

# Возбуждение состояния с переносом заряда как основной механизм фотопотемнения алюмосиликатных световодов, легированных оксидом иттербия

К.К.Бобков, А.А.Рыбалтовский, В.В.Вельмискин, М.Е.Лихачев, М.М.Бубнов, Е.М.Дианов, А.А.Умников, А.Н.Гурьянов, Н.Н.Вечканов, И.А.Шестакова

*Исследовано фотопотемнение заготовок световодов с сердцевиной из алюмосиликатного стекла, легированных оксидом иттербия. Анализ спектров поглощения и люминесценции позволил обнаружить появление стабильных ионов  $Yb^{2+}$  в сетке стекла при воздействии ИК излучения лазера накачки с длиной волны  $\lambda = 915$  нм и УФ излучения эксимерного лазера ( $\lambda = 193$  нм). Проведены сравнительные исследования спектров люминесценции образцов заготовок и кристаллов при их возбуждении излучением с длиной волны 193 нм. Установлен общий для легированных иттербием кристаллов YAG и алюмосиликатного стекла механизм образования ионов  $Yb^{2+}$  и алюминиевых кислородно-дырочных центров (Al-ОНС) как результат фотоиндуцированного возбуждения состояния переноса заряда ионов  $Yb^{3+}$ .*

**Ключевые слова:** фотопотемнение, двухвалентные ионы иттербия, активные иттербиевые волоконные световоды, волоконный лазер, перенос заряда, кислородно-дырочные центры.

## 1. Введение

Волоконные световоды с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного ионами иттербия, широко используются для создания мощных волоконных лазеров. При этом технологически выгодно использовать кварцевое стекло с небольшой (порядка нескольких молярных процентов) добавкой оксида алюминия, поскольку именно такая матрица позволяет достичь высокой концентрации ионов иттербия. Однако в лазерах, созданных на основе таких световодов, было обнаружено постепенное уменьшение выходной мощности при продолжительной работе. В 2005 г. впервые было показано [1], что деградация волоконных иттербиевых лазеров вызвана наведением оптических потерь в световоде, резко возрастающих в области коротких длин волн. Несколько позднее, в 2007 г., в работах [2] и [3] независимо установлено, что кривая наведенных потерь имеет выраженный максимум вблизи длины волны 500 нм. Вклад полосы с максимумом около 500 нм в наведение потерь в рабочем диапазоне длин волн иттербиевых лазеров и усилителей (900–1100 нм) был признан определяющим, причем природа этой полосы связана с поглощением алюминиевых кислородно-дырочных центров (Al-ОНС), обычно формирующихся в сетке алюмосиликатного стекла при воздействии УФ или

гамма-излучения [4, 5]. При этом следует подчеркнуть, что наведение Al-ОНС в процессе фотопотемнения световодов подтверждено не только оптическими методами, но и регистрацией соответствующих этим центрам полос в спектрах ЭПР [4]. В то же время механизм наведения Al-ОНС в световодах, легированных оксидом иттербия, при воздействии на них ИК излучения накачки все еще остается предметом обсуждения. Цель настоящей работы – доказать справедливость одной из предложенных моделей, в основе которой лежит фотоиндуцированный эффект переноса заряда.

## 2. Механизмы наведения Al-ОНС

Принято считать, что основным механизмом наведения Al-ОНС в кварцевом стекле является фотоиндуцированный разрыв либо сильная деформация (удлинение) мостиковых связей Al–O–Si под воздействием УФ или гамма-излучения [6, 7]. Это означает, что требуется энергия в несколько электронвольт, которая в разы превышает энергию ИК квантов накачки и люминесценции ионов  $Yb^{3+}$  (~1.3 эВ). Поэтому было высказано предположение, что в сетке стекла энергия такого порядка может быть получена в результате взаимодействия кластера из близко расположенных возбужденных (от трех до семи) ионов  $Yb^{3+}$  [2, 8, 9]. Данное предположение базируется на анализе экспериментально полученных зависимостей наведенных потерь от состава сердцевины световодов и режима их ИК облучения, который позволил выявить степенной характер зависимости насыщения наведенных оптических потерь от концентрации ионов иттербия в световоде, а также величины инверсной населенности, характеризующей число ионов, находящихся в возбужденном состоянии [1, 8, 9].

Структура ионного кластера в стекле до сих пор является предметом детального обсуждения. Наиболее вероятной считается такая модель кластера, когда между двумя ближайшими ионами иттербия находится только один атом кислорода (связь вида  $Yb-O-Yb$ ), являющая-

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

А.А.Умников, А.Н.Гурьянов, Н.Н.Вечканов. Институт химии высококичистых веществ РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул.Тропинина, 49; e-mail: umnikov@ihps.nnov.ru, guryanov@ihps.nnov.ru, tvs@ihps.nnov.ru

И.А.Шестакова. ОАО «Научно-исследовательский институт «Полос» им. М.Ф.Степана», Россия, 117342 Москва, ул. Введенского, 3, корп. 1

Поступила в редакцию 11 июля 2014 г., после доработки – 23 сентября 2014 г.

ся приближенным аналогом элемента структуры оксида иттербия ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ). Использование метода эхо-ЭПР для исследования электронной f-оболочки ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и метода, основанного на учете сверхтонкого взаимодействия спиновых магнитных моментов электронов и ядер, позволило обнаружить эхо-сигнал ЭПР от ионных кластеров при нулевом магнитном поле в образцах стекла состава  $\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2$  [10] и  $\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  [11], что подтверждает данную гипотезу, поскольку в ЭПР-спектре «чистого»  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  также присутствует аналогичный сигнал.

