

УДК 539.194

## РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ АТОМОВ $Vi$ И $Al$ В СТЕКЛАХ, ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

© 2008 г. А. Ю. Тетерин, Ю. А. Тетерин, К. И. Маслаков, В. Г. Яржемский,  
С. Е. Сверчков, Б. И. Денкер, Б. И. Галаган, Л. Д. Исхакова, Л. И. Булатов, В. В. Двойрин,  
В. М. Машинский, А. А. Умников, член-корреспондент РАН А. Н. Гурьянов,  
академик В. И. Нефедов, академик Е. М. Дианов

Поступило 27.06.2008 г.

В связи с необходимостью расширения спектрального диапазона волоконно-оптических линий связи возрастает потребность в активном освоении второго телекоммуникационного окна прозрачности (1.2–1.35 мкм). Однако для этой спектральной области до сих пор не создано эффективных лазеров и усилителей на основе активных световодов из кварцевого стекла, совместимых со стандартными телекоммуникационными волокнами.

В последнее время появились сообщения о наблюдении широкополосной люминесценции в ближней ИК-области спектра (1100–1700 нм) в ряде стекол (силикатных, германатных, фосфатных, боратных), легированных висмутом и полученных наплавом шихты в тигле [1–4]. Кроме того, методом химического осаждения из газовой фазы (MCVD) были изготовлены волоконные световоды из алюмосиликатного стекла, легированного висмутом с аналогичными спектроскопическими характеристиками. Спектральное положение (1050–1200 нм), ширина полосы (150–200 нм) и большое время жизни (около 1 мс) люминесценции делают такие световоды перспективными для создания перестраиваемых и фемтосекундных лазеров и широкополосных усилителей. В частности, на основе световодов такого типа были успешно реализованы непрерывные и импульсные (с моду-

ляцией добротности и с синхронизацией мод) лазеры [4–6].

За время исследований данной проблемы было высказано большое количество гипотез о природе висмутовых люминесцирующих центров и специфической роли алюминия, однако ни одна из них пока не получила убедительного подтверждения. Одной из причин является недостаток экспериментальных данных, всесторонне характеризующих исследуемые объекты. В основном стекла и световоды исследуются методами абсорбционного-люминесцентной спектроскопии. В дополнение к этому было предпринято несколько попыток исследования стекол методами, позволяющими определить симметрию активных центров и структуру их ближайшего окружения – ЭПР [7, 8], ЯМР [9], EXAFS [10, 11].

В данной работе был использован метод рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС), позволяющий определять зарядовое состояние всех атомов. В первую очередь нас интересовало состояние атома  $Vi$ , о степени окисления которого в литературе можно найти противоречивые сведения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фосфатные стекла были изготовлены методом плавки в алундовых или платиновых тиглях (температура варки около 1350°C), силикатные – химическим осаждением из газовой фазы внутри опорной трубки из кварцевого стекла (MCVD технология с пропиткой пористого слоя растворами солей висмута) [4]. Силикатные стекла (кварцевое стекло, легированное  $Al$ ,  $P$ ,  $Vi$ ) представляли собой сердцевины заготовок для волоконных световодов, температура процесса их синтеза достигает 1900°C. Для исследований из заготовок вы сверливали сердцевины диаметром 1.4 мм.

Образцы для получения рентгеноэлектронных спектров приготавливали из мелкодисперсных растертых в агатовой ступке порошков в ви-

*Российский научный центр  
“Курчатовский институт”, Москва  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова  
Российской Академии наук, Москва  
Научный центр волоконной оптики  
Российской Академии наук, Москва  
Институт общей физики им. А.М. Прохорова  
Российской Академии наук, Москва  
Институт химии высокочистых веществ  
Российской Академии наук, Москва*

**Таблица 1.** Химический состав образцов по данным РМА (ат. %) и коэффициент поглощения в полосе люминесцирующих висмутовых центров около 500 нм (дБ/м)

Образец	Si	P	Al	Bi	Na + Ca	РЗЭ	O	Коэффициент поглощения
1	–	25.25	2.87	0.43	–	1.36 (Y)	70.1	100
13	–	24.64	2.66	0.54	–	2.31 (Ce)	69.85	<10
23	–	24.55	2.59	0.56	–	2.48 (La)	69.82	2000
27	0.3	22.4	0.44	0.32	7.2	2.64 (La)	66.7	–
U-1	30.5	2.5	–	0.013	–	–	67	100
U-3	30	–	4	<0.01	–	–	66	45
U-12	31	–	2.8	<0.01	–	–	66.2	450
U-15	31.3	–	2.5	<0.01	–	–	66.2	75

