

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И СОСТАВА КВАРЦЕВЫХ ГЕЛЬ-СТЕКЛОЛ НА ШИРИНУ ПОЛОСЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ИОНОВ Er^{3+}

Г. Е. Малашкевич^{1*}, В. В. Ковгар¹, Н. В. Варапай¹, Т. А. Павич¹,
Г. П. Шевченко², Ю. В. Бокшиц², К. Н. Нищев³, З. М. Казакбаева⁴

УДК 535.37

¹ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail: g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by

² НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

³ Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва, Саранск, Россия

⁴ Кыргызско-Турецкий университет Манас, Кампус им. Ч. Айтматова, Бишкек, Кыргызстан

(Поступила 26 июля 2023)

Исследована люминесценция ионов Er^{3+} в кварцевых стеклах, синтезированных методом прямого перехода золь-гель-стекло и плавлением активированной гель-крупки с использованием различных прекурсоров оптических центров. Установлено, что одним из путей существенного увеличения полуширины полосы люминесценции $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ указанных ионов является формирование сложных оптических центров, включающих в себя ионы эрбия, алюминия и щелочного металла.

Ключевые слова: золь-гель метод, редкоземельный ион, люминесценция, сложные оптические центры.

The luminescence of Er^{3+} ions in silica glasses synthesized by the method of direct sol-gel-glass transition and by melting of activated gel grit using various precursors of optical centers has been studied. It was found that one of the ways to essentially increase the half-width of the luminescence band $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ of these ions is the formation of complex centers including erbium, aluminum, and alkali metal ions.

Keywords: sol-gel method, rare earth ions, luminescence, complex optical centers.

Введение. Эрбийсодержащие стекла уже более 40 лет остаются вне конкуренции на рынке активных материалов для усилителей в оптоволоконных линиях связи, функционирующих при $\lambda \sim 1.55$ мкм. Вместе с тем постоянно растущие требования к ширине их полосы усиления, определяемой полосой люминесценции $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} , ведут к необходимости поиска новых путей ее уширения. Наиболее высокие значения полуширины ($\Delta\lambda$) полосы люминесценции $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} достигнуты для стекол на основе $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ (76—91 нм) [1], $\text{PbO--ZnO--B}_2\text{O}_3$ (~87 нм) [2] и $\text{ZrF}_4\text{--BaF}_2\text{--AlF}_3\text{--NaF--LaF}_3$ (~82 нм) [3]. Однако данные стекла значительно отличаются своими физико-химическими свойствами от кварцевого стекла, из которого изготавливаются магистральные оптоволокна. Это делает проблематичным обеспечение низких вносимых потерь (~0.1 Дб) при сварке последних с активными оптоволоконными из перечисленных стекол. При этом полуширина указанной полосы люминесценции в кварцевых стеклах составляет лишь ~25 нм в отсутствие дополнительных легирующих элементов и ~38 нм при солегировании алюминием [4]. Естественно полагать, что направленное формирование в кварцевом стекле оптических центров Er^{3+} с максимальным

INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS AND COMPOSITION OF SILICA GEL-GLASSES ON THE $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ LUMINESCENCE BANDWIDTH OF Er^{3+} IONS

G. E. Malashkevich^{1*}, V. V. Kouhar¹, N. V. Varapay¹, T. A. Pavich¹, G. P. Shevchenko², Yu. V. Bokshits², K. N. Nishchev³, Z. M. Kazakbaeva⁴ (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by;

² Research Institute for Physical and Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus;

³ National Research Mordovian State University named after N. P. Ogaryova, Saransk, Russia; ⁴ Kyrgyz-Turkish University Manas, Campus named after Ch. Aitmatova, Bishkek, Kyrgyz Republic)

