

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ РАДИОТЕХНИКИ И
ЭЛЕКТРОНИКИ ИМ. В.А. КОТЕЛЬНИКОВА РАН



На правах рукописи

САВЕЛЬЕВ ЕВГЕНИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**КЛАСТЕРИЗАЦИЯ ИТТЕРБИЯ В ОПТИЧЕСКИХ
ВОЛНОВОДАХ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

профессор Голант Константин Михайлович

Москва – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. Кварцевые стёкла, легированные редкоземельными элементами. Свойства и применение (обзор литературы).....	11
1.1. Спектрально-люминесцентные свойства ионов редкоземельных элементов и их практическое применение в квантовой электронике.....	11
1.1.1. Неодим (электронная конфигурация $Xe4f^46s^2$).....	13
1.1.2. Эрбий (электронная конфигурация $Xe4f^{12}6s^2$).....	14
1.1.3. Тулий (электронная конфигурация $Xe4f^{13}6s^2$).....	14
1.1.4. Гольмий (электронная конфигурация $Xe4f^{11}6s^2$).....	15
1.1.5. Иттербий (электронная конфигурация $Xe4f^{14}6s^2$).....	16
1.2. Растворимость редкоземельных ионов в кварцевых стёклах.....	18
1.3. Процессы переноса энергии между активными ионами.....	19
1.3.1. Кросс-релаксация.....	20
1.3.2. Кооперативная ап-конверсия.....	22
1.3.3. Концентрационное тушение в кварцевых стёклах, легированных иттербием.....	23
1.4. Зависимость абсорбционно-люминесцентных характеристик кварцевого стекла от концентрации ионов Yb^{3+}	24
1.5. Особенности технологий изготовления заготовок для вытяжки активного оптического волокна на основе кварцевого стекла	26
1.6. Состояние проблемы и постановка задачи.....	29
ГЛАВА 2. Экспериментальные образцы и методы их исследования..	31
2.1. Синтез стекла и изготовление полосковых волноводов.....	31
2.2. Исследование структуры стекла с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов.....	32
2.3. Тепловой режим на опорной поверхности в процессе плазмохимического осаждения стекла методом SPCVD.....	42

2.4. Схемы измерения спектров потерь и параметров люминесценции полосковых оптических волноводов.	44
2.5. Выводы.....	46
ГЛАВА 3. Спектры оптических потерь полосковых световодов.....	48
3.1. Использование параметров спектра рэлеевского рассеяния в качестве инструмента для определения размера кластеров.....	48
3.2. Экспериментальные данные и обсуждение полученных результатов.....	51
3.2.1. Оценка объема кластеров по данным спектров рассеяния.....	51
3.2.2 Изменение спектров поглощения ионов Yb^{3+} , вызванное проплавлением стекла.....	57
3.3. Выводы.....	63
ГЛАВА 4. Спектры и кинетика одноионной и кооперативной люминесценции Yb^{3+} в оптических полосковых волноводах	64
4.1. Оценка концентрации ионов Yb^{3+} по спектрам поглощения и времени жизни люминесценции	64
4.2. Кооперативная люминесценция.....	66
4.3. Экспериментальные данные и обсуждение полученных результатов.....	67
4.3.1. Спектры одноионной и кооперативной люминесценции.....	67
4.3.2. Время жизни одноионной и кооперативной люминесценции.....	72
4.3.3. Влияние размеров кластеров на нагрев окружения активных ионов.....	80
4.4. Выводы.....	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	89
ЛИТЕРАТУРА.....	91

ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие волоконной оптики началось с 70-ых годов XX-го века и было связано с изобретением первых полупроводниковых лазеров [1] и созданием на основе кварцевого стекла технологии изготовления оптических волокон с низкими потерями. Позже появились волоконные лазеры, в которых использовались световоды, содержащие в сердцевине стекло, легированное редкоземельными ионами. Первый лазер такого типа был получен на основе волокна, легированного ионами неодима (Nd^{3+}) [2]. На сегодняшний день наиболее востребованными являются волоконные лазеры и усилители на основе ионов эрбия (Er^{3+}). Эрбиевые усилители используются главным образом в волоконных линиях связи, благодаря совпадению спектральной полосы усиления ионов Er^{3+} с третьим окном прозрачности кварцевых волоконных световодов ($\sim 1,55$ мкм). Волоконные лазеры на ионах тулия (Tm^{3+}) и гольмия (Ho^{3+}) нашли основное своё применение в медицине, из-за большого коэффициента поглощения на длинах волн излучения таких лазеров молекулами воды в тканях (1,98 мкм). Также они используются в приборах, требующих использования лазерного излучения безопасного для глаз (например, лазерные дальнометры или источники для зондирования атмосферы).

Особое место среди редкоземельных активаторов занимает иттербий (Yb), на основе которого были получены волоконные лазеры с наибольшей среди всех редкоземельных активаторов выходной мощностью. С момента появления первых образцов волоконных лазеров на основе ионов Yb^{3+} их максимальная выходная мощность, полученная в экспериментах, постоянно растет и уже достигла значения ~ 10 кВт для одномодового варианта при непрерывном режиме работы [3]. Возможность такого успеха обусловлена сравнительной простотой энергетического спектра электронов 4f оболочки ионов Yb^{3+} , благодаря которой устраняются многие нежелательные пути релаксации электрона из метастабильного в основное состояние [4], (таких

как ап-конверсия или кросс-релаксация [5,6]), присущих другим редкоземельным ионам с более сложной энергетической диаграммой f-электронов (Er^{3+} , Tm^{3+} , Nd^{3+} и др.). Отсутствие в энергетическом спектре возможности для дополнительных путей релаксации, а также небольшая величина квантового дефекта при фотовозбуждении метастабильного состояния позволяют добиться высоких характеристик лазерных материалов, легированных иттербием [7]. В то же время для создания еще более мощных волоконных и волноводных лазеров желательно дальнейшее увеличение концентрации иттербия в стекле при сохранении квантового выхода люминесценции, что позволило бы сократить длину активной части волновода и тем самым ослабить негативное влияние нелинейных эффектов, существенных при больших плотностях оптической мощности.

Главная трудность на пути создания высококонцентрированных активных оптических волноводов состоит в том, что с увеличением концентрации ионов активатора в матрице материала-основы твердотельного лазера часто теряется однородность их пространственного распределения в сетке стекла или кристалла. В предельном случае происходит образование кластеров. Динамика кластеризации определяется взаимной растворимостью оксидов, зависит от состава матрицы-основы, концентрации активатора, а также от технологии изготовления твердых растворов [8-10]. Образование кластеров, которые характеризуются аномально близко расположенными относительно друг друга ионами активатора, приводит к тушению возбужденного состояния метастабильного лазерного уровня, а также к увеличению потерь в оптическом волноводе, связанных с рассеянием света.

Основной предпосылкой для появления кластеров является высокая концентрация ионов активатора при их недостаточной растворимости в материале матрицы. С этой точки зрения аморфный диоксид кремния является не лучшей матрицей для редкоземельных ионов. Однако, благодаря уникальной возможности изготовления на его основе оптического волокна, именно кварцевое стекло остается в настоящее время основой для

изготовления волоконных лазеров и усилителей (см., напр., [11]). Поэтому весьма актуален вопрос о максимально возможных значениях концентраций активаторов, в частности, иттербия, которых можно достичь в оптоволокне на основе кварцевого стекла без снижения эффективности оптического усиления в нем.

Весьма перспективным подходом к получению кварцевого стекла с высокой концентрацией редкоземельных активаторов является применение технологии газофазного синтеза в плазме поверхностного СВЧ разряда пониженного давления SPCVD (surface-plasma chemical vapor deposition) [12], которая позволяет получать стабильный, однородно легированный аморфный диоксид кремния. Формирование сетки стекла в технологии SPCVD является результатом хемосорбции двухатомных молекул оксидов, синтезированных в плазме, при температурах подложки ниже температуры стеклования соответствующего расплава. Тем самым стеклообразный слой твердого раствора формируется, минуя стадию плавления. Ранее было показано [13, 14], что для ионов эрбия, внедренных в кварцевое стекло методом SPCVD, именно стадия последующего проплавления осажденного слоя приводит к образованию кластеров. Это было установлено, в частности, в экспериментах по воздействию проплавления на спектры и кинетику основной (${}^2I_{13/2} \rightarrow {}^2I_{15/2}$) и апконверсионной (${}^4I_{13/2} + {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{11/2} + {}^4I_{15/2}$ и ${}^4I_{11/2} + {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} + {}^4S_{3/2}$) люминесценции ионов Er^{3+} .

Целью данной диссертационной работе являлось исследование кластеризации ионов иттербия в стеклах, синтезированных в процессе SPCVD. При этом было необходимо найти решение следующих трех основных задач, связанных с проблемой получения эффективного стекла на основе аморфного диоксида кремния для создания сильно легированных иттербием оптических волноводов. Во-первых, необходимо было выяснить, как влияет проплавление осажденного в SPCVD слоя на однородность распределения ионов иттербия в матрице кварцевого стекла с различным содержанием алюминия и фосфора. Во-вторых, определить влияние

химического состава матрицы стекла и высоких температур (близких к точке плавления кварцевого стекла) на структуру иттербиевых кластеров. В-третьих, детально исследовать влияние размеров и атомной структуры кластеров на спектрально-люминесцентные характеристики ионов Yb^{3+} в кварцевом стекле.

Для решения обозначенных выше задач нами проведено экспериментальное исследование спектров поглощения и рассеяния света, а также спектров и кинетики фотолюминесценции ионов Yb^{3+} в оптических волноводах, специально изготовленных на основе проплавленных и не проплавленных слоев кварцевого стекла, синтезированных в процессе SPCVD и обладающих различным содержанием иттербия, алюминия и фосфора.

С этой целью нами была развита методика изготовления оптических волнопроводов и проведены измерения их спектрально-люминесцентных характеристик до и после проведения процедуры проплавления осажденного в плазмохимическом процессе стекла. Диссертационная работа суммирует полученные результаты по влиянию проплавления на спектры поглощения и люминесценции, а также на время жизни ионов Yb^{3+} в возбужденном состоянии. Основываясь на данных, впервые полученных в нашей работе, мы делаем несколько выводов о влиянии размеров иттербиевых кластеров и упорядоченности их атомной структуры на спектральные характеристики оптических волнопроводов. Главным выводом, обобщающим полученные нами данные экспериментов, является установление того факта, что решающим фактором, влияющим на спектральные свойства ионов Yb^{3+} , является средний размер кластеров в образце и их химический состав. Показано, что принципиальным также является создание технологических режимов, препятствующих кристаллизации кластеров в образцах, содержащих фосфор и иттербий в виде YbPO_4 . Это существенно меняет известные представления о пользе добавления фосфора в качестве единственного модификатора кварцевого стекла при изготовлении

активированных иттербием заготовок для вытяжки волокна с использованием технологии SPCVD. Определена максимальная концентрация иттербия (~0,2 ат. %), при которой образцы кварцевого стекла, содержащие в своём составе только примесь иттербия и прошедшие стадию проплавления, обладают меньшим средним размером кластеров по сравнению с образцами из того же стекла, не подвергавшегося проплавлению.

Важным результатом представленных в диссертационной работе исследований является установление возможности проплавления приповерхностных слоёв стекла в процессе осаждения методом SPCVD под действием избыточного выделения тепла, вызванного протеканием на опорной поверхности экзотермических плазмохимических реакций. Показано, что в этом случае образуется аморфный слой с неоднородной структурой, в котором присутствуют атомные конгломераты с участием иттербия, алюминия и фосфора.

Показано, что ионы Yb^{3+} , лежащие на поверхности кластера, выполняют функцию акцепторов возбуждения. Установлено, что при содержании в образце алюминия в количествах, превышающих содержание иттербия, размер иттербиевых кластеров не влияет на время жизни люминесценции.

Результаты диссертационной работы значительно расширяют понимание сути микроскопических процессов, протекающих при осаждении активных слоёв кварцевого стекла методом SPCVD и тем самым предоставляют возможность для дальнейшей оптимизации технологического процесса изготовления активированных заготовок для вытяжки волокна по данной технологии. Развита нами и представленная в диссертационной работе совокупность методик измерения спектрально-люминесцентных свойств оптических волноводов может быть использована при изучении стекол, полученных методом SPCVD и обладающих любым химическим составом.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения.

В первой главе сделан обзор литературы, в которой описываются общие свойства редкоземельных ионов, наиболее часто используемых при изготовлении волоконных лазеров. Особое внимание уделено различным способам концентрационного тушения люминесценции этих активных центров. Рассмотрена технология SPCVD и её преимущества по сравнению с другими стандартными технологиями синтеза стекол для активных волноводов и волоконных световодов.

Во второй главе описан процесс изготовления образцов оптических волноводов на основе активированного иттербием кварцевого стекла, использованных в наших экспериментах. Представлены результаты по их структурному исследованию с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов. Показана возможность образования в образцах дополнительно легированных фосфором кристаллических кластеров YbPO_4 . Описаны процессы, влияющие на образование кластеров непосредственно в процессе осаждения активного слоя стекла. Показана возможность расчёта концентраций активных ионов в образцах по спектрам поглощения и данных по времени жизни Yb^{3+} в метастабильном состоянии. Даны использованные в экспериментах схемы измерения спектров потерь и люминесценции оптических волноводов.

В третьей главе представлены результаты исследования параметров спектров рэлеевского рассеяния в изготовленных образцах оптических волноводов. Рассмотрена возможность их применение в качестве инструмента для изучения однородности распределения активаторов в сетке стекла. Анализируются спектры потерь различных оптических волноводов и, в частности, спектры поглощения внедренных в стекло ионов Yb^{3+} . Дана оценка влияния проплавления на размер кластеров и спектры поглощения ионов Yb^{3+} в кварцевых стеклах с различными добавками, синтезированных в процессе SPCVD. Показано, что воздействие проплавления на однородность

распределения ионов Yb^{3+} зависит как от концентрации иттербия, так и от присутствия в кварцевом стекле со-легирующих добавок.

В четвёртой главе обсуждаются спектральные и временные характеристики люминесценции ионов Yb^{3+} , полученные в различных оптических волноводах при различных концентрациях активатора и со-легирующих элементов (фосфора и алюминия). Получена зависимость времени жизни люминесценции от среднего размера кластера с иттербием в стекле.

Материалы, представленные в диссертации, докладывались на всероссийских (2 доклада) и международных (3 доклада) конференциях: 56-й Всероссийской научной конференции МФТИ, Москва, 2013, II-й Всероссийской конференции по фотонике и информационной оптике, Москва, МИФИ, 2013, международной конференции по когерентной и нелинейной оптике (ICONO 2013) и международной конференции по лазерам, приложениям и технологиям (LAT 2013), Москва, 2013, 23-м международной конгрессе по стеклу (IGG 2013), Прага, 2013, V-й международной конференции по фотонике и информационной оптике, МИФИ, Москва, 2016.

Материалы диссертационной работы были опубликованы в следующих рецензируемых журналах (5 статей): «Нелинейный мир» (2 статьи), «Optical Materials Express», «Optical Materials» (2 статьи).

Глава 1. Кварцевые стёкла, легированные редкоземельными элементами. Свойства и применение (обзор литературы)

1.1. Спектрально-люминесцентные свойства ионов редкоземельных элементов и их практическое применение в квантовой электронике

Необычно узкие линии поглощения в соединениях, содержащих редкоземельные элементы, были впервые обнаружены в 1906 году при изучении YPO_4 , содержащего следы эрбия (Er), церия (Ce) и тория (Th) [15]. Низкотемпературные измерения этих линий поглощения показали, что они могут быть такими же узкими, как и линии в свободных атомах и молекулах. Только в 1930 году было предположено, что эти полосы поглощения могут относиться к электронным переходам внутри 4f конфигурации, которые с тех пор называют f-f переходами. Электроны в 4f оболочке редкоземельного элемента экранированы от окружающей его матрицы заполненными 5s и 5d оболочками и, таким образом, практически не подвержены влиянию полей химических связей, образуемых между редкоземельными ионами и остовом, внутри которого они находятся. Как следствие, влияние матрицы на оптические переходы внутри 4f оболочки мало, что приводит к узкополосным спектрам, которые схожи со спектрами свободных ионов. Но оставался вопрос: как внутри конфигурационные переходы, запрещённые правилами отбора по чётности (правило Лапорта) могут быть такими интенсивными? Это происходит по нескольким причинам:

- 1) В случае, когда узел симметрии не обладает центром инверсии, гамильтониан может содержать нечётные термы. Эти термы вводят в 4f волновые функции небольшие компоненты противоположной чётности и конфигурации, обладающие более высокой энергией, такие как $4f^{N-1}5d$. То есть интенсивность таких переходов определяется симметрией узла, в котором находится активный ион.

2) Другой причиной нарушения правила отбора по чётности являются колебания решетки, из-за которых возникает мгновенное нарушение центральной симметрии узла.

3) Некоторые f-f переходы разрешены, как магнитные дипольные переходы.

Все три причины имеют сравнимый вклад в силу осциллятора.

Вычисление интенсивностей переходов между уровнями энергии в ионах лантаноидов стало возможным благодаря теоретическим работам Джуда [16] и Офельта [17], опубликованным в 1962 году. В наше время теория Джуда-Офельта часто используется для описания и предсказания спектров ионов редкоземельных ионов, встроенных в стёкла и кристаллы, в частности для предсказания люминесцентных свойств на основании спектров поглощения.

Несмотря на большое разнообразие редкоземельных элементов наиболее часто используемыми являются Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} и Yb^{3+} , схематическое изображение энергетических уровней которых представлено на рис. 1.1 [18].

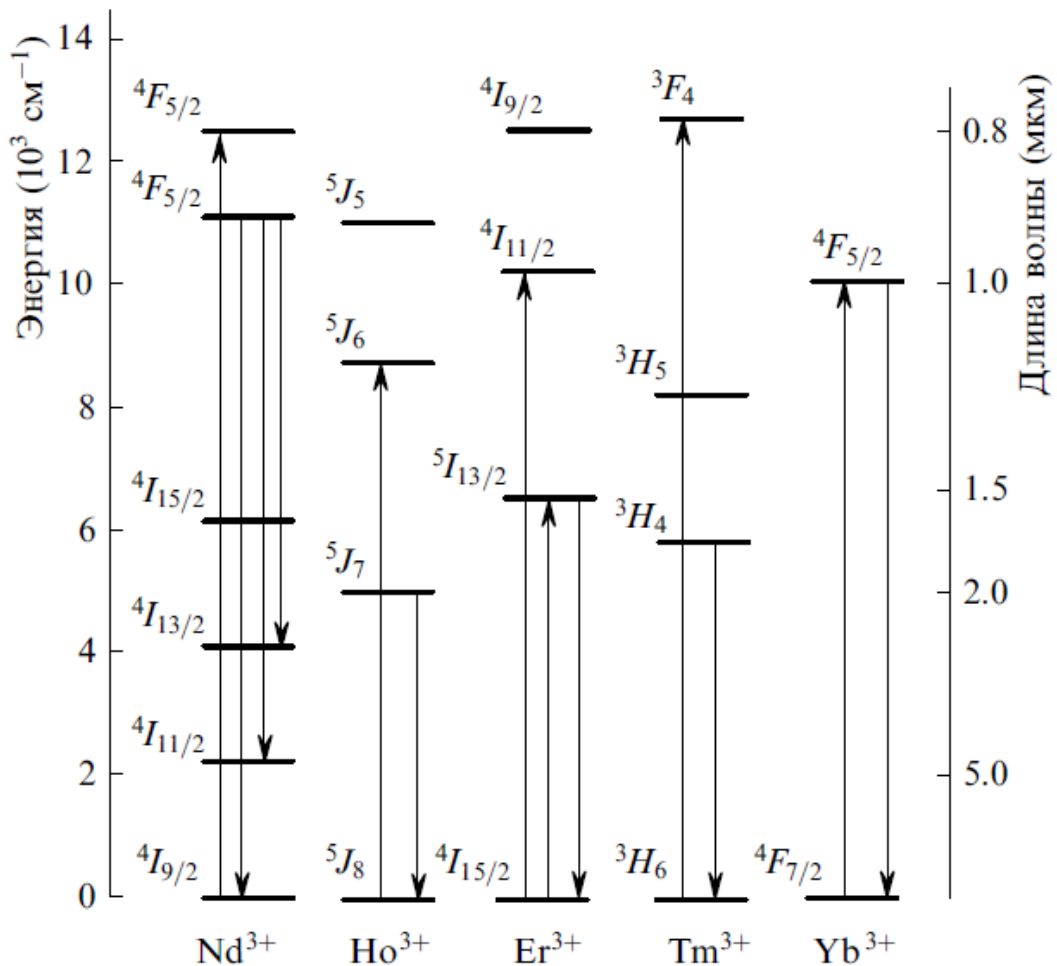


Рис. 1.1. Структура энергетических уровней наиболее часто используемых лантаноидов.

1.1.1. Неодим (электронная конфигурация Xe4f⁴6s²)

Отличительной чертой неодима является наличие в его спектре интенсивной полосы поглощения в районе 800 нм, что достаточно близко к длине волны излучения полупроводниковых лазеров на основе AlGaAs [2]. Наибольшей мощности излучения таких лазеров удалось добиться, используя полосу излучения в районе 1060 нм. Тот факт, что этот источник работает на четырёхуровневой схеме, позволяет добиться генерации уже при исчезающе малых мощностях накачки. Именно этот факт стал определяющим и позволил неодиму стать первой активной примесью, используемой для создания волоконного лазера на основе кварцевого стекла. Стоит отметить возможность создания лазеров на основе ионов Nd³⁺, работающих в

диапазонах 920 и 1340 нм, второй из которых совпадает со вторым окном прозрачности кварцевых волокон. Однако интенсивность их весьма невелика по сравнению с источниками, работающими на длине волны 1060 нм.

1.1.2. Эрбий (электронная конфигурация $\text{Xe}4f^{12}6s^2$)

После иона Nd^{3+} наиболее обстоятельно изучаемым редкоземельным активатором стал эрбий. Первый лазер на основе стекла легированного эрбием использовал переход ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~1,55 мкм). Несмотря на то, что это трёхуровневая система, его работа при комнатной температуре стала возможной благодаря дополнительному легированию иттербием в качестве сенсibilизатора. Основные полосы поглощения Er^{3+} , используемые для накачки эрбиевых лазеров и усилителей расположены на 532, 660, 980 и 1480 нм. Из-за трёхуровневой природы ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ перехода в легированных эрбием волоконных источниках для достижения порога генерации необходим более высокий уровень накачки, чем для четырёхуровневого лазера. Однако благодаря большому времени жизни уровня ${}^4I_{13/2}$ (8-10 мс для кварцевого стекла) и достаточно большому сечению излучения ($4\cdot 7\cdot 10^{-21} \text{ см}^2$) его усиление в области 1,55 мкм достаточно высоко.

1.1.3. Тулий (электронная конфигурация $\text{Xe}4f^{13}6s^2$)

Для ионов Tm^{3+} характерно три интенсивных полосы поглощения в инфракрасной области. Это переходы с основного состояния 3H_6 на уровни 3F_4 (1630 нм), 3H_5 (1210 нм) и 3H_4 (790 нм). Уровень 3F_4 является главным метастабильным уровнем, время жизни на котором варьируется от 200 до 600 мкс [19, 20] в зависимости от метода изготовления стекла и его состава. Из-за высокой энергии фононов в кварцевом стекле это время жизни в нём, в основном, определяется безызлучательными переходами. С этим связана низкая квантовая эффективность таких лазеров, которая обычно составляет не более 10%. Все лазеры, использующие кварцевые волокна легированные тулием, работают на длине волны в районе 1,9 мкм, которая связана с

переходом ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$. Одно из наиболее привлекательных свойств тулия заключается в огромной ширине полосы этого перехода: лазеры, использующие его, способны работать в диапазоне длин волн от 1,7 до 2,1 мкм. Такая широкополосность делает кварцевое стекло, легированное ионами Tm^{3+} , отличным источником когерентного излучения в среднем ИК диапазоне, недоступном другим редкоземельным ионам. Область длин волн, которая перекрывается при использовании волоконных лазеров на основе тулия, включает в себя сильный пик поглощения воды в районе 1,98 мкм. Это обстоятельство способствовало применению таких источников в различных микрохирургических процедурах, таких как сосудистая пластика (ангиопластика), коагуляция крови и микроургия (операции на объектах сравнимых по своей величине с отдельной клеткой). Такие источники также могут использоваться в безопасных для глаз дальномерных и атмосферных датчиках, в частности для определения уровня CO_2 и метана, которые обладают пиками поглощения в области работы тулиевых лазеров.

1.1.4. Гольмий (электронная конфигурация $Xe4f^{11}6s^2$)

Ион Ho^{3+} имеет три сильных пика поглощения с максимумами в районе 450, 540 и 650 нм. Лазерное излучение можно наблюдать в области 2 мкм используя переход ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$, квантовая эффективность которого составляет порядка 10% при времени жизни метастабильного состояния около 600 мкс [21, 22]. Таким образом данный источник имеет примерно те же области применения, что и лазеры, использующие в качестве активаторов ионы тулия, в частности для медицинских приложений. В большинстве современных лазеров, использующих в качестве активного элемента кварцевое волокно с добавкой гольмия, это волокно также дополнительно легировано ионами тулия [23, 24]. Такой химический состав сердцевины волокна позволяет получить лазерную генерацию при возбуждении источниками, работающими в диапазоне от 800 до 830 нм и при 1064 нм. При возбуждении на длине волны близкой к 800 нм фотон возбуждает ион Tm^{3+}

на уровень 3H_4 , с которого происходит безызлучательная релаксация на метастабильный уровень 3F_4 . Затем происходит перенос этой энергии на ион Ho^{3+} , который таким образом возбуждается на метастабильный уровень 5I_7 .

1.1.5. Иттербий (электронная конфигурация $Xe4f^{14}6s^2$)

Иттербий один из самых универсальных ионов, встраиваемых в силикатную матрицу для использования при изготовлении лазеров. Данный ион обладает несколькими замечательными особенностями, такими как необычайно широкая полоса поглощения, простирающаяся от 850 до 1070 нм, обусловленная переходом $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$, как показано на рисунке 1.2 [25].