**Таблица 2.** Состав фосфатного стекла (образец 1), в атомных долях относительно концентрации атома

Метод	Обработка	P	Al	Bi	Y	O (в том числе в ОН-группах)
РМА	–	1	0.11	0.017	0.054	2.77
РЭС	Промывка спиртом	1	0.09	0.01	0.12	3.03/1.44
РЭС	Ar <sup>+</sup> 2 мин	1	0.09	0.01	0.13	2.86/0.73
РЭС	Ar <sup>+</sup> 12 мин	1	0.13	0.01	0.17	2.41/1.12

де плотных толстых слоев с зеркальной поверхностью, впрессованных в индий на титановой подложке, а также в виде таблеток, приклеенных на скотч-ленте к титановым подложкам. В отдельных случаях порошок может быть нанесен на скотч-ленту. Использовались также образцы в виде полированных пластинок стекла, которые крепились фольгой к проводящей подложке. Первоначально все образцы изучали без предварительной очистки поверхности ионами аргона. Затем с целью удаления поверхностных слоев углеводородов образцы обрабатывали в течение короткого (2 мин) времени ионами аргона Ar<sup>+</sup> с использованием аргоновой пушки ( $U = 2.5$  кВ,  $I = 40$  А,  $d = 1.5$  см – диаметр пятна, скорость очистки  $V = 3–10$  Å/мин). Было найдено, что обработка поверхности при используемых условиях эксперимента приводит к удалению поверхностных углеводородов толщиной 20 Å. В отдельных случаях время обработки увеличивалось до 12 мин.

Рентгеноэлектронные спектры рассматриваемых образцов в основном были получены на электростатическом спектрометре HP 5950A с использованием монохроматизированного AlK<sub>α1,2</sub> (1486.6 эВ) возбуждающего рентгеновского излучения в вакууме  $1.3 \cdot 10^{-7}$  Па при комнатной температуре, а также на электростатическом спектрометре MK II VG Scientific с использованием AlK<sub>α</sub> (1486.6 эВ) возбуждающего немонахроматизированного рентгеновского излучения. Величины энергий связи электронов  $E_b$  (эВ) приведены

относительно энергии C1s-электронов углеводородов на поверхности образцов, принятой равной 285.0 эВ. Ошибка при измерении энергии связи и ширины линий электронов равна 0.1 эВ, а при измерении относительных интенсивностей – 10%.

Поскольку РЭС изучает только поверхностный слой толщиной несколько нанометров, сопоставление ее результатов с данными более объемных методов анализа (например, рентгеновского микроанализа) необходимо для обоснования адекватности применяемого метода. Для всех образцов был выполнен количественный элементный рентгеновский микроанализ (РМА; сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-5910LV, укомплектованный рентгеновским микроанализатором Oxford Instruments INCAEnergy EDS). Глубина исследуемого слоя стекла в этом методе составляет около 1 мкм, относительная точность определения концентрации элементов – порядка 10%. Результаты РМА приведены в табл. 1; указан также коэффициент поглощения в полосе около 500 нм, принадлежащей люминесцирующим висмутовым центрам и качественно характеризующей их концентрацию.

Метод РЭС для фосфатных стекол дал результаты, совпадающие с данными РМА, т.е. исследуемая рентгеноэлектронным методом поверхность в целом соответствует объемному составу. Составы некоторых фосфатных стекол, определенные двумя методами, приведены в табл. 2. Содержание иттрия Y, определенное методом РЭС

**Таблица 3.** Состав силикатного стекла U-1 (в атомных долях относительно концентрации атома Si)

Метод	Si	Al	Bi	P	O
РМА	1	0	0.0004	0.064	2.18
РЭС	1	0	0.0069	0.027	2.49

выше, чем его концентрация, определенная методом РМА, так как атомы Y концентрируются на поверхности вследствие образования гидрооксида  $Y(OH)_3$  на поверхности образца из-за реакции иттрия с парами воды.

