

## Люминесцентные свойства висмутовых центров в алюмосиликатных световодах

Л.И.Булатов, В.М.Машинский, В.В.Двойрин, Е.Ф.Кустов, Е.М.Дианов

*Обнаружено, что форма и спектральное положение полос люминесценции алюмосиликатных световодов, легированных висмутом, изменяются в зависимости от мощности и длины волны возбуждающего излучения. Это подтверждает многокомпонентность структуры спектров люминесценции в «красном» и ИК диапазонах. Определены абсорбционные и излучательные переходы и получена схема энергетических состояний и переходов для четырех модификаций одного висмутового центра, находящегося в разных окружениях в сетке алюмосиликатного стекла. Обсуждается влияние различных видов окружения на оптические свойства висмутовых центров.*

**Ключевые слова:** висмутовые центры, активные волоконные световоды, люминесценция.

### 1. Введение

Широкополосная ИК люминесценция, наблюдающаяся в различных стеклах и волоконных световодах, легированных висмутом в небольших концентрациях и обусловленная активными висмутовыми центрами (АВЦ), открывает новые возможности в освоении второго и третьего окон прозрачности волоконно-оптических систем связи. Так, были продемонстрированы волоконные лазеры на основе алюмосиликатных и фосфорогерманосиликатных световодов, активированных висмутом, генерирующие в спектральном диапазоне 1150–1550 нм [1–3]. Однако дифференциальная эффективность висмутовых волоконных лазеров по сравнению с волоконными лазерами на основе световодов, легированных редкоземельными элементами, невелика (не более 30 % при комнатной температуре) [2–4].

Несмотря на интенсивные исследования, проведенные в последнее время, пока не создана модель висмутовых центров, убедительно описывающая спектроскопические свойства стекол, активированных висмутом. В качестве возможных источников ИК люминесценции (максимумы полос в области 1150–1430 нм) и так называемой красной люминесценции (максимум полосы при 740 нм) были предложены ионы  $\text{Bi}^+$  [5],  $\text{Bi}^{2+}$  [6],  $\text{Bi}^{5+}$  [7], нейтральные и отрицательно заряженные димеры  $\text{Bi}_2$ ,  $\text{Bi}_2^-$  и  $\text{Bi}_2^{2-}$  [8, 9], молекула  $\text{BiO}$  [10, 11], комплексы вида  $\{[\text{AlO}_4/2]^- , \text{Bi}^+\}$  [12] и  $\text{BiO}_4$  [13]. Источником красной люминесценции могут быть ионы  $\text{Bi}^{2+}$  [14, 15] и  $\text{Bi}^{5+}$  [16], причем ИК и красная люминесценции могут быть связаны как с одним ионом висмута [13, 16], так и с разными ионами [14, 15]. Обсуждается возможность одно-

временного присутствия нескольких активных ионов висмута в стекле [14] или наличие нескольких конфигураций одного иона, находящегося в разных окружениях [5].

В настоящей работе мы продолжаем исследования АВЦ в алюмосиликатных световодах, начатые в работе [17]. Исследуются люминесцентные свойства АВЦ в зависимости от мощности и длины волны излучения возбуждения, показано существование четырех модификаций одного АВЦ с одинаковой структурой полос поглощения и люминесценции.

### 2. Характеристики образцов и методика измерений

В связи с тем, что спектры люминесценции ряда алюмосиликатных световодов с разным молярным (в %) составом сердцевин, легированной висмутом (№ 25 –  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 95.8 : 4.2$ , № 35 –  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 93.2 : 4.25 : 1.5 : 1.05$ , № 50 –  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2 = 95.4 : 3.6 : 1.0$  [17]), практически не отличаются друг от друга при одинаковой длине волны возбуждения, в настоящей работе продолжено исследование одного из них (образец № 50). Световод был изготовлен методом химического осаждения из газовой фазы (MCVD), атомная концентрация висмута в сердцевине не превышала 0.02 %. Внешний диаметр световода составлял 125 мкм, диаметр сердцевин – 8 мкм. Для изучения влияния процесса вытяжки исследовалась также заготовка световода с диаметром сердцевин 1 мм.

Возбуждающее излучение вводилось в торцы световода и заготовки. Измерение спектров люминесценции в световоде осуществлялось с использованием излучения из выходного торца, при этом для уменьшения искажения спектров вследствие репоглощения длина световода составляла 1–10 см (в зависимости от спектрального диапазона). В световоде поглощалось ~10 % мощности возбуждающего излучения. Спектры люминесценции в заготовке измерялись в направлении, перпендикулярном оси заготовки. При измерении зависимости спектров люминесценции от длины волны возбуждения входная мощность излучения поддерживалась постоянной.

**Л.И.Булатов.** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы; e-mail: lenar@fo.gpi.ru

**В.М.Машинский, В.В.Двойрин, Е.М.Дианов.** Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 1193331 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: vmm@fo.gpi.ru

**Е.Ф.Кустов.** Московский энергетический институт, Россия, 111250 Москва, ул. Красноказарменная, 14

Поступила в редакцию 28 июля 2009 г.

В качестве источников возбуждающего излучения использовались  $Kr^+ - Ar^+$ -лазер (454–676.4 нм),  $Ti^{3+}$ :сапфировый лазер (730–855 нм),  $Nd^{3+}$ :YAG-лазер (1064 нм), а также лазерные диоды (900 и 970 нм) и рамановский волоконный лазер (1350 нм). Спектры люминесценции измерялись на спектрофотометре Ando, модель 6317, в диапазоне 600–1700 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре. Спектр поглощения световода с указанием длин волн возбуждающего излучения приведен на рис. 1.

