

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

На правах рукописи



БАЗАКУЦА АЛЕКСЕЙ ПАВЛОВИЧ

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

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

профессор К.М. Голант

Москва – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. Люминесцентные свойства стёкол, легированных редкоземельными ионами и висмутом, взаимодействие молекулярного водорода с активными кварцевыми оптическими волокнами.....	10
1.1 Люминесцентные свойства редкоземельных ионов в кварцевых волоконных световодах.....	10
1.2 Люминесценция стёкол, легированных висмутом.....	12
1.3 Подходы к исследованию люминесцентных свойств легированных кварцевых стёкол	13
1.3.1 Редкоземельные ионы в качестве активаторов стекла.....	13
1.3.2 Висмут, как активатор инфракрасной люминесценции	14
1.3.3 Существующие гипотезы об энергетической структуре висмутового центра инфракрасной люминесценции в стеклах.....	16
1.3.4 Влияние технологии изготовления, а также со-легирующих добавок на спектроскопические свойства стёкол, легированных висмутом в сравнении со стёклами, легированными редкоземельными элементами.....	17
1.4 Возможность использования молекулярных газов в качестве инструмента для исследования люминесцентных свойств легированных стёкол.....	18
1.4.1 Процесс растворения водорода в кварцевом стекле, физическое растворение.....	21
1.4.2 Химическое растворение.....	25
1.4.3 Поведение молекулы водорода в сетке кварцевого стекла.....	27
1.4.4 Насыщение молекулярным водородом оптических волокон для модификации их свойств.....	30
1.5 Основные положения теории встреч.....	33

1.6	Немоноэкспоненциальная релаксация, кривая Кольрауша.....	35
1.7	Выводы и постановка задачи.....	37
ГЛАВА 2. Техника эксперимента и экспериментальные установки.....		39
2.1	Исследуемые экспериментальные образцы.....	39
2.2	Методика измерения спектров и кинетики фотолюминесценции.....	43
2.3	Исследование люминесцентных свойств активных волокон, насыщенных молекулами H_2 и D_2	46
2.3.1	Насыщение газом кварцевого оптического волокна.....	46
2.3.2	Измерение спектров и кинетики люминесценции образцов в процессе насыщения газом и последующего нагрева.....	48
ГЛАВА 3. Тушение люминесценции ионов Er^{3+} и Yb^{3+} блуждающими молекулами H_2 и D_2 в кварцевом стекле оптических волокон.....		51
3.1	Спектры и кинетика люминесценции исследуемых активных волокон.....	51
3.2	Изменение люминесцентных свойств активных волокон при их насыщении молекулами H_2 и D_2	54
3.3	Обсуждение полученных результатов.....	60
3.4	Выводы.....	65
ГЛАВА 4. Исследование люминесценции стёкол и волокон с примесью висмута. Температурные зависимости и влияние растворённого водорода.....		66
4.1	Особенности инфракрасной фотолюминесценции в легированных висмутом объёмных и плёночных образцах кварцевого стекла, синтезированных плазмохимическим методом.....	66
4.1.1	Результаты экспериментов.....	66
4.1.2	Обсуждение полученных результатов.....	74
4.1.3	Выводы.....	79
4.2	Особенности инфракрасной фотолюминесценции висмута в кварцевых оптических волокнах.....	79

4.2.1	Результаты экспериментов по исследованию температурных зависимостей люминесценции кварцевых оптических волокон, легированных висмутом.....	80
4.2.2	Влияние теплового движения междоузельных молекул водорода и дейтерия на ИК люминесценцию висмута в волокнах.....	88
4.2.3	Сравнение тушения междоузельным H_2 люминесценции редкоземельных ионов и висмута в кварцевом стекле.....	96
4.2.4	Обсуждение полученных результатов.....	97
4.2.5	Выводы.....	100
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	101
	ЛИТЕРАТУРА.....	104

ВВЕДЕНИЕ

Волоконная оптика активно развивается, начиная с 70-х годов двадцатого века. За прошедшее время кварцевые волоконные световоды прошли путь от первых демонстрационных образцов до самых надёжных и высокоскоростных каналов оптической связи. Динамичное развитие технологии передачи информации требует создания все новых оптических источников сигнала, которые могли бы полностью перекрыть всю область наименьших потерь в спектре пропускания оптических волокон.

Для разработки и совершенствования генераторов и усилителей сигнала приходится применять всё новые методы исследования активаторов в оптических волокнах. Одним из малоиспользуемых, но очень перспективных средств изучения активаторов в стёклах является их насыщение разного рода газами, в частности, молекулярным водородом. Давно известно, что стёкла газопроницаемы [1], и процесс диффузии растворённых молекул водорода по стеклу хорошо изучен. В волоконно-оптической связи этот эффект первоначально считался вредным, так как приводил к росту потерь в оптических кабелях, проложенных по морскому дну. Проблемы, связанные с ростом поглощения, в конечном счёте удалось решить, а насыщение оптических волокон водородом с тех пор нашло немало полезных применений. Внедрение молекул водорода широко используется для модификации свойств кварцевых оптических волокон. В частности, известно, что насыщение водородом повышает фоточувствительность волоконных световодов с сердцевиной, легированной германием [2], положительно сказывается на радиационной стойкости оптических волокон [3], продлевает время работы эрбиевых волоконных усилителей в условиях космической радиации [4]. При этом влияние растворённого водорода на люминесцентные свойства активных стёкол изучено недостаточно. В работах по эрбиевым волоконным усилителям [4], изготовленным из волокна, насыщенного водородом отмечалось, что присутствие водорода приводит к заметному тушению люминесценции, но подробно механизм этого тушения изучен не был. Ряд попыток более детально исследовать данный механизм был сделан в работах [5, 6], в которых наблюдалось тушение растворённым водородом люминесценции германиевых кислородо-дефицитных центров в стекле сердцевины оптического волокна. Однако и в этих работах все особенности этого явления не были изучены досконально.

Сравнительно недавно появилась перспектива расширить диапазон работы новых и уже существующих волоконно-оптических линий связи, благодаря использованию лазеров и усилителей, изготовленных на основе кварцевого оптоволокна, легированного висмутом [7]. За счёт широкого спектра люминесценции висмутовых волокон, волоконные лазеры и усилители, изготовленные из них, могут работать в широком интервале длин волн – от 1.1 до 1.5 микрон. Наибольший интерес представляет диапазон в районе 1.3 микрона, который соответствует «второму окну прозрачности» кварцевых оптических волокон и совпадает с областью нулевой хроматической дисперсии. Таким образом, использование подобных лазеров и усилителей позволило бы не только увеличить информационную емкость существующих волоконно-оптических линий связи, но и сняло бы необходимость в компенсации дисперсии передаваемого сигнала.

Все вышеперечисленные достоинства сделали кварцевые стёкла и особенно оптические волокна, легированные висмутом, темой большого количества научных работ. Эти работы посвящены как созданию висмутовых волоконных лазеров и усилителей, так и задаче выяснения природы люминесцирующего висмутового центра [8, 9, 10 – 22]. И если в работах первого типа были достигнуты определённые успехи, то работы второго типа пока не могут предложить детальной и непротиворечивой модели активного висмутового центра в кварцевом стекле.

Для изучения люминесцентных свойств стёкол с добавкой висмута применяются самые разные методы – от разнообразных внешних воздействий, таких как нагрев или экспонирование излучением высоких энергий до модификации структуры сетки кварцевого стекла дополнительными примесями. Предлагаются различные гипотезы о природе активного висмутового центра. Как правило, висмутовую люминесценцию связывают с электронными переходами либо во внедрённых в стекло отдельных атомах различной валентности, либо с висмутовыми агрегатами, состоящими из двух или более атомов. Также существуют теоретические модели, описывающие люминесценцию активных висмутовых центров в том или ином случае [15]. Решение задачи осложняется тем, что люминесцентные свойства стёкол легированных висмутом сильно зависят от дополнительных примесей и внутренней структуры стекла. Так, есть целый ряд работ, в которых активные висмутовые центры классифицируются по типу в зависимости от добавки. Подробнее существующие модели и гипотезы мы рассмотрим в первой главе, посвящённой обзору работ по водородной и висмутовой тематике.

Удалось найти всего две работы [23, 24], в которых насыщение водородом было применено к легированным висмутом оптическим волокнам, но в них водород выступал не как инструмент исследования, а как модификатор люминесцентных свойств.

Таким образом, можно сформировать две задачи, которые составляют основу данного исследования. Во-первых, – подробно изучить механизм воздействия растворённого молекулярного водорода (а также дейтерия) на люминесцентные свойства кварцевых оптических волокон с добавкой редкоземельных примесей (иттербия и эрбия), а также висмута. Во-вторых, – используя насыщение молекулярным водородом как инструмент, приблизиться к пониманию природы инфракрасной висмутовой люминесценции в кварцевом стекле.

В данной работе, используя оригинальную методику измерений, впервые выполнено подробное исследование влияния растворённого молекулярного водорода и дейтерия на спектры и кинетику люминесценции активных кварцевых оптических волокон. Основываясь на результатах наших экспериментов, мы делаем ряд заключений относительно механизма тушения люминесценции мигрирующими по стеклу двухатомными молекулами. Главными тезисами наших выводов является резонансная природа процесса тушения, активационный характер его температурной зависимости, а также вовлечённость ротационных степеней свободы молекул растворённого газа в этот процесс.

В данной диссертационной работе мы впервые демонстрируем влияние структурных изменений кварцевого стекла, вызванных проплавлением, на инфракрасную люминесценцию висмутовой примеси. Основываясь на результатах температурных измерений, мы предлагаем непротиворечивую трёхуровневую модель энергетической структуры висмутовых центров инфракрасной люминесценции. Благодаря использованию растворённого водорода и дейтерия как инструмента для исследования люминесцентных свойств, нам удалось получить ряд дополнительных аргументов, свидетельствующих в пользу кластерной модели активных висмутовых центров в кварцевом стекле, ответственных за люминесценцию в ближнем ИК диапазоне.

Мы полагаем, что полученные сведения о механизме тушения люминесценции молекулами растворённого газа также будут полезны при изготовлении волоконных лазеров и усилителей, предназначенных для работы в условиях повышенного

радиационного фона. Развита нами методика исследования может быть использована в задачах, посвящённых исследованию люминесцентных свойств иных включений в кварцевом стекле.

Все объёмные стёкла и оптические волокна, исследованные в данной работе, были изготовлены с помощью технологии SPCVD [25]. Для возбуждения люминесценции использовались полупроводниковые лазерные диоды мощностью до 1 Вт. Измерения спектров поглощения и люминесценции волоконных образцов проводились методом синхронного детектирования сигнала. Кинетика измерялась прямым методом – сигнал люминесценции преобразовывался в электрический при помощи скоростного InGaAs фотодиода и регистрировался цифровым осциллографом. Для насыщения оптических волокон газом была использована специально разработанная нами для этой цели газонасыщающая камера, позволявшая проводить спектроскопические измерения непосредственно в процессе насыщения, а также варьировать температуру исследуемых образцов в пределах от комнатной до 900 К при неизменном давлении. Охлаждение образцов до температуры жидкого азота проводилось при помощи специально изготовленного для этой задачи криостата с возможностью мониторинга люминесцентных свойств.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, Список цитируемой литературы содержит 123 наименования.

В первой главе приводится обзор литературы, посвящённой изучению люминесцентных свойств висмута в кварцевом стекле, а также процессу взаимодействия со стеклом растворённого молекулярного водорода и его влиянию на люминесцентные свойства отдельных активных оптических волокон. Кроме того, даётся общее представление о теории встреч в химической кинетике в применении к столкновительной деактивации люминесценции.

В главе 2 описаны экспериментальные методики для спектроскопических измерений. Представлены экспериментальные установки для регистрации спектров поглощения и люминесценции, исследования кинетики при нагреве и охлаждении образцов. Описано устройство газонасыщающей камеры, нагревателей и криостатов. Также даётся подробное описание экспериментальных образцов, люминесцентные свойства которых мы изучали.

Глава 3 полностью посвящена вопросам воздействия растворённого молекулярного водорода и дейтерия на люминесцентные свойства активных кварцевых оптических световодов, легированных иттербием и эрбием. Подробно рассматривается механизм взаимодействия между блуждающей молекулой растворённого газа и возбуждённым активным центром. Исходя из полученных в эксперименте зависимостей кинетики люминесценции насыщенных газом образцов от температуры, показаны резонансный характер взаимодействия и важность возбуждения вращательных степеней свободы междуузельной двухатомной молекулы для процесса тушения люминесценции.

В главе 4 представлены полученные экспериментальные данные о люминесцентных свойствах объёмных и плёночных образцов кварцевого стекла, легированного висмутом, в зависимости от температуры, а также о воздействии проплавления. Кроме того, в этой главе анализируется влияние изменения температуры и насыщения водородом на люминесцентные свойства оптических волокон с добавкой висмута. По итогам главы 4 делаются выводы о возможной трёхуровневой энергетической структуре активного висмутового центра в кварцевом стекле и о его кластерной природе, проводится сравнение тушения растворённым молекулярным водородом люминесценции редкоземельных элементов и висмута.

В заключении приводятся основные результаты диссертационной 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 конференция 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».

Глава 1. Люминесцентные свойства стёкол, легированных редкоземельными ионами и висмутом, взаимодействие молекулярного водорода с активными кварцевыми оптическими волокнами.

1.1 Люминесцентные свойства редкоземельных ионов в кварцевых волоконных световодах.

Волоконно-оптические линии связи самое быстрое и надёжное средство передачи информации на сегодняшний день. Их основой являются волоконные световоды из кварцевого стекла [26]. Их спектр потерь (рис. 1.1) определяет длину волны, на которой передаётся информационный оптический сигнал. Различают три так называемых окна прозрачности кварцевых волоконных световодов – в районе 0,85, 1,30, 1,55 мкм. В качестве источников сигнала выступают либо полупроводниковые [27], либо волоконные [28] лазеры.

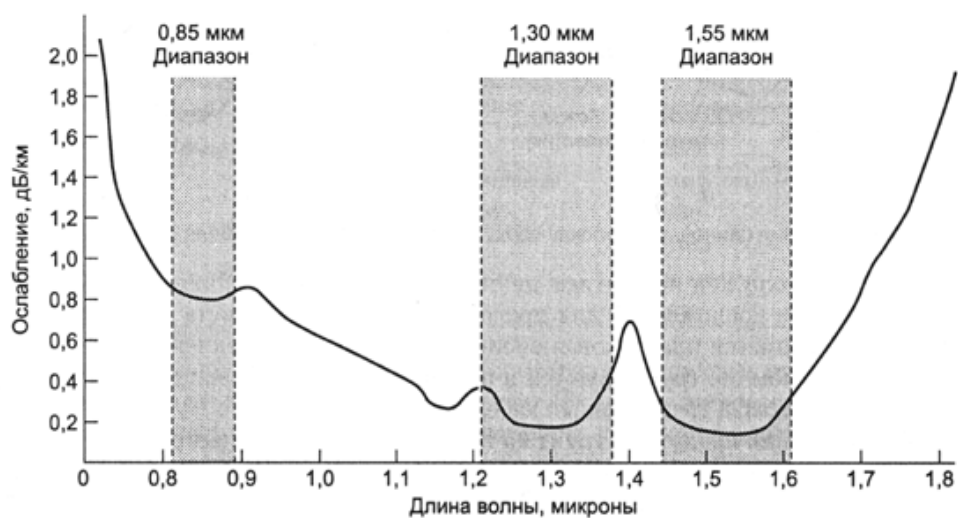


Рис. 1.1 Спектр потерь кварцевых оптических волоконных световодов [29].

Редкоземельные ионы в стеклянном (преимущественно кварцевом) волокне являются основой современных волоконных лазеров. В первых волоконных лазерах применялись волокна, изготовленные из стёкол, легированных Nd [30]. В процессе исследований было обнаружено, что люминесцентными свойствами в ближней ИК – области обладают стёкла, легированные редкоземельными элементами (Yb, Er, Nd) [28]. Из их спектров люминесценции (рис. 1.3) видно, что наиболее удобными для

применения в волоконно-оптической связи являются волоконные лазеры, основанные на волокнах, легированных Er. Для возбуждения активных волокон, как правило, используются полупроводниковые диоды, работающие на длинах волн, соответствующих максимальному поглощению в спектрах активаторов (рис. 1.2).

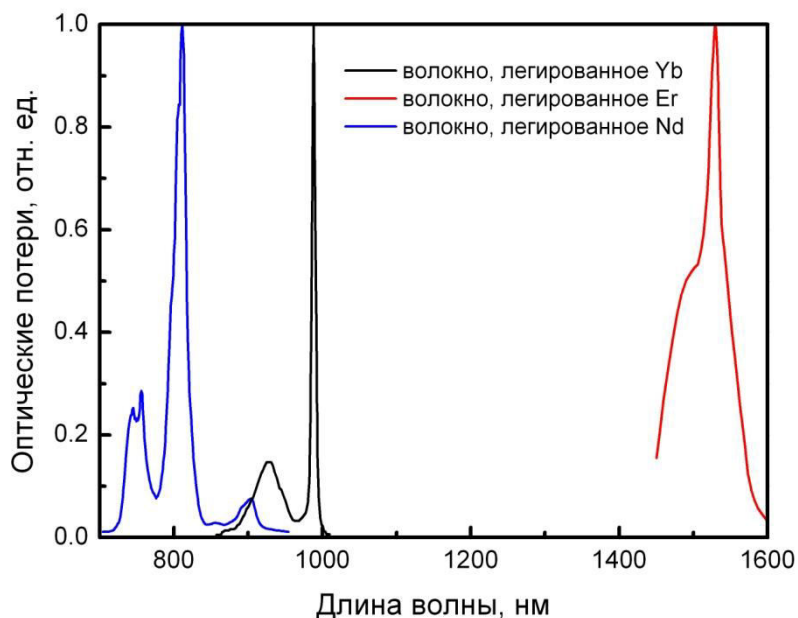


Рис. 1.2 Характерные спектры поглощения кварцевых оптических волокон, легированных Yb, Er и Nd [28].

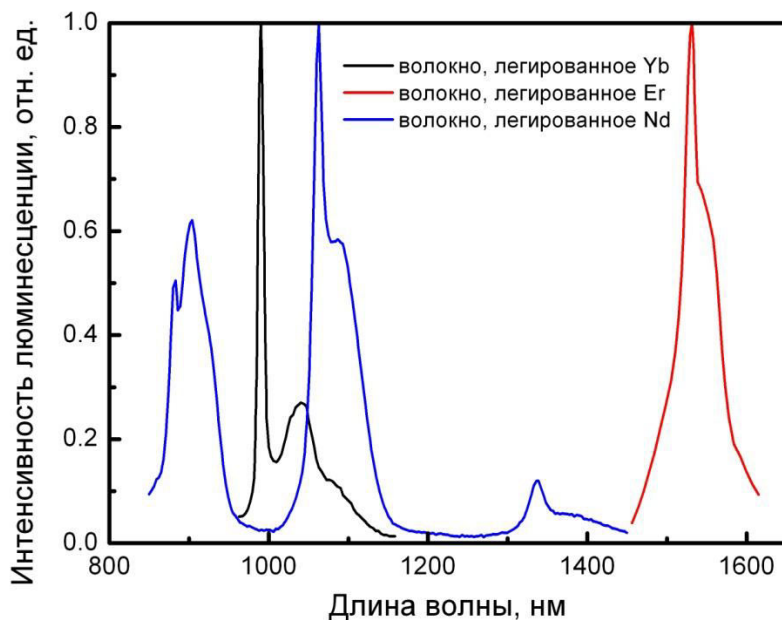


Рис. 1.3 Характерные нормированные спектры люминесценции кварцевых оптических волокон, легированных Yb, Er и Nd [28].

Из спектров люминесценции редкоземельных ионов в кварцевом стекле (рис. 1.3) понятно, что только эрбиевые волоконные лазеры и усилители могут успешно применяться в волоконно-оптических линиях связи, поскольку длина волны, на которой они работают, совпадает с третьим окном прозрачности кварцевых волоконных световодов. Таким образом, в волоконно-оптической связи эффективно используется лишь диапазон в районе 1,55 мкм, в то время как область в районе 1,3 мкм остаётся практически непокрытой волоконными средствами усиления. Освоение второго окна прозрачности позволило бы увеличить пропускную способность волоконно-оптических линий связи вдвое, при этом снимая необходимость в компенсации хроматической дисперсии, поскольку 1,3 мкм – область нулевой дисперсии волоконных световодов из диоксида кремния [26]. Такая возможность появилась совсем недавно с обнаружением люминесценции в ближней ИК-области кварцевого стекла, легированного висмутом [8].

1.2 Люминесценция стёкол, легированных висмутом

Люминесценция трехвалентного висмута в стеклах хорошо известна. Например, в работе [31] демонстрируется ультрафиолетовая люминесценция кварцевого золь-гель стекла, легированного висмутом (рис. 1.4). Однако лишь с работы Y. Fujimoto и M. Nakatsuka [8], показавшей возможность наблюдения люминесценции висмута в ближнем ИК диапазоне, началось активное исследование люминесцентных свойств различных стёкол, легированных висмутом, в качестве перспективных сред для лазеров и усилителей на диапазон 1.3 микрона.

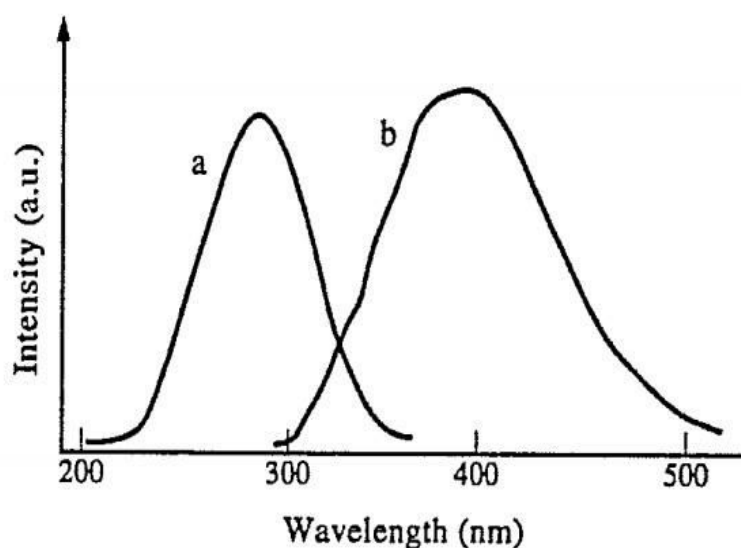


Рис. 1.4 Спектр возбуждения (a) и спектр люминесценции (b) иона Bi^{3+} в кварцевом золь-гель стекле [31].

Несмотря на принципиальную возможность наблюдения ИК люминесценции, природа активного центра, отвечающего за эту люминесценцию, до сих пор является предметом дискуссий. Эксперименты по созданию висмутовых волоконных лазеров и усилителей [32] показали концентрационную деградацию ИК люминесценции и сильный рост оптических потерь при введении в стекло даже сравнительно небольшого (по сравнению с аналогичными эрбиевыми и иттербиевыми усилителями) количества висмута. В отличие от редкоземельных активаторов, таких как, ионы Er^{3+} и Yb^{3+} , концентрация которых в волоконных световодах из кварцевого стекла может достигать величин $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ без снижения эффективности усиления, предельная средняя концентрация активных висмутовых дефектов в кварцевом стекле обычно не превышает $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [32].

1.3 Подходы к исследованию люминесцентных свойств легированных кварцевых стёкол

1.3.1 Редкоземельные ионы в качестве активаторов стекла.

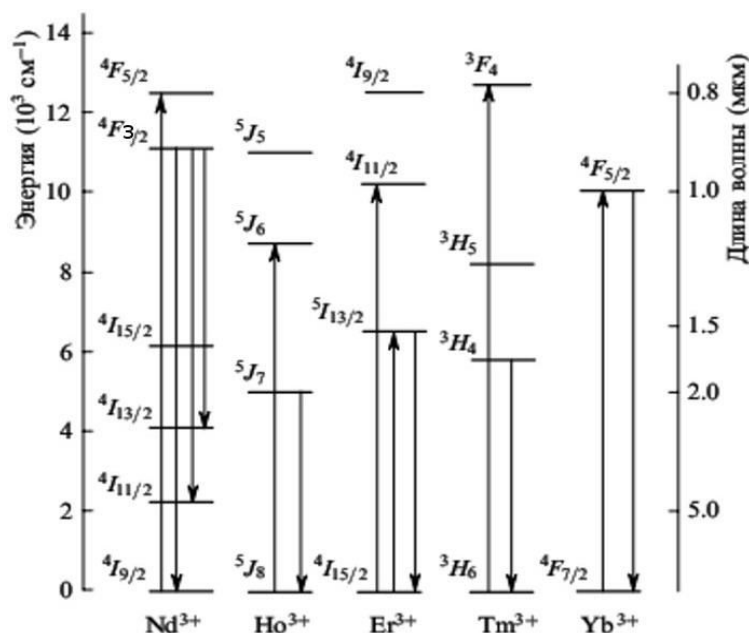


Рис. 1.5. Структура энергетических уровней ряда редкоземельных элементов [28].

Структура энергетических уровней наиболее часто используемых редкоземельных ионов в кварцевом стекле приведена на рис. 1.5 [28]. Много работ было посвящено стеклам и световодам с добавками Nd, Ho, Tm [33, 34, 35], однако больше всего обсуждаются Er и Yb [36, 37], нашедшие наиболее широкое практическое

применение. В экспериментах, как правило, измеряются спектры поглощения и люминесценции исследуемых стёкол. Пристальное внимание также уделяется кинетике люминесценции, так как она может дать информацию о вероятности переходов в исследуемых средах, а не только об энергиях начальных и конечных состояний. Помимо этого рассматривается влияние дополнительных добавок и изменений температуры на люминесцентные свойства исследуемых стёкол. Дополнительно исследуются параметры лазеров и усилителей, изготовленных из рассматриваемых активных волокон. Итогом таких работ, зачастую, является не только вывод об эффективности волоконных лазеров и усилителей, но и предположения о структуре энергетических уровней, ответственных за люминесценцию и поглощение активной примеси в световодах.

1.3.2 Висмут, как активатор инфракрасной люминесценции.

Висмут может образовывать самые разнообразные химические соединения, входить в состав различных кристаллов и стёкол. Степени окисления висмута в зависимости от химического соединения могут быть 0, +1, +2, +3 и +5 [38]. Описанный

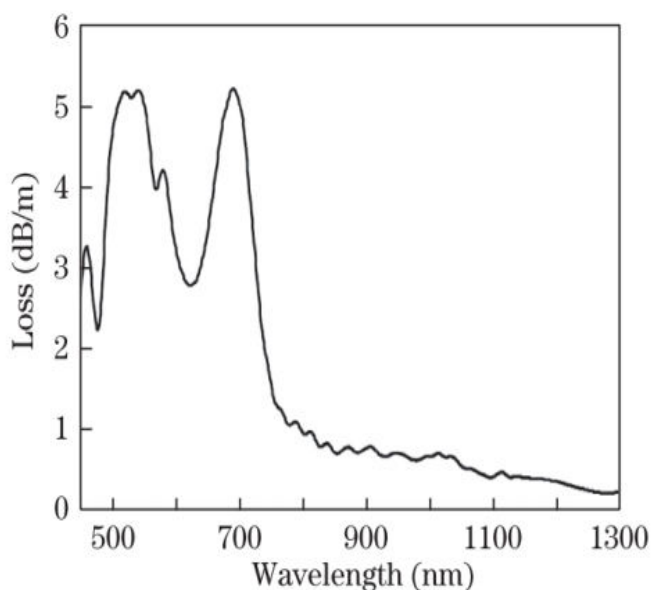


Рис. 1.8. Спектр потерь кварцевого волокна, легированного висмутом с добавкой алюминия и германия [39].

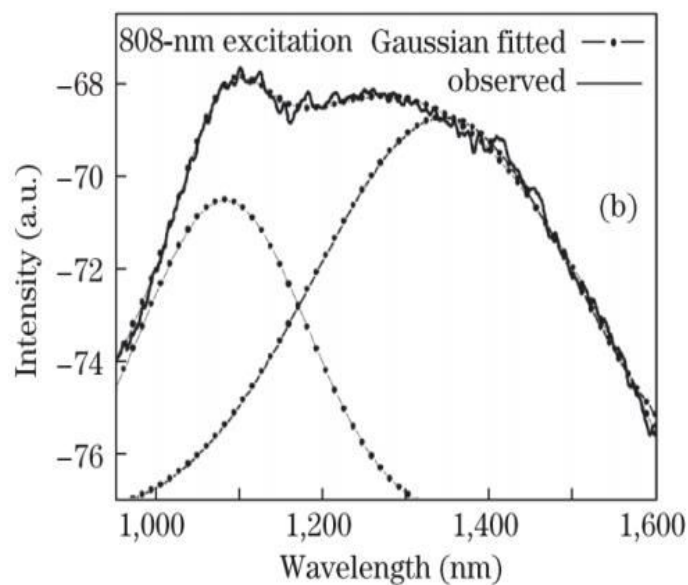


Рис. 1.9. Спектр люминесценции кварцевого волокна, легированного висмутом с добавкой алюминия и германия при возбуждении на длине волны 808 нм [39].

выше спектрально-люминесцентный анализ был применен и для исследования ИК люминесценции различных оксидных стёкол с добавкой висмута. Для исследования

спектроскопических свойств объёмных образцов многокомпонентные оксидные стекла, как правило, готовятся методом сплавления отдельных компонентов при температурах порядка 1600 °С [40] с последующей закалкой полученного расплава при комнатной температуре. Так, в работе [40] исследовались стекла состава Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , в работе [9] - B_2O_3 , BaO и Al_2O_3 , в [41] – GeO_2 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , и много других вариаций [42, 43, 44]. Помимо стёкол исследуются также керамические материалы, легированные висмутом [45]. Отдельно следует выделить работу [46], в которой наблюдался рост интенсивности ИК люминесценции висмута в кварцевом стекле с добавкой бора, под воздействием γ -облучения.

ИК люминесценция висмута наблюдается и в оптических волокнах на основе кварцевого стекла. Такие волокна, как правило, изготавливаются из заготовок, полученных методом MCVD [47]. Сравнительно недавно для изготовления заготовок был применён метод SPCVD [32]. Большинство работ по ИК люминесценции висмута в волокнах обладают похожей структурой: тем или иным методом изготавливается оптическое волокно, исследуются его спектроскопические свойства, такие как спектры поглощения (рис. 1.8) и люминесценции (рис. 1.9), кинетика люминесценции (рис. 1.10),

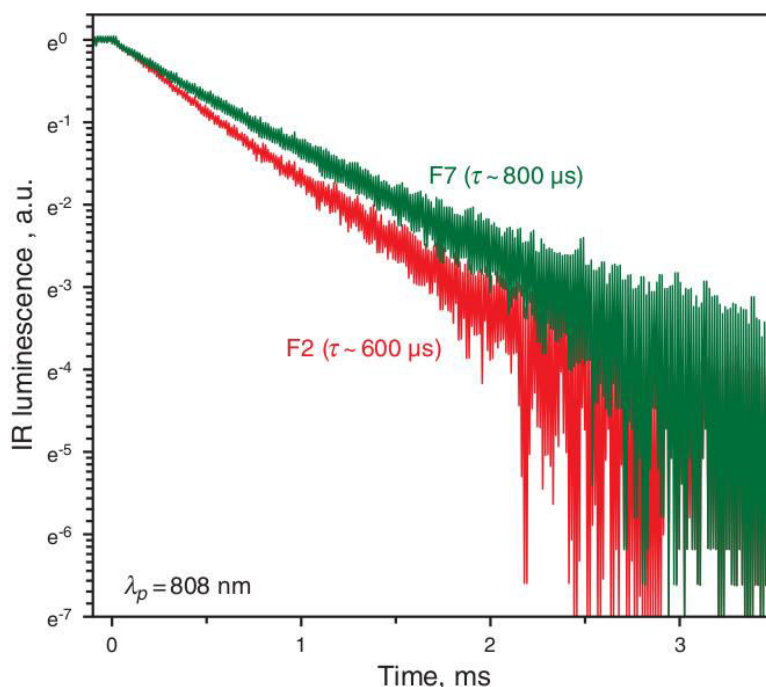


Рис. 1.10. Кинетика ИК люминесценции оптоволокна, легированного висмутом с добавкой германия (F2) и фосфора (F7) [48].

после чего делается попытка изготовления волоконного лазера или усилителя на этом волокне (рис. 1.11) и исследуются его параметры. В качестве вывода, как правило,

выступает сама возможность изготовления такого прибора. Известны также работы, в которых исследуются свойства фотонно-кристаллических волокон, легированных висмутом, например [49].

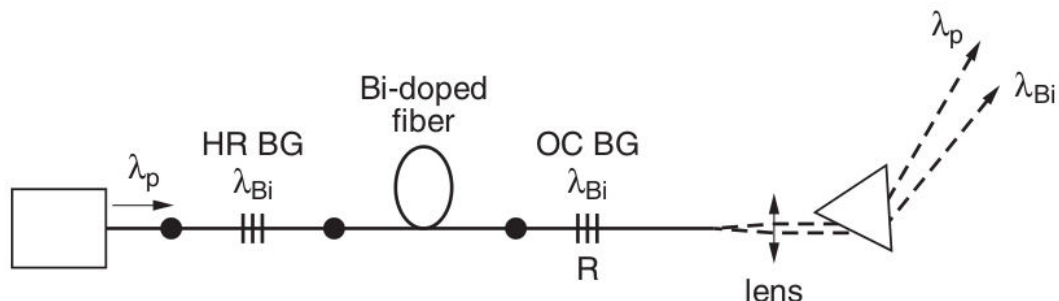


Рис. 1.11. Принципиальная схема висмутового волоконного лазера [50].

Благодаря очень широкой (порядка 300 нм) полосе ИК-люминесценции, висмутовые волокна и объёмные стёкла актуальны для изготовления лазеров и усилителей коротких импульсов, работающих в диапазоне от 1100 до 1500 нм. Например, в работе [51] демонстрируется усиление пикосекундных импульсов на длине волны 1160 нм в алюмосиликатном волокне, легированном висмутом, а работа [52] теоретически предсказывает возможность создания лазера с длительностью импульса 13 фс.

Работа [53] показывает усиление в 9.6 dB непрерывного лазерного излучения на длине волны 1310 нм с помощью висмутового волоконного усилителя. Можно выделить работу [54], демонстрирующую лазерную генерацию на длине волны 1172 нм в алюмосиликатном волокне с добавкой висмута, а так же работу [55], в которой была получена генерация на длинах волн от 1300 до 1470 нм в фосфорогерманосиликатном волокне, легированном висмутом. Существуют и другие работы, посвящённые висмутовым волоконным лазерам [56 – 59].

1.3.3 Существующие гипотезы об энергетической структуре висмутового центра инфракрасной люминесценции в стеклах

Несмотря на большое количество работ, демонстрирующих ИК-люминесценцию и даже лазерную генерацию на стёклах с висмутом, происхождение висмутового центра ИК-люминесценции до сих пор остаётся не вполне ясной. Разумеется, делались многочисленные попытки описать природу этих центров. Вот некоторые из подходов:

1. Bi^+ , в работах [9, 60 - 65]. В [9] ИК-люминесценция в районе 1300 нм в бариево-алюмо-боратного стекла связывается с переходом ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ в Bi^+ .
2. Bi^{5+} , в работах [8, 49, 51 - 65, 10 - 12]. В пионерской работе [8] полосы поглощения на 300, 700, 500 и 800 нм полагаются следствием переходов с ${}^1\text{S}_0$ на ${}^1\text{D}_2$, ${}^3\text{D}_1$, ${}^3\text{D}_2$ и ${}^3\text{D}_3$ в Bi^{5+} соответственно, при этом ИК-люминесценция полагается связанной с переходами с ${}^3\text{D}_2$ и ${}^3\text{D}_3$ на ${}^1\text{S}_0$.
3. Димеры Bi_2 , Bi_2^- и Bi_2^{2-} – работы [45, 13 - 15]. В [15] связь ИК-люминесценции висмутовых стёкол с димерами Bi_2^- и Bi_2^{2-} косвенно подтверждается с помощью расчёта.
4. Висмутовые кластеры [16]. В [16] проводится формальное сравнение цветов висмутосодержащих стёкол с цветами твёрдых газовых матриц с содержанием висмута при температурах жидкого гелия.
5. BiO [44, 17, 18]. В [17] авторы находят сходство энергетических диаграмм радикалов BiO с измеряемыми энергетическими диаграммами активных висмутовых центров в различных стёклах.
6. Точечные дефекты [19]. Была получена ИК-люминесценция германатного стекла, легированного 6p (Bi, Pb) и 5p (Sn, Sb) ионами. Авторы связывают её наличие с точечными дефектами, наведёнными в стекле перечисленными активаторами.
7. Bi^0 [20, 21]. В работе [21] был проведён эксперимент по исследованию спектроскопических свойств трёх щелочноземельных пирофосфатных смесей с добавкой висмута: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Было обнаружено, что ИК-люминесценция наблюдается только в $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Характерно, что из всех перечисленных смесей Bi^0 может внедриться только в последнюю.

