

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВИСМУТОВЫХ ЦЕНТРОВ В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СВЕТОВОДАХ

Л. И. Булатов*, В. М. Машинский**, В. В. Двойрин**, А. П. Сухоруков*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет

**Научный Центр Волоконной Оптики РАН

Получена 18 марта 2009 г.

Обнаружено изменение формы и спектрального положения полос люминесценции алюмосиликатных световодов, легированных висмутом, в зависимости от длины волны возбуждения, что подтверждает многокомпонентную структуру спектров как «красной», так и ИК люминесценций. Определены абсорбционные и излучательные переходы и уточнена схема энергетических уровней в рамках модели трех модификаций одного висмутового центра, находящегося в разных окружениях в сетке алюмосиликатного стекла. Впервые показана возможность увеличения интенсивности красной и инфракрасной люминесценции висмутовых центров в алюмосиликатных световодах под действием лазерного излучения на длинах волн 514, 532 и 244 нм. Показано, что облучение световодов, насыщенных молекулярным водородом, приводит к дальнейшему увеличению интенсивности инфракрасной люминесценции.

Ключевые слова: спектроскопия, волоконные световоды, люминесценция.

1. ВВЕДЕНИЕ

Широкополосная инфракрасная люминесценция, наблюдающаяся в различных стеклах и волоконных световодах, легированных висмутом в небольших концентрациях, и обусловленная активными висмутовыми центрами открывает новые возможности в освоении второго и третьего окна прозрачности волоконно-оптических систем связи. Так, на основе алюмосиликатных и фосфорогерманосиликатных световодов, активированных висмутом, была продемонстрирована лазерная генерация в спектральном диапазоне от 1150 до 1470 нм [1,2,3]. Однако эффективность висмутовых волоконных лазеров невелика (не более 30% в диапазоне 1140-1200 нм и 0.15-4% в области 1300-1470 нм при комнатной температуре) по сравнению с волоконными лазерами на основе световодов, легированных

редкоземельными элементами [2,3,4]. В частности, это обусловлено недостаточно глубокими спектроскопическими исследованиями природы люминесценции в стеклах.

Несмотря на интенсивные исследования, до настоящего момента не создана модель висмутовых центров, убедительно описывающая спектроскопические свойства стекол, активированных висмутом. Ионы Bi^+ [5], Bi^{2+} [6], Bi^{5+} [7], нейтральные и отрицательно заряженные димеры Bi_2 , Bi_2^- и Bi_2^{2-} [8,9], молекула BiO [10,11], комплексы вида $\{[\text{AlO}_{4/2}]^-, \text{Bi}^+\}$ [12] и BiO_4 [13] были предложены в качестве возможных источников ИК люминесценции (максимум полосы в области 1150-1350 нм) и «красной» люминесценции (максимум полосы при 740 нм). В свою очередь, источником люминесценции в видимом диапазоне могут быть ионы Bi^{2+} [14,15] и Bi^{5+} [16], причем ИК и «красная» люминесценции могут быть связаны с одним и тем же ионом висмута [13,16] или с разными ионами [14,15]. Обсуждается возможность одновременного присутствия нескольких активных ионов в стекле [14] или наличие нескольких конфигураций одного иона, находящегося в разных окружениях [5].

Существенно новая информация о природе активных висмутовых центров (АВЦ) может быть получена при изучении внешних воздействий на люминесцентные свойства стекол и волоконных световодов, легированных висмутом. Однако такого рода работ опубликовано немного. Так, работа [17] посвящена исследованию влияния высокотемпературного отжига и насыщения водородом на оптические свойства заготовок и световодов.

Недавно нами были проведены исследования влияния температуры на оптические свойства АВЦ, что дало возможность определить параметры абсорбционных и люминесцентных переходов и предложить модель трех модификаций одного висмутового центра, находящегося в трех разных окружениях в матрице алюмосиликатного стекла [18].

В данной работе исследуются люминесцентные свойства АВЦ в зависимости от длины волны излучения возбуждения с целью получения новой информации для подтверждения и уточнения предложенной модели трех модификаций одного висмутового центра в алюмосиликатном стекле. Также исследуется влияние УФ и видимого облучений на абсорбционные и люминесцентные свойства этих центров.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В данной работе использовались два алюмосиликатных световода, легированных висмутом и изготовленных методом MCVD. Они имели следующий состав сердцевины (мол.%): №50 – $95.4\text{SiO}_2-3.6\text{Al}_2\text{O}_3-1.0\text{GeO}_2$, №U13 – $96.0\text{SiO}_2-4.0\text{Al}_2\text{O}_3$. Концентрация

висмута в обоих световодах была менее 0.02ат.%, внешний диаметр световодов 125 мкм, диаметр сердцевин ~10 мкм.

Спектры оптических потерь измерялись стандартным методом сравнения интенсивностей выходящего излучения на длинном и коротком отрезках световода, при этом в сердцевину световода вводилась малая мощность излучения ($\sim 10^{-11}$ Вт). Для измерения спектров в световодах с высокими оптическими потерями (100-400 дБ/м) к исследуемому волокну длиной ~10 см приваривался отрезок вспомогательного одномодового световода с низкими потерями длиной около 1 м. В дальнейшем производилась нормировка полученного спектра на опорный спектр вспомогательного световода и сварки. Оптические потери в диапазоне 400-10000 дБ/м измерялись в объемных образцах толщиной 1 мм, изготовленных из тех же заготовок, из которых были вытянуты соответствующие световоды.

Возбуждение люминесценции осуществлялось в торец световода. Измерение спектров люминесценции в световоде осуществлялась из выходного торца, при этом длина световода составляла 1-10 см в зависимости от спектрального диапазона для уменьшения искажения спектров вследствие перепоглощения. При этом в световоде поглощалось ~10% мощности возбуждающего излучения. Спектры люминесценции в заготовке измерялись в направлении, перпендикулярном оси заготовки. При измерении спектров люминесценции в зависимости от длины волны возбуждения входная мощность излучения поддерживалась постоянной. В качестве источников возбуждающего излучения использовались Kr^+-Ar^+ лазер (454 - 676.4 нм), Ti^{3+} :сапфир лазер (730 - 855 нм), Nd^{3+} :YAG лазер (1064 нм), а так же лазерные диоды (900 и 970 нм). Измерения спектров люминесценции проводились на спектрофотометре Ando (Япония), модель 6317, в диапазоне 600-1700 нм.

