

**Научный центр волоконной оптики РАН**

На правах рукописи

**Филипповский Денис Владимирович**

**Спектроскопические свойства  
легированных висмутом халькогенидных стекол  
и простейших галогенидных кристаллов**

01.04.07 — Физика конденсированного состояния

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
д. ф.-м. н., проф. Плотниченко В. Г.

Москва – 2014

## Содержание

|                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Введение и актуальность</b> . . . . .                                                                                                                       | 4  |
| Цель работы . . . . .                                                                                                                                          | 6  |
| Научная новизна . . . . .                                                                                                                                      | 7  |
| Практическая значимость работы . . . . .                                                                                                                       | 8  |
| Защищаемые положения . . . . .                                                                                                                                 | 9  |
| Апробация работы . . . . .                                                                                                                                     | 10 |
| Личный вклад . . . . .                                                                                                                                         | 12 |
| <br><b>Глава 1. Обзор литературы. Возможные центры ИК люминесценции в материалах, легированных висмутом</b> . . . . .                                          | 13 |
| Центры на основе ионов $\text{Bi}^{5+}$ . . . . .                                                                                                              | 13 |
| Центры на основе ионов $\text{Bi}^{+}$ . . . . .                                                                                                               | 17 |
| Кластеры и димеры висмута . . . . .                                                                                                                            | 19 |
| Комплексы с $\text{Bi}$ как возможные центры ИК люминесценции . . . . .                                                                                        | 24 |
| Обзор свойств халькогенидных стекол, легированных висмутом . . . . .                                                                                           | 26 |
| Обзор свойств кристаллов, легированных висмутом . . . . .                                                                                                      | 31 |
| Выводы . . . . .                                                                                                                                               | 35 |
| <br><b>Глава 2. Спектральные свойства кристаллов галогенидов таллия – <math>\text{TlCl}</math> и <math>\text{TlBr}</math>, легированных висмутом</b> . . . . . | 36 |
| Образцы и методики исследования . . . . .                                                                                                                      | 37 |
| Спектры пропускания . . . . .                                                                                                                                  | 37 |
| Спектры люминесценции . . . . .                                                                                                                                | 38 |
| Сравнение с аналогичными галогенидными кристаллами . . . . .                                                                                                   | 42 |
| Моделирование центров люминесценции . . . . .                                                                                                                  | 44 |
| Фотоиндуцированный эффект в кристаллах . . . . .                                                                                                               | 48 |
| Выводы по результатам . . . . .                                                                                                                                | 52 |

|                                                                                                                         |               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>Глава 3. Спектральные свойства кристаллов галогенидов серебра –<br/>AgCl и AgBr, легированных висмутом . . . . .</b> | <b>53</b>     |
| Образцы и экспериментальные результаты . . . . .                                                                        | 54            |
| Эффект деградации люминесценции . . . . .                                                                               | 57            |
| Моделирование центров люминесценции . . . . .                                                                           | 59            |
| Выводы по результатам . . . . .                                                                                         | 61            |
| <br><b>Глава 4. Спектральные свойства халькогенидных стекол и световодов,<br/>легированных висмутом . . . . .</b>       | <br><b>63</b> |
| Образцы и методики исследования . . . . .                                                                               | 63            |
| Спектры пропускания . . . . .                                                                                           | 64            |
| Спектры люминесценции . . . . .                                                                                         | 68            |
| Моделирование центров люминесценции . . . . .                                                                           | 72            |
| Спектры возбуждения люминесценции . . . . .                                                                             | 76            |
| Отжиг в атмосфере водорода . . . . .                                                                                    | 77            |
| Оптическое волокно . . . . .                                                                                            | 78            |
| Выводы по результатам . . . . .                                                                                         | 81            |
| <b>Заключение . . . . .</b>                                                                                             | <b>82</b>     |
| <b>Список литературы . . . . .</b>                                                                                      | <b>84</b>     |

## **Введение и актуальность**

Активные оптические материалы играют значительную роль в развитии современной науки и техники. Создание лазеров на их основе позволило сделать множество открытий в самых разных областях. Системы связи, обработка материалов, метрология, медицина - это лишь некоторые области применения лазеров.

За более чем полувековую историю существования лазера было создано множество разновидностей этого устройства. Путь лазера начался с твердотельного исполнения (первый лазер на рубине) и к сегодняшнему уже существуют также газовые, жидкостные, и лазеры на свободных электронах. Неудивительно, что поиски новых типов материалов для лазерной генерации никогда не прекращались. Широкое распространение получили лазерные среды на основе ионов редкоземельных металлов – неодима, эрбия, тулия и многих других.

Область применения лазерного источника определяется его мощностью и длиной волны его излучения. Одним из результатов развития этой области науки является создание нового типа связи - волоконно-оптических сетей. Их появление коренным образом преобразило не только информационный мир, но также обернулось возникновением новых задач и проблем, решением которых занимается наука.

Сегодня из-за все возрастающих потребностей человечества в увеличении скоростей и объемов передаваемой информации все острее встает вопрос о развитии и модернизации оптических систем связи. Одним из наиболее перспективных путей развития является расширение спектрального диапазона активных элементов волоконной сети. На сегодняшний день спектральная область волоконных оптических усилителей ограничена свойствами эрбия, поскольку именно этот легирующий компонент для кварцевого стекла имеет наиболее широкое распространение в волоконных системах связи. Таким образом, поиск новых активных элементов и создание новых активных материалов для волоконной оптики является одной из важнейших задач волоконной оптики на сегодняшний день.

В последнее десятилетие стекла, легированные висмутом, и волоконные световоды на их основе вызывают повышенный интерес в связи с характерной полосой люминесценции в ближней ИК области 1.0 – 1.7 мкм (далее - ИК люминесценции), дающей возможность создания волоконных лазеров и усилителей для широкополосных систем оптической связи (см., например, обзор [1]).

В 1999 году была впервые обнаружена широкополосная (ширина на полувысоте – 150 нм) ИК люминесценция висмута в кварцевом стекле [2], [3]. Максимум полосы люминесценции располагался вблизи 1150 нм, время жизни составило 650 мкс. При возбуждении на 500 нм квантовый выход составил около 0.66, что делает этот материал весьма привлекательным для применения в лазерной технике. Экспериментально свойства легированного висмутом кварцевого стекла, работающего в качестве усилителя, были продемонстрированы уже в 2003 году [4]. Усиление наблюдалось вблизи 1.3 мкм при накачке 810 нм. Следующим шагом стало создание непрерывного волоконного лазера на основе стекла с висмутом [5]. С тех пор исследования оптических материалов, легированных висмутом существенно расширились и приобрели значительный размах [6].

ИК люминесценция висмута впоследствии была обнаружена во многих оптических средах помимо силикатных: в германатных стеклах [7], алюмоборатных [8], алюмофосфатных [9], халькогенидных [10], германосиликатных [11] и боросиликатных [12]. Помимо оксидных стекол, свойства висмута исследовались в различных кристаллах, например в  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5\text{:Bi}$  [13],  $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$  [14] и  $\text{CsI}$  [15]. Кроме оксидных стекол и кристаллов, большой интерес вызывают халькогенидные стекла, как новая перспективная среда для изучения свойств висмута.

Халькогенидные стекла обладают рядом свойств (см., например, [16, 17]), делающих их, с одной стороны, перспективными материалами для различных оптических устройств и приложений, в том числе в области волоконной оптики, а с другой – удобными матрицами для исследования оптических переходов в примесных центрах, в частности, люминесценции, в инфракрасной области. К таким свойствам относятся широкая область прозрачности (от видимой до средней ИК области), зависящая от состава стекла, высокие значения показателя преломления, высокие значения нелинейных восприимчивостей. Важной особенностью ряда халькогенидных стекол является возможность введения в них редкоземельных легирующих компонентов и перспективные характеристики люминесценции редкоземельных активных центров [18]. Существенным преимуществом таких стекол является тот факт, что низкая энергия фононов ( $300\text{--}450\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с оксидными стеклами ( $1100\text{ см}^{-1}$ ) [19] позволяет

наблюдать излучательные переходы в среднем ИК диапазоне (на длинах волн, превышающих 2 мкм) [20]. Значительная часть халькогенидных стекол обладает хорошей химической стойкостью, прежде всего к атмосферной влаге. Возможен синтез стекол с широким набором оптических и технологических свойств за счет изменения состава. Таким образом, халькогенидные стекла дают возможность изучения природы ИК люминесценции, обусловленной введенным в них Вi. Первые работы по изучению спектрально-люминесцентных свойств к началу настоящего обзора были выполнены для стекол систем  $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--KBr}$  [21],  $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$  [22] и  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{O}_3$  [10].

Несмотря на успешное осуществление лазерной генерации и оптического усиления в области длин волн 1.15 – 1.55 мкм в волоконных световодах на основе кварцевого стекла с различными добавками [23], общепринятого мнения относительно природы активных центров, образуемых висмутом в оптических материалах, до настоящего времени не сложилось. ИК люминесценция, обусловленная добавкой висмута, наблюдалась в ряде стекол и кристаллов, существенно различающихся как по составу, так и по структуре, причем во всех этих системах спектральные свойства ИК люминесценции обладают сходными чертами. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предположить, что люминесцирующие висмутовые центры имеют сходную природу в разных матрицах. Также имеются основания считать, что существуют висмутовые центры нескольких типов, соотношение между которыми зависит как от матрицы, так и от технологических особенностей. Актуальность данной работы состоит в расширении базы знаний о центрах ИК люминесценции висмута в кристаллах и халькогенидных стеклах и обосновании гипотезы об ИК люминесценции висмутовых активных центров как в виде одиночного иона, так и в виде комплекса, состоящего из низковалентного иона висмута и собственного дефекта структуры окружения.

### **Цель работы**

Целью работы является исследование спектроскопических характеристик (спектров пропускания, люминесценции и возбуждения люминесценции, времени жизни люминесценции) материалов, легированных висмутом для выяснения природы люминесцирующих центров с целью построения обоснованной модели висмутовых активных центров низкой валентности, люминесцирующих в ИК области.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Выбор и изготовление легированных висмутом халькогенидных стекол, обладающих интенсивной люминесценцией и подходящих для вытяжки световодов.
2. Выбор и изготовление кристаллических материалов, которые могли бы обеспечить возникновение с большой вероятностью висмутовых активных центров на основе низковалентных ионов висмута.
3. Спектроскопические исследования образцов стекол и кристаллов для изучения параметров люминесцирующих центров, и дальнейшей оптимизации составов, условий варки стекла и роста кристаллов, а также методов легирования.
4. Сопоставление экспериментальных результатов с известными теоретическими данными по моделированию возможных центров люминесценции в исследуемых средах.

### **Научная новизна**

1. Впервые изучены спектры пропускания, люминесценции и возбуждения люминесценции, измерено время жизни для стекол систем Ge-S и Ge-As-S, легированных висмутом. Исследовано влияние состава стекла на люминесцентные свойства.
2. Впервые изучены спектры пропускания, люминесценции и возбуждения люминесценции, измерено время жизни люминесценции для кристаллов TlCl и AgCl, легированных висмутом.
3. По результатам сравнения экспериментальных и теоретических расчетов [24, 25] сделано предположение о наличии в рассматриваемых средах висмутовых активных центров в виде комплекса, состоящего из атома или одновалентного иона висмута и собственного дефекта среды.

### **Практическая значимость работы**

В ходе данной работы проведена проверка ряда теоретических гипотез, выдвинутых в том числе и на основе результатов компьютерного моделирования центров люминесценции, что позволило существенно уточнить наше представление о висмутовых центрах люминесценции. На практике подтверждено существование комплексных центров люминесценции в стекле, состоящих из атома Bi и дефекта

окружающей структуры. Показана схожесть данных центров в халькогенидных и оксидных стеклах, что позволяет судить о существовании единого характерного центра люминесценции для широкого класса материалов.

### **Защищаемые положения**

На защиту выносятся:

1. *Результаты исследования спектров пропускания и люминесценции в халькогенидных стеклах систем Ge-S и Ge-As-S, активированных висмутом.*

Впервые изучены спектры поглощения и люминесценции стекол систем Ge-S и Ge-As-S, активированных Bi. Обнаружена полоса ИК люминесценции от 1500 до 2500 нм по уровню 0.5 с максимумом на длине волны вблизи 1700 нм, возбуждаемая на длине волны 975 нм, с временем жизни долгоживущей компоненты около 6 мкс.

Сравнение экспериментальных результатов с результатами компьютерного моделирования позволяют предположить, что центры ИК люминесценции представляют собой комплекс, состоящий из междоузельного атома висмута в состоянии, близком к одновалентному  $\text{Bi}^+$  и соседней вакансии серы между двумя атомами германия.

Добавление As в состав стекол системы Ge-S приводит к увеличению интенсивности ИК люминесценции не менее, чем в 4 раза. Причиной данного эффекта, предположительно, является увеличение концентрации висмутовых центров, не связанных ковалентными связями с атомами серы сетки стекла. Подтверждением этого является падение интенсивности ИК люминесценции при отжиге образцов при 100 °C в атмосфере водорода, который разрушает комплексы  $\text{Bi}^+$  с вакансией, образуя ковалентные связи с соседними атомами германия.

Впервые получены халькогенидные световоды из стекол системы Ge-As-S, легированных висмутом. В них также наблюдается полоса люминесценции от 1500 до 2000 нм по уровню 0.5 с максимумом на длине волны вблизи 1700 нм, возбуждаемая на длине волны 975 нм. Минимальное значение оптических потерь в световоде составило 4 дБ/м.

*2. Результаты исследования спектров пропускания и люминесценции в кристаллах галогенидов Ag, активированных висмутом.*

Впервые изучены спектры поглощения и люминесценции кристаллов AgCl, активированных Bi. Обнаружена полоса ИК люминесценции от 770 до 1070 нм по уровню 0.5 с максимумом на длине волны вблизи 900 нм, возбуждаемая на длине волны 420 нм, с временем жизни долгоживущей компоненты около 10 мкс.

Сравнение экспериментальных результатов с результатами компьютерного моделирования позволяют предположить, что центры ИК люминесценции в AgCl представляют собой ионы одновалентного висмута  $\text{Bi}^+$ , находящиеся в катионных узлах решетки.

В кристаллах AgCl с Bi наблюдается необратимый эффект деградации ИК люминесценции, интенсивность которой падает пропорционально времени облучения кристалла излучением на длинах волн вблизи 420 нм. Данный эффект можно объяснить захватом ионами  $\text{Bi}^+$  валентных электронов, возбуждаемых излучением, и восстановлением их до нейтральных атомов Bi, которые не вносят вклада в люминесценцию в ИК области.

*3. Результаты исследования спектров пропускания и люминесценции в кристаллах галогенидов Tl, активированных висмутом.*

Впервые изучены спектры поглощения и люминесценции кристаллов TlCl, активированных Bi. Обнаружены полосы ИК люминесценции с максимумами на длинах волн вблизи 1180 нм и 1550 нм, возбуждаемые на длине волны 410 нм, от 1070 до 1270 нм по уровню 0.5 у первой компоненты, и от 1480 до 1610 нм по уровню 0.5 у второй, с временами жизни около 223 и 179 мкс.

Сравнение экспериментальных результатов с результатами компьютерного моделирования позволяют предположить, что центр ИК люминесценции в TlCl представляет собой комплекс  $\text{Bi}^+-\text{V}_{(\text{Cl})}$ , образованный ионом  $\text{Bi}^+$  в катионном узле и собственным дефектом - вакансией хлора с захваченным электроном в ближайшем анионном узле решетки. Основной вклад в поглощение, связанное с примесным висмутом в TlCl, обусловлен изолированными центрами замещения  $\text{Bi}^+$ , не дающими существенного вклада в люминесценцию в данном окружении.

В кристаллах  $\text{TlCl}$  с  $\text{Bi}$  наблюдается необратимый эффект фотоиндуцированного изменения интенсивности полос люминесценции, возникающий при облучении кристаллов излучением с длинами волн близкими к коротковолновому краю пропускания. При этом интенсивность полосы люминесценции вблизи 1180 нм растет, а интенсивность полосы вблизи 1550 нм падает, что связано с возникновением новой вакансии хлора вблизи атома висмута в катионном узле решетки и захватом электрона на этой вакансии.

### Апробация работы

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. Plotnichenko V.G., Sokolov V.O., Philippovskiy D.V., Lisitsky I.S., Kouznetsov M.S., Zaramenskikh K.S., Dianov E.M., «**Near-infrared luminescence in  $\text{TlCl:Bi}$  crystal**» // Optics Letters, 38(3) 362-364 (2013)
2. Plotnichenko V.G., Philippovskiy D.V., Sokolov V.O., Golovanov V.F., Polyakova G.V., Lisitsky I.S., Dianov E.M., «**Infrared luminescence in bismuth-doped  $\text{AgCl}$  crystals**» // Optics Letters, 38(16) 2965-2968 (2013)
3. Plotnichenko V. G., Philippovskiy D. V., Sokolov V. O., Sukhanov M. V., Velmuzhov A. P., Churbanov M. F., Dianov E. M., «**Infrared luminescence in Bi-doped Ge-S and As-Ge-S chalcogenide glasses and fibers**» // Optical Materials Express Vol. 4, Iss. 2, pp. 366–374 (2014)

Также результаты представлялись на конференциях:

1. Филипповский Д.В., Плотниченко В.Г., Соколов В.О., Лисицкий И.С., Кузнецов М.С., Зараменских К.С., Дианов Е.М., «**Люминесценция  $\text{Bi}$  в кристалле  $\text{TlCl}$** » // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2013». Секция «Физика». Сборник тезисов. Том 1, стр. 217
2. Philippovskiy D.V., Plotnichenko V.G., Sokolov V.O., Dianov E.M., Lisitsky I.S., Kouznetsov M.S., Zaramenskikh K.S., «**Near-infrared luminescence in  $\text{TlCl:Bi}$  crystal**» // Abstracts of Int. Conf. on Coherent and Nonlinear Optics and Conference on

Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT 2013), Moscow, Russia, June 18–22, 2013, LWA5

3. Д. В. Филипповский, В. Г. Плотниченко, В. О. Соколов, Е.М. Дианов, В. Ф. Голованов, Г. В. Полякова, И. С. Лисицкий, **«Инфракрасная люминесценция в кристаллических галогенидах серебра, легированных висмутом»** // «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», сборник трудов 12-й Международной научной конференции-школы, DO6, с. 155. Саранск, 1-4 октября 2013 г.

4. М.В. Суханов, Д.В. Филипповский, А.П. Вельмузов, М.Ф. Чурбанов, В. Г. Плотниченко, Е.М. Дианов, **«Получение и исследование ИК-люминесценции стекол системы Ge – As – S, допированных висмутом»** // Новые высокочистые материалы, 2-й симпозиум и 7-я школа молодых ученых, Нижний Новгород, 29-30 октября 2013 г., Тезисы докладов. с. 121

5. М.В. Суханов, Д.В. Филипповский, А.П. Вельмузов, М.Ф. Чурбанов, В. Г. Плотниченко, Е.М. Дианов. **«Получение и исследование ИК-люминесценции стекол системы Ge – As – S, допированных висмутом»** // Тезисы Российской конф. с междунар. участием “Стекло: наука и практика”, Санкт-Петербург, 6-8 ноября 2013 г., с. 166.

6. Филипповский Д. В., Плотниченко В. Г., Соколов В. О, Суханов М. В., Вельмузов А. П., Чурбанов М. Ф., Дианов Е. М., **«ИК люминесценция в легированных висмутом халькогенидных стеклах систем Ge–S и As-Ge–S, и световодах на их основе»** // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2014». Секция «Физика». Сборник тезисов докладов, стр. 174

7. M.V. Sukhanov, D.V. Philippovski, A.P. Velmuzhov, V.O. Sokolov, V.G. Plotnichenko, M.F. Churbanov, E.M. Dianov, **«Preparation and investigation of IR-luminescence of Ge – As – S glass system doped with bismuth and of optical fibers on their basis»** // 19th International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses, Aug. 24-28th, 2014, Jeju, KOREA, P2-14, 05-1020, p. 229.

### **Личный вклад**

Диссертационная работа представляет собой результат исследований автора, проводившихся им самим или при его непосредственном участии. Изготовление образцов для исследований осуществлялось сотрудниками ИХВВ РАН и ГИРЕДМЕТ. Компьютерное моделирование структуры центров люминесценции выполнены Соколовым В. О.

## Глава 1. Обзор литературы.

### Возможные центры ИК люминесценции в материалах, легированных висмутом

Несмотря на значительные успехи в изучении новых активных сред, по поводу природы ИК люминесценции висмута до сих пор нет единого мнения. Выдвинуто множество гипотез, согласно которым люминесценцию можно отнести к различным висмутовым центрам: ионы  $\text{Bi}^{5+}$  и  $\text{Bi}^+$ , димеры  $\text{Bi}_2$ ,  $\text{Bi}_2^-$  и  $\text{Bi}_2^{2-}$ , кластеры  $\text{Bi}$ , молекулы  $\text{BiO}$ . В данном обзоре мы не рассматриваем ионы  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{2+}$ , поскольку, несмотря на то, что это наиболее распространенные состояния висмута, материалы, легированные этими ионами, люминесцируют в УФ и видимом диапазоне и имеют на порядки меньшее время жизни [26, 27, 28]. Таким образом, их спектральные свойства значительно отличаются от свойств материалов, где обнаружена ИК люминесценция висмута, и на сегодняшний день считается, что висмут в этих формах ( $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{2+}$ ) не является источником ИК люминесценции [6]. Также в последнее время появилось предположение о том, что активный центр может представлять собой не только одиночные или кластеризованные ионы висмута, но и комплекс, состоящий из атома или иона висмута и дефекта структуры окружения [24, 25, 29].

#### Центры на основе ионов $\text{Bi}^{5+}$

В первых работах по изучению спектроскопических свойств висмута [3] были проведены исследования алюмосиликатного стекла методом электронного парамагнитного резонанса. В ходе исследований в связи с отсутствием сигнала из ряда возможных источников ИК люминесценции были исключены парамагнитные ( $\equiv\text{Si}^\circ$ ,  $\equiv\text{Si}-\text{O}$ ) и диамагнитные дефекты ( $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ ). Таким образом авторы пришли к выводу что возможным центром люминесценции является ион  $\text{Bi}^{5+}$  (поскольку у него нет неспаренных электронов, что является причиной отсутствия сигнала в этом эксперименте). Авторы приписывают этому иону полосы поглощения вблизи 300, 500, 700 и 800 нм (рис. 1, а) следующим переходам:  $^1\text{S}_0 - ^1\text{D}_2$ ,  $^3\text{D}_1$ ,  $^3\text{D}_2$  и  $^3\text{D}_3$ , соответственно. ИК люминесценцию (рис. 1, б) при этом относят к переходам с  $^3\text{D}_2$  и  $^3\text{D}_3$  на основной уровень.

В последующей публикации [30] был также применен метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для исследования помимо образцов алюмосиликатного стекла с добавкой  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  были выбраны контрольные материалы: металлический висмут для идентификации примеси  $\text{Bi}^0$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{NaBiO}_3$  для идентификации ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$  соответственно. В результате было выяснено, что положение пиков, относящихся к различным состояниям висмута, смещается по шкале энергии связи пропорционально увеличению предполагаемой степени окисления висмута в ряду упомянутых материалов от металлического висмута до исследуемого стекла (рис. 2). То есть: [низкая энергия связи] металлический висмут ( $\text{Bi}^0$ ) —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{Bi}^{3+}$ ), первые пики  $\text{NaBiO}_3$  ( $\text{Bi}^{3+}$ ) — вторые пики  $\text{NaBiO}_3$  ( $\text{Bi}^{5+}$ ), стекло  $2.3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}96.7\text{SiO}_2\text{-}1.0\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{Bi}^{5+}$ ) [высокая энергия связи]. Таким образом был сделан вывод о присутствии ионов  $\text{Bi}^{5+}$  в исследуемом стекле.

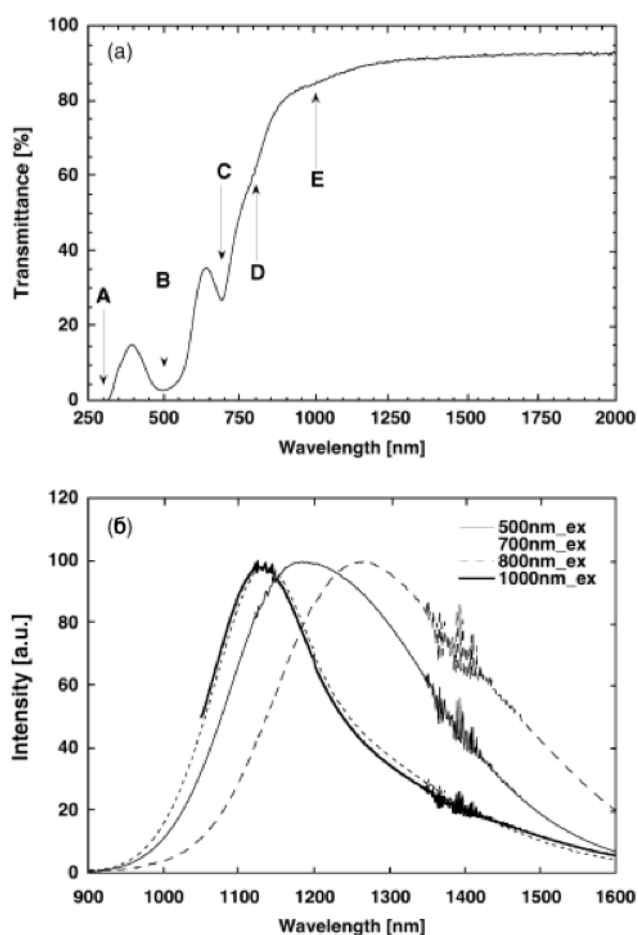


Рис. 1. Характерные спектры пропускания (а) и люминесценции (б) алюмосиликатных стекол с висмутом, на примере состава  $7\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}92\text{SiO}_2\text{-}1.0\text{Bi}_2\text{O}_3$  [30]

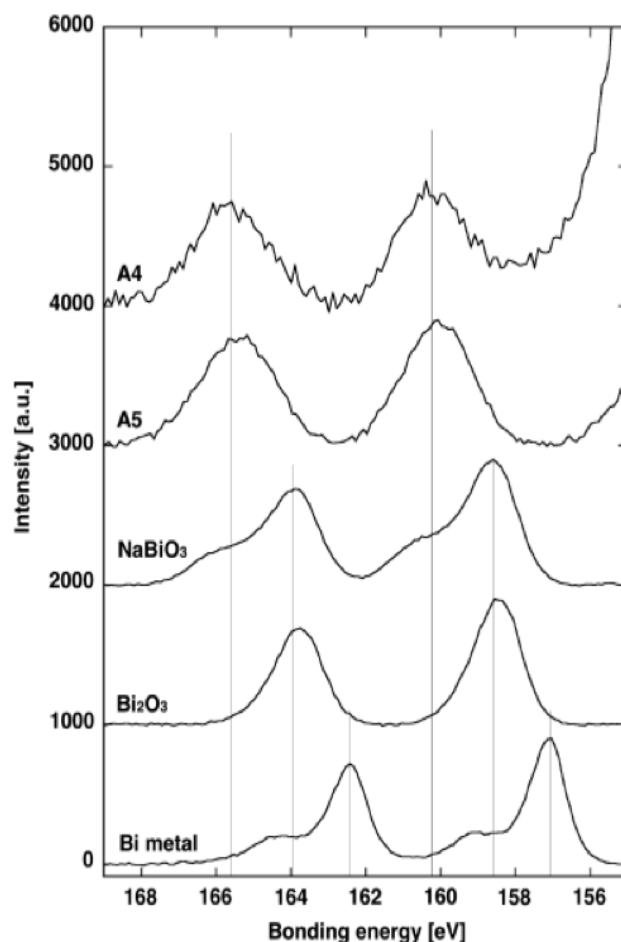


Рис. 2. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [30]

В публикации [31] также рассматривались германатные стекла с висмутом, дополнительно легированные оксидами натрия, бария и иттрия. Предполагалось, что при введении этих оксидов в стекло могут образовываться комплексы, аналогичные тем, что присутствуют в кристаллических соединениях  $\text{Bi}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{1.5}$  и  $\text{BaBiO}_3$ , где обнаружен висмут в виде ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$  [32, 33]. То есть добавка таких оксидов должна способствовать образованию и стабилизации ионов  $\text{Bi}^{5+}$ . Увеличение интенсивности люминесценции (рис. 3) в ряду стекол с добавкой  $\text{Na}_2\text{O} < \text{Y}_2\text{O}_3 < \text{BaO}$  отнесено к увеличению концентрации иона  $\text{Bi}^{5+}$  (при этом авторы не приводят данных по стеклообразному  $\text{GeO}_2$ , без добавок этих оксидов). При сопоставлении данных [31] с публикацией [7] можно заметить, что контраст полос поглощения, обусловленных добавкой висмута в германатное стекло, существенно падает при дополнительном легировании оксидами Na, Ba и Y (рис. 4). Это свидетельствует о том, что такая добавка пагубно влияет на стабилизацию висмутовых активных центров. В работах [34, 35] также имеются экспериментальные результаты, подтверждающие предположение о том, что добавка щелочных и щелочноземельных оксидов снижает интенсивность ИК люминесценции и контраст полос поглощения висмута в оксидных стеклах (рис. 5).

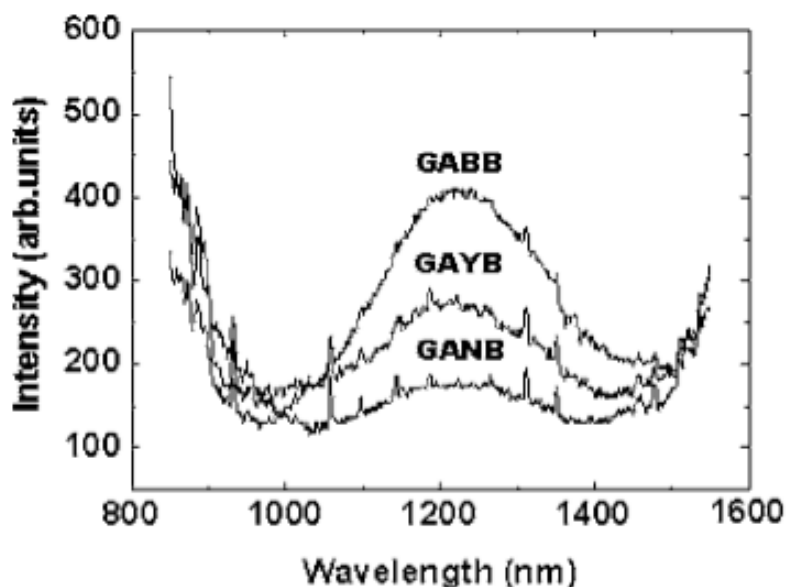


Рис. 3. Спектры люминесценции стекол  $96\text{GeO}-2.5\text{Al}_2\text{O}_3-\text{BaO}-0.5\text{Bi}_2\text{O}_3$  (GABB),  $96\text{GeO}-2.5\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-0.5\text{Bi}_2\text{O}_3$  (GAYB),  $96\text{GeO}-2.5\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-0.5\text{Bi}_2\text{O}_3$  (GANB), при возбуждении на 800 нм [31].

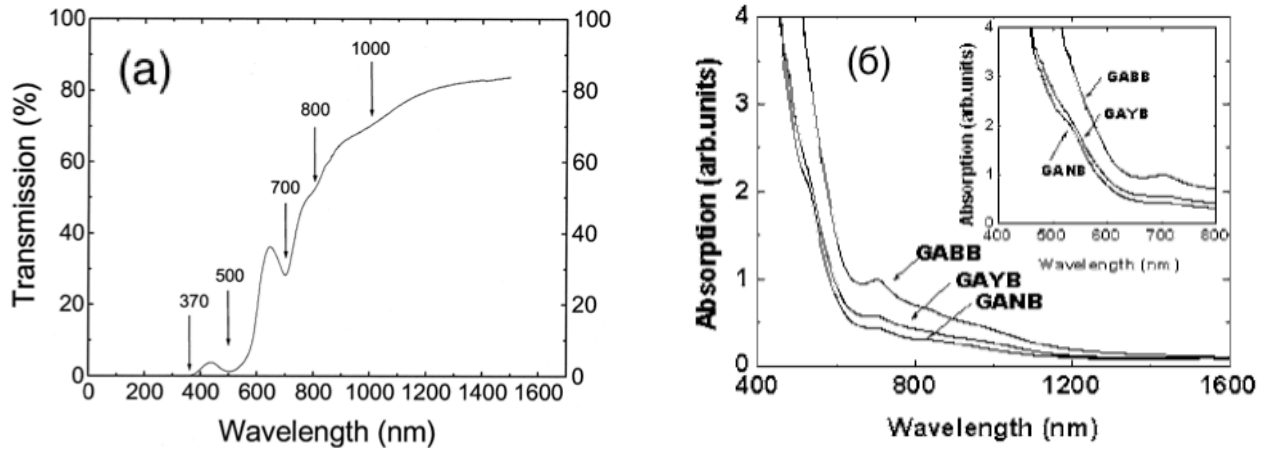


Рис. 4. Спектры пропускания стекла 96GeO-3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7] (а) в сравнении со спектрами поглощения стекол из публикации [31] (б)

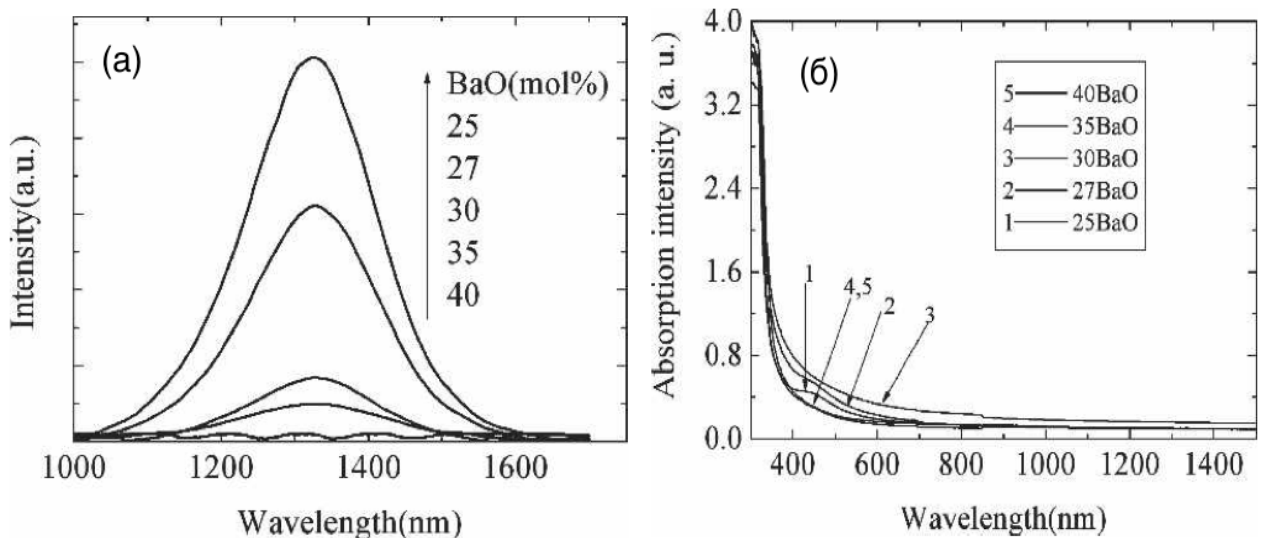


Рис. 5. Спектры люминесценции (а) и поглощения (б) стекла  $(100-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{BaO} \cdot 1\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 25, 27, 30, 35, 40$  мол.%) [35]

Известно, что висмут в высоковалентном состоянии, в частности  $\text{Bi}^{5+}$ , с большой вероятностью существует именно в материалах, содержащих щелочные оксиды с высокой основностью, например  $\text{NaBiO}_3$ . Воспользовавшись эмпирической формулой оценки основности, предложенной в [36], авторы [34] рассчитали основности стекол: 0.635 у  $35\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0.538 у  $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 14\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{Bi}_2\text{O}_3$  и 0.532 у  $10\text{Li}_2\text{O} \cdot 14\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Согласно этому предположению максимальная концентрация  $\text{Bi}^{5+}$ , как и максимальная интенсивность ИК люминесценции, должны быть у образца с высшей основностью. Однако в ходе экспериментов ИК люминесценция у этого образца обнаружена не была (в отличие от остальных), но при

этом он продемонстрировал полосы поглощения и люминесценции, характерные для иона  $\text{Bi}^{3+}$ . Таким образом мы приходим к существенному противоречию относительно отнесения ИК люминесценции к высоковалентному состоянию висмута  $\text{Bi}^{5+}$ , которое можно рассмотреть по следующим позициям:

1. Стабильное присутствие иона  $\text{Bi}^{5+}$  подтверждено только в составах с высоким содержанием щелочных или щелочноземельных металлов (например  $\text{NaBiO}_3$ ), каковые отсутствуют в большинстве стекол, демонстрирующих ИК люминесценцию [4, 7]
2. Оксид висмута, который используется как легирующая примесь, восстанавливается до металлического  $\text{Bi}$ , так как температура варки стекла ( $\sim 1300^\circ \text{C}$ ) существенно превышает его температуру плавления ( $\sim 850^\circ \text{C}$ )
3. Ион  $\text{Bi}^{5+}$  сравнительно нестабилен и легко восстанавливается до  $\text{Bi}^{3+}$  под действием температур выше  $300^\circ \text{C}$  (что значительно ниже температуры варки стекол) [37]
4. Повышение основности стекла приводит к исчезновению ИК люминесценции, но способствует образованию высоковалентных ионов  $\text{Bi}$ .
5. ИК люминесценция также обнаружена в халькогенидных стеклах, где висмут вводился в нейтральном состоянии в виде металла. В таких условиях вероятность его окисления от  $\text{Bi}^0$  до  $\text{Bi}^{5+}$  исключительно мала.

