

Фотоиндуцированное поглощение и люминесценция в волоконных световодах, легированных ионами иттербия

А.А.Рыбалтовский, С.С.Алешкина, М.Е.Лихачев, М.М.Бубнов,
А.А.Умников, М.В.Яшков, А.Н.Гурьянов, Е.М.Дианов

Методами анализа спектров поглощения и спектров люминесценции исследованы фотохимические реакции в сетке стекла сердцевины иттербиевых световодов при воздействии на них лазерного ИК излучения накачки и УФ излучения. Проведены сравнительные исследования спектров наведенного поглощения и спектров люминесценции образцов заготовок с сердцевиной из стекла различного состава: $Al_2O_3:SiO_2$, $Al_2O_3:Yb_2O_3:SiO_2$ и $P_2O_5:Yb_2O_3:SiO_2$. В спектре начального УФ поглощения образцов сердцевины заготовок выявлены интенсивные полосы с максимумами при энергиях 5.1 и 6.5 эВ, возбуждение которых играет ключевую роль в процессе фотоиндуцированного наведения центров окраски в сетке стекла. Показано, что «прямое» возбуждение полос поглощения на 5.1 и 6.5 эВ квантами УФ излучения с длинами волн 244 и 193 нм приводит к восстановлению части ионов Yb^{3+} до состояния Yb^{2+} . Установлено, что фотопотемнение иттербиевых световодов при воздействии ИК излучения накачки связано с наведением поглощения кислородно-дырочных центров. Предложена феноменологическая модель эффекта фотопотемнения иттербиевых световодов при воздействии ИК излучения накачки, согласно которой процесс наведения центров окраски в сетке стекла сердцевины и обусловленного ими поглощения в видимой части спектра происходит в результате кооперативного эффекта, связанного с одновременным возбуждением кластера, состоящего из нескольких близкорасположенных ионов Yb^{3+} .

Ключевые слова: иттербиевый световод, фотопотемнение, фотохимические реакции, кооперативная люминесценция, кислородно-дырочные центры.

1. Введение

Увеличение оптических потерь под действием ИК излучения накачки (фотопотемнение) в активных волоконных световодах, легированных иттербием, является главным фактором, ограничивающим срок службы волоконных лазеров и усилителей. Впервые эффект фотопотемнения был обнаружен в световодах, легированных тулием [1] и тербием [2], а первые результаты исследований фотопотемнения в иттербиевых световодах были опубликованы в 2005 г. в [3], где также было показано, что их фотопотемнение в диапазоне длин волн накачки и люминесценции иттербия (900 – 1100 нм) вызвано в основном влиянием длинноволнового края наведенного поглощения с максимумом на длине волны короче 600 нм. В более поздней работе 2007 г. [4] было установлено, что длинноволновый край поглощения принадлежит широкой полосе с максимумом вблизи 450 нм и, кроме того, что форма спектров наведенного поглощения образцов световодов, облученных ИК излучением накачки и УФ излучением, практически одинакова. Примерно в это же время вышел цикл работ [5–7], где впервые было показано, что максимальная величина и скорость наведения поглощения в иттербиевом световоде при воздействии ИК излучения накачки зависят от населенности возбужденного состоя-

ния (уровня инверсии) ионов Yb^{3+} . Проанализировав зависимости наведенного поглощения от времени и интенсивности накачки, авторы [5–7] предположили, что для создания в сетке стекла одного дефекта, ответственного за появление поглощения в видимой части спектра, требуется взаимодействие нескольких (шести-восьми, в среднем – семи) возбужденных ионов Yb^{3+} .

В 2006–2007 гг. активные работы по изучению кинетики наведенного поглощения в иттербиевых световодах при воздействии ИК излучения накачки проводились ещё как минимум двумя другими научными коллективами. Так, в 2007 г. в работах [8] и [9] были представлены результаты исследований кинетики фотопотемнения в световодах с различным содержанием иттербия в сердцевине. Как и в [5–7], в работах [8, 9] основным считалось предположение о ключевой роли кооперативного взаимодействия возбужденных ионов Yb^{3+} в качестве инициатора фотохимических реакций, которые ведут к появлению в сетке стекла дефектов, связанных с поглощением в видимой части спектра. Однако численные оценки количества взаимодействующих ионов, необходимого для создания дефектов, сильно различались. Так, в [9] было показано, что скорость фотопотемнения определяется пятой степенью концентрации возбужденных ионов Yb^{3+} , т. е. для наведения в сетке стекла одного дефекта требуется одновременное взаимодействие не семи, как в работах [5–7], а пяти ионов. В то же время, согласно представлениям авторов работы [8], среднее количество одновременно взаимодействующих ионов было ещё меньше – всего три-четыре иона на один дефект. Следует, однако, отметить, что ни механизм этого взаимодействия, ни модели участвующих в процессе дефектов в работах [5–9] подробно не обсуждались.

Тем не менее первые попытки связать фотопотемнение иттербиевых световодов с конкретными фотохимиче-

А.А.Рыбалтовский, С.С.Алешкина, М.Е.Лихачев, М.М.Бубнов, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: andy@fo.gpi.ru, sv-alesh@yandex.ru, likhachev@fo.gpi.ru, bubnov@fo.gpi.ru, dianov@fo.gpi.ru
А.А.Умников, М.В.Яшков, А.Н.Гурьянов. Институт химии высококичистых веществ РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Тропинина, 49; e-mail: umnikov@ihps.nnov.ru, yashkovmv@yandex.ru, tvs@ihps.nnov.ru

Табл.1. Основные характеристики исследованных образцов.