Для УФ и видимого облучений использовались источники непрерывного излучения на длине волны 514 нм (Kr^+-Ar^+ лазер) и 244 нм (Ar^+ лазер с удвоением частоты) и импульсного излучения на длине волны 532 нм (Nd^{3+} :YAG-лазер с удвоением частоты с длительностью импульса 100пс, частота повторений 1.2кГц). Несколько метров световода насыщались водородом при температуре 100°C и давлении 120 атм в течении 20 часов.

Все измерения проводились при комнатной температуре. На рис. 1а приведен спектр поглощения для световода №50 с указанием длин волн возбуждающего излучения. На рис. 1б представлен спектр поглощения для световода №U13 с указанием длин волн УФ и видимого облучений.

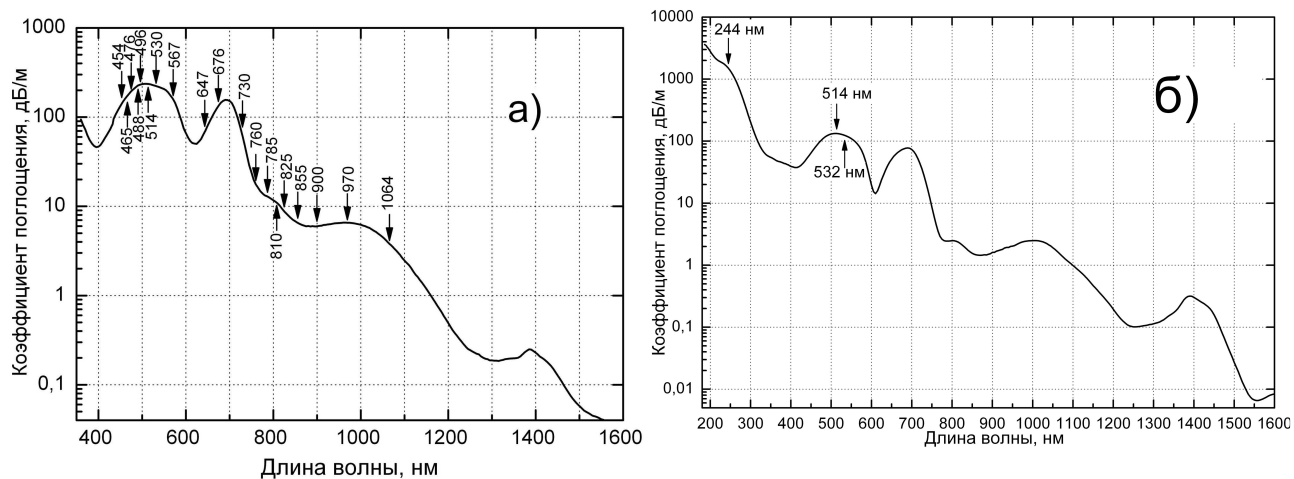


Рис. 1. Спектры оптических потерь световода №50 с указанием длин волн возбуждающего излучения (а) и световода №U13 с указанием длин волн УФ и видимого облучений (б).

ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

3.1 Спектры люминесценции АВЦ в алюмосиликатном световоде и заготовке

Спектры люминесценции, измеренные в световоде и заготовке №50 в зависимости от длины волны возбуждения при фиксированной мощности возбуждающего излучения, представлены на рис. 2.

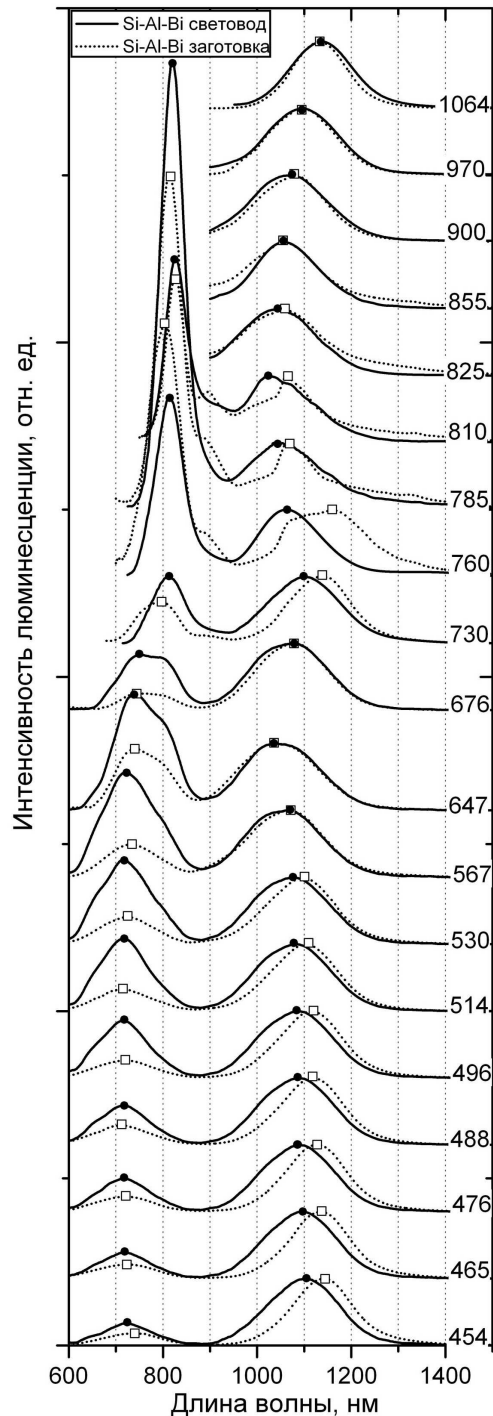


Рис.2 Нормированные на интенсивность ИК полосы спектры люминесценции световода и заготовки (указаны длины волн возбуждающего излучения). Круглые и квадратные символы – максимумы полос люминесценции в световоде и в заготовке, соответственно.

