центрам типа $=\text{Bi}\cdots\text{Bi}=$ [61]. Таким образом, примесь алюминия способствует формированию преимущественно висмутовых активных центров, ассоциированных с германием ($=\text{Bi}\cdots\text{Ge}\equiv$).

Кинетики затухания люминесценции были зарегистрированы на максимумах 1200 нм и 1300 нм, при возбуждениях 520 нм и 800 нм, соответственно. Затухание люминесценции в области 1100–1600 нм описывается трехэкспоненциальной функцией (рис. 3.48, табл. 3.9). Полученная из кинетических кривых информация о трех типах активных центров хорошо коррелирует с результатами деконволюции широкой полосы люминесценции на гауссовы компоненты.

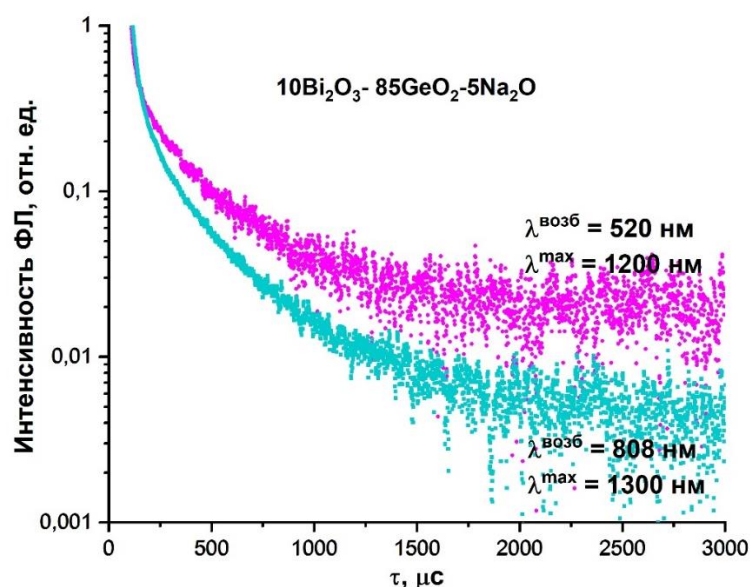


Рис. 3.48. Кинетика затухания люминесценции для стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$

Таблица 3.9. Значение времен жизни центров ФЛ для стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$

$\lambda_{\text{возб}}$, нм	τ_1 , мкс	τ_2 , мкс	τ_3 , мкс
520	$20,1 \pm 0,1$	$94,9 \pm 1,3$	$363,4 \pm 3,8$
808	$14,4 \pm 0,3$	$94,7 \pm 4,5$	$363,9 \pm 7,8$

При регистрации люминесценции на длине волны 1200 нм при $\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм быстрые центры ФЛ имеют время жизни $\sim 20\text{--}26$ мкс, средние $\sim 94\text{--}144$ мкс, медленные $\sim 363\text{--}511$ мкс. Кинетики затухания ФЛ в области люминесценции 1300 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 800$ нм), принадлежащей ВАЦ, для всех образцов также описываются кинетикой трехэкспоненциального затухания и имеют времена жизни, схожие с данными при $\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм. Быстрые центры ФЛ имели время жизни $\sim 14\text{--}18$ мкс, средние $\sim 94\text{--}136$ мкс, медленные $\sim 363\text{--}455$ мкс.

В ряде работ получены схожие по значениям времена жизни люминесценции висмутовых стекол в ближнем ИК-диапазоне [153–155]. Некоторое различие времен жизни ФЛ могут быть связаны с различием в условиях регистрации.

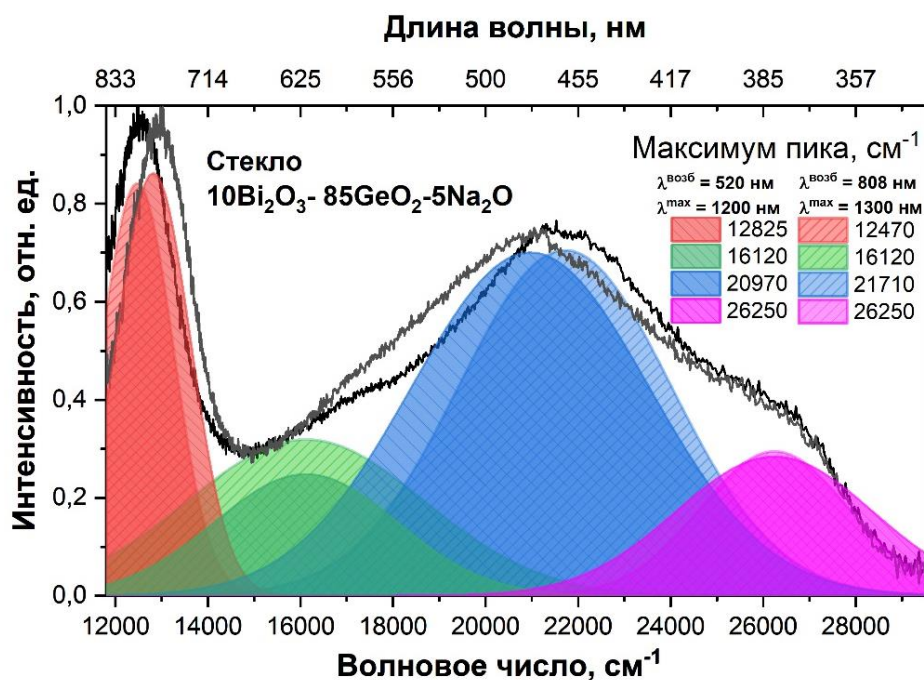


Рис. 3.49. Деконволюция на гауссовы компоненты спектров возбуждения стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ при $\lambda^{\text{возб}} = 520$ и 808 нм

Спектры возбуждения, снятые с максимумов полос ФЛ на длине волны 1200 нм при $\lambda^{\text{возб}} = 520 \text{ нм}$ и 1300 нм при $\lambda^{\text{возб}} = 800 \text{ нм}$, представляют собой суперпозицию гауссовых компонент, наиболее выраженными из которых являются компоненты в областях 470 и 800 нм (рис. 3.49). Схожий спектр возбуждения получен в работе [154], где с увеличением содержания GeO_2 в стекле появляется широкополосная функция возбуждения с основными компонентами около 340 нм , 500 нм и 720 нм . Для образца с $90 \text{ мол.}\% \text{ GeO}_2$ [154] была обнаружена четвертая полоса возбуждения при $\sim 580 \text{ нм}$, что подтверждает сосуществование нескольких типов ВАЦ в стеклах с высокой концентрацией оксида германия.

На основании спектров поглощения, люминесценции, возбуждения и кинетики затухания люминесценции, полученных в настоящей работе, предложены диаграммы энергетических уровней, характеризующие люминесценцию висмутовых активных центров стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ (рис. 3.50).

Основная часть схемы показывает уровни энергии ВАЦ и их положения относительно возбуждающего излучения, сплошными черными стрелками

показаны фотоны возбуждения, красными – люминесценции, а прерывистыми волнистыми стрелками обозначены безызлучательные переходы.

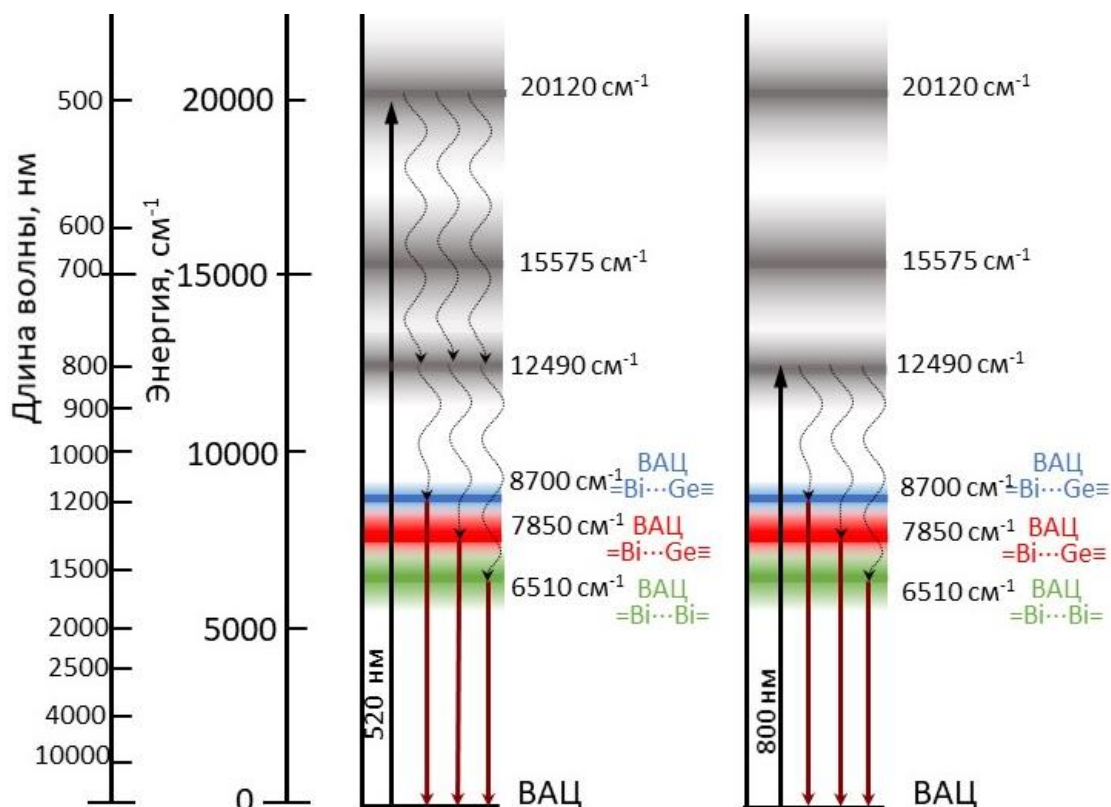


Рис. 3.50. Диаграмма энергетических уровней для стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ при $\lambda^{\text{возб}} = 520 \text{ нм}, 800 \text{ нм}$

В случае возбуждения 520 нм поглощение фотона с большей энергией ($\sim 19230 \text{ см}^{-1}$) возбуждает систему на более высокий уровень с центром в области 20120 см^{-1} и шириной порядка 4000 см^{-1} . Изначально энергия возбуждения релаксирует безызлучательно до уровня с энергией $\sim 12490 \text{ см}^{-1}$, затем происходит вторая безызлучательная релаксация на уровни 8700 см^{-1} , 7850 см^{-1} и 6510 см^{-1} , с последующим испусканием фотона.

При возбуждении 800 нм ($\sim 12500 \text{ см}^{-1}$) фотон переводит систему с основного уровня в возбужденное состояние, с последующей безызлучательной релаксацией на уровни (8700 см^{-1} , 7850 см^{-1} и 6510 см^{-1}), с которых происходит люминесценция.

Таким образом, предложенная схема демонстрирует, что длина волны возбуждения определяет, какие энергетические уровни участвуют в процессе. Применение возбуждения с высокой энергией может способствовать

возникновению дополнительных безызлучательных процессов, что снижает интенсивность люминесценции ВАЦ.

3.4. Заключение по главе 3

1. Исследование стекол системы $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$ ($x=5-50$ мол.%) показало наличие в них висмутовых активных центров, количество которых возрастает с увеличением содержания оксида висмута, что приводит к концентрационному тушению люминесценции. Стекла, проявляющие наиболее интенсивную люминесценцию в ближней ИК-области, обладали недостаточным для активной среды качеством.

2. Введение щелочных модификаторов позволило получить стекла хорошего качества с относительно высоким содержанием Bi_2O_3 . Для стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{R}_2\text{O}$ ($x=1-10$ мол.%, $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) исследовано влияние типа щелочного модификатора на физико-химические, структурные и спектрально-люминесцентные характеристики. Показано, что стекла, модифицированные Na_2O , обладают наибольшей интенсивностью люминесценции ВАЦ среди исследованных стекол.

3. Детальное изучение спектрально-люминесцентных свойств стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ показало, что, изменяя концентрации Bi_2O_3 и Na_2O , возможно регулировать интенсивность люминесценции ВАЦ. Выявлено, что состав стеклянной матрицы $10\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{GeO}_2-5\text{Na}_2\text{O}$ позволяет получить наибольшую интенсивность люминесценции ВАЦ среди исследованных стекол данной системы.

4. На основе спектральных характеристик стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{GeO}_2-5\text{Na}_2\text{O}$ предложены энергетические диаграммы висмутовых активных центров.

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ. ЛЕГИРОВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

4.1. Легирование висмутгерманатных стекол РЗИ

Дополнительное уширение рабочего спектрального диапазона люминесценции висмутсодержащих стекол можно получить путем легирования редкоземельными ионами. В качестве критериев выбора типа редкоземельного иона были обозначены:

- наличие люминесценции в ближнем ИК-диапазоне на границах собственной люминесценции ВАЦ,
- возможность возбуждения люминесценции РЗИ длинами волн, характерными для возбуждения ВАЦ,
- вероятное энергетическое взаимодействие легирующего иона и висмутовых активных центров.

Легирование стекол проводили тремя различными редкоземельными ионами (Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}). Исследование влияния легирования редкоземельными ионами на спектрально-люминесцентные свойства стекол проводили для матриц состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$, $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ (мол. %), в которые сверх стехиометрии вводили Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 в различных количествах.

4.1.1. Легирование ионами эрбия

Ионы эрбия имеют полосы поглощения, совпадающие с полосами возбуждения висмутовых активных центров, и проявляют интенсивную люминесценцию в ближнем ИК-диапазоне с области 1550 нм, что соответствует длинноволновой границе люминесценции ВАЦ. Исследуемые стекла имели мольный состав: $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Er}_2\text{O}_3$ и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Er}_2\text{O}_3$, где $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ и $0,5$ мол.% (рис. 4.1).

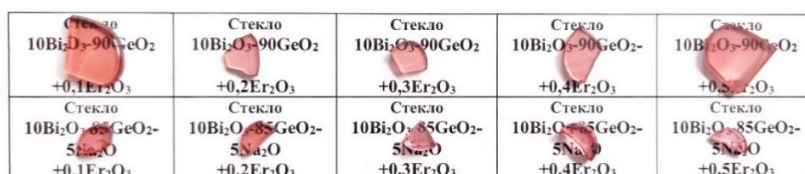


Рис. 4.1. Внешний вид стекол систем

$10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Er}_2\text{O}_3$ и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Er}_2\text{O}_3$

На спектрах поглощения всех исследованных образцов (рис. 4.2) наблюдается плечо поглощения при 500 нм, характерное для висмутовых активных центров. Легированные эрбием стекла имеют сложный контур спектра поглощения в области 450–550 нм, который обусловлен наложением полос поглощения ВАЦ и Er^{3+} . На спектрах присутствуют характерные для ионов Er^{3+} полосы с максимумами на 379 нм, 490 нм, 522 нм, 653 нм, 797 нм, 977 нм и 1530 нм, соответствующие энергетическим переходам $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ и $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ [103].

Интенсивность полос поглощения Er^{3+} возрастала по мере увеличения содержания оксида эрбия. Следует отметить, что в случае стекол без оксида натрия поглощение ионов эрбия более интенсивно в области до 600 нм, поскольку в данном диапазоне спектр поглощения является суперпозицией полос эрбия и ВАЦ.

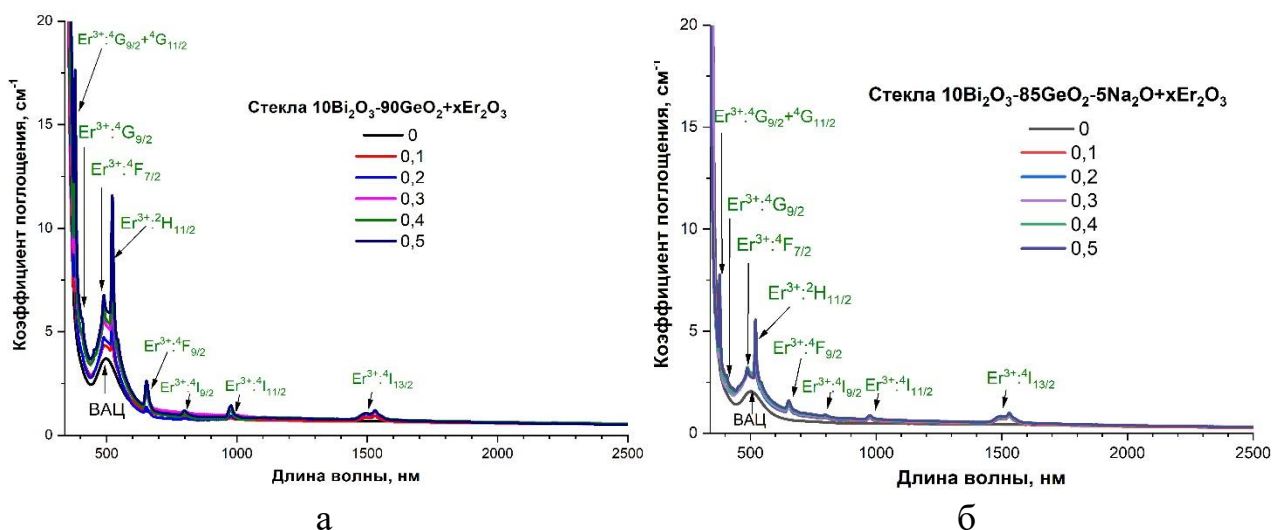


Рис. 4.2. Спектры поглощения стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Er}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Er}_2\text{O}_3$ (б)

На спектрах люминесценции стекол, легированных оксидом эрбия, при возбуждении 520 нм люминесценция ВАЦ в области 1100–1500 нм отсутствует вне зависимости от содержания эрбия (рис. 4.3). На спектрах наблюдается только полоса люминесценции на 1560 нм, соответствующая спектральному переходу $\text{Er}^{3+}: ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ [114]. Интенсивность данной полосы возрастает с ростом содержания оксида эрбия, поскольку длина волны возбуждения 520 нм является типичной для Er^{3+} . Вероятно, при возбуждении 520 нм ВАЦ полностью передают

энергию на Er^{3+} . Сравнение стекол с натрием и без него (рис. 4.3) показало, что при введении натрия в матрицу висмутгерманатного стекла люминесценция эрбия становится менее интенсивной.

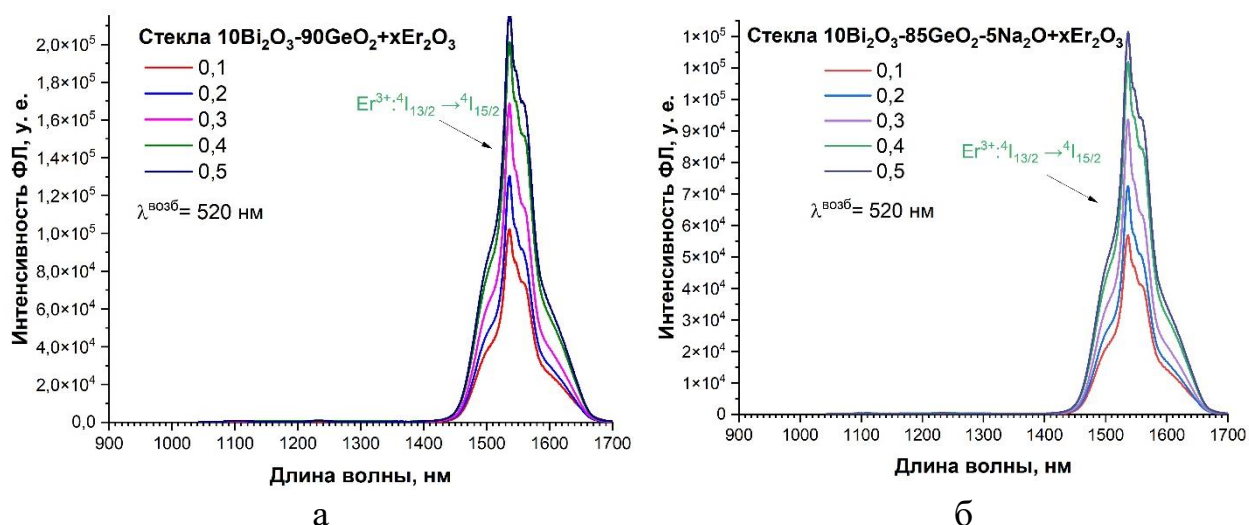


Рис. 4.3. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм) стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3-90\text{GeO}_2 + x\text{Er}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{GeO}_2-5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Er}_2\text{O}_3$ (б)

Это подтверждает, что в присутствии висмута возбуждение на Er^{3+} идет как напрямую от источника, так и через ВАЦ. Уменьшение количества ВАЦ в висмут-натрий-германатном стекле приводит к снижению интенсивности люминесценции Er^{3+} .

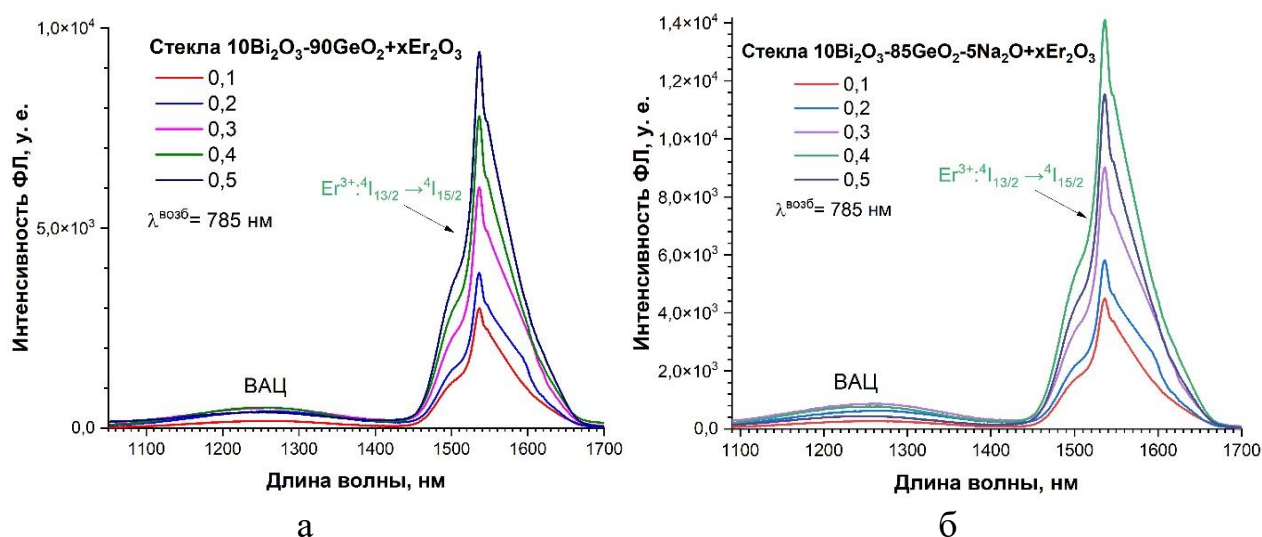


Рис. 4.4. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 785$ нм) стекол системы $10\text{Bi}_2\text{O}_3-90\text{GeO}_2 + x\text{Er}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{GeO}_2-5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Er}_2\text{O}_3$ (б)

С изменением длины волны возбуждения на 785 нм стекла, легированные эрбием, демонстрируют люминесценцию, связанную с ВАЦ (рис. 4.4). И поскольку ионы эрбия поглощают на длине волны 797 нм, вероятно, здесь

происходит одновременное возбуждение ВАЦ и Er^{3+} [119], что видно из увеличения интенсивностей полос люминесценции эрбия. Вероятно, с увеличением содержания Er_2O_3 часть энергии возбуждения ВАЦ переходит на Er^{3+} , что приводит к снижению люминесценции ВАЦ.