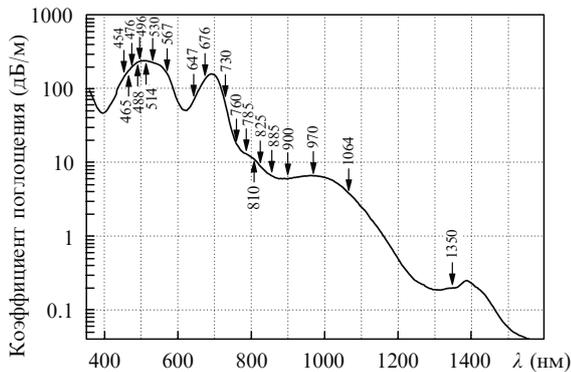


Рис. 1. Спектр оптических потерь световода; указаны длины волн возбуждающего излучения, используемые для исследования люминесценции.

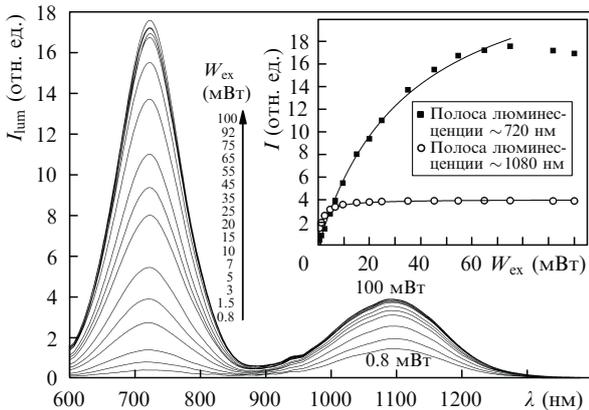
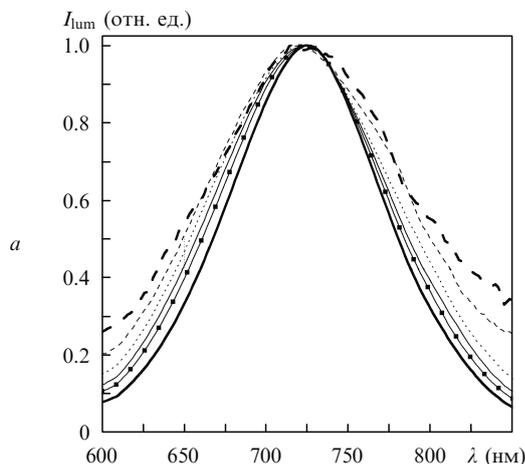


Рис. 2. Спектры люминесценции световода при изменении входной мощности возбуждающего излучения  $W_{ex}$  на длине волны 514 нм. На вставке: зависимость интенсивности красной и ИК люминесценций в максимуме соответствующей полосы от мощности возбуждения.



### 3. Результаты и их обсуждение

Насыщение интенсивности люминесценции измерялось при возбуждении на двух длинах волн – 514 и 647 нм. При малых мощностях возбуждения интенсивность красной люминесценции меньше интенсивности ИК люминесценции, но с увеличением мощности возбуждения она растет быстрее и становится доминирующей (рис. 2). Аналогичное поведение люминесценции отмечалось в [15].

Интенсивности насыщения люминесценции  $I_s$ , полученные путем аппроксимации зависимостей интенсивности люминесценции в максимуме полосы  $L$  от интенсивности возбуждения  $I$  функцией вида  $L \sim I/(1 + I/I_s)$ , составили  $70 \pm 5.7$  и  $3 \pm 0.12$  кВт/см<sup>2</sup> для красной и ИК полос люминесценции при возбуждении на длине волны 514 нм и  $65.6 \pm 5.6$  и  $8.7 \pm 1.4$  кВт/см<sup>2</sup> при возбуждении на длине волны 647 нм соответственно.

Увеличение мощности возбуждения приводит также к изменениям спектральной формы полос (рис. 3). Видно, что в этом случае ширина полосы красной люминесценции сужается на 30 %, причем положение максимума полосы не меняется. Уменьшение ширины полосы и сохранение спектрального положения ее максимума в условиях насыщения говорит о наличии не менее трех компонент внутри одной полосы. При увеличении мощности входного излучения на длинах волн 514 и 647 нм растет интенсивность центральной компоненты с максимумом на 742 нм по отношению к двум другим компонентам с максимумами на 685 и 810 нм [17]. В отличие от красной люминесценции максимум полосы ИК люминесценции при увеличении мощности возбуждения сдвигается на 40 нм. Так, в этом случае происходит перераспределение энергии излучения между компонентами на длинах волн 1078 и 1148 нм – в пользу длинноволновой компоненты при возбуждении на 647 нм (рис. 3) и в пользу коротковолновой компоненты при возбуждении на 514 нм.

Таким образом, экспериментальная зависимость спектров люминесценции от мощности возбуждения указывает на сложную структуру полос красной и ИК люминесценции, что подтверждает результаты аппроксимаций спектров люминесценции, полученные нами в [17].

Спектры люминесценции, измеренные в световоде и заготовке в зависимости от длины волны возбуждения при фиксированной мощности возбуждающего излучения, представлены на рис. 4. Видно, что эти спектры отличаются друг от друга (наиболее существенно – при воз-

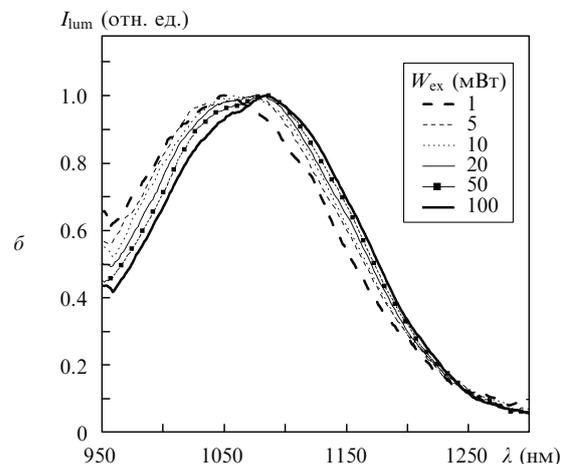


Рис. 3. Изменение формы полос люминесценции световода при увеличении мощности возбуждающего излучения на  $\lambda_{ex} = 514$  (а) и 647 нм (б).

