

На правах рукописи



Базакуца Алексей Павлович

**ВЛИЯНИЕ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ ВОДОРОДА И
ДЕЙТЕРИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ АКТИВАТОРОВ В
КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук

Научный руководитель: **Голант Константин Михайлович**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Баграташвили Виктор Николаевич**
доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий отделом лазерной атомно-молекулярной технологии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института проблем лазерных и информационных технологий РАН

Романов Алексей Николаевич
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник лаборатории гетерогенного катализа
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования «Московский
государственный университет имени М.В.Ломоносова», Научно-
исследовательский институт ядерной физики имени
Д.В.Скобелева (НИИЯФ МГУ)

Защита состоится « 4 » сентября 2015 г. в 12:30 на заседании
диссертационного совета при ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН по адресу г.
Москва 125009, ул. Моховая, д. 11, корп. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИРЭ им. В.А.
Котельникова РАН и на сайте <http://www.cplire.ru/rus/dissertations.html>

Автореферат разослан «...» июля 2015 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
доцент



Кузнецова Ирэн Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Насыщение оптоволокна на основе кварцевого стекла молекулами водорода и дейтерия используется для повышения радиационной стойкости [1] и фоточувствительности [2].

Значительно меньше известно о влиянии растворённого в стекле водорода на люминесцентные свойства. Отмечалось [3,4], что присутствие в стекле молекул водорода приводит к тушению инфракрасной люминесценции висмута, но подробно механизм этого тушения изучен не был. В работах [5, 6] было показано, что в насыщенных водородом волокнах с сердцевиной из германосиликатного стекла ускоряется кинетика спада синей (триплетной) люминесценции кислородно-дефицитных центров [7].

Уменьшение времени жизни фотолюминесценции свидетельствует о наличии дополнительного механизма деактивации возбужденных активаторов, в котором ключевую роль играют молекулы растворенных в стекле димеров. Очевидно, что этот эффект может оказывать негативное влияние на параметры волоконных лазеров и усилителей, потому исследование механизма этого эффекта в применении к различным активаторам представляется весьма актуальной задачей.

Цель работы.

Целью настоящей диссертационной работы является экспериментальное исследование влияния движения растворённых в стекле оптоволокна молекул водорода и дейтерия на люминесценцию трех различных активаторов. В качестве таких активаторов мы выбрали иттербий, эрбий и висмут, которые были внедрены в кварцевое стекло сердцевины оптических волокон, специально изготовленных для этой цели, с использованием технологии SPCVD¹ [8]. Если для ионов Yb^{3+} и Er^{3+} наблюдаемая в наших экспериментах люминесценция была связана с электронными переходами между определенными стационарными состояниями термов 4f оболочки, то в случае висмута ее происхождение к началу данной работы было менее очевидно. Конкретные задачи диссертационной работы можно сформулировать следующим образом:

¹ SPCVD – surface plasma chemical vapor deposition (поверхностное плазменное осаждение из газовой фазы)

1. Разработать методику измерений и исследовать воздействие растворённых молекул изотопов водорода на фотолюминесценцию оптических волокон из кварцевого стекла, активированного иттербием, эрбием, висмутом, в интервале температур 80 – 900 К.
2. Получить экспериментальные данные и построить модель, качественно объясняющую наблюдаемые закономерности тушения фотолюминесценции различных активаторов в кварцевом стекле, связанные с передачей энергии возбуждения междуузельным молекулам H_2 и D_2 .
3. На основе полученных экспериментальных данных выявить различия в происхождении инфракрасной фотолюминесценции висмута по сравнению с ионами эрбия и иттербия в кварцевом стекле.

Научная новизна работы.

Впервые, при помощи единой, специально разработанной нами экспериментальной методики, проведено сравнительное исследование изменений спектров и кинетики фотолюминесценции активированных иттербием, эрбием и висмутом волоконных световодов, вызванных проникновением молекул водорода и дейтерия в стекло сердцевины волокна.

Предложен и обоснован столкновительный механизм тушения люминесценции с передачей энергии возбуждения от центров люминесценции колебательными степенями свободы междуузельных двухатомных молекул. Показаны резонансный характер процесса передачи энергии, активационная зависимость константы скорости тушения от температуры, а также важная роль возбуждения ротационных степеней свободы междуузельных молекул в этом процессе.

Впервые демонстрируется влияние структурных изменений кварцевого стекла, вызванных проплавлением, на спектр люминесценции висмута в ближнем ИК диапазоне. Предложена и обоснована трёхуровневая схема электронных переходов, объясняющая наблюдаемые изменения в спектре фотолюминесценции при изменении температуры.

По совокупности полученных экспериментальных данных сделан вывод в пользу кластерного происхождения активных висмутовых включений в кварцевом стекле, ответственных за фотолюминесценцию, наблюдаемую в ближнем ИК диапазоне.

Практическая значимость работы.

Развитая в работе методика экспериментального исследования фотолюминесценции активаторов при насыщении активного оптического волокна молекулярным водородом и дейтерием может быть использована для изучения особенностей броуновского движения молекулярных димеров в различных активных стеклах. Полученные результаты по воздействию растворенного водорода на время жизни активатора в возбужденном состоянии будут полезны при проектировании волоконных лазеров и усилителей, предназначенных для работы в условиях повышенного радиационного фона. Подтвержденная в экспериментах кластерная концепция висмута, как активатора в кварцевом стекле, может быть востребована при разработке новых схем волоконных лазеров и усилителей.

Положения, выносимые на защиту.

1. Установлено, что при вхождении молекул водорода или дейтерия в сердцевину волоконных световодов на основе кварцевого стекла, активированного висмутом, иттербием или эрбием интенсивность стационарной люминесценции активаторов падает. При этом кинетика затухания становится неэкспоненциальной, а кривые релаксации приобретают вид растянутых экспонент (кривых Кольрауша, R. Kohlrausch [9]). Обнаруженный эффект тушения обратим, причем константа скорости затухания возрастает с ростом температуры.
2. Предложено качественное описание процесса тушения люминесценции активных центров молекулами водорода и дейтерия, испытывающими тепловое броуновское движение в сетке кварцевого стекла. Показано, что данный эффект связан с возникновением дополнительного канала безызлучательной релаксации электронных возбуждений, который состоит в передаче энергии колебательным степеням свободы двухатомных молекул при их контакте с центром люминесценции. Показано, что эффективность такого процесса тушения выше при минимальном дисбалансе между энергией электронных возбуждений центров люминесценции и энергетическим зазором между стационарными колебательными уровнями междуузельных молекул, мигрирующих в стекле. Показано, что константа скорости тушения зависит от температуры и становится

отличной от нуля при температурах свыше ~ 100 К, когда термически возбуждаются ротационные степени свободы молекул H_2 и D_2 .