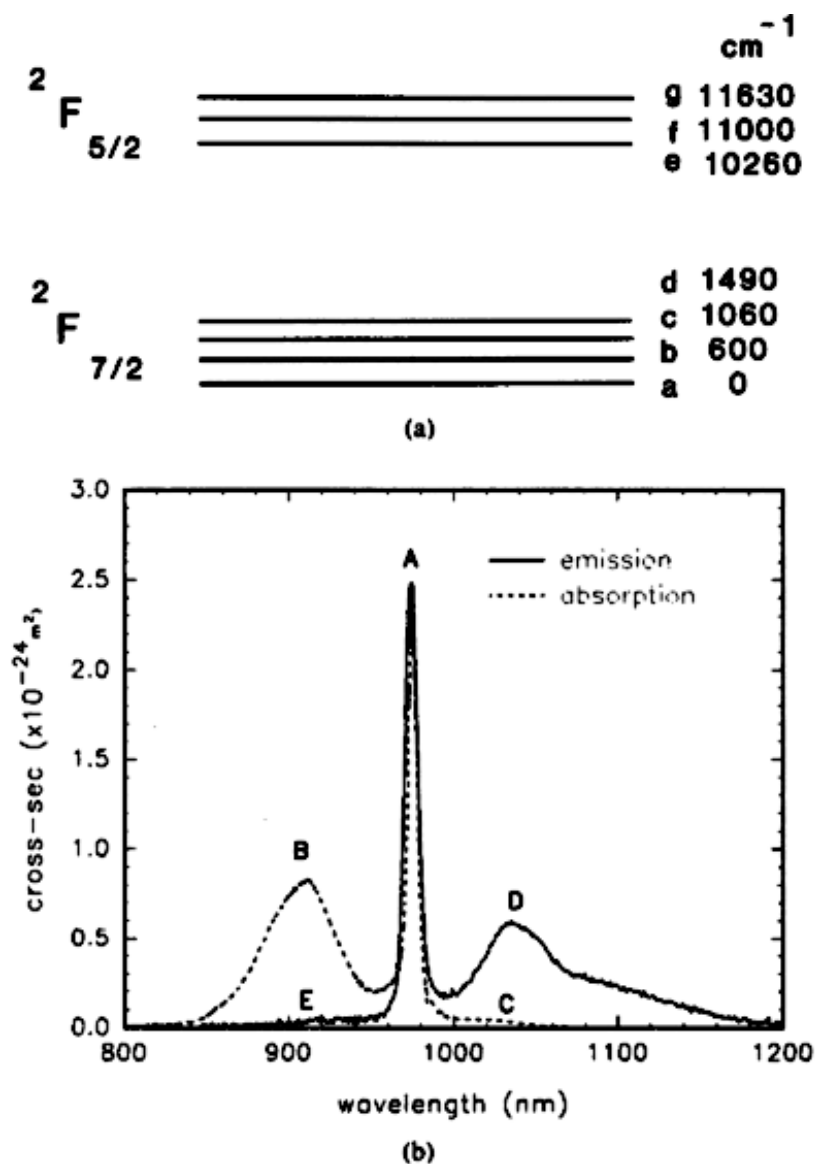


Рис. 1.2. Энергетическая диаграмма ионов Yb^{3+} в германосиликатном стекле (a) и спектры поглощения и люминесценции (b) [25].

Это позволяет использовать в качестве накачки твердотельные лазеры на основе AlGaAs (800-850 нм), InGaAs (980 нм), Nd:YLF (1047 нм) и Nd:YAG (1064 нм). Такая широкая полоса поглощения даёт значительную гибкость в используемой длине волны возбуждения и позволяет сохранять температурную стабильность. Что не менее важно, люминесценция Yb^{3+} в кварцевом стекле также перекрывает значительный диапазон: от 970 до 1200 нм. Это гораздо шире, чем диапазон, доступный лазерам, использующим оптические волокна, легированные ионами неодима, что является одним из преимуществ Yb^{3+} над Nd^{3+} . Иттербиевые волоконные лазеры, таким образом, способны генерировать на множестве длин волн, представляющих большой интерес, например, для спектроскопии или для накачки других волоконных лазеров и усилителей.

Другим хорошо известным преимуществом иона Yb^{3+} является сравнительная простота его энергетической диаграммы (см. рис. 1.2а). Ион Yb^{3+} может находиться только в двух состояниях: основном ($^2\text{F}_{7/2}$) или метастабильном ($^2\text{F}_{5/2}$) разделённых интервалом энергий примерно $10\,000\text{ см}^{-1}$. Все другие уровни находятся в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Излучательное время жизни состояния $^2\text{F}_{5/2}$ обычно колеблется от 700 до 1400 мкс, в зависимости от материала основы [26]. Существенная удалённость более высоких уровней энергии относительно метастабильного состояния исключает возможность поглощения в возбуждённом состоянии, при том, что отсутствие нижележащих уровней (кроме основного) в значительной степени уменьшает вероятность мультифононной релаксации, что в совокупности способствует возможности изготовления высокоомощных (волоконных и волноводных) лазерных источников на основе кварцевого стекла, легированного ионами Yb^{3+} .

Ещё одним достоинством Yb^{3+} являются аномально высокие значения сечений поглощения и излучения. Это способствует очень сильному поглощению излучения накачки и тем самым возможности изготовления очень коротких волноводных лазеров.

Лазеры на основе волокна из кварцевого стекла, легированного иттербием, обычно накачиваются на самый верхний подуровень мультиплета $^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} . При рабочей длине волны меньше, чем 990 нм, Yb^{3+} ведёт себя как трёхуровневая система, в то время как при больших длинах волн (примерно от 1000 до 1200 нм) его поведение соответствует четырёхуровневой системе.

Помимо использования Yb^{3+} в качестве активного иона, непосредственно принимающего участие в лазерной генерации, есть возможность использовать его также в качестве сенсбилизатора. Например, для производства наиболее эффективных лазерных источников на основе эрбиевого волокна используется дополнительное легирование кварцевого стекла иттербием [11]. Принцип работы таких устройств состоит в следующем. Стекло легируется лазерными ионами и дополнительно со-легируется вторым типом ионов, который, непосредственно не принимает участия в лазерной генерации, но, во-первых, обладает более высоким коэффициентом поглощения излучения накачки и, во-вторых, эффективно, безызлучательно передает полученную энергию возбуждения лазерному иону.

1.2. Растворимость редкоземельных ионов в кварцевых стёклах

Известно, что при высокой концентрации редкоземельных элементов в матрице материала-основы происходит кластеризация [27]. Кластеризация активатора приводит к деградации оптического усиления, называемой концентрационным тушением. Были найдены несколько методов подавления процесса образования кластеров редкоземельных ионов, дающих возможность улучшить усилительные свойства оптического волновода при высоких концентрациях активаторов. Было показано [28], что в кварцевых стёклах состава $Al_2O_3-SiO_2$ и $P_2O_5-SiO_2$ редкоземельные ионы растворяются достаточно хорошо, что позволяет подавить формирование кластеров и

получить эффективные волоконные световоды на основе аморфного диоксида кремния с высокой концентрацией активаторов. Множество исследований, выполненных впоследствии в этом направлении [29], показали, в частности, что стёкла состава $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, используемые для световодов, легированных эрбием, способны принимать в себя высокие концентрации ионов Er^{3+} , сохраняя высокую эффективность. Также было показано, что для того, чтобы подавить кристаллизацию Al_2O_3 в стёклах состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, достаточно присутствия в них небольшой добавки P_2O_5 [30]. Было выяснено, что в стёклах состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, не образуются кластеры редкоземельных элементов даже при довольно сильном легировании [31].

1.3. Процессы переноса энергии между активными ионами

Наиболее важным проявлением взаимодействия между ионами активаторов является перенос энергии возбуждения между ними. Такой обмен энергией может возникать между ионами как одного, так и разных типов. Это явление может воздействовать отрицательно, как, например, миграция возбуждения между ионами эрбия, которая приводит к деградации характеристик волоконных усилителей, а может быть полезным, как, например, в случае лазерных источников на основе одновременного легирования тулием и гольмием или иттербием и эрбием.

Обмен энергией между активными ионами может быть излучательным и безызлучательным. Излучательный перенос энергии заключается в том, что фотон, излучённый одним ионом, затем поглощается другим ионом. Такой процесс может искажать спектр излучения и вызывать захват излучения. Он также приводит к увеличению наблюдаемого времени жизни люминесценции, особенно в образцах, обладающих большим количеством активных ионов и существенными линейными размерами. Однако с практической точки зрения большее значение имеет перенос энергии без

обмена реальными фотонами – безызлучательный перенос. Он оказывает отрицательный эффект на характеристики твердотельных лазеров и степень его воздействия существенным образом зависит от технологии изготовления активного стекла. Такой перенос энергии зависит от температуры в силу взаимодействия ионов с решёткой. Для выполнения закона сохранения энергии, в случае, если энергии электронных переходов у ионов, вовлечённых в процесс обмена, не эквивалентны, необходимо участие фононов. И даже если перенос является резонансным (то есть энергии переходов донора и акцептора в точности совпадают) процессы, связанные с фононами, преобладают в кристаллах [32].

Когда перенос энергии имеет место между ионами или центрами двух различных типов, то возбужденный внешним источником энергии ион, передающий затем полученное возбуждение другому активному центру, называется донором. Тот же ион, который получает это возбуждение от него, называется акцептором. Процесс перехода возбуждения от донора к акцептору может происходить в один шаг, когда конкретный ион-донор передает свою энергию ближайшему иону-акцептору. Если же концентрация доноров достаточно высока, то может играть роль другой механизм, когда происходит миграция энергии возбуждения между различными донорами до тех пор, пока возбуждение не попадёт на ион-донор, с которого перенос энергии на акцептор наиболее вероятен. Затем выполняется описанный выше одноэтапный механизм переноса энергии. Если акцептор является ловушкой или доноры обладают кооперативными механизмами релаксации, отличными от передачи возбуждения на акцептор, тогда перенос энергии приводит к уменьшению количества активных центров, находящихся в метастабильном состоянии. Рассмотрим наиболее важные диссипативные процессы.

1.3.1. Кросс-релаксация

Кросс-релаксация – это процесс, в котором ион в возбужденном состоянии переносит часть своей энергии возбуждения соседнему иону.

Такой процесс является основным механизмом тушения для Nd^{3+} [28]. Схему кросс-релаксации иллюстрирует рис. 1.3. Если возбуждённый в метастабильное состояние ${}^4F_{3/2}$ ион взаимодействует с соседним ионом в основном состоянии (рис. 1.3), то первый ион может передать часть энергии второму, при этом оба иона переходят в промежуточное состояние ${}^4I_{15/2}$. Из-за того что энергетические зазоры между нижележащими состояниями очень малы, оба иона быстро, безызлучательно переходят в основное состояние.

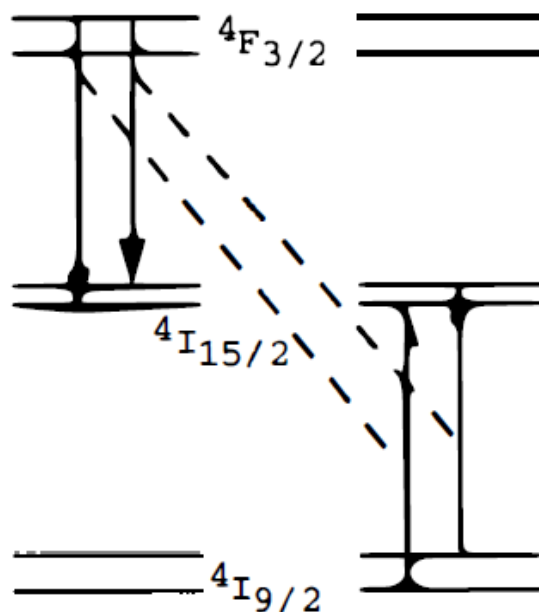


Рис. 1.3. Процесс кросс-релаксации, изображённый для ионов Nd^{3+} [6].

В результате поглощённая ионом энергия излучения накачки переходит в тепло за время гораздо меньшее, чем излучательное время жизни состояния ${}^4F_{3/2}$. Такому процессу тушения свойственно неэкспоненциальное затухание интенсивности люминесценции при снятии возбуждения. Стоит отметить, что в силу того, что для возникновения этого процесса достаточно иметь только один ион в возбужденном состоянии, этот процесс начинает проявляться даже при небольших мощностях излучения накачки. Процессы такого рода могут быть свойственны и другим ионам с иной электронной структурой. При этом совершенно необязательно, чтобы ионы были одного типа и, вообще говоря, оба они могут находиться также в возбуждённых (но различных!) состояниях.

Кросс-релаксация может оказывать и положительный эффект в том случае, когда необходимо перевести ионы акцепторов в нужное возбуждённое состояние. Такой эффект применяется в лазерах и усилителях с одновременным легированием несколькими типами активных ионов. Например, Tm^{3+} и Yb^{3+} могут использоваться, как сенсбилизаторы для Ho^{3+} и Er^{3+} , соответственно.

1.3.2. Кооперативная ап-конверсия

Считается, что перенос энергии, или процесс кооперативной ап-конверсии, показанный на рис. 1.4, является главной причиной снижения эффективности эрбиевых волоконных усилителей, работающих в окрестности длины волны 1500 нм [5].

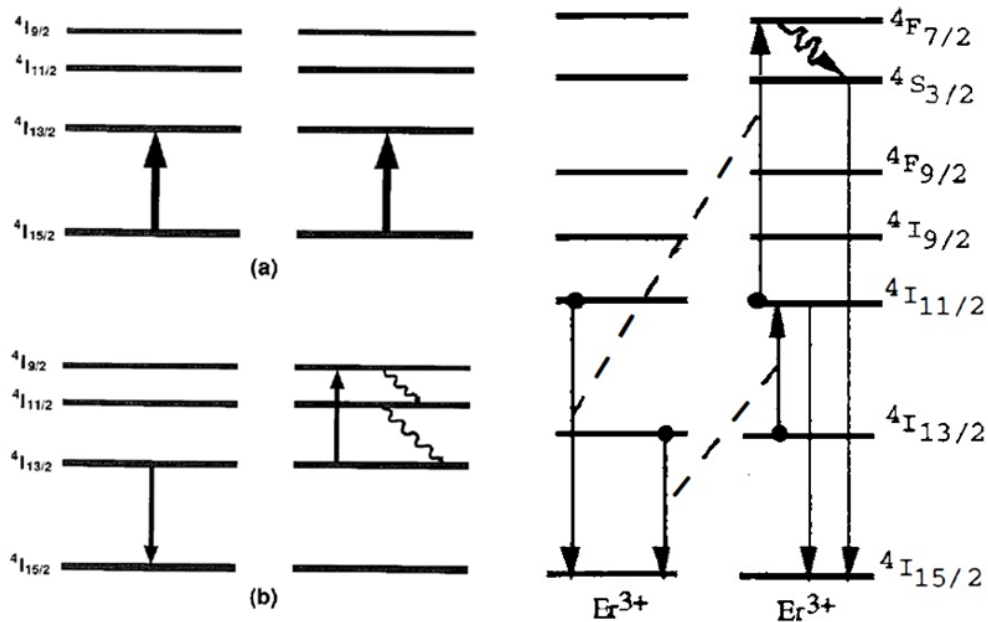


Рис. 1.4. Процесс ап-конверсии для Er^{3+} . Слева: (a) Оба взаимодействующих иона возбуждены на метастабильный $^4I_{13/2}$ уровень. (b) Ион-донор передаёт всю свою энергию иону-акцептору, переходя при этом в основное состояние и возбуждая акцептор до уровня $^4I_{9/2}$. После этого ион-акцептор быстро, безызлучательно снова переходит в состояние $^4I_{13/2}$. Справа: показана также возможность излучательного перехода с уровня $^4I_{11/2}$ и релаксации по схеме $^4I_{11/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2} + ^4S_{3/2}$, который является источником зелёной люминесценции.

В отличие от Nd^{3+} , ионы Er^{3+} не имеют дополнительных уровней энергии между метастабильным (${}^4\text{I}_{13/2}$) и основным состоянием, таким образом исключая возможность появления процессов кросс-релаксации. Однако, при взаимодействии двух возбуждённых ионов (рис. 1.4а) один может передать свою энергию другому, оказавшись при этом в основном состоянии, при переводе второго в более высокое состояние ${}^4\text{I}_{9/2}$ (рис. 1.4b). Далее уровень ${}^4\text{I}_{9/2}$ быстро, безызлучательно релаксирует до уровня ${}^4\text{I}_{13/2}$. Таким образом энергия одного кванта накачки переходит в тепло. Несложно заметить, что процесс ап-конверсии, по факту, является обратным по отношению к процессу кросс-релаксации. Так как кооперативная ап-конверсия требует наличие двух взаимодействующих ионов в возбуждённом состоянии, этот процесс сложно обнаружить при небольших мощностях накачки. С увеличением мощности накачки он проявляется в виде повышения скорости и появления неэкспоненциальности затухания люминесценции в окрестности длины волны 1550 нм. Но кооперативная ап-конверсия может играть и положительную роль, если необходимо получить источник, работающий в видимом диапазоне, используя инфракрасную накачку (правая часть рисунка 1.4).

1.3.3. Концентрационное тушение в кварцевых стёклах, легированных иттербием

Кроме рассмотренных выше механизмов кросс-релаксации и кооперативной ап-конверсии, концентрационное тушение может возникать также по следующим причинам. Во-первых, это перенос энергии с возбуждённого иона на ион примеси, представляющий собой центр тушения. Во-вторых, это перенос энергии возбуждения на структурный дефект материала-основы. В-третьих, многие различные типы дефектов, такие как центры окраски или –ОН группы, также способны принимать на себя энергию возбуждения активного иона, тем самым становясь центрами тушения.

В силу сравнительной простоты энергетической диаграммы f-уровней (отсутствие уровней как ниже метастабильного, так и выше его) процессы кросс-релаксации и ап-конверсии не могут иметь места для ионов Yb^{3+} . Поэтому основной вклад в процессы концентрационного тушения возбужденных ионов Yb^{3+} вносят последние три вышеупомянутые причины. В качестве акцепторных примесей, участвующих в тушении люминесценции Yb^{3+} , могут выступать как ионы других редкоземельных элементов, например, Tm^{3+} или Er^{3+} , так и ионы иттербия в недоокисленном состоянии Yb^{2+} [33].

1.4. Зависимость абсорбционно-люминесцентных характеристик кварцевого стекла от концентрации ионов Yb^{3+}

В силу важности вопроса о влиянии концентрации иттербия на характеристики лазеров, изготовленных на основе кварцевого стекла, вопрос о проблеме растворимости данного редкоземельного иона не раз поднимался в литературе [8-10, 33-37]. Был накоплен большой массив данных, касающихся влияния концентрации ионов Yb^{3+} на спектры потерь и люминесценции, а также на время жизни метастабильного уровня (рис 1.5 и 1.6). Однако все эти работы обладают двумя большими недостатками. Во-первых, все изменения спектральных свойств связываются только с изменением концентрации активатора, и неявно предполагается, что присутствие иттербия не влияет на структуру сетки стекла. Во-вторых, как правило, отсутствует объяснение причин, вызывающих изменения в спектрах поглощения и люминесценции ионов Yb^{3+} с ростом концентрации иттербия. Даже в тех случаях, когда замечается связь между кластеризацией и спектральными характеристиками ионов иттербия в образце, остаётся открытым вопрос, как и почему эти характеристики изменяются с изменением размера кластеров.

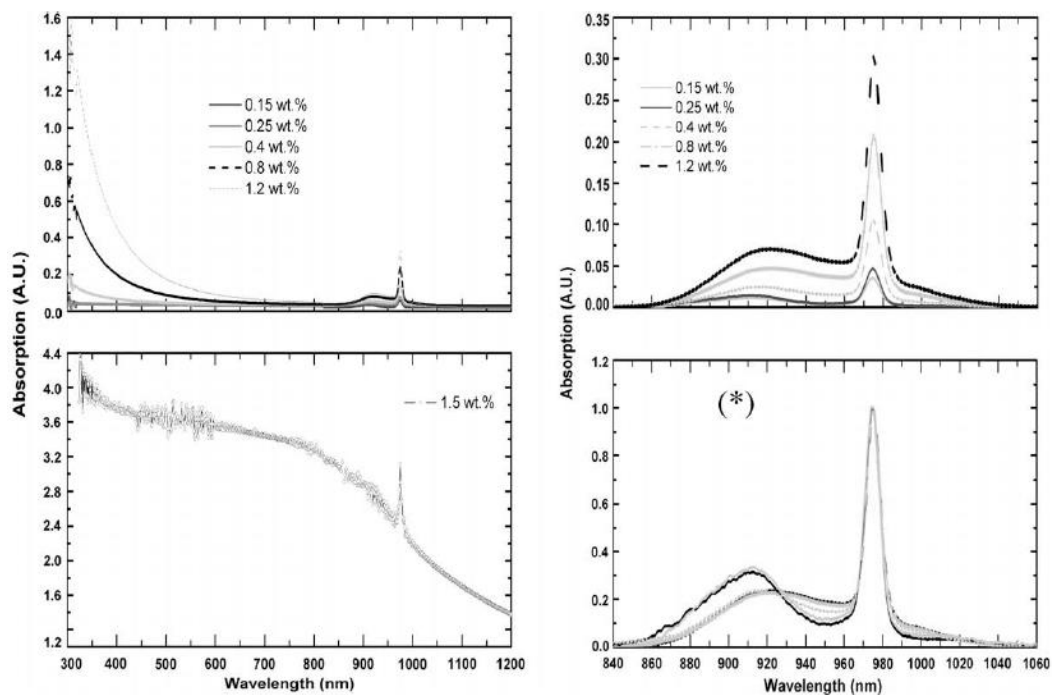


Рис. 1.5. Спектры поглощения, снятые при комнатной температуре для разных концентраций иттербия в кварцевом стекле [8].

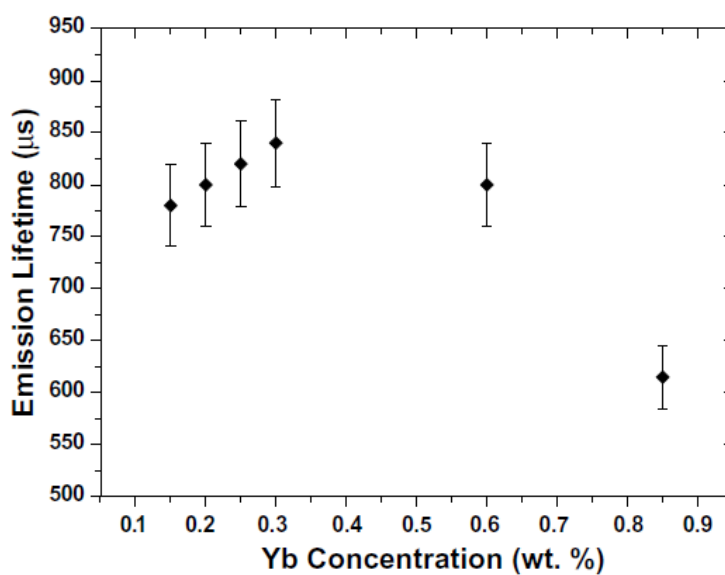


Рис. 1.6. Измеренное время жизни люминесценции ионов Yb^{3+} в кварцевых стёклах, как функция концентрации [10].

1.5. Особенности технологий изготовления заготовок для вытяжки активного оптического волокна на основе кварцевого стекла

Стандартные технологии изготовления активированного оптоволокна на основе кварцевого стекла обладают несколькими специфическими особенностями, непосредственно влияющими на формирование кластеров редкоземельных элементов. Как правило, редкоземельные активаторы вводятся в заготовку при помощи раствора соли либо из паров в газовой фазе через пористый слой стекла, синтезированный методом MCVD либо OVD из тетраоксида кремния. На последующей стадии получения заготовки, пригодной для перетягивания в волокно, этот пористый слой подвергается проплавлению. На этой стадии одновременно развиваются два противоположных процесса. Во-первых, в расплавленном стекле происходит диффузионное выравнивание концентрации активатора, изначально сосредоточенного на поверхности пор. Во-вторых, в пересыщенном растворе-расплаве может происходить фазовое расслоение, формирование кластеров и их кристаллизация. Все эти процессы зависят от скорости охлаждения заготовки. Было обнаружено, что в волоконно-оптических технологиях кварцевое стекло с добавками алюминия и фосфора значительно более устойчиво к образованию в нем кластеров редкоземельных элементов [28, 38].

Иначе происходит ввод редкоземельных активаторов в стекло в процессе SPCVD [12]. В опорной трубке из кварцевого стекла при пониженном давлении возбуждается плазменный столб. Стационарный разряд поддерживается при локальном подводе к одному из концов плазменного столба СВЧ поля (рис. 1.7).

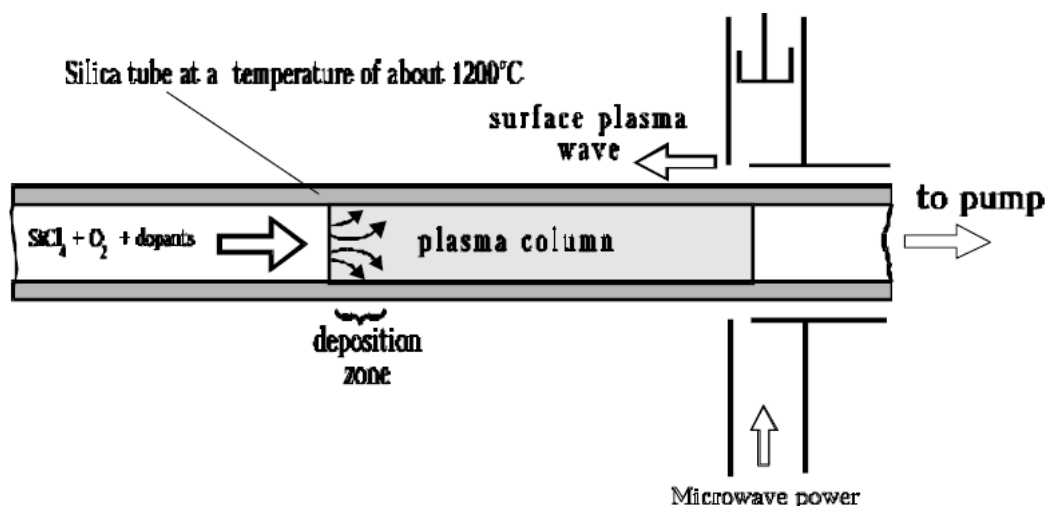


Рис. 1.7. Схематическое изображение осаждения легированного диоксида кремния в SPCVD технологии [39].

СВЧ-энергия вкладывается в плазму и переносится вдоль столба поверхностными плазменными волнами вдоль границы плазма-стекло. Их амплитуда, а, следовательно, и концентрация свободных электронов убывает вдоль трубки с удалением от точки приложения СВЧ-поля. В результате этого на некотором расстоянии от места приложения СВЧ-поля концентрация электронов становится недостаточной для поддержания поверхностной волны, и плазменный столб обрывается.

Галогениды элементов, входящих в состав стекла, которое необходимо синтезировать, попадают в плазму вместе с потоком газообразного кислорода при общем давлении в трубке около 1 мм рт. ст. В плазме происходит диссоциация молекул электронным ударом с последующим окислением атомов элементов до монооксидов, которые адсорбируются поверхностью опорной трубки, где происходит их окончательное окисление в результате чего формируется осажденное стекло. Таким образом, регулируя мощность подводимой энергии можно регулировать длину плазменной колонны, а, следовательно, и положение зоны осаждения, что является принципиальной особенностью технологии SPCVD. Продольное сканирование плазменного столба даёт возможность послойно осажать стекло на внутреннюю поверхность кварцевой опорной трубки при периодическом изменении

подводимой к плазме СВЧ-мощности. Таким образом можно создать стабильный, аморфный, однородно легированный слой диоксида кремния. Отметим высокую производительность технологии SPCVD (несколько мкм в минуту при длине области сканирования вдоль трубки до 35 см) и её экономичность, в силу того, что практически весь кремний, попавший в плазму в виде паров SiCl_4 , осаждается на внутренней поверхности опорной кварцевой трубки в виде SiO_2 .

