

УДК 535.71

## ИК-ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИФОСФАТА $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , СОДЕРЖАЩЕГО ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ $\text{Vi}^+$

© 2023 г. А. Н. Романов<sup>1, \*</sup>, А. А. Капустин<sup>1</sup>, Е. В. Хаула<sup>1</sup>, А. М. Кули-заде<sup>2</sup>, В. Н. Корчак<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: alexey.romanov@list.ru

Поступила в редакцию 22.02.2023 г.

После доработки 02.05.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Кристаллизацией из расплава получены образцы полифосфата рубидия-бария  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , содержащего примесные монокаатионы висмута. Использовался расплав стехиометрического состава, а также расплавы с избытком рубидия или бария. Образцы демонстрируют широкополосную фотолюминесценцию в ближнем ИК-диапазоне. На основании анализа фотолюминесценции образцов сделан вывод о наличии в них двух типов излучающих центров, преимущественное образование которых зависит от состава расплава. Показано, что один из люминесцентных центров представляет собой монокаатион висмута, замещающий катион бария, причем он в основном образуется из расплава, обедненного барием. Второй люминесцентный центр, представляющий собой монокаатион  $\text{Vi}^+$  в положении рубидия, образуется преимущественно при кристаллизации расплава, обедненного рубидием.

**Ключевые слова:** фотолюминесценция, кристаллы полифосфатов, монокаатион висмута

DOI: 10.31857/S0002337X2307014X, EDN: QSRANA

### ВВЕДЕНИЕ

Оптически-активные центры, содержащие катионы висмута низкой валентности, демонстрируют долгоживущую широкополосную фотолюминесценцию (ФЛ) в ближнем ИК (БИК)-диапазоне. Впервые такая ФЛ была обнаружена в стеклах на основе  $\text{SiO}_2$  [1–3], затем она была найдена и в висмутсодержащих стеклах другого состава: боратных [4, 5], фосфатных [5–7], германатных [8–11], халькогенидных [12, 13], галогенидных [14, 15]. Интересной особенностью этих материалов является множественность ФЛ-центров в БИК. Они представлены как монокаатионом висмута  $\text{Vi}^+$ , так и поликаатионами, образующимися при агрегации монокаатиона. Висмут легко образует многочисленные поликаатионы и кластеры [16–18], чем и объясняется множественность излучающих центров. Это обстоятельство затрудняет использование висмутсодержащих стекол в качестве активной среды лазера или усилителя, поскольку наличие различных кластеров и поликаатионов обуславливает оптические потери в средах с высоким уровнем легирования. Как уже отмечалось ранее, образование поликаатионов висмута можно предотвратить в оптической среде на основе кристаллического материала, до-

пускающего легирование только изоморфной примесью монокаатиона  $\text{Vi}^+$ . Ранее сделанные оценки [19] показывают, что ион  $\text{Vi}^+$  должен изоморфно (и изовалентно) замещать катионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ .

Действительно, была продемонстрирована БИК-ФЛ примесного центра  $\text{Vi}^+$  в многочисленных кристаллических галогенидах:  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{CsI}$ ,  $\text{KAlCl}_4$ ,  $\text{RbAlCl}_4$ ,  $\text{CsAlCl}_4$ ,  $\text{KMgCl}_3$ ,  $\text{RbMgCl}_3$ ,  $\text{CsMgCl}_3$ ,  $\text{KCdCl}_3$ ,  $\text{RbCdCl}_3$ ,  $\text{RbY}_2\text{Cl}_7$ ,  $\text{CsCdCl}_3$ ,  $\text{CsCdBr}_3$  [20–27]. Также была подробно изучена ФЛ примесного монокаатиона  $\text{Vi}^+$  в составе циклотрифосфатов  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9$ , где  $\text{A}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{B}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  [28, 29]. Циклотрифосфаты интересны тем, что кристаллизуются из расплава, близкого по составу к стехиометрическому, содержащему большое количество кислотного компонента — оксида фосфора. По содержанию фосфора такие расплавы можно отнести к метафосфатным, для которых отношение  $\text{P/O} = 3$ . Высокая кислотность метафосфатного расплава способствует образованию в нем значительной концентрации монокаатиона  $\text{Vi}^+$  по реакции синпропорционирования:  $2\text{Vi}^0 + \text{Vi}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Vi}^+$  [5]. Помимо циклотрифосфатов, из метафосфатных расплавов также могут кристаллизоваться и фазы полифосфатно-

**Таблица 1.** Составы исходной шихты для приготовления образцов висмутсодержащей фазы  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ 

Состав, мол. доли		
образец 1 (стехиометрическое отношение Rb/Ba)	образец 2 (избыток Ba относительно стехиометрии)	образец 3 (избыток Rb относительно стехиометрии)
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - 2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - 2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - 2$
$\text{RbNO}_3 - 1$	$\text{RbNO}_3 - 0.95$	$\text{RbNO}_3 - 1.05$
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - 1$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - 1.05$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - 1.1$
$\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.08$	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.08$	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.08$
$(\text{NH}_2)_2\text{CO} - 0.5$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} - 0.5$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} - 0.5$

го типа, в которых фосфатная анионная подрешетка образует бесконечные полимерные цепи, а не шестичленные кольца, как в циклотрифосфатах [30]. Поскольку в циклотрифосфатах БИК-ФЛ монокатиона висмута была ранее подробно охарактеризована, было бы любопытно изучить ФЛ  $\text{Vi}^+$  и в кристаллах полифосфатного структурного типа, чего ранее не делалось. Это особенно интересно в контексте изучения БИК-ФЛ висмутсодержащих фосфатных стекол, поскольку полифосфатные кристаллы представляют собой структурную модель стекол, близких к метафосфатному составу. Кроме того, кристаллические фазы полифосфатов обладают хорошими механическими свойствами, по-видимому, из-за наличия длинных ковалентно-связанных цепей фосфатных анионов.