4.1.2. Легирование ионами тулия

Для ионов Tm^{3+} характерна люминесценция в диапазоне 1700–2100 нм, следовательно, добавление в висмутгерманатные стекла оксида тулия позволит расширить спектральный диапазон их люминесценции в длинноволновой области. Стекла, легированные тулием, имели мольный состав: $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Tm}_2\text{O}_3$ и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Tm}_2\text{O}_3$, где $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ и $0,5$ мол.% (рис. 4.5)⁴.

Стекло $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ +0,01 Tm_2O_3	Стекло $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ +0,025 Tm_2O_3	Стекло $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ +0,05 Tm_2O_3	Стекло $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ +0,075 Tm_2O_3	Стекло $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ +0,1 Tm_2O_3
Стекло $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ +0,01 Tm_2O_3	Стекло $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ +0,025 Tm_2O_3	Стекло $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ +0,05 Tm_2O_3	Стекло $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ +0,075 Tm_2O_3	Стекло $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ +0,1 Tm_2O_3

Рис. 4.5. Внешний вид стекол систем

$10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Tm}_2\text{O}_3$ и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Tm}_2\text{O}_3$

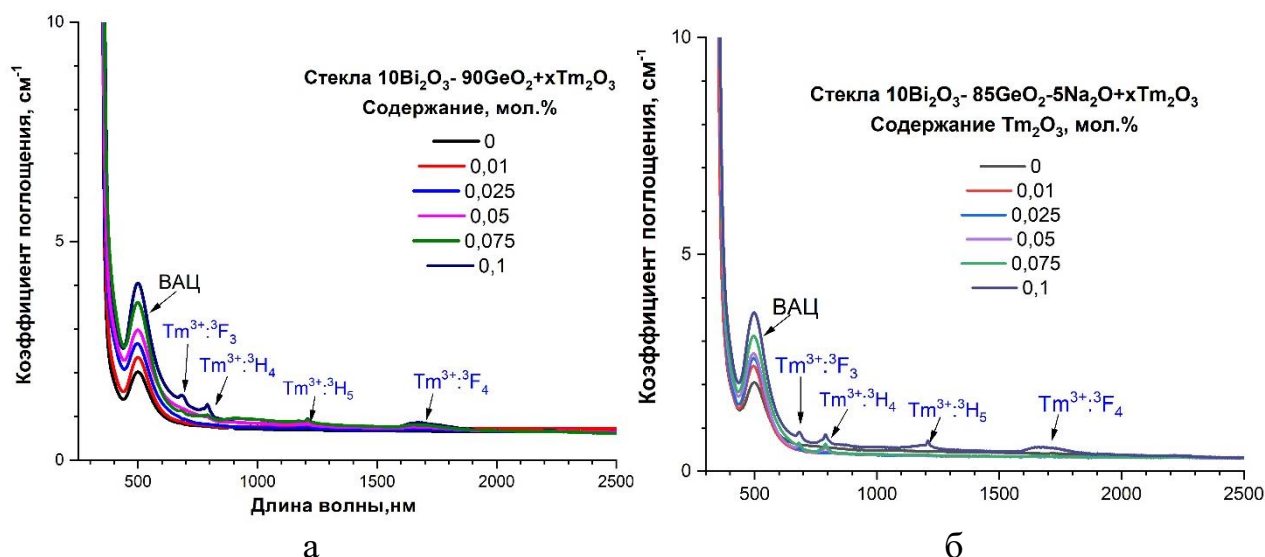


Рис. 4.6. Спектры поглощения стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Tm}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Tm}_2\text{O}_3$ (б)

⁴ K.S. Serkina, A.V. Korol, D.V. Volkova, I.V. Stepanova, K.I. Runina. Sodium modification effect on the Tm^{3+} -doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ glasses NIR luminescence // IEEE 2024 International Conference Laser Optics (ICLO). – 2024. – P. 408.

Стекла тулиевой серии (рис. 4.6) обладают характерным для ВАЦ поглощением в области 500 нм [43], увеличение интенсивности которого с ростом концентрации тулия предположительно связано с увеличением количества висмутовых активных центров при добавлении Tm_2O_3 [98].

Также при добавлении оксида тулия на спектрах проявляются полосы поглощения ионов Tm^{3+} на 685 нм, 785 нм, 1210 нм и 1670 нм, связанные с переходами $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ и $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$, соответственно [94].

Люминесценция стекол, легированных оксидом тулия (рис. 4.7), при возбуждении 520 нм представлена суперпозицией широкой полосы с максимумом на 1280 нм, характерной для висмутовых активных центров, и полосы с максимумом на 1800 нм, характерной для $\text{Tm}^{3+}: ^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$.

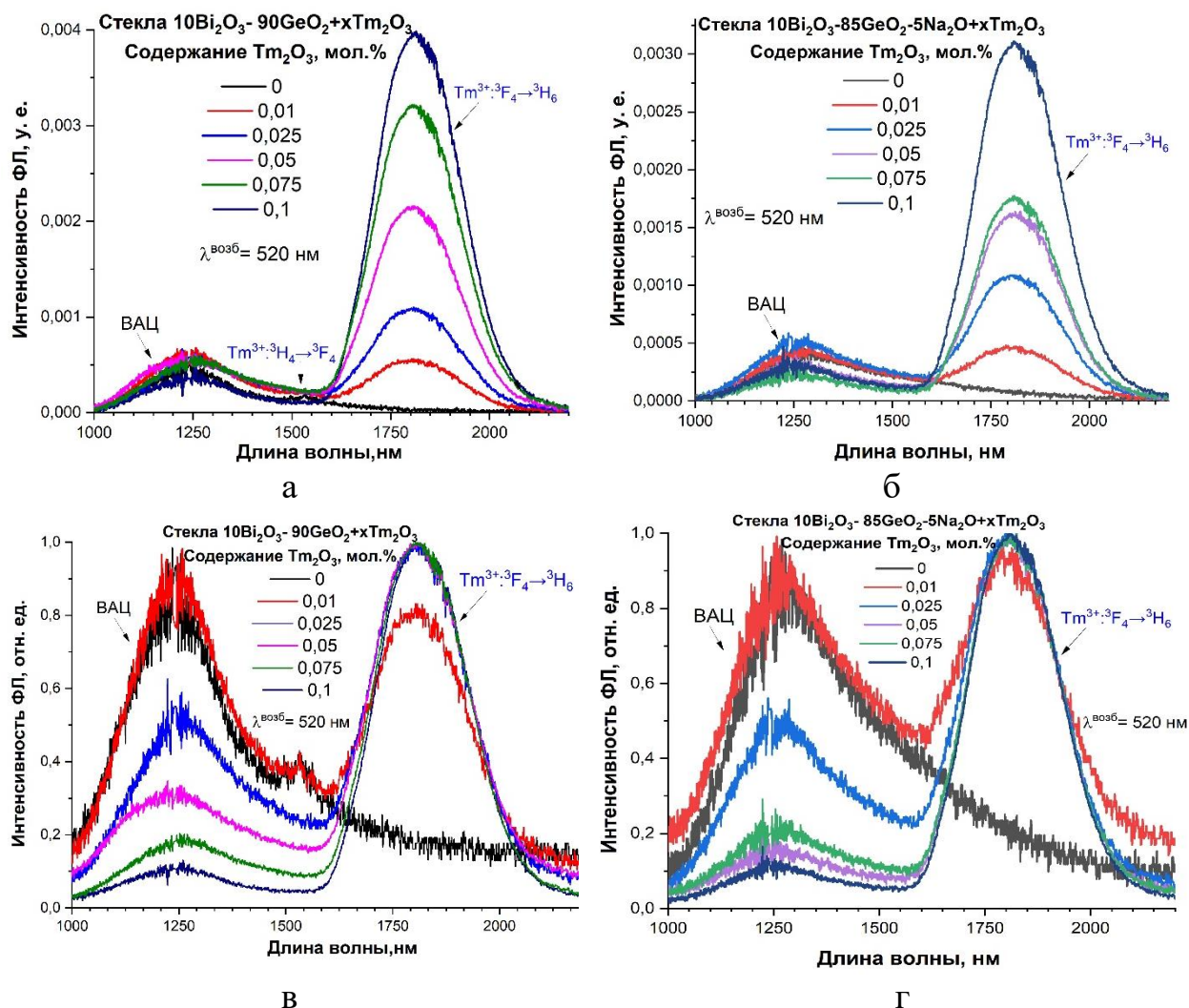


Рис. 4.7. Спектры люминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Tm}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Tm}_2\text{O}_3$ (б), нормированные спектры люминесценции стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Tm}_2\text{O}_3$ (в) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Tm}_2\text{O}_3$ (г)

Введение оксида тулия в количестве до 0,075 мол.% в висмутгерманатную матрицу (рис. 4.7, а) и до 0,025 мол.% в висмут-натрий-германатную матрицу (рис. 4.7, б) повышает интенсивность люминесценции ВАЦ в ближней ИК-области. Вероятно, введение Tm_2O_3 в таком количестве, способствует росту концентрации ВАЦ. По мере роста концентрации оксида тулия интенсивность полосы ВАЦ снижается, при одновременном существенном росте интенсивности полосы Tm^{3+} на 1800 нм. Наблюдаемое перераспределение полос может говорить о переносе энергии возбуждения от ВАЦ к Tm^{3+} (рис. 4.7 в, г). Также в пользу данного предположения говорит то, что возбуждение на 520 нм не характерно для ионов тулия [95]. В спектрах люминесценции стекол, легированных оксидом тулия (рис. 4.8), при возбуждении 808 нм помимо полосы люминесценции Tm^{3+} на 1800 нм, появляется полоса на 1470 нм, соответствующая переходу $\text{Tm}^{3+}:^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$. Интенсивность данной полосы снижается с увеличением содержания оксида тулия, что связано с процессом кросс-релаксации ($^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_4$) [92].

Для стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ (рис. 4.8 а) интенсивность люминесценции висмутовых активных центров при $\lambda^{\text{возб}} = 808$ нм возрастает с увеличением содержания Tm_2O_3 вплоть до 0,05 мол.%. Постепенное увеличение содержания ионов Tm^{3+} приводит к усилению их собственной люминесценции (аналогично спектрам ФЛ при $\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм). Стекла системы $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ не демонстрируют усиление люминесценции ВАЦ, однако для данных стекол при минимальном легировании оксидом тулия (0,01 мол.%) наблюдается минимальная разница в относительной интенсивности люминесценции ионов тулия по отношению к ВАЦ (рис. 4.8 в).

Исследование люминесцентных характеристик стекол при $\lambda^{\text{возб}} = 808$ нм показало возможность усиления люминесценции ВАЦ и уширения полосы ФЛ вплоть до 2200 нм за счёт проявления интенсивной люминесценции ионов тулия. Наблюдаемые изменения в интенсивности и контуре полос люминесценции позволяют предположить, что при малом содержании оксида тулия и большом количестве ВАЦ происходит передача энергии от Tm^{3+} к ВАЦ (рис. 4.8 а, в).

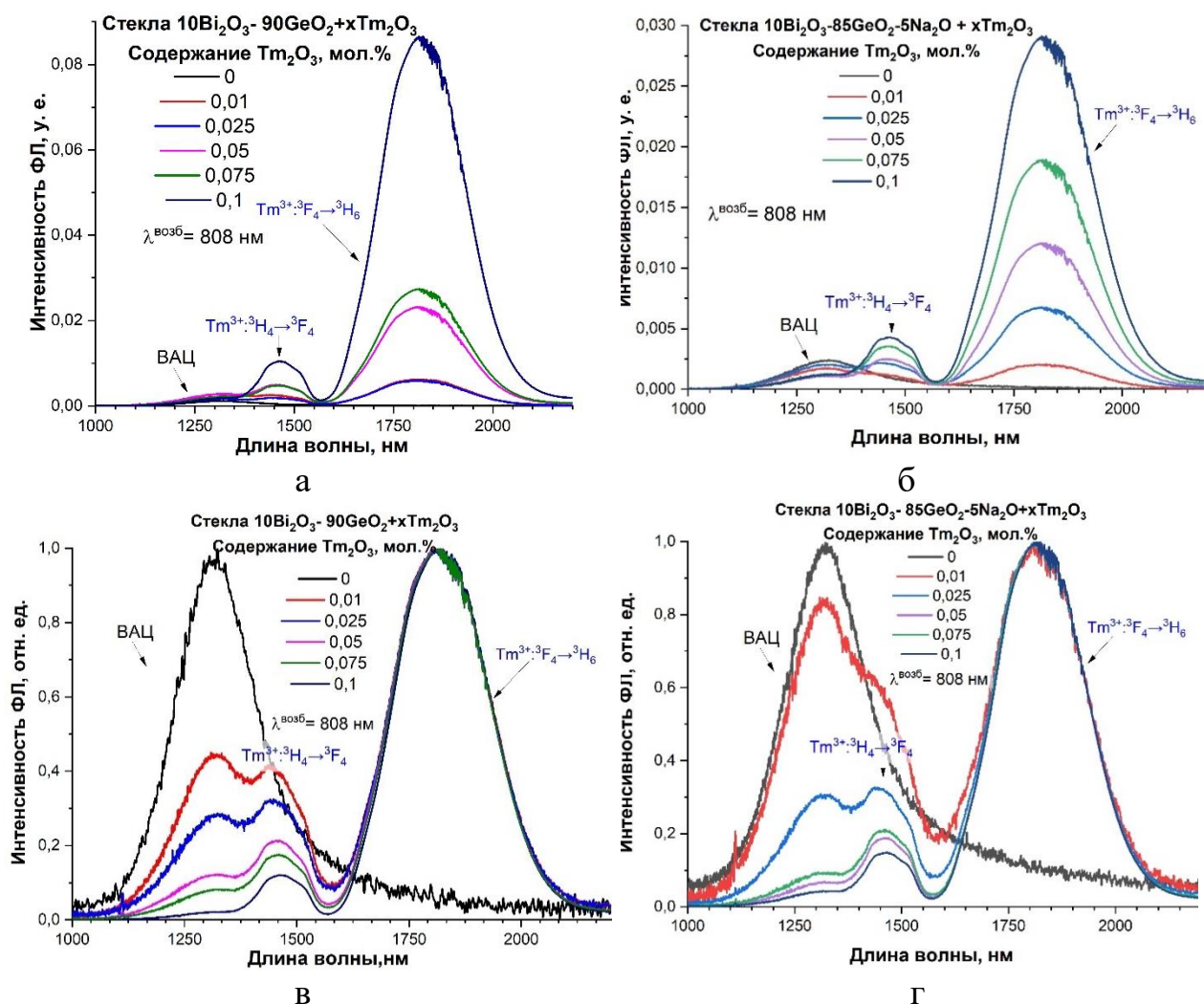


Рис. 4.8. Спектры люминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 808$ нм стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Tm}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Tm}_2\text{O}_3$ (б), нормированные спектры люминесценции стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Tm}_2\text{O}_3$ (в) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Tm}_2\text{O}_3$ (г)

Уменьшение количества ВАЦ и увеличение количества ионов тулия способствует передаче энергии от ВАЦ к Tm^{3+} – вероятнее всего ВАЦ в данном случае являются сенситизатором для Tm^{3+} . Одновременно при увеличении концентрации Tm_2O_3 в стеклах возрастает вероятность процесса кросс-релаксации ионов тулия (${}^3\text{H}_4 + {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4 + {}^3\text{F}_4$) (рис. 4.8 б, г).

4.1.3. Легирование ионами иттербия

Ионы иттербия обладают люминесценцией в диапазоне 900–1100 нм, что соответствует коротковолновой границе люминесценции ВАЦ. Также для иттербия характерны две степени окисления Yb^{3+} и Yb^{2+} , введение иттербия в висмутгерманатные стекла может способствовать появлению восстановительного эффекта, приводящего к увеличению количества ВАЦ.

Стекло 10Bi ₂ O ₃ -90GeO ₂ +0,1Yb ₂ O ₃	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -90GeO ₂ +0,2Yb ₂ O ₃	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -90GeO ₂ +0,3Yb ₂ O ₃	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -90GeO ₂ +0,4Yb ₂ O ₃	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -90GeO ₂ +0,5Yb ₂ O ₃
Стекло 10Bi ₂ O ₃ -85GeO ₂ - 5Na ₂ O +0,1Yb ₂ O ₃	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -85GeO ₂ - 5Na ₂ O +0,2Yb ₂ O ₃	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -85GeO ₂ - 5Na ₂ O +0,3Yb ₂ O ₃	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -85GeO ₂ - 5Na ₂ O +0,4Yb ₂ O ₃	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -85GeO ₂ - 5Na ₂ O +0,5Yb ₂ O ₃

Рис. 4.9. Внешний вид стекол систем



Внешний вид стекол, легированных иттербием, состав которых описывается общей формулой $10\text{Bi}_2\text{O}_3-90\text{GeO}_2 + x\text{Yb}_2\text{O}_3$ и $10\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{GeO}_2-5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Yb}_2\text{O}_3$, где $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ и $0,5$ мол.% представлен на рисунке 4.9. Введение оксида иттербия незначительно усиливает красную окраску образцов. Стоит отметить, что в стеклах без оксида натрия при концентрациях 0,4 мол.% и 0,5 Yb_2O_3 происходит помутнение стекол вследствие кристаллизации, что подтверждено оптическим анализом.

На спектрах поглощения стекол, легированных Yb_2O_3 (рис. 4.10), прослеживается увеличение интенсивности поглощения в области 500 нм, связанное с ростом концентрации ВАЦ.

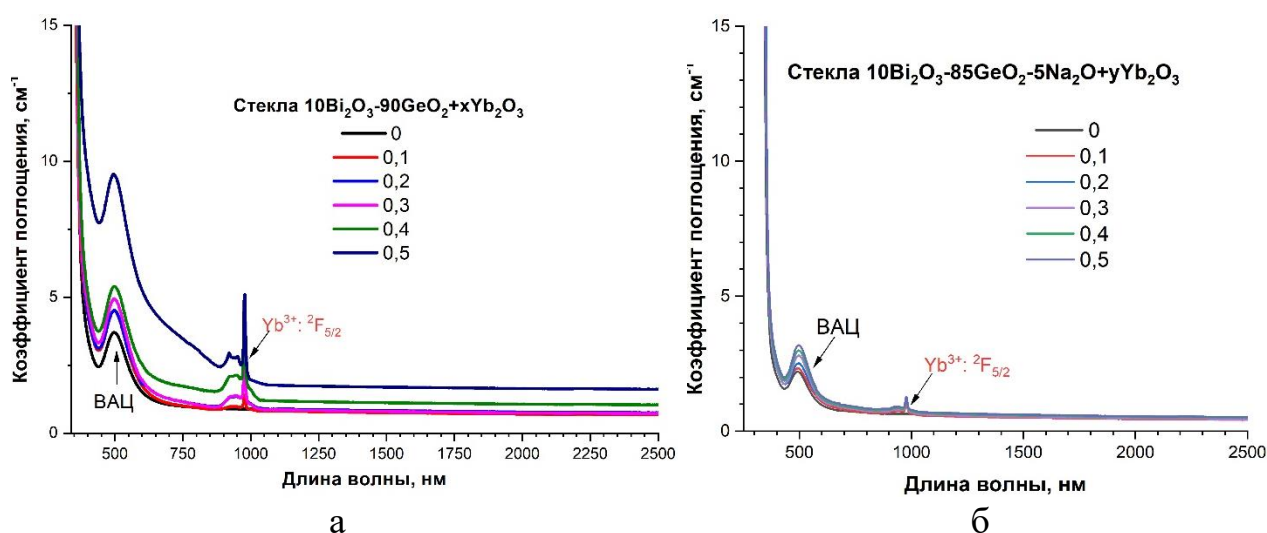
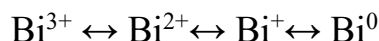
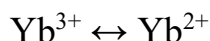


Рис. 4.10. Спектры поглощения стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3-90\text{GeO}_2 + x\text{Yb}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{GeO}_2-5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Yb}_2\text{O}_3$ (б)

Обычно увеличение поглощения в области 500 нм связано с ростом содержания оксида висмута в составе стекла, однако, в данном случае концентрация висмута была постоянной. Вероятно, увеличение концентрации ВАЦ вызвано конкурирующими окислительно-восстановительными

процессами, протекающими в расплаве [156]:



Собственные полосы поглощения Yb^{2+} лежат в УФ области за пределами коротковолнового поглощения матрицы висмутгерманатных стекол, а полосы поглощения Yb^{3+} приходятся на диапазон 900–1000 нм и не накладываются на область поглощения ВАЦ.

Уменьшение пропускания в спектрах образцов висмутгерманатных стекол, содержащих 0,4 и 0,5 мол.% Yb_2O_3 , связано с формированием в объеме стекла кристаллических включений. В стеклах, модифицированных оксидом натрия, кристаллизации не наблюдалось.

Несмотря на длину волны возбуждения 520 нм, не характерную для Yb^{3+} (у Yb^{3+} отсутствуют полосы поглощения в области 500 нм), на спектрах люминесценции видна типичная полоса люминесценции Yb^{3+} в области 980–1060 нм, интенсивность которой возрастает при увеличении содержания Yb_2O_3 в случае обеих матриц (рис. 4.11).

