

Оптические свойства волоконных световодов на основе плавленого кварца, легированного висмутом, в диапазоне температур 300–1500 К

Д.А.Дворецкий, И.А.Буфетов, В.В.Вельмискин, А.С.Зленко, В.Ф.Хопин,
С.Л.Семенов, А.Н.Гурьянов, Л.К.Денисов, Е.М.Дианов

Впервые измерены температурные зависимости полос поглощения и люминесценции в видимой и ближней ИК областях спектра в легированных висмутом световодах из плавленого кварца и из германосиликатного стекла. Исследована зависимость от температуры времени жизни люминесценции ИК висмутового активного центра, ассоциированного с кремнием, в волоконном германосиликатном световоде. Обнаружено, что распределение ионов Bi^{3+} по диаметру преформы световода из плавленого кварца значительно отличается от распределения ИК висмутовых активных центров, ассоциированных с кремнием. Полученные результаты дают основание считать, что ИК активный висмутовый центр состоит из иона Bi в низкой валентности и кислородно-дефицитного дефекта стекла.

Ключевые слова: висмут, висмутовый волоконный световод, температурная зависимость оптического поглощения.

1. Введение

Волоконные световоды на основе кварцевого стекла, легированного висмутом, являются оптическими широкополосными усиливающими средами [1]. Полоса длин волн, в которой наблюдается оптическое усиление, зависит от состава сердцевины световода, которая, как правило, состоит из алюмосиликатного, германосиликатного, фосфоросиликатного, германофосфоросиликатного или чистого ($v-SiO_2$) стекла, легированного висмутом. В настоящее время эти световоды вместе обеспечивают оптическое усиление и лазерную генерацию в диапазоне примерно 1.15–1.55 мкм. Эффективность волоконных лазеров на ряде длин волн из указанного диапазона достигает 50%, а выходная мощность в непрерывном одномодовом режиме генерации составляет 20 Вт [2]. Недавно в висмутовом волоконном усилителе на германосиликатном световоде в полосе длин волн шириной 40 нм с центральной длиной волны 1440 нм достигнуто усиление 25 дБ при мощности накачки всего 65 мВт [3]. Все это указывает на широкие возможности применения висмутовых световодов в качестве активных сред для усилителей и лазеров, работающих в новых частотных диапазонах как в непрерывном режиме, так и в режиме генерации ультракоротких импульсов [4].

К сожалению, до настоящего времени ни одна из предложенных моделей ИК висмутовых активных центров (ВАЦ) в легированных висмутом световодах (или стеклах) не подтверждена прямыми экспериментальными данными [5, 6]. Это обстоятельство является препятствием для дальнейшего совершенствования нового типа активных сред.

В последнее время были подробно исследованы люминесцентные свойства висмутовых световодов различного состава. Показано, что ВАЦ с наиболее простыми схемами энергетических уровней присутствуют в легированных висмутом световодах из чистого кварцевого стекла (S Bi -световоды), а также германатного (GS Bi -световоды) и германосиликатного (GS Si -световоды) стекла [7]. В алюмосиликатных и фосфоросиликатных световодах структура уровней существенно сложнее.

Исследование влияния температуры на свойства ВАЦ – один из путей, которые могут помочь в определении физической природы ВАЦ. Такие эксперименты для алюмосиликатных световодов для нескольких значений температур (77, 300, 600 и 1000 К) были выполнены в работе [8]. Однако их корректная интерпретация затруднена ограниченным набором экспериментальных данных и сложной структурой уровней ВАЦ в стекле такого состава (по сравнению, например, со структурой S Bi -световодов).

Ранее в работах, посвященных разрушению световодов под действием лазерного излучения (так называемый fiber fuse effect), измерялись оптические потери в волоконных световодах (без ИК активных центров) при увеличении температуры T примерно до температуры стеклования кварцевого стекла T_g [9–11]. Измерения показали, что при нагревании до $T \approx 1000^\circ C$ оптические потери в кварцевых световодах не превышают значений ~ 10 дБ/км. Но при температуре около $1050^\circ C$ [9] (или $1150^\circ C$ согласно [11]) начинается резкий рост потерь, которые уже через $50^\circ C$ достигают 2000 дБ/км. Таким образом, при температурах до $1100^\circ C$ и измерении оптических потерь на уровне, превышающем несколько дБ/м, можно использовать кварцевые волоконные световоды для подведения

Д.А.Дворецкий. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5

И.А.Буфетов, В.В.Вельмискин, А.С.Зленко, С.Л.Семенов, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: iabuf@fo.gpi.ru

В.Ф.Хопин, А.Н.Гурьянов. Институт химии высокочистых веществ РАН, Россия, 603600 Н.Новгород, ул. Тропинина, 49

Л.К.Денисов. Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5

Поступила в редакцию 24 апреля 2012 г.

оптического излучения к исследуемому образцу световода, находящемуся в высокотемпературном объеме, без существенного искажения результатов измерений*.

Потери в пиках поглощения ИК висмутовых активных центров в световодах варьируются от 10^3 до 10^6 дБ/км [7], что указывает на необходимость проведения измерений поглощения в висмутовых световодах именно в спектральном диапазоне этих пиков. По всей вероятности, для более ясного проявления температурных зависимостей свойств ВАЦ необходимо проводить измерения до более высоких температур (в случае стеклянных световодов T_g является характерной температурой в этой области).

Настоящая работа посвящена исследованию спектров оптических потерь и люминесценции SBi- и GSBi-световодов в диапазоне температур от комнатной до 1200 °С.

2. Экспериментальные образцы и условия проведения измерений

В качестве образцов были выбраны легированные Bi световоды из плавленого кварца без дополнительных добавок (2 образца), а также световод из плавленого кварца, солегированный германием (табл.1). Технологии получения этих световодов были различными: порошковая технология (powder-in-tube, PIT) [12] использовалась для получения преформы световода 1, а технология FCVD (разновидность MCVD) [13] – для световода 2. Световодные свойства сердцевин в световоде 1 обеспечивались за счет отражающей оболочки с пониженным коэффициентом преломления из кварцевого стекла, легированного фтором, а в световоде 2 – за счет формирования микроструктурированной оболочки с отверстиями, заполненными воздухом. Световод 3 изготавливался по технологии MCVD, и его сердцевина на основе v-SiO₂ содержала 5 мол.% оксида германия, что обеспечивало формирование необходимого профиля показателя преломления в световоде. Внешний диаметр всех световодов составлял 125 мкм (без защитного полимерного покрытия). Отметим, что на всех трех типах световодов ранее была получена лазерная генерация в спектральном диапазоне около 1400–1500 нм [2, 12, 13].