Подходящей кристаллической фазой для изучения вхождения монокатиона  $\text{Vi}^+$  является смешанный полифосфат рубидия-бария  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_3$  [31], поскольку он плавится конгруэнтно при умеренной температуре, что облегчает проведение исследований. Ниже приводятся результаты работы по приготовлению материалов на основе фазы  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_3$ , содержащей оптически активные монокатионы висмута, и исследованию их ФЛ в БИК-диапазоне.

Эта работа преследовала двоякую цель: во-первых, продолжить изучение спектров ФЛ и возбуждения ФЛ монокатиона  $\text{Vi}^+$  в различных кристаллических матрицах и, во-вторых, исследовать смешанные полифосфаты, содержащие примесные ионы  $\text{Vi}^+$ , как новые материалы для применения в области фотоники и квантовой электроники.

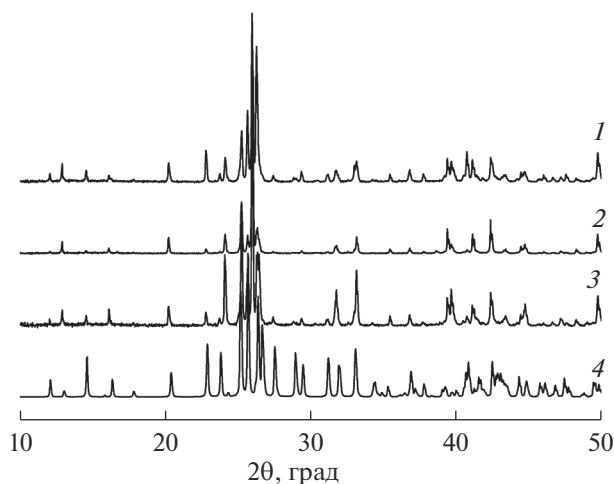
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ФЛ примесного монокатиона  $\text{Vi}^+$  изучалась в образцах полифосфата  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , полученных кристаллизацией из расплавов со стехиометрическим соотношением Rb/Ba, а также с избытком бария и рубидия относительно стехиометрии. Составы исходной шихты, использованной для приготовления расплавов, приведены в табл. 1.

Компоненты шихты тщательно перетирались в ступке, после чего полученная смесь помещалась в корундовый тигель и нагревалась со скоростью  $3\text{--}5^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $700^\circ\text{C}$ . Затем шихта охлаждалась, перетиралась еще раз и помещалась в трубчатую печь, нагретую до  $900^\circ\text{C}$ , в результате чего происходило ее плавление. Образовавшийся расплав периодически перемешивался вращательными движениями тигля и вновь помещался в печь. После такой гомогенизации расплав за 5 мин охлаждался до  $800^\circ\text{C}$ , и дальнейшее охлаждение осуществлялось со скоростью  $1.7^\circ\text{C}/\text{мин}$ . При достижении температуры  $780^\circ\text{C}$  в расплав вносились кристаллическая затравка, представляющая собой небольшой фрагмент кристалла  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ . После охлаждения до  $700^\circ\text{C}$  полностью закристаллизованный образец вынимали из печи, и он быстро остывал до комнатной температуры.

Фазовый состав полученных образцов определялся методом порошковой дифрактометрии с использованием прибора Rigaku Smartlab SE ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ).

Спектры ФЛ в БИК-диапазоне регистрировались при помощи спектрометра SDH-IV (Solar LS), оснащенного линейным InGaAs-сенсором G9212-512 (Hamamatsu). Для возбуждения БИК-ФЛ использовался набор компактных лазерных модулей с длиной волны излучения 445, 532, 665 и 685 нм. Спектры возбуждения ФЛ регистрировались при помощи перестраиваемого источника излучения на основе галогенной лампы Osram HLX 64640 Xenophot 150W, модулятора излучения SR540 (Stanford Research Systems) и управляемого ПК монохроматора МДР-206 (ЛОМО). ФЛ образцов регистрировалась при этом с помощью InGaAs-фотоприемника (производство ОАО "Полюс"), сигнал с которого подавался на синхронный усилитель SR830 (Stanford Research Systems), куда также приходил опорный сигнал с модулятора излучения. После синхронного усилителя сигнал поступал на АЦП, управляемый ПК, где происходило накопление спектральных данных. При регистрации спектров возбуждения ФЛ регистрировалась в полосе 1000–1250 нм. Для выделения этой полосы перед фотоприемником помещались



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов 1–3 висмутсодержащего полифосфата  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  (см. табл. 1), для сравнения показана эталонная дифрактограмма 4, рассчитанная для известной 3D-структуры  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ .