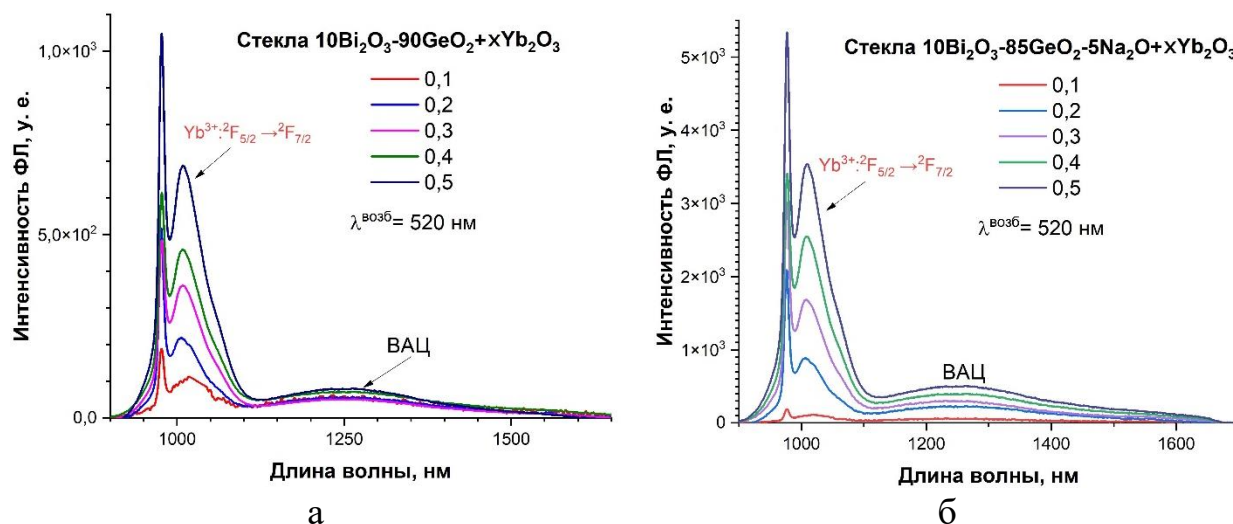


Рис. 4.11. Спектры люминесценции при $\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Yb}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Yb}_2\text{O}_3$ (б)

Вероятно, возбуждение люминесценции происходит за счет переноса энергии возбуждения с ВАЦ на Yb^{3+} . Интенсивность полосы ФЛ ВАЦ возрастает при увеличении содержания иттербия только в висмут-натрий-германатных стеклах (рис. 4.11 б), что вероятно связано со стабилизацией низковалентных

форм висмута при обменном взаимодействии ионов иттербия и ВАЦ. Для стекол без Na_2O (рис. 4.11 а) усиление люминесценции ВАЦ наблюдается только в образцах с кристаллическими включениями, которые, вероятно, снижали количество ВАЦ и убирали их концентрационное тушение.

При изменении длины волны возбуждения на 785 нм стекла, легированные иттербием, проявляют более интенсивную люминесценцию ВАЦ относительно полосы Yb^{3+} (рис. 4.12). При данном возбуждении также происходит передача энергии с ВАЦ на Yb^{3+} , однако, взаимодействие более слабое, и основная энергия возбуждения расходуется на излучение висмутовых активных центров.

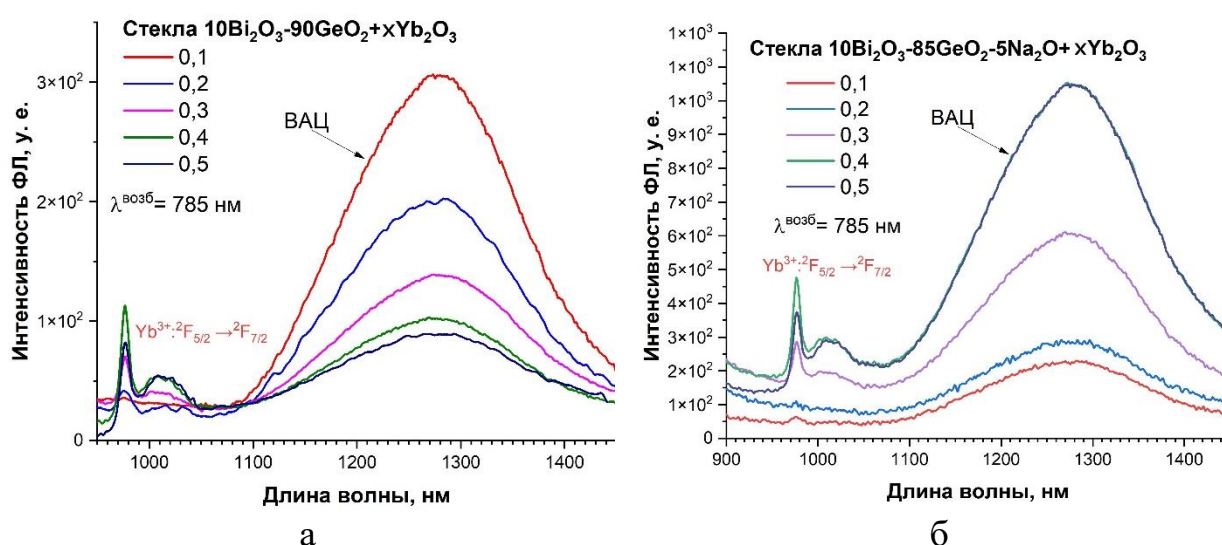


Рис. 4.12. Спектры люминесценции при $\lambda^{\text{возб}} = 785$ нм стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Yb}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Yb}_2\text{O}_3$ (б)

Увеличение количества висмутовых активных центров с увеличением степени легирования оксидом иттербия в висмутгерманатной матрице приводит к тушению люминесценции (рис. 4.12 а), в отличие от висмут-натрий-германатной матрицы, где происходит усиление люминесценции в диапазоне 1100–1600 нм (рис. 4.12 б).

4.2. Солегирование парами РЗИ

Соегирование стекол проводили тремя различными парами редкоземельных ионов $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. В качестве матриц были выбраны стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$, $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ (мол. %), в которые сверх стехиометрии вводили $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$ в различных количествах, в соотношении 1 к 2.

4.2.1. Солегиrowание ионами эрбия и иттербия

Совместное легирование эрбием и иттербием висмутгерманатных стекол проводили с целью расширения полос люминесценции висмутгерманатных стекол от 980 до 1650 нм за счёт проявления собственных полос люминесценции РЗИ, которые располагаются на границах спектрального диапазона люминесценции ВАЦ.

Были синтезированы стекла составов $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Er}_2\text{O}_3/y\text{Yb}_2\text{O}_3$ и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Er}_2\text{O}_3/y\text{Yb}_2\text{O}_3$, где $x = 0,1; 0,2$ и $y = 0,1; 0,2$ мол.% (рис 4.13)⁵.

Стекло $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ +0,1 Er_2O_3 /0,1 Yb_2O_3	Стекло $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ +0,1 Er_2O_3 /0,2 Yb_2O_3	Стекло $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ +0,2 Er_2O_3 /0,2 Yb_2O_3
Стекло $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ +0,1 Er_2O_3 /0,2 Yb_2O_3	Стекло $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ +0,1 Er_2O_3 /0,2 Yb_2O_3	Стекло $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ +0,2 Er_2O_3 /0,2 Yb_2O_3

Рис. 4.13. Внешний вид стекол систем

$10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Er}_2\text{O}_3/y\text{Yb}_2\text{O}_3$ и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Er}_2\text{O}_3/y\text{Yb}_2\text{O}_3$

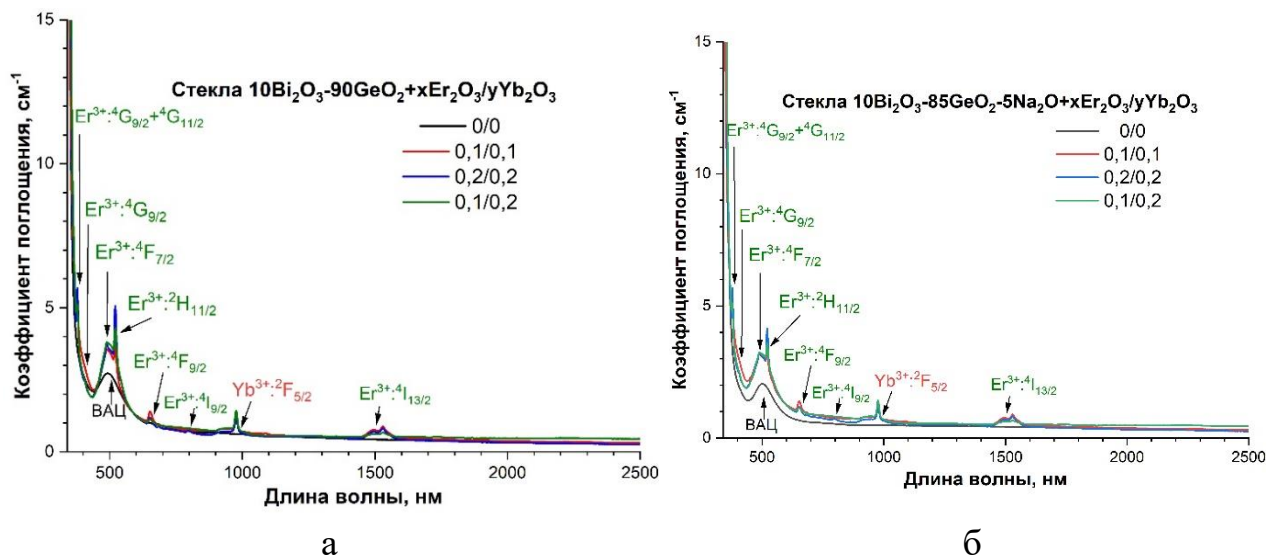


Рис. 4.14. Спектры поглощения стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Er}_2\text{O}_3/y\text{Yb}_2\text{O}_3$ и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Er}_2\text{O}_3/y\text{Yb}_2\text{O}_3$

На спектрах поглощения образцов, солегиrowанных ионами $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, присутствуют: плечо поглощения ВАЦ (~500 нм), полосы поглощения с максимумами на 379 нм, 490 нм, 522 нм, 653 нм, 797 нм, 977 нм и 1560 нм [104],

⁵ K.S. Serkina, J.V. Zhegucheva, K.I. Runina, I.V. Stepanova. Luminescent properties of the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ glasses // IEEE 2024 International Conference Laser Optics (ICLO). – 2024. – P. 396.

характерные для ионов Er^{3+} (рис. 4.14), а также полоса поглощения ионов Yb^{3+} с максимумом на 977 нм [125].

Увеличение степени легирования РЗИ в обоих случаях способствует росту интенсивности поглощения в области 500 нм, что связано с ростом количества ВАЦ при введении оксида иттербия и наложением на полосу ВАЦ полос поглощения на 490 и 522 нм ионов эрбия.

Люминесценция стекол при возбуждении 520 нм (рис. 4.15) представлена двумя интенсивными полосами в диапазонах: 930–1080 нм и 1450–1650 нм ионов Yb^{3+} и ионов Er^{3+} , соответственно [128, 105]. Люминесценция ВАЦ при такой длине волны возбуждения крайне слабая, однако ее интенсивность различна для стекол $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$: в безнатриевых образцах полоса ВАЦ наиболее интенсивна в случае минимального содержания оксидов эрбия и иттербия, в образцах с оксидом натрия ситуация обратная. Повышение концентрации оксидов эрбия и иттербия приводит к увеличению интенсивности люминесценции РЗИ.

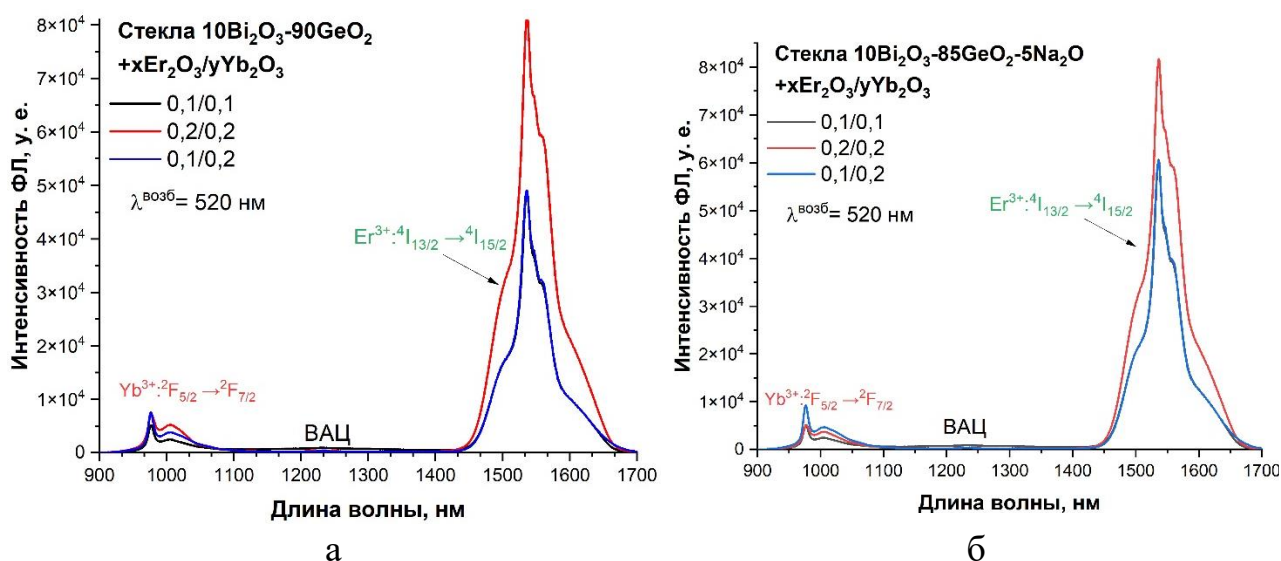


Рис. 4.15. Спектры люминесценции при $\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Er}_2\text{O}_3/y\text{Yb}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Er}_2\text{O}_3/y\text{Yb}_2\text{O}_3$ (б)

Возбуждение люминесценции Yb^{3+} , вероятно, происходит за счет переноса энергии возбуждения с ВАЦ на Yb^{3+} , поскольку возбуждение 520 нм не характерно для данного иона.

При изменении длины возбуждения на 785 нм (рис. 4.16) более заметной становится полоса ФЛ ВАЦ в области 1000–1600 нм с максимумом 1300 нм. Солегирирование Er^{3+} и Yb^{3+} дает дополнительное уширение полосы люминесценции ВАЦ благодаря проявлению люминесценции РЗИ. Вероятно, ВАЦ, поглощая энергию возбуждения на 785 нм, частично передают ее на ионы Yb^{3+} . Ионы Er^{3+} при данном возбуждении могут переходить в возбужденное состояние напрямую. Люминесценция ВАЦ выше в немодифицированных стеклах по сравнению с модифицированными оксидом натрия, что можно объяснить избыточным количеством ВАЦ в немодифицированных стеклах. При введении модификатора (уменьшении количества ВАЦ) контур ФЛ фактически не изменяется, однако снижается интенсивность люминесценции ВАЦ при увеличении степени легирования РЗИ.

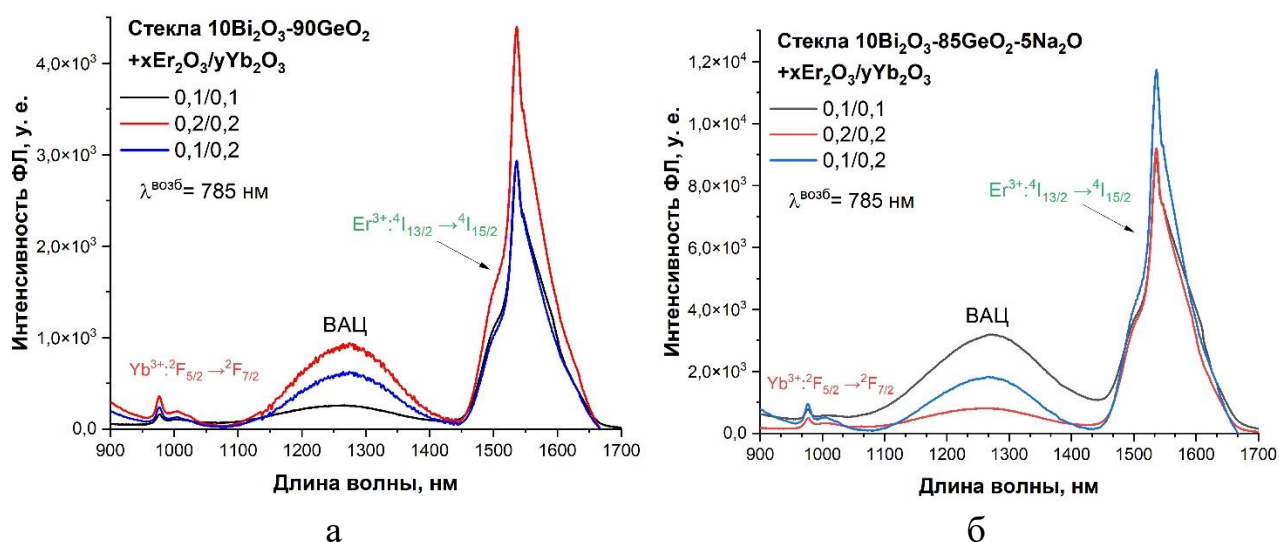


Рис. 4.16. Спектры люминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 785 \text{ нм}$ стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3-90\text{GeO}_2 + x\text{Er}_2\text{O}_3/y\text{Yb}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{GeO}_2-5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Er}_2\text{O}_3/y\text{Yb}_2\text{O}_3$ (б)

С целью выявления энергетического взаимодействия между ионами эрбия и иттербия дополнительно синтезированы безвисмутовые стекла состава $95\text{GeO}_2-5\text{Na}_2\text{O}+0,1\text{Er}_2\text{O}_3/0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$.

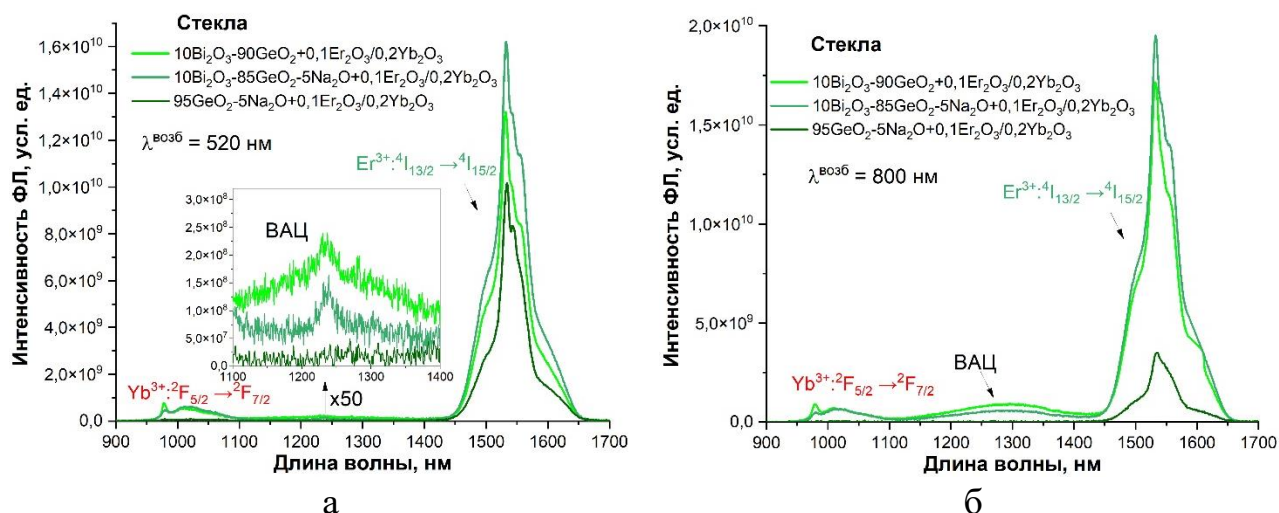


Рис. 4.17. Спектры люминесценции стекол, легированных $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ при $\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм (а), 800 нм (б)

В стекле без висмута (рис 4.17) при возбуждениях 520 и 800 нм наблюдается только полоса люминесценции на 1560 нм, характерная для Er^{3+} , а люминесценция ВАЦ закономерно отсутствует. Стоит отметить, что при возбуждении 800 нм интенсивность полосы Er^{3+} значительно ниже. В стеклах с висмутом присутствие ВАЦ способствует появлению на спектрах люминесценции полосы люминесценции Yb^{3+} в области 980–1060 нм. Таким образом, сравнение спектров легированных Yb^{3+} висмутовых и безвисмутовых стекол подтверждает перенос энергии возбуждения с ВАЦ на Yb^{3+} . В спектрах ФЛ также наблюдается усиление полосы люминесценции на 1560 нм в присутствии ВАЦ, которые играют роль сенсibilизатора для Er^{3+} . Энергетическое взаимодействие между ионами эрбия и иттербия отсутствуют при данных возбуждениях.

На основании экспериментальных спектров, полученных в диссертационной работе, и анализа литературных данных об энергетических диаграммах ионов Er^{3+} и Yb^{3+} предложены диаграммы энергетических уровней, характеризующие взаимодействие ВАЦ и РЗИ (рис. 4.18, 4.19).

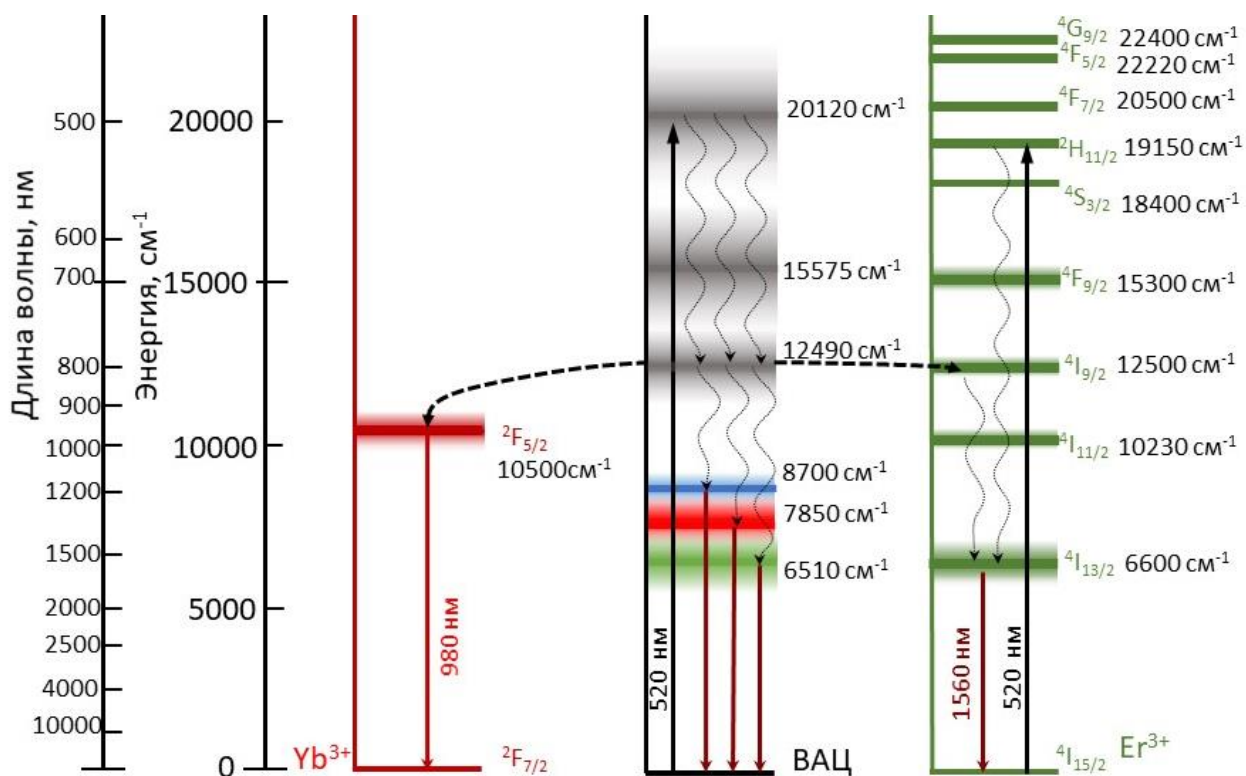


Рис. 4.18. Диаграмма энергетических переходов для стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, легированных $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ при $\lambda^{\text{возб}} = 520 \text{ нм}$

Поглощение фотона с энергией 19230 см^{-1} (520 нм) (рис. 4.18) возбуждает уровень с центром в области 20120 см^{-1} и шириной порядка 4000 см^{-1} висмутового активного центра, с последующей безызлучательной релаксацией до уровня с энергией $\sim 12490 \text{ см}^{-1}$. С этого уровня большая часть энергии передается на близкие по энергии уровни ионов Er^{3+} ($^4\text{I}_{9/2}$) и Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2}$), а оставшаяся энергия безызлучательно релаксирует на уровни 8700 см^{-1} , 7850 см^{-1} и 6510 см^{-1} ВАЦ, с которых далее реализуется крайне слабая люминесценция.

