

Роль кислородно-дырочных центров окраски в механизме фотопотемнения фосфоросиликатных световодов, легированных оксидом иттербия

А.А.Рыбалтовский, А.А.Умников, К.К.Бобков, Д.С.Липатов, А.Н.Романов, М.Е.Лихачев, В.Б.Сулимов, А.Н.Гурьянов, М.М.Бубнов, Е.М.Дианов

Исследован процесс фотопотемнения активных световодов с сердцевиной из легированного оксидом иттербия фосфоросиликатного стекла при ИК облучении источником накачки (920 нм) и УФ облучении (193 нм). Анализ спектров поглощения и спектров люминесценции позволил установить, что при облучении в сетке стекла сердцевины происходит образование фосфорных кислородно-дырочных центров (Р-ОНС) и восстановление ионов иттербия до двухвалентного состояния (Yb^{2+}). Показано, что наведенные оптические потери в световодах в видимой части спектра (400–700 нм) обусловлены в основном поглощением Р-ОНС. Предложена квантово-механическая модель механизма образования Р-ОНС и Yb^{2+} .

Ключевые слова: иттербиевый световод, фосфоросиликатный световод, фотопотемнение, наведенные центры окраски.

1. Введение

Фотопотемнение является одним из главных факторов, ограничивающих выходные характеристики мощных иттербиевых волоконных усилителей и определяющих их срок службы. Это явление заключается в постепенном возрастании оптических потерь в световодах, легированных Yb_2O_3 , под действием ИК (920–980 нм) излучения накачки волоконных лазеров. Природа фотопотемнения окончательно не выяснена, однако было установлено, что в световодах с фосфоросиликатной основой P_2O_5/SiO_2 этот эффект проявляется значительно слабее, чем в световодах на базе германосиликатных (GeO_2/SiO_2) и алюмосиликатных (Al_2O_3/SiO_2) стекол [1–4]. Кроме того, было обнаружено, что форма спектров наведенного поглощения световодов с сердцевиной $Yb_2O_3/Al_2O_3/SiO_2$ под действием ИК излучения накачки и УФ излучения практически одинакова [2].

Ранее было показано, что в фосфоросиликатных стеклах под действием ионизирующего либо УФ излучения возникают поглощающие в видимом диапазоне длин волн фосфорные кислородно-дырочные центры (Р-ОНС) [5, 6]. Целью настоящей работы является детальное исследование фотоиндуцированных центров окраски, ответст-

венных за наведенное поглощение в легированных Yb_2O_3 фосфоросиликатных световодах под действием ИК излучения накачки.

2. Эксперимент

Для проведения исследований методом MCVD были изготовлены заготовки волоконных световодов. Легирование кварцевого стекла всеми компонентами производилось газофазным методом с использованием высококачественных хлоридов $SiCl_4$, $POCl_3$ и металлоорганического комплекса $(Yb(thd)_3)$. Из полученных таким методом заготовок были вытянуты одномодовые световоды с внешним диаметром 125 мкм.

Химический состав заготовок определялся с точностью до 0.1 мас. % при помощи рентгеновского микроанализатора спектра JEOL JSM-5910LV. Для измерения профиля показателя преломления (ПП) в заготовках использовался прибор York Technology P102, погрешность измерения разности ПП между сердцевиной и оболочкой в наших экспериментах составляла 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 (160–800 нм), а также спектров люминесценции использовались поперечные срезы заготовок толщиной 0.2 и 1 мм. Измерения спектров поглощения в видимом и

Табл.1. Основные характеристики исследованных образцов.

Образец	Концентрация P_2O_5 (мол. %)	Концентрация, Yb (мас. %)	Разность ПП сердцевины и оболочки
P-1	3	0	0.003
P-2	7	0	0.0065
Yb/P-1	4.5	0.5	0.004
Yb/P-2	7	1.8	0.008

А.А.Рыбалтовский, К.К.Бобков, М.Е.Лихачев, М.М.Бубнов, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: rybalovsky@yandex.ru, wittkoss@gmail.com, likhachev@fo.gpi.ru, dianov@fo.gpi.ru, bubnov@fo.gpi.ru

А.А.Умников, Д.С.Липатов, А.Н.Гурьянов. Институт химии высококачественных веществ РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49; e-mail: umnikov@ihps.nnov.ru, lidenis@yandex.ru, tvs@ihps.nnov.ru

А.Н.Романов, В.Б.Сулимов. Научно-исследовательский вычислительный центр МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 26 апреля 2013 г.