Более подробное описание всех перечисленных моделей можно найти в обзорной работе [22].

1.3.4 Влияние технологии изготовления, а также со-легирующих добавок на спектроскопические свойства стёкол, легированных висмутом в сравнении со стёклами, легированными редкоземельными элементами

Внесение таких добавок как Al, P, Ge в сердцевину оптического волокна, как правило, преследует цель создания в волокне профиля показателя преломления для формирования волноведущей жилы. В то же время, если судить по спектрам,

люминесцентные свойства висмутовых центров в кварцевом стекле также сильно зависят от этих добавок. Принципиальным модификатором люминесцентных свойств, видимо, является Al, так как только его добавка приводит к смещению полосы ИК-люминесценции в диапазон около длины волны 1100 нм, в то время как чисто кварцевое стекло с добавкой висмута люминесцирует в районе 1400 нм. При этом прочие добавки в стекло не приводят к значительному изменению длины волны в максимуме спектра ИК люминесценции. Данная особенность сильно отличает Bi от редкоземельных элементов, поскольку их спектры люминесценции от добавок зависят значительно слабее.

Известно, что люминесцентные свойства активных кварцевых стёкол существенно зависят от температуры. Эта зависимость для висмутовых стёкол и стёкол, легированных редкоземельными элементами оказывается принципиально различной. В то время как интенсивность люминесценции стёкол с редкоземельными примесями имеет однозначную обратную зависимость от температуры, например [66], люминесценция висмутового волокна в зависимости от длины волны накачки может как затухать, так и разгораться с нагревом [67].

1.4 Возможность использования молекулярных газов в качестве инструмента для исследования люминесцентных свойств легированных стёкол

Как уже упоминалось, существуют разные способы исследования свойств люминесцентных активаторов в различных средах. Одним из таких способов является насыщение исследуемой среды молекулярным водородом [68]. Остановимся подробнее на вопросе взаимодействия растворенных газов с матрицей стекла. Тот факт, что стёкла газпроницаемы известен [1]. Особенно данное явление заметно на примере гелия и водорода. Первоначально вопрос о водородной проницаемости стёкол пришёл из волоконных телекоммуникаций. Было обнаружено, что со временем растут потери в оптических волокнах, входящих в состав телекоммуникационных кабелей с металлической оплёткой, находящихся в контакте с водой [69, 70]. Причём потери растут в ближнем ИК-диапазоне, наиболее важном для передачи данных.

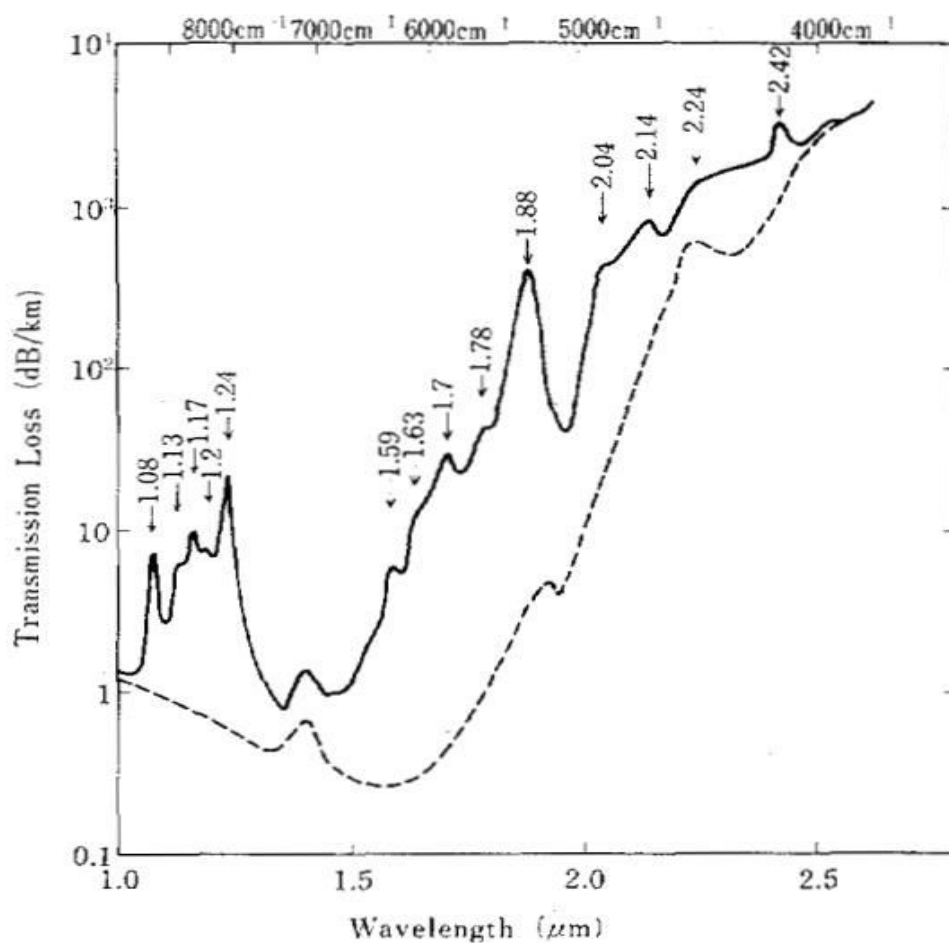


Рис. 1.12. Инфракрасный спектр пропускания кварцевого оптического волокна, содержащего водород. Пунктиром показано пропускание до насыщения водородом, а сплошной линией - после [70].

Первоначально для изучения этого явления были применены методы рамановской спектроскопии [72, 73]. В результате было выяснено, что потери связаны с проникновением в волокна молекулярного водорода, образующегося в результате взаимодействия металла оплётки кабеля с водой. Водород просачивается в сетку кварцевого стекла и вносит изменения в спектры поглощения. Особенно заметным этот эффект становится на примере кварцевых оптических волокон (рис. 1.12). Известно, что в свободном состоянии водород обладает поглощением только на длине волны в 2.42 микрона, которое относят к фундаментальным колебаниям молекулы H_2 . В кварцевом стекле, как мы видим, водород проявляет себя появлением большого количества резонансных полос поглощения. Самая интенсивная полоса в телекоммуникационном диапазоне – на 1.24 микрона связана с первым обертоном колебаний молекулы. Остальные полосы с меньшей длиной волны появляются вследствие сложения

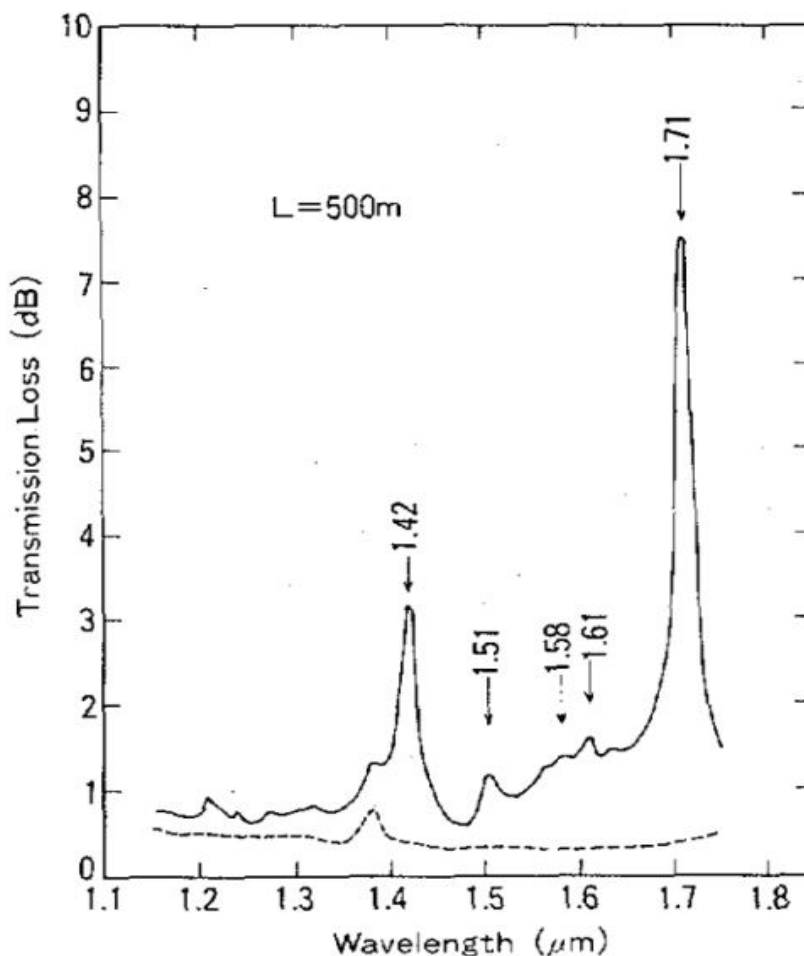


Рис. 1.13. Инфракрасный спектр пропускания кварцевого оптического волокна, содержащего дейтерий. Пунктиром показано пропускание до насыщения водородом, а сплошной линией - после [71].

колебательных и вращательных мод молекулы H_2 с колебаниями сетки кварцевого стекла.

Такие изменения обусловлены нарушением электрического баланса молекулы водорода в результате взаимодействия её со стеклом и, как следствие, появлением у неё дипольного момента. Такие же исследования были проведены и для дейтерия (рис. 1.13). В кварцевых оптических волокнах, насыщенных дейтерием, пик фундаментального поглощения приходится на 3.58 микрон, а самый интенсивный первый обертоном – на 1.71 микрон [74]. Следует отметить также возможное усиление пика на 1.39 микрон в оптических волокнах, насыщенных водородом, связанное с образованием дополнительных OH – групп. Больше подробностей о линиях поглощения и рамановского рассеяния водорода и дейтерия в оптоволокне можно найти, например, в обзоре [75].

1.4.1 Процесс растворения водорода в кварцевом стекле, физическое растворение

Различают физическое и химическое растворение водорода в кварцевом стекле. Как уже отмечалось ранее, водород может проникать в кварцевое стекло. При этом междоузельные полости стекла заполняются газом. Этот процесс может сопровождаться диссоциацией молекул водорода и их химическим взаимодействием с сеткой стекла. В таком случае этот процесс называют «химическим растворением». Если химического взаимодействия не происходит, используется термин «физическое растворение».

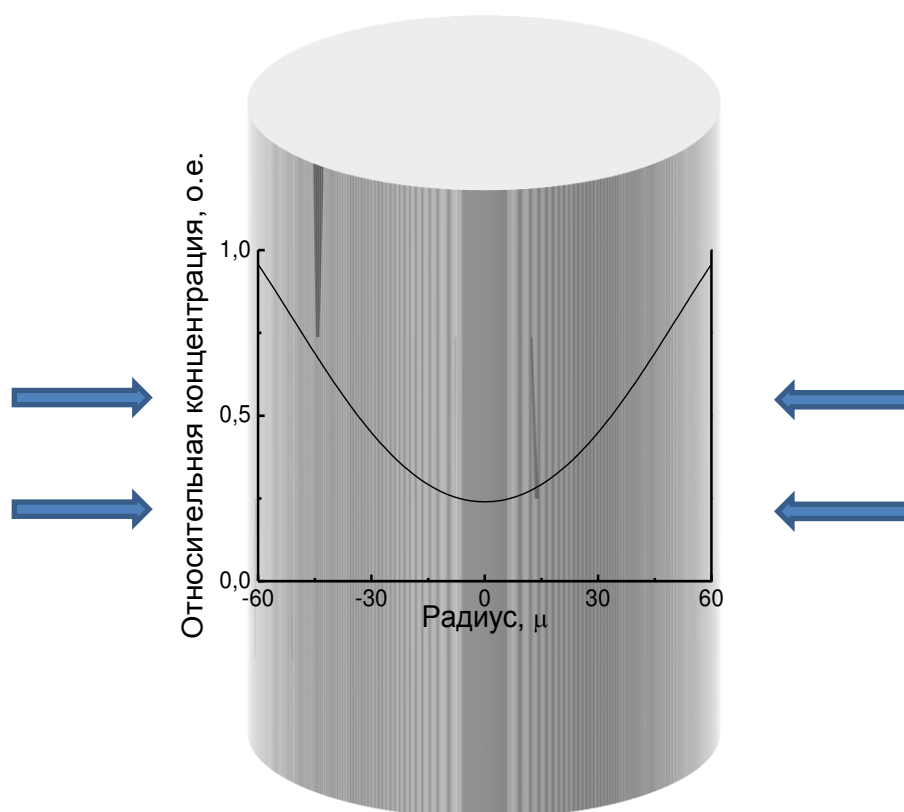


Рис. 1.13. Вхождение водорода в оптоволокно.

Как показали эксперименты [76], при температурах ниже $\sim 500^{\circ}\text{C}$ никакого химического взаимодействия водорода с чистым кварцевым стеклом не происходит. Посредством рамановской спектроскопии было установлено, что при физическом

растворении водорода в кварцевом стекле, молекулы H_2 образуют со стеклом лишь слабую Ван-дер-Ваальсову связь [73]. Такой тип растворения является обратимым, то есть после извлечения стекла из атмосферы водорода, газ, с течением времени, полностью выходит наружу [71]. В процессе изучения диффузии водорода в оптических волокнах был выявлен ряд количественных соотношений. Поглощение на первом колебательном обертоне H_2 при концентрации в стекле 10^{18} см^{-3} составляет 3,4 дБ/км [77]. Данный эффект сопровождается увеличением показателя преломления на 10^{-5} [78].

Для описания процесса насыщения газом оптоволокна проще всего воспользоваться моделью диффузии в цилиндр (рис. 1.13). В данной модели кварцевое оптоволокно полагается цилиндром бесконечной длины, радиуса R , погружённым в атмосферу газообразного водорода известной концентрации C_0 . В начальный момент времени концентрация водорода в стержне равна нулю. При таких условиях, уравнение диффузии будет иметь вид:

$$(1) \quad C''_{rr} - \frac{1}{D} C'_t + \frac{1}{r} C'_r = 0, \quad C(r, 0) = 0, \quad C(R, t) = C_0,$$

где $C(r, t)$ – распределение концентрации газа по радиальной координате r в момент времени t , D – коэффициент диффузии. Решение данного уравнения будет иметь вид [79]:

$$(2) \quad C(r, t) = C_0 \left\{ 1 - 2 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{j_i} \frac{J_0(j_i R/r)}{J_1(j_i)} \exp(-j_i^2 \frac{Dt}{R^2}) \right\},$$

где J_0 и J_1 – функции Бесселя нулевого и первого порядков, j_i – i -тый ноль функции Бесселя нулевого порядка. Коэффициент диффузии кварцевого стекла известен, его зависимость от температуры даётся уравнением Аррениуса (формула 3).

$$(3) \quad D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right),$$

где D_0 – не зависящая от температуры постоянная, пропорциональная вибрационной частоте молекулы газа ($\text{см}^2/\text{с}$), $k_b = 8.62 \text{ (эВ/К)}$, E_a – энергия активации процесса

диффузии, T – абсолютная температура (K). Характерные значения для водорода в кварцевом стекле: $D_0 = 5.65 * 10^{-4} \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$, $E_a = 0.450$ эВ. Для дейтерия $D_0 = 5.00 * 10^{-4} \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$, $E_a = 0.454$ эВ [80]. Коэффициент диффузии говорит о том, как быстро молекулы газа могут распространяться по стеклу. В свою очередь, равновесная концентрация газа в стекле даётся величиной «растворимости». Растворимость приближённо описывается в модели поглощения Лэнгмюра [81], в которой предполагается, что молекулы H_2 с концентрацией C в равновесии распределены по стеклу таким образом, что на одну междоузельную полость приходится одна молекула водорода. Если обозначить концентрацию междоузельных полостей как V_0 , данная концентрация будет даваться формулой 4:

$$(4) \quad C = \frac{V_0 K(T) F}{1 + K(T) F},$$

где $K(T)$ – равновесный коэффициент, зависящий от температуры, F – летучесть (fugacity) – эквивалентное давление идеального газа. (при давлениях до 100 атмосфер F слабо отличается от измеряемого давления). Известно [82], что для наиболее распространённых кварцевых стёкол $V_0 \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Как следует из (4), при $F \rightarrow \infty$ $C \rightarrow V_0 \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что примерно выполняется уже при давлении газа 30 атм в свободном состоянии. Зависимость растворимости водорода и дейтерия в стекле от давления практически одинакова. Данная зависимость может быть получена исходя из статистико-механической модели [83], в которой растворимость рассматривается с точки зрения химического равновесия между молекулами газа, растворёнными в стекле и остающимися в свободном состоянии. В данном случае равновесный коэффициент $K(T)$ равен отношению функций распределения растворённого газа и газа в свободном состоянии. В работе Шекелфорда [84] молекула растворённого газа рассматривается как простой гармонический осциллятор. С использованием этой модели в его работе была выведена формула 5:

$$(5) \quad K(T) = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_b T} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{kT} \right) \left(\frac{\exp(-h\nu/2k_b T)}{1 - \exp(-h\nu/k_b T)} \right)^3 \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где h - постоянная Планка, m - масса растворённой молекулы, k - постоянная Больцмана, ν - вибрационная частота растворённой молекулы, E - энергия связи молекулы, R - газовая постоянная.

Исходя из описанной модели, а также представленных данных по растворимости и диффузии газа в стекле, легко вычислить распределение молекул газа по сечению оптоволоконна при известных начальных условиях. Рассчитанное таким образом распределение при разных временах выдержки волокна в атмосфере водорода представлено на рисунке 1.14 для стандартного кварцевого оптоволоконна диаметром 125 мкм. В данном случае процесс насыщения волокна газом происходит при температуре 20 °С.

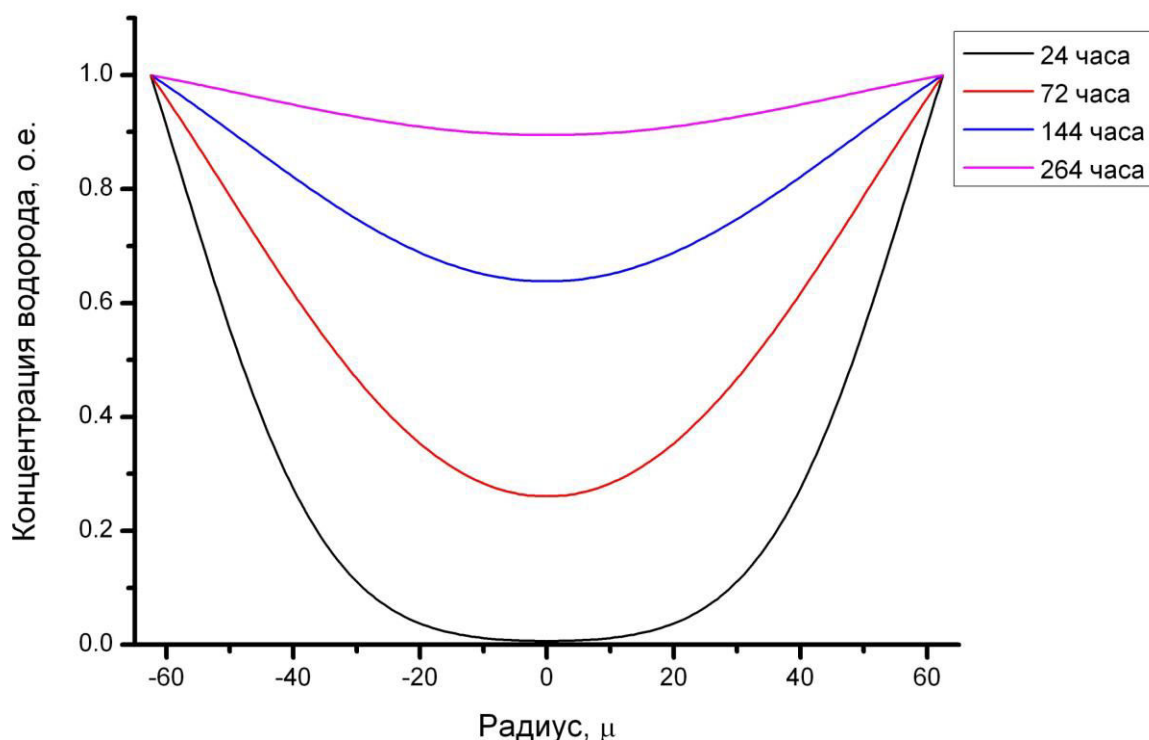
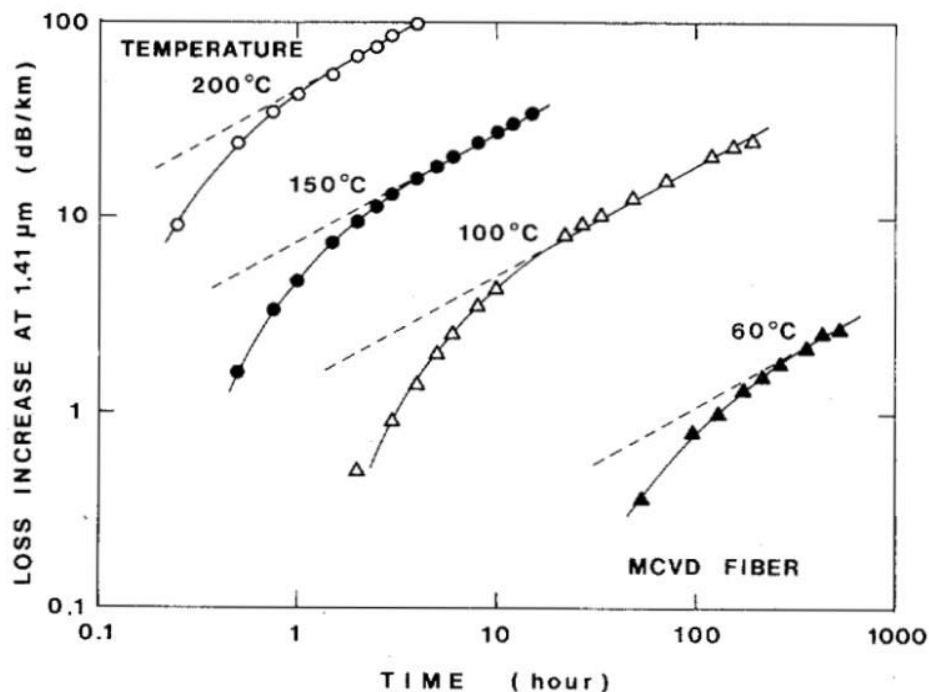
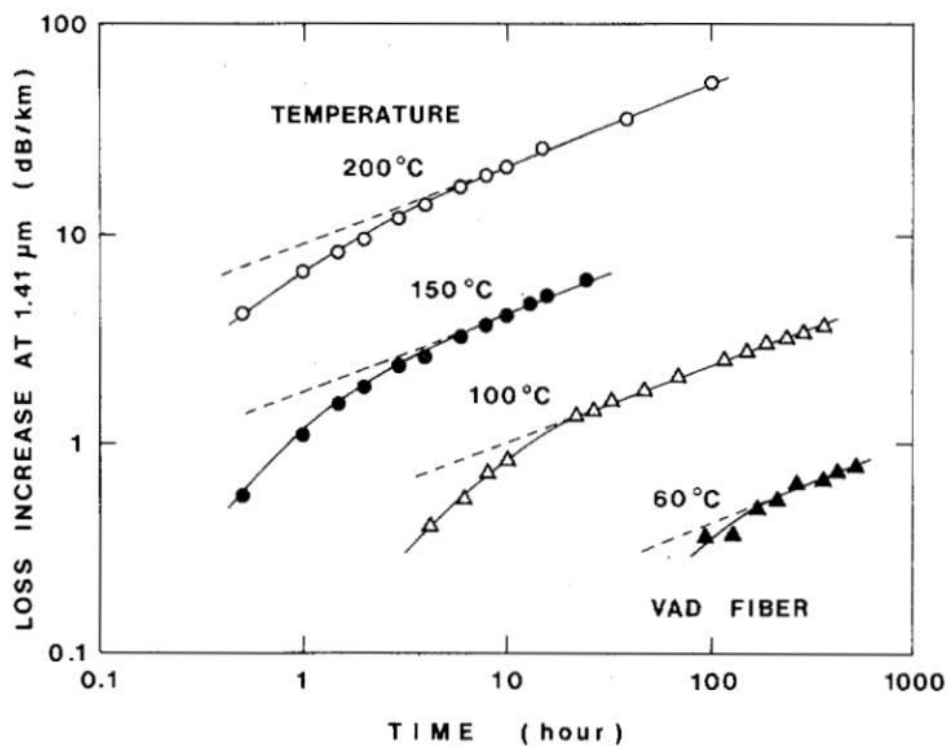


Рис. 1.14. Расчётное распределение концентрации водорода по сечению оптоволоконна в результате выдержки в атмосфере водорода при температуре в 20 °С в течение указанного времени [79].

1.4.2 Химическое растворение.



(a)



(b)

Рис. 1.15. Временная зависимость роста потерь на длине волны 1.41 μm для волокна, изготовленного по технологии MCVD (a) и VAD (b), насыщенного водородом при давлении в одну атмосферу при указанных температурах. Пунктиром обозначены прямые аппроксимации измеренного роста потерь после достижения насыщения волокна водородом [85].

В отличие от физического, химическое растворение газа в стекле может сопровождаться диссоциацией междоузельных молекул (в случае многоатомных газов), а также образованием химических связей между молекулами (атомами) газа и сетки стекла. Такой процесс обычно является необратимым. Химическое растворение водорода в стекле намного медленнее, чем физическое. Кроме того, оно сильно зависит от состава стекла и методов его изготовления. Так, длина волны пика поглощения света на обертоновых колебаниях Si-OH – групп в чисто-кварцевом стекле составляет 1,39 м, а при добавлении в стекло германия появляются Ge-OH группы с пиком поглощения на 1,41 м. В случае, например, волокна на основе кварцевого стекла с примесью азота водород может связываться с азотом, приводя к образованию дефектов типа Si-NH с максимумом поглощения на длине волны 1,505 м [25]. В работе [85] наблюдалось существенное отличие в скорости химического растворения водорода в оптоволокне, изготовленном по технологии MCVD¹ и VAD²: пик на 1,41 м поглощения на гидроксильных группах в MCVD-волокне со временем рос существенно быстрее, чем в VAD-волокне (рис. 1.15).

Концентрацию водорода, химически растворённого в кварцевом оптоволокне, как правило, оценивают по интенсивности поглощения на гидроксильных группах. Так возрастание пика поглощения на 1,39 м на 50 дБ/км соответствует примерно 1 ppm³ химически растворённых молекул водорода [25]. Рассчитать количество химически растворённого водорода в оптическом волокне можно, используя приближённую формулу 6 [85]:

$$(6) \quad \Delta\alpha = K(T, p)t^x,$$

где $\Delta\alpha$ – рост вносимых потерь на OH-группах, $k(T, p)$ – коэффициент пропорциональности, являющийся функцией абсолютной температуры T и парциального давления водорода p , t – время выдержки волокна в насыщенном газом состоянии, x – константа, зависящая от типа волокна. При постоянном давлении

¹ MCVD – Modified Chemical Vapor Deposition (модифицированное химическое осаждение из газовой фазы)

² VAD – Vapor Axial Deposition (аксиальное осаждение из газовой фазы)

³ 1 ppm – 1 particle per million (одна частица на миллион частиц среды)

коэффициент $K(T, p)$ имеет смысл темпа химической реакции формирования ОН, поэтому он может быть выражен в форме уравнения Аррениуса (7) [85]:

$$(7) \quad K = A \exp\left(\frac{-E'}{RT}\right),$$

где A – постоянная, зависящая от состава стекла, а E' – энергия активации реакции.

1.4.3 Поведение молекулы водорода в сетке кварцевого стекла.

Выше было описано взаимодействие водорода со стеклом с макроскопической точки зрения. Однако, для понимания всех эффектов, описываемых в данной работе, необходимо сказать несколько слов о характере движения уединённой молекулы H_2 в сетке кварцевого стекла.

В процессе миграции по кварцевому стеклу молекула H_2 (D_2) сохраняет все степени свободы, присущие свободной молекуле, что видно по характерным полосам поглощения в диоксиде кремния, насыщенном водородом (рис. 1.12 – 1.13). Эти полосы поглощения связывают со сложением колебаний и вращений молекул газа с колебаниями сетки стекла. Так, судя по литературным данным [75], полосы на длины волн 2.022 μ , 1.866 μ ассоциированы со сложением фундаментальных колебаний молекулы водорода с колебаниями сетки стекла, 1.132 μ , 1.083 μ – первого колебательного обертона молекулы H_2 , 0.800 μ , 0.775 μ – третьего, 1.758 μ – со сложением колебания и вращения молекулы.

Также наличие всех степеней свободы у растворённой в стекле молекулы подтверждается данными рамановской спектроскопии [75]. Характерный рамановский сдвиг на 3528 cm^{-1} , и 3805 cm^{-1} связывают с колебаниями молекулы водорода, а на 4458 cm^{-1} – с вращением.

Таким образом, при анализе взаимодействия растворённого водорода со стеклом нельзя пренебрегать ни колебанием, ни вращением блуждающих по сетке стекла молекул.

Известно, что растворённый в стекле водород содержится в междуузельных полостях. При этом характерный размер такой полости составляет порядка 10 Å , а линейный размер молекулы водорода – 2.89 Å [5]. Отсюда следует, что в своём движении в пределах полости молекула ведёт себя как квантовомеханический объект.

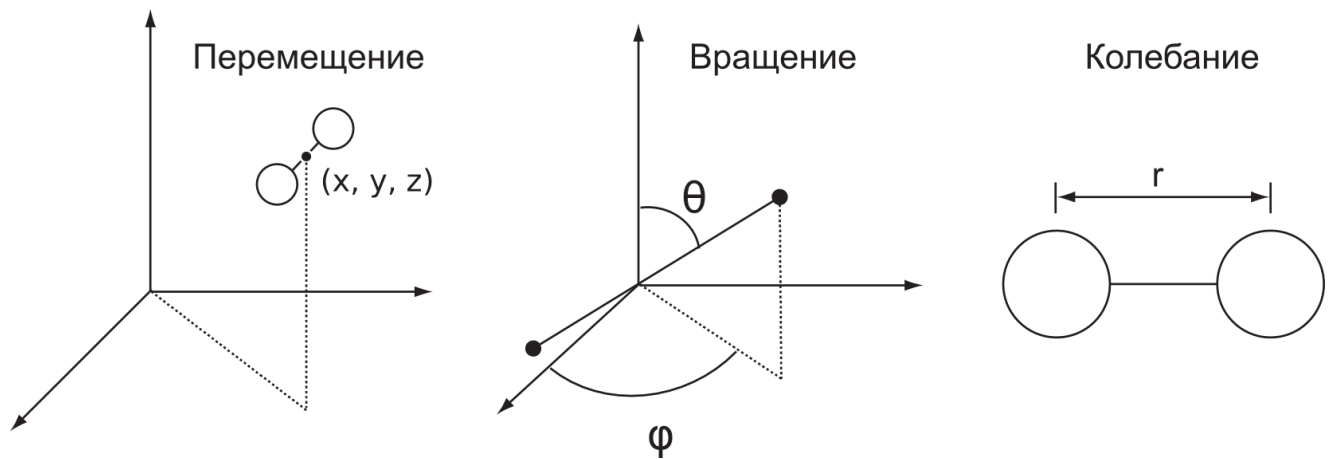


Рис. 1.16. Степени свободы молекулы водорода [86].

Двухатомная молекула H_2 в свободном состоянии обладает шестью степенями свободы: одной вибрационной, связанной с колебаниями атомов водорода друг относительно друга, двумя вращательными, описывающими ориентацию оси Н–Н, и тремя трансляционными, характеризующими положение центра масс молекулы. На рис. 1.16 эти степени свободы обозначены как (r) , (θ, φ) и (x, y, z) соответственно. Это означает, что ограниченная в междоузлии молекула водорода может быть описана шестью квантовыми числами. Изменения этих квантовых чисел, соответствующие переходам из одного квантового состояния в другое, могут быть вызваны поглощением фотонов резонансной энергии, нагревом до соответствующей температуры, или безызлучательной передачей энергии от различных возбуждений в сетке стекла.

Энергетический спектр колебаний молекулы водорода выглядит следующим образом:

$$(8) \quad E_v = \hbar\omega_0(n_v + \frac{1}{2}),$$

где $\hbar\omega_0 \approx 0.5$ эВ – энергия фундаментального вибрационного перехода свободной молекулы H_2 , n_v – квантовое число, описывающее вибрационное энергетическое состояние. Исходя из распределения Больцмана, легко подсчитать, что при комнатной температуре доля молекул водорода, находящихся в первом возбуждённом вибрационном состоянии составляет $\sim e^{-20}$. Для того, чтобы хотя бы треть молекул водорода перешла в первое возбуждённое колебательное энергетическое состояние

требуется температура $\sim 6000\text{ K}$, однако при данной температуре большая часть молекул распадётся на атомный водород. Таким образом, можно полагать, что в экспериментах, температура в которых не превышает 1000 K , все молекулы H_2 находятся в невозбуждённом колебательном состоянии.

Иначе дело обстоит с вращениями молекулы водорода. Энергетический спектр вращения имеет вид:

$$(9) \quad E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} n_r(n_r + 1),$$

где $I = \mu r^2$ – момент инерции молекулы H_2 (μ – приведённая масса, r – длина связи Н – Н), n_r – квантовое число, описывающее ротационное энергетическое состояние. Величину $\frac{\hbar^2}{2I}$ часто заменяют на B_v – ротационную постоянную, зависящую от колебательного состояния молекулы. Так, для основного колебательного состояния молекулы $B_0 = 7.4 * 10^{-3}$ эВ, а для первого возбуждённого колебательного состояния $B_1 = 7.0 * 10^{-3}$ эВ. Для возбуждённого колебательного состояния B_v оказывается меньше, поскольку эта величина обратно пропорциональна моменту инерции, который, в свою очередь, возрастает при увеличении межъядерного расстояния. Таким образом, по формуле 9 получается, что вклад вращения в спектр фундаментальных колебаний молекулы H_2 составляет $\sim 69 * 10^{-3}$ эВ. Расчёт показывает, что энергия возбуждения ротационных степеней свободы молекулы водорода намного меньше энергии возбуждения колебательных степеней. Так, при температуре $\sim 100\text{ K}$ доля молекул, находящихся в первом возбуждённом состоянии составляет $1/8$ от общего количества молекул, при комнатной температуре – треть, а при 1000 K – половину.

Осталось рассмотреть трансляционные степени свободы молекулы в стекле. Энергетический спектр перемещений молекулы, заключённой в междоузельную полость стекла может быть представлен следующим образом:

$$(10) \quad E_{trans} = \left(n_t + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega,$$

где n_t – трансляционное квантовое число. В работе [86] было установлено, что при температуре $\sim 10\text{ K}$ для молекулы H_2 , растворённой в матрице твёрдого углерода C_{60} ,

разница между трансляционными энергетическими уровнями составляет порядка $15 * 10^{-3}$ эВ, что значительно меньше разницы между ротационными энергетическими уровнями. При этом постоянная решётки C_{60} составляет около 14 \AA , а характерный размер междоузлия кварцевого стекла, как уже упоминалось, порядка 10 \AA , поэтому в данном случае разница между ними не принципиальна. Доля молекул водорода, находящихся в возбуждённом трансляционном состоянии энергии становится значительной уже при 40 К, а при 100 К достигает половины от общего количества.