Эти факторы способствовали тому, что исторически следующей областью, к которой обратились в поисках ответа на вопрос о том, в какой же форме люминесцирует висмут, стала область активных центров более низкой валентности [7].

### **Центры на основе ионов $\text{Bi}^+$**

Низковалентные состояния висмута исследовались в работе [38], где авторы получили ион  $\text{Bi}^+$  путем частичного восстановления висмута в расплавах  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  и  $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ , куда он был добавлен в виде  $\text{BiCl}_3$ . Спектр поглощения данного иона (рис. 6) приблизительно соответствует спектрам поглощения оксидных стекол с добавкой висмута. Энергетические уровни одиночного иона  $\text{Bi}^+$  в сравнении с таковыми для него же в расплаве  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  (рис. 7) были приведены в работе [39]. Очевидно, спектральные свойства  $\text{Bi}^+$  сильно зависят от окружения.

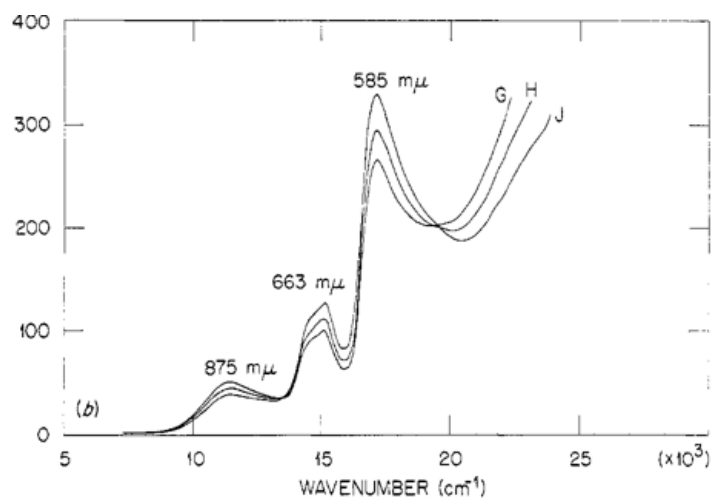


Рис. 6. Спектр поглощения иона  $\text{Bi}^{3+}$  в расплаве  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  для разных концентраций добавки  $\text{BiCl}_3$  [38]

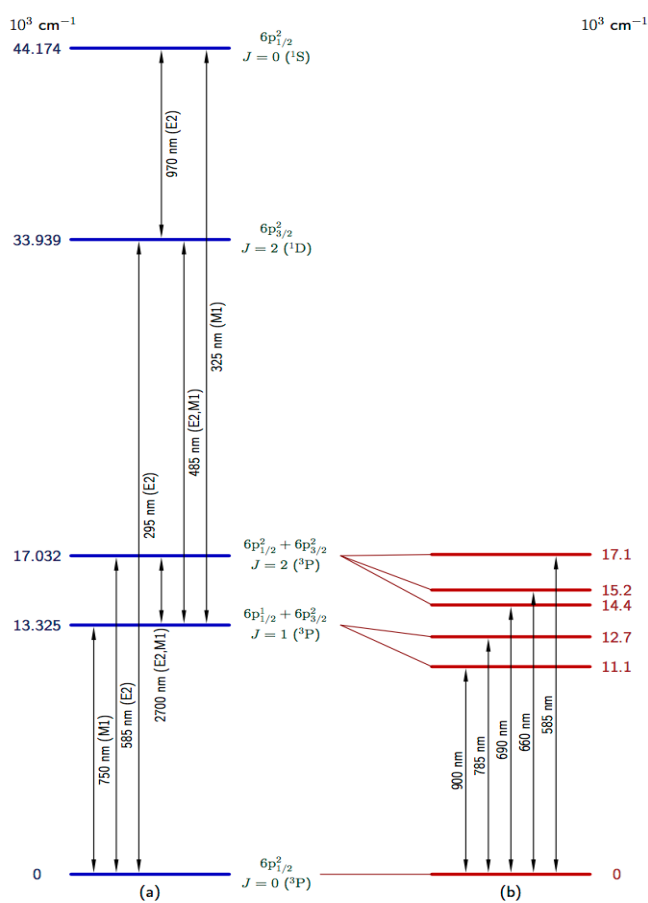


Рис. 7. Схема уровней одиночного иона  $\text{Bi}^{3+}$  (a) и иона  $\text{Bi}^{3+}$  в расплаве  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  (b) [39]

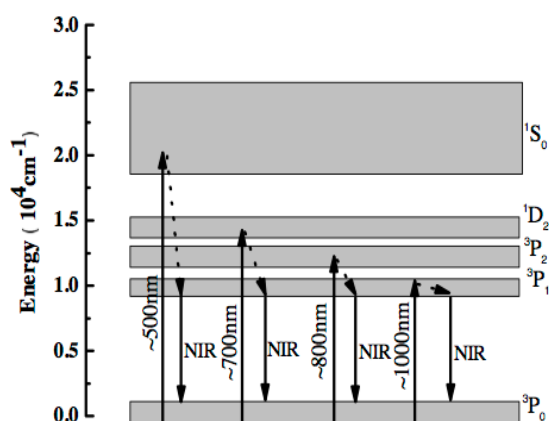


Рис. 8. Схема уровней иона  $\text{Bi}^{3+}$  в оксидном стекле [8]

Относить ИК люминесценцию висмута к одновалентным ионам впервые было предложено в работах [8, 9], где исследовались алюмооборатные, алюмофосфатные и германатные стекла. В пользу этой гипотезы также говорят результаты исследований молекул моногалогенидов висмута -  $\text{BiF}$ ,  $\text{BiCl}$ ,  $\text{BiBr}$  [40] в результате которых была обнаружена люминесценция в диапазоне 1.3 - 1.6 мкм. Кроме того, в работе [41] изоэлектронный ион  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Pb}^0$ , показал подобную люминесценцию.

На рис. 8 приведена предложенная тогда схема уровней, но в современной публикации она была уточнена (рис. 7). Уровни  $^3\text{P}_2$  и  $^3\text{P}_1$  при этом оказываются расщепленными. Расчеты, выполненные в работе [39], показывают, что как одиночный ион висмута, так и помещенный в электростатическое поле (в сетку стекла), не способен продемонстрировать переходы на длинах волн, превышающих 1000 нм. Кроме того, одиночный ион оказывается нестабилен в силикатном стекле и стремится встроиться в сетку стекла в виде трехкоординированного атома или сформировать кластер висмута. Тем не менее, расчеты показали, что существует вероятность стабилизации  $\text{Bi}^+$  в междоузельном пространстве (в центре кольца, сформированного шестью тетраэдрами  $\text{SiO}_4$ ) рядом с дефектом структуры – вакансией кислорода. В то время как экспериментально подтверждено, что для висмута в ИК области характерна люминесценция на длинах волн свыше 1200 нм для различных оксидных стекол [30, 31, 35] (также см. рис. 3 и 5). Из-за данного противоречия поиски возможного центра люминесценции висмута не остановились на этом ионе и ИК люминесценцию стали относить также к кластерам и димерам висмута.

### **Кластеры и димеры висмута**

В некоторых материалах, например таких как молекулярные кристаллы, которые содержат поликатионы или полианионы висмута, могут образовываться кластеры в виде молекул, состоящих из атомов висмута. Зарядовая стабильность таких кластеров обеспечивается другими структурными единицами, например  $[\text{AlCl}_4]^-$  для  $\text{Bi}_5^{3+}$  или  $[\text{K-crypt}]^+$  для  $\text{Bi}_2^{2-}$  [42, 43, 44].

Впервые кластеры висмута идентифицированы в расплавах солей в 1960-х годах. Коллектив авторов [38, 45] обнаружил, что полосы поглощения в УФ и видимом диапазонах принадлежат субвалентным формам висмута (например  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Bi}_5^{3+}$  или  $\text{Bi}_8^{2+}$ ).

В современных исследованиях этого вопроса авторами [46] в цикле своих работ утверждается, что для стабилизации подобных кластеров необходимо кислотное по Льюису окружение. Так, в работе [47] ионы  $\text{Bi}^+$  и  $\text{Bi}_5^{3+}$  были стабилизированы в кислотной по Льюису жидкости (раствор  $\text{BiCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$  в  $[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ ) и была обнаружена их ИК люминесценция (рис. 9). Следует заметить, что, как и в работе [38], висмут идентифицирован здесь одновременно в двух формах –  $\text{Bi}^+$  и  $\text{Bi}_5^{3+}$ . В работе [48] исследовался кристалл  $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ , синтезированный из такого раствора. Он также продемонстрировал аналогичную ИК люминесценцию полушириной около 500 нм с временем жизни 4.1 мкс, которую относят к характерной для кластера  $\text{Bi}_5^{3+}$  (рис. 10). В работе [49] подобная люминесценция была обнаружена в кристалле  $\text{Bi}_5(\text{GaCl}_4)_3$ , уточненный спектр которой показал, что люминесценция кластера  $\text{Bi}_5^{3+}$  может простираться до 2.7 мкм при возбуждении на 808 нм (рис. 11). В работе [43] авторам удалось получить молекулярный кристалл, содержащий (как показали результаты рентгеновской дифракции) 2 фазы –  $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$  и  $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$ . Исследования спектроскопических характеристик выявило, что в широкополосную ИК люминесценцию вносят вклад два вида активных центров -  $\text{Bi}_8^{2+}$  (вблизи 1180 нм) и  $\text{Bi}_5^{3+}$  (в более длинноволновой области).

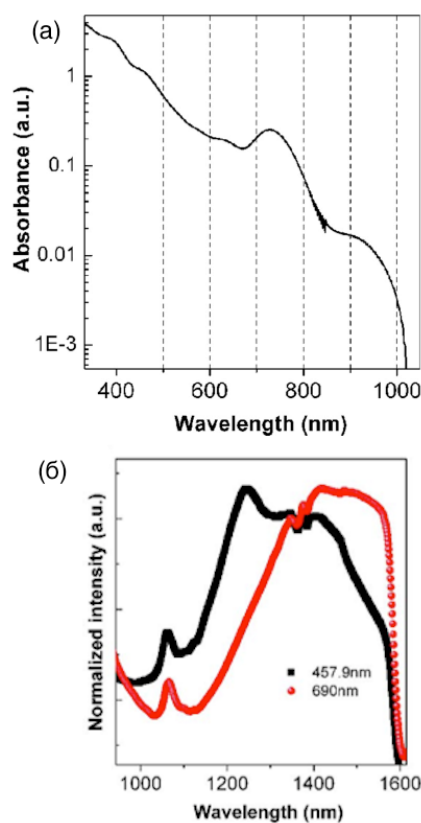


Рис. 10. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) кристалла  $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$  при возбуждении на 457.9 и 785 нм [48].

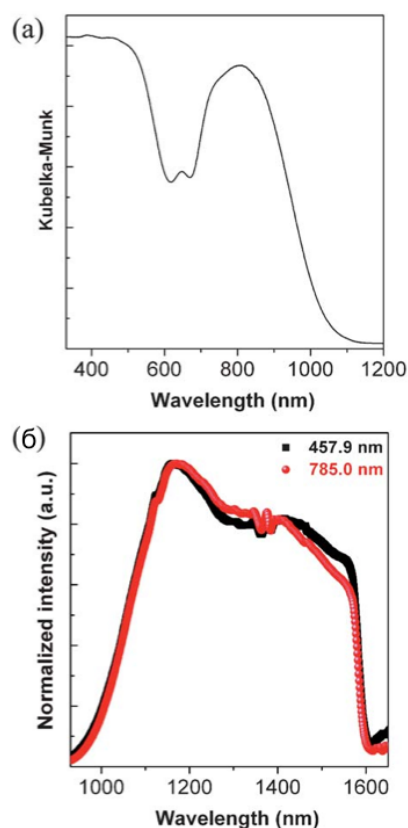


Рис. 9. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) раствора  $\text{BiCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$  в  $[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  при возбуждении на 457.9 и 690 нм [47].

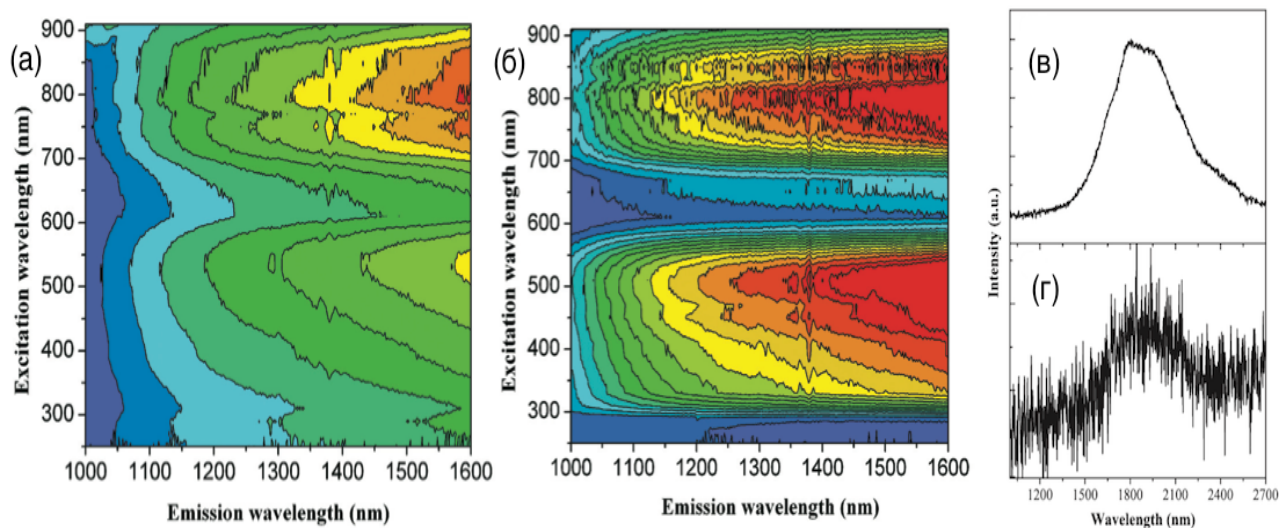


Рис. 11. Спектры люминесценции и возбуждения кристалла  $\text{Bi}_5(\text{GaCl}_4)_3$  (а, г) и  $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$  (б, в). Возбуждение на (в, г) - 808 нм [49].

Таким образом получается, что кластеры висмута исследованы на примерах специальных сред (растворов, расплавов и молекулярных кристаллов), где созданы определенные условия для их появления и стабилизации. Но сейчас большой интерес вызывает вопрос о том, как использовать преимущества висмута в волоконной оптике, в стекле, из которого производится световоды. И в работе [39] проводилось моделирование кластера  $\text{Bi}_5^{3+}$ , помещенного в сетку оксидного стекла. Очевидно, что такой кластер слишком велик, чтобы сформироваться в междоузлии сетки стекла, и он с большой вероятностью (из-за значительного заряда) прореагирует с окружающими атомами. Расчеты показали, что кластер  $\text{Bi}_5^{3+}$  вступает в реакцию с мостиковым кислородом, в результате которой образуется кластер  $\text{Bi}_4^0$  и одиночный ион  $\text{Bi}^{3+}$ , который встраивается в дальнейшем в сетку стекла.

Для свободного кластера  $\text{Bi}_4^0$ , согласно расчетам в [39], самая длинноволновая люминесценция расположена вблизи 1 мкм, а под действием кристаллического поля она смещается к 1.1 мкм. Учитывая его стабильность в достаточно больших междоузельных областях стекла, этот кластер можно считать одним из возможных центров люминесценции в стекле, но как и в случае с ионом  $\text{Bi}^+$ , максимум его люминесценции расположен в области 1 - 1.1 мкм, в то время как эксперименты показывают, что он находится в более длинноволновой области (1.3 мкм). Получается, что кластер  $\text{Bi}_5^{3+}$  не может образовываться в сетке стекла, а кластер  $\text{Bi}_4^0$  лишь частично может обосновать экспериментальные результаты.

Рассмотрим теперь еще одно предположение касательно природы ИК люминесценции висмута. В работе [50] было выдвинуто предположение о том, что возможным центром могут быть димеры  $\text{Bi}_2$  и  $\text{Bi}_2^-$ . Следует отметить, что такие комплексы являются наиболее стабильными свободными кластерами висмута [51]. Для моделирования подобных димеров [52] атомы висмута были помещены в кластер, состоящий из двух кольцевых последовательностей, состоящих из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  (рис. 12). Для формирования отрицательного заряда димеров электроны могут быть захвачены с трехкоординированных атомов кислорода. Расчетные спектры поглощения и люминесценции димеров  $\text{Bi}_2^-$  и  $\text{Bi}_2^{2-}$  [52] хорошо согласуются с экспериментальными данными (рис. 13) для большого числа уже изученных стекол, легированных висмутом.

Полосы поглощения димеров расположены вблизи 860, 720, 460 и <400 нм у  $\text{Bi}_2^-$ ; 880, 715, 470 и <400 нм у  $\text{Bi}_2^{2-}$ . Максимумы полос ИК люминесценции - 1450, 1300 и 1050 нм у  $\text{Bi}_2^-$ ; 1470, 1325 и 1030 нм у  $\text{Bi}_2^{2-}$ .

Существенным фактом в изучении этих центров является наличие сигнала [50] (рис. 14) при исследовании среды методом электронного парамагнитного резонанса, поскольку у димера  $\text{Bi}_2^-$  есть неспаренный электрон. Рассчитанный в работе [52] g-фактор ЭПР имеет величину 2.19 для  $\text{Bi}_2^-$ , что соответствует экспериментально найденному значению ЭПР сигнала с  $g = 2.20$  для образцов с наличием ИК люминесценции. В то же время в работе [3] утверждается обратное - ИК люминесценция обусловлена фактом отсутствия ЭПР сигнала. Это противоречие можно объяснить тем, что соотношение между  $\text{Bi}_2^-$  и  $\text{Bi}_2^{2-}$  может значительно меняться в зависимости от состава стекла и условий синтеза, но в силу схожести их спектров этот факт повлияет только лишь на сигнал ЭПР, но не на форму люминесценции.

Таким образом, в силу их стабильности и спектральных свойств, эти димеры являются одними из вероятных кандидатов на роль центров ИК люминесценции висмута, во всяком случае, в алюмосиликатных стеклах.

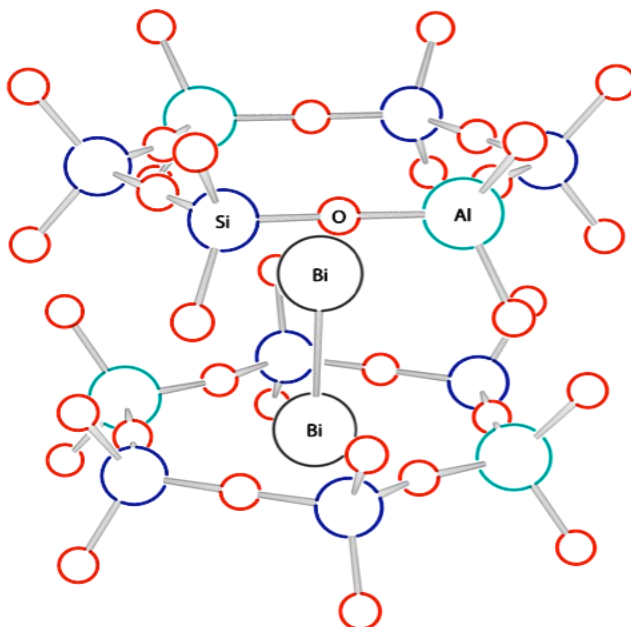


Рис. 12. Димер висмута в сетке алюмосиликатного стекла [52]

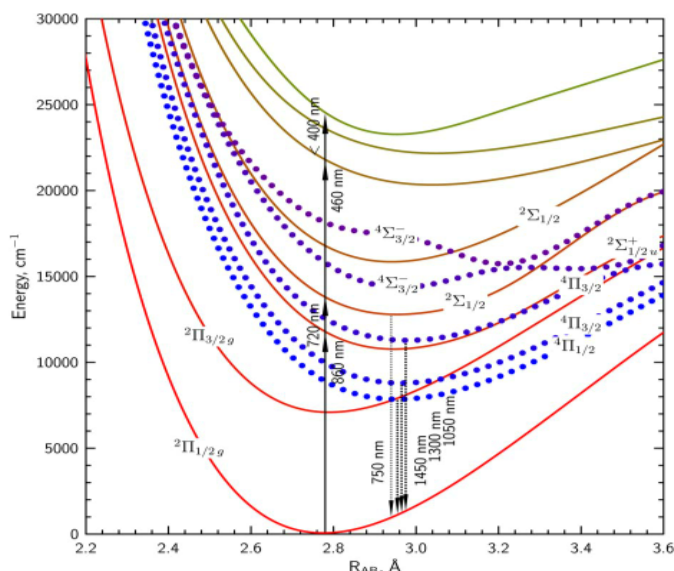


Рис. 13. Низколежащие энергетические уровни  $\text{Bi}^{2+}$  [52]

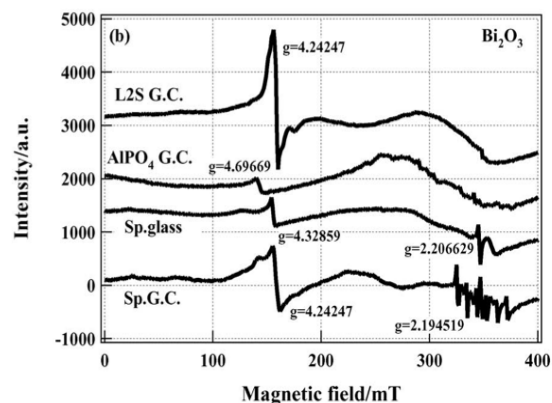


Рис. 14. ЭПР спектр оксидного стекла и керамики с висмутом [50]

### Комплексы с $\text{Bi}$ как возможные центры ИК люминесценции

Вышеупомянутые димеры действительно хорошо подходят для идентификации активных висмутовых центров в силу своих спектральных свойств и устойчивости, но опять же, для их образования требуется наличие дополнительных компонентов в чистом стекле  $\text{SiO}_2$ , например оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . И существуют работы по исследованию и моделированию активных центров висмута в таких стеклах, состоящих только из оксида кремния или германия.

Говоря о компьютерном моделировании твердых сред, следует заметить, что с увеличением числа компонентов, из которых состоит вещество, быстро возрастает сложность расчетов, а, следовательно, существенно снижается их точность. Поэтому расчет простых двухкомпонентных составов позволяет получить наиболее однозначные результаты. В работе [29] используется именно такой подход.

В этой работе выполнялось моделирование висмутовых центров люминесценции, находящихся в стеклах  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ . Из литературы известны спектральные параметры таких стекол, легированных висмутом. Так, в стекле  $\text{SiO}_2$  наблюдаются полосы ИК люминесценции вблизи 1.43 и 0.83 мкм, возбуждаемые в полосах 1.43, 0.83, 0.42 и 0.83, 0.42 мкм соответственно [53, 54]. В стекле  $\text{GeO}_2$  полосы ИК люминесценции расположены вблизи 1.67 и 0.95 мкм, возбуждаемые на 1.65, 0.93, 0.46 и 0.40 мкм [53,

54]. Согласно расчетам различных вариантов вхождения висмута, комплекс, состоящий из атома висмута и вакансии кислорода ( $\text{Bi} \cdots \equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ ,  $\text{Bi} \cdots \equiv \text{Ge}-\text{Ge} \equiv$ ), демонстрирует полосы поглощения и люминесценции наиболее точно соответствующие экспериментальным данным [53-57] (рис. 15, 16).

Таким образом, ИК люминесценция в оксидных стеклах в диапазоне длин волн дальше 1.1 мкм может быть обусловлена двумя типами центров – димерами  $\text{Bi}_2^-$  и комплексами  $\text{Bi}$  - вакансии кислорода. Несмотря на то, что оба этих центра имеют сходные спектральные характеристики, димеры висмута оказываются нестабильными в сетке «чистого» стекла  $\text{SiO}_2$  и стремятся встроиться в нее в виде центра замещения  $\text{Bi}_3^+$ . Такие димеры могут образовываться лишь в стеклах с добавками других оксидов, например, в алюмосиликатных. А вероятность возникновения комплекса  $\text{Bi}$  - вакансии кислорода сравнительно высока как для «чистых», так и для стекол с добавкой алюминия.

Следовательно для оксидных стекол центром ИК люминесценции с большой вероятностью можно считать именно комплексы  $\text{Bi} + \text{дефект структуры}$ .

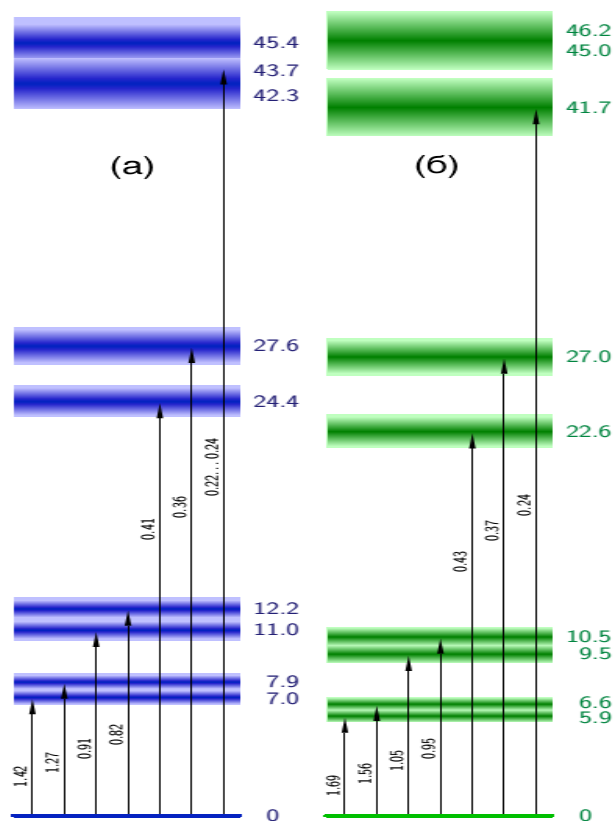


Рис. 15. Схемы энергетических уровней активных центров:  $\text{Bi} \cdots \equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$  (а),  $\text{Bi} \cdots \equiv \text{Ge}-\text{Ge} \equiv$  (б) [29]. Энергии уровней приведены в  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ , длины волн переходов - в мкм.

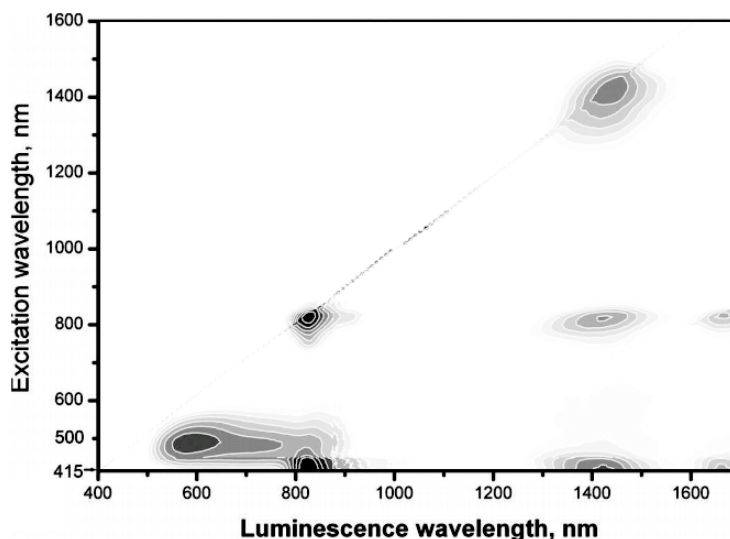


Рис. 16. Спектр люминесценции и возбуждения люминесценции волокна с сердцевиной из  $\text{SiO}_2$ , легированной висмутом [53].

### Обзор свойств халькогенидных стекол, легированных висмутом

Впервые люминесценция висмута в халькогенидном стекле исследовалась в работах [58, 59]. В них исследовались стекла системы  $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--KBr}$ , то есть халькогенидное стекло с добавкой галогенида KBr. Добавление галогенида позволяет расширить прозрачность стекла в видимой области (но при этом сохраняет энергию фононов низкой), что улучшает контроль качества стекла. Висмут добавлялся в стекла в виде сульфида  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Типичных полос поглощения на 700, 800 и 1000 нм на спектрах этих стекол обнаружить не удалось (рис. 17(а)). Висмут в этих стеклах проявляет люминесценцию вблизи 1230 нм (рис. 17(б)). Поскольку ионы висмута довольно восприимчивы к локальному кристаллическому полю, наблюдаемое смещение относительно характерной полосы люминесценции висмута в оксидных стеклах (вблизи 1300 нм) не выглядит неожиданным. Интересной также представляется зависимость спектральных свойств стекла от температуры синтеза. Так, при более высокой температуре люминесценция исчезает, а стекло становится более прозрачным в ИК области. В работе [59] этот эффект объясняется следующим образом [60]: увеличение интенсивности люминесценции является результатом повышения концентрации ионов висмута (которые и являются предполагаемыми центрами люминесценции) низкой валентности (благодаря восстановительным условиям). А вместе с концентрацией таких ионов возможно

повышение числа свободных носителей заряда, что приводит к уменьшению запрещенной зоны, повышению показателя преломления и, следовательно, снижению максимума пропускания. С другой стороны, в стекле возможен эффект частичной кристаллизации, что также вызовет снижение пропускания. Предположение о том, что висмут в таких стеклах с большой вероятностью будет находиться в низковалентном состоянии, основано на том, что в процессе изготовления халькогенидного стекла не происходит окисления, кроме того, высокое содержания таких восстановителей, как Br и S, также должно способствовать восстановлению висмута до  $\text{Bi}^+$  или  $\text{Bi}^{2+}$ . Авторы работы подкрепляют свое предположение тем, что спектры моногалогенидов  $\text{BiBr}$ ,  $\text{BiF}$  [61] и оксида  $\text{BiO}$  [62] демонстрируют излучение в той же области, вблизи 1300 нм.

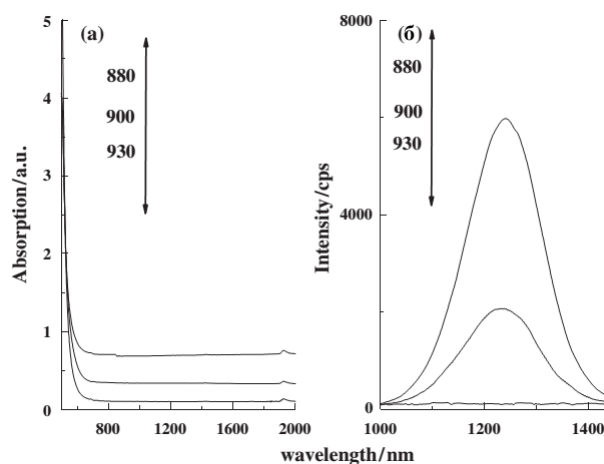


Рис. 17. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) при возбуждении на 808 нм стекла  $9.5\text{GeS}_2\text{--}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--}20\text{KBr}\text{--}0.5\text{Bi}_2\text{S}_3$ , синтезированного при разной температуре[59].

