

Wieloskładnikowe szkła tytanowo-germanianowe dla podczerwonej fotoniki

Streszczenie. W pracy omówiono wieloskładnikowe szkła tytanowo-germanianowe domieszkowane pojedynczo jonami Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} i Ho^{3+} . Określono wpływ składnika TiO_2 na właściwości luminescencyjne w zakresie bliskiej podczerwieni jonów lantanowców w szklach barowo-galowo-germanianowych. Intensywność luminescencji jonów lantanowców jest wzmocniona w wyniku obecności TiO_2 . Wyniki badań luminescencyjnych szkieł są obiecujące pod kątem potencjalnych zastosowań w podczerwonej fotonice.

Abstract. In this work, multicomponent titanate-germanate glasses singly doped with Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Ho^{3+} ions are discussed. The influence of TiO_2 component on the near-infrared luminescent properties of lanthanide ions in barium-galloy-germanate glasses was determined. Luminescence intensities of lanthanide ions are enhanced in the presence of TiO_2 . Luminescent results for the studied glasses are promising in relation to potential applications in the infrared photonics. (**Multicomponent titanate-germanate glasses for infrared photonics**).

Słowa kluczowe: szkła nieorganiczne, jony lantanowców, właściwości spektroskopowe, luminescencja.

Keywords: inorganic glasses, lanthanide ions, spectroscopic properties, luminescence.

Wstęp

Znacznym zainteresowaniem w dziedzinie fotoniki oraz zaawansowanych materiałów optycznych cieszą się szkła nieorganiczne domieszkowane jonami lantanowców, które wykazują emisję promieniowania w zakresie podczerwieni. Do najbardziej znanych i popularnych układów emitujących promieniowanie podczerwone należą niskofononowe szkła domieszkowane trójwartościowymi jonami neodymu (Nd^{3+}), erbu (Er^{3+}), tulu (Tm^{3+}) oraz holmu (Ho^{3+}). Wykazują one szczególną aktywność optyczną, dzięki której mogą znaleźć szerokie zastosowanie między innymi w technice laserowej oraz w konstrukcji światłowodów aktywnych i wzmacniaczy optycznych dla układów telekomunikacyjnych. Szkła domieszkowane jonami Nd^{3+} są atrakcyjne ze względu na główne przejście laserowe ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ przy długości fali około 1,06 μm . Warto w tym miejscu wspomnieć, że drugą w historii akcję laserową przeprowadzono w 1961 roku na szkłe domieszkowanym jonami Nd^{3+} [1].

Możliwość wyciągania włókien szklanych z wyjściowych szkieł przyczyniła się do wzrostu zainteresowania oraz znacznego rozwoju światłowodów działających w obrębie tzw. okien telekomunikacyjnych. W obrębie trzeciego okna telekomunikacyjnego przy długości fali 1,5 μm obserwuje się najmniejszą tłumienność sygnału w światłowodach, dlatego szkła domieszkowane jonami Er^{3+} emitujące promieniowanie w tym zakresie spektralnym cieszą się szczególnym zainteresowaniem ze względu na możliwości praktycznych zastosowań w podczerwonej fotonice. Kolejnym ważnym kierunkiem badań w obszarze fotoniki jest poszukiwanie wydajnych układów emitujących promieniowanie w zakresie bliskiej podczerwieni od 1,8 μm do 2 μm , ze względu na potencjalne zastosowania, na przykład w bezpiecznych dla oczu radarach laserowych lub laserach medycznych w chirurgii. Do tych układów można zakwalifikować szkła domieszkowane jonami tulu i holmu, które wykazują intensywne pasma emisji w zakresie podczerwonym związane z przejściami ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ (Tm^{3+}) przy 1,8 μm oraz ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho^{3+}) przy długości fali 2 μm .

Do tej problematyki nawiązuje również niniejsza praca. Badania opisane w pracy przeprowadzono w 2022 roku, który został uznany międzynarodowym rokiem szkła. Przedmiotem badań były wieloskładnikowe szkła barowo-galowo-germanianowe z zawartością TiO_2 , należące do rodziny niskofononowych szkieł tlenkowych atrakcyjnych dla podczerwonej fotoniki. Określono właściwości emisyjne wybranych jonów lantanowców w szklach z relatywnie dużą