Плазмохимическая технология SPCVD изначально была представлена как метод изготовления крупногабаритных заготовок для вытяжки пассивного волокна с добавкой германия [40]. Несколько иначе происходят вышеописанные процессы при синтезе активированных заготовок. Для этих целей SPCVD впервые была предложена и реализована в [41] для эрбия и в последующих работах [42, 43] для иттербия и висмута. В SPCVD при близкой в общих чертах химии синтеза оксидов из хлоридов отсутствует стадия образования пористого слоя. Реакции инициируются при возбуждении молекул электронным ударом горячих электронов плазмы и протекают в смеси газов при газокINETической температуре 1100-1200 °C. Стекло формируется на опорной поверхности в виде однородно легированного, плотного прозрачного слоя [12]. Формирование сетки стекла в технологии SPCVD является результатом хемосорбции двухатомных молекул оксидов, синтезированных в плазме. Однако и в SPCVD переход от трубчатой структуры к стержню-заготовке и далее к волокну сопровождается проплавлением осажденного слоя. В связи с этим вновь возникает вопрос о воздействии проплавления на кластеризацию введенных в аморфный диоксид кремния примесей.

На сегодняшний день данная технология уже зарекомендовала себя как источник высококачественных волокон для изготовления лазеров и усилителей [44, 45], в том числе источников субпикосекундных импульсов [46] и лазеров с коротким резонатором [47], реализация которых возможна лишь при использовании волокон со сверхвысокой концентрацией

активатора. Благодаря многолетнему упорному труду по усовершенствованию метода SPCVD и множеству успешных проектов, выполненных с её участием, с недавнего времени она стала использоваться при изготовлении активированных волокон в том числе и в Западной Европе [48].

1.6. Состояние проблемы и постановка задачи

Анализ литературных данных указывает на огромную важность волоконных и волноводных лазеров на основе кварцевого стекла, легированного редкоземельными активаторами. Такие устройства получили широкое распространение во всех областях нашей жизни. Волоконные лазеры с редкоземельными ионами в качестве активаторов используются в таких отраслях как коммуникация, медицина, промышленность и наука, где они применяются в качестве источников высокоинтенсивного когерентного излучения. Но, несмотря на такую распространенность, всегда стоит задача дальнейшего увеличения мощности таких устройств. Одним из главных способов решения этой задачи является увеличение концентрации активаторов в матрице материала-основы. Однако увеличение концентрации приводит к появлению кластеров, которые вызывают концентрационное тушение люминесценции, что негативно сказывается на эффективности волноводных лазеров и усилителей.

Наиболее актуальной проблема борьбы с кластеризацией и увеличения выходной мощности представляется для устройств, использующих в качестве активаторов ионы Yb^{3+} , применяемые для создания самых мощных волоконных лазеров. В то же время, в силу близости химических свойств редкоземельных элементов, изучение процессов кластеризации для иттербия будет полезно и для других элементов.

Уникальной технологией, которая позволяет не только создавать образцы, содержащие в своём составе высокую концентрацию иттербия, но и

дающей возможность полноценного изучения явления кластеризации при различных температурах, является процесс SPCVD. Важным преимуществом данной технологии является то обстоятельство, что стекла, полученные в этом процессе, могут дать информацию о протекании процесса кластеризации при температурах меньше температуры стеклования.

Изучение доступной информации показывает, что достаточно широко освещен вопрос о влиянии среднего значения концентрации активатора в кварцевых стеклах различного состава на спектральные характеристики активных ионов, однако недостаточно внимания уделено связи этих характеристик с размером и структурой кластеров.

Основываясь на вышесказанном, в данной диссертационной работе мы ставили целью выделить решение трех основных задач:

- 1) выявить эволюцию среднего размера кластеров иттербия в матрице кварцевого стекла, содержащего примеси фосфора и алюминия, при проплавлении;
- 2) определить, как химический состав основы стекла, высокие температуры и скорость охлаждения, влияют на формирование кластеров в аморфном или кристаллическом состояниях;
- 3) выявить воздействие структуры и размера кластеров на спектры поглощения, и параметры люминесценции ионов Yb^{3+} в силикатной матрице.

Глава 2. Экспериментальные образцы и методы их исследования

2.1. Синтез стекла и изготовление полосковых волноводов

Для проведения экспериментов нами были изготовлены специальные образцы в виде полосковых световодов. С этой целью методом SPCVD на внутренней поверхности опорной трубки из кварцевого стекла внешним диаметром 18 мм и толщиной стенок 1,5 мм были синтезированы трехслойные структуры $\text{SiO}_2\text{:F}/\text{SiO}_2\text{:Yb}/\text{SiO}_2\text{:F}$ (рис.2.1).

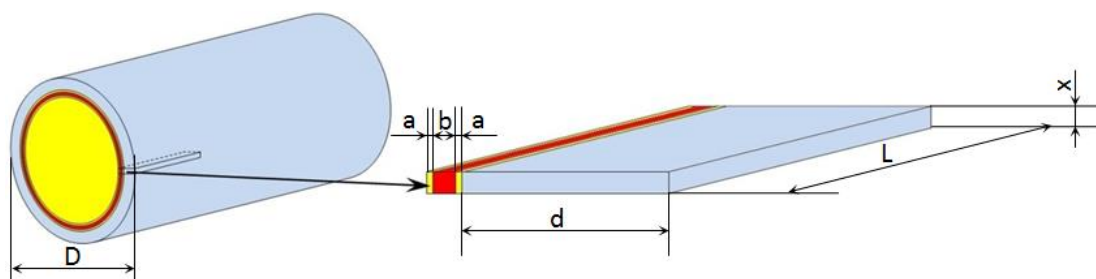


Рис. 2.1. Изготовление полоскового волновода с активированной сердцевиной $D=18$ мм, $d=1,5$ мм, $L=20$ мм, $x=150$ мкм, $a=30$ мкм, $b=150$ мкм.

Образцы полосковых световодов были получены путем продольного выпиливания отрезков стекла из стенки опорной трубки внешним диаметром 18 мм, на внутреннюю поверхность которой было последовательно осаждено три слоя аморфного диоксида кремния. Первый и третий слой толщиной около 30 мкм содержал фтор для понижения показателя преломления стекла. Вторым осаждался активный слой с иттербием, а также, в некоторых случаях, фосфором и/или алюминием толщиной ~ 150 мкм. Плазмохимический синтез слоев проводился в сканирующем с частотой 8 Гц на отрезке опорной трубки длиной ~ 25 см столбе плазмы. Для синтеза стекла светоотражающих оболочек $\text{SiO}_2\text{:F}$ использовалась смесь газов CF_4 и O_2 и паров SiCl_4 , при общем давлении ~ 1 мм. рт. ст. При осаждении активных слоёв для всех образцов применялась смесь паров YbCl_3 и SiCl_4 с

кислородом. Для синтеза образцов, легированных фосфором и/или алюминием к смеси добавлялись пары POCl_3 и/или AlBr_3 , соответственно.

Боковые поверхности и торцы вырезанных из трубки участков (рис. 2.1) с двух сторон были отшлифованы и отполированы с шероховатостью не хуже 0,1 мкм, так, что длина и ширина полученных полосковых световодов составляла $2 \pm 0,1$ см и 150 ± 15 мкм соответственно.

Все исследованные образцы, за исключением образца #7f, можно условно разделить на две группы. Первая группа образцов (далее обозначенных «uf» от unfused) представляла собой отрезки, вырезанные вдоль опорной трубки с непосредственно осажденной в процессе SPCVD структурой. Температура внешней поверхности опорной трубки в процессе осаждения контролировалась пирометром и поддерживалась на уровне 1150-1190 °С. Вторая группа образцов (далее «f» от fused) была получена из другого участка той же трубки, но уже после ее равномерного прогрева снаружи при температуре поверхности порядка 1500-1700 °С в пламени водородно-кислородной горелки. При таком процессе угловая скорость вращения трубы составляла около 30 об/мин при скорости продольного перемещения факела порядка 10 см/мин.

2.2. Исследование структуры стекла с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов

Рентгеновский микроанализ и SEM-изображения боковой поверхности сердцевины полосковых волноводов были получены при помощи растрового электронного микроскопа Quanta 200™ с приставкой энергодисперсионного спектрометра EDAX™. Рентгеноструктурный анализ и ТЕМ-изображения образцов были получены при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100™. Для получения результатов микроанализа на данном микроскопе использовался энергодисперсионный спектрометр X-

Мах 100TLE. Эти работы проводились в центре коллективного пользования МФТИ.

Известно, что для фосфатов иттербия (и фосфатов вообще) с точки зрения типа образованной ими структуры критическим является отношение концентраций кислорода и фосфора [49]. Если оно больше 4, то образуется ортофосфат – YbPO_4 .

Проведенные ранее исследования кварцевых стекол, изготовленных методом MCVD, показали, что относительное содержание в них Yb и P не влияет на структуру сформировавшихся в ходе термообработки преформы кластеров [35]. Во всех случаях образовывались кристаллы YbPO_4 .

Исследование нанокристаллов $\text{LnPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Y, La-Nd, Sm-Lu), изготовленных гидротермальным методом показало, что увеличение отношения $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ln}^{3+}$ в том числе и в случае Ln=Yb приводит лишь к ускорению процесса образования кристаллической структуры $\text{LnPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, [50]. Таким образом, основываясь на работах предыдущих авторов, в наших образцах также можно было ожидать образования кристаллов YbPO_4 .

Согласно [51] максимальная концентрация иттербия, при которой кластеры с участием ионов Yb^{3+} могут полностью раствориться в нелегированном кварцевом стекле при температуре 1500 °С, составляет 0,11 ат. %, в то время как для температуры 1700 °С это значение составляет 0,23 ат. %. Таким образом можно ожидать, что даже без дополнительного введения в состав стекла алюминия и фосфора, по крайней мере при концентрациях Yb менее 0,11 ат. %, проплавление SPCVD образцов в условиях нашего эксперимента приведет к полному растворению возможных кластеров иттербия. Очевидно, что при добавлении в стекло алюминия и/или фосфора, критическая концентрация иттербия должна быть больше.

На рис. 2.2, 2.3 и 2.4 представлены SEM-изображения участков отполированных боковых плоскостей активированного стекла сердцевины

полосковых волноводов до и после проплавания структуры при 100 000 кратном увеличении.

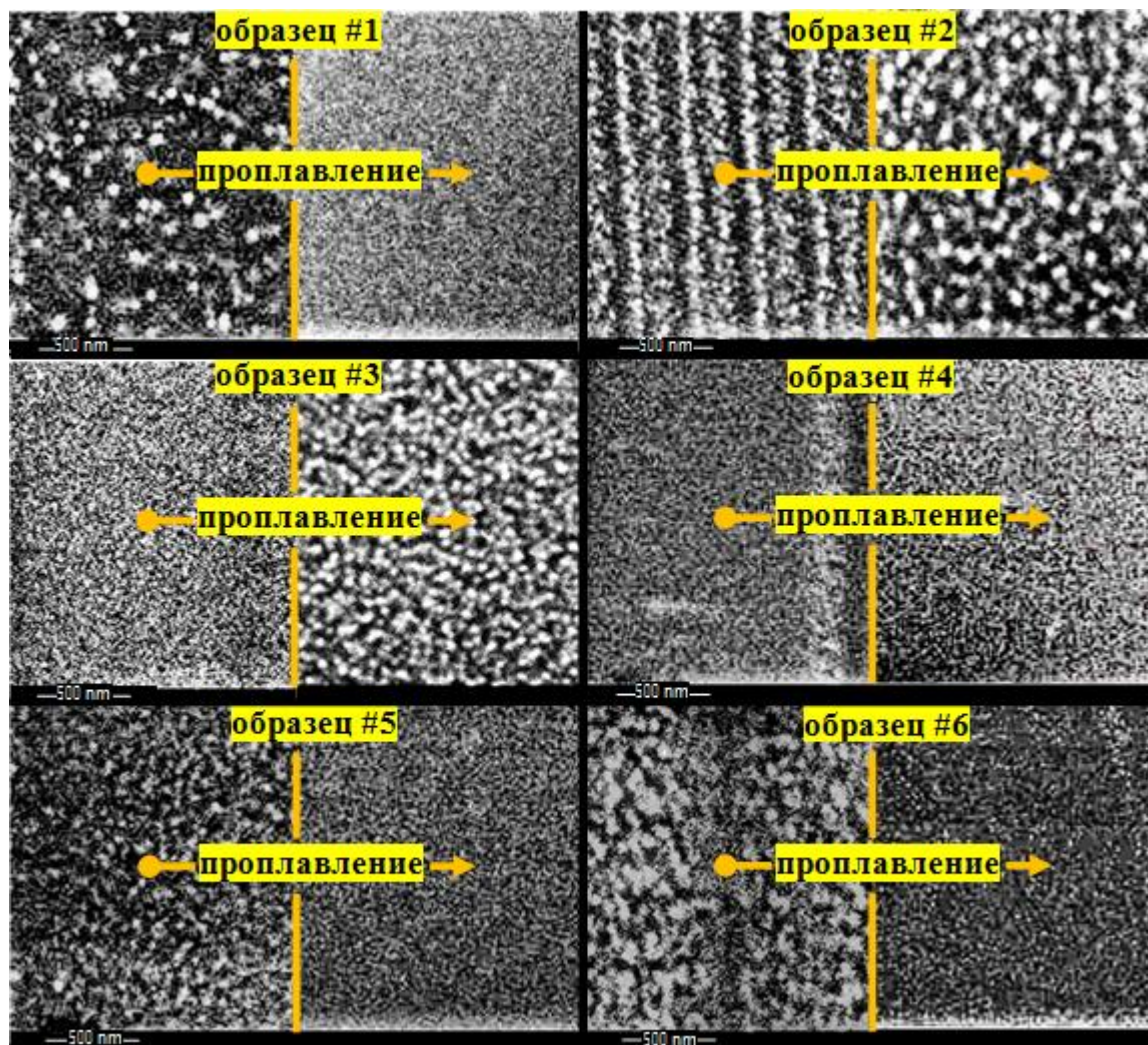


Рис. 2.2. SEM-изображение активного слоя полоскового оптического волновода для образцов ##1-6 до (слева) и после (справа) проплавания.

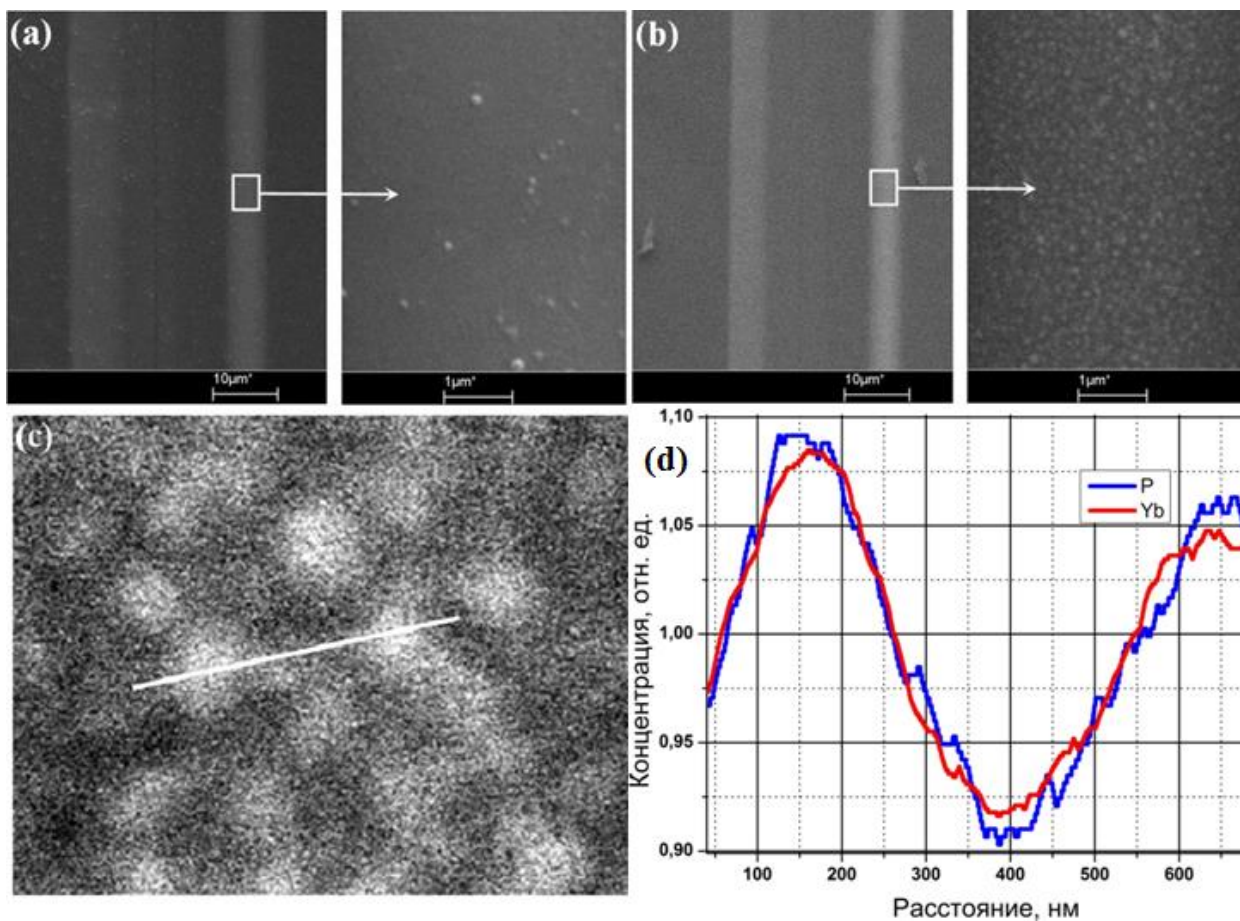


Рис. 2.3. SEM-изображение активного слоя образца #3': а) – до проплавления (uf), б) – после проплавления (f), с) – линия измерения концентрации для образца #3'f (полная ширина изображения составляет 1 мкм), d) – профиль концентрации иттербия вдоль белой линии.

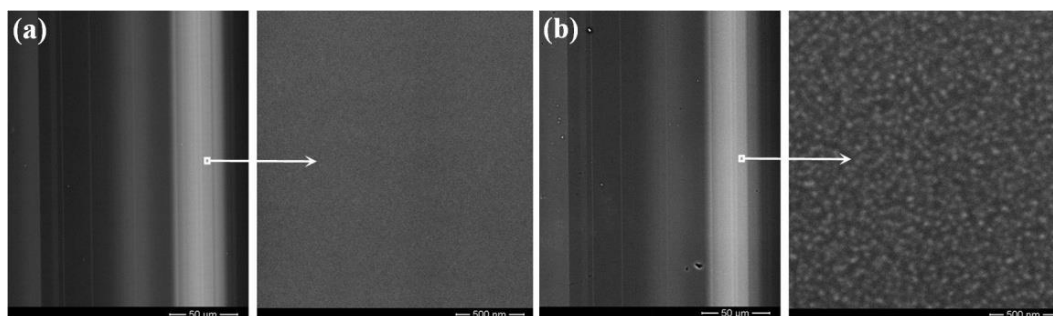


Рис. 2.4. SEM-изображение активного слоя образца #3: а) – до проплавления (uf), б) – после проплавления (f).

Более светлые области на изображениях соответствуют более высокой концентрации Yb. На поверхностях образцов #3' (в особенности 1f) можно заметить множество белых точек размером порядка 0,1 мкм. Эти вкрапления представляют собой поверхностные дефекты, связанные с процессом полировки.

Данные рентгеновского микроанализа (средний состав стекла в сердцевине) для этих образцов суммированы в Таблице 2.1.

Таблица 2.1. Химический состав исследуемых образцов¹.

Образец	Концентрация Yb, ат. %	Концентрация P, ат. %	Концентрация Al, ат. %	Используемый метод
1uf	0,043±0,012	–	–	Рентгеновский микроанализ
1f	0,054±0,012	–	–	
2uf	0,19±0,01	–	Следы	
2f	0,16±0,01	–	Следы	
3uf	0,22±0,03/ 0,51±0,03	0,26±0,03/ 0,55±0,03	–	
3f	0,20±0,03/ 0,45±0,03	0,24±0,03/ 0,53±0,03	–	
3'uf	1,41±0,04	1,59±0,07	–	
3'f	1,25±0,04	1,34±0,07	–	
4uf	0,068±0,006	0,16±0,02	0,43±0,04	
4f	0,057±0,004	0,15±0,02	0,37±0,03	
5uf	0,37±0,04	Следы	1,03±0,05	
5f	0,24±0,03	Следы	0,70±0,04	
6uf	0,15±0,02	0,12±0,01	0,67±0,05	
6f	0,13±0,02	0,11±0,01	0,59±0,04	
7f	0,0040	–	–	Спектр поглощения Yb ³⁺

¹Два значения в клетке разделённые знаком «/» обозначают, соответственно, среднюю концентрацию элементов во всём образце и среднюю концентрацию этих же элементов в высококонцентрированном слое толщиной в 20 мкм.

Несмотря на существенное различие концентраций Yb и P в образцах #3 и 3', отношение их молярных концентраций в изучаемых стёклах близко к единице. В полученных образцах не удалось обнаружить присутствия хлора. В наших экспериментах образец #3' с более высокой концентрацией иттербия использовался для рентгеноструктурного анализа, в то время как для измерения оптических характеристик использовался образец #3, который обладает большей толщиной световедущей сердцевины.

Некоторое различие в химическом составе соответствующих друг другу «f» и «uf» образцов вероятнее всего вызвано неоднородностью распределения легирующих элементов вдоль опорной трубки в процессе осаждения, поскольку соответствующие полосковые волноводы до и после прогрева структуры вырезались из разных частей трубки. Недостаточная чувствительность прибора не позволила определить концентрацию иттербия для образца #7f из-за слишком низкого его содержания в этом образце.

На рис. 2.3d показан профиль относительных изменений концентрации Yb и P, измеренных вдоль линии, отмеченной на рис. 2.3с. Данный тип измерений проводился только для образца #3'f. Так как диаметр зондирующего электронного пучка превышает размеры кластера, рентгеновский микроанализ состава на масштабах <100 нм не дает абсолютных значений концентраций элементов в каждой отдельной точке, но позволяет установить характер ее изменения вдоль поверхности образца. При построении кривых рис. 2.3d интенсивности характеристических линий для Yb и P нормировались на среднюю интенсивность этих линий на исследуемом участке, которую можно считать пропорциональной средней концентрации элемента в образце.

Из рис. 2.3d ясно видно, что изменения концентраций Yb и P коррелируют, а их максимальное значение приходится на центр кластера. Как уже отмечалось выше, химический анализ (таблица 2.1) указывает на то, что молярные концентрации Yb и P в осажденном слое близки по величине. Из полученных зависимостей (рис. 2.3d) видно, что такое отношение между

иттербием и фосфором сохраняется и в кластере, поэтому можно предположить, что кластер состоит из вещества, близкого по составу к YbPO_4 .

Как видно из рис. 2.2-2.4, проплавление осажденной структуры в некоторых случаях приводило к растворению кластеров иттербия (образцы ##2, б), а в некоторых – к увеличению их размера (образец ##3, 3'). Размер самых крупных кластеров, наблюдаемых в образцах ##6uf и 3'f, дал возможность получить ТЕМ-изображение отдельного кластера (рис. 2.5b и 2.6b) и электронограмму области с кластерами (вставка рисунка 2.5a и рис. 2.7).

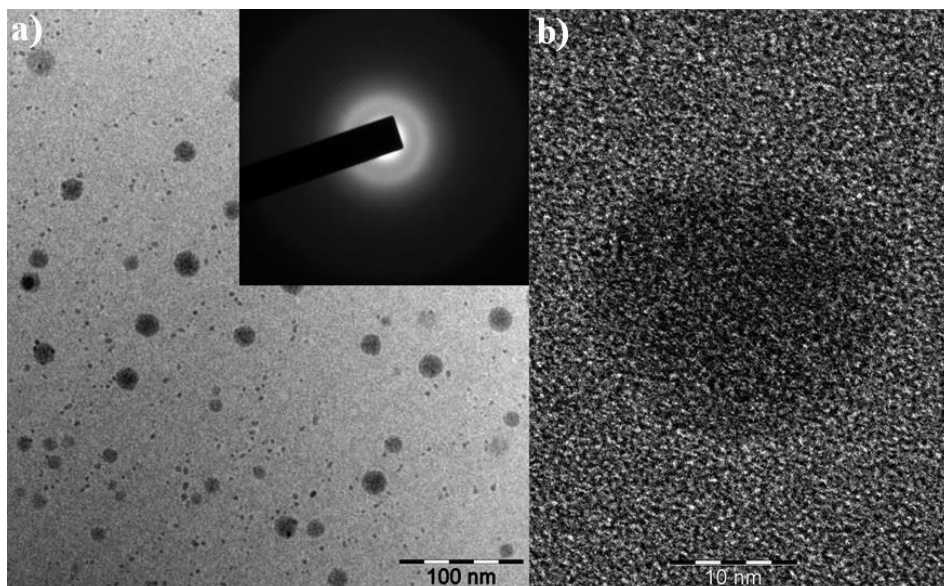


Рис. 2.5. а) светлопольное изображение активного слоя образца #6uf (на вставке показана электронограмма) б) увеличенное изображение отдельного кластера.

Отсутствие рефлексов на электронограмме (вставка на рис. 2.5a) свидетельствует о преимущественно аморфном состоянии вещества в кластере. Аналогичные измерения были выполнены для образца #5uf (мы не приводим эти результаты ввиду их полной аналогичности с данными для образца #6uf с одной стороны, и существенно меньшим размером кластеров там, с другой). Эти измерения также показали отсутствие в материале

кристаллической фазы. Результаты химического микроанализа, полученные при помощи просвечивающего электронного микроскопа с соответствующим энергодисперсионным спектрометром показали, что соотношение атомных долей Al, P и Yb в кластерах образца #6uf составляет $(0,95 \pm 0,1):(1,07 \pm 0,16):1$, то есть в пределах погрешности атомы присутствуют в кластере в равных долях. С другой стороны, в среднем по образцу, судя по химическому анализу, проведенному на этой же установке, концентрация Al=0,67 ат. %, P=0,12 ат. %, Yb=0,15 ат. %. То есть атомные концентрации Al, P и Yb соотносятся примерно как 1:0,18:0,22. Таким образом, несмотря на то, что в среднем по образцу алюминия примерно в 5 раз больше, чем других легирующих элементов, в кластере же, число атомов Al близко к числу атомов Yb и P. Это может быть связано с тем, что в кластер алюминий входит только в виде агрегата, близкого по химическому составу к $AlPO_4$. Отметим, что эффект формирования $AlPO_4$ при одновременном легировании SiO_2 алюминием и фосфором независимо от присутствия в материале иттербия известен [52, 53].