Для ионов эрбия возбуждение 19230 см^{-1} (520 нм) частично попадает на уровень $^2\text{H}_{11/2}$, что и объясняет наличие люминесценции Er^{3+} иона в стеклах без оксида висмута. Наличие ВАЦ в стеклах приводит к усилению люминесценции эрбия за счёт появления дополнительного энергетического канала от ВАЦ. С уровней $^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{I}_{9/2}$ Er^{3+} энергия безызлучательно релаксирует до $^4\text{I}_{13/2}$, с последующей люминесценцией с длиной волны 1560 нм . Ион Yb^{3+} , получая энергию возбуждения от ВАЦ, испускает фотон с длиной волны 980 нм .

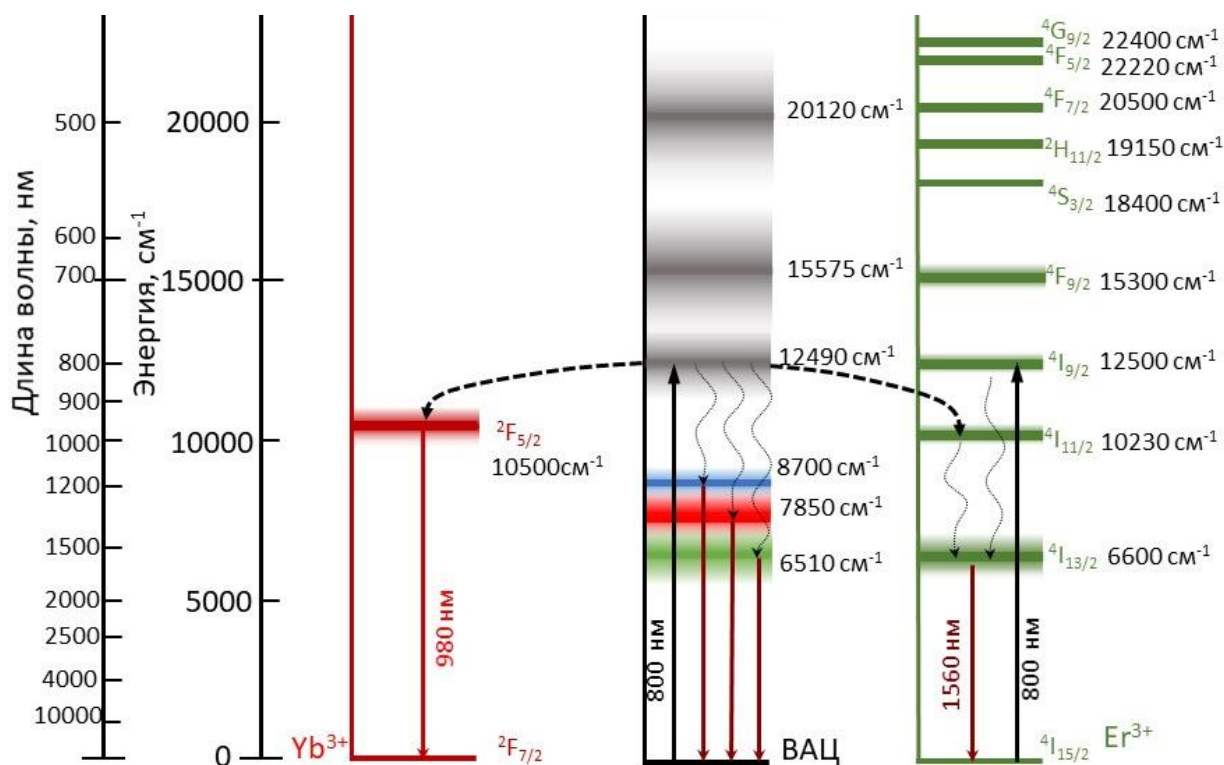


Рис. 4.19. Диаграмма энергетических переходов для стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$, легированных $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ при $\lambda^{\text{возб}} = 800 \text{ нм}$

При возбуждении 800 нм ($\sim 12500 \text{ см}^{-1}$) энергетические переходы аналогичны тем, что описаны для возбуждения 520 нм (19230 см^{-1}). Однако, в данном случае возбуждаются уровни ионов эрбия, обладающие более низкой энергией ($^4\text{I}_{9/2}$ и $^4\text{I}_{11/2}$) (рис. 4.19).

4.2.2. Солегирирование ионами тулия и эрбия

Поскольку для ионов Tm^{3+} характерна люминесценция в диапазоне 1700–2100 нм, а для ионов Er^{3+} характерна полоса люминесценции в диапазоне 1450–1650 нм, совместное легирование висмутгерманатных стекол оксидами тулия и эрбия позволит расширить спектральный диапазон ИК-люминесценции.

Были синтезированы и исследованы стекла следующего мольного состава: $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}90\text{GeO}_2 + x\text{Tm}_2\text{O}_3/y\text{Er}_2\text{O}_3$ и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Tm}_2\text{O}_3/y\text{Er}_2\text{O}_3$, где $x = 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; y = 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ мол.% (рис. 4.20).

Стекло 10Bi ₂ O ₃ -90GeO ₂ +0,01Tm ₂ O ₃ /0,02Er ₂ O ₃	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -90GeO ₂ +0,025Tm ₂ O ₃ /0,05Er ₂ O ₃	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -90GeO ₂ +0,05Tm ₂ O ₃ /0,1Er ₂ O ₃	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -90GeO ₂ +0,075Tm ₂ O ₃ /0,15Er ₂ O ₃	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -90GeO ₂ +0,1Tm ₂ O ₃ /0,2Er ₂ O ₃
Стекло 10Bi ₂ O ₃ -85GeO ₂ -5Na ₂ O +0,01Tm ₂ O ₃ /0,02Er ₂ O ₃	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -85GeO ₂ -5Na ₂ O +0,025Tm ₂ O ₃ /0,05Er ₂ O ₃	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -85GeO ₂ -5Na ₂ O +0,05Tm ₂ O ₃ /0,1Er ₂ O ₃	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -85GeO ₂ -5Na ₂ O +0,075Tm ₂ O ₃ /0,15Er ₂ O ₃	Стекло 10Bi ₂ O ₃ -85GeO ₂ -5Na ₂ O +0,1Tm ₂ O ₃ /0,2Er ₂ O ₃

Рис. 4.20. Внешний вид стекол систем

10Bi₂O₃-90GeO₂ + xTm₂O₃/yEr₂O₃ и 10Bi₂O₃-85GeO₂-5Na₂O + xTm₂O₃/yEr₂O₃

В спектрах поглощения синтезированных эрбий-тулиевых стекол (рис. 4.21) присутствует плечо поглощения ВАЦ на 500 нм, контур которого видоизменен за счет собственных полос поглощения ионов Er³⁺ на 490 нм и 523 нм, соответствующих оптическим переходам с основного уровня ⁴I_{15/2} на возбужденные уровни ⁴F_{7/2} и ²H_{11/2} [103]. Также наблюдаются полосы поглощения Er³⁺ на 380 нм, 650 нм, 797 нм, 975 нм и 1515 нм [104]. Присутствие ионов тулия обуславливает наличие поглощения на 700 нм, 785 нм, 1210 нм и 1700 нм [92]. Интенсивность полос поглощения редкоземельных активаторов возрастает с увеличением их содержания в стекле.

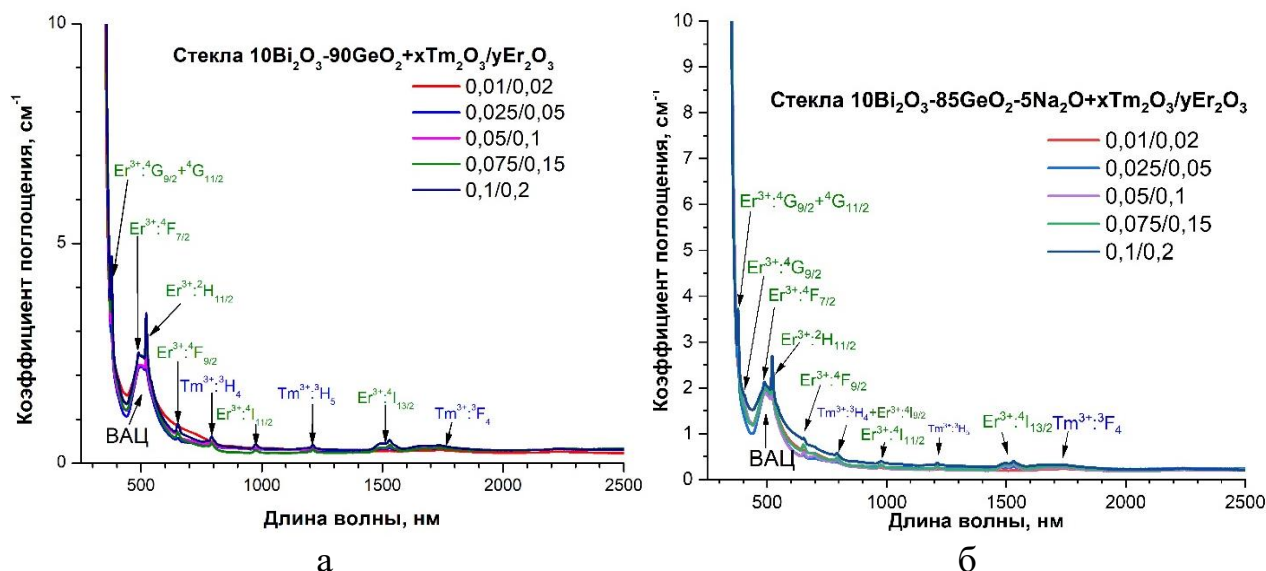


Рис. 4.21. Спектры поглощения стекол систем 10Bi₂O₃-90GeO₂ + xTm₂O₃/yEr₂O₃ (а) и 10Bi₂O₃-85GeO₂-5Na₂O + xTm₂O₃/yEr₂O₃ (б).

В спектрах люминесценции стекол при $\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм (рис. 4.22), полоса люминесценции ВАЦ имеет настолько малую интенсивность, что фактически незаметна на фоне интенсивной полосы люминесценции Er³⁺ на 1560 нм и немного более слабой полосы Tm³⁺ на 1800 нм.

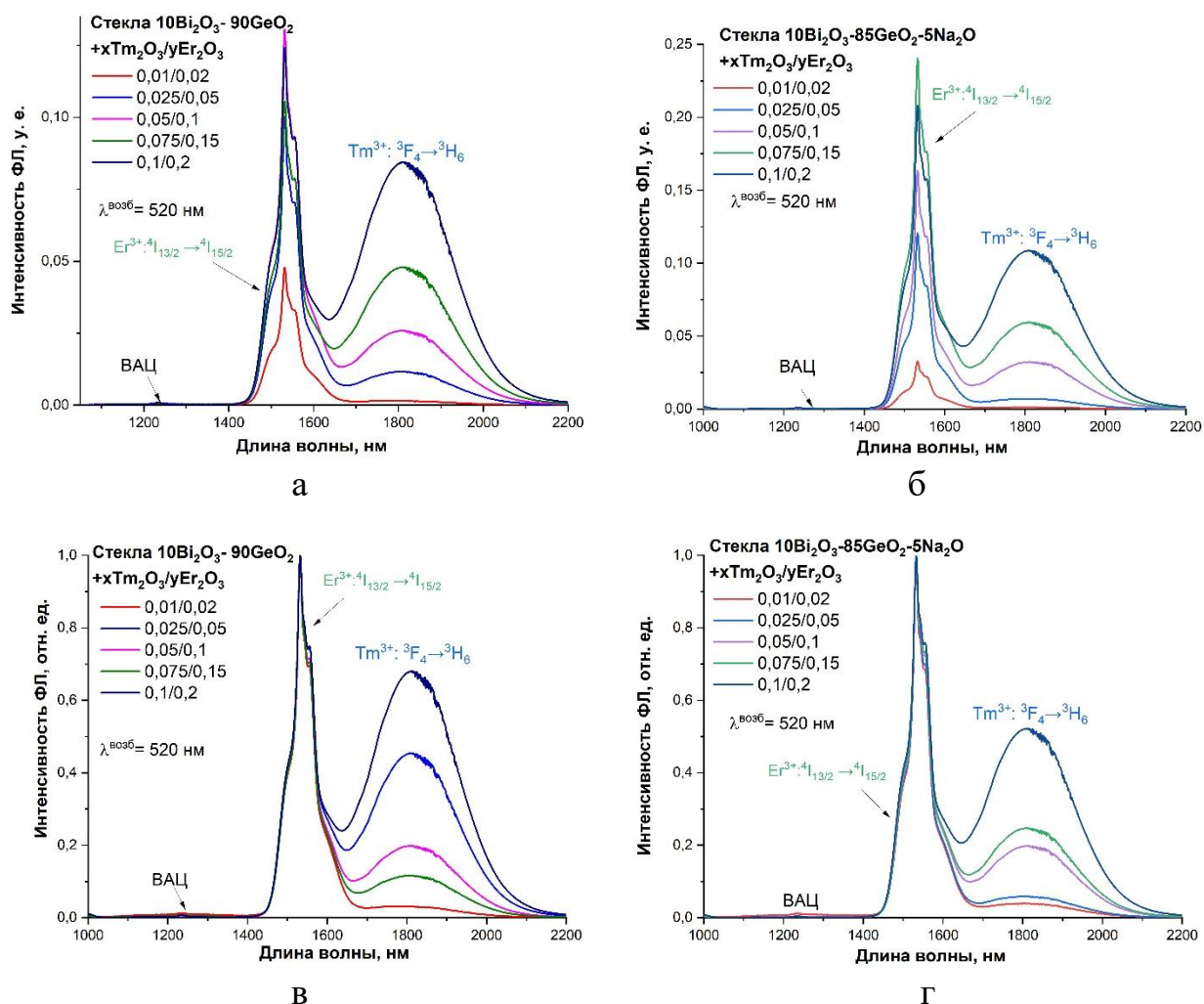


Рис. 4.22. Спектры люминесценции при $\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Tm}_2\text{O}_3/y\text{Er}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Tm}_2\text{O}_3/y\text{Er}_2\text{O}_3$ (б), нормированные спектры люминесценции стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Tm}_2\text{O}_3/y\text{Er}_2\text{O}_3$ (в) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Tm}_2\text{O}_3/y\text{Er}_2\text{O}_3$ (г)

Вероятно, энергия возбуждения, поглощенная ВАЦ, полностью передается на ионы тулия. Эрбий в случае $\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм возбуждается напрямую, что видно из большей интенсивности люминесценции Er^{3+} на 1560 нм в отношении полосы Tm^{3+} на 1800 нм. С ростом содержания оксида эрбия одновременно уменьшается интенсивность полосы люминесценции тулия, поэтому можно предположить, что в системе происходит передача энергии возбуждения по следующим схемам: $\text{ВАЦ} \rightarrow \text{Er}^{3+}$, $\text{ВАЦ} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$. Увеличение концентрации РЗИ в стеклах приводит к появлению взаимодействия непосредственно между ними.

Спектр люминесценции при возбуждении 808 нм представляет собой суперпозицию полос ВАЦ и ионов Tm^{3+} , Er^{3+} (рис. 4.23). Согласно литературным

данным, между ВАЦ, ионами Tm^{3+} и Er^{3+} возможен обмен энергией, в результате чего происходят изменения интенсивности и суммарного контура люминесценции [129].

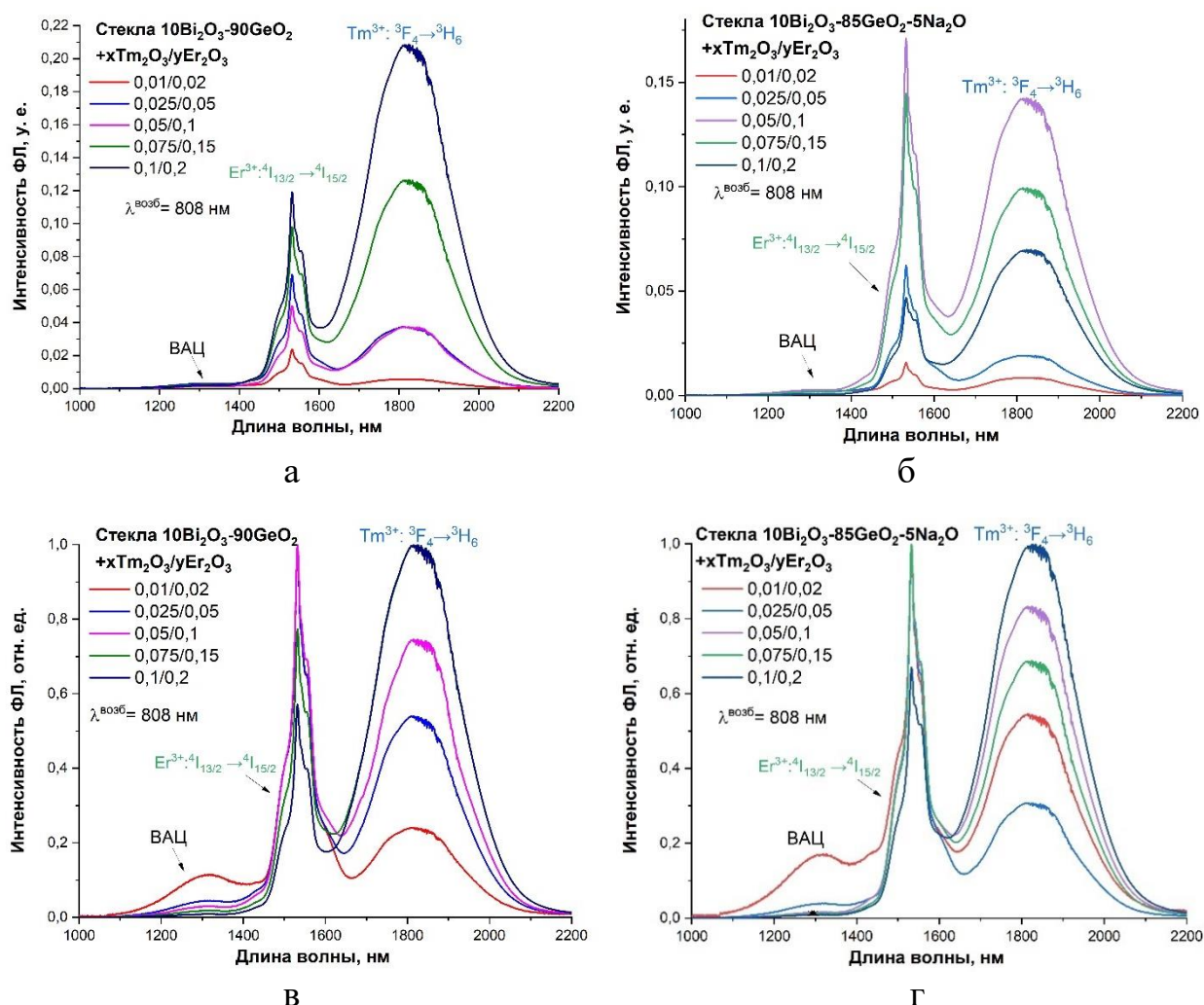


Рис. 4.23. Спектры люминесценции при $\lambda^{\text{возб}} = 808$ нм стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Tm}_2\text{O}_3/y\text{Er}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Tm}_2\text{O}_3/y\text{Er}_2\text{O}_3$ (б), нормированные спектры люминесценции стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2 + x\text{Tm}_2\text{O}_3/y\text{Er}_2\text{O}_3$ (в) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Tm}_2\text{O}_3/y\text{Er}_2\text{O}_3$ (г)

Ионы Tm^{3+} при возбуждении на 808 нм достаточно легко отдают энергию возбуждения ионам Er^{3+} благодаря близкому расположению уровней, что приводит к усилению люминесценции Er^{3+} на 1560 нм [102]. Помимо этого, возможна передача энергии от ВАЦ к ионам Tm^{3+} , что отражается в усилении люминесценции ионов тулия в висмутгерманатных стеклах при возбуждении на 808 нм [98]. Полоса ВАЦ проявляется слабо, интенсивность ее уменьшается с ростом содержания редкоземельных оксидов, что говорит в пользу процесса

обмена энергией между ВАЦ, ионами Tm^{3+} и Er^{3+} , при котором энергия от ВАЦ практически полностью передается РЗИ.

Сравнение спектров люминесценции стекол мольных составов $10Bi_2O_3-90GeO_2$, $10Bi_2O_3-85GeO_2-5Na_2O$ и $95GeO_2-5Na_2O$, легированных 0,01 мол.% Tm_2O_3 и 0,02 мол.% Er_2O_3 показало, что присутствие ВАЦ в стеклах существенно изменяет контур спектра и интенсивность люминесценции (рис 4.24).