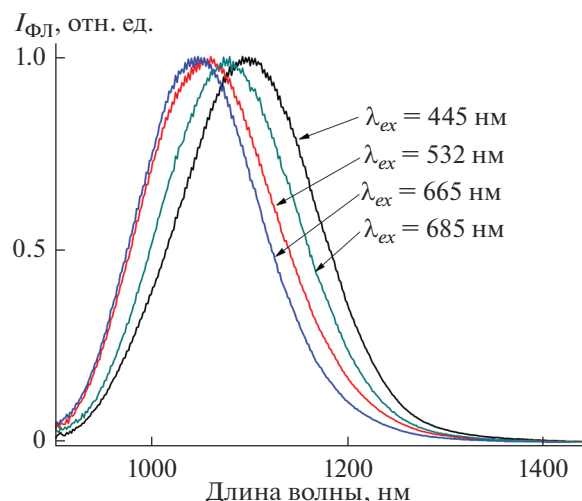
интерференционные фильтры производства Thorlabs и Edmund Optics.

Полученные спектры корректировались с учетом кривых спектральной чувствительности фотоприемника (спектры ФЛ) и испускания источника возбуждения ФЛ (спектры возбуждения ФЛ).

Методика регистрации кинетических кривых затухания БИК-ФЛ после импульсного возбуждения была описана нами ранее [32]. Для возбуждения ФЛ использовалось сфокусированное излучение лазерного диода (длина волны излучения 665 и 685 нм), модулированное в виде последовательности прямоугольных импульсов большой скважности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана дифрактограмма образца, полученного из расплава со стехиометрическим отношением  $\text{Rb}/\text{Ba}$  (образец 1). Также приведена эталонная дифрактограмма, рассчитанная при помощи программы Visualize исходя из известной трехмерной структуры кристаллической ячейки  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  [31]. Можно отметить хорошее соответствие экспериментальной и расчетной дифрактограмм. Небольшие различия вызваны, по-видимому, эффектом текстурирования в порошке сильно анизотропной фазы  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ . Анизотропия механических свойств  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  объясняется наличием в структуре бесконечных полифосфатных цепей, придающих кристаллу особую прочность вдоль их направления. Этим также обусловлены значительно большая механическая прочность и устойчивость кристалла полифосфата к раскалыванию по сравнению с ранее исследованными циклотрифосфатами схожего состава. Об-



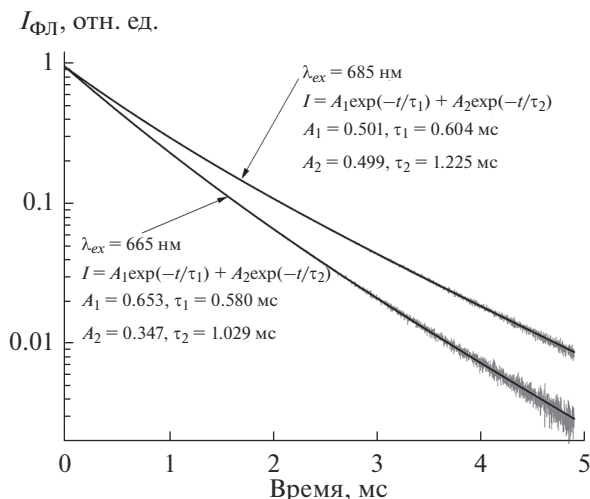
**Рис. 2.** Спектры ФЛ полифосфата  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  (образец 1), содержащего изоморфную примесь ионов  $\text{Bi}^+$ , при возбуждении светом с различной длиной волны ( $\lambda_{ex}$ ).

разцы 2 и 3, полученные из расплавов с отклонением от стехиометрического состава, обладают схожими рентгенограммами, присутствие следов новых фаз на них не наблюдается (рис. 1). Таким образом, во всех случаях была получена целевая фаза полифосфата без заметного количества примесей.

Все приготовленные образцы полифосфата  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  демонстрируют интенсивную БИК-ФЛ (рис. 2). ФЛ происходит в диапазоне, характерном для эмиссии монокациона  $\text{Bi}^+$  в различных материалах (фосфатные и силикатные стекла, цеолиты [1–3, 5–7, 18]). На рис. 2 изображен спектр ФЛ образца, полученного кристаллизацией из расплава со стехиометрическим соотношением  $\text{Rb}/\text{Ba}$  при возбуждении светом с различной длиной волны. Видно, что существует выраженная зависимость формы спектра ФЛ и положения его максимума от длины волны возбуждающего света, что свидетельствует о наличии неоднородного уширения спектра ФЛ, очевидно, за счет наличия нескольких различных типов излучающих центров.

Для установления свойств различных излучающих центров в исследуемом материале была исследована кинетика затухания ФЛ в условиях импульсного возбуждения. При этом использовались импульсы лазерных источников с различной длиной волны так, чтобы можно было преимущественно возбуждать ФЛ-центры, излучающие в области коротких (возбуждение на  $\lambda_{ex} = 665$  нм) и длинных (возбуждение на  $\lambda_{ex} = 685$  нм) волн (рис. 3).