Образец	Концентрация Al_2O_3 (мол. %)	Концентрация P_2O_5 (мол. %)	Концентрация Yb (вес. %)	Разность ПП сердцевин и оболочки
A0	1.8	0	0	0.0045
A1	2.3	0	1.5	0.007
P1	0	6.5	1.1	0.006

скими реакциями и центрами окраски в сетке стекла сердцевин были сделаны примерно тогда же, когда возник повышенный интерес к этому эффекту, в 2006–2007 гг. В это время появились работы по анализу механизма фотопотемнения на уровне элементов и дефектов сетки стекла. Так, в [10] и [11] была впервые сформулирована и высказана гипотеза, согласно которой в основе эффекта лежат фотохимические реакции с участием не только трех-, но и двухвалентных ионов иттербия (Yb^{2+}). Не менее известна, однако, и другая точка зрения [12–14], в соответствии с которой ключевая роль отведена не ионам Yb^{2+} , а кислородно-дефицитным центрам (КДЦ). Таким образом, на сегодняшний день существуют как минимум два совершенно различных подхода к объяснению эффекта фотопотемнения, но при этом, к сожалению, ни один из них не аргументирован настолько, чтобы объяснить все представленные в литературе экспериментальные результаты.

Начиная с 2008 г. стало активно развиваться направление исследований, нацеленных на поиск технологического решения, применение которого позволило бы полностью устранить или хотя бы минимизировать потери вследствие фотопотемнения. Было показано, что величина наведенного поглощения может быть уменьшена в несколько раз или даже на порядок в световодах, имеющих сложный химический состав сердцевин [15, 16] или насыщенных предварительно молекулярным водородом [17], а также при нагреве световодов до температур ~ 600 К [17–19]. Подробный анализ этих результатов позволил извлечь немало дополнительной информации о структуре дефектов, в частности удалось идентифицировать наведенное поглощение в видимой части спектра как поглощение КДЦ [17]. Тем не менее к настоящему времени не дано удовлетворительного объяснения механизма наведения (и, соответственно, релаксации) поглощения в видимой и ИК частях спектра иттербиевых световодов, вызванного длительным воздействием на них ИК излучения накачки.

В настоящей работе мы предлагаем общую для солегирированных иттербием алюмо- и фосфоросиликатных световодов модель механизма фотоиндуцированного наведения центров окраски в стекле сердцевин при воздействии квантов ИК излучения накачки (920 – 980 нм) или УФ излучения (короче 250 нм). В основу этой модели были положены результаты анализа известных из литературы и полученных экспериментально спектров исходно-

го и наведенного поглощения, а также спектров фотоиндуцированной люминесценции иттербийсодержащих образцов световодов и заготовок с различным составом стекла сердцевин.

2. Эксперимент

Для проведения исследований были изготовлены MCVD-методом заготовки волоконных световодов, из которых были вытянуты многомодовые световоды с внешним диаметром 125 мкм. Объектами исследований стали образцы заготовок и световодов, условно разделенные на три группы в зависимости от состава стекла сердцевин: A0 – алюмосиликатное стекло ($Al_2O_3:SiO_2$); A1 – алюмосиликатное стекло, дополнительно солегирированное оксидом иттербия ($Al_2O_3:Yb_2O_3:SiO_2$) и P1 – фосфоросиликатное стекло, дополнительно солегирированное оксидом иттербия ($P_2O_5:Yb_2O_3:SiO_2$). Химический состав заготовок определялся с точностью до 0.1 вес. % при помощи рентгеновского микроанализатора спектра JEOL JSM-5910LV. Важно отметить, что, в отличие от других работ, в настоящей работе при синтезе заготовок ни на одной из стадий не использовался $GeCl_4$, поэтому присутствие GeO_2 в сетке стекла сердцевин исследованных образцов полностью исключалось. Профиль показателя преломления (ПП) в заготовках измерялся прибором York Technology P102, погрешность измерения разности ПП сердцевин и оболочки составила 0.0005. Результаты измерений химического состава и разности ПП исследованных образцов заготовок приведены в табл.1.

Для регистрации спектров исходного и наведенного поглощения в УФ и видимом диапазонах длин волн (190–800 нм), а также спектров люминесценции использовались поперечные срезы заготовок толщиной 0.2, 0.5 и 1 мм. Спектры поглощения в видимом диапазоне длин волн измерялись и на отрезках световодов длиной 5–50 см. Для измерения спектров поглощения образцов заготовок использовался спектрометр Lambda 900 (Perkin Elmer), спектров поглощения образцов световодов – спектрально-измерительная установка на основе монохроматора МДР-6 (ЛОМО). Спектры люминесценции в диапазоне длин волн 200–1000 нм регистрировались мини-спектрометром QE65000 (Ocean Optics), а в диапазоне 900–1100 нм – спектроанализатором 70950B (Hewlett Packard).

Табл.2. Условия облучения образцов заготовок и световодов.

Тип, модель и обозначение лазера	Длина волны (нм)	Энергия кванта (эВ)	Интенсивность ($Вт/см^2$)	Доза облучения ($Дж/см^2$)
AgF-лазер, CL-5000 (Л1)	193	6.4	10^7	3×10^2
Ag ⁺ -лазер, Spectra Physics 2040E (Л2)	244	5.1	10	10^5
Kr ⁺ -лазер, Spectra Physics 165 (Л3)	476	2.6	3×10^3	10^8
Диодный лазер, EM4 (Л4)	920	1.35	4×10^4	2×10^8

Облучение образцов заготовок проводилось путем фокусировки лазерного пучка на область сердцевин, световодов – путем ввода излучения в сердцевину. Условия облучения образцов приведены в табл.2. Следует отметить, что на длинах волн УФ диапазона (лазеры Л1 и Л2) облучались поперечные срезы заготовок, а видимого и ИК диапазонов (лазеры Л3 и Л4) – отрезки световодов. Поскольку диодный лазер накачки Л4 имел волоконный вывод, то для ввода его излучения в сердцевину световода применялась сварка. Регистрация люминесценции во время облучения заготовки или световода проводилась под углом 90° к направлению облучения, в качестве приемника излучения люминесценции использовался многомодовый световод с сердцевиной из нелегированного кварцевого стекла (типа КУ-1), соединенный со спектрометром (спектроанализатором).

Все эксперименты по облучению образцов, а также регистрации в них наведенного поглощения и люминесценции были проведены при комнатной температуре (~300 К).

3. Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлены спектры исходного поглощения (до облучения) образцов заготовок А1 и Р1, солегированных Yb₂O₃. Отметим, что поглощение образцов А0 в указанном на рис.1 спектральном диапазоне ничтожно мало (не превышает 0.1 см⁻¹). Таким образом, дополнительное легирование стекла сердцевин оксидом иттербия повышает поглощение в УФ диапазоне длин волн более чем на два порядка. Кроме того, в спектре пропускания образцов заготовок А1 хорошо видна интенсивная полоса поглощения с максимумом на ~5 эВ (240 нм), которая отсутствует в спектре образцов Р1. Исследование спектра поглощения при помощи известной методики аппроксимации функциями Гаусса [20] показало, что спектр оптических потерь образцов А1 в диапазоне длин волн 180–400 нм сформирован, в основном, сложением интенсивностей двух полос поглощения с максимумами на 5.1 и 6.5 эВ. Применив эту же методику для моделирования спектра поглощения образцов Р1, мы выделили полосу поглощения с максимумом на 6.7 эВ.

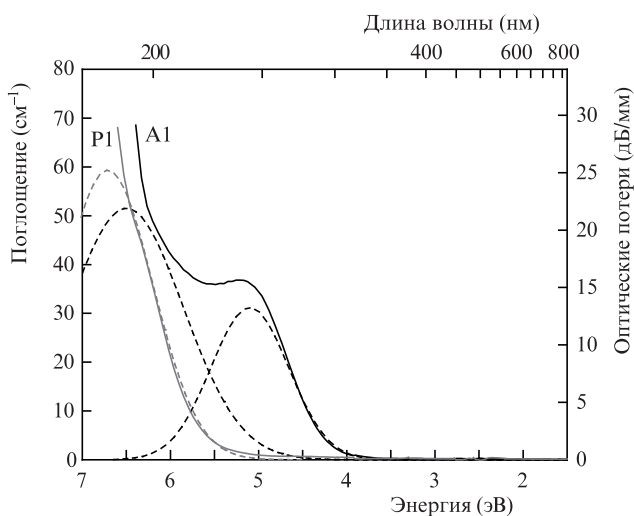


Рис.1. Спектры начального пропускания образцов А1 и Р1 в УФ и видимом диапазонах длин волн. Сплошные кривые – экспериментальные данные, штриховые – гауссовы составляющие спектров.

В настоящий момент существует несколько объяснений происхождения полосы с максимумом на 5 эВ, наблюдаемой в спектрах поглощения заготовок активных световодов состава Al₂O₃:Yb₂O₃:SiO₂. Так, в работе [12] эту полосу связывают с поглощением иттербиевых КДЦ (Yb – Yb-центров), предположение о существовании которых в сетке стекла сделано авторами на основе известных представлений о структуре и свойствах германиевых КДЦ в сетке германосиликатного стекла, описываемых при помощи модели «нейтральной кислородной вакансии» [21]. С поглощением КДЦ связывают полосу 5 эВ и авторы работ [13, 14], но, по их мнению, КДЦ являются не иттербиевыми, а хорошо известными германиевыми или кремниевыми [22].

Существуют, однако, иные объяснения спектра УФ поглощения легированного иттербием кварцевого стекла. Например, авторы цикла работ [23–26], посвященных исследованию фотопотемнения в иттербиевых световодах, подвергают критике гипотезу о соответствии полосы 5 эВ поглощению КДЦ и считают, что УФ поглощение в диапазоне 180 – 400 нм обусловлено наличием собственных полос поглощения двух- и трехвалентных ионов иттербия (ионов Yb²⁺ и Yb³⁺). В частности, основной вклад в поглощение вблизи длины волны 240 нм дают две полосы: одна соответствует переходу иона Yb³⁺ в состоянии переноса заряда (charge-transfer band (CT-band)), а другая – переходу иона Yb²⁺ из состояния 4f¹⁴ в состояние 4f¹³5d. Такое предположение было сделано главным образом на основе сопоставления наблюдаемых спектров поглощения и люминесценции световодов со спектрами легированных иттербием кристаллов [27, 28].

Необходимо отметить, что УФ спектр поглощения иона Yb²⁺ в кварцевом стекле характеризуется не только полосой 240 нм, но также и тремя другими, менее интенсивными полосами: 400 нм (3.1 эВ), 330 нм (3.8 эВ) и 300 нм (4.1 эВ) [29,30]. Из анализа приведенных в [29] и [30] спектров кварцевого стекла, в сетке которого часть ионов иттербия находилась изначально в состоянии Yb²⁺, следует, что интенсивность полосы 400 нм более чем на порядок меньше интенсивности полосы 240 нм, а интенсивности полос 330 и 300 нм – примерно в 7 и 3 раза соответственно меньше интенсивности полосы 240 нм. В то же время в спектре поглощения образца А1 (рис.1) видна только одна полоса – с максимумом на 240 нм, а поглощение на длинах волн свыше 350 нм практически отсутствует. Таким образом, в сетке стекла исследованных нами образцов до начала облучения ионов иттербия Yb²⁺, по-видимому, нет, а все ионы иттербия находятся в состоянии Yb³⁺.

Напротив, во время облучения (особенно высокоэнергетичными УФ квантами) в спектре образцов наблюдались изменения, косвенно свидетельствующие о переходе части ионов Yb³⁺ в двухвалентное состояние под действием возбуждающего излучения. Так, в спектрах люминесценции образцов А1 и Р1 была зарегистрирована интенсивная полоса с максимумом на 550 нм (рис.2, кривые 1–4), которую связывают с переходом иона Yb²⁺ из состояния переноса заряда в состояние 4f¹⁴ [31]. Кроме того, полоса 550 нм (2.3 эВ) в полученных нами спектрах может соответствовать излучательной релаксации ионов Yb³⁺ из состояния переноса заряда на уровень ²F^{5/2}, отвечающий возбужденному состоянию с меньшей энергией [32, 33]. В таком случае, следуя объяснению, данному в [32, 33], наблюдаемые в спектрах люминесценции образцов А1 и