штарковским расщеплением основного и метастабильного состояний позволит заметно увеличить $\Delta\lambda$ и создать достаточно широкополосные оптоволоконные усилители, обеспечивающие минимальные вносимые потери при сварке с магистральным оптоволоконным. Перспективы в этом плане появляются при синтезе кварцевых стекол золь-гель методом, который позволяет как использовать различные прекурсоры оптических центров, так и формировать их уже на стадии ксерогеля [5], либо вводить в золь, в том числе в виде наночастиц [6]. Дополнительное преимущество такого метода — возможность введения в матрицу в разы большей концентрации легирующих элементов без ухудшения оптического качества по сравнению с плавленым кварцевым стеклом [7], что позволяет существенно уменьшить длину активного оптоволоконного и тем самым снизить величину нежелательных нелинейно-оптических взаимодействий [8]. В настоящей работе для решения указанной проблемы использован ряд прекурсоров оптических центров Er^{3+} в кварцевых стеклах, полученных прямым переходом золь-гель-стекло и плавлением активированной гель-крупки (гибридный золь-гель метод).

Эксперимент. В первом случае синтез образцов осуществлен известным методом [7], включающим в себя гидролиз тетраэтилортосиликата в водно-спиртовом растворе в присутствии соляной кислоты до получения золя, введение в него аэросила, нейтрализацию полученной коллоидной системы раствором аммиака, литье жидкого шликера в формы, гелеобразование, старение в воде, сушку и термообработку ксерогелей. Последние импрегнировались водно-спиртовыми растворами соединений эрбия, алюминия или церия. Синтезирован также ксерогель, легированный на стадии золя с последующей нейтрализацией уротропином, который способен формировать комплексы с редкоземельными элементами. Полученные ксерогели высушивались и спекались до состояния прозрачного стекла на воздухе либо в вакууме при $T \approx 1250^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Во втором случае синтез проводился двумя способами: наплавлением в кислородно-водородном пламени при $T \approx 2100^\circ\text{C}$ фторированной коммерческой гель-крупки, импрегнированной водно-спиртовым раствором хлорида эрбия; плавлением в вакууме при $T \approx 1750^\circ\text{C}$ в течение 10 мин термализованной гель-крупки, на которую соосаждены при pH 9.0 гидроксид эрбия(III) с гидроксидом алюминия и силикатом натрия. Концентрации легирующих соединений (прекурсоров) в растворе, используемом для импрегнирования и соосаждения, приведены в табл. 1. Все исходные реактивы соответствовали квалификации не ниже ч.д.а.

Т а б л и ц а 1. Состав прекурсоров исследуемых стекол

| Образец | Прекурсор, мас. % | Среда |
|----------------------------------|--|--------------------------|
| <i>Прямой золь-гель метод</i> | | |
| 1 | 1.8 $\text{Er}(\text{PTFA})_3\text{DAK}$ | Воздух |
| 2 | 0.5 ErCl_3 | Вакуум |
| 3 | 0.5 $\text{ErCl}_3 + 1.5 \text{AlCl}_3$ | Вакуум |
| 4 | 0.5 $\text{ErCl}_3 + 1.9 \text{CeCl}_3$ | Воздух |
| 5 | 0.5 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 + 0.4 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ | Воздух |
| <i>Гибридный золь-гель метод</i> | | |
| 6 | 0.1 ErCl_3 | $\text{O}_2\text{--H}_2$ |
| 7, 8, 9 | 0.08 $\text{Er}(\text{OH})_3 + 0.28 \text{Al}(\text{OH})_3 + 0.22 \text{Na}_2\text{SiO}_3$ | Вакуум |

П р и м е ч а н и я: PTFA — пивалоилтрифторацетон, DAK — диаза-18-краун-6; ксерогели для образцов 2 и 3 перед импрегнированием термообрабатывались в смеси газообразных продуктов разложения фреона ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$) кислородом при $T \approx 1000^\circ\text{C}$ в течение 1 ч; образцы 8 и 9 перед плавлением подвергались кристаллизации в течение 10 ч при $T \approx 1400^\circ\text{C}$, образец 9 дополнительно переплавлялся в аргоне с компрессией в 20 атм.