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
Диодный лазер, Oclaro BMU25A-915-01-R (Л2)	915	1.35	1.5×10 ⁵	1.6×10 ⁹

ближнем ИК диапазоне длин волн (450–1100 нм) проводились на отрезках световодов длиной около 4 см.

Часть образцов заготовок перед УФ облучением выдерживалась в атмосфере водорода в течение 6 дней при температуре 110 °С и давлении 115 атм. Таким образом проводилось предварительное насыщение срезов заготовок молекулярным водородом с целью исследования его влияния на процесс наведения центров окраски в сетке стекла.

Образцы заготовок облучались лазерным пучком, сфокусированным в область сердцевинки, а световоды – путем ввода излучения в сердцевину. Условия облучения образцов приведены в табл.2. Поскольку диодный лазер накачки Л2 имел волоконный вывод, то для ввода излучения в сердцевину исследуемого отрезка световода применялась сварка. В наших экспериментах населенность возбужденного состояния ионов иттербия в исследованных световодах составляла около 65%.

Измерения спектров поглощения образцов заготовок в диапазоне длин волн короче 190 нм (область вакуумного УФ) были выполнены при помощи вакуумного спектрофотометра VUVAS 1000 (McPherson), а спектров поглощения в диапазоне 190–850 нм – при помощи спектрофотометра Lambda 900 (PerkinElmer). Для измерения спектров поглощения образцов световодов, а также спектров люминесценции использовался мини-спектрометр Maya 2000 Pro (Ocean Optics). Регистрация сигнала люминесценции во время облучения образца заготовки или световода производилась под углом 90° к направлению облучения, в качестве приемника люминесценции использовался многомодовый световод с сердцевинкой из нелегированного кварцевого стекла (типа КУ-1), соединенный со спектрометром.

Все эксперименты по облучению образцов, а также регистрация в них спектров наведенного поглощения и люминесценции были проведены при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

В нашей предыдущей работе [7] было показано, что предшественниками центров окраски, наводимых в сетке стекла УФ или ИК излучением накачки, являются центры, возникающие при легировании стекла ионами Yb и имеющие поглощение в УФ области спектра. На рис.1 приведены для сравнения УФ спектры двух образцов заготовок: с сердцевинкой из фосфоросиликатного стекла (сплошная кривая) и фосфоросиликатного стекла, дополнительно солегированного иттербием (штриховая кривая). Видно, что поглощение нелегированных иттербием образцов в диапазоне 5–7 эВ обусловлено в основном полосой 6.9 эВ, соответствующей синглет-синглетному переходу фосфорных кислородно-дефицитных центров (PODC) [8]. Присутствие в сетке стекла ионов иттербия приводит к появлению дополнительного поглощения в области 5.5–6.5 эВ, отличного от поглощения ПОДС.

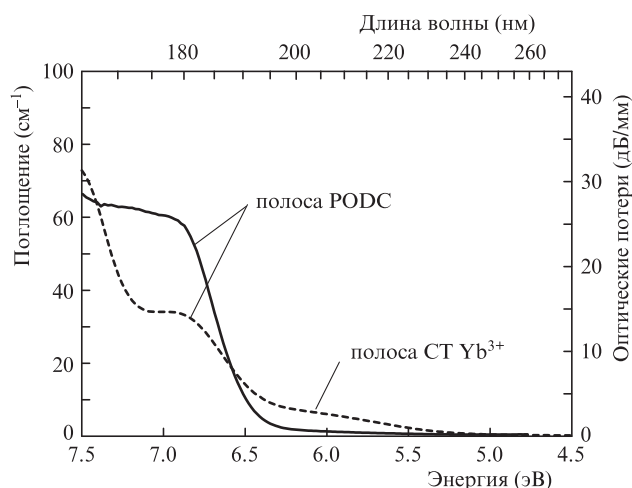


Рис.1. Спектры начального пропускания образцов P-2 (сплошная кривая) и Yb/P-1 (штриховая кривая) в УФ диапазоне длин волн.