Видно, что спектры световода и заготовки отличаются друг от друга, наиболее существенно при возбуждении на длинах волн 730-810 нм. В спектрах люминесценции заготовки, в отличие от спектра люминесценции световода, обнаружена новая полоса с максимумом на 900 нм, наблюдаются полосы с максимумами 1070 и 1160 нм, полоса на ~1350 нм заметно более интенсивна. Отдельно необходимо отметить интенсивную полосу люминесценции с максимумом на 810 нм при возбуждении в диапазоне 760-810 нм.

Существенные отличия в спектрах люминесценции в световоде и заготовке наблюдались в работах [17, 19], где наблюдаемые различия объяснялись влиянием высокотемпературной обработки заготовки в бескислородных условиях в процессе вытяжки световодов. Однако, учитывая аналогичные по температуре условия при схлопывании заготовки и вытяжке световодов, более существенной причиной различий в спектрах световода и заготовки, по видимому, является скорость остывания световодов в процессе вытяжки, которая на несколько порядков превышает скорость охлаждения стекла заготовки, что приводит к замораживанию структуры стекла в световодах, характерной для существенно более высоких температур.

Можно отметить, что в алюмосиликатных световодах, легированных висмутом, также была обнаружена полоса люминесценции с максимумом на 1430 нм при возбуждении на 1370 нм [2]. Полосы люминесценции на 900 и 1430 нм могут принадлежать одному висмутовому центру, однако соответствующие им полосы поглощения к настоящему моменту не обнаружены, поэтому природа новых полос люминесценции и их принадлежность какому-либо центру требует дальнейшего исследования.

Кроме того, длина волны возбуждающего излучения влияет на положение максимумов полос люминесценции (рис. 3). Так максимум «красной» люминесценция может сдвигаться от 715 до 825 нм, а ИК люминесценции – от 1087 до 1137 нм.

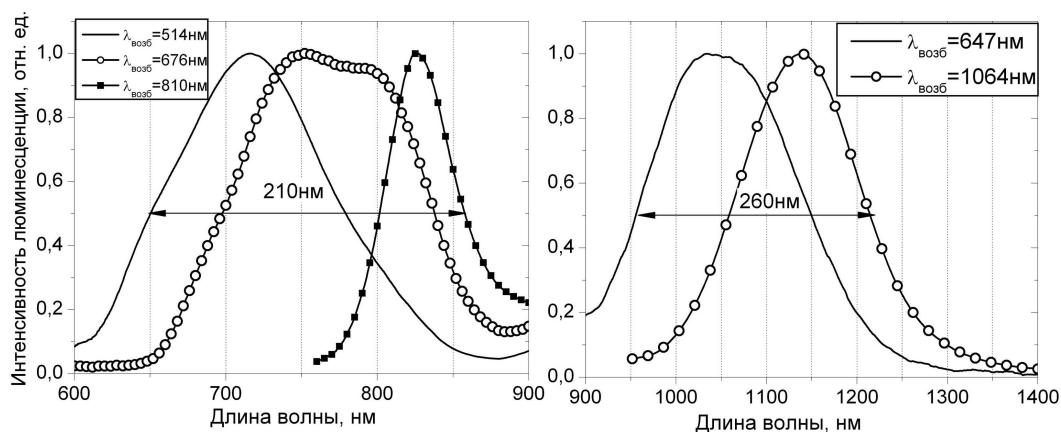


Рис. 3 Предельные изменения спектров «красной» и ИК люминесценций световода при изменении длины волны возбуждающего излучения.

3.2 Спектры возбуждения полос люминесценции АВЦ

В работе [18] нами были определены параметры абсорбционных и люминесцентных переходов и предложена модель трех модификаций ($ABЦ_i$, $i=1, 2, 3$) одного висмутового центра в алюмосиликатном стекле. Рассмотрим поглощение и испускание фотонов одной из модификаций центра относительно полного (суммарного) поглощения и испускания фотонов на данной длине волны. Тогда:

$$\frac{N_{ABЦi}}{N_{полн}} \sim \frac{M_{ABЦi}^{красн} + M_{ABЦi}^{ИК}}{M_{полн}}, \quad (1)$$

где $N_{ABЦi}$ – количество поглощенных фотонов, $M_{ABЦi}^{красн} + M_{ABЦi}^{ИК}$ – количество излученных фотонов в полосах «красной» и ИК люминесценции для центра $ABЦi$, $N_{полн}$ – полное количество поглощенных фотонов, $M_{полн}$ – полное количество излученных фотонов в световоде. Соотношение (1) справедливо, если исключить процессы поглощения из возбужденного состояния и ап-конверсии [20,21], поэтому спектры люминесценции измерялись при малой мощности возбуждения ~10-15 мВт.

Количество (M') излученных фотонов в спектральном диапазоне $d\nu$ связано с интенсивностью люминесценции $I_{люм}(\nu)$ следующим выражением [22]:

$$I_{люм}(\nu)d\nu = M' h \nu d\nu$$

Интенсивность люминесценции $I_{люм}(\lambda)$ измерялась в единицах мощности в спектральном диапазоне длин волн $d\lambda$, поэтому:

$$I_{люм}(\lambda)d\lambda = \frac{I_{люм}(\lambda)}{\nu^2} d\nu = I_{люм}(\nu)d\nu$$

Следовательно, полное количество излученных фотонов в световоде ($M_{полн}$) можно представить в виде:

$$M_{полн} = \int \frac{I_{люм}(\lambda)}{\nu^3} d\nu$$

Далее, спектры $\frac{I_{люм}(\lambda)}{\nu^3}$ были аппроксимированы набором из 6 гауссовых функций (G_j) в соответствии с работой [18]. Согласно предложенной модели, каждый центр $ABЦi$ имеет два излучательных перехода в видимой и ИК областях спектра. Тогда можно записать:

$$M_{полн} = \int \frac{I_{люм}(\lambda)}{\nu^3} d\nu = \int \sum_{j=1}^6 \Gamma_j d\nu = \sum_{j=1}^6 M_j = \sum_{i=1}^3 (M_{ABЦi}^{красн} + M_{ABЦi}^{ИК})$$

Ошибки в определении параметров компонент составляли 1-3%, что соответствовало точности измерений спектров люминесценции (порядка 1-5% в зависимости от спектрального диапазона).