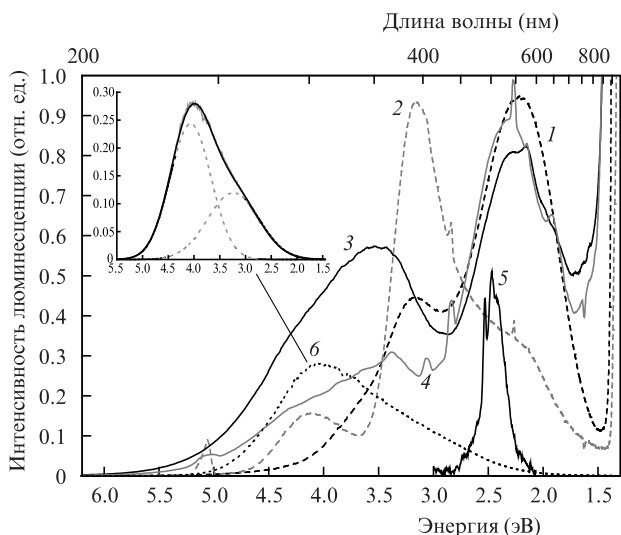


Рис.2. Спектры УФ и видимой люминесценции, полученные при возбуждении образцов различными источниками излучения, – образец P1, возбуждение лазером Л1 (1), P1, Л2 (2), А1, Л1 (3), А1, Л2 (4), А1, Л4 (5), а также при возбуждении нелегированной области заготовки (чистый SiO₂) лазером Л1 (6). На вставке – результат разложения спектра 6 на гауссовы составляющие (пунктир).

P1 полосы 3.6 и 3.2 эВ также соответствуют излучательной релаксации ионов Yb³⁺ из состояния переноса заряда, но уже на основной уровень ²F^{7/2}. Авторы [32, 33] при этом отмечают, что часть возбужденных УФ излучением ионов Yb³⁺ вместо релаксации в исходное состояние образуют центры с участием Yb²⁺. Согласно работам [34, 35], конверсия части возбужденных ионов Yb³⁺ в ионы Yb²⁺ происходит в результате захвата электронов из зоны проводимости.

Процесс конверсии Yb³⁺→Yb²⁺, по-видимому, дополнительно стимулируется ионизацией УФ квантами соседних с атомом иттербия КДЦ, о наличии которой свидетельствуют интенсивные полосы в спектре люминесценции в диапазоне длин волн короче 400 нм (рис.2). Эти полосы особенно четко видны в спектре люминесценции образца из нелегированного SiO₂ (рис.2, кривая 6), причем аппроксимация этого спектра функциями Гаусса (рис.2, вставка) показывает, что форма данного спектра образована вкладом двух полос люминесценции, имеющих максимумы на 4.1 и 3.2 эВ. Полоса 4.1 эВ соответствует люминесценции хорошо изученных кремниевых КДЦ [22], а полоса с максимумом на 3.2 эВ – люминесценции КДЦ, «модифицированных» окружением из атомов алюминия, фосфора или фтора [36].

Большинство же возбужденных УФ излучением ионов Yb³⁺, по-видимому, просто релаксирует в основное состояние, и процесс релаксации сопровождается ИК люминесценцией (рис.3), причем спектр этой люминесценции очень похож на спектр излучения легированных иттербием образцов световодов, возбуждаемых накачкой с длиной волны в диапазоне 920 – 980 нм [37, 38]. На рис.3 приведены только спектры ИК люминесценции, возбужденной излучением лазера Л1 (193 нм), поскольку кривые спектров, полученных при возбуждении образцов А1 и P1 на длине волны 244 нм (лазер Л2), оказались полностью идентичными по форме кривым 1 и 2 на рис.3.

При облучении образцов А1 и P1 лазером Л4 (920 нм) помимо интенсивной ИК люминесценции ионов Yb³⁺ наблюдалась также и «зелёная» люминесценция с максимумом

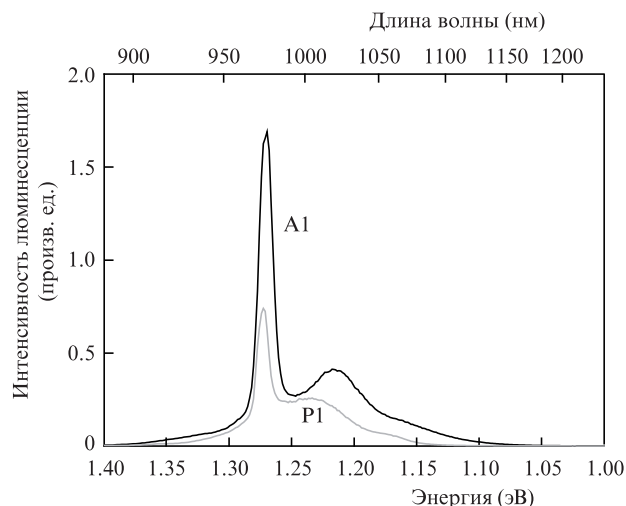


Рис.3. Спектры ИК люминесценции, полученные при возбуждении лазером Л1 образцов А1 и P1.

мом вблизи 500 нм. Эта люминесценция известна как «кооперативная люминесценция иттербия» [39], поскольку ее природу связывают с взаимодействием пары ионов Yb³⁺ («ионных пар») [40–42]. Согласно [43] это взаимодействие может, как и при УФ облучении, инициировать конверсию части ионов Yb³⁺ в ионы Yb²⁺. Однако, проанализировав ранее спектры на рис.2, мы выявили, что при УФ облучении процесс восстановления иона Yb³⁺ до состояния Yb²⁺ протекает одновременно с процессом ионизации КДЦ, которые являются дополнительным источником поступления электронов в зону проводимости. При облучении же излучением накачки с длиной волны 920 нм мы не зарегистрировали сигнала УФ люминесценции, которая могла бы свидетельствовать о процессах, связанных с ионизацией КДЦ. Таким образом, интенсивность процесса конверсии Yb³⁺→Yb²⁺ при возбуждении ИК излучением должна быть, по-видимому, намного слабее, чем при УФ облучении. Кроме того, как видно из рис.2, положения максимумов интенсивностей кооперативной люминесценции ионных пар Yb³⁺–Yb³⁺ (кривая 5) и люминесценции, связанной с излучательной релаксацией ионов Yb²⁺ или Yb³⁺ из состояния переноса заряда (кривые 1–3), практически совпадают. Поэтому зарегистрировать слабый сигнал люминесценции из состояния переноса заряда на фоне интенсивной люминесценции ионных пар при возбуждении ИК излучением накачки (и наоборот – сигнал кооперативной люминесценции на фоне интенсивной полосы люминесценции из состояния переноса заряда при возбуждении УФ излучением) технически очень сложно.