буждении на длинах волн 730–810 нм). В спектрах люминесценции заготовки, по сравнению со спектрами люминесценции световода, обнаружена новая полоса с максимумом на 900 нм, а полосы с максимумами на 1070, 1160 нм и длинноволновая полоса на  $\sim 1350$  нм существенно более интенсивны. Отдельно необходимо отметить интенсивную полосу люминесценции с максимумом на 810 нм при возбуждении в диапазоне 760–810 нм, наблюдаемую и в заготовке, и в световоде.

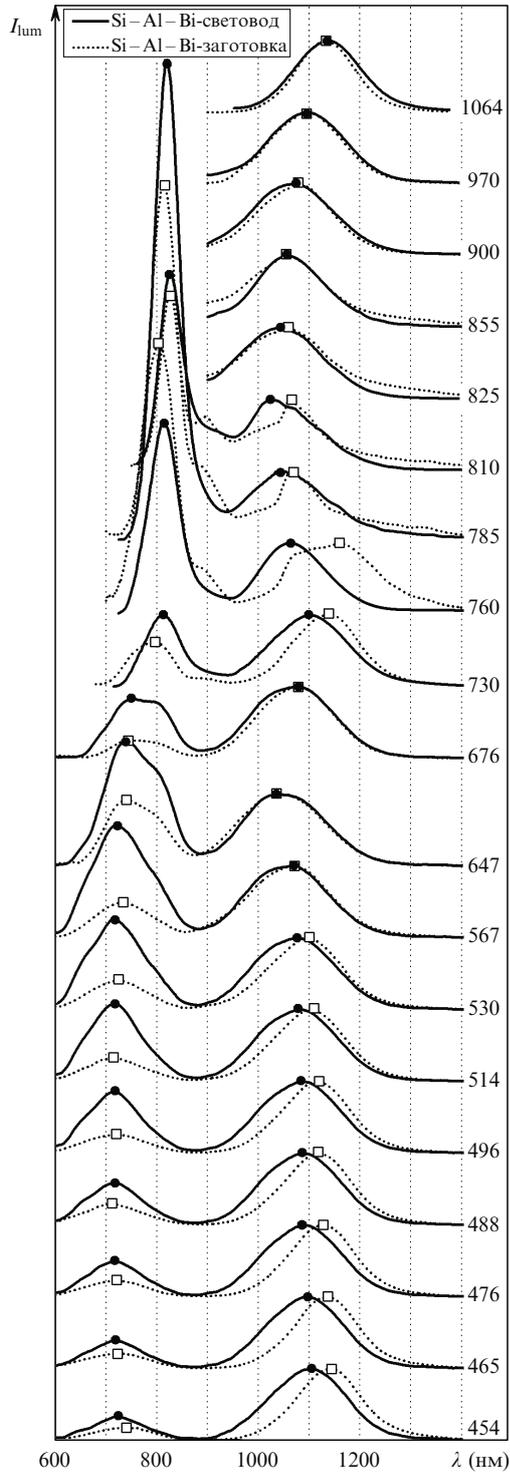


Рис. 4. Нормированные на интенсивность ИК полосы спектры люминесценции световода и заготовки (справа указаны длины волн возбуждающего излучения в нм). Точки соответствуют максимумам полос люминесценции в световоде (●) и в заготовке (□).

Значительные различия в спектрах люминесценции световода и заготовки наблюдались в работах [18, 19], что объяснялось влиянием высокотемпературной обработки заготовки в бескислородных условиях в процессе вытяжки световодов. Однако, учитывая аналогичные температурные условия при схлопывании заготовки и вытяжке световодов, более существенной причиной различий в их спектрах, по-видимому, является скорость охлаждения световодов в процессе вытяжки, на несколько порядков превышающая скорость охлаждения стекла заготовки (вследствие намного меньшего диаметра, 0.125 против  $\sim 15$  мм, и большей внешней поверхности), что приводит к увеличению «фиктивной» температуры стекла на 300–400 К, т. е. к «замораживанию» гораздо более разупорядоченной по сравнению с заготовкой структуры стекла в световодах.

Длина волны возбуждающего излучения влияет и на положение максимумов полос люминесценции. Так, максимум красной люминесценции может сдвигаться от 715 до 825 нм, а ИК люминесценции – от 1087 до 1137 нм (рис. 4). Кроме изменения формы и спектрального положения полос люминесценции, при изменении длины волны возбуждения изменяется интенсивность компонент красной люминесценции по отношению к интенсивности ИК люминесценции (рис. 5). Ширина полосы 740 нм растет при увеличении длины волны накачки с 454 до 647 нм, а полосы 810 нм – с 676 до 785 нм. Монотонный рост интенсивности красной люминесценции с длиной волны возбуждающего излучения в диапазоне  $\sim 450$ –650 нм не подтверждает гипотезу о том, что источником красной люминесценции является  $\text{Bi}^{2+}$  [14, 15], т. к. спектр возбуждения люминесценции  $\text{Bi}^{2+}$  состоит из двух хорошо разрешенных полос на 470 и 590 нм [20].

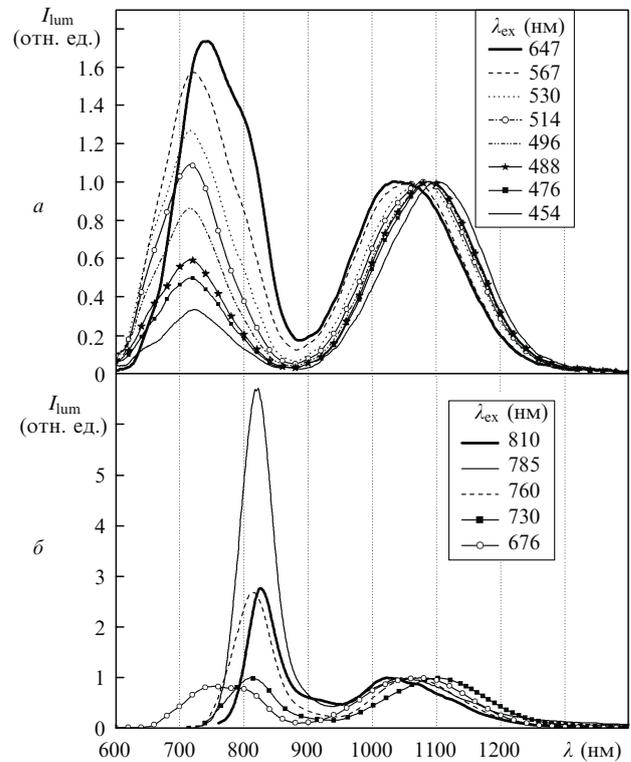


Рис. 5. Изменение интенсивности красной люминесценции световода при изменении длины волны возбуждающего излучения для полос 740 (а) и 810 нм (б). Спектры нормированы на интенсивность ИК люминесценции.