Полное количество поглощенных фотонов ($N_{полн}$) пропорционально коэффициенту поглощения $\alpha_{полн}$, поэтому спектры поглощения $\alpha_{полн}(\nu)$ также были аппроксимированы набором из 9 гауссовых функций (Γ_k), поскольку каждый центр $ABЦi$ характеризуется тремя абсорбционными переходами в видимой и ИК областях спектра. В итоге можно записать:

$$N_{полн} \sim \alpha_{полн}(\nu) \sim \sum_{k=1}^9 \Gamma_k(\nu) \sim \sum_{k=1}^9 N_k \sim \sum_{i=1}^3 N_{ABЦi}$$

На рис. 4 представлены зависимости количества излученных фотонов от длины волны возбуждающего излучения для 6 гауссовых полос, которыми были аппроксимированы каждый из 19 измеренных спектров люминесценции. Сопоставление полученных зависимостей позволяет более точно идентифицировать переходы, принадлежащие одному $ABЦ$. Например, для $ABЦ2$ излучательные переходы с максимумом на 685 и 1148 нм имеют схожую зависимость количества излученных квантов от длины волны возбуждения. Этим излучательным переходам соответствуют три абсорбционных перехода с максимумами на 460, 695 и 1010 нм. Аналогичные сопоставления можно провести для $ABЦ1$ и $ABЦ3$.

Таким образом, были определены спектры возбуждения соответствующих полос люминесценции, исчисленные в излученных квантах, которые пропорциональны нормированными спектрами поглощения для каждого $ABЦ$. Данный результат подтверждает корректность предложенных аппроксимаций и позволяет определить набор абсорбционных и люминесцентных переходов, принадлежащих каждому $ABЦ$.

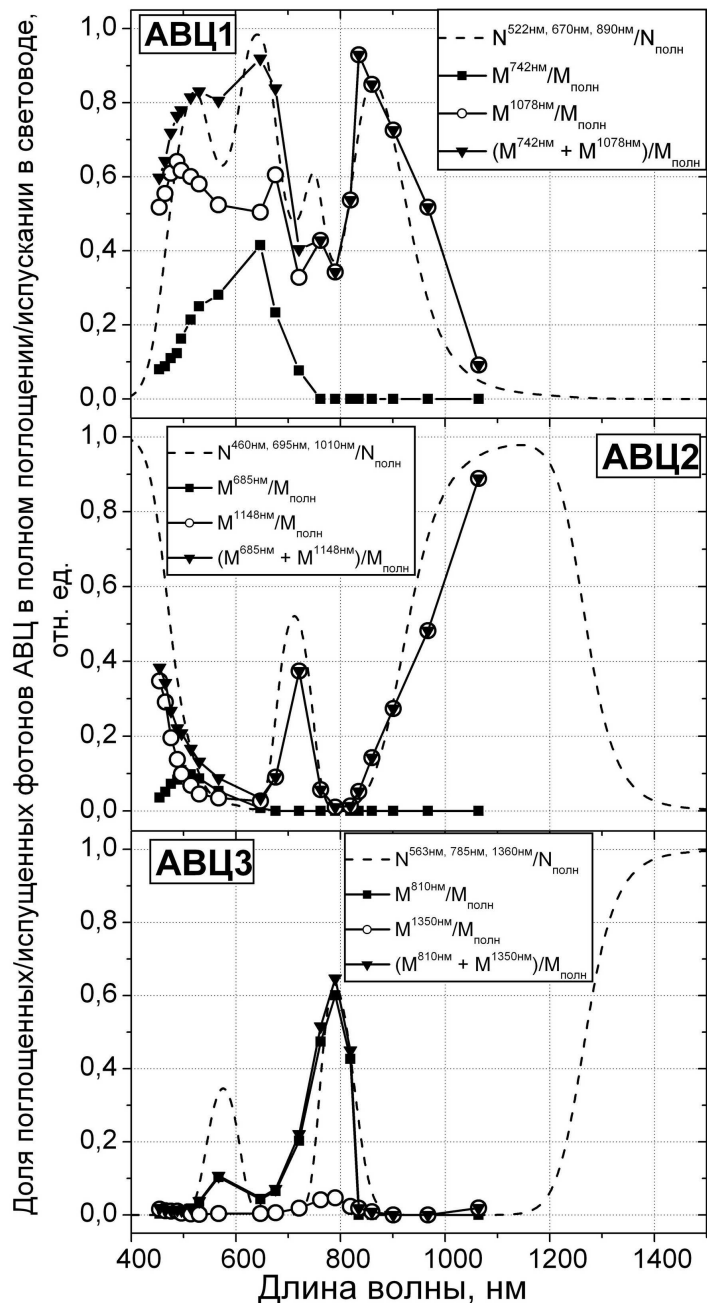


Рис. 4 Отношение количества поглощенных ($N_{ABЦi}$) и испущенных ($M_{ABЦi}^{красн} + M_{ABЦi}^{ИК}$) фотонов центра $ABЦ i$ к полному количеству поглощенных ($N_{полн}$) и испущенных ($M_{полн}$) фотонов в световоде в зависимости от длины волны возбуждения. В верхнем индексе параметров N и M в нм указаны спектральные положения максимумов рассматриваемых полос при поглощении или излучении, принадлежащих одному $ABЦ$.