Также привлекают внимание результаты экспериментов по совместному легированию халькогенидных стекол висмутом и редкоземельными ионами –  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  [58, 63, 64], в результате которых наблюдалось взаимное увеличение интенсивности люминесценции обеих компонент (висмута и редкой земли). При легировании только висмутом наблюдалась полоса люминесценции вблизи 1250 нм при возбуждении на 808 нм, аналогично, при легировании только диспрозием или тулием наблюдались полосы люминесценции на 1350 и 1450 соответственно (рис. 18). Но при совместном легировании происходило взаимное усиление люминесценции как от висмута, так и от солегирующей добавки. Авторы объясняют этот эффект переносом энергии между уровнями ионов редких земель и висмута, из-за их взаимного близкого расположения (рис 19).

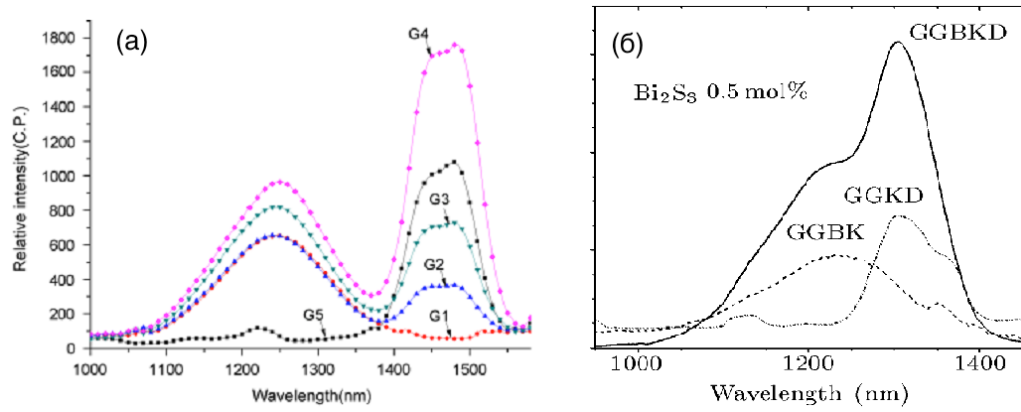


Рис. 18. Спектры люминесценции стекол при возбуждении на 808 нм (а):  $70\text{GeS}_2\text{--}10\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--}20\text{KBr}$  с 0.1% Bi (G1), 0.2% Tm (G5) и смешанных составов[63]; (б):  $70\text{GeS}_2\text{--}9.5\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--}20\text{KBr}\text{--}0.5\text{Bi}_2\text{S}_3$  (GGBK),  $70\text{GeS}_2\text{--}10\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--}20\text{KBr}$  с 0.1% Dy (GGKD) и смешанного стекла (GGBKD) [58].

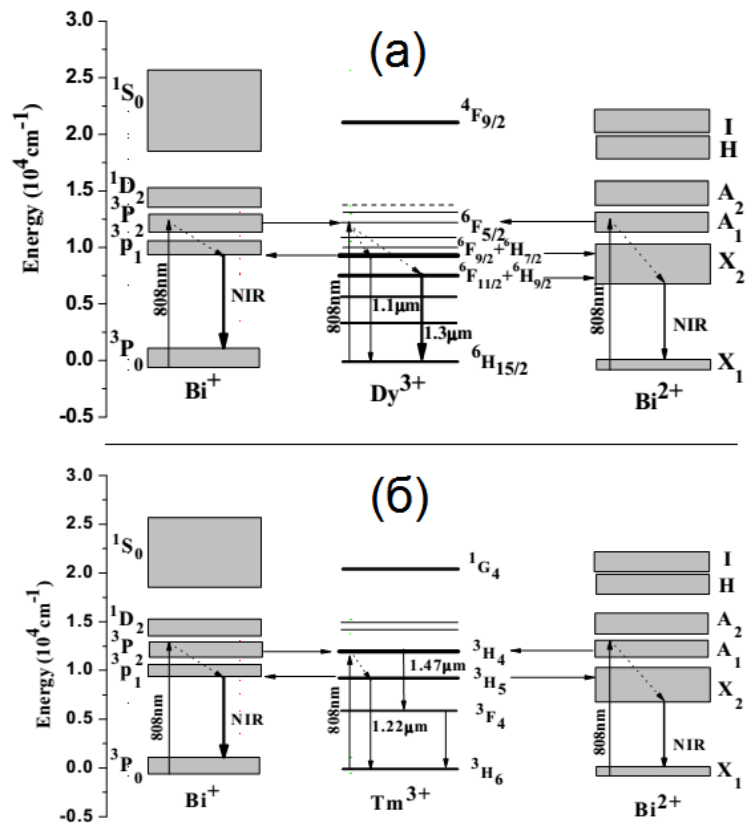


Рис. 19. Схемы уровней и переноса энергии между ионами Bi, Dy и Tm [64]

В работах [10, 22] исследовались стекла  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{O}_3$  (GLS) с добавлением сульфида висмута, и  $\text{GeS}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3$  (GGS) с добавлением металлического Bi в шихту. Характерных полос поглощения висмута (300, 500, 700, 800 нм) в стекле GGS обнаружить не удалось из-за сильного поглощения стекла на длинах волн менее 1000 нм. Но замечен эффект смещения края поглощения в длинноволновую область, зависящий от концентрации введенного висмута (рис. 20). Предположительно это можно объяснить образованием сульфида висмута  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , имеющего запрещенную зону (1.3 эВ) меньше, чем стекло этого состава в целом (2.7 эВ).

Образцы стекла GLS получились существенно неоднородные, авторы предполагают, что они имеют включения  $\text{BiO}$ . При этом все измерения проводились, на прозрачном участке образца, который видимо имеет меньшую концентрацию висмута (спектры люминесценции у прозрачной и части с вкраплениями оксида идентичны). Тем не менее, спектр поглощения показал, что образец с висмутом имеет существенно меньшее пропускание (рис. 21), по сравнению с нелегированным составом, что опять же может быть отнесено к наличию неоднородностей. Очень слабая полоса поглощения обнаружена вблизи 850 нм, кроме того, присутствует эффект смещения края поглощения, что вызвано появлением полосы поглощения на 600 нм.

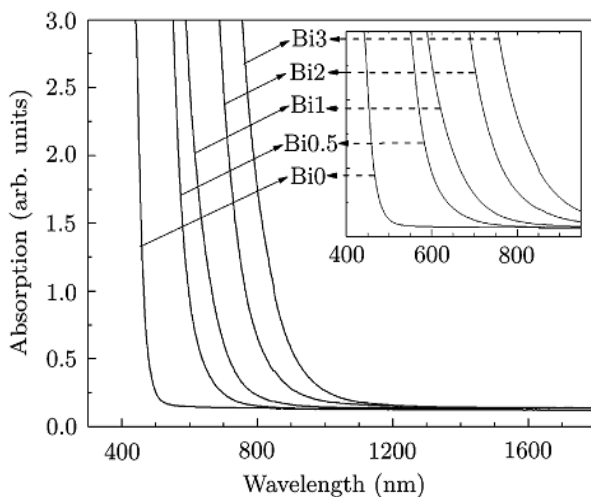


Рис. 20. Спектры поглощения стекла  $80\text{GeS}_2\text{--}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{:xBi}$  [22]

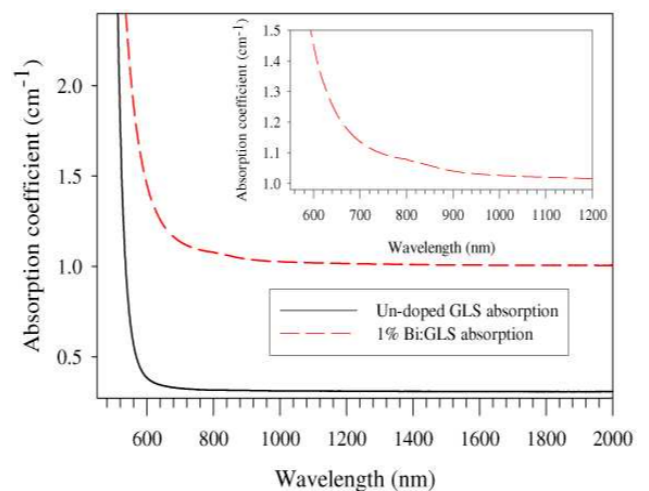


Рис. 21. Спектры поглощения стекла  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{O}_3$  с висмутом и без [10].

Люминесценция стекла GGS [22] представляет собой полосу вблизи 1260 нм полушириной приблизительно 200 нм при возбуждении на 808 нм. Хорошо заметен эффект от легирования висмутом: видно, что существует оптимальная концентрация около 1 % Bi, так как понижение концентрации Bi вызывает уменьшение концентрации активных центров и спад интенсивности свечения, а её повышение уже является причиной концентрационного тушения (рис. 22). Такую люминесценцию авторы отнесли к ионам  $\text{Bi}^{3+}$ , опираясь на предположения работ, посвященных оксидным стеклам. На тот момент это был наиболее целесообразный выбор предполагаемого центра, так как первые данные по димерам  $\text{Bi}_2^{2+}$  и комплексам Bi-вакансия еще не были опубликованы.

В работе по стеклу GLS [10] авторы приводят данные о широкополосной полосе люминесценции (простирающейся от 850 до 2000 нм), которая возбуждается (с разной эффективностью) в полосах 680, 850, 1020 и 1180 нм (рис. 23). Тут можно говорить о некотором соответствии полос возбуждения халькогенидного стекла и известных оксидных стекол, где висмут имеет аналогичные полосы вблизи 700, 800 и 1000 нм. Измерения при температуре жидкого гелия позволили зарегистрировать необычайно широкую полосу люминесценции с полушириной в 850 нм (рис. 24). Таким образом впервые обнаружена люминесценция висмута в диапазоне 2000 - 2600 нм и впервые получена люминесценция подобной ширины среди всех активных ионов.

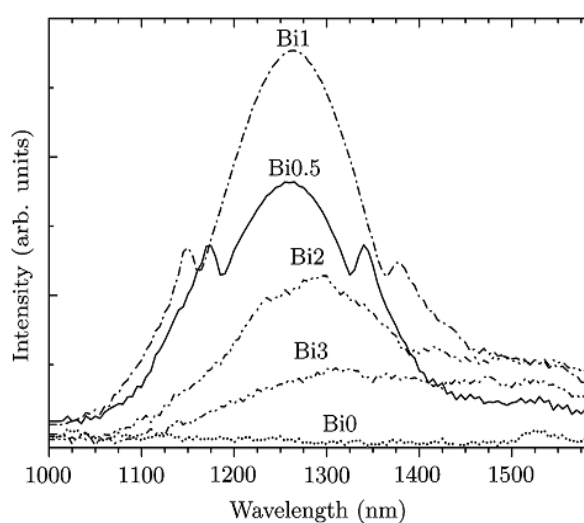


Рис. 22. Спектры люминесценции стекла  $80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{xBi}$  при возбуждении на 808 нм [22].

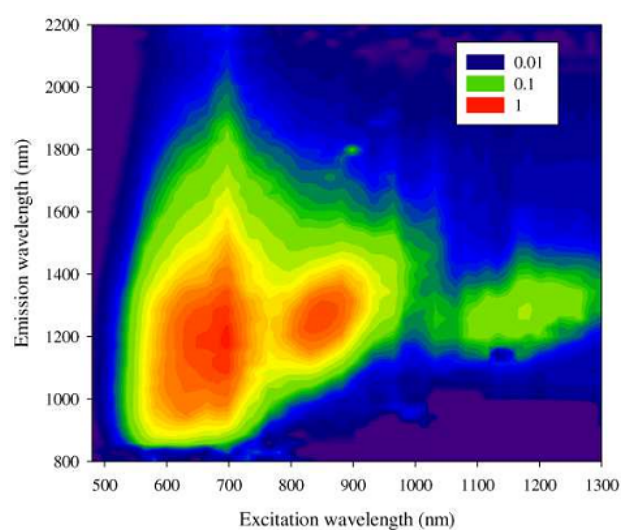


Рис. 23. Спектр люминесценции и возбуждения люминесценции стекла  $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{La}_2\text{S}_3-\text{La}_2\text{O}_3$  с висмутом [10].

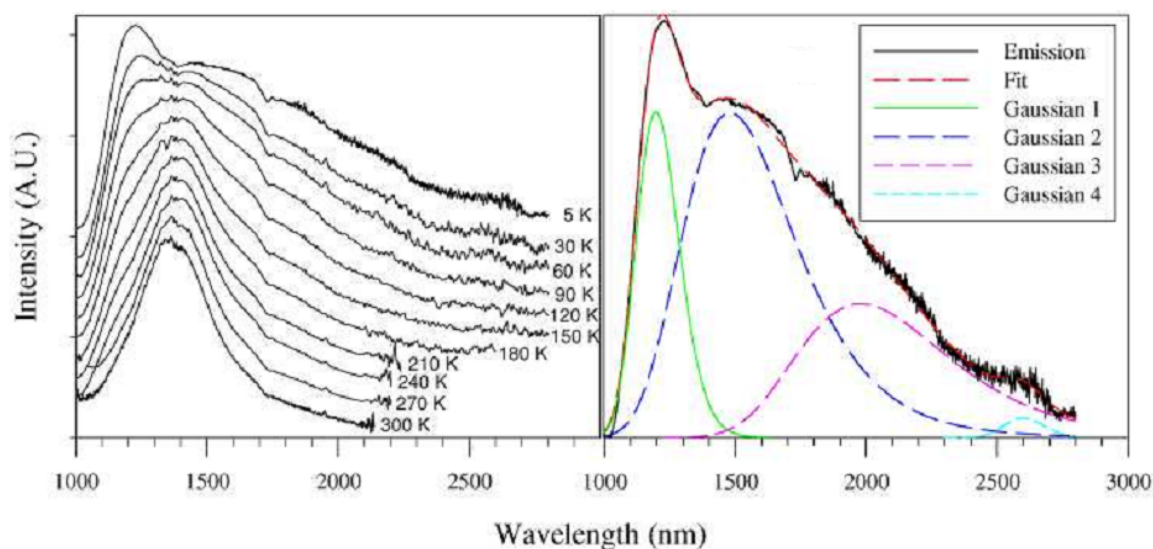


Рис. 24. Спектр люминесценции при возбуждении на 974 нм охлажденного стекла  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Li}_2\text{S}_3\text{--Li}_2\text{O}_3$  с висмутом [10]

Отвечая на вопрос об источнике этой люминесценции, авторы исключили предложенные ранее висмутовые активные центры: ионы  $\text{Bi}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , поскольку те имеют существенно отличающиеся спектральные характеристики; появление ионов  $\text{Bi}^{5+}$  практически невозможно из-за того, что стекло готовилось в восстановительной атмосфере аргона и кислород в его составе отсутствует. Путем сопоставления данных результатов с расчетными уровнями димера  $\text{Bi}_2^{2-}$ , авторы предположили, что именно этот тип центра является источником люминесценции в этом стекле.

### Обзор свойств кристаллов, легированных висмутом

Наибольший интерес сейчас привлекают висмутовые активные центры на основе ионов висмута низкой валентности. Хорошее соответствие теоретических и экспериментальных результатов позволяет утверждать, что именно такие центры являются источником ИК люминесценции в стеклах. Удобной средой для получения ионов  $\text{Bi}^+$  являются кристаллы с простой кубической или гранецентрированной решеткой, где висмут легко встраивается как примесь замещения. Подобные центры изучались на примере комплексов ионов таллия с вакансией в кристалле  $\text{KCl}$  [65], что дало основание предположить существование аналогичных центров висмута в стеклах для волоконной оптики [24]. Субвалентные центры висмута впервые были изучены в кристаллах  $\text{BaF}_2$  [66] и  $\text{CsI}$  [67, 68].

В кристалле  $\text{BaF}_2$  после добавления висмута были обнаружены полосы поглощения, находящиеся вблизи к тем, что характерны для стекол (рис. 25). Люминесценция представлена двумя хорошо различимыми полосами на 1070 и 1500 нм. Поскольку механизмы возбуждения этих полос различны (рис. 26), резонно предположить, что они могут относиться к двум разным формам активных центров. Подобный эффект наблюдался для щелочно-земельных фторидных кристаллов со свинцом [40], где люминесценция в полосе 1060 нм отнесена к комплексу, состоящему из иона  $\text{Pb}^+$  и прилегающей вакансии, а полоса люминесценции на 1600 нм отнесена к атому  $\text{Pb}^0$  с двумя прилегающими вакансиями. Следует заметить, что  $\text{Pb}^0$  и  $\text{Pb}^+$  имеют такую же электронную конфигурацию, как и  $\text{Bi}^+$  и  $\text{Bi}^{2+}$  соответственно. На этом основании, можно предположить существование подобных комплексов «висмут-вакансия» в кристалле  $\text{BaF}_2$ .

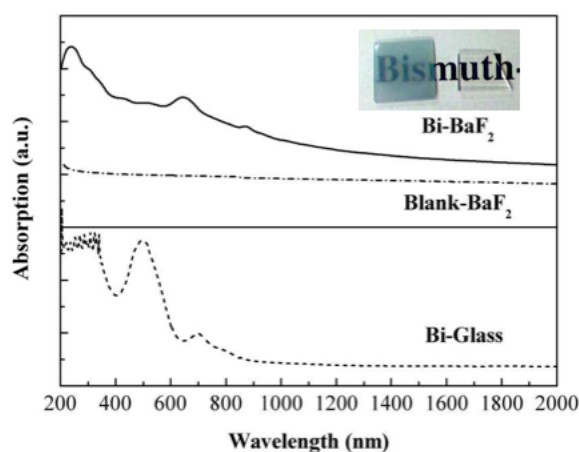


Рис. 25. Спектры пропускания кристалла  $\text{BaF}_2$  с висмутом в сравнении со стеклом [66]

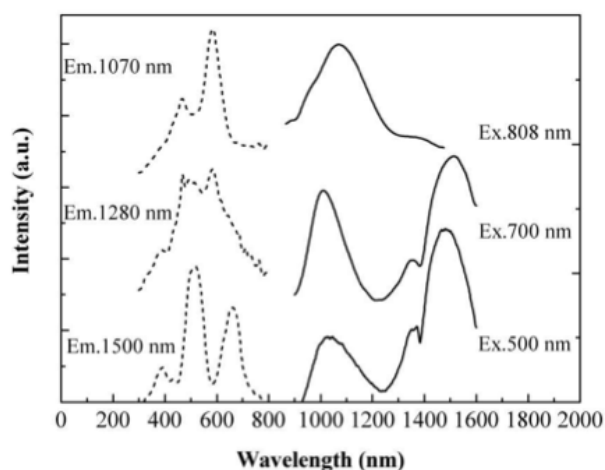


Рис. 26. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции кристалла  $\text{BaF}_2$  с висмутом [66]

Для подтверждения этой гипотезы был проведен эксперимент по термообработке данного кристалла. При отжиге в течение 30 минут при температуре 437 К интенсивность люминесценции существенно снизилась (рис. 27). Действительно, при отжиге число дефектов (вакансий) может сильно уменьшиться и ранее люминесцировавшие центры перешли в неактивное состояние. Таким образом такой эксперимент подтверждает гипотезу о комплексных центрах «висмут-вакансия» как об источниках ИК люминесценции.

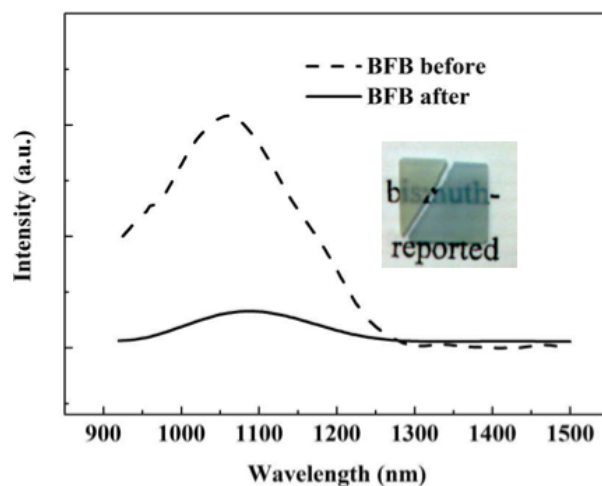


Рис. 27. Спектры люминесценции при возбуждении на 808 нм кристалла  $\text{BaF}_2$  с висмутом до и после отжига [66]

В кристалле  $\text{CsI}$  наблюдалась похожая ситуация. Люминесценция висмута представлена двумя полосами на 1216 и 1560 нм (следует заметить, что полоса на 1560 нм может простирается дальше, поскольку правый край этой полосы на спектрах деформирован из-за того, что в этой области заканчивается диапазон чувствительности использованного в работе приемника  $\text{InGaAs}$ ). Возбуждаются эти полосы по-разному, то есть здесь могут присутствовать два активных центра (рис. 28). Следует заметить, что повышение концентрации висмута оказывает существенное влияние на интенсивность полосы в 1560 нм, но практически не влияет на полосу вблизи 1216 нм. Поэтому авторы предположили, что полоса на 1216 нм может быть обусловлена одиночными ионами  $\text{Bi}^+$ , а на 1560 нм - уже скоплениями ионов, например димерами  $\text{Bi}_2^+$ . Это предположение подтверждается термическими экспериментами. При отжиге существенно увеличилась интенсивность полосы на 1560 нм. При закалке уже полоса на 1216 нм продемонстрировала увеличение интенсивности, а интенсивность полосы на 1560 нм сильно уменьшилась (рис. 29). Это объясняется тем, что закалка является хорошим способом диссоциации ионных пар, в данном случае -  $\text{Bi}_2^+$ . Спектры ЭПР отожженного образца показали наличие сигнала  $g=2.0086$  (рис. 30), что авторы относят (на основе литературных данных [69]) к сигналу от свободных ионов, и этот факт подтверждает увеличение концентрации димеров  $\text{Bi}_2^+$  и, следовательно, интенсивности полосы на 1560 нм, при отжиге.

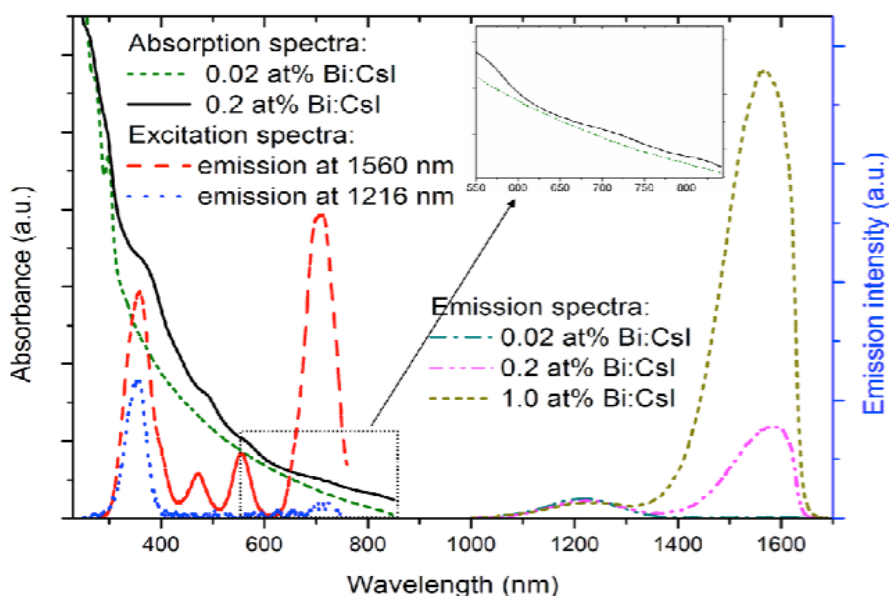


Рис. 28. Спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции кристаллов CsI с различным содержанием висмута [68]

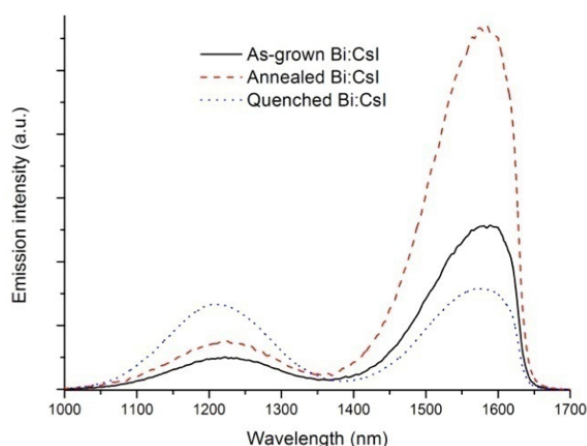


Рис. 29. Спектры люминесценции при возбуждении на 800 нм кристалла CsI с висмутом до и после отжига и закалки [66]

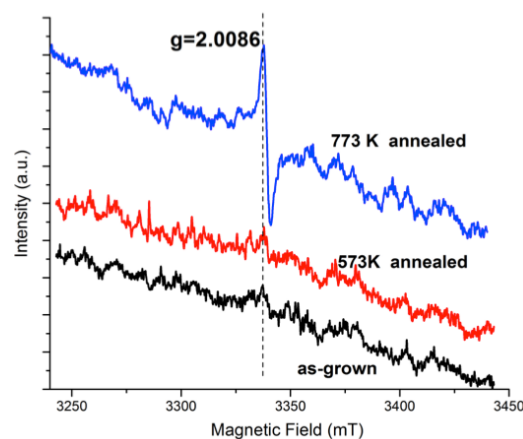


Рис. 30. Спектры ЭПР кристалла CsI с висмутом при различной температуре отжига [66]

Механизм таких термических трансформаций может быть описан следующим образом: электроны под действием температуры могут покинуть вакансии цезия и захватываются ионом  $\text{Bi}^{3+}$ , который восстанавливается таким образом до  $\text{Bi}^+$ , и с увеличением числа таких ионов, они объединяются в димеры с захватом электрона. В свете таких предположений авторы относят люминесценцию на 1260 нм к иону  $\text{Bi}^+$ , а на 1560 нм - к димеру  $\text{Bi}_2^+$ .

## **Выводы**

Таким образом, в литературе, посвященной исследованию оптических свойств висмута, как легирующей добавки, можно условно выделить два направления теоретических и экспериментальных представлений о висмутовых активных центрах - направления, где роль источника ИК люминесценции отводится активным центрам на основе высоковалентных ионов висмута, и направления, где ту же роль играет висмут низкой валентности.

Отвечая на вопрос о природе ИК люминесценции висмута, следует признать, что существуют экспериментальные свидетельства для обоих направлений теории о висмутовых активных центрах. Но, учитывая достижения экспериментальных методик последних лет, подкрепленных результатами теоретических исследований и компьютерного моделирования, центры на основе ионов висмута низкой валентности являются наиболее вероятным источником ИК люминесценции во многих средах, как аморфных, так и кристаллических.

Целью данной работы является исследование свойств висмута в халькогенидных стеклах. В качестве модельных сред, где с высокой вероятностью висмут находится в низковалентном состоянии, рассматриваются простейшие галогенидные кристаллы хлоридов таллия и серебра.

## **Глава 2. Спектральные свойства кристаллов галогенидов таллия – $\text{TlCl}$ и $\text{TlBr}$ , легированных висмутом**

Так как в последнее время укрепилось мнение, что ИК люминесценция обусловлена субвалентными состояниями висмута, прежде всего  $\text{Bi}^+$ , для изучения висмутовых центров такой природы в качестве модельной матрицы удобно использовать щелочно-галогидные кристаллы, имеющие простейшее строение (простая или гранецентрированная кубические решетки). В таких кристаллах висмут должен образовывать центры замещения именно в одновалентном состоянии. В данной работе такими кристаллами являются галогениды таллия и серебра.

### **Образцы и методики исследования**

Кристаллы выращены в «Государственном научно-исследовательском и проектном институте редкометаллической промышленности «Гиредмет». В ампулу диаметром 29 мм из термостойкого боросиликатного стекла, с коническим носиком, отливкой для вакуумирования и перетяжкой для запаивания загружают предварительно полученный прямым синтезом из элементов очищенный от примесей направленной кристаллизацией и вакуумной дистилляцией безводный хлорид таллия в количестве 400 г. К загруженному хлориду таллия добавляли легирующий компонент в виде безводного хлорида висмута ( $\text{Bi}^{3+}$ ) или металлического висмута ( $\text{Bi}^0$ ) в количестве 0.1 – 0.8 масс. %. Запаивали открытый загрузочный конец ампулы, вакуумировали до остаточного давления  $(1-2) \cdot 10^{-2}$  мм.рт.ст. Перепаивали вакуумную перетяжку и выращивали кристалл методом Бриджмена – Стокбаргера путем перемещения ампулы со скоростью 2,0 мм/час сверху вниз в градиентном температурном поле при положении границы раздела фаз на 15–20 мм выше разделительной диафрагмы (рис. 31). Температура верхней зоны вертикальной печи поддерживалась на 30°C выше температуры плавления  $\text{TlCl}$ , температура нижней зоны — на уровне 350°C.

Из кристалла вырезали шайбу заданной конфигурации для измерений толщиной 5 мм, плоскости которой шлифовали и полировали. Шайбы вырезались из двух концов кристалла – из «конца» и «начала» (кристаллизация начинается с «начала» и идет по направлению к «концу»). Оптическую подготовку поверхности всех образцов для

исследований выполняли одинаково (шлифовку и полировку проводили на абразивах одинаковой крупности при равных величинах удаляемых слоев кристалла).

### Спектры пропускания

Образцы, выращенные в вакууме и легированные хлоридом висмута демонстрируют наличие линий поглощения. Наиболее интенсивная полоса поглощения расположена вблизи 530 нм. Также можно выделить слабые полосы вблизи 400, 720 и 1000 нм. Причём интенсивность линий меняется по длине кристалла, образцы из «конца» кристалла обладают более интенсивными линиями поглощения, чем образцы из «начала» (рис. 32).

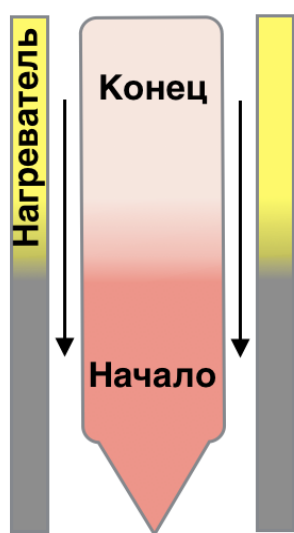


Рис. 31. Направленная кристаллизация методом Бриджмена-Стокбаргера

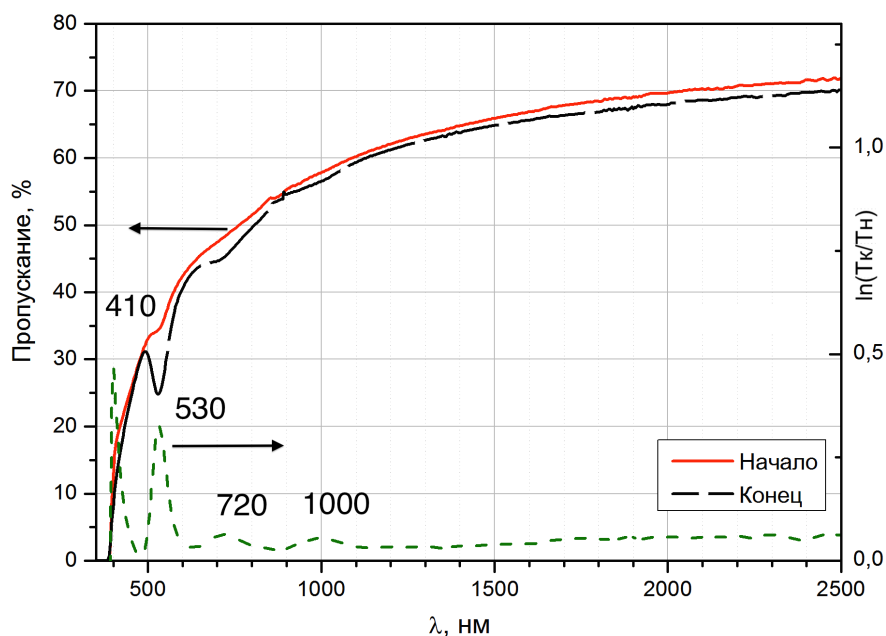


Рис. 32. Спектры пропускания образцов кристалла  $\text{TiCl}_3$  с добавкой 0.2% хлорида висмута толщиной 2.5 мм

На спектрах пропускания образцов, выращенных в окислительной атмосфере (в ампулах с атмосферным воздухом), а также образца, легированного металлическим висмутом, и образца без висмута нельзя выделить каких-либо линий поглощения.

На основании вышеизложенного можно сделать следующее предположение. В процессе получения исходного кристалла зона кристаллизации движется вверх от торца, с которого был получен образец «Начало», до торца, с которого был получен образец

«Конец». В этой зоне происходит непрерывное введение висмута в кристаллическую решётку, в процессе которого определённое количество висмута встраивается в решётку, а «лишний» висмут в некотором состоянии (как и возможные примеси) оттесняется дальше по кристаллу вместе с этой зоной. Таким образом зона собирает весь «лишний» висмут вблизи торца, с которого был получен образец «Конец», что и является предположительной причиной усиления полос поглощения.

Образец, легированный металлом, предположительно не обладает полосами поглощения, ввиду того, что металлический висмут входит в кристалл в очень малых количествах и полосы поглощения оказываются настолько слабыми, что их регистрация становится невозможной.

### Спектры люминесценции

В типичном для данной серии образцов спектре люминесценции (рис. 33) наблюдаются интенсивная полоса вблизи 1.18 мкм с полушириной около 0.2 мкм, возбуждаемая при поглощении вблизи 0.40, 0.46, 0.70 и 0.80 мкм, и слабая полоса в области 1.58 мкм, возбуждаемая при поглощении вблизи 0.40 и 0.46 мкм.

