
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 681.3

А. Н. РОМАНОВ, Е. В. ХАУЛА, З. Т. ФАТТАХОВА, А. А. ВЕБЕР,
В. Н. КОРЧАК, В. Б. ЦВЕТКОВ, В. Б. СУЛИМОВ

ЛАЗЕРНАЯ АКТИВНАЯ СРЕДА НА ОСНОВЕ ФТОРИДНОГО СТЕКЛА ZBLAN, ЛЕГИРОВАННОГО ВИСМУТОМ

Показано, что добавление в композицию фторидного стекла ZBLAN ($53\text{ZrF}_4\text{—}20\text{BaF}_2\text{—}4\text{LaF}_3\text{—}20\text{NaF—}3\text{AlF}_3$) фторида висмута BiF_3 приводит к частичному восстановлению последнего с образованием люминесцирующих субвалентных соединений висмута. Полученное стекло характеризуется широким спектром люминесценции в ближнем ИК-диапазоне (1000—1500 нм), хорошим оптическим качеством и может рассматриваться как перспективная оптическая среда для создания широкополосных оптических усилителей и перестраиваемых лазеров. Обсуждается также природа люминесцирующих субвалентных соединений висмута в стекле ZBLAN.

Ключевые слова: субвалентный висмут, люминесценция, фторидные стекла, оптический усилитель.

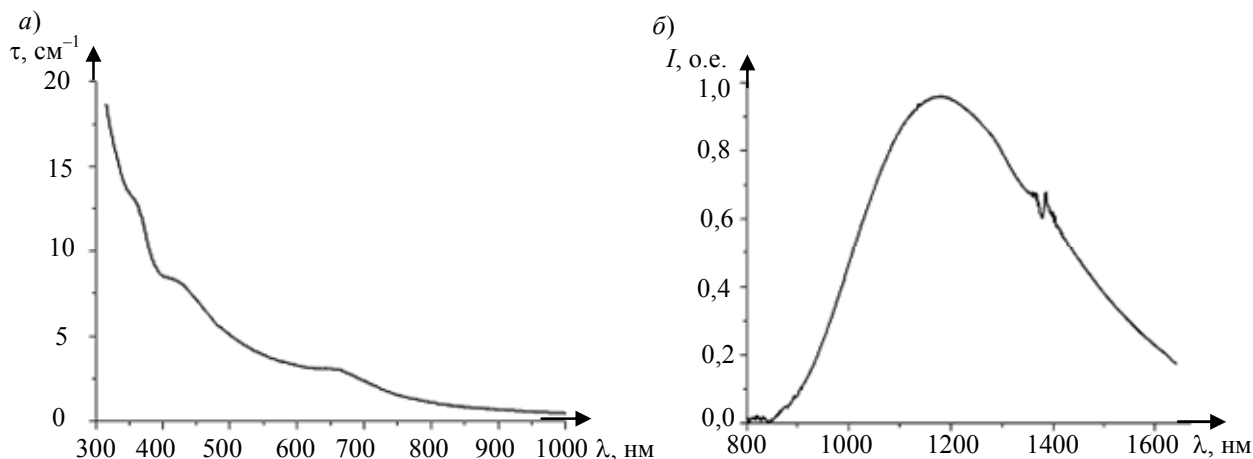
Многие стекла и кристаллические материалы, легированные висмутом, являются источником широкополосной (1000—2500 нм) и долгоживущей (десятки и сотни микросекунд) ИК-фотолюминесценции [1, 2]. С момента обнаружения [1] природа активных центров, ответственных за появление этой люминесценции, остается не совсем понятной, хотя установлено, что существуют несколько различных люминесцентных центров, в которых висмут проявляет степень окисления ниже обычной (+3). Многие подобные соединения известны с 1950-х гг. (субвалентные соединения висмута) и обнаружение у некоторых из них (Bi^+ , Bi_5^{3+} , Bi_8^{2+}) способности к фотолюминесценции в ИК-диапазоне [3—6] представляется в настоящее время интересным.

Среди множества фторидных стекол, полученных на сегодняшний день, наиболее устойчивым и пригодным для изготовления оптических элементов является состав ZBLAN (пропорция в молярных частях: $53\text{ZrF}_4\text{—}20\text{BaF}_2\text{—}4\text{LaF}_3\text{—}20\text{NaF—}3\text{AlF}_3$) [7]. В настоящей статье исследуется возможность изготовления стекол, близких по составу к ZBLAN, легированных субвалентными соединениями висмута.

Для изучения выбран состав, отличающийся от классической рецептуры ZBLAN добавлением 5 молярных долей BiF_3 ($53\text{ZrF}_4\text{—}20\text{BaF}_2\text{—}4\text{LaF}_3\text{—}20\text{NaF—}3\text{AlF}_3\text{—}5\text{BiF}_3$; ZBLANB). Во избежание избыточного восстановления BiF_3 (до металла) аммиаком процесс изготовления проводился в две стадии [8], причем на первой стадии стекло ZBLAN изготавливалось без BiF_3 с использованием бифторида аммония.