Из рис. 3 очевидно, что при двух различных условиях возбуждения ФЛ висмутсодержащего образца  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , полученного кристаллизацией из расплава со стехиометрическим отношением  $\text{Rb}/\text{Ba}$ , содержит две схожие компоненты,



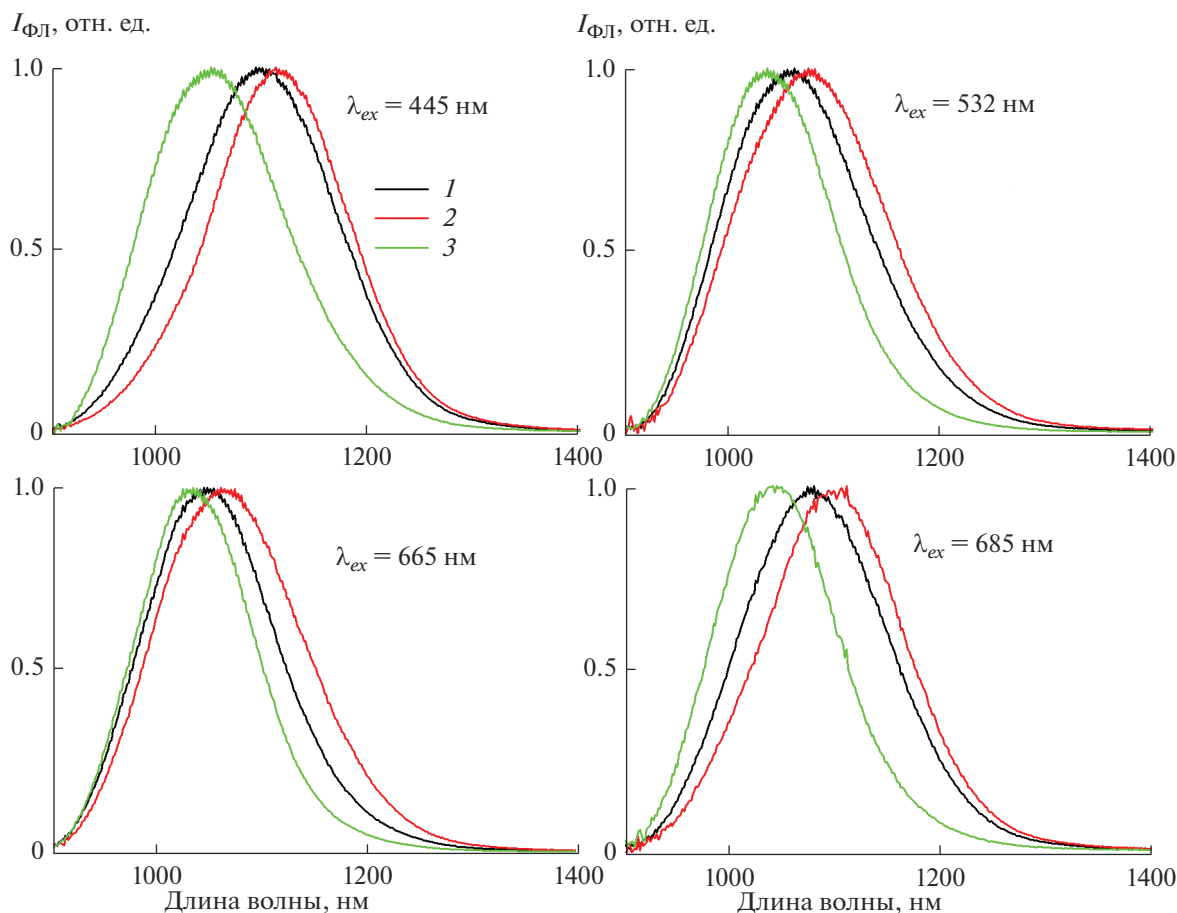
**Рис. 3.** Кинетические кривые затухания ФЛ полифосфата  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  (образец 1), содержащего изоморфную примесь ионов  $\text{Bi}^{3+}$ , при возбуждении импульсами света с различной длиной волны; показана также аппроксимация экспериментальных данных в виде суммы двух экспонент и параметры этой аппроксимации.

одна из которых затухает быстрее (характерное время затухания порядка 600 мкс), а другая — медленнее (время затухания более 1 мс). Амплитуда медленной компоненты больше при возбуждении БИК-ФЛ на длине волны 685 нм и меньше при возбуждении на 665 нм. Как следует из рис. 2, при возбуждении на 685 нм спектр ФЛ смещен в сторону более длинных волн по отношению к спектру ФЛ, возбуждаемой светом с длиной волны 665 нм. Таким образом, можно считать, что исследуемый образец содержит два типа излучающих ФЛ-центров: длинноволновый долгоживущий и коротковолновый, характеризующийся сравнительно быстро затухающей ФЛ.

Наличие двух ФЛ-центров в кристалле  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  выделяет этот материал из ряда фосфатных кристаллов, исследованных прежде, где всегда присутствовал только один ФЛ-центр. Очевидным отличием  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  от изученных ранее фосфатных кристаллов является наличие в его составе сразу двух катионов ( $\text{Rb}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$ ), близких по значению ионного радиуса  $R$  к  $\text{Bi}^{3+}$  и способных к изоморфному замещению этим катионом. Действительно, в кристалле  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  для к. ч. ( $\text{Rb}^+$ ) = 10  $R(\text{Rb}^+) = 1.8 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Bi}^{3+}) = 1.83 \text{ \AA}$  [19] и относительная разница  $\delta$  между ионными радиусами составляет  $\delta = \frac{2(R(\text{Bi}^{3+}) - R(\text{Rb}^+))}{R(\text{Bi}^{3+}) + R(\text{Rb}^+)} = 0.017$ , что удовлетворяет условию Гольдшмидта для возможности изоморфного замещения  $\delta < 0.15$ . Для катиона  $\text{Ba}^{2+}$  в  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  к.ч. ( $\text{Ba}^{2+}$ ) = 8 и при этом КЧ  $R(\text{Ba}^{2+}) = 1.56 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Bi}^{3+}) = 1.774 \text{ \AA}$  [19],  $\delta = 0.128$ ,