Табл.1. Обозначения, состав сердцевин и метод изготовления волоконных световодов.

Световод	Состав сердцевин (%)	Метод изготовления преформы	Литература
SBi-P (1)	100SiO ₂ –Bi ₂ O ₃	PIT	[12]
SBi-H (2)	100SiO ₂ –Bi ₂ O ₃	FCVD	[13]
GSBi (3)	95SiO ₂ –5GeO ₂ –Bi ₂ O ₃	MCVD	[2, 3]

Состав сердцевин световода определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 5910LV с рентгеновским спектроанализатором (Oxford Instruments). Содержание висмута во всех образцах было ниже порога регистрации (менее 0.02 ат.%), поэтому его концентрация не отражена в табл.1.

Для нагревания световодов использовалась трубчатая электрическая печь с рабочим объемом в виде цилиндра

длиной 100 см и диаметром 2 см. Рабочий объем не был герметичен и всегда был заполнен лабораторным воздухом. Длина изотермической зоны, вдоль которой неоднородность температурного поля не превышала ± 3 °С, составляла 40 см. Температура печи варьировалась от 25 до 1200 °С, средняя скорость нагрева в изотермической зоне в области температур 30–700 °С составляла 25 °С/мин и плавно уменьшалась до 10 °С/мин в области температур 700–1200 °С. Световоды сначала нагревались с указанными выше скоростями от комнатной температуры (КТ) до 1200 или 1000 °С (в разных экспериментах), после чего медленно (в течение нескольких часов) охлаждались до исходной. Погрешность измерения температуры составляла ± 0.5 °С. Для проведения измерений исследуемый образец волоконного световода со снятым полимерным покрытием размещался по оси изотермической зоны в воздухе. Его длина не превышала длины изотермической зоны. К концам световода приваривались отрезки неактивных световодов на основе плавленого кварца для ввода и вывода тестирующего излучения.

Спектры оптических потерь и люминесценции регистрировались в процессе нагрева световодов и после их охлаждения до КТ. Для этого в ИК области 750–1700 нм использовался оптический анализатор спектра HP 70950B, а в области от 350 до 850 нм – спектрометр Ocean Optics S2000. Оптические потери в исходных образцах определялись стандартным методом облома, основанным на сравнении спектральной мощности излучения, прошедшей через короткий и длинный отрезки световода. Поскольку длина исследуемого отрезка световода была ограничена длиной изотермической зоны, это не позволяло измерять оптические потери в длинноволновом (850–1700 нм) диапазоне из-за их малости.

Спектры люминесценции висмутовых волоконных световодов регистрировались при различных температурах при накачке на длинах волн 457 и 808 нм в диапазоне от длины волны возбуждения до 1700 нм. В качестве источников накачки использовалось излучение второй гармоники неодимового лазера на длине волны 914 нм (мощность второй гармоники 100 мВт) и одномодового полупроводникового лазерного диода с волоконным выходом (длина волны 808 нм, выходная мощность также 100 мВт). Для исключения влияния перепоглощения излучения люминесценции в сердцевине световода измерялся спектр люминесценции, выходящей через боковую поверхность световода по схеме, аналогичной описанной в [14].

Для измерения зависимости времени релаксации люминесценции ИК активных висмутовых центров от температуры в диапазоне длин волн 1300–1500 нм в качестве приемника излучения использовался InGaAs-фотодиод с временем отклика 3 мкс. Люминесценция возбуждалась импульсами излучения лазерного диода на длине волны 808 нм длительностью 10 мкс. Сигнал регистрировался с помощью цифрового осциллографа (LeCroy Wavepro 7100).

3. Результаты измерений

На рис.1 показаны спектры оптических потерь рассматриваемых типов световодов, измеренные в видимой и ближней ИК областях спектра при КТ. Спектры оптических потерь световодов SBi-P и SBi-H близки по форме и состоят из полос сложной формы с пиками вблизи 420, 820 и 1400 нм на фоне монотонно растущих примерно на два порядка в диапазоне 1600–400 нм средних оптиче-

* Более полные экспериментальные данные об изменении оптических потерь в волоконных световодах различного состава, не содержащих висмут, в настоящее время готовятся нами к публикации.

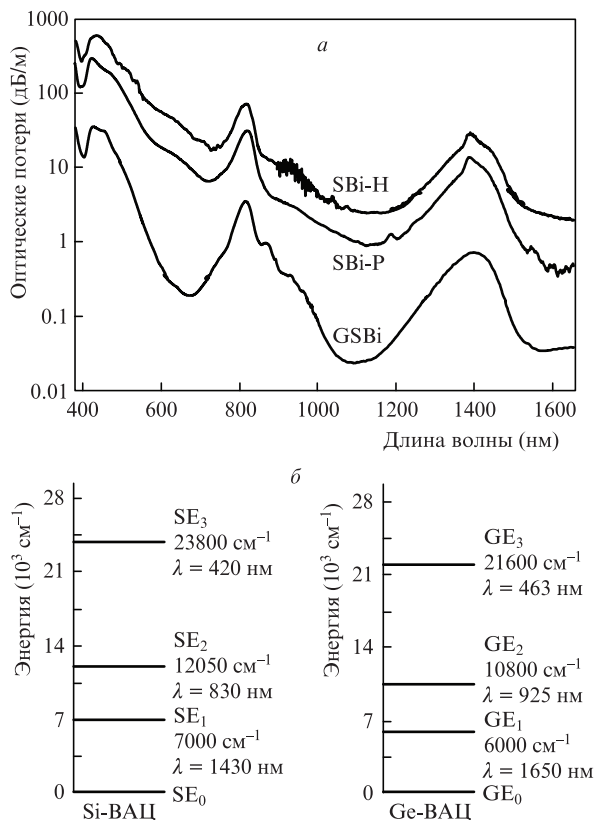


Рис.1. Спектры оптических потерь германосиликатного световода GSBi и световодов на основе кварцевого стекла с добавкой висмута SBi-P и SBi-H (а), а также схемы энергетических уровней Si-BAЦ и Ge-BAЦ (б).