Авторы работ по исследованию оптических свойств иттербий-содержащих кристаллов фосфатов $\text{ScPO}_4:\text{Yb}^{3+}$ [9] и $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ [10] считают поглощение вблизи 6 эВ связанным с переходом ионов Yb^{3+} в «состояние переноса заряда» (charge-transfer band, СТ). Мы полагаем, что такое объяснение может быть справедливо и для фосфоросиликатного стекла, легированного иттербием. Согласно теоретической модели [11] возбуждение «состояния переноса заряда» в иттербий-содержащих кристаллах может приводить к восстановлению ионов Yb^{3+} до двухвалентного состояния (Yb^{2+}) в результате переноса электрона с ближайшего атома кислорода на ион иттербия. Таким образом, в результате возбуждения «состояния переноса заряда» трехвалентного иона Yb^{3+} в сетке кристалла (или стекла) могут появиться два новых поглощающих центра: двухвалентный ион иттербия Yb^{2+} и кислородно-дырочный центр (ОНС). Структура и оптические свойства кислородно-дырочных центров достаточно подробно описаны в работах [12–14], посвященных изучению воздействия УФ или гамма-излучения на нелегированное кварцевое стекло. В кварцевом стекле, легированном оксидом фосфора, структура и свойства наведенных кислородно-дырочных центров преимущественно определяются присутствием атома фосфора вблизи нестехиометрического атома кислорода (P-ОНС) [5, 6, 15, 16].

Согласно [5], P-ОНС имеют полосы поглощения в видимой части спектра с максимумами 2.2, 2.5 и 3.1 эВ. При этом полосы 2.2 и 2.5 эВ сильно перекрываются, поэтому в спектре облученного УФ источником фосфоросиликатного стекла они обычно видны как одна полоса поглощения с максимумом ~2.3 эВ [15, 16]. Кроме того, согласно [16], наведение P-ОНС и соответствующего им поглощения не происходит в образцах, насыщенных предварительно H_2 . Находящийся в сетке стекла водород, по мнению авторов [16], активно взаимодействует с кислородно-

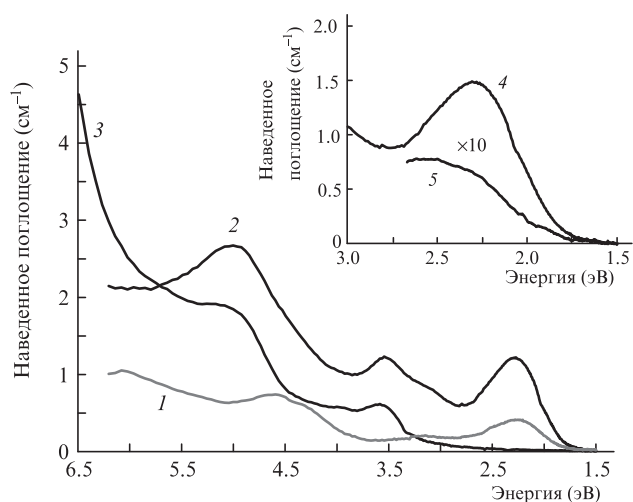


Рис.2. Спектры наведенного поглощения образцов, полученные при различных режимах облучения. Заготовки P-1 (1) и Yb/P-1 (2), насыщенная H_2 заготовка Yb/P-1 (3) и заготовка Yb/P-2 (4) облучались лазером Л1 ($\lambda = 193$ нм), световод Yb/P-2 (5) облучался лазером Л2 ($\lambda = 915$ нм).

дырочными центрами, формируя гидроксильные (ОН) группы и центры PNO_2 . Из рис.2 видно, что кривые спектров наведенного поглощения образцов P-1 и Yb/P-1 (кривые 1 и 2) имеют локальный максимум при энергии 2.3 эВ, который, однако, отсутствует в спектре образца Yb/P-1 (кривая 3), облученного после предварительного насыщения H_2 .

Интересно сравнить спектры наведенного поглощения образцов Yb/P-2, измеренные после воздействия УФ излучения и мощного ИК излучения накачки (кривые 4 и 5 на рис.2). Несмотря на слабую интенсивность и обусловленную этим погрешность в определении максимума (~2.5 эВ) наведенного поглощения, можно отметить значительное сходство форм длинноволновых хвостов кривых 4 и 5. Согласно [7, 17], воздействие высокоэнергетичных квантов гамма- или УФ (с энергией >5 эВ) излучения на сетку легированного иттербием алюмосиликатного стекла приводит к наведению таких же центров окраски, как и при длительном воздействии излучения накачки. В настоящей работе мы предполагаем, что в фосфоросиликатных световодах воздействие ИК излучения накачки (как и воздействие УФ излучения) приводит к наведению P-ОНС. Однако следует отметить, что эффективность наведения P-ОНС при облучении лазером накачки примерно на 8 порядков ниже, чем при облучении УФ лазером (см. табл.2, значения доз облучения). Кванты излучения лазера накачки Л2 имеют энергию ~1.3 эВ, а, как известно, для наведения P-ОНС в сетке фосфоросиликатного стекла требуется воздействие излучения AgF-лазера с энергией кванта 6.4 эВ [16]. Таким образом, при облучении лазером накачки наведение P-ОНС может происходить только за счет кооперативного взаимодействия нескольких (в случае фосфоросиликатного стекла – не менее пяти) близко расположенных ионов Yb^{3+} , находящихся в возбужденном состоянии. Суммарная энергия такого кластера из возбужденных ионов Yb^{3+} является достаточной для инициирования фотохимических процессов в сетке легированного кварцевого стекла. Для упрощения расчетов авторы ряда экспериментально-теоретических работ рассматривали взаимодействие возбужденных ионов в кластере в виде взаимодействия от-