что также удовлетворяет условию Гольдшмидта. Таким образом, можно предположить, что два БИК-ФЛ-центра в  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  представляют собой монокатионы висмута, замещающие ионы  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Для того чтобы проверить это предположение, были приготовлены образцы фазы  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , закристаллизованные из расплавов с превышением содержания бария (образец 2) и рубидия (образец 3) относительно стехиометрии. Можно полагать, что из-за конкуренции находящихся в расплаве ионов за соответствующие позиции на поверхности растущего кристалла при превышении содержания бария относительно стехиометрии вероятность изоморфного замещения бария на висмут уменьшается. Соответствующий кристалл  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  (образец 2) будет обогащен относительно стехиометрического образца 1 ионами висмута, замещающими рубидий. Аналогично, образец 3, кристаллизованный из расплава, содержащего избыток рубидия, будет обогащен ионами висмута, замещающими барий.

На рис. 4 представлены спектры БИК-ФЛ образцов, полученных как из стехиометрического расплава, так и из расплавов, обогащенных барием и рубидием в условиях возбуждения ФЛ светом с различной длиной волны. Видно, что при возбуждении на любой длине волны образец, полученный кристаллизацией из расплава, обогащенного барием, дает спектр, смещенный в сторону длинных волн, а образец, полученный из расплава, обогащенного рубидием, напротив, в сторону более коротких волн (относительно образца 1, кристаллизованного из стехиометрического расплава). Как видно, находит подтверждение предположение о том, что два различных люминесцентных центра в кристалле  $\text{Bi}:\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  образуются при замещении монокатионом  $\text{Bi}^{3+}$  катионов бария и рубидия, причем, изменяя состав расплава, из которого эта фаза кристаллизуется, можно в некоторой степени управлять предпочтительным образованием того или иного БИК-ФЛ-центра. Из рис. 4 также можно заключить, что длинноволновый долгоживущий центр, преимущественно образующийся в образце 2, является, по сути, монокатионом висмута, замещающим ион  $\text{Rb}^+$ , в то время как коротковолновый центр с быстро затухающей ФЛ, с большей вероятностью образующийся в образце 3, получается при замещении  $\text{Ba}^{2+}$  на  $\text{Bi}^{3+}$ . Замещение  $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Bi}^{3+}$  является простым изовалентным и не требует зарядовой компенсации, в то время как для гетеровалентного замещения  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$  зарядовая компенсация необходима. В качестве механизма такой компенсации можно предположить два разных замещения:  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$  или  $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ , происходящие неподалеку от БИК-ФЛ-центра  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ . Из-за наличия рядом компенсирующего заряженного дефекта БИК-ФЛ-центр  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$  в целом находит-



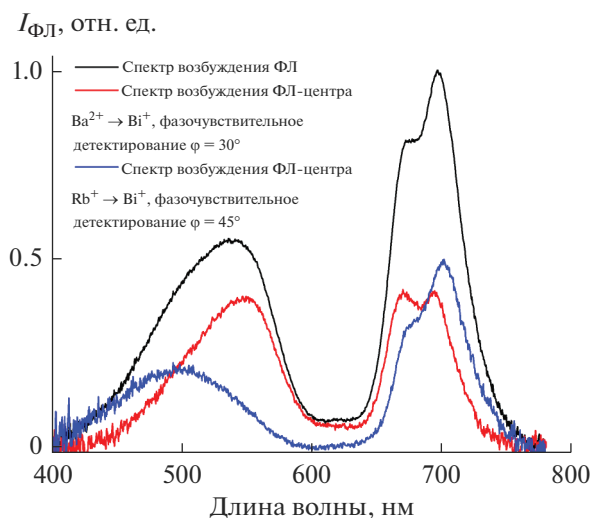
**Рис. 4.** Спектры ФЛ образцов висмутсодержащего полифосфата  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , полученных из расплава стехиометрического состава (1), а также расплавов, обогащенных относительно стехиометрии барием (2) и рубидием (3); спектры получены при возбуждении светом с различной длиной волны ( $\lambda_{ex}$ ).

ся в более асимметричном окружении по сравнению с центром  $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Bi}^+$ , что, по-видимому, приводит к большей вероятности излучательных переходов и, соответственно, более быстрому затуханию ФЛ в случае центра  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^+$ .

Для изучаемого материала  $\text{Bi}:\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  (образец 1) был получен также спектр возбуждения ФЛ, показанный на рис. 5. В спектре присутствуют широкая несимметричная полоса с максимумом при 542 нм и две узкие частично разрешенные полосы с максимумами на 680 и 700 нм. Общий вид этого спектра очень похож на спектр возбуждения БИК-ФЛ монокациона  $\text{Bi}^+$  в фосфатном стекле [7] и резко отличается от ранее изученных спектров возбуждения ФЛ  $\text{Bi}^+$  в циклотрифосфатах [29]. Это свидетельствует о том, что окружение висмута в полифосфате  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  и фосфатном стекле весьма схоже и довольно сильно отличается от окружения  $\text{Bi}^+$  в циклотрифосфатах. Таким образом,  $\text{Bi}:\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  является хорошей структурной моделью висмутсодержащего фосфатного стекла, что интересно, т.к. изучение

ближайшего окружения оптически активных ионов  $\text{Bi}^+$  непосредственно в стеклах затруднительно.