Таким образом, можно заключить, что доля ротационно возбуждённых молекул водорода становится значительной при температурах, превышающих 100 К, а трансляционные степени свободы молекул возбуждаются уже при температуре в 10 К, то есть и те и другие важны для анализа результатов экспериментов, проводимых в температурном диапазоне от жидкого азота до 1000 К.

1.4.4 Насыщение молекулярным водородом оптических волокон для модификации их свойств.

Выше было описано то, как растворённый водород и дейтерий понижают пропускание кварцевых оптических волокон за счёт поглощения на колебательных обертонах молекул газа. Наведённое поглощение, а также измерения комбинационного (рамановского) рассеяния являются самыми удобными способами мониторинга присутствия молекул водорода в стекле.

Помимо негативного воздействия на пропускание насыщение кварцевых оптических волокон молекулярным водородом и дейтерием имеет и ряд полезных следствий. Остановимся лишь на нескольких из них.

- Фоточувствительность.

Самым распространённым применением насыщения волокна молекулярными водородом и дейтерием является повышение его фоточувствительности для записи внутриволоконных брэгговских решёток показателя преломления. Подробности о волоконных брэгговских решётках можно найти, например, в обзоре [87]. Здесь лишь отметим, что главным параметром, определяющим возможность записи решёток в оптическом волокне, является его фоточувствительность. Было обнаружено [2], что насыщение молекулярным водородом повышает фоточувствительность волокна.

Прежде всего, это касается волокон с германосиликатной сердцевиной [88]. Механизм увеличения фоточувствительности волокон за счёт насыщения водородом на сегодняшний день до конца не ясен. Предполагается, что основное изменение в показатель преломления насыщенного водородом стекла вносит генерация фотоиндуцированных гидроксильных групп [89].

- Радиационная стойкость.

Другое применение насыщения водородом оптических волокон – повышение их радиационной стойкости. Было обнаружено [3], что насыщение оптического волокна водородом позволяет минимизировать эффект наведённых радиацией потерь, а в отдельных случаях – даже восстановить пропускные характеристики ранее облучённого волокна.

Отдельно следует отметить применение насыщенных водородом волокон в схемах волоконных лазеров и усилителей, работающих в условиях космической радиации [4]. С одной стороны, насыщение H_2 снижает наведенные потери, а с другой, как мы покажем далее, отрицательно влияет на люминесцентные характеристики активатора. Как показал анализ литературы, вопрос о влиянии растворённого водорода на люминесценцию активных волокон никем подробно не исследовался ранее, поэтому он является одной из главных целей данной работы.

- Другие применения.

Существуют и другие, более экзотические применения насыщения стекла водородом и дейтерием. Так, например, в работе [90] представлен дейтериевый Рамановский волоконный конвертер. В этой работе, молекулярный дейтерий был физически растворён в кварцевом оптическом волокне длиной 100 м. В качестве источника накачки был использован импульсный Nd:YAG лазер с длиной волны излучения 1.06 микрон и длительностью импульса 120 пикосекунд. В результате был получен волоконный лазер на длину волны 1.56 микрон с длительностью импульса 15 пикосекунд и пиковой мощностью до 20 Ватт. Недостаток такого устройства очевиден – активное волокно должно постоянно находиться в контейнере с газом для того чтобы дейтерий не вышел из него в результате диффузии.

- Воздействие насыщения молекулярным водородом активных оптических волокон на их люминесцентные свойства.

Известны работы, в которых исследовалось воздействие насыщения молекулярным водородом на люминесцентные свойства оптоволокна. Так, в работах [5, 6] исследовалось воздействие растворённого молекулярного водорода на люминесценцию германиевых кислородо дефицитных центров (Ge – КДЦ). Было изучено влияние насыщения водородом на спектры и кинетику люминесценции триплетного и синглетного возбуждённых состояний двукоординированного Ge (=Ge:) в оптическом волокне, а также зависимость этого влияния от температуры. Исследователи обнаружили, что в результате насыщения водородом снижается интенсивность и время жизни люминесценции триплетного состояния, причём этот эффект наблюдается при температурах исследуемых образцов, превышающих 100 – 110 К. При комнатной температуре уменьшение интенсивности и времени жизни люминесценции составило около 14%. Авторы данных работ полагают, что воздействие растворённого водорода на люминесценцию Ge – КДЦ вызвано столкновительной деактивацией активных центров молекулами газа. Степень этого воздействия, по их мнению, определяется подвижностью водорода в кварцевом стекле. Следует отметить, что в представленных экспериментальных данных по кинетике люминесценции при комнатной температуре наблюдается заметное отклонение хода кривых релаксации от моноэкспоненциального спада. Данный эффект в этих работах не обсуждается, хотя и является важным, как мы покажем далее, для понимания природы взаимодействия между люминесцирующими активными центрами в стекле и мигрирующими по стеклу молекулами H₂.

В работе [91] наблюдался рост интенсивности ультрафиолетовой люминесценции германосиликатного стекла, насыщенного водородом под воздействием рентгеновских лучей, в то время как облучение ненасыщенного водородом стекла приводило к спаду. Авторы объясняют это образованием дополнительных GeO₂ активных центров в результате воздействия облучения в присутствии водорода.

Наконец, в работах [23, 24] приводятся данные по влиянию растворённого водорода на инфракрасную люминесценцию кварцевых оптических волокон с алюмосиликатной сердцевиной, легированных висмутом. В [23] наблюдается заметное сокращение времени жизни висмутовой ИК-люминесценции на длине волны 1178 нм при возбуждении на длине волны 1090 нм. Так же, как и в [5], в ходе кривой кинетики

люминесценции наблюдается существенное отклонение от моноэкспоненциального закона. Этому явлению не уделяется должного внимания, по-видимому, в силу не вполне экспоненциального хода кривой кинетики люминесценции даже в ненасыщенных водородом образцах.

Кака мы покажем далее, для наиболее полного описания механизма влияния растворённых молекул газа на люминесценцию активных центров в кварцевых оптических волокнах можно рассматривать взаимодействие молекул водорода с активными центрами в стекле как диффузионно контролируруемую бимолекулярную реакцию. Очень похожая задача решается в так называемой теории встреч [92].

1.5 Основные положения теории встреч.

Перечислим основные положения и понятия теории встреч, необходимые для понимания исследуемых явлений. Теория встреч была построена для описания кинетики разнообразных химических реакций, протекающих в условиях броуновского движения частиц реагентов. Процессы, изучаемые в теории встреч, как правило, носят немарковский характер. Марковским называется процесс, дальнейшее протекание которого полностью определяется параметрами процесса в данный момент времени, то есть, не зависит от предыстории. Соответственно, немарковским называется процесс, который этим условиям не удовлетворяет. Впервые вопрос о немарковской химической кинетике был поднят в работе Смолуховского [93], который рассматривал столкновительную диффузию сферических частиц, вступающих в реакцию при каждом контакте. В его модели предполагалось, что взаимодействие между частицами происходит, как только расстояние r между их центрами становится равно диаметру частиц d . Хороший пример такой реакции, приведённый в работе [92] – необратимое тушение люминесценции возбуждённых молекул A^* примесью B :



где k_A – зависящий от времени темп межмолекулярной реакции, τ_A – время жизни люминесценции возбуждённых частиц A^* . Смолуховским было выведено выражение для темпа такой реакции:

$$(12) \quad k_A(t) = 4\pi dD \left[1 + \sqrt{\frac{d^2}{\pi Dt}} \right],$$

где D – коэффициент диффузии. Зависимость k_A от времени делает дифференциальное кинетическое уравнение немарковским:

$$(13) \quad \frac{dN_A^*}{dt} = -k_A(t)N_A^* - \frac{N_A^*}{\tau_A},$$

где N_A^* – концентрация возбуждённых частиц типа A . Реакция, описываемая уравнением 13, становится Марковской только в пределе $\lim_{t \rightarrow \infty} k_A(t) = 4\pi dD = k_D$.

Описанная выше модель имеет ряд недостатков. Во первых, она не учитывает возможности столкновения частиц без реакции. Кроме того, в этой модели взаимодействие между частицами становится возможным только при непосредственном контакте. Эти недостатки были преодолены в т.н. «дифференциальной теории встреч» [94], которая вводит понятие темпа деактивации, зависящего от расстояния между частицами реагентов $W_A(r)$. Тогда, в простейшем случае, скорость реакции принимает вид:

$$(14) \quad k_A(t) = \int W_A(r)v(r,t) e^{t/\tau_A} d^3r,$$

где $v(r,t)$ – функция корреляции пар частиц реагентов, подчиняющаяся дифференциальному уравнению:

$$(15) \quad v(r,t) = -\left(\frac{1}{\tau_A} + W_A\right)v + D\Delta v.$$

Дифференциальная теория встреч тоже не охватывает всех аспектов диффузионно контролируемой химической кинетики, а именно, возможность обратной передачи энергии от частиц деактиватора к уже срелаксировавшим частицам второго реагента. Для учёта выше перечисленных возможностей была разработана т.н. «интегральная теория встреч». Подробно об этой теории можно прочитать, например, в обзоре [95], мы

же не будем на ней останавливаться, так как в нашей работе её инструменты и выводы не используются.

1.6 Немногочленная релаксация, кривая Кольрауша.

Как уже упоминалось ранее, на графиках кинетики люминесценции германиевых КДЦ в кварцевых оптических волокнах, насыщенных водородом, в работах [5, 6] наблюдалось отклонение формы кривых от моноэкспоненциального спада. Такое же отклонение наблюдалось и в кинетике люминесценции легированного висмутом волокна в работе [23]. Наблюдаемая форма кривых лучше всего описывается так называемой «растянутой экспонентой»:

$$(16) \quad I(t) = I_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right],$$

где t – время, $I(t)$ – релаксирующая во времени величина, I_0 – значение этой величины в начальный момент времени, τ – параметр, имеющий размерность времени, β – безразмерный параметр, характеризующий степень неэкспоненциальности описываемого процесса. Очевидно, что при устремлении β к единице, формула 16 вырождается в обычную, моноэкспоненциальную форму. В дальнейшем, для удобства, τ будем называть временем жизни, а β – степенью неэкспоненциальности спада. Изучение литературы показывает, что подобное поведение кинетики люминесценции имеет глубокий фундаментальный смысл.

Впервые растянутая экспонента была использована для описания протекания неравновесного процесса в работе Рудольфа Кольрауша (R. Kohlrausch) в 1854 году [96]. Исследователем было обнаружено, что процесс разряда лейденской банки не подчиняется простому экспоненциальному закону и может быть описан эмпирически предложенной формулой 16. В своё время работа [96] не привлекла большого внимания и в следующий раз упоминание о растянутой экспоненте встречается в работе Вильямса и Вотса в 1970 году [97], которые применили её для описания диэлектрической релаксации в полимерах, и которые, собственно, и ввели термин «растянутая экспонента». Также кривую, описываемую уравнением 16, иногда называют законом

Кольрауша – Вильямса – Вотса (KWW law)⁴. В дальнейшем, многие исследователи указывали на то, что полученные ими данные по кинетике процессов, сопровождающихся переносом энергии, а также протекающих в неупорядоченных системах, могут быть описаны законом Кольрауша. О применении растянутой экспоненты для описания физических процессов можно подробно прочитать, например, в обзоре [98]. Разнообразные попытки сформировать корректный теоретический базис для закона KWW для разных случаев были описаны в работе [99].

В качестве примера применения растянутой экспоненты для аппроксимации кинетики люминесценции можно привести работу [100] по люминесценции разупорядоченных нанометровых кварцевых кристаллов, осаждённых на подложку из SiO₂. В этой работе исследователи объясняют особенности кривых миграцией энергии возбуждения между отдельными активными частицами. В работе [101] по люминесценции в кристаллических твёрдых телах было показано, что в ряде случаев применение закона Кольрауша оказывается адекватным и в случае упорядоченных систем. Растянутая экспонента наблюдалась также в кинетике люминесценции полупроводниковых нанокристаллов [102].

Следует отметить, что аппроксимация данных, полученных в [96], даёт значение $\beta = 0,426$, которое оказывается специфичным для работы Кольрауша, но не подходит для описания любых других процессов, подчиняющихся закону растянутой экспоненты. Так, в работе по диффузионной химической кинетике [103] было получено значение $\beta = 1/2$, а при изучении бездиффузионного резонансного переноса энергии в результате диполь – дипольного взаимодействия в работе [104], были получены значения: $\beta = 1/6, 1/3, 1/2$ для систем, имеющих размерность 1, 2, 3 соответственно. Другие значения β для различных мультипольных реакций ($\beta = 3/8$ для диполь-квадрупольной и $\beta = 3/10$ для квадруполь-квадрупольной в трёхмерной системе) были получены в работах [105] и [106].

Таким образом оказывается, что закон Кольрауша позволяет описывать самые разнообразные релаксационные процессы, но при этом подвести под него корректный теоретический базис удаётся лишь в ряде частных случаев [101, 107 - 109]. Зачастую полученные экспериментальные данные очень хорошо ложатся на растянутую экспоненту, но при этом формально получить формулу 16 для исследуемого

⁴ KWW – Kohlrausch Williams Watts

релаксационного процесса не представляется возможным. Кроме того, при описании реальных данных с помощью растянутой экспоненты мы имеем дело с т.н. “ill-conditioned problem [110, 111]”⁵, то есть совсем небольшое изменение исходных данных может привести к существенному изменению подгоночных параметров аппроксимации, поэтому пользоваться формулой 16 нужно с большой осторожностью. Из этого можно сделать вывод о том, что закон Кольрауша является лишь удобной формальной моделью, позволяющей интерпретировать и сравнивать результаты экспериментов. Тем не менее, в данной работе нам удалось успешно описать полученные экспериментальные данные с помощью закона KWW и сделать ряд интересных выводов.

1.7 Выводы и постановка задачи.

Анализ литературных данных показывает что процессы взаимодействия растворенных в стекле молекул H_2 и D_2 с электронными возбуждениями дефектов матрицы и активными примесными центрами представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Насыщение активных волоконных световодов из кварцевого стекла молекулярным водородом представляет собой удобный инструмент для изучения люминесцентных свойств активаторов. Представляет интерес как взаимодействие H_2 с экзотическими люминофорами типа висмута (подразумевается люминесценция в ближнем инфракрасном диапазоне), так и его влияние на существенно более изученные активаторы, такие, как ионы иттербия и эрбия.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование механизма воздействия растворенных в матрице стекла молекул H_2 и D_2 на люминесцентные свойства активных кварцевых оптических волокон, а также исследование природы активных висмутовых центров инфракрасной фотолюминесценции посредством регистрации процессов деактивации их электронных возбуждений с использованием изотопов молекулярного водорода (протия и дейтерия).

Для достижения поставленных целей необходимо было найти решения для следующего ряда основных задач:

⁵ ill-conditioned problem – задача с некорректными условиями

- создание экспериментальной методики, позволяющей исследовать процесс тушения люминесценции активаторов в кварцевом стекле оптических волокон при их насыщении молекулярным водородом и дейтерием
- получение экспериментальных данных о воздействии температуры на скорость деактивации возбуждений междуузельными молекулами
- сравнение темпов деактивации молекулами дейтерия и водорода люминесценции ионов эрбия и иттербия в стекле
- исследование свойства ИК люминесценции висмутовых активных центров в кварцевом стекле с добавкой фтора и алюминия

Глава 2. Техника эксперимента и экспериментальные установки.

Для решения поставленных задач необходимо было провести спектроскопические исследования свойств различных образцов легированного кварцевого стекла, представленных как в виде оптических волокон, так и в виде объёмных стёкол и плёнок. Специфика образцов подразумевала проведение экспериментов с ними с применением отличающихся друг от друга методик и многократным видоизменением экспериментальных установок. Тем не менее, можно выделить ряд общих методов, применявшихся во всех проведенных нами экспериментах.

2.1 Исследуемые экспериментальные образцы.

Образцы всех легированных стёкол, исследуемых в наших экспериментах, были сделаны с применением технологии изготовления заготовок для оптических волокон SPCVD⁶. Подробно об этой технологии можно прочитать, например, в обзоре [112], здесь изложим лишь основные её особенности. На внутреннюю поверхность кварцевой трубки (внутренний диаметр 20 мм, длина 30 см) наносится слой аморфного диоксида кремния, легированного висмутом, либо редкоземельной примесью. При необходимости вносятся и другие добавки. Толщина осаждённого слоя составляет ~100 мкм. Для этого используется сканирующий плазменный столб, поддерживаемый внутри трубки при помощи СВЧ поля поверхностной плазменной волны (частота 2.45 ГГц, мощность до 5 кВт). Во время изготовления образцов в трубке поддерживается давление ~1 мм рт. ст. Температура на внешней поверхности трубки измеряется оптическим пирометром, она составляет ~1150 °С. Через сканирующую плазму прокачивается смесь газов, содержащая O₂, SiCl₄ в качестве основных реагентов и легирующие добавки в виде паров BiCl₃, YbCl₃, ErCl₃, AlBr₃ и других. Длина плазменного столба контролируемо изменяется, периодически перемещая область осаждения легированного диоксида кремния вдоль трубки с частотой ~8 Гц. В результате на внутренней поверхности трубки послойно формируется слой легированного кварцевого стекла. Дальнейшее зависит от того, какие образцы нужно изготовить. Если необходимы плёночные образцы, небольшая часть трубки (порядка 2 см длиной) вырезается поперек, в результате мы получаем образец легированного диоксида кремния, осаждённого на подложке из кварцевого стекла толщиной 100 мкм (рис. 2.1 – #1, #3). В дальнейшем,

⁶ SPCVD – surface plasma chemical vapor deposition (поверхностное осаждение из газовой фазы)

такие образцы будем называть не плавленными. Следует отметить, что для того, чтобы воспрепятствовать выходу примесей из осаждённого слоя при дальнейшей термической обработке, поверх легированного стекла осаждается тонкий (~50 мкм) слой нелегированного диоксида кремния.

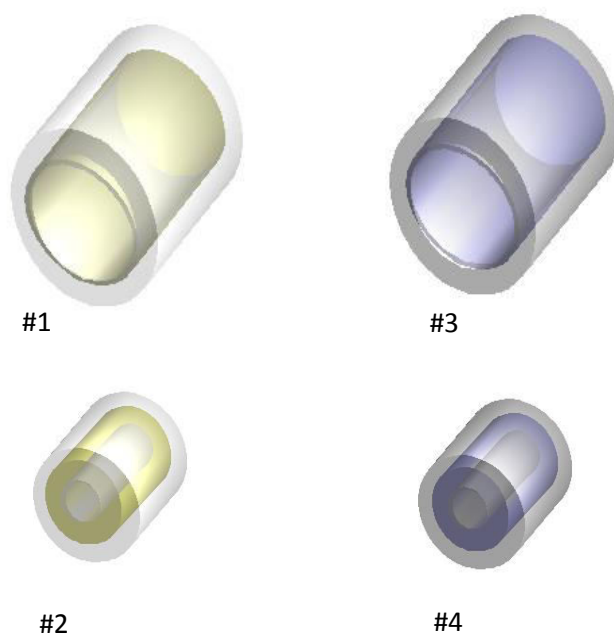


Рис. 2.1. Исследуемые образцы, сверху — не плавленные, толщина активного слоя ~100 мкм, снизу — плавленные, толщина активного слоя ~2000 мкм.

Для изготовления объёмных образцов полученная трубка коллапсируется в стержень (преформу) при помощи внешнего нагрева в пламени кислородо-водородной горелки. Из сформированного таким образом стержня в дальнейшем вырезаются образцы, удобные по размеру, и подходящие для изучения. Такие образцы назовём плавленными (рис. 2.1 – #2, #4). Наконец, если необходимо изготовить оптическое волокно, конец стержня вновь разогревается до температуры размягчения и из него вытягивается кварцевая нить диаметром 125 мкм, которая в процессе вытяжки покрывается защитным слоем полимера толщиной 60 мкм. Все геометрические пропорции, а так же сформированный при осаждении профиль показателя преломления при вытяжке световода сохраняются.

В наших экспериментах по исследованию плёночных и объёмных образцов кварцевого стекла, легированного висмутом, мы ограничились образцами двух типов: без дополнительных добавок (образцы #1, #2 на рис. 2.1) и с примесью алюминия (образцы #3, #4 на рис. 2.1). Рисунок 2.1 схематично демонстрирует форму и приблизительно передаёт цвета изготовленных образцов. Добавка алюминия даёт увеличение показателя преломления кварцевого стекла на 7×10^{-3} , что согласно [113] соответствует концентрации алюминия 3.5 мол. %. Спецификация объёмных и плёночных образцов приведена в таблице 2.1.

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

Таблица 2.1. Спецификация объёмных и плёночных образцов.

Помимо экспериментальных образцов, представленных на рис. 2.1 и в таблице 2.1 были исследованы образцы в виде оптических волокон. В экспериментах использовались специально изготовленные для этой цели многомодовые оптические волокна из кварцевого стекла внешним диаметром 125 мкм с активированной сердцевиной диаметром ~ 20 мкм. Волокна с волноведущей жилой, легированной висмутом, были представлены в трёх вариациях: с чисто кварцевой сердцевиной, в которой кроме висмута не было других добавок, а также с сердцевиной из кварцевого стекла с примесью разных концентраций фтора (рис. 2.2 а). Волокна же, легированные Yb и Er, обладали чисто кварцевой сердцевиной без каких либо примесей, помимо собственно редкоземельных элементов (рис. 2.2 б).

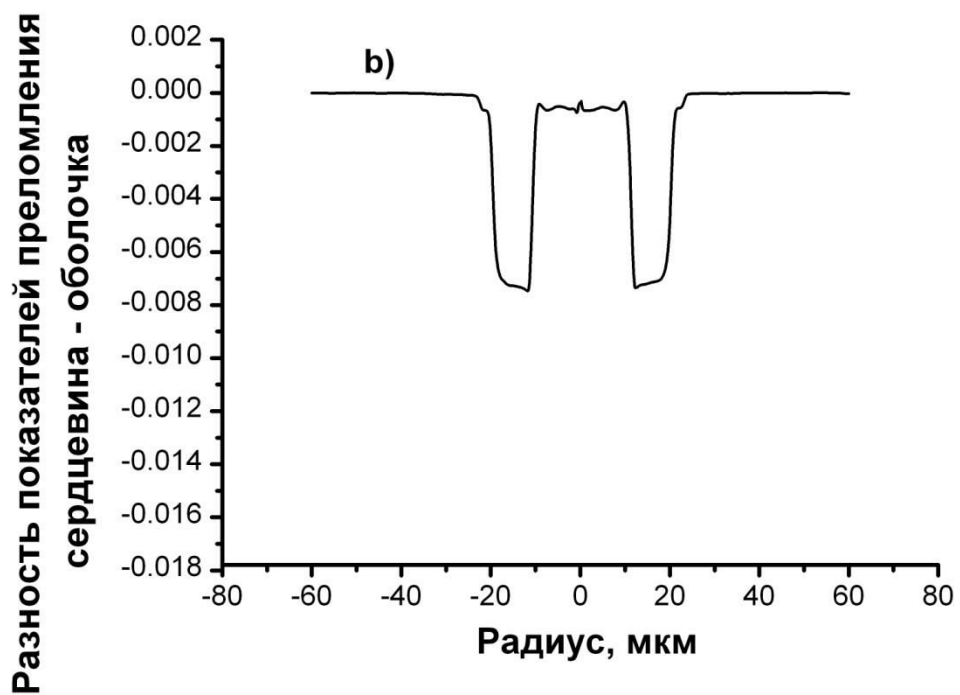
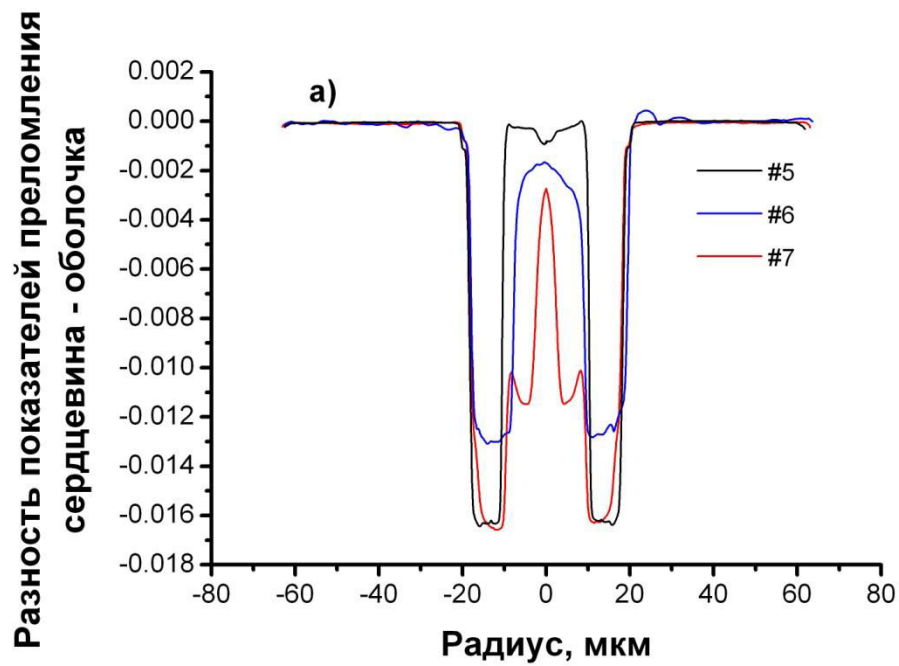


Рис. 2.2. Профили показателя преломления исследуемых висмутовых волокон а), а так же волокон с редкоземельными примесями б).

Здесь следует отметить, что световодная структура для всех исследованных волокон была сформирована путём добавления в стекло оболочки определённой концентрации фтора, который, как известно [114], понижает показатель преломления кварцевого стекла. Для двух волокон с примесью висмута фтор был добавлен в сердцевину с целью исследования воздействия этой примеси на люминесцентные свойства висмута. Подробнее это вопрос будет обсуждаться далее (в четвёртой главе). Концентрация активатора в волокнах, легированных висмутом, была ниже предела чувствительности стандартного оборудования для рентгеновского микро-анализа. Поэтому некоторым критерием для грубой оценки концентрации висмута в различных образцах волокон может быть величина коэффициента поглощения в пике на длине волны 808 нм (рис. 3.11 в главе 3). Количество фтора в кварцевом стекле можно оценить по профилю показателя преломления [114]. Концентрация редкоземельных активаторов была выбрана сравнительно небольшой для предотвращения возможной кластеризации редкоземельных оксидов, плохо растворимых в чистом кварцевом стекле. Концентрации эрбия и иттербия оценивались по величине коэффициента поглощения на характерных для ионов Er^{3+} и Yb^{3+} длинах волн (рис 3.1 а в главе 3) [115]. Все основные сведения о волоконных образцах, изготовленных для проведения экспериментов, сведены в таблицу 2.2.

Номер образца	Активатор	Концентрация фтора в сердцевине волокна, вес. %	Концентрация активатора, $\text{см}^{-3} \cdot 10^{20}$	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	-

Таблица 2.2. Спецификация волоконных образцов.

2.2 Методика измерений спектров и кинетики фотолюминесценции.

Спектры люминесценции образцов измеряли по стандартной схеме синхронного детектирования с модуляцией интенсивности излучения накачки. Частота модуляции составляла 78 Гц. Спектрометрическая установка состояла из подключенного к компьютеру монохроматора МДР4 с дифракционной решеткой 600 штр./мм и

синхронного детектора 5206 (фирма EG&G). В качестве источников для возбуждения фотолюминесценции использовались полупроводниковые лазерные диоды,

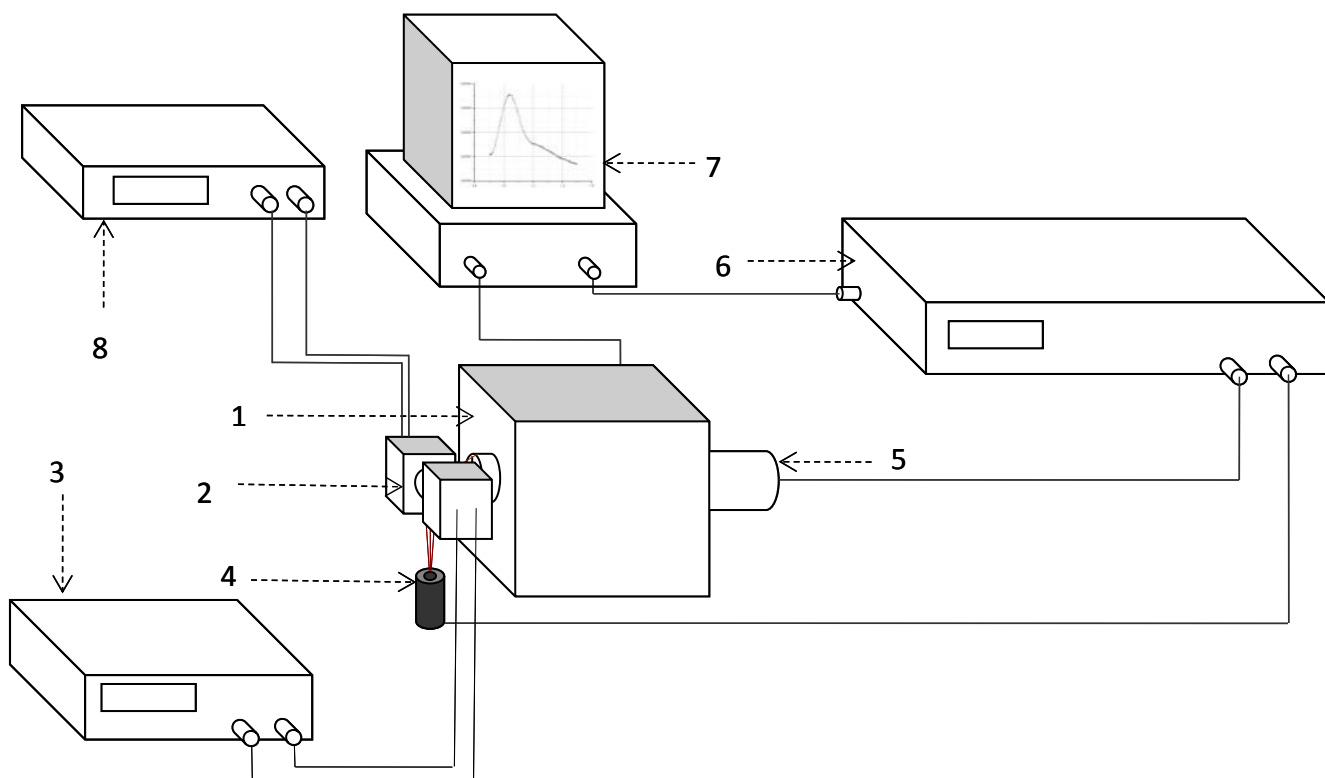


Рис. 2.3. Схема экспериментальной установки для измерения спектров люминесценции: 1 – монохроматор, 2 – образец в печи, 3 – источник напряжения для нагревательного элемента, 4 – источник излучения накачки, 5 – фотоприемник, 6 – “Lock-in amplifier” (для снятия спектров) либо цифровой осциллограф Tektronics DPO 3012, 7 – компьютер, 8 – вольтметр для снятия показаний термопары.

излучающие на длинах волн 808 и 980 нм, мощностью до 1 Вт, а также диод на длине волны 920 нм мощностью до 10 Вт.

Образец размещали непосредственно перед входной щелью монохроматора так, что излучение накачки было направлено вдоль образца параллельно щели. Прошедшее через монохроматор излучение регистрировалось фотодиодом на основе InGaAs. Для проведения измерений при повышенных температурах (до 900 К) образцы размещали в небольшой электропечи с оптическим выходом.

На рис. 2.3 представлена схема экспериментальной установки для снятия спектров люминесценции образцов в виде стекол при различных температурах. Люминесценция волоконных образцов регистрировалась по той же схеме, однако, с несколько измененной конструкцией нагревателя. В роли нагревателя в этих экспериментах выступал кварцевый капилляр внутренним диаметром в 1 мм, обмотанный снаружи нихромовой проволокой.

Для измерения кинетики фотолюминесценции применялась та же оптическая схема. Люминесценция в образцах возбуждалась при помощи лазерных диодов на 808 и 980 нм, работающих в импульсно периодическом режиме. Время нарастания и спада излучения накачки не превышало 10 мкс. Сигнал люминесценции, прошедший через решеточный монохроматор МДР 12, поступал либо на фотодиод в случае долгоживущей ($\tau \geq 100$ мкс) люминесценции, характерной для длинноволновой ($\lambda > 1000$ нм) части спектрального диапазона, либо на фотоэлектронный умножитель (ФЭУ 62) для регистрации быстрых ($\tau \leq 100$ мкс) процессов в более коротковолновой ($\lambda < 1000$ нм) части исследуемого спектрального диапазона. Для записи и усреднения релаксационных кривых использовали цифровой осциллограф Tektronics DPO 3012.

Спектры пропускания волоконных образцов измерялись по стандартной методике “cut back”⁷ в схеме синхронного детектирования с использованием модулированного излучения лампы накаливания в качестве источника света.

⁷ cut back методика – метод облома измерения потерь в оптических волокнах

2.3 Исследование люминесцентных свойств активных волокон, насыщенных молекулами H₂ и D₂.

2.3.1 Насыщение газом кварцевого оптического волокна.

В качестве образцов для изучения влияния насыщения газом на люминесцентные свойства легированных стёкол были выбраны оптические волокна, так как за счёт малого диаметра для их насыщения требуется сравнительно небольшое время. В качестве насыщающих газов были выбраны изотопы водорода – протий и дейтерий (в дальнейшем будем говорить водород там, где отличие не принципиально). Вопросы растворения этих двухатомных молекул в кварцевом стекле изучены достаточно подробно [75, 77, 82 – 84].

Для насыщения волоконных образцов водородом с возможностью одновременного измерения их люминесцентных свойств были изготовлены специальные камеры насыщения газом, которые, помимо всего прочего, позволяли нагревать образцы, находящиеся в атмосфере водорода до температуры 873 К при неизменном, заданном давлении. Нагрев волокон, насыщаемых водородом, служил не только для исследования температурных зависимостей люминесцентных свойств, но и для того чтобы ускорить процесс насыщения. Известно, что коэффициент диффузии газа в стекле зависит от температуры экспоненциально (формула 3) и если при комнатной температуре для полного насыщения волокна диаметром в 125 мкм требуется три недели, то при температуре в 403 К на это уходит не больше одного дня. Концентрация молекул, достигших оси волокна, в зависимости от времени выдержки в камере рассчитывалась по формуле 2.

Возможность насыщения при повышенных температурах была обеспечена специальной конструкцией использованных нами насыщающих камер. Фотографию одной из них можно увидеть на рисунке 2.4.



Рис. 2.4. Фотография газонасыщающей камеры, использовавшейся в большей части экспериментов.

Подробно конструкцию камеры удобнее всего рассматривать в составе экспериментальной установки, предназначенной для изучения люминесцентных свойств активных волокон в процессе насыщения водородом (рис. 2.5).