дельных пар ионов Yb^{3+} (ионных пар $Yb^{3+} - Yb^{3+}$) [18, 19]. В [7] нами была предложена модель, согласно которой взаимодействие двух ионных пар позволяет объяснить наведение кислородно-дырочных центров в сетке легированного иттербием алюмосиликатного стекла (Al-ОНС). В настоящей работе мы также будем придерживаться этой модели, полагая механизм наведения P-ОНС связанным с одновременным взаимодействием нескольких (не менее трех) ионных пар.

Анализ форм кривых на рис.2 указывает на значительное сходство спектров наведенного поглощения не легированного фосфоросиликатного стекла (P-1) и стекла, дополнительно легированного оксидом иттербия (Yb/P-1), в видимой области (1.5–3 эВ). Однако в УФ области спектры этих образцов имеют существенные различия: так, в спектре Yb/P-1 отчетливо видны полосы с максимумами на 3.5 и 5 эВ, отсутствующие в спектре P-1. Эти полосы, в отличие от полос поглощения P-ОНС, видны также и в спектре образца Yb/P-1, облученного после предварительного насыщения водородом. Мы предполагаем, что такие полосы связаны с наведением в сетке стекла центров окраски, структурно связанных с ионами иттербия. Известно, что в спектрах поглощения иттербий-содержащих кристаллов MgF_2 имеются похожие полосы (на 3.3, 3.7 и 5.1 эВ), считающиеся связанными с переходами вида $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ ионов Yb^{2+} [20, 21]. Таким образом, опираясь на данные работ [20, 21], мы считаем, что наблюдаемые в спектре образца Yb/P-1 полосы на 3.5 и 5 эВ соответствуют поглощению ионов Yb^{2+} , восстановленных из начального состояния Yb^{3+} в результате облучения. Механизм такой конверсии ($Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$) в иттербий-содержащих кристаллах и стеклах обычно связывают с возбуждением «состояния переноса заряда» у ионов Yb^{3+} [11, 22], причем данный процесс обычно сопровождается характерной люминесценцией с максимумом интенсивности в видимом диапазоне длин волн (в зависимости от состава материала положение максимума может варьироваться от 400 до 600 нм) [9, 23, 24]. С целью регистрации in situ процесса конверсии $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$ в исследуемых образцах мы проанализировали спектры люминесценции, возбуждаемой УФ излучением лазера Л1 (рис.3).

Из рис.3,а видно, что максимум интенсивности люминесценции у всех исследованных образцов находится вблизи 3.05 эВ. Кроме того, в спектрах образцов с высоким содержанием оксида фосфора (P-2 и Yb/P-2) хорошо виден вклад полосы люминесценции с максимумом 2.65 эВ (рис.3,б). Полоса люминесценции с максимумом ~3 эВ идентифицирована в работе [25] как излучательный триплет-синглетный переход ($T_1 \rightarrow S_0$) наведенного фосфорного центра $[(O)_2P(O)]^+$. Происхождение полосы люминесценции на 2.65 эВ можно объяснить релаксацией из возбужденного состояния PODC – аналогичный процесс релаксации и соответствующая ему полоса люминесценции 2.7 эВ были ранее выявлены у кремниевых кислородно-дефицитных центров (SiODC) [26].

В спектре образца Yb/P-2, помимо полос на 3.05 и 2.7 эВ, виден вклад ещё одной полосы люминесценции с максимумом в районе 2.1 эВ. Похожая полоса люминесценции с максимумом на 630 нм наблюдалась авторами [27] в фосфатных кристаллах $Ba_3(PO_4)_3Cl: Yb^{2+}$ при облучении на длине волны 400 нм. Сопоставив спектр люминесценции образца Yb/P-2 с приведенным в [27] спектром, мы полагаем, что слабая полоса люминесценции с макси-