В работе [17] нами были определены параметры абсорбционных и люминесцентных переходов и предложена модель трех модификаций (АВЦ1–3) одного висмутового центра в алюмосиликатном стекле. Рассмотрим отношение числа поглощенных и излученных фотонов одной из модификаций центра к полному (суммарному) числу поглощенных и испущенных фотонов на данной длине волны:

$$\frac{N_{\text{ABC}i}}{N_{\text{tot}}} \sim \frac{M_{\text{ABC}i}^{\text{red}} + M_{\text{ABC}i}^{\text{IR}}}{M_{\text{tot}}}, \quad (1)$$

где  $N_{\text{ABC}i}$  – число поглощенных фотонов;  $i = 1, 2, 3$ ;  $M_{\text{ABC}i}^{\text{red}} + M_{\text{ABC}i}^{\text{IR}}$  – число испущенных фотонов в полосах красной и ИК люминесценции для центра АВЦ $i$ ;  $N_{\text{tot}}$  – полное число поглощенных фотонов;  $M_{\text{tot}}$  – полное число испущенных фотонов в световоде. Соотношение (1) справедливо, если исключить нелинейные процессы поглощения из возбужденного состояния и ап-конверсии [21, 22], поэтому при анализе использовались спектры люминесценции, измеренные в случае малой (10–15 мВт) мощности возбуждения.

Количество ( $M'$ ) испущенных фотонов в спектральном диапазоне  $d\nu$  связано с интенсивностью люминесценции  $I_{\text{lum}}(\nu)$  следующим выражением [23]:

$$I_{\text{lum}}(\nu)d\nu = M' h\nu d\nu.$$

В спектральном диапазоне длин волн  $d\lambda$  интенсивность люминесценции  $I_{\text{lum}}(\lambda)$  измерялась в единицах мощности, поэтому

$$I_{\text{lum}}(\lambda)d\lambda = \frac{I_{\text{lum}}(\lambda)}{\nu^2} d\nu = I_{\text{lum}}(\nu)d\nu.$$

Таким образом, полное число испущенных фотонов в световоде

$$M_{\text{tot}} \sim \int \frac{I_{\text{lum}}(\lambda)}{\nu^3} d\nu.$$

Спектры  $I_{\text{lum}}(\lambda)/\nu^3$  были аппроксимированы набором из шести гауссовых функций ( $\Gamma_j$ ) в соответствии с [17]. Согласно предложенной модели каждый центр АВЦ имеет два излучательных перехода – в видимой и ИК областях спектра. Тогда

$$\begin{aligned} M_{\text{tot}} &\sim \int \frac{I_{\text{lum}}(\lambda)}{\nu^3} d\nu = \int \sum_{j=1}^6 \Gamma_j d\nu \\ &= \sum_{j=1}^6 M_j = \sum_{i=1}^3 (M_{\text{ABC}i}^{\text{red}} + M_{\text{ABC}i}^{\text{IR}}). \end{aligned}$$

Погрешности определения параметров компонент составляли 1%–3%, что соответствовало точности измерений спектров люминесценции порядка 1%–5% (в зависимости от спектрального диапазона).

Полное количество поглощенных фотонов  $N_{\text{tot}}$  пропорционально коэффициенту поглощения  $\alpha_{\text{tot}}$ , поэтому спектры поглощения  $\alpha_{\text{tot}}(\nu)$  также были аппроксимированы набором из девяти гауссовых функций  $\Gamma_k$ , поскольку каждый центр АВЦ характеризуется тремя абсорбционными переходами в видимой и ИК областях спектра. В итоге

$$N_{\text{tot}} \sim \alpha_{\text{tot}}(\nu) \sim \sum_{k=1}^9 \Gamma_k(\nu) \sim \sum_{k=1}^9 N_k \sim \sum_{i=1}^3 N_{\text{ABC}i}.$$

На рис.6 представлены зависимости числа испущенных фотонов от длины волны возбуждающего излучения для шести гауссовых полос, которыми были аппроксимированы все спектры люминесценции. Сопоставление полученных зависимостей позволяет более точно идентифицировать переходы, принадлежащие одному АВЦ. Например, для излучательных переходов с максимумами на 685 и 1148 нм характерно сходное поведение спектральных зависимостей числа испущенных фотонов от длины волны возбуждения; поведение суммарного спектра трех абсорбционных переходов с максимумами на 460, 695 и 1010 нм имеет аналогичный характер. Это позволяет отнести данный набор оптических переходов к одному центру, в данном случае АВЦ2. Аналогичное сопоставление можно провести для АВЦ1 и АВЦ3.