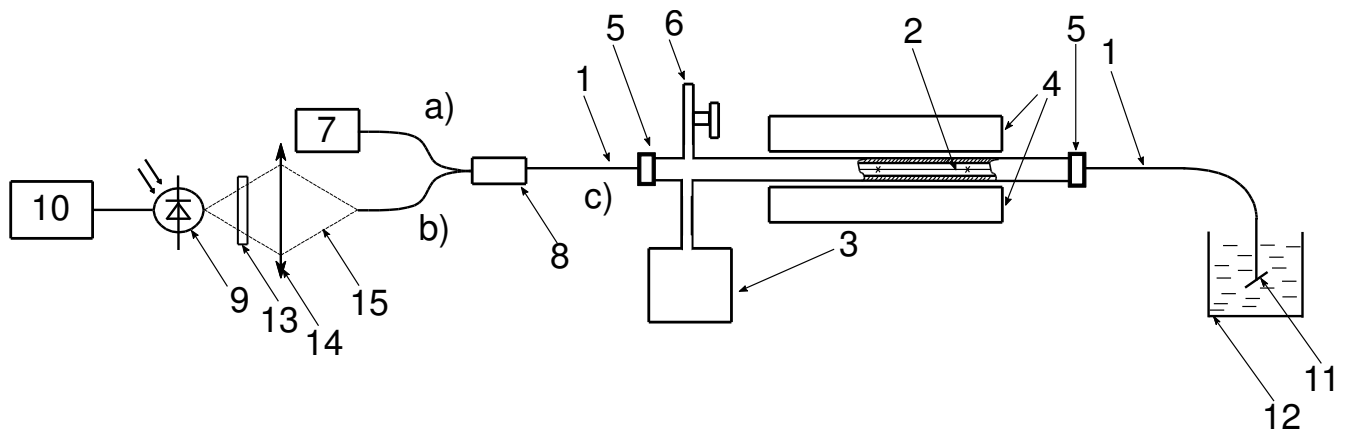


Рис. 2.5. 1 – доставочное волокно, 2 – активное волокно, 3 – буферный объём, 4 – нагреватель, 5 – герметичные фланцы, 6 – клапан впуска-выпуска газа, 7 – лазерный диод накачки, 8 – направленный ответвитель, 9 – фотоприёмник, 10 – осциллограф для измерения кинетики, 11 – косой скол на торце волокна для подавления обратного отражения, 12 – кювета с иммерсионной жидкостью, 13 – оптический фильтр, 14 – линза, 15 – ход лучей. При необходимости в измерении спектров люминесценции система 9, 10, 13, 14, 15 заменяется на спектроанализатор фирмы Agilent (HP 86142A).

Изображённая на фотографии 2.4 камера представляет собой отрезок трубки из нержавеющей стали внешним диаметром 5 мм с толщиной стенок 1 мм. По краям эта трубка состыкована посредством сварки с буферными объёмами, наличие которых позволяет нагревать трубку с расположенным внутри образцом, без существенного изменения давления в ней. Впуск/выпуск газа из камеры производится через патрубок с краном, выдерживающим давление до 200 атм. Для контроля внутреннего давления камера оборудована манометром. Исследуемое оптическое волокно, пропущенное сквозь камеру через специальные фланцы с каналами малой площади поперечного сечения, герметизируется при помощи уплотнений из вакуумной резины. Температура в камере на участке с активным волокном устанавливалась и стабилизировалась при помощи внешнего нагревателя и термопары с точностью 5 К в диапазоне 300 – 873 К. В целом, конструкция камеры рассчитана на давление до 200 атм. и температуру до 1273 К, однако в наших экспериментах максимальное давление составляло 120 атм, а температура – 873 К.

2.3.2 Измерение спектров и кинетики люминесценции образцов в процессе насыщения молекулярными газами и последующего нагрева.

Показанная на рис. 2.5 схема демонстрирует методику, применявшуюся для регистрации спектров и кинетики фотолюминесценции. Отрезок активного волокна длиной 5 – 20 см путем сварки встраивался в волоконную линию. В качестве подводящих отрезков использовалось волокно с чисто кварцевой сердцевиной и фторсиликатной светоотражающей оболочкой с профилем показателя преломления, близким к профилю активированных волокон. Фотолюминесценция возбуждалась через подводящий отрезок волокна при помощи лазерного диода, работающего в импульсно-периодическом режиме (30 ms meander). Средняя мощность излучения накачки, введенного в доставочное волокно, не превышала 1 мВт. Излучение накачки вводилось в подводящее волокно через плечо (а) широкополосного 50% волоконного ответвителя THORLABS FCMM50-50A. Сигнал люминесценции выводился через плечо (b) ответвителя и через фильтр, отсекающий рассеянное в обратном направлении излучение накачки, поступал на фотоприёмник. Выходной конец волоконной линии (с) терминировался косым сколом и опускался в кювету с иммерсионной жидкостью для более полного подавления обратного отражения излучения накачки.

Сам эксперимент по регистрации изменений люминесцентных свойств оптических волокон в процессе насыщения газом и последующего нагрева состоял из нескольких частей. Непосредственно после заполнения камеры водородом спектры и кинетика спада фотолюминесценции регистрировалась через фиксированные промежутки времени по мере диффузионного вхождения молекул газа в стекло сердцевины оптоволокна, содержащее активные ионы. На этом этапе температура в камере поддерживалась на уровне 403 К, при которой еще не наблюдается химического взаимодействия молекулярного водорода с сеткой кварцевого стекла. Согласно расчетам для полного насыщения сердцевины волокна при 403К требуется порядка 5 часов.

Во второй части эксперимента кинетика спада и спектры фотолюминесценции в насыщенном газом стекле сердцевины волокна регистрировались при повышенных температурах. Для этого камера с газом и волокном ступенчато нагревалась от 403 до 873 К. Измерения кинетики спада люминесценции проводились по мере нагрева через каждые 50 градусов, измерения спектров люминесценции – через каждые 100. Хотя буферный объем в конструкции камеры (рис. 2.5) позволял сделать эксперимент с нагревом насыщенного волокна практически изобарическим, концентрации растворенных молекул в области сердцевины изменялись с изменением температуры из-за изменения растворимости (формулы 4, 5). Скорость прихода к новому равновесному значению концентрации определялась коэффициентом диффузии, который также зависит от температуры. Имеющийся в нашем распоряжении нагреватель и регулятор температуры позволяли поднять температуру образца на 50 градусов и стабилизировать её на новом значении за время ~20 минут. Как показали оценки, за это время при температуре ниже ~ 423 К концентрация растворенного газа в сердцевине волокна существенно измениться не успевают, поэтому измерения в интервале температур 300 – 423 К проводились сразу по достижении нового значения температуры, и концентрация растворенного газа считалась неизменной. При температуре выше 473 К изменение концентрации в области сердцевины за время перехода к новому значению температуры уже становится заметным. Поэтому после стабилизации температуры на новом уровне образец выдерживался при этой температуре в течение интервала времени, необходимого для достижения нового равновесного значения концентрации (~1 час для 473 К, ~30 минут для 573 К и т.д.).

На третьем этапе измерения проводились при охлаждении предварительно насыщенных газом волокон до температуры жидкого азота. После полного насыщения при температуре 403 К в течение 5 часов нагрев выключался, и система остывала до комнатной температуры примерно за 10 минут. За это время не могло произойти сколь-нибудь существенного изменения концентрации молекул в сердцевине волокна. Затем волокна извлекались из контейнера с газом, и участок с активной сердцевиной размещался на штанге, которая опускалась в горловину сосуда Дьюара с жидким азотом. Скорость охлаждения в потоке азота была постоянной и составляла ~ 10 К/мин. Отметим, что волокна, приготовленные для этой части эксперимента, не нагревались свыше 403 К.

Глава 3. Тушение люминесценции ионов Er^{3+} и Yb^{3+} блуждающими молекулами H_2 и D_2 в кварцевом стекле оптических волокон [116].

В данной главе мы рассмотрим влияние движения растворённых в стекле молекулярных газов (водорода и дейтерия) на люминесцентные свойства кварцевых оптических волокон, легированных ионами редкоземельных элементов, Er^{3+} и Yb^{3+} . В отличие от висмута, происхождение электронных переходов, ответственных за люминесценцию этих активаторов, хорошо известно. Целью проведённых исследований было изучение процесса взаимодействия между возбуждёнными активными ионами и блуждающими по стеклу димерами H_2 и D_2 . Спецификация волокон, образцы которых исследовались в дальнейшем, приведена во второй главе в таблице 2.2.

3.1 Спектры и кинетика люминесценции исследуемых активных волокон.

Рис 3.1 иллюстрирует спектры поглощения и люминесценции, измеренные в волокнах при комнатной температуре на воздухе. На спектре люминесценции стрелками обозначены пики люминесценции и рассеянной накачки, а также указаны времена жизни при комнатной температуре.

Поскольку важную роль в наших экспериментах играют температурные измерения, были получены кривые затухания люминесценции в волокнах при различных температурах. Результаты этих измерений представлены на рис. 3.2, где в качестве примера изображены кривые кинетики люминесценции ионов Er^{3+} , а также времена жизни люминесценции Er^{3+} и Yb^{3+} при различных температурах. Видно, что затухание люминесценции хорошо аппроксимируется моно-экспоненциальным спадом во всём диапазоне температур. Температурные зависимости спектров люминесценции кварцевых волокон, легированных иттербием и эрбием, измеренные на воздухе, мы не приводим, поскольку они давно изучены и не представляют интереса для нашей работы.

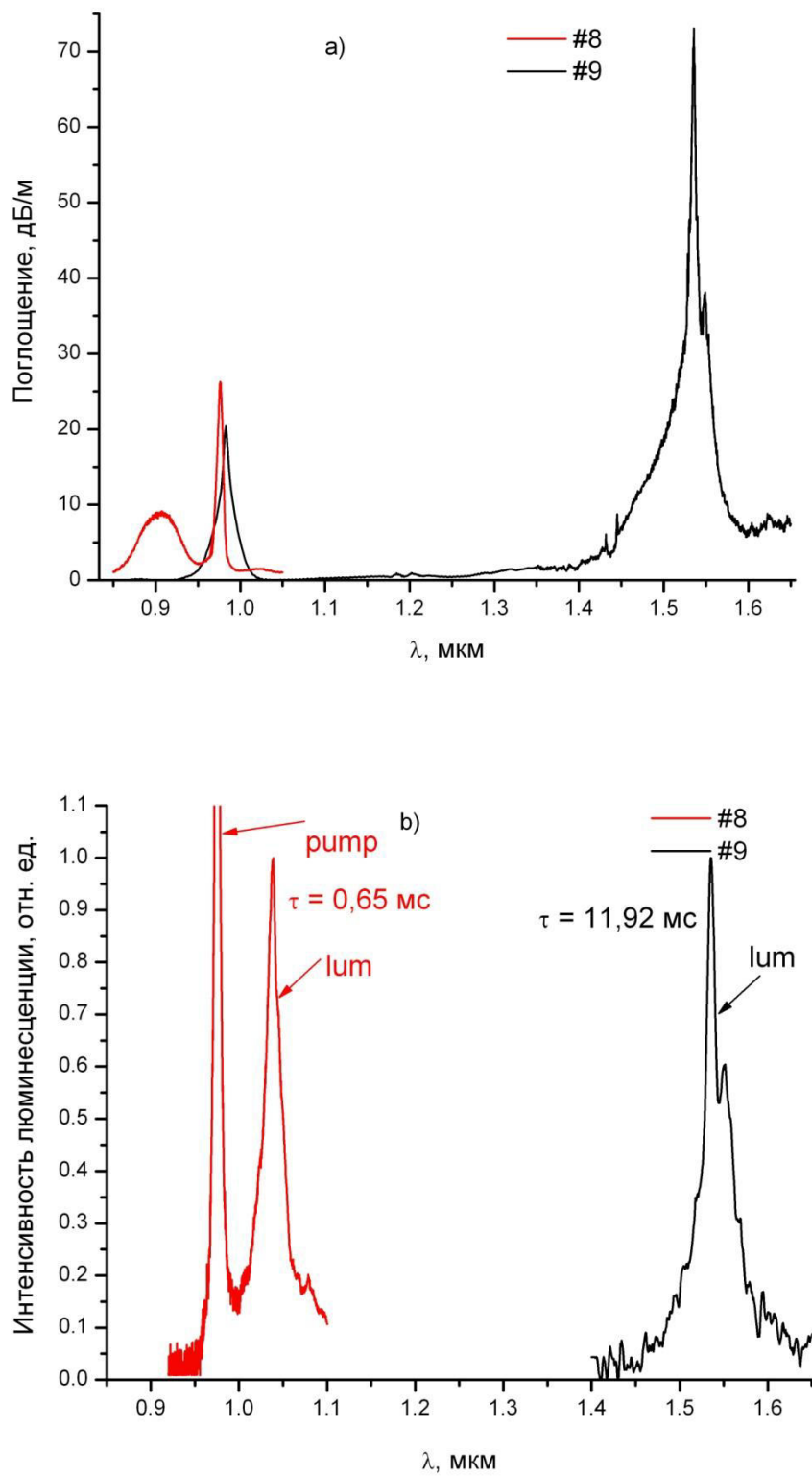


Рис. 3.1. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) исследуемых волокон с активированной сердцевиной.

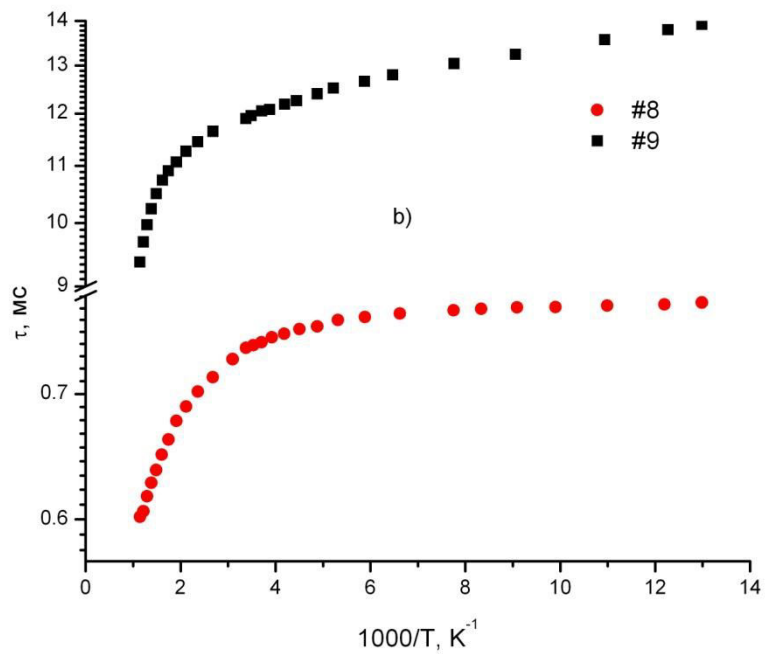
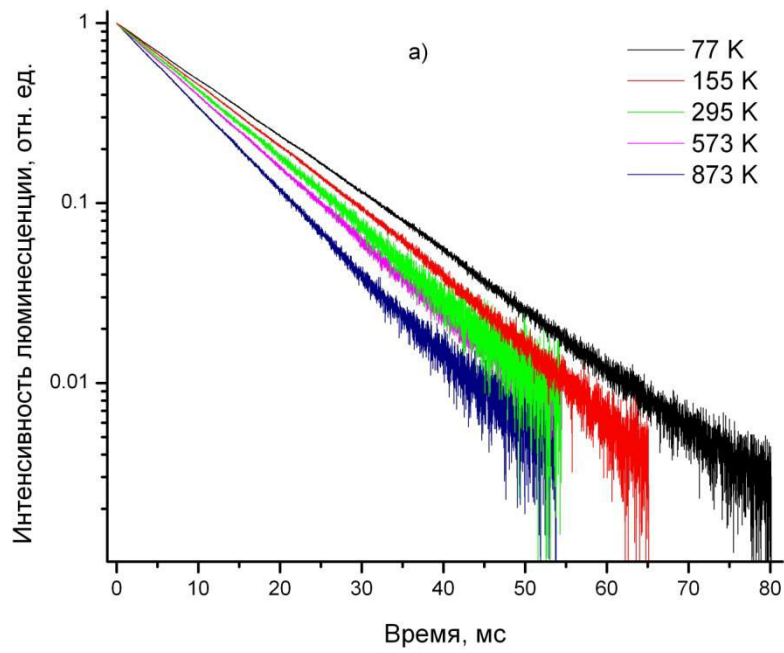


Рис. 3.2. Кинетика затухания люминесценции ионов эрбия (а) и зависимости времен жизни возбуждённого состояния ионов эрбия и иттербия от температуры (б), измеренные в волокнах до насыщения газами.

3.2 Изменение люминесцентных свойств активных волокон при их насыщении молекулами H₂ и D₂.

После загрузки камеры с волокном водородом или дейтерием начинается диффузия молекул в кварцевое стекло волокна.

Рис. 3.3 иллюстрирует изменение спектра и кинетики затухания фотолюминесценции перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er³⁺ по мере увеличения концентрации водорода в сердцевине волокна при комнатной температуре. На вставке рис. 3.3 б) приведена зависимость интегральной интенсивности люминесценции от концентрации водорода в сердцевине волокна. Видно, что в присутствии растворенных молекул время жизни люминесценции сокращается, причем кинетика спада перестает быть моноэкспоненциальной. Для ее описания удобно использовать растянутую экспоненту (формула 16). Зависимость параметров β и τ от концентрации молекул водорода в стекле сердцевины активных волокон представлена на рис. 3.4.

Насыщение образца при различных давлениях газа в камере не даёт принципиального отличия в ходе кривых зависимости времени жизни от концентрации растворенных молекул в сердцевине волокна (рис. 3.4.а). Это означает, что при данных давлениях кварцевое стекло все еще способно принимать дополнительные молекулы газа и, следовательно, далеко от полного насыщения.

Из рис. 3.4 б) видно, что влияние водорода на параметр β , характеризующий неэкспоненциальность затухания, несколько сильнее для волокна с эрбием. Видно также, что вызванное водородом относительное уменьшение времени жизни люминесценции сильнее для ионов эрбия.

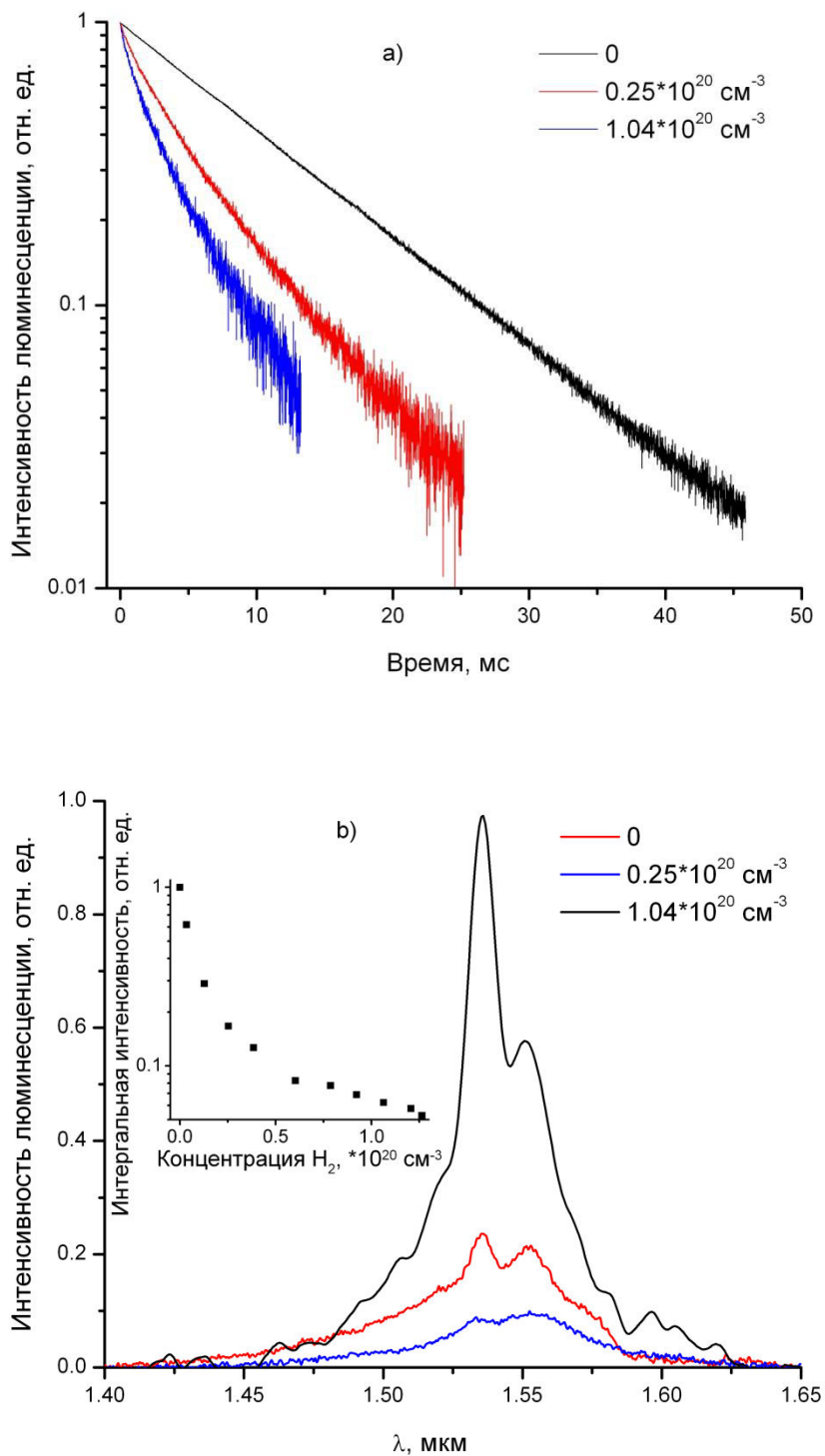


Рис. 3.3. Изменение формы кривых кинетики а) и спектров люминесценции б) по мере вхождения водорода в сердцевину волокна, легированного эрбием. На вставке - изменение интегральной интенсивности люминесценции.

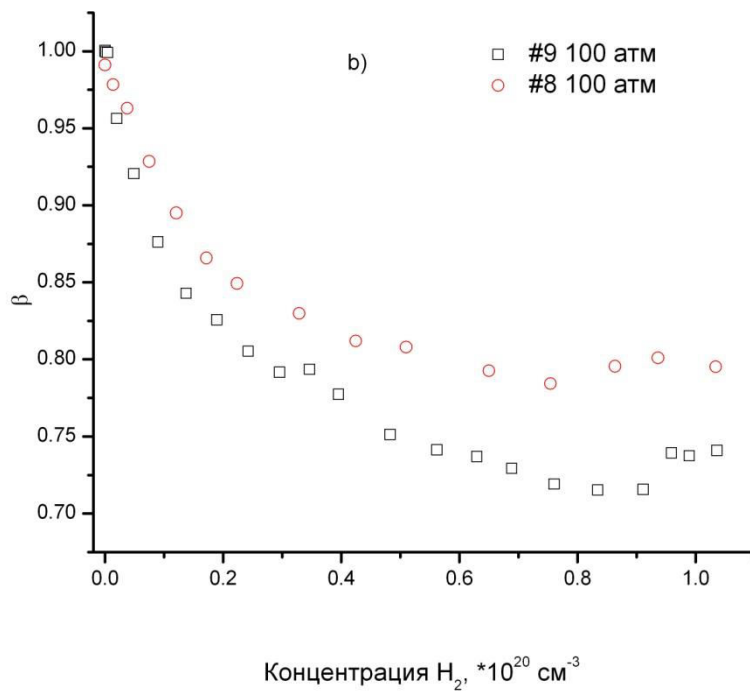
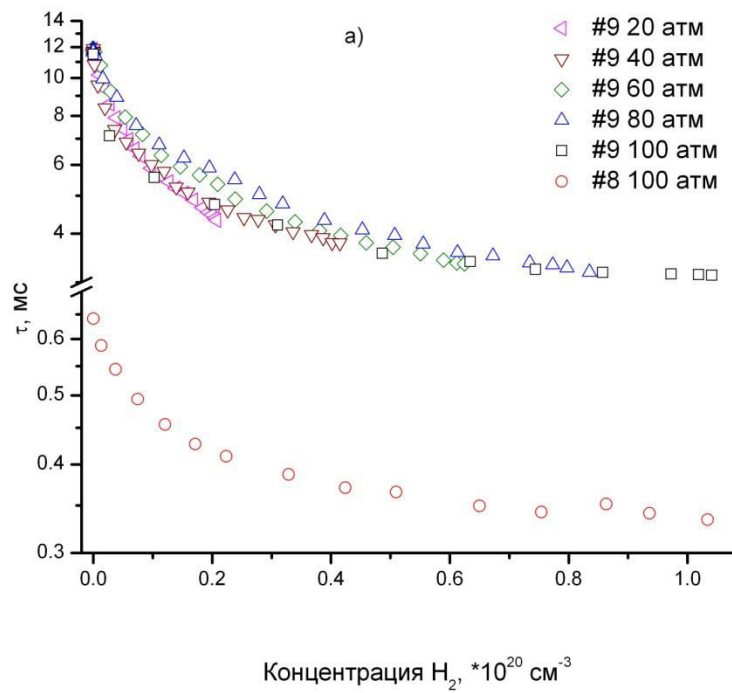


Рис. 3.4. Зависимость времени жизни люминесценции а) и степени неэкспоненциальности спада б) от концентрации водорода в сердцевине волокон. В данном случае насыщение производилось при давлении водорода в 100 атм. для волокна, легированного иттербием и при пяти давлениях от 20 до 100 атм. для волокна, легированного эрбием.

На рис. 3.5 а) и б) показаны температурные зависимости времени жизни люминесценции насыщенных водородом или дейтерием волокон, легированных эрбием и иттербием соответственно. На участках 800 – 200 К зависимости $\tau(T)$ носят активационный характер. На рис. 3.6 приведены аналогичные температурные зависимости для параметра β .

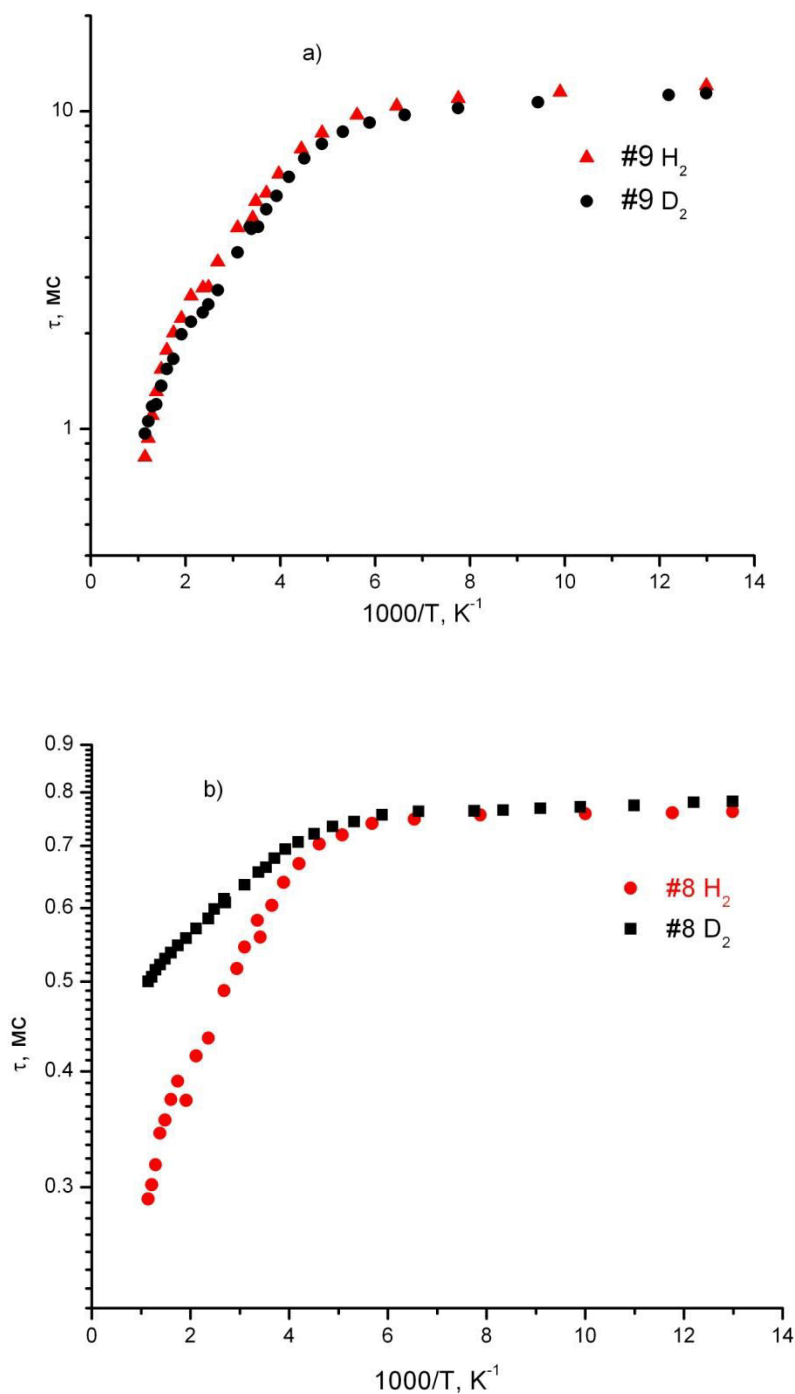


Рис. 3.5. Зависимость времени жизни люминесценции от температуры для волокна, легированного эрбием а) и иттербием б).

Как видно из рис. 3.5, влияние водорода и дейтерия на кинетику люминесценции ионов эрбия практически одинаково, а влияние на кинетику люминесценции ионов иттербия в области высоких температур различается существенно. Однако отклонение спада люминесценции от моно-экспоненциальной зависимости у ионов эрбия больше, чем у ионов иттербия. При этом следует обратить внимание на то, что кинетика спада люминесценции ионов иттербия в волокне, насыщенном дейтерием, остаётся практически экспоненциальной во всём диапазоне температур (рис. 3.6). Небольшой провал на кривой в области высоких температур мы связываем с известной неоднозначностью аппроксимации данных с помощью кривой Кольрауша (ill problem [110]).

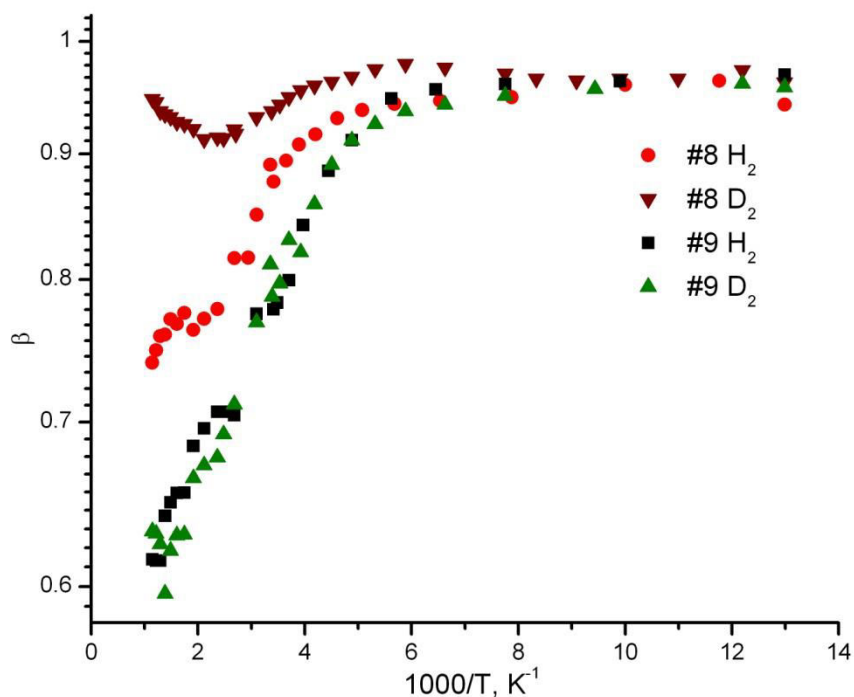


Рис. 3.6. Зависимость параметра β (неэкспоненциальности кинетики спада люминесценции) от температуры.

Здесь уместно отметить, что проведенное нами насыщение одноатомным газом – гелием при давлении 130 бар не вызвало никаких изменений ни в спектрах, ни в кинетике наблюдаемой люминесценции.

Для выделения вклада мигрирующих двухатомных молекул в процесс безызлучательной релаксации возбужденных ионов удобнее вместо времени жизни оперировать понятием «скорости деактивации»:

$$(17) \quad Rate = \frac{1}{\tau} ,$$

где τ – измеренное в эксперименте время жизни. Следуя рассуждениям, приведённым в [5], измеряемая скорость деактивации может быть представлена в виде:

$$(18) \quad Rate = \tau_{rad}^{-1} + k(T) * n_{H_2},$$

где n_{H_2} - концентрация молекул водорода (или дейтерия), k – вероятность столкновительной деактивации возбуждения в единицу времени в расчете на одну молекулу в единице объема, τ_{rad} – время спада в отсутствие газа, T – абсолютная температура.

Как уже упоминалось, равновесная концентрация газа, растворенного в стекле, уменьшается с увеличением температуры из-за падения растворимости. Поэтому для корректной оценки полученных данных мы нормировали темп деактивации на равновесную концентрацию водорода в волокне при данной температуре, и таким образом, получили средний вклад каждой молекулы газа в процесс деактивации:

$$(19) \quad k(T) = \frac{Rate - \tau_{rad}^{-1}}{n_{H_2}(T)}$$

По данным рис. 3.5 и рис. 3.2 были вычислены зависимости k от температуры для ионов эрбия и иттербия. Эти данные приведены на рис. 3.7.

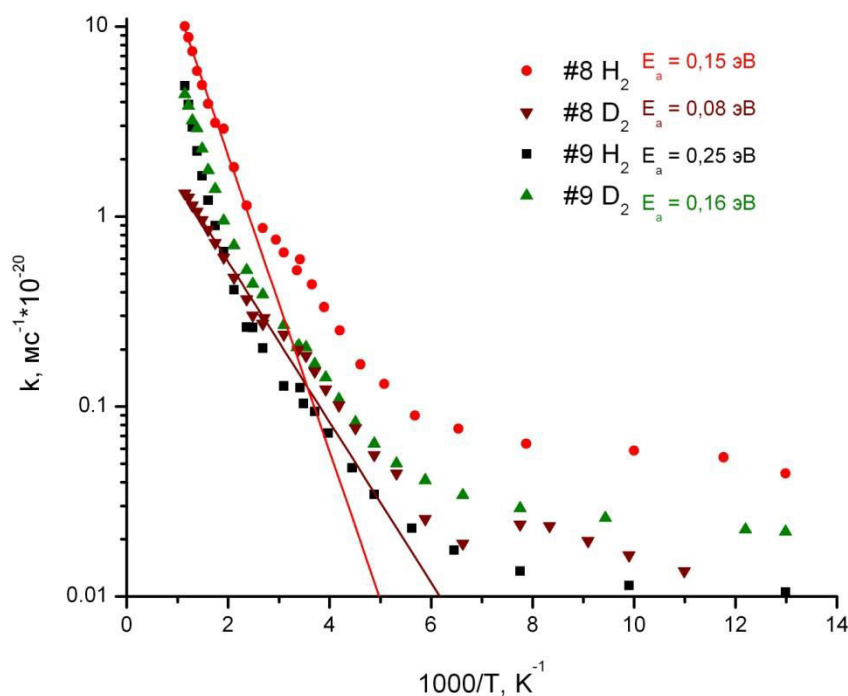


Рис. 3.7. Зависимость вклада водорода и дейтерия в темп деактивации люминесценции. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошные кривые – аппроксимация по формуле Аррениуса для определения энергии активации.

3.3 Обсуждение полученных результатов.

Представляется достаточно очевидным, что дополнительным каналом деактивации возбужденных термов электронов f-оболочек ионов Er^{3+} и Yb^{3+} в насыщенном молекулами водорода либо дейтерия стекле является передача энергии колебательным степеням свободы мигрирующих по стеклу двухатомных молекул с последующим рассеянием акцептированной энергии колебаниями сетки стекла. Такой процесс схематично представлен на рис. 3.8.

