

УДК 535.37

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ ХРОМА В НАНОСТЕКЛОКЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ ФОРСТЕРИТА

В.А. Асеев<sup>а</sup>, С.Н. Жуков<sup>а</sup>, Н.В. Кулешов<sup>б</sup>, С.В. Курильчик<sup>б</sup>, А.В. Мудрый<sup>с</sup>,  
Н.В. Никоноров<sup>а</sup>, А.С. Рохмин<sup>а</sup>, А.С. Ясюкевич<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, Aseev@oi.ifmo.ru

<sup>б</sup> НИЦ оптических материалов и технологий БНТУ, Минск, Беларусь

<sup>с</sup> ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

**Аннотация.** Представлены сравнительные результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств стекол и форстеритовой наностеклокерамики системы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-TiO}_2$ , легированных ионами хрома. Образцы исходных стекол получены методом высокотемпературного синтеза. Стеклокерамики получались путем двухступенчатой вторичной термообработки исходных стекол. На первом этапе термообработки при 700 °С формировались центры нуклеации, на втором – происходил рост кристаллической фазы состава  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{:Cr}$ . Состав кристаллической фазы и размер кристаллов определялись на рентгеновском дифрактометре. Показано, что в процессе термообработки выделяется кристаллическая фаза, которая представляет собой соединение состава  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (форстерит). По спектрам люминесценции и поглощения определены валентные состояния и положение иона хрома в форстерите или стеклообразной матрице. Проведена идентификация полос поглощения и люминесценции в исходных и термообработанных образцах. Исследована зависимость спектрально-люминесцентных свойств хрома от режимов термообработки. Определено, что при термообработке ионы трех- и четырехвалентного хрома входят в форстеритовую кристаллическую фазу, а часть из них остается в стеклообразной фазе. Результаты представленного исследования могут быть использованы при разработке и создании стекол и наноразмерной стеклокерамики для волоконных перестраиваемых лазеров и широкополосных оптических усилителей ближнего инфракрасного диапазона, используемых в информационно-телекоммуникационных технологиях.

**Ключевые слова:** спектрально-люминесцентные свойства хрома, форстеритовая наностеклокерамика, активированные ионами хрома алюмосиликатные стекла.

**Благодарности.** Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

## SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF CHROMIUM IONS IN FORSTERITE-LIKE NANO-GLASS CERAMICS

V.A. Aseev<sup>а</sup>, S.N. Zhukov<sup>а</sup>, N.V. Kuleshov<sup>б</sup>, S.V. Kurilchik<sup>б</sup>, A.V. Mudryi<sup>с</sup>, N.V. Nikonorov<sup>а</sup>,  
A.S. Rokhmin<sup>а</sup>, A.S. Yasyukevich<sup>б</sup>

<sup>а</sup> ITMO University, Saint Petersburg, Russia, Aseev@oi.ifmo.ru

<sup>б</sup> Scientific Research Centre for Optical Materials and Technologies, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

<sup>с</sup> SSPA Scientific and Practical Material Research Center of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

**Abstract.** Comparative analysis of spectral and luminescent properties for glasses  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-TiO}_2$  doped with chromium ions and forsterite nano-glass ceramic have been done. Initial glasses were obtained by using a conventional melt quenching method. Glass ceramics were produced by the two-stage secondary heat treatment of initial glasses. At the first step of the heat treatment nucleation centers were formed at 700° C. At the second step there was an increase of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{:Cr}$  crystalline phase. Crystalline phase composition and the crystals size were determined by X-ray diffractometer. It is shown that the crystalline phase of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (forsterite) is precipitated during the heat treatment. Valency state and the chromium ion position in a forsterite or a glassy matrix are determined according to luminescence and absorption spectra. Identification of absorption and luminescence bands in initial and heat-treated samples is carried out. The dependence between spectral and luminescent properties of chromium and heat treatment modes is examined. The results demonstrate that ions of the trivalent and tetravalent chromium are transforming to the forsterite crystalline phase during the heat treatment, and a part of them remains in the glassy phase. Presented research results can be used for the development of glasses and nanoscale glassceramic for fiber tunable lasers and broadband optical amplifiers of a near infrared range which are used in information and telecommunication technologies.

**Keywords:** chromium ions spectral and luminescent properties, forsterite nano-glassceramic doped with chromium ions, alumino-silicate glasses.