Результаты измерений химического состава силикатных стекол на примере образца U-1 представлены в табл. 3. В данном случае методы дают заметно различающиеся значения. Причиной расхождения может быть неоднородное распределение легирующих добавок по длине силикатных заготовок (образцы для исследования двумя методами были вырезаны из разных частей заготовок). Особенно это относится к концентрации висмута ввиду большой летучести его соединений и развитой поверхности стекла в MCVD-процессе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

В таблице 4 представлены данные, полученные для ряда химических соединений Bi, взятых в качестве калибровочных образцов с известным зарядовым состоянием (валентностью) висмута (Bi(0) – металлический висмут; Bi(III) –  $Bi_2O_3$ ,  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ,  $BiPO_4$ ; Bi(V) –  $NaBiO_3$ ). Видно, что энергия связи  $Bi4f_{7/2}$  в металлическом Bi равна 157.3 эВ, а для Bi(III) составляет 159.7 эВ. В то же время для соединений Bi(V) получены пример-

но те же значения энергий  $Bi4f_{7/2}$   $159.8 \pm 0.6$  эВ, что и для соединений Bi(III). Этот результат следовало ожидать, так как на поверхности должны быть устойчивы лишь пленки соединений Bi(III).

Полученные данные по энергиям связи для образцов фосфатных и силикатных стекол представлены в табл. 5. Следует отметить, что линия  $O1s$  кроме компоненты, соответствующей атому кислорода в стекле (около 532.5 эВ), содержит компоненту в районе 534 эВ, которая указывает на наличие гидроксильных групп  $OH^-$ , входящих в состав гидроксида иттрия и, по-видимому, воды. Этого следовало ожидать, так как оксиды РЗЭ, как было отмечено выше, на поверхности легко гидролизуются.

В стеклах на основе  $P_2O_5$ -Al-РЗЭ-Bi (образцы 1, 13, 23, 27) энергия связи  $Bi4f_{7/2}$  ( $160.7 \pm 0.5$  эВ) больше, чем в соединениях Bi(III). Это с определенностью означает, что положительный заряд на атомах Bi в этих стеклах больше, чем в соединениях Bi(III). В принципе, полученные значения  $Bi4f_{7/2}$  в фосфатных стеклах настолько отличаются от этих значений для Bi(III), что можно говорить о повышении формальной степени окисления висмута до Bi(V). Кроме того, в фосфатном стекле, почти не содержащем алюминия (образец 27), наряду с Bi(V) зарегистрирован сигнал, соответствующий металлическому висмуту Bi(0) (157.9 эВ).

Однако в силикатных стеклах (образцы U-1, U-3, U-12 и U-13) величина  $Bi4f_{7/2}$  ( $159.4 \pm 0.2$  эВ) совпадает со значениями в соединениях Bi(III) (табл. 4 и 5). Возможно, это связано с тем, что содержание Bi в силикатных стеклах было на два порядка меньше, чем в фосфатных (при сопоставимых концентрациях Al). Если принять содержа-

**Таблица 4.** Энергии связи электронов в химических соединениях Bi

Образец	Валентность висмута	$Bi4f_{7/2}$	Na1s	O1s
$Bi_2O_3$ , порошок	Bi(III)	159.7		530.0
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , $E_b(N1s) = 407.4$	Bi(III)			530.3 532.1 533.5
$NaBiO_3$ , порошок	Bi(V)	160.4	1071.8	531.5
$NaBiO_3$ , Порошок + $Ag^+$ 3 мин	Bi(V)	160.0	1071.8	531.0
$NaBiO_3$ , порошок + $Ag^+$ 3 мин + масло	Bi(V)	159.2	1071.8	530.2
Bi, металлическая пластина, неочищенная	Bi(0)	159.3		530.4 532.0
Bi, металлическая пластина, очищенная механически	Bi(0)	157.3*		нет
$BiPO_4^{**}$	Bi(III)	160.2		531.6 533.5

\* Соответствует металлическому Bi.

\*\* Значение  $R2p$  равно 134.0 эВ.