3. Показано, что спектральные и кинетические свойства инфракрасной фотолюминесценции висмута в диоксиде кремния, содержащем 3.5 мол.% Al_2O_3 , а также их изменения, наблюдаемые при повышении температуры, могут быть интерпретированы в предположении об одновременном присутствии в материале висмутовых дефектов двух типов. Установлено, что лишь в проплавленном материале добавка алюминия существенно влияет на соотношение между концентрациями этих двух типов висмутовых дефектов. Фотолюминесценцию обоих типов дефектов можно описать при помощи трехуровневой схемы электронных переходов со средним метастабильным уровнем.

4. В волокнах с чисто кварцевой и фторсиликатной сердцевиной обнаружено «аномальное» возрастание интенсивности и времени жизни ИК люминесценции висмута в полосе с центром на длине волны 1.42 мкм при увеличении температуры. Показано, что в стекле с большим содержанием фтора кинетика затухания висмутовой люминесценции становится существенно биэкспоненциальной при температуре жидкого азота.

Апробация работы.

Материалы диссертации были представлены на: 36-ой международной конференции по оптической связи ECOC-2010 (Турин, Италия, 2010 г.), 14-ой международной конференции Laser Optics (Санкт-Петербург, 2010 г.), 53-й научной конференции МФТИ (Москва, 2011 г.), III-й всероссийской конференции по волоконной оптике (Пермь, 2011), 9-ом международном симпозиуме Advanced Dielectrics and Related Devices (Йер, Франция, 2012), II-й Всероссийской конференции по фотонике и информационной оптике, (МИФИ, Москва, 2013 г.), на международном конгрессе по стеклу ICG 2013 (Прага, 2013), на международной конференции по волоконно-оптической связи OFC-2013 (Лос-Анджелес, 2013).

По результатам работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах: «Радиотехника и электроника», «Нелинейный мир», «Journal of Non-Crystalline Solids» (3 статьи), Optics Express.

Личный вклад автора.

Диссертационная работа является обобщением результатов работы автора, выполненной совместно с сотрудниками лаборатории № 191 ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН. Все экспериментальные установки, использованные в работе, были собраны автором, либо при его непосредственном участии. Измерения и обработка результатов были проведены лично автором, его вклад в осмысление результатов и их представление в виде научных работ является принципиальным.

Структура и объём диссертации.

Предлагаемая диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы, изложенных на 114 страницах. Текст содержит 53 рисунка, 2 таблицы, 19 формул. Список цитируемой литературы содержит 123 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описывается актуальность поднимаемых в работе вопросов, их научная новизна и практическая ценность, формулируются задачи исследования. Представлена информация об апробации работы в виде докладов на научных конференциях и статей, опубликованных в рецензируемых журналах.

В первой главе дан обзор литературы по теме диссертации. Основное внимание уделено работам, посвящённым специфике движения молекулярных димеров, растворённых в твёрдых телах. Рассмотрены вопросы физического и химического растворения газов в стеклах, диффузии и растворимости молекул водорода и дейтерия в кварцевом стекле. Анализируются общие вопросы кинетики диффузионно-контролируемых химических реакций, а также применение этой концепции к столкновительной деактивации активных центров люминесценции, вызванной броуновским движением междоузельных молекул [5]. Описаны основные представления о происхождении инфракрасной люминесценции висмута, внедрённого в кварцевое стекло, сформировавшиеся к началу данной диссертационной работы.

В главе 2 описаны образцы, экспериментальные методики и установки, использованные при проведении исследований. Образцами служили легированные кварцевые стекла, а также оптические волокна, полученные на их основе. Все образцы были специально изготовлены для наших экспериментов с использованием технологии послойного плазмохимического осаждения из газовой фазы SPCVD [8]. Принципиальной особенностью этой технологии

является возможность получения плотных, прозрачных слоев чистого и легированного аморфного диоксида кремния, не подвергавшегося проплавлению. Спецификация исследованных объемных образцов стекол и волокон приведена в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Спецификация объёмных и плёночных образцов стекла.

Номер образца	Состав стекла	Термообработка
#1	SiO ₂ + Bi	Не проплавлен
#2	SiO ₂ + Bi	Проплавлен
#3	SiO ₂ + Al + Bi	Не проплавлен
#4	SiO ₂ + Al + Bi	Проплавлен

Образцы #1 и #3 были синтезированы плазмохимическим осаждением легированного аморфного диоксида кремния на внутреннюю поверхность опорной кварцевой трубы. Образцы #2 и #4 получены коллапсированием осажденного слоя в стержень внешним нагревом опорной кварцевой трубы в пламени кислородно-водородной горелки. В дальнейшем из полученных таким образом заготовок были вытянуты образцы волоконных световодов #5 – #9 (табл. 2).

Таблица 2. Спецификация волоконных образцов.

Номер образца	Активатор	Концентрация фтора в сердцевине волокна, wt. %	Концентрация активатора, см ⁻³ * 10 ²⁰	Поглощение на длине волны 808 нм [дБ/м] (только для 5, 6, 7)
#5	Bi	0	< 0.1	19.7
#6	Bi	0.52	< 0.1	35.8
#7	Bi	3.12	< 0.1	15.0
#8	Yb	0	0.17	-
#9	Er	0	1.56	-

Спектры поглощения и люминесценции объемных образцов регистрировались при модуляции излучения стандартным методом синхронного детектирования. Сигнал регистрировался на выходной щели монохроматора МДР-4 с помощью InGaAs фотодиода. Люминесценция возбуждалась лазерными диодами на длинах волн 980 и 808 нм мощностью до 1 Вт, которые могли работать как в непрерывном, так и в импульсно-периодическом режимах. Кинетика спада люминесценции регистрировалась при помощи цифрового осциллографа Tektronics DPO3012.

Особенностью нашей схемы регистрации фотолюминесценции в волоконных световодах является использование направленного 50% волоконного ответвителя (рис.1). Возбуждающее излучение вводится в плечо «1» ответвителя, активное волокно в газонасыщающей камере подключено к плечу «2», а сигнал фотолюминесценции детектируется через плечо «3». Ключевым элементом экспериментальной установки является использованная нами для насыщения газами камера высокого давления. Благодаря буферному объёму, внешнему нагревателю и герметичному волоконному вводу она позволила проводить измерения спектров и кинетики фотолюминесценции волоконных образцов в атмосферах водорода и дейтерия при постоянном давлении 100 – 120 атм в интервале температур 300 – 900 К. Конструкция камеры детально описана в работе [12] из списка публикаций.