**Acknowledgements.** This work was partially financially supported by the Government of the Russian Federation, Grant 074-U01.

### Введение

Лазеры на основе четырехвалентного хрома находят широкое применение в различных областях науки и техники. К достоинствам данного иона-активатора относится широкая полоса люминесценции (1–1,3 мкм) и высокие ( $2 \times 10^{-19} \text{ см}^2$ ) сечения вынужденного излучения в ближней инфракрасной области спектра по сравнению с редкоземельными ионами – например, эрбием и иттербием с полосой люминесценции 20–40 нм и сечениями  $0,07 \times 10^{-19} \text{ см}^2$  для эрбия [1] и  $0,3 \times 10^{-19} \text{ см}^2$  для иттербия [2] соответственно. Однако к особенностям хрома относится то, что он может находиться в нескольких валентных и координационных состояниях в одной кристаллической матрице, что сильно влияет на спектрально-люминесцентные свойства, и поэтому выбор матрицы для ионов является актуальной задачей. Активной

средой в лазерах на четырехвалентном хrome чаще всего являются монокристаллы ИАГ:Сг [3] и  $Mg_2SiO_4:Cr$  [4–6], поскольку данные среды демонстрируют наилучшие показатели по эффективности генерации. По сравнению с монокристаллами в стеклах с  $Cr^{4+}$  люминесценция и лазерная генерация соответственно практически отсутствуют. Это связано с сильными безызлучательными потерями в стеклах. По сравнению с традиционными, волоконные лазеры обладают рядом достоинств, например, компактными размерами и простотой эксплуатации. Разработка активных сред для таких лазеров – актуальная задача.

Одним из перспективных материалов является стеклокерамика, т.е. материал, где в объеме стекла распределены кристаллы. Данный материал объединяет в себе достоинства кристаллов (относительно высокий квантовый выход) и стекол (технологии вытяжки волокна). Существует ограниченное число работ, которые посвящены разработке и созданию стеклокерамик, активированных хромом [7–10]. Следует отметить, что вопросы, связанные с исследованием влияния режимов термообработки на спектрально-люминесцентные свойства стеклокерамики, пока еще недостаточно изучены. Исходя из этого, в настоящей работе проведены сравнительные спектрально-люминесцентные исследования свойств ионов хрома в стекле и форстеритовой стеклокерамике.

### Эксперимент

Методом высокотемпературного синтеза были получены образцы алюмосиликатных стекол (таблица). Исходное стекло было синтезировано при температуре 1610 °С в платиновых тиглях и отожжено при температуре 590 °С. Дополнительно в стекло вводился оксид титана  $TiO_2$ , который является нуклеатором, т.е. способствует образованию центров кристаллизации. При этом в исходном стекле происходит разделение на две фазы – в одной емкости имеется два стекловых расплава, не смешивающихся между собой, т.е. не растворяющихся один в другом [11]. При охлаждении такой системы получатся застывшие капли одной жидкости внутри другой – сферолиты. Если при последующей термообработке одна из подвергнутых расслоению фаз имеет большую склонность к кристаллизации, а другая – к стеклообразованию, то легко получится стеклокристаллический материал. Таким образом, при вторичной термообработке стекла были получены стеклокерамики. Различное время термообработки позволяет получать кристаллы с различными размерами и объемной долей кристаллической фазы.

Образцы	Режим термической обработки	Вес.% компонентов стекла	Вес.% $Cr_2O_3$
У0	Исходное стекло	$SiO_2$ – 43,4 $Al_2O_3$ – 17,8 $MgO$ – 17,5 $K_2O$ – 16,5 $TiO_2$ – 4,8	0,85
У1	Стеклокерамика 700 °С (8 ч), 800 °С (2 ч)		
У2	Стеклокерамика 700 °С (8 ч), 850 °С (2 ч)		
У3	Стеклокерамика 700 °С (8 ч), 900 °С (2 ч)		

Таблица. Состав образцов и режимы термообработки

Спектры поглощения регистрировались при помощи спектрофотометра «Cary 500» в диапазоне 400–1300 нм с шагом 0,1 нм и временем интеграции 0,1 с. Люминесценция в образцах возбуждалась второй гармоникой неодимового лазера Spectra physics millennia Xs и регистрировалась на монохроматоре (модель Acton-500, Acton Research Corporation) с приемником InGaAs (модель ID-441 фирмы «Acton Research Corporation»).