ских потерь. Световод GSBi отличается более низким средним уровнем потерь и несколько иной формой полос поглощения на 420 и 1400 нм. Что же касается полосы на 820 нм, то на длинноволновом ее крыле наблюдаются дополнительно (по сравнению со световодами SBi-P и SBi-H) несколько слабо выраженных и менее интенсивных полос поглощения от 870 до примерно 1000 нм. Так, полосы на 460 и 940 нм, присутствующие в спектре световода GSBi (см. рис.1) в виде составляющих сложных полос поглощения, связаны с ВАЦ, ассоциированными с атомами германия (Ge-BAЦ), как показано в работе [7]. Люминес-

ценция этих центров при КТ наблюдалась в областях 950 и 1650 нм.

Пики поглощения в световодах GSBi, SBi-P и SBi-H вблизи 420, 820 и 1400 нм относятся к другим ВАЦ, связанным с кремнием (Si-BAЦ), которые люминесцируют в областях 830 и 1400 нм [7, 12]. Следует отметить, что на пики поглощения Si-BAЦ в световодах SBi-H и SBi-P на 1400 нм накладываются полосы поглощения групп OH с максимумом на 1380 нм. Положение упомянутых выше линий поглощения и люминесценции соответствует переходам между нижними четырьмя энергетическими уровнями Si-BAЦ и Ge-BAЦ, схемы которых представлены на рис.1,б [7]. В наших измерениях особое внимание было уделено исследованию изменения поглощения и люминесценции на длинах волн, соответствующих переходам в ВАЦ в световодах SBi и GSBi: в SBi наблюдались переходы, соответствующие только Si-BAЦ, а в GSBi – переходы, соответствующие как Si-BAЦ, так и Ge-BAЦ.

На рис.2 показано температурное изменение спектров оптических потерь в диапазоне 380–850 нм в световодах из кварцевого стекла, легированных висмутом, а также в световодах SBi-H и SBi-P. Отметим, что в дырчатом световоде SBi-H каналы были заполнены воздухом при комнатной температуре и заварены (загерметизированы).

В световоде SBi-H (рис.2,а) при нагреве после достижения температуры 700 °С наблюдается значительное уменьшение интенсивности полос поглощения во всем исследуемом диапазоне длин волн 400–850 нм, в том числе и на длинах волн 420 и 820 нм (переходы SE₀ → SE₃ и SE₀ → SE₂, см. рис.1,б). После охлаждения образца от 1200 °С до КТ со скоростью 10 °С/мин поглощение в этом световоде во всем исследуемом диапазоне длин волн составляло менее 10 дБ/м.

Изменение спектра поглощения световода SBi-P при нагревании (рис.2,б) значительно отличается от аналогичной зависимости для световода SBi-H – отсутствует резкое снижение оптического поглощения в исследуемом диапазоне длин волн свыше 700 °С. Изменение поглощения в полосах на 420 и 820 нм показаны на вставке на рис.2,б. Там же для сравнения показано изменение поглощения на длине волны 650 нм (между этими полосами). В диапазоне температур 30–600 °С поглощение в исследуемом диапазоне длин волн изменяется медленно, наиболее заметно снижение поглощения (примерно в 1.4 раза) в

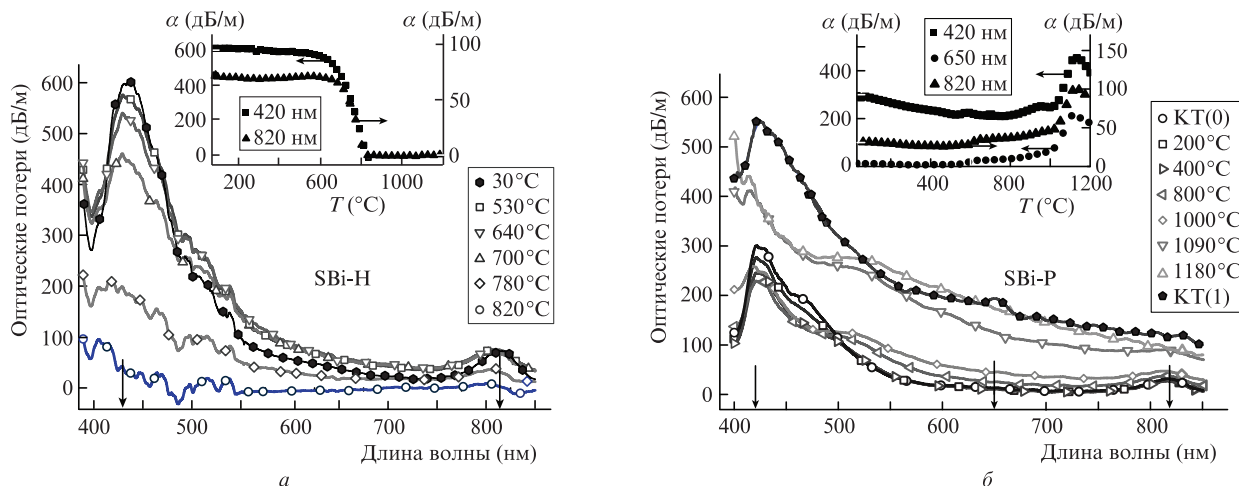


Рис.2. Спектры оптических потерь световодов SBi-H (а) и SBi-P (б) при изменении температуры от 30 до 1200 °С. На вставках – зависимости оптических потерь α от температуры T в полосах поглощения на указанных длинах волн.

лосе на 420 нм. В диапазоне 600–1000 °С наблюдается медленный рост оптических потерь, а затем с 1000 °С – их значительный рост, максимум поглощения достигается при температуре ~1130 °С, после чего потери снижаются. После охлаждения световода от температуры 1200 °С со скоростью 10 °С/мин до КТ уровень потерь (см. рис.2,б, кривая КТ (1)) значительно превышал первоначальный (рис.2,б, кривая КТ(0)) во всем диапазоне измерений.