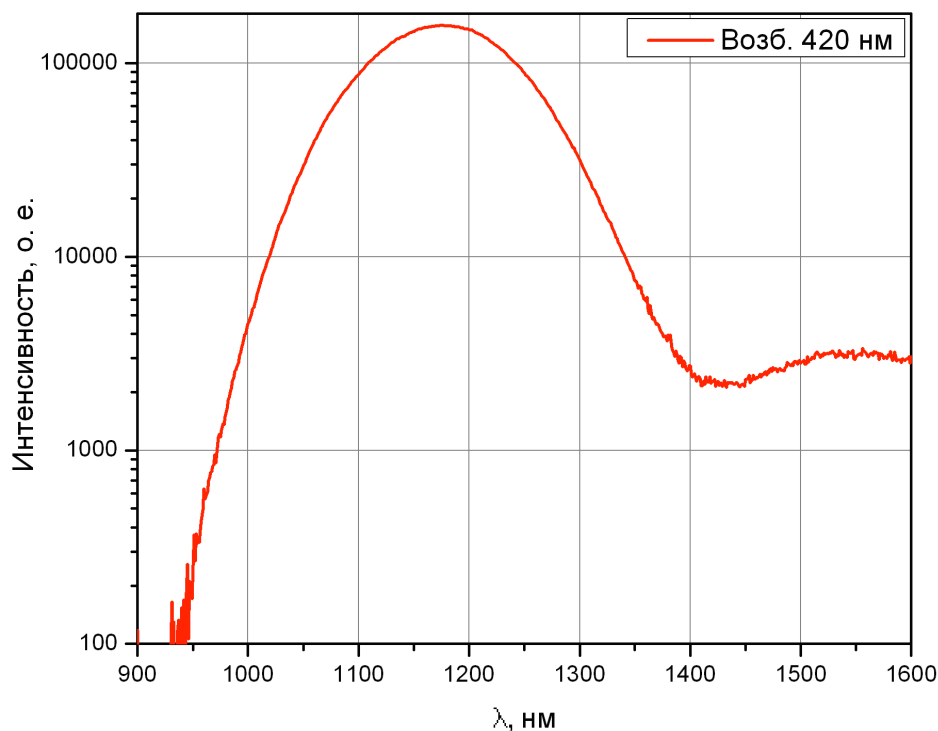


Рис. 33. Спектр люминесценции образца кристалла TlCl с добавкой 0.2 масс. % хлорида висмута при возбуждении на 420 нм

Эти полосы лучше всего возбуждаются излучением в диапазоне длин волн 380-450 нм (рис. 34). На спектре возбуждения люминесценции также можно выделить область вблизи 700-800 нм, но интенсивность возбуждения здесь очень мала. Сравнение спектров возбуждения показывает их взаимное соответствие, что позволяет сделать предположение о том, что обе полосы принадлежат одному и тому же висмутовому центру люминесценции.

Следует заметить, что полосы возбуждения люминесценции не совпадают с полосами поглощения. Из этого можно сделать вывод о том, что за поглощение и люминесценцию ответственны различные формы висмута, причём «поглощающий» висмут в кристаллах предположительно присутствует в гораздо больших количествах, чем «люминесцирующий». Это утверждение основано на следующем наблюдении: образцы, в которых присутствуют полосы поглощения и обладающие розовой окраской (все, легированные хлоридом висмута и выращенные в вакууме), по интенсивности люминесценции сравнимы с образцом с металлическим висмутом, в котором нет полос поглощения и соответственно нет розовой окраски. То есть при легировании хлоридом люминесцирует некоторая доля висмута от всего вошедшего, а при легировании металлом люминесцирует скорее всего весь вошедший висмут (но его и входит очень мало).

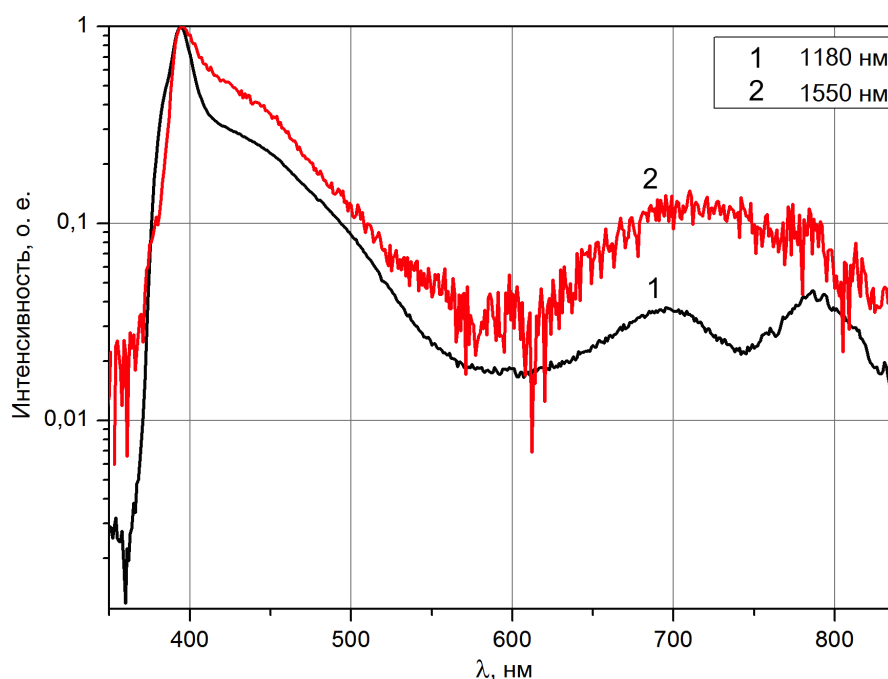


Рис. 34. Спектр возбуждения люминесценции образца кристалла  $\text{TiCl}$  с добавкой 0.2 масс. % хлорида висмута

У образцов, легированных хлоридом висмута люминесценция «конца» кристалла оказывается по интенсивности ниже, чем «начала» (рис. 35), несмотря на то, что полосы поглощения у «конца» более интенсивные. Таким образом, с увеличением концентрации висмута поглощение растёт, в отличие от интенсивности люминесценции. При этом такой особенности лишен образец, легированный металлическим висмутом. Данное противоречие также говорит в пользу гипотезы о том, что люминесцирующий висмут находится в существенно меньшей концентрации, чем нелюминесцирующий. И на спектрах поглощения отсутствуют полосы, которые можно было бы отнести к люминесцирующей форме висмута. Легирование металлом оказывается предпочтительнее, так как кристаллы получаются более однородные и висмут в них находится в основном в активном состоянии, поскольку такие образцы люминесцируют с интенсивностью, аналогичной образцам, легированным хлоридом, но при этом лишены полос поглощения, которые относятся к неактивной примеси висмута.

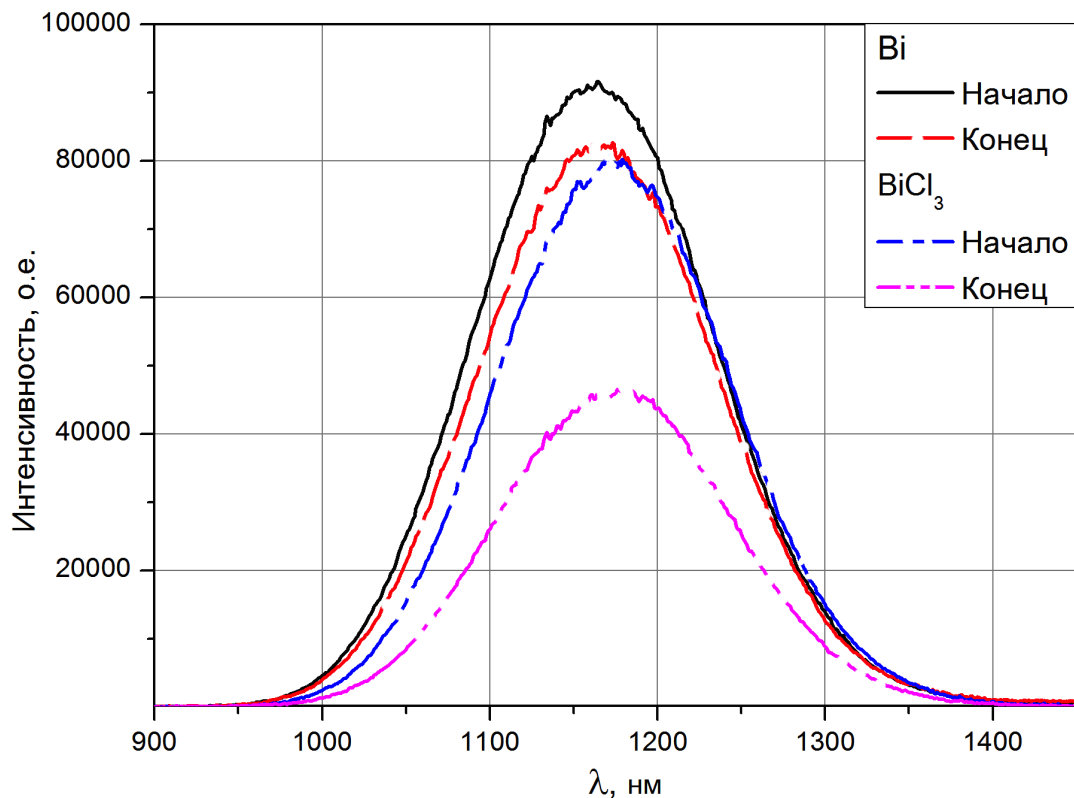


Рис. 35. Люминесценция образцов хлорида таллия, легированных висмутом и хлоридом висмута при возбуждении на 420 нм.

Время жизни люминесценции в полосах 1.18 и 1.58 мкм составляет 0.223 и 0.179 мс соответственно (рис. 36). Форма кинетики говорит об однокомпонентной природе полос люминесценции.

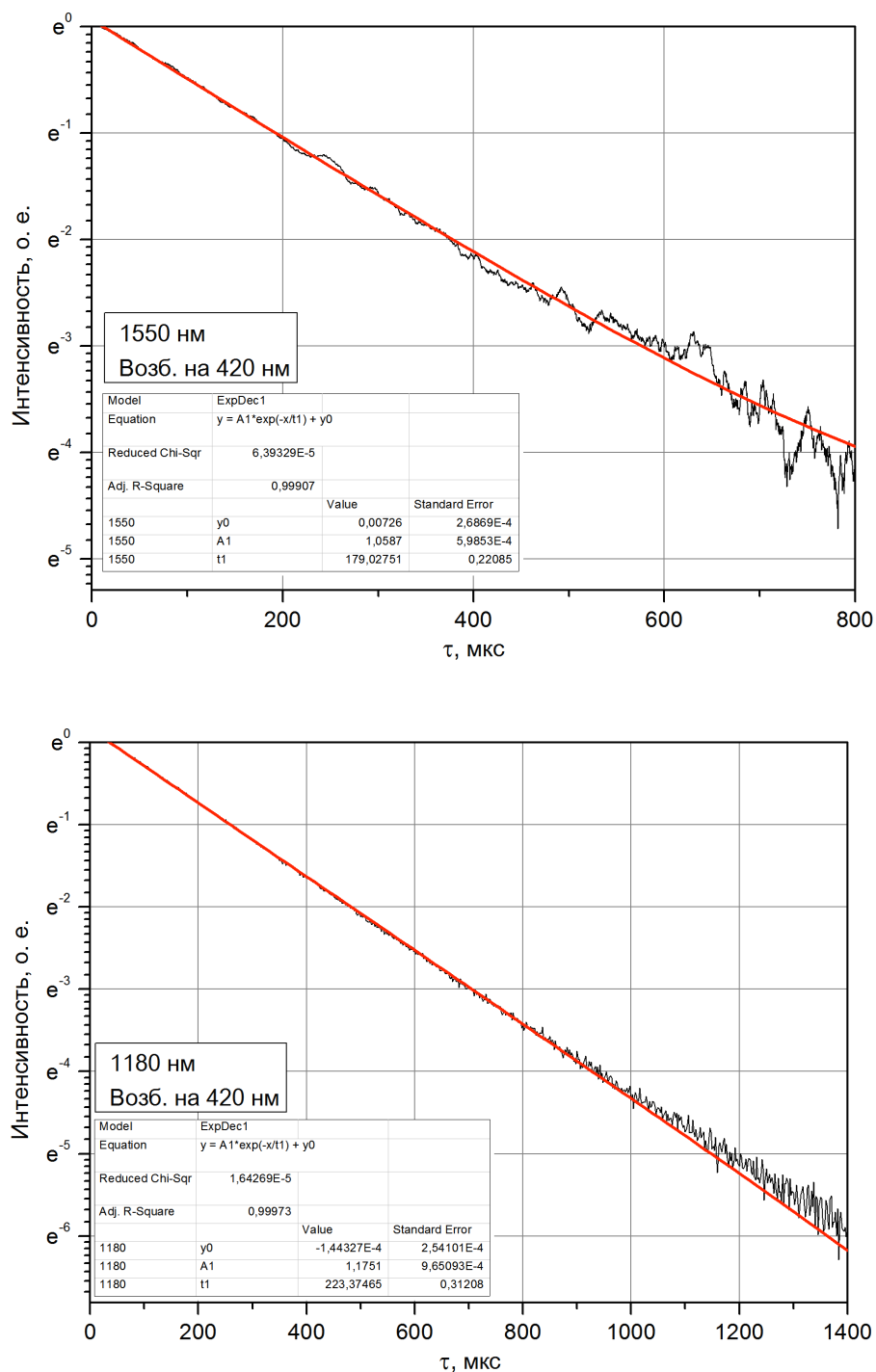


Рис. 36. Кинетика полос люминесценции

## Сравнение с аналогичными галогенидными кристаллами

Помимо хлорида таллия, в данной работе исследовались также бромид таллия и кристалл, состоящий из смеси хлорида и бромида таллия - КРС-15 (соотношение между бромидом и хлоридом - 1:4).

Кристаллы обладают аналогичными свойствами. Их спектральные характеристики схожи, но оказываются смещены друг относительно друга в небольших пределах.

Так края спектров возбуждения люминесценции расположены в следующем порядке: вблизи 390 нм располагается пик возбуждения хлорида таллия, вблизи 450 - пик бромида, а между ними (в соответствии с соотношением компонентов бромида и хлорида 1:4) расположен пик КРС-15 (рис. 37).

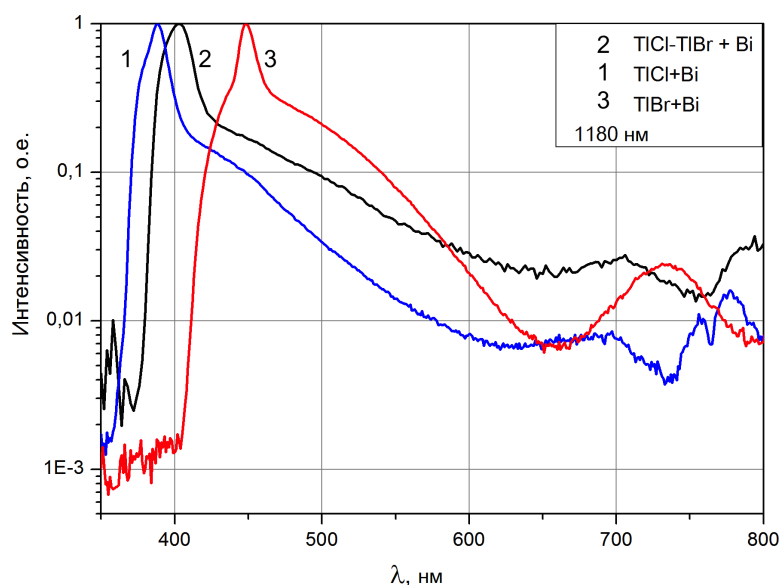


Рис. 37. Спектры возбуждения кристаллов, легированных металлическим висмутом, снятые для люминесценции на 1180 нм

Спектры люминесценции имеют сходную форму, но оказываются смещены друг относительно друга в пределах 5 нм (рис. 38).

Полосы люминесценции бромида таллия и КРС-15 также могут быть отнесены к одному центру люминесценции висмута, поскольку имеют аналогичные спектры возбуждения (рис. 39 а).

Для проверки того, была ли люминесценция вызвана непосредственно примесью висмута, а не собственными дефектами кристалла, вызванными введением висмута, был выращен образец сравнения, легированный свинцом (рис. 39 б). Атом свинца, как

известно, обладает близкими к висмуту размерами, поэтому он способен влиять на окружающую решетку кристалла схожим образом. В результате образец, легированный хлоридом свинца, не показал наличия каких-либо полос поглощения. Также не была обнаружена люминесценция. Это подтверждает роль именно висмута как примеси замещения, которая проявляет свои оптические свойства в виде полос поглощения и люминесценции.

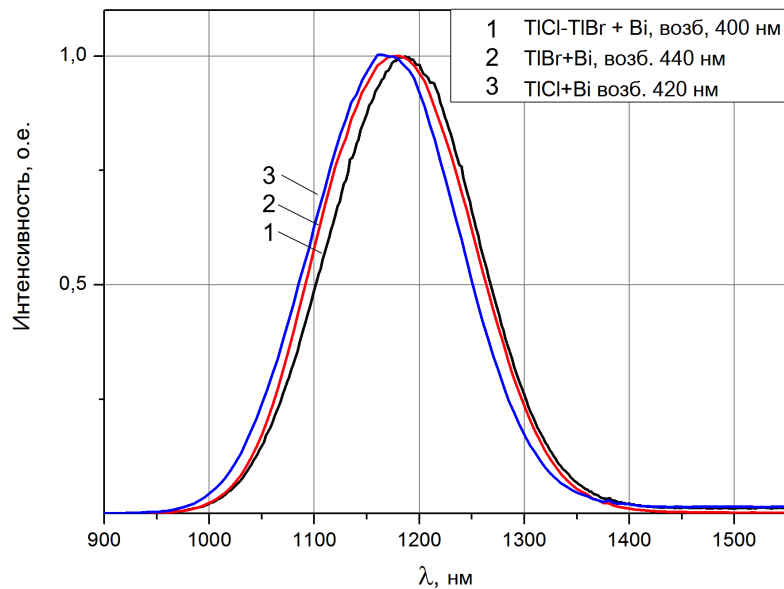


Рис. 38. Спектры люминесценции кристаллов при различном возбуждении

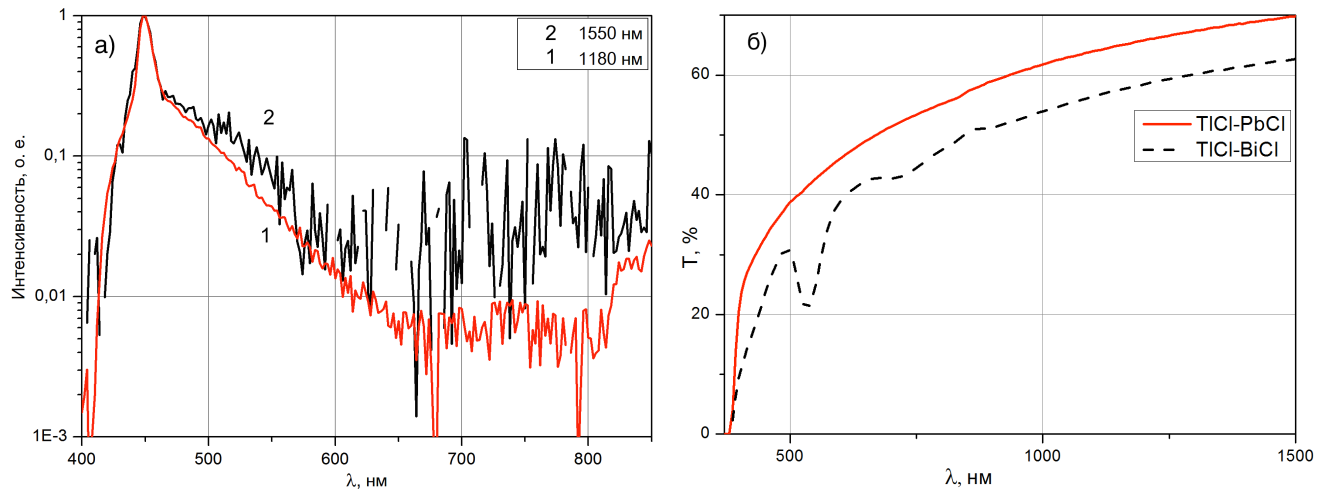


Рис. 39. а) Спектр возбуждения люминесценции образца кристалла TlBr с добавкой 0.2 масс. % металлического висмута; б) Спектры пропускания образцов кристаллов TlCl, легированных хлоридом висмута и хлоридом свинца, толщина образцов - 2.5 мм

## Моделирование центров люминесценции

Соколовым В. О. было проведено моделирование структуры и спектров поглощения ряда примесных висмутовых центров в решетке кристалла  $\text{TlCl}$ . Центр замещения одновалентного висмута ( $\text{Bi}^+$ ) должен быть основной формой вхождения  $\text{Bi}$  в  $\text{TlCl}$ . Комплекс  $\text{Bi}^+ - V_{(\text{Cl})}^-$ , образованный атомом замещения  $\text{Bi}$  и вакансией  $\text{Cl}$  в в его первой координационной сфере (т.е. в соседних узлах решетки  $\text{TlCl}$ ) с захваченным на них электроном, является для системы  $\text{TlCl}:\text{Bi}$  прямым аналогом  $\text{Tl}^0(1)$ -центра в кристалле  $\text{KCl}$ , изученного в работе [65]. Димерный центр  $\text{Bi}_2^+$ , образованный двумя атомами замещения  $\text{Bi}$  в соседних узлах катионной подрешетки  $\text{TlCl}$  с захваченным на них электроном, был выбран по аналогии с предположениями, сделанными для  $\text{CsI}:\text{Bi}$  [67, 68].

Моделирование проводилось методом расширенной элементарной ячейки. Последняя содержала 54 атома для  $\text{Bi}^+$  и  $\text{Bi}^+ - V_{(\text{Cl})}^-$  и 72 атома для  $\text{Bi}_2^+$ . В центральной части расширенной ячейки атомы  $\text{Tl}$  могли быть замещены атомами  $\text{Bi}$ , и могла быть создана анионная вакансия путем удаления одного атома  $\text{Cl}$ . Подробное описание методики расчетов см. в работах [25, 29, 70, 71]

Расчеты показали, что в центре замещения  $\text{Bi}^+$  релаксация кристаллической решетки в области дефекта незначительна: атом  $\text{Bi}$  располагается в катионном узле, ближайшие атомы  $\text{Cl}$  немного смещаются в направлении атома  $\text{Bi}$ , а ближайшие атомы  $\text{Tl}$  - от атома  $\text{Bi}$ , так что расстояния  $\text{Bi}-\text{Cl}$  и  $\text{Bi}-\text{Tl}$  составляют 3.120 и 3.889 Å соответственно (3.320 и 3.834 Å соответственно в кристалле  $\text{TlCl}$ ). Можно ожидать существования ИК люминесценции вблизи 1 мкм, возбуждаемой при поглощении вблизи 0.85, 0.70 и ~0.50 мкм, и люминесценции в области 0.85 мкм со значительно меньшей постоянной времени.

В комплексе  $\text{Bi}^+ - V_{(\text{Cl})}^-$  обнаруживается существенная релаксация решетки: атом  $\text{Bi}$  смещается из катионного узла на 1.146 Å в направлении вакансии  $\text{Cl}$ , ближайшие атомы  $\text{Cl}$  и  $\text{Tl}$  смещаются к атому  $\text{Bi}$ , а атомы  $\text{Tl}$ , окружающие вакансию  $\text{Cl}$ , смещаются в направлении от вакантного узла, так что расстояния  $\text{Bi}-\text{Cl}$ ,  $\text{Bi}-\text{Tl}$  и  $\text{Tl}-V_{(\text{Cl})}^-$  составляют 3.024 и 3.598 Å соответственно (3.320, 3.834 и 3.320 Å соответственно в кристалле  $\text{TlCl}$ ). Релаксация сопровождается смещением электронной плотности с атома  $\text{Bi}$  в область

вакансии Cl, так что образующийся комплекс в грубом приближении представляет собой димерную пару “ион  $\text{Bi}^+$  — отрицательно заряженная вакансия  $\text{V}_{(\text{Cl})}^-$ ”, действительно вполне аналогичную  $\text{Tl}^0(1)$ -центру. Можно ожидать появление ИК люминесценции вблизи 1.20 и 1.65 мкм и люминесценцию вблизи 0.80 мкм, возбуждаемые в полосах поглощения вблизи 0.80, 0.67 и  $\sim 0.45$  мкм. При этом постоянные времени люминесценции вблизи 1.20 и 1.65 мкм должны быть значительно (на порядок величины) больше, чем люминесценции вблизи 0.80 мкм.

Расположение энергетических уровней рассмотренных центров представлено на рис. 40.

В работе [68] предполагалось, что в кристалле  $\text{CsI:Bi}$  одним из источников ИК люминесценции могут быть димерные висмутовые центры  $\text{Bi}_2^+$ , образованные парами атомов Bi, замещающих атомы Cs в соседних узлах катионной подрешетки, с захваченным на них электроном. Моделирование показало, что в кристалле  $\text{TlCl:Bi}$  могут существовать аналогичные центры. Атомы Bi смещаются из катионных узлов навстречу друг другу, ближайшие атомы Cl смещаются в направлении димера, ближайшие атомы Tl — в направлении от димера, так что расстояния Bi–Bi, Bi–Cl и Bi–Tl составляют 2.903, 3.060 и 3.960 Å соответственно (3.834, 3.320 и 3.834 Å соответственно в кристалле TlCl). Избыточный заряд  $-1|e|$  практически полностью локализован на самих атомах Bi и (в малой степени) на соседних атомах Cl, так что этот центр действительно представляет собой димер  $\text{Bi}_2^+$ . С учетом малости стокового сдвига можно ожидать ИК люминесценцию вблизи 1.10 и 1.35 мкм, возбуждаемую в полосах вблизи 1.00, 0.80, 0.70 и 0.45 мкм, а также (при низких температурах) люминесценцию в области 2.40 мкм, соответствующую переходу из первого возбужденного состояния.

Основываясь на описанных выше экспериментальных данных и результатах моделирования висмутовых примесных центров в кристалле  $\text{TlCl:Bi}$ , можно предположить, что ИК люминесценции обусловлена в основном висмутовыми центрами, представляющими собой комплексы  $\text{Bi}^+ - \text{V}_{(\text{Cl})}^-$ , образованные атомами замещения висмута и собственными дефектами - вакансиями хлора в ближайшем анионном узле решетки (рис. 41).

Вместе с тем основной вклад в поглощение, связанное с примесным висмутом, обусловлен изолированными центрами замещения  $\text{Bi}^+$ , не дающими ИК люминесценции, вследствие чего спектр возбуждения ИК люминесценции существенно отличается от спектра поглощения образцов  $\text{TlCl:Bi}$ . В отличие от случая  $\text{CsI:Bi}$  [67, 68], димерные комплексы  $\text{Bi}^+$  не дают ощутимого вклада ни в люминесценцию, ни в поглощение.

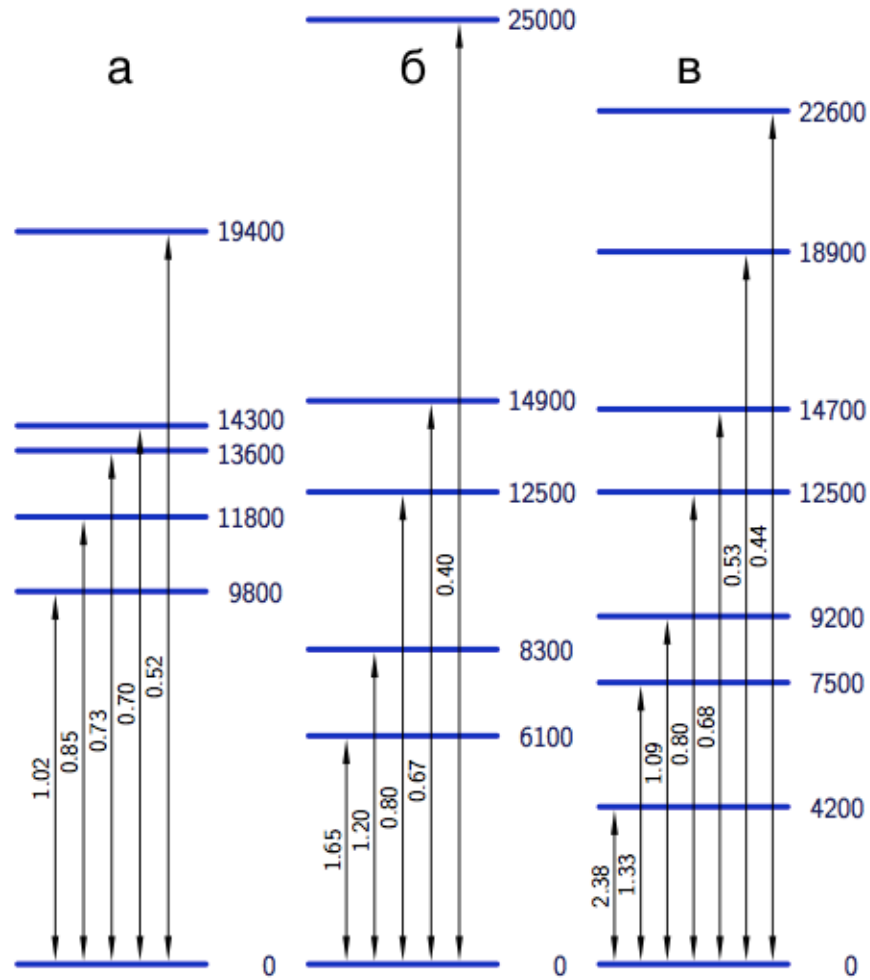


Рис. 40. Расчетное расположение энергетических уровней для моделей центров люминесценции висмута: а) центр замещения  $\text{Bi}^+$ , б) комплекс, образованный атомом замещения  $\text{Bi}$  и вакансией  $\text{Cl}$  с захваченным на них электроном, в) димер  $\text{Bi}_2^+$  (энергии уровней приведены в  $\text{cm}^{-1}$ , длины волн переходов - в  $\mu\text{m}$ )

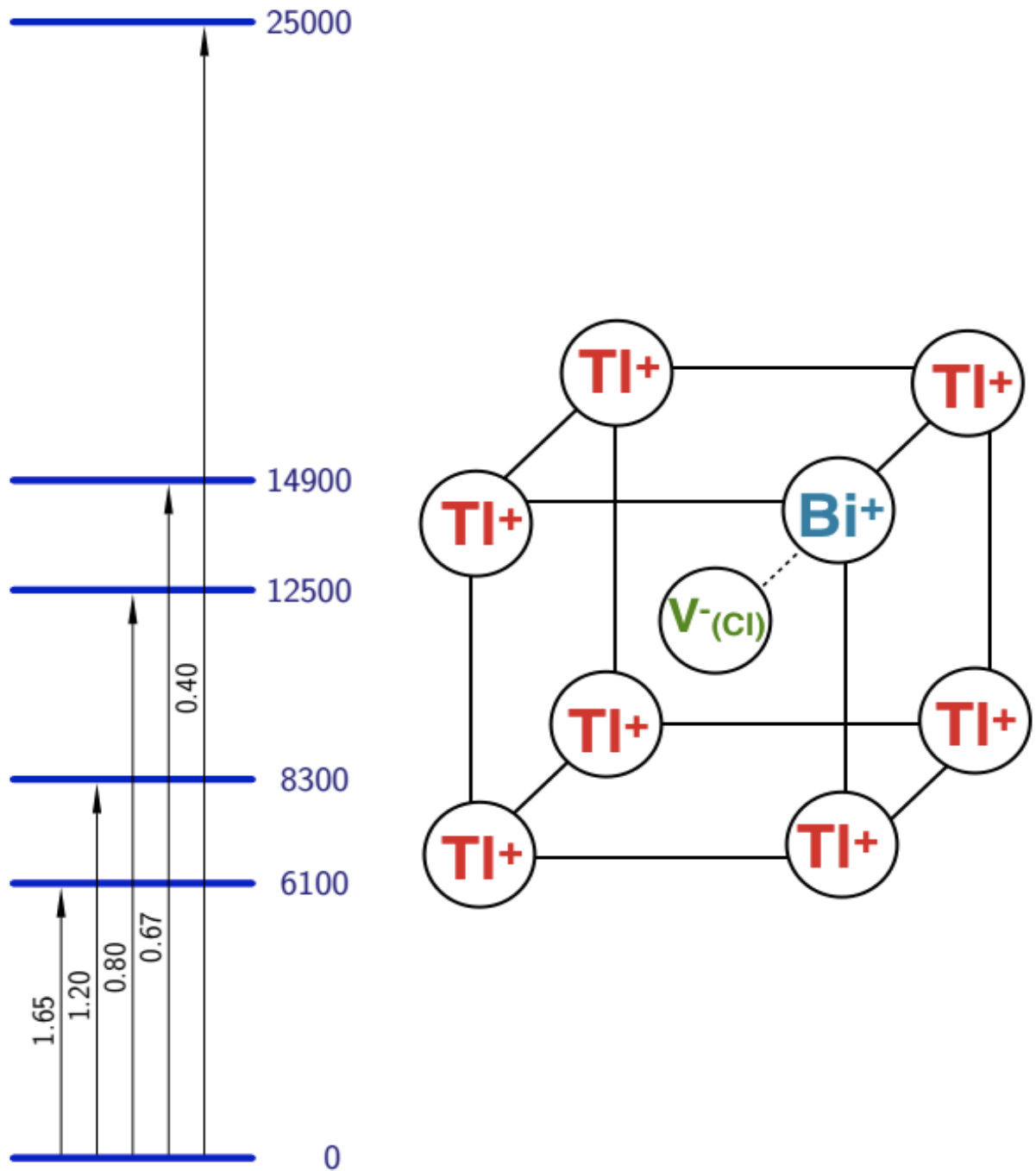


Рис. 41. Модель центра ИК люминесценции висмута в виде комплекса  $\text{Bi}^{3+} - \text{V}^{-}_{(\text{Cl})}$  в кристалле  $\text{TlCl}$  (энергии уровней приведены в  $\text{см}^{-1}$ , длины волн переходов - в мкм)

## Фотоиндуцированный эффект в кристаллах

В ходе измерений был обнаружен эффект изменения интенсивности люминесценции. Под воздействием света монохромированной ксеноновой лампы с длиной волны вблизи 400 и 800 нм наблюдалось увеличение интенсивности люминесценции полосы на 1180 нм и уменьшение интенсивности полосы на 1550 нм (рис. 42). Кроме того образцы меняли цвет – терялась розовая окраска и кристаллы становились практически бесцветными. Спектр пропускания показал, что в ходе облучения интенсивность полос поглощения вблизи 530 и 800 нм падает (рис. 43). Данный эффект носит временный характер: по прошествии некоторого времени, образец, оставленный в темноте, восстанавливает свои характеристики до близких к первоначальным, но все же некоторые необратимые изменения присутствуют.