Спектры поглощения зарегистрированы с помощью спектрофотометра Cary-500, спектры люминесценции — спектрофлуориметра СДЛ-2. Спектры люминесценции исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и выражались в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн $dN(\lambda)/d\lambda$ от длины волны. Квантовый выход люминесценции (η) в полосе $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} определен относительным методом при использовании в качестве эталона паспортизированного стекла ЛГС-Э с $\eta = 88\%$:

$$\eta_x = \eta_{\text{эт}} S_x A_{\text{эт}} I_x n_x^2 / S_{\text{эт}} A_x I_{\text{эт}} n_{\text{эт}}^2, \quad (1)$$

где S — площадь под квантовым спектром люминесценции; A — поглощение образца, %; I — квантовая интенсивность возбуждающего света; n — показатель преломления (определен иммерсионным методом); индексы “х” и “эт” относятся к экспериментальному образцу и эталону.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены спектры поглощения ионов Er^{3+} в синтезированных стеклах, нормированные по полосе ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ($\lambda \approx 520$ нм). (Здесь и далее номера кривых соответствуют номерам синтезированных образцов представленных в табл. 1.) Видно, что относительные интенсивности и форма полос существенно изменяются в зависимости от метода синтеза, природы активирующего соединения и наличия дополнительных легирующих элементов. Показатель поглощения k в области основных валентных колебаний связи О–Н ($\lambda \approx 2720$ нм) для синтезированных стекол составляет ~ 0.01 (образцы № 6 и 7), 0.04 (№ 2, 3, 8, 9), 20 (№ 1), 30 (№ 5) и 48 см^{-1} (№ 4). В спектре образца № 4 имеется широкая слабоинтенсивная полоса в видимой области, обусловленная Се-содержащими кластерами [7].

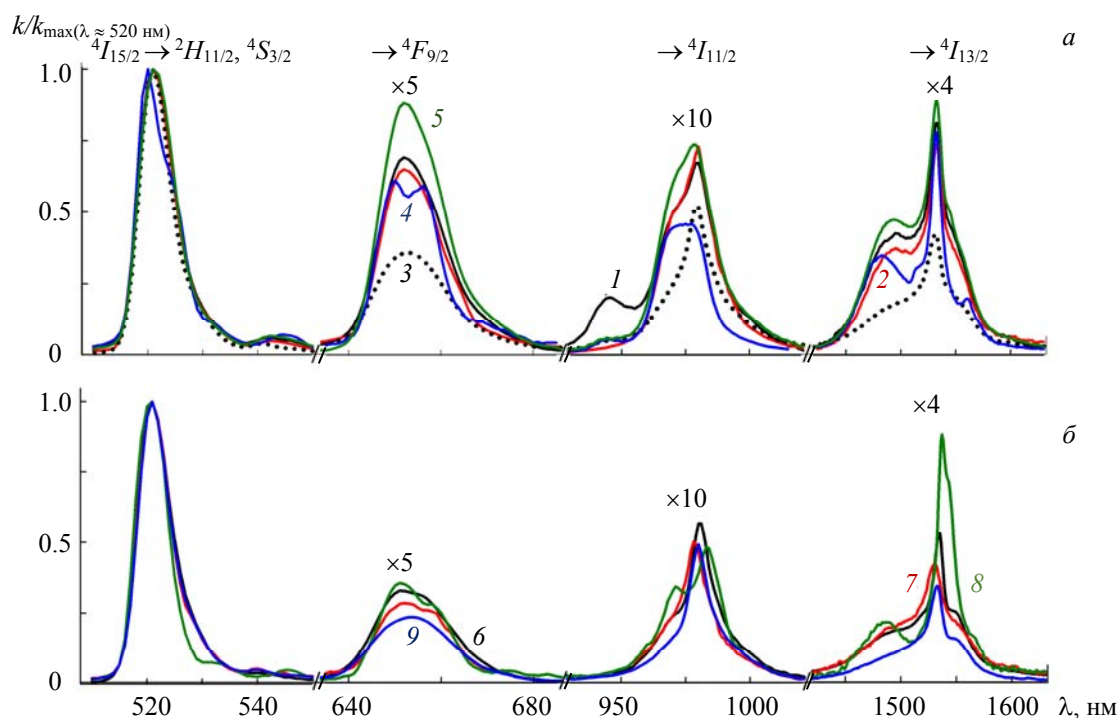


Рис. 1. Спектры поглощения стекол, синтезированных прямым (а) и гибридным (б) золь-гель методами, нормированные по полосе ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ионов Er^{3+}