На рис.3 показано температурное изменение спектров люминесценции световодов при возбуждении на 457 и 808 нм. На спектрах, кроме пиков люминесценции ВАЦ, наблюдаются полосы люминесценции на 600 нм, соответствующие люминесценции ионов Bi^{2+} [7], а также узкие интенсивные пики вблизи 800 и 915 нм, которые соответствуют рассеянному излучению накачки неодимового лазера и его первой гармоники. В световоде SBi-H при изменении температуры от 30 до 1000 °С интенсивность полосы люминесценции на 600 нм уменьшалась начиная с температуры 200 °С и снижалась до нуля (до порога регистрации) при температуре около 400 °С. Интенсивность полосы люминесценции на 830 нм (переход $SE_2 \rightarrow SE_0$, см. рис.1,б) плавно снижалась начиная с температуры 300 °С и достигала порога регистрации в районе температуры 800 °С. Интенсивность полосы люминесценции на 1400 нм (переход $SE_1 \rightarrow SE_0$) первоначально увеличивалась, достигала максимума около 400 °С, после чего плавно снижалась до температуры ~740 °С, а затем резко падала до

порога регистрации. Наблюдаемое нарастание уровня излучения на 1400 нм при температурах выше 820 °С связано с нарастанием уровня теплового излучения (см. ниже). После охлаждения от температуры 1000 °С со скоростью 10 °С/мин до КТ люминесценция в световоде SBi-H не наблюдалась.

На рис.3,в показаны спектры люминесценции этого же световода при возбуждении на 808 нм при изменении температуры от 30 до 1000 °С. Спектр люминесценции в этом случае состоит из двух широких полос с максимумами на длинах волн 830 и 1400 нм, что соответствует данным, полученным ранее [7, 12]. Интенсивность люминесценции на 830 нм плавно снижалась при увеличении температуры от 30 до 800 °С, тогда как полоса люминесценции на 1400 нм сначала возрастала, достигала максимума около 500 °С и только затем плавно снижалась. И в этом случае после охлаждения световода от температуры 1000 °С со скоростью 10 °С/мин до комнатной люминесценция в световоде SBi-H не наблюдалась.

На рис.3,б и г показаны аналогичные зависимости спектров люминесценции для световода SBi-P. Здесь при накачке на длине волны 457 нм (рис.3,б) полоса люминесценции на 600 нм также уменьшалась (начиная с температуры 200 °С) и достигала порога регистрации около 400 °С. Полоса люминесценции на 830 нм при повышении температуры плавно уменьшалась и достигала порога регистрации около 800 °С. Полоса люминесценции на 1400 нм,

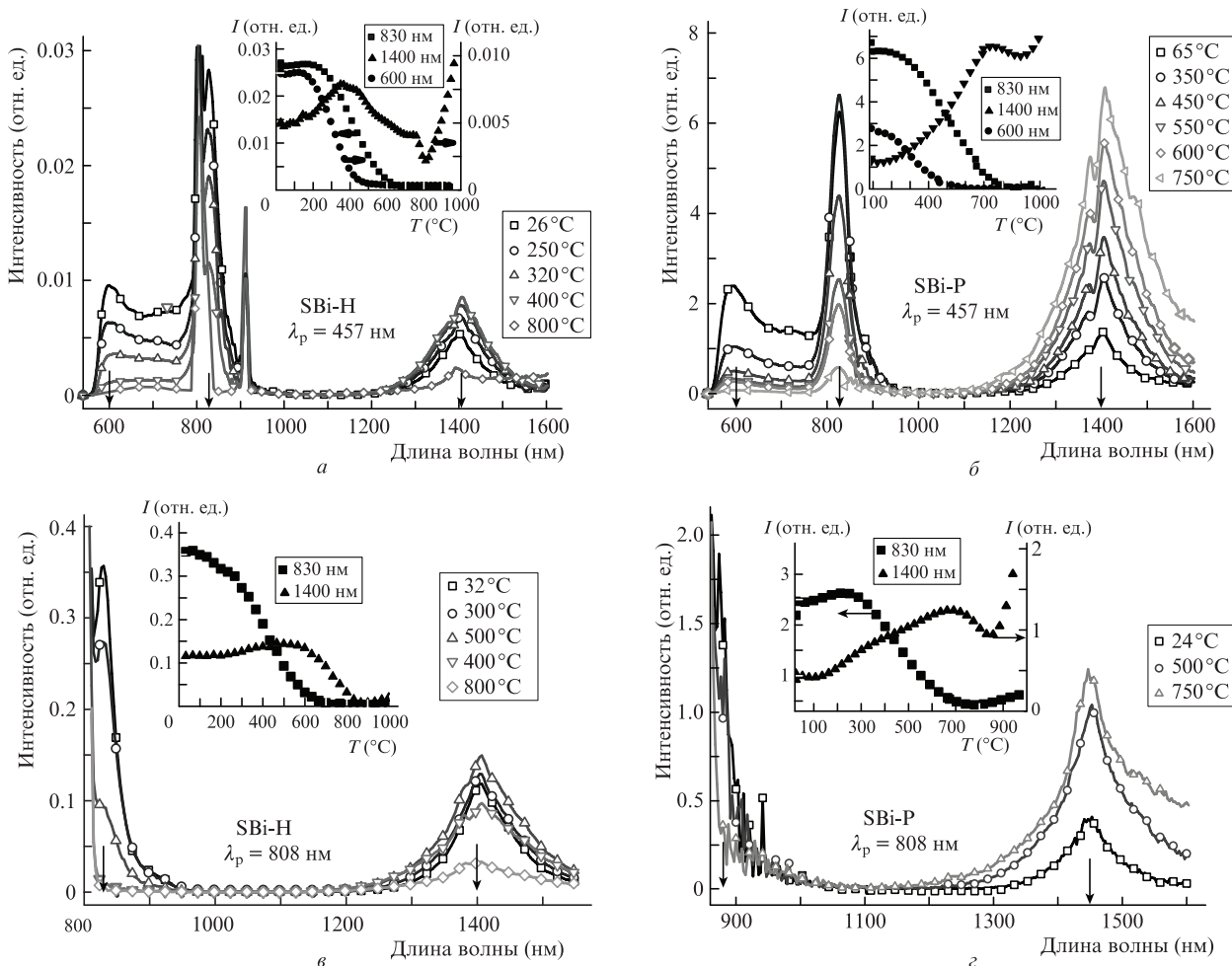


Рис.3. Спектры интенсивности люминесценции I при возбуждении на длинах волн $\lambda_p = 457$ и 808 нм легированных висмутом световодов SBi-H (а, в) и SBi-P (б, г) при изменении температуры T от 30 до 1000 °С на воздухе.

напротив, сначала значительно увеличивала свою интенсивность, достигала максимума при ~750°C, после этого плавно снижалась, а не резко падала до порога регистрации, как в случае световода SBi-H.