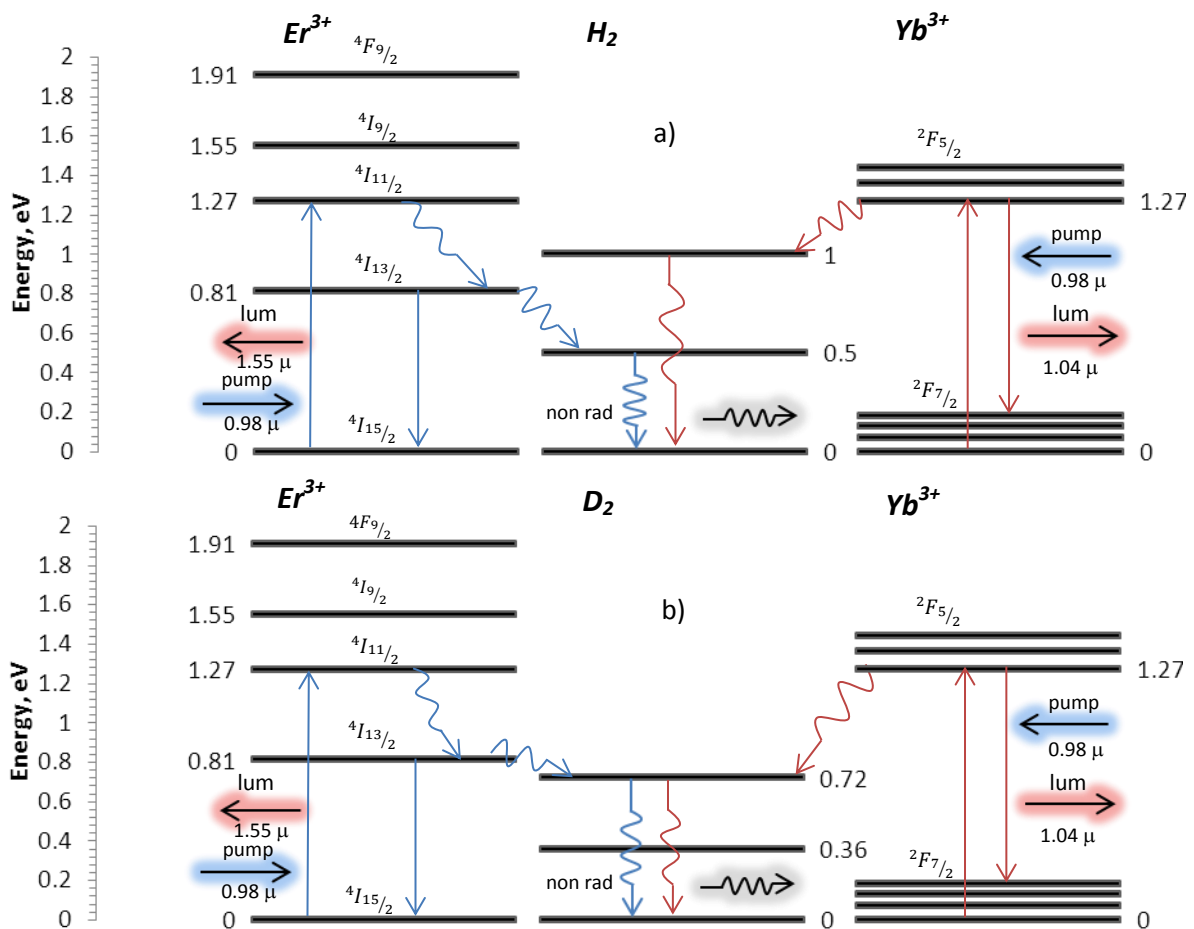


Рис. 3.8. Энергетические диаграммы ионов эрбия и иттербия в кварцевом стекле в присутствии молекулярного водорода а) и дейтерия б).

На диаграмме горизонтальными стрелками с подписями обозначены излучения накачки и люминесценции. Вертикальные стрелки обозначают энергетические переходы между состояниями активных центров, причём, прямые стрелки, направленные вниз, соответствуют релаксации с испусканием фотона, а волнистые – безызлучательному переходу, или передаче энергии от активного центра акцептору (H_2 или D_2). На энергетической диаграмме колебательного спектра молекулы водорода показаны лишь основной и первый возбуждённый уровни с энергетической щелью между ними $\sim 0,5$ эВ. Следует, впрочем, иметь в виду, что энергетический спектр молекулы водорода в кварцевом стекле может быть сложнее за счёт сложения колебательных мод молекулы с колебательными модами сетки стекла [75].

В наших экспериментах оба иона Er^{3+} и Yb^{3+} возбуждаются излучением с энергией кванта 1.27 эВ. Однако энергия кванта люминесценции у иона иттербия составляет 1.19 эВ, а у иона эрбия – всего 0.81 эВ. Поэтому ион иттербия может возбудить молекулу водорода на второй колебательный уровень с рассеянием лишь небольшой порции энергии ~ 0.19 эВ колебаниями сетки, но для аналогичного процесса иону эрбия требуется дополнительная порция энергии ~ 0.19 эВ. Можно было бы допустить, что ион Er^{3+} мог бы передать возбуждение с энергией 1.27 эВ молекуле H_2 непосредственно из верхнего возбуждённого состояния $^4\text{I}_{11/2}$, но такой переход маловероятен, поскольку время жизни этого состояния составляет порядка 1 мкс, что намного меньше среднего времени, необходимого для тушения активного центра молекулой водорода (в наших терминах - величины $1/k$). Таким образом, наиболее вероятный путь для тушения возбуждения эрбиевого активного центра молекулой водорода – деактивация с метастабильного уровня $^4\text{I}_{13/2}$ с передачей порции энергии 0.5 эВ на первый колебательный уровень молекулы H_2 . 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 оказывается больше для иттербия, что мы и наблюдаем на рис. 3.7.

Для молекул дейтерия, ситуация другая (рис. 3.8 б). Энергия первого колебательного уровня молекулы дейтерия в кварцевом стекле составляет 0.72 эВ, соответственно деактивация метастабильных уровней $^2\text{F}_{5/2}$ иттербия и $^4\text{I}_{13/2}$ эрбия с передачей энергии фундаментальным колебаниям молекулы дейтерия с точки зрения сохранения энергии становится возможной. 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. 3.7. Также из приведённых выше рассуждений становится понятно, почему водород эффективнее тушит люминесценцию ионов иттербия, а дейтерий – эрбия.

Визуально 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). Для объяснения таких особенностей следует обратить внимание на то, что в

высокотемпературном диапазоне зависимости темпа деактивации от температуры носят характер, близкий к активационному. При температурах, превышающих 200 К, можно аппроксимировать эти кривые по формуле Аррениуса (формула 7). Вычисленные таким образом энергии активации составляют 0,25 эВ для системы эрбий – водород и 0,16 эВ для системы эрбий – дейтерий. Таким образом, мы видим, что дейтерий деактивирует люминесценцию эрбия эффективнее, чем водород в полном соответствии с энергетической диаграммой (рис. 3.8). Если вычислить энергии активации тушения люминесценции иттербия водородом и дейтерием, то получим энергии активации 0,15 эВ для системы иттербий – водород и 0,08 эВ для системы иттербий – дейтерий, то есть, строго говоря, мы получим некоторое противоречие с энергетической диаграммой (рис. 3.8). Такое поведение мы связываем с тем, что водород в принципе способен более эффективно деактивировать возбуждения активных центров благодаря его более высокой подвижности. Во-первых, коэффициент диффузии водорода в кварцевом стекле больше соответствующего коэффициента у дейтерия, а значит, за время жизни возбуждённого активного центра молекула водорода может пройти большее расстояние, чем молекула дейтерия и, следовательно, шанс её встречи с активным центром оказывается выше. Кроме того, существенную роль в механизме взаимодействия между молекулой газа и активным центром, по-видимому, играют возбужденные при конечных температурах вращательные степени свободы молекул H_2 и D_2 . Хорошо известно [75], что понятие вращательных степеней свободы работает и для междуузельных молекул H_2 в кварцевом стекле. Как мы видим (рис. 3.5), заметное влияние на кинетику люминесценции растворенный в стекле водород начинает оказывать при температурах, превышающих 80 – 120 К, что с хорошей точностью совпадает с температурой возбуждения вращательных степеней свободы молекулы H_2 . Отсюда можно сделать вывод о том, что так же, как и в образцах с висмутом (Глава 4) взаимодействие между возбуждённым активным центром и молекулой водорода становится возможным, когда молекула начинает испытывать вращения, отличные от нулевых. В пользу этой гипотезы говорит также то, что энергия вращательного кванта водорода $\sim 0,07$ эВ, что близко к вычисленным энергиям активации тушения люминесценции водородом и дейтерием. Поскольку молекула дейтерия тяжелее молекулы водорода, энергия её вращательного кванта и вращательная частота «соударений» с ближайшим активным

ионом ниже, поэтому дейтерий оказывается менее эффективным деактиватором, чем водород.

Рассмотрим теперь возможные причины отклонения кинетики затухания люминесценции от экспоненциального закона, которые в наших экспериментах, очевидно, связаны с броуновским движением молекул H_2 и D_2 внутри сетки стекла. Общие представления о причинах возникновения релаксационного процесса в форме растянутой экспоненты можно найти в [111]. Частично данный вопрос был обсуждён в предыдущей главе. Как правило, данная форма кривой возникает в случае, если процесс релаксации сопровождается миграцией возбуждения по неоднородной релаксирующей среде. В нашем случае концентрация активаторов мала, поэтому процесс миграции возбуждений между отдельными активными ионами практически отсутствует, о чем свидетельствует, в частности, моно-экспоненциальный спад сигнала люминесценции в исходных образцах стекла. Поэтому основная причина появления затухания люминесценции в виде кривой Кольрауша связана с диффузионно-ограниченной деактивацией возбуждений мигрирующими молекулами H_2 или D_2 .

Для рассмотрения кинетики ограниченной диффузией реакции удобно ввести понятие «чёрной сферы» – в нашем случае области в окрестностях редкоземельного иона, при попадании в которую молекулы водорода либо дейтерия происходит тушение. Очевидно, что в начальный момент времени после выключения накачки в реакцию вступают лишь те активные центры, в областях «чёрных сфер» которых уже находятся молекулы H_2 или D_2 . Ясно, что в этот момент времени скорость деактивации возбуждения максимальна. С течением времени в игру вступают более удаленные молекулы H_2 или D_2 , которым приходится проходить всё большие расстояния до ближайшего возбуждённого активного центра, поэтому темп деактивации уменьшается. В этом случае процесс деактивации люминесценции становится немарковским, то есть в каждый момент времени скорость распада зависит от предыстории процесса. Как следствие, он перестаёт быть экспоненциальным.

Судя по рис. 3.4 b степень неэкспоненциальности кривой релаксации возрастает с увеличением концентрации водорода в сердцевине волокна для обоих активаторов. Причём, если в волокне, легированном Er^{3+} , параметр β уменьшается от 1 до ~ 0.7 , то в волокне с добавкой Yb^{3+} β изменяется от 1 до ~ 0.8 . Данное различие между активаторами может быть связано, прежде всего, с тем, что в кварцевом стекле время

жизни люминесценции ионов эрбия на порядок больше времени жизни ионов иттербия. При близких диаметрах «чёрных сфер» для ионов Er^{3+} и Yb^{3+} вероятность встречи молекул H_2 или D_2 с возбужденным долгоживущим ионом эрбия оказывается больше, поскольку за время жизни иона в возбужденном состоянии молекулы димеров в результате случайных блужданий сместятся на большие расстояния.

Следует обратить внимание на то, что вызванная броуновским движением неэкспоненциальность хода кривых затухания возникает при температурах свыше 80 – 120 К, когда тепловое движение начинает возбуждать ротационные степени свободы молекул H_2 и D_2 . Такое совпадение свидетельствует о том, что у молекул с возбужденными ротационными степенями свободы существенно возрастает вероятность акцептирования энергии при встрече с возбужденным ионом.

3.4 Выводы.

Волоконный световод из кварцевого стекла с активированной сердцевиной оказался весьма удобным объектом для экспериментального исследования столкновительной деактивации люминесценции активных центров в кварцевом стекле в результате броуновского движения растворенных в нем молекул H_2 и D_2 . Установлено, что наличие такого движения заметно ускоряет процесс затухания люминесценции при снятии оптической накачки, причем процесс релаксации становится не моноэкспоненциальным и подчиняется закону Кольрауша. Обнаруженное явление можно объяснить возникновением дополнительного канала безызлучательной релаксации возбужденных состояний ионов редкоземельных элементов, инкорпорированных в сетку стекла, который состоит в возбуждении колебательных степеней свободы двухатомных молекул с последующей передачей возбуждения колебаниям сетки стекла. Эффективность процесса тушения зависит от энергетической близости между возбужденными уровнями энергии активных центров к колебательным уровням энергии молекул газа в кварцевом стекле. Показано, что скорость деактивации 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 .

Глава 4. Исследование люминесценции стёкол и волокон с примесью висмута. Температурные зависимости и влияние растворённого водорода.

В первом разделе этой главы рассмотрим результаты наших экспериментов по люминесценции легированных висмутом волокон, объёмных стёкол и плёнок из диоксида кремния. Подробнее всего остановимся на температурных зависимостях спектров и кинетики люминесценции. Во втором разделе коснёмся воздействия растворённого молекулярного водорода на люминесцентные свойства волокон с добавкой висмута и постараемся применить его в качестве инструмента исследования. Особое внимание уделим различию в воздействии на эти свойства различных изотопов водорода. Все исследуемые образцы были подробно описаны во второй главе, их спецификации приведены в таблицах 2.1 и 2.2.

4.1 Особенности инфракрасной фотолюминесценции в легированных висмутом объёмных и плёночных образцах кварцевого стекла, синтезированных плазмохимическим методом [117].

4.1.1 Результаты экспериментов.

Результаты измерений спектров люминесценции объёмных и плёночных образцов при комнатной температуре представлены на рис. 4.1 а), 4.1 б). Интенсивность сигналов от плавленных образцов #2, #4 значительно превосходила интенсивность сигналов от не плавленных пленок #1, #3, что связано с различной формой образцов и, как следствие, различным числом возбуждаемых лазерным пучком висмутовых центров (см. рис. 2.1).

При возбуждении на длине волны 808 нм спектральное положение полос люминесценции не плавленных образцов мало зависит от примеси алюминия, присутствующего в составе стекла. 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. Интересным наблюдением в этой части эксперимента является смещение положения центра длинноволновой полосы люминесценции из области 1420 нм в область 1100 нм в образце #3 с алюминием в результате проплавления материала (см. рис. 4.1 а). Отметим, что проплавление образца без добавки алюминия не приводит к изменению спектрального положения этой полосы.

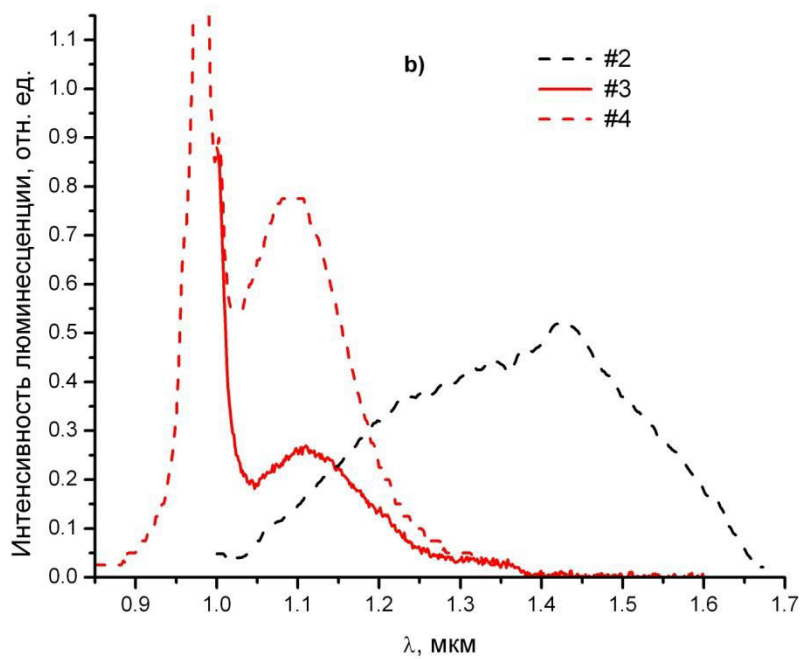
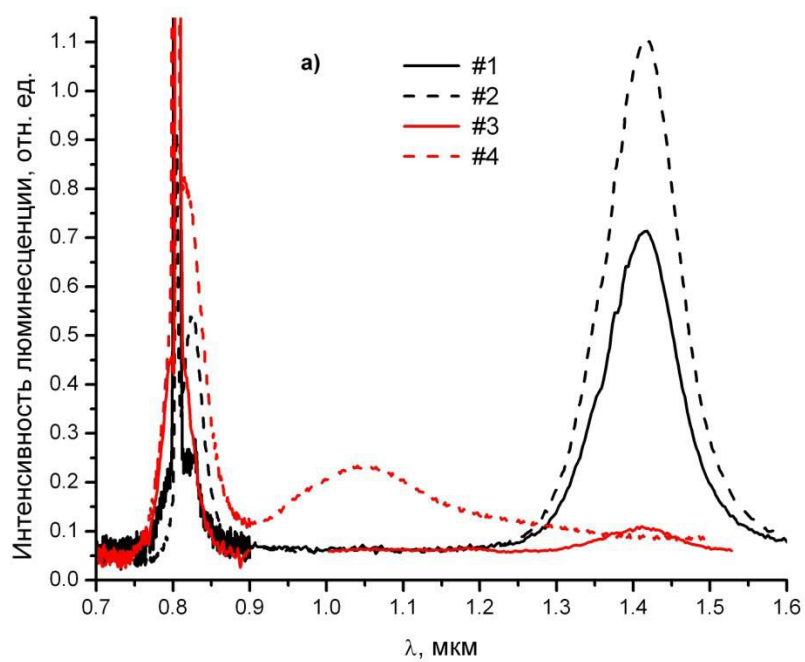


Рис. 4.1. Спектры фотолюминесценции для образцов #1 – #4, измеренные при комнатной температуре при возбуждении на длине волны 808 (а) и 980 нм (б) для образцов #2 – #4.

Спектральное положение полосы люминесценции с пиком в районе 825 нм также не изменяется в результате проплавления осажденного слоя. Проплавление не приводит к изменению спектра люминесценции образца #3 при возбуждении на длине волны 980 нм. В спектре наблюдается полоса с центром на длине волны 1100 нм и плавным крылом, заходящим в длинноволновую область вплоть до 1360 нм (см. рис. 4.1 б). В плавленом образце #2 без алюминия наблюдается широкая полоса с центром на длине волны 1420 нм, простирающаяся в коротковолновой части спектра вплоть до 1100 нм. Из-за малой величины сигнала нам не удалось зарегистрировать спектр люминесценции образца #1 при накачке на длине волны 980 нм.

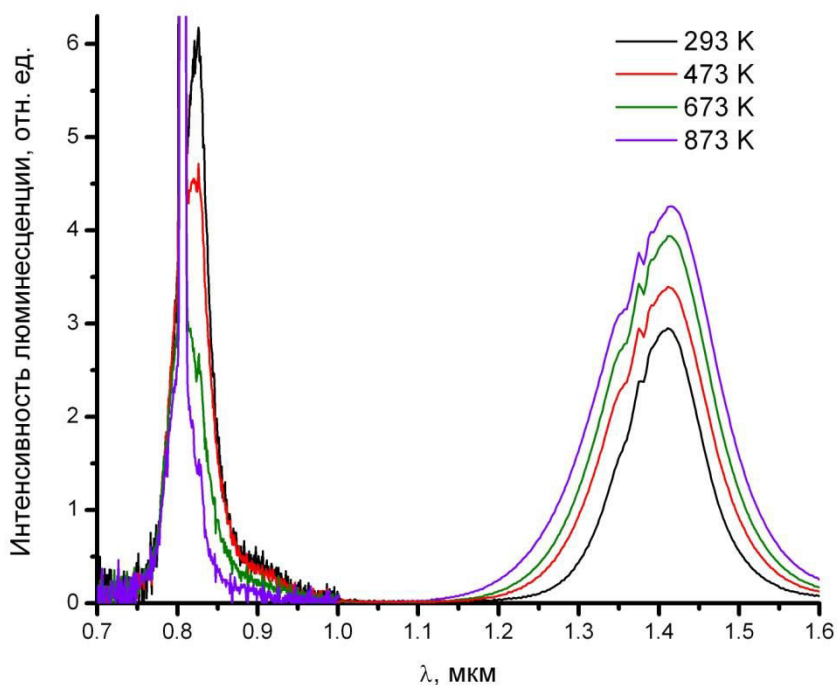


Рис. 4.2 Спектры люминесценции образца #2 при возбуждении на длине волны 808 нм, зарегистрированные при температурах: от 293 до 873 К.

Приведем результаты измерений спектров и кинетики фотолюминесценции висмутовых центров в плавленых образцах #2, #4 при повышенных температурах, 300 – 900 К. Конструкция нагревателя не позволяла добиться удовлетворительного уровня сигнала люминесценции от не плавленных образцов #1 и #3. На (рис. 4.2) представлены спектры люминесценции образца #2 (без добавки алюминия) при возбуждении на длине волны 808 нм. Видно, что интенсивность полосы с центром на длине волны 825 нм при

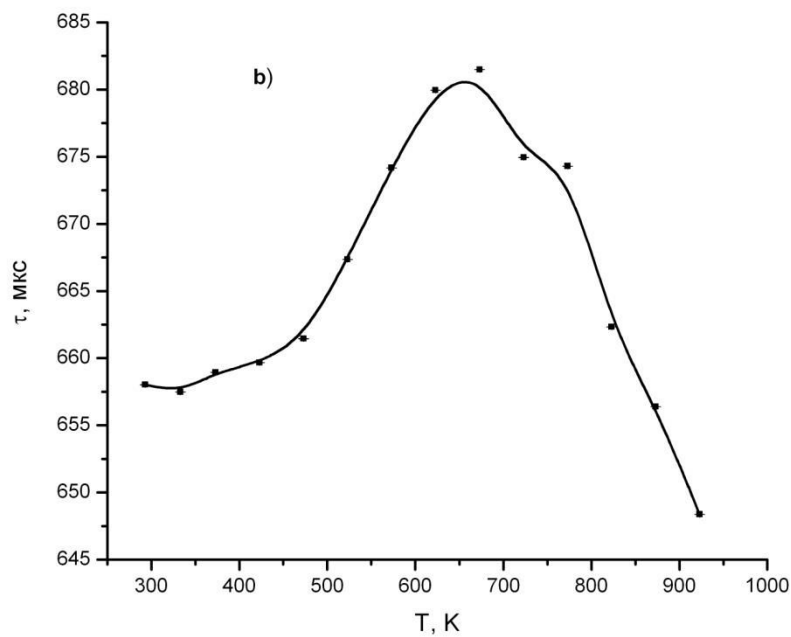
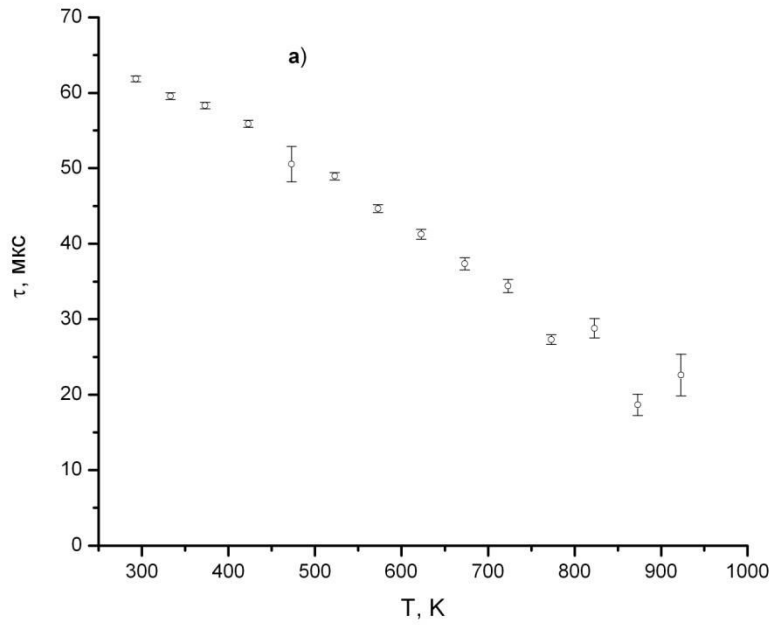


Рис. 4.3. Зависимость времени жизни люминесценции на длине волны 825 (а) и 1420 нм (б) от температуры для образца #2 при возбуждении на длине волны 808 нм.

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 700 К. Изменение времени жизни люминесценции в этих пиках представлено на рис. 4.3 а) и б).

Если для коротковолнового (825 нм) пика время жизни уменьшается более чем втрое при нагреве от 300 до 900 К, то для длинноволнового (1420 нм) пика время жизни изменяется не более чем на 5%.

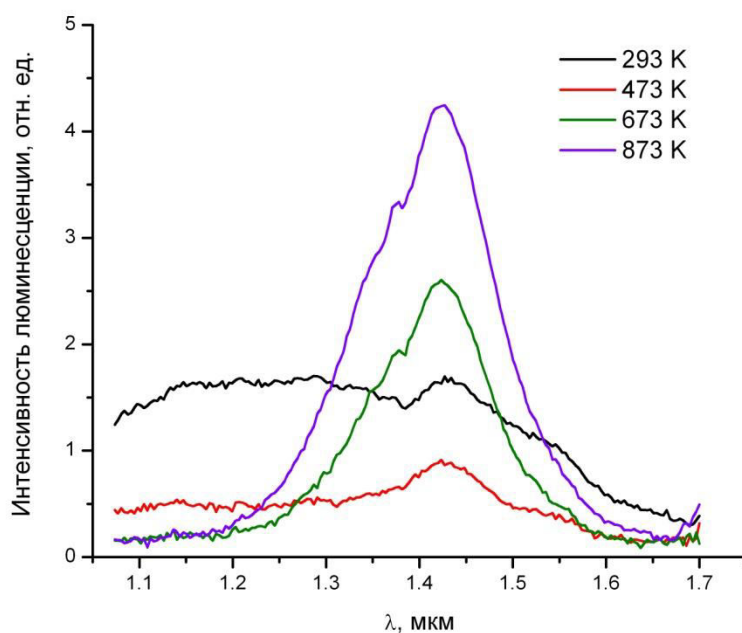


Рис. 4.4. Спектры люминесценции образца #2 при возбуждении на длине волны 920 нм, полученные при температурах: 293 – 873 К.

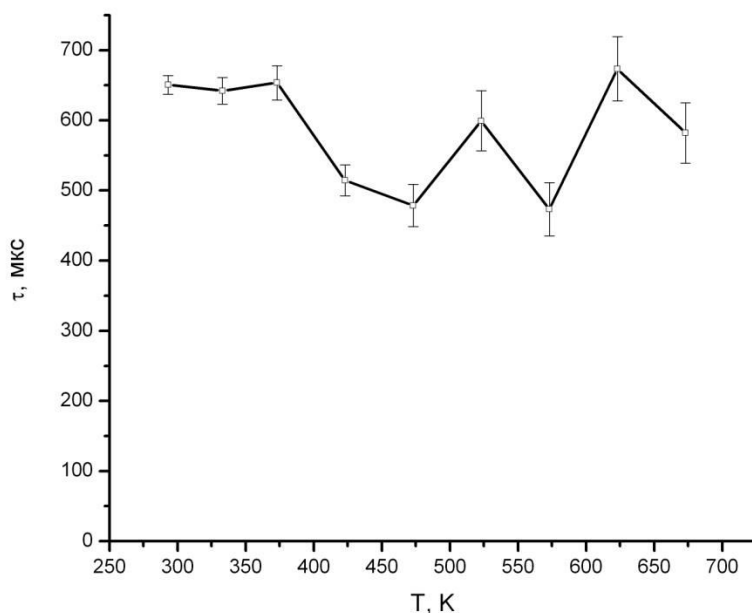


Рис. 4.5. Зависимость времени жизни люминесценции на длине волны 1420 нм от температуры для образца #2 при возбуждении на длине волны 980 нм.

На рис. 4.4 приведен спектр люминесценции образца #2, измеренный при накачке на длине волны 920 нм. Переход на эту длину волны возбуждения связан с большей мощностью диода, имеющегося в нашем распоряжении. Видно, что при комнатной температуре спектр люминесценции состоит, как минимум, из двух широких полос с центрами на ~1250 и 1420 нм.

При повышении температуры интенсивность коротковолнового крыла падает, а длинноволнового растет. Помимо спектра люминесценции удалось также измерить и кинетику в этом спектральном интервале даже при менее интенсивной накачке с другим источником на длине волны 980 нм (рис. 4.5). Это получилось сделать за счет увеличения сигнала, используя для отсечки рассеянного излучения накачки вместо монохроматора фильтр из кремниевой пластины. К сожалению, интенсивность сигнала всё равно оставалась очень низкой, поэтому точность измерения оставляет желать лучшего. Используемый при измерении спектров источник на 920 нм не позволял осуществлять достаточно быструю, для измерения времени жизни люминесценции, модуляцию сигнала.

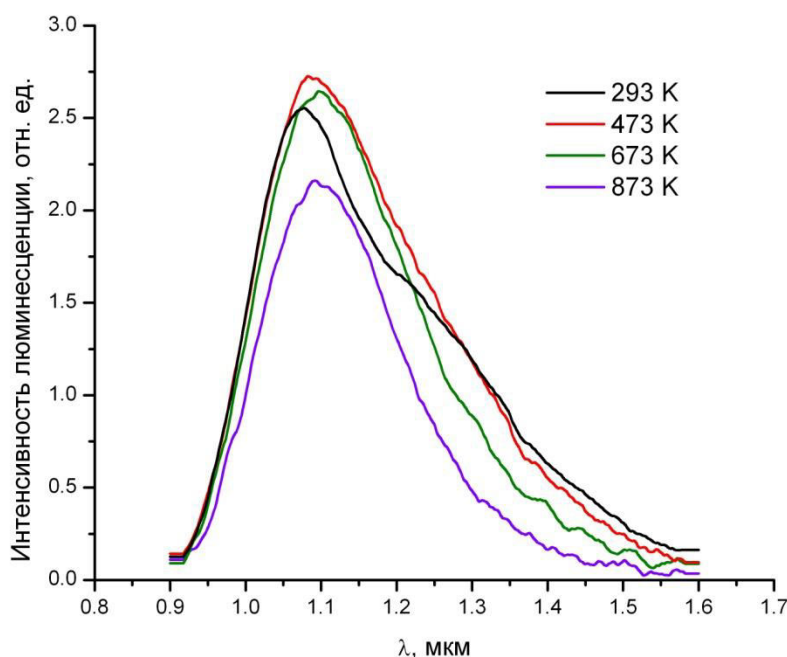


Рис. 4.6. Спектры люминесценции образца #4 при возбуждении на длине волны 808 нм, полученные при температурах: 293 – 873 К.

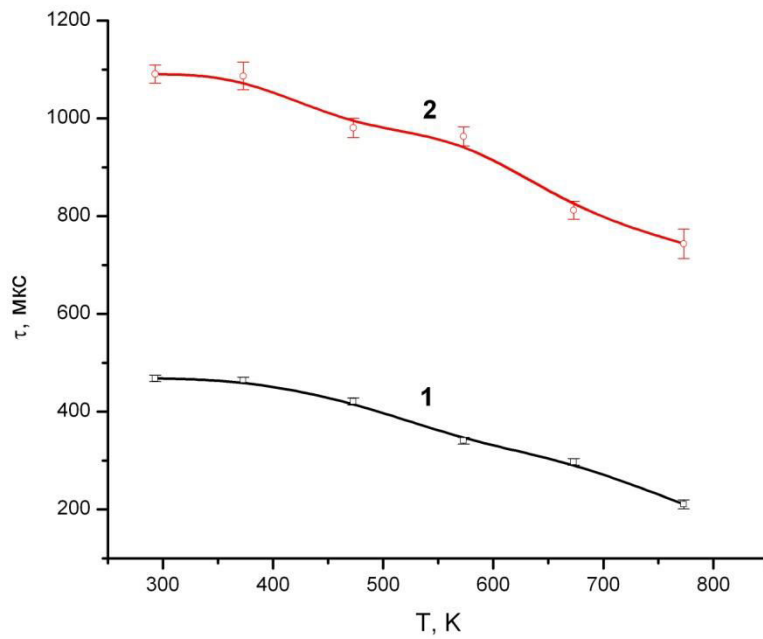


Рис. 4.7. Зависимость времен жизни люминесценции от температуры для образца #4, измеренная на длинах волн 1220 (1) и 1080 нм (2) при накачке на длине волны 808 нм.

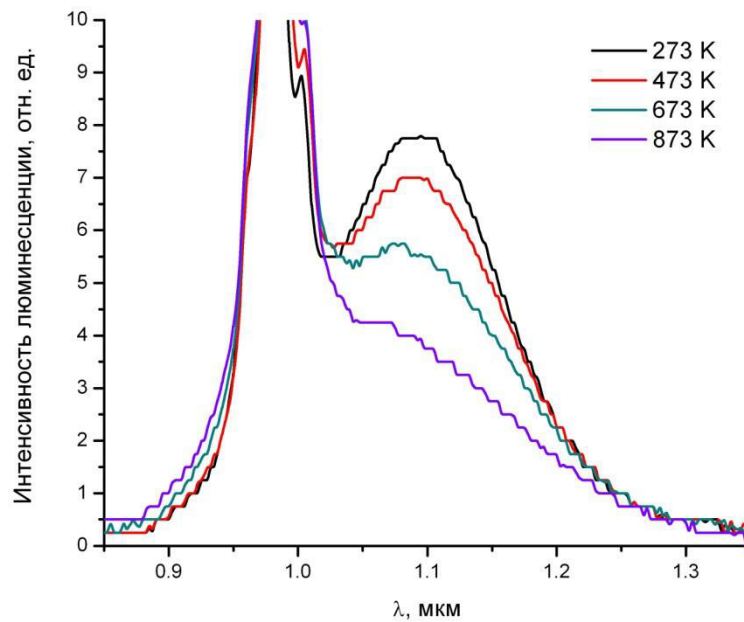


Рис. 4.8. Спектры люминесценции плавленого образца #4 при возбуждении на длине волны 980 нм, полученные при температурах: 293 – 873 К.

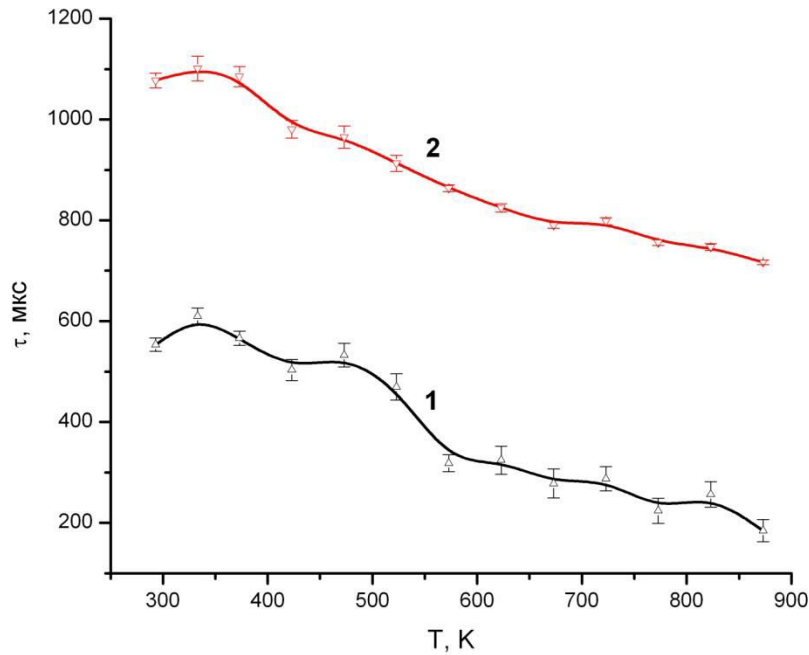


Рис. 4.9. Зависимость параметров релаксации люминесценции от температуры на длине волны 1100 нм для плавленого образца #4 при возбуждении на длине волны 980 нм: короткоживущая (1) и долгоживущая (2) составляющие кинетики.