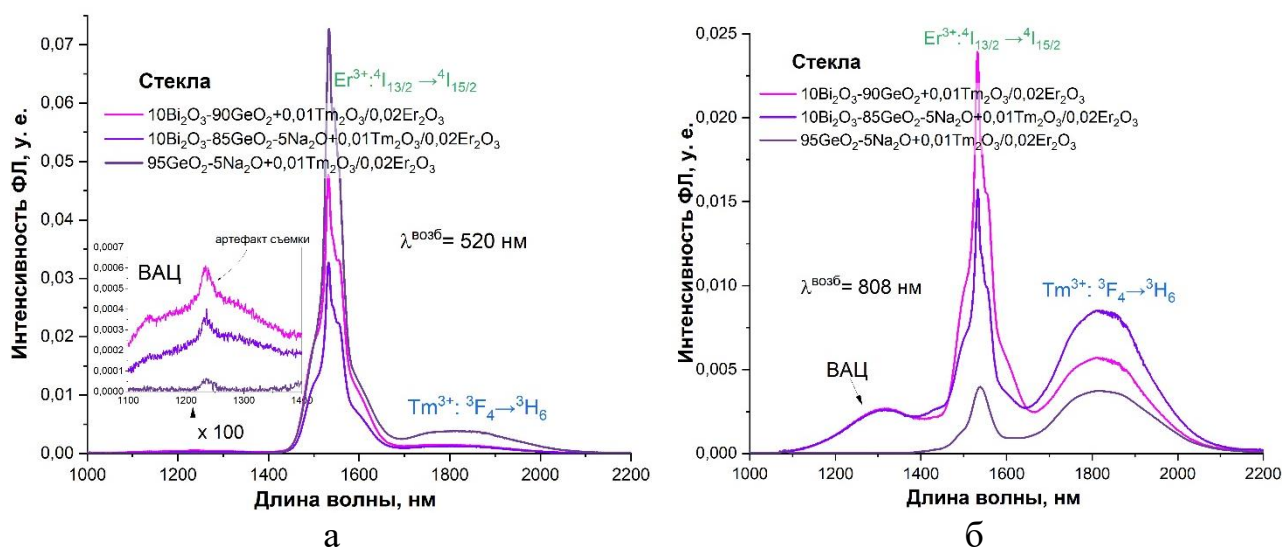


Рис. 4.24. Спектры люминесценции стекол, легированных Tm_2O_3/Er_2O_3 при $\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм (а), 800 нм (б)

При $\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм в безвисмутовых стеклах, солегированных Tm_2O_3 и Er_2O_3 , наблюдаются две полосы люминесценции: на 1560 нм, соответствующая спектральному переходу $Er^{3+}: 4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, и на 1800 нм, соответствующая переходу $Tm^{3+}: 3F_4 \rightarrow 3H_6$. Появление люминесценции на 1800 нм объясняется переносом энергии от ионов Er^{3+} к ионам Tm^{3+} , за счет чего происходит возбуждение последних. Висмутовые стекла при возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм проявляют крайне слабую люминесценцию ВАЦ, вероятно, вся энергия возбуждения уходит на РЗИ. Интенсивность полос люминесценции Er^{3+} на 1560 нм и Tm^{3+} на 1800 нм снижается в присутствии ВАЦ в составе стекол вследствие появления дополнительной безызлучательной релаксации (рис. 4.24 а).

Изменение длины волны возбуждения на 808 нм (рис. 4.24 б) для натрий-германатных стекол, солегированных Tm_2O_3 и Er_2O_3 , способствует появлению полос люминесценции Er^{3+} и Tm^{3+} , поскольку длина волны возбуждения

характерна для обоих РЗИ. Для ионов Er^{3+} характерно прямое поглощение на уровень $^4\text{I}_{9/2}$ с быстрой релаксацией на $^4\text{I}_{11/2}$ и заполнением $^4\text{I}_{13/2}$ с последующим испусканием фотона на 1560 нм. Уровень $^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} находится немного выше по значениям энергии, чем применяемое возбуждение, и поглощение энергии ионом Tm^{3+} происходит вне максимума. Близкая по значениям интенсивность полос ФЛ Er^{3+} и Tm^{3+} объясняется частичным переносом энергии с эрбия на тулий.

ВАЦ имеют широкие полосы поглощения в области 800 нм, поэтому висмутовые центры могут сенсibilизировать ионы Er^{3+} и Tm^{3+} , усиливая интенсивность люминесценции РЗИ за счёт эффективного поглощения возбуждения.

Схемы механизмов процесса возбуждения и испускания люминесценции стекол состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, легированных $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$ при $\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм и 808 нм изображены на рисунках 4.25 и 4.26, соответственно. Возбуждение $\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм заполняет уровень ВАЦ с центром на 20120 см^{-1} , откуда безызлучательно релаксирует на уровень с центром 12490 см^{-1} , с которого часть энергии возбуждения от ВАЦ передается на близлежащие уровни ионов Tm^{3+} ($^3\text{H}_5$) и Er^{3+} ($^4\text{I}_{9/2}$). Оставшаяся на уровне 12490 см^{-1} ВАЦ энергия возбуждения релаксирует по механизму в соответствии с описанием, приведенным ранее. В ионе Tm^{3+} энергия возбуждения, полученная от ВАЦ, безызлучательно релаксирует на уровень $^3\text{F}_4$, с которого реализуется излучательный переход $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$.

Ионы эрбия поглощают энергию возбуждения как напрямую, так и через ВАЦ; полученная энергия с уровней $^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{I}_{9/2}$ безызлучательно релаксирует до $^4\text{I}_{13/2}$, с последующим испусканием фотона с длиной волны 1560 нм (рис. 4.25). Также в данных стеклах согласно литературным данным при аналогичном возбуждении возможен перенос энергии по следующему механизму $\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{13/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+}:^3\text{F}_4$ [129].

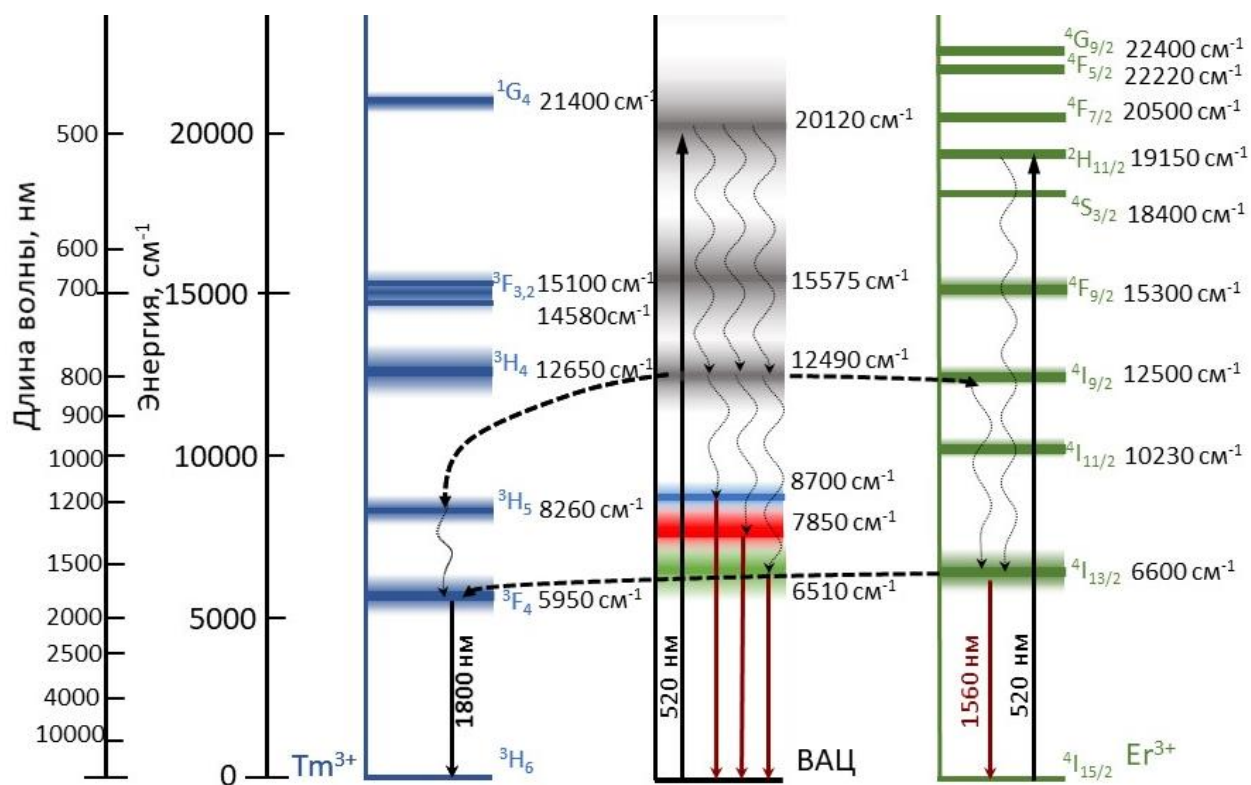


Рис. 4.25. Диаграмма энергетических переходов для стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, легированных $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$ при $\lambda^{\text{возб}} = 520 \text{ нм}$

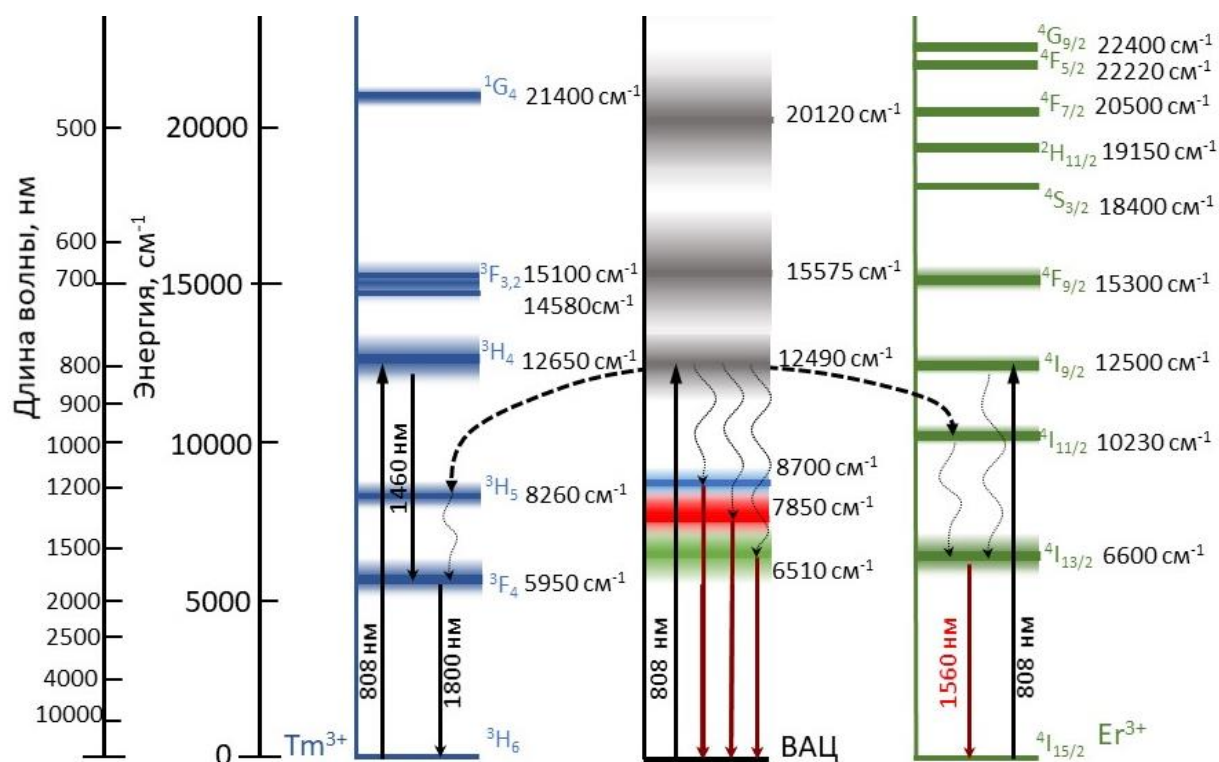


Рис. 4.26. Диаграмма энергетических переходов для стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, легированных $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$ при $\lambda^{\text{возб}} = 808 \text{ нм}$

Изменение возбуждения на 808 нм (рис. 4.26) незначительно изменяет схему процесса люминесценции, в данном случае возможно прямое возбуждение

уровня 3H_4 ионов тулия, с которого часть энергии переходит на уровень 3F_4 с испусканием фотона с длиной волны 1460 нм. Также вероятнее всего, при данном возбуждении не происходит переноса энергии между разными РЗИ.

4.2.3. Солегиrowание ионами тулия и иттербия

Еще одним вариантом комбинации редкоземельных ионов с целью расширения полосы люминесценции висмутгерманатных стекол является совместное легирование тулием и иттербием, поскольку собственная люминесценция этих РЗИ также располагается на границах спектрального диапазона люминесценции ВАЦ.

Висмутгерманатные стекла молярных составов $10Bi_2O_3-90GeO_2$ и $10Bi_2O_3-85GeO_2-5Na_2O$ легировали Tm_2O_3/Yb_2O_3 в количествах 0,01/0,02; 0,025/0,05; 0,05/0,1; 0,075/0,15; 0,1/0,2 мол.%, вводимых сверх стехиометрического состава стекол (рис. 4.27).

Стекло $10Bi_2O_3-90GeO_2$ +0,01 Tm_2O_3 /0,02 Yb_2O_3	Стекло $10Bi_2O_3-90GeO_2$ +0,025 Tm_2O_3 /0,05 Yb_2O_3	Стекло $10Bi_2O_3-90GeO_2$ +0,05 Tm_2O_3 /0,1 Yb_2O_3	Стекло $10Bi_2O_3-90GeO_2$ +0,075 Tm_2O_3 /0,15 Yb_2O_3	Стекло $10Bi_2O_3-90GeO_2$ +0,1 Tm_2O_3 /0,2 Yb_2O_3
Стекло $10Bi_2O_3-85GeO_2-5Na_2O$ +0,01 Tm_2O_3 /0,02 Yb_2O_3	Стекло $10Bi_2O_3-85GeO_2-5Na_2O$ +0,025 Tm_2O_3 /0,05 Yb_2O_3	Стекло $10Bi_2O_3-85GeO_2-5Na_2O$ +0,05 Tm_2O_3 /0,1 Yb_2O_3	Стекло $10Bi_2O_3-85GeO_2-5Na_2O$ +0,075 Tm_2O_3 /0,15 Yb_2O_3	Стекло $10Bi_2O_3-85GeO_2-5Na_2O$ +0,1 Tm_2O_3 /0,2 Yb_2O_3

Рис. 4.27. Внешний вид стекол систем

$10Bi_2O_3-90GeO_2 + xTm_2O_3/yYb_2O_3$ и $10Bi_2O_3-85GeO_2-5Na_2O + xTm_2O_3/yYb_2O_3$

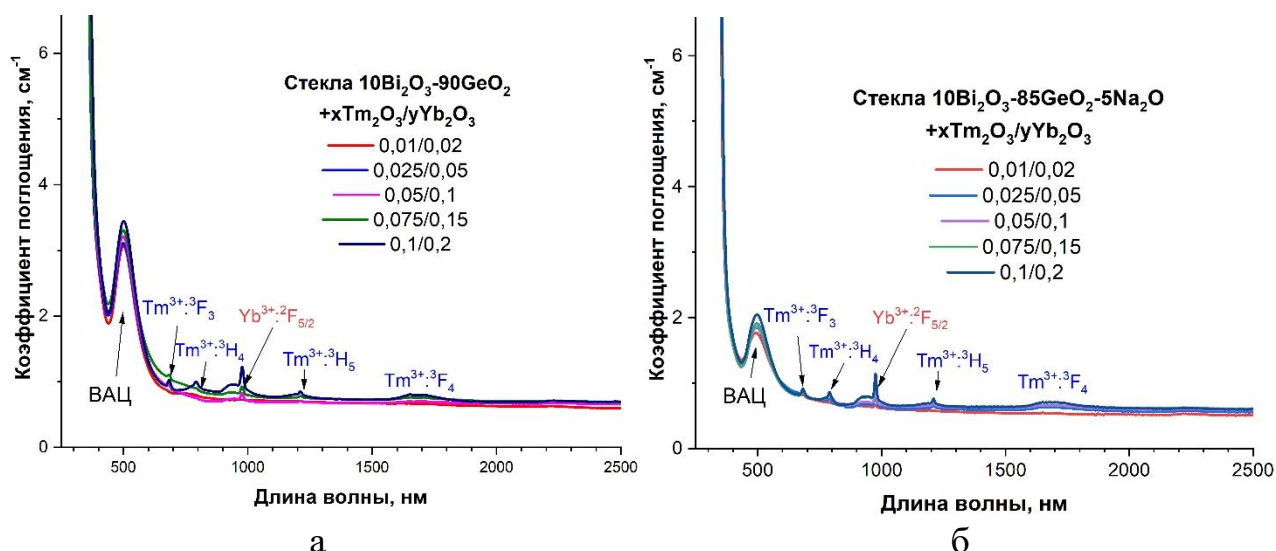


Рис. 4.28. Спектры поглощения стекол систем $10Bi_2O_3-90GeO_2 + xTm_2O_3/yYb_2O_3$ (а) и $10Bi_2O_3-85GeO_2-5Na_2O + xTm_2O_3/yYb_2O_3$ (б)

На спектрах поглощения стекол, легированных оксидами тулия и иттербия

(рис. 4.28) присутствуют полосы на 685 нм, 785 нм, 1210 нм и широкая полоса на 1670 нм, соответствующие переходам Tm^{3+} из основного состояния 3H_6 в возбужденные состояния $^3F_3+^3F_2$, 3H_4 , 3H_5 и 3F_4 , соответственно [94]. Дополнительно на спектрах поглощения имеется широкая полоса в диапазоне 900–1100 нм, характерная для ионов Yb^{3+} ($^4F_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$) [125]. С увеличением концентрации оксидов тулия и иттербия интенсивность всех полос поглощения, в том числе и ВАЦ, постепенно увеличивается.

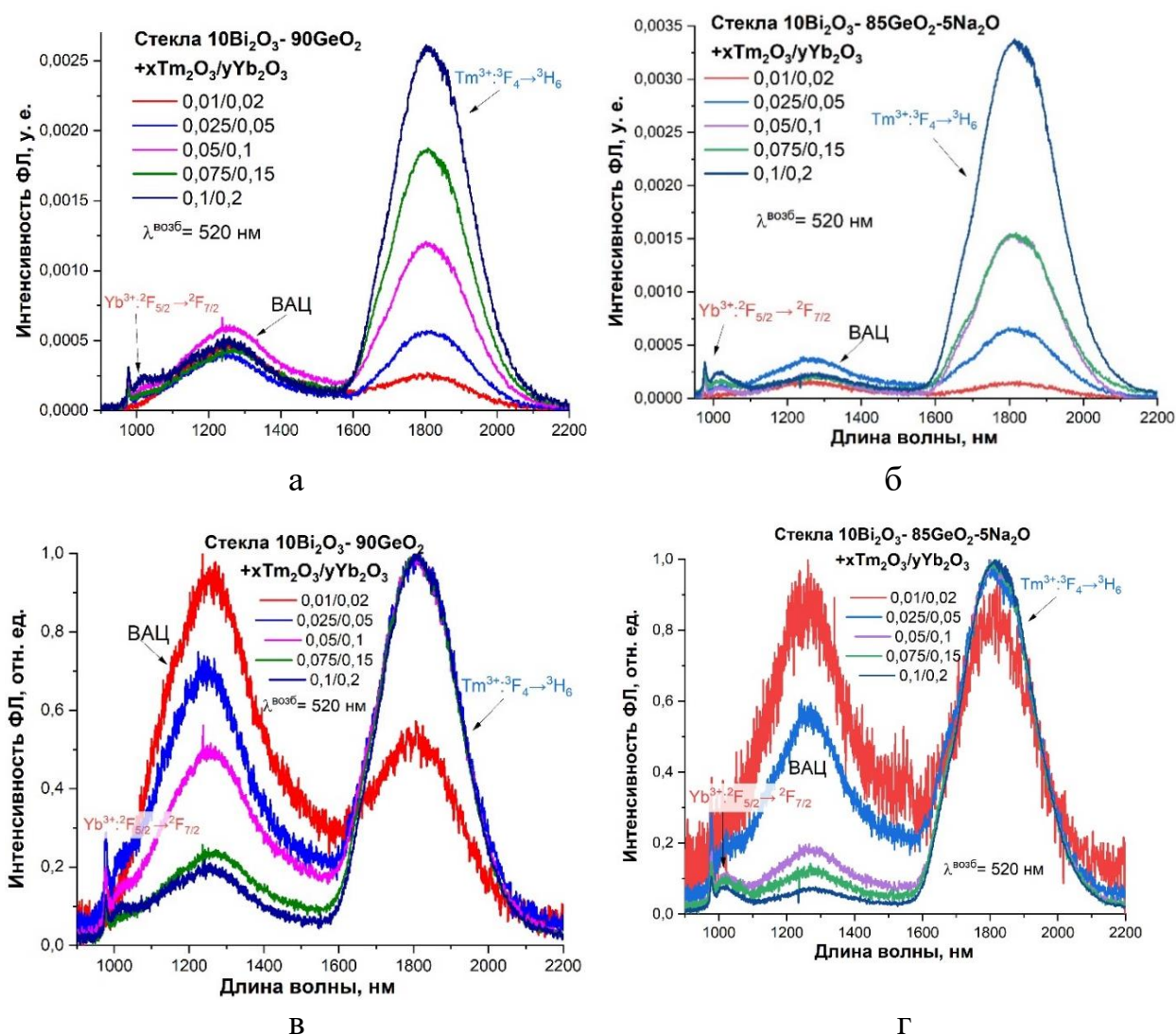


Рис. 4.29. Спектры люминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм стекол систем $10Bi_2O_3-90GeO_2 + xTm_2O_3/yYb_2O_3$ (а) и $10Bi_2O_3-85GeO_2-5Na_2O + xTm_2O_3/yYb_2O_3$ (б), нормированные спектры люминесценции стекол систем $10Bi_2O_3-90GeO_2 + xTm_2O_3/yYb_2O_3$ (в) и $10Bi_2O_3-85GeO_2-5Na_2O + xTm_2O_3/yYb_2O_3$ (г)

Совместное легирование оксидами тулия и иттербия позволило получить широкую полосу люминесценции для висмутовых стекол при $\lambda^{\text{возб}}=520$ нм (рис. 4.29).

На коротковолновой границе люминесценции ВАЦ проявляется полоса иттербия ($^4F_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$) [126], а на длинноволновой имеется широкая полоса ионов тулия, соответствующая переходу $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ [94], несмотря на то, что длина волны возбуждения 520 нм не типична как для ионов иттербия, так и тулия.