На данный момент существует несколько моделей механизма образования Al-ОНС в сердцевине световодов, легированных оксидом иттербия, при воздействии ИК излучения, которые можно разделить на две группы: модели возбуждения кислородно-дефицитных центров и модели возбуждения состояния с переносом заряда.

### 3. Модель возбуждения кислородно-дефицитных центров

Авторы ряда работ [12–14] связывают процесс формирования Al-ОНС в сетке стекла с первичной ионизацией кислородно-дефицитных центров (ODC). Ранее в [15] было показано, что в кварцевом стекле ионизированные ODC являются источниками самозахваченных дырок, которые в дальнейшем могут быть локализованы (захвачены) на одном из ближайших мостиковых атомов кислорода, сформировав таким образом ОНС [16]. Поскольку наиболее интенсивное поглощение ODC приходится на диапазон длин волн короче 250 нм, то для их возбуждения потребуется одновременная передача энергии от четырех и более ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , т.е. не менее 5 эВ. В некоторых работах, однако, авторы предлагают учитывать не только прямое возбуждение ODC УФ квантом соответствующей (свыше 5 эВ) энергии, но и «каскадное», в котором роль «промежуточных» энергетических уровней выполняют уровни других дефектов: центров немостикового кислорода, соединенного с атомом кремния (NBOHC) [17], или примесных ионов других редкоземельных элементов, например тулия [18]. В этом случае, для наведения Al-ОНС достаточно энергии от 2–3 возбужденных ионов  $\text{Yb}^{3+}$ .

Данная модель имеет некоторые недостатки. Так, например, известные нам попытки экспериментально обнаружить кванты УФ излучения, генерируемые при сложении энергии от четырех (250 нм) или, что более вероятно, трех (330 нм) ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , к успеху не привели [18, 19]. Кроме того, известно, что при возбуждении ODC в кварцевом стекле наблюдаются характерные полосы люминесценции: для кремниевых ODC это полосы с максимумами на 4.4 и 2.7 эВ [20], а для германиевых – 4.3 и 3.1 эВ [21]. Однако эти полосы при воздействии ИК излучения были зарегистрированы только в образцах, дополнительно солегированных оксидом германия [19], хотя известно множество фактов наведения Al-ОНС в нелегированных оксидом германия световодах. Следует также отметить, что при вытяжке световоды подвергаются воздействию УФ излучения с энергией кванта, достаточной для наведения Al-ОНС [17], однако в этом случае, как известно, они не образуются.

Таким образом, мы полагаем, что возбуждение ODC хотя и может вносить некоторый вклад в механизм образования Al-ОНС, но этот вклад не является определяющим.

### 4. Модель возбуждения состояния с переносом заряда

Ряд исследователей [22, 23] полагают, что за наведение Al-ОНС в активных световодах при воздействии ИК излучения накачки ответственен фотоиндуцированный эффект переноса заряда. Стоит отметить, что данное явление для ряда редкоземельных ионов (Sm, Tb, Er) исследовано в алюмосиликатных световодах [24, 25], в то время как перенос заряда ионов  $\text{Yb}^{3+}$  сначала был обнаружен в алюминатных кристаллах, содержащих иттербий [26, 27]. В рамках этой модели ионы  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле и стекле окружены атомами кислорода и вследствие этого имеют дополнительный энергетический уровень, соответствующий так называемому состоянию с переносом заряда (СПЗ). Возбуждение СПЗ может инициировать переход электрона с ближайших атомов кислорода на ион  $\text{Yb}^{3+}$ , что приводит к образованию пары дефектов «ион  $\text{Yb}^{2+}$  – ОНС». Учитывая, что в алюмосиликатном стекле окружение ионов иттербия состоит преимущественно из тетраэдров  $\text{AlO}_4$  [28], ОНС будут, скорее всего, алюминиевыми.

Однако на данный момент убедительные доказательства существования у ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в алюмосиликатном стекле уровней СПЗ, а также фотоиндуцированной конверсии ионов  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ , вызванной их возбуждением, пока, на наш взгляд, не предоставлены. Так, полоса поглощения с максимумом на 230–240 нм, наблюдаемая в спектре легированного оксидом иттербия алюмосиликатного стекла, которую одни исследователи связывают с переходом ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в СПЗ [5, 22, 23], другими исследователями описывается как поглощение ODC [12–14]. Доказательство формирования ионов  $\text{Yb}^{2+}$  в сетке алюмосиликатного стекла в результате фотоиндуцированного возбуждения СПЗ также нуждается в дополнительной аргументации, поскольку до настоящего времени о наличии ионов  $\text{Yb}^{2+}$ , восстановленных в результате УФ или ИК облучения, судили только по изменениям в спектрах люминесценции облученных образцов [23, 29, 30]. При этом, однако, в качестве максимума полосы люминесценции ионов  $\text{Yb}^{2+}$  в алюмосиликатном стекле авторами указывались различные длины волн: 700 [29], 390 [30] и 530 нм [23]. Наконец, следует отметить, что люминесценция в видимом диапазоне длин волн может быть также ассоциирована с ODC либо NBOHC [13, 17].