Полученные результаты позволили уточнить схему энергетических переходов для трех $ABЦ$, предложенную нами в работе [18]. Согласно новым данным, переход на длине волны 522 нм (S_3) соответствует излучательным переходам центра $ABЦ1$, а переход 460 нм (S_3) – излучательным переходам центра $ABЦ2$. Полученные данные позволили провести более точную аппроксимацию гауссовыми функциями спектров поглощения и

уточнить спектральные положения уровней S_1 и S_2 для центров АВЦ1 и АВЦ2. При этом температурные зависимости параметров гауссовых компонент в спектрах поглощения для каждого центра по-прежнему имеют подобный характер, а именно, интенсивности полос поглощения для центра АВЦ1 уменьшаются с ростом температуры, а для центра АВЦ2, наоборот, увеличиваются.

Схожая зависимость количества излученных квантов от длины волны возбуждения для переходов на длине волны 742 нм и 1078 нм позволяет предположить, что данные переходы принадлежат центру АВЦ1 (рис. 5). Аналогично, переход на длине волны 685 нм соответствует излучательному переходу 1148 нм центра АВЦ2.

Уточненная схема энергетических переходов для трех АВЦ с указанием энергий и ширин состояний, а также длин волн переходов представлена на рис. 5.

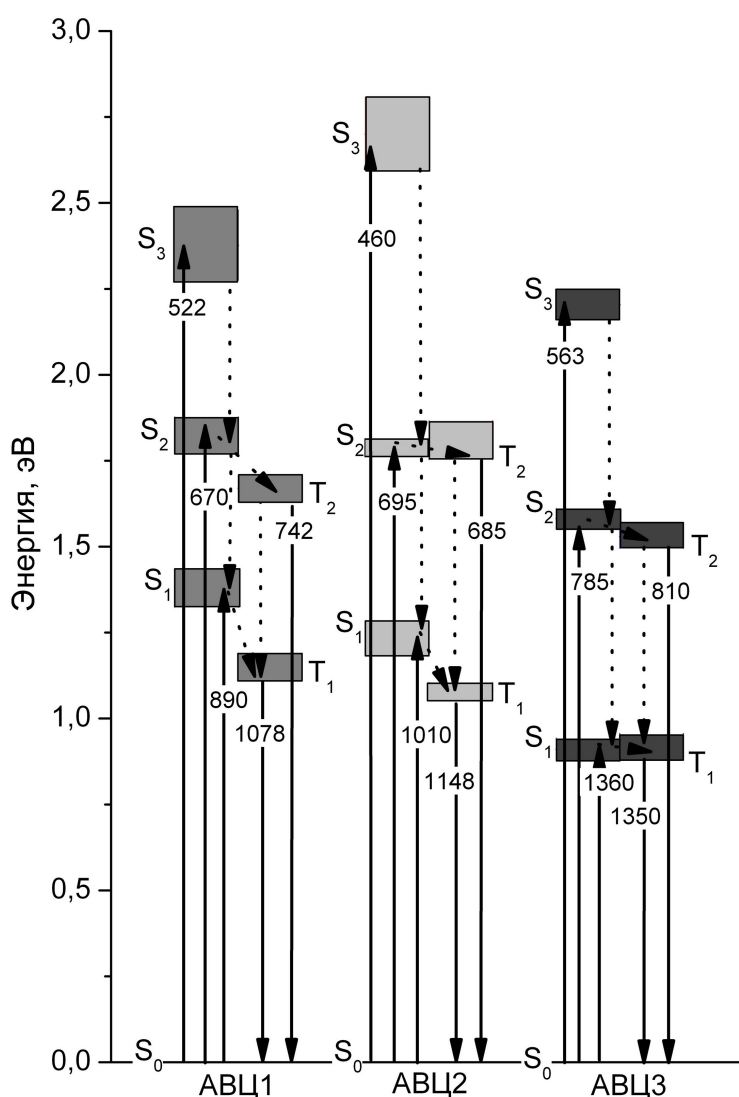


Рис. 5 Схема энергетических переходов для трех АВЦ в алюмосиликатном стекле. Высота прямоугольников соответствует ширине полос поглощения и люминесценции, сплошные линии обозначают переходы при поглощении и испускании, пунктирные линии – безызлучательные переходы, цифрами указаны длины волн переходов в нм.

4. ИЗМЕНЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ВИСМУТОВЫХ ЦЕНТРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО И ВИДИМОГО ИЗЛУЧЕНИЙ

4.1 Облучение на длинах волн 514 и 532 нм

В эксперименте исследовался алюмосиликатный световод №U13, легированный висмутом, до и после насыщения водородом и облучения с дозой до 800 МДж/см², что соответствует облучению световода в течение 3 часов со средней мощностью 100 мВт (излучение вводилось в торец световода). Облучение световодов мощным лазерным излучением приводит к изменению как спектров поглощения (рис. 6), так и спектров люминесценции (рис. 7).

Спектр поглощения облученного световода существенно отличается от исходного спектра. Наиболее сильное увеличение поглощения наблюдается в области до 450 нм, что является следствием роста полос поглощения на 330 и 250 нм. По-видимому, с этим связан общий рост поглощения в области 450-800 нм. В структуре сложной полосы поглощения на 700 нм заметнее проявляется компонента ~670 нм, что подтверждает наличие двух компонент в этой полосе. Также, очевидно относительно более интенсивной становится полоса на ~520 нм.