Тем не менее мы попытались обнаружить люминесценцию, связанную с процессом конверсии Yb³⁺→Yb²⁺, путем возбуждения не ИК полосы поглощения ионов Yb³⁺, а «прямого» возбуждения самих ионных пар Yb³⁺–Yb³⁺ источником видимого излучения с длиной волны, близкой к максимуму полосы поглощения ионных пар на 472 нм, обнаруженной в [42]. Отметим, что подобный эксперимент уже проводился [42–44]. Согласно [44], при облучении Ag⁺-лазером (488 нм) в спектре образцов наблюдались как видимая (максимум на λ ~ 480 нм), так и ИК полосы люминесценции, связанные соответственно с излучением ионных пар и одиночных ионов Yb³⁺. Кроме того, в диапазоне длин волн 600 – 900 нм авторами [44]

была зарегистрирована широкая (~200 нм) и слабоинтенсивная полоса люминесценции, отнесенная ими к люминесценции ионов Yb^{2+} , наведенных в сетке стекла в результате процесса конверсии $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$.

Используя методику эксперимента [44] и излучение лазера ЛЗ (476 нм), мы также попытались выявить в наших образцах люминесценцию, связанную с возбуждением ионных пар. Однако ни видимой, ни даже характерной для ионов Yb^{3+} ИК люминесценции мы не обнаружили, и это при том, что эффективность воздействия на ионные пары квантов излучения с $\lambda = 476$ нм, попадающей практически в максимум поглощения, должна быть заметно выше, чем излучения с длиной волны 488 нм, использованного в [44]. Таким образом, наблюдаемый нами спектр люминесценции качественно отличается от спектров, приведенных в [44], и этот результат можно объяснить либо существенно более высокой (более чем на порядок) концентрацией ионных пар $Yb^{3+} - Yb^{3+}$ в матрице стекла сердцевинны световодов [44], либо присутствием в ней примесей других редкоземельных ионов, резко повышающих фоточувствительность к воздействию излучения видимого диапазона, например ионов Tm^{3+} [45, 46].

Помимо спектров люминесценции, мы исследовали спектры наведенного поглощения образцов, облученных на тех же длинах волн, которые были использованы для возбуждения люминесценции. На рис.4 показаны спектры поглощения образцов А0, А1 и Р1, полученные после их облучения на длинах волн 920 (кривая 1), 244 (кривая 2) и 193 нм (кривые 3–5). В спектрах поглощения образцов, облученных на $\lambda = 476$ нм, никаких изменений зарегистрировано не было. Также не было зарегистрировано сколько-нибудь значимых изменений в спектре поглощения образцов А0 и Р1 после их облучения на длинах волн 920 или 244 нм. Отсутствие наведенного поглощения в образцах серии А0 при облучении на длинах волн 244, 476 и 920 нм объясняется, главным образом, высокой прозрачностью нелегированного алюмосиликатного стекла в диапазоне длин волн свыше 200 нм. Напротив, облучение на $\lambda = 193$ нм приводит к появлению в спектре образцов А0 полос поглощения, связанных с возникновением в сетке стекла фотоиндуцированных дефектов (центров окраски). В частности, проанализировав форму кривой 4

на рис.4 и сопоставив результаты анализа с известными литературными данными о центрах окраски в алюмосиликатном стекле [47, 48], мы идентифицировали в спектре наведенного поглощения пять полос с максимумами на 2.3, 3.2, 4.1, 5.5 и 5.7 эВ.

Полосы на 2.3 и 3.2 эВ соответствуют поглощению алюминиевых кислородно-дырочных центров (aluminum-oxygen-hole centers, Al-ОНС), полоса 4.1 эВ – алюминиевого электронного центра (AlE'-center), а две близкорасположенные полосы с максимумами на 5.5 и 5.7 эВ – поглощению двух модификаций кремниевого электронного центра (SiE'-center и SiE'-center). Эти же центры окраски и соответствующие им полосы поглощения появляются, по-видимому, и при облучении образцов серии А1, отличающихся от образцов серии А0 присутствием ионов иттербия в сетке стекла. Например, анализ формы кривых 1, 2, 3 и 4 (рис.4) в спектральном диапазоне 400 – 700 нм позволяет утверждать, что наведение центров Al-ОНС и связанного с ними поглощения происходит как при УФ, так и при ИК облучении. Однако есть и отличия в спектрах наведенного поглощения образцов А0 и А1. Так, в спектре образца А1, полученном после облучения на $\lambda = 193$ нм (рис.4, кривая 3), видна интенсивная полоса с максимумом на ~5.2 эВ, которой нет в спектре образца А0, облученного при тех же условиях. Опираясь на наши результаты анализа спектров люминесценции и гипотезы, высказанные в работах [23] и [35], можно предположить, что эта полоса связана с поглощением ионов Yb^{2+} , образовавшихся в сетке стекла вследствие конверсии $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$ под действием высокоэнергетичных (6.4 эВ) квантов УФ излучения.