Анализ приведенных спектров поглощения показывает, что для стекол, полученных прямым золь-гель методом, минимальная относительная интенсивность “сверхчувствительного” перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ионов Er^{3+} имеет место для образцов № 1 и 5, активированных объемными металло-органическими комплексами. Эти же образцы характеризуются и максимальной относительной интенсивностью перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ($\lambda \approx 1530$ нм). Как известно [9], подавляющий вклад в первый переход вносит параметр интенсивности Ω_2 , характеризующий асимметрию локального окружения Er^{3+} , а в последний — параметр интенсивности Ω_6 , обратно пропорциональный степени ковалентности связи $\text{Er}-\text{O}$ [10]. Поэтому можно полагать, что введение активатора в виде таких металл-краун-комплексов сопровождается повышением симметрии локального окружения ионов Er^{3+} и уменьшением перекрывания их орбиталей с орбиталями лигандов. Наоборот, при дополнительном легировании алюминием относительная интенсивность сверхчувствительного перехода значительно увеличивается, а перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ падает (ср. кривые 2 и 3 на рис. 1, а), что свидетельствует об образо-

вании сложных Er–Al-центров с пониженной симметрией Er(III) и повышенной степенью ковалентности связи Er–O. При дополнительном легировании Er-содержащего стекла церием относительная интенсивность сверхчувствительного перехода возрастает в меньшей степени, однако форма полос изменяется сильнее (ср. кривые 2 и 4 на рис. 1, а), что также свидетельствует об образовании сложных оптических центров. Более слабые различия в спектрах Er- и Er–Al–Na-содержащих стекол, полученных гибридным золь-гель методом, можно связать с разрушением сложных центров тепловыми колебаниями из-за высокой температуры синтеза. Однако и здесь прослеживается снижение симметрии Er(III) и увеличение степени ковалентности связи Er–O при переходе от простых центров к сложным (ср. кривые 6 и 7 на рис. 1, б). Существенная зависимость спектра поглощения от техники приготовления крупки (ср. кривые 7 и 8 на рис. 1, б), очевидно, объясняется сохранением реликтов исходной кристаллической фазы из-за высокой вязкости расплава и малой (10 мин) длительности плавления. Использование компрессии при синтезе закристаллизованной крупки также способно значительно снизить симметрию центров Er(III) и увеличить степень ковалентности связи Er–O (ср. кривые 8 и 9 на рис. 1, б).

На рис. 2 изображены спектры люминесценции исследуемых стекол в полосе $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} , а в подписи к нему указаны с погрешностью $\pm 2\%$ значения ее эффективной полуширины $\Delta\lambda_{\text{эф}} = \int I(\lambda)d\lambda / I_{\text{max}}$, где I — квантовая интенсивность люминесценции. Как видно, форма, полуширина и положение максимума полосы люминесценции заметно различаются для разных образцов, при этом $\Delta\lambda_{\text{эф}}$ для стекол, легированных металл-краун-комплексами (образцы № 1 и 5), незначительно отличаются от значений для стекол, легированных простыми солями (образцы № 2 и 6). Последние синтезированы при существенно различных условиях, однако характеризуются близкими $\Delta\lambda_{\text{эф}}$. ИК-спектр Se–Er-содержащего стекла при возбуждении в УФ-области ($\lambda_{\text{возб}} < 400$ нм) характеризуется структурной полосой, типичной для кристаллической матрицы (кривая 4*); при сканировании $\lambda_{\text{возб}}$ в более длинноволновой области спектр этого стекла совпадает с кривой 4. Спектры люминесценции остальных стекол практически не зависят от $\lambda_{\text{возб}}$.