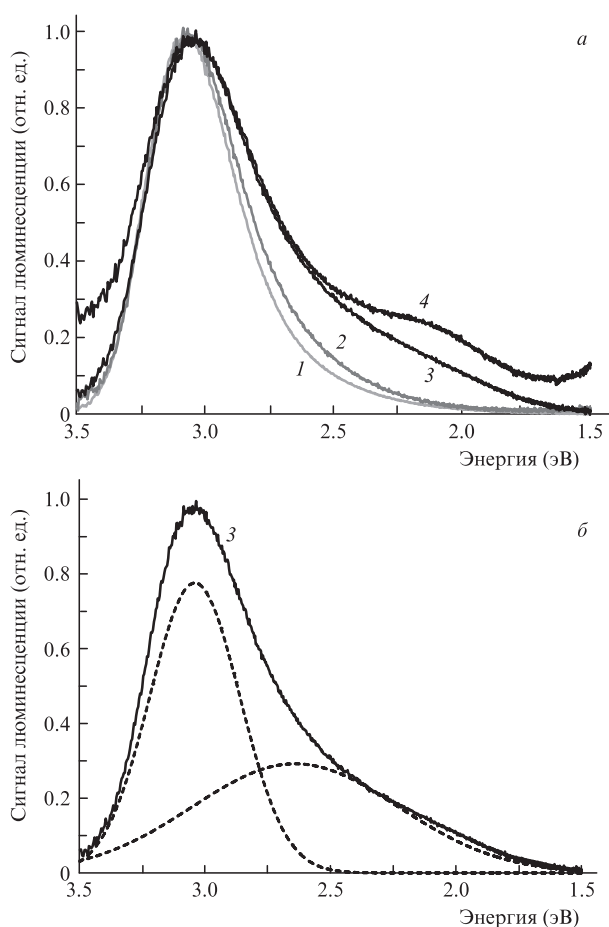


Рис.3. Спектры люминесценции, полученные при возбуждении излучением лазера Л1 ($\lambda = 193$ нм) образцов P-1 (1), Yb/P-1 (2), P-2 (3) и Yb/P-2 (4) (а), а также результат разложения спектра образца P-2 (3) на гауссовы составляющие (штриховые линии) (б).

мумом на 2.1 эВ принадлежит восстановленным ионам Yb^{2+} и, согласно [24, 27], соответствует релаксации Yb^{2+} из возбужденного состояния $4f^{13}5d$ в основное состояние $4f^{14}$.

Таким образом, в сетке легированного иттербием фосфоросиликатного стекла при воздействии на него квантов ИК излучения накачки или УФ излучения происходят фотохимические реакции, приводящие, как и в кристаллах [11, 24], к наведению пар дырочных (Р-ОНС) и электронных (Yb^{2+}) центров. Предшественниками центров Yb^{2+} являются ионы Yb^{3+} , восстановленные до двухвалентного состояния в результате захвата электрона. Мы также предполагаем, что наведение Р-ОНС происходит в непосредственной близости от ионов иттербия.

Для проверки и уточнения предложенной на основе анализа экспериментальных данных гипотезы было проведено квантово-химическое моделирование. Выбор модели для расчетов был основан на предположении, что ион иттербия в фосфоросиликатном стекле окружен тетраэдрами SiO_4 и PO_4 так, что первую координационную сферу (КС) составляют атомы кислорода (октаэдрическое окружение) [28–30]. В рамках данного предположения основное состояние иттербиевого центра отвечает иону иттербия Yb^{3+} (обозначим это состояние как $\text{Yb}^{3+}\text{-O}$, где символ О обозначает мостиковый атом кислорода, соединяющий ион иттербия с атомом фосфора или кремния).

При оптическом возбуждении центра $\text{Yb}^{3+}\text{-O}$ квантом излучения УФ лазера (или энергией, полученной в результате взаимодействия нескольких ионных пар) электрон с одного из ближайших к иттербию мостиковых атомов кислорода переходит на ион иттербия, который превращается из иона Yb^{3+} в ион Yb^{2+} , а весь центр, т.е. иттербий с атомами кислорода из его первой КС, испытывает трансформацию $\text{Yb}^{3+}\text{-O} \rightarrow \text{Yb}^{2+}\text{-O}^+$, в результате которой на одном или нескольких атомах кислорода первой КС иттербия образуется дырка. Другими словами, в результате этой трансформации в сетке стекла появляются ион иттербия Yb^{2+} и находящийся рядом с ним кислородный дырочный центр (Р-ОНС в фосфоросиликатном стекле). После такого вертикального «возбуждения с переносом заряда» должна произойти релаксация окружающих иттербий атомов, стабилизирующая центр $\text{Yb}^{2+}\text{-O}^+$ благодаря либо разрыву связи $\text{Yb}\text{-O}$ и образованию немостикового атома кислорода, либо автолокализации дырки. В соответствии с нашими представлениями наведенное поглощение в видимой части спектра обусловлено появлением именно дырочных центров в сетке стекла. Следовательно, воздействие квантов излучения с длиной волны видимого диапазона должно приводить к обратной трансформации центра $\text{Yb}^{2+}\text{-O}^+$, т.е. к фотоиндуцированному переходу электрона с иттербия на атомы кислорода первой КС, восстановлению исходного центра $\text{Yb}^{3+}\text{-O}$ и, тем самым, обесцвечиванию наведенного поглощения [31]. Простейшая схема термов, реализующая рассмотренные выше переходы, представлена на рис.4.