После охлаждения световода SBi-P от 1200°C до КТ спектр его люминесценции практически не отличался от спектра люминесценции до нагревания, за исключением снижения интенсивности люминесценции полосы на 600 нм по сравнению с полосой на 830 нм.

Как показано выше, температура 700°C является характерным порогом, при котором для световода SBi-H значительно снижается поглощение в полосе 420 нм. Кроме того, вблизи 700°C при накачке на длине волны 457 нм быстро уменьшается интенсивность люминесценции на 1400 нм. Это находится в согласии с результатами [7], где показано, что Si-ВАЦ ответственен как за поглощение в полосе 420 нм, так и за люминесценцию в полосе на 1400 нм.

Спектры люминесценции световода SBi-P при возбуждении на длине волны 808 нм показаны на рис.3,г. Спектр люминесценции в этом случае состоит из двух широких полос с максимумами на длинах волн 830 и 1400 нм, которые изменяются с температурой практически так же,

как и при возбуждении на 457 нм. Повышение интенсивности излучения на 1400 нм при приближении температуры к 1000°C происходит из-за роста интенсивности теплового излучения.

Результаты аналогичных экспериментов со световодом GSBi представлены на рис.4. Мы наблюдали не только спектральные полосы люминесценции Si-ВАЦ и ионов Bi²⁺ на 600 нм (как и в световодах SBi-H и SBi-P), но и полосу люминесценции на 950 нм, принадлежавшую Ge-ВАЦ. Поведение полос люминесценции Si-ВАЦ в этом световоде подобно поведению этих же полос в световоде SBi-P. Наиболее резким отличием от других исследованных световодов является отрицательный наклон уже при КТ температурной зависимости полосы Bi²⁺ на 600 нм. Кроме того, максимум люминесценции на 1400 нм наблюдается при температуре 450°C (а не при 750°C, как в световоде SBi-P).

Зависимость оптических потерь в спектральном диапазоне 400–850 нм в световоде GSBi от температуры представлена на рис.5,а. Представляет интерес как абсолютное изменение оптического поглощения в полосах Si-ВАЦ (420 и 820 нм) и Ge-ВАЦ (460 нм), так и соотношение близких линий, а именно пары 420 нм–460 нм. По-

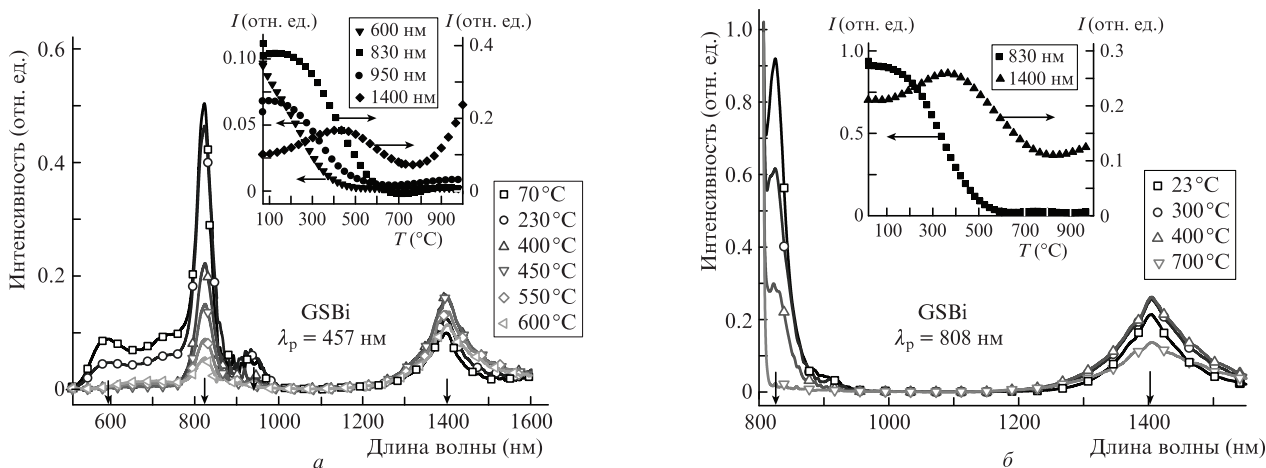


Рис.4. Спектры интенсивности люминесценции I световода GSBi при возбуждении на длинах волн $\lambda_p = 457$ (а) и 808 нм (б) при изменении температуры T от 30 до 1000°C на воздухе.

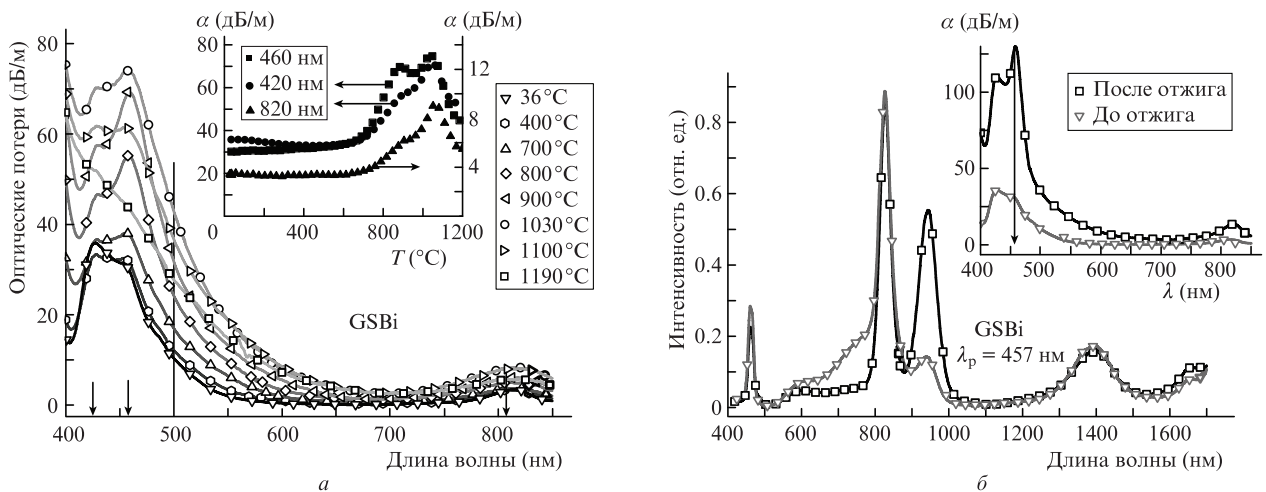


Рис.5. Спектры оптических потерь α световода GSBi при различных температурах T световода, на вставке – зависимости α от T для указанных длин волн (а); спектры люминесценции световода GSBi до и после отжига при температуре 1000°C ($\lambda_p = 457$ нм), на вставке – спектры оптических потерь световода до и после отжига (б).