В настоящей работе была поставлена цель: экспериментальным путем доказать, что фотоиндуцированный перенос заряда имеет место в алюмосиликатных световодах, легированных оксидом иттербия, и что в результате возбуждения состояния с переносом заряда часть ионов  $\text{Yb}^{3+}$  восстанавливается до  $\text{Yb}^{2+}$ . Для этого были проведены сравнительные исследования спектров люминесценции и поглощения кристаллов  $\text{Yb}:\text{YAG}$ , в которых явление переноса заряда хорошо изучено, и стекла состава  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ .

### 5. Эксперимент

Объектами исследования были выбраны поперечные срезы заготовок волоконных световодов с составом стекла сердцевины  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  и легированного иттербием кристалла иттрий-алюминиевого граната ( $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , или  $\text{Yb}:\text{YAG}$ ). Необходимость использования тонких срезов заготовок вместо отрезков световодов обусловлена невозможностью измерения поглощения в волоконных све-

Табл. 1. Основные характеристики исследованных образцов.

Образец	Технология изготовления	Химический состав	Концентрация Yb (мас.%)	Концентрация Al (мас.%)	Степень окисления ионов Yb
A	Метод Чохральского	Yb:Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	0.21	21.2	+3
B	MCVD	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :SiO <sub>2</sub>	0.2	1.8	+3
C	MCVD	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :SiO <sub>2</sub>	0	1.7	–
D	Порошок в трубке	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :SiO <sub>2</sub>	0.1	1.5	+2, +3

товодах на длинах волн короче 400 нм вследствие больших потерь на поглощение. Выбор Yb:YAG в качестве объекта для проведения сравнительных исследований спектров поглощения и люминесценции продиктован наличием множества опубликованных результатов по спектроскопии этого кристалла, а также схожестью ближайшего окружения ионов иттербия в нем с матрицей алюмосиликатного стекла [31–33]. Химический состав образцов заготовок и кристалла определялся с точностью до 0.02 мас.% при помощи рентгеновского микроанализатора спектра JEOL JSM-5910LV. Результаты измерений химического состава исследованных образцов 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 и срезы кристалла толщиной 0.2 и 1 мм.

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

В работе использовались два источника облучения образцов: полупроводниковый источник накачки Oclago VMU25A-915-01-R (915 нм) и эксимерный ArF-лазер CL-5000 (193 нм). В обоих случаях лазерный пучок фокусировался на сердцевину заготовки.

Спектры поглощения образцов заготовок в диапазоне длин волн короче 190 нм (область вакуумного УФ) измерялись вакуумным спектрофотометром VUVAS 1000 (McPherson), а спектры поглощения в диапазоне 190–850 нм – спектрофотометром Lambda 900 (PerkinElmer). Для измерения спектров люминесценции использовался мини-спектрометр Maya 2000 Pro (Ocean Opt.).

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

## 6. Результаты

На рис.1 приведены спектры начального УФ поглощения образцов кристалла Yb:YAG (A) и заготовок состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> (B), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> (C). Исследование формы спектра образца B при помощи стандартной методики аппроксимации функциями Гаусса позволило выявить две полосы с максимумами интенсивности на 5.1 и 6.5 эВ. Известна различная интерпретация природы этих полос. Так, в работах [12,13] поглощение в диапазоне 5–6 эВ приписывается ODC различного типа (кремниевым, германиевым, иттербиевым), а в работах [22, 23] – переходам ионов Yb<sup>3+</sup> в СПЗ в сетке стекла. Последняя

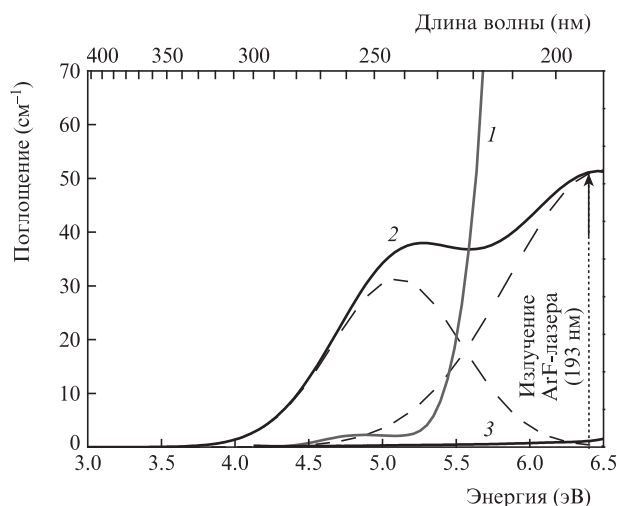


Рис.1. Спектры начального УФ поглощения образцов A (1), B (2) и C (3).

модель является адаптацией известной для легированных кристаллов схемы уровней Yb<sup>3+</sup>, где существование СПЗ подтверждено как экспериментами [26,27], так и квантово-химическими расчетами [34]. Следует отметить отсутствие поглощения вблизи 5 эВ в образце C заготовки состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> (рис.1), что является доказательством связи поглощения с присутствием в сетке стекла ионов иттербия, а не ODC с неизвестной нам структурой.