Основой структурных моделей для расчетов спектральных свойств и взаимопревращений центров $\text{Yb}^{3+}\text{-O}$ и $\text{Yb}^{2+}\text{-O}^+$ была выбрана кристаллическая структура метафосфата иттербия [32], имеющаяся в базе данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [33]. Из данной кристаллической структуры была извлечена система $\text{Yb}(\text{PO}_2)_6^{3+}$, в которой атом иттербия окружен шестью атомами кислорода, а во второй КС находятся атомы фосфора, связанные с остальными атомами кислорода. Поскольку вырезанные из кристалла структуры имеют незамкнутые валентности, оборванные связи атомов кислорода были замкнуты атомами фтора (как наиболее близкого элемента к заменяемому ими фосфору), имею-

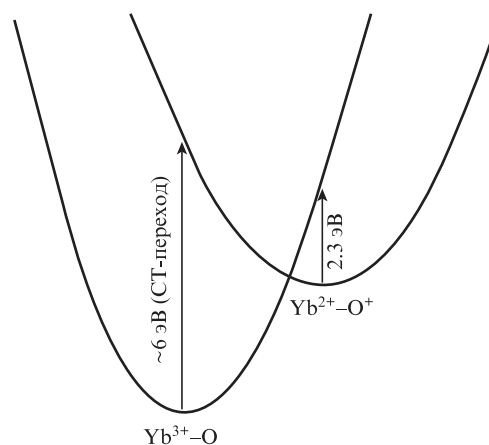
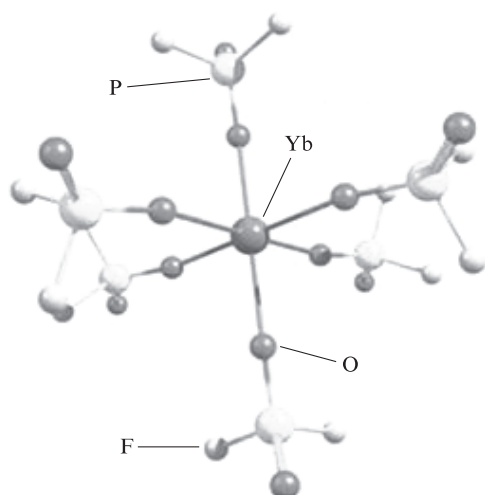


Рис.4. Модель трансформации иттербиевого центра, описывающая фотоиндуцированное наведение поглощения в видимом и ближнем ИК диапазонах длин волн. Значения энергий переходов соответствуют максимумам полос поглощения, регистрируемых в эксперименте.

Рис.5. Структура кластера $\text{Yb}(\text{PO}_2\text{F}_2)_6^{3-}$ (метод RHF).

щими валентность, равную единице (рис.5). Таким образом, кластер $\text{Yb}(\text{PO}_2\text{F}_2)_6^{3-}$ содержал 31 атом.

Были рассчитаны основное и первое возбужденное состояния кластера. Для расчетов применялись специализированные для квантово-химических расчетов пакеты MOLPRO [34] и Firefly QC [35], частично базирующийся на GAMESS (US). Базисы для расчетов были взяты из библиотеки базисов программы MOLPRO. На первом этапе были проведены расчеты по оптимизации геометрии кластера с различной степенью фиксации атомов. Оптимизация геометрии проводилась методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP. При этом выбирался базис 6-31G** с соответствующим псевдопотенциалом ECP59MWB [36]. Методика расчетов была следующая: сначала проводился расчет методом RHF (Restricted Hartree–Fock) иона Yb^{2+} для получения молекулярных орбиталей, а затем полученные молекулярные орбитали были использованы в качестве начальных в расчете иона Yb^{3+} методом CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field) с активным пространством 25 орбиталей (7 f-типа и 18 p-типа). При расчетах основного и возбужденных кластеров использовался базис и псевдопотенциал на иттербии Stuttgart RSC 1997 ECP (28 электронов в остоке, f-оболочки описываются явно) [37]. Анализ молекулярных орбиталей показал, что семь верхних дважды заполненных молекулярных орбиталей состоят преимущественно из f-функций атома иттербия. Следующие ниже по энергии заполненные молекулярные орбитали состоят в основном из p-функций кислорода. Полученные молекулярные орбитали были взяты в качестве первого приближения для расчетов методом CASSCF.