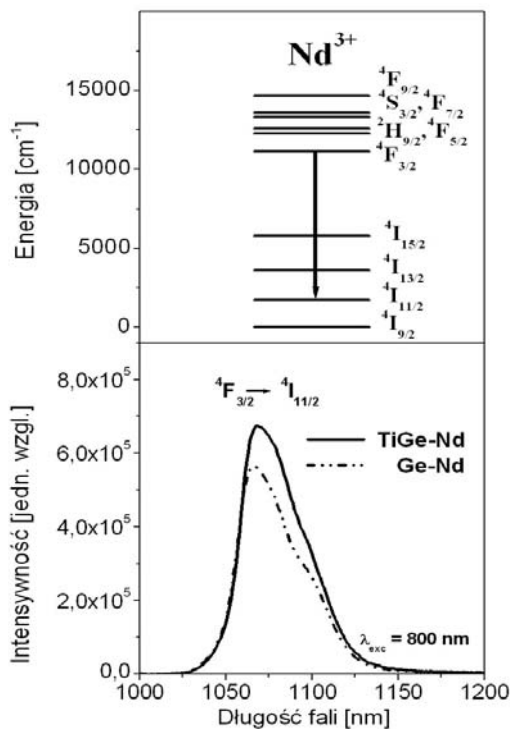
zawartością dwutlenku tytanu (30% molowych), w których stosunek molowy $GeO_2:TiO_2$ wynosi 1:1. Dotychczasowe wyniki badań udokumentowane w literaturze jednoznacznie wskazują, że dwutlenek tytanu TiO_2 pełnił jedynie rolę składnika modyfikującego szkło i jego stężenie nie przekraczało w większości przypadków 15% molowych [2].

Matryca szkła $BaO-Ga_2O_3-GeO_2$ należy do stabilnych chemicznie i termicznie układów, które badano w funkcji różnych modyfikatorów R_2O_3 , gdzie $R = Y, Al, La$ lub Gd [3] i uznano jako obiecującą do zastosowań laserowych [4]. Określono jej właściwości optyczne, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości laserowych w podczerwieni. Zbadano szkła barowo-galowo-germanianowe zawierające jony Tm^{3+} [5], Pr^{3+} [6], Ho^{3+} [7] i Ho^{3+}/Er^{3+} [8]. Opisano także oddziaływanie między jonami metali przejściowych, to jest Cr^{3+} i jonami lantanowców (Ho^{3+}) i ich wpływ na właściwości emisyjne tych szkieł w zakresie podczerwieni [9]. Szkła barowo-galowo-germanianowe wykazują dużą przydatność do wytworzenia włókien [10]. Określono właściwości emisyjne w zakresie bliskiej podczerwieni jonów Tm^{3+} [11], Tm^{3+}/Ho^{3+} [12], Yb^{3+}/Ho^{3+} i $Yb^{3+}/Tm^{3+}/Ho^{3+}$ [13] w szklach barowo-galowo-germanianowych i ich włóknach szklanych.

W prezentowanej pracy omówiono wieloskładnikowe szkła tytanowo-germanianowe domieszkowane pojedynczo jonami Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} oraz Ho^{3+} . Przedstawiono wpływ obecności TiO_2 na właściwości luminescencyjne jonów lantanowców w szklach barowo-galowo-germanianowych. Skoncentrowano się na właściwościach luminescencyjnych szkieł w zakresie bliskiej podczerwieni. Do syntezy szkieł tytanowo-germanianowych z jonami Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} i Ho^{3+} zastosowano metodę wysokotemperaturowego topienia. Do syntezy szkieł wykorzystano tlenkowe materiały wyjściowe o bardzo wysokiej czystości (99,99% Sigma Aldrich). Mieszanki substratów topiono w temperaturze $T = 1200^\circ C$ przez okres $t = 45$ minut. Otrzymano amorficzne układy domieszkowane pojedynczo jonami lantanowców o składzie chemicznym: $30TiO_2-30GeO_2-30BaO-9,5Ga_2O_3-0,5Ln_2O_3$ (gdzie $Ln = Nd, Er, Tm$ lub Ho). Skład chemiczny szkieł podano w % mol. Właściwości emisyjne porównano do analogicznych układów otrzymanych w nieobecności TiO_2 : $60GeO_2-30BaO-9,5Ga_2O_3-0,5Ln_2O_3$. Metody pomiarowe, warunki eksperymentalne syntezy i budowa chemiczna wieloskładnikowych szkieł oraz ich wybrane właściwości fizykochemiczne z zastosowaniem różnorodnych technik badawczych przedstawiono we wcześniejszej pracy [14].