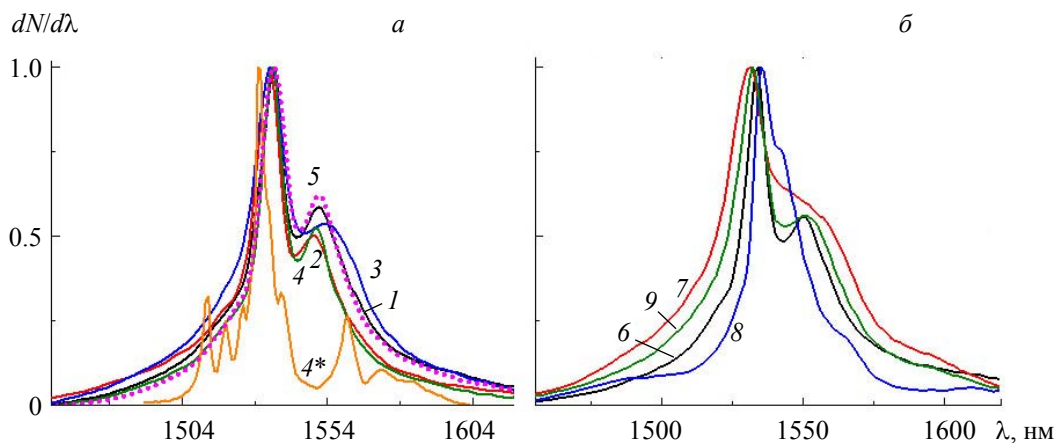


Рис. 2. Спектры люминесценции ионов Er^{3+} в кварцевых стеклах, синтезированных прямым (а) и гибридным (б) золь-гель методами, при возбуждении неселективным излучением (ксеноновая лампа ДКСШ-1000 + светофильтр СЗС22) (1—3, 5—9) и при возбуждении на $\lambda_{\text{возб}} = 520$ (4) и 350 нм (4*); $\Delta\lambda_{\text{эф}} = 40.8$ (1), 38.2 (2), 45.0 (3), 32.2 (4), 16.4 (4*), 37.8 (5), 37.5 (6), 53.1 (7), 30.5 (8) и 44.1 нм (9)

Описанные изменения полосы люминесценции $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} при дополнительном легировании алюминием либо церием стекол, полученных прямым золь-гель методом (ср. кривые 2, 3, 4 на рис. 2, а), подтверждают вывод о формировании сложных Er–Al- и Er–Ce-центров. Исходя из различия кривых 4 и 4*, при соактивации церием формируются сложные Er–Ce-центры двух типов. Первый тип, типичный для аморфной матрицы, можно связать с изолированными сложными центрами, второй, типичный для кристаллической, — с оксидными наночастицами состава $\text{CeO}_2 \cdot \text{Er}^{3+}$. Подобное “спектроскопическое поведение” Se–Ln-содержащих стекол, впервые описанное в [11], объясняется самоформированием наночастиц $\text{CeO}_2 \cdot \text{Ln}^{3+}$, в которых возбуждение люминесценции

ионов Ln^{3+} осуществляется фотовосстановленными ионами $[\text{Ce}^{4+}]^-$ в условиях сверхобменного взаимодействия [12]. Значительное уширение полосы люминесценции $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ при введении алюминия и натрия в стекло, полученное из аморфной крупки (ср. кривые 6 и 7 на рис. 2, б), свидетельствует о том, что, несмотря на слабые различия спектров поглощения, образование сложных центров также имеет место. Учитывая близкие значения $\Delta\lambda_{\text{эф}}$ для полученных прямым и гибридным золь-гель методами стекол, легированных одним и тем же прекурсором (ErCl_3), и большое увеличение $\lambda_{\text{эф}}$ при дополнительном введении алюминия и натрия, можно предположить, что оба этих элемента входят в такие центры. В этом случае в соответствии с эффектом поляризации–контрполяризации должно иметь место смещение атома алюминия к эрбию в цепи $\text{Er}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Na}$ по сравнению с цепью $\text{Er}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ и большее расщепление энергетических состояний Er^{3+} под влиянием локального электрического поля Al^{3+} . Действительно, относительные прочности химических связей $\text{Si}-\text{O}$ в диоксиде кремния и $\text{Na}-\text{O}$ в оксиде натрия, определенные по методике [13], составляют 1.54 и 1.15, что приводит к такому смещению. Отметим, что формирование сложных $\text{Er}-\text{Al}$ -центров подтверждается также многократным ослаблением антистоксовой люминесценции в полосе $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda \approx 550$ нм) при $\lambda_{\text{возб}} = 980$ нм и переходе от образца № 2 к № 3, свидетельствующим об увеличении минимального расстояния $\text{Er}-\text{Er}$ при образовании таких центров.