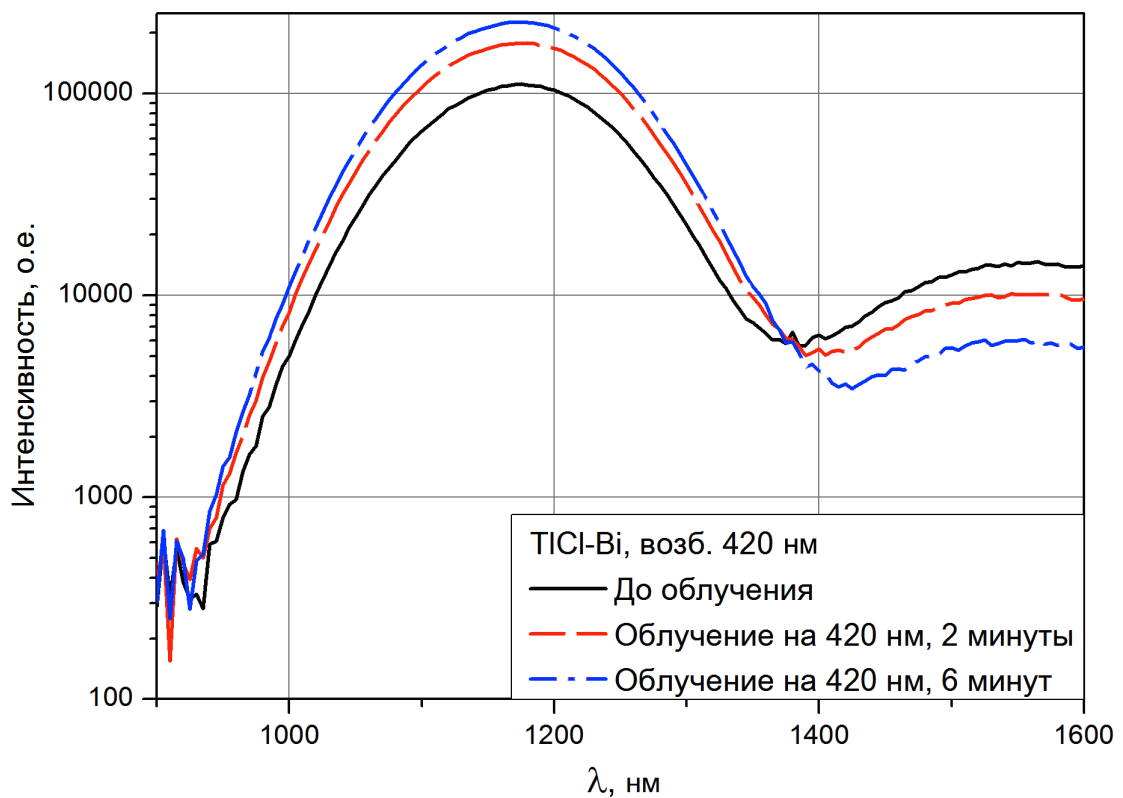


Рис. 42. Изменение соотношения интенсивности полос люминесценции висмута в кристалле TlCl под действием света

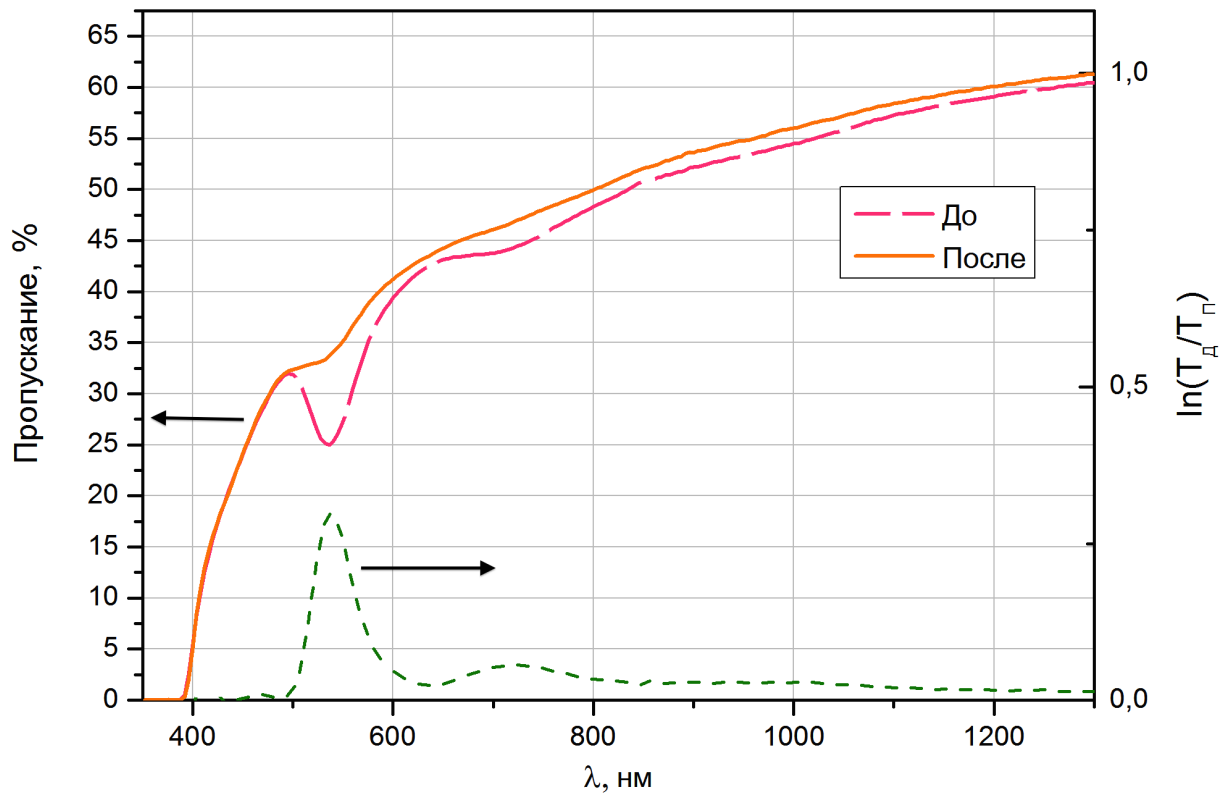


Рис. 43. Изменение соотношения интенсивности полос поглощения висмута в кристалле TlCl под действием света на 420 нм

Данное явление предположительно можно объяснить следующим образом. Известно, что в хлориде таллия ионы хлора имеют сравнительно высокую подвижность (с энергией активации менее 0.1 эВ [72]), поэтому с большой вероятностью следует ожидать, что поглощение фотонов с большей энергией приведет к образованию новых вакансий хлора в кристалле. Увеличение концентрации вакансий может привести к образованию новых комплексов висмут-вакансия, которые, по расчетам, являются источником люминесценции, и, тем самым, увеличить ее интенсивность. Но такой комплекс должен быть в целом нейтральным, что достигается за счет захвата дополнительного электрона. Этот электрон может появиться только если длина волны света будет соответствовать краю поглощения (или будет более короткой), так как тогда поглощенная энергия сможет вывести новые электроны из валентной зоны. Результаты эксперимента согласуются с этой гипотезой (рис. 44, 45): интенсивность люминесценции полосы на 1180 действительно возрастает при воздействии на образец светом с длиной волны вблизи 400 и 800 нм (поглощение в зону при облучении на 800 нм очевидно происходит по двухступенчатой схеме), а наведенный эффект ослабевает,

когда образец остается в темноте или при облучении на 700 нм (очевидно эта длина волны не попадает в край поглощения и не вызывает появления новых электронов). Таким образом наблюдаемый эффект согласуется с гипотезой о центрах люминесценции, состоящих из комплекса висмут-вакансия.

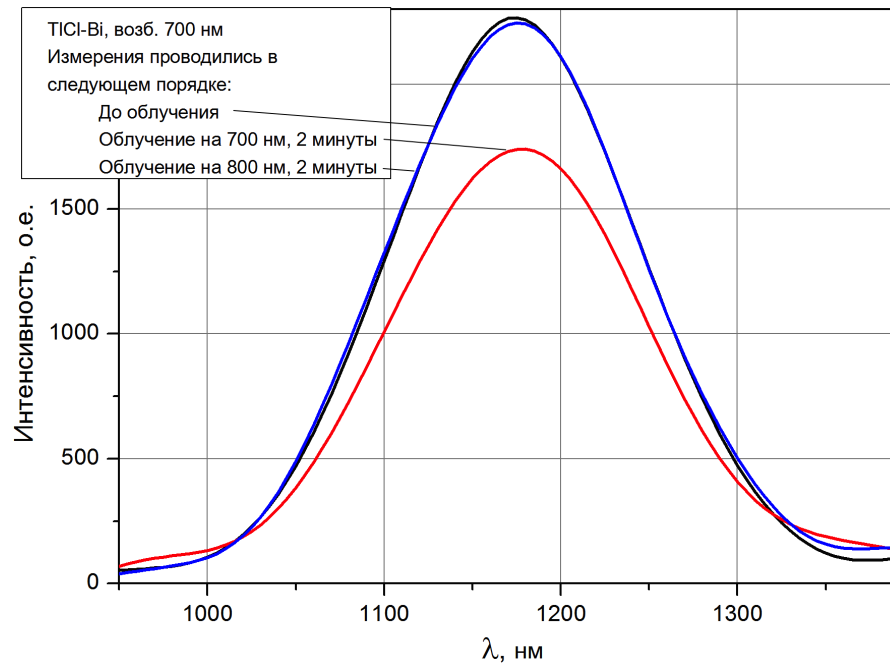


Рис. 44. Изменение интенсивности полосы люминесценции висмута в кристалле TlCl под действием облучения на 800 и 700 нм

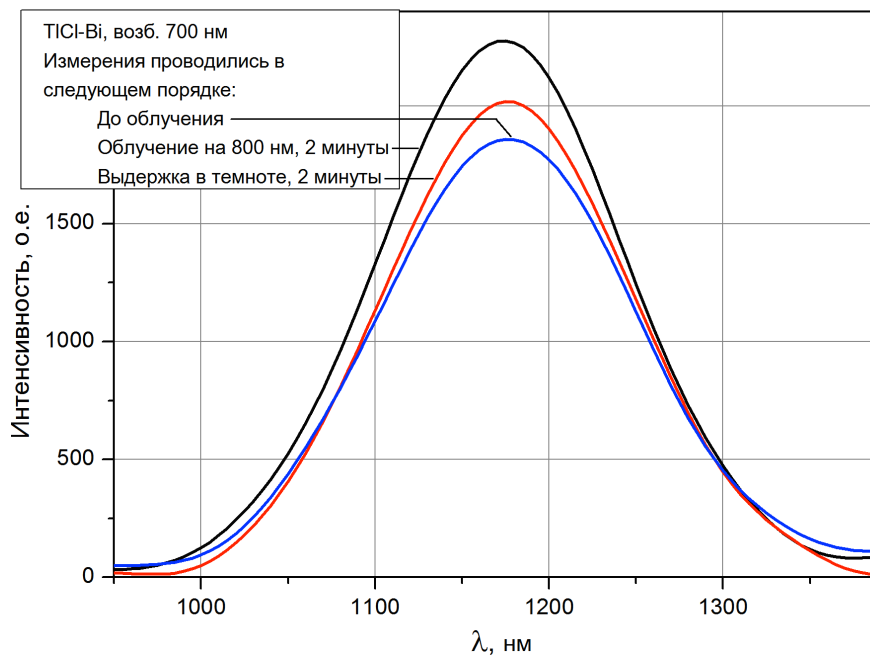


Рис. 45. Изменение интенсивности полосы люминесценции висмута в кристалле TlCl под действием облучения на 800 нм и при выдержке в темноте

Изменение интенсивности полос поглощения можно объяснить захватом электрона положительно заряженным ионом висмута. Действительно, основываясь на предположении о том, что полосы поглощения обусловлены атомами висмута в катионных узлах, которые не вносят существенного вклада в люминесценцию, можно сделать вывод о том, что такой висмут может захватывать электрон, появившийся из зоны проводимости под действием света и восстанавливаться до нейтрального висмута, переставая при этом вносить вклад в поглощение. Уменьшение интенсивности полос поглощения при таком эффекте, с учетом некоторого повышения уровня люминесценции, подтверждает, что люминесцирующая форма висмута не вносит заметного вклада в поглощение в полосах вблизи 450, 530, 750 нм ввиду своей малой концентрации.

Уменьшение интенсивности полосы на 1550 нм может объясняться тем, что предположительно у излучательных переходов 1180 и 1550 нм различные схемы возбуждения. И при увеличении концентрации люминесцирующих центров для перехода на 1550 нм растет вероятность передачи энергии возбуждения от центра к центру в ходе которой, в свою очередь, растет вероятность безызлучательной релаксации.

Бромид таллия обладает существенно меньшей подвижностью анионов, поэтому данный эффект в этом материале будет проявляться в значительно меньшей степени. И экспериментальные результаты подтверждают это (рис. 46). При облучении образца светом с длиной волны 460 нм не наблюдается каких-либо значительных изменений интенсивности полос люминесценции.

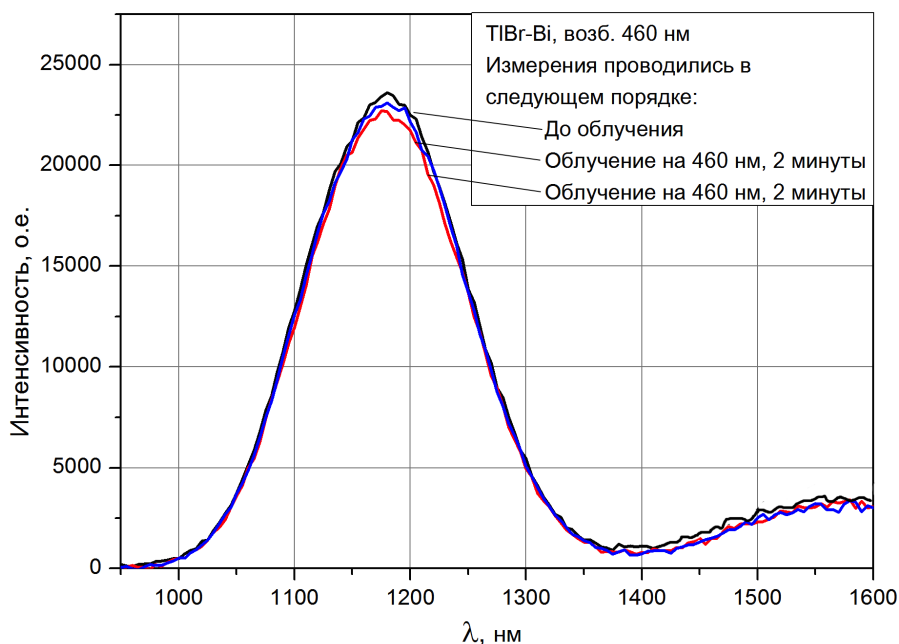


Рис. 46. Изменение интенсивности полосы люминесценции висмута в кристалле TlBr под действием облучения на 460 нм

### Выводы по результатам

Впервые изучены спектры поглощения и люминесценции кристаллов TlCl, активированных Bi. Обнаружены полосы ИК люминесценции с максимумами на длинах волны вблизи 1180 нм и 1550 нм, возбуждаемые на длине волны 410 нм, от 1070 до 1270 нм по уровню 0.5 у первой компоненты, и от 1480 до 1610 нм по уровню 0.5 у второй, с временами жизни около 223 и 179 мкс.

Сравнение экспериментальных результатов с результатами компьютерного моделирования позволяют предположить, что центр ИК люминесценции в TlCl представляет собой комплекс  $\text{Bi}^+-\text{V}_{(\text{Cl})}$ , образованный ионом  $\text{Bi}^+$  в катионном узле и собственным дефектом - вакансией хлора с захваченным электроном в ближайшем анионном узле решетки. Основной вклад в поглощение, связанное с примесным висмутом в TlCl, обусловлен изолированными центрами замещения  $\text{Bi}^+$ , не дающими существенного вклада в люминесценцию в данном окружении.

В кристаллах TlCl с Bi наблюдается необратимый эффект фотоиндуцированного изменения интенсивности полос люминесценции, возникающий при облучении кристаллов излучением с длинами волн близкими к коротковолновому краю пропускания. При этом интенсивность полосы люминесценции вблизи 1180 нм растет, а интенсивность полосы вблизи 1550 нм падает, что связано с возникновением новой вакансии хлора вблизи атома висмута в катионном узле решетки и захватом электрона на этой вакансии.

### Глава 3. Спектральные свойства кристаллов галогенидов серебра – AgCl и AgBr

#### Образцы и экспериментальные результаты

Образцы галогенидов серебра, легированных висмутом, были выращены методом Бриджмена-Стокбаргера в институте «Гиредмет». Для легирования использовались хлорид висмута ( $\text{BiCl}_3$ ) или металлический висмут. Образцы, полученные при легировании хлоридом висмута, оказались мутными или непрозрачными. В образцах, полученных при легировании металлическим висмутом, наблюдались включения в виде чешуек металла (предположительно серебра). В следующей серии образцов путём многократного перемешивания и замедления скорости роста от этого недостатка избавились. Для спектроскопических исследований из выращенных кристаллов были вырезаны образцы диаметром 18 мм и толщиной 5 мм, один из начального участка кристалла (область, где начинается кристаллизация в процессе роста кристалла), и другой из конечного участка (область, где заканчивается кристаллизация).

Измерение спектров пропускания проводилось на спектрометре Perkin-Elmer Lambda 900, измерение спектров люминесценции – на спектрометре Edinburgh FLSP920.

В спектрах пропускания образцов (рис. 47) отсутствуют какие-либо отчетливо выраженные полосы поглощения. Коротковолновый край пропускания образца AgCl, легированного металлическим висмутом, находится вблизи 0.41 мкм, что согласуется с известными экспериментальными данными для чистого AgCl (край пропускания около 0.42 мкм [73], непрямая щель около 3.2 эВ [74]). В образцах бромида серебра и кристалла КРС-13, состоящего из смеси бромида и хлорида серебра в соотношении 3:1, край пропускания смещен и расположен соответственно вблизи 480 и 460 нм.

В образцах AgCl, легированного хлоридом висмута, наблюдается значительное снижение пропускания в ближней ИК области, а также существенная неоднородность по длине кристалла: конец кристалла обладает существенно большим поглощением с сильно размытым краем (рис. 48). Образцы, легированные металлическим висмутом оказались значительно более однородными и такого эффекта в них не наблюдалось.

Обнаружена широкая полоса ИК люминесценции с максимумом вблизи 0.90 мкм и шириной около 0.30 мкм (рис. 49). Эта полоса люминесценции возбуждается главным образом в полосе поглощения с максимумом вблизи 0.42 мкм (рис. 50). Эффективность возбуждения люминесценции на других длинах волн оказывается на порядок ниже. В образцах AgCl, не содержащих висмут, люминесценция отсутствует.

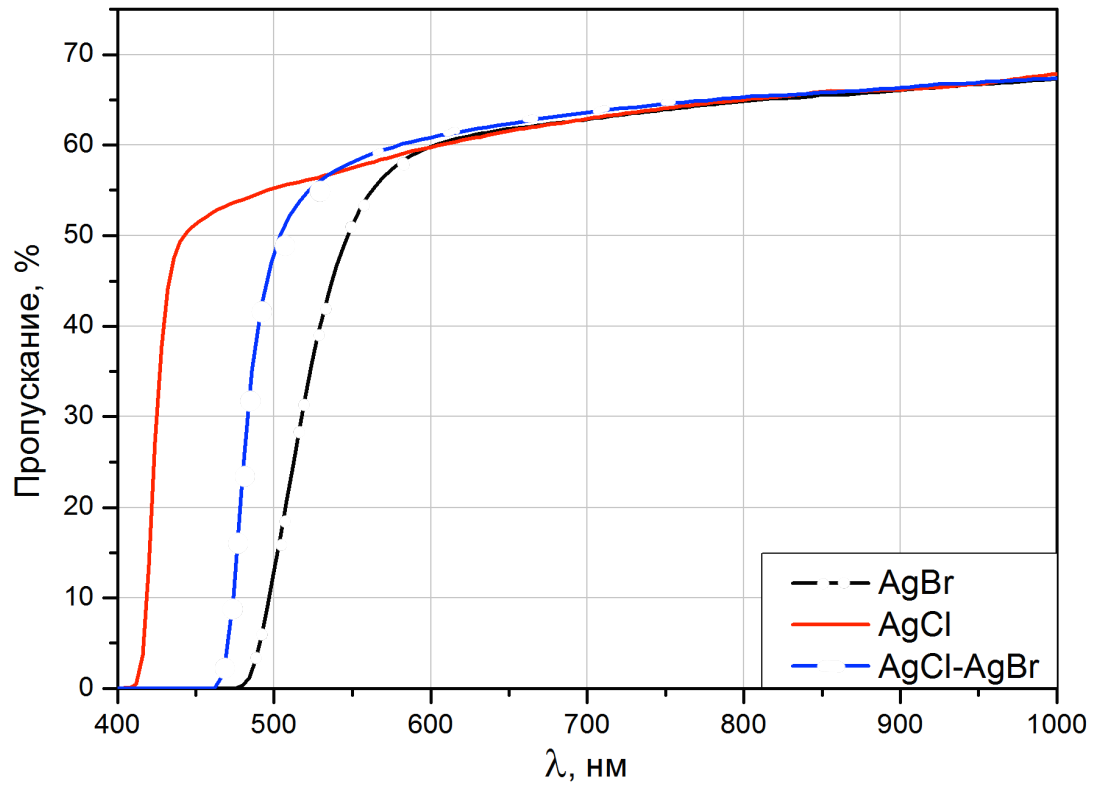


Рис. 47. Спектры пропускания кристаллов AgCl, AgBr и КРС-13, легированных металлическим висмутом, при толщине образцов 3 мм

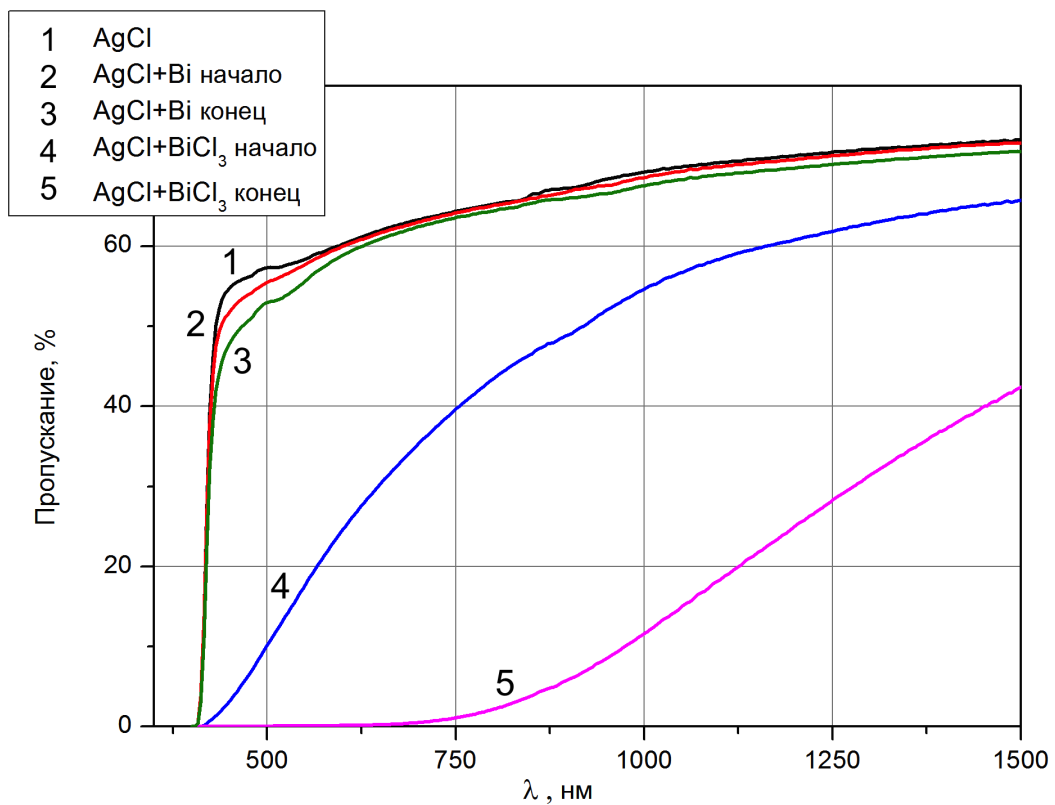


Рис. 48. Спектры пропускания кристаллов AgCl, с различным типом легирования, при толщине образцов 3 мм

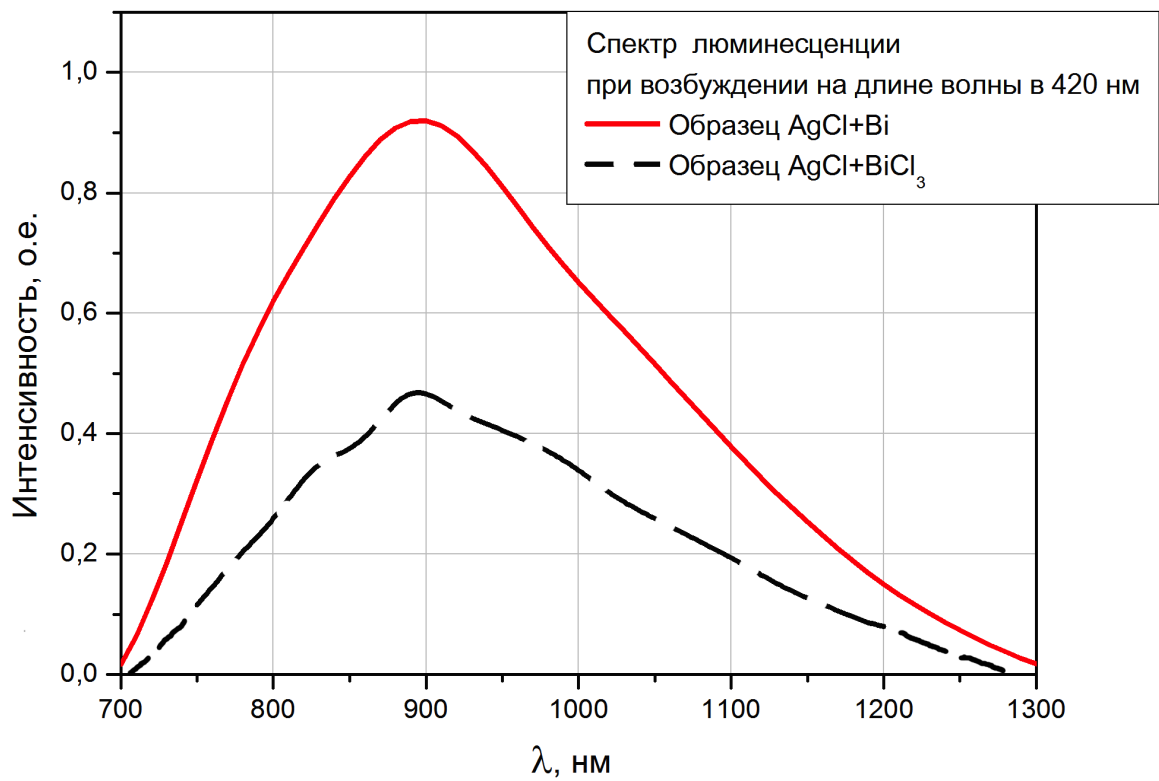


Рис. 49. Спектры люминесценции кристаллов AgCl, с различным типом легирования, при возбуждении на 420 нм

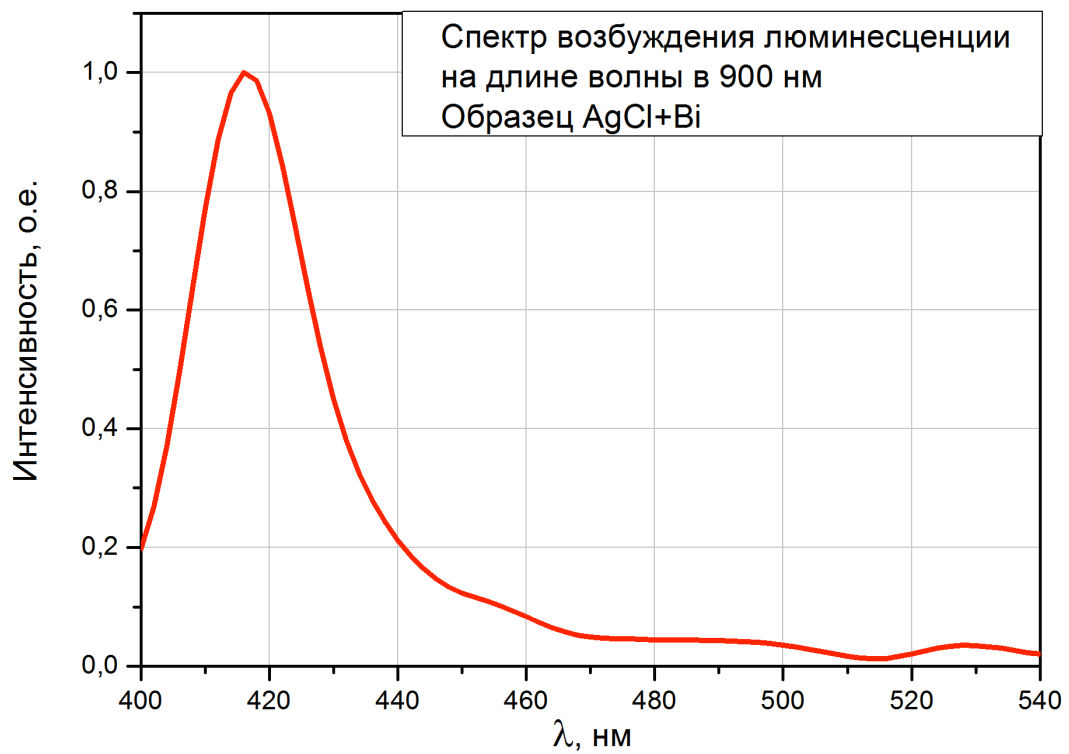


Рис. 50. Спектр возбуждения люминесценции кристалла AgCl

Интенсивность ИК люминесценции в образцах AgCl, легированных металлическим висмутом, значительно выше (в два раза) по сравнению с образцами, легированными хлоридом висмута (рис. 49). С другой стороны, в образцах AgCl, легированных металлом, интенсивность люминесценции заметно различается в начальном и конечном участках выращенного кристалла: образец, вырезанный из конечного участка, обнаруживает заметно более интенсивную (приблизительно в три раза) люминесценцию (рис. 51). Возможно, это объясняется вытеснением висмута в конец кристалла при перемещении зоны кристаллизации, вследствие чего концентрация висмутовых активных центров увеличивается от начального к конечному участкам получаемого кристалла. В образцах, не содержащих висмут, люминесценция отсутствует.

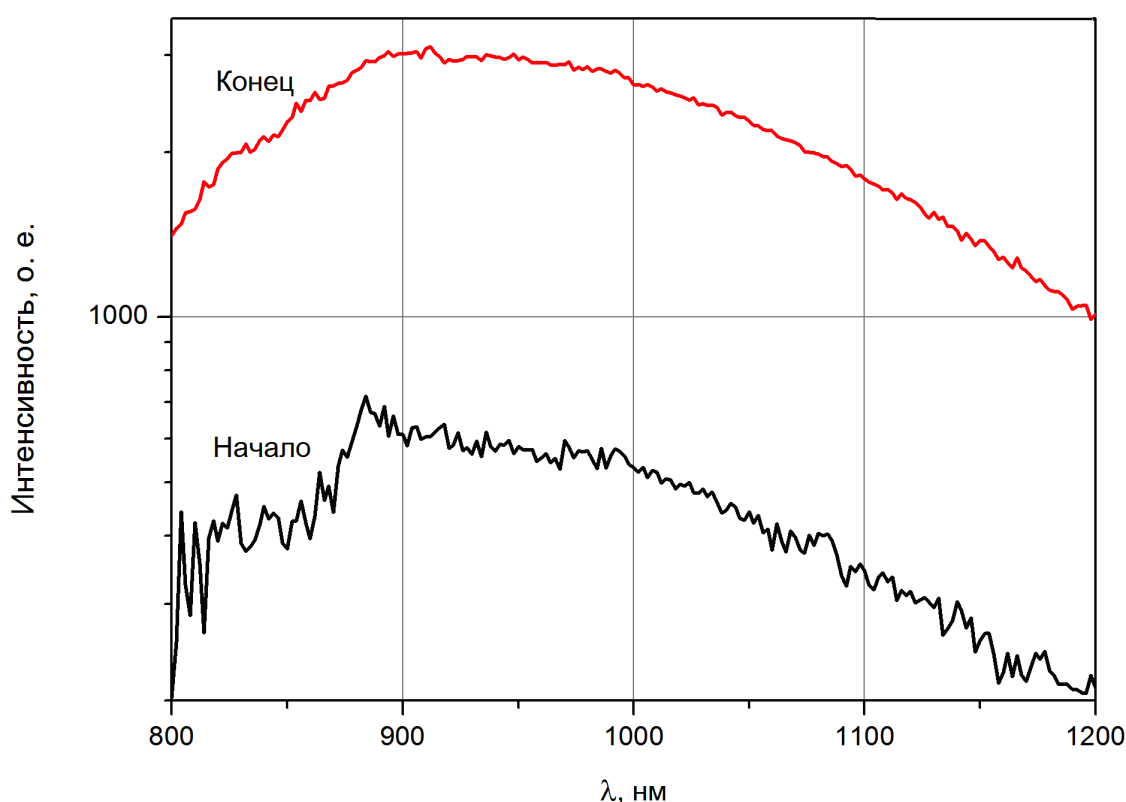


Рис. 51. Спектры люминесценции кристалла AgCl, легированного металлическим висмутом, полученные для различных участков кристалла при возбуждении на 420 нм

## Эффект деградации люминесценции

Обнаружена деградация ИК люминесценции от измерения к измерению: с каждым новым облучением образца светом монохромированной ксеноновой лампы в области основной полосы возбуждения, то есть в диапазоне 0.39 – 0.44 мкм, интенсивность люминесценции падает (рис. 52). При этом форма спектра люминесценции практически не изменяется. При возбуждении в более длинноволновой области, например, вблизи 0.53 мкм эффект деградации практически отсутствует, однако эффективность возбуждения люминесценции крайне невысока.