Аналогичные температурные измерения были произведены для образца #4. Результаты эксперимента представлены на рис. 4.6 – 4.9. При накачке на длине волны 808 нм спектры люминесценции претерпевают незначительные изменения при повышении температуры. Можно говорить лишь о небольшом уменьшении интенсивности (рис. 4.6). Форма спектра в образце #4 позволяет выделить, по меньшей мере, две полосы с максимумами на ~1080 и 1220 нм, причем в результате нагрева спектр ведет себя неоднозначно, и до 500 К не наблюдаются существенные изменения в интенсивностях данных полос люминесценции. Тем не менее, при температурах свыше 500 К наблюдается падение детектируемого сигнала, причем наиболее существенные изменения приходятся на длинноволновый пик. Что касается кинетики, то время жизни, измеренное в обоих пиках, монотонно уменьшается с нагревом (рис. 4.7). На рис. 4.8 приведены спектры люминесценции образца #4 при накачке на 980 нм, измеренные при различных температурах. Видно, что интенсивность люминесценции с нагревом монотонно спадает, а максимум спектра смещается в сторону коротких волн. При

измерении кинетики на длине волны 1100 нм было обнаружено, что ее лучше описывать двумя экспонентами, характеризующими различное время жизни. Изменение этих времен с ростом температуры показано на рис. 4.9. Все параметры люминесценции висмутовых дефектов в образцах, прошедших циклы нагрева и охлаждения, воспроизводятся с хорошей точностью. Это позволяет сделать вывод об отсутствии каких либо необратимых изменений в структуре висмутовых дефектов в результате отжига исследованных материалов вплоть до температуры ~ 900 К.

4.1.2 Обсуждение полученных результатов.

Представленные результаты можно интерпретировать, предположив наличие в материале двух близких по структуре энергетических уровней дефектов, связанных с присутствием висмута. Подобная модель для плавленого кварцевого стекла с добавками алюминия и германия обсуждалась, в частности, в работе [39]. Ранее присутствие двух типов висмутовых дефектов в кварцевом стекле с примесями алюминия и германия, ответственных за инфракрасную люминесценцию, обсуждалось в [47, 118].

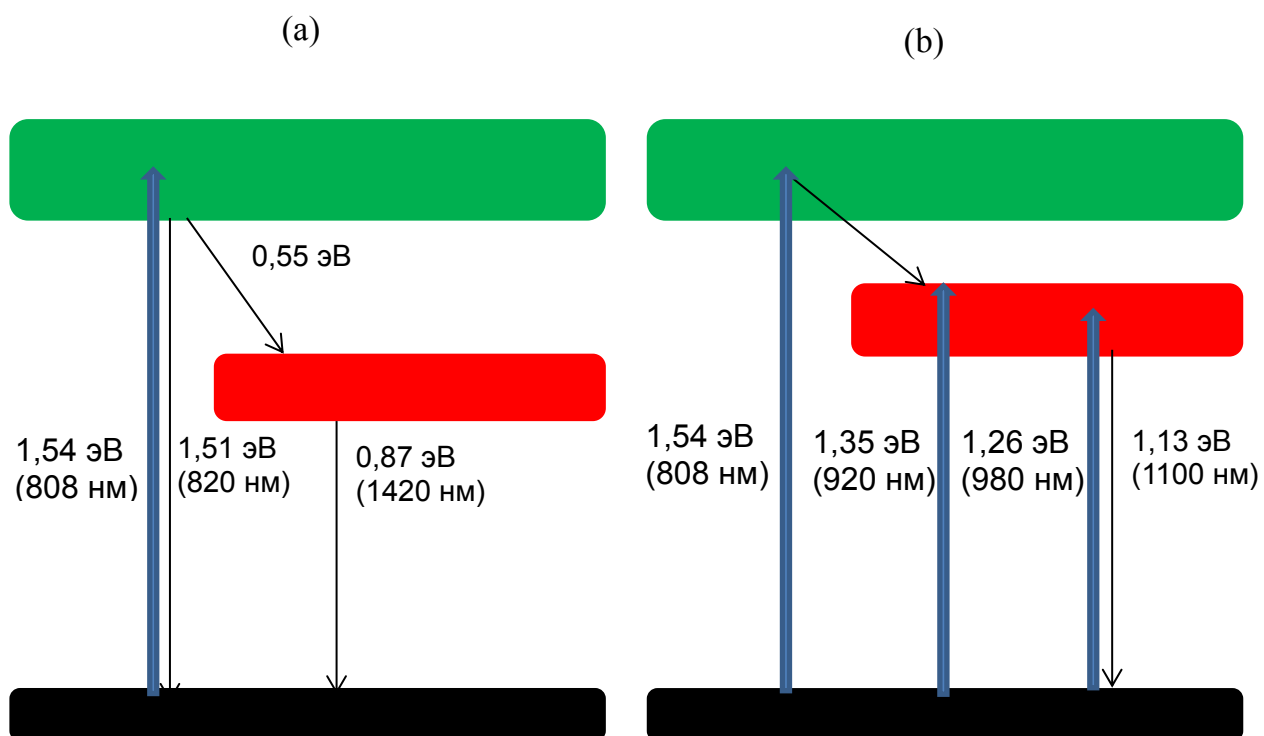


Рис. 4.10 Предполагаемая схема энергетических уровней, соответствующих центру “А” (a) и центру “Б” (b).

Мы предполагаем, что люминесценция обоих дефектов может быть описана при помощи трехуровневой схемы переходов из возбужденного в основное состояние, причем промежуточный уровень является метастабильным. В не плавленных образцах доминирует один центр, энергетическая схема которого изображена на рис. 4.10 а). Обозначим этот центр буквой “А”. Переход электрона с метастабильного в основное состояние центра “А” соответствует длине волны 1420 нм с эффективным возбуждением в верхнее состояние на длине волны 808 нм. Это хорошо совпадает с результатами работы [119], в которой этот центр назван ВАС Si. Добавление в материал алюминия изменяет структуру сетки стекла, предоставляя тем самым возможность для образования висмутового дефекта, обладающего несколько отличной трехуровневой схемой. А именно, метастабильный уровень становится выше по энергии, так что переход с него в основное состояние соответствует длине волны 1150 нм. Зонная диаграмма для этого дефекта схематично приведена на рис. 4.10 б). Обозначим этот центр буквой “Б”. Согласно данным [119], где этот центр назван ВАС Al, длина волны возбуждения в инфракрасном диапазоне для него составляет 705 нм. Возбуждение дефекта “Б” возможно и при накачке на длине волны 980 нм, которая соответствует переходу из основного состояния непосредственно на метастабильный уровень. Отметим, что согласно данным [119] непосредственное возбуждение в метастабильный уровень центра “А” также имеет место на длине волны 1410 нм.

В проплавленном диоксиде кремния с алюминием “висмутовые” дефекты типа “Б” доминируют. По-видимому, именно этот тип дефектов соответствует структуре сетки, дающей минимум свободной энергии системе. Очевидно, что структура с преимущественным типом “Б” висмутовых дефектов образуется лишь в результате релаксации алюмосиликатного композита после проплавления. Так как непосредственно осажденный из плазмы аморфный материал формируется при недостаточно высокой для проплавления температуре, то в нем структура сетки не является равновесной, и поэтому присутствие алюминия не оказывает решающего влияния на формирование дефекта типа “Б”, и дефект типа “А” остается доминирующим.

Сосуществованием дефектов типа “А” и “Б” с близким энергетическим расположением метастабильных уровней и, вследствие этого, пересечением соответствующих полос в спектрах поглощения и люминесценции можно объяснить ряд явлений, наблюдаемых в волоконных висмутовых лазерах. В частности, наличие

ненасыщаемого поглощения в алюмосиликатных световодах при накачке на длине волны 1.06 мкм [7, 32, 59] объясняется тем, что значительная доля дефектов типа “А” не может возбуждаться при накачке на этой длине волны.

Полученные данные по зависимости интенсивности стационарной люминесценции, а также времени жизни при импульсном возбуждении от температуры (рис. 4.2 – 4.9) свидетельствуют в пользу трехуровневого характера энергетической диаграммы для дефектов типа “А” и типа “Б”. Как известно, для двухуровневых систем увеличение температуры приводит в основном к падению стационарной интенсивности люминесценции и уменьшению времени жизни за счет увеличения скорости безызлучательного перехода с верхнего, возбужденного уровня в основное состояние, поэтому двухуровневая модель не подходит для описания висмутовых дефектов в нашем случае.

Рассмотрим в рамках гипотезы о двух типах висмутовых центров изменения в спектрах люминесценции образца #2, возбужденных на длине волны 808 нм, наблюдаемые при увеличении температуры (см. рис. 4.2). Судя по спектрам, вклад в люминесценцию дают главным образом дефекты типа “А”, причем при повышении температуры интенсивность пика на длине волны 1420 нм растет. Мы предполагаем, что подобное “аномальное” поведение связано с тем, что при нагреве возрастает скорость безызлучательного перехода электрона с верхнего энергетического уровня, ответственного за люминесценцию на 825 нм, на промежуточный, метастабильный уровень, отвечающий за люминесценцию на 1420 нм (см. рис. 4.10), поэтому населенность этого уровня в результате нагрева растет. На рис. 4.10 для наглядности каждому энергетическому переходу поставлена в соответствие энергия перехода и соответствующая длина волны. В пользу этой гипотезы свидетельствует и изменение кинетики: при повышении температуры время жизни пика люминесценции на 825 нм падает, а пика на 1420 нм растет (см. рис. 4.3 а), 4.3 б). Однако такая динамика прослеживается лишь до температуры ~700 К. При дальнейшем нагреве время жизни на метастабильном уровне начинает немного спадать.

Такое поведение времени жизни электрона на метастабильном уровне можно объяснить, предположив, что висмутовые дефекты в сетке стекла присутствуют в виде химически слабо связанной с ней примеси внедрения, которая преимущественно располагается в “пустотах” сетки. В этом случае при повышении температуры

расширяются “пустоты” и, как следствие, уменьшается скорость передачи энергии с метастабильного уровня к матрице стекла посредством электрон-фононной связи.

Мы предполагаем, что температура ~ 700 К соответствует обратимым изменениям в структуре сетки стекла, в результате которых “полости”, с находящимися внутри атомами V_i уменьшаются. Находясь в более тесном контакте с сеткой стекла, активные висмутовые центры при повышении температуры начинают эффективнее взаимодействовать с ней, что ведет к увеличению вероятности безызлучательного съема энергии и уменьшению времени жизни на метастабильном уровне.

При возбуждении образца #2 на длине волны 920 нм (см. рис. 4.4) мы наблюдаем широкую полосу люминесценции в диапазоне 1000 – 1600 нм с пиком на 1420 нм. Такой характер спектра свидетельствует о том, что центры “А” и “Б” вносят близкий по величине вклад в люминесценцию. По-видимому, возбуждение на этой длине волны приводит к непосредственному забросу электрона из основного состояния на метастабильные уровни дефектов “А” и “Б”. С ростом температуры роль дефектов типа “А” в суммарном спектре становится преобладающей. Быстрое уменьшение вклада центров типа “Б” в суммарный спектр с увеличением температуры свидетельствует об их более сильной связи с сеткой стекла.

Теперь обсудим изменение люминесцентных свойств образца #4 с увеличением температуры. Накачка на 980 нм, скорее всего, соответствует непосредственному переходу электрона из основного состояния на метастабильный уровень. Тем самым при таком возбуждении мы, по существу, имеем дело с двухуровневой системой. Спектр люминесценции при этом сосредоточен в полосе с центром на длине волны 1100 нм, свидетельствуя о преимущественном возбуждении дефектов типа “Б”. С ростом температуры ширина спектра возрастает, а интенсивность в максимуме уменьшается, что характерно для двухуровневых систем. Отметим также смещение с ростом температуры положения максимума спектра в коротковолновую область.

В отличие от образца без добавки алюминия, прослеживается достаточно существенное уменьшение времени жизни при нагреве для длинноволновых пиков, что также свидетельствует в пользу более тесной связи дефекта типа “Б” с матрицей стекла. Последнее обстоятельство отмечалось также в работе [119]. При возбуждении на длине волны 808 нм спектр люминесценции становится более “затянутым” в длинноволновую область, что может быть связано с присутствием в материале и возбуждением на этой

длине волны некоторого количества дефектов типа “А”. Измерения кинетики на двух длинах волн, 1080 и 1220 нм, показали значительно различающиеся времена жизни, спадающие с увеличением температуры.

Для подтверждения предложенной на рис. 4.10 энергетической диаграммы помимо возбуждения на длине волны 808 нм, мы исследовали зависимость спектра люминесценции образца #2 от температуры при возбуждении на длине волны 1310 нм (рис. 4.11). В качестве источника возбуждающего излучения был использован полупроводниковый лазерный диод, работающий в непрерывном режиме.

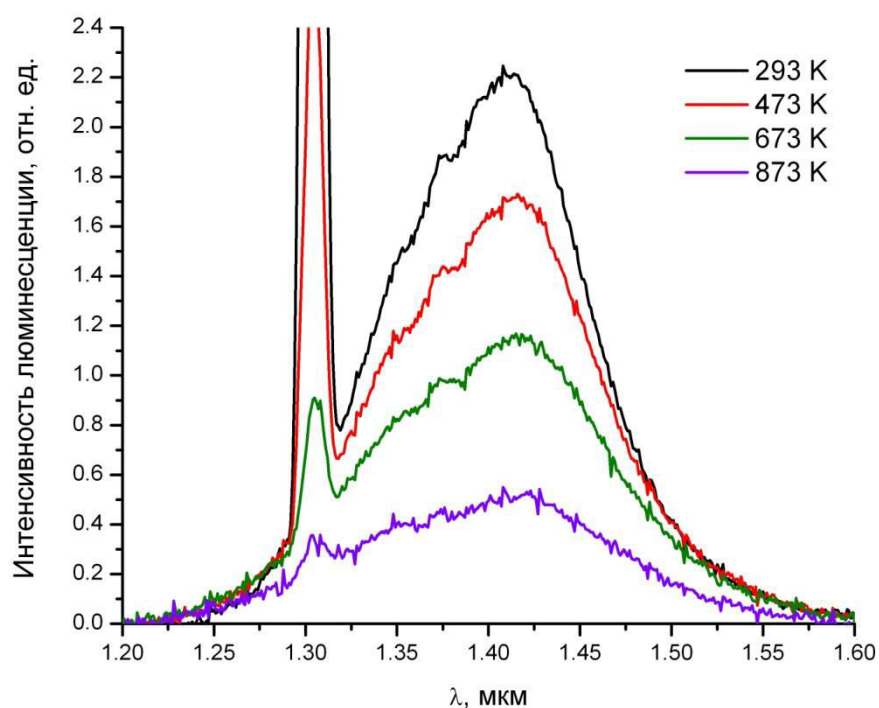


Рис. 4.11. Спектры люминесценции образца #2 при возбуждении на длине волны 1300 нм, зарегистрированные при температурах в интервале от 293 до 873 К.

Данное исследование было призвано качественно проверить правильность гипотезы о структуре энергетических уровней, ответственных за люминесценцию легированного висмутом кварцевого стекла. Как мы видим (рис. 4.11), при возбуждении на длине волны 1310 нм, нагрев образца приводит к ослаблению сигнала фотолюминесценции на длине волны 1400 нм, в отличие от возбуждения на длине волны 808 нм, когда интенсивность этого пика фотолюминесценции с увеличением температуры только возрастала.

4.1.3 Выводы.

Таким образом, в данном разделе показано, что спектральные и кинетические свойства инфракрасной фотолюминесценции 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. Оба типа дефектов имеют слабую связь с сеткой аморфного материала и, скорее всего, являются примесями внедрения. Установлено, что лишь в проплавленном материале добавка алюминия начинает существенно влиять на соотношение между концентрациями этих двух типов висмутовых дефектов. При этом фотолюминесценцию обоих типов дефектов можно описать при помощи трехуровневой схемы электронных переходов со средним метастабильным уровнем.

4.2 Особенности инфракрасной фотолюминесценции висмута в кварцевых оптических волокнах [120].

В целом, характеристики инфракрасной люминесценции висмута в оптических волокнах и плавленных объёмных кварцевых стёклах практически совпадают, но при этом волоконные образцы в ряде случаев более удобны для проведения спектроскопических измерений. Результаты дальнейших наших исследований будут касаться исключительно оптических волокон. В нашей работе [117], а также в многочисленных работах наших предшественников, описанных в первой главе, было установлено, что различные примеси в кварцевое стекло с добавкой висмута могут значительно влиять на его люминесцентные свойства. Данная особенность является полезной для изготовления волоконных лазеров и усилителей, работающих на различных длинах волн, но она же усложняет работу по изучению природы висмутового центра в кварцевом стекле с добавками. По этой причине мы сфокусировали свои усилия на изучении свойств кварцевых оптических волокон с сердцевиной, легированной исключительно висмутом. Исключение было сделано только для волокон, содержащих в жиле помимо висмута, фтор, так как он не оказывает непосредственного воздействия на люминесцентные свойства активной среды, а выступает в роли модификатора структуры сетки стекла.

4.2.1 Результаты экспериментов по исследованию температурных зависимостей люминесценции кварцевых оптических волокон, легированных висмутом.

На рис. 4.12 представлены спектры поглощения, измеренные на отрезках волокон различной длины методом облома в спектральном диапазоне 250 – 1600 нм. Видно, что все три образца #5, #6 и #7 имеют интенсивные полосы поглощения с центрами на длинах волн 808 и 1400 нм, причем интенсивности этих полос в различных образцах сравнимы по величине. Это означает, что концентрации соответствующих этим полосам висмутовых включений во всех трех образцах не сильно отличаются.

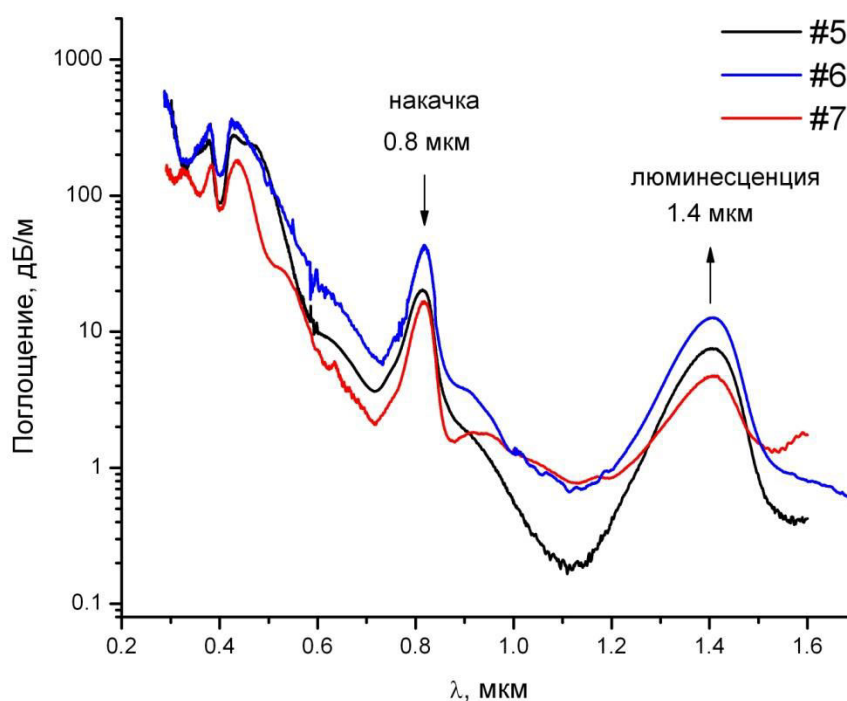


Рис. 4.12. Спектры поглощения исследуемых волокон.

В то же время существенное различие спектров поглощения наблюдается в видимой и УФ областях, а также в области длин волн 900 – 1100 нм. Видно, в частности, что в присутствии фтора резче выражены полосы поглощения в окрестности 940 – 1000 нм и совершенно иной спектр наблюдается в диапазоне 250 – 400 нм.

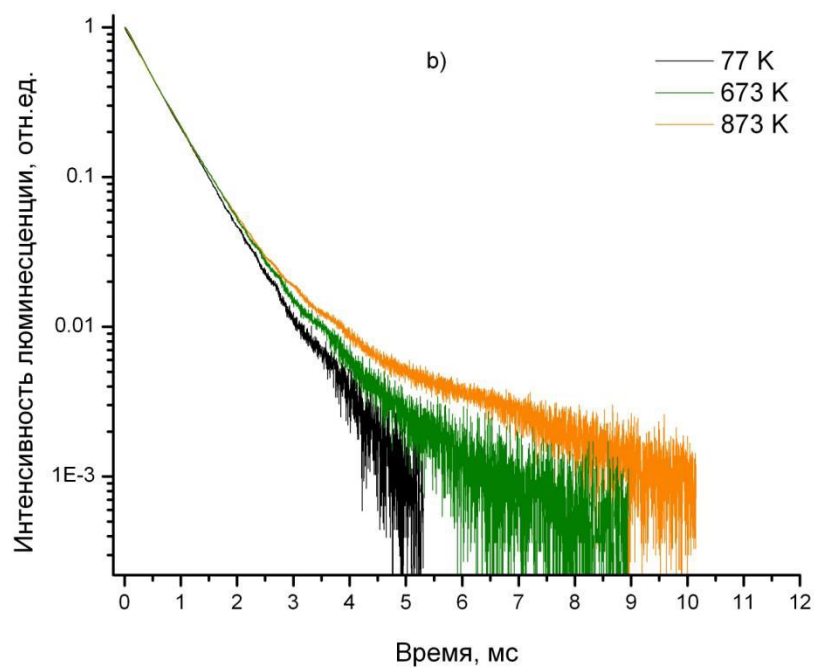
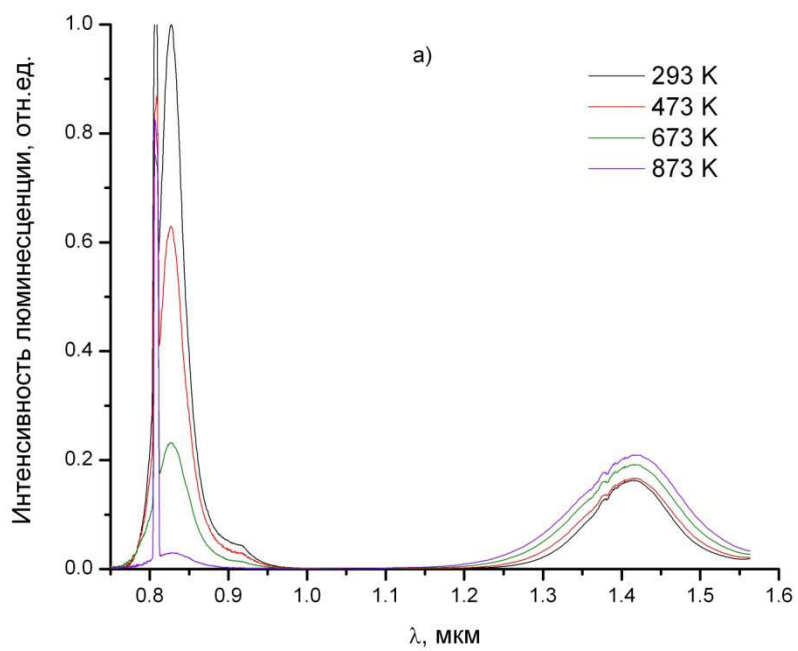


Рис 4.13. Спектры а) и кинетика б) люминесценции образца #5, измеренные при различных температурах на воздухе.

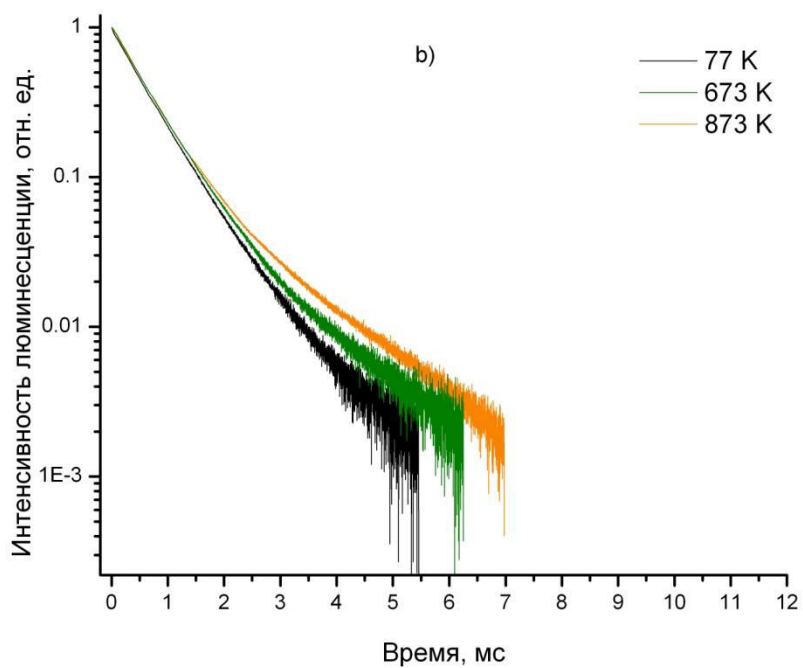
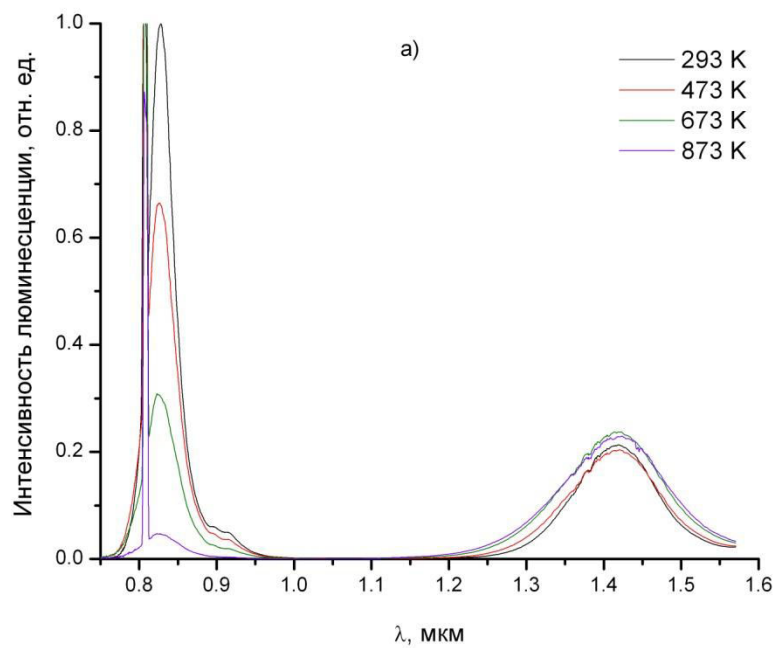


Рис 4.14. Спектры а) и кинетика б) люминесценции образца #6, измеренные при различных температурах на воздухе.

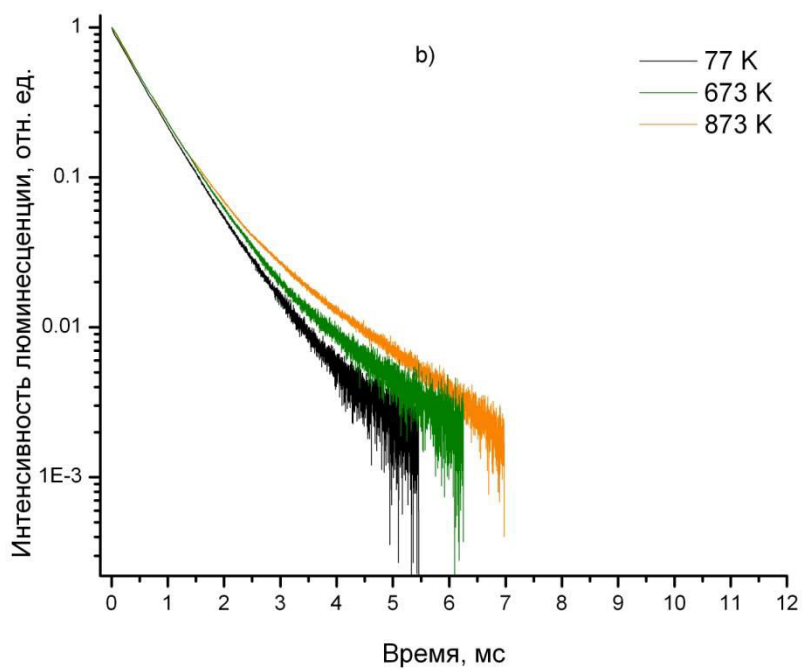
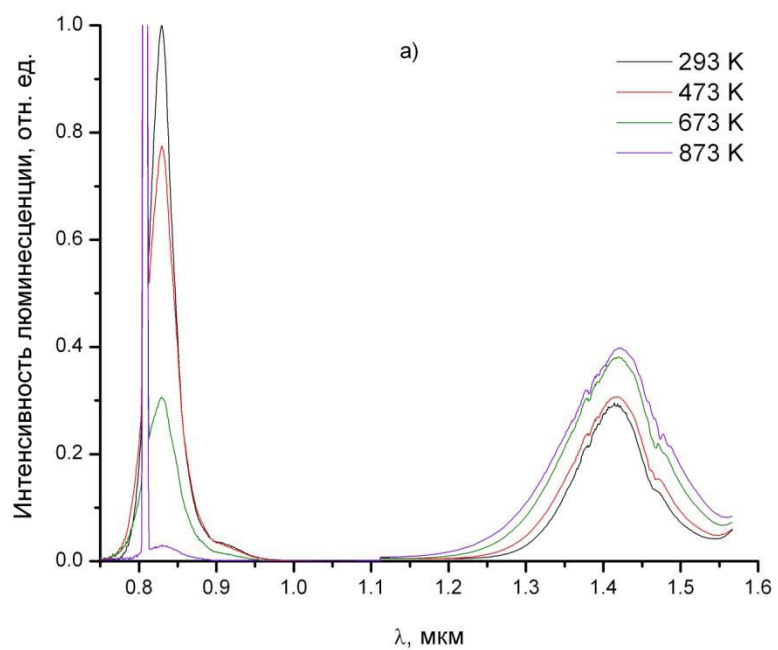


Рис 4.15. Спектры а) и кинетика б) люминесценции образца #7, измеренные при различных температурах на воздухе.

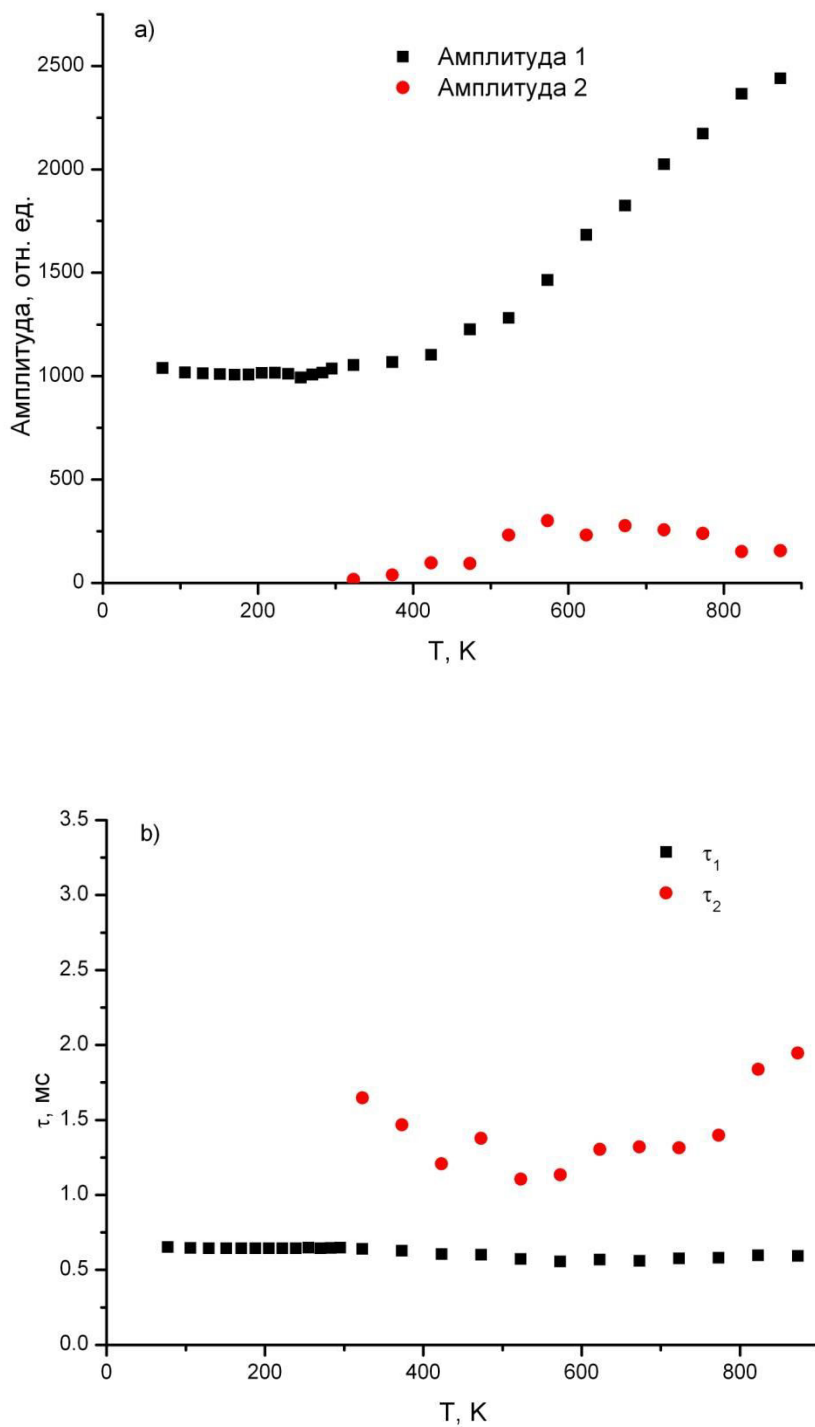


Рис. 4.16. Зависимость амплитуды а) и постоянной времени б), приходящихся на долю каждой из экспонент биэкспоненциальной релаксации люминесценции образца #5 от температуры в интервале 80 – 873К.

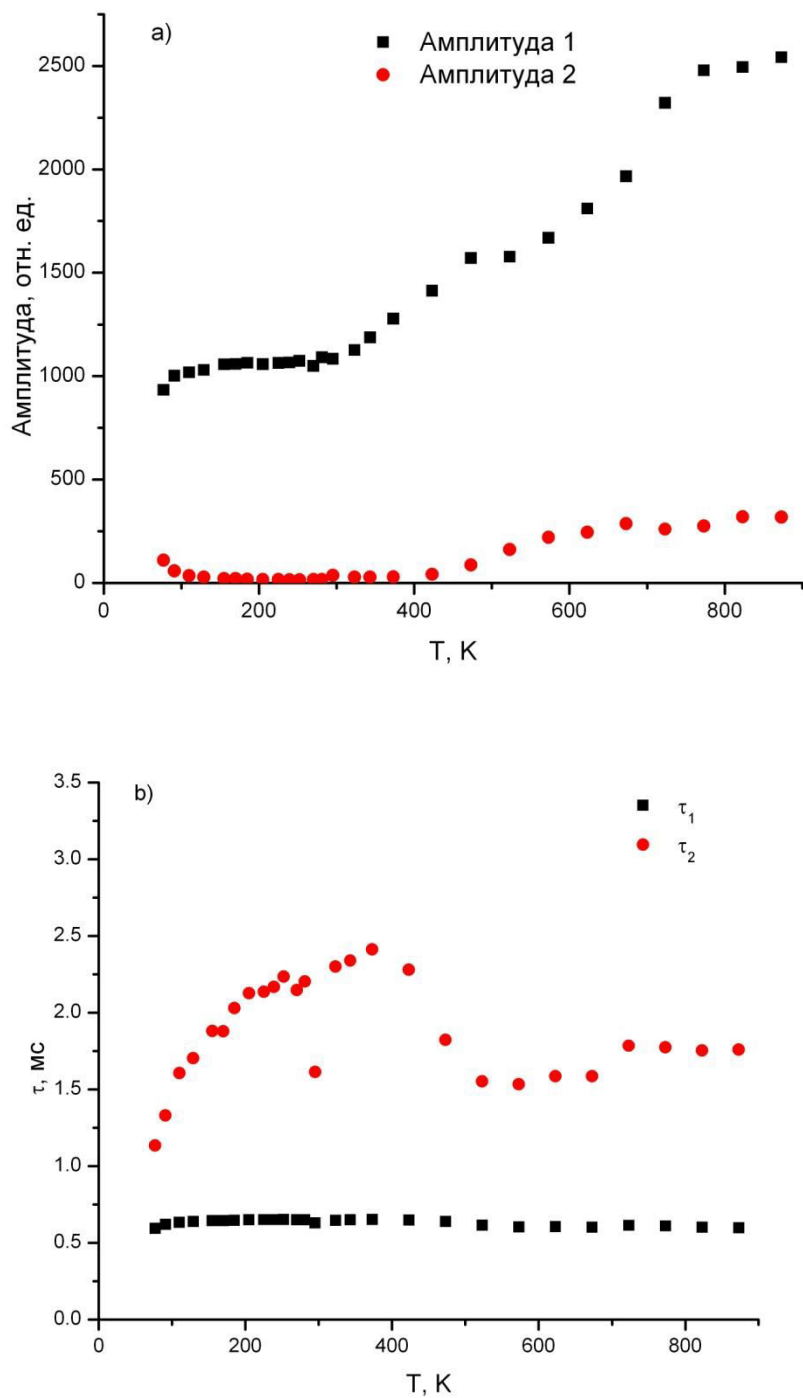


Рис. 4.17. Зависимость амплитуды а) и постоянной времени б), приходящихся на долю каждой из экспонент биэкспоненциальной релаксации люминесценции образца #6 от температуры в интервале 80 – 873К.