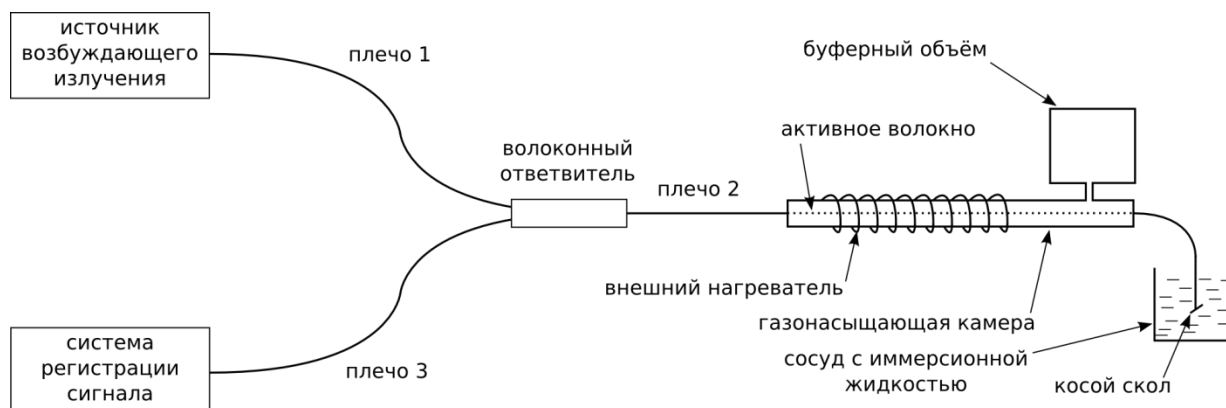


Рис. 1 Схема измерения фотолюминесценции в волокнах.

В главе 3 суммированы полученные нами данные по влиянию растворённых в стекле молекул водорода и дейтерия на люминесценцию ионов Er^{3+} и Yb^{3+} (образцы #8, #9). Исследовалась люминесценция, соответствующая переходам из метастабильного в основное состояние (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ для ионов эрбия и ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ для ионов иттербия).

Рис. 2 иллюстрирует влияние растворенных молекул водорода на кинетику фотолюминесценции. Концентрация молекул водорода на оси волокна рассчитывалась на основе диффузионной формулы [10]. Видно, что присутствие водорода приводит к ускорению спада. Кроме того, форма кинетических кривых заметно отклоняется от моноэкспоненциальной с переходом к «растянутой экспоненте», или кривой Кольрауша [9] (рис. 2а):

$$(1) \quad I(t) = I_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right],$$

где t – время, $I(t)$ – интенсивность, I_0 – значение интенсивности в начальный

момент времени, τ – параметр, имеющий размерность времени, $\beta < 1$ – безразмерный параметр, характеризующий степень неэкспоненциальности описываемого процесса.

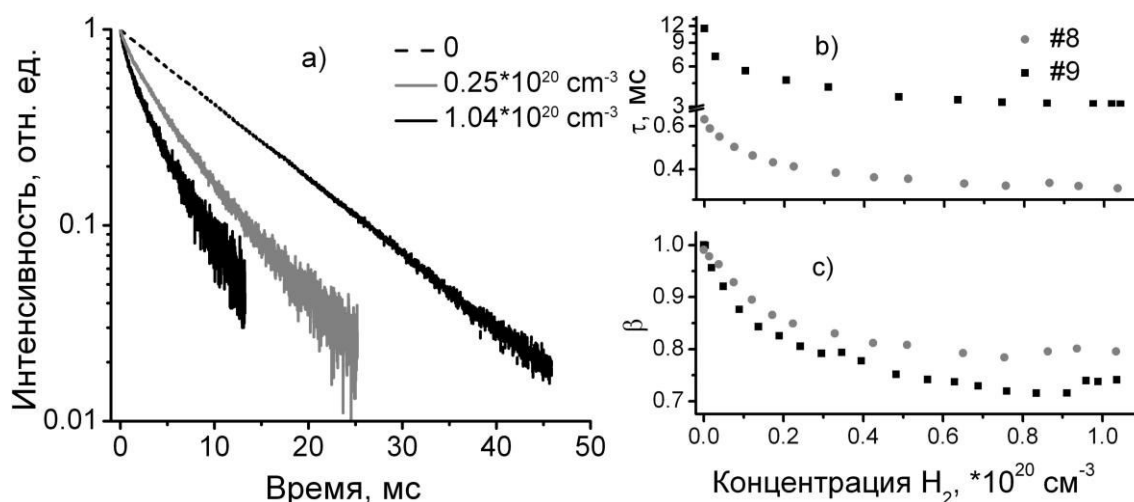


Рис. 2. Изменение кинетики фотолюминесценции ионов Er^{3+} a, b, c и Yb^{3+} b, c, вызванное вхождением молекул водорода в стекло сердцевины волокна.

Видно, что влияние водорода на уменьшение параметра β несколько сильнее для волокна с эрбием (рис. 2 c). Вызванное водородом относительное уменьшение времени жизни люминесценции сильнее для ионов эрбия.

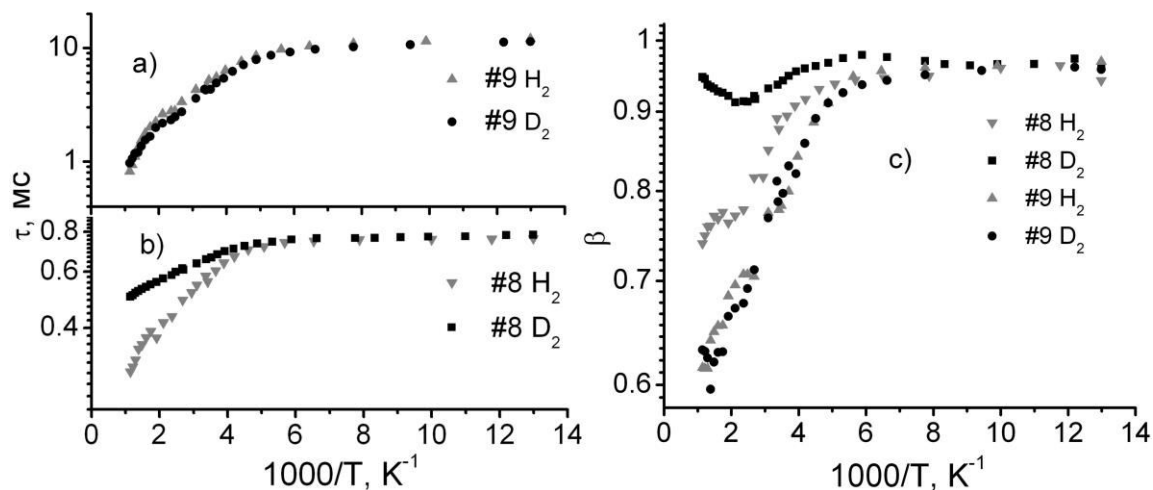


Рис. 3 Изменение кинетики люминесценции ионов Er^{3+} и Yb^{3+} в насыщенных водородом и дейтерием волокнах при измерении температуры.