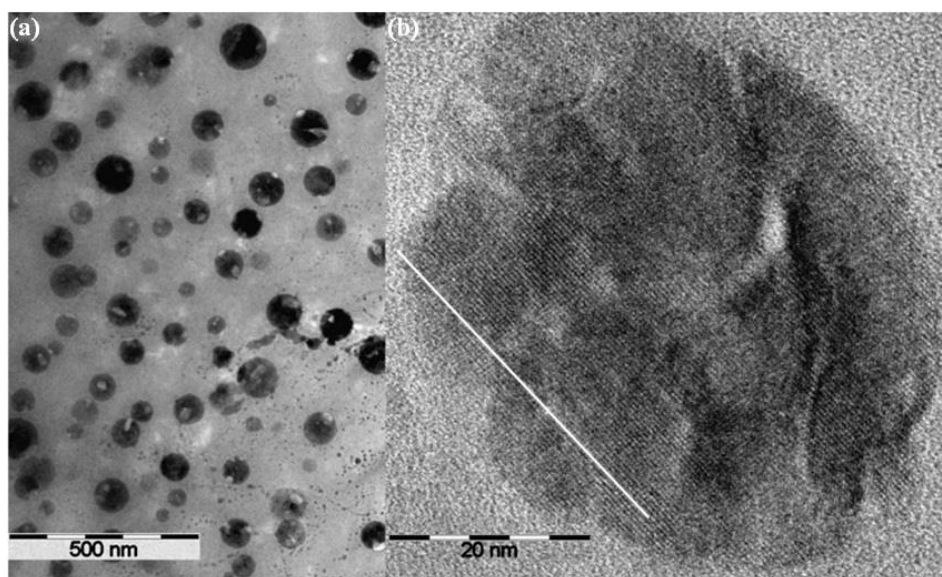


Рис. 2.6. ТЕМ-изображения образца #3'f: а) – область с наивысшей концентрацией Yb, б) – кристаллизованный кластер (прямая белая линия подчеркивает периодическую структуру изображения, что подтверждает кристалличность).

На рис. 2.6а хорошо видны кластеры с высокой концентрацией иттербия и фосфора, причем размер самых крупных из них превышает 130 нм. Как мы и предполагали, некоторые кластеры кристаллизованы (рис. 2.6б). Об этом свидетельствует наличие в изображении кластера периодически расположенных, параллельных светлых и темных полос с периодом $\sim 5 \text{ \AA}$. Известно, что кристалл YbPO_4 имеет тетрагональную сингонию с параметрами решетки 'a' и 'b' равные $6,816 \text{ \AA}$ и $5,966 \text{ \AA}$ соответственно [54]. Второе значение достаточно близко к полученной нами оценке. Стоит отметить, что даже в кристаллизованных кластерах решетка в ТЕМ-изображении будет видна только в том случае, когда кристаллические плоскости «удачно» (то есть параллельно) ориентированы по отношению к электронному пучку. Поэтому однозначно сделать вывод о том все ли кластеры находятся в кристаллической фазе или только их часть нельзя.

Отметим, что корреляции между размером наблюдаемых кластеров и наличием кристаллической фазы замечено не было. По линиям раздела, заметным внутри ТЕМ-изображения рис. 2.6б, можно выделить по крайней мере 8-10 отдельных кластеров, которые участвовали в его образовании.

Электроннограмма участка с кластерами показана на рисунке 2.7. Из нее хорошо видны дифракционные максимумы в виде точек, характерных для кристаллической фазы, наряду с яркой широкой сплошной полосой, характерной для аморфной фазы диоксида кремния. Используя полученную электроннограмму, мы рассчитали межплоскостные расстояния в кластерах присутствующих в нашем образце и сравнили его с межплоскостными расстояниями в кристалле YbPO_4 полученными из рентгенограммы [55] (таблица 2.2). В пределах погрешности они совпали. Отсутствие некоторых значений межплоскостных расстояний в нашем образце характерных для YbPO_4 связано с низким уровнем сигнала.

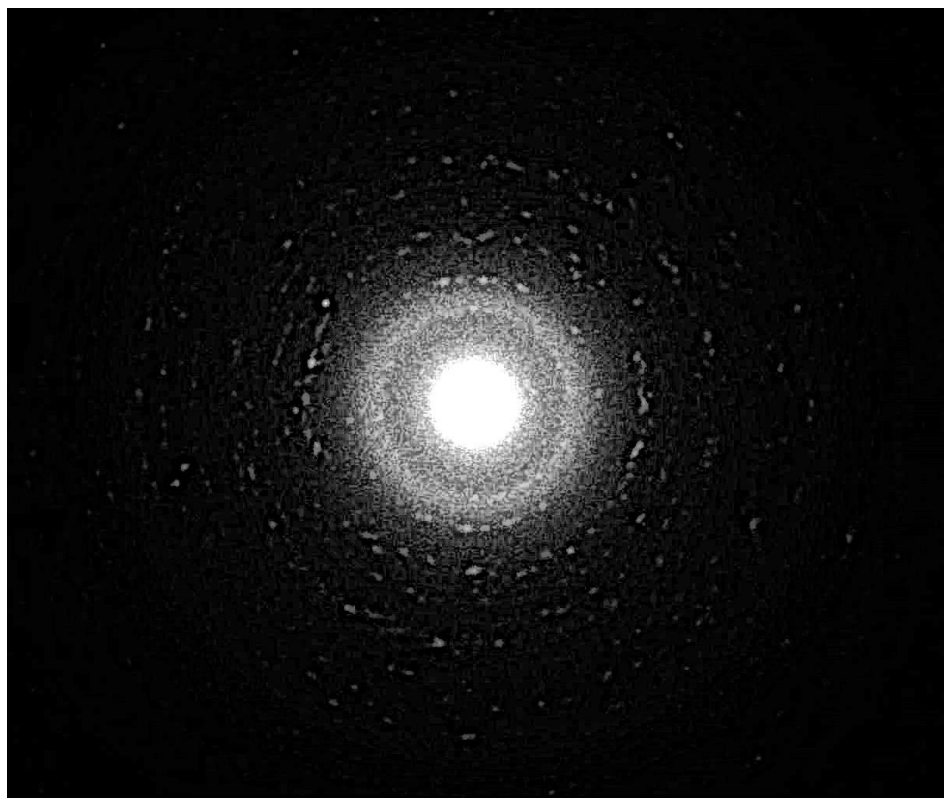


Рис. 2.7. Электронограмма для активного слоя образца #3'f.

Таблица 2.2. Сравнение межплоскостных расстояний в кластерах образца #3'f и кристалле YbPO_4 .

	Источник получения данных	
	Электронограмма образца #3'f	Рентгенограмма кристалла YbPO_4
Межплоскостное расстояние, Å	4,39±0,18	4,47
	3,43±0,09	3,40
	–	2,71
	2,55±0,14	2,53
	–	2,41
	–	2,24
	2,09±0,03	2,12
	–	1,91

2.3. Тепловой режим на опорной поверхности в процессе плазмохимического осаждения стекла методом SPCVD

Термин «проплавление» в случае SPCVD требует некоторой оговорки. Дело в том, что, несмотря на поддержание температуры внешней стенки опорной трубки в процессе осаждения на уровне ~ 1150 °С, температура внутренней стенки может быть заметно выше. Это происходит из-за дополнительного выделения энергии вследствие экзотермических реакций ассоциации атомов кислорода и хлора на внутренней поверхности трубки с отдачей избытка импульса стенке трубки. Используя данные [56] об энергиях связи в молекулах, можно показать, что при ассоциации атомов, ведущей к образованию 1 моля O_2 и Cl_2 , выделяется соответственно 493,58 кДж и 239,53 кДж тепла.

Оценки относительных величин энерговкладов процессов поверхностной ассоциации атомов кислорода и хлора в нагрев трубки для конкретных условий синтеза различных образцов суммированы в Таблице 2.3. В таблице также указана расчетная толщина слоя стекла, осажденного за один скан зоны осаждения.

Таблица 2.3. Относительный нагрев трубки плазмой при синтезе различных образцов.

Образец	Оценочный энерговклад процессов ассоциации атомов O, (отн. ед.)	Температура внешней поверхности трубки по пирометру, °С	Расчетная толщина слоя, осажденного за один скан плазмы, нм
1uf	34,67	1178	3,08
2uf	27,67	1140	1,52
3uf	18,82	1174	4,22
4uf	27,26	1150	3,46
5uf	27,06	1155	3,39
6uf	36,08	1188	3,82

Оценки получена на основе измеренной общей толщины синтезированного слоя, времени осаждения и частоты сканирования зоны осаждения вдоль трубки. Так как толщина осажденного слоя полностью определяется расходом тетрахлорида кремния, поступающего в зону реакции, и амплитудой сканирования зоны осаждения, то можно утверждать, что энергозатраты в результате ассоциации атомов хлора пропорциональны толщине слоя. Конечно же, это верно только в случае неизменности скорости движения зоны осаждения вдоль трубки во всех опытах. Это условие было соблюдено в наших экспериментах.

Сравнивая данные Таблицы 2.3 и рис. 2.2, можно заключить, что повышение температуры за счет внутреннего нагрева стенки трубки плазмой приводит к увеличению размера кластеров еще до проплавления внешней горелкой. Тем самым не проплавленными полученными образцы можно считать лишь условно. Рассмотрим, например, образец #6. При толщине отдельного осажденного слоя около 4 нм размер отдельных кластеров достигает более 20 нм (рис. 2.5b). Это однозначно говорит о том, что в процессе образования кластеров участвовал слой стекла, осажденный как минимум в результате 5 сканов плазмы, то есть процесс был объемный, а не поверхностный. Из этого следует, что как минимум несколько последних осажденных слоев в результате теплового воздействия плазмы проплавляются, что приводит к образованию кластеров даже без последующего проплавления внешним нагревом горелкой. Так как нагрев плазмой осажденных слоев происходит изнутри, то при одинаковой средней температуре внешней стенки проплавление будет тем эффективнее, чем больше приток тепла из плазмы. Отметим, что скорость остывания проплавленного слоя в плазме гораздо меньше, чем в случае нагрева снаружи в пламени водородно-кислородной горелки. Тем самым нагрев плазмой в некоторой степени можно считать процессом отжига.

2.4. Схемы измерения спектров потерь и параметров люминесценции полосковых оптических волноводов

На рис. 2.8 представлена схема измерения спектров пропускания полосковых оптических волноводов. Излучение от галогенной или дейтериевой лампы вводилось в отрезок стандартного оптического волокна с чисто кварцевой сердцевиной диаметром 105 мкм и фтор-силикатной светоотражающей оболочкой (fiber #1), обеспечивающей числовую апертуру не менее 0,2, подстыкованного к торцу исследуемого полоскового оптического волновода. С противоположного торца полоскового волновода прошедшее излучение доставлялось до входной щели спектрометра с помощью волокна с чисто кварцевой сердцевиной диаметром 200 мкм и числовой апертурой 0,2 (fiber #2). Особый случай представляет образец #3 с наибольшим содержанием иттербия в тонком слое толщиной 20 мкм (Таблица 2.1). При измерении спектров потерь в нём в качестве fiber #2 использовалось волокно с сердцевиной диаметром 20 мкм, для возможности изучения характеристик тонкого слоя с высокой концентрацией иттербия (рис. 2.4).

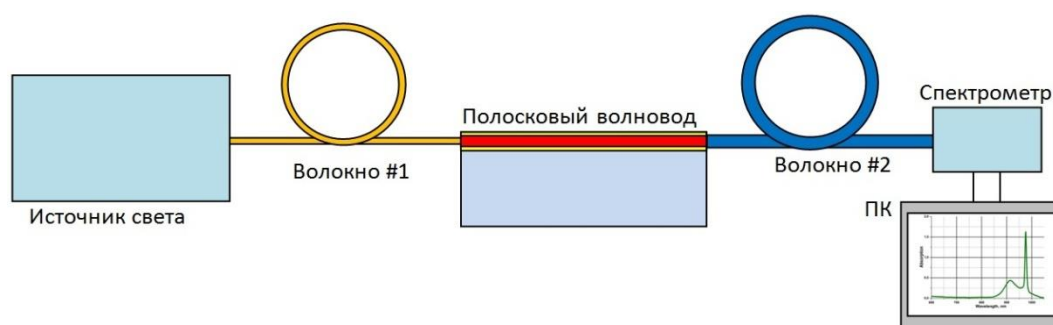


Рис. 2.8. Схема измерения спектров пропускания полосковых оптических волноводов.

Отдельно был исследован образец #7f, который был получен из полностью сколлапсированной в стержень (преформу) трубки с осажденной SPCVD-структурой. Из этой заготовки было вытянуто оптическое волокно

внешнем диаметром 125 мкм и активированной сердцевиной диаметром ~17 мкм, в котором спектр потерь был получен по стандартной методике «облома».

Схема регистрации фотолюминесценции представлена на рис. 2.9. Излучение накачки подводилось через торец к сердцевине полоскового волновода при помощи волокна с чисто кварцевой сердцевиной диаметром 105 мкм и $NA=0,2$ (fiber #1). Излучение люминесценции с боковой поверхности полоскового волновода собиралось линзой из стекла марки ВК-7 с фокусным расстоянием $F=35$ мм и диаметром $d=24$ мм. Линза располагалась между образцом и торцом оптического волокна диаметром 200 мкм (fiber #2), передающего излучение люминесценции к входной щели спектрометра (см. рис. 2.9). Для уменьшения влияния рассеянного лазерного излучения в оптическую схему введен фильтр из стекла ЗС-8.

Для возбуждения люминесценции использовались лазерные диоды мощностью до 3,5 Вт в непрерывном режиме, излучающие на длинах волн в районе 903-905 нм (ЛД904) и 964-970 нм (ЛД967).

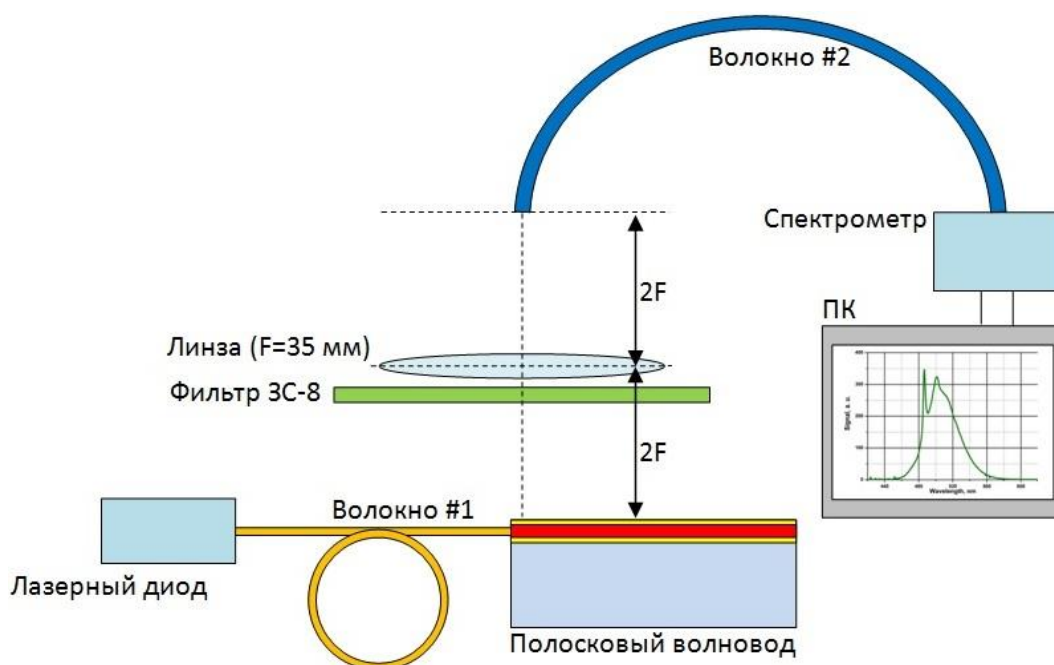


Рис. 2.9. Схема измерения спектров люминесценции полосковых оптических волноводов.

При измерениях кинетики люминесценции образец помещался напротив щели решеточного монохроматора МДР-4, разрешение которого было не хуже 2 нм при работе в видимом диапазоне и не хуже 4 нм при работе в ИК области. Кинетика затухания люминесценции регистрировалась при помощи фотоумножителя ФЭУ-100 в видимой и фотодиода на основе InGaAs (Thorlabs APD110C) в ближней ИК областях соответственно. Постоянная времени системы регистрации сигнала люминесценции не превышала 20 мкс.

Для импульсно-периодической модуляции интенсивности излучения лазерных диодов, а также записи и усреднения сигнала кинетики люминесценции использовалась ЛА1.5-РС1-плата цифрового осциллографа (Руднев-Шиляев [57]). Длительность лазерного импульса составляла порядка 10 мс, при скважности около 4 для большинства измерений. Длительность фронта и спада импульсов накачки не превышала 10 мкс.

2.5. Выводы

С использованием технологии SPCVD получена серия образцов полосковых световодов с сердцевинной из кварцевого стекла, легированного иттербием, фосфором и алюминием. Показано, что плазмохимическое осаждение стекла с различным содержанием иттербия, алюминия и фосфора в условиях технологии SPCVD из-за проплавления приповерхностных слоев за счет тепловыделения при ассоциации компонентов плазмы может давать аморфный слой с неоднородной структурой, в котором присутствуют кластеры с участием иттербия, алюминия и фосфора. Объем этих кластеров зависит от температурного режима при осаждении и может существенно изменяться при последующей термообработке осажденной структуры. Рентгеновский микроанализ состава кластеров указывает на наличие в них вещества, близкого по составу к $AlPO_4$ в котором растворены ионы Yb^{3+} . Показано, что по крайней мере часть кластеров, присутствующих в образце,

прошедшем стадию проплавления и содержащем только иттербий и фосфор, не аморфна, а обладает кристаллической структурой. Анализ электронограмм и химического состава позволяет утверждать, что основным веществом в таких кластерах является кристалл YbPO_4 .

Глава 3. Спектры оптических потерь полосковых световодов

3.1. Использование параметров спектра рэлеевского рассеяния в качестве инструмента для определения размера кластеров

Оценим эволюцию размеров кластеров, вызванную проплавлением. Будем считать, что все кластеры являются однородными частицами сферической формы с одинаковым составом, причем их размер для наших образцов, значительно меньше 320 нм – наименьшей длины волны исследуемого нами оптического диапазона. Тогда для оценки размеров центров рассеяния можно использовать приближение Рэля, в котором [58]:

$$C_s = \frac{8}{3} \pi k_{med}^4 |f|^2, \quad (3.1)$$

$$f = \frac{3}{4\pi} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} V, \quad (3.2)$$

где C_s – сечение рассеяния, f – поляризуемость рассеивающего кластера, m – относительный показатель преломления прозрачного вещества рассеивающего кластера в окружающей среде, $k_{med} = 2\pi/\lambda_{med}$ – волновое число для окружающей среды, в которой находится рассеивающий кластер, λ_{med} – длина волны света в среде, содержащей рассеивающий кластер, V – объем рассеивающего кластера. В этом приближении для коэффициента экстинкции имеем:

$$\alpha = \gamma 10 \lg(e), \quad \gamma = C_s N = 24 \pi^3 n_{med}^4 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \frac{NV^2}{\lambda^4}, \quad (3.3)$$

где n_{med} – показатель преломления среды, λ – длина волны света в вакууме, N – концентрация кластеров.

Полагая $N = N_{Yb}/n_0 = N_{Yb}V_0/V$, где $n_0 = V/V_0$ – число ионов Yb^{3+} в одном кластере, V_0 – объем, приходящийся на один ион Yb^{3+} в кластере, N_{Yb} – средняя концентрация ионов Yb^{3+} в материале, окончательно получим:

$$\alpha = 240 \lg(e) \pi^3 n_{med}^4 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 V_0 \frac{N_{Yb}}{\lambda^4} V, \quad (3.4)$$

или

$$\alpha = \frac{C}{\lambda^4}, \quad (3.5)$$

где

$$C = 240 \lg(e) \pi^3 n_{med}^4 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 V_0 N_{Yb} V. \quad (3.6)$$

Как следует из выражения (3.4), коэффициент потерь для полосковых световодов с близкими концентрациями ионов Yb^{3+} прямо пропорционален объёму рассеивающих кластерных центров. Это означает, что укрупнение кластеров ведет к возрастанию коэффициента потерь на рэлеевское рассеяние, что может быть использовано при оценке размера кластеров. Если m , n_{med} и V_0 для образца до и после проплавления одинаковы, то есть кластеры в них различаются только объемом, но не имеют значительных различий по химическому составу или структуре, получим из (3.6):

$$C_{uf} = 240 \lg(e) \pi^3 n_{med}^4 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 V_0 N_{Yb}^{uf} V_{uf} \quad (3.7)$$

$$C_f = 240 \lg(e) \pi^3 n_{med}^4 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 V_0 N_{Yb}^f V_f \quad (3.8)$$

Поделив (3.7) на (3.8) просто получить, что:

$$\frac{V_f}{V_{uf}} = \frac{C_f N_{Yb}^{uf}}{C_{uf} N_{Yb}^f} \quad (3.9)$$

Таким образом, используя формулу (3.9) можно получить относительное изменение среднего объёма кластеров в результате процесса проплавления. Такой подход более удобен, когда главной целью является оценка влияния проплавления на средний размер кластеров. В случае же

необходимости получения абсолютного среднего размера кластеров требуются проведения дополнительных расчётов.

Используя формулу (3.6) получим:

$$V = \frac{C(m^2 + 2)^2}{240 \lg(e) \pi^3 n_{med}^4 V_0 N_{Yb} (m^2 - 1)^2},$$

И используя формулу объёма шара $V = \frac{1}{6} \pi d^3$, где d – диаметр кластера имеем:

$$d = \sqrt[3]{\frac{C(m^2 + 2)^2}{40 \lg(e) \pi^4 n_{med}^4 V_0 N_{Yb} (m^2 - 1)^2}}. \quad (3.10)$$

Пусть нам дана масса m_{cl} вещества кластера, тогда занимаемый ею объём

$$V_m = \frac{m_{cl}}{\rho_{cl}}, \text{ где } \rho_{cl} \text{ – плотность вещества кластера.}$$

А число молекул $N_{molecule}$, приходящихся на эту массу, будет равно

$$N_{molecule} = \frac{m_{cl}}{\mu_{cl}} N_A, \text{ где } \mu_{cl} \text{ – молярная масса вещества кластера, взятая в расчёте}$$

на один ион иттербия, а N_A – число Авогадро, тогда объём, приходящийся на одну молекулу, составит:

$$V_0 = \frac{\mu_{cl}}{\rho_{cl} N_A}. \quad (3.11)$$

Подставив (3.11) в (3.10) окончательно имеем:

$$d = \sqrt[3]{\frac{C \rho_{cl} N_A (m^2 + 2)^2}{40 \lg(e) \pi^4 n_{med}^4 \mu_{cl} N_{Yb} (m^2 - 1)^2}}. \quad (3.12)$$

Для оценки числа активных центров в среднем приходящихся на один кластер (n_0) необходимо использовать следующее выражение:

$$n_0 = \frac{V}{V_0} = \frac{C \rho_{cl}^2 N_A^2 (m^2 + 2)^2}{240 \lg(e) \pi^3 n_{med}^4 \mu_{cl}^2 N_{Yb} (m^2 - 1)^2}. \quad (3.13)$$

3.2. Экспериментальные данные и обсуждение полученных результатов

3.2.1. Оценка объема кластеров по данным спектров рассеяния

На рис. 3.1 и 3.2 представлены спектры коэффициентов потерь α , определенных через логарифм отношения интенсивностей света на входе и выходе из волновода:

$$\alpha = -(10/L) \cdot \lg(I/I_0), \quad (3.14)$$

где L – длина волновода, I_0 – интенсивность на входе волновода, I – интенсивность на выходе волновода.

В интервале длин волн от 320 до 1050 нм можно выделить два основных источника потерь. Это полоса поглощения ионами Yb^{3+} и рассеяние. Видно, что для образца #3 проплавление существенно увеличивает потери на рассеяние, причем это увеличение связано с увеличением размеров кластерных включений в стекло, как это хорошо видно на рис. 2.2с, рис. 2.3b и рис. 2.4b. В то же время для всех представленных на рисунке 3.2 образцов, за исключением образца #4, проплавление уменьшает потери на рассеяние, причем это уменьшение коррелирует с уменьшением размеров кластерных включений в стекло, как это хорошо видно на рис. 2.2.

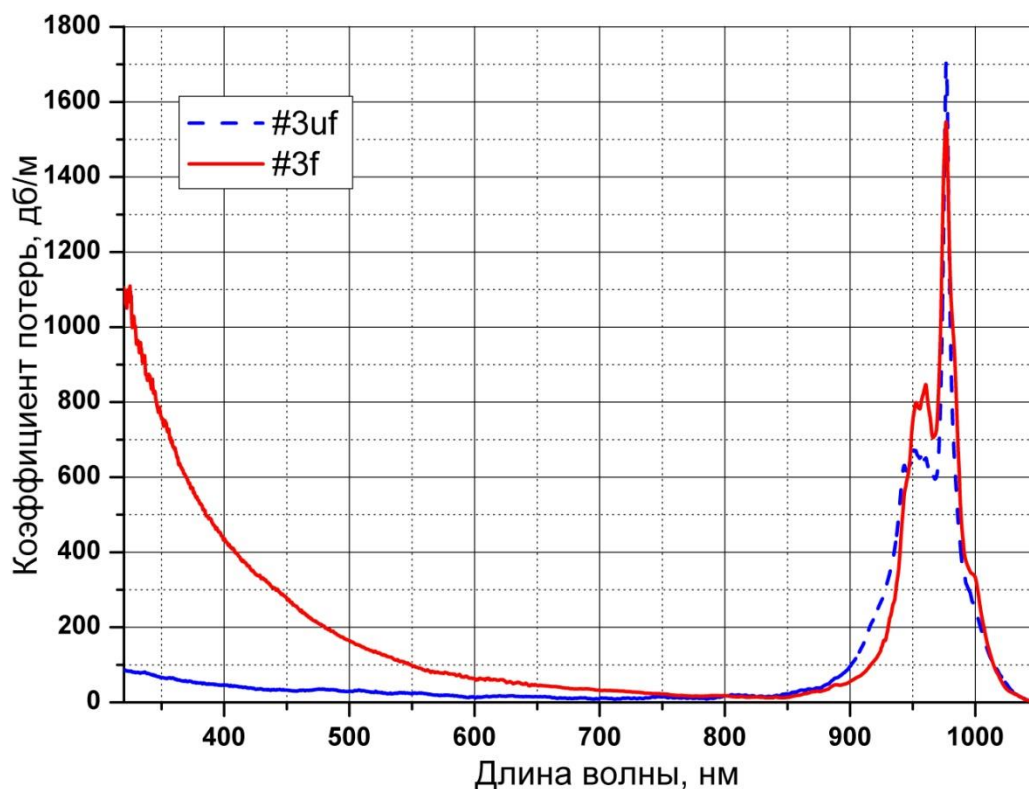


Рис. 3.1. Спектры потерь высококонцентрированного слоя толщиной 20 мкм в образце #3 в области длин волн от 320 до 1050 нм.