Поскольку, как было показано выше, в кристалле  $\text{Bi}:\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  монокацион  $\text{Bi}^+$  присутствует в двух различных кристаллографических позициях, то спектр возбуждения ФЛ является суперпозицией спектров двух различных оптических центров. Значительная разница во времени жизни БИК-ФЛ-центров  $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Bi}^+$  и  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^+$  может быть использована для разделения их спектров возбуждения ФЛ с помощью метода фазочувствительного детектирования ФЛ [18, 33]. Этот метод основан на том факте, что при использовании синусоидально-модулированного источника возбуждающего излучения излучение ФЛ также синусоидально модулировано, причем модуляция ФЛ сдвинута по отношению к модуляции возбуждения на фазовый угол  $\psi$ , величина которого зависит от характерного времени затухания ФЛ. В случае экспоненциального затухания ФЛ угол сдвига определяется как  $\psi = -\arctg(2\pi\nu\tau)$ , где  $\nu$  – частота модуляции источника возбужде-



**Рис. 5.** Спектр возбуждения ФЛ в образце  $\text{Bi:RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , полученном кристаллизацией из стехиометрического расплава (образец 1), а также спектры возбуждения двух различных ФЛ-центров, присутствующих в этом образце, полученные методом фазочувствительного детектирования.

ния,  $\tau$  – характерное время затухания ФЛ. Если в образце присутствуют два типа ФЛ-центров с сильно различающейся кинетикой затухания, то модулированные сигналы ФЛ от этих центров будут сдвинуты относительно модуляции источника возбуждения на разные углы  $\psi_1$  и  $\psi_2$ . Осуществляя при помощи синхронного усилителя фазочувствительное детектирование модулированного сигнала ФЛ с фазовым углом детектора  $\phi$ , выставленным на значение  $\phi = 90^\circ + \psi_1$ , можно установить сигнал ФЛ от первого центра в фазе  $90^\circ$  с детектором и регистрировать только ФЛ от второго центра. Аналогично, используя угол детектора  $\phi = 90^\circ + \psi_2$ , можно регистрировать ФЛ только от первого центра. Платой за эту селективность является снижение отношения сигнал/шум в получаемых спектрах.

Используя частоту прерывания возбуждающего света 275 Гц, получим для фазового угла детектора, обеспечивающего обнуление сигнала от длинноволнового долгоживущего центра ( $\tau \sim 1.1$  мс) и селективную регистрацию спектра возбуждения БИК-ФЛ от коротковолнового быстро затухающего центра  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^+$  ( $\tau \sim 0.6$  мс), значение  $\phi \sim 30^\circ$ . Аналогично, спектр возбуждения БИК-ФЛ от длинноволнового долгоживущего центра  $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Bi}^+$  может быть получен при значении  $\phi \sim 45^\circ$ . Оба этих спектра показаны на рис. 5, причем видно, что общий вид спектра для двух различных центров остается неизменным, однако широкая коротковолновая полоса в спектре возбуждения центра  $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Bi}^+$  претерпевает существенный коротковолновый сдвиг ( $\lambda_{\text{max}} = 495$  нм) относительно по-

ложения аналогичной полосы в спектре центра  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^+$  ( $\lambda_{\text{max}} = 550$  нм). Длинноволновые полосы в спектре возбуждения ФЛ-центра  $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Bi}^+$ , напротив, претерпевают длинноволновый сдвиг ( $\lambda_{\text{max}} = 677, 702$  нм) относительно положения схожих полос в спектре центра  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^+$  ( $\lambda_{\text{max}} = 671, 695$  нм). Интересно отметить, что аналогичный сдвиг претерпевают и полосы в спектре возбуждения БИК-ФЛ-центра  $\text{Bi}^+$  в фосфатном стекле при изменении диапазона регистрации ФЛ, что подчеркивает отмеченную ранее аналогию между ФЛ-центрами, образуемыми  $\text{Bi}^+$  в кристаллическом полифосфате  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  и фосфатном стекле.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллизацией расплава получен полифосфат  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , содержащий примесные ионы  $\text{Bi}^+$ , замещающие катионы рубидия и бария и формирующие, таким образом, два типа ФЛ-центров с несколько различающимися свойствами. Изучение ФЛ примесных ионов  $\text{Bi}^+$  показало, что в кристаллической матрице полифосфата их оптические свойства очень близки к свойствам  $\text{Bi}^+$  в фосфатном стекле. Вместе с тем, спектральные характеристики  $\text{Bi}^+$  в кристаллических матрицах полифосфата  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ , с одной стороны, и изученных ранее циклотрифосфатах – с другой, существенно различаются.