**Таблица 5.** Энергии связи электронов в стеклах, эВ

Образец, обработка	P2p P2s	Al2p Al2s	Bi4f <sub>7/2</sub>	Ce3d <sub>5/2</sub> La3d <sub>5/2</sub>	Na2s Na1s	K2p <sub>3/2</sub>	Ca2p <sub>3/2</sub>	O1s	Si2p Si2s
1, Ag <sup>+</sup> 2 мин	134.9 192.5	75.7 120.4	160.9	159.1 302.4	63.7 1072.4	293.5	348.1	532.6 534.5	
1, исходный	134.6 192.3	75.5 120	160.7	158.9 302.1	63.6 1072.1	293.2	347.7	531.6 533.3	
1, Ag <sup>+</sup> 2 мин	135.2 192.5	75.7 120.8	161.0	159.1 302.3	64.0 1072.5	293.5	348.1	532.2 533.9	
1, Ag <sup>+</sup> 12 мин	136.0 192.3	75.9 121.4	160.9	159.2 302.3	64.2 1072.7	293.7	348.4	532.7 534.4	
1, Ag <sup>+</sup> 2 мин	135.0 192.4	75.5 120.6	159.4	157.6 302.3	63.8 1072.6	293.6	347.2	532.3 534.1	
13 (Ce–Bi)	134.2	75.4	160.6	884.4 886.4	1072.3	293.1		531.9 533.6	
13 (Ce–Bi), Ag <sup>+</sup> 1 мин	134.6	75.4	160.5	884.2 886.2		293.3		531.9 533.6	
13 (Ce–Bi), Ag <sup>+</sup> 5 мин	134.8	75.7	160.9	884.7 886.7		293.6		532.1 533.6 535.4	
23 (La–Bi)	134.6 191.8	75.3	160.5	836.7 839.1	1072.2			531.9 533.5	
23 (La–Bi), Ag <sup>+</sup> 1 мин	134.9 192.1	75.5	160.6	836.6 839.3	1072.2			531.9 533.7	
23 (La–Bi), Ag <sup>+</sup> 5 мин	135.6 192.6	76.3	161.4	837.1	1072.2			532.6 534.2	
27 (стекло без Al)	134.6						348.0	532.0 533.8	
U-1	135.3		159.7					533.1	103.7 154.9
U-3**		75.2	159.1					533.1	103.6 154.6
U-12		75.2	159.4					533.0	103.6 154.5
U-15		75.3	159.3					533.0	103.6 154.6

\* Соответствует металлическому Bi.

\*\* Нормировка Si2p = 103.6 эВ.

ние Si за единицу, то в образцах U-1, U-3, U-12 и U-15 содержание атомов Bi составляет (6.9, 3.3, 0.25, 0.82) · 10<sup>-3</sup> соответственно. Приведенные значения полной концентрации висмута не коррелируют с коэффициентом поглощения и, следовательно, с концентрацией люминесцирующих висмутовых центров (см. табл. 1).

**Таблица 6.** Энергии связи Bi4f<sub>7/2</sub> и Al2p, эВ

Линия, эВ	Металл Bi(0)	Соединения Bi(III)	Стекла (фосфатные) Bi(III–V)	Стекла (силикатные)
Bi4f	157.6	160.2–159.3	160.6	160.1–159.3
Al2p		74.5	75.4	75.2

Необходимо отметить тот факт, что энергия Al2p как в фосфатных, так и в силикатных стеклах (табл. 6) повышена по сравнению с большинством кислородных соединений алюминия (например, около 74.8 эВ для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [12]. Однако в стеклах, содержащих алюминий, его повышенная координация (по-видимому, соответствующая и повышенному зарядовому состоянию) достаточно хорошо известны (см., например, [9, 13] и ссылки в них). Можно предположить, что наличие Al в стеклах способствует накоплению положительного заряда на атоме Bi и способствует люминесценции. В пользу этого предположения свидетельствуют данные для нелюминесцирующего стекла 27 (табл. 2), которое номинально не

легировалось алюминием (0.44 ат. % Al обусловлены варкой этого стекла в алундовом тигле) и в котором наблюдается восстановление Вi до металлического, хотя химические условия получения этого стекла мало отличались от других стекол. Это соответствует выводу работы [9], где показано существенное положительное влияние атомов алюминия в шестикоординированном состоянии (т.е. в состоянии с большим положительным зарядом по сравнению с четырехкоординированным состоянием) на образование Вi-люминесцирующих центров.

При обсуждении электронного состояния ответственных за люминесценцию атомов Вi, установленного методом РЭС, следует учитывать два обстоятельства. Во-первых, следует заметить, что понятие степени окисления является условным. Степень окисления является экспериментально ненаблюдаемой величиной и зависит от коэффициентов ЛКАО в методе молекулярных орбиталей. В квантовой химии понятие степени окисления полностью отсутствует. Тем не менее, в ряде случаев это понятие является полезным и может быть понято на основе современной теории химической связи [14].