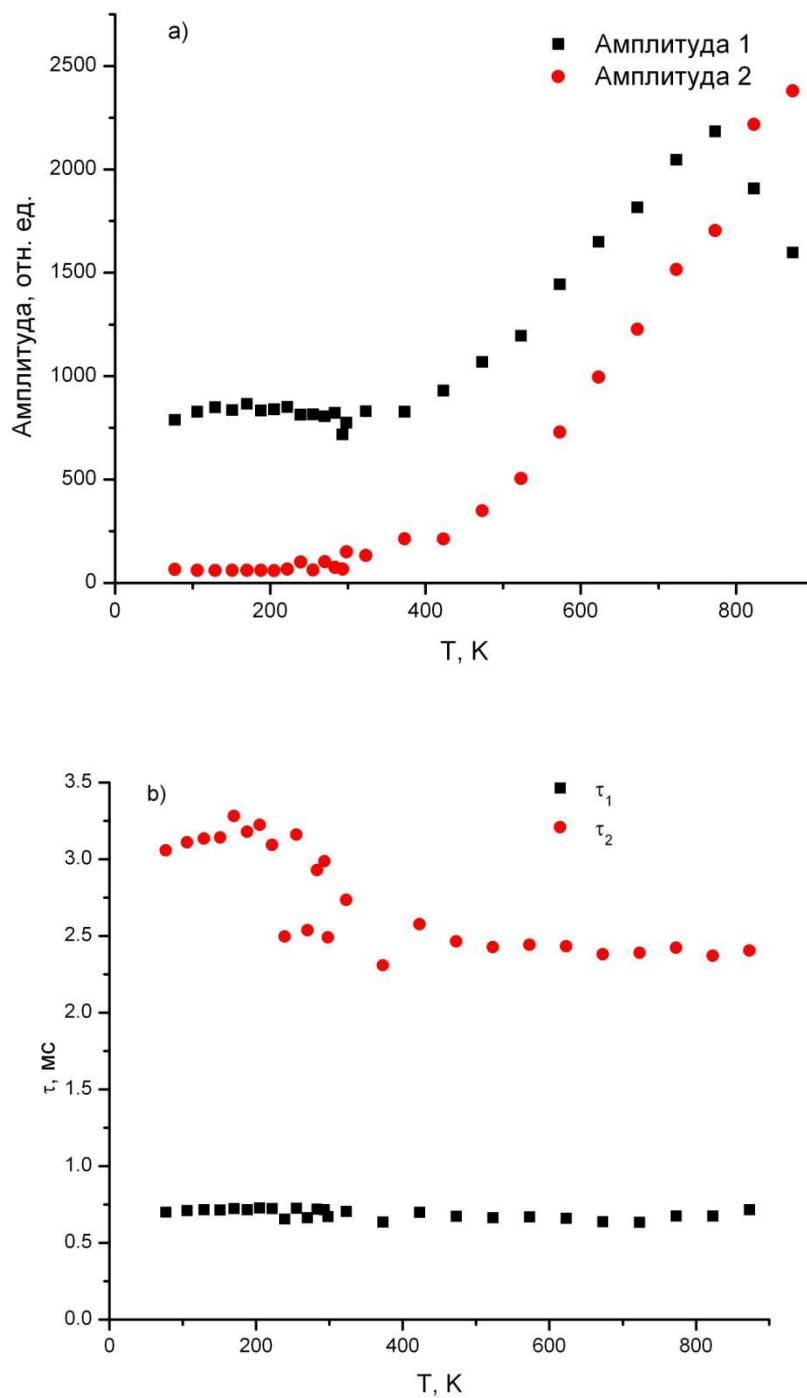


Рис. 4.18. Зависимость амплитуды а) и постоянной времени б), приходящихся на долю каждой из экспонент биэкспоненциальной релаксации люминесценции образца #7 от температуры в интервале 80 – 873К.

Как уже упоминалось в главе 2, для возбуждения люминесценции образцов #5 – #7 был выбран лазерный диод, излучающий на длине волны 808 нм. Спектры люминесценции для всех образцов при накачке на этой длине волны, измеренные в ближнем ИК диапазоне при различных температурах, приведены на рис. 4.13 а) – 4.15 а). Как мы видим, с увеличением температуры интенсивность полосы на ~830 нм снижается, а интенсивность полосы на ~1420 нм возрастает. При этом, как уже отмечалось выше, наличие фтора в сердцевине не оказывает существенного влияния на форму спектров люминесценции.

На рис. 4.13 б) – 4.15 б) изображены кривые кинетики затухания люминесценции в пике на длине волны 1420 нм, полученные для каждого образца волокна при трех различных температурах. Можно заметить, что с ростом температуры форма кривых затухания для образцов #5 – #7 изменяется по-разному, однако сохраняется общая тенденция замедления кинетики спада при более высоких температурах. Увеличение времени жизни коррелирует с описанным выше возрастанием интенсивности пика на длине волны 1420 нм в спектрах стационарной люминесценции.

Отметим, что форма кривых релаксации для волокон с чисто кварцевой (#5) и слабо фторированной (#6) сердцевинами слабее зависит от температуры, чем в случае волокна с сильно фторированной сердцевиной (#7). Интересно отметить, что для этого образца наблюдается наиболее значительное ускорение скорости спада люминесценции при понижении температуры.

Хорошим приближением для описания полученных кривых затухания показал себя би-экспоненциальный спад. Соответствующие этому приближению амплитуды и постоянные времени экспонент, описывающих релаксационный процесс фотолюминесценции при различных температурах, показаны на рис. 4.16 а) – 4.18 а) и 4.16 б) – 4.18 б) соответственно. Видно, что присутствие более долгоживущей составляющей проявляется только при температурах свыше ~400 К, когда существенно возрастает ее вклад в кривую спада. Судя по рис. 4.16 а) – 4.18 а), наблюдаемое замедление кинетики релаксации при повышении температуры может быть представлено конкуренцией между вкладами от двух экспонент, причём нагрев приводит к смещению баланса в сторону более долгоживущей составляющей. Обе постоянные времени слабо зависят от температуры.

4.2.2 Влияние теплового движения междуузельных молекул водорода и дейтерия на ИК люминесценцию висмута в волокнах.

Здесь следует отметить, что методика измерений и ход экспериментов по насыщению молекулярными газами волокон, легированных висмутом с одной стороны и иттербием и эрбием с другой, были полностью аналогичны. Рис. 4.19 иллюстрирует зависимость концентрации молекул H_2 , достигших сердцевины различных волокон, использованных в наших экспериментах, от времени пребывания в камере с водородом при комнатной температуре. Относительная концентрация молекул H_2 определялась по интенсивности пика поглощения с центром на длине волны 1240 нм в отрезках волокон длиной 9.4 м, размещенных в камере с водородом под давлением 90 бар. Этот эксперимент проводился в течение двух недель для достижения максимальной (насыщающей) концентрации водорода в сердцевине волокна.

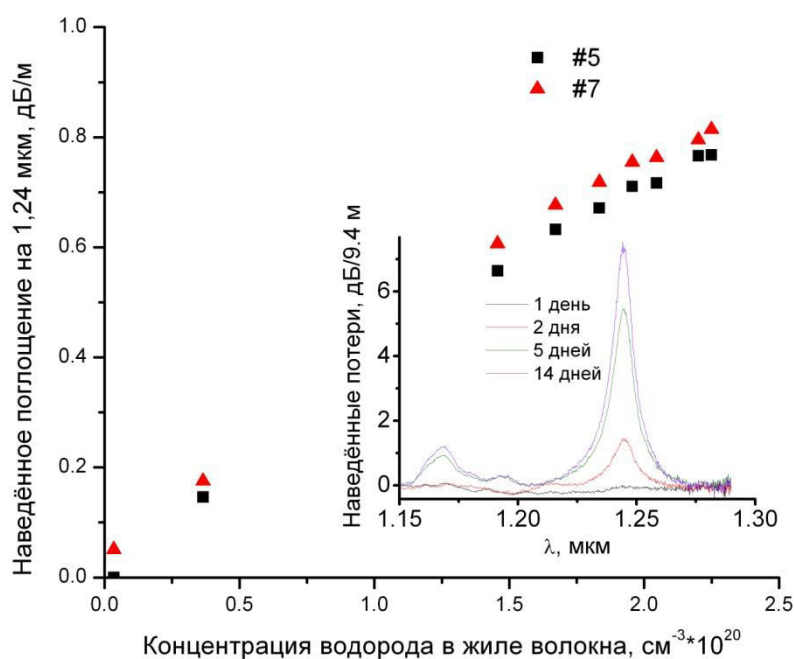


Рис. 4.19. Зависимость величины коэффициента поглощения в пике на 1240 нм для образцов #5 и #7 от концентрации водорода в сердцевине волокна. На вставке - эволюция спектра поглощения, связанного с присутствием в стекле сердцевины волокна #5 молекул H_2 , при выдержке в водородной камере при давлении 90 бар и комнатной температуре.

По рис. 4.19 видно, что растворимость молекулярного водорода в диоксиде кремния, модифицированном фтором, несколько выше, что является косвенным подтверждением «рыхлости» сетки, модифицированной фтором.

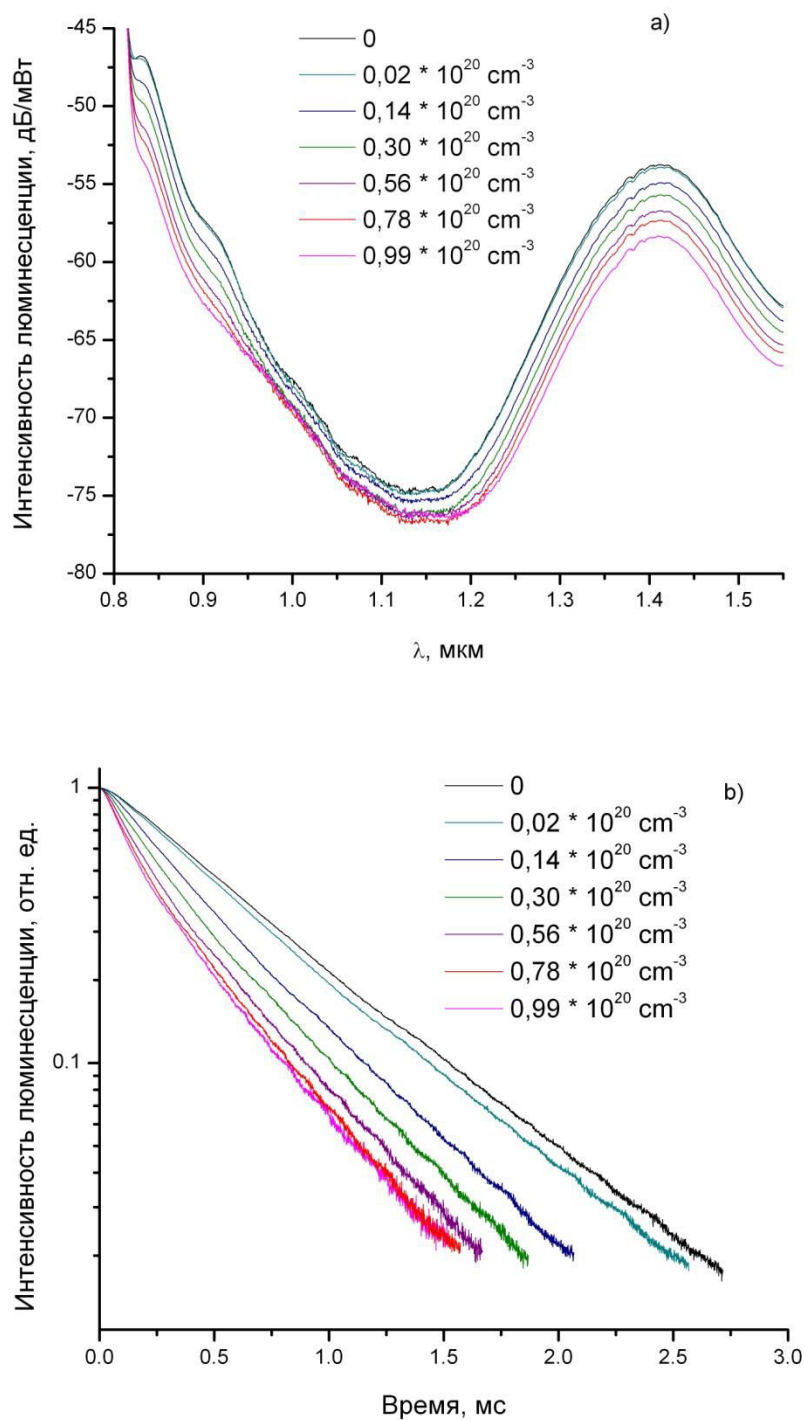


Рис. 4.20. Зависимость спектра (а) и кинетики (б) люминесценции образца #5 от концентрации водорода в сердцевине волокна.

На рис. 4.20. показано изменение спектров и кинетики люминесценции образца #5 по мере проникновения молекул водорода в стекло сердцевины волокна при температуре 473 К. Эксперименты не выявили качественного отличия в динамике спектров и кинетики затухания люминесценции для различных образцов по мере насыщения стекла молекулами H_2 и D_2 . Точно так же, как и в предыдущей главе, основными измеряемыми параметрами кинетики люминесценции являются τ и β , которые мы называем временем жизни и степенью неэкспоненциальности. Видно, что при вхождении водорода в стекло интенсивность и время жизни люминесценции падают. Важно отметить, что с увеличением концентрации водорода в стекле сердцевины волокна отличие кинетики спада от моно-экспоненциальной в образцах #5 и #6 наблюдается уже при комнатной температуре. Форма релаксационной кривой для этих образцов лучше всего аппроксимируется «растянутой экспонентой».

В предыдущем разделе мы показали, что кинетика спада люминесценции в волокнах, не насыщенных водородом, носит би-экспоненциальный характер. Поскольку насыщение водородом приводит к «растягиванию» экспоненты, описывающей релаксацию, логично было бы предположить, что «растягиваются» обе экспоненты, присутствующие в процессе. Однако, судя по рис. 4.16 а) – 4.18 а), доля долгоживущей составляющей в кинетике образцов #5 и #6 не превышает 10%, поэтому процесс спада люминесценции в этих образцах мы аппроксимировали одной растянутой экспонентой. При рассмотрении кинетики образца #7 наличием долгоживущей составляющей при температурах выше комнатной уже нельзя пренебречь, а при максимальных температурах амплитуды «быстрой» и «медленной» экспонент практически сравниваются (рис. 4.18 а). Однако и в этом случае мы, так же, как и для других образцов, формально аппроксимировали кинетику спада помощью соотношения (16). Хотя полученные таким образом величины τ и β можно сравнивать с аналогичными параметрами для образцов #5 и #6 лишь достаточно условно, но такое сравнение все же дает возможность оценить эволюцию сложной кинетики люминесценции в насыщенном водородом и дейтерием образце #7 при изменении температуры.

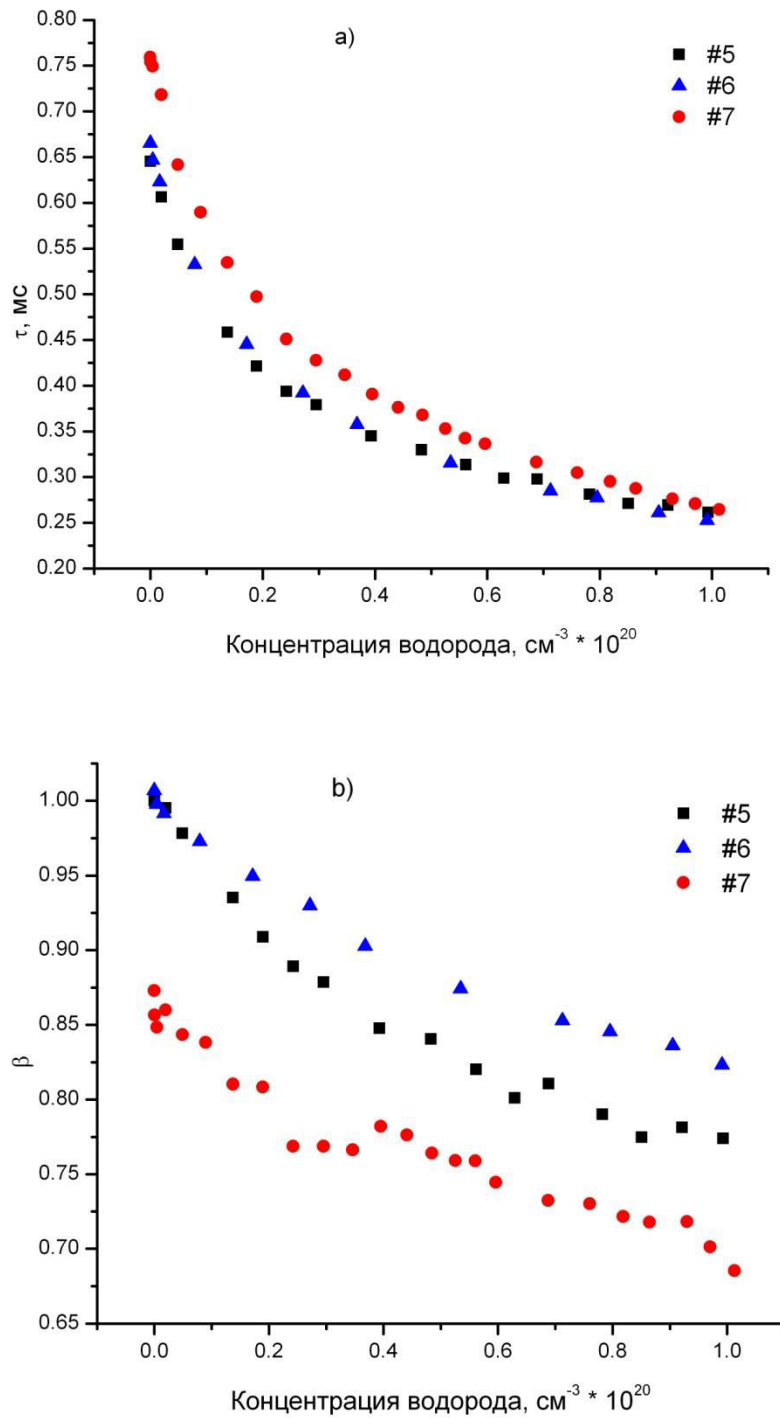


Рис. 4.21. Зависимости времен жизни (а) и степени неэкспоненциальности кинетики люминесценции (б) исследованных образцов от концентрации молекул водорода в сердцевине волокна при температуре 403К.

На рис. 4.21 показаны зависимости параметров τ и β от концентрации растворенного водорода при температуре 403К для всех образцов. Видно, что неэкспоненциальность, выраженная в отклонении параметра β от 1, возрастает с увеличением концентрации растворенного водорода сильнее всего для образца #7 с большей концентрацией фтора в сердцевине. Этот эффект скорее всего является следствием большей по сравнению с другими образцами волокон долей висмута, локализованного в полостях сетки стекла и, как следствие, большей вероятностью контакта активных висмутовых агрегатов с мигрирующими молекулами растворенных газов. Впрочем, отклонение от моноэкспоненциального спада ($\beta < 1$) наблюдается в этом образце даже в отсутствие водорода.

Наиболее сильно воздействие растворенных в стекле молекул водорода на люминесценцию висмутовых агрегатов проявляется при повышении температуры. Рис. 4.22 иллюстрирует изменение спектров и кинетики фотолюминесценции при изменении температуры в насыщенном водородом образце #5. Аналогичные зависимости наблюдаются и для других образцов.

На рис. 4.23 показаны зависимости $k(T)$, полученные из экспериментальных кривых спада люминесценции в соответствии с соотношением (19). Видно, что температурные зависимости темпов деактивации для всех трёх насыщенных газами образцов, близки. Однако существенно различаются воздействия водорода и дейтерия (рис. 4.24). Видно, в частности, что водород деактивирует возбуждение более эффективно, 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 ($\beta < 1$).

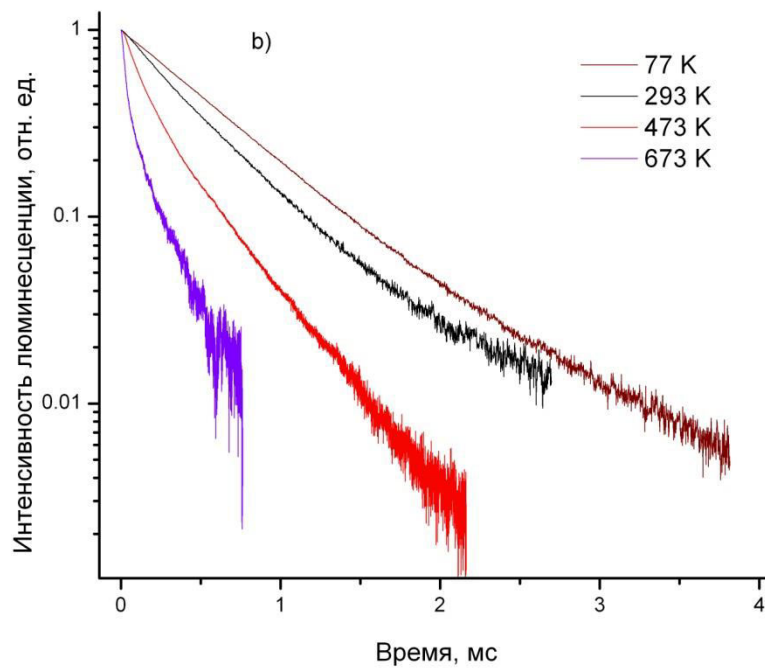
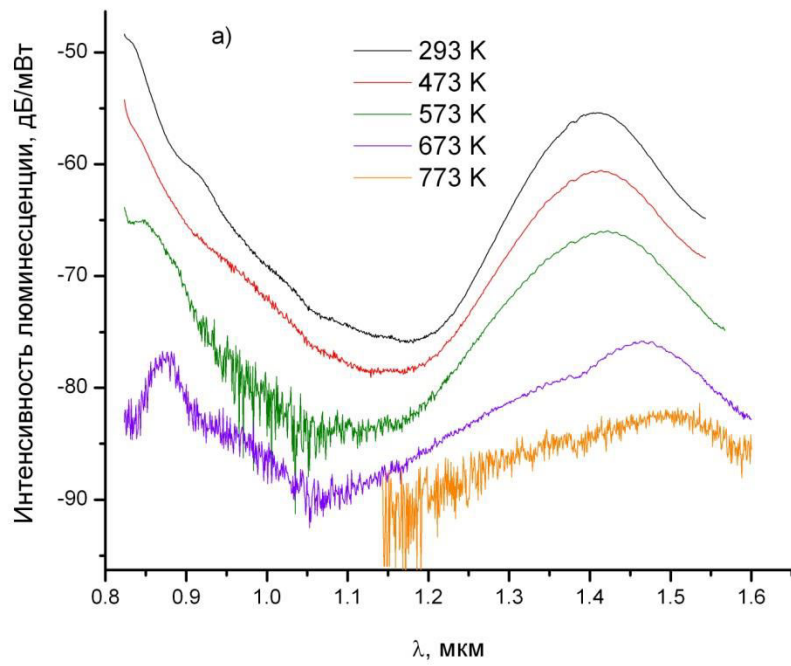


Рис. 4.22. Спектр (а) и кинетика (б) люминесценции образца #5, насыщенного водородом, полученные при различных температурах.

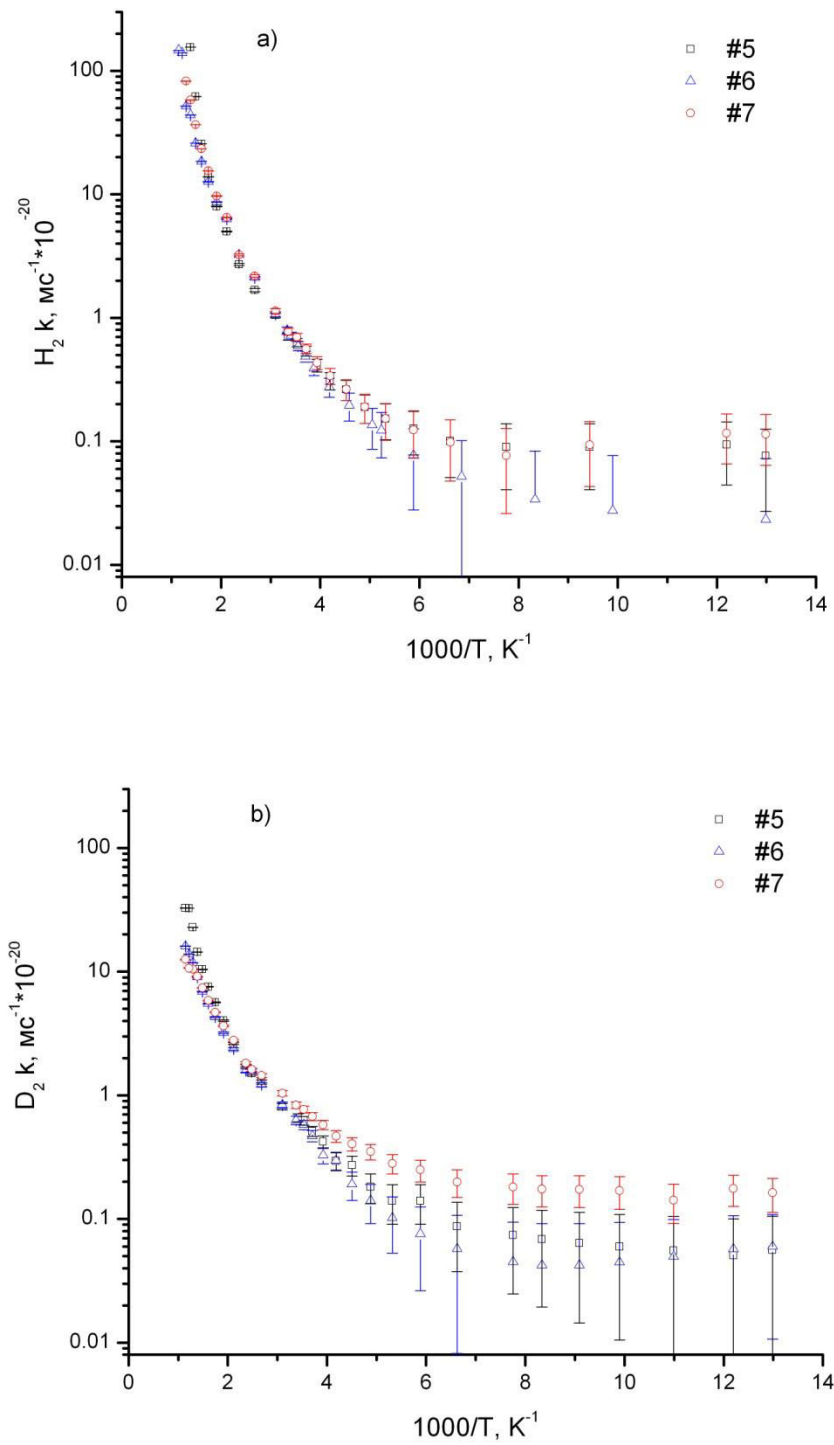


Рис. 4.23. Зависимость темпов деактивации всех образцов, насыщенных водородом (а) и дейтерием (b) от обратной температуры.

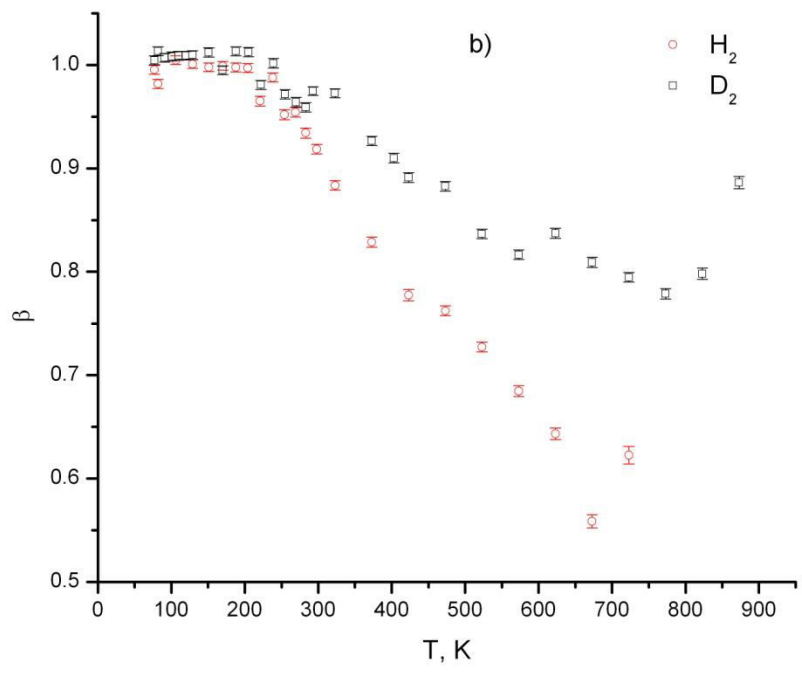
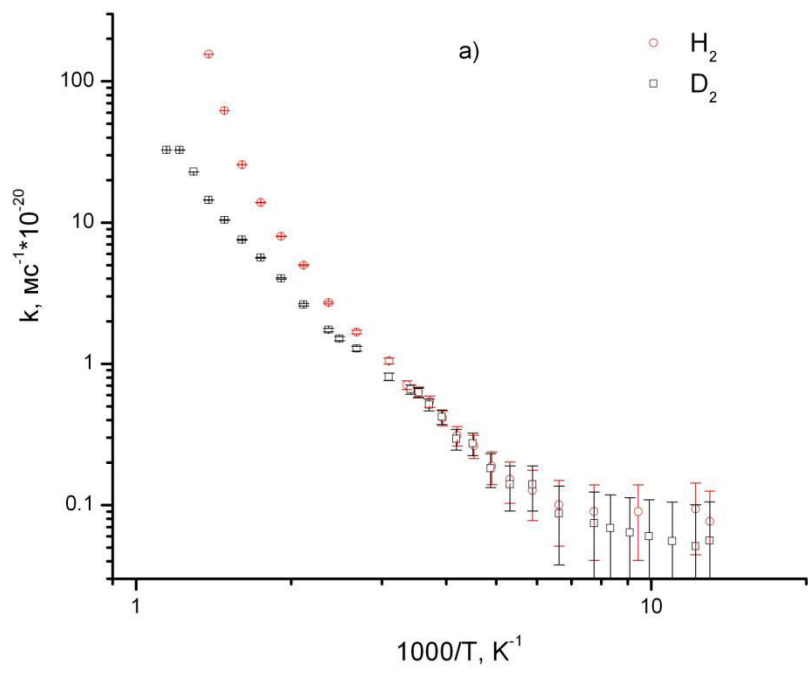


Рис. 4.24. Зависимости темпа деактивации (а) и параметра β (б) от температуры для образца #5, насыщенного водородом и дейтерием.

4.2.3 Сравнение тушения междуузельным H_2 люминесценции редкоземельных ионов и висмута в кварцевом стекле.

В третьей главе мы подробно исследовали тушение растворённым водородом люминесценции стёкол с добавкой иттербия и эрбия. Представляется интересным сравнить этот процесс для редкоземельных ионов и висмута (рис. 4.25).

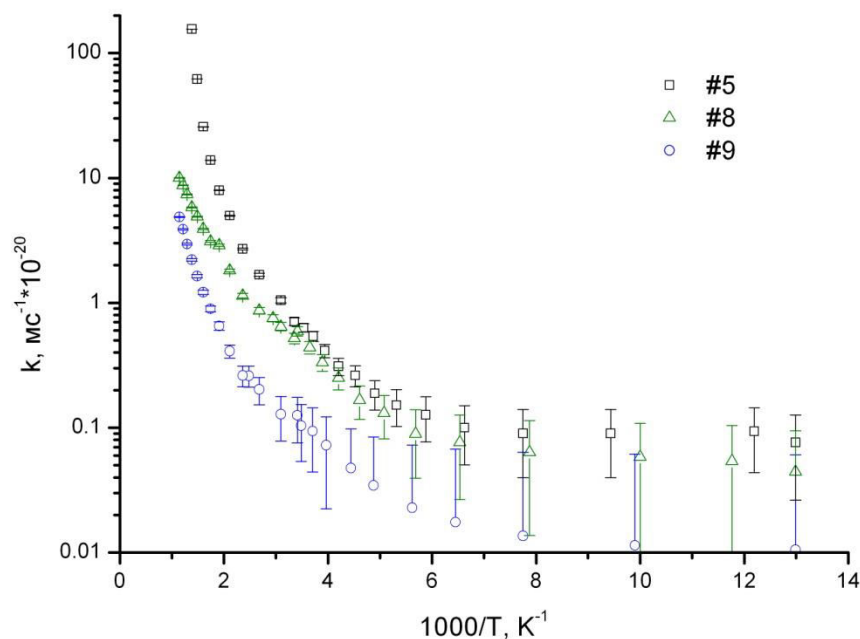


Рис. 4.25 Температурная зависимость темпа деактивации люминесценции образцов #5, #8, #9, насыщенных H_2

Судя по представленному рисунку, растворённый водород тушит люминесценцию висмута на порядок эффективнее, чем люминесценцию редкоземельных ионов. При этом если взглянуть на энергетические диаграммы 3.8 а) и 4.10 а), мы видим что, исходя из закона сохранения энергии, тушение люминесценции стекла с добавкой висмута на длине волны 1420 нм, так же как и с добавкой эрбия на длине волны 1550 нм возможно только за счёт перехода возбуждения редкоземельного иона к фундаментальным колебаниям молекулы H_2 . Если бы структура активного висмутового центра совпадала со структурой активного эрбиевого центра в стекле, логично было бы предположить, что люминесценция эрбия должна была бы тушиться водородом даже эффективнее, чем люминесценция висмута, поскольку энергетический переход в Er^{3+} (0.8 эВ) ближе к фундаментальному колебанию молекулы водорода (0.5

эВ), чем энергетических переход в висмутовом активном центре (0.87 эВ). Отсюда можно заключить, что структура активного висмутового центра в стекле принципиально отличается от структуры активного редкоземельного центра. Лучше всего описанная особенность объясняется в кластерной модели люминесцирующего висмута в диоксиде кремния. Действительно, висмутовые кластеры в силу своего размера сосредоточены в междоузлиях сетки стекла и, как следствие, находятся в гораздо более эффективном контакте с молекулами растворённого газа.

4.2.4 Обсуждение полученных результатов.

Спецификой фотолюминесценции висмута во всех исследованных образцах волокна является увеличение интенсивности пика на 1420 нм с повышением температуры при возбуждении на длине волны 808 нм (рис. 4.13 а) – 4.15 а), которое сопровождается замедлением процесса затухания. При этом спад сигналов люминесценции описывается биэкспоненциальным законом, причём постоянные времени слабо зависят от температуры, но меняется соотношение соответствующих амплитуд.