Расчеты показали, что для кластера $\text{Yb}(\text{PO}_2\text{F}_2)_6^{3-}$ нижние семь квазивырожденных состояний соответствуют дырке, локализованной на одном из семи 4f-подуровней (табл.3). Следующие три состояния можно отнести к положению дырки на 2p-орбиталях одного из атомов кислорода (состояния $\text{Yb}^{2+}-\text{O}^+$). Полученные оценки значений энергии возбужденных дырочных состояний на уровне ~ 7 эВ примерно соответствуют широкой «полосе переноса заряда» Yb^{3+} , длинноволновый край которой мы видим на рис.1. При этом важно отметить, что дырка хотя и находится преимущественно на трех p-орбиталях,

Табл.3. Энергии возбужденных состояний кластера $\text{Yb}(\text{PO}_2\text{F}_2)_6^{3-}$ (метод MCSCF).

Номер состояния	Энергия состояния относительно основного (эВ)	Номер состояния	Энергия состояния относительно основного (эВ)
1	0	6	0.0999
2	0.025	7	0.109
3	0.055	8	7.327
4	0.077	9	7.622
5	0.081	10	7.749

но все же в некоторой степени размазана по p-орбиталям всех шести атомов кислорода.

4. Заключение

Исследованы спектры исходного и наведенного под действием лазерного ИК излучения накачки и УФ излучения поглощения образцов заготовок и световодов с сердцевиной из фосфоросиликатного стекла, легированного оксидом иттербия. В спектрах исходного УФ поглощения иттербий-содержащих образцов выявлена широкая (~ 1.5 эВ) полоса с максимумом вблизи 6 эВ, соответствующая переходу в «состояние переноса заряда». Обнаружено, что ИК облучение источником накачки с энергией кванта 1.3 эВ (как и УФ облучение) приводит к наведению в видимой части спектра полос поглощения, идентифицированных как поглощение фосфорных кислородно-дырочных центров.

При УФ облучении легированных иттербием образцов заготовок зарегистрирована люминесценция с максимумом интенсивности на 2.1 эВ, ранее наблюдавшаяся в спектрах легированных ионами Yb^{2+} фосфатных кристаллов. По аналогии со спектрами кристаллов предполагается, что в стекле эта люминесценция также связана с ионами Yb^{2+} , возникающими под действием облучения. Механизм генерации ионов Yb^{2+} предположительно связан с возбуждением переходов в «состояние переноса заряда» ионов Yb^{3+} в результате поглощения квантов с энергией 6.4 эВ при УФ облучении или поглощения суммарной энергии кластера из нескольких (не менее пяти) близко расположенных ионов иттербия при ИК облучении источником накачки. Часть возбужденных таким образом ионов Yb^{3+} , захватив электрон у одного из соседних с иттербием атомов кислорода, восстанавливается до двухвалентного состояния, что приводит к рождению в сетке стекла пар дефектов «двухвалентный ион иттербия – фосфорный кислородно-дырочный центр».

Проведенные расчеты подтверждают предложенную модель генерации центров окраски, поскольку демонстрируют переход электрона с орбитали ближайших атомов кислорода на ион иттербия, по энергии примерно соответствующий «полосе переноса заряда» в спектре поглощения.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №12-02-31152) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №24 «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов». Авторы выражают благодарность сотрудникам НЦВО РАН В.Г.Плотниченко, А.В.Шубину и М.А.Мелькумову за помощь в проведении некоторых экспериментов, плодотворные дискуссии и обсуждение полученных результатов.