Степень окисления Вi в рамках МО ЛКАО зависит от соотношения коэффициентов ЛКАО. В принципе, возможен непрерывный переход между состояниями Вi(III) и Вi(V), хотя накопление количественных различий может привести к качественному скачку в свойствах:

$$\alpha_1(\text{Вi}6s) + \beta_1(\text{O}2p), \alpha_1 > \beta_1, \alpha_1 < \beta_1 -$$

занятая орбиталь,

$$\alpha_2(\text{Вi}6s) + \beta_2(\text{O}2p), \alpha_2 < \beta_2, \alpha_2 > \beta_2 -$$

свободная орбиталь.

Для незанятого уровня, описываемого функцией  $\alpha_2(\text{Вi}6s) + \beta_2(\text{O}2p)$ ,  $\alpha_2 > \beta_2$  для Вi(V) и  $\alpha_2 < \beta_2$  для Вi(III), т.е. в зависимости от формальной степени окисления вероятность возбуждения электрона на данный уровень будет различаться. Вследствие этого при обсуждении электронного состояния атомов Вi, ответственных за люминесценцию, следует учитывать два обстоятельства. Во-первых, условность понятия степени окисления. Во-вторых, необходимо учесть, что рентгеноэлектронные спектры характеризуют все атомы Вi в исследуемом образце, а в люминесценции участвует лишь их часть. Эта часть сравнительно невелика, так как вследствие существенного различия в электронном строении эти атомы должны иметь различные энергии связи  $\text{Вi}4f_{7/2}$ , но ни добавочных максимумов, ни увеличения ширины линии  $\text{Вi}4f_{7/2}$  не наблюдается. С учетом из точности РЭС-измерений концентрация люминесцирующих висму-

товых центров в исследованных образцах не превышает 5% от полной концентрации висмута.

Таким образом, атомы Вi и Al в исследованных фосфатных стеклах имеют высокий положительный эффективный заряд по сравнению с соединениями Вi(III) и Al(III), что позволяет формально рассматривать Вi(V) как основное состояние висмута. Заряд Al повышен также в силикатных стеклах.

Отсутствие количественной корреляции интенсивности люминесценции и концентрации Вi, а также невозмущенность линии  $\text{Вi}4f_{7/2}$  по сравнению с соединениями висмута, где люминесценция отсутствует, показывают, что в люминесценции участвует незначительная часть атомов висмута, входящих в стекло. Доля люминесцирующих висмутовых центров и состояние атомов висмута в них остаются пока неизвестными.

Работа выполнена при поддержке грантов ОХНМ РАН, Президиума РАН и НШ-616.2008.3

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujimoto Y., Nakatsuka M. // Jap. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. P. L279–L281.
2. Meng X., Qiu J., Peng M. et al. // Opt. Express. 2005. V. 13. P. 1628–1634.
3. Meng X., Qiu J., Peng M. et al. // Opt. Express. 2005. V. 13. P. 1635–1642.
4. Дианов Е.М., Двойрин В.В., Машинский В.М. и др. // Квантовая электроника. 2005. Т. 35. С. 1083–1084.
5. Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Dianov E.M. // Opt. Lett. 2007. V. 32. P. 451–453.
6. Dianov E.M., Krylov A.A., Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M. et al. // J. Opt. Soc. Amer. B. 2007. V. 24. P. 1807–1808.
7. Khonthon S., Morimoto S., Arai Y., Ohishi Y.J. // Ceram. Soc. Jap. 2007. V. 115. P. 259–263.
8. Simimiya S., Namba T., Miura Y. IX Biannual Worldwide Congress on Refractions. 8–10 November 2005. Orlando, P. 1–7.
9. Fujimoto Y., Nakatsuka M. // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. P. 2254–2258.
10. Ohkura T., Fujimoto Y., Nakatsuka M., Young-Seok S. // J. Amer. Cer. Soc. 2007. V. 90. P. 3596–3600.
11. Haruna T., Iihara J., Onishi M. // Proc. SPIE. 2006. V. 6389.
12. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. 350 с.
13. Yoldas B.E. // Phys. Chem. Glasses. 1971. V. 12. № 1. P. 28–32.
14. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. М.: Наука, 1987. С. 307–321.