Wpływ obecności TiO₂ na właściwości luminescencyjne szkieł barowo-galowo-germanianowych zawierających jony lantanowców w zakresie bliskiej podczerwieni

Spośród jonów lantanowców, trójwartościowe jony Nd³⁺ oraz Er³⁺ znalazły największą popularność i możliwość praktycznego zastosowania ze względu na korzystne położenie swoich stanów energetycznych. Literatura dotycząca właściwości spektroskopowych jonów Nd³⁺ i Er³⁺ w szklach nieorganicznych jest bardzo bogata. Dotyczy przede wszystkim właściwości emisyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni. Struktura stanów energetycznych trójwartościowych jonów Nd³⁺ umożliwia generowanie światła laserowego w zakresie bliskiej podczerwieni. Szklka wykazują trzy pasma luminescencyjne w zakresie bliskiej podczerwieni przy długości fali około 0,89 μm, 1,06 μm oraz 1,35 μm, które odpowiadają przejściom ⁴F_{3/2} → ⁴I_{J/2} (gdzie J = 9, 11, 13) jonów Nd³⁺. Najbardziej intensywne pasmo emisyjne położone przy długości fali około 1,06 μm odpowiada głównemu przejściu laserowemu ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} jonów neodymu [15] i przedstawiono je na rysunku 1. Intensywność emisji związanej z przejściem laserowym ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} jonów Nd³⁺ w wieloskładnikowych szklach barowo-galowo-germanianowych rośnie w obecności TiO₂.



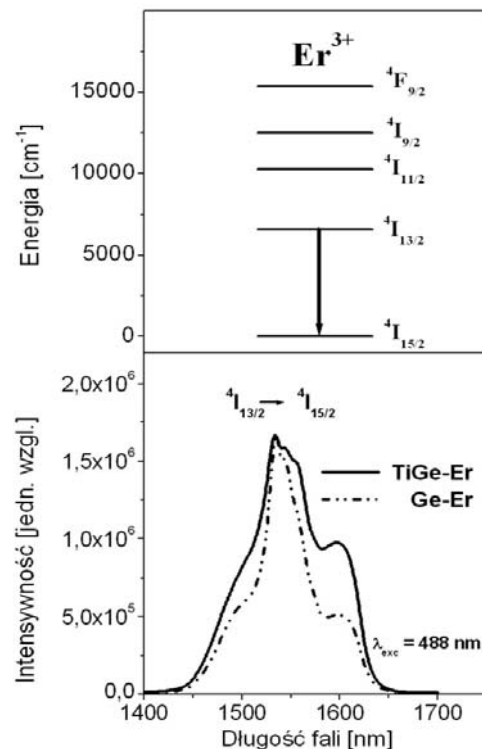
Rys.1. Luminescencja w zakresie bliskiej podczerwieni w szklach barowo-galowo-germanianowych przy braku i obecności TiO₂, związana z przejściem laserowym ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} jonów Nd³⁺ przedstawionym na schemacie stanów energetycznych

Podobną sytuację zaobserwowano dla szkieł tytanowo-germanianowych zawierających trójwartościowe jony Er³⁺, które wykazują pasmo luminescencyjne przy długości fali około 1,53 μm. Pasma to odpowiada głównemu przejściu laserowemu ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} trójwartościowych jonów Er³⁺ [16] i jest często wykorzystywane w technologii światłowodowej. W celu oszacowania szerokości spektralnej pasma emisji zdefiniowanej jako parametr FWHM (*ang. Full Width at Half Maximum*), zmierzone widma luminescencyjne jonów Er³⁺ zostały znormalizowane. W tabeli 1 porównano wyniki badań do parametrów FWHM, które wcześniej otrzymano dla szkieł na bazie metali ciężkich [17].

Tabela 1. Szerokości spektralne pasma emisji (FWHM) w bliskiej podczerwieni jonów Er³⁺ w wybranych matrycach szklanych

Matryca szkła	FWHM [nm]
45PbO-9,5Ga ₂ O ₃ -45GeO ₂ -0,5Er ₂ O ₃	88
45PbO-9,5Ga ₂ O ₃ -45SiO ₂ -0,5Er ₂ O ₃	70
45PbO-9,5Ga ₂ O ₃ -45P ₂ O ₅ -0,5Er ₂ O ₃	50
45PbO-9,5Ga ₂ O ₃ -45B ₂ O ₃ -0,5Er ₂ O ₃	90
30TiO ₂ -30GeO ₂ -30BaO-9,5Ga ₂ O ₃ -0,5Er ₂ O ₃	65
60GeO ₂ -30BaO-9,5Ga ₂ O ₃ -0,5Er ₂ O ₃	50

Szerokość pasma luminescencji związanej z przejściem laserowym ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} rośnie o 30% w obecności TiO₂. Parametr FWHM zmienia się z 50 nm (0% TiO₂) do 65 nm (30% TiO₂). Parametr FWHM dla jonów Er³⁺ jest niezwykle istotny z punktu widzenia zastosowania badanych układów szklanych do budowy szerokopasmowych podczerwonych laserów przestrajalnych. Na rysunku 2 przedstawiono znormalizowane widma emisji jonów Er³⁺ w badanych szklach przy braku i obecności TiO₂.