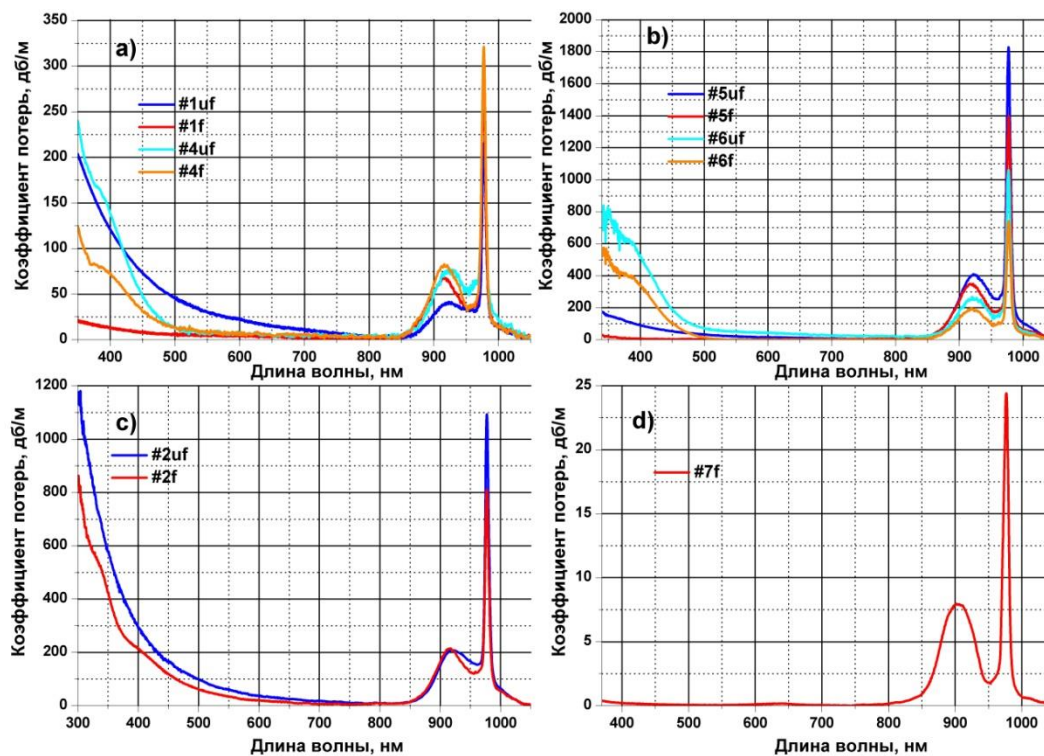


Рис. 3.2. Спектры потерь исследованных образцов (а) – #1 и #4, б) – #5 и #6, с) – #2 и д) – #7) в области длин волн от 300 до 1050 нм.

Заметим, что для всех образцов, имеющих в своем составе алюминий, за исключением образца #5, присутствуют полосы поглощения с максимумами в районе 380 и 320 нм. Согласно [59] данные полосы могут быть связаны с переходами между состояниями $4f^{14}$ и $4f^{13}5d$ ионов Yb^{2+} . В свою очередь, за образование Yb^{2+} в кварцевом стекле могут быть ответственны электроны дефектов типа пероксидного мостика $\equiv Si-O-O\cdot$ (peroxy radical, POR), немостикового кислорода $\equiv Si-O\cdot$ (non-bridging oxygen hole center, NBOHC) [60], а также samozaxваченной дырки кремниевого и алюминиевого центров $\equiv Si-O\cdot-Si\equiv$ (self-trapped hole centers (STH) and aluminum-associated OHCs (Al-OHCs) [61]. Концентрация последних, очевидно, увеличивается с увеличением концентрации алюминия, что приводит к увеличению общего числа электронных доноров и вызывает увеличение вероятности захвата ионом Yb^{3+} электрона и восстановления его до Yb^{2+} . Заметим, что при относительно большом содержании фосфора, вследствие его большой электроотрицательности, происходит окисление Yb^{2+} до Yb^{3+} . Данный эффект особенно заметно проявляется в образце #4, в котором проплавление приводит к существенному уменьшению пиков поглощения Yb^{2+} (рис. 3.2a). Это связано с увеличением подвижности ионов в матрице расплавленного стекла и повышением вероятности оказаться рядом иттербийю и фосфору. Отметим, однако, что проплавление также увеличивает концентрацию электронных доноров, что хорошо видно по спектрам образца #2 (рис. 3.2c), у которого признаки ионов Yb^{2+} в спектре поглощения появляются только после процесса проплавления.

Кроме полос поглощения, вызванных наличием ионов иттербия в кварцевом стекле, в образце #7f присутствует полоса с максимумом около 630 нм. Считается, что она принадлежит дефекту типа NBOHC и проявляется в волоконных световодах с малым содержанием $-OH$ групп в стекле световедущей сердцевине [62]. Образование таких дефектов связывается с разрывом $Si-O$ связей во время вытяжки волокна.

На рисунке 3.3 представлены спектры потерь световодов в области длин волн от 320 до 750 нм в логарифм-логарифмическом масштабе и их аппроксимация зависимостью (3.5). Вклад поглощения ионов Yb^{3+} в этой спектральной области незначителен, поэтому можно считать, что все потери связаны исключительно с рэлеевским рассеянием.

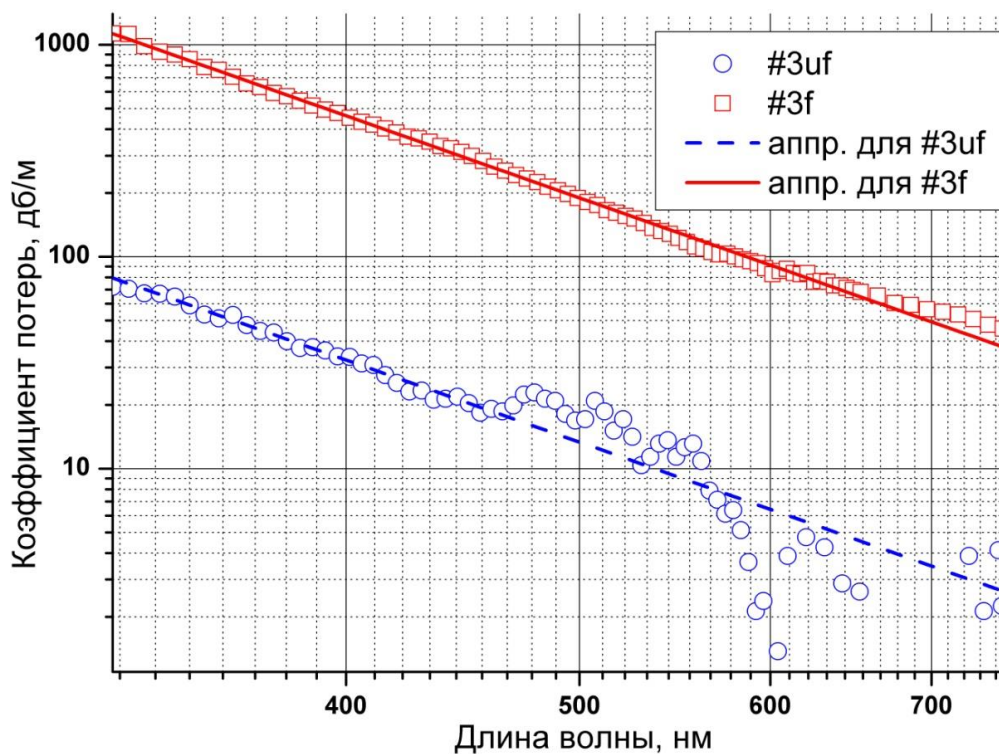


Рис. 3.3. Спектры потерь высококонцентрированного слоя толщиной 20 мкм в образце #3 в области от 320 до 750 нм и их аппроксимация зависимостью (3.5).

Перейдем теперь непосредственно к оценке изменения размера кластеров, вызванного проплавлением. Используя соотношение (3.9) и результаты аппроксимации графиков на рис. 3.3 (значения C_f и C_{uf}) и данные по химическому анализу исследованных образцов (значения N_{Yb}^{uf} и N_{Yb}^f из Таблицы 2.1), мы получаем что $V_f/V_{uf} = 13.3 \pm 1.3$. Приведенная оценка показывает, что процесс проплавления приводит в среднем к слиянию порядка 12-14 кластеров в один. Как мы уже отмечали выше, согласно ТЕМ-изображению (рис. 2.6b) кристаллизованный кластер состоит примерно из 8-

10 составных частей, что достаточно хорошо согласуется с полученными нами оценками на основе данных по параметрам спектров рэлеевского рассеяния.

Отметим, что для сравнения спектров рассеяния образцов, обладающих существенно различными концентрациями иттербия, удобнее привести формулу (3.9) к следующему виду:

$$\frac{V_f}{V_{uf}} = \frac{C'_f}{C'_{uf}}, \quad (3.15)$$

где $C' = C/N_{Yb}$ нормированная на среднюю концентрацию иттербия константа в рэлеевской формуле. Из (3.15) следует, что в материале, в котором нормированный на концентрацию иттербия спектр рэлеевского рассеяния, построенный в логарифм-логарифмическом масштабе, расположен выше на оси ординат, средний объем рассеивающих кластеров больше.

На рис. 3.4 символами (незакрашенные круги, квадраты и треугольники) представлены экспериментально измеренные спектры потерь в оптических волноводах #1, #2 и #7 нормированные на концентрацию Yb^{3+} (в атомных %) в логарифм-логарифмическом масштабе в области длин волн от 350 до 750 нм. Сплошными линиями обозначены их аппроксимация зависимостью (3.5). Видно, что наименьшим средним объемом обладают кластеры в образце #7f, средний объем которых мы примем за условную единицу. В Таблице 3.1 представлены определенные таким образом относительные объемы кластеров для образцов ##1-2 и #7f. Видно, что для образца #1 проплавление приводит к 13-кратному уменьшению среднего объема кластера, а в образце #2 объем кластера при проплавлении уменьшается всего в $\sim 1,5$ раза. Единственным различием этих образцов является вчетверо большая концентрация иттербия в образце #2 и незначительные следы алюминия в нем же (см. Таблицу 2.1).

Выше (глава 2) мы уже отмечали, что при температуре 1500-1700 °С, характерной для наших экспериментов по проплавлению, при концентрации

иттербия в кварцевом стекле менее 0,11 ат. % (чему полностью соответствует концентрация Yb в образце #1, см. таблицу 1), кластеры должны растворяться (то есть должен уменьшаться их средний размер). Хотя значение концентрации Yb в образце #2 также лежит в диапазоне от 0,11 ат. % до 0,23 ат. % и поэтому может быть меньше критического значения, при котором еще возможно полное растворение в матрице диоксида кремния, процесс растворения кластеров в наших условиях проплавления происходит существенно медленнее, что свидетельствует о близости средней концентрации иттербия к критическому значению.

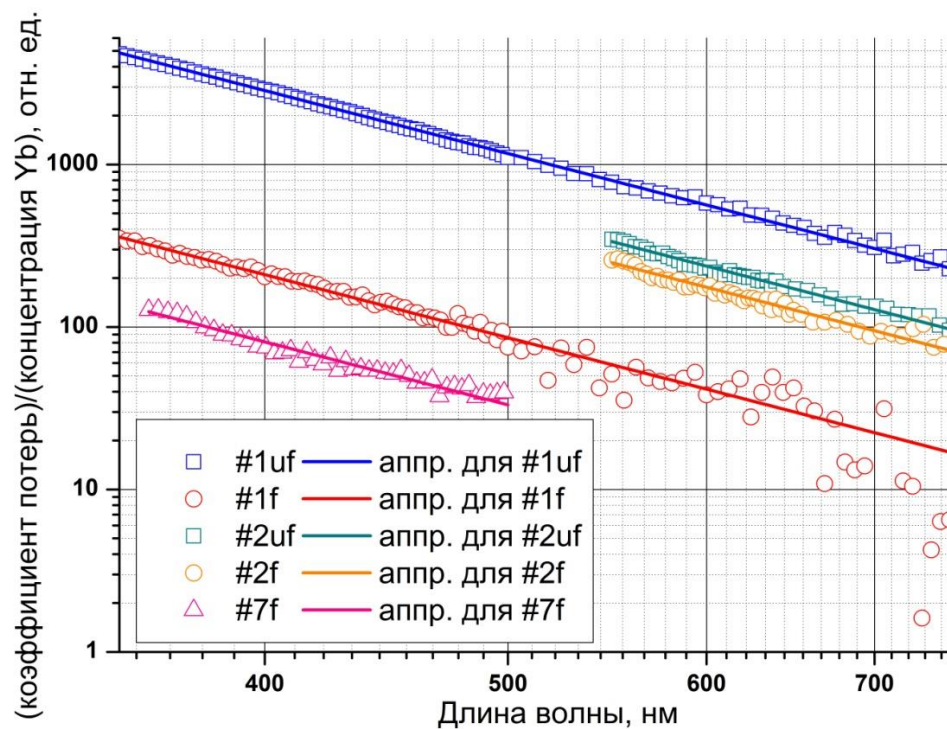


Рис. 3.4. Спектры потерь полосковых оптических волноводов в области от 350 до 750 нм и их аппроксимация зависимостью (3.5).

Таблица 3.1. Средние объемы кластеров в различных образцах, нормированные на средний объем кластера в образце #7f.

Образец	Средний относительный объем кластеров
1uf	35,2
1f	2,6
2uf	14,8
2f	10,0
7f	1

Как видно из рис. 3.2 растворимость ионов Yb^{3+} увеличивается с увеличением содержания алюминия в стекле. При этих условиях общее растворение будет происходить при концентрациях даже больших, чем 0,25 ат. % (например ~0,4 ат. % в случае образца #5).

Из рис. 3.4 следует, что, несмотря на меньшую концентрацию иттербия в образце #1uf, средний размер кластеров там больше, чем в образце #2uf. Это можно связать с более интенсивным нагревом материала плазмой в процессе осаждения (см. Таблицу 2.3). Вследствие этого за один скан проплавления более толстый приповерхностный слой осажденного стекла. Аналогично можно объяснить и присутствие более крупных кластеров в образце #6uf по сравнению с образцом #5uf.

3.2.2. Изменение спектров поглощения ионов Yb^{3+} , вызванное проплавлением стекла

Рассмотрим теперь специфику структуры спектров поглощения ионов Yb^{3+} и ее изменение, вызванное проплавлением. Для минимизации вклада потерь на рассеяние в спектры поглощения, полученные в интервале 350-750 нм рэлеевские зависимости были интерполированы в более длинноволновую область спектра и были вычтены из измеренного спектра потерь. Таким образом были выделены в явном виде спектры поглощения ионов Yb^{3+} в рассматриваемых матрицах. Эти спектры, нормированные на соответствующие максимумы, представлены на рис. 3.5.

Из рис. 3.5 видно, что проплавление больше всего воздействует на спектр поглощения ионов Yb^{3+} в кварцевом стекле без дополнительного легирования другими элементами (рис. 3.5a), а также в стекле, дополнительно легированном только фосфором (рис. 3.5b). При концентрациях алюминия сравнимых или больших концентрации иттербия, форма спектра поглощения иона Yb^{3+} вовсе не реагирует на процесс

проплавления. Видно также существенное отличие спектра для образца #7f от спектров всех других образцов, в которых в качестве легирующей добавки присутствовал только иттербий. Причиной этого, по-видимому, является на порядок меньшая по сравнению с другими образцами концентрация иттербия. Вывод о такой низкой концентрации в данном образце можно сделать сравнивая рисунки 3.2a и 3.2d, из которых хорошо видно, что коэффициент поглощения ионами Yb^{3+} в образце #7f примерно в 10 раз меньше, чем в образцах #1, то есть концентрация иттербия в нем находится в районе $\sim 0,004-0,005$ ат. %.

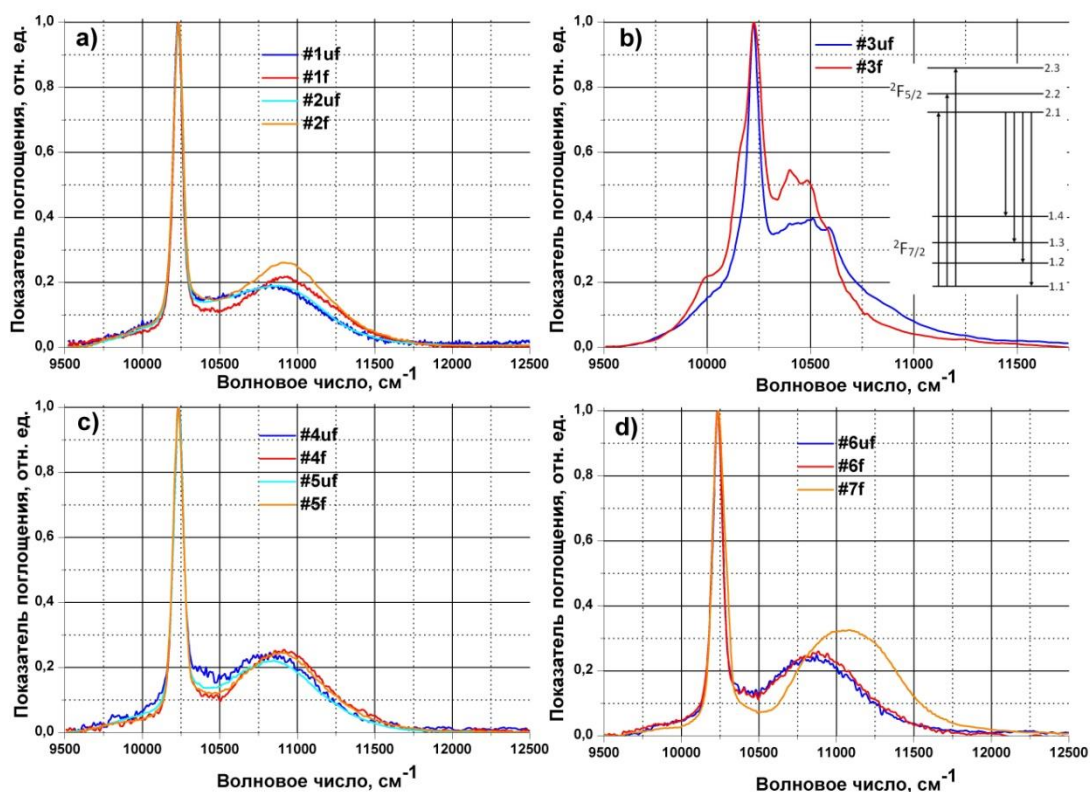


Рис. 3.5. Нормированные спектры поглощения а) – ##1-2, б) – #3, в) – ##4-5, д) – ##6-7. На вставке рисунка б) показана схема уровней и основных переходов иона Yb^{3+} .

Существенное отличие формы спектра поглощения ионов Yb^{3+} в образце #3, по сравнению со спектрами поглощения других образцов, (рис. 3.5) связано с образованием в нем новой фазы, включающей в себе как иттербий, так и фосфор. В таких кластерах Yb^{3+} имеет ближайшее окружение

существенно отличное от присущего ему в чисто кварцевых образцах, что вызывает изменение внутрикристаллического поля, воздействующего на электроны, и как следствие, – изменение положения и интенсивности полос поглощения. Отметим, что добавление алюминия в концентрациях больших, чем фосфор, не вызывает существенных изменений в форме спектров, что может косвенно указывать на несущественность их совместного влияния на ближайшее окружение ионов Yb^{3+} .

Рассмотрим более подробно структуру спектров для образца #3 (рис. 3.5b). В главе 2 показано, что в образце с таким составом присутствует кристаллы YbPO_4 . Это также подтверждают полученные нами спектры поглощения, в частности, полосы в районе 10000 и 10160 см^{-1} (соответственно 1000 и 984 нм) ответственные, согласно [63], за переход с уровней 1.3 и 1.2, , на 2.1 соответственно (см. вставку на рис. 3.5b). Заметим, что интенсивность этих полос существенно ниже в образце #3uf, что указывает, на существенно меньшее количество кристаллов YbPO_4 в нем по сравнению с образцом #3f. Широкая полоса поглощения, простирающаяся в область энергий свыше 10500 см^{-1} (соответственно при длинах волн меньше $\sim 950 \text{ нм}$) характерна для фосфатных стекол с добавками иттербия [64] и, по-видимому, отвечает за поглощение аморфной фазы, относительное поглощение которой, как видно из рис. 3.5b в образце #3uf больше, чем в образце #3f.

Известно, что оксид иттербия и диоксид кремния при температурах менее $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ образуют три фазы с участием иттербия: Yb_2O_3 , Yb_2SiO_5 и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, в зависимости от относительного содержания Yb_2O_3 и SiO_2 в материале [65]. Сгруппируем образцы с достаточно близкими по форме спектрами поглощения. В первую группу будут входить образцы #1uf и #2uf, во вторую – #1f, #2f, ##4-6 и в третью – только #7f. Отличительной особенностью образцов группы #1 является отсутствие стадии проплавления и дополнительных легирующих элементов. В образцах группы #2 обязательно присутствовали в качестве солегирующих элементов и

алюминий и фосфор и/или образцы прошли стадию проплавления. При этом, из рисунков 3.5с и 3.5d хорошо видно, что изменения спектров поглощения при проплавлении тем меньше, чем больше содержание солегирующих элементов в этих образцах. Образец #7f, входящий в группу #3, отличается существенно меньшим содержанием Yb^{3+} по сравнению со всеми остальными образцами, изученными в данной работе. На рис. 3.6 во избежание сильного наложения графиков друг на друга, представлены по одному типичному спектру образцов из групп #1 и #3, а также два спектра образцов из группы #2.

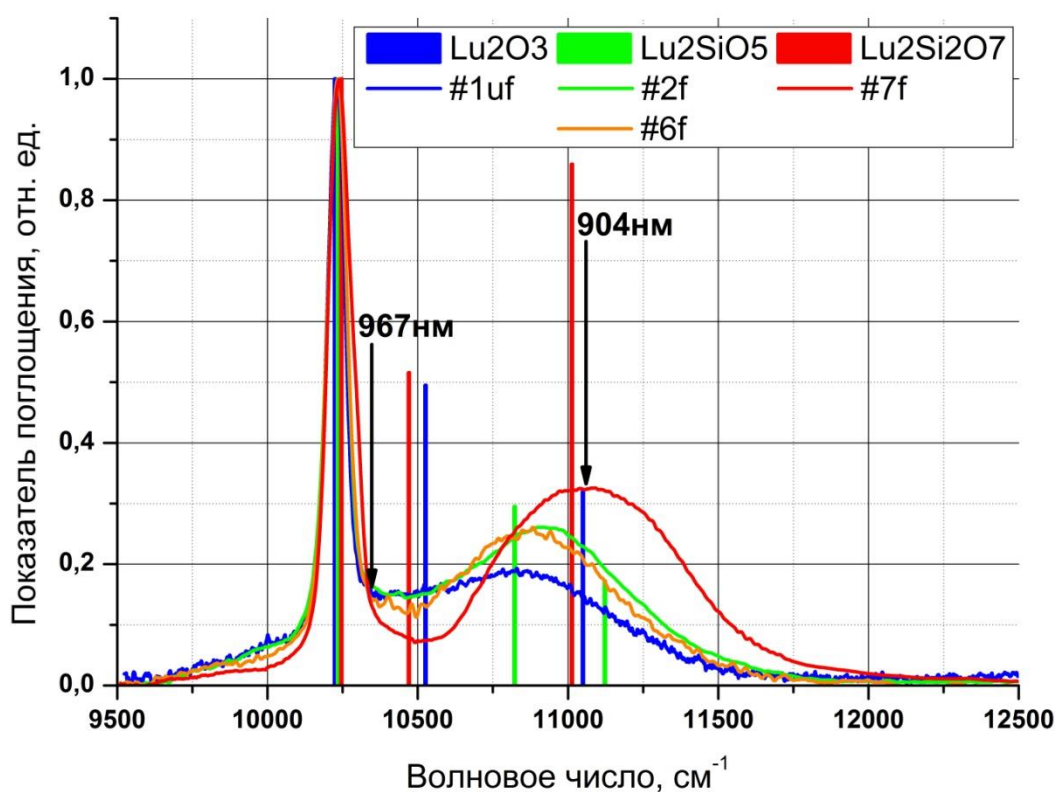


Рис. 3.6. Спектры поглощения ионов Yb^{3+} в исследуемых образцах в сравнении с линиями поглощения Yb^{3+} в кристаллах $Yb:Lu_2O_3$ [66], $Yb:Lu_2SiO_5$ и $Yb:Lu_2Si_2O_7$ [67].

На том же графике отрезками прямых отмечены положения центров полос поглощения, известных для различных оксидов [66] и силикатов [67] иттербия. Длина отрезков соответствует сечениям поглощения ионов Yb^{3+} в соответствующих кристаллах, нормированным на сечения поглощений в

районе длины волны 976 нм. Данные соответствуют кристаллам на основе Lu с концентрацией иттербия ~5 ат. %. Хорошо известно, что ионы Lu^{3+} и Yb^{3+} очень близки по размеру (0,85 и 0,86 Å, соответственно [68]). По этой причине примесь иттербия в таких кристаллах, не нарушает присущего ему атомного упорядочения, а, следовательно, находится в окружении, аналогичном тому, в котором он находился бы в кристалле, построенном исключительно на основе Yb^{3+} .

Из рис. 3.6 можно сделать несколько выводов:

1) Если сравнивать отношение интенсивностей линий поглощений в районе 10500 см^{-1} (~952 нм) и 11000 см^{-1} (~910 нм), то наибольшее значение эта величина имеет в фазе, близкой по своему составу и структуре к Yb_2O_3 . Следовательно, в образце #1uf эта фаза вносит наибольший, а в образе #7f – наименьший вклад в спектр поглощения, по сравнению с другими образцами.

2) Смещение положения максимума широкого пика поглощения в область больших энергий при переходе от первой группы образцов к третьей связано с цепочкой преобразований $\text{Yb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Yb}_2\text{SiO}_5 \rightarrow \text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. То есть, фактически, с процессами растворения Yb_2O_3 в SiO_2 .

3) Имеется высокое сходство между спектрами поглощения для образцов #6 и #2f, несмотря на присутствие в первом алюминия и фосфора. При этом, как мы указывали выше, в образце #6uf ионы Yb^{3+} растворены в кластерах, содержащих в себе фазу, близкую по химическому составу к AlPO_4 .

Определив, что вещество внутри кластеров в стёклах имеющих в своём составе в качестве добавки только иттербий, имеет химический состав и структуру близкую к Yb_2O_3 , Yb_2SiO_5 и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ можно оценить средний диаметр кластеров (3.12) и среднее число ионов в них (3.13) (таблица 3.2). Показатель преломления для Yb_2O_3 брался из [69], а для Yb_2SiO_5 и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ из [65]. Плотность для Yb_2SiO_5 бралась из работы [70], а для $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ из работы [71]. Для Yb_2O_3 использовался непосредственно параметр V_0 , взятый из работы [69].

Таблица 3.2. Средний диаметр кластеров и среднее число ионов в них в образцах ##1-2 и 7.

Образец	Средний диаметр кластеров, нм	Среднее число ионов в одном кластере
1uf	22	112 800
1f	10	9200
2uf	17	48 500
2f	15	34 500
7f	7	3 200

Разделение твердого раствора на различные фазы можно проиллюстрировать следующими простыми соображениями термодинамики. Энергия Гиббса смеси выражается следующим уравнением:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix},$$

где ΔH_{mix} – изменение энтальпии, а ΔS_{mix} – изменение энтропии смеси.

Положительное значение изменения энергии Гиббса ΔG_{mix} указывает на наличие фазового разделения в смеси. Таким образом, для подавления этого явления необходимо либо уменьшить ΔH_{mix} , либо увеличить ΔS_{mix} . Алюминий и фосфор уменьшают ΔG_{mix} разными путями: известно, что добавление алюминия увеличивает энтропию вещества [72], а фосфор уменьшает энтальпию образования (то есть новые кластеры образуются с участием фосфора) [73, 38]. Таким образом, добавление фосфора лишь способствует росту кластеров, в состав которых входит и иттербий. Как мы уже отмечали выше, при одновременном легировании кварцевого стекла алюминием и фосфором с избытком алюминия образуется фаза $AlPO_4$ [52], которая по своей структуре очень похожа на SiO_2 [53]. Огромная схожесть этих веществ по всем параметрам приводит к тому, что по данным спектров очень сложно определить растворены ли ионы иттербия в $AlPO_4$ или в SiO_2 . Именно по этой причине спектры поглощения для образцов #6 и #2f практически совпадают друг с другом.