Сравним теперь спектры поглощения образцов серий А1 и Р1, наведенного облучением на длине волны 193 нм (рис.4, кривые 3 и 5). Согласно [49] УФ облучение фосфоросиликатного стекла на этой длине волны приводит к появлению в нем фосфорных кислородно-дырочных центров (Р-ОНС), имеющих две полосы поглощения в видимой области спектра – с максимумами на 2.2 и 3.2 эВ. По-видимому, эти же центры возникают под действием УФ излучения и в сетке стекла образцов Р1, а сходство оптических свойств алюминиевых и фосфорных кислородно-дырочных центров объясняет внешнее сходство кривых наведенного поглощения образцов А0, А1 и Р1 в диапазоне длин волн 400 – 800 нм. Мы также предполагаем, что наведение полос поглощения центров Р-ОНС происходит и при воздействии ИК излучения накачки, и что это поглощение является основной причиной фотопотемнения фосфориттербиевосиликатных световодов, исследованных в наших предыдущих работах [9, 17]. Следует, однако, отметить, что поглощение, наводимое ИК излучением накачки в световодах состава $P_2O_5:Yb_2O_3:SiO_2$, на порядок меньше, чем в световодах $Al_2O_3:Yb_2O_3:SiO_2$, и это соотношение можно объяснить, предположив, что полоса поглощения 5.1 эВ, отсутствующая в спектрах образцов Р1, играет ключевую роль в наведении кислородно-дырочных центров в сетке стекла при воздействии на нее ИК излучения.

В настоящей работе мы предлагаем феноменологическую модель процессов наведения центров окраски в сетке стекла сердцевинны иттербиевых световодов при воздействии на нее квантов ИК излучения накачки или квантов УФ излучения. На рис.5 эта модель приведена в виде схемы возможных фотохимических реакций для стекла состава $Al_2O_3:Yb_2O_3:SiO_2$. Предположим, что в составе

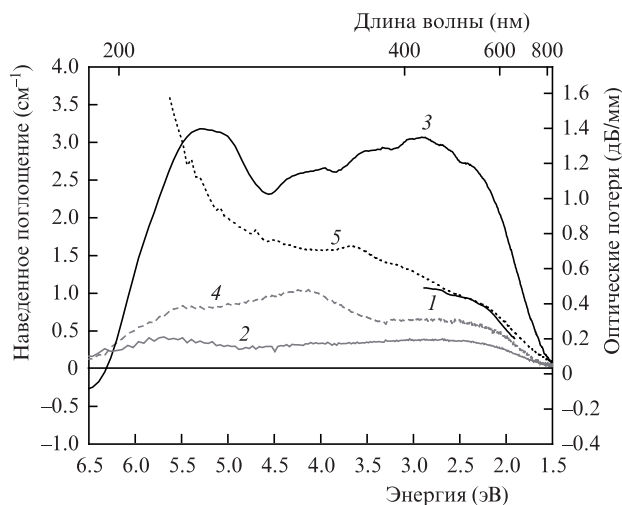


Рис.4. Спектры наведенного поглощения образцов, полученные после облучения различными источниками излучения: образец А1 (световод), облучение лазером Л4 (1), А1, Л2 (2), А1, Л1 (3), А0, Л1 (4) и Р1, Л1 (5).

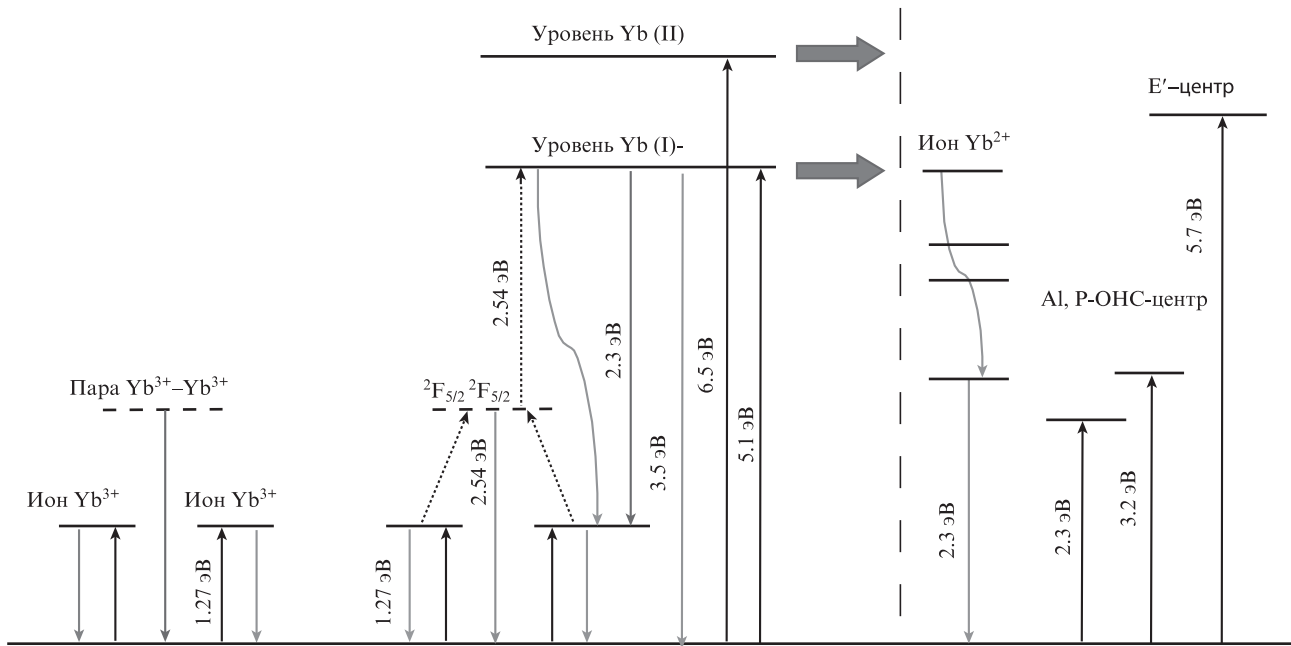


Рис.5. Модель процесса наведения центров окраски в сетке стекла состава $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ при воздействии ИК излучения накачки и УФ излучения.