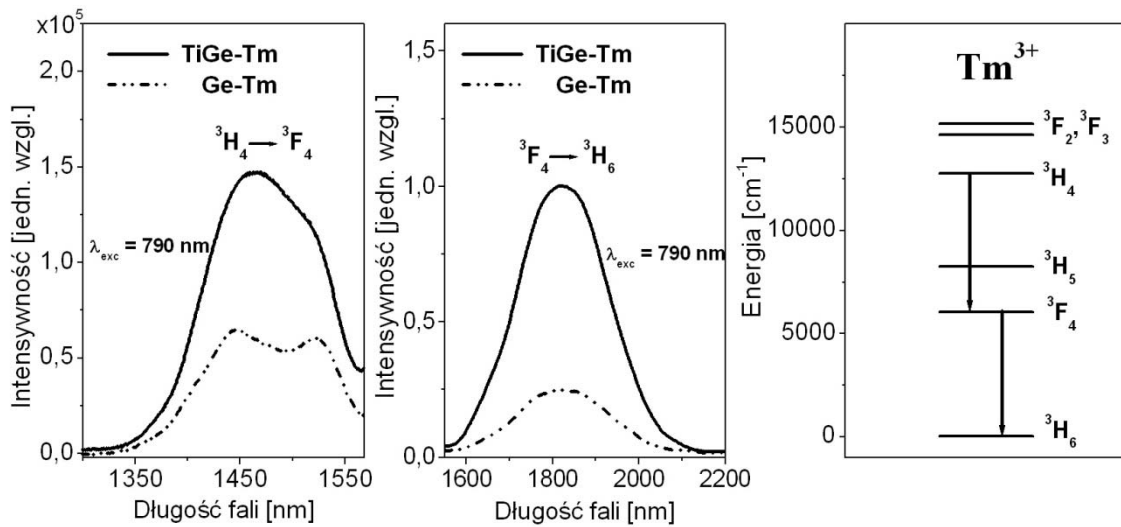
Rys.2. Luminescencja w zakresie bliskiej podczerwieni w szklach barowo-galowo-germanianowych przy braku i obecności TiO₂, związana z przejściem laserowym ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} jonów Er³⁺ przedstawionym na schemacie stanów energetycznych

Na zakończenie przedstawiono wyniki badań szkieł emitujących promieniowanie podczerwone w zakresie od 1,8 μm do 2 μm. Jest to możliwe ze względu na obecność jonów Tm³⁺ lub Ho³⁺ pełniących rolę domieszek optycznie aktywnych. Warto w tym miejscu wspomnieć, że obydwa jony lantanowców (Tm³⁺ i Ho³⁺) mają korzystny schemat stanów energetycznych umożliwiający emisję podczerwoną również w zakresie 1,2 - 1,45 μm.