Для изучения структуры центров окраски мы провели сравнительные исследования спектров люминесценции образцов кристалла A и заготовки B (рис.2), измеренных во время их облучения эксимерным ArF-лазером с длиной

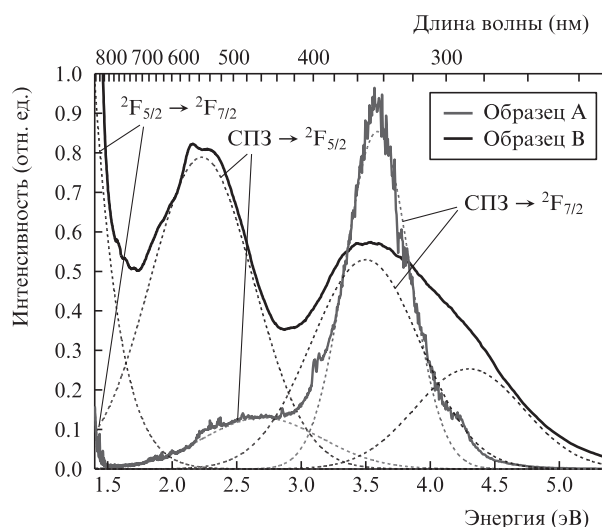


Рис.2. Нормированные спектры люминесценции образцов A и B, полученные при возбуждении излучением ArF-лазера с длиной волны 193 нм (6.4 эВ).

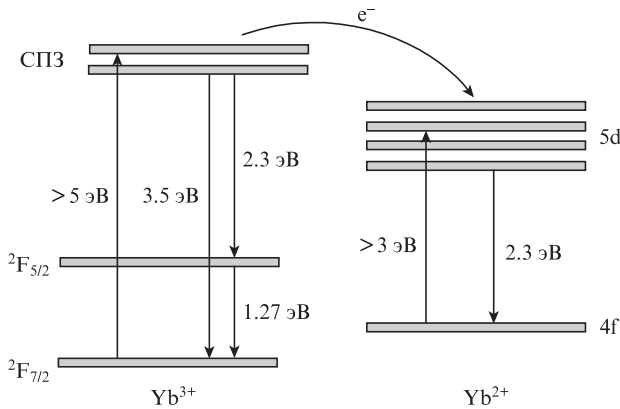
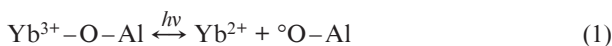


Рис.3. Модель возбуждения иона  $\text{Yb}^{3+}$  в СПЗ и возможной трансформации  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{Yb}^{2+}$ .

волны 193 нм (энергия кванта 6.4 эВ). В спектре образца А видны две полосы люминесценции с максимумами на 2.6 и 3.6 эВ, а также коротковолновый край ИК люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Полосы 2.6 и 3.6 эВ были идентифицированы нами на основе изученных в работах [26, 27] спектров люминесценции  $\text{Yb}:\text{YAG}$  как излучательные переходы вида  $\text{СПЗ} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  и  $\text{СПЗ} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  соответственно (рис.3). Сопоставив положение полос люминесценции из СПЗ (люминесценции с переносом заряда, ЛПЗ) с приведенной на рис.3 схемой уровней  $\text{Yb}^{3+}$ , нетрудно показать, что, независимо от матрицы, расстояние по энергии между двумя ЛПЗ-полосами приблизительно равно энергии перехода  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ , т.е.  $\sim 1$  эВ. Полагая схожим окружение иона  $\text{Yb}^{3+}$  в стекле и кристалле  $\text{Yb}:\text{YAG}$ , мы ожидали зарегистрировать полосы ЛПЗ в образцах заготовки В примерно в том же спектральном диапазоне. Как видно из рис.2, в спектре люминесценции образца В присутствуют полосы с максимумами на 2.3 и 3.5 эВ, а также виден край ИК люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Считая полосы 2.3 и 3.5 эВ связанными с ЛПЗ, мы получили подтверждение аналогичности процессов фотоиндуцированного возбуждения СПЗ в стекле и кристалле.

Согласно работам [27, 34], одним из возможных путей релаксации возбужденных в СПЗ ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в алюминатных кристаллах является захват ими электрона у одного из ближайших атомов кислорода и восстановление таким образом иона  $\text{Yb}^{3+}$  до двухвалентного состояния. Одновременно вблизи образованного иона  $\text{Yb}^{2+}$  должен появиться ОНС. Учитывая, что в стекле состава  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  ионы иттербия окружены преимущественно тетраэдрами  $\text{AlO}_4$ , этот кислородно-дырочный центр, вероятнее всего, будет иметь структуру Al-ОНС. Таким образом, уравнение фотохимической реакции с участием ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и атомов из их ближайшего окружения приобретает вид



(символ « $\circ$ » означает дырку, локализованную на атоме кислорода, что является тождественным Al-ОНС).

Следует однако отметить, что при УФ облучении трансформация ионов  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$  и наведение Al-ОНС вблизи  $\text{Yb}^{2+}$  происходят вследствие прямого возбуждения СПЗ высокоэнергетичным квантом, а при ИК облучении – вследствие так называемого кооперативного возбуждения за счет суммарной энергии кластера из нескольких близкорасположенных ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Модель такого ко-

оперативного возбуждения СПЗ, в основе которой лежит обмен энергией между соседними парами ионов  $\text{Yb}^{3+}$  (иттербиевыми димерами), была ранее предложена для кристаллов  $\text{Yb}:\text{YAG}$  [35]. В рамках этой модели излучение, производимое парой одновременно возбужденных ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , является хорошо известной в кристаллах и стеклах кооперативной люминесценцией с энергией кванта  $\sim 2.6$  эВ. Поглощение кванта этой люминесценции соседней парой возбужденных ионов, приводящее к возбуждению СПЗ ( $2.6 \times 2 = 5.2$  эВ), является намного более вероятным, чем предложенный в [8] процесс генерации УФ квантов с энергией  $E \geq 5$  эВ в результате многофотонного поглощения квантов излучения накачки либо люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  с энергией  $\sim 1.3$  эВ.