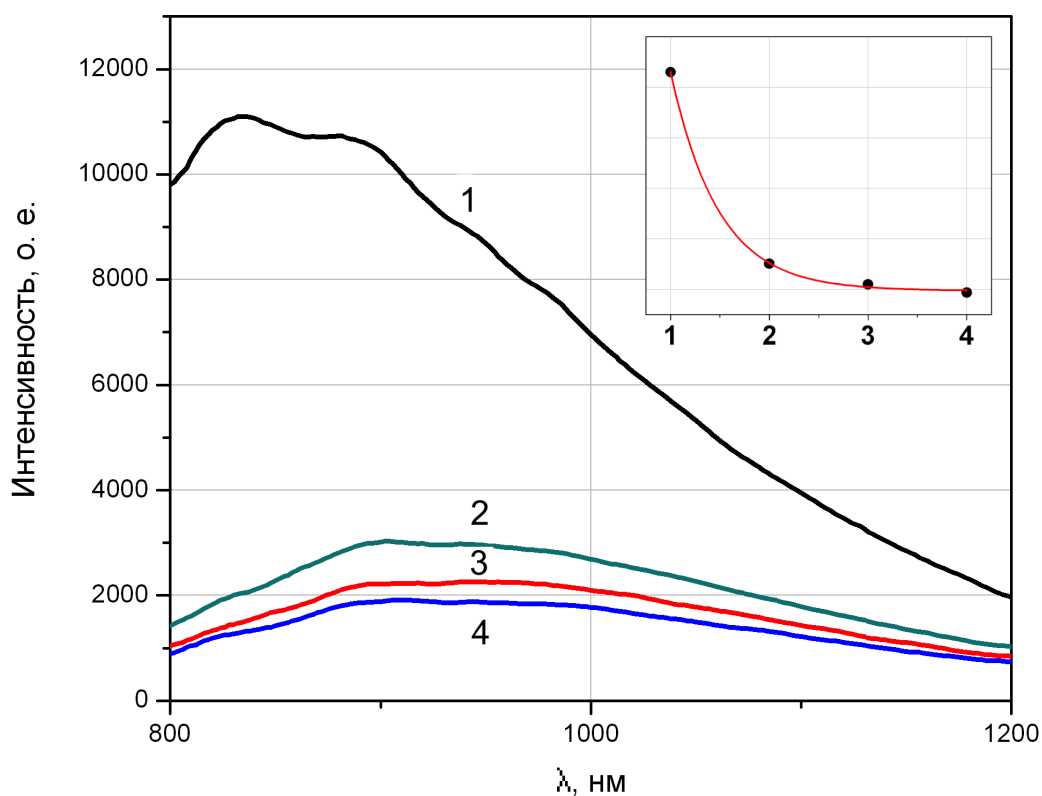


Рис. 52. Деградация люминесценции кристалла  $\text{AgCl}$ , легированного металлическим висмутом, для 4-х последовательных измерений при возбуждении на 420 нм

Кинетика ИК люминесценции может быть описана двумя экспоненциальными компонентами, соответствующими временам жизни 1.5 и 10.4 мкс (рис. 53).

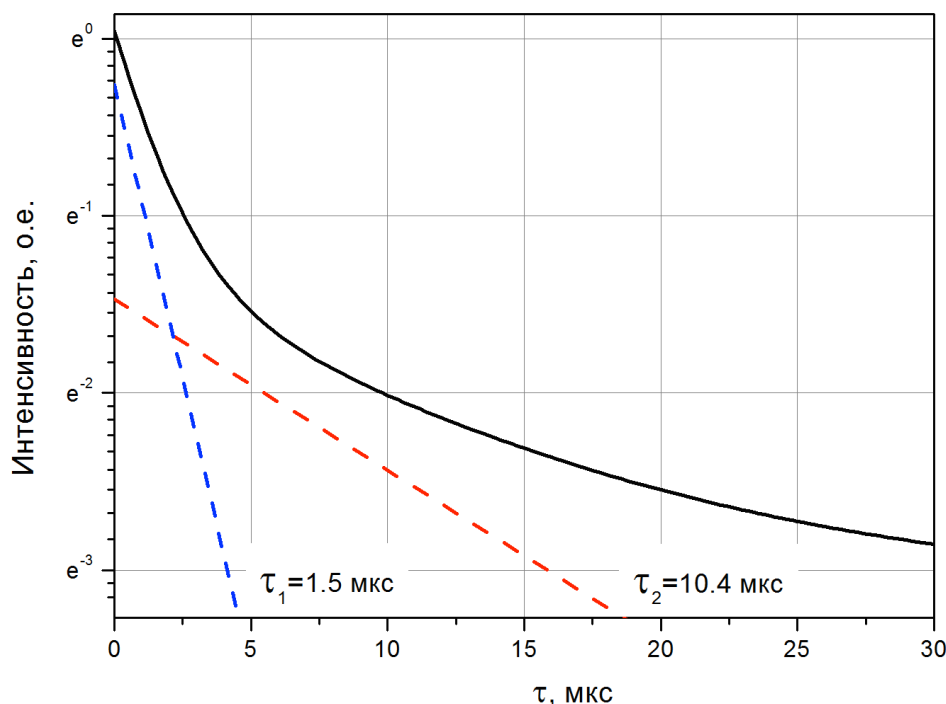


Рис. 53. Кинетика люминесценции кристалла AgCl, легированного металлическим висмутом, на 900 нм при возбуждении 420 нм

Снижение пропускания в ближней ИК области в образцах AgCl, легированных хлоридом висмута, можно объяснить тем, что при таком способе легирования висмут входит в решетку кристалла преимущественно в трехвалентном состоянии ( $\text{Bi}^{3+}$ ), замещая ион серебра. Такое замещение должно сопровождаться образованием двух катионных вакансий, компенсирующих избыточный заряд центра замещения. Таким образом, вместо трех узлов с одновалентными катионами возникают узел с трехвалентным катионом, две катионные вакансии и, возможно, два междоузельных одновалентных иона  $\text{Ag}^+$  (иными словами, две френкелевские пары). Подобное разупорядочение решетки может сопровождаться как увеличением поглощения вблизи коротковолнового края за счет возникновения локализованных состояний в запрещенной зоне, так и возрастанием рассеяния. В случае же легирования металлом висмут, скорее всего, входит в решетку кристалла в основном как одновалентная примесь замещения ( $\text{Bi}^+$ ), не вызывая заметного разупорядочения решетки, и, соответственно, существенного поглощения или рассеяния. Относительно низкая интенсивность ИК люминесценции образцов AgCl, легированного хлоридом висмута, по сравнению с

образцами  $\text{AgCl}$ , легированного металлом, предположительно может объясняться именно значительными оптическими потерями в образцах первого типа.

### **Моделирование центров люминесценции**

Для выяснения природы висмутовых центров, ответственных за обнаруженную ИК люминесценцию, Соколовым В. О. было проведено компьютерное моделирование структуры и спектров поглощения ряда центров, которые могут быть образованы примесными атомами висмута в решетке кристалла  $\text{AgCl}$ , а именно, центров замещения одновалентного висмута  $\text{Bi}^+$ , комплексов, образованных центром замещения висмута в катионном узле и вакансией серебра или хлора в ближайшем катионном или анионном узлах решетки, и междоузельных ионов  $\text{Bi}^+$ . Моделирование проводилось с использованием расширенных элементарных ячеек  $2 \times 2 \times 2$  или  $2 \times 2 \times 3$  решетки  $\text{AgCl}$ , содержащих 64 или 96 атомов соответственно. В центральной части расширенной элементарной ячейки производилось замещение атома серебра атомом висмута, помещался междоузельный атом висмута, а также создавались вакансии путем удаления одного из атомов серебра или хлора. Подробное описание методики расчетов см. в работах [25, 29, 70, 75].

Результаты расчетов висмутовых центров удобно интерпретировать в рамках моделей, использованных ранее для висмутовых центров в  $\text{TlCl:Bi}$  и  $\text{CsI:Bi}$  [68]. Как известно, основное и первые два возбужденных состояния иона  $\text{Bi}^+$  возникают из триплета  $^3P$  (электронная конфигурация  $6s^2p^2$ ), расщепленного сильным спин-орбитальным взаимодействием на компоненты  $^3P_0$  (основное состояние),  $^3P_1$  и  $^3P_2$  (возбужденные состояния с энергиями для свободного иона около 13300 и 17000  $\text{см}^{-1}$ , соответственно). Эти состояния могут расщепляться и смешиваться под влиянием окружения иона  $\text{Bi}^+$  в кристаллической решетке.

В случае центра замещения одновалентного висмута  $\text{Bi}^+$  такая перестройка состояний обусловлена перераспределением электронной плотности между примесным ионом и соседними ионами хлора, но не кристаллическим полем (в силу кубической симметрии центра замещения). Согласно расчетам, в  $\text{AgCl:Bi}$  такое перераспределение оказывается относительно слабым. На рис. 54 показаны рассчитанные энергетические уровни центра замещения одновалентного висмута  $\text{Bi}^+$  и переходы между ними. Следует

отметить, что расщепление первого возбужденного состояния  $^3P_1$  невелико. Считая, в соответствии со сказанным выше, стоксов сдвиг малым, можно ожидать для центра замещения одновалентного висмута  $Bi^+$  полосу ИК люминесценции в области 0.9 – 1.0 мкм, возбуждаемую в двух полосах поглощения вблизи 0.4 и 0.5 мкм.

Расчеты показали, что влияние решетки AgCl на другие изученные висмутовые центры в значительной степени сводится к эффекту кристаллического поля и в качественном отношении описывается моделью, аналогичной предложенной в работе [65] и использованной в работе [25]. Следует, однако, подчеркнуть, что эта модель, позволяя наглядно интерпретировать происхождение состояний висмутовых центров, лишь весьма приближенно описывает возникающую электронную структуру. Количественные заключения основаны на результатах проведенных расчетов.

В случае междоузельного иона  $Bi^+$  кристаллическое поле оказывается очень слабым и вызывает лишь незначительное расщепление и сдвиг состояний иона. Поэтому междоузельный ион  $Bi^+$  в AgCl, подобно ионам  $Bi^+$  в растворах хлоридов [72], может вызывать слабое поглощение в полосах вблизи 0.7, 0.6 и 0.5 мкм, сопровождаемое люминесценцией вблизи 0.7 мкм. Полученные в данной работе экспериментальные данные не позволили обнаружить наличие или отсутствие междоузельных ионов  $Bi^+$  в AgCl:Bi.

Напротив, в комплексе, образованном центром замещения висмута и вакансией хлора в ближайшем узле решетки, кристаллическое поле оказывается сильным. При этом происходит перераспределение электронной плотности между атомом висмута и вакансией хлора, так что в грубом приближении такой комплекс представляет собой пару заряженных центров – ион  $Bi^+$  в катионном узле и отрицательно заряженная вакансия хлора. В аксиальном кристаллическом поле, обусловленном влиянием вакансии, основное состояние иона  $Bi^+$  ( $^3P_0$ ) не расщепляется, возбужденное состояние  $^3P_1$  расщепляется на два уровня с энергиями около 4400 и 10500  $cm^{-1}$ , а возбужденное состояние  $^3P_2$  – на три уровня с энергиями около 12000, 17000 и 22000  $cm^{-1}$ . Считая стоксов сдвиг малым, можно ожидать для такого комплекса, - центра замещения висмута и вакансии хлора, полосу ИК люминесценции в области >2.0 мкм и, возможно, в области 1 мкм, возбуждаемую в полосах поглощения вблизи 0.8, 0.6 и 0.4 мкм. Из сравнения

этих результатов с экспериментальными данными следует, что подобные комплексы могут вносить лишь незначительный вклад в наблюдаемую ИК люминесценцию в  $\text{AgCl:Bi}$ .

Что касается комплекса центра замещения висмута с вакансией серебра, то в расчетах обнаружилась его крайняя неустойчивость: вследствие перестройки решетки вблизи комплекса атом висмута занимает катионный узел, а ион серебра из этого узла заполняет вакансию.

Таким образом, проведенное моделирование дает основания полагать, что основной вклад в ИК люминесценцию в  $\text{AgCl:Bi}$  может быть обусловлен центрами замещения одновалентного висмута  $\text{Bi}^+$  (рис. 54). В этом случае получает объяснение и наблюдаемое падение интенсивности люминесценции при возбуждении в полосе поглощения вблизи 0.42 мкм. Излучение с длиной волны, близкой к краю межзонного поглощения  $\text{AgCl}$ , возбуждает электронно-дырочные пары. Центры замещения одновалентного висмута  $\text{Bi}^+$ , захватывая электроны из зоны проводимости, восстанавливаются до нейтральных центров  $\text{Bi}^0$ , не дающих вклада в ИК люминесценцию.

### **Выводы по результатам**

Впервые изучены спектры поглощения и люминесценции кристаллов  $\text{AgCl}$ , активированных  $\text{Bi}$ . Обнаружена полоса ИК люминесценции от 770 до 1070 нм по уровню 0.5 с максимумом на длине волны вблизи 900 нм, возбуждаемая на длине волны 420 нм, с временем жизни долгоживущей компоненты около 10 мкс.

Сравнение экспериментальных результатов с результатами компьютерного моделирования позволяют предположить, что центры ИК люминесценции в  $\text{AgCl}$  представляют собой ионы одновалентного висмута  $\text{Bi}^+$ , находящиеся в катионных узлах решетки.

В кристаллах  $\text{AgCl}$  с  $\text{Bi}$  наблюдается необратимый эффект деградации ИК люминесценции, интенсивность которой падает пропорционально времени облучения кристалла излучением на длинах волн вблизи 420 нм. Данный эффект можно объяснить захватом ионами  $\text{Bi}^+$  валентных электронов, возбуждаемых излучением, и восстановлением их до нейтральных атомов  $\text{Bi}$ , которые не вносят вклада в люминесценцию в ИК области.

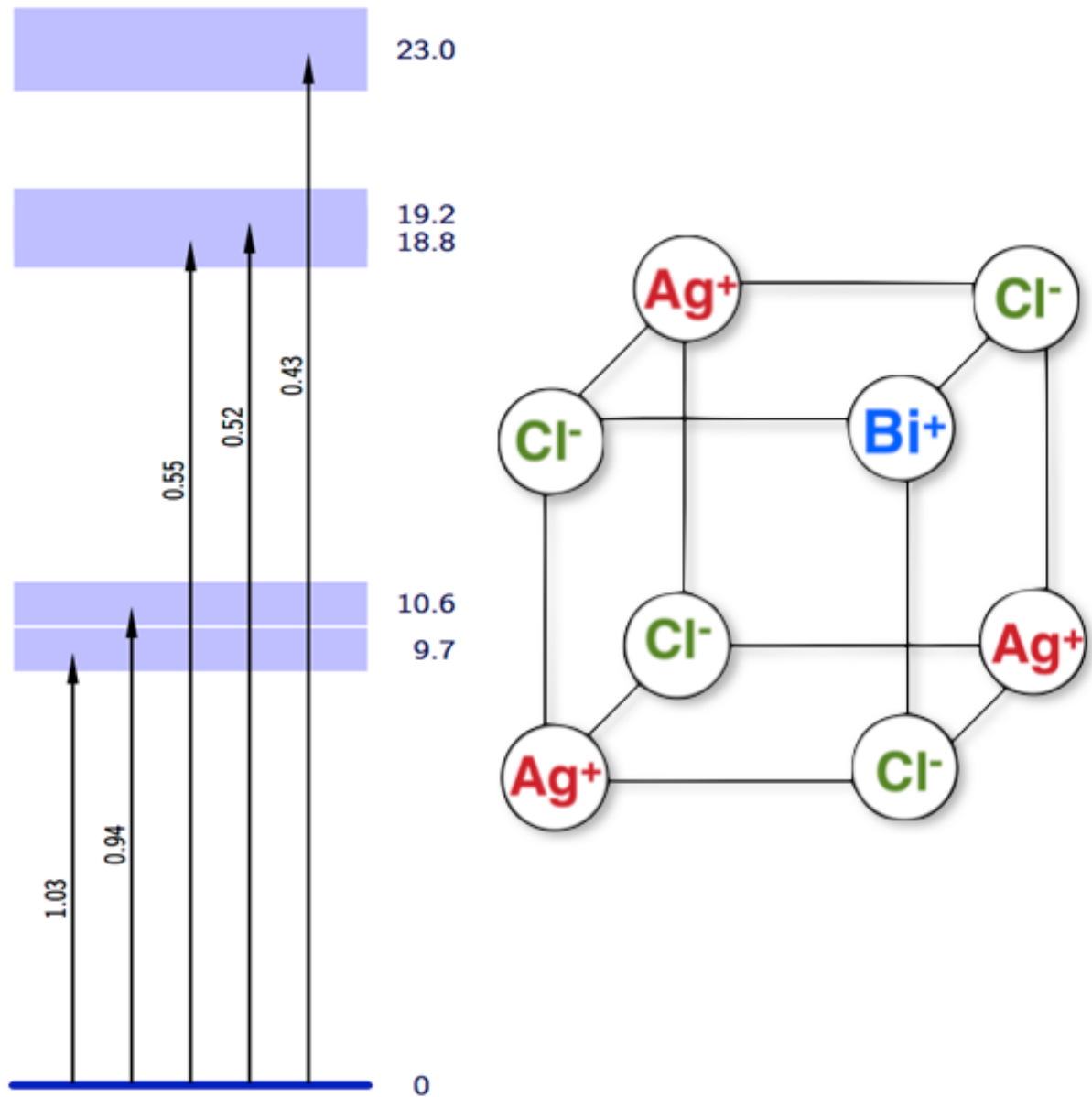


Рис. 54. Схема уровней и структура люминесцирующего центра, образованного ионами  $\text{Bi}^{3+}$  в качестве примеси замещения в кристалле  $\text{AgCl}$  (энергии уровней приведены в  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ , длины волн переходов - в мкм)

## **Глава 4. Спектральные свойства халькогенидных стекол и световодов, легированных висмутом**

Выбор халькогенидных стекол для исследования свойств висмута обусловлен их перспективными характеристиками и технологичностью. Данный класс стекол обладает широкой полосой прозрачности от видимой области спектра и до дальней ИК области. Кроме того, такие стекла пригодны для вытяжки световодов, что является одним из самых перспективных их применений.

Наряду с остальным, халькогенидные стекла выступают в роли удобных модельных сред для изучения спектральных свойств различных легирующих добавок. Обширное разнообразие составов и характеристик позволяет подробно изучить как влияние окружения, так и структуру люминесцирующего центра. Как уже упоминалось, низкая энергия фононов в этих стеклах ( $300\text{--}450\text{ см}^{-1}$ ) в сравнении с оксидными стеклами ( $1100\text{ см}^{-1}$ ) [19] позволяет наблюдать излучательные переходы в среднем ИК диапазоне (на длинах волн, превышающих 2 мкм).

Для исследований были выбраны стекла систем Ge–S и As–Ge–S, первой – для изучения влияния соотношения Ge/S на интенсивность люминесценции, и второй, значительно более устойчивой к кристаллизации системы, из стекол которой предполагалось вытянуть волоконные световоды. В качестве образцов сравнения использовались исследованные ранее (в работе [11]) стекла системы Ga–Ge–S.

### **Образцы и методики исследования**

Стекла, как с добавками металлического Bi в концентрациях 0.05, 0.5, 1 ат.%, так и контрольные образцы без Bi синтезировались из высокочистых Ge, Ga, As, S в вакуумированных кварцевых ампулах с внутренним диаметром 10 – 12 мм в качающейся муфельной печи при температуре  $800\text{--}850^\circ\text{C}$ . Для изучения влияния температуры синтеза на спектры люминесценции Bi образцы стёкол системы  $\text{GeS}_{1.35}$  и  $\text{GeS}_{1.5}$  были также синтезированы при  $700^\circ\text{C}$ . Время охлаждения и отжига стекол систем Ge–S и As–Ge–S составляло 2 и 15 ч соответственно. Стекла системы Ga–Ge–S, имеющие высокую склонность к кристаллизации, получали закалкой в холодной воде.

Для спектроскопических исследований использовались оптически полированные объемные образцы толщиной 2–3 мм и вытянутые тигельным методом из стекол системы As–Ge–S неструктурированные световоды диаметром около 300 мкм.

Измерение спектров пропускания проводилось на спектрометре Perkin-Elmer Lambda 900, а спектров люминесценции - на установке, состоящей из волоконных лазеров на 975 и 1064 нм в качестве источников возбуждения, фотоприемника Hamamatsu InAs P7163, монохроматора МДР-2 и синхронного детектора Stanford Research SR830. На поверхность объемного образца под углом падал луч лазера, сформированный объективом, в фокусе которого устанавливался выходной торец волоконных лазеров. Изображение засвеченной лазером области образца строилось коллиматором на входной щели монохроматора, вблизи которой устанавливался механический модулятор. Выходящее из монохроматора излучение фокусировалось на фотоприемнике, сигнал с которого поступал на вход синхронного детектора, который, в свою очередь, передавал данные на персональный компьютер, где они отображались и регистрировались. Установка позволяла измерять спектры люминесценции с разрешением не хуже 4 нм в диапазоне длин волн от 1 до 2.4 мкм. Температура образцов при всех измерениях спектров пропускания и люминесценции составляла 293–298 °К.

### **Спектры пропускания**

Поскольку планировалось использовать эти стекла для вытяжки световодов, состав Ga-Ge-S не подошел бы, поскольку получить волокна из него не представляется возможным ввиду его высокой склонности к кристаллизации. Следующие эксперименты были поставлены на двухкомпонентных составах системы Ge-S. В частности, двухкомпонентный состав сульфида германия существенно упрощал компьютерное моделирование для выяснения природы люминесцирующих центров. Были изготовлены образцы нестехиометрического состава (с недостатком серы) с висмутом, которые также имели недопустимо высокую склонность к кристаллизации. При повышении содержания серы до  $S/Ge = 1.5$ , увеличивалась интенсивность люминесценции, но состав проявлял все большую склонность к кристаллизации.

Поскольку стекла на основе сульфида мышьяка известны своей технологичностью и являются сравнительно хорошим материалом для световодов, было принято решение

добавить мышьяк в сульфид германия. В результате люминесценция по интенсивности возросла в несколько раз, и был получен состав, из которого можно было тянуть волокна -  $\text{Ge}_{35}\text{As}_{10}\text{S}_{55}$ .

Первым исследованным составом в данной работе является стекло из сульфида галлия и германия  $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20}$ . Выяснилось, что данные стекла имеют существенный недостаток - высокая склонность к кристаллизации. На спектрах (рис. 55) видно снижение пропускания (образец с висмутом), которое связано с частичной кристаллизацией в стекле.

На рис. 55 – 58 показаны спектры пропускания объемных образцов стекол различных составов. Видно, что положение коротковолнового края пропускания исследованных образцов зависит от состава стекла и содержания висмута в нем. Увеличение концентрации висмута смещает коротковолновой край поглощения в ИК область (рис. 55 – 57). Увеличение содержания серы в стеклах системы Ge–S расширяет их область прозрачности. Добавление As в стекла также расширяет область прозрачности и увеличивает пропускание (рис. 58), что, возможно, связано с повышением устойчивости к кристаллизации.

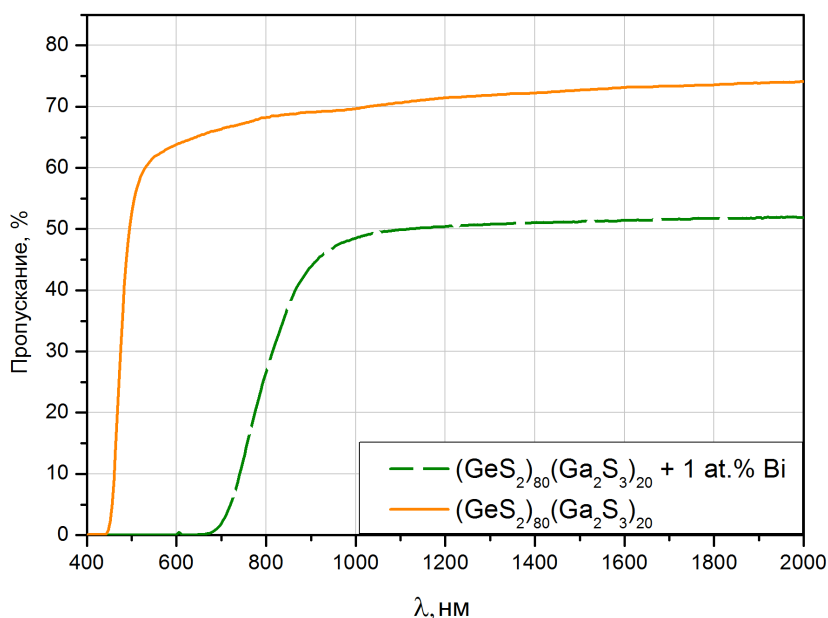


Рис. 55. Спектры пропускания стекол состава  $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20}$  при толщине образцов 3 мм

Рентгенофазовый анализ, проведенный в Аналитическом центре НЦВО РАН на дифрактометре D2 Phaser (фирма Bruker) на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении, показал наличие

кристаллических включений  $\text{GeS}_2$  в стеклах системы Ge-S в области составов  $\text{S/Ge} = 1.32\text{--}1.63$ . Подобных включений в образцах стекол системы Ge-As-S (соотношение  $\text{S/Ge} = 1.57$ ) обнаружить не удалось.

Выделить отдельные полосы поглощения, связанные с Bi, в области прозрачности стекол при используемых его концентрациях не удастся, поскольку они, скорее всего, лежат в более коротковолновой области спектра.

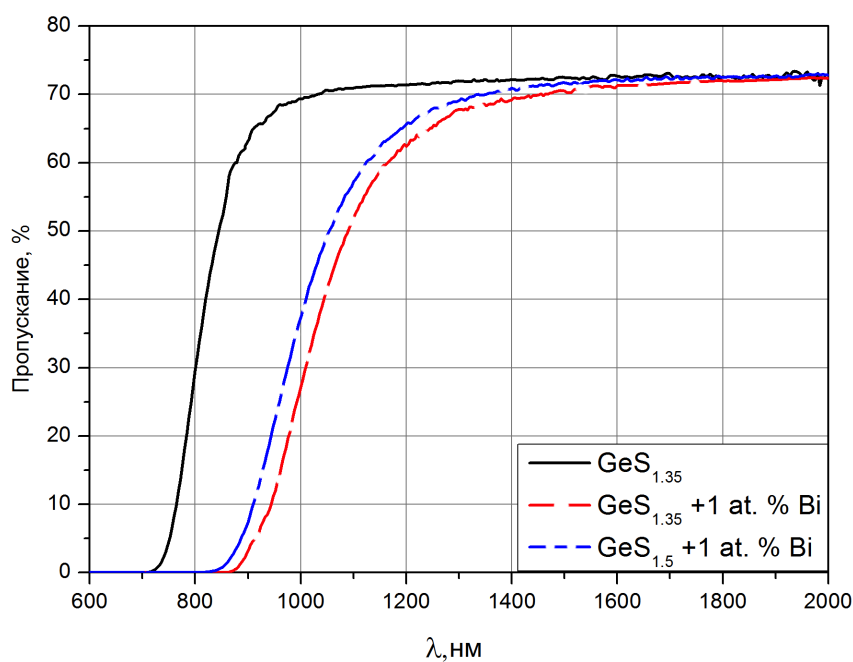


Рис. 56. Спектры пропускания стекол системы Ge-S при толщине образцов 2.5 мм

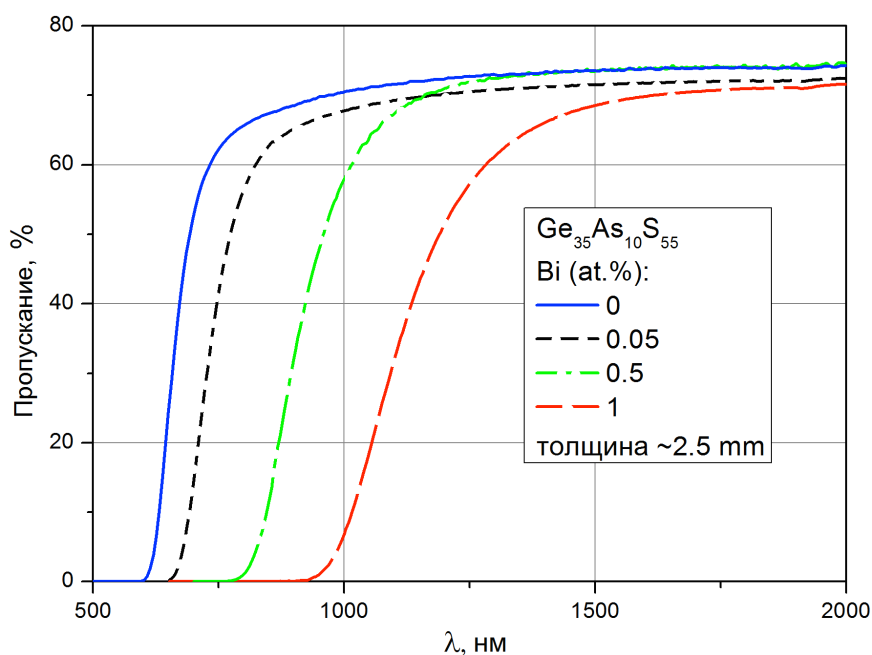


Рис. 57. Спектры пропускания стекол системы Ge-As-S при различном содержании Bi и толщине образцов 2.5 мм

Висмут смещает край пропускания в ИК область, вероятно, по причине образования дополнительных уровней вблизи края валентной зоны, тем самым размывая и сужая границы запрещенной зоны. В частности (основываясь на предположении авторов [22]), при приближенном описании трехкомпонентного состава сочетанием бинарных соединений (для которых известна ширина запрещенной зоны), стоит отметить, что сульфид висмута  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  имеет самую узкую запрещенную зону (1.3 эВ), по сравнению с прочими компонентами (бинарные составляющие стекла обладают следующими запрещенными зонами:  $\text{GeS}$  - 1.6 эВ,  $\text{GeS}_2$  – 3.5 эВ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  – 2.5 эВ) и поэтому предположительно следует ожидать эффекта сужения запрещенной зоны при добавлении висмута в стекло.

Рассматривая влияние добавки мышьяка на область прозрачности стекла состава  $\text{Ge-As-S}$ , следует отметить наличие экстремума, то есть такого содержания мышьяка, при котором стекло имеет наибольшую прозрачность. В данной системе такая концентрация расположена вблизи 10 ат. % (Рис. 58, 59).

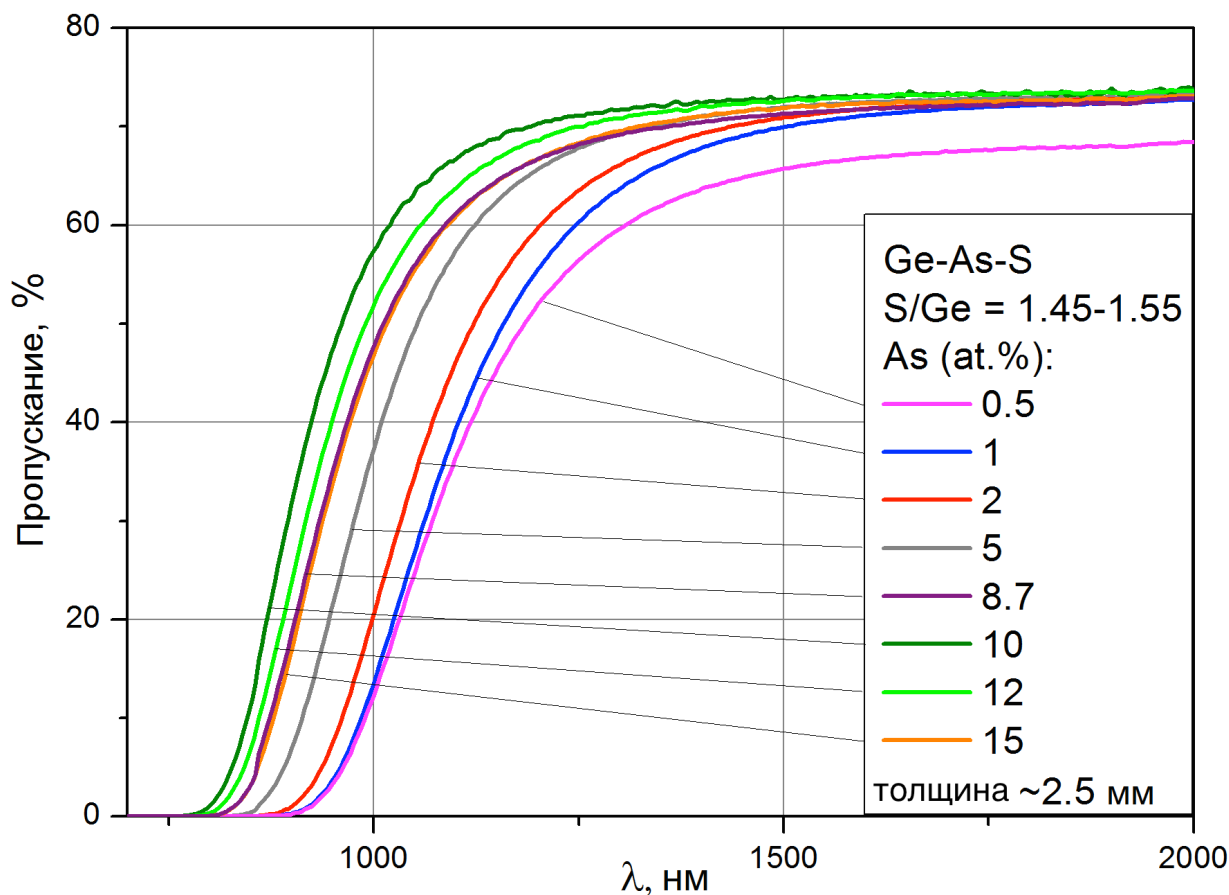


Рис. 58. Спектры пропускания стекол системы  $\text{Ge-As-S}$  при различном содержании As

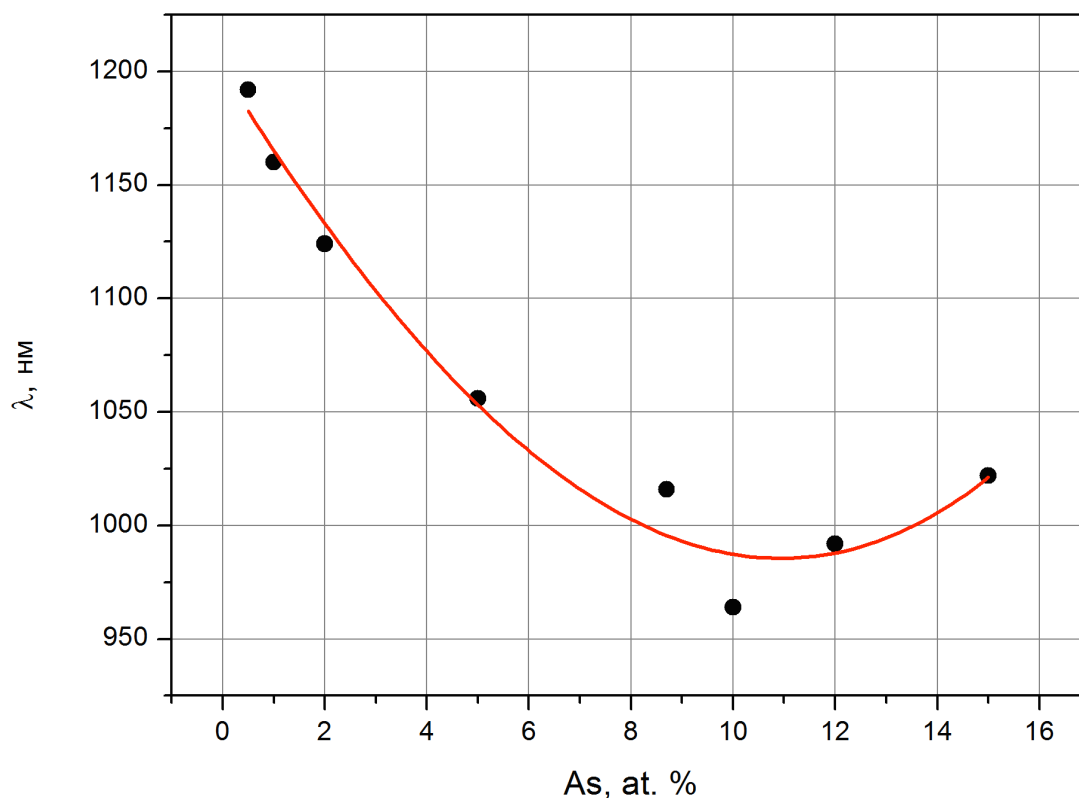


Рис. 59. Длина волны, на которой пропускание стекол системы Ge-As-S составляет 50 % в зависимости от содержания мышьяка при толщине образцов 2.5 мм

## Спектры люминесценции

Стекла Ge-S обладают сравнительно низкой (при измерениях спектра люминесценции сигнал находился вблизи нижней границы динамического диапазона приемника) интенсивностью полосы ИК люминесценции, но ее ширина перекрывает широкий спектральный диапазон (рис. 60). Стекло  $\text{GeS}_{1.5}$  имеет большую интенсивность люминесценции, чем  $\text{GeS}_{1.35}$ . Дальнейшее увеличение количества серы не позволяет получить стекло, вследствие большой склонности получающихся составов к кристаллизации. Для увеличения стеклообразующей способности составов системы Ge-S было решено добавить мышьяк, поскольку стекла системы As-S хорошо изучены и не проявляют склонности к кристаллизации. Соотношение S/Ge при этом не превышало 1.6. Добавка As привела к существенному увеличению интенсивности полосы люминесценции (рис. 60). Заметно значительное повышение интенсивности люминесценции (более, чем в 3 раза), но форма спектра остается почти неизменной. Отсюда можно сделать вывод о том, что центры люминесценции остались неизменными при добавлении мышьяка, но он определенным образом способствует повышению

концентрации этих центров. Поэтому модель висмутовых центров, рассчитанная для сульфида германия, может быть справедлива и для состава с мышьяком. На рис. 61 показаны спектры люминесценции стекла с галлием и мышьяком – здесь следует отметить значительную ширину полосы для стекла системы Ge-As-S.