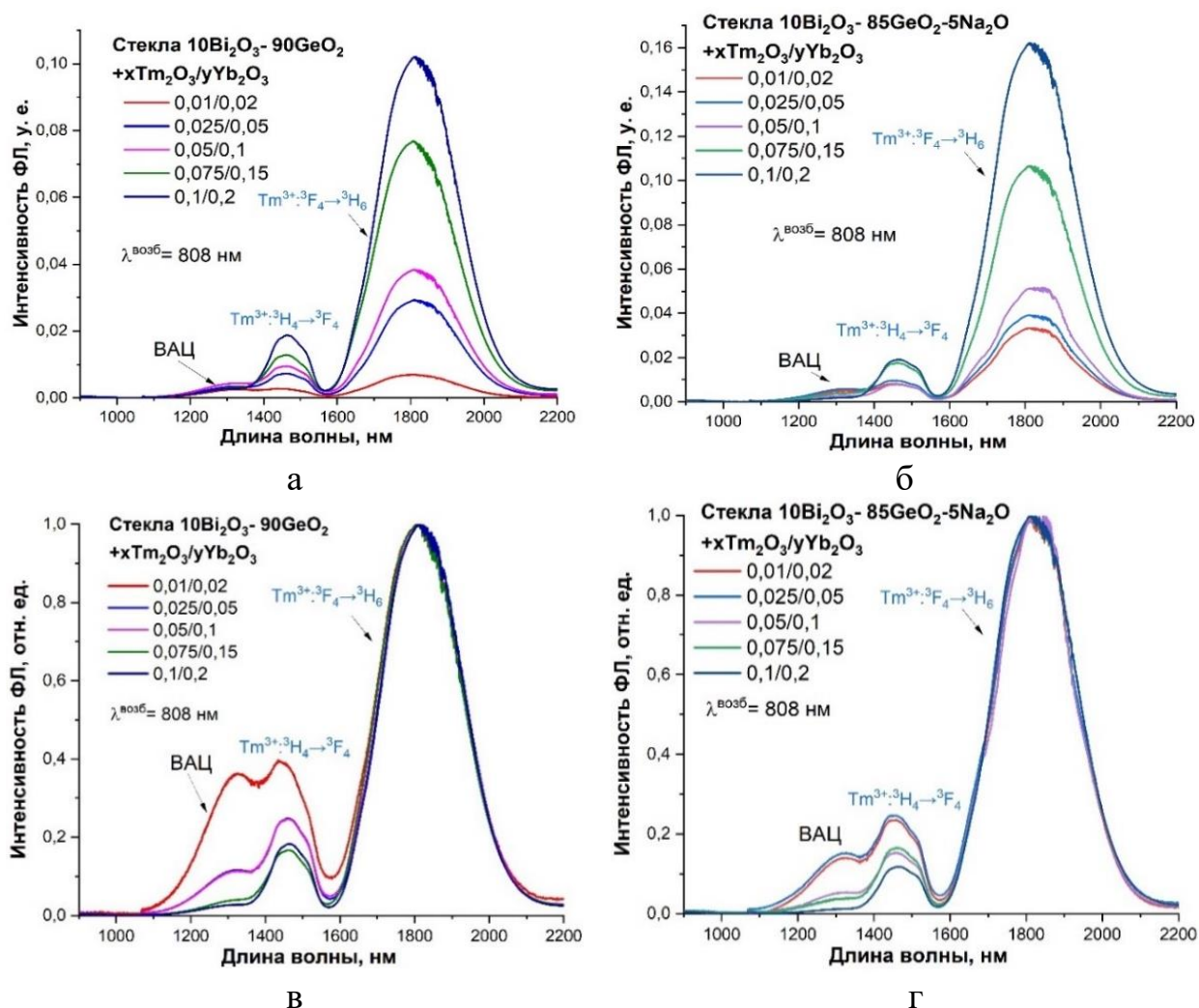


Рис. 4.30. Спектры люминесценции при $\lambda^{\text{возб}} = 808$ нм стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3$ – 90GeO_2 + $x\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{yYb}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3$ – 85GeO_2 – $5\text{Na}_2\text{O}$ + $x\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{yYb}_2\text{O}_3$ (б), нормированные спектры люминесценции стекол систем $10\text{Bi}_2\text{O}_3$ – 90GeO_2 + $x\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{yYb}_2\text{O}_3$ (в) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3$ – 85GeO_2 – $5\text{Na}_2\text{O}$ + $x\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{yYb}_2\text{O}_3$ (г)

Люминесценция ВАЦ проявляется более интенсивно при наименьшей степени легирования РЗИ, поэтому при возбуждении на 520 нм висмутовые

активные центры являются сенсibilизатором для тулия и иттербия, что подтверждается уменьшением излучения ВАЦ с ростом содержания Tm_2O_3 и Yb_2O_3 . Примечательно, что основная энергия возбуждения переходит на ионы тулия, вследствие чего их люминесценция является доминирующей.

При длине волны возбуждения 808 нм стекла, легированные тулием и иттербием, проявляют полосы, связанные только с ВАЦ и ионами тулия (рис. 4.30). Ионы Tm^{3+} проявляют дополнительную полосу на 1460 нм, соответствующую переходу ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, которая не наблюдалась при возбуждении 520 нм, что дополнительно уширяет полосу люминесценции висмутгерманатных стекол. Характерная для ионов иттербия полоса ФЛ не была зарегистрирована в данном случае. Вероятно, это связано с тем, что вся энергия возбуждения, уходит на висмутовые активные центры и ионы Tm^{3+} без передачи на ионы Yb^{3+} . Люминесценция висмутовых активных центров становится менее интенсивной с увеличением содержания оксидов тулия и иттербия, а наибольшей интенсивностью обладает полоса Tm^{3+} на 1800 нм.

Большая разница в интенсивности полос Tm^{3+} и уменьшение интенсивности полосы Tm^{3+} на 1460 нм с увеличением степени легирования РЗИ объясняется перекрестной релаксацией уровней Tm^{3+} ${}^3\text{H}_6 + {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4 + {}^3\text{F}_4$. На нормированных спектрах ФЛ висмутгерманатных стекол, легированных тулием и иттербием, заметно постепенное и одновременное уменьшение интенсивности полос ВАЦ и ионов тулия на 1460 нм относительно полосы Tm^{3+} на 1800 нм (рис. 4.30 в, г). Вероятнее всего с ростом содержания РЗИ процессы кросс-релаксации и сенсibilизации интенсифицируются и протекают параллельно.

Стоит отметить, что для модифицированных оксидом натрия висмутгерманатных стекол меньшая степень легирования оксидами тулия и иттербия способствует усилению люминесценции ВАЦ, что говорит о том, что легирующие добавки РЗИ в малых количествах могут быть сенсibilизаторами для висмутовых активных центров.

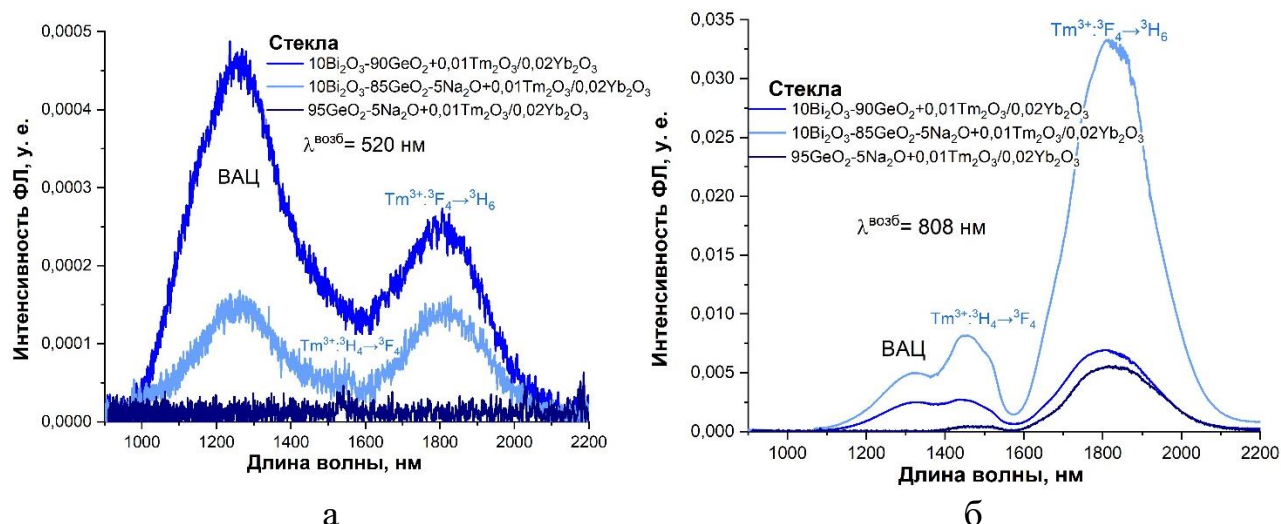


Рис. 4.31. Спектры люминесценции стекол, легированных $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ при $\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм (а), 800 нм (б)

Сравнение спектров люминесценции стекол мольного состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3$ – 90GeO_2 , $10\text{Bi}_2\text{O}_3$ – 85GeO_2 – $5\text{Na}_2\text{O}$ и 95GeO_2 – $5\text{Na}_2\text{O}$, активированных $0,01\text{Tm}_2\text{O}_3$ и $0,02\text{Yb}_2\text{O}_3$ (рис. 4.31) показало, что висмутовые активные центры являются сенситизатором для ионов тулия. На спектрах люминесценции при $\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм стекол с висмутом наблюдается полоса люминесценции ВАЦ с максимумом около 1280 нм и полоса люминесценции ионов Tm^{3+} на 1800 нм. В безвисмутовых стеклах при том же возбуждении люминесценция полностью отсутствует, поскольку $\lambda^{\text{возб}} = 520$ нм не характерна для Tm^{3+} . Это подтверждает наличие процесса передачи энергии от ВАЦ к Tm^{3+} .

В случае возбуждения с длиной волны 808 нм на спектрах ФЛ помимо полосы Tm^{3+} на 1800 нм, появляется полоса на 1470 нм, соответствующая переходу $\text{Tm}^{3+}:^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$. Присутствие ВАЦ в стеклах значительно увеличивают интенсивность данных полос люминесценции, что связано с переносом энергии возбуждения от ВАЦ к Tm^{3+} .

Возбуждение 520 нм (19230 см^{-1}) обладает излишне высокой энергией для возбуждения ионов тулия и иттербия, следовательно, возбуждение уровней $\text{Tm}^{3+}:^3\text{H}_5$ и $\text{Yb}^{3+}:^5\text{F}_{7/2}$ происходит через частичный перенос энергии возбуждения с ВАЦ после акта безызлучательной релаксации до энергетического уровня на 12490 см^{-1} (рис. 4.32).

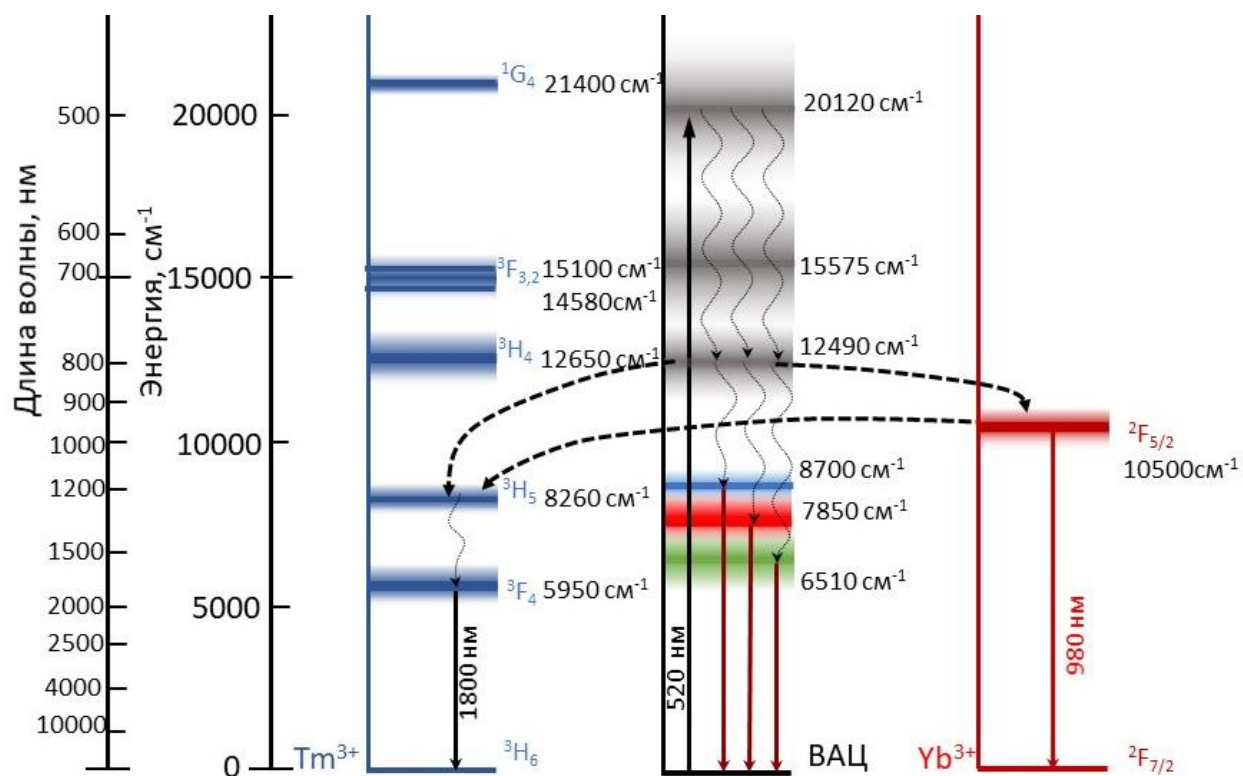


Рис. 4.32. Диаграмма энергетических переходов для стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, легированных $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ при $\lambda^{\text{возб}} = 520 \text{ нм}$ /

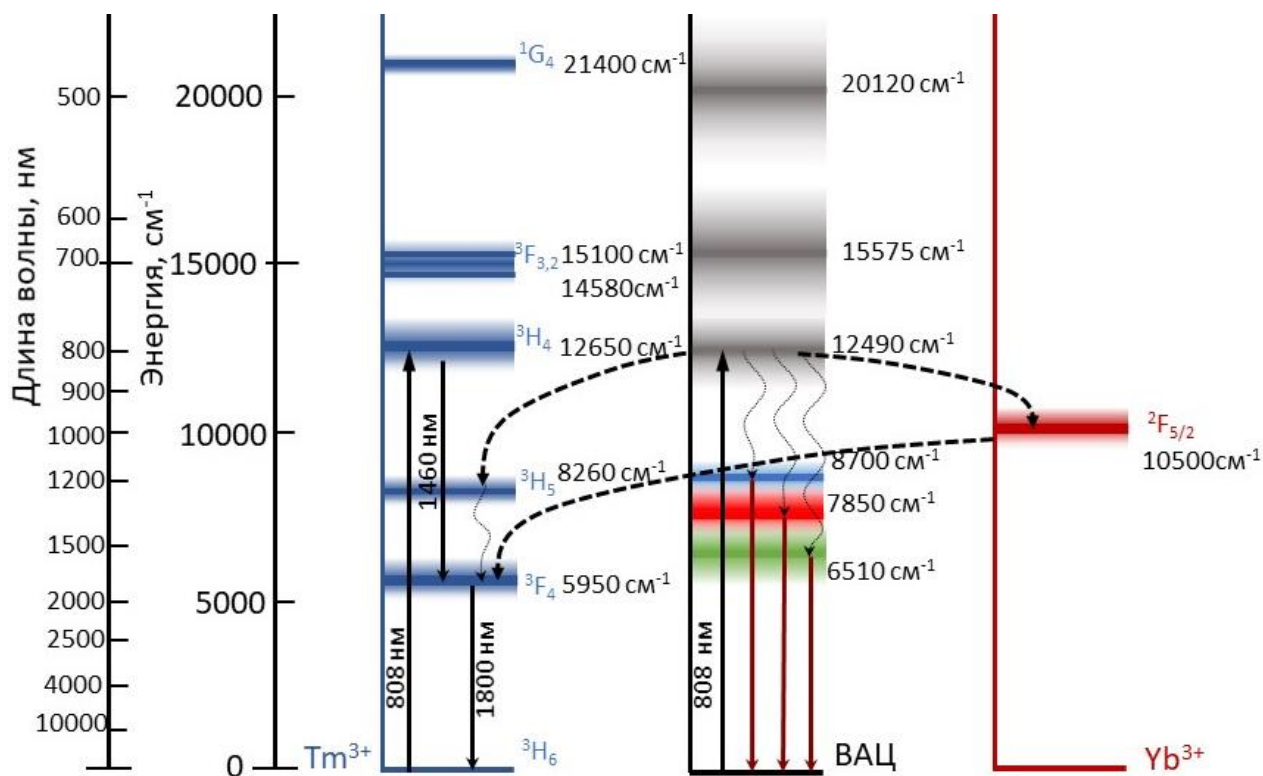


Рис. 4.33. Диаграмма энергетических переходов для стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, легированных $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ при $\lambda^{\text{возб}} = 808 \text{ нм}$

Оставшаяся на ВАЦ энергия возбуждения безызлучательно релаксирует до уровней 8700 см^{-1} , 7850 см^{-1} , 6510 см^{-1} с последующим испусканием фотонов по

схеме, приведенной ранее (рис. 3.50). В ионах Tm^{3+} полученная от ВАЦ энергия безызлучательно релаксирует с уровня $^3\text{H}_5$ до $^3\text{F}_4$, последующий переход $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ приводит к появлению люминесценции на 1800 нм. Ион иттербия расходует полученную от ВАЦ энергию возбуждения на излучение фотона с длиной волны 980 нм и перенос энергии на $\text{Tm}^{3+}: ^3\text{F}_4$, что приводит к усилению заселенности данного уровня и способствует усилению люминесценции тулия на 1800 нм (рис. 4.32).

При возбуждении на длине волны 808 нм (рис. 4.33) происходит одновременное заполнение уровня ВАЦ с центром на 12490 см^{-1} и уровня $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} . Висмутовые активные центры переносят часть энергии возбуждения на тулий и иттербий по тому же механизму, что и в случае возбуждения 520 нм. Различие в механизмах состоит в том, что в случае $\lambda^{\text{возб}} = 808 \text{ нм}$ ионы иттербия полностью отдают полученную от ВАЦ энергию на уровень $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} . Также появляется дополнительная полоса ионов тулия, связанная с излучательным переходом $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$.

4.3. Заключение по главе 4

1. Легирование Er_2O_3 , Tm_2O_3 и Yb_2O_3 стекол мольного состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ позволило расширить спектральный диапазон люминесценции ВАЦ (1100–1500 нм) благодаря появлению полос люминесценции РЗИ: до 900 нм для Yb^{3+} , до 1650 нм для Er^{3+} и до 2200 нм для Tm^{3+} (табл. 4.1). Для всех РЗИ выявлено взаимодействие с висмутовыми активными центрами.

2. Введение пар редкоземельных ионов в стекла мольного состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ способствовало получению сверхшироких полос люминесценции висмутгерманатных стекол. В зависимости от введенной пары РЗИ люминесценция получена в диапазонах: 900–1650 нм для $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, 1100–2200 нм для $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ и 900–2200 нм для $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (рис. 4.34, табл. 4.2). На основе полученных спектров ФЛ предложены схемы энергетического взаимодействия висмутовых активных центров и РЗИ.

Таблица 4.1. Основные полосы люминесценции стекол состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$, $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ (мол. %), легированных РЗИ

Редкоземельный ион Длина волны возбуждения, нм	Er^{3+}	Yb^{3+}	Tm^{3+}
520	1560 нм ($\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)	1260 нм (БАЦ), 980 нм ($\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$)	1260 нм (БАЦ), 1800 нм ($\text{Tm}^{3+}:^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$)
808	1300 нм (БАЦ), 1560 нм ($\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)	1300 нм (БАЦ), 980 нм ($\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$)	1300 нм (БАЦ), 1460 нм ($\text{Tm}^{3+}:^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$), 1800 нм ($\text{Tm}^{3+}:^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$)

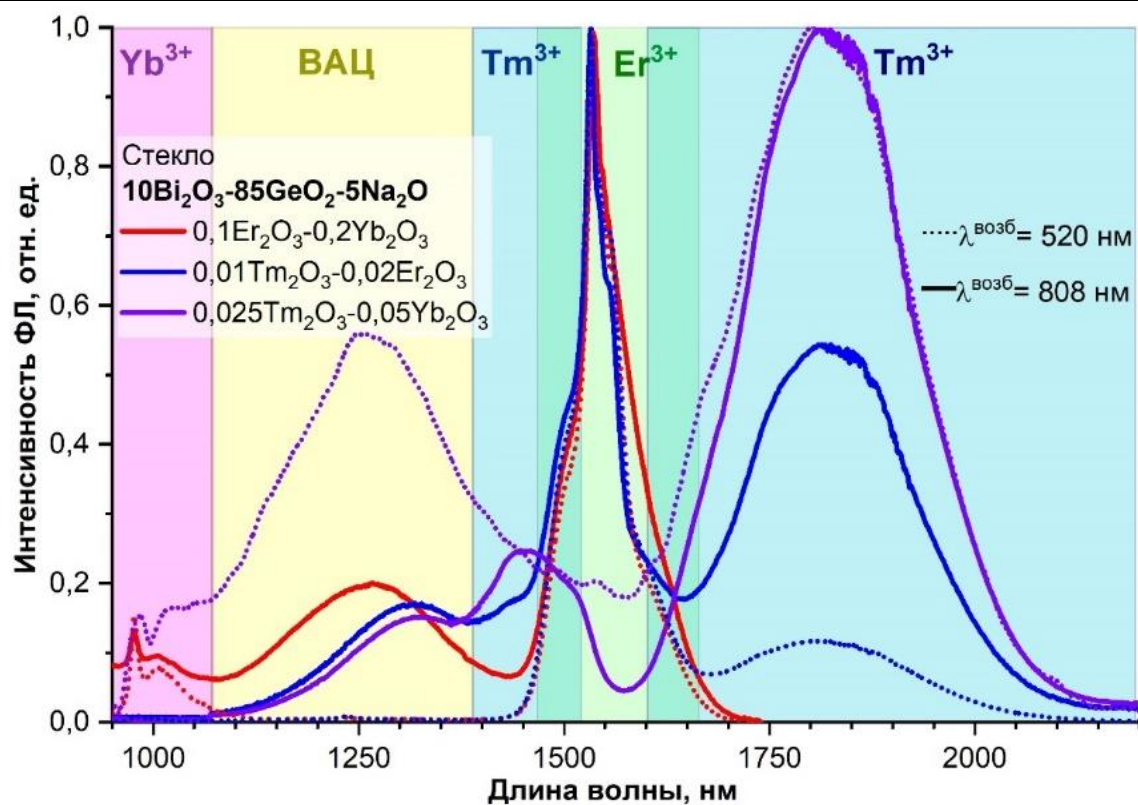


Рис. 4.34. Спектры люминесценции стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, солегированных парами РЗИ при $\lambda^{\text{возб}} = 520, 808 \text{ нм}$

Таблица 4.2. Основные полосы люминесценции стекол,
солегирированных парами РЗИ

Пара редкоземельных ионов Длина волны возбуждения, нм	Er ³⁺ /Yb ³⁺	Er ³⁺ /Tm ³⁺	Tm ³⁺ /Yb ³⁺
Матрицы 10Bi ₂ O ₃ –90GeO ₂ , 10Bi ₂ O ₃ –85GeO ₂ –5Na ₂ O			
520	980 нм (Yb ³⁺ : ² F _{5/2} → ² F _{7/2}), 1560 нм (Er ³⁺ : ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2})	1560 нм (Er ³⁺ : ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}), 1800 нм (Tm ³⁺ : ³ F ₄ → ³ H ₆)	980 нм (Yb ³⁺ : ² F _{5/2} → ² F _{7/2}), 1260 нм (ВАЦ), 1800 нм (Tm ³⁺ : ³ F ₄ → ³ H ₆)
808	980 нм (Yb ³⁺ : ² F _{5/2} → ² F _{7/2}), 1300 нм (ВАЦ), 1560 нм (Er ³⁺ : ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2})	1300 нм (ВАЦ), 1560 нм (Er ³⁺ : ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}), 1800 нм (Tm ³⁺ : ³ F ₄ → ³ H ₆)	1300 нм (ВАЦ), 1460 нм (Tm ³⁺ : ³ H ₄ → ³ F ₄), 1800 нм (Tm ³⁺ : ³ F ₄ → ³ H ₆)
Матрица 95GeO ₂ –5Na ₂ O			
520	1560 нм (Er ³⁺ : ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2})	1560 нм (Er ³⁺ : ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}), 1800 нм (Tm ³⁺ : ³ F ₄ → ³ H ₆)	-
808	1560 нм (Er ³⁺ : ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2})	1560 нм (Er ³⁺ : ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}), 1800 нм (Tm ³⁺ : ³ F ₄ → ³ H ₆)	1460 нм (Tm ³⁺ : ³ H ₄ → ³ F ₄), 1800 нм (Tm ³⁺ : ³ F ₄ → ³ H ₆)

3. Висмутовые активные центры могут выступать в качестве сенсбилизаторов для ионов Tm³⁺, Er³⁺, Yb³⁺, в том числе для получения излучения РЗИ при нетипичных для них энергиях возбуждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного диссертационного исследования разработаны составы люминесцентных стекол систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) с контролируемой широкой полосой излучения в БИК диапазоне. Установлено, что введение оксидов щелочных и редкоземельных металлов оказывает существенное влияние на спектральные характеристики и позволяет целенаправленно регулировать люминесцентные свойства материалов. Резюмируя полученные результаты, можно выделить следующие основные итоги работы:

1. В диапазоне концентраций 5–50 мол.% Bi_2O_3 стекла системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ обладают слабой люминесценцией в области 1100–1500 нм, склонны к кристаллизации и содержат объемные дефекты. Наибольшей интенсивности люминесценции удалось достичь для концентрации 5 мол.% Bi_2O_3 при возбуждении на длине волны 450 нм, процесс возбуждения сопровождался нагревом стеклянных образцов.