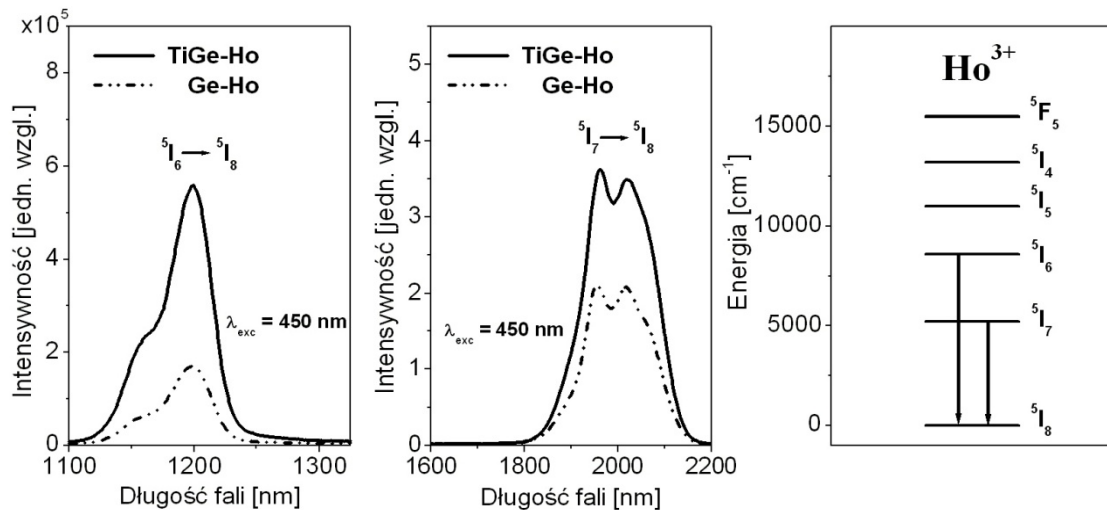
W przypadku jonów tulu obserwuje się dwa pasma emisyjne przy 1,45 μm i 1,8 μm, które odpowiadają przejściom ³H₄ → ³F₄ i ³F₄ → ³H₆ (Tm³⁺). Przekazanie energii wzbudzenia do stanu ³F₄ jonów tulu jest poprzedzone bardzo wydajnym pompowaniem wyżej leżącego stanu ³H₄ i procesem relaksacji krzyżowej między dwoma sąsiednimi jonami Tm³⁺: ³H₄ + ³H₆ → ³F₄ + ³F₄ [18]. W przypadku jonów Ho³⁺ obserwuje się także dwa pasma emisji w podczerwieni odpowiadające przejściom ⁵I₆ → ⁵I₈

przy 1,2 μm i $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ przy długości fali 2 μm . W obydwu przypadkach intensywność emisji lantanowców w szklach różnie w obecności TiO_2 . Widma luminescencyjne jonów

Tm^{3+} i Ho^{3+} w zakresie bliskiej podczerwieni oraz omawiane przejścia laserowe widoczne na schematach stanów energetycznych przedstawiono na rysunkach 3 i 4.



Rys.3. Luminescencja w zakresie bliskiej podczerwieni w szklach barowo-galowo-germanianowych przy braku i obecności TiO_2 , związana z przejściami $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ i $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ jonów Tm^{3+} przedstawionymi na schemacie stanów energetycznych



Rys.4. Luminescencja w zakresie bliskiej podczerwieni w szklach barowo-galowo-germanianowych przy braku i obecności TiO_2 , związana z przejściami $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ i $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ jonów Ho^{3+} przedstawionymi na schemacie stanów energetycznych

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały korzystny wpływ obecności dwutlenku tytanu TiO_2 w wieloskładnikowych szklach barowo-galowo-germanianowych na właściwości emisyjne jonów lantanowców w zakresie bliskiej podczerwieni. Intensywność pasm emisyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni związanych z głównymi przejściami $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (Nd^{3+}), $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}), $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ i $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}), $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ i $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (Ho^{3+}) jonów lantanowców znacznie różnie w szklach barowo-galowo-germanianowych zawierających TiO_2 . Przejścia te mają istotne praktyczne znaczenie ze względu na zastosowania w technice laserowej i światłowodowej. Otrzymane wyniki badań szkieł tytanowo-germanianowych aktywowanych lantanowcami potwierdzają ich przydatność w podczerwonej fotonice.

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki, grant nr 2018/31/B/ST8/00166

Autorzy: mgr inż. Karolina Kowalska, Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice, E-mail: karolina.kowalska@us.edu.pl; dr Marta Kuwik, Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice, E-mail: marta.kuwik@us.edu.pl; prof. dr hab. inż. Joanna Pisarska, Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice, E-mail: joanna.pisarska@us.edu.pl; prof. dr hab. Dominik Dorosz, Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Al. Mickiewicza 30 30-059 Kraków, E-mail: ddorosz@agh.edu.pl; prof. dr hab. Wojciech Pisarski, Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice, E-mail: wojciech.pisarski@us.edu.pl

LITERATURA

- [1] Snitzer E., Optical maser action of Nd^{3+} in a barium crown glass, *Phys. Rev. Lett.*, 7 (1961), 444-446
- [2] De Mello L.B., Sigoli F.A., Mazali I.O., Structural and optical properties of erbium and ytterbium codoped germanioboro phosphate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, 97 (2014), 2462-2470
- [3] Jewell J.M., Higby P.L., Aggarwal I.D., Properties of $\text{BaO-R}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ ($\text{R} = \text{Y, Al, La, and Gd}$) glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994), 697-700