Квантовый выход люминесценции исследуемых стекол в полосе $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} , определенный по формуле (1), для образца № 7 при $\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм и $n_D = 1.45(9)$ составляет ~94 % и снижается до ~4 % для образца № 1, что можно связать с высокой концентрацией примесных OH^- -групп.

Заключение. Использование различных прекурсоров оптических центров Er^{3+} и условий синтеза кварцевых стекол, полученных прямым и гибридным золь-гель методами, позволяет существенно изменять ширину полосы их люминесценции $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Для уширения этой полосы перспективным является формирование сложных оптических центров, включающих в себя ионы эрбия и металла с высоким локальным электрическим полем, а также щелочного металла с низкой прочностью химической связи между ним и кислородом.

Работа частично поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант № Ф23В-011) и ГПНИ “Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия” (задание 2.1.04.01).

- [1] Q. Qian, Q. Y. Zhang, H. F. Jiang, Z. M. Yang, Z. H. Jiang. *Physica*, **B405** (2010) 2220—2225
- [2] A. Speghini, M. Peruffo, M. Casarin, D. Ajo, M. Bettinelli. *J. Alloys Compd.*, **300-301** (2000) 174—179
- [3] L. Wetenkamp, G. F. West, H. Többen. *J. Non-Crystal. Solids*, **140** (1992) 35—40
- [4] I. Savellii, H. El Hamzaoui, L. Bigot, G. Bouwmans, I. Fsaifes, B. Capoen, M. Bouazaoui. *Laser Phys. Lett.*, **13** (2016) 025108
- [5] Г. Е. Малашкевич, А. Г. Маханек, А. В. Семченко, В. Е. Гайшун, И. М. Мельниченко, Е. Н. Подденежный. *ФТТ*, **41**, № 2 (1999) 229—234
- [6] Г. Е. Малашкевич, Г. И. Семкова, А. В. Семченко, П. П. Першукевич, И. В. Прусова. *Письма в ЖЭТФ*, **88**, № 11 (2008) 855—859
- [7] G. E. Malashkevich, E. N. Poddenezhny, I. M. Melnichenko, A. A. Boiko. *J. Non-Crystal. Solids*, **188** (1995) 107—112
- [8] О. Н. Егорова, Б. И. Галаган, Б. И. Денкер, С. Е. Сверчков, С. Л. Семёнов. *Квант. электрон.*, **46**, № 12 (2016) 1071—1076
- [9] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak. *J. Chem. Phys.*, **49** (1968) 4424—4442
- [10] S. Tanabe, T. Ohyagi, N. Soga, T. Hanada. *Phys. Rev.*, **B46** (1992) 3305—3310
- [11] Г. Е. Малашкевич, Е. Н. Подденежный, И. М. Мельниченко, А. В. Семченко. *ФТТ*, **40**, № 3 (1998) 458—465
- [12] Г. Е. Малашкевич, В. Н. Сигаев, Г. И. Семкова, Б. Шампаньон. *ФТТ*, **46**, № 3 (2004) 534—539
- [13] Н. Н. Ермоленко. В сб.: “Стекло, ситаллы и силикатные материалы”, Минск, Высшая школа, вып. 5 (1976) 3—9