Измерения концентрационных серий образцов (рис. 62 – 64) при варьировании доли мышьяка и висмута показали, что максимальную интенсивность полосы ИК люминесценции обеспечивает состав  $\text{Ge}_{35}\text{As}_{10}\text{S}_{55} + 0.5 \text{ ат.}\% \text{ Bi}$ .

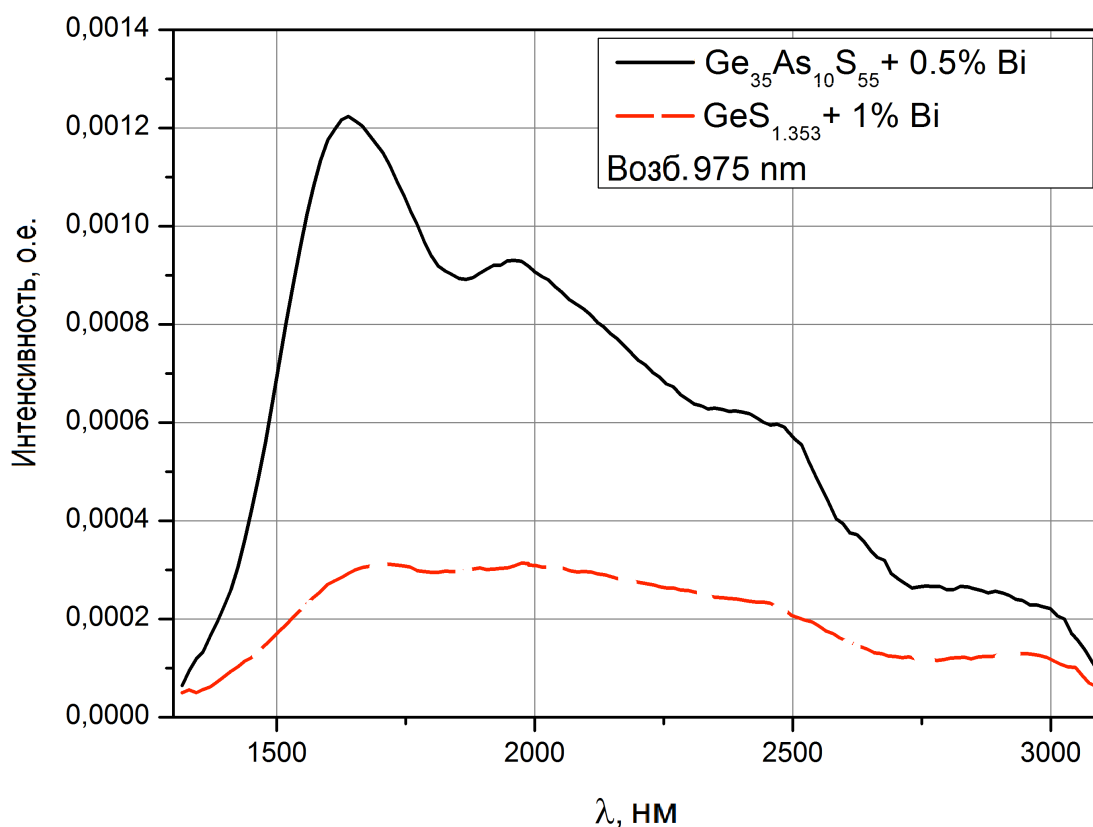


Рис. 60. Спектры люминесценции стекол системы Ge-S и Ge-As-S

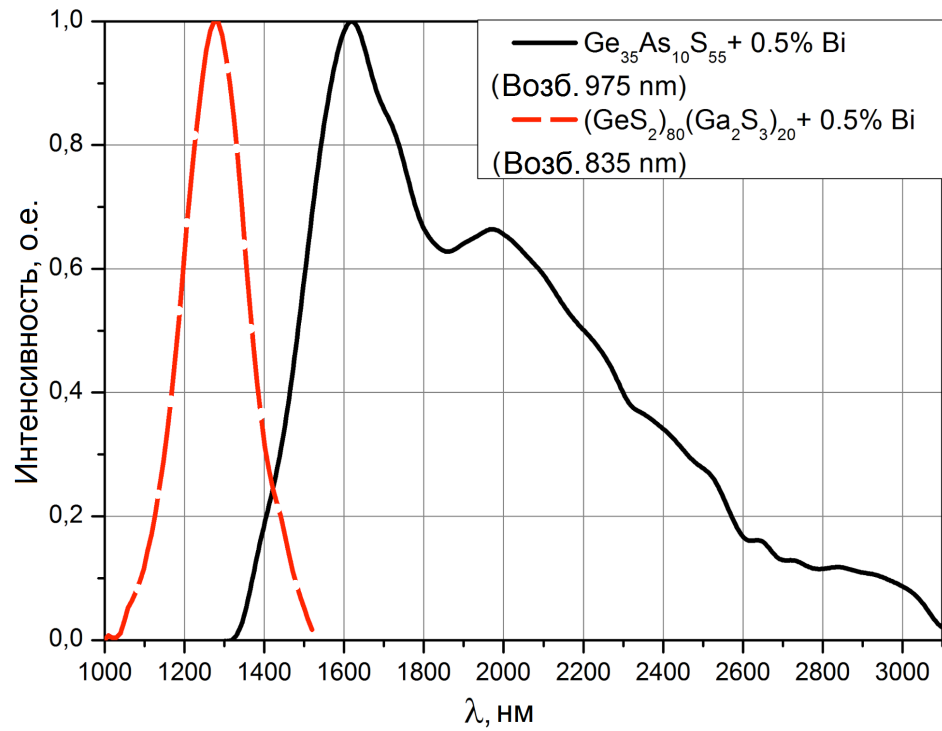


Рис. 61. Спектры люминесценции стекол системы Ge-As-S и GeS-GaS

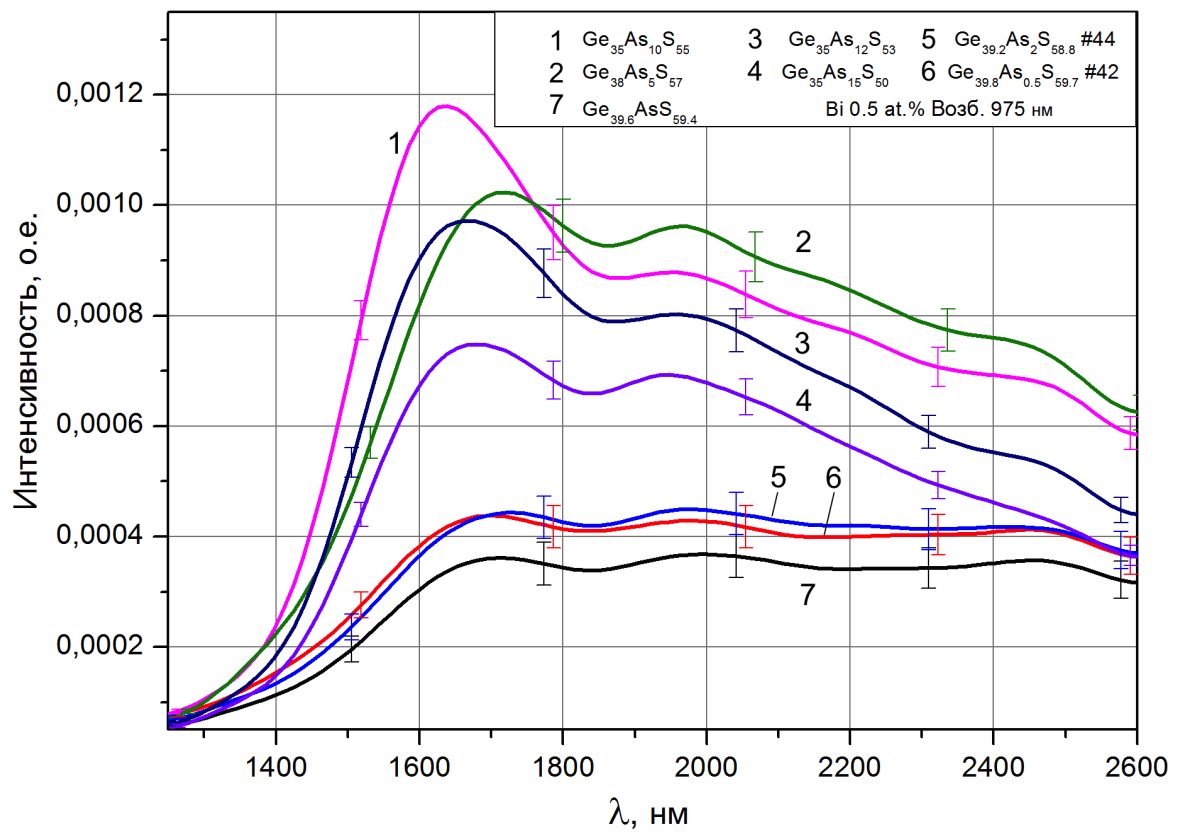


Рис. 62. Спектры люминесценции стекол системы Ge-As-S при различном содержании мышьяка

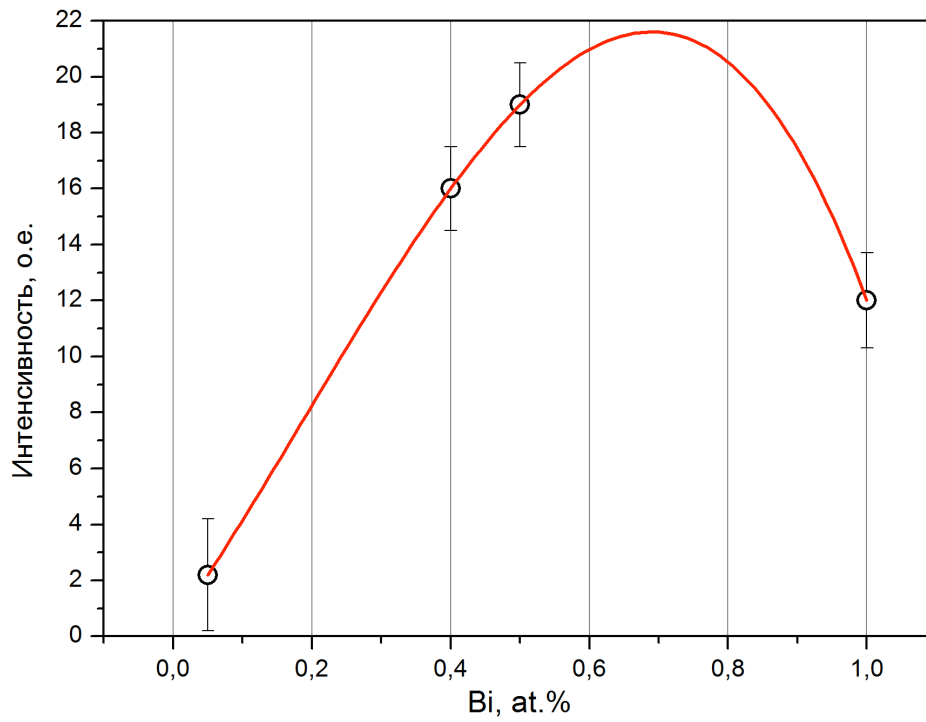


Рис. 63. Интенсивность люминесценции на длине волны 1700 нм стеклов системы Ge-As-S при различном содержании висмута

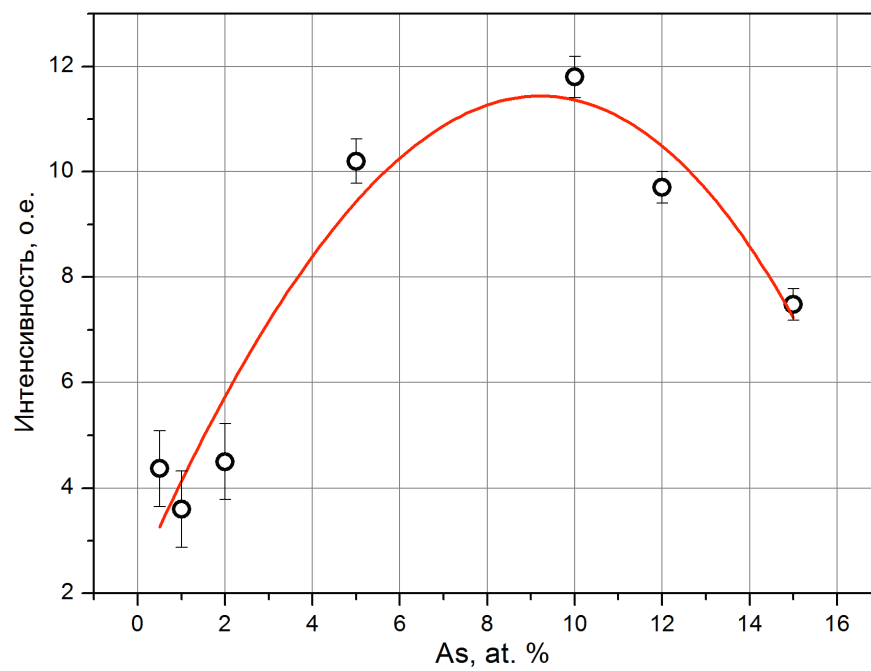


Рис. 64. Интенсивность люминесценции на длине волны 1700 нм стеклов системы Ge-As-S при различном содержании мышьяка

Предположительно мышьяк оказывает существенное влияние главным образом на устойчивость к кристаллизации и на интенсивность люминесценции, но не вносит изменений в ее спектральный состав. То есть, маловероятно, что мышьяк способствует образованию новых центров люминесценции, которые отсутствовали в составе Ge-S.

По концентрациям висмута и мышьяка также существуют экстремумы. Оптимальным составом по интенсивности люминесценции в данной серии измерений можно считать состав с содержанием висмута вблизи 0.5-0.7 ат. % и мышьяка – 10 ат. %, при соотношении серы к германию вблизи 1.5 (Рис. 63, 64).

С повышением концентрации висмута до этого значения происходит также увеличение концентрации люминесцирующих центров, но при превышении оптимальной концентрации начинает сказываться эффект концентрационного тушения. Висмут начинает встраиваться в сетку стекла и тем самым компенсирует возможные дефекты структуры, которые предположительно способствуют появлению люминесценции. Аналогичное предположение справедливо и в отношении мышьяка.

Время жизни люминесценции при возбуждении на 975 нм составило приблизительно 5.7 мкс при измерении сигнала в диапазоне 1.5 - 3 мкм.

Однослойные световоды демонстрируют люминесценцию, аналогичную той, что наблюдалась в объемных образцах.

### **Моделирование центров люминесценции**

Исходя из предположения о роли субвалентных состояний висмута [76], для выяснения природы висмутовых центров, ответственных за ИК люминесценцию в стеклах на основе  $\text{GeS}_{2-x}$ , Соколовым В. О. было проведено моделирование структуры и спектров поглощения различных центров, которые, вероятнее всего, могут быть образованы примесными атомами висмута в сетке таких стекол, а именно, центров замещения трех- и двухвалентного висмута ( $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{2+}$ ), междоузельного иона  $\text{Bi}^+$  (одновалентного висмута), междоузельного атома  $\text{Bi}^0$  и комплекса, образованного междоузельным атомом висмута и вакансией серы. Подробное описание методики расчетов см. в работах [25, 29, 77].

Моделирование показало, что в сетке  $\text{GeS}_2$  могут существовать как трех-, так и двухкоординированные атомы висмута, связанные, соответственно, с тремя или двумя

мостиковыми атомами серы с атомами германия. В таких центрах висмут находится в трех- и двухвалентном состояниях соответственно. Расчетное положение полос поглощения трех- и двухкоординированных атомов висмута в сетке  $\text{GeS}_2$  хорошо согласуется с известными экспериментальными данными о спектральных свойствах подобных центров в различных матрицах (см., например, [76] и [78, 79] соответственно). Эти центры не имеют отношения к ИК люминесценции и не представляют существенного интереса, поскольку полосы как поглощения, так и люминесценции лежат в области собственного поглощения матрицы.

Согласно расчетам, в сетке  $\text{GeS}_2$  междоузельные положения как атома  $\text{Bi}^0$ , так и иона  $\text{Bi}^+$  не являются устойчивыми, и висмут стремится к встраиванию в сетку с образованием упомянутых выше  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{2+}$  центров замещения. Поэтому в стеклах на основе  $\text{GeS}_{2-x}$  вряд ли можно ожидать ИК люминесценции, обусловленной междоузельными ионами  $\text{Bi}^+$ . Как известно из экспериментальных и расчетных данных для ионов  $\text{Bi}^+$  в различном окружении характерна полоса люминесценции вблизи 1 мкм (см., например, [80] и [25, 29] соответственно).

Расчеты показали также, что в сетке  $\text{GeS}_2$  междоузельный атом  $\text{Bi}^0$  может образовывать комплекс с собственным дефектом – вакансией серы  $\equiv\text{Ge}-\text{Ge}\equiv$ . В таких комплексах висмут находится в состоянии, близком к одновалентному, поскольку образование комплекса сопровождается перераспределением электронной плотности со смещением с атома висмута и атомов германия эффективного заряда  $\approx -0.8e$  в область между атомом висмута и атомами германия и, в меньшей степени, в область между обоими атомами германия. Таким образом, возникает трехцентровая система, состоящая из атома висмута и двух атомов германия, в которой существует связь координационного типа между этими атомами.

Происхождение электронных состояний комплекса можно понять в рамках моделей, использованных для висмутовых центров в  $\text{TlCl}:\text{Bi}$ ,  $\text{CsI}:\text{Bi}$  [25],  $\text{SiO}_2:\text{Bi}$  и  $\text{GeO}_2:\text{Bi}$  [29]. Как известно, основное и первые два возбужденных состояния иона  $\text{Bi}^+$  возникают из триплетного состояния  $^3P$  с электронной конфигурацией  $6s^2p^2$ , расщепленного сильным спин-орбитальным взаимодействием на компоненты основного состояния  $^3P_0$  и возбужденных состояний  $^3P_1$  и  $^3P_2$  с энергиями около 13300 и 17000  $\text{см}^{-1}$  соответственно для свободного иона. Эти состояния могут расщепляться и смешиваться

под влиянием окружения иона  $\text{Bi}^+$  в сетке стекла. В комплексе «висмут – вакансия» такое влияние оказывается сильным, причем благодаря описанному выше перераспределению электронной плотности между атомом висмута и вакансией серы в комплекс в первом приближении можно рассматривать как пару заряженных центров – междоузельный ион  $\text{Bi}^+$  рядом с отрицательно заряженной вакансией серы. В аксиальном кристаллическом поле, обусловленном заряженной вакансией, основное состояние иона  $\text{Bi}^+$  не расщепляется, а возбужденные состояния  $^3\text{P}_1$  и  $^3\text{P}_2$  расщепляются на два и три уровня соответственно, причем дипольные переходы между основным и возбужденными состояниями, запрещенные в свободном ионе, становятся слабо разрешенными благодаря смешиванию волновых функций. Относительно малое по сравнению с висмутовыми центрами в ряде других матриц время жизни ИК люминесценции можно объяснить сравнительно высокой степенью возмущения иона  $\text{Bi}^+$  кристаллическим полем вакансии и, соответственно, значительным смешиванием. Так, расчеты [29], аналогичные выполненным в данной работе, показывают, что связь в комплексе «висмут – вакансия» в сетке  $\text{GeS}_2$  оказывается заметно более сильной, чем, например, в сетках  $\text{SiO}_2$  или  $\text{GeO}_2$ .

Стоксов сдвиг люминесценции оказался мал по крайней мере для наиболее длинноволновых переходов, что объясняется слабым изменением электронных состояний комплекса при малых смещениях атома висмута благодаря отсутствию выраженных ковалентных связей  $\text{Bi-Ge}$  и  $\text{Ge-Ge}$  в этом комплексе. Таким образом, для комплекса «висмут – вакансия» в сетке  $\text{GeS}_2$  расчет дает полосы ИК люминесценции в областях 1.9...2.1 и 1.5...1.8 мкм, возбуждаемые при поглощении на тех же длинах волн, а также в трех полосах в области 0.9...1.3 мкм.

На рис. 65 показана расчетная схема уровней и переходов в комплексе, образованном междоузельным атомом висмута и вакансией серы.

Влияние добавки мышьяка проявляется в том, что он вероятно повышает связность сетки стекла и препятствует образованию висмутовых центров  $\text{Bi}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , и таким образом может способствовать повышению концентрации комплексов висмут-вакансия, которые являются центрами люминесценции.

Переходы на длинах волн свыше 2 мкм предположительно можно отнести к переходам между возбужденными состояниями.

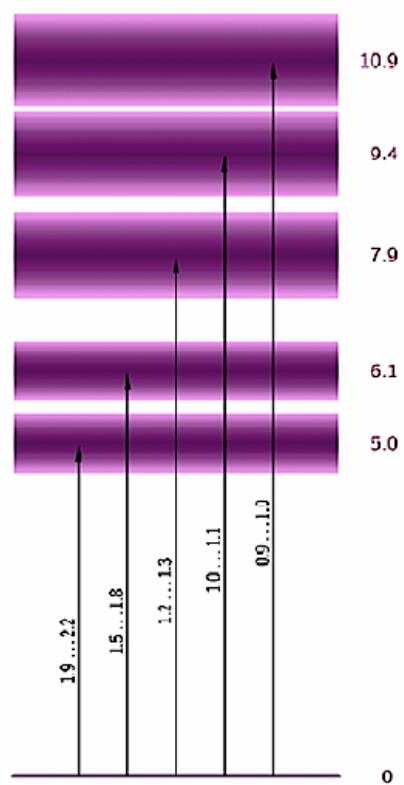
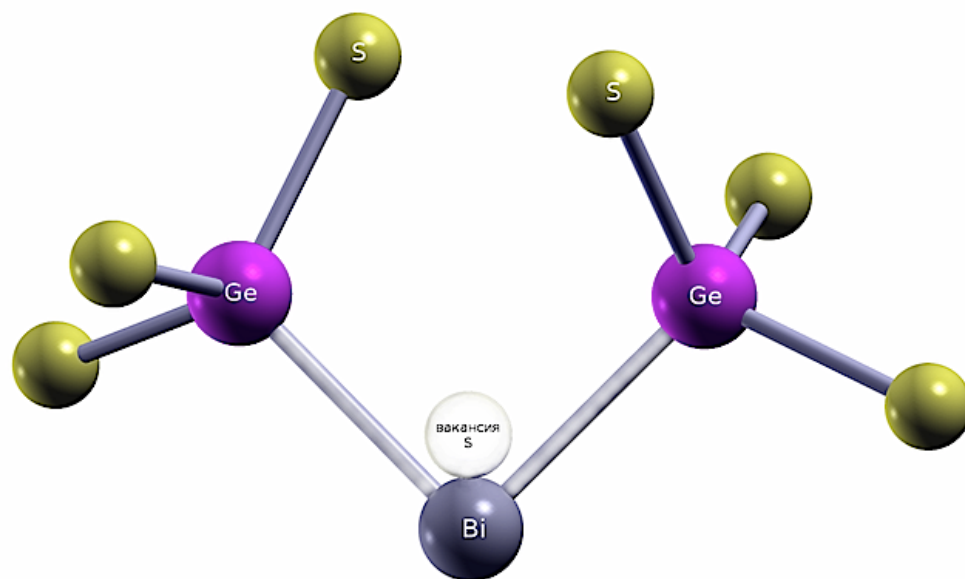


Рис. 65. Схема уровней и структура люминесцирующего комплекса в стеклах системы Ge-As-S (энергии уровней приведены в  $10^3 \text{ см}^{-1}$ , длины волн переходов - в мкм)

## Спектры возбуждения люминесценции

Измерены спектры возбуждения люминесценции для трех спектральных компонент: 1520, 1826 и 1980 нм (рис. 66).

Спектры сходны между собой и имеют общий максимум вблизи 1010 нм. Предположительно полоса люминесценции является композицией как минимум двух полос — вблизи 1.6 и 2 мкм. В пользу этой гипотезы говорит тот факт, что спектры возбуждения для этих полос совпадают, а для полосы вблизи 1.8 мкм спектр возбуждения испытывает подъем при приближении длины возбуждения к 1.1 мкм за счет того, что в области 1.8 мкм друг на друга накладываются края вышеупомянутых полос люминесценции на 1.6 и 2 мкм.

Сходство спектров возбуждения таким образом подтверждает предположение о едином центре люминесценции в стекле.

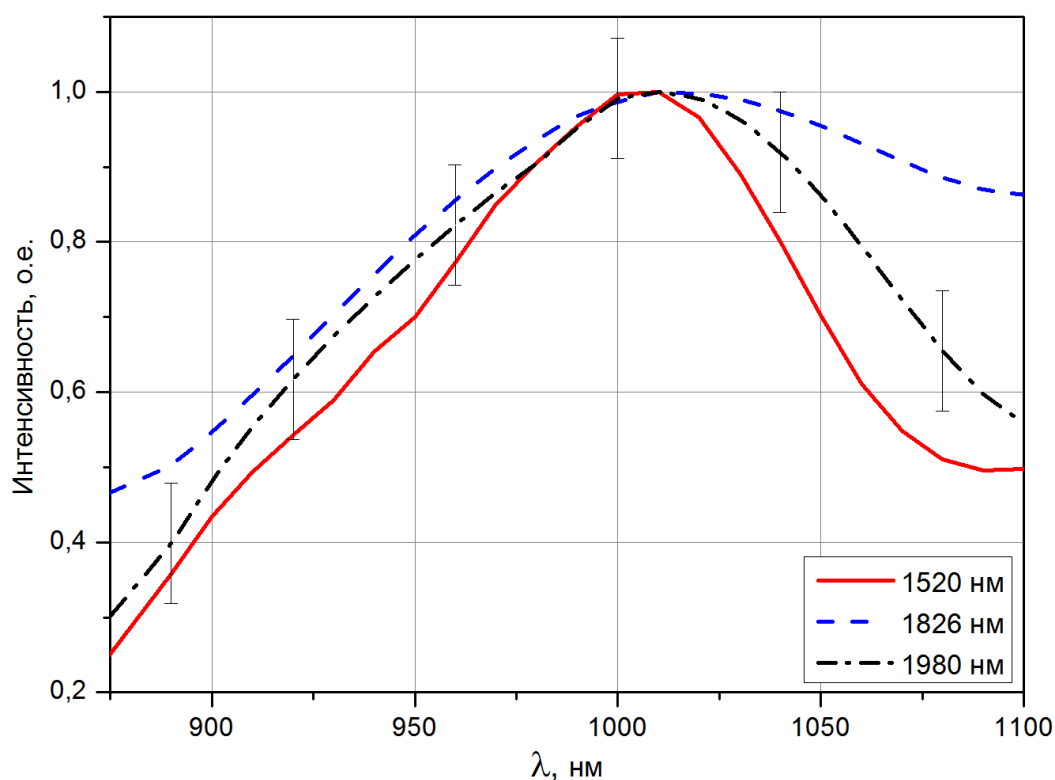


Рис. 66. Спектры возбуждения люминесценции образца  $\text{Ge}_{35}\text{As}_{10}\text{S}_{55} + 0.5\% \text{Bi}$

## Отжиг в атмосфере водорода

Исследуемый объемный образец выдерживался 48 ч. в атмосфере водорода при давлении 50 ат. и температуре 100 °С.

После такой обработки спектр пропускания остался неизменным, а интенсивность люминесценции снизилась на 15% (рис. 67)

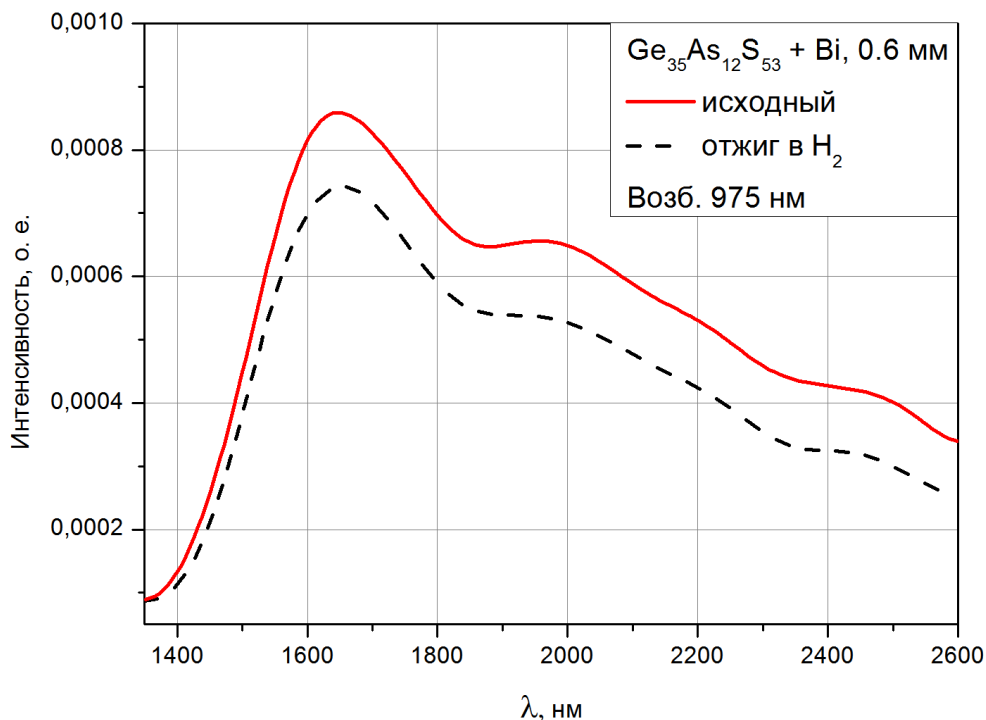


Рис. 67. Спектры люминесценции образца  $\text{Ge}_{35}\text{As}_{12}\text{S}_{53} + 0.5\% \text{Bi}$  до и после отжига в атмосфере водорода

Такой эффект можно объяснить тем, что водород, встраиваясь в решетку стекла, соединяется с атомами германия, находящимися рядом с вакансией серы. Таким образом, водород преобразует люминесцирующий комплекс так, что вакансия серы рядом с висмутом исчезает, что в результате приводит к гашению люминесценции. Поскольку люминесцирующих центров в стекле сравнительно мало, настолько, что в спектрах пропускания отсутствуют полосы поглощения, то увидеть полосы, относящиеся к встроившемуся водороду, также не представляется возможным.

Уменьшение интенсивности люминесценции одновременно всех спектральных компонент полосы свидетельствует о том, источником зарегистрированной люминесценции является единственный центр, а не комбинация двух и более висмутовых структур.

## Оптическое волокно

Методом двойного тигля был получен волоконный световод с диаметром оболочки 300 и сердцевины 150 мкм. Спектры пропускания и составы стекол сердцевины и оболочки указаны на рис. 68.

Минимальный уровень оптических потерь в световоде составил 4 дБ/м (рис. 69).

Спектр люминесценции световода обладает тем же спектральным составом, что и объемный образец (рис. 70). Различие в интенсивности отдельных компонент спектра люминесценции можно объяснить тем, что при вытяжке вероятно образование микронапряжений в стекле. Таким образом изменяется окружение люминесцирующего центра, что в свою очередь влияет на механизм заселения тех уровней, с которых возможны излучательные переходы. В данном случае в световоде вероятность перехода на уровень вблизи 1.6 мкм оказывается выше.