Рентгенограммы были получены с помощью многоцелевого рентгеновского дифрактометра высокого разрешения Rigaku Ultima IV (Япония). Использовалось излучение медного анода с  $\lambda_{(CuK\alpha)} = 0,15418$  нм. Напряжение на трубке составляло 40 кВ, ток – 40 мА, выходная мощность – 1,6 кВт. Радиус гониометра – 285 мм. Рентгенограмма снималась в диапазоне углов  $2\theta$  от 20° до 60° в геометрии съемки по Бреггу–Брентано. Время экспозиции с шагом 0,4 °/мин составило 100 мин.

Для расчета рентгенограммы образца были определены положения дифракционных пиков и вычислена относительная интегральная интенсивность. Расчет межплоскостных расстояний производился по формуле Вульфа–Брэгга. Размер частиц определялся по формуле Шеррера на основе положения и интенсивности на полуширине (FWHM) дифракционных максимумов.

### Результаты и обсуждения

Дифрактограммы исходного (У0) и термообработанного стекла (У3) представлены на графике (рис. 1). В график добавлена дифрактограмма форстерита из ICDD PDF2008, номер карточки 00-001-1290.

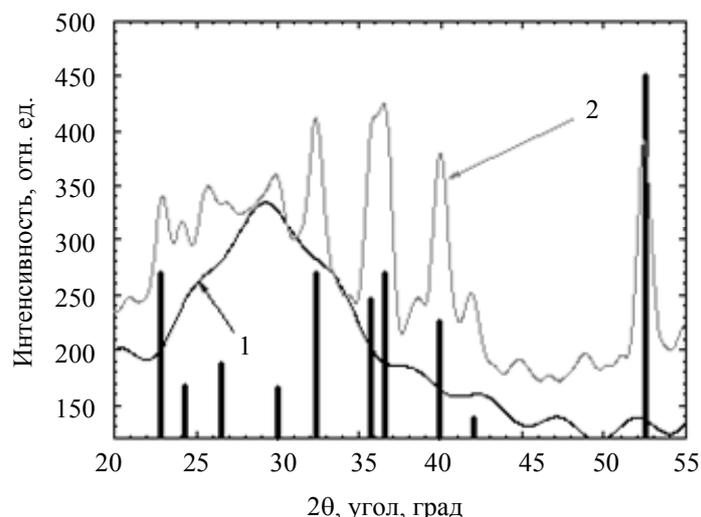


Рис. 1. Диффрактограммы исходного образца У0 (кривая 1) и образца после термообработки У3 (кривая 2). Сплошные вертикальные линии – диффрактограмма форстерита из ICDD PDF2008

В диффрактограмме исходного образца наблюдается только широкая полоса, связанная с взаимодействием рентгеновского излучения со структурой стекла, после термообработки появляются пики, которые соответствуют кристаллической фазе – форстериту  $Mg_2SiO_4$ . Размер нанокристаллов для термообработки при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч составил 15 нм, а при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  – около 20 нм.

На рис. 2, а, представлены спектры поглощения образцов стеклокерамики и исходного стекла.