3.3. Выводы

Обнаружено, что увеличение концентрации Al и уменьшение концентрации Yb способствует процессу растворения иттербия в кварцевом стекле, то есть образованию кластеров с меньшим относительным содержанием иттербия. Установлено, что совместное присутствие алюминия и фосфора в таких стеклах приводит к уменьшению среднего размера кластеров в результате проплавления, что вызывает резкое уменьшение потерь на рассеяние в коротковолновой части спектра.

Установлено, что проплавление стекол, содержащих в качестве легирующих добавок только иттербий и фосфор, приводит к практически к 13-тикратному увеличению среднего размера кластеров, что вызывает резкий рост коэффициента экстинкции в коротковолновой части спектра.

Показано, что при концентрациях иттербия менее 0,2 ат. % в кварцевых стеклах, прошедших стадию проплавления и не содержащих в своем составе добавок алюминия и фосфора, средний размер кластеров меньше, чем в соответствующих стеклах, полученных непосредственно в процессе SPCVD.

Глава 4. Спектры и кинетика одноионной и кооперативной люминесценции Yb^{3+} в оптических полосковых волноводах

4.1. Оценка концентрации ионов Yb^{3+} по спектрам поглощения и времени жизни люминесценции

Одним из косвенных способов получения данных о концентрации активных ионов Yb^{3+} в кварцевом стекле является расчет через спектральные характеристики вещества. Используя данные по времени жизни одноионной инфракрасной люминесценции и спектрам поглощения ионов Yb^{3+} , а также основываясь на результатах работ [74-76], можно получить выражение для расчета концентрации ионов Yb^{3+} :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \int \nu^2 \sigma_e(\nu) d\nu, \quad (4.1)$$

где τ – время жизни люминесценции, n – показатель преломления среды, в которой находится ион (в нашем случае – это показатель преломления вещества кластера), c – скорость света, ν – частота перехода, $\sigma_e(\nu)$ – сечение излучения, определяемое как:

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \frac{z_L}{z_U} \exp\left(\frac{E_{zL} - h\nu}{kT}\right), \quad (4.2)$$

где $\sigma_a(\nu)$ – сечение поглощения, определяемое по формуле:

$$\sigma_a(\nu) = \varepsilon(\nu) / N. \quad (4.3)$$

Здесь N – концентрация ионов Yb^{3+} , а $\varepsilon(\nu)$ – коэффициент поглощения, определяемый выражением:

$$\varepsilon(\nu) = \alpha(\nu) / 10 \lg(e). \quad (4.4)$$

$\alpha(\nu)$ – коэффициент потерь, определенный через логарифм отношения

интенсивностей света на входе (I_0) и выходе (I) из оптического волновода:

$$\alpha(\nu) = -(10/L)\lg(I/I_0), \quad (4.5)$$

где L – длина полоскового волновода, E_{zL} – энергия основного перехода, N – концентрация ионов, k и h – постоянные Больцмана и Планка, соответственно, T – абсолютная температура, z_L и z_U – функции состояния (статсуммы) соответственно нижнего и верхнего уровней, определяемые как:

$$Z_m = \sum_n d_n^m \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right), \quad (4.6)$$

где d_n^m – степень вырождения, E_n – внутримультитетные уровни энергии.

Тогда, используя (4.1) и (4.2) можно получить искомое выражение, связывающее спектроскопические характеристики стекла с концентрацией Yb^{3+} :

$$\begin{aligned} N &= \frac{z_L}{z_U} \frac{4\pi\tau n^2}{51\lg ec^2} \int \nu^2 \alpha(\nu) \exp\left(\frac{E_{zL} - h\nu}{kT}\right) d\nu = \\ &= \frac{z_L}{z_U} \frac{4\pi\tau n^2}{51\lg ec^2} \int \nu^2 \alpha(\nu) \exp\left(\frac{h(\nu_{zL} - \nu)}{kT}\right) d\nu. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Очевидно, что если формы спектров поглощения ($\alpha(\nu)$) и времена жизни (τ) для двух образцов совпадают, и при этом отсутствуют процессы насыщения, а также одинаковыми являются показатели преломления вещества в кластерах (n), то отношение концентраций Yb^{3+} в образцах будет равно отношению коэффициентов поглощения.

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\alpha_1(\nu)}{\alpha_2(\nu)} \quad (4.8)$$

Соотношение (4.8) можно использовать для оценки концентраций Yb^{3+} относительно образца с известными значениями N и $\alpha(\nu)$, но для получения точных результатов необходим полный расчет по формуле (4.7).

4.2. Кооперативная люминесценция

Следствием относительно простой структуры энергетических уровней Yb^{3+} является то, что в оптических средах с иттербием доступен для наблюдения процесс кооперативной люминесценции [77]. Впервые обнаруженный в 1970 году, он представляет собой одновременную деактивацию двух близко расположенных возбужденных ионов иттербия с испусканием одного фотона, уносящего суммарную энергию электронных переходов в рассматриваемых ионах. Кооперативная люминесценция, как известно [78], может служить индикатором начала формирования кластеров ионов Yb^{3+} .

Спектр кооперативной люминесценции обычно представляют в виде свертки (автокорреляционной функции) спектра люминесценции уединенного иона:

$$F_{coop}(E) \sim \int f(E')f(E-E')dE', \quad (4.9)$$

где $F_{coop}(E)$ – функция распределения вероятности кооперативной люминесценции (нормированный спектр), $f(E)$ – функция распределения вероятности перехода для одноионной люминесценции (нормированный спектр) [78-80]. Соотношение (4.9) соответствует случаю, когда вероятность кооперативного процесса пропорциональна сумме произведений вероятностей тех одноионных процессов, суммарная энергия которых равна энергии кооперативного фотона. Кроме того, считается, что все ионы находятся в одинаковом ближайшем окружении. Очевидно, что для ионов Yb^{3+} в спектре кооперативной люминесценции должны наблюдаться все возможные комбинации энергий переходов между мультиплетами ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$ [80].

Таким образом, получив экспериментально спектр ИК люминесценции ионов Yb^{3+} , с помощью формулы (4.9) мы можем оценить ожидаемое положение полос кооперативной люминесценции. Совпадение рассчитанного спектра с измеренным в эксперименте может служить основанием для вывода о том, что наблюдаемая люминесценция в видимой области есть действительно одновременная деактивация ионов иттербия с испусканием одного фотона. Наличие в наблюдаемом спектре линий, отсутствующих в спектре свертки, может свидетельствовать о присутствии в образце посторонних примесей, дающих вклад в люминесценцию в видимой области спектра.

Отметим, что свертка одноионного спектра, строго говоря, не дает точную форму спектра кооперативной люминесценции, так как вероятность кооперативных процессов не всегда напрямую связана с вероятностью одноионной люминесценции с помощью соотношения (4.9). Это происходит в силу того, что фундаментальной причиной возникновения кооперативной люминесценции является электростатическое взаимодействие между электронными системами пары ионов Yb^{3+} , которое практически не влияет на спектр одноионной инфракрасной люминесценции каждого из них [81, 82].

Дополнительным признаком кооперативного процесса может служить кинетика затухания люминесценции с временем жизни вдвое меньшим времени жизни одноионного процесса [77].

4.3. Экспериментальные данные и обсуждение полученных результатов

4.3.1. Спектры одноионной и кооперативной люминесценции

Характерные для различных образцов спектры одноионной стационарной люминесценции Yb^{3+} при накачке на длинах волн 903 и 964 нм представлены на рис. 4.1. Все спектры нормированы на единицу. При проведении вычислений

экспериментальные графики одноионной люминесценции сначала аппроксимировались набором псевдо функций Войда. Затем, из спектра вычитались паразитные пики, соответствующие рассеянному излучению лазера накачки.

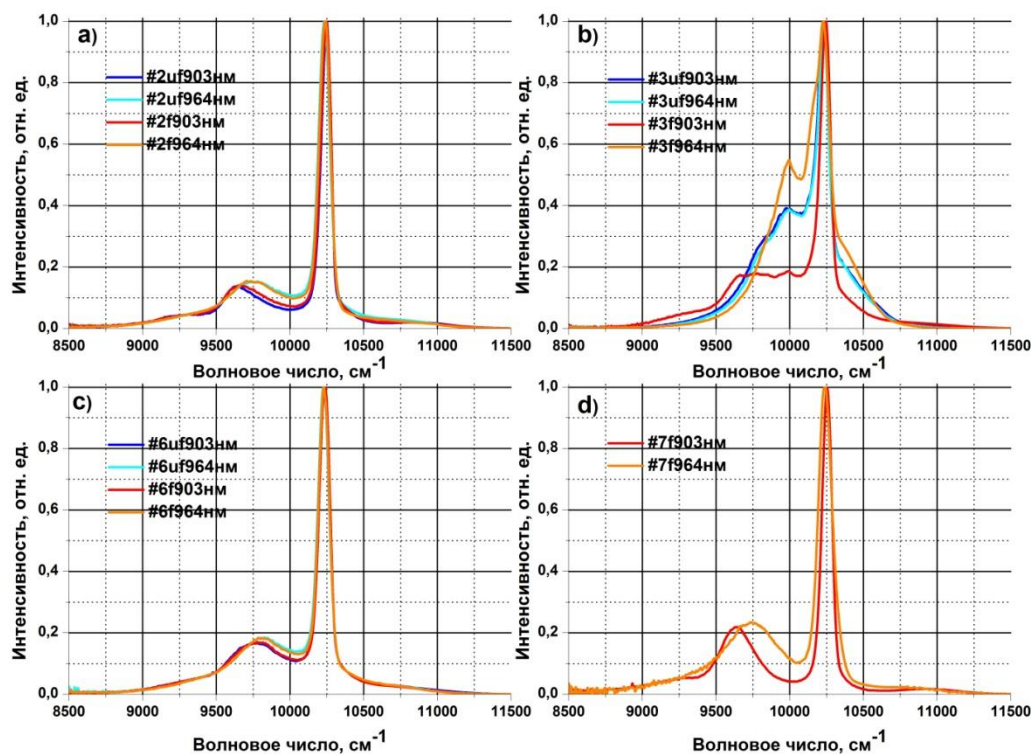


Рис. 4.1. Спектры инфракрасной люминесценции Yb^{3+} в исследованных образцах: а) – #2 б) – #3 с) – #6 д) – #7 (маркировка кривых указывает на: номер образца и длину волны возбуждения люминесценции. Мощность излучения ЛД904 составляла ~ 99 мВт, а ЛД967 – ~ 63 мВт).

Из рис. 4.1 видно, что в некоторых образцах спектры люминесценции при накачке на 903 и 964 нм, существенно различались. Особенно сильное различие спектров люминесценции Yb^{3+} при накачке на различных длинах волн, которое мы связываем с разделением фаз, проявляется в образце #3f. При накачке на длине волны 967 нм одноионная люминесценция имеет характерные для $YbPO_4$ полосы на 10000 и 10160 cm^{-1} (длины волн соответственно 1000 и 984 нм) [63]. Присутствие ортофосфата иттербия в этом образце уже обсуждалось в главах 2

и 3. В тоже время спектр люминесценции при накачке на 904 нм гораздо ближе по своей форме к спектрам, полученным в образцах, где, либо отсутствовали дополнительные добавки в виде алюминия или фосфора, либо содержание алюминия превышало содержание фосфора. Такое совпадение говорит, вероятно, о том, что за эту люминесценцию, в основном, отвечают центры, схожие по своей структуре и составу с окружением люминесцирующих ионов в оксидах или силикатах иттербия. Наличие в этом спектре полосы около 10000 см^{-1} (1000 нм) говорит о, возможно, небольшом вкладе в него люминесценции центров YbPO_4 . Несмотря на отсутствие полос поглощения в ортофосфате иттербия в районе длины волна $\sim 904 \text{ нм}$, наблюдаемая люминесценция может быть следствием присутствия в одном кластере нескольких типов центров и наличием безызлучательного переноса энергии между ними.

На рис. 4.2 показаны нормированные на единицу спектры кооперативной люминесценции, а также соответствующие им результаты свертки спектров одноионной люминесценции при помощи соотношения (4.9). Видно достаточно хорошее совпадение положения полос кооперативной люминесценции и свертки одноионной, инфракрасной люминесценции. Как мы уже указывали выше (см. раздел 4.2), формы этих спектров могут не вполне совпадать.

Из представленных на рис. 4.2 спектров можно сделать вывод о наличии в образце #3 примеси тулия. На это указывает полоса люминесценции в районе 21000 см^{-1} (476 нм), которая связана с переходом иона $\text{Tm}^{3+} \text{ } ^1\text{G}_4 \rightarrow \text{}^3\text{H}_6$. Данная люминесценция наблюдается как в образцах, легированных исключительно ионами Tm^{3+} [83], так и в образцах с одновременным легированием иттербием и тулием [84]. Причиной ее появления, в случае возбуждения активных ионов лазерным излучением с длиной волны большей, чем длина волны перехода $\text{}^1\text{G}_4 \rightarrow \text{}^3\text{H}_6$ ($\sim 476 \text{ нм}$), является процесс ап-конверсии. Он заключается в поэтапном возбуждении ионов Tm^{3+} в результате безызлучательного переноса энергии от

возбужденных ионов-доноров, к ионам тулия. Донорами энергии могут выступать как сами ионы Tm^{3+} , так и другие активаторы, в частности, Yb^{3+} .

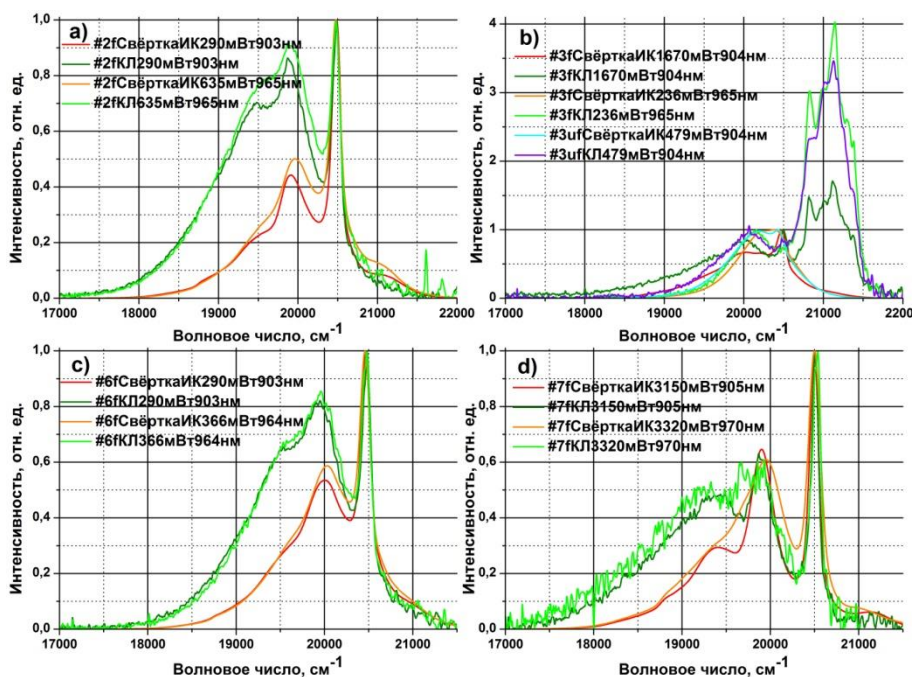


Рис. 4.2. Сравнение сверток спектров ИК люминесценции с экспериментально измеренными спектрами кооперативной люминесценции. а) – #2 б) – #3 в) – #6 д) – #7 (подпись кривых состояла из: номер образца/указание источника получения результата (КЛ – экспериментально измеренный спектр, СвёрткаИК – свёртка спектра ИК люминесценции)/мощность возбуждающего излучения/длина волны возбуждения).

На рис. 4.3 представлены спектры кооперативной люминесценции всех образцов, для которых проплавление существенно изменило относительную интенсивность люминесценции тулия, по сравнению с кооперативной люминесценцией иттербия.

Отметим, что длина волны возбуждения не влияла на наличие или отсутствие ап-конверсионных переходов, связанных с тулием, поэтому на графиках мы представили спектры, полученные лишь при одной длине волны накачки. Также отметим, что при синтезе образца #2 использовался более

чистый реагент YbCl_3 , содержащий значительно меньше примеси хлорида тулия. По этой причине в этом образце люминесценция тулия не наблюдалась.

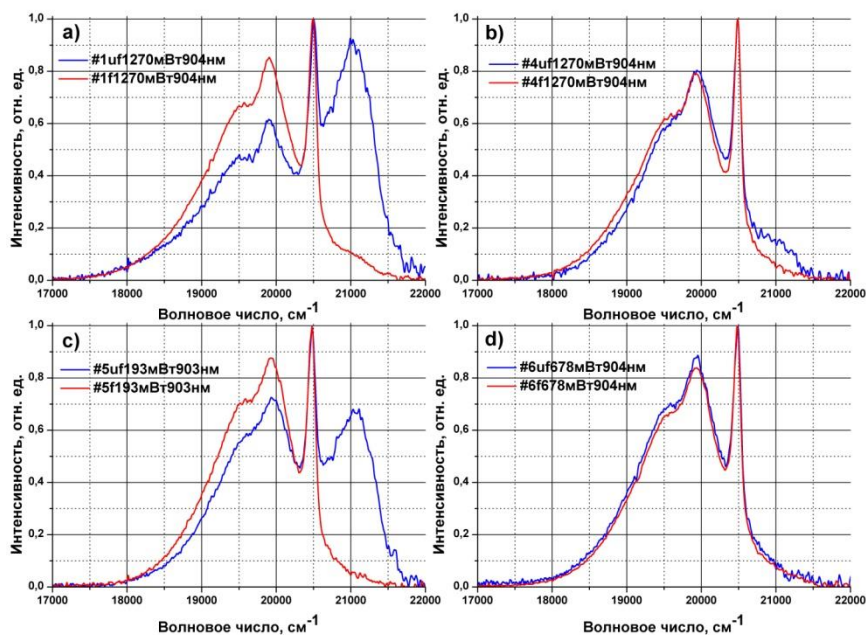


Рис. 4.3. Сравнение спектров кооперативной люминесценции для волноводов до и после проплавления осажденного в SPCVD стекла: а) – #1 б) – #4 в) – #5 д) – #6 (легенды кривых обозначают: номер образца/мощность возбуждающего излучения/длину волны возбуждения).

Довольно близкие радиусы ионов Tm^{3+} и Yb^{3+} , (0,87 и 0,86 Å, соответственно [68]), способствуют их совместному вхождению в различные фазы. В образце #3 проплавление существенным образом не сказалось на интенсивности люминесценции тулия. Это означает, что он присутствовал в одной и той же фазе совместно с иттербием до и после проплавления (рис. 4.2b). Изменения в спектрах образцов #1 и #5 носят схожий характер: до проплавления уровень сигнала апконверсионной люминесценции находится на уровне кооперативной люминесценции, а после проплавления или падает на порядок (образец #1, рис. 4.3а) или исчезает полностью (образец #5, рис. 4.3с).

В образце #4 с малым по сравнению с образцом #5 содержанием иттербия относительно общего содержания со-легирующих добавок даже в не проплавленном образце уровень люминесценции ионов Tm^{3+} достаточно низкий (рис. 4.3b), а после проплавления исчезает вовсе. В образцах #6uf и #6f ап-конверсионные переходы Tm^{3+} отсутствуют (рис. 4.3d). Дополнительным фактором, приводящим к таким результатам в этом образце, помимо присутствия в составе стекла сравнительно большого количества алюминия и фосфора, вероятнее всего является, то, что как было показано в разделе 2.3, плазмохимический синтез активного слоя проходил при более высокой, по сравнению с образцами ##4-5, температуре поверхности опорной трубки.

Резкое понижение ап-конверсионной люминесценции Tm^{3+} в образцах группы «f» указывает на разделение фаз, содержащих тулий и иттербий, в силу гораздо более быстрого темпа охлаждения, по сравнению с образцами группы «uf» (тулий и иттербий просто не успевают образовать единый кластер). Добавление в стекло алюминия в большом количестве также способствует разделению фаз. Вследствие лучшей растворимостью тулия по сравнению с иттербием [51] выделение фазы с тулием начинается при более низкой температуре, поэтому он должен концентрироваться, в основном, во внешнем слое кластера.

4.3.2. Время жизни одноионной и кооперативной люминесценции

Известно, что функции, описывающие кинетику затухания интенсивности люминесценции после снятия накачки $I(t)$, могут различаться [85]. Можно определить, следуя [86], среднюю длительность люминесценции донора в присутствии акцепторов τ_D , при накачке с постоянной интенсивностью в течение времени много большего, чем средняя длительность высвечивания центра люминесценции в отсутствие акцепторов, с помощью соотношения:

$$\tau_D = \frac{1/2 \int t^2 \cdot I_{norm}(t) dt}{\int t \cdot I_{norm}(t) dt}, \quad (4.10)$$

где $I_{norm}(t)$ – нормированная на единицу функция затухания возбужденного состояния донора. Заметим, что использование нормированной функции $I_{norm}(t)$ в соотношении (4.10) не обязательно. Следует отличать τ_D от среднего времени жизни возбужденного состояния:

$$\tau_{E.S.} = \int I_{norm}(t) dt. \quad (4.11)$$

В наших экспериментах в большинстве случаев при анализе данных мы использовали соотношение (4.11), так как для моноэкспоненциальных спадов эта формула дает более точное значение искомой величины в силу меньшего вклада низко интенсивной части кривой, где существеннее вклад шумов. Однако для немоноэкспоненциальных кривых (#1uf, #3f, #7f) наряду с (4.11) применялся и расчет по формуле (4.10).

Результаты всех измерений кинетики спада сигналов люминесценции приведены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1. Время жизни люминесценции^a.

Об-разец	Мощ-ность ЛД904 мВт	$\tau_{975\text{нм}}$ мкс	$\tau_{1000+\text{нм}}$ мкс	$\tau_{502\text{нм}}$ мкс	$\tau_{1000+\text{нм}} / \tau_{502\text{нм}}$	Мощ-ность ЛД967 мВт	$\tau_{975\text{нм}}$ мкс	$\tau_{1000+\text{нм}}$ мкс	$\tau_{502\text{нм}}$ мкс	$\tau_{1000+\text{нм}} / \tau_{502\text{нм}}$
1f	1270	857	–	496	–	1009	954	–	529	–
	2250	847	–	486	–	2280	940	–	527	–
	3150	844	816	478	1,71	3320	925	919	515	1,78
1uf	1270	756/ 896	–	457/ 479	–	–	–	–	–	–
	2250	734/ 836	–	440/ 478	–	–	–	–	–	–
	3150	724/ 841	709/ 829	430/ 473	1,75	3320	705/ 853	–	390/ 463	–
2f	290	790	–	453	–	–	–	–	–	–
	1270	781	763	438	1,74	1009	818	–	428	–
	2250	769	757	432	1,75	2280	813	823	422	1,95
	3150	764	752	422	1,78	3320	805	822	420	1,96

2uf	290	794	–	–	–	–	–	–	–	–
	1270	785	781	448	1,74	1009	826	–	–	–
	2250	775	772	441	1,75	2280	817	–	419	–
	3150	769	765	438	1,74	3320	811	819	413	1,98
3f	1270	810/ 983	–	–	–	1009	556/ 877	510/ 849	376/ 506	1,68
	2250	804/ 962	–	–	–	2280	502/ 854	462/ 865	346/ 489	1,77
	3150	798/ 964	716/ 984 819/ 962	492/ 518	1,88	3320	485/ 862	433/ 862	317/ 477	1,81
3uf	–	–	–	–	–	538	1069	–	–	–
	1270	1092	1104	557	1,98	1009	1062	1055	530	1,99
	2250	1091	1096	561	1,95	2280	1047	1046	517	2,02
	3150	1091	1092	561	1,95	3320	1035	1038	–	–
4f	290	886	–	–	–	–	–	–	–	–
	1270	884	887	485	1,83	1009	907	–	–	–
	2250	888	885	483	1,83	2280	907	–	473	–
	3150	879	882	480	1,84	3320	906	906	477	1,90
4uf	1270	889	–	–	–	–	–	–	–	–
	2250	886	–	492	–	1740	893	–	–	–
	3150	883	892	488	1,83	3320	891	921	479	1,92
5f	99	926	–	–	–	442	941	–	–	–
	290	921	934	491	1,90	1009	940	942	481	1,96
	777	921	930	486	1,91	6	937	941	477	1,97
	1270	915	928	484	1,92	2280	935	937	476	1,97
5uf	99	912	–	–	–	442	930	–	–	–
	290	911	920	490	1,88	1009	923	926	489	1,89
	777	903	915	489	1,87	1740	917	919	479	1,92
	1270	895	906	478	1,90	2280	909	913	472	1,94
6f	99	870	–	–	–	442	889	–	–	–
	290	868	883	453	1,95	1009	884	887	448	1,98
	1270	858	873	455	1,92	1740	879	886	453	1,96
	2250	854	865	456	1,90	2280	879	884	457	1,93
6uf	290	864	–	–	–	1009	882	–	–	–
	1270	859	871	458	1,90	1740	879	888	448	1,98
	2250	852	864	452	1,91	2280	876	890	451	1,98
7f	3150	690/ 799	–	436/ 451	1,77	–	–	–	–	–

^aДва значения разделенные знаком «/» соответствуют расчетам по формулам (4.11)/(4.10). Столбец $\tau_{975\text{нм}}$ суммирует кинетику люминесценции, зарегистрированной на длине волны 975 нм. В столбец $\tau_{1000\text{нм}}$ сведены результаты измерений кинетики на длинах волн: 1000 нм для образца #3, 1020

нм для образцов ##5-6 при накачке на длине волны ~904 нм, а также ##1-2, ##4-6 при накачке на длине волны ~967 нм, 1033 нм для образцов ##1-2, #4 при накачке на длине волны ~904 нм. $\tau_{502\text{нм}}$ означает время жизни люминесценции с длиной волны 502 нм. Для образца #3f при возбуждении на длине волны ~904 нм в таблице представлено два значения, первое из которых измерялось на длине волны 1000 нм, а второе на 1033 нм. Погрешность всех измеренных величин не превышала 3 мкс.

Отметим, что, несмотря на то что, для образцов ##5-6 проплавление существенно уменьшает средний размер кластеров, оно практически никак не изменяет время жизни люминесценции. Это связано, вероятнее всего, с аморфностью кластеров и затрудненностью безызлучательного переноса энергии между заключенными в них ионами. Также причиной такого поведения могут быть большие по сравнению с чисто кварцевыми образцами расстояния между активными ионами. На рис. 4.4 представлены кинетические кривые затухания для некоторых образцов.

Наиболее заметное изменение формы кинетической кривой в результате проплавления наблюдалось для образца #3. Причиной этого является увеличение вероятности безызлучательных переходов в результате описанного выше разделения фаз и кристаллизации кластеров.