2. Установлена зависимость физико-химических, структурных и спектрально-люминесцентных характеристик стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) от типа и концентрации щелочного модификатора. Наиболее интенсивная БИК-люминесценция была получена для стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ при соотношении $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Na}_2\text{O} = 2\text{:}1$ в шихте. Введение более крупных катионов $\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ приводит к существенному повышению дефектности сетки стекол, нарушению координационного окружения ионов висмута и как следствие – к разрушению висмутовых активных центров.

3. Анализ спектрально-люминесцентных характеристик стекол систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$, легированных РЗИ ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) или парами РЗИ ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$), показал возможность расширения спектрального диапазона люминесценции (900–2200 нм) за счет совместной люминесценции ВАЦ и РЗИ и синергетического эффекта при их взаимодействии. Границы диапазонов люминесценции лежат в пределах 900–

1650 нм при солегировании $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, 1100–2000 нм для $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ и 900–2000 нм для $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

4. Экспериментально определены энергии уровней ВАЦ, построены энергетические диаграммы и предложены схемы переноса энергии между ВАЦ и ионами Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} в стекле $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертационной работе приняты следующие обозначения и сокращения:

Висмутовые активные центры ВАЦ

Ультрафиолетовый диапазон спектра УФ

Ближний инфракрасный диапазон спектра БИК

Инфракрасный диапазон спектра ИК

Фотолюминесценция ФЛ

Полная ширина на полувысоте ПШПВ

Комбинационное рассеяние света КРС

Редкоземельные ионы РЗИ

Фемтосекундный ФС

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борзенко А. Г. Аналитические приборы: милли-, микро и нано-горизонты // Научное приборостроение. 2005. Т. 15. № 3. С. 22–31.
2. Лотов К. И. Применение оптоволокну в медицинских технологиях: вызовы и перспективы // Вестник науки. 2023. Т. 2. №12. С. 1186–1191.
3. Kaushik P., Singh D.P., Rajpoot S. Fibre Optic Communication In 21st Century // 2020 International Conference on Intelligent Engineering and Management (ICIEM). 2020. P. 121–129.
4. Рунина К. И. Структура и устойчивость люминесцентных гибридных материалов на основе CaF_2 и 8-оксихинолята лития в условиях тропического климата / Рунина К. И., Попкова Л. В., Аветисов Р. И., Петрова О. Б., До Динь Чунг, Та Тху Чанг // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. №. 7. С. 125–128.
5. Sebastian M. T., Jantunen H. Low loss dielectric materials for LTCC applications // Int. Mater. Rev. 2008. V. 53. No. 2. P. 57–90.
6. Donald W. Preparation, properties and chemistry of glassceramic-to-metal seals and coatings // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. No. 11. P. 2841–2886.
7. Shishkov N. V. Superconducting glass ceramics in the Bi–Sr–Ca– Cu–O system // Sci. Ceram. Indust. 1992. No. 9. P. 16–20.
8. Dumbaugh W. H., Lapp J. C. Heavy-metal oxide glasses // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75. No. 9. P. 2315–2326.
9. McCloy J., Riley B. The predictive power of electronic polarizability for tailoring the refractivity of high-index glasses: optical basicity versus the single oscillator model // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. No. 6. P. 1650–1662.
10. Rabinovich E. Lead in glasses // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. P. 925–948.
11. Sugimoto N., Kanbara H. Third-order optical nonlinearities and their ultrafast response in Bi_2O_3 – B_2O_3 – SiO_2 glasses // J. Opt. Soc. Am. B. 1999. V. 16. No. 11. P. 1904–1908.
12. Hua F., Glazer J. Lead-free solders for electronic assembly // Design and reliability of solder interconnects. 1997. P. 65–73.

13. Eppler R. Formulation of glazes for low Pb release // *Ceram. Bull.* 1975. V. 54. No. 5. P. 496–499.
14. Trubnikov I. Thermal expansion and corrosion behavior of leadborosilicate glasses // *Refract. Indust. Ceram.* 2000. V. 41. No. 5–6. P. 169–171.
15. Smernos S. Filler for a glass-ceramic material comprising CaF_2 granules overcoated with a silicon dioxide film // Patent US4185139. 1980.
16. Brekhovskikh S. M. Glasses with high bismuth and lead contents // *Glass Ceram.* 1957. V. 14. No. 8. P. 264–267.
17. El Batal F. H. Gamma ray interaction with bismuth silicate glasses // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2007. V. 254. No. 2. P. 243–253.
18. Janakirama-Rao B. V. Unusual properties and structure of glasses in the systems $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SrO}$; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO}$; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--PbO}$ // *Proc. 7th Int. Cong. on 'Glass. Belgium.* 1965. P. 101–104.
19. Imaoka M. Glass-formation and glass structure // *Proc. Int. Cong. Glass Brussels.* 1965. V. 7. P. 149–164.
20. Heynes M. S. R., Rawson H. Bismuth trioxide glasses // *J. Society of Glass Technol.* 1957. V. 41. P. 347–349.
21. Bishay A. M., Maghrabi C. Properties of bismuth glasses in relation to structure *Phys. Chem. Glasses.* 1969. V. 10. No. 10. P. 1–11.
22. Dimesso L., Gnappi G. Crystallization of Bi–Zn–Fe–B–O glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1989. V. 112. No. 1–3. P. 191–197.
23. Hu Y., Zheng H. High-Tc superconducting Bi(Al)–Ca–Sr–Cu–O glass-ceramic fibres drawn from glass preforms // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. No. 15. P. 3913–3918.
24. Maeder T. Review of Bi_2O_3 based glasses for electronics and related applications // *International Materials Reviews.* 2013. V. 58. No. 1. P. 3–40.
25. Zhang Y., Yang Y. Effects of oxidizing additives on optical properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. No. 10. P. 3410–3412.
26. Hirayama C., Subbarao E. C. Dielectric properties of bismuth borate glasses // *Phys. Chem. Glasses.* 1962. V. 3. No. 4. P. 111–115.

27. Hasegawa S., Onishi H. Bismuth glass composition. and magnetic head and plasma display panel including the same as sealing member // Patent US20050181927. 2005.
28. Witkowska A., Rybicki J. Structure of partially reduced bismuth–silicate glasses: EXAFS and MD study // J. Alloys Compd. 2005. V. 401. P. 135–144.
29. Dimitrov V., Dimitriev Y. IR spectra and structure of V_2O_5 – GeO_2 – Bi_2O_3 glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 180. No. 1. P. 51–57.
30. Fan H., Wang G. Infrared. Raman and XPS spectroscopic studies of Bi_2O_3 – B_2O_3 – Ga_2O_3 glasses // Solid State Sci. 2009. V. 11. No. 12. P. 2065–2070.
31. Pascuta P., Pop L. The local structure of bismuth germanate glasses and glass ceramics doped with europium ions evidenced by FT IR spectroscopy // Vibrat. Spectrosc. 2008. V. 48. No. 2. P. 281–284.
32. Peng M., Cordt Z. Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature // J. Phys.: Condensed Matter. 2009. V. 21. No. 28. P. 1–6.
33. Chen Y., Nie Q. A study of nonlinear optical properties in Bi_2O_3 – WO_3 – TeO_2 glasses // J. NonCryst. Solids. 2008. V. 354. P. 3468–3472.
34. Sanz O. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption / Sanz O., Haro-Poniatowski E., Gonzalo J., Fernandez Navarro J. M. // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 325. P. 761–768.
35. Murata K. Bi-doped SiO_2 as a new laser material for an intense laser / Murata K., Fujimoto Y., Kanabe T., Fujita H., Nakatsuka M. // J. Fusion Eng. Des. 1999. V. 44. P. 437–439.
36. Fujimoto Y., Nakatsuka M. Infrared luminescence from bismuth-doped silica glass// J. Appl. Phys. Lett. 2001. V. 40. P. 279.
37. Fujimoto Y., Nakatsuka M. Optical amplification in bismuth-doped silica glass // J. Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 3325.
38. Peng M. Bismuth- and aluminum-codoped germanium oxide glasses for super-broadband optical amplification / Peng M., Qiu J., Chen D., X. Meng X., Yang L., X. Jiang X., Zhu C. // J. Opt. Lett. 2004. V. 29. P. 1998–2000.

39. Дианов Е. М. Непрерывный висмутовый волоконный лазер/ Дианов Е. М., Двойрин В. В., Машинский В. М., Умников А. А., Яшков М. В., Гурьянов А. Н. // Квантовая электроника. 2005. Т. 35. № 12. С. 1083–1084.
40. Meng X. Near infrared broadband emission of bismuth-doped aluminophosphate glass/ Meng X., Qiu J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C. // J. Opt. Express. 2005. V. 13. P. 1635–1642.
41. Denker B. Luminescent properties of Bi-doped boro-alumino-phosphate glasses / Denker B., Galagan B., Osiko V., Sverchkov S., Dianov E. // J. Appl. Phys. 2007. V. B 87. P. 135–137.
42. Hughes M. Ultrabroad emission from a bismuth doped chalcogenide glass / Hughes M., Akada T., Suzuki T., Ohishi Y., Hewak D. // J. Opt. Express. 2009. V. 17. P. 19345–19355.
43. Zhou S. Broadband near-infrared emission from Bi-doped aluminosilicate glasses / Zhou S., Feng G., Bao J., Yang H., Qiu J. // J. Mater. Res. 2007. V. 22. No. 6. P. 1435–1438.
44. Meng X. Broadband infrared luminescence of bismuth-doped borosilicate glasses / Meng X., Peng M., Chen D., Yang L., Jiang X., Zhu C., Qiu J. // J. Chin. Phys. Lett. 2005. V. 22. No. 3. P. 615–617.
45. Fujimoto Y. New Infrared luminescence from Bi-doped glasses// J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. P. 581–589.
46. Peng M. Superbroadband 1310 nm emission from bismuth and tantalum codoped germanium oxide glasses / Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Zhu C. // J. Opt. Lett. 2005. V. 30. P. 2433–2435.
47. Peng M. Bismuth-doped zinc aluminosilicate glasses and glass-ceramics with ultra-broadband infrared luminescence / Peng M., Chen D., Qiu J., Jiang X., Zhu C. // J. Opt. Mater. 2007. V. 29. P. 556–561.
48. Razdobreev I. Optically detected magnetic resonance in bismuth-doped silica glass / Razdobreev I., Ivanov V., Bigot L., Godlewski M., Kustov E.// J. Opt. Lett. 2009. V. 34. P. 2691–2693.

49. Puchalska M. Luminescence of Bi^{3+} and Bi^{2+} ions in novel Bi-doped SrAl_4O_7 phosphor / Puchalska M., Bolek P., Kot K., Zych E. // J. Opt. Mater. 2020. V. 107. P. 1–7.
50. Xia H., Wang X. Near infrared broadband emission from Bi^{5+} -doped Al_2O_3 - GeO_2 -X (X= Na_2O , BaO , Y_2O_3) glasses // J. Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 1–3.
51. Yang G. Effects of melting temperature on the broadband Infrared luminescence of Bi-doped and Bi/Dy Co-Doped Chalcogenide Glasses / Yang G., Chen D., Ren J., Xu Y., Zeng H., Yang Y., Chen G. // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. P. 3670–3672.
52. Peng M. Bismuth-activated luminescent materials for broadband optical amplifier in WDM system / Peng M., Wu B., Da N., Wang C., Chen D., Zhu C., Qiu J. // J. Non-Cryst. Sol. 2008. V. 354. P. 1221–1225.
53. Kustov E. Crystal field and molecular orbital theory of MBm centres in glasses / Kustov E., Bulatov L., Dvoyrin V., Mashinsky V., Dianov E. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2010. V. 43. P. 025402.
54. Razdobreev I. Optical spectroscopy of bismuth-doped pure silica fiber preform / Razdobreev I., Hamzaoui H., Ivanov V., Kustov E., Capoen B., Bouazaoui M. // J. Opt. Lett. 2010. V. 35. P. 1341–1343.
55. Arai Y. Ultrabroadband near-infrared emission from a colorless bismuth-doped glass / Arai Y., Suzuki T., Ohishi Y. // J. Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 261110.
56. Peng M. Broadband NIR photoluminescence from Bi-doped $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ crystals: Insights into the nature of NIR-emitting Bismuth centers/ Peng M., Sprenger B., Schmidt M., Schwefel H., Wondraczek L. // J. Opt. Express. 2010. V. 18. P. 12852–12863.
57. Ren J. Effect of various alkaline-earth metal oxides on the broadband infrared luminescence from bismuth-doped silicate glasses / Ren J., Yang L., Qiu J., Chen D., Jiang X., Zhu C. // J. Solid State Commun. 2006. V. 140. Is. 1. P. 38–41.
58. Ren J. Infrared luminescence properties of bismuth-doped barium silicate glasses / Ren J., Chen D., Yang G., Xu Y., Zeng H., Chen G. // J. Chin. Phys. Lett. 2007. V. 24. P. 1958–1960.
59. Bishay A. A bismuth lead borate glass dosimeter for high-level gamma measurements // J. Phys. Chem. Glass. 1961. V. 2. Is. 2. P. 33–38.

60. Khonthon S. Luminescence characteristics of Te- and Bi-Doped glasses and glass-ceramics / Khonthon S., Morimoto S., Arai Y., Ohishi Y. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2007. V. 115. Is. 1340. P 259–263.
61. Sokolov V. Origin of broadband near-infrared luminescence in bismuth-doped glasses/ Sokolov V., Plotnichenko V., Dianov E. // J. Opt. Lett. 2008. V. 33. Is. 13. P. 1488–1490.
62. Murata T., Mouri T. Matrix effect on absorption and Infrared fluorescence properties of Bi ions in oxide glasses // J. Non-Cryst. Sol. V. 353. Is. 24–25. P. 2403–2407.
63. Cao J. Broadband NIR emission from multiple Bi centers in nitridated borogermanate glasses via tailoring local glass structure / Cao J., Peng J., Wang L., Luo H., Wang X., Xiong P., Wang Y., Peng M. // J. Mater. Chem. 2019. V. 7. P. 2076–2084.
64. Zhang K. Cluster Control for Construction of Bismuth-Doped Glass Fiber with Broadband Optical Response / Zhang K., Dong Q., Chen J., Wei T., Wang D., Li H., Hou D., Yan J., Li X., Feng X., Zhou S. // Adv. Physics Res. 2024. V. 3. P. 2300141–2300148.
65. Chen W. Ultra-broadband and thermally stable NIR emission in Bi-doped glasses and fibers enabled by a metal reduction strategy / Chen W., Wang Y., Zhang J., Qiu B., Qiu J., Dong G. // J. Am. Ceram. Soc. 2023. V. 106. P. 4128–4141.
66. Yang G. Effects of thermal treatment on broadband near-infrared emission from Bi-doped chalcogenide glasses / Yang G., Chen D., Wang W., Xu Y., Zeng H., Yang Y., Chen G. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. No. 16. P. 3189–3191.
67. Martino D. Di. Vibrational spectra and structure of alkali germanate glasses / Martino D. Di., Santos L. F., Marques A. C., Almeida R. M. // J. Non-Cryst. Solids. 2001. P. 394–401.
68. Hoppe U. The Change of the Ge-O Coordination Number in Potassium Germanate Glasses Probed by Neutron Diffraction with High Real-Space Resolution / Hoppe U., Kranold R., Weber H.-J., Hannon A.C. // J. Non-Cryst. Solids. 1999. No. 248. P. 1–10.

69. Efimov A. M. Infrared Spectra, Band Frequencies and Structure of Sodium Germanate Glasses // J. Phys. Chem. Glasses. 1999. No. 40. P. 199–206.
70. Henderson G. S., Fleet M.E. The Structure of Glass Along the Na_2O – GeO_2 Join // J. Non-Cryst. Solids. 1991. No. 134. P. 259–269.
71. Koroleva O. N., Ivanova T. N. Raman Spectroscopy of the Structures of Li_2O – SiO_2 and Li_2O – GeO_2 Melts // Russian Metallurgy (Metally). 2014. No. 2. P. 140–146.
72. Soltay L. G., Henderson G. S. The structure of lithium-containing silicate and germanate glasses // The Canadian Mineralogist. 2005. No. 43. P. 1643–1651.
73. Zhang W. J. New insights into the structure and physical properties of sodium and potassium germanate glass via the phase diagram approach / Zhang W. J., Wang W. C., Zhang Q. Y., Jiang Z. H. // J. Non-Cryst. Solids. 2017. No. 475. P. 108–115.
74. Henderson S., Wang H. M. Germanium Coordination and the Germanate Anomaly // J. Mineral. 2002. No. 14. P. 733–744.
75. Ueno M. On the change in coordination of Ge atoms in Na_2O – GeO_2 glasses / Ueno M., Misawa M., Suzuki K. // Physica B-condensed Matter. 1983. P. 347–351.
76. Ivanova T. N., Bykov V. N. Raman Spectroscopy of Glasses and Melts of the Na_2O – GeO_2 System // J. Russian Metallurgy. 2010. No. 8. P. 64–67.
77. Kamitsos E. I. Raman and infrared structural investigation of $x\text{Rb}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{GeO}_2$ glasses / Kamitsos E. I., Yiannopoulos Y. D., Karakassides M. A., Chrysikos G. D., Jain H. // J. Phys. Chem. 1996. No. 100 (28). P. 11755–11765.
78. Furukawa T., White W. B. Raman spectroscopic investigation of the structure and crystallization of binary alkali germanate glasses // J. Materials Science. 1980. No. 15. P. 1648–1662.
79. Kiczenski T. J. A study of selected physical properties of alkali germanate glasses over wide ranges of composition / Kiczenski T. J., Ma Ch., Hammarsten E., Wilkerson D., Affatigato M., Feller S. // J. Non-Cryst. Solids. 2000. No. 272. P. 57–66.
80. Dianov E. M., Dvoyrin V. V. CW bismuth fiber laser // Quantum Electronics. 2005. No. 35. P. 1083.

81. Zhang Z. Bismuth-doped germanate glass fiber fabricated by the rod-in-tube technique / Zhang Z., Cao J., Zheng J., Peng M., Xu Sh., Yang Zh. // Chinese Optics Letters. 2017. V. 15. No. 12. P. 121601 (1–5).
82. Zhao Y., Wondraczek L. Homogeneity of bismuth-distribution in bismuth-doped alkali germanate laser glasses towards superbroad fiber amplifiers // Optics Express. 2015. V. 23. No. 9. P. 23–33.
83. Zhou S. Broadband near-infrared emission from Bi-doped aluminosilicate glasses / Zhou S., Feng G., Bao J., Yang H., Qiu J. // J. Mater. Res. 2007. V. 22. No. 6. P. 1435–1438.
84. Blasse A., Bril A. Investigations on Bi^{3+} -activated phosphors // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 217.
85. Blasse A. Unusual bismuth luminescence in strontium tetraborate ($\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Bi}$) / Blasse A., Meijerink A., Nomes M., Zuidema J. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. P. 171.
86. Tan L. Unusual anti-thermal degradation of bismuth NIR luminescence in bismuth doped lithium tantalum silicate laser glasses / Tan L., Wang L., Peng M., Xu S., Zhang Q. // J. Opt. Express. 2016. V. 24. No. 16. P. 18649–18654.
87. Chi G. Effect of optical basicity on broadband infrared fluorescence in bismuth-doped alkali metal germanate glasses / Chi G., Zhou D., Song Z., Qiu J. // J. Opt. Mater. 2009. V. 31. P. 945–948.
88. Duffy J.A. Redox equilibria of glass // J. Non-Cryst. Solids. 1996. V. 196. P. 45.
89. Kumada N. Preparation and Crystal Structure of a New Lithium Bismuth Oxide: LiBiO_3 / Kumada N., Takahashi N., Kinomura N., Sleight, A. // J. Sol. State Chem. V. 126. No. 1. P. 121–126.
90. Ясюкевич А. С. Спектрально-кинетические свойства оксифторидных стекломатериалов, активированных ионами тулия / Ясюкевич А.С., Демеш М. П., Гусакова Н. В., Дернович О. П., Кулешов Н. В., Рачковская Г. Е. // 11-я Международная научно-техническая конференция «Приборостроение – 2018». С. 382–384.
91. Ясюкевич А. С. Определение параметров кросс-релаксации в оксифторидных тулиевых стеклах / Ясюкевич А. С., Демеш М. П., Гусакова Н.

В., Кулешов Н. В., Рачковская Г. Е., Захаревич Г. Б. // 12-я Международная научно-техническая конференция «Приборостроение – 2019». С. 443–444.

92. Ozen G. Thermal and optical properties of Tm^{3+} doped tellurite glasses / Ozen G., Demirata B., Oveçoğlu M., Genç A. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2001. V. 57. Is. 2. P. 273–280.

93. Wu J. $2\mu\text{m}$ lasing from highly thulium doped tellurite glass microsphere / Wu J., Jiang S., Qua T., Kuwata-Gonokami M., Peyghambarian N. // *Applied Physics Letters*. 2005. No. 87. P. 211118–211122.

94. Nishimura S. Luminescence properties of Tm_2O_3 -doped germanate glass phosphors for near-infrared wideband lightsource / Nishimura S., Nanai Y., Koh S., Fuchi S. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021. V. 32. P. 14813–14822.

95. Li Y. Bidirectional Energy Transfer in Bi-Tm-Codoped Glasses / Li Y., Ma Zh., Sharafudeen K., Dong G., Qiu J. // *International Journal of Applied Glass Science*. 2014. V. 5. No. 1. P. 26–30.