поглощение на 460 нм возрастает быстрее, чем на 420 нм, начиная с температуры ~700 °С, после чего в полосе 460 нм наблюдаются два локальных максимума коэффициента поглощения: при 830 и 1030 °С. После 1030 °С наблюдается снижение поглощения для всех перечисленных линий. В зависимостях поглощения от температуры для линий Si-ВАЦ (в отличие от линии Ge-ВАЦ на 460 нм) наблюдается только один максимум вблизи 1030 °С.

На рис.5,б представлены спектры люминесценции световода GSBi при комнатной температуре до и после нагрева до 1000 °С и последующего охлаждения. На вставке приведены спектры потерь этого световода до и после указанного цикла. Сравнение спектров показывает заметный рост поглощения в полосе около 460 нм относительно полосы поглощения на 420 нм. В тоже время наблюдается увеличение интенсивности люминесценции в области около 950 нм при накачке на длине волны 457 нм.

Сравнение рис.5,а и б показывает, что в световоде GSBi при нагревании происходит рост концентрации Si-ВАЦ, поглощающих в полосе на ~420 нм, и Ge-ВАЦ, поглощающих в полосе на ~460 нм [7]; при этом люминесценция и поглощение Ge-ВАЦ относительно Si-ВАЦ увеличиваются в несколько раз.

4. Обсуждение

При нагревании всех исследованных в настоящей работе световодов не наблюдается существенного изменения коэффициентов поглощения в линиях ВАЦ до температур ~700 °С. В то же время имеют место значительные изменения в интенсивности люминесценции на различных переходах ВАЦ. Так, во всех световодах наблюдается рост люминесценции на 1400 нм при одновременном снижении уровня люминесценции на 830 нм (см. рис.3 и 4). Аналогичные результаты для кварцевого стекла, легированного висмутом по технологии SPCVD, были получены также в работе [15] в температурном диапазоне 20–600 °С. Для объяснения этого эффекта была исследована динамика люминесценции световода GSBi на длине волны 1400 нм при накачке на 808 нм в зависимости от температуры (рис.6). После импульса возбуждения длительностью 10 мкс наблюдается сначала нарастание люминесценции с коротким характерным временем (25 мкс

и менее), зависящим от температуры, после чего люминесценция затухает с характерными временем ~600 мкс. Время разгорания люминесценции, которое в значительной мере характеризует время жизни Si-ВАЦ на уровне SE₂ (рис.1,б), соответствующем поглощению на 820 нм и люминесценции на 830 нм, резко уменьшается с температурой и около 800 °С становится менее 3 мкс. Данное обстоятельство объясняет снижение уровня люминесценции на 830 нм и одновременное увеличение интенсивности люминесценции на 1400 нм при нагревании: с ростом температуры вероятность безызлучательной релаксации с уровня SE₂ на уровень SE₁ возрастает.

В результате проведенных измерений обнаружено снижение практически до нуля оптического поглощения и люминесценции на длинах волн Si-ВАЦ в световоде SBi-H с каналами, заполненными воздухом и находящимися на расстоянии ~1 мкм от сердцевины диаметром около 6 мкм, при нагревании световода до 800 °С (рис.2,а, рис.3,а, в), что свидетельствует об исчезновении ВАЦ в сердцевине световода. В аналогичных условиях в световоде без каналов, заполненных воздухом (SBi-P), ВАЦ сохраняются (рис.2,б, рис.3,б, г). Отметим, что аналогичное явление было обнаружено ранее при вытяжке световода SBi-H в атмосфере кислорода [13]; сама вытяжка происходит при температуре около 2000 °С. В наших экспериментах исчезновение ВАЦ наблюдается при существенно более низкой температуре – около 800 °С.

Световоды SBi-H и SBi-P различаются тем, что в первом расстоянии от сердцевины до границы с газообразным кислородом составляет ~1 мкм, а во втором – около 60 мкм. В связи с этим возникает предположение, что в световоде SBi-H диффузия кислорода при повышенной температуре приводит к разрушению ВАЦ. Правда, согласно [16] расстояние, на которое диффундирует кислород в стекле v-SiO₂ при температуре 800 °С за время ~15 мин, характерное для наших экспериментов, не превышает 0.03 мкм. Но в наших экспериментах диффузия происходит в материале световодов, структура стекла которых отличается от структуры обычного v-SiO₂ большим количеством нарушенных связей и меньшей плотностью, т.к. получена в результате резкого охлаждения в процессе вытяжки [17]. В таких материалах коэффициент диффузии может быть существенно выше, чем в стекле, полученном в результате медленного охлаждения (см., напр., [18]).

Таким образом, если принять в качестве исходной гипотезу о строении ВАЦ как сочетание иона висмута и дефекта сетки стекла [6], то полученные результаты указывают, что ион висмута в ВАЦ должен быть в состоянии с низкой валентностью (и его дополнительное окисление приводит к исчезновению центров), а связанный с ВАЦ дефект сетки стекла является кислородно-дефицитным.

Известно, что распределение кислородно-дефицитных центров в сердцевинах заготовок волоконных германо-силикатных световодов неоднородно и имеет максимум на границе с отражающей оболочкой [19]. Поэтому мы провели дополнительные измерения распределения люминесценции на длине волны 830 нм при возбуждении на 457 нм и распределения поглощения с максимумом на 230 нм по диаметру заготовки световода SBi-P.