Согласно данным, предоставленным в таблице 4.1, отношение времен жизни одноионной и кооперативной люминесценции отлично от теоретического значения 2. Такой результат может быть вызван несколькими причинами:

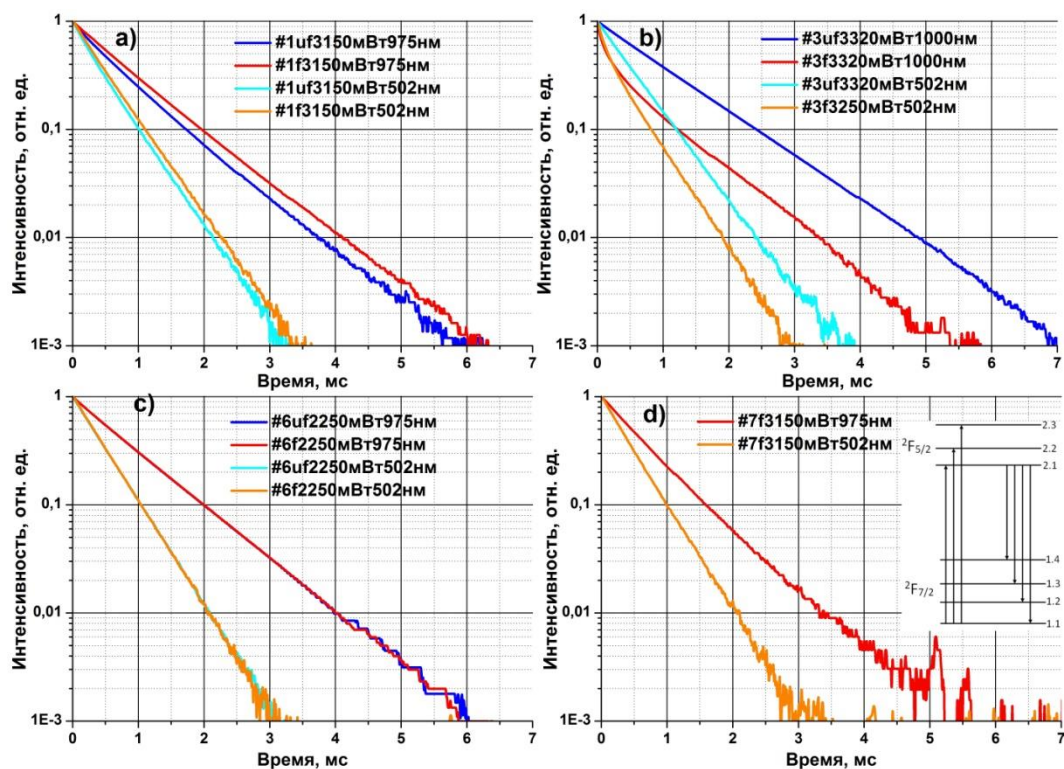


Рис. 4.4. Кинетические кривые затухания люминесценции для некоторых образцов в полулогарифмическом масштабе: а) – #1 б) – #3 в) – #6 д) – #7 (подпись кривых состояла из: номер образца/мощность возбуждающего излучения/длина волны измерения. Данные для образцов #1 и ##6-7 были получены при возбуждении на длине волны 905 нм, а для образца #3 – 967нм).

1) происходит возбуждение нескольких типов центров с разными константами скоростей для одноионной люминесценции

2) для Yb_2O_3 известно 2 типа центров: на одну ячейку приходится 24 C_2 узлов и 8 C_{3i} [87]. В силу более симметричного окружения второго центра, его вклад в инфракрасную люминесценцию в несколько раз слабее, чем у первого. Однако вклад в кооперативную люминесценцию пар $\text{C}_2\text{-C}_{3i}$ больше, чем вклад пар $\text{C}_2\text{-C}_2$ примерно в 1,35 раза, что, очевидно, увеличивает ее среднее время жизни. Именно по этой причине наиболее сильные отличия проявлялись для образцов без дополнительных добавок при возбуждении на 904 нм, где, предположительно, в основном возбуждается фаза, близкая по структуре к

Yb_2O_3 . Этим также можно объяснить различия свертки спектра одноионной и экспериментально измеренной кооперативной люминесценции.

Из Таблицы 4.1 следует, что практически для всех образцов наблюдается уменьшение времени жизни при увеличении мощности накачки. Мы предполагаем, что это связано с нагревом образцов при накачке импульсами лазерного диода большой мощности. Для подтверждения этого факта мы измерили время жизни при различных частотах повторения импульсов накачки одинаковой пиковой мощности. Для этих измерений был выбран образец #2f, показавший высокий уровень сигнала люминесценции и существенное изменение времени жизни с увеличением мощности накачки. Данное измерение проводилось при накачке на длине волны ~ 905 нм и мощности накачки в импульсе равной 3150 мВт. Были получены следующие значения $\tau(3 \text{ Гц})_{975\text{нм}} = 771$ мкс; $\tau(13 \text{ Гц})_{975\text{нм}} = 767$ мкс; $\tau(23 \text{ Гц})_{975\text{нм}} = 761$ мкс. То есть при неизменной пиковой мощности увеличение частоты повторения импульсов накачки приводило к уменьшению времени жизни, что свидетельствует в пользу предположения о тепловом эффекте. Стоит отметить, что ввиду того, что уровни 2.1 и 1.4 в ионах иттербия Yb^{3+} разделены большим ($\sim 10000 \text{ см}^{-1}$) энергетическим зазором (вставка рис. 4.4d), время жизни при нагреве уменьшается в основном за счет того, что при более высоких температурах большая часть ионов в возбужденном состоянии релаксируют излучательно с уровня 2.2. При этом время жизни уровня 2.2 примерно в 2 раза меньше, чем у уровня 2.1 [88], что и вызывает увеличение общей скорости релаксации.

С использованием полученных данных по времени жизни одноионной люминесценции была получена оценка концентрации ионов Yb^{3+} в образце #7f с помощью формулы (4.7). Для расчета использовалось среднее значение времени спада люминесценции на длине волны 975 нм при возбуждении на длинах волн ~ 904 и ~ 967 нм. Для этих расчетов использовалось значение τ_D , так как оно по определению показывает время жизни доноров в отсутствие процессов

переноса. Мы использовали среднее значение выражения $(z_L/z_U)n^2$ для всех возможных предполагаемых центров (Yb_2O_3 , Yb_2SiO_5 и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Показатель преломления для Yb_2O_3 брался из [69], а для Yb_2SiO_5 и $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ из [65]. Значение найденной таким образом концентрации Yb^{3+} составило 0,0040 ат. %.

На рис. 4.5 представлена зависимость среднего времени жизни возбужденного состояния Yb^{3+} для образцов ##1-2 и 7, определенного по затуханию интенсивности люминесценции на длине волны 975 нм от диаметра кластера, расчёт которого представлен в Таблице 3.2. При вычислении времени жизни мы использовали кинетические кривые, измеренные при мощностях накачки 3320 мВт на длине волны возбуждения ~970 нм и 3150 мВт для длины волны возбуждения ~905 нм.

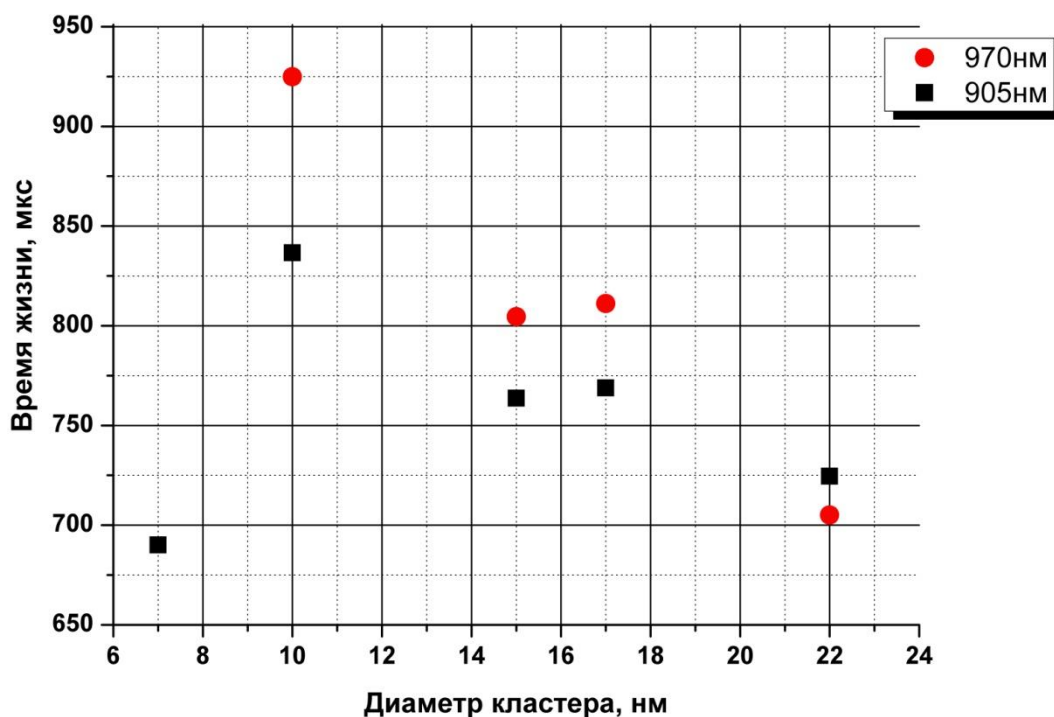


Рис. 4.5. Среднее время жизни возбужденного состояния в зависимости от среднего диаметра кластера в образцах ##1-2 и #7.

В литературе, как правило, приводятся данные и анализируется зависимость времени жизни от средней концентрации иттербия по всему

образцу, а не от размера отдельного кластера [10, 89]. Такой подход, вообще говоря верен, если есть определенная зависимость этих двух параметров. Аналогично нашим результатам, время жизни в описанных в работах [10, 89] экспериментах первоначально растет при увеличении концентрации и только затем, пройдя некое максимальное значение, уменьшается. Обычно этот эффект объясняется конкуренцией двух процессов: захватом излучения [90], который заключается в поглощении фотона ионом, испущенным другим ионом (этот процесс увеличивает время жизни люминесценции) и безызлучательной миграцией возбужденного состояния от ионов к дефектам кластера [91, 92] (этот процесс сокращает время жизни люминесценции). Однако вероятность первого процесса зависит не только от концентрации, но и толщины образца [93], которая в нашей работе не превышала 200 мкм, поэтому в нашем эксперименте этот процесс малозначимый, и он не объясняет изменения времени жизни люминесценции. Стоит учитывать, что ионы, расположенные на поверхности кластеров, определено представляют собой дефекты, так как расположены в явно менее симметричном по сравнению с внутренними ионами окружении, а значит, время жизни люминесценции этих ионов меньше, и они могут служить акцепторами излучения. При этом сами они также вносят вклад в интенсивность люминесценции, и в силу того, что относительная концентрация поверхностных ионов тем больше, чем меньше размер самого кластера, данный эффект объясняет уменьшение времени жизни при уменьшении размера кластеров.

Как мы уже указывали выше, многие модели, описывающие вероятность переноса энергии от доноров к акцепторам, основаны на ее расчетах через среднюю концентрацию обоих типов центров в образце [85, 94, 95]. Хотя, очевидно, средняя концентрация и вероятность безызлучательного переноса возбуждения напрямую никак не связаны друг с другом в случае, если ионы находятся в кластерах. В этом случае все процессы безызлучательного

переноса энергии проходят внутри кластера, а вероятность их протекания между ионами, находящимися в различных кластерах, фактически, близка к нулю. Таким образом, необходима модель, которая бы описывала эти процессы, опираясь на размер кластеров, а не на среднюю концентрацию центров люминесценции в стекле. Такая теория была развита в 1970-ых годах [96-98]. Согласно ней вероятность захвата акцептором электронного возбуждения донора (P_{CAP}) определяется по формуле: $P_{CAP} = S_{AC} \cdot I_{AV}$, где S_{AC} – концентрационная доля акцепторов (то есть отношение числа акцепторов в кластере к общему числу ионов в нём), а I_{AV} – среднее число ионов в кластере.

Предположим, что все акцепторы находятся на поверхности кластера, тогда их общее число в кластере будет пропорционально R^2 , где R радиус кластера, а число всех ионов в нем пропорционально R^3 , тогда концентрационная доля акцепторов $S_{AC} \sim R^2/R^3 \sim 1/R$. То есть доля ионов-акцепторов будет уменьшаться с увеличением размеров кластеров. Однако вероятность захвата акцептором электронного возбуждения донора $P_{CAP} \sim S_{AC} \cdot I_{AV} \sim R^3/R \sim R^2$ все равно будет расти с увеличением размера кластеров, тем самым уменьшая среднее время жизни доноров.

4.3.3. Влияние размеров кластеров на нагрев окружения активных ионов

Еще раз отметим, что в наших исследованиях люминесценции были существенны температурные эффекты. На это указывает, как уже упоминалось, уменьшение времени жизни люминесценции при увеличении средней мощности накачки при импульсном возбуждении люминесценции. Другим фактом, подтверждающим рост температуры, является уширение спектральных линий люминесценции и существенное увеличение интенсивности, связанное с температурным перераспределением заселения верхних возбужденных уровней

(2.2 и 2.3 на вставке рис. 4.4d), вероятность пребывания электронов на которых увеличивается с ростом температуры. Примеры таких изменений в спектрах иллюстрируют рисунки 4.6 и 4.7. Подобная картина наблюдалась для всех образцов, а приведенные на рисунках спектры были получены для образцов с существенно различными концентрациями и составами со-легирующих добавок.

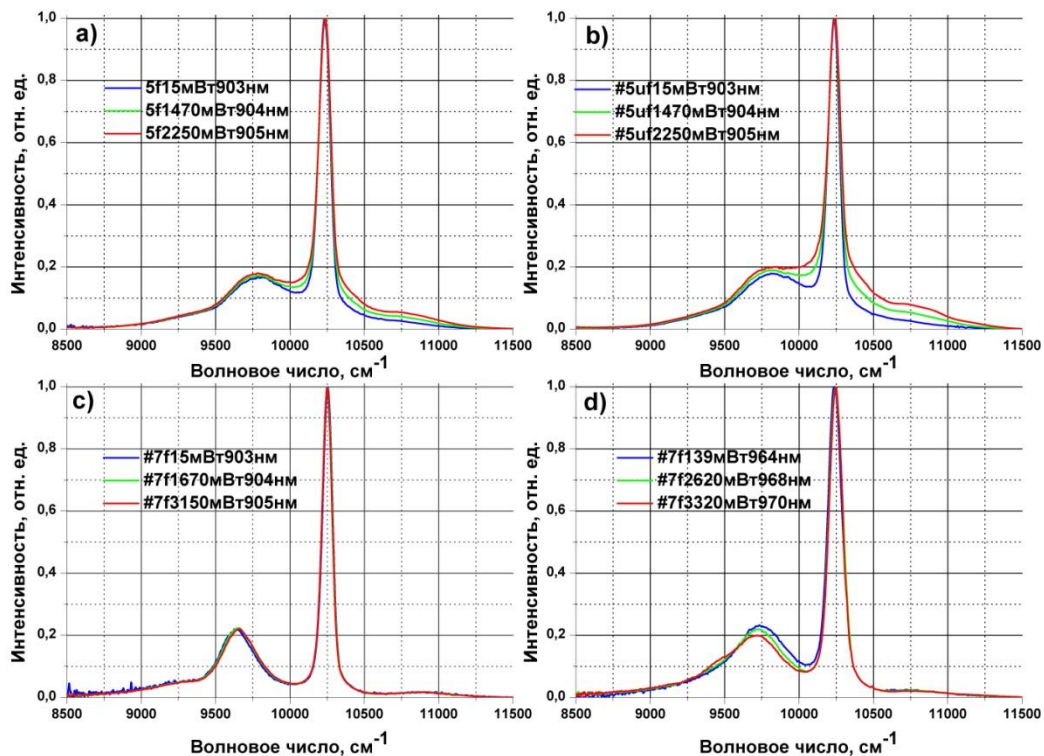


Рис. 4.6. Спектры инфракрасной люминесценции для образца: а) – #5f б) – #5uf в) – #7f при возбуждении на длине волны ~904нм д) – #7f при возбуждении на длине волны ~967нм (индикация кривых указывает на: номер образца/мощность возбуждающего излучения/длина волны возбуждения).

Отметим, что наиболее сильно эти изменения проявились для образцов с наибольшей концентрацией иттербия.

Наблюдаемый эффект также может быть связан со сдвигом длины волны возбуждения лазерного диода при повышении мощности излучения. Так ЛД967, излучающий на длине волны ~964 нм при малых мощностях, начинал излучать

на ~ 970 нм при мощности ~ 3 Вт. Такие изменения длины волны возбуждения вблизи линии поглощения основного перехода Yb^{3+} (~ 975 нм) могут приводить к изменениям формы спектра люминесценции. Это особенно хорошо заметно на образце #7f, для которого практически отсутствует тепловой эффект ввиду низкой концентрации активаторов и малых размеров кластеров. При накачке с помощью ЛД904, в котором имеется холодильник на элементе Пельтье, сдвиг длины волны излучения с увеличения мощности в наших экспериментах не превышал 2 нм (с 903 нм до 905 нм).

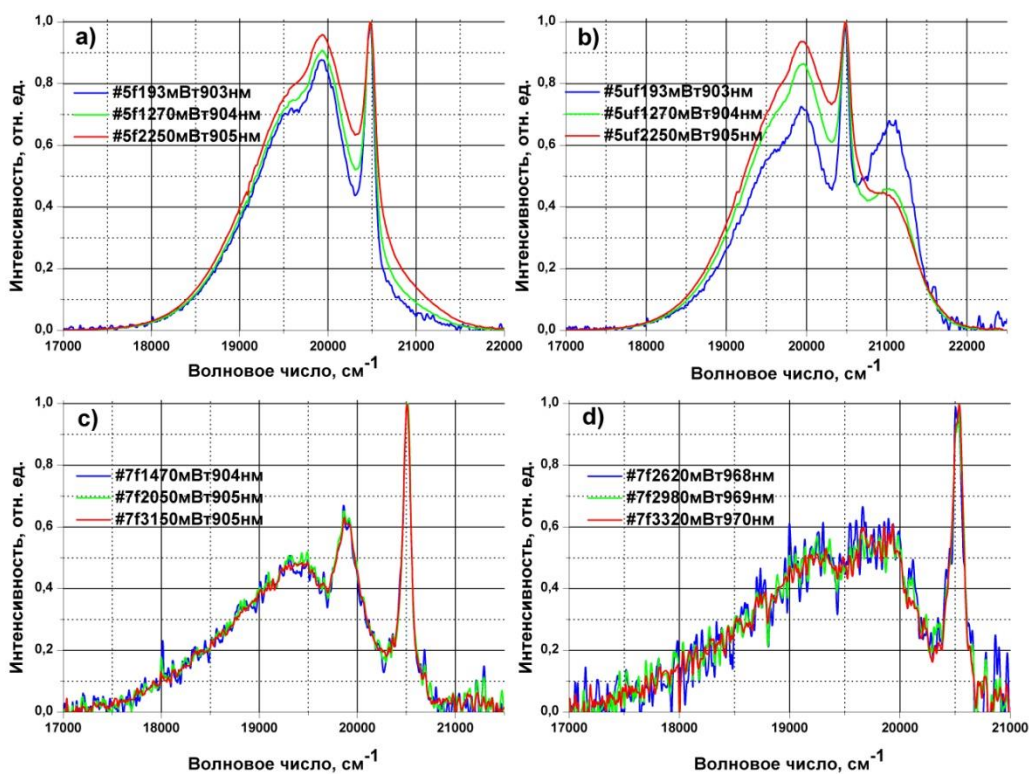


Рис. 4.7. Спектры кооперативной люминесценции для образца: а) – #5f б) – #5uf с) – #7f при возбуждении на длине волны ~ 904 нм д) – #7f при возбуждении на длине волны ~ 967 нм (индикация кривых указывает на: номер образца/мощность возбуждающего излучения/длина волны возбуждения).

Все представленные спектры нормированы на единицу и иллюстрируют лишь изменения формы. Естественно, во всех случаях возникал очевидный

эффект: с увеличением поглощенной мощности накачки возрастали изменения формы спектров. Помимо этого, однако, наблюдался еще один эффект: влияние нагрева росло с увеличением размера кластеров. Последнее связано с низкой теплопроводностью стекла и, как следствие, сильной неоднородностью его нагрева. Причины второго эффекта заключаются в следующем:

1) Возрастает средняя концентрация иттербия в некоторой, небольшой окрестности вокруг кластера. Очевидно, что при одинаковом радиусе такой окрестности, локальная концентрация будет выше там, где размер кластеров больше

2) при увеличении размеров кластеров уменьшается его площадь в расчете на единицу объема, то есть уменьшается площадь, через которую возможен теплоотвод из кластера в стекло в расчете на 1 ион.

В результате в образце, у которого размер кластеров больше при равной средней концентрации активаторов в веществе, температурный эффект будет проявляться сильнее. Это является еще одним отрицательным явлением, связанным с образованием и укрупнением кластеров.

Аналогично себя ведет и кооперативная люминесценция этих образцов. Отметим, что для образца #7f, при использовании в качестве источника накачки ЛД967, существенных изменений в спектрах кооперативной люминесценции, в отличие от инфракрасной, замечено не было. Причины этого заключаются в следующем:

1) Недостаточно широкий спектральный интервал длин волн излучения лазера накачки, при котором снимались спектры кооперативной люминесценции (при измерениях ИК люминесценции длина волны излучения ЛД967 менялась от 964 до 970 нм, а при измерениях кооперативной люминесценции – от 968 до 970 нм)

2) отношение максимальной и минимальной мощности источников накачки при измерении кооперативной люминесценции было значительно

меньше, чем при измерениях ИК люминесценции (при измерениях ИК люминесценции мощность менялась в 24 раза, а при измерениях кооперативной люминесценции в 1,25 раза)

3) низкий уровень сигнала при измерении кооперативной люминесценции, что приводит к более зашумленному спектру и не позволяет выявить незначительные изменения.

Отметим, что аналогично образцу #5 ведет себя и образец #6. В нём также линии спектра ИК люминесценции в не проплавленном образце уширяются существенно сильнее, чем в проплавленном. Это так же, как и в образце #5 связано с большим в среднем размером кластеров в #6иf по сравнению с #6f. При возбуждении люминесценции источником ЛД967 наблюдался аналогичный эффект: для волноводов, у которых средний размер кластеров был больше, спектральные полосы люминесценции уширялись сильнее. Отметим, что изменения в спектрах кооперативной люминесценции были куда значительней, чем изменения в спектрах инфракрасной люминесценции. С увеличением мощности возбуждающего излучения наблюдалось не только уширение спектральных линий, но и относительное увеличение интенсивности широкой полосы люминесценции в районе 19800 см^{-1} ($\sim 502 \text{ нм}$) по сравнению с узкой полосой в области 20500 см^{-1} ($\sim 488 \text{ нм}$).

Кинетическое уравнение для ионов Yb^{3+} , находящихся под воздействием излучения возбуждающего света имеет вид:

$$\frac{dN_1}{dt} = PN_0 - W_{10}N_1, \quad (4.12)$$

где 0 и 1 обозначают, соответственно, мультиплеты ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$. Общая населенность основного (N_0) и возбуждённого (N_1) состояний равна концентрации ионов иттербия (N_C); P – скорость возбуждения из основного в возбужденное состояние; $W_{10} = 1/\tau$ – темп релаксации из состояния 1 в

состояние 0 для отдельного иона. Если интенсивность света мала и $N_1 \ll N_0$, то уравнение (4.12) можно переписать в виде:

$$\frac{dN_1}{dt} = PN_0.$$

То есть в условиях далёких от насыщения интенсивность люминесценции прямо пропорциональна (если пренебречь влиянием кооперативных процессов) мощности возбуждающего излучения.

$$P = \sigma_a \cdot s, \tag{4.13}$$

где σ_a – сечение поглощения, s – плотность потока фотонов накачки.

$\sigma_a = \varepsilon / N_C$, где ε – коэффициент поглощения, $\varepsilon = \alpha / 10 \cdot \lg(e)$, где α – коэффициент потерь, определённый через выражение 4.5. Тогда

$$\sigma_a = \alpha / 10N_C \lg(e) \tag{4.14}$$

$$s = P_m / h\nu S_0, \tag{4.15}$$

где P_m – мощность излучения, вводимая в образец, h – постоянная планка, ν – частота излучения лазерного диода, S_0 – площадь сечения образца. Тогда, используя выражения (4.13), (4.14) и (4.15) получим:

$$P = \frac{\alpha P_m}{10N_C \lg(e) \cdot h\nu S_0}. \tag{4.16}$$

На рис. 4.8 представлены зависимости интенсивности стационарной люминесценции от скорости возбуждения P , которая была рассчитана при помощи формулы (4.16). Для удобства сравнения степени отклонения от линейного закона у разных кривых, первые точки (полученные при минимальных значениях скорости возбуждения) были приведены к отрезку одной прямой выходящей из начала координат. Для этого начальные (малые) интенсивности излучения люминесценции, полученные при различных скоростях возбуждения, были приведены к единым, общим для всех образцов

значениям скорости. Для каждой кривой соответственно изменялись и остальные значения интенсивностей люминесценции.

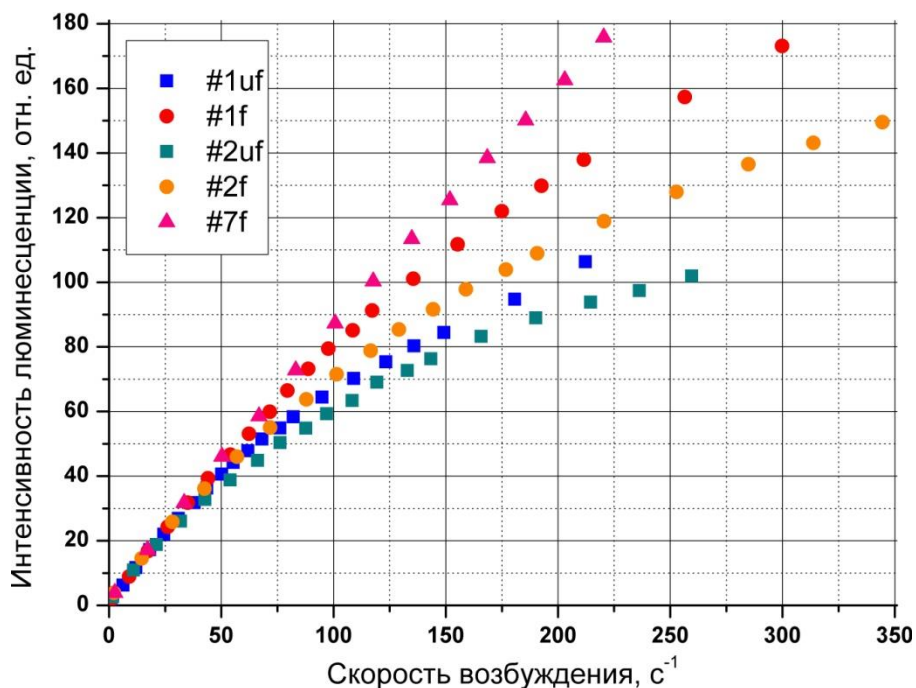


Рис. 4.8. Кривые зависимости интенсивности люминесценции от скорости возбуждения при использовании в качестве источника возбуждения ЛД904.