Воздействие растворенных в стекле молекул димеров на кинетику люминесценции значительно возрастает при повышении температуры (рис. 3). Если влияние водорода и дейтерия на время жизни люминесценции ионов эрбия практически одинаково (рис. 3 a), то их влияние на кинетику люминесценции ионов иттербия в области высоких температур существенно различно (рис. 3 b). Однако отклонение кривой спада от моно-экспоненциальной зависимости у ионов

эрбия больше (рис. 3 с). При этом кинетика спада люминесценции ионов иттербия в волокне, насыщенном дейтерием, остаётся практически экспоненциальной во всём диапазоне температур. Небольшой провал на кривой $\beta(1000/T)$ в области высоких температур мы связываем с известной неоднозначностью аппроксимации данных с помощью кривой Кольрауша (так называемая “ill problem” [11]).

Рис.4 иллюстрирует влияние водорода и дейтерия на константу скорости деактивации $k(T)$ в расчете на одну молекулу в единице объема, определенную при помощи соотношения (2):

$$(2) \quad k(T) = \frac{Rate - \tau_{rad}^{-1}}{n_{H_2}(T)},$$

где τ – измеренное в эксперименте время жизни, $Rate = \frac{1}{\tau}$, n_{H_2} - концентрация молекул водорода (или дейтерия), T – абсолютная температура.

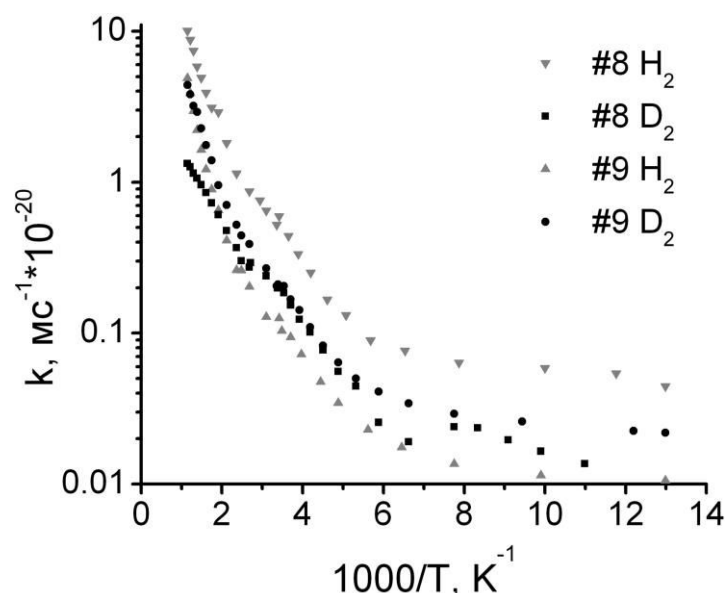


Рис. 4. Температурная зависимость темпов деактивации люминесценции.

Полученные экспериментальные данные можно объяснить тем, что растворенные молекулы H_2 и D_2 формируют дополнительный канал деактивации возбужденных термов электронов f-оболочек ионов Er^{3+} и Yb^{3+} . Этот канал состоит в контактной передаче энергии возбужденных ионов колебательным степеням свободы мигрирующих по стеклу двухатомных молекул с последующим рассеянием акцептированной ими энергии колебаниями сетки стекла. Энергетическую схему такого процесса иллюстрирует рис. 5. Видно, что наиболее вероятным путём тушения возбуждения иона эрбия молекулой водорода является деактивация метастабильного уровня $^4I_{13/2}$ с передачей порции энергии

~0.5 эВ на первый колебательный уровень молекулы H₂. При таком переходе энергетический дисбаланс, который должен быть рассеян колебаниями сетки, составляет 0.31 эВ, что заметно больше, чем в случае иона иттербия. Как следствие, вероятность тушения люминесценции молекулярным водородом (величина k(T)) оказывается больше для иттербия, что мы и наблюдаем на рис. 4.

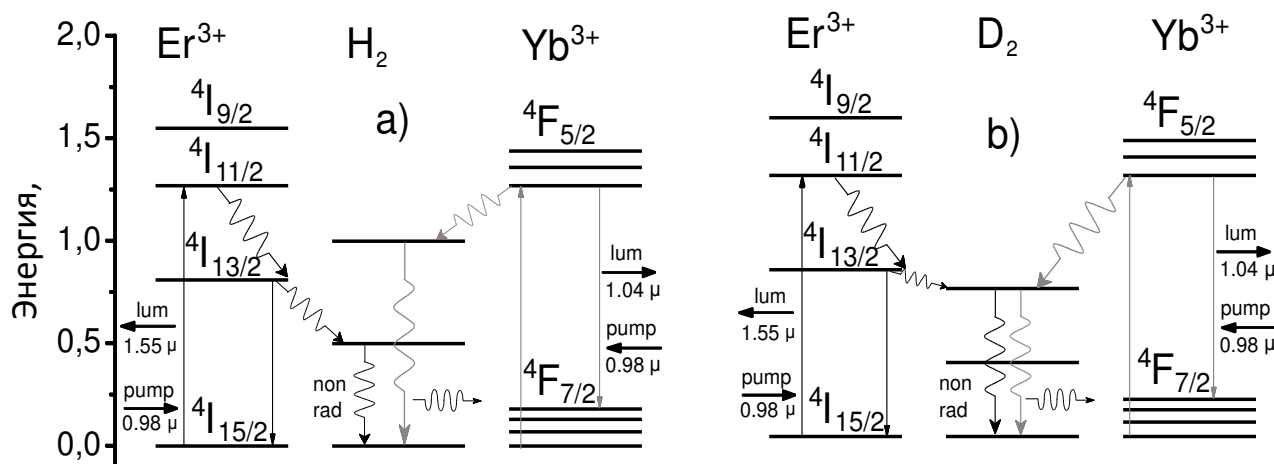


Рис. 5 Энергетические диаграммы ионов ионов Er^{3+} и Yb^{3+} в кварцевом стекле и фрагменты колебательных спектров молекул водорода а) и дейтерия б).