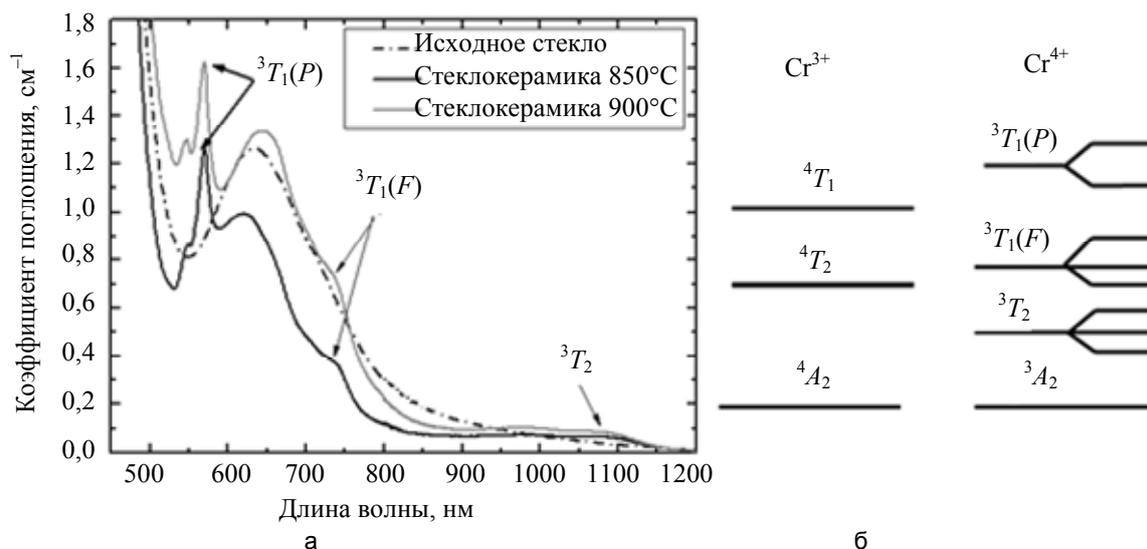


Рис. 2. Спектры поглощения ионов  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{4+}$  в стекле и стеклокерамике (а) и диаграмма энергетических уровней ионов  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{4+}$  (б)

Из графиков (рис. 2, а) видно, что вторичная термообработка приводит к появлению дополнительных полос поглощения, и они являются характерными для определенной валентной формы иона хрома. В отличие от стекла, в стеклокерамике могут присутствовать как ион  $Cr^{3+}$ , так и  $Cr^{4+}$ , которые могут располагаться и в стекле, и в нанокристаллической фазе.

Термообработка образцов приводит к появлению в их спектрах поглощения линий, характерных для кристаллов форстерита с четырехвалентным хромом. Отчетливо идентифицируются полосы поглощения в видимой области спектра с максимумами 570 нм, 660 нм и 740 нм, которые относятся к разрешенным электродипольным переходам  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_{1a}$ , а слабые полосы поглощения в области 1 мкм – к запрещенным по симметрии переходам  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ , характерным для  $Cr^{4+}$  в кристалле форстерита [12–14].

Широкие полосы поглощения, присущие  $Cr^{3+}$ -форстериту в областях 480 нм и 670 нм ( ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1, {}^2T_2, {}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1, {}^4T_2, {}^2E$ ), в спектрах поглощения перекрываются с полосами поглощения стеклянной матрицы (не более 500 нм), ионов  $Cr^{3+}$  в стекле и  $Cr^{4+}$ -форстерита.

Рассмотрим спектры люминесценции стекол и наностеклокерамик (рис. 3) и сравним их с аналогичными спектрами кристалла форстерита, активированного хромом.

В спектре люминесценции исходного образца проявляется одна полоса с максимумом в области 970 нм при возбуждении излучением лазерного диода на 532 нм. Это характерно для люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в стекле [8, 14]. Появление в образцах, прошедших термообработку, ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в окружении форстеритовой кристаллической матрицы подтверждается и спектрами люминесценции, которые были получены при возбуждении исследуемых образцов излучением лазерных диодов с длиной волны 532 нм. В этих спектрах люминесценции присутствует полоса с максимумом 1150 нм, что характерно для  $\text{Cr}^{4+}$ -форстерита [13, 14]. Одновременно с этим проявляется и широкая полоса с максимумом 970 нм (при возбуждении на длине волны 532 нм), наличие которой указывает на присутствие ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в стеклянной матрице [14, 15] и в кристаллической фазе форстерита [13].