1. Shubin A., Yashkov M., Melkumov M., Smirnov S., Bufetov I., Dianov E. *Proc. CLEO/Europe-IQEC* (Baltimor, 2007, paper CJ3-1-THU).
2. Engholm M., Norin L. *Opt. Express*, **16** (2), 1260 (2008).
3. Unger S., Schwuchow A., Jetschke S., Reichel V., Scheffel A., Kirchhof J. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6890**, 689016 (2008).
4. Mattsson K.E. *Opt. Express*, **19** (21), 19797 (2011).
5. Griscom D.L., Friebele E.J., Long K.J., Fleming J.W. *J. Appl. Phys.*, **54** (7), 3743 (1983).
6. Fanciulli M., Bonera E., Nokhrin S., Pacchioni G. *Phys. Rev. B*, **74**, 134102 (2006).
7. Рыбалтовский А.А., Алешкина С.С., Лихачев М.Е., Бубнов М.М., Умников А.А., Яшков М.В., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **41** (12), 1073 (2011).
8. Рыбалтовский А.А., Соколов В.О., Плотниченко В.Г., Ланин А.В., Семенов С.Л., Гурьянов А.Н., Хопин В.Ф., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **37** (4), 388 (2007).
9. Van Pieteron L., Heeroma M., De Heer E., Meijerink A. *J. Lumin.*, **91**, 177 (2000).
10. Dorenbos P., Shalapska T., Stryganyuk G., Gektin A., Voloshinovskii A. *J. Lumin.*, **131**, 633 (2011).
11. Krasikov D.N., Scherbinin A.V., Vasil'ev A.N., Kamenskikh I.A., Mikhailin V.V. *J. Lumin.*, **128**, 1748 (2008).
12. Munekuni S., Yamanaka T., Shimogaichi Y., Tohmon R., Ohki Y., Nagasawa K., Nama Y. *J. Appl. Phys.*, **68** (3), 1212 (1990).
13. Pacchioni G., Ierano G. *Phys. Rev. B*, **57** (2), 818 (1998).
14. Hosono H., Kajihara K., Suzuki T., Ikuta Y., Skuja L., Hirano M. *Solid State Commun.*, **122**, 117 (2002).
15. Ehrt D., Ebeling P., Natura U. *J. Non-Cryst. Solids*, **263&264**, 240 (2000).
16. Hosono H., Kajihara K., Hirano M., Oto M. *J. Appl. Phys.*, **91** (7), 4121 (2002).
17. Arai T., Ichii K., Tanigawa S., Fujimaki M. *OFC Conf. OSA Techn. Dig.* (San Diego, 2009, paper OWT2); <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?uri=OFC-2009-OWT2>.
18. Ishii T. *J. Chem. Phys.*, **122**, 024705 (2005).
19. Kir'yanov A.V., Barmenkov Y.O., Martinez I.L., Kurkov A.S., Dianov E.M. *Opt. Express*, **14** (9), 3981 (2006).
20. Lizzo S., Meijerink A., Dirksen G.J., Blasse G. *J. Lumin.*, **63**, 223 (1995).
21. Kuck S., Henke M., Rademaker K. *Laser Phys.*, **11** (1), 116 (2001).
22. Engholm M., Norin L. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6873**, 68731E (2008).
23. Engholm M., Norin L., Aberg D. *Opt. Lett.*, **32** (22), 3352 (2007).
24. Streck W., Marciniak L., Bednarkiewicz A., Lukowiak A., Wiglusz R., Hreniak D. *Opt. Express*, **19** (15), 14083 (2011).
25. Origlio G., Messina F., Cannas M., Boscaino R., Girard S., Boukenter A., Ouerdane Y. *Phys. Rev. B*, **80**, 205208 (2009).
26. Skuja L. *J. Non-Cryst. Solids*, **167**, 229 (1994).
27. Yoo H.S., Vaidyanathan S., Kim S.W., Jeon D.Y. *Opt. Mater.*, **31**, 1555 (2009).
28. Yamamoto T., Tanaka T., Matsuyama T., Funabiki T., Yoshida S. *Solid State Commun.*, **111**, 137 (1999).
29. Sen S., Rakhmatullin R., Gubaidullin R., Pöpl A. *Phys. Rev. B*, **74**, 100201 (2006).
30. Deschamps T., Ollier N., Vezin H., Gonnet C. *J. Chem. Phys.*, **136**, 014503 (2012).
31. Guzman-Chavez A.D., Kir'yanov A.V., Barmenkov Yu.O., Il'ichev N.N. *Laser Phys. Lett.*, **4** (10), 734 (2007).
32. Hong H.Y.-P. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **30**, 1857 (1974).
33. Bergerhoff G., Brown I.D., in *Crystallographic Databases*. Allen F.H. et al. (Eds) (Chester: International Union of Crystallography, 1987); <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>.
34. Werner H.-J., Knowles P. J., Knizia G., Manby F.R., Schütz M., et al. MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs; <http://www.molpro.net>.
35. Granovsky A.A. Firefly version 7.1.G; <http://classic.chem.msu.ru/gran/firefly/index.html>.
36. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. *Theor. Chim. Acta*, **75**, 173 (1989).
37. Dolg M., Stoll H., Preuss H., Pitzer R.M. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5852 (1993).