96. Zhou B. Superbroadband near-infrared emission in Tm-Bi codoped sodium-germanium-gallate glasses / Zhou B., Lin H., Chen B., Pun E. // *Opt. Express*. 2011. V. 19. Is. 7. P. 6514–6523.

97. Ruan J. Enhanced broadband near-infrared emission and energy transfer in Bi-Tm-codoped germanate glasses for broadband optical amplification / Ruan J., Dong G., Liu X., Zhang Q., Chen D., Qiu J. // *Opt. Lett.* 2009. V. 34. Is. 16. P. 2486–2488.

98. Wang W. Enhanced broadband $1.8\ \mu\text{m}$ emission in Bi/ Tm^{3+} co-doped fluorogermanate glasses / Wang W., Yuan J., Chen D., Qian Q., Zhang Q. // *Opt. Mater. Express*. 2015. V. 5. Is. 6. P. 1250–1258.

99. Tang H. Spectral properties of and energy transfer in Bi/Tm co-doped silicate glasses / Tang H., Xia H., Zhang Y., Hu H., Jiang H. // *J. Optics*. 2012. V. 14. P. 125402–125406.

100. Sickafus K. E. Radiation induced disorder and the radiation tolerance of complex ceramic compounds / Sickafus K. E., Minervini L., Grimes R.W., Valdez J.A., Ishimaru M., Li F., McClellan K. J., Hartmann T. // *Science*. 2000. V. 289. P. 748–751.

101. Glerup M. The structural transformation from the pyrochlore structure, $A_2B_2O_7$, to the fluorite structure, AO_2 , studied by Raman spectroscopy and defect chemistry modeling / Glerup M., Nielsen O.F., Poulsen F.W. // J. Solid State Chem. 2001. V. 160. P. 25–32.
102. Kanth C.L. Optical absorption, fluorescence and thermoluminescence properties of $ZnF_2 - MO - TeO_2$ ($MO=ZnO$, CdO and PbO) glasses doped with Er^{3+} ions / Kanth C.L., Raghavaiah B. V., Rao B.A., Veeraiah N. // J. Lumin. 2004. V. 109. P. 193–205.
103. Ravi O. NIR fluorescence spectroscopic investigations of Er^{3+} -ions doped borate based tellurium calcium zinc niobium oxide glasses / Ravi O., Dhoble S.J., Ramesh B., Devarajulu G., Reddy C.M., Linganna K., Reddy G. R., Raju B. D. P. // J. Lumin. 2015. V. 164. P. 154–159.
104. Naseer K. A. The impact of Er^{3+} ions on the spectroscopic scrutiny of Bismuth bariumtelluroborate glasses for display devices and 1.53 μm amplification / Naseer K. A., Arunkumar S., Marimuthu K. // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 520. P. 119463.
105. Madhu A. Concentration dependent enhanced luminescence and its quenching effect in erbium incorporated heavy metal oxide - borate glasses / Madhu A., Srinatha N., Munisudhakar B. // Mater. Res. Express. 2020. V. 6. P. 1–21.
106. Likhachev M.E. Radiation resistance of Er-doped silica fibers: effect of host glass composition / Likhachev M. E., Bubnov M. M., Zotov K. V., Tomashuk A. L., Lipatov D. S., Yashkov M. V., Guryanov A. N. // J. Lightwave Technol. 2013. V. 31. P. 749–755.
107. Xue T. High thermal stability and intense 2.71 μm emission in Er^{3+} -doped fluorotellurite glass modified by GaF_3 / Xue T., Li Y., Liu Y., Liu Z., Dai S., Liao M., Hu L. // Opt. Mater. 2018. V. 75. P. 367–372.
108. Ahmadi F. Spectral characteristics of Er^{3+} doped magnesium zinc sulfophosphate glasses / Ahmadi F., Hussin R., Ghoshal S. K. // J. Alloys Compd. 2017. V. 711. P. 94–102.
109. Li Y.C. High color purity phosphors of $LaAlGe_2O_7$ doped with Tm^{3+} and Er^{3+} / Li Y. C., Chang Y. H., Lin Y. F., Lin Y. J., Chang Y. S. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 5–8.
110. Mobert P. E.-A. Green $Er^{3+}:YLiF_4$ upconversion laser at 551 nm with Yb^{3+}

codoping: a novel pumping scheme / Mobert P. E.-A., Heumann E., Huber G., Chai B. H. T. // Opt. Lett. 1997. V. 22. No. 18. P. 1412–1415.

111. Ruamnikhom R. Preparation and Properties of Er^{3+} Doped with $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BaO--B}_2\text{O}_3$ Glass / Ruamnikhom R., Limsuwan P., Chanthima N., Kaewkhao J. // Advanced Materials Research. 2013. V. 770. P. 54–58.

112. Hou Z. Temperature Dependence of Upconversion Luminescence from Pr^{3+} , Er^{3+} and Yb^{3+} Codoped ZBLAN Glass Pumped by Laser Diode / Hou Z., Chen Y., Zhang X., Song G., Hao F. // J. Spie. 2016. V. 2886. P. 242–247.

113. Reddy B. S. Optical analysis of Er^{3+} : boro-fluoro-phosphate glasses / Reddy B. S., Buddhudu S., Rao K. S. R. K., Babu P. N., Annapurna K. // Spectrosc. Lett. 2008. V. 41. P. 376–384.

114. Afef B. Green and near infrared emission of Er^{3+} doped PZS and PZC glasses / Afef B., Alqahtani M.M., Hegazy H.H., Yousef E., Damak K., Maalej R. // J. Lumin. 2018. V. 194. P. 706–712.

115. Shi D. M. Effects of alkali ions on thermal stability and spectroscopic properties of Er^{3+} -doped gallogermanate glasses / Shi D. M., Zhao Y. G., Wang X. F., Liao G. H., Zhao C., Peng M. Y., Zhang Q. Y. // Phys. B Condens. Matter. 2011. V. 406. P. 628–632.

116. Bhardwaj S. Spectroscopic properties of erbium ions doped in bismuth borosilicate glasses / Bhardwaj S., Shukla R., Sanghi S., Agarwal A., Pal I. // Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser. 2013. V. 22. P. 424–430.

117. Jr A. L. M. Influence of BaX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{F}$) and Er_2O_3 concentration on the physical and optical properties of barium borate glasses / Jr A. L. M., Feitosa C. A. C., Santos W. Q., Jacinto C., Santos C. C. // Phys. B Condens. Matter. 2019. V. 558. P. 146–153.

118. Babu M. R. Effect of erbium ion concentration on structural and luminescence properties of lead borosilicate glasses for fiber amplifiers / Babu M. R., Madhusudhana Rao N., Mohan Babu A. // Luminescence. 2018. V. 33. P. 71–78.

119. Peng M. Ultrabroad NIR luminescence and energy transfer in Bi and Er/Bi codoped germanate glasses / Peng M., Zhang N., Wondraczek L., Qiu J., Yang Z., Zhang Q. // Opt. Express. 2011. V. 19. Is. 21. P. 20799–20807.

120. Peng M. Investigations on bismuth and aluminum co-doped germanium oxide glasses for ultra-broadband optical amplification // Peng M., Wang C., Chen D., Qiu J., Jiang X., Zhu C. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2005. V. 351. Is. 30–32. P. 2388–2393.
121. Dan H. Effects of Y^{3+} on the enhancement NIR emission of Bi^{3+} - Er^{3+} co-doped in transparent silicate glass-ceramics for Erbium-doped fiber amplifier (EDFA) / Dan H., Le D., Nguyen-Truong H., Tap T., Vinh H., Ty N., Wang R., Zhou D., Qiu J. // *J. Luminescence*. 2020. V. 219. P. 116942.
122. Luo Y. Bismuth and erbium codoped optical fiber with ultrabroadband luminescence across O-, E-, S-, C-, and L-bands / Luo Y., Wen J., Zhang J., Canning J., Peng G. D. // *Opt Lett*. 2012. V. 37. No. 16. P. 3447–3449.
123. Xie B. Broadband near-infrared emission in Bi-Er co-doped germanosilicate glasses / Xie B., Wei F., Zhang K., Chen J., Feng X., Zhou S. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2024. V. 624. P. 122730.
124. Zhao Q. Energy transfer enhanced near-infrared spectral performance in bismuth/erbium codoped aluminosilicate fibers for broadband application / Zhao Q., Zhang J., Luo Y., Wen J., Peng G.D. // *Opt Express*. 2018. V. 26. No. 14. P. 17889–17898.
125. Krishnaiah K. V. Optical properties of Yb^{3+} ions in fluorophosphate glasses for 1.0 μm solid-state infrared lasers / Krishnaiah K. V., Jayasankar C. K., Venkatramu V., Leon -Luis S. F., Lavin V., Chaurasia S., Dhareshwar L. J. // *App. Phys. B*. 2013. V. 113. Is. 4. P. 527–535.
126. Koch R. Efficient room temperature cw Yb:glass laser pumped by a 946nm Nd:YAG laser / Koch R., Clarkson W. A., Hanna D. C., Jiang S., Myers M. J., Rhonehouse D., Hamlin S. J., Griebner U., Schönnagel H. // *Optics Communications*. 1997. V. 134. No. 1–6. P. 175–178.
127. Zhang L. Investigations on the effects of the Stark splitting on the fluorescence behaviors in Yb^{3+} -doped silicate, tellurite, germanate, and phosphate glasses / Zhang L., Xia Y., Shen X., Yang R., Wei W. // *Opt. Mater*. 2018. V. 75. P. 1–6.
128. Dai N. Effect of Yb^{3+} concentration on the broadband emission intensity and peak wavelength shift in Yb/Bi ions co-doped silica-based glasses / Dai N., Xu B., Jiang Z., Peng J., Li H., Luan H., Yang L., Li J. // *Opt Express*. 2010. V. 18. No. 18. P. 18642–

18648.

129. Hau T. Near-infrared broadband luminescence and energy transfer in Bi–Tm–Er co-doped lanthanum aluminosilicate glasses / Hau T., Wang R., Yu X., Zhou D., Song Zh., Yang Zh., He X., Qiu J. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2012. V. 73. Is. 9. P.1182–1186.

130. Sathi Z. M. Improving broadband emission within Bi/Er doped silicate fibres with Yb co-doping / Sathi Z. M., Zhang J., Luo Y., Canning J., Peng G. D. // *Opt. Mater. Express*. 2015. V. 5. P. 2096–2105.

131. Velázquez J.J. Structural and optical properties in $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}\text{--Yb}^{3+}$ doped NaLuF_4 glass-ceramics / Velázquez J. J., Balda R., Fernández J., Gorni G., Sedano M., Durán A., Galusek D., Pascual M.J. // *Int. J. Appl. Glass Sci*. 2021. V. 12. No. 4. P. 485–496.

132. Гречушников Б.Н., Качалов О.В., Маркабаев А.К. К определению показателя преломления кристаллов методом Лодочникова // *Оптика твердого тела: Междугосударственный сборник*. – М.: изд. МФТИ, 1983. – С. 57–60.

133. Medenbach O., Dettmar D., Shannon R. D. Refractive index and optical dispersion of rare earth oxides using a small prism technique // *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 2001. V. 3. P. 174–177.

134. Beneventi P. Raman study of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$ glasses / Beneventi P., Bersani D., Lottici P.P., Kovacs L., Cordioli F., Montenero A., Gnappi G. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1995. V. 192–193. P. 258–262.

135. Garcia dos Santos M. Ceramic crucibles: a new alternative for melting of $\text{PbO--BiO}_{1.5}\text{--GaO}_{1.5}$ glasses/ Garcia dos Santos M., Moreira R. C. M. Gouveia de Souza A., Lebullenger R., Hernandez A. C., Leite E. R., Paskocimas C. A., Longo E. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. V. 319. P. 304–310.

136. Zhang X. Raman Spectrum Analysis on the Solid–Liquid Boundary Layer of BGO Crystal Growth / Zhang X., Yin S., Wan S., You J., Chen H., Zhao S., Zhang Q. // *Chin. Phys. Lett*. 2007. V. 24. No. 7. P. 1898–1900.

137. Koroleva O. N., Shtenberg M. V., Ivanova T. N. The structure of potassium germanate glasses as revealed by Raman and IR spectroscopy *J. Non-Cryst. Sol*. 2019. V. 510. No. 15. P. 143–150.

138. Pascuta P. The local structure of bismuth borate glasses doped with europium ions evidenced by FT-IR spectroscopy / Pascuta P., Pop L., Rada S., Bosca M., Culea E. // J. Mater. Sci. 2008. V. 19. P. 424–428.
139. Laudisio G., Catauro M. The non-isothermal devitrification of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 6\text{GeO}_2$ glass // *Thermochimica Acta*. 1998. V. 320. No. 1–2. P. 155–159.
140. Cho J. H., Kim S. J., Yang Y. S. Structural change in $\text{Bi}_4(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_3\text{O}_{12}$ glasses during crystallization // *Sol. State Com.* 2001. V. 119. No. 7. P. 465–470.
141. Yu P. Study on spectroscopic properties and effects of tungsten ions in $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $3\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$ glasses / Yu P., Su L., Cheng J., Zhang X., Xu J. // *Applied Radiation and Isotopes*. 2017. V. 122. P. 106–110.
142. Kusz B., Trzebiatowski K. Bismuth germanate and bismuth silicate glasses cryogenic detectors // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. V. 319. P. 257–262.
143. Riebling E.F. Depolymerization of GeO_2 and $\text{GeO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ glasses by Bi_2O_3 // *J. Mater. Sci.* 1974. V. 9. P. 753–760.
144. Zhang N. Broadband tunable near-infrared emission of Bi-doped composite germanosilicate glasses / Zhang N., Qiu J., Dong G., Yang Z., Zhang Q., Peng M. // *J. Mater. Chem. A*. 2012. V. 22. No. 7. P. 3154
145. Jiang X. Near-infrared to mid-infrared photoluminescence of Bi_2O_3 - GeO_2 binary glasses / Jiang X., Su L., Guo X., Tang H., Fan X., Zhan Y., Wang Q., Zheng L., Li H., Xu J. // *Opt Lett*. 2012. V. 37. No. 20. P. 4260–4262.
146. Галахов Ф. Я. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. I. Л.: Наука, 1985. 284 с.
147. Alvarado-Rivera J. Effect of CeO_2 on the Glass Structure of Sodium m Germanate Glasses / Alvarado-Rivera J., Rodríguez-Carvajal D.A., del C. Acosta-Enríquez M., Manzanares-Martínez M.B., Álvarez E., Lozada-Morales R., Díaz G.C., de Leon A., Zayas M.E. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. V. 97. P. 3494–3500.
148. Hartmann P. Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a Schott view / Hartmann P., Jedamzik R., Reichel S., Schreder B. // *Applied Optics*. 2010. V. 49. No. 16. P. 157–176.
149. Baia L. Raman and IR spectroscopic studies of manganese doped GeO_2 – Bi_2O_3 glasses / Baia L., Iliescu T., Simon S., Kiefer W. // *J. Mol. Struct.* 2001. V. 599. P. 9–

13.

150. Ефимов А.И. Свойства неорганических соединений. Справочник / Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. – Л.: Химия, 1983 – 392 с.

151. Shu Q. Effect of Na_2O on dissolution rate of alumina in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ Slag / Shu Q., Wang Y., Li J., Liu Y., Li P., Chou K. // ISIJ International. 2015. V. 55 No. 11. P. 2297–2303.

152. Степанова И.В. Синтез и исследование фаз с различной степенью разупорядочения в системе Bi-Ge-O: дис. ... канд. хим. наук: 05.27.06. – РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2019 – 165 с.

153. He X. Abnormal near-infrared luminescence property of bismuth doped calcium germanate glasses / He X., Qiu J., Yang Y., Zhou D., Xu X., Wei S. // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 402. P. 166–171.

154. Cao J. Tunable broadband photoluminescence from bismuth-doped calcium aluminum germanate glasses prepared in oxidizing atmosphere / Cao J., Ding Y., Limbach R., Nozari V., Sajzew R., Sun M., Zhang P., Wondraczek L. // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. P. 5676–5686.

155. Chen F. Regulating the Bi NIR luminescence behaviours in fluorine and nitrogen co-doped germanate glasses / Chen F., Wang Y., Chen W., Xiong P., Jiang B., Zhou S., Ma Zh., Peng M. // J. Mater. Adv. 2021. V. 2. P. 4743–4751.

156. Li W. Violet-green excitation for NIR luminescence of Yb^{3+} ions in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses / Li W., Cheng J., Zhao G., Chen W., Hu L., Guzik M., Boulon G. // Optics Express. 2014. No. 22. V. 8. P. 8831–8842.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица П1.1. Значения плотности ($\text{г/см}^3 \pm 0,005$) стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{R}_2\text{O}$, где $x = 1-5, 10$ мол.%, $\text{R} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$

Тип модификатора \ C (Bi_2O_3), мол.%	1	2	3	4	5	10
Li	3,740	3,855	4,095	4,270	4,365	4,920
Na	4,080	4,090	4,125	4,205	4,325	4,865
K	3,750	3,965	4,155	4,270	4,370	4,850
Rb	3,885	4,075	4,275	4,330	4,465	5,005
Cs	3,940	4,170	4,225	4,290	4,425	4,905

Таблица П1.2. Значения показателя преломления n_D стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(95-x)\text{GeO}_2-5\text{R}_2\text{O}$, где $x = 1-5, 10$ мол.%, $\text{R} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$

Тип модификатора \ C (Bi_2O_3), мол.%	1	2	3	4	5	10
Li	$1,658 \pm 0,002$	$1,670 \pm 0,002$	$1,692 \pm 0,002$	$1,725 \pm 0,005$	$1,725 \pm 0,005$	$1,79 \pm 0,01$
Na	$1,670 \pm 0,002$	$1,680 \pm 0,002$	$1,700 \pm 0,002$	$1,725 \pm 0,005$	$1,730 \pm 0,005$	$1,8 \pm 0,01$
K	$1,650 \pm 0,002$	$1,684 \pm 0,002$	$1,688 \pm 0,002$	$1,690 \pm 0,002$	$1,710 \pm 0,005$	$1,82 \pm 0,01$
Rb	$1,656 \pm 0,002$	$1,672 \pm 0,002$	$1,686 \pm 0,002$	$1,725 \pm 0,005$	$1,730 \pm 0,005$	$1,85 \pm 0,02$
Cs	$1,650 \pm 0,002$	$1,672 \pm 0,002$	$1,676 \pm 0,002$	$1,692 \pm 0,002$	$1,710 \pm 0,005$	$1,88 \pm 0,04$

Таблица П1.3. Значения плотности ($\text{г/см}^3 \pm 0,005$) стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x-y)\text{GeO}_2-y\text{Na}_2\text{O}$, где $x = 1-10$ мол.%, $y = 3-5, 10$ мол.%

$\begin{matrix} \text{C (Na}_2\text{O),} \\ \text{мол.}\% \\ \text{C (Bi}_2\text{O}_3\text{),} \\ \text{мол.}\% \end{matrix}$	3	4	5	10
1	3,855	3,910	4,080	4,015
2	3,995	4,030	4,090	4,145
3	4,100	4,140	4,125	4,255
4	4,225	4,285	4,205	4,400
5	4,330	4,365	4,435	4,485
6	4,425	4,485	4,505	4,575
7	4,505	4,555	4,625	4,695
8	4,575	4,635	4,705	4,770
9	4,635	4,695	4,745	4,875
10	4,805	4,835	4,865	4,995

Таблица П1.4. Значения показателя преломления стекол ($n_D \pm 0,01$) $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x-y)\text{GeO}_2-y\text{Na}_2\text{O}$, где $x = 1-10$ мол.%, $y = 3-5, 10$ мол.%

$\begin{matrix} \text{C (Na}_2\text{O),} \\ \text{мол.}\% \\ \text{C (Bi}_2\text{O}_3\text{),} \\ \text{мол.}\% \end{matrix}$	3	4	5	10
1	1,65	1,66	1,67	1,69
2	1,66	1,67	1,69	1,70
3	1,67	1,69	1,71	1,72
4	1,69	1,71	1,72	1,73
5	1,70	1,72	1,74	1,75
6	1,72	1,73	1,75	1,75
7	1,73	1,74	1,75	1,76
8	1,74	1,75	1,76	1,77
9	1,76	1,76	1,78	1,79
10	1,77	1,77	1,80	1,80

Таблица П1.5. Значения показателя преломления, измеренные при различных длинах волн, и рассчитанное число Аббе стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x-y)\text{GeO}_2-y\text{Na}_2\text{O}$, где $x = 1, 5, 10$ мол.%, $y = 3-5, 10$ мол.%,

С (Na_2O), мол.%	С (Bi_2O_3), мол.%	n_F , $\pm 0,001$	n_D , $\pm 0,001$	n_C , $\pm 0,001$	n_{633} , $\pm 0,0001$	n_{969} , $\pm 0,0001$	n_{1539} , $\pm 0,0001$	Число Аббе
3	1	1,660	1,653	1,649	1,6510	1,6378	1,6291	59,4
	5	1,726	1,719	1,716	1,7174	1,7033	1,6922	71,9
4	1	1,668	1,661	1,658	1,6595	1,6470	1,6384	66,1
	5	1,735	1,728	1,723	1,7248	1,7087	1,6976	60,7
	10	1,775	1,759	1,751	1,7538	1,7325	1,7262	31,6
5	1	1,678	1,671	1,668	1,6693	1,6565	1,6492	67,1
	5	1,748	1,741	1,735	1,7374	1,7209	1,7093	57,0
	10	1,812	1,806	1,799	1,8018	1,7801	1,7685	62,0
10	1	1,699	1,691	1,688	1,6891	1,6752	1,6663	62,8
	5	1,762	1,753	1,749	1,7506	1,7345	1,7250	58,0
	10	1,820	1,808	1,804	1,8056	1,7845	1,7732	50,5

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

АКТ

о практическом использовании результатов диссертационной работы

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «ОПТИС»

Подпись _____

«29» августа 2025 г.



АКТ

о практическом использовании результатов диссертационной работы
Серкиной Ксении Сергеевны на тему: «Синтез и свойства
висмутгерманатных стекол, излучающих в ближнем ИК-диапазоне»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

Настоящий акт подтверждает факт практического использования ООО «ОПТИС» в 2025 г. результатов, полученных Серкиной К.С. в ходе проведения диссертационной работы.

Автором диссертации были разработаны и синтезированы составы новых висмут-германатных стекол, легированных $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, которые нашли применение в качестве термолюминесцентных материалов, излучающих на длине волны 1560 нм при возбуждении на 850 нм.

Разработанные и изготовленные Серкиной К.С. стекла были использованы при выполнении работ по созданию промышленного оптохимического датчика температуры, работающего в ближнем инфракрасном диапазоне. Результаты разработки были представлены ООО «ОПТИС» на конкурс «Новатор Москвы», по итогам которого продукт занял второе место в номинации «Проект будущего» по направлению «Промышленность». Результаты были рекомендованы для дальнейшего внедрения.

Технический директор
ООО «ОПТИС»

Черняев А.Н.