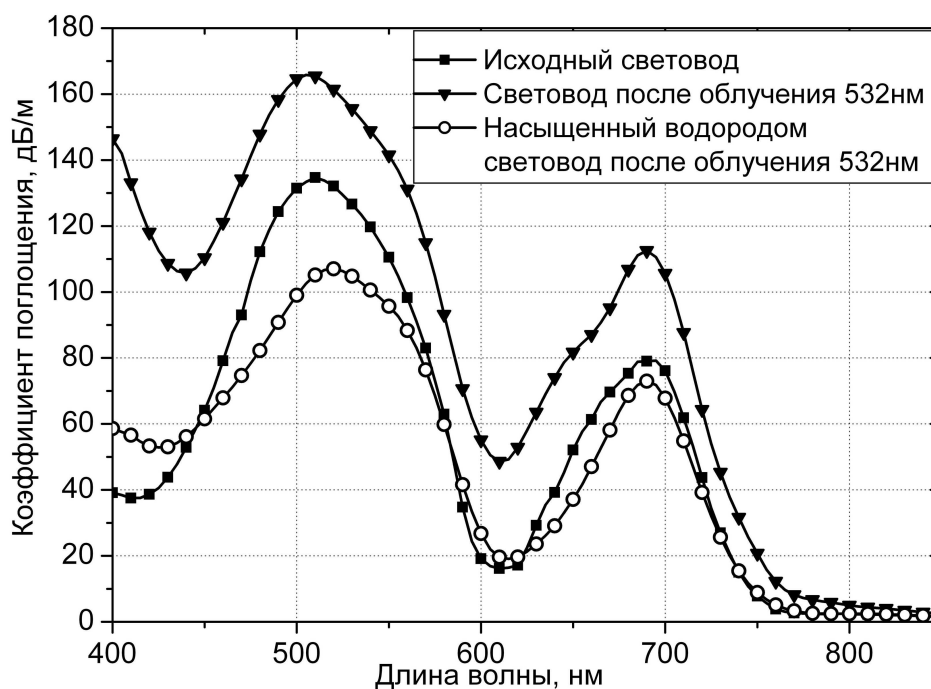


Рис. 6 Спектры поглощения световода до и после облучения, а также после насыщения водородом и последующего облучения на длине волны 532 нм.

Насыщение водородом и последующее облучение световода, наоборот, приводят к уменьшению интенсивности полос поглощения. При этом наиболее сильно уменьшаются полосы на ~ 520 нм и ~ 670 нм.

Значительные изменения наблюдаются в спектрах люминесценции. В облученном световоде при возбуждении в полосу поглощения ~ 700 нм наблюдается интенсивный рост «красной» люминесценции по сравнению с необлученным световодом. Интенсивность люминесценции с максимумом на ~ 720 нм линейно зависит от дозы облучения (рис. 8). Отметим, что при облучении световода импульсным источником (с пиковой мощностью на два порядка больше средней мощности непрерывного лазера) увеличение интенсивности люминесценции также линейно зависит от дозы облучения. Помимо роста «красной» люминесценции увеличивается коротковолновая компонента ИК люминесценции (1080 нм) в облученном световоде.

При возбуждении в области полос поглощения на 500 и 1000 нм существенных отличий между спектрами люминесценции облученного и исходного световодов не наблюдалось (рис. 7).

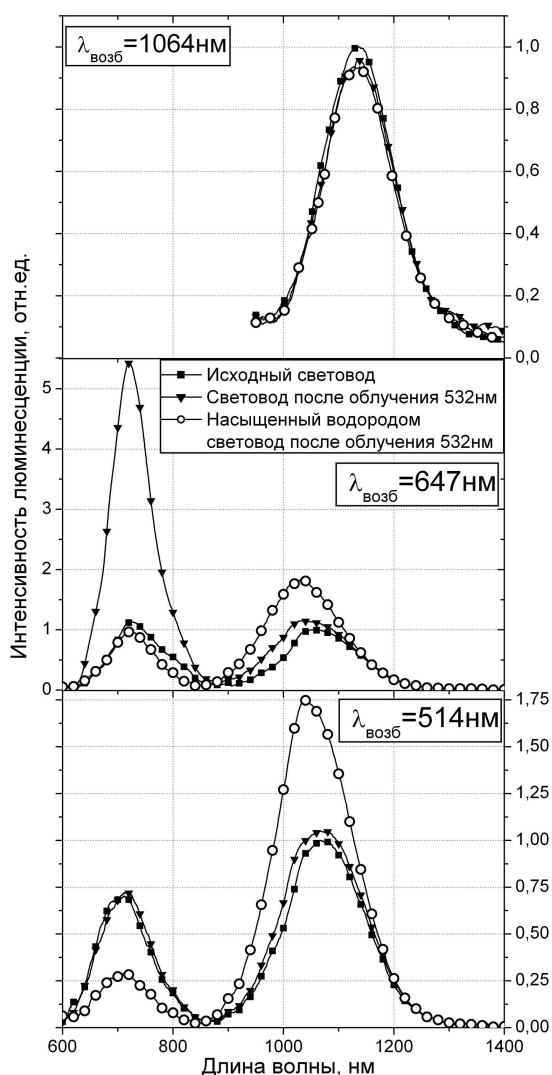


Рис. 7 Спектры люминесценции световода до и после облучения, а также после насыщения водородом и последующего облучения на длине волны 532 нм. Возбуждение люминесценции осуществлялось на длинах волн 514, 647 и 1064 нм.

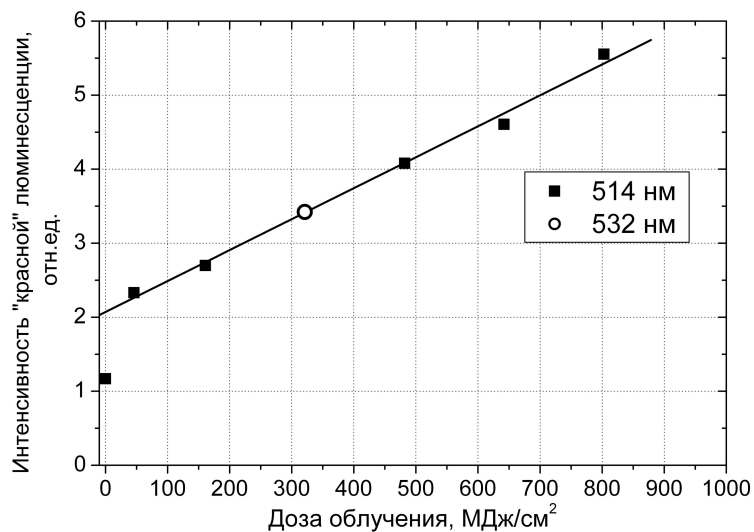


Рис. 8 Рост интенсивности «красной» люминесценции в зависимости от дозы облучения на длине волны 514 и 532 нм. Возбуждение люминесценции осуществлялось на длине волны 647 нм.