Для молекул дейтерия, ситуация другая (рис. 5 б). Энергия первого колебательного уровня молекулы дейтерия в кварцевом стекле составляет ~0.72 эВ, соответственно деактивация метастабильных уровней ²F_{5/2} ионов иттербия и ⁴I_{13/2} эрбия с передачей энергии фундаментальным колебаниям молекулы дейтерия с точки зрения сохранения энергии становится возможным. При этом энергетический дисбаланс составляет для иттербия 0.47 эВ, а для эрбия – всего 0.09 эВ. Как следствие, тушение люминесценции ионов эрбия дейтерием оказывается намного эффективнее тушения люминесценции ионов иттербия, что хорошо видно из рис. 4. Судя по рис. 4, температурные зависимости темпов деактивации люминесценции эрбия водородом и дейтерием близки, хотя энергетический дисбаланс при передаче энергии возбуждения дейтерию заметно меньше, чем водороду (0.09 эВ против 0.31 эВ). Мы полагаем, что такая особенность связана с тем, что существенную роль в механизме столкновительной передачи энергии от активного центра междуузельным димерам, по-видимому, играют вращательные степени свободы молекул H₂ и D₂, которые возбуждаются при температурах 80 – 120 К. Поскольку молекула дейтерия тяжелее молекулы водорода, энергия её вращательного кванта и «вращательная» частота «соударений» с ближайшим активным ионом ниже. Тем самым дейтерий оказывается менее эффективным деактиватором, чем водород.

В четвёртой главе диссертации представлены результаты исследования инфракрасной люминесценции диоксида кремния, легированного висмутом.

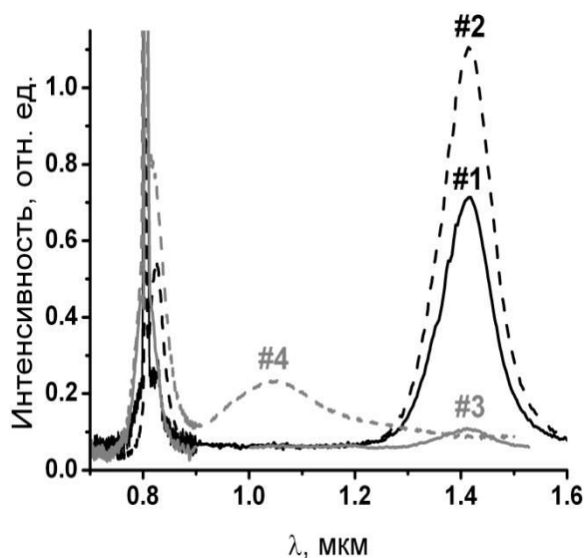


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции для образцов 1 – 4, измеренные при комнатной температуре при возбуждении на длине волны 808 нм.

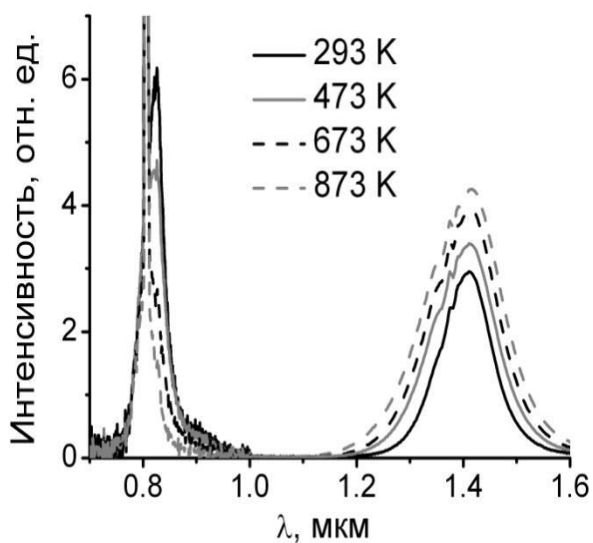


Рис. 7. Спектры люминесценции образца #2 при возбуждении на длине волны 808 нм, зарегистрированные при температурах: от 293 до 873 К.

Спектры люминесценции объемных образцов при возбуждении на длине волны 808 нм при комнатной температуре представлены на рис. 6. Видно, что спектральное положение полос люминесценции в не проплавленных образцах мало зависит от присутствия алюминия в стекле. Существенно различаются лишь интенсивности полос люминесценции. Отчетливо можно выделить две полосы с центрами на 1420 и 825 нм. Узкий пик на длине волны 808 нм связан с рассеянным излучением накачки. Видно, что центр длинноволновой полосы люминесценции в образце #3 с алюминием смещается из области 1420 нм в область 1100 нм в результате проплавления материала. Отметим, что проплавление образца без добавки алюминия не приводит к изменению спектра люминесценции.

На рис. 7 представлены спектры люминесценции образца #2 (без добавки алюминия) при возбуждении на длине волны 808 нм при различных температурах. Видно, что интенсивность полосы с центром на длине волны 825 нм при повышении температуры существенно уменьшается и при 900 К становится практически неразличимой на фоне пика рассеянного излучения накачки. В то же время интенсивность полосы на 1420 нм возрастает более чем на треть при температуре 873 К. Время жизни длинноволнового пика

люминесценции составляет порядка 660 мкс и слабо зависит от температуры, время жизни пика на 825 нм при нагреве монотонно спадает от 60 мкс при 273 К до 20 мкс при 873 К.

Результаты измерений люминесценции можно интерпретировать, предположив наличие в диоксиде кремния с алюминием двух близких по структуре энергетических уровней дефектов, связанных с присутствием висмута (рис.8). В не проплавленных образцах доминирует центр “А”, энергетическая схема которого изображена на рис. 8 (а). Переход электрона с метастабильного в основное состояние центра “А” соответствует длине волны 1420 нм с эффективным возбуждением верхнего состояния на длине волны 808 нм. Добавление в материал алюминия изменяет структуру сетки стекла, предоставляя тем самым возможность для образования висмутного дефекта “Б”, обладающего несколько отличной трехуровневой схемой (рис. 8b). А именно: метастабильный