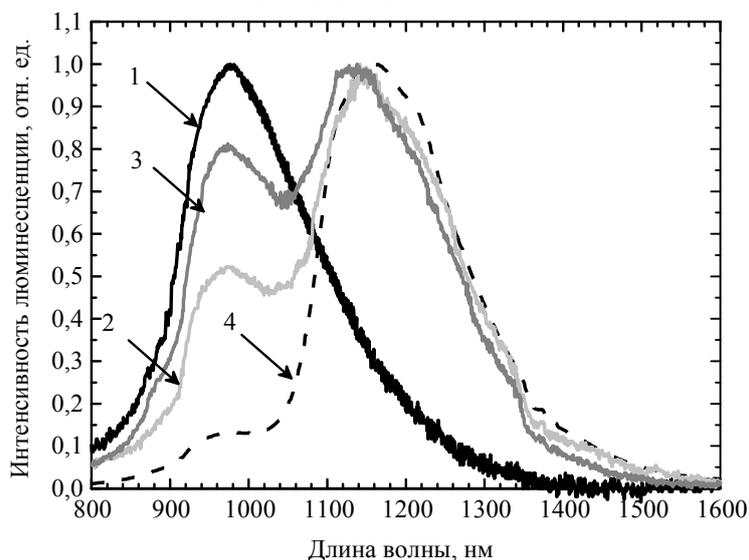


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов стекол (кривая 1) и стеклокерамик: Y2 (кривая 2) и Y3 (кривая 3) соответственно) в сравнении со спектрами монокристалла  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$  (кривая 4). Длина волны возбуждения 532 нм

### Заключение

Проведены сравнительные исследования спектрально-люминесцентных свойств форстеритовой наностеклокерамики и стекла, активированных ионами хрома. Показано, что в процессе термообработки выделяется кристаллическая фаза, которая представляет собой соединение состава  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (форстерит), куда входят ионы хрома. Исследования спектров поглощения и люминесценции позволили сделать вывод о том, что при термообработке трех- и четырехвалентные ионы хрома входят в форстеритовую кристаллическую фазу. Следует также отметить, что при термообработке не все ионы хрома переходят в кристаллическую фазу, часть из них остается в стеклообразной фазе, но увеличение длительности термообработки приводит к росту количества ионов хрома, вошедших в кристаллическую фазу. Результаты, полученные при выполнении данных исследований, могут быть использованы при разработке и создании стекла и наноразмерной стеклокерамики для волоконных перестраиваемых лазеров и широкополосных оптических усилителей ближнего инфракрасного диапазона, используемых в информационно-телекоммуникационных технологиях.

### References

1. Aseev V.A., Nikonorov N.V., Ul'yashenko A.M., Przhevuskii A.K., Fedorov Yu.K. Spectroluminescence properties of highly concentrated ytterbium-erbium phosphate glasses for microlasers. *Journal of Optical Technology*, 2006, vol. 73, no. 3, pp. 164–169.
2. Jaque D., Lagomacini J., Jacinto C., Catunda T. Continuous-wave diode-pumped Yb: glass laser with near 90% slope efficiency. *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 89, no.12, art. no. 121101. doi: 10.1063/1.2345828
3. Angert N.B., Borodin N.I., Garmash V.M., Zhitnyuk V.A., Okhrimchuk A.G., Siyuchenko O.G., Shestakov A.V. Lasing due to impurity color centers in yttrium aluminum garnet crystals at wavelengths in the range 1.35–1.45  $\mu\text{m}$ . *Sov. J. Quantum Electron*, 1988, vol. 18, pp. 73–74.
4. Petricevic V., Gayen S.K., Alfano R.R., Yamagishi K., Anzai H., Yamaguchi Y. Laser action in chromium-doped forsterite. *Applied Physics Letters*, 1988, vol. 52, no.13, pp. 1040–1042. doi: 10.1063/1.99203
5. Verdun H.R., Thomas L.M., Andrauskas D.M., McCollum T., Pinto A. Chromium-doped forsterite laser pumped with 1.06  $\mu\text{m}$  radiation. *Applied Physics Letters*, 1988, vol. 53, no. 26, pp. 2593–2595. doi: 10.1063/1.100537
6. Carrig T.J., Pollock C.R. Performance of a continuous-wave forsterite laser with krypton ion, Ti: sapphire, and Nd: YAF pump lasers. *IEEE Journal of Quantum Electron*, 1993, vol. 29, no. 11, pp. 2835–2844. doi: 10.1109/3.248943