Другой существенный результат был получен при исследовании люминесцентных свойств световода, насыщенного водородом, а затем облученного лазерным излучением на длине волны 532 нм. В этом случае интенсивность ИК люминесценции в облученном световоде примерно вдвое больше по сравнению с необлученным световодом. Отметим, что данный эффект проявляется только при возбуждении люминесценции в полосы 500 и 700 нм. В то же время, интенсивность «красной» люминесценции уменьшается по сравнению с интенсивностью в облученном световодах, причем форма полосы не меняется.

Необходимо также отметить, что облучение световода излучением 647/676 нм не приводит к каким-либо фотоиндуцированным изменениям в спектрах поглощения и люминесценции.

4.2 Облучение на длине волны 244 нм

В данном эксперименте исследовался висмутаалюмосиликатный световод №U13, насыщенный водородом и облученный УФ излучением на длине волны 244 нм. Максимальная доза экспонирования через боковую поверхность световода составила $D=200$ кДж/см².

В спектре поглощения исследуемого световода, который представлен на рис. 9, наблюдается интенсивный рост поглощения по всему спектру, который маскирует полосы поглощения, характерные для висмутовых световодов. Уровень потерь возрастает в 10-1000 раз по сравнению с исходным световодом.

Спектры люминесценции исходного и облученного световодов при возбуждении в полосы поглощения 700 и 1000 нм представлены на рис. 10. Полосы люминесценции с максимумами на ~810 и ~1350 нм увеличиваются в 2 раза.

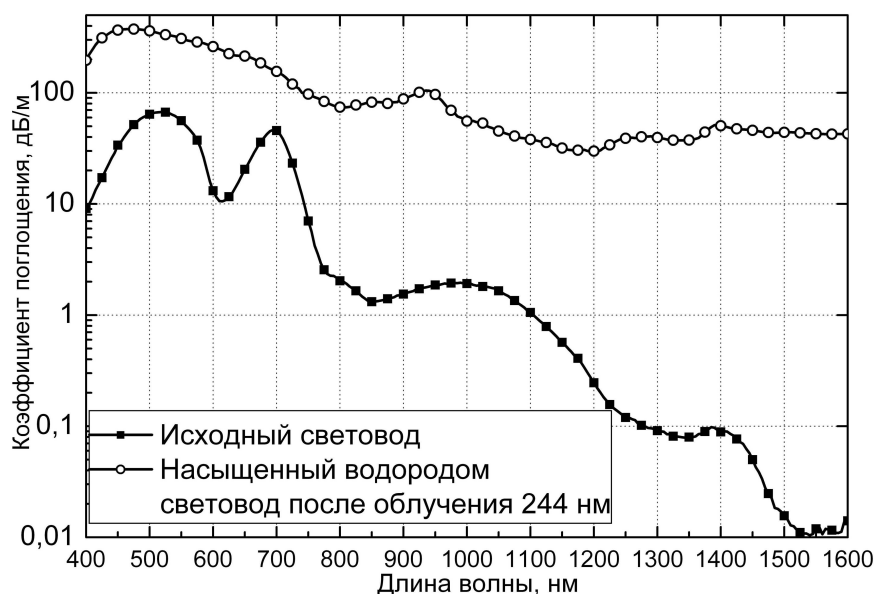


Рис. 9 Спектры поглощения световода исходного и после насыщения водородом и облучения на длине волны 244 нм. $D_{обл}=200$ кДж/см².

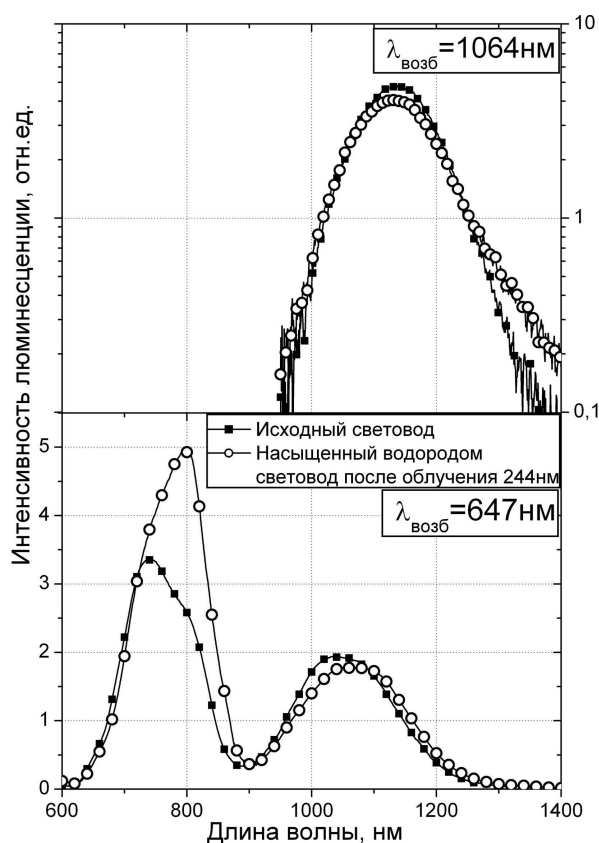


Рис. 10 Спектры люминесценции световода исходного и после насыщения водородом и облучения на длине волны 244 нм. Длины волн возбуждения люминесценции 647 и 1064 нм. $D_{\text{обл}}=200 \text{ кДж/см}^2$.

Интенсивности других компонент «красной» и ИК полос люминесценции незначительно уменьшаются. Данный факт свидетельствует о том, что фотоиндуцированный рост поглощения происходит не за счет разрушения активных висмутовых центров. Были проведены измерения спектров поглощения в световоде, изготовленном по аналогичной технологии, но без висмута. Насыщение водородом данного световода и его облучение излучением на 244 нм также приводит к росту поглощения, однако эффект был на несколько порядков слабее по сравнению со световодом с висмутом. Данные факты говорят о том, что резкое увеличение бесструктурного поглощения в висмутовых световодах, по-видимому, связано с образованием различных центров окраски с перекрывающимися полосами поглощения при фотостимулированной перезарядке Bi^{3+} .