Описанное поведение спектров волоконных образцов хорошо согласуется с поведением спектров люминесценции легированных висмутом объёмных кварцевых стёкол, исследованных нами в работе [117]. Согласно трехуровневой схемы, предложенной и описанной в [117], возрастание интенсивности люминесценции в полосе на 1420 нм при увеличении температуры связано с возрастанием скорости перехода фото-возбуждённого электрона на метастабильный уровень висмутового кластера. В то же время, если взглянуть на энергетическую диаграмму (рис. 4.10 а), мы видим, что на длине волны 1310 нм происходит возбуждение непосредственно метастабильного уровня и нагрев образца приводит лишь к увеличению тепловых потерь энергии возбуждения (рис. 4.11). Таким образом, предложенная ранее энергетическая диаграмма висмутового кластера находит своё подтверждение.

Некоторым отличием люминесценции кластеров висмута во фторированном диоксиде кремния при возбуждении на 808 нм является спад интенсивности пика на 1420 нм при нагреве до максимальных температур. Данное отличие мы связываем с тем, что в присутствии фтора, заметно разрыхляющего сетку кварцевого стекла, нагрев до температуры ~900 К может вызывать изменение конфигурации висмутовых кластеров и вследствие этого некоторую потерю ими излучательных свойств. Как показали

эксперименты, интенсивность пика люминесценции не восстанавливается при последующем охлаждении образца, отожженного при 900 К, то есть данный эффект является необратимым. Следует отметить, что в волокне с чисто кварцевой сердцевиной падение интенсивности этой полосы при температуре ~900 К практически незаметно.

Сложная кинетика затухания люминесценции при повышенных температурах свидетельствует о вкладе по крайней мере двух типов висмутовых кластеров в этот процесс. При этом повышение температуры приводит к увеличению относительного вклада (амплитуды) более долгоживущей компоненты (рис. 4.16 а) – 4.18 а). Следует отметить также, что с увеличением температуры во всех исследованных образцах изменялась интенсивность, но не форма спектральной полосы (рис. 4.13 а) – 4.15 а). Следовательно, за люминесценцию висмута отвечают два похожих типа кластеров, обладающих одинаковой формой спектров, но с различными временами жизни люминесценции. Можно предположить, следуя предложенной в [121] кластерной модели, что «быстрая» и «медленная» люминесценция соответствует агрегатам висмута различного размера. В пользу этого предположения говорит и то, что наличие двух экспонент в кривой спада наиболее заметно в сильно фторированном образце. Это также согласуется с тем, что большая «рыхлость» сетки стекла приводит к преимущественному формированию кластеров висмута большего размера. Почему висмутовые кластеры большого размера обладают большим временем жизни – вопрос для отдельного исследования, выходящего за рамки данной работы.

В ключе кластерной модели активных висмутовых центров в кварцевом стекле следует ещё раз обратить внимание на спектры поглощения висмутовых волокон с добавкой фтора (рис. 4.12). В ИК-области потери во всех образцах #5 - #7 близки, но можно заметить, что в районе 1.42 микрона максимальным поглощением обладает волокно со слабо фторированной сердцевиной, в то время как поглощение в сильно фторированном волокне минимально. Такая особенность вероятно связана с наличием в сильно фторированном волокне висмутовых кластеров иной конфигурации (возможно большего размера), которые уже не могут эффективно участвовать в поглощении проходящего света.

Теперь рассмотрим результаты экспериментов по воздействию растворённого молекулярного водорода и дейтерия на люминесцентные свойства исследуемых образцов. Известно [73,122], что максимальная концентрация молекул водорода,

растворённых в кварцевом стекле, может достигать $\sim 10^{22}$ см⁻³. Это примерно соответствует концентрации междоузлий, способных вместить молекулу водорода. При этом характерный размер такой полости составляет порядка 10 Å, а линейный размер молекулы водорода ~ 2.5 Å [123]. Кроме того, в работе [122] показано, что полное насыщение стекла водородом не достигается даже при давлениях в $75 \cdot 10^3$ атм. Отсюда можно сделать вывод о том, что при давлениях, не сильно превышающих 100 атм, на одно междоузлие будет приходиться не более одной молекулы водорода.

Как показали наши эксперименты, заметное влияние на кинетику люминесценции растворенный в стекле водород начинает оказывать при температурах, превышающих 80 – 120 К, что с хорошей точностью совпадает с температурой возбуждения вращательных степеней свободы молекулы H₂. Отсюда можно сделать вывод о том, что взаимодействие между возбуждённым висмутовым кластером и молекулой водорода становится возможным, когда молекула начинает испытывать вращения, отличные от нулевых ($E_0 = 0$ для параводорода, $E_0 = \frac{\hbar^2}{J_0}$ для ортоводорода, где J_0 – момент инерции двухатомной молекулы газа). Мы предполагаем, что в результате такого взаимодействия энергия от возбужденного электрона висмутового кластера передаётся колебательной степени свободы молекулы (не возбужденной при любых температурах данного эксперимента), а от неё, при следующем контакте – к сетке стекла. Фактически, в нашей модели, водород выступает в роли дополнительного мостика для каналов безызлучательной передачи возбуждения от активного центра к стеклу. С данной точки зрения легко объяснить неэкспоненциальность хода кривой кинетики при температурах, превышающих 100 К (рис. 4.22 б)). При высоких температурах возрастает скорость передачи возбуждения между отдельными активными центрами. При этом скорость перемещения молекулы водорода в пределах полости является конечной, и как следствие, на передачу возбуждения от молекулы к сетке стекла требуется конечное время. Таким образом, когда возбуждение достигает данного активного центра, вероятность его деактивации молекулой H₂ зависит от того, находится ли эта молекула вблизи активного центра, а также является ли её колебательная степень свободы возбуждённой в результате предыдущего взаимодействия, то есть, от предыстории процесса. В результате, процесс релаксации становится немарковским, что естественным образом приводит к неэкспоненциальности кривых релаксации люминесценции (рис. 4.20 б)) [95]. С этой точки зрения качественно легко объясняется увеличение темпа

деактивации насыщенного волокна с увеличением температуры (рис. 4.23 а), б)). Действительно, с нагревом возрастает скорость блужданий молекулы водорода по полости, и как следствие, вероятность встречи с активным центром.

Изменения спектра люминесценции волокон при вхождении водорода (рис. 4.20 а)) и последующем нагреве (рис. 4.22 а)), демонстрируют монотонное падение интенсивности полосы стационарной люминесценции с центром на 1420 нм. Аналогичные изменения в спектрах наблюдаются и при насыщении дейтерием. Данные наблюдения свидетельствуют о том, что в механизме деактивации возбуждённых висмутовых кластеров молекулами растворённого газа определенную роль играют вращательные степени свободы. Несколько меньшее влияние дейтерия на темп деактивации (рис. 4.24 а)) объясняется большими массой и моментом инерции этой молекулы и, как следствие, меньшей энергией (частотой) вращения.

Выдержка в атмосфере водорода при достаточно высоких ($T > 573$ К) температурах приводит к появлению провала в спектре люминесценции с центром на длине волны 1380 нм (рис. 4.22 а)) [85], который связан с ростом поглощения на Si-OH группах, которые образуются в стекле.

4.2.5 Выводы.

Волоконные световоды на основе кварцевого стекла с добавками фтора в сердцевине выявили новые свойства висмутовых включений в кварцевое стекло. Прежде всего, следует отметить множественность висмутовых включений, которая проявляется в вариациях спектров поглощения в видимом и УФ диапазонах в зависимости от содержания фтора. Так как использованные в наших экспериментах кварцевые стекла отличались лишь содержанием фтора, то множественность висмутовых включений носит топологический характер и, по-видимому, связана с размером кластерных включений.

Особенностью ИК люминесценции в полосе на 1420 нм является «аномальный» рост ее интенсивности при увеличении температуры, который сопровождается увеличением времени жизни. При этом особенностью сильно фторированного стекла является существенно би-экспоненциальное затухание висмутовой фотолюминесценции при температуре жидкого азота.

В результате насыщения водородом все кривые кинетики люминесценции становятся неэкспоненциальными и приобретают вид кривых Кольрауша, наиболее ярко

выраженных при повышенных температурах. Результаты экспериментов подтверждают, что насыщение водородом и дейтерием приводит к деактивации люминесценции. При этом влияние водорода при прочих равных условиях заметно сильнее влияния дейтерия. Показано, что механизмом деактивации является передача энергии возбужденного висмутового кластера вибрационным степеням свободы мигрирующих молекул водорода либо дейтерия с последующим рассеянием на колебаниях сетки стекла. Существенную роль в этом процессе играет возбуждение вращательных степеней свободы междуузельной молекулы.

Полученные экспериментальные данные являются дополнительным свидетельством в пользу кластерной, а не точечной модели висмутовых дефектов в аморфном диоксиде кремния, ответственных за фотолюминесценцию в ближнем ИК диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

1. Разработана методика регистрации спектров и кинетики фотолюминесценции стекла сердцевины волоконных световодах 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 передачи энергии от возбужденных активаторов колебательным степеням свободы блуждающих в сетке стекла междуузельных 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.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, профессору д.ф.м.н. Голанту К.М. за постановку задач и всестороннюю помощь в выполнении диссертационной работы, зав. лаб. 191 ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН Никитову С.А. за предоставление помещения и оборудования для проведения экспериментов. Автор признателен коллективу лаборатории за плодотворное обсуждение полученных результатов. Автор благодарит сотрудников ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН Аксёнова В.А., Чаморовского Ю.К. за изготовление экспериментальных образцов активных волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Эспе, “Технология электровакуумных материалов. Том 2. Силикатные материалы”, М.-Л.: Энергия, 448 стр., (1968).
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. 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).
4. S. Girard, M. Vivona, A. Laurent, B. Cadier, C. Marcandella, T. Robin, E. Pinsard, A. Boukenter, Y. Ouerdane, “Radiation hardening techniques for Er/Yb doped optical fibers and amplifiers for space application”, *Optics Express*, Vol. **20**, No. 8, pp. 8457 – 8465, (2012).
5. 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).
6. 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**, 447 – 450 (2007).
7. V. V. Dvoyrin, V. M. Mashinsky, L. I. Bulatov, I. A. Bufetov, A. V. Shubin, M. A. Melkumov, E. F. Kustov, E. M. Dianov, A. A. Umnikov, V. F. Khopin, M. V. Yashkov, A. N. Guryanov, “Bismuth-doped-glass optical fibers — a new active medium for lasers and amplifiers”, *Optics Letters*, Vol. **31**, No. 20, pp. 2966 – 2968, (2006).
8. Y. Fujimoto and M. Nakatsuka, “Infrared Luminescence from Bismuth-Doped Silica Glass”, *Japan Journal of Applied Physics*, **40**, pp. L279 - L281, (2001).
9. X. Meng, J. Qiu, M. Peng, D. Chen, Q. Zhao, X. Jiang, C. Zhu, “Infrared broadband emission of bismuth-doped barium-aluminum-borate glasses”, *Optics Express*, Vol. **13**, No. 5, pp. 1635 – 1642, (2005).
10. T. Ohkura, Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, S. Young-Seok, “Local Structures of Bismuth Ion in Bismuth-Doped Silica Glasses Analyzed Using Bi L_{III} X-Ray Absorption Fine Structure”, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. **90**, No. 11, pp. 3596 – 3600, (2007).

11. Y. Fujimoto, “Local Structure of the Infrared Bismuth Luminescent Center in Bismuth-Doped Silica Glass”, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. **93**, No. 2, pp. 581 – 589, (2010).
12. I. Razdobreev, V. Ivanov, L. Bigot, M. Godlewski, E. Kustov, “Optically detected magnetic resonance in bismuth-doped silica glass” *Optics Letters*, Vol. **34**, No. 17, pp. 2691 – 2693, (2009).
13. B. Denker, B. Galagan, V. Osiko, I. Shulman, S. Sverchkov, E. Dianov, “Absorption and emission properties of Bi-doped Mg–Al–Si oxide glass system”, *Applied Physics B*, **95**, pp. 801 – 805, (2009).
14. B. Denker, B. Galagan, V. Osiko, S. Sverchkov, E. Dianov, “Luminescent properties of Bi-doped boro-alumino-phosphate glasses”, *Applied Physics B*, **87**, pp. 135 – 137, (2007).
15. V. O. Sokolov, V. G. Plotnichenko, V. V. Koltashev, E. M. Dianov, “Centres of broadband near-IR luminescence in bismuth-doped glasses”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **42**, 095410 (7pp), (2009).
16. M. Peng, J. Qiu, D. Chen, X. Meng, C. Zhu, “Superbroadband 1310 nm emission from bismuth and tantalum codoped germanium oxide glasses”, *Optics Letters*, Vol. **30**, No. 18, pp. 2433 – 2435, (2005).
17. T. Murata, T. Mouri, “Matrix effect on absorption and infrared fluorescence properties of Bi ions in oxide glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**, pp. 2403 – 2407, (2007).
18. J. Ren, L. Yang, J. Qiu, D. Chen, X. Jiang, C. Zhu, “Effect of various alkaline-earth metal oxides on the broadband infrared luminescence from bismuth-doped silicate glasses”, *Solid State Communications*, **140**, pp. 38 – 41, (2006).
19. M. Sharonov, A. Bykov, V. Petricevic, R. Alfano, “Spectroscopic study of optical centers formed in Bi-, Pb-, Sb-, Sn-, Te-, and In-doped germanate glasses”, *Optics Letters*, Vol. **33**, No. 18, pp. 2131 – 2133, (2008).
20. M. Peng, C. Zollfrank, L. Wondraczek, “Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature”, *Journal of Physics Condensed Matter*, **21**, pp. 285106 – 285111, (2009).
21. M. Peng, B. Sprenger, M. Schmidt, H. Schwefel, L. Wondraczek, “Broadband NIR photoluminescence from Bi-doped Ba₂P₂O₇ crystals: Insights into the nature of NIR-emitting Bismuth centers”, *Optics Express*, Vol. 18, No. 12, pp. 12852 – 12863, (2010).

22. M. Peng, G. Dong, L. Wondraczek, L. Zhang, N. Zhang, J. Qiu, "Discussion on the origin of NIR emission from Bi-doped materials", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **357**, pp. 2241 – 2245, (2011).
23. 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", *OSA / OFC/NFOEC, OMG2*, (2010).
24. 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).
25. 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).
26. G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, 3rd edition, (2001).
27. W.W. Chow, S.W. Koch, "Semiconductor-Laser Fundamentals", ISBN: 3-540-64166-1.
28. А.С. Курков, Е.М. Дианов, "Непрерывные волоконные лазеры средней мощности", *Квантовая электроника*, **34**, № 10, стр. 881 – 900, (2004).
29. A. S. Tanenbaum, D. J. Wetherall, "Computer Networks – the 5-th edition", *TK5105.5.T36*, p. 102, (2010).
30. C. J. Koester, E. Snitzer, "Amplification in a Fiber Laser", *Applied Optics*, 3: pp. 1182 – 1186, (1964).
31. M. Wang, X Fan, G. Xiong, "Luminescence of Bi³⁺ Ions and Energy Transfer From Bi³⁺ Ions to Eu³⁺ Ions in Silica Glasses Prepared by the Sol-Gel Process", *Journal of Physical Chemical Solids*, Vol. **56**, No. 6, pp. 859 – 862, (1995).
32. I. A. Bufetov, K. M. Golant, S. V. Firstov, A. V. Kholodkov, A. V. Shubin, E. M. Dianov, "Bismuth activated aluminosilicate optical fibers fabricated by surface-plasma chemical vapor deposition technology", *Applied Optics*, Vol. **47**, No. 27, pp. 4940 – 4944, (2008).
33. И. А. Буфетов, Е.М. Дианов и др., "Эффективный неодимовый одномодовый волоконный лазер, работающий в области 0.9 микрон", *Квантовая электроника*, **33**, № 12, стр. 1035 – 1037, (2003).
34. A.S. Kurkov, E.M. Dianov, O.I. Medvedkov, et al, "Efficient silica-based Ho³⁺ fibre laser for 2 μ spectral region pumped at 1.15 μ", *Electronics Letters*, Vol. **36**, No. 12, pp. 1015 – 1016, (2000).

35. D.C. Hanna, I.M. Jauncey, R.M. Percival, “Continuous-Wave Oscillation of a Monomode Thulium-Doped Silica Fiber Laser”, *Electronics Letters*, Vol. **24**, No. 19, pp. 1222 – 1223, (1988).
36. W.L. Barnes, R. I. Laming, E. J. Tarbox, P.R. Morkel, “Absorption and Emission Cross Section of Er^{3+} Doped Silica fibers”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. 27, No. 4, pp. 1004 – 1010, (1991).
37. H.M. Pask, R.J. Carman, D.C. Hanna, A.C. Tropper, C.J. Mckechnie, P.R. Barber, J.M. Daws, “Ytterbium-Doped Silica Fiber Lasers: Versatile Sources for the 1 – 1.2 μ Region”, *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, **1**, №1, pp. 2 – 13, (1995).
38. S. Otake, S. Koike, Y. Motohashi, “Dislocation Etch Pits on Various Crystal Planes with Higher Order Indices of Bismuth”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. **12**, No. 5, pp. 636 – 640, (1973).
39. J. Wu, D. Chen, X. Wu, J. Qiu, “Ultra-broad near-infrared emission of Bi-doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ optical fibers”, *Chinese Optics Letters*, **9**(7), pp. 071601, (2011).
40. T. Suzuki, Y. Ohishi, “Ultrabroadband near-infrared emission from Bi-doped $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glass”, *Applied Physics Letters*, **88**, 191912, (2006).
41. S. Zhou, H. Dong, H. Zeng, J. Hao, J. Chen, J. Qiu, “Infrared luminescence and amplification properties of Bi-doped $\text{GeO}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ glasses”, *Journal of Applied Physics*, **103**, 103532, (2008).
42. Q. Qian, Q. Y. Zhang, G. F. Yang, Z. M. Yang, Z. H. Jiang, “Enhanced broadband near-infrared emission from Bi-doped glasses by codoping with metal oxides”, *Journal of Applied Physics*, **104**, 043518, (2008).
43. M. Peng, B. Wu, N. Da, C. Wang, D. Chen, C. Zhu, J. Qiu, “Bismuth-activated luminescent materials for broadband optical amplifier in WDM system”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, pp. 1221 – 1225, (2008).
44. M. Peng, D. Chen, J. Qiu, X. Jiang, C. Zhu, “Bismuth-doped zinc aluminosilicate glasses and glass-ceramics with ultra-broadband infrared luminescence”, *Optical Materials*, **29**, pp. 556 – 561, (2007).
45. S. Khonthon, S. Morimoto, Y. Arai, Y. Ohishi, “Luminescence Characteristics of Te- and Bi-Doped Glasses and glass-Ceramics”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **115** [4], pp. 259 – 263, (2007).

46. W. Shen, J. Ren, S. Baccaro, A. Cemmi, G. Chen, “Broadband infrared luminescence in γ -ray irradiated bismuth borosilicate glasses”, *Optics Letters*, Vol. **38**, No. 4, pp. 516 – 518, (2013).
47. I. Razdobreev, L. Bigot, “On the multiplicity of Bismuth active centres in germano-aluminosilicate preform”, *Optical Materials*, Vol. **33**, No. 6, pp. 973 – 977, (2011).
48. S.V. Firstov, I.A. Bufetov, V.F. Khopin, A.V. Shubin, A.M. Smirnov, L.D. Iskhakova, N.N. Vechkanov, A.N. Guryanov, E.M. Dianov, “2 W bismuth doped fiber lasers in the wavelength range 1300 – 1500 nm and variation of Bi-doped fiber parameters with core composition”, *Laser Physics Letters*, DOI 10.1002/lapl.200910058, pp. 1 – 6, (2009).
49. I. Razdobreev, H. El Hamzaoui, L. Bigot, V. Arion, G. Bouwmans, A. Le Rouge, M. Bouazaoui, “Optical properties of Bismuth-doped silica core photonic crystal fiber”, *Optics Express*, Vol. **18**, No. 19, pp. 19479 – 19484, (2010).
50. I.A. Bufetov, E.M. Dianov, “Bi-doped fiber lasers”, *Laser Physics Letters*, Vol. **6**, No. 7, pp.487 – 504, (2009).
51. B. H. Chapman, E. J. R. Kelleher, K. M. Golant, S. V. Popov, J. R. Taylor, “Amplification of picosecond pulses and gigahertz signals in bismuth-doped fiber amplifiers”, *Optics Letters*, Vol. **36**, No. 8, pp. 1446 – 1448, (2011).
52. K. Murata, Y. Fujimoto, T. Kanabe, H. Fujita, M. Nakatsuka, “Bi-doped SiO₂ as a new laser material for an intense laser”, *Fusion Engineering and Design*, **44**, pp. 437 – 439, (1999).
53. Y.-S. Seo, C. Lim, “9.6 dB Gain at a 1310 nm Wavelength for a Bismuth-doped Fiber Amplifier”, *Journal of the Optical Society of Korea*, Vol. **11**, No. 2, pp. 63 – 66, (2007).
54. E.M. Dianov, V.V. Dvoyrin, V.M. Mashinsky, A.A. Umnikov, M.V. Yashkov, A.N. Gur'yanov, “CW bismuth fibre laser”, *Quantum Electronics*, Vol. **35**, No. 12, pp. 1083 – 1084, (2005).
55. I. A. Bufetov, S. V. Firstov, V. F. Khopin, O. I. Medvedkov, A. N. Guryanov, E. M. Dianov, “Bi-doped fiber lasers and amplifiers for a spectral region of 1300 – 1470 nm”, *Optics Letters*, Vol. **33**, No. 19, pp. 2227 – 2229, (2008).
56. I. Razdobreev, L. Bigot, V. Pureur, A. Favre, G. Bouwmans, M. Douay, “Efficient all-fiber bismuth-doped laser”, *Applied Physics Letters*, **90**, 031103, (2007).
57. E. M. Dianov, A. V. Shubin, M. A. Melkumov, O. I. Medvedkov, I. A. Bufetov, “High-power cw bismuth-fiber lasers”, *Journal of Optical Society of America B*, Vol. **24**, No. 8, pp. 1749 – 1755, (2007).

58. A. B. Rulkov, A. A. Ferin, S. V. Popov J. R. Taylor, I. Razdobreev, L. Bigot, G. Bouwmans, “Narrow-line, 1178nm CW bismuth-doped fiber laser with 6.4W output for direct frequency doubling”, *Optics Express*, Vol. **15**, No. 9, pp. 5473 – 5476, (2007).
59. M. P. Kalita, S. Yoo, J. Sahu, “Bismuth doped fiber laser and study of unsaturable loss and pump induced absorption in laser performance”, *Optics Express*, Vol. **16**, No. 25, pp. 21032 – 21038, (2008).
60. X. Meng, J. Qiu, M. Peng, D. Chen, Q. Zhao, X. Jiang, C. Zhu, “Near infrared broadband emission of bismuth-doped aluminophosphate glass”, *Optics Express*, Vol. **13**, No. 5, pp. 1628 – 1634, (2005).
61. J. Ren, D. Chen, G. Yang, Y. Xu, H. Zeng, G. Chen, “Near Infrared Broadband Emission from Bismuth–Dysprosium Codoped Chalcogenide Glasses”, *Chinese Physics Letters*, **24**, pp. 1958 – 1960, (2007).
62. G. Dong, X. Xiao, J. Ren, J. Ruan, X. Liu, J. Qiu, C. Lin, H. Tao, X. Zhao, Chin, “Broadband Infrared Luminescence from Bismuth-Doped $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ Chalcogenide Glasses”, *Chinese Physical Letters*, **25**, pp. 1891 – 1894, (2008).
63. G. Yang, D. Chen, J. Ren, Y. Xu, H. Zeng, Y. Yang, G. Chen, “Effects of Melting Temperature on the Broadband Infrared Luminescence of Bi-Doped and Bi/Dy Co-Doped Chalcogenide Glasses”, *Journal of American Ceramic Society*, **90**, pp. 3670 – 3672, (2007).
64. J. Ruan, L. Su, J. Qiu, D. Chen, J. Xu, “Bi-doped BaF_2 crystal for broadband near-infrared light source”, *Optics Express*, Vol. **17**, No. 7, pp. 5163 – 5169, (2009).
65. L. Su, J. Yu, P. Zhou, H. Li, L. Zheng, Y. Yang, F. Wu, H. Xia, J. Xu, “Broadband near-infrared luminescence in γ -irradiated Bi-doped α - BaB_2O_4 single crystals”, *Optics Letters*, Vol. **34**, No. 16, pp. 2504 – 2506, (2009).
66. S.K. Ghoshal, M.R. Sahar, M.S. Rohani, S. Sharma, “Temperature dependent luminescence in erbium-doped zinc tellurite glass: A model investigation”, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, Vol. **49**, pp. 509 – 515, (2011).
67. D.A. Dvoretzky, I.A. Bufetov, V.V. Vel'miskin, A.S. Zlenko, V.F. Khopin, S.L. Semenov, A.N. Guryanov, L.K. Denisov, E.M. Dianov, “Thermal behavior of NIR active centers in Bi-doped optical fibers”, arXiv:1201.5704, (2012).
68. Б. Я. Свешников, «Тушение флуоресценции растворов посторонними веществами как метод исследования кинетики бимолекулярных реакций в растворах», *Успехи физических наук*, Том XLVI, вып. 3, стр. 331 – 347, (1952).

69. K. Mochizuki, Y. Namihira, H. Yamamoto, "Transmission Loss Increase in Optical Fibers Due to Hydrogen Permeation", *Electronics Letters*, Vol. **19**, No. 18, pp. 743 – 745, (1983).
70. N. Uesugi, Y. Murakami, C. Tanaka, Y. Ishida, Y. Mitsunaga, Y. Negishi, N. Uchida, "Infra-red Optical Loss Increase for Silica Fiber in Cable Filled With Water", *Electronics Letters*, Vol. **19**, No. 19, pp. 762 – 764, (1983).
71. K. Mochizuki, Y. Namihira, M. Kuwazura, Y. Iwamoto, "Behavior of Hydrogen Molecules Adsorbed on Silica in Optical Fibers", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. **QE-20**, No. 7, pp. 694 – 697, (1984).
72. J. Stone, A. R. Chraplyvy, C. A. Burrus, "Gas-in-glass-a new Raman-gain medium: molecular hydrogen in solid-silica optical fibers", *Optics Letters*, Vol. **7**, No. 6, pp. 297 – 299, (1982).
73. C. M. Hartwig, "Raman scattering from hydrogen and deuterium dissolved in silica as a function of pressure", *Journal of Applied Physics*, Vol. **47**, No. 3, pp. 956 – 959, (1976).
74. J. Stone, A.R. Chraplyvy, J.M. Wiesenfeld, C.A. Burrus, "Overtone Absorption and Raman Spectra of H₂ and D₂ in Silica Optical Fibers", *AT&T Bell Laboratories Technical Journal*, Vol. **63**, No.6, pp. 991 – 1000, (1984).
75. J. Stone, "Interactions of Hydrogen and Deuterium with Silica Optical Fibers", *Journal of Lightwave Technology*, Vol. **LT-5**, No. 5, pp. 712 – 733, (1987).
76. J.E. Shelby, "Protonic species in vitreous silica", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. **179**, pp. 138 – 147, (1994).
77. N. Shibata, K. Noguchi, N. Uesugi, S. Seikai, "Physical Solubility and Activation Energy for Molecular Hydrogen into an Optical Fiber", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. **24**, No. 3, pp. L196 – L198, (1985).
78. P.L. Swart, A.A. Chitchebakov, W.L. Joubert, M.G. Shyagin, "In-situ monitoring of hydrogen concentration in optical fiber during loading Swart", *Proceedings of SPIE, Optical Fiber and Planar Waveguide Technology II*, Vol. **4904**, pp. 297 – 306, (2002).
79. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Oxford: Clarendon Press, 414 p., (1975).
80. D. L. Griskom, "Thermal bleaching of X-ray-induced defect centers in high purity fused silica by diffusion of radiolytic molecular hydrogen", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **68**, pp. 301 – 325, (1984).

81. T. L. Hill, "Introduction to Statistical Thermodynamics", Addison-Wesley series in chemistry, pp. 124 – 146, (1960).
82. J. E. Shelby, "Molecular diffusion and solubility of hydrogen isotopes in vitreous silica", Journal of Applied Physics, Vol. **48**, No.8, (1977).
83. P. L. Studt, J. F. Shackelford, R. M. Fulrath, "Solubility of Gases in Glass – A Monatomic Model", Journal of Applied Physics, **41**, pp. 2777 – 2780, (1970).
84. J. F. Shackelford, P. L. Studt, R. M. Fulrath, "Solubility of Gases in Glass. II. He, Ne, and H₂ in Fused Silica", Journal of Applied Physics, Vol. **43**, No. 4, pp. 1619 – 1626, (1972).
85. K. Noguchi, N. Shibata, N. Uesugi, Y. Negishi, "Loss Increase for Optical Fibers Exposed to Hydrogen Atmosphere", Journal of Lightwave Technology, Vol. **Lt-3**, No. 2, pp. 236 – 243, (1985).
86. H. Churchill, "Low-temperature infrared spectroscopy of H₂ in solid C₆₀", an Honors Thesis presented to the Department of Physics and Astronomy of Oberlin College, 101 pages, (2006).
87. A. Othonos, "Fiber Bragg gratings", Review of Scientific Instruments, Vol. **68**, No. 12, pp. 4309 – 4341, (1997).
88. D.S. Starodubov, E.M. Dianov, S.A. Vasiliev, A.A. Frolov, O.I. Medvedkov, A.O. Rybaltovskii, V.A. Titova, "Hydrogen Enhancement of Near-UV Photosensitivity of Germanosilicate Glass", SPIE, Vol. **2998**, pp. 111 – 121, (1997).
89. R. M. Atkins, P. J. Lemaire, T. Erdogan, V. Mizrahi, "Mechanisms of Enhanced UV Photosensitivity via Hydrogen Loading in Germanosilicate Glasses", Electronics Letters, Vol. **29** No. 14, pp. 1234 – 1235, (1993).
90. A. R. Chraplyvy, J. Stone, "Synchronously pumped D₂ gas-in-glass fiber Raman laser operating at 1.56 μm", Optics Letters, Vol. **9**, No. 6, pp. 241 – 242, (1984).
91. D.P. Poullos, J.P. Spoonhower, N.P. Bigelow, "Influence of oxygen deficiencies and hydrogen-loading on defect luminescence in irradiated Ge-doped silica glasses", Journal of Luminescence, Vol. **101**, pp. 23 – 33, (2003).
92. Burshtein A.I., "Energy quenching kinetics beyond the rate concept", Journal of Luminescence, Vol. **93**, pp. 229 – 241, (2001).
93. M. V. Smoluchowski, "Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen," Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. **92**, pp. 129 – 168, (1917).

94. A. I. Burshtein, “Unified theory of photochemical charge separation”, *Advances in Chemical Physics*, Vol. **114**, pp. 419 – 587, (2000).
95. A. I. Burshtein, “Contact and Distant Luminescence Quenching in Solutions”, *Advances in Physical Chemistry*, Vol. **2009**, 34 pages, doi:10.1155/2009/214219, (2009).
96. R. Kohlrausch, “Theorie des elekirkhen Riickstundes in der Leidener Flasche”, *Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff)*, Vol. **167** No. 1, pp. 56 – 82, (1854).
97. G. Williams, D.C. Watts, “Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function”, *Trans. Faraday Soc.*, Vol. **66**, pp. 80 – 85, (1970).
98. J. Laherrere, D. Sornette, “Stretched exponential distributions in nature and economy: «Fat tails» with characteristic scales”, *European Physics Journal B2*, Vol. **2**, pp. 525 – 539, (1998).
99. J. C. Phillips, “Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses”, *Rep. Prog. Phys.*, Vol. **59**, pp. 1133–1207, (1996).
100. J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas, V. Grivickas, “Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO₂”, *Journal of Applied Physics*, Vol. **86**, pp. 6128 – 6134, (1999).
101. Reuven Chen, “Apparent stretched-exponential luminescence decay in crystalline solids”, *Journal of Luminescence*, Vol. **102–103**, pp. 510 – 518, (2003).
102. V. N. Soloviev, A. Eichhöfer, D. Fenske, U. Banin, “Size-Dependent Optical Spectroscopy of a Homologous Series of CdSe Cluster Molecules”, *Journal of American Chemical Society*, Vol. **123**, pp. 2354 – 2364, (2001).
103. S.A. Rice, “Diffusion-Limited Reactions” in: C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, R.G. Compton (Eds.), *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. **25**, Elsevier, (1985).
104. T. Förster, “Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie” *Z. Naturforsch. 4a*, pp. 321 – 327, (1949).
105. B.Y. Sveshnikov, V.I. Shirokov, “Variation of the Mean Lifetime and Yield of Luminescence in the Process of Quenching as a Function of the Law of Molecular Interaction”, *Optics and Spectroscopy*, Vol. **12**, p. 320, (1962).
106. M. Inokuti, F. Hirayama, “Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence”, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. **43**, pp. 1978 – 1989, (1965).
107. D.L. Huber, “Two-state model for sub-exponential fluorescence”, *Journal of Luminescence*, Vol. **86**, pp. 95 – 99, (2000).

108. A.J. Garcia-Adeva, D.L. Huber, “Two state model for sub-exponential fluorescence revisited”, *Journal of Luminescence*, Vol. **92**, pp. 65 – 72, (2001).
109. A. Jurlewicz, K. Weron, “A general probabilistic approach to the universal relaxation response of complex systems”, *Cellular and Molecular Biology Letters*, Vol. **4**, pp. 55 – 86, (1999).
110. 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).
111. M.N. Berberan-Santos, E.N. Bodunov, B. Valeur, “Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions 1. Kohlrausch decay function (stretched exponential)”, *Chemical Physics*, Vol. **315**, pp. 171 – 182, (2005).
112. 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*, Ed. Pacchioni G. et al. Kluwer Academic Publishers, pp. 427 – 452, (2000).
113. H. M. Presby, I. P. Kaminow, “Binary silica optical fibers: refractive index and profile dispersion measurements”, *Applied Optics*, Vol. **15**, Issue 12, pp. 3029 – 3036, (1976).
114. J. W. Fleming, D. L. Wood, “Refractive index dispersion and related properties in fluorine doped silica”, *Applied optics*, Vol. **22**, No. 19, pp. 3102 – 3104, (1983).
115. E. M. Dianov, K. M. Golant, V. I. Karpov, R. R. Khrapko, A. S. Kurkov, V. N. Protopopov, “Efficient amplification in erbium-doped high-concentration fibers fabricated by reduced-pressure plasma CVD”, *OFC '95 Technical Digest*, pp. 174 – 175, (1995).
116. A.P. Bazakutsa, K.M. Golant, “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).
117. 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**, № 6, стр. 1 – 9, (2012).
118. Л. И. Булатов, В. М. Машинский, В. В. Двойрин, А. П. Сухоруков, “Спектроскопическое исследование висмутовых центрах в алюмосиликатных световодах”, *Журнал радиоэлектроники (электронный журнал)*, Т. **3**, (2009), <http://jre.cplire.ru/alt/mar09/4/text.pdf>

119. S. V. Firstov, V. F. Khopin, I. A. Bufetov, E. G. Firstova, A. N. Guryanov, E. M. Dianov, “Combined excitation-emission spectroscopy of bismuth active centers in optical fibers”, *Optics Express*, Vol. **19**, No. 20, pp. 19551 – 19561, (2011).
120. A.P. Bazakutsa, K.M. Golant, “Near-infrared luminescence of bismuth in fluorine-doped-core silica fibres”, *Optics Express*, Vol. **23**, No. 3, pp. 3818 – 3830, (2015).
121. A. P. Bazakutsa, O. V. Butov, and K. M. Golant. “Influence of Hydrogen Loading on Active Fibers”, *Optical Fiber Communication Conference, Poster Session II (JTh2A)*, 17-21 March, (2013).
122. V. S. Efimchenko, V. K. Fedotov, M. A. Kuzovnikov, A. S. Zhuravlev, and B. M. Bulychev, “Hydrogen Solubility in Amorphous Silica at Pressures up to 75 kbar”, *The journal of physical chemistry B*, Vol. **117**, pp. 422 – 425, (2013).
123. X. Xu, W. Yang, C. Song, J. Liu and L. Lin, “Hydrogen Separation by Zeolite Membranes”, *Fuel chemistry Division Preprints*, Vol. **48**, No. 1, pp. 284 – 285, (2003).