Следующим этапом нашей работы был поиск доказательства частичной ионной конверсии  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$  при возбуждении СПЗ у ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в стекле состава  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ . Известно, что в алюминатных кристаллах ионы  $\text{Yb}^{2+}$  имеют несколько полос поглощения в УФ диапазоне длин волн: 410, 345 и 300 нм (3, 3.6 и 4.1 эВ), соответствующих переходам из основного 4f-состояния в одно из возбужденных 5d-состояний [36]. Такие же полосы поглощения наблюдали авторы [22, 37] в спектре алюмосиликатного стекла, изготовленного в условиях восстановительной атмосферы. Согласно [36] излучательная релаксация возбужденных ионов  $\text{Yb}^{2+}$  из 5d-состояния в 4f-состояние проявляется в виде люминесценции с максимумом на длине волны  $\sim 550$  нм (2.3 эВ), которая может быть зарегистрирована даже при комнатной температуре. С целью изучения оптических свойств ионов  $\text{Yb}^{2+}$  в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  нами была изготовлена заготовка D в условиях восстановительной атмосферы. Спектр ее пропускания в УФ диапазоне приведен на рис.4. Путем аппроксимации формы спектра функциями Гаусса можно выделить пять полос поглощения: 3.1, 3.7, 4.1, 4.6 и 5.2 эВ, из них полосы 3.1, 3.7 и 4.1 эВ могут быть отнесены, согласно [36], к поглощению ионов  $\text{Yb}^{2+}$ .

Следовало ожидать проявления полос поглощения ионов  $\text{Yb}^{2+}$  и в спектре образца заготовки В после воздействия на него ИК излучения накачки с длиной волны 915 нм. Однако форма спектра облученного образца (рис.5) оказалась слишком сложной для того, чтобы убедительно выявить известные полосы, связанные с поглощением

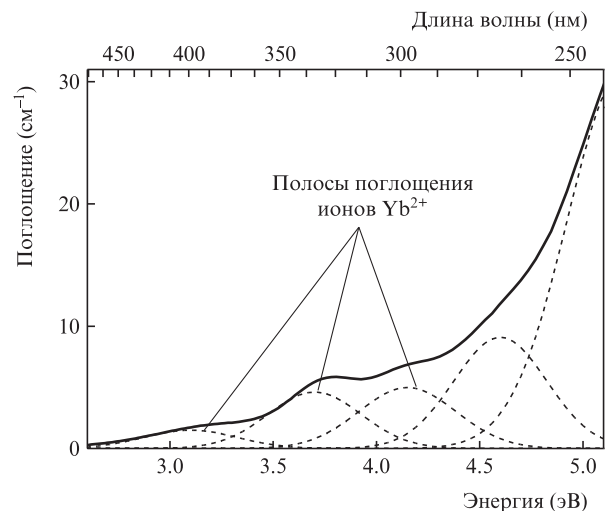


Рис.4. Спектр начального УФ поглощения образца D, содержащего ионы  $\text{Yb}^{2+}$ .

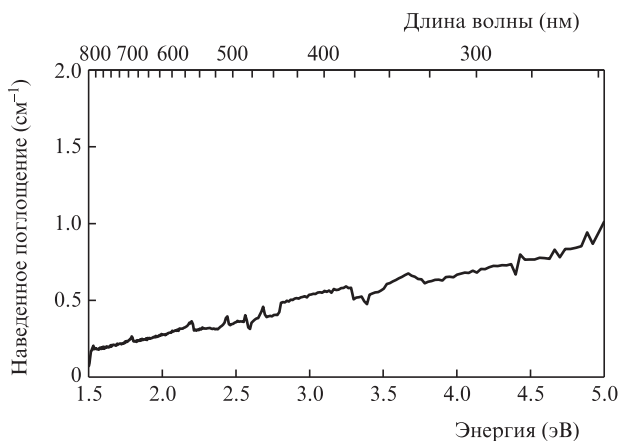
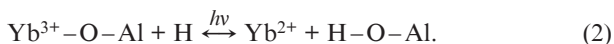


Рис.5. Спектр наведенного поглощения образца В после ИК облучения с длиной волны 915 нм (1.3 эВ).

ионов  $Yb^{2+}$ . Предположив, что в данном случае поглощение ионов  $Yb^{2+}$  сильно перекрывается более интенсивным поглощением Al-ОНС, мы попытались найти способ устранить или хотя бы уменьшить его вклад. Как следует из результатов анализа спектров ЭПР [38], образования Al-ОНС не происходит в присутствии в сетке стекла молекулярного водорода, который активно реагирует с этими дефектами и формирует таким образом устойчивые гидроксильные группы, не имеющие полос поглощения в УФ и видимом диапазонах длин волн. В присутствии водорода уравнение фотохимической реакции принимает вид



Следует особо отметить, что такая реакция, в отличие от описываемой уравнением (1), является в гораздо меньшей степени обратимой из-за высокой энергии связи O-H. Таким образом, при одинаковых условиях УФ или ИК облучения сетки стекла наведение ионов  $Yb^{2+}$  в присутствии водорода будет происходить более эффективно, чем без него. В спектре образца В, насыщенного предварительно  $H_2$  и облученного затем излучением накачки с длиной волны 915 нм (рис.6), отчетливо видны полосы поглощения ионов  $Yb^{2+}$  – 3.1, 3.7, 4.1 эВ, такие же, как в спектре образца D.