Известно также, что стекла, легированные висмутом, имеют полосу поглощения в УФ области, положение которой зависит от состава стекла [20] и находится обычно в диапазоне 200–300 нм. По-видимому, можно считать

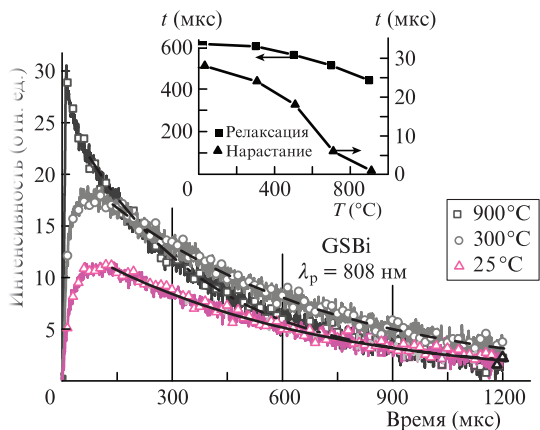


Рис.6. Зависимость интенсивности люминесценции световода GSBi от времени *t* при накачке на длине волны 808 нм импульсом длительностью 10 мкс. На вставке – зависимости времени нарастания и релаксации люминесценции в полосе на 1400 нм от температуры при накачке на $\lambda_p = 808$ нм.

общепринятой точки зрения, согласно которой эта линия принадлежит иону Bi^{3+} (см., напр., [20, 21]). На вставке рис.7 показаны спектры поглощения сердцевин преформы световода SBi-P и, для сравнения, точно такой же преформы, но без легирования сердцевин висмутом (пространственное разрешение ~ 0.1 мм). Очевидно, что полоса поглощения с центром на 230 нм связана с легированием Bi и, согласно вышеизложенному, принадлежит иону Bi^{3+} . В таком случае зависимость коэффициента поглощения на длине волны 230 нм от поперечной координаты отображает распределение ионов Bi^{3+} по поперечному сечению сердцевин преформы. В то же время распределение яркости люминесценции на 830 нм должно (при однородном возбуждении) давать информацию о распределении Si-BAЦ.

Представленные на рис.7 распределения существенно отличаются друг от друга. Если максимум концентрации Bi^{3+} наблюдается в средней части сердцевин (с некоторым провалом в центре), то максимальная концентрация Si-BAЦ (интенсивность распределения люминесценции на 830 нм) наблюдается в области границы сердцевин и отражающей оболочки; причем повышенная концентрация Si-BAЦ наблюдается в области, отстоящей примерно на 0.4 мм от границы сердцевин. Таким образом, распределение BAЦ по диаметру преформы существенно отличается от распределения ионов Bi^{3+} и достигает максимума вблизи границы с отражающей оболочкой, что качественно соответствует распределению кислородно-дефицитных центров в германосиликатных заготовках [19]. Данное обстоятельство указывает на возможность участия кислородно-дефицитных центров стекла в формировании ИК висмутовых активных центров.

Значительное температурное тушение люминесценции в полосе на 600 нм наблюдается уже при 400°C (см. рис.3 и 4). Однако различия температурных зависимостей интенсивности люминесценции на 600 и 830 нм как во время эксперимента (световоды SBi-P, SBi-H и GSBi), так и после термообработки при температуре 1200°C с последующим медленным охлаждением (световод SBi-P) свидетельствуют о принадлежности этих полос к различным активным центрам [7].

Обращают на себя внимание температурные зависимости интенсивности люминесценции на 1400 нм при на-

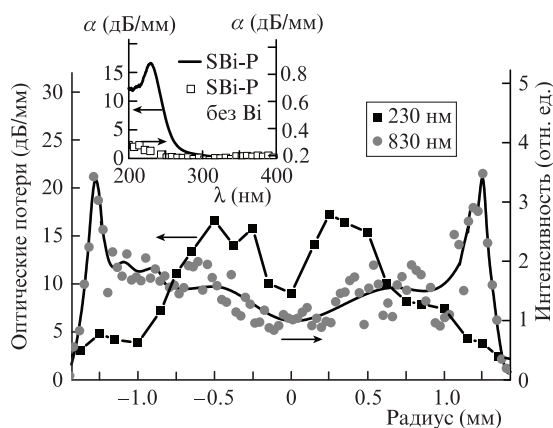


Рис.7. Распределение оптических потерь α в полосе на 230 нм и интенсивности люминесценции в полосе на 830 нм по радиусу преформы световода SBi-P. На вставке показаны спектры оптических потерь в сердцевине преформы световода SBi-P и в точно такой же преформе, не легированной висмутом.

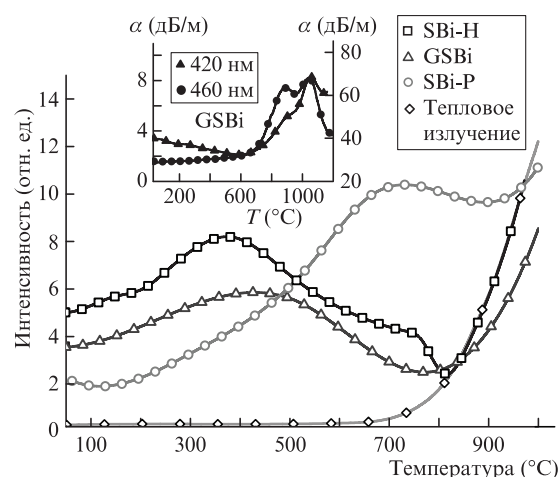


Рис.8. Зависимости интенсивности люминесценции на 1400 нм от температуры при накачке на длине волны 457 нм для световодов SBi-H, SBi-P и GSBi и интенсивности теплового излучения для световода SBi-H. На вставке показана зависимость оптических потерь α от температуры T в полосах поглощения на 420 и 460 нм для световода GSBi.

качке на 457 нм для всех трех исследованных световодов (рис.8). На вставке рисунка показана зависимость оптических потерь от температуры в полосах поглощения на 420 и 460 нм для световода GSBi. Наличие воздуха вблизи сердцевин световода SBi-H приводит к снижению люминесценции на 1400 нм (Si-BAЦ) выше 400°C . Отсутствие избыточного кислорода вблизи сердцевин волоконного световода SBi-P приводит к снижению полосы люминесценции на 1400 нм только после $\sim 750^\circ\text{C}$. В то же время указанная зависимость для световода GSBi близка по форме к зависимости для дырчатого световода SBi-H, хотя отверстия в световоде GSBi отсутствуют. Спектр поглощения световода GSBi показывает, что концентрация Si-BAЦ, поглощающих в полосе на 420 нм, снижалась при возрастании температуры до $\sim 700^\circ\text{C}$, а концентрация Ge-BAЦ, поглощающих в полосе на 460 нм, увеличивалась. Таким образом, можно предположить, что GeO_2 в световоде GSBi служит источником кислорода для Si-BAЦ, как и воздух в отверстиях световода SBi-P. Только в случае с GSBi-световодом трансформация висмутовых активных центров происходит обратимым образом: после охлаждения световода ИК активные центры в нем сохраняются (см. рис.5,б), а концентрация Ge-BAЦ по сравнению с Si-BAЦ увеличивается в несколько раз. Подобное поведение Si-BAЦ и Ge-BAЦ от температуры, с нашей точки зрения, также говорит в пользу модели висмутового активного центра, включающей ион висмута и кислородно-дефицитный дефект структуры стекла [6].