- [4] Bayya S.S., Chin G.D., Sanghera J.S., Aggarwal I.D., Germanate glass as a window for high energy laser systems, *Opt. Express*, 14 (2006), 11687-11693
- [5] Wen X., Tang G., Wang J., Chen X., Qian Q., Yang Z., Tm³⁺ doped barium gallo-germanate glass single-mode fibers for 2.0μm laser, *Opt. Express*, 23 (2015), 7722-7731
- [6] Pisarska J., Kowal M., Kochanowicz M., Zmojda J., Dorosz J., Dorosz D., Pisarski W.A., Influence of BaF₂ and activator concentration on broadband near-infrared luminescence of Pr³⁺ ions in gallo-germanate glasses, *Opt. Express*, 24 (2016), 2427-2435
- [7] Pisarska J., Kuwik M., Górny A., Kochanowicz M., Zmojda J., Dorosz J., Dorosz D., Sitarz M., Pisarski W.A., Holmium doped barium gallo-germanate glasses for near-infrared luminescence at 2000 nm. *J. Lumin.* 215 (2019) 116625
- [8] Tang G., Wen X., Qian Q., Zhu T., Liu W., Sun M., Chen X., Yang Z., Efficient 2.0 μm emission in Er³⁺/Ho³⁺ co-doped barium gallo-germanate glasses under different excitations for mid-infrared laser, *J. Alloys Compd.*, 664 (2016), 19-24
- [9] Pisarska J., Kuwik M., Górny A., Dorosz J., Kochanowicz M., Zmojda J., Sitarz M., Dorosz D., Pisarski W.A., Influence of transition metal ion concentration on near-infrared emission of Ho³⁺ in barium gallo-germanate glasses, *J. Alloys Compd.*, 793 (2019), 107-114
- [10] Guerineau T., Strutynski C., Skopak T., Morency S., Hanafi A., Calvazara F., Ledemi Y., Danto S., Cardinal T., Messaddeq Y., Fargini E., Extended germano-gallate fiber drawing domain: from germanates to gallates optical fibers, *Opt. Mater. Express*, 9 (2019), 2437-2445
- [11] Tang G., Wen X., Huang K., Qian G., Lin W., Cheng H., Jiang L., Qian Q., Yang Z., Tm³⁺-doped barium gallo-germanate glass single-mode fiber with high gain per unit length for ultracompact 1.95μm laser, *Appl. Phys. Express*, 11 (2018), 032701
- [12] Kochanowicz M., Zmojda J., Miluski P., Baranowska A., Leich M., Schwuchow A., Jäger M., Kuwik M., Pisarska J., Pisarski W.A., Dorosz D., Tm³⁺/Ho³⁺ co-doped germanate glass and double-clad optical fiber for broadband emission and lasing above 2 μm, *Opt. Mater. Express*, 9 (2019), 1450-1458
- [13] Kochanowicz M., Zmojda J., Miluski P., Baranowska A., Ragin T., Dorosz J., Kuwik M., Pisarski W.A., Pisarska J., Leśniak M., Dorosz D., 2 μm emission in gallo-germanate glasses and glass fibers co-doped with Yb³⁺/Ho³⁺ and Yb³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺, *J. Lumin.*, 211 (2019), 341-346
- [14] Pisarski W.A., Kowalska K., Kuwik M., Polak J., Pietrasik, E., Goryczka T., Pisarska J., Novel multicomponent titanate-germanate glasses: synthesis, structure, properties, transition metal, and rare earth doping, *Materials*, 13 (2020), 4422
- [15] Pisarska J., Ryba-Romanowski W., Dominiak-Dzik G., Goryczka T., Pisarski W.A., Nd-doped oxyfluoroborate glasses and glass-ceramics for NIR laser applications, *J. Alloys Compd.*, 451 (2008), 223-225
- [16] Pisarski W.A., Pisarska J., Lisiecki R., Ryba-Romanowski W., Erbium-doped lead silicate glass for near-infrared emission and temperature-dependent up-conversion applications, *Opto-Electron. Rev.*, 25 (2017) 238-241
- [17] Pisarska J., Pisarski W.A., Lisiecki R., Ryba-Romanowski W., Phonon sideband analysis and near-infrared emission in heavy metal oxide glasses, *Materials*, 14 (2021), 121
- [18] Han Y.S., Song J.H., Heo J., Analysis of cross relaxation between Tm³⁺ ions in PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃-GeO₂ glass, *J. Appl. Phys.*, 94 (2003) 2817-2820