Таким образом были определены спектры возбуждения соответствующих полос люминесценции, исчисленные в испущенных фотонах и пропорциональные нормированным спектрам поглощения для каждого АВЦ. По-

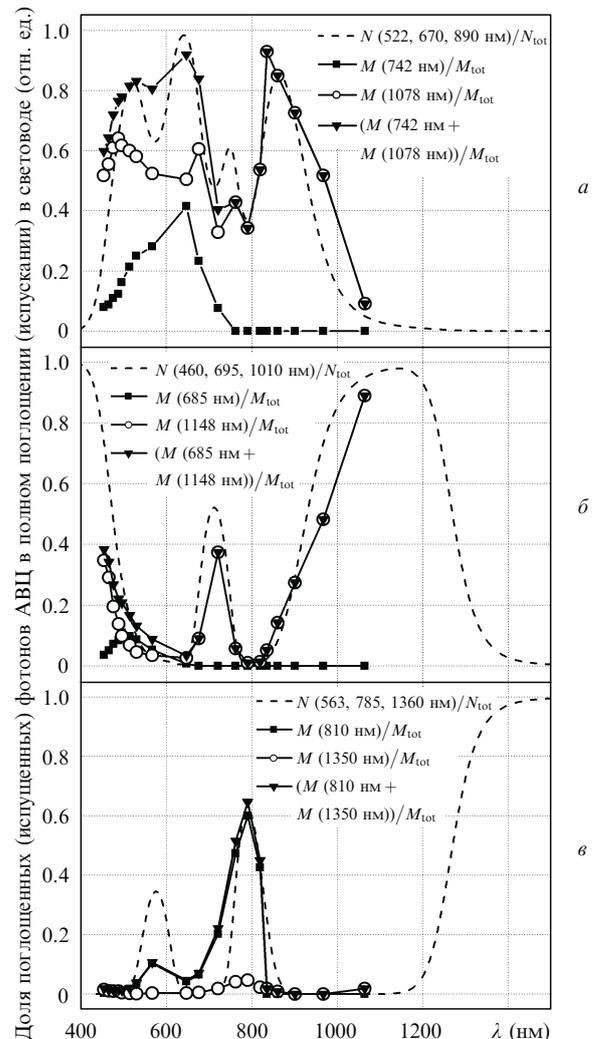


Рис.6. Отношение количества поглощенных ( $N_{\text{ABC}i}$ ) и испущенных ( $M_{\text{ABC}i}^{\text{red}} + M_{\text{ABC}i}^{\text{IR}}$ ) фотонов АВЦ1 (а), АВЦ2 (б) и АВЦ3 (в) к полному количеству поглощенных ( $N_{\text{tot}}$ ) и испущенных ( $M_{\text{tot}}$ ) фотонов в световоде в зависимости от длины волны возбуждения. Цифры в скобках указывают на спектральное положение рассматриваемой полосы при поглощении или излучении.

лученные результаты позволили определить набор абсорбционных и люминесцентных переходов, принадлежащих каждому АВЦ, и уточнить схему энергетических переходов для трех АВЦ, предложенную нами в работе [17]. Согласно новым данным, переход на длине волны 522 нм ( $S_3$ ) соответствует излучательным переходам АВЦ1, а переход на 460 нм ( $S_3$ ) – излучательным переходам АВЦ2. Полученные данные позволили провести более точную аппроксимацию гауссовыми функциями спектров поглощения и уточнить спектральные положения уровней  $S_1$  и  $S_2$  для АВЦ1 и АВЦ2. При этом температурные зависимости параметров гауссовых компонент в спектрах поглощения для каждого центра по-прежнему схожи, а именно, интенсивности полос поглощения для АВЦ1 уменьшаются с ростом температуры, а для АВЦ2, наоборот, увеличиваются.

Сходные зависимости количества излученных фотонов от длины волны возбуждения для переходов на длинах волн 742 и 1078 нм позволяют предположить, что данные переходы принадлежат АВЦ1 (рис.6). Аналогично переход на длине волны 685 нм соответствует излучательному переходу на 1148 нм АВЦ2.

При возбуждении на длине волны 1350 нм в алюмосиликатных световодах, легированных висмутом, была обнаружена новая полоса люминесценции с максимумом на 1430 нм [2]. Эта полоса отличается от соответствующей полосы АВЦ3 (рис.7,а). Широкая полоса поглощения (1400 нм), ответственная за люминесценцию на 1430 нм, существенно пересекается с пиком поглощения ОН-групп (1390 нм), что затрудняет ее идентификацию. Поэтому для определения точной формы висмутовой полосы из спектра поглощения световода, легированного висмутом, вычитался спектр поглощения аналогич-

ного по параметрам световода U16, не легированного висмутом. Разностный спектр был аппроксимирован минимальным количеством гауссовых компонент, необходимым для получения точности аппроксимации, приблизительно равной точности эксперимента (рис.7,б). Видно, что широкая полоса поглощения в области 1400 нм состоит из двух компонент со спектральным положением максимумов на 1335 и 1413 нм. Первая соответствует полосе люминесценции 1350 нм (АВЦ3), вторую, отвечающую полосе люминесценции на 1430 нм, по-видимому, следует отнести к новому центру – АВЦ4.

Как отмечалось, в спектрах люминесценции образца № ОО-50 в диапазоне длин волн возбуждения 730–810 нм была обнаружена полоса с максимумом на 900 нм. В спектрах объемной заготовки она видна отчетливо, а в спектре световода ее можно выделить с помощью разложения на компоненты (рис.7,в).

Необходимо отметить, что спектральное положение полос АВЦ практически не зависит от метода и технологических параметров изготовления световодов, а также от концентраций висмута и алюминия. Исключение составляет полоса поглощения на 800 нм, положение которой в разных образцах меняется в диапазоне 780–830 нм. Например, в спектрах одномодовых световодов № 50 и № 50(1), вытянутых из одной заготовки при разных температурах (рис.7,г), данная полоса имеет разную форму. Это свидетельствует о многокомпонентной структуре полосы поглощения на ~800 нм, форма которой зависит от интенсивности составляющих ее компонент со спектральными положениями максимумов на ~780 и 825 нм. Для АВЦ3 и АВЦ4 данные компоненты в спектре поглощения соответствуют полосам 810 и 900 в спектре люминесценции.