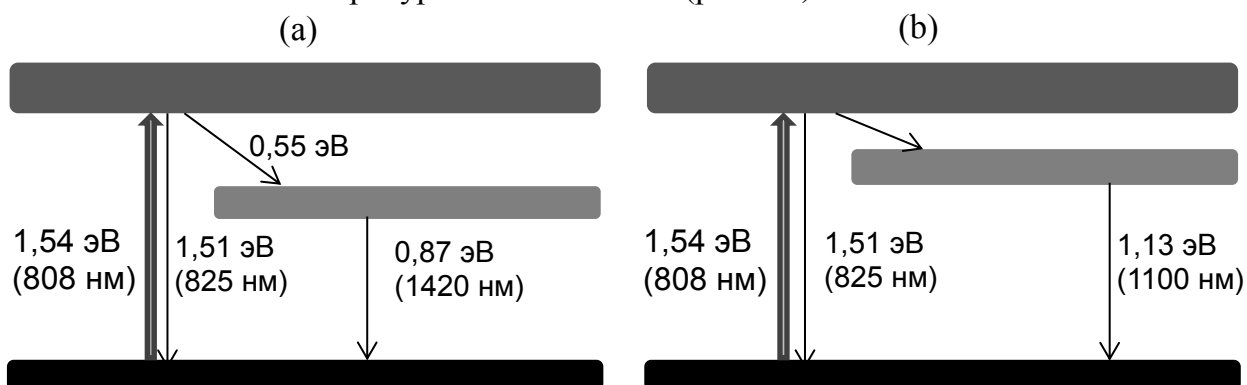


Рис. 8 Предполагаемая схема энергетических уровней, соответствующих центру “А” (а) и центру “Б” (b).

уровень становится выше по энергии, так что переход с него в основное состояние соответствует длине волны 1100 нм.

В проплавленном диоксиде кремния с алюминием “висмутные” дефекты типа “Б” доминируют. Очевидно, что структура с преимущественным типом “Б” висмутных дефектов образуется лишь в результате релаксации алюмосиликатного композита после проплавления.

Температурную зависимость спектров люминесценции (рис. 7) можно объяснить тем, что с ростом температуры возрастает скорость безызлучательного перехода электронов с верхнего энергетического уровня, ответственного за люминесценцию на 825 нм, на промежуточный, метастабильный уровень, отвечающий за люминесценцию на 1420 нм (см. рис. 8). В результате

населенность этого уровня возрастает, что ведет к росту интенсивности люминесценции.

Спектры люминесценции волоконных образцов #5, #6, и #7 в окрестности полосы 1420 нм при накачке на длине волны 808 нм и их зависимость от температуры были аналогичны зависимостям, представленным на рис. 6. Кинетика затухания люминесценции на длине волны 1420 нм представляет собой суперпозицию двух экспонент с различными временами жизни, причём изменение температуры приводит к изменению вкладов, но не влияет на величины времён жизни.

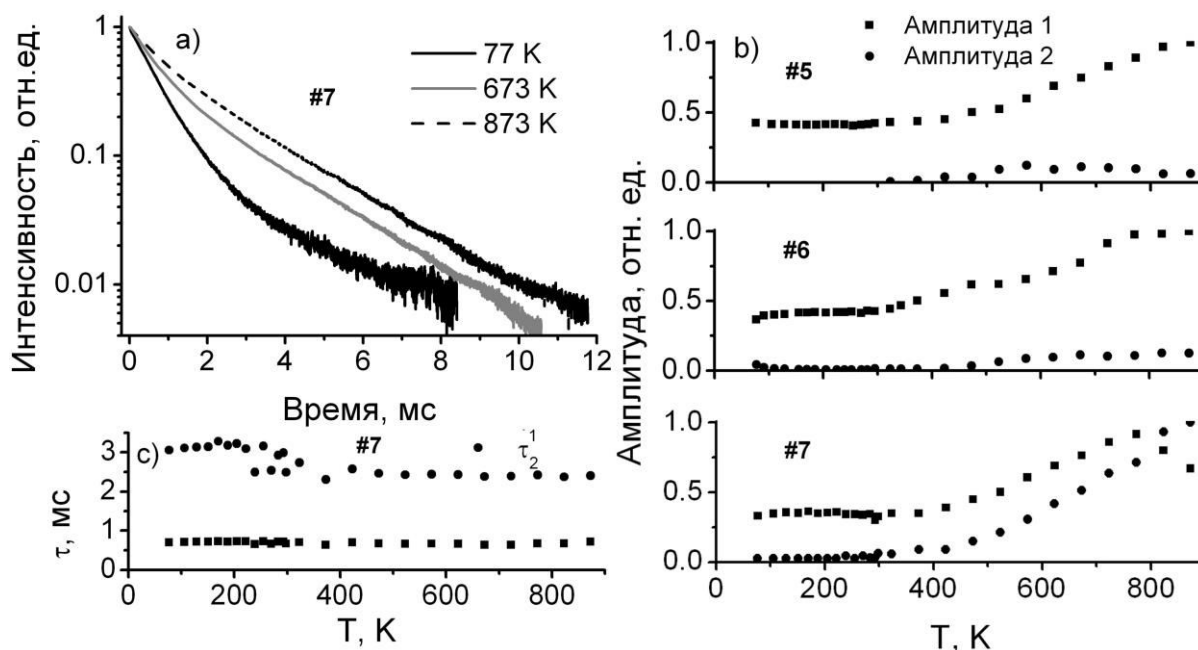


Рис. 9. Температурная зависимость кинетики люминесценции висмута. а) – кривые релаксации для образца #7, б) – амплитуды, в) – постоянные времени в приближении биэкспоненциальной релаксации.

Наиболее заметно данный эффект проявлялся для сильно фторированного образца #7 (рис 9 а). С увеличением температуры амплитуды, соответствующие обоим экспоненциальным компонентам, проявляют тенденцию к росту, причём более долгоживущий компонент при высокой температуре становится доминирующим (рис. 9 б #7). Постоянные времена составляют ~ 0.7 мс для короткоживущего и ~ 2.6 мс для долгоживущего компонента (рис. 9 в).

Как и в случае редкоземельных добавок, насыщение водородом и дейтерием приводит к снижению интенсивности стационарной люминесценции активных волокон с висмутом. Этот процесс сопровождается падением времени

жизни люминесценции (рис. 10 b) и отклонением формы кинетических кривых от моноэкспоненциальной (рис. 10 a).