7. Beall G.N. Glass-ceramics for photonic applications. *Glass Science and Technology: Glastechnische Berichte*, 2000, vol. 73, no. 1 suppl. C, pp. 3–11.
8. Ulyashenko A.M., Nikonorov N.V., Przhevuskii A.K. Forsterite nano glass-ceramics doped with  $Cr^{4+}$  ions for fiber lasers and amplifiers. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2007, vol. 71, no. 2, pp. 159–163. doi: 10.3103/S1062873807020049
9. Subbotin K.A., Smirnov V.A., Zharikov E.V., Iskhakova L.D., Senin V.G., Voronov V.V., Shcherbakov I.A. Nano-glass-ceramics containing chromium-doped  $LiGaSiO_4$  crystalline phases. *Optical Materials*, 2010, vol. 32, no. 9, pp. 896–902. doi: 10.1016/j.optmat.2010.01.016
10. Sharonov M.Yu., Bykov A.B., Owen S., Petricevic V., Alfano R.R., Beall G.H., Borelli N. Spectroscopic study of transparent forsterite nanocrystalline glass–ceramics doped with chromium. *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, 2004, vol. 21, no. 11, pp. 2046–2052.
11. Stookey S.D. *Ceramic body and method of making it*. Patent US, no. 2971853, 1961.
12. Jia W., Liu H., Jaffe S., Yen W.M., Denker B. Spectroscopy of  $Cr^{3+}$  and  $Cr^{4+}$  ions in forsterite. *Physical Review B*, 1991, vol. 43, no. 7, pp. 5234–5242. doi: 10.1103/PhysRevB.43.5234
13. Petricevic V. *Laser and Spectroscopic Properties of Chromium-Doped Forsterite*. PhD Dissertation. The City University of New-York, 1990, 137 p.
14. Koepke C., Wishniewski K., Grinberg M., Russell D.L., Holliday K. Optical spectroscopy and excited state absorption of the ZAS ( $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ ) glass doped with chromium. *Journal of Luminescence*, 1999, vol. 81, no. 4, pp. 301–312. doi: 10.1016/S0022-2313(99)00003-4
15. Hommerich U., Eilers H., Yen W.M., Hayben J.S., Aston M.K. Near infrared emission at 1.35  $\mu m$  in Cr doped glass. *Journal of Luminescence*, 1994, vol. 60-61, no. C, pp. 119–122.

- |                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| <b>Асеев Владимир Анатольевич</b>     | – кандидат физико-математических наук, ассистент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, Aseev@oi.ifmo.ru  |
| <b>Жуков Сергей Николаевич</b>        | – аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, sergzhukov@gmail.com  |
| <b>Кулешов Николай Васильевич</b>     | – доктор физико-математических наук, профессор, профессор, НИЦ оптических материалов и технологий БНТУ, Минск, Беларусь, nkuleshov@bntu.by   |
| <b>Курильчик Сергей Владимирович</b>  | – аспирант, НИЦ оптических материалов и технологий БНТУ, Минск, Беларусь, kurilchik@bntu.by  |
| <b>Мудрый Александр Викторович</b>    | – кандидат физико-математических наук, главный научный сотрудник, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь, a_mudryi@iftp.bas-net.by                                       |
| <b>Никоноров Николай Валентинович</b> | – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, nikonorov@oi.ifmo.ru   |
| <b>Рохмин Алексей Сергеевич</b>       | – ассистент кафедры ОТиМ, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, Rokhmin@oi.ifmo.ru  |
| <b>Ясюкевич Анатолий Сергеевич</b>    | – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент, НИЦ оптических материалов и технологий БНТУ, Минск, Беларусь, anatol@bntu.by  |
| <b>Vladimir A. Aseev</b>              | – PhD, assistant, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, Aseev@oi.ifmo.ru  |
| <b>Sergei N. Zhukov</b>               | – postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, sergzhukov@gmail.com  |
| <b>Nikolai V. Kuleshov</b>            | – D.Sc., Professor, Scientific Research Centre for Optical Materials and Technologies, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, nkuleshov@bntu.by                           |
| <b>Sergei V. Kurilchik</b>            | – postgraduate, Scientific Research Centre for Optical Materials and Technologies, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, kurilchik@bntu.by                               |
| <b>Alexander V. Mudryi</b>            | – PhD, Principal researcher, SSPA Scientific and Practical Material Research Center of NAS of Belarus, Minsk, Belarus, a_mudryi@iftp.bas-net.by  |
| <b>Nikolai V. Nikonorov</b>           | – D.Sc., Professor, Department head, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, nikonorov@oi.ifmo.ru   |
| <b>Alexei S. Rokhmin</b>              | – assistant, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, Rokhmin@oi.ifmo.ru   |
| <b>Anatoly S. Yasyukevich</b>         | – PhD, Associate professor, Associate professor, Scientific Research Centre for Optical Materials and Technologies, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, anatol@bntu.by |

Принято к печати 12.05.14  
Accepted 12.05.14