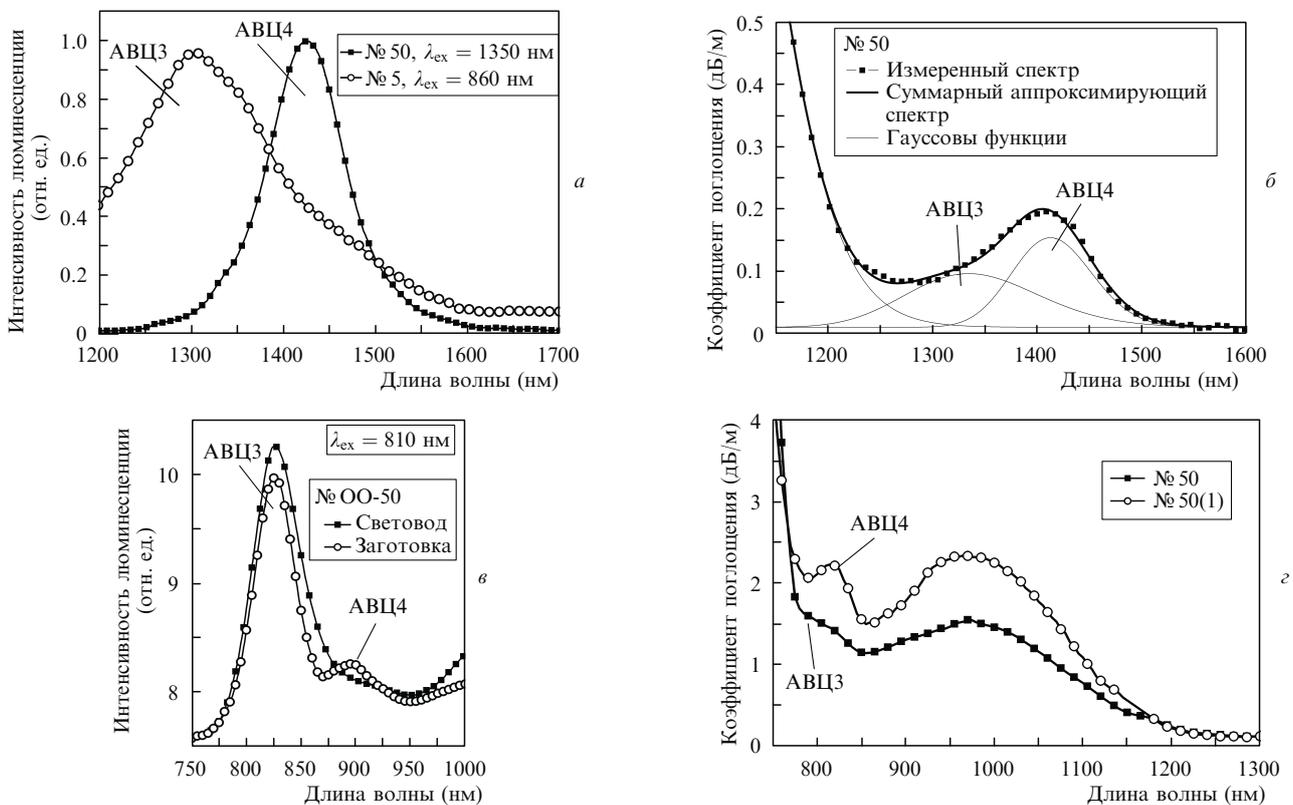


Рис.7. Спектры люминесценции в диапазонах 1200–1700 (а) и 750–1000 (в) для световодов № 5 [24] и № 50. Аппроксимация гауссовыми функциями полосы поглощения на 1400 нм в спектре потерь для световода № 50 (б) и спектры оптических потерь для одномодовых световодов № 50 и 50(1), вытянутых из одной заготовки при разных температурах (г).

Таким образом, на основании того, что набор абсорбционных и люминесцентных переходов для АВЦ1,2,3 был определен из спектров возбуждения (рис.8), можно предположить, что полосы люминесценции на длинах волн 900 и 1430 нм и соответствующие им полосы поглощения на 825 и 1413 нм могут принадлежать еще одному висмутовому центру – АВЦ4. Однако полоса поглощения, соответствующая переходу в верхнее возбужденное

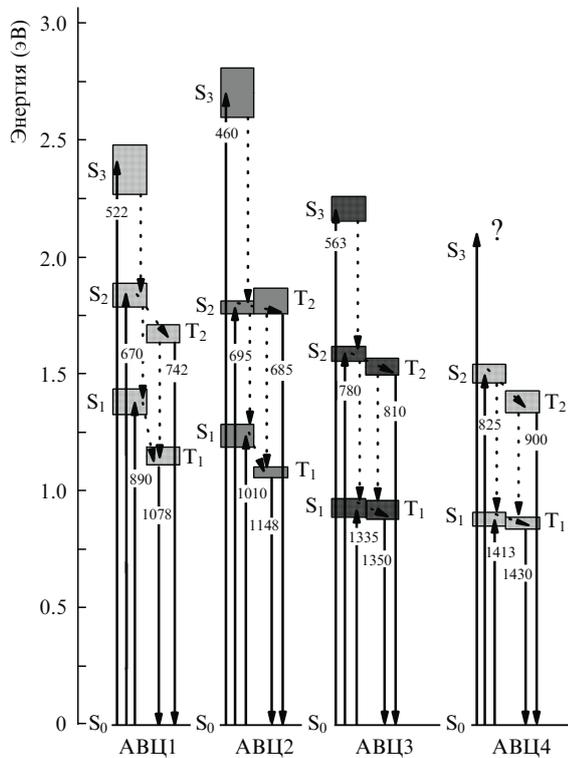


Рис.8. Схема энергетических переходов для АВЦ1–4 в алюмосиликатном стекле. Высота прямоугольников соответствует ширине полос поглощения и люминесценции, сплошные линии обозначают переходы при поглощении и испускании, пунктирные – безызлучательные переходы, цифрами указаны длины волн переходов в нанометрах.

состояние и аналогичная переходам для АВЦ1,2,3, к настоящему моменту не обнаружена.