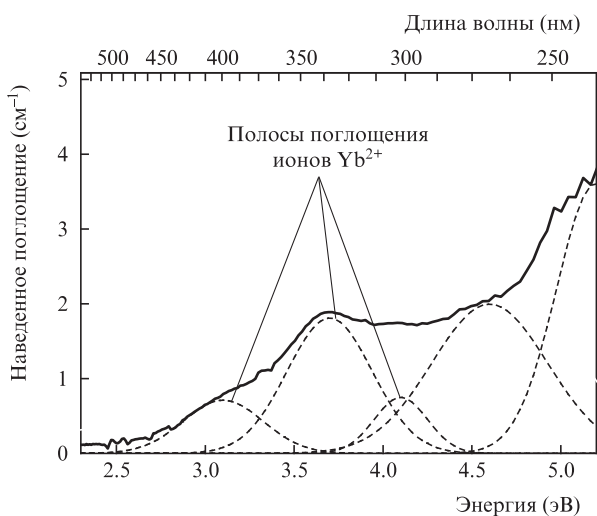


Рис.6. Спектр наведенного поглощения предварительно насыщенного молекулярным водородом образца В после ИК облучения с длиной волны 915 нм (1.3 эВ).

Появление ионов  $Yb^{2+}$  в образцах В, облученных УФ и ИК излучением, было зафиксировано нами также и при наблюдении характерной полосы люминесценции с максимумом вблизи энергии 2.3–2.4 эВ. Люминесценция возбуждалась УФ светодиодом с максимумом интенсивности излучения на длине волны 380 нм (3.25 эВ), гарантированно попадающего в область поглощения ионов  $Yb^{2+}$ . Излучение диода вводилось параллельно оси сердцевинки образца, а регистрация люминесценции осуществлялась под углом  $90^\circ$  к направлению ввода при помощи приемного световода. Из рис.7 видно, что в облученных образцах В наблюдается картина, схожая по форме люминесценции с образцом D (рис.8), причем наибольшая интенсивность люминесценции была в образце, насыщенном предварительно  $H_2$ . Отметим также, что различная интенсивность пика излучения УФ диода, регистрируемая в спектрах люминесценции, объясняется вариациями наведенного показателя преломления в сердцевине облученных образцов и поэтому не должна приниматься во внимание.

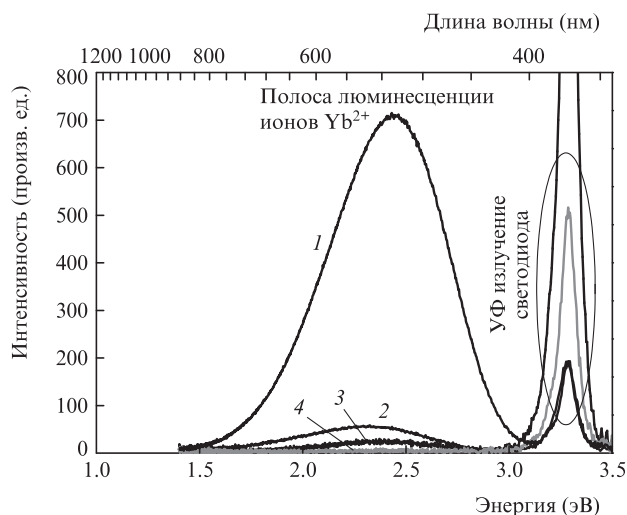


Рис.7. Спектры люминесценции, полученные при возбуждении УФ излучением светодиода с длиной волны 380 нм (3.25 эВ) образцов В: насыщенного  $H_2$  и облученного на  $\lambda = 193$  нм (1), облученных на  $\lambda = 193$  (2) и 915 нм (3) и необлученного образца (4).

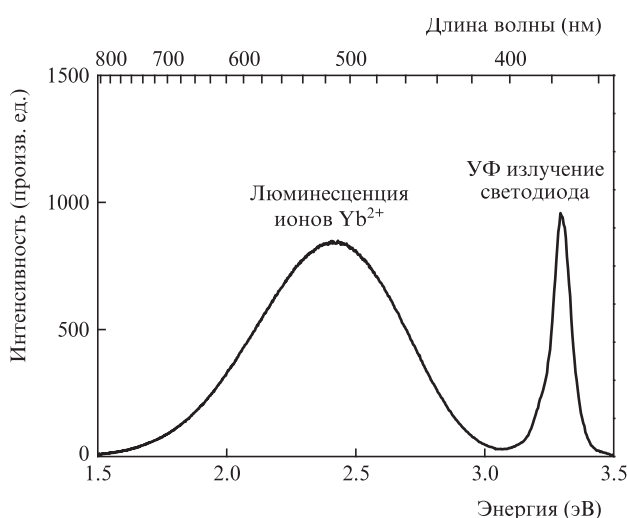


Рис.8. Спектр люминесценции образца D, полученный при возбуждении УФ излучением светодиода с длиной волны 380 нм (3.25 эВ).

Таким образом, зарегистрировав полосы поглощения и люминесценции ионов  $\text{Yb}^{2+}$  в облученных образцах заготовок с составом стекла  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ , мы считаем установленным факт ионной конверсии  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$  в процессе фотопотемнения активных световодов.