На рис.8 для иллюстрации представлена также зависимость интенсивности теплового излучения на длине волны 1400 нм от температуры, полученная в тех же условиях, что и зависимость интенсивности люминесценции на 1400 нм световода SBi-H, но при выключенном источнике накачки. Сравнение обеих зависимостей показывает, что при температурах выше 800°C интенсивность теплового излучения существенно превосходит интенсивность люминесценции. Для других исследованных световодов (особенно в более коротковолновой области) относительный вклад теплового излучения становится заметно меньше, однако оно наблюдается во всех экспериментах по регистрации люминесценции. Здесь следует

отметить тот факт, что световод SBi-H имел наименьшую из всех световодов интенсивность люминесценции, и это увеличивало относительный вклад теплового излучения.

Обращает на себя внимание резкое увеличение поглощения в исследуемом спектральном диапазоне при высоких температурах: начиная с $T = 1030^\circ\text{C}$ для световода SBi-P (рис.2,б) и с $T = 700^\circ\text{C}$ для световода GSBi (рис.5,а), а также последующее снижение потерь при температуре выше 1130°C в световоде SBi-P и с 1030°C в световоде GSBi. Объяснение этого явления требует дополнительных исследований.

5. Заключение

Таким образом, в настоящей работе впервые измерены температурные зависимости полос поглощения и люминесценции в световодах из плавленного кварца, легированного висмутом, и в висмутовом германосиликатном световоде. Обнаружено значительное уменьшение полос поглощения и полос люминесценции висмутовых активных центров при нагревании дырчатого световода из плавленного кварца, легированного висмутом, в присутствии кислорода в диапазоне температур $700\text{--}800^\circ\text{C}$. При отсутствии доступа кислорода такой эффект не наблюдается. Данный результат вместе с результатами [13] указывает на то, что исследуемые ВАЦ связаны с ионами висмута в низком валентном состоянии, ассоциированными с кислородно-дефицитными дефектами структуры стекла.

Обнаружено резкое снижение времени жизни (с 30 до менее 3 мкс) Si-ВАЦ на уровне SE_2 (рис.1,б) при повышении температуры от комнатной до 900°C . Время жизни люминесценции на 1400 нм (переход $\text{SE}_1 \rightarrow \text{SE}_0$) при этом снижается на 25%.

В германосиликатном световоде, легированном висмутом, при нагревании наблюдается рост поглощения во всех полосах активных висмутовых центров (как Si-ВАЦ, так и Ge-ВАЦ). При этом уровни поглощения и люминесценции Ge-ВАЦ относительно Si-ВАЦ увеличиваются в несколько раз.

Распределение ионов Bi^{3+} по диаметру заготовки значительно отличается от распределения Si-ВАЦ. Макси-

мум концентрации Si-ВАЦ в световоде из плавленного кварца достигается у границы сердцевина–оболочка (аналогично концентрации кислородно-дефицитных центров в германосиликатных световодах), что является еще одним указанием на возможную связь ВАЦ с кислородно-дефицитными дефектами структуры стекла.

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 11-02-01318) и Программой фундаментальных исследований Президиума РАН № 22.

1. Bufetov I.A., Dianov E.M. *Laser Phys. Lett.*, **6**, 487 (2009).
2. Фирстов С.В., Шубин А.В., Хопин В.Ф., Мелькумов М.А., Буфетов И.А., Медведков О.И., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **41**, 581 (2011).
3. Melkumov M.A., Bufetov I.A., Shubin A.V., Firstov S.V., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **36**, 2408 (2011).
4. Dianov E.M., Krylov A.A., Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Kryukov P.G. *J. Opt. Soc. Am. B*, **24**, 1807 (2007).
5. Peng M., Dong G., Wondraczek L., Zhang L., Zhang N., Qiu J. *J. Non-Cryst. Sol.*, **357**, 2241 (2011).
6. Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **40** (4), 283 (2010).
7. Firstov S.V., Khopin V.F., Bufetov I.A., Firstova E.G., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **19**, 19551 (2011).
8. Булатов Л.И., Машинский В.М., Двойрин В.В., Кустов Е.Ф., Дианов Е.М., Сухоруков А.П. *Изв. РАН. Сер. физич.*, **72**, 1751 (2008).
9. Kashyap P. *Proc. Intern. Conf. Lasers'87* (Lake Tahoe, Nevada, 1987, p. 859).
10. Hand D.P., Russell P.St.J. *Opt. Lett.*, **13**, 767 (1988).
11. Davis D.D., Meller S.C., DiGiovanni D.J. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2966**, 592 (1997).
12. Bufetov I.A., Melkumov M.A., Firstov S.V., Shubin A.V., Semenov S. L., Vel'miskin V.V., Levchenko A.E., Firstova E.G., Dianov E. M. *Opt. Lett.*, **36**, 166 (2011).
13. Zlenko A.S., Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., et al. *Opt. Lett.*, **36**, 2599 (2011).
14. Mattsson K.E. *Opt. Express*, **19**, 19797 (2011).
15. Базакуца А.П., Бутов О.В., Голант К.М. *Материалы III Всеросс. конф. по волоконной оптике* (Пермь, 2011, вып. 6, с. 108).
16. Williams E.L. *J. Am. Ceramic Soc.*, **48**, 190 (1965).
17. Vogel W. *Glass chemistry* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 1994).
18. Mehrer H. *Diffusion in solids* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2007).
19. Neustruev V.B. *J. Phys.: Matter*, **6**, 6901 (1994).
20. Duffy J.A., Ingram M.D. *J. Chem. Phys.*, **52** (7), 3752 (1970).
21. Denker B.I., Galagan B.I., Shulman I.I., Sverchkov S.E., Dianov E.M. *Appl. Phys. B*, **103**, 681 (2011).