Суммируя полученные данные, можно построить четыре схемы энергетических уровней, одинаковых по структуре и различающихся только положением и шириной (рис.8). Одинаковая энергетическая структура и близость энергий переходов в этих схемах позволяет предположить, что они связаны с четырьмя модификациями одного висмутового центра. Базовой моделью висмутового центра может служить тетраэдр  $\text{BiO}_4$ , схема молекулярных энергетических уровней которого образуется в результате смешивания s-, p- и d-состояний атома висмута с s- и p-состояниями лигандных атомов кислорода и качественно соответствует экспериментальным данным [13]. Положение молекулярных уровней в этой модели существенно зависит от симметрии кристаллического (электрического) поля, в котором находится тетраэдр  $\text{BiO}_4$ . Тот факт, что все полосы поглощения и люминесценции разделяются на четыре определенные группы, указывает на четыре типа окружения АВЦ в сетке алюмосиликатного стекла.

Интенсивности, форма и спектральное положение полос поглощения и люминесценции центров алюмосиликатных световодов зависят от концентрации алюминия в силикатном стекле сердцевины. Так, увеличение концентрации алюминия приводит к сдвигу спектрального положения максимумов полос поглощения и люминесценции в коротковолновую сторону, что свидетельствует об увеличении интенсивности ИК переходов для АВЦ1 по сравнению с соответствующими переходами для АВЦ2 (рис.9). При малых концентрациях алюминия последний находится в тетраэдрическом комплексе  $\text{AlO}_4/2$  преимущественно в четырехкоординированном состоянии. Увеличение концентрации алюминия в силикатном стекле стимулирует образование октаэдрических структур  $\text{AlO}_6/2$ , в которых алюминий находится в шестикоординированном состоянии [25]. Рост числа АВЦ1 при увеличении концентрации алюминия может свидетельствовать о том, что окружение этого центра связано с шестикоординированными ионами алюминия, находящимися во второй координационной сфере по отношению к атому висмута.

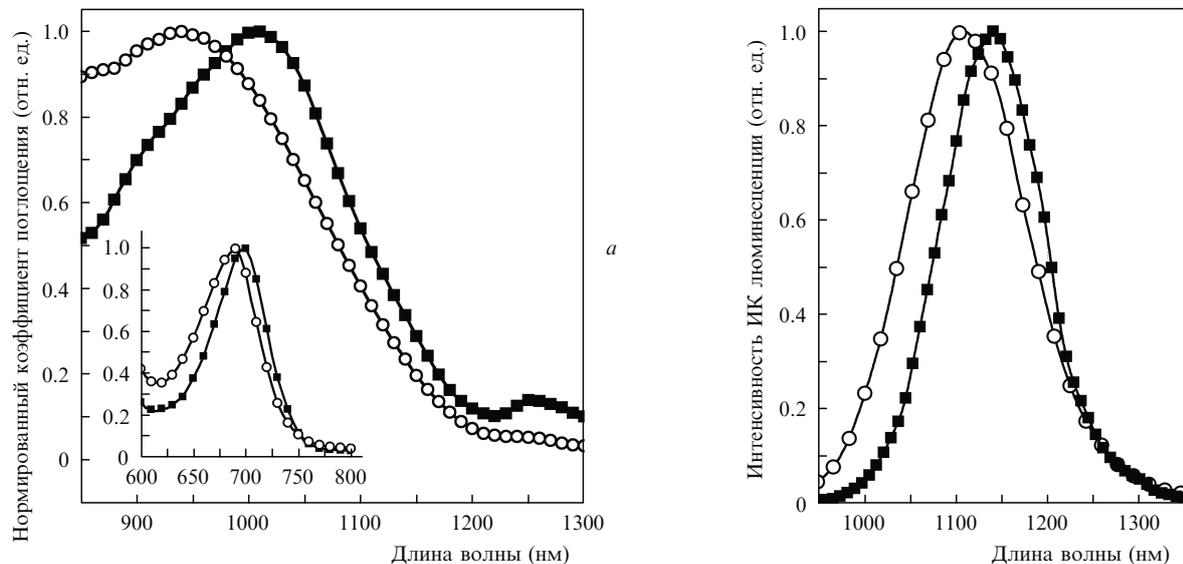


Рис.9. Изменение спектрального положения и формы полос поглощения (а) и люминесценции (б) висмутовых центров в алюмосиликатном стекле в зависимости от молярной концентрации оксида алюминия, составляющей 1,8% (■) и 7% (○). Возбуждение люминесценции осуществлялось на длине волны 1064 нм.

В свою очередь спектроскопические характеристики АВЦ2 обусловлены влиянием четырехкоординированного алюминия, находящегося в тетраэдрическом комплексе  $AlO_4/2$ .

В германосиликатном световоде [15] и стекле [26], легированных висмутом, наблюдались полосы поглощения и люминесценции, схожие с полосами АВЦ3 и АВЦ4 в алюмосиликатном стекле. Так, в обеих работах имела место широкая полоса люминесценции в области 1250–1600 нм с максимумом на 1425–1435 нм и временем жизни возбужденного состояния 310–360 мкс. Следовательно, можно предположить, что оптические свойства АВЦ3 и АВЦ4 не связаны с наличием алюминия, а могут определяться структурой сетки самого кварцевого стекла, образованной кольцами кремнекислородных тетраэдров с разным количеством звеньев Si–O–Si (2–11). Известно, что кварцевое стекло в основном состоит из среднезвенных (5–7) колец и небольшого количества малозвенных (3, 4) и многозвенных (8–10) колец [27]. Тогда можно предположить, что висмутокислородные тетраэдры преимущественно встраиваются в кольца из 5–7 звеньев. Образование АВЦ3 и АВЦ4 и их спектроскопические свойства могут определяться влиянием немногочисленных малозвенных колец, т. к. они наиболее сильно искажают симметрию соседних среднезвенных колец, содержащих висмут [28]. Известно, что изменение симметрии окружения сильно влияет на люминесцентные свойства висмута [29]. Например, в [30] показано, что при изменении структуры колец  $Y_2O_3$ , окружающих висмут, с симметричной ( $S_6$ ) на асимметричную ( $C_2$ ) «сине-зеленая» люминесценция иона  $Bi^{3+}$  в оксиде иттрия сдвигается на  $\sim 100$  нм.