## 7. Обсуждение

Обобщив результаты исследования спектров поглощения и люминесценции образца В, мы связали происхождение полос поглощения 5.1 и 6.5 эВ с переходами  $\text{Yb}^{3+}$  в СПЗ. В пользу этой гипотезы свидетельствует регистрация в образце В двух характерных для ЛПЗ в алюминатных кристаллах полос на 2.3 и 3.5 эВ во время его облучения квантами с энергией 6.4 эВ (полагаем, что при таком типе облучения происходит прямое возбуждение СПЗ через поглощение УФ кванта). Также при УФ облучении нами была зарегистрирована ИК люминесценция ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , соответствующая переходу  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ , а в облученных образцах – видимая люминесценция ионов  $\text{Yb}^{2+}$ , в которые трансформировалась часть ионов  $\text{Yb}^{3+}$  согласно показанной на рис.3 схеме.

Кроме того, можно утверждать, что приведенная на рис.3 схема трансформации ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в ионы  $\text{Yb}^{2+}$  остается в силе также и в случае кооперативного возбуждения СПЗ при ИК облучении, которое является результатом поглощения ионом  $\text{Yb}^{3+}$  энергии соседних с ним нескольких (не менее четырех) ионов, эквивалентной энергии УФ кванта (5–6 эВ). Так, после облучения ИК квантами излучения накачки с энергией 1.3 эВ образца В в нем была зарегистрирована люминесценция ионов  $\text{Yb}^{2+}$ , что говорит об изменении степени окисления части кооперативно возбужденных в СПЗ ионов иттербия с +3 до +2. Таким образом, ионная конверсия  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$  в стекле состава  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  аналогична описанной ранее модели для алюминатных кристаллов  $\text{Yb}:\text{YAG}$  и  $\text{Yb}:\text{AG}$  [27], а следовательно, происходит одинаковым образом как при кооперативном, так и при прямом возбуждении СПЗ.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что механизм фотопотемнения активных световодов при воздействии ИК излучения накачки с длиной волны в диапазоне 915–976 нм связан с начальным кооперативным возбуждением СПЗ ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , приводящим к захвату этими ионами электронов с ближайших к ним орбиталей атомов кислорода, и конечной релаксацией возбужденного состояния всего комплекса в виде стабильной пары дефектов «восстановленный ион  $\text{Yb}^{2+}$ –дырочный центр Al-ОНС». Вклад полосы поглощения Al-ОНС с максимумом 2.3 эВ (540 нм) оказывает, по нашему мнению, решающее влияние на рост оптических потерь в видимом и ближнем ИК диапазонах длин волн (400–1000 нм).

Необходимо также отметить значительный сдвиг максимума (~1.5 эВ) СПЗ-поглощения в длинноволновую область спектра в стекле состава  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  по сравнению с исследованным нами в предыдущей работе [39] составом  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ , у которого положение максимума приходится на значение энергии ~6.5 эВ. Этот сдвиг является одним из ключевых факторов, объясняющих низкую скорость и границу насыщения фотопотемнения  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -световодов. Поскольку, во-первых, в таких световодах для возбуждения СПЗ необходимо взаимодействие не четырех, а минимум пяти близко

расположенных ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , что является гораздо менее вероятным процессом и проявляется в существенном замедлении динамики наведения оптических потерь. А во-вторых, увеличение минимально необходимого для кооперативного взаимодействия числа близко расположенных ионов  $\text{Yb}^{3+}$  с четырех в  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  до пяти в  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  резко уменьшает количество иттербиевых кластеров в сетке стекла, в которых потенциально возможна реализация возбуждения СПЗ (именно этот фактор мы считаем ответственным за низкий уровень насыщения потерь в  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -световодах).

## 8. Заключение

Проведен сравнительный анализ спектров люминесценции образцов заготовок состава  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  и кристаллов  $\text{Yb}:\text{YAG}$ , измеренных при воздействии УФ излучения с длиной волны 193 нм (6.4 эВ). В спектрах люминесценции заготовок и кристаллов зарегистрированы полосы, соответствующие излучательной релаксации ионов  $\text{Yb}^{3+}$  из состояния с переносом заряда. Установлено соответствие полос 5.1 и 6.5 эВ в спектрах начального УФ поглощения  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -заготовок переходам ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в СПЗ. Показано, что в стекле сердцевинного состава  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  при УФ облучении имеет место фотоиндуцированный процесс возбуждения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в СПЗ, аналогичный описанному ранее для кристаллов  $\text{Yb}:\text{YAG}$ . В спектрах поглощения образцов заготовок, предварительно облученных ИК (915 нм) источниками излучения, были обнаружены полосы поглощения ионов  $\text{Yb}^{2+}$ , а в спектрах люминесценции данных образцов выявлена полоса с максимумом 2.3 эВ (540 нм), соответствующая переходам ионов  $\text{Yb}^{2+} 5d \rightarrow 4f$ .