Исследование спектров оптического поглощения, люминесценции, а также временных зависимостей затухания люминесценции проводилось в соответствии с методикой, изложенной

в работе [8]. Спектры поглощения τ ($\lambda_{\max} = 360, 425, 665$ нм) и люминесценции I (широкая полоса с $\lambda_{\max} = 1185$ нм) стекла ZBLANB (см. рисунок, а, б, соответственно) практически идентичны тем, что наблюдались ранее в составах $\text{ZrF}_4\text{—BiF}_3\text{—NaF}$ и $\text{ZrF}_4\text{—BaF}_2\text{—BiF}_3$, и обусловлены присутствием субвалентных соединений висмута [8]. Регистрация спектра люминесценции производилась при комнатной температуре и длине волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 470$ нм.



При комнатной температуре люминесценция стекла ZBLANB затухает в соответствии с законом „растянутой экспоненты“ $I = I_0 \exp(t/\tau_0)^{1/2}$ с характерным временем затухания $\tau_0 = 13$ мкс, что также хорошо соотносится с результатами, полученными для фторидных стекол $\text{ZrF}_4\text{—BiF}_3\text{—NaF}$ и $\text{ZrF}_4\text{—BaF}_2\text{—BiF}_3$ [8].

Таким образом подтверждена возможность получения устойчивых фторидных стекол, близких по составу к ZBLAN, содержащих субвалентные соединения висмута (возможно Bi_8^{2+} , но определенно не Bi^+ и Bi_5^{3+}), люминесцирующие в широкой полосе (950—1600 нм) ближнего ИК-диапазона.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 07.514.11.4059 от 12 октября 2011 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujimoto Y., Nakatsuka M. Optical amplification in bismuth-doped silica glass // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82(19). P. 3325—3326.
2. Dianov E. M. Bi-doped glass optical fibers: is it a new breakthrough in laser materials? // J. Non-Cryst. Solids. 2009. Vol. 355(37—42). P. 1861—1864.
3. Sun H.-T., Sakka Y., Gao H., Miwa Y., Fujii M., Shirahata N., Bai Z., Li J.-G. Ultrabroad near-infrared photoluminescence from $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ crystal // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21(12). P. 4060—4063.
4. Cao R., Peng M., Wondraczek L., Qiu J. Superbroadband near-to-mid-infrared luminescence from Bi_5^{3+} in $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ // Opt. Express. 2012. Vol. 20(3) P. 2562—2571.
5. Romanov A. N., Fattakhova Z. T., Veber A. A., Usovich O. V., Haula E. V., Korchak V. N., Tsvetkov V. B., Trusov L. A., Kazin P. E., Sulimov V. B. On the origin of near-IR luminescence in Bi-doped materials (II). Subvalent monocation Bi^+ and cluster Bi_5^{3+} luminescence in $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2/\text{BiCl}_3$ chloride glass // Opt. Express. 2012. Vol. 20(7). P. 7212—7220.
6. Sun H.-T., Sakka Y., Shirahata N., Gao H., Yonezawa T. Experimental and theoretical studies of photoluminescence from Bi_8^{2+} and Bi_5^{3+} stabilized by $[\text{AlCl}_4]^-$ in molecular crystals // J. Mater. Chem. Accepted Manuscript. 2012.
7. Ohsawa K., Shibata T., Nakamura K., Yoshida S. Fluorozirconate glasses for infrared transmitting optical fibers // Proc. of the 7th European Conf. on Optical Communication (ECOC). Sept. 1981. Copenhagen, Denmark. P. 1.1-1—1.1-4.

8. Romanov A. N., Haula E. V., Fattakhova Z. T., Veber A. A., Tsvetkov V. B., Zhigunov D. M., Korchak V. N., Sulimov V. B. Near-IR luminescence from subvalent bismuth species in fluoride glass // Opt. Mater. 2011. Vol. 34(1). P. 155—158.

Сведения об авторах

- Алексей Николаевич Романов** — канд. физ.-мат. наук; Научно-исследовательский вычислительный центр Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова; ООО „Димонта“; E-mail: alexey.romanov@list.ru
- Елена Валерьевна Хаула** — Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва; научный сотрудник; E-mail: akhaua@gmail.com
- Зухра Тимуровна Фаттахова** — канд. хим. наук; Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва; E-mail: myb13@post.ru
- Александр Александрович Вебер** — Институт общей физики РАН, Москва; младший научный сотрудник; E-mail: alexveb@gmail.com
- Владимир Николаевич Корчак** — д-р хим. наук, профессор; Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва; E-mail: korchak@chph.ras.ru
- Владимир Борисович Цветков** — д-р физ.-мат. наук; Институт общей физики РАН, Москва; E-mail: vb1954@mail.ru
- Владимир Борисович Сулимов** — д-р физ.-мат. наук; Научно-исследовательский вычислительный центр Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова; ООО „Димонта“; E-mail: vs@dimonta.com

Рекомендована
Московским государственным
университетом

Поступила в редакцию
02.04.12 г.