Два типа висмутовых центров в стекле сердцевины световода отмечены и в работе [19]. Один из них термически нестабилен и может быть связан непосредственно с силикатной матрицей. Его люминесценция в области 1300 нм исчезает после высокотемпературной обработки. Другой тип центров с люминесценцией в области 1150 нм стабилен, причем его стабилизация происходит под влиянием алюминия.

Все вышесказанное показывает, что существуют несколько возможных структурных фрагментов в сетке алюмосиликатного стекла в ближайшем окружении атома висмута, которые создают достаточно сложную, но поддающуюся расшифровке картину спектроскопических проявлений висмутовых центров. Однако точное определение как структуры самого АВЦ, так и выявление влияния ближайшего окружения на его свойства требуют дальнейшего исследования.

#### 4. Заключение

В настоящей работе были проведены измерения спектров люминесценции алюмосиликатного световода, легированного висмутом, в зависимости от мощности и длины волны излучения возбуждения. Интенсивности насыщения для полос люминесценции на 742 и 1078 нм составили  $\sim 70$  и  $3$  кВт/см<sup>2</sup> соответственно. Выявлено изменение формы и спектрального положения полос люминесценции в зависимости от мощности и длины волны возбуждения, подтверждающее наличие нескольких компонент в спектре как красной, так и ИК люминесценций. Обнаружена новая полоса люминесценции с максимумом на 900 нм, а также интенсивная полоса на 810 нм при возбуждении в диапазоне 730–810 нм.

Определены спектры возбуждения каждой компоненты спектра люминесценции. Сопоставление спектров возбуждения со спектрами поглощения позволило выделить четыре вида активных висмутовых центров и определить наборы из трех абсорбционных и двух люминесцентных переходов, принадлежащих каждому такому центру. Получена схема энергетических состояний и переходов для четырех активных висмутовых центров.

Совпадение структур энергетических уровней и близость количественных параметров оптических переходов позволяют рассматривать эти четыре вида как модификации одного висмутового центра в алюмосиликатном стекле. Различия между ними связаны с влиянием разных типов окружений в сетке стекла. Оптические свойства двух центров обусловлены влиянием ионов алюминия с различной координацией, а свойства двух других центров могут определяться структурой сетки кварцевого стекла, образованной кольцами кремнекислородных тетраэдров с разным количеством звеньев.

Авторы выражают благодарность А.А.Умникову (ИХВВ РАН) за изготовление световодов, С.В.Лаврищеву и Л.Д.Исхаковой (НЦВО РАН) за измерение химического состава образца.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 07-02-13598 и 08-02-12153).

1. Дианов Е.М., Двойрин В.В., Машинский В.М. и др. *Квантовая электроника*, **35**, 1083 (2005).
2. Двойрин В.В., Машинский В.М., Медведков О.И. и др. *Квантовая электроника*, **39**, 583 (2009).
3. Bufetov I.A., Dianov E.M. *Laser Phys. Lett.*, **6** (7), 487 (2009).
4. Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Dianov E.M. *IEEE J. Quantum Electron.*, **44** (9), 834 (2008).
5. Zhou S., Feng G., et al. *J. Mater. Res.*, **22** (6), 1435 (2007).
6. Ren J., Yang L., Qiu J., Chen D., Jiang X., Zhu C. *Sol. State Commun.*, **141**, 559 (2007).
7. Ohkura T., Fujimoto Y., Nakatsuka M., Young-Seok S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3596 (2007).
8. Khonthon S. et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115**, 259 (2007).
9. Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Koltashev V.V., Dianov E.M. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 095410 (2009).
10. Murata T., Mouri T. *J. Non-Cryst. Sol.*, **353**, 2403 (2007).
11. Peng M., Wu B., Da N., et al. *J. Non-Cryst. Sol.*, **354**, 1221 (2008).
12. Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., et al., in *Proc. 31st ECOC* (Glasgow, Scotland, 2005, paper Th 3.3.5).
13. Kustov E.F., Bulatov L.I., et al. *Opt. Lett.*, **34** (10), 1549 (2009).
14. Ren J., Dong G., et al. *J. Phys. Chem. A*, **112** (14), 3066 (2008).
15. Qiu Y., Shen Y. *Opt. Mater.*, **31** (2), 223 (2008).
16. Fujimoto Y., Nakatsuka M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L279 (2001).
17. Булатов Л.И. и др. *Изв. РАН. Сер. физич.*, **72** (12), 1754 (2008).
18. Razdobreev I., Bigot L., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 031103 (2007).
19. Truong V.G., Bigot L., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 041908 (2008).
20. Blasse G., Meijerink A., et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **55**, 171 (1994).
21. Kalita M.P., Yoo S., Sahu J. *Opt. Express*, **16** (25), 21032 (2008).
22. Bufetov I.A., Firstov S.V., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M., in *Proc. ECOC2008* (Brussels, Belgium, 2008, paper Tu 3.B.4).
23. Левшин Л.В., Салецкий А.М. *Люминесценция и ее измерения* (М.: изд-во МГУ, 1989, с. 16).
24. Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., et al. *Opt. Lett.*, **31**, 2966 (2006).
25. Sen S., Stebbins J.F. *J. Non-Cryst. Sol.*, **188**, 54 (1995).
26. Neff M., Romano V., Luthy W. *Opt. Mater.*, **31** (2), 247 (2008).
27. Rino J.P., Ebbsjo I., et al. *Phys. Rev. B*, **47** (6), 3053 (1993).
28. Uchino T., Kitagawa Y., Yoko Y. *Phys. Rev. B*, **61** (1), 234 (2000).
29. Kustov E.F. et al. *J. Phys. B: At., Molec. Opt. Phys.*, **45**, 025402 (2010).
30. Van De Craats A.M., Blasse G. *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 559 (1995).