Таким образом, для состава стекла сердцевинного  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  впервые экспериментально подтверждена модель механизма фотопотемнения, базирующаяся на одновременной генерации пар дефектов «алюминиевый кислородно-дырочный центр–ион  $\text{Yb}^{2+}$ » вследствие фотоиндуцированного возбуждения СПЗ в ионах  $\text{Yb}^{3+}$  и последующего за ним захвата электрона ионом иттербия у одного из ближайших к нему атомов кислорода.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-19-01572)

1. Koponen J., Söderlund M.J., Tammela S.K.T., Po H. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5990**, 599008 (2005).
2. Shubin A., Yashkov M., Melkumov M., Smirnov S., Bufetov I., Dianov E. *CLEO/Europe-IQEC 2007* (Germany, Munich, 2007, CJ3-1-THU).
3. Manek-Hönniger I., Boulet J., Cardinal T., Guillen F., Ermeneux S., Podgorski M., Bello Doua R., Salin F. *Opt. Express*, **15** (4), 1606 (2007).
4. Arai T., Ichii K., Tanigawa S., Fujimaki M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7914**, 79140K (2011).
5. 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).
6. Sim F., Catlow C.R.A., Dupuis M., Watts J.D. *J. Chem. Phys.*, **95** (6), 4215 (1991).
7. Zyubin A.S., Mebel A.M., Lin S.H. *J. Chem. Phys.*, **119** (21), 11408 (2003).
8. Jetschke S., Unger S., Röpke U., Kirchhof J. *Opt. Express*, **15** (22), 14838 (2007).
9. Koponen J., Söderlund M.J., Hoffman H.J., Kliner D.A.V., Koplou J.P., Hotoleanu M. *Appl. Opt.*, **47** (9), 1247 (2008).
10. Sen S., Rakhmatullin R., Gubaydullin R., Silakov A. *J. Non-Crystal Solids*, **333**, 22 (2004).

11. Sen S., Rakhmatullin R., Gubaydullin R., Pöppl A. *Phys. Rev. B*, **74**, 100201 (2006).
12. Yoo S., Basu C., Boyland A.J., Sones C., Nilsson J., Sahu J.K., Payne D. *Opt. Lett.*, **32** (12), 1626 (2007).
13. Carlson C.G., Keister K.E., Dragic P.D., Croteau A., Eden J.G. *J. Opt. Soc. Am. B*, **27** (10), 2087 (2010).
14. Mattsson K.E. *Opt. Express*, **19** (21), 19797 (2011).
15. Trukhin A.N., Troks J., Griscom D.L. *J. Non-Crystal. Solids*, **353**, 1560 (2007).
16. Griscom D.L. *J. Non-Crystal. Solids*, **357**, 1945 (2011).
17. Dragic P.D., Carlson C.G., Croteau A. *Opt. Express*, **16** (7), 4688 (2008).
18. Peretti R., Gonnet C., Jurduc A.-M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **8257**, 825705 (2012).
19. Kirchhof J., Unger S., Jetschke S., Schwuchow A., Leich M., Reichel V. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7195**, 71950S (2009).
20. Skuja L. *J. Non-Crystal. Solids*, **239**, 16 (1998).
21. Trukhin A., Poumellec B., Garapon J. *J. Non-Crystal. Solids*, **332**, 153 (2003).
22. Engholm M., Norin L. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7195**, 71950T (2009).
23. Rydberg S., Engholm M. *Opt. Express*, **21** (6), 6681 (2013).
24. Дианов Е.М., Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Чернов П.В. *Физика и химия стекла*, **25** (2), 189 (1999).
25. Герасимова В.И., Чернов П.В. *Физика и химия стекла*, **26** (4), 515 (2000).
26. Pieterse L., Heeroma M., Heer E., Meijerink A. *J. Luminesc.*, **91**, 177 (2000).
27. Guerassimova N., Garnier N., Dujardin C., Petrosyan A.G., Pedrini C. *J. Luminesc.*, **94–95**, 11 (2001).
28. Deschamps T., Ollier N., Vezin H., Gonnet C. *J. Chem. Phys.*, **136**, 014503 (2012).
29. Kir'yanov A.V., Barmenkov Yu.O., Mendoza-Santoyo F., Cruz J.L., Andres M.V. *Laser Phys. Lett.*, **12** (5), 898 (2008).
30. Ollier N., Doualan J.-L., Pukhkaya V., Charpentier T., Moncorgé R., Sen S. *J. Non-Crystal. Solids*, **357**, 1037 (2011).
31. Xu Y.-N., Ching W.Y. *Phys. Rev. B*, **59** (16), 10530 (1999).
32. Chen Y.F., Lim P.K., Lim S.J., Yang Y.J., Hu L.J., Chiang H.P., Tse W.S. *J. Raman Spectrosc.*, **34**, 882 (2003).
33. Sampaio J.A., Gama S. *Phys. Rev. B*, **69**, 104203 (2004).
34. Krasikov D.N., Scherbinin A.V., Vasil'ev A.N., Kamenskikh I.A., Mikhailin V.V. *J. Luminesc.*, **128**, 1748 (2008).
35. Ishi T. *J. Chem. Phys.*, **122**, 024705 (2005).
36. Henke M., Perßon J., Küick S. *J. Luminesc.*, **87–89**, 1049 (2000).
37. Kirchhof J., Unger S., Schwuchow A., Jetschke S., Reichel V., Leich M., Scheffel A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7598**, 75980B (2010).
38. Hentz R.R., Wickenden D.K. *J. Phys. Chem.*, **73** (4), 817 (1969).
39. Рыбалтовский А.А., Умников А.А., Бобков К.К., Липатов Д.С., Романов А.Н., Лихачев М.Е., Сулимов В.Б., Гурьянов А.Н., Бубнов М.М., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **43** (11), 1037 (2013).