Таким образом, полифосфат  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  является хорошей моделью для понимания структурных и люминесцентных свойств монокатиона висмута в фосфатных стеклах. Кроме того, обладая хорошими механическими свойствами и интенсивной ФЛ в ближнем ИК-диапазоне,  $\text{Bi:RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  может рассматриваться в качестве перспективного материала для изготовления активной среды твердотельных лазеров и широкополосных оптических усилителей.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ, грант № 23-23-00160).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujimoto Y., Nakatsuka M. Infrared Luminescence from Bismuth-Doped Silica Glass // Jpn. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. № 3B. P. L279–L281. <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.L279>
2. Fujimoto Y., Nakatsuka M. Optical Amplification in Bismuth-Doped Silica Glass // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 3325–3326. <https://doi.org/10.1063/1.1575492>
3. Veber A., Cicconi M.R., Puri A., de Ligny D. Optical Properties and Bismuth Redox in Bi-Doped High-Silica Al–Si Glasses // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122.

- № 34. P. 19777–19792.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05614>
4. Meng X., Qiu J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C. Infrared Broadband Emission of Bismuth-Doped Barium-Aluminum-Borate Glasses // *Opt. Express*. 2005. V. 13. № 5. P. 1635–1642.  
<https://doi.org/10.1364/OPEX.13.001635>
  5. Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Zhigunov D.M., Korchak V.N., Sulimov V.B. On the Origin of Near-IR Luminescence in Bi-Doped Materials (I). Generation of Low-Valence Bismuth Species by  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Bi}^0$  Synproportionation // *Opt. Mater.* 2011. V. 33. № 4. P. 631–634.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.11.019>
  6. Meng X., Qiu J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C. Near Infrared Broadband Emission of Bismuth-Doped Aluminophosphate Glass // *Opt. Express*. 2005. V. 13. № 5. P. 1628–1634.  
<https://doi.org/10.1364/OPEX.13.001628>
  7. Романов А.Н., Хаула Е.В., Корчак В.Н. Образование и оптические свойства ИК фотолюминесцентных центров в алюмофосфатном стекле, содержащем висмут // *Квантовая электроника*. 2020. Т. 50. № 10. С. 910–916.  
<https://doi.org/10.1070/QEL17250>
  8. Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Yang I., Jiang X., Zhu C. Bismuth- and Aluminum-Codoped Germanium Oxide Glasses for Super-Broadband Optical Amplification // *Opt. Lett.* 2004. V. 29. № 17. P. 1998–2000.  
<https://doi.org/10.1364/OL.29.001998>
  9. Ren J., Qiu J., Wu B., Chen D. Ultrabroad Infrared Luminescences from Bi-Doped Alkaline Earth Metal Germanate Glasses // *J. Mater. Res.* 2007. V. 22. № 6. P. 1574–1578.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.2007.0200>
  10. Hughes M., Suzuki T., Ohishi Y. Advanced Bismuth-Doped Lead-Germanate Glass for Broadband Optical Gain Devices // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2008. V. 25. № 8. P. 1380–1386.  
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.25.001380>
  11. Winterstein A., Manning S., Ebendorff-Heidepriem H., Wondraczek L. Luminescence from Bismuth-Germanate Glasses and Its Manipulation through Oxidants // *Opt. Mater. Express*. 2012. V. 2. № 10. P. 1320–1328.  
<https://doi.org/10.1364/OME.2.001320>
  12. Dong G.P., Xiao X.D., Ren J.J., Ruan J., Liu X.F., Qiu J.R., Lin C.G., Tao H.Z., Zhao X.J. Chin. Broadband Infrared Luminescence from Bismuth-Doped  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  Chalcogenide Glasses // *Chin. Phys. Lett.* 2008. V. 25. № 5. P. 1891–1894.  
<https://doi.org/10.1088/0256-307X/25/5/101>
  13. Hughes M.A., Akada T., Suzuki T., Ohishi Y., Hewak D.W. Ultrabroad Emission from a Bismuth Doped Chalcogenide Glass // *Opt. Express*. 2009. V. 17. № 22. P. 19345–19355.  
<https://doi.org/10.1364/OE.17.019345>
  14. 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. V. 34. № 1. P. 155–158.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.08.012>
  15. 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  $\text{Bi}^+$  and Cluster  $\text{Bi}_5^{3+}$  Luminescence in  $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2/\text{BiCl}_3$  Chloride Glass // *Opt. Express*. 2012. V. 203. № 7. P. 7212–7220.  
<https://doi.org/10.1364/OE.20.007212>
  16. Zlenko A.S., Mashinsky V.M., Iskhakova L.D., Semjonov S.L., Koltashev V.V., Karatun N.M., Dianov E.M. Mechanisms of Optical Losses in  $\text{Bi}:\text{SiO}_2$  Glass Fibers // *Opt. Express*. 2012. V. 20. № 21. P. 23186–23200.  
<https://doi.org/10.1364/OE.20.023186>
  17. Milovich F.O., Iskhakova L.D., Presniakov M.Yu., Vasiliev A.L., Bondarenko V.I., Sverchikov S.E., Galagan B.I. The Identification of Bi Atoms and Clusters in Mg–Al Silicate Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. V. 510. P. 166–171.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.028>
  18. Romanov A.N., Serykh A.I., Haula E.V., Shashkin D.P., Kogan V.M., Rozhdestvenskaya N.N., Krylov I.B., Korchak V.N. NIR Photoluminescence of ZSM-5 and Mordenite Zeolites, Containing Low-Valence Bismuth Exchange Cations // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 336. P. 111875.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111875>
  19. Romanov A.N., Grigoriev F.V., Sulimov V.B. Estimation of  $\text{Bi}^+$  Monocation Crystal Ionic Radius by Quantum Chemical Simulation // *Comp. Theor. Chem.* 2013. V. 1017. P. 159–161.  
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.05.020>
  20. Okhrimchuk A.G., Butvina L.N., Dianov E.M., Lichkova N.V., Zagorodnev V.N., Boldyrev K.N. Near-Infrared Luminescence of  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Bi}$  Crystals // *Opt. Lett.* 2008. V. 33. P. 2182–2184.  
<https://doi.org/10.1364/OL.33.002182>
  21. Su L., Zhao H., Li H., Zheng L., Fan X., Jiang X., Tang H., Ren G., Xu J., Ryba-Romanowski W., Lisiecki R., Solarz P. Near-Infrared Photoluminescence Spectra in Bi-Doped CsI Crystal: Evidence for Bi-Valence Conversions and Bi Ion Aggregation // *Opt. Mater. Express*. 2012. V. 2. P. 757–764.  
<https://doi.org/10.1364/OME.2.000757>
  22. Romanov A.N., Veber A.A., Fattakhova Z.T., Usovich O.V., Haula E.V., Trusov L.A., Kazin P.E., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Sulimov V.B. Subvalent Bismuth Monocation  $\text{Bi}^+$  Photoluminescence in Ternary Halide Crystals  $\text{KAlCl}_4$  and  $\text{KMgCl}_3$  // *J. Lumin.* 2013. V. 134. P. 180–183.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.08.051>
  23. Veber A.A., Romanov A.N., Usovich O.V., Fattakhova Z.T., Haula E.V., Korchak V.N., Trusov L.A., Kazin P.E., Sulimov V.B., Tsvetkov V.B. Optical Properties of the  $\text{Bi}^+$  Center in  $\text{KAlCl}_4$  // *J. Lumin.* 2014. V. 151. P. 247–255.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.02.024>
  24. Romanov A.N., Veber A.A., Fattakhova Z.T., Viyurina D.N., Kouznetsov M.S., Zaramenskikh K.S., Lisitsky I.S., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Sulimov V.B. Spectral Properties and NIR Photoluminescence of  $\text{Bi}^+$  Impurity in  $\text{CsCdCl}_3$  Ternary Chloride // *J. Lumin.* 2014. V. 149. P. 292–296.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.01.049>
  25. Втюрина Д.Н., Романов А.Н., Вебер А.А., Фаттахова З.Т., Антонов А.А., Цветков В.Б., Корчак В.Н.