части ионных пар $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ имеются центры, с которыми связаны полосы поглощения 5.1 и 6.7 эВ (соответствующие им переходы на энергетические уровни обозначены на рис.5 как переходы на Yb(I)- и Yb(II)-уровни). В работе [50] приведены результаты теоретических расчетов основного и возбужденного состояний близкого аналога ионной пары в сетке стекла – димера $\text{Yb}^{3+}-\text{O}-\text{Yb}^{3+}$ в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и Y_2O_3 ; согласно этим расчетам у данного комплекса в возбужденном состоянии появляются линии поглощения на 20000 см^{-1} (2.5 эВ). Опираясь на результаты численного моделирования [50], мы предполагаем, что в сетке стекла состава $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ ионные пары в возбужденном состоянии также образуют систему уровней вблизи 2.5 эВ. Таким образом, в соответствии с этой гипотезой и моделями ионных пар, описанными в [42] и [50], при одновременном возбуждении двух близкорасположенных ионных пар может происходить поглощение суммарной энергии одной ионной пары (2.54 эВ) другой парой. А поскольку суммарная энергия составит в этом случае уже 5.08 эВ, становится возможным возбуждение уровня центра, с которым связана полоса 5.1 эВ.

Эффект сложения энергий двух ионных пар эквивалентен воздействию на сетку стекла кванта УФ излучения, которое может привести к перестройке связей атомов иттербия с ближайшим окружением, в частности к появлению электронных E' -центров, дырочных центров Al-OHC и центров Yb^{2+} . По-видимому, таким же образом могут взаимодействовать не две, а три одновременно возбужденные пары ионов, что является уже достаточным для возбуждения уровня с энергией 6.7 эВ, хотя вероятность «кооперативного» взаимодействия трех ионных пар (шести близкорасположенных ионов Yb^{3+}) должна быть значительно меньше вероятности взаимодействия двух пар (четырех ионов Yb^{3+}), поскольку она, скорее всего, существенно зависит как от исходной концентрации ионов иттербия в сетке стекла, так и от количества ионов, находящихся в возбужденном состоянии (иными словами, от инверсной населенности уровня $^2F_{5/2}$).

Поскольку в спектре поглощения образцов P1 отсутствует полоса поглощения 5.1 эВ, то фотохимические реакции в сетке стекла состава $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ могут быть индуцированы только процессом взаимодействия трех (и более) близкорасположенных ионных пар. Тогда, если рассматривать схему фотохимических реакций на рис.5 применительно к сетке стекла состава $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, уровень Yb I с энергией 5.1 эВ необходимо будет из схемы исключить, и в этом случае все показанные на рис.5 изменения в сетке стекла (наведение Yb^{2+} , кислородно-дырочных и E' -центров) будут связаны только с возбуждением и релаксацией уровня Yb II, соответствующего энергии 6.7 эВ.

4. Заключение

Исследованы спектры поглощения образцов заготовок и световодов с различным составом стекла сердцевинны: алюмоиттербиевосиликатным ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$) и фосфориттербиевосиликатным ($\text{P}_2\text{O}_5:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$). В спектрах исходного УФ поглощения выявлены две основные полосы с максимумами при энергиях 6.5 и 5.1 эВ, причем полоса 5.1 эВ не видна в спектре образцов состава $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, а полоса с максимумом на 6.5 эВ присутствует в спектрах образцов обоих исследованных составов.

Проведен сравнительный анализ спектров люминесценции, возбужденной лазерным ИК излучением накачки и УФ излучением. В последнем случае УФ облучения, зарегистрирована интенсивная полоса с максимумом на 2.3 эВ, свидетельствующая о протекании процесса восстановления части ионов Yb^{3+} до двухвалентного состояния (Yb^{2+}). При этом большинство ионов Yb^{3+} , возбужденных квантами УФ излучения, релаксирует, что сопровождается характерной для ионов трехвалентного иттербия ИК люминесценцией с максимумом на длине волны 975 нм (1.27 эВ).

Анализ спектров наведенного поглощения позволил установить, что возбуждение полос поглощения с максимумами на 5.1 и 6.5 эВ лазерным УФ излучением с длинами волн 244 и 193 нм приводит к наведению поглощения в видимой части спектра – такого же по форме, как и при облучении на длине волны накачки 920 нм. Оно было идентифицировано как поглощение кислородно-дырочных центров – алюминиевых (Al-ОНС) или фосфорных (Р-ОНС) в зависимости от состава стекла.

Предложена феноменологическая модель эффекта фотопотемнения иттербиевых световодов при воздействии ИК излучения накачки, согласно которой процесс наведения центров окраски в сетке стекла (центров Yb^{2+} , кислородно-дырочных и E' -центров) и связанного с ними поглощения в видимой части спектра происходит в результате кооперативного эффекта, обусловленного одновременным возбуждением нескольких близкорасположенных пар ионов Yb^{3+} и последующей передачей энергии возбуждения переходам, с которыми связаны полосы поглощения на 5.1 и 6.5 эВ.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НЦВО РАН О.И.Медведкову (за помощь в проведении некоторых экспериментов), а также В.Г.Плотниченко, А.В.Шубину и М.А.Мелькумову (за плодотворные дискуссии и обсуждения полученных результатов).