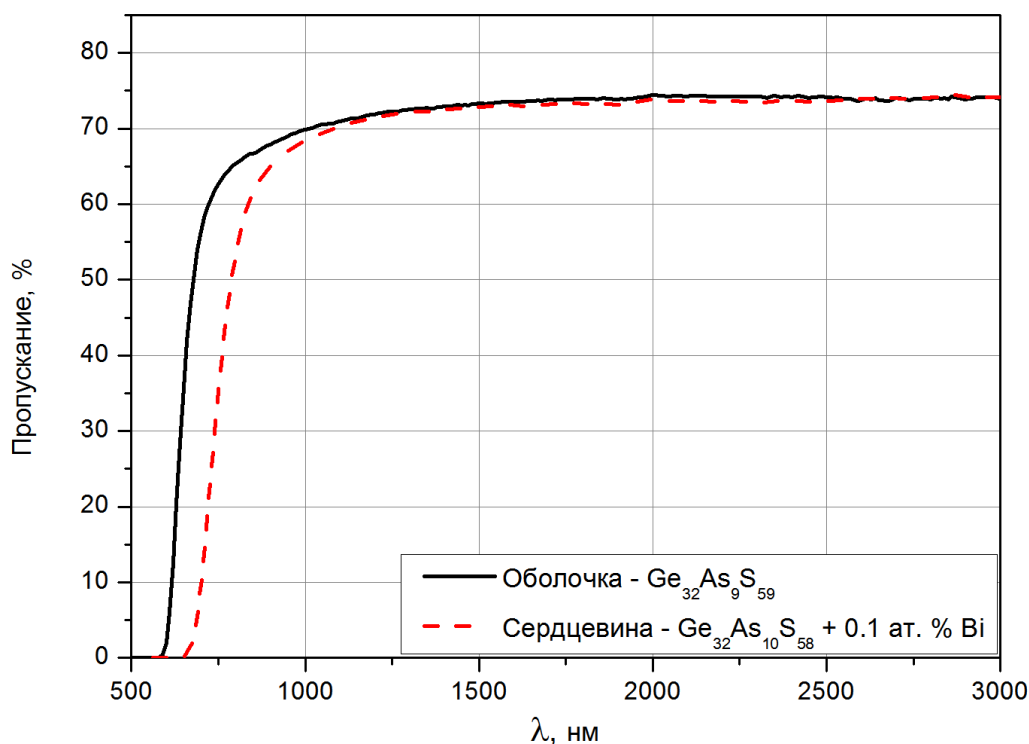


Рис. 68. Спектры пропускания стекол для сердцевины и оболочки световода. Толщина образцов 1 мм.

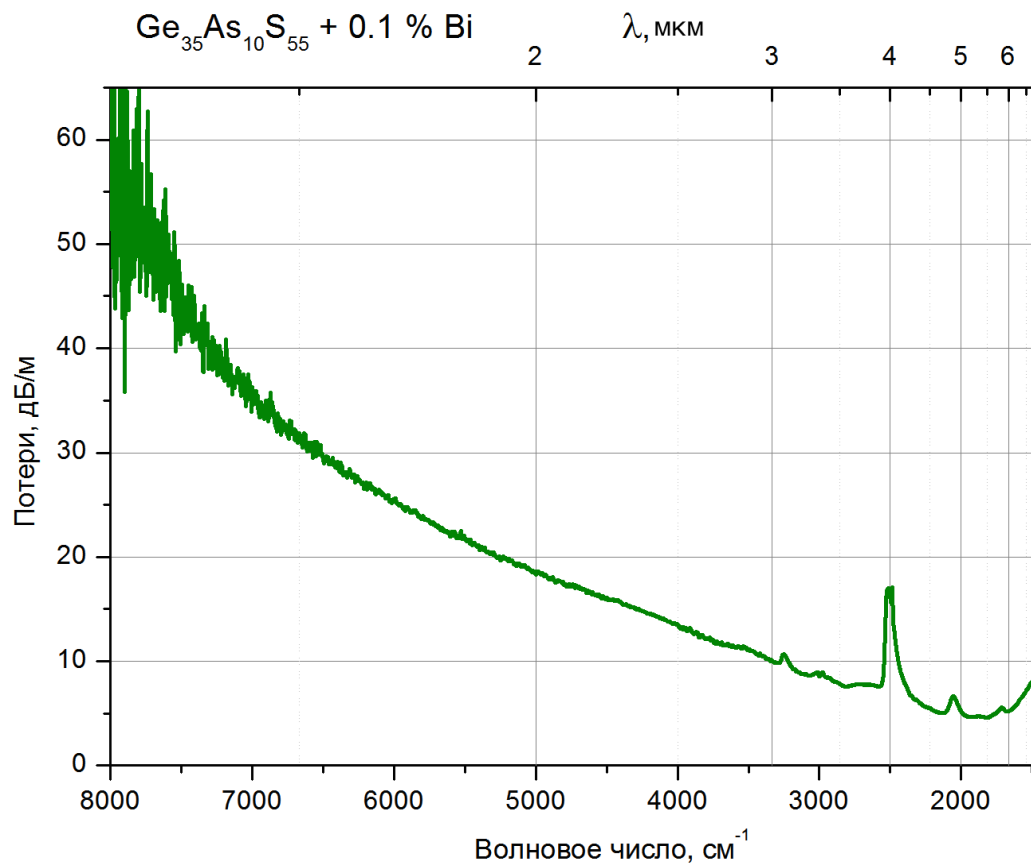


Рис. 69. Спектр оптических потерь световода

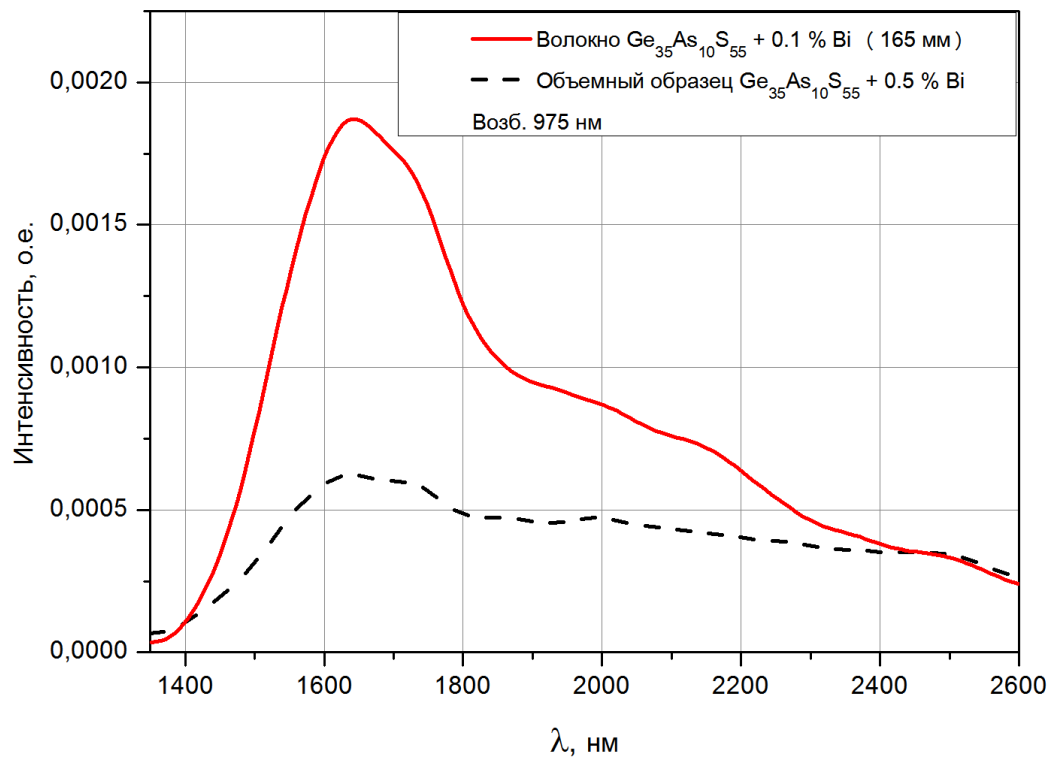


Рис. 70. Спектр люминесценции световода и объемного образца

Оптимальную по интенсивности люминесценции длину световода можно оценить, рассчитав функцию, состоящую из произведения трех экспонент. Показатель первой ( $k_1 = 0.09 \text{ см}^{-1}$ ) положителен и описывает увеличение интенсивности люминесценции на длине волны 1.8 мкм при изменении длины световода от 20 до 70 мм (рис. 71) за счет увеличения количества люминесцирующих центров. Показатели двух других отрицательны ( $k_2 = -0.11 \text{ см}^{-1}$ ,  $k_3 = -0.057 \text{ см}^{-1}$ ) и описывают соответственно приближенное поглощение световода на длинах волн накачки (975 нм) и люминесценции (1.8 мкм). Таким образом получаем функцию зависимости интенсивности люминесценции от длины световода вида:

$$f(L) = (\text{Exp}(k_1 * L) - 1) * \text{Exp}(-k_2 * L) * \text{Exp}(-k_3 * L)$$

Полученная зависимость (рис. 70) показывает, что оптимальной длиной световода в данном случае можно приближенно оценить как 8-9 см.

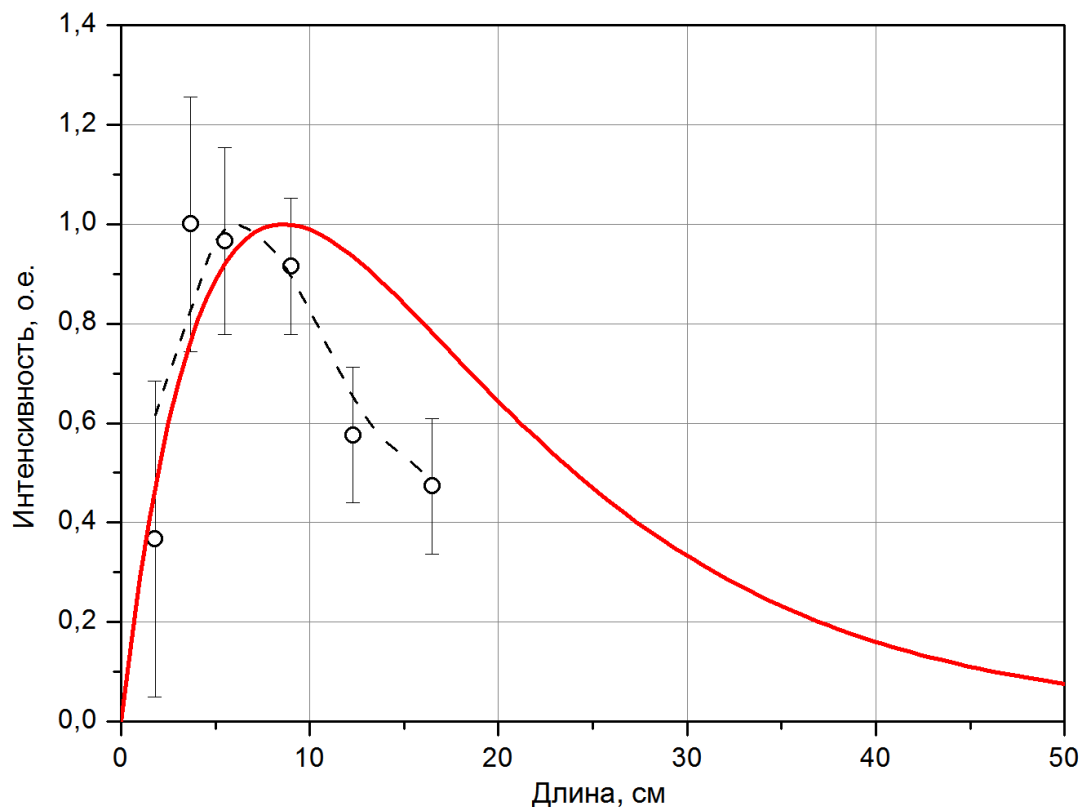


Рис. 71. Зависимость интенсивности люминесценции световода при накачке на 975 нм от его длины. Пунктиром обозначена экспериментальная зависимость, сплошной линией — теоретическое приближение.

## Выводы по результатам

Впервые изучены спектры поглощения и люминесценции стекол систем Ge-S и Ge-As-S, активированных Bi. Обнаружена полоса ИК люминесценции от 1500 до 2500 нм по уровню 0.5 с максимумом на длине волны вблизи 1700 нм, возбуждаемая на длине волны 975 нм, с временем жизни долгоживущей компоненты около 6 мкс.

Сравнение экспериментальных результатов с результатами компьютерного моделирования позволяют предположить, что центры ИК люминесценции представляют собой комплекс, состоящий из междоузельного атома висмута в состоянии, близком к одновалентному  $\text{Bi}^+$  и соседней вакансии серы между двумя атомами германия.

Добавление As в состав стекол системы Ge-S приводит к увеличению интенсивности ИК люминесценции не менее, чем в 4 раза. Причиной данного эффекта, предположительно, является увеличение концентрации висмутовых центров, не связанных ковалентными связями с атомами серы сетки стекла. Подтверждением этого является падение интенсивности ИК люминесценции при отжиге образцов при 100 °C в атмосфере водорода, который разрушает комплексы  $\text{Bi}^+$  с вакансией, образуя ковалентные связи с соседними атомами германия.

Впервые получены халькогенидные световоды из стекол системы Ge-As-S, легированных висмутом. В них также наблюдается полоса люминесценции от 1500 до 2000 нм по уровню 0.5 с максимумом на длине волны вблизи 1700 нм, возбуждаемая на длине волны 975 нм. Минимальное значение оптических потерь в световоде составило 4 дБ/м.

## Заключение

1. Впервые изучены спектры поглощения и люминесценции кристаллов  $\text{TiCl}_3$ , активированных  $\text{Bi}$ . Обнаружены полосы ИК люминесценции с максимумами на длинах волн вблизи 1180 нм и 1550 нм, возбуждаемые на длине волны 410 нм, от 1070 до 1270 нм по уровню 0.5 у первой компоненты, и от 1480 до 1610 нм по уровню 0.5 у второй, с временами жизни около 223 и 179 мкс.

2. Впервые изучены спектры поглощения и люминесценции кристаллов  $\text{AgCl}$ , активированных  $\text{Bi}$ . Обнаружена полоса ИК люминесценции от 770 до 1070 нм по уровню 0.5 с максимумом на длине волны вблизи 900 нм, возбуждаемая на длине волны 420 нм, с временем жизни долгоживущей компоненты около 10 мкс.

3. Впервые изучены спектры поглощения и люминесценции стекол систем  $\text{Ge-S}$  и  $\text{Ge-As-S}$ , активированных  $\text{Bi}$ . Обнаружена полоса ИК люминесценции от 1500 до 2500 нм по уровню 0.5 с максимумом на длине волны вблизи 1700 нм, возбуждаемая на длине волны 975 нм, с временем жизни долгоживущей компоненты около 6 мкс.

Впервые получен халькогенидный световод из стекла системы  $\text{Ge-As-S}$ , легированного висмутом. В нем также наблюдается полоса люминесценции от 1500 до 2000 нм по уровню 0.5 с максимумом на длине волны вблизи 1700 нм, возбуждаемая на длине волны 975 нм.

4. Экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическими предположениями, полученными в ходе компьютерного моделирования.

На этом основании можно сделать предположение о том, что центром люминесценции в кристалле  $\text{TiCl}_3$ , легированном висмутом, является комплекс  $\text{Bi}^+-\text{V}_{(\text{Cl})}^-$ , образованный ионом  $\text{Bi}^+$  в катионном узле и собственным дефектом-вакансией хлора с захваченным электроном в ближайшем анионном узле решетки.

Центры ИК люминесценции в кристалле  $\text{AgCl}$ , легированном  $\text{Bi}$ , предположительно являются ионами одновалентного висмута ( $\text{Bi}^+$ ), находящимися в катионных узлах кристаллической решетки.

В стеклах на основе систем  $\text{Ge-S}$  и  $\text{Ge-As-S}$  с висмутом и световодах на основе системы  $\text{Ge-As-S}$  с висмутом центры ИК люминесценции предположительно представляют собой комплекс, состоящий из междоузельного атома висмута в состоянии, близком к одновалентному  $\text{Bi}^+$  и соседней вакансии серы между двумя атомами германия.

В заключение выражаю благодарность научному руководителю – доктору физико-математических наук Плотниченко Виктору Геннадиевичу за внимательное и требовательное руководство, а также за чуткость и дружескую поддержку.

За интересные идеи, глубину понимания вопроса, и готовность всегда прийти на помощь, благодарен Соколову В. О., автору результатов компьютерного моделирования, использованных в данной работе.

За помощь в проведении экспериментов и интерес к работе, благодарю Фирстова С. В., Галагана Б. И. и Исхакову Л. Д.

Большой благодарности заслуживает сотрудник ИХВВ РАН Суханов М. В. за создание превосходных образцов халькогенидных стекол и активное участие в обсуждении результатов. Также благодарен сотрудникам института «Гиредмет»: Кузнецову М. С., Голованову В. Ф., Зараменских К. С. за выращивание галогенидных кристаллов, терпение и поддержку.

## Список литературы

1. Dianov E.M. Amplification in Extended Transmission Bands Using Bismuth-Doped Optical Fibers // J. Lightwave Technology, 31, 681(2013)
2. K. Murata, Y. Fujimoto, T. Kanabe, H. Fujita, M. Nakatsuka. Bi-doped SiO<sub>2</sub> as a new laser material for an intense laser // Fusion Engineering and Design, Volume 44, Issues 1–4, 1 February 1999, Pages 437-439
3. Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, Infrared Luminescence from Bismuth-Doped Silica Glass // Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L279
4. Y. Fujimoto, M. Nakatsuka // Optical amplification in bismuth-doped silica glass, Applied Physics Letters, 82, 3325-3326 (2003)
5. E. M. Dianov, V. V. Dvoyrin, V. M. Mashinsky, A. A. Umnikov, M.V. Yashkov, and A. N. Guryanov. CW bismuth fiber laser // Quantum Electron., vol. 35, pp. 1083–1084, 2005
6. Mingying Peng, Guoping Dong, Lothar Wondraczek, Liaolin Zhang, Na Zhang, Jianrong Qiu. Discussion on the origin of NIR emission from Bi-doped materials // Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 357, Issues 11–13, June 2011, Pages 2241-2245
7. M. Peng, J. Qiu, D. Chen, X. Meng, I. Yang, X. Jiang, and C. Zhu. Bismuth- and aluminum-codoped germanium oxide glasses for super-broadband optical amplification // Opt. Lett. 29, 1998-2000 (2004)
8. X. Meng, J. Qiu, M. Peng, D. Chen, Q. Zhao, X. Jiang, and C. Zhu. Infrared broadband emission of bismuth-doped barium-aluminum-borate glasses // Opt. Express 13, 1635-1642 (2005)
9. X. Meng, J. Qiu, M. Peng, D. Chen, Q. Zhao, X. Jiang, and C. Zhu. Near infrared broadband emission of bismuth-doped aluminophosphate glass // Opt. Express 13, 1628-1634 (2005)
10. Hughes M.A., Akada T., Suzuki T., Ohishi Ya., Hewak D.W. Ultrabroad emission from a bismuth doped chalcogenide glass // Optics Express, 17, 19345 (2009)
11. J. Ren, G. Dong, S. Xu, R. Bao, and J. Qiu. Inhomogeneous broadening, luminescence origin and optical amplification in bismuth-doped glass // J. Phys. Chem. A112(14), 3036–3039 (2008)
12. T. Murata, T. Mouri. Matrix effect on absorption and infrared fluorescence properties of Bi ions in oxide glasses // Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 353, Issues 24–25, 15 July 2007, Pages 2403-2407
13. A. Okhrimchuk, L. Butvina, E. Dianov, N. Lichkova, V. Zagorodnev, and K. Boldyrev, Near-infrared luminescence of RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>:Bi crystals // Opt. Lett. 33, 2182-2184 (2008)
14. R. Cao, M. Peng, L. Wondraczek, and J. Qiu. Superbroad near-to-mid-infrared luminescence from Bi<sup>3+</sup> in Bi<sub>5</sub>(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub> // Opt. Express 20, 2562-2571 (2012)

15. L. Su, H. Zhao, H. Li, L. Zheng, G. Ren, J. Xu, W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki, and P. Solarz. Near-infrared ultrabroadband luminescence spectra properties of subvalent bismuth in CsI halide crystals // *Opt. Lett.* 36, 4551-4553 (2011)
16. Seddon A.B. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications // *J. Non-Crystalline Solids*, 184, 44 (1995)
17. Zakery A., Elliott S.R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review // *J. Non-Crystalline Solids*, 330, 1 (2003)
18. Churbanov M.F., Scripachev I.V., Shiryayev V.S., Plotnichenko V.G., Smetanin, V.G., Kryukova E.B., Pyrkov Yu.N., Galagan B.I. Chalcogenide glasses doped with Tb, Dy and Pr ions // *J. of Non-Crystalline Solids*, 2003, 326&327, 301-305
19. Shaw, L.B.; Cole, B.; Thielen, P. A.; Sanghera, J.S.; Aggarwal, I.D. Mid-wave IR and long-wave IR laser potential of rare-earth doped chalcogenide glass fiber // *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 37, no. 9, pp.1127,1137, Sep. 2001
20. T. Schweizer, B. N. Samson, and J. R. Hector, W. S. Brocklesby, D. W. Hewak, and D. N. Payne. Infrared emission from holmium doped gallium lanthanum sulphide glass // *Infrared Phys. Technol.* 40(4), 329–335 (1999)
21. Yang G., Chen D., Ren J., Xu Y., Zeng H., Yang Y., Chen G. Effects of melting temperature on broadband infrared luminescence of Bi doped and Bi/Dy co-doped chalcohalide glasses // *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3670 (2007)
22. G. P. Dong, X. D. Xiao, J. J. Ren, J. Ruan, X. F. Liu, J. R. Qiu, C. G. Lin, H. Z. Tao, and X. J. Zhao. Broadband infrared luminescence from bismuth-doped  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  chalcogenide glasses // *Chin. Phys. Lett.* 25(5), 1891–1894 (2008)
23. Dianov E.M. Bismuth-doped optical fibers: a challenging active medium for near-IR lasers and optical amplifiers // *Light: Science & Applications*, 1, e12 (2012)
24. E. M. Dianov. On the nature of near-IR emitting Bi centres in glass // *Quant. Electronics* 40, 283 (2010)
25. V. Sokolov, V. Plotnichenko, and E. Dianov. Centers of near-IR luminescence in bismuth-doped TlCl and CsI crystals // *Opt. Express* 21, 9324 - 9332 (2013)
26. W. Xu, M. Peng, Z. Ma, G. Dong, and J. Qiu. A new study on bismuth doped oxide glasses // *Opt. Express* 20, 15692-15702 (2012)
27. M. J. Weber and R. R. Monchamp. Luminescence of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ : spectral and decay properties // *J. Appl. Phys.* 44, 5495-5499 (1973)
28. A. M. Strivastava. Luminescence of divalent bismuth in  $\text{M}^{2+}\text{BPO}_5$  ( $\text{M}^{2+}=\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ ) // *J. Lumin.* 78, 239-243 (1998)
29. V. Sokolov, V. Plotnichenko, and E. Dianov. The origin of near-IR luminescence in bismuth-doped silica and germania glasses free of other dopants: First-principle study // *Opt. Mater. Express* 3, 1059-1074 (2013)
30. Y. Fujimoto. Local structure of the infrared bismuth luminescent center in bismuth-doped silica glass // *J. Am. Ceram. Soc.* 93(2), 581–589 (2010)

31. Xia, Hai-Ping and Wang, Xue-Jun. Near infrared broadband emission from  $\text{Bi}^{5+}$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--X}$  ( $\text{X}=\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) glasses // *Applied Physics Letters*, 89, 051917 (2006)
32. H. Mizoguchi, H. Kawazoe, H. Hosono, and S. Fujitsu. Charge transfer band observed in bismuth mixed-valence oxides,  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.5+\delta}$  ( $x = 0.3$ ) // *Solid State Commun.* 104 (11), 705–708 (1997)
33. A. Yu. Ignatov, A. P. Menushenkov, K. V. Klementev, and D. I. Kochubey. Valency states of Bi in  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-\delta}$  superconducting oxide // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 359, 244 (1995)
34. M. Peng, B. Wu, N. Da, C. Wang, D. Chen, C. Zhu, and J. Qiu. Bismuth-activated luminescent materials for broadband optical amplifier in WDM system // *J. Non-Cryst. Solids* 354(12-13), 1221–1225 (2008)
35. J. Ren, J. Qiu, D. Chen, C. Wang, X. Jiang, and C. Zhu. Infrared luminescence properties of bismuth-doped barium silicate glasses // *J. Mater. Res.* 22(07), 1954–1958 (2007)
36. J.A. Duffy. Redox equilibria in glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 196, March 1996, Pages 45-50
37. J. Ren, J. Qiu, D. Chen, X. Hu, X. Jiang, C. Zhu. Luminescence properties of bismuth-doped lime silicate glass // *J. Alloy. Compd.* 463 (2008) L5–L8
38. N. J. Bjerrum, C. R. Boston, and G. P. Smith. Lower oxidation states of bismuth.  $\text{Bi}^+$  and  $\text{Bi}_5^{3+}$  in molten salt solutions // *Inorg. Chem.* 6(6), 1162–1172 (1967)
39. V.O. Sokolov, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov. Possible centers of broadband near-IR luminescence in bismuth-doped solids:  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , and  $\text{Bi}^0$  // arXiv:1106.1519 [cond-mat.mtrl-sci]
40. E.H. Fink, K.D. Setzer, D.A. Ramsay, M. Vervloet. The  $\text{X}_{21} \rightarrow \text{X}_{10}^+$  electronic band systems of bismuth monohalides in the near infrared // *Chemical Physics Letters*, Volume 179, Issues 1–2, 12 April 1991, Pages 95-102
41. M. Fockele, F. Lohse, J-M. Spaeth, and R. H. Barturam. Identification and optical properties of axial lead centres in alkaline-earth fluorides // *J. Phys.: Condens. Matter* 1, 13-26 (1989)
42. Hong-Tao Sun and Yoshio Sakka. Luminescent metal nanoclusters: controlled synthesis and functional applications // 2014 *Sci. Technol. Adv. Mater.* 15 014205
43. Sun H, Sakka Y, Shirahata N, Gao H and Yonezawa. Experimental and theoretical studies of photoluminescence from  $\text{Bi}_8^{2+}$  and  $\text{Bi}_5^{3+}$  stabilized by  $[\text{AlCl}_4]^-$  in molecular crystals // 2012 *J. Mater. Chem.* 22 12837
44. Sun H, Yonezawa T, Gillett-Kunnath M M, Sakka Y, Shirahata N, Gui S, Fujii M and Sevov S C. Ultra-broad near-infrared photoluminescence from crystalline  $(\text{K-crypt})_2\text{Bi}_2$  containing  $[\text{Bi}_2]^{2-}$  dimers // 2012 *J. Mater. Chem.* 22 20175
45. Niels J. Bjerrum and George Pedro Smith. Lower oxidation states of bismuth.  $\text{Bi}_8^{2+}$  formed in aluminum chloride-sodium chloride melt // *Inorganic Chemistry* 1967 6 (11)

46. Michael Ruck, Silke Hampel. Stabilization of homonuclear  $\text{Bi}_5^+$  and  $\text{Bi}_6^{2+}$  polycations by cluster anions in the crystal structures of  $\text{Bi}_{12-x}\text{IrCl}_{13-x}$ ,  $\text{Bi}_{12-x}\text{RhCl}_{13-x}$  and  $\text{Bi}_{12-x}\text{RhBr}_{13-x}$  // *Polyhedron*, Volume 21, Issues 5–6, 15 March 2002, Pages 651-656
47. H. Sun, Y. Sakka, M. Fujii, N. Shirahata, and H. Gao. Ultrabroad near-infrared photoluminescence from ionic liquids containing subvalent bismuth // *Opt. Lett.* 36, 100-102 (2011)
48. Sun H, Sakka Y, Gao H, Miwa Y, Fujii M, Shirahata N, Bai Z and Li J. Ultrabroad near-infrared photoluminescence from  $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$  crystal // 2011 *J. Mater. Chem.* 21 4060
49. Sun H, Xu B, Yonezawa T, Sakka Y, Shirahata N, Fujii M, Qiu J and Gao H. Photoluminescence from  $\text{Bi}_5(\text{GaCl}_4)_3$  molecular crystal // 2012 *Dalton Trans.* 41 11055
50. S. Khonthon, S. Morimoto, Y. Arai, and Y. Ohishi. Luminescence characteristics of Te- and Bi-doped glasses and glass-ceramics // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 115(1340), 259-263 (2007)
51. Geusic M E, Freeman R R and Duncan M A. Neutral and ionic clusters of antimony and bismuth: A comparison of magic numbers // 1988 *J. Chem. Phys.* 89 223
52. V. O. Sokolov, V. G. Plotnichenko, and E. M. Dianov. On the origin of broadband near-IR luminescence in bismuth-doped glasses // *Opt. Lett.* 33(13), 1488-1490 (2008)
53. I. A. Bufetov, M. A. Melkumov, S. V. Firstov, A. V. Shubin, S. L. Semenov, V. V. Vel'miskin, A. E. Levchenko, E. G. Firstova, and E. M. Dianov. Optical gain and laser generation in bismuth-doped silica fibers free of other dopants // *Opt. Lett.* 36(2), 166–168 (2011)
54. S. V. Firstov, V. F. Khopin, I. A. Bufetov, E. G. Firstova, A. N. Guryanov, and E. M. Dianov. Combined excitation-emission spectroscopy of bismuth active centers in optical fibers // *Opt. Express* 19(20), 19551–19551 (2011)
55. I. A. Bufetov, S. L. Semenov, V. V. Vel'miskin, S. V. Firstov, G. A. Bufetova, and E.M. Dianov. Optical properties of active bismuth centres in silica fibres containing no other dopants // *Quant. Electronics* 40(7), 639–641 (2010)
56. S. Morimoto, M. Fujii, H.-T. Sun, Y. Miwa, K. Imakita, J. Qiu, and Sh. Hayashi. Broadband near-infrared emission from bismuth-doped multilayer films // *J. Applied Phys.* 112(7), 073511 (2012)
57. A. Trukhin, J. Teteris, A. Bazakutsa, and K. Golant. Intra-center and recombination luminescence of bismuth defects in fused and unfused amorphous silica fabricated by SPCVD // *J. Non-Crystalline Solids* 363, 187–192 (2013)
58. J. Ren, D. Chen, G. Yang, Y. Xu, H. Zeng, and G. Chen. Near Infrared Broadband Emission from Bismuth-Dysprosium Codoped Chalcogenide Glasses // *Chin. Phys. Lett.*, 24[7] 1958 (2007)
59. G. Yang, D. P. Chen, J. Ren, Y. S. Xu, H. D. Zeng, Y. X. Yang, and G. R. Chenw. Effects of melting temperature on the broadband infrared luminescence of bi-doped and Bi/Dy co-doped chalcogenide glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* 90(11), 3670–3672 (2007)

60. Koughia K., Singh J., Kasap S. O. and Ruda H. E. Optical Properties of Condensed Matter and Application ed Singh J (New York: Wiley, 2006) ch. 2, p. 31
61. E.H. Fink, K.D. Setzer, D.A. Ramsay, M. Vervloet. The  $X_{21} \rightarrow X_{10}^+$  electronic band systems of bismuth monohalides in the near infrared // Chemical Physics Letters, Volume 179, Issues 1–2, 12 April 1991, Pages 95-102
62. E. H. Fink and K. D. Setezer. A New Band Spectrum of BiO in the Near Infrared Region // Chem. Phys. Lett., 179[1,2] 103–8 (1991)
63. Yan, Q. ; Shen, C. ; Wang, W. ; Wang, S. ; Chen, G. ; Xing, Z. Near Infrared Emission and Energy Transfer of Bismuth Thulium Co doped Chalcobalide Glasses // J. Am. Ceram. Soc.,93[11] 3539–3541 (2010)
64. Zeng H., Chen D., Yang G., Ren J., Chen G. Enhanced Near Infrared broadband luminescence of Bismuth and rare earth codoped chalcobalide glass // XXI International Glass Congress, Strasbourg, France, paper J86 (2007)
65. L. F. Mollenauer, N. D. Vieira, and L. Szeto. Optical properties of the  $Tl0(1)$  center in KCl // Phys. Rev. B 27, 5332 (1983)
66. J. Ruan, L. Su, J. Qiu, D. Chen, and J. Xu. Bi-doped  $BaF_2$  crystal for broadbandnear-infrared light source // Opt. Express 17, 5163-5169 (2009)
67. L. Su, H. Zhao, H. Li, L. Zheng, G. Ren, J. Xu, W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki, and P. Solarz. Near-infrared ultrabroadband luminescence spectra properties of subvalent bismuth in CsI halide crystals // Opt. Lett. 36(23), 4551–4553 (2011)
68. L. Su, H. Zhao, H. Li, L. Zheng, X. Fan, X. Jiang, H. Tang, G. Ren, J. Xu, W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki, and P. Solarz. Near-infrared photoluminescence spectra in Bi-doped CsI crystal: evidence for Bi-valence conversions and Bi ion aggregation // Opt. Mater. Express 2(6), 757–764 (2012)
69. J. Sierro. Paramagnetic resonance of the VF center in  $CaF_2$  // Phys. Rev. 138(2A), A648–A650 (1965)
70. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., Fabris S., Fratesi G., de Gironcoli S., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto A., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Physics: Condensed Matter, 21, 395502 (2009)
71. Plotnichenko V. G., Sokolov V. O., Philippovskiy D. V., Lisitsky I. S., Kouznetsov M. S., Zaramenskikh K. S., Dianov E.M., «Near-infrared luminescence in  $TlCl:Bi$  crystal» // Optics Letters, 38(3) 362-364 (2013)
72. J. Corish et al, Point-defect mobility in thallous chloride doped with divalent cation and anion impurities // J. Phys. C: Solid State Phys. 17, 2689-2704 (1984)
73. M. J. Weber, Handbook of Optical Materials (CRC Press, 2003, Sec. 1.3.1)

74. J. Tejada, N. J. Shevchik, W. Braun, A. Goldmann, and M. Cardona. Valence bands of AgCl and AgBr: UV photoemission and theory // Phys. Rev. B 12, 1557 (1975)
75. Plotnichenko V. G., Philippovskiy D. V., Sokolov V. O., Golovanov V. F., Polyakova G. V., Lisitsky I. S., Dianov E. M., «Infrared luminescence in bismuth-doped AgCl crystals» // Optics Letters, 38(16) 2965-2968 (2013)
76. Blasse G., Bril A. Investigations on Bi<sup>3+</sup>-Activated Phosphors // J. Chem. Phys., 48, 217 (1968)
77. Plotnichenko V. G., Philippovskiy D. V., Sokolov V. O., Sukhanov M. V., Velmuzhov A. P., Churbanov M. F., Dianov E. M., «Infrared luminescence in Bi-doped Ge-S and As-Ge-S chalcogenide glasses and fibers» // Optical Materials Express Vol. 4, Iss. 2, pp. 366–374 (2014)
78. Blasse G., Meuerink A., Nomes M., Zuidema J. Unusual bismuth luminescence in strontium tetraborate (SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Bi) // J. Phys. Chem. Solids, 55, 171 (1994)
79. Blasse G. Classical phosphors: A Pandora's box // J. Lumin., 72–74, 129 (1997)
80. Davis H.L., Bjerrum N.J., Smith G.P. Ligand field theory of p<sub>2,4</sub> configurations and its application to the spectrum of Bi<sup>3+</sup> in molten salt media // Inorganic Chemistry, 6, 1172 (1967)