4.3 Анализ и обсуждение результатов

Для более точного определения изменений параметров оптических переходов в зависимости от типа внешнего воздействия на световод была проведена аппроксимация измеренных спектров поглощения и люминесценции гауссовыми функциями по методике,

изложенной в работе [18]. Результаты аппроксимаций представлены в таблицах 1-3. Переходы при поглощении и излучении сгруппированы по типам активных висмутовых центров (АВЦ) в соответствии со схемой, представленной на рис. 5.

Анализ приведенных данных показывает, что облучение висмутового световода излучением 514/532 нм приводит к значительному увеличению интенсивности полос поглощения и испускания для центра АВЦ1 (см. таблицы 1 и 2). Можно также отметить рост полос поглощения центра АВЦ2 и АВЦ3, что приводит к небольшому увеличению интенсивностей соответствующих переходов при излучении в красной области спектра. По-видимому, в связи с тем, что более 80% мощности излучения 514/532нм поглощается полосой поглощения центра АВЦ1, основной эффект от облучения приходится на центр АВЦ1. Поэтому можно предположить, что облучение световода мощным излучением ~450 нм, может привести к увеличению интенсивностей излучательных переходов центра АВЦ2. Наблюдаемые изменения в спектрах поглощения и люминесценции могут происходить вследствие изменения количества активных центров путем изменения зарядового состояния неактивных в данной спектральной области ионов Bi^{3+} , либо изменения окружения вокруг висмутового центра, что может приводить к изменению внешнего поля и, соответственно, степени запрета для переходов.

Таблица 1 Изменение параметров абсорбционных переходов при облучении на длине волны 532 нм.

| | Переход, эВ | Тип внешнего воздействия | w, эВ | A, отн.ед. |
|------|------------------|--------------------------|-------|-------------|
| АВЦ1 | 2,39 (522 нм) | Исх. ВС | 0.16 | 51.3 |
| | | 532 нм | 0.18 | 57.9 |
| | | H ₂ +532нм | 0.15 | 39.7 |
| | 1,85 (670 нм) | Исх. ВС | 0.07 | 26.4 |
| | | 532 нм | 0.08 | 37.1 |
| | | H ₂ +532нм | 0.09 | 15.6 |
| АВЦ2 | 2,67 (460 нм) | Исх. ВС | 0.15 | 19.9 |
| | | 532 нм | 0.18 | 28.0 |
| | | H ₂ +532нм | 0.17 | 21.1 |
| | 1,78 (695 нм) | Исх. ВС | 0.06 | 36.0 |
| | | 532 нм | 0.06 | 47.2 |
| | | H ₂ +532нм | 0.06 | 31.0 |
| АВЦ3 | 2,20 (563 нм) | Исх. ВС | 0.08 | 20.1 |
| | | 532 нм | 0.08 | 20.6 |
| | | H ₂ +532нм | 0.08 | 15.7 |
| | 1,56 | Исх. ВС | 0.08 | 1.54 |

| | | | | |
|--|--|-----------------------|------|------|
| | | 532 нм | 0.09 | 3.7 |
| | | H ₂ +532нм | 0.08 | 1.21 |

Таблица 2 Изменение параметров люминесцентных переходов при облучении на длине волны 532 нм. Возбуждение люминесценции на длине волны 647 нм.

| | Переход, эВ | Тип внешнего воздействия | w, эВ | A, отн.ед. |
|------|------------------|--------------------------|-------|--------------|
| АВЦ1 | 1,67 (742 нм) | Исх. ВС | 0.086 | 0.047 |
| | | 532 нм | 0.088 | 0.217 |
| | | H ₂ +532нм | 0.082 | 0.037 |
| | 1,15 (1078нм) | Исх. ВС | 0.072 | 0.402 |
| | | 532 нм | 0.077 | 0.473 |
| | | H ₂ +532нм | 0.075 | 0.636 |
| АВЦ2 | 1,81 (685 нм) | Исх. ВС | 0.09 | 0.005 |
| | | 532 нм | 0.08 | 0.013 |
| | | H ₂ +532нм | 0.1 | 0.004 |
| | 1,08 (1148нм) | Исх. ВС | 0.045 | 0.051 |
| | | 532 нм | 0.042 | 0.052 |
| | | H ₂ +532нм | 0.047 | 0.048 |
| АВЦ3 | 1,53 | Исх. ВС | 0.051 | 0.024 |

| | | | | | | | | | |
|--|------|-----------------------|-------|-------|--|--|-----------------------|-------|-------|
| | | 532 нм | 0.053 | 0.028 | | | 532 нм | 0.039 | 0.025 |
| | | H ₂ +532нм | 0.059 | 0.009 | | | H ₂ +532нм | 0.057 | 0.018 |
| | 0,94 | Исх. ВС | 0.052 | 0.028 | | | | | |

Существенным фактором, влияющим на спектроскопические свойства световодов, является процесс насыщения водородом. После облучения на длине волны 532 нм насыщенного водородом световода в спектре поглощения имеет место заметное уменьшение величины полос для центра АВЦ1 по сравнению с исходным спектром (таблица 1). В то же время, наблюдается значительный рост интенсивности излучательного ИК перехода (1078 нм) для данного центра, и еще более значительное тушение излучательного перехода в красной области спектра (742 нм). Причем тушение излучательного перехода в красной области спектра характерно для всех центров (таблица 2). Можно предположить, что насыщение водородом приводит интенсификации безызлучательной релаксации с верхнего возбужденного триплетного уровня (T₂) на нижний уровень (T₁) и, как следствие, к увеличению интенсивности излучательного перехода с уровня T₁. Таким образом, происходит перераспределение излученной энергии между двумя триплетными уровнями одного центра.

Облучение насыщенного водородом световода на длине волны 244 нм приводит к усилению излучательных переходов центра АВЦ3 (см. таблицу 3). При этом, интенсивности переходов при излучении для центров АВЦ1 и АВЦ2 меняются незначительно.

Таблица 3 Изменение параметров люминесцентных переходов при облучении на длине волны 244 нм. Возбуждение на длине