- Спектральные характеристики и ИК-фотолюминесценция примесного центра  $\text{Bi}^{3+}$  в составе тройных хлоридов  $\text{RbAlCl}_4$ ,  $\text{CsAlCl}_4$ ,  $\text{RbMgCl}_3$ ,  $\text{CsMgCl}_3$ ,  $\text{KCdCl}_3$  и  $\text{RbCdCl}_3$  // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 5. С. 16–22.
26. Romanov A.N., Veber A.A., Vtyurina D.N., Kouznetsov M.S., Zaramenskikh K.S., Lisitsky I.S., Fattakhova Z.T., Haula E.V., Loiko P.A., Yumashev K.V., Korchak V.N. NIR Photoluminescence of Bismuth-Doped  $\text{CsCdBr}_3$  – The First Ternary Bromide Phase with a Univalent Bismuth Impurity Center // J. Lumin. 2015. V. 167. P. 371–375.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.020>
27. Романов А.Н., Втюрина Д.Н., Хаула Е.В., Шашкин Д.П., Пимкин Н.А., Кузнецов М.С., Лисицкий И.С., Корчак В.Н. ИК-фотолюминесценция примесных центров  $\text{Bi}^{3+}$  в составе тройного хлорида  $\text{RbY}_2\text{Cl}_7$  // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 14–19.
28. Romanov A.N., Haula E.V., Shashkin D.P., Korchak V.N. Broadband Near-IR Photoluminescence of Bismuth-Doped Cyclotriphosphate  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$  Phase // J. Alloys Compd. 2021. V. 864. P. 158907.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158907>
29. Романов А.Н., Хаула Е.В., Костюков А.А., Егоров А.Е., Кузьмин В.А., Корчак В.Н. ИК-фотолюминесценция примесного монокациона висмута в смешанных циклотрифосфатах щелочных и щелочноземельных металлов // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 12. С. 1331–1341.
30. Durif A. Crystal Chemistry of Condensed Phosphates. N. Y.: Springer Science + Business Media, 1995.
31. Zhao S., Gong P., Luo S., Bai L., Lin Z., Ji C., Chen T., Hong M., Luo J. Deep-Ultraviolet Transparent Phosphates  $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$  and  $\text{Rb}_2\text{Ba}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  Show Non-linear Optical Activity from Condensation of  $[\text{PO}_4]^{3-}$  Units // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 24. P. 8560–8563.  
<https://doi.org/10.1021/ja504319x>
32. Romanov A.N., Haula E.V., Kouznetsov M.S., Lisitsky I.S., Pimkin N.A., Boldyrev K.N., Sereda A.E., Shashkin D.P., Korchak V.N. Preparation of Optical Media with NIR Luminescent  $\text{Bi}^{3+}$  Impurity Centers by Ion Exchange // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. P. 2745–2751.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16170>
33. Lakowicz J.P. Principles of Fluorescence Spectroscopy. N. Y.: Kluwer, 2-nd edition, 1999. P. 619.