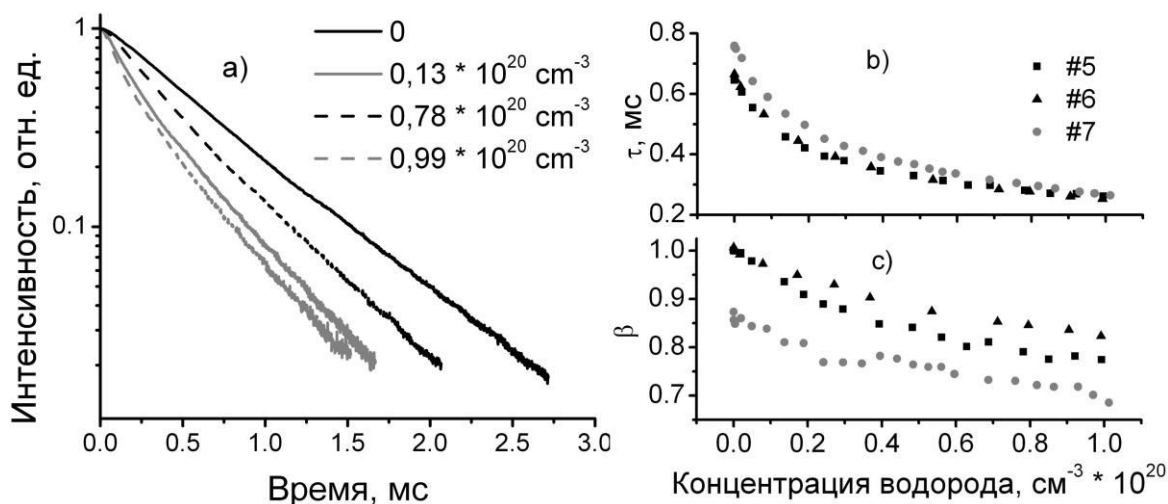


Рис. 10. Изменение кинетики люминесценции при вхождении молекул водорода в сердцевину волокна: а)- кривые релаксации для образца #5, б) - эволюция времени жизни, с) – отклонение от экспоненциального спада.

Температурные зависимости темпов деактивации для всех трёх насыщенных газами образцов #5-#7, близки, однако существенно различаются воздействия водорода и дейтерия (рис. 11 а). Видно, в частности, что водород деактивирует возбуждение эффективнее, чем дейтерий, что выражается в большей энергии активации зависимости $k(T)$ в области высоких температур, а также более сильном воздействии водорода на появление немоноэкспоненциального затухания ($\beta < 1$) (рис. 11 б).

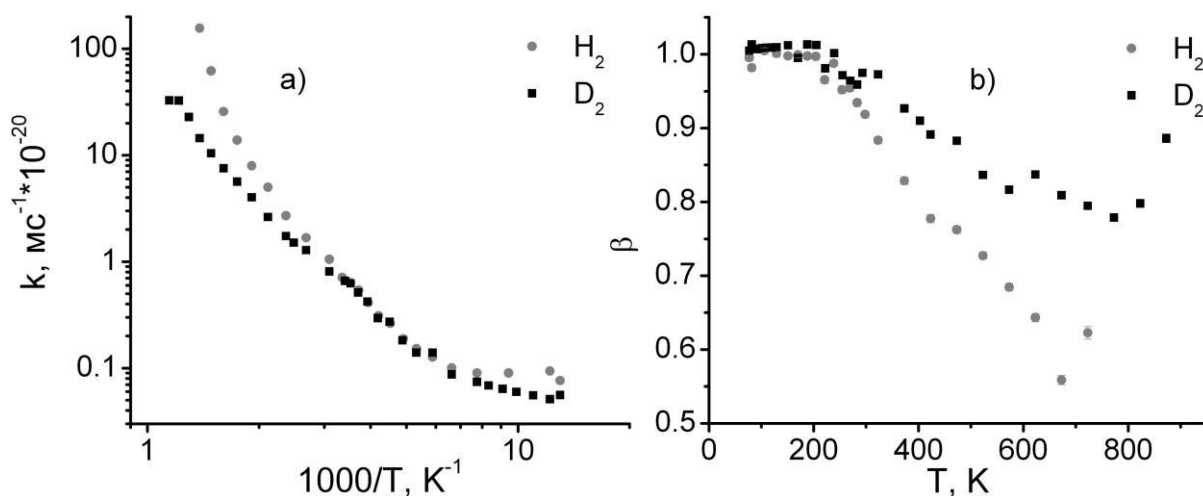


Рис. 11 Зависимости темпа деактивации (а) и параметра β (б) от температуры для образца #5, насыщенного водородом и дейтерием.

Описанные выше особенности можно объяснить в предположении, что за ИК-люминесценцию висмута в оптических волокнах отвечают центры люминесценции (предположительно кластеры), сосредоточенные в полостях сетки стекла. Этим можно объяснить наиболее сильное влияние растворённых газов на деактивацию люминесценции в образце #7 с наибольшим содержанием фтора (рис. 10 с). Действительно, сетка фторированного кварцевого стекла обладает большой «рыхлостью», что делает ее удобной для формирования висмутовых кластеров. Растворенные молекулы также локализуются в междоузельных полостях стекла и, следовательно, имеют большую вероятность участвовать в процессе деактивации висмутовой люминесценции.

Так же, как в случае эрбия и иттербия, заметное влияние на кинетику люминесценции растворенные в стекле водород и дейтерий начинают оказывать при температурах, превышающих 150 – 200 К. Тот же механизм ответственен за передачу возбуждения колебательным степеням свободы димеров.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика регистрации спектров и кинетики фотолюминесценции стекла сердцевины волоконных световодов в камере при постоянном давлении окружающей газовой среды до 150 бар в диапазоне температур 300 – 873 К. При помощи разработанной методики впервые исследована люминесценция световодов, активированных эрбием, иттербием и висмутом, в атмосферах водорода и дейтерия.
2. Обнаружено, что проникновение молекул водорода или дейтерия в сердцевину волоконных световодов приводит к ускорению кинетики спада стационарной люминесценции активаторов. Кинетические кривые приобретают вид растянутых экспонент, причем скорости спада возрастают в несколько раз при повышении температуры от 300 до 873 К. Обнаруженный эффект обратим и особенно сильно проявляется в случае люминесценции висмута в полосе с центром на длине волны 1420 нм.
3. Предложен столкновительный механизм тушения люминесценции молекулами водорода и дейтерия в кварцевом стекле. Его суть состоит в передаче энергии от возбужденных активаторов колебательным степеням свободы блуждающих в сетке стекла междоузельных димеров. Установлено, что скорость столкновительного тушения становится отличной от нуля при температурах

свыше $\sim 100 - 150$ К, когда термически возбуждаются вращательные степени свободы молекул H_2 и D_2 .

4. Впервые исследована люминесценция висмута в кварцевом стекле с добавкой фтора. Обнаружен «аномальный» двукратный рост интенсивности стационарной ИК люминесценции висмутовых включений в полосе с центром на длине волны 1420 нм с увеличением температуры от 300 до 873 К. Эта особенность объясняется в рамках предложенной и обоснованной трехуровневой схемы электронных переходов со средним метастабильным уровнем.