Из сравнения графиков для образцов #1 и #2 рис. 4.8 можно заметить, что более сильное отклонение от линейного закона наблюдалось в образцах с большим размером кластеров (см. табл. 3.2). Отметим, что, несмотря на большую (среднюю) концентрацию Yb в образце #2f, отклонение от линейного закона для него выражено слабее, чем для #1uf. Это связано с тем, что размер кластера в #1uf примерно в 3,5 раза больше, чем в #2f. Однако для образцов #1uf и #2uf наблюдается обратное: отклонение от линейного закона больше для второго. Это можно объяснить тем, что средний размер кластера в #1uf больше, чем в #2uf только в 2,4 раза, и концентрация иттербия в активном слое образца #2uf больше, чем концентрация иттербия в активном слое образца #2f, на 20%. Кроме того, в образцах группы «uf», предположительно, больше фазы,

аналогичной по составу Yb_2O_3 , которая, очевидно, нагревается сильнее вследствие большего числа активных ионов на единицу объема кластера.

Отметим, что в исследуемых стёклах существенным фактором, по-видимому, является смещение положения полосы поглощения накачки с ростом температур стекла [99], что и приводит к более сильному отклонению от линейного закона для зависимости интенсивности люминесценции от мощности возбуждающего излучения в более нагретых образцах.

4.4. Выводы

Обнаружено, что почти во всех исследованных образцах одновременно содержится несколько типов центров люминесценции на основе Yb^{3+} , при этом наиболее сильными различиями люминесцентных параметров центры обладают в стекле, содержащем фосфор и иттербий, и прошедшем стадию проплавления. Эти различия обусловлены кластеризацией иттербия, в результате которой происходят существенные изменения в составе и структуре кластеров при проплавлении стекла. Обнаружено, что в образцах с концентрацией алюминия, превышающей концентрацию иттербия, размер кластеров не оказывает существенного влияния на время жизни активных ионов в возбужденном состоянии.

Вычисленная свёртка полученных в эксперименте спектров люминесценции Yb^{3+} хорошо совпадает со спектрами кооперативной люминесценции, измеренными в видимой области спектра. Установлено, что повышение концентрации алюминия и термическая обработка стекла при температурах ~ 1600 °С способствует пространственному разделению ионов Yb^{3+} и Tm^{3+} , которые могут присутствовать в стекле в виде неконтролируемой примеси, сопутствующей иттербий.

Существует несколько типов центров ионов Yb^{3+} в кластерах с существенно различными временами жизни одноионной люминесценции. Именно это является основной причиной отличия отношения времени жизни одноионной люминесценции к времени жизни кооперативной люминесценции от двойки.

Существует две основные причины, которые приводят к уменьшению времени жизни люминесценции в легированном иттербием кварцевом стекле. Это (1) относительный рост числа поверхностных ионов Yb^{3+} , играющих роль акцепторов, по отношению к числу Yb^{3+} – доноров, вызванный уменьшением площади поверхности кластера-основы; а также (2) увеличение вероятности захвата возбуждения, локализованного на ионах Yb^{3+} – донорах, ионами Yb^{3+} – акцепторами при увеличении объема кластера. В результате при некотором диаметре кластера (в нашем случае ~ 10 нм), значение времени жизни люминесценции ионов Yb^{3+} становится максимальным.

Установлено, что при поглощении лазерного излучения ионами Yb^{3+} , объем кластеров оказывает существенное воздействие на скорость нагрева матрицы. При равных концентрациях активаторов и равной плотности мощности накачки сильнее нагреваются кластеры большего размера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в диссертационной работе результаты можно сформулировать следующим образом:

- 1) С использованием плазмохимического метода изготовлена и экспериментально исследована серия оптических волноводов на основе аморфного диоксида кремния с различным содержанием Al, P и Yb в составе стекла световедущей сердцевины.
- 2) Показано, что нагрев аморфного диоксида кремния с примесями Yb и P в равных атомарных концентрациях до температуры ~ 1600 °C, приводит к более чем 10-тикратному увеличению среднего объёма кластеров, часть которых является кристаллами ортофосфата иттербия (YbPO_4).
- 3) Показано, что проплавление аморфного диоксида кремния с иттербием, содержащего в своем составе также Al и P, приводит к уменьшению среднего размера рассеивающих кластеров, состав которых близок к AlPO_4 с растворенными в нем ионами Yb^{3+} . Время жизни возбуждения ионов Yb^{3+} , локализованных в таких кластерах, не зависит от их размера. Увеличение концентрации Al и уменьшение концентрации Yb, а также проплавление приводят к уменьшению доли Yb в составе кластеров.
- 4) Показано, что в синтезированных кварцевых стеклах с ионами Yb^{3+} присутствуют несколько типов центров люминесценции, параметры которых различаются. Наиболее значительные различия наблюдаются в стеклах с фосфором, прошедших стадию проплавления. Установлено, что причиной этого является распределение ионов иттербия в результате проплавления между кластерами с различным фазовым составом.
- 5) Обнаружено отличие отношения времен затухания одноионной и кооперативной люминесценции ионов Yb^{3+} от теоретического значения, равного 2. Предложено качественное описание возможной причины этого отличия, которая связана с взаимодействием ионов Yb^{3+} , локализованных в структуре

кластера с различным ближайшим окружением и поэтому обладающих существенно различными временами затухания одноионной люминесценции.

б) Впервые дано качественное объяснение влияния размера кластеров на кинетику люминесценции в диоксиде кремния без дополнительных добавок, легированном только иттербием, и установлено, что наибольшее время жизни достигается при размере кластера около 10-ти нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, R. O. Carlson, Coherent Light Emission From GaAs Junctions, *Physical Review Letters* 9, 366 – 368 (1962).
2. Charles J. Koester, Elias Snitzer, Amplification in a Fiber Laser, *Applied Optics* 3(10), 1182 – 1186, (1964).
3. V. Fomin, M. Abramov, A. Ferin, A. Abramov, D. Mochalov, N. Platonov, V. Gapontsev, 10 kW single-mode fiber laser, presented at 5th International Symposium on High-Power Fiber Lasers and Their Applications, St. Petersburg, June 28-July 1, (2010).
4. C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, M. J. Weber, Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Oxide Glasses, *Physical review. B* 16(1), 10 – 21 (1977).
5. R. Wyatt, Spectroscopy of rare earth doped fibres, *SPIE 1171 Fiber Laser Sources and Amplifiers*, 54 – 64, (1989).
6. R. C. Powell, *Physics of Solid-State Laser Materials*, Science & Business Media, 1998.
7. L. D. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith and W. L. Kway, Evaluation of absorption and emission properties of Yb³⁺ doped crystals for laser applications, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 29(4), 1179 – 1190 (1993).
8. V. Petit, T. Okazaki, E.H. Sekiya, R. Bacus, K. Saito, and A.J. Ikushima, Characterization of Yb³⁺ clusters in silica glass preforms, *Optical Materials* 31(2), 300 – 305 (2008).
9. T. Deschamps, N. Ollier, H. Vezin, and C. Gonnet, Clusters dissolution of Yb³⁺ in codoped SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅ glass fiber and its relevance to photodarkening, *The Journal of Chemical Physics* 136(1), 014503 – 014503-4 (2012).
10. P. Barua, E.H. Sekiya, K. Saito, and A.J. Ikushima, Influences of Yb³⁺ ion concentration on the spectroscopic properties of silica glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354(42 – 44), 4760 – 4764 (2008).

11. M. J. F. Digonnet, Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, New York, Marcel Dekker, Inc., (2001).
12. K.M.Golant, Surface plasma chemical vapor deposition: 20 years of application in glass synthesis for lightguides (a review), in XXI International Congress on Glass, Strasbourg, Proc. on CD ROM, paper L13 (2007).
13. A. V. Kholodkov, K. M. Golant, Er³⁺ Ion Photoluminescence in Silicate Glasses Obtained by Plasma-Chemical Deposition in a Low-Pressure Microwave Discharge, Technical Physics 50(6), 719 – 726, (2005).
14. A. V. Kholodkov, K. M. Golant, L. D. Iskhakova, Peculiarities of Er³⁺ Photoluminescence in Halogen-Doped Amorphous Silica, Physics of Wave Phenomena 17(3), 155 – 164 (2009).
15. M.H.V. Werts, Luminescent Lanthanide Complexes: Visible Light Sensitised Red and Near-infrared Luminescence, PhD thesis, (2000).
16. B. R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, Physical Review, 127(3), 750 – 761 (1962).
17. G. S. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth ions, The Journal of Chemical Physics 37(3), 511 – 520 (1962).
18. А.С. Курков, Е.М. Дианов, "Непрерывные волоконные лазеры средней мощности", Квантовая электроника 34(10), 881 – 900, (2004).
19. D.C. Hanna, R.M. Percival, I.R. Perry, R.G. Smart, P.J. Suni, J.E. Townsend, A.C. Tropper, Continuous-wave oscillation of a monomode thulium-doped fibre laser, Electronics Letters, 24(19), 1222 – 1223 (1988).
20. S. Boj, E. Delevaque, J.Y. Allain, J.F. Bayon, P. Niay, P. Bernage, High efficiency diode pumped thulium-doped silica fibre lasers with intracore Bragg gratings in the 1.9–2.1 μm band, Electronics Letters 30(13), 1019 – 1020, (1994).
21. D.C. Hanna, R.M. Percival, R.G. Smart, J.E. Townsend, A.C. Tropper, Continuous-wave oscillation of holmium-doped silica fibre laser, Electronics Letters 25(9), 593 – 594 (1989).

22. Kyunghwan Oh, T. F. Morse, A. Kilian, L. Reinhart, P. M. Weber, Continuous-wave oscillation of thulium-sensitized holmium-doped silica fiber laser, *Optics Letters* 19(4), 278 – 280 (1994).
23. C. Ghisler, W. Luthy, H. P. Weber, Tuning of a $\text{Tm}^{3+} : \text{Ho}^{3+} : \text{Silica}$ Fiber Laser at 2 μm , *IEEE Journal Of Quantum Electronics* 3(11), 1877 – 1879 (1995).
24. S.D. Jackson, T.A. King, CW operation of a 1.064- μm pumped Tm-Ho-doped silica fiber laser, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 34(9), 1578 – 1587 (1998).
25. H.M. Pask, R.J. Carman, D.C. Hanna, A.C. Tropper, C.J. Mackechnie, P.R. Barber, J.M. Dawes, Ytterbium-doped silica fibre lasers: versatile sources for the 1-1.2 μm region, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1(1), 2 – 13 (1995).
26. R.Paschotta, J.Nilsson, P.R.Barber, J.E.Caplen, A.C.Tropper, D.C.Hanna, Lifetime quenching in Yb doped fibres, *Optics Communications* 136(5-6), 375 – 378, (1997).
27. K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, Y. Ishii, H. Tanaka and I. Iida, Fluorescence and its Nd^{3+} Concentration Dependence of Nd-Doped SiO_2 Glasses Prepared by Plasma Torch CVD, *Japanese Journal of Applied Physics* 22(7), L397 – L399 (1983).
28. K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, Y. Ishii and T. Handa, Aluminum or phosphorus co-doping effects on the fluorescence and structural properties of neodymium-doped silica glass, *Journal of Applied Physics* 59(10), 3430 – 3436 (1986).
29. W. J. Miniscalco, Erbium-doped glasses for fiber amplifiers at 1500 nm, *Journal of Lightwave Technology* 9(2), 234 – 250, (1991).
30. J.R. Simpson, J.B. Macchesney, Optical fibres with an Al_2O_3 -doped silicate core composition, *Electronics Letters* 19(7), 261 – 262 (1983).

31. B.J. Ainslie, S.P. Craig, St. Davey, B. Wakefield, The fabrication, assessment and optical properties of high-concentration Nd³⁺- and Er³⁺-doped silica-based fibres, *Materials Letters* Volume 6(5–6), 139 – 144 (1988).
32. E. Strauss, W. J. Miniscalco, J. Hegarty, W. M. Yen, Investigation of resonant energy transfer for LaF₃:Pr³⁺, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 14(16), 2229 – 2236 (1981).
33. P. Yanga, P. Dengb, Z. Yina, Concentration quenching in Yb:YAG, *Journal of Luminescence* 97(1), 51 – 54, (2002).
34. F. Auzel, F. Pellk, Concentration and excitation effects in multiphonon non-radiative transitions of rare-earth ions, *Journal of Luminescence* 69(5-6), 249 – 255 (1996).
35. C.I. Oppo, R. Corpino, P.C. Ricci, M.C. Paul, S. Das, M. Pal, S.K. Bhadra, S. Yoo, M.P. Kalita, A.J. Boyland, J.K. Sahu, P. Ghigna, F. d’Acapito, Incorporation of Yb³⁺ ions in multicomponent phase-separated fibre glass performs, *Optical Materials* 34(4), 660 – 664 (2012).
36. Y. Guyot, A. Steimacher, M. P. Belancon, A. N. Medina, M. L. Baesso, S. M. Lima, L. H. C. Andrade, A. Brenier, A. Jurdyc, G. Boulon, Spectroscopic properties, concentration quenching, and laser investigations of Yb³⁺-doped calcium aluminosilicate glasses, *Journal of the Optical Society of America B* 28(10), 2510 – 2517 (2011).
37. S. Balaji, A. D. Sontakke, and K. Annapurna, Yb³⁺ ion concentration effects on ~1 μm emission in tellurite glass, *Journal of the Optical Society of America B* 29(7), 1569 – 1579 (2012).
38. F. Funabiki, T. Kamiya, and H. Hosono, Doping effects in amorphous oxides, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 120(11), 447 – 457 (2012).
39. K. M. Golant, Bulk Silicas Prepared By Low Pressure Plasma Cvd: Formation Of Structure And Point Defects. In: *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology*, Springer Netherlands, 427 – 452, (2000).

40. D. Pavy, M. Moisan, S. Saada, J. Marec, Fabrication Of Optical Fiber Preforms By A New Surface-Plasma Cvd Process, ECOC'86, 19 – 22, (1986).
41. E. Dianov, K. Golant, V. Karpov, R. Khrapko, A. Kurkov, V. Protopopov, S. Semenov, and A. Shebuniaev, Application of reduced-pressure plasma CVD technology to the fabrication of Er-doped optical fibers, *Optical Materials* 3(3), 181 – 185 (1994).
42. V. Filippov, J. Kerttula, Y. Chamorovskii, K. Golant, O. G. Okhotnikov, Highly efficient 750 W tapered double-clad ytterbium fiber laser, *Optics Express* 18(12), 12499 – 12512 (2010).
43. I. A. Bufetov, K. M. Golant, S. V. Firstov, A. V. Kholodkov, A. V. Shubin, and E. M. Dianov, Bismuth activated aluminosilicate optical fibers fabricated by surface-plasma chemical vapor deposition technology, *Applied Optics* 47(27), 4940 – 4944 (2008).
44. V. Filippov, Y. K. Chamorovskii, K. M. Golant, A. Vorotynskii, O. G. Okhotnikov, Optical amplifiers and lasers based on tapered fiber geometry for power and energy scaling with low signal distortion, In: *Fiber Lasers XIII: Technology, Systems, and Applications*, San Francisco, CA, USA , SPIE , 97280V (2016).
45. J. Kerttula, V. Filippov, Y. Chamorovskii, V. Ustimchik, K. Golant, O. G. Okhotnikov, Tapered fiber amplifier with high gain and output power, *Laser Physics* 22(11), 1734 – 1738 (2012).
46. E. J. Saarinen, V. Filippov, Y. Chamorovskiy, K. Golant, M. Tavast, A. Rantamaki, O. G. Okhotnikov, 193-GHz 53-W Subpicosecond Pulse Source, *IEEE Photonics Technology Letters*, 27(7), 778 – 781 (2015).
47. O. V. Butov, Andrey A. Rybaltovsky, A. P. Bazakutsa, K. M. Golant, M. Yu. Vyatkin, S. M. Popov, Y. K. Chamorovskiy, 1030 nm Yb³⁺ distributed feedback short cavity silica-based fiber laser, *Journal of the Optical Society of America B* 34(3), A43 – A48 (2017).

48. A. Barnini, T. Robin, B. Cadier, G. Aka, D. Caurant, T. Gotter, C. Guyon, E. Pinsard, P. Guitton, A. Laurent, R. Montron, Rare-earth-doped optical-fiber core deposition using full vapor-phase SPCVD process, Proc. SPIE 10100, Optical Components and Materials XIV, 101000D (2017).
49. H. Y.-P. Hong, The Crystal Structure of Ytterbium Metaphosphate, YbP3O9, Acta Crystallographica Section B 30, 1857 – 1861 (1974).
50. Z. Huo, C. Chen, D. Chu, H. Li, Y. Li, Systematic Synthesis of Lanthanide Phosphate Nanocrystals, Chemistry - A European Journal 13(27), 7708 – 7714 (2007).
51. V. McGahay, M. Tomozawa, Phase separation in rare-earth-doped SiO₂ glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 159(3), 246 – 252 (1993).
52. W. Xua, J. Rena, C. Shaoa, X. Wanga, M. Wanga, L. Zhanga, D. Chena, S. Wanga, C. Yua, L. Hua, Effect of P⁵⁺ on spectroscopy and structure of Yb³⁺ /Al³⁺ /P⁵⁺ co-doped silica glass, Journal of Luminescence 167, 8 – 15 (2015).
53. S. G. Kosinski, D. M. Krol, T. M. Duncan, D. C. Douglas, J. B. MacChesney, J. R. Simpson, Raman and NMR spectroscopy of SiO₂ glasses CO-doped with Al₂ O₃ and P₂O₅, Journal of Non-Crystalline Solids 105(1-2), (1988) 45 – 52.
54. W. O. Milligan, D. F. Mullica, G. W. Beall, L. A. Boatner, Structures of ErPO₄, TmPO₄, and YbPO₄, Acta Crystallographica Section C 39, 23 – 24 (1983).
55. Z. Xu, P. Ma, C. Li, Z. Hou, X. Zhai, S. Huang, J. Lin, Monodisperse core-shell structured up-conversion Yb(OH)CO₃@YbPO₄:Er³⁺ hollow spheres as drug carriers, Biomaterials 32(17), 4161 – 4173 (2011).
56. B. deB. Darwent, Bond Dissociation Energies in Simple Molecules, U.S. Govt. Print. Off., (1970).
57. ЛА-1.5PCI – технические характеристики [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.rudshel.ru/show.php?dev=33>.
58. H. v. d. Hulst, Light scattering by small particles, New York, Dover Publications, (1981).

59. S. Wang, F. Lou, C. Yu, Q. Zhou, M. Wang, S. Feng, D. Chen, L. Hu, W. Chen, M. Guzik, G. Boulon, Influence of Al³⁺ and P⁵⁺ ion contents on the valence state of Yb³⁺ ions and the dispersion effect of Al³⁺ and P⁵⁺ ions on Yb³⁺ ions in silica glass, *Journal of Materials Chemistry C* 2(22), 4406 – 4414 (2014).
60. L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, K. Kajihara, Defects in oxide glasses, *Physica Status Solidi (c)*, 2(1), 15 – 24 (2005).
61. D. L. Griscom, Trapped-electron centers in pure and doped glassy silica: A review and synthesis, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357(8-9), 1945 – 1962 (2011).
62. Y. Hibino, H. Hanafusa, Defect structure and formation mechanism of drawing-induced absorption at 630 nm in silica optical fibers, *Journal of Applied Physics* 60(5), 1797 – 1801 (1986).
63. E. Nakazawa, M. Hirano, Ion–Ion and Ion–Lattice Interactions in the Optical Spectra of YbPO₄ Crystal, *Journal of the Physical Society of Japan* 80(1), 014713 – 014713-6 (2011).
64. S. Dai, A. Sugiyama, L. Hu, Z. Liu, G. Huang, Z. Jiang, The spectrum and laser properties of ytterbium doped phosphate glass at low temperature, *Journal of Non-Crystalline Solids* 311(2), (2002) 138 – 144.
65. N. A. Toropov, I. A. Bondar, Silicates of the rare earth elements Communication 6. Phase diagrams of the binary systems Sm₂O₃-SiO₂ and Yb₂O₃ – SiO₂, and comparison of these silicates with the other rare earth element silicates which have been studied, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science* CH+ 10(8), 1278 – 1285 (1961).
66. L. Laversenne, Y. Guyot, C. Goutaudier, M. Th. Cohen-Adad, G. Boulon, Optimization of spectroscopic properties of Yb³⁺-doped refractory sesquioxides: cubic Y₂O₃, Lu₂O₃ and monoclinic Gd₂O₃, *Optical Materials* 16(4), 475 – 483 (2001).

67. L. Zheng, G. Zhao, L. Su, J. Xu, Comparison of optical properties between ytterbium-doped Lu_2SiO_5 (Yb:LSO) and ytterbium-doped $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Yb:LPS) laser crystals, *Journal of Alloys and Compounds* 471(1-2), 157 – 161 (2009).
68. L. H. Ahrens, The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2(3), 155 – 169 (1952).
69. R. D. Shannon, R. C. Shannon, O. Medenbach, R. X. Fischer, Refractive index and dispersion of fluorides and oxides, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 31(4), 931 – 970 (2002).
70. H. Xiang, Z. Feng, Y. Zhou, Mechanical and thermal properties of Yb_2SiO_5 : First-principles calculations and chemical bond theory investigations, *Journal of Materials Research* 29(15), 1609 – 1619 (2014).
71. C. M. Toohey, Novel Environmental Barrier Coatings for Resistance Against Degradation by Molten Glassy Deposits in the Presence of Water Vapor, PhD thesis (2011).
72. J. Lægsgaard, Dissolution of rare-earth clusters in SiO_2 by Al codoping: A microscopic model, *Physical Review B* 65(17), 174114 – 174114-10 (2002).
73. C. Canevali, M. Mattoni, F. Morazzoni, R. Scotti, M. Casu, A. Musinu, R. Krsmanovic, S. Polizzi, A. Speghini, M. Bettinelli, Stability of Luminescent Trivalent Cerium in Silica Host Glasses Modified by Boron and Phosphorus, *Journal of the American Chemical Society* 127(42), 14681 – 14691 (2005).
74. D. E. McCumber, Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra, *Physical Review* 136(4A), 954 – 957 (1964).
75. B. Aull, H. Jenssen, Vibronic interactions in Nd:YAG resulting in nonreciprocity of absorption and stimulated emission cross sections, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 18(5), 925 – 930 (1982).
76. S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, W. F. Krupke, Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} , and Ho^{3+} , *IEEE Journal of Quantum Electronics* 28(11), 2619 – 2630 (1992).

77. E. Nakazawa, S. Shionoya, Cooperative Luminescence in YbPO_4 , *Physical Review Letters* 25(25), 1710 – 1712 (1970).
78. B. Schaudel, P. Goldner, M. Prassas, F. Auzel, Cooperative luminescence as a probe of clustering in Yb^{3+} doped glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 300 – 301, 443 – 449 (2000).
79. S. Magne, Y. Ouerdane, M. Druetta, J. Goure, P. Ferdinand, G. Monnom, Cooperative luminescence in an ytterbium-doped silica fibre, *Optics Communications* 111(3–4), 310 – 316 (1994).
80. Ph. Goldner, F. Pelle, D. Meichenin, F. Auzel, Cooperative luminescence in ytterbium-doped CsCdBr_3 , *J. Lumin.* 71(2), 137 – 150 (1997).
81. K. Shinagawa, Ion-pair spectra in rare earth salts, *Journal of the Physical Society of Japan* 23(5), 1057 – 1062 (1967).
82. T. Kushida, Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials. I. Transition probability calculation, *Journal of the Physical Society of Japan* 34(5), 1318 – 1326 (1973).
83. A. P. Otto, K. S. Brewer, A. J. Silversmith, Red to blue upconversion in Tm^{3+} -doped sol-gel silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 265(1–2), 176 – 180 (2000).
84. D. A. Simpson, W. E. K. Gibbs, S. F. Collins, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, P. Peterka, G. W. Baxter, Visible and near infra-red up-conversion in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped silica fibers under 980 nm excitation, *Optics Express* 16(18), 13781 – 13799 (2008).
85. M. Inokuti, F. Hirayama, Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence, *The Journal of Chemical Physics* 43(6), 1978 – 1989 (1965).
86. В. Ермолаев, Е. Бодунов, Е. Свешникова, Т. Шахвердов, Кинетика затухания и квантовый выход люминесценции при наличии переноса энергии, в:

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, Ленинград, Издательство "Наука", 21 – 22 (1977).

87. H. Schugar, E. I. Solomon, W. Cleveland, and L. Goodman, Simultaneous pair electronic transitions in Yb_2O_3 , *Journal of the American Chemical Society* 97(22), 6442 – 6450 (1975).

88. T. Newella, P. Petersona, A. Gavrielidesa, and M. Sharmab, Temperature effects on the emission properties of Yb-doped optical fibers, *Optics Communications* 273(1), 256 – 259 (2007).

89. M. J. V. Bell, W. G. Quirino, S. L. Oliveira, D. F. d. Sousa, L. A. O. Nunes, Cooperative luminescence in Yb^{3+} -doped phosphate glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter* 15(27), 4877 – 4887 (2003).

90. D. S. Sumida, T. Y. Fan, Effect of radiation trapping on fluorescence lifetime and emission cross section measurements in solid-state laser media, *Optics Letters* 19(17), 1343 – 1345 (1994).

91. D. L. Dexter, J. H. Schulman, Theory of concentration quenching in inorganic phosphors, *The Journal of Chemical Physics* 22(6), 1063 – 1070 (1954).

92. L. G. van Uitert, Characterization of energy transfer interactions between rare earth ions, *Journal of The Electrochemical Society* 114(10), 1048 – 1053 (1967).

93. F. Auzela, F. Bonfiglia, S. Gagliaria, G. Baldacchinia, The interplay of self-trapping and self-quenching for resonant transitions in solids; role of a cavity, *Journal of Luminescence* 94–95, 293 – 297 (2001).

94. I. R. Martín, V. D. Rodríguez, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, E. Montoya, D. Jaque, Energy transfer with migration. Generalization of the Yokota–Tanimoto model for any kind of multipole interaction, *The Journal of Chemical Physics* 111(3), 1191 – 1194 (1999).

95. T. Basiev, I. Basieva, Cooperative luminescence quenching on many-particle acceptors in disordered media, *Physica A* 391(12), 3526 – 3532 (2012).

96. J. Hoshen, R. Kopelman, Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm, *Physical Review B* 14(8), 3438 – 3445 (1976).
97. J. Hoshen, R. Kopelman, E. M. Monberg, Percolation and cluster distribution. II. Layers, variable-range interactions, and exciton cluster model, *Journal of Statistical Physics* 19(3) 219 – 242 (1978).
98. R. Kopelman, E. Monberg, J. Newhouse, F. Ochs, Variable range cluster model of exciton migration: Dimensionality and critical exponents for naphthalene, *Journal of Luminescence* 18–19, 41 – 46 (1979).
99. S.W. Moore, T. Barnett , T.A. Reichardt, R.L. Farrow, Optical properties of Yb³⁺-doped fibers and fiber lasers at high temperature, *Optics Communications* 284(24), 5774 – 5780 (2011).