- Broer M.M., Krol D.M., Di Giovanni D.J. *Opt. Lett.*, **18** (10), 799 (1993).
- Atkins G.R., Carter A.L.G. *Opt. Lett.*, **19** (12), 874 (1994).
- Koponen J., Söderlund M.J., Tammela S.K.T., Po H. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5990**, 599008 (2005).
- Morasse B., Chatigny S., Gagnon E., Hovington C., Martin J.-P., de Sandro J.-P. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6453**, 64530H (2007).
- Koponen J., Söderlund M.J., Hoffman H.J., Tammela S.K.T. *Opt. Express*, **14** (24), 11539 (2006).
- Koponen J., Hoffmann H.J., Kliner D.A.V., Koplow J.P., Hotoleanu M. *Appl. Opt.*, **47** (9), 1247 (2008).
- Koponen J., Laurila M., Hotoleanu M. *Appl. Opt.*, **47** (25), 4522 (2008).
- Jetschke S., Unger S., Röpke U., Kirchhof J. *Opt. Express*, **15** (22), 14838 (2007).
- Shubin A., Yashkov M., Melkumov M., Smirnov S., Bufetov I., Dianov E. *Proc. Conf. CLEO/Europe-IQEC 2007* (Germany, Munich, CJ3-1-THU, 2007).
- Jasapara J., Andrejco M., DiGiovanni D., Windeler R. *Proc. Conf. CLEO 2006* (Long Beach, California, USA, CTuQ5, 2006).
- Engholm M., Norin L. *Proc. Photon. Appl., Systems & Technologies Conf. (PhAST-2007)* (Baltimore, Maryland, USA, JTua61, 2007).
- Yoo S., Basu C., Boyland A.J., Sones C., Nilsson J., Sahu J.K., Payne D. *Opt. Lett.*, **32** (12), 1626 (2007).
- Dragic P.D., Carlson C.G., Croteau A. *Opt. Express*, **16** (7), 4688 (2008).
- Carlson C.G., Keister K.E., Dragic P.D., Croteau A., Eden J.G. *J. Opt. Soc. Am. B*, **27** (10), 2087 (2010).
- Jetschke S., Unger S., Schwuchow A., Kirchhof J. *Opt. Express*, **16** (20), 15540 (2008).
- Engholm M., Jelger P., Laurell F., Norin L. *Opt. Lett.*, **34** (8), 1285 (2009).
- Shubin A.V., Rybaltovsky A.A., Tomashuk A.L., Melkumov M.A., Yashkov M.V., Guryanov A.N., Bufetov I.A., Dianov E.M. *Proc. 18th Intern. Laser Phys. Workshop (LPHYS'09)* (Spain, Barcelona, 2009).
- Leich M., Röpke U., Jetschke S., Unger S., Reichel V., Kirchhof J. *Opt. Express*, **17** (15), 12588 (2009).
- Leich M., Jetschke S., Unger S., Kirchhof J. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7580**, 758009 (2010).
- Gusev E.V., Turoverov K.K. *J. Appl. Spectr.*, **29** (1), 844 (1978).
- Сулимов В.Б., Соколов В.О., Дианов Е.М., Пумеллек Б. *Квантовая электроника*, **23** (11), 1013 (2007).
- Skuja L.J. *Non-Crystal. Solids*, **239**, 16 (1998).
- Engholm M., Norin L., Aberg D. *Opt. Lett.*, **32** (22), 3352 (2007).
- Engholm M., Norin L. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6873**, 68731E (2008).
- Engholm M., Norin L. *Opt. Express*, **16** (2), 1260 (2008).
- Engholm M., Norin L. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7195**, 71950T (2009).
- Pieterse L., Heeroma M., Heer E., Meijerink A. *J. Luminesc.*, **91**, 177 (2000).
- Lizzo S., Klein Nagelwoort E.P., Erens R., Meijerink A., Blasse G. *J. Phys. Chem. Solids*, **58** (6), 963 (1997).
- Ковалёва И.В., Колобков В.П., Старостина Г.П. *Физика и химия стекла*, **12** (2), 222 (1986).
- Kirchhof J., Unger S., Schwuchow A., Grimm S., Reichel V. *J. Non-Crystal. Solids*, **352**, 2399 (2006).
- Peut E.G. *Оптика и спектроскопия*, **40** (1), 99 (1976).
- Guerassimova N., Kamenskikh I., Krasikov D., Mikhailin V., Zagumennyi A., Koutovoi S., Zavartsev Yu., Pedrini C. *Radiat. Measur.*, **42**, 874 (2007).
- Krasikov D.N., Scherbinin A.V., Vasil'ev A.N., Kamenskikh I.A., Mikhailin V.V. *J. Luminesc.*, **128**, 1748 (2008).
- Низамутдинов А.С., Семашко В.В., Наумов А.К., Абдулсабиров Р.Ю., Кораблева С.Л., Марисов М.А. *ФТТ*, **47** (8), 1403 (2005).
- Kazcmarek S.M., Tsuboi T., Ito M., Boulon G., Leniec G. *J. Phys. Condens. Matter*, **17**, 3771 (2005).
- Trukhin A.N., Golant K.M. *J. Non-Crystal. Solids*, **353**, 530 (2007).
- Мелькумов М.А., Буфетов И.А., Кравцов К.С., Шубин А.В., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **34** (9), 843 (2004).
- Курков А.С., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **34** (10), 881 (2004).
- Magne S., Querdane Y., Druetta M., Goure J.P., Ferdinand P., Monnom G. *Opt. Commun.*, **111**, 310 (1994).
- Chen Z., Freedhoff E. *Phys. Rev A*, **44** (1), 546 (1991).
- Chen X., Li S., Song Z., Du W., Wen O., Sawanobori N. *J. Opt. Soc. Am. B*, **23** (12), 2581 (2006).
- Kir'yanov A.V., Barmenkov Y.O., Martinez I.L., Kurkov A.S., Dianov E.M. *Opt. Express*, **14** (9), 3981 (2006).
- Guzman-Chavez A.D., Kir'yanov A.V., Barmenkov Y.O., Il'ichev N.N. *Laser Phys. Lett.*, **4** (10), 734 (2007).
- Kir'yanov A.V., Barmenkov Y.O., Mendoza-Santoyo F., Cruz J.L., Andres M.V. *Laser Phys. Lett.*, **5** (12), 898 (2008).
- Peretti R., Jurdy A.-M., Jacquier B., Gonnet C., Pastouret A., Burov E., Cavani O. *Opt. Express*, **18** (19), 20455 (2010).
- Jetschke S., Leich M., Unger S., Schwuchow A., Kirchhof J. *Opt. Express*, **19** (15), 14473 (2011).
- Hosono H., Kawazoe H. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Research B*, **91**, 395 (1994).
- Trukhin A.N., Teteris J., Fedotov A., Griscom D.L., Buscarino G. *J. Non-Crystal. Solids*, **355**, 1066 (2009).
- Hosono H., Kajihara K., Hirano M., Oto M. *J. Appl. Phys.*, **91** (7), 4121 (2002).
- Ishii T. *J. Chem. Phys.*, **122**, 024705 (2005).