ПУБЛИКАЦИИ

1. К.М. Golant, A.P. Bazakutsa, O.V. Butov, Yu.K. Chamorovskij, A.V. Lanin, "Bismuth-activated Silica-core Fibres Fabricated by SPCVD", in ECOC 2010 - 36th European Conference and Exhibition on Optical Communication, Torino, Italy, 19 - 23 September (2010), p. 1.
2. К.М. Golant, A.P. Bazakutsa, O.V. Butov, Yu.K. Chamorovskij, A.V. Lanin "Bi-doped silica fibers for light amplification at wavelengths 1.1-1.5 μ fabricated by SPCVD", in Laser Optics 2010 - 14th International Conference, SyWe-6.4, St. Petersburg, Russia, June 28 - July 2 (2010), p. 879.
3. А.П. Базакуца, О.В. Бутов, К.М. Голант, «Люминесцентные свойства кварцевых стёкол, легированных Bi, синтезированных по технологии SPCVD», (ВКВО-2011), 12-14 октября 2011, Пермь, Фотон-Экспресс, (2011), No. 6, стр. 108.
4. А.П. Базакуца, О.В. Бутов, Е.А. Савельев, К.М. Голант, "Особенности инфракрасной фотолюминесценции в легированном висмутом диоксиде кремния, синтезированном плазмохимическим методом", Радиотехника и электроника, Т **57**, No. 7, стр. 813 – 820, (2012).
5. А.П. Базакуца, О.В. Бутов, Е.А. Савельев, "Особенности инфракрасной фотолюминесценции в легированном висмутом диоксиде кремния, синтезированном плазмохимическим методом", Всероссийская молодежная конференция Материалы нано, микро, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение, МФТИ, Москва, 5 сентября (2012), стр. 1.
6. A. Trukhin, J. Teteris, A. Bazakutsa, K. Golant. "Intra-center and recombination luminescence of bismuth defects in fused and unfused amorphous silica fabricated by SPCVD", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. **363**, pp. 187 – 192, (2013).
7. A. Trukhin, J. Teteris, A. Bazakutsa, K. Golant. "Impact of fluorine admixture, hydrogen loading, and exposure to ArF excimer laser on photoluminescence of bismuth defects in amorphous silica", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. **362**, pp. 180 – 184, (2013).
8. А.П. Базакуца, О.В. Бутов, К.М. Голант "О междузельных включениях висмута в кварцевое стекло, ответственных за люминесценцию в ближнем ИК диапазоне", Тезисы второй всероссийской конференции по фотонике и информационной оптике, МИФИ, Москва, 23 – 25 января, (2013), стр. 109 – 110.
9. A. Trukhin, J. Teteris, A. Bazakutsa, K. Golant, «Luminescence of fused and unfused Bi-doped amorphous silica fabricated by SPCVD», on 9th Symposium SiO₂ Advanced Dielectrics and Related Devices, Hyères, France, (2012), pp. 116 — 117.

10. A.P. Bazakutsa, O.V. Butov, and K.M. Golant. "Influence of Hydrogen Loading on Active Fibers", Optical Fiber Communication Conference, in Poster Session II, 17 – 21 March, (2013), **JTh2A**, p. 1.
11. А.П. Базакуца, О.В. Бутов, К.М. Голант, «Влияние растворённого молекулярного водорода на люминесцентные свойства активных волоконных световодов на основе кварцевого стекла», Нелинейный мир, No. 2, Том 12, стр. 40 – 41, (2014).
12. Bazakutsa A.P., Golant K.M., "Near-infrared luminescence of bismuth in fluorine-doped-core silica fibres", Optics Express, Vol. **23**(3), pp. 3818 – 3830, (2015).
13. Bazakutsa A.P., Golant K.M., "Quenching of erbium and ytterbium luminescence by the random walk of H₂ and D₂ molecules in the silica glass of active optical fibers", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. **411**, pp. 68 – 75, (2015).

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Nagasawa, Y. Hoshi, Y. Ohki, K. Yahagi, "Improvement of Radiation Resistance of Pure Silica Core Fibers by Hydrogen Treatment", Japan Journal of Applied Physics, Vol. 24, No. 9, pp. 1224 – 1228, (1985).
2. P.J. Lemaire, R.M. Atkins, V. Mizrahi, W.A. Reed, "High Pressure H₂ Loading as a Technique for Achieving Ultrahigh UV Photosensitivity and Thermal Sensitivity in GeO₂ Doped Optical Fibers", Electronics Letters, Vol. **29**, No. 13, pp. 1191 – 1193, (1993).
3. M. P. Kalita, S. Yoo, A. S. Webb, R. J. Standish, M. Ibsen, J. K. Sahu, "Modification of Spectroscopic Properties of Bismuth Doped Silica Fiber by Post-fabrication Process and Different Fabrication Methods", OFC/NFOEC, OMG2, (2010).
4. C. Ban, L.I. Bulatov, V.V. Dvoyrin, V.M. Mashinsky, H.G. Limberger, E.M. Dianov, "Infrared Luminescence Enhancement by UV Irradiation of H₂-loaded Bi-Al-doped Fiber," ECOC 2009, paper 6.1.5, (2009).
5. Médjahdi K., Boukenter A., Ouerdane Y., Messina F., and Cannas M., "Role of diffusing molecular hydrogen on relaxation processes in Ge-doped glass", Journal of Non-Crystalline Solids **353**, pp. 447 – 450, (2007).
6. Médjahdi K., Boukenter A., and Ouerdane Y., "Collisional deactivation mechanism of luminescence in hydrogen-loaded Ge-doped fibers", Journal of Chemical Physics, **123**, 214701, doi: 10.1063/1.2133735, (2005).
7. L. Skuja, "Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. **239**, pp. 16 – 48, (1998).
8. E.M. Dianov, K.M. Golant, R.R. Khrapko, A.S. Kurkov, A.L. Tomashuk, "Low-Hydrogen Silicon Oxynitride Optical Fibers Prepared by SPCVD", Journal of Lightwave Technology, Vol. **13**, No. 7, pp. 1471 – 1474, (1995).
9. R. Kohlrausch, "Theorie des elektrischen Rückstundes in der Leidener Flasche", Ann. Phys. Chem. (Poggendorff), Vol. **91**, pp. 56 – 82, (1854).
10. J. Stone, "Interactions of Hydrogen and Deuterium with Silica Optical Fibers", Journal of Lightwave Technology, Vol. **LT-5**, No. 5, pp. 712 – 733, (1987).
11. M.N. Berberan-Santos, "A luminescence decay function encompassing the stretched exponential and the compressed hyperbola", Chemical Physics Letters, Vol. **460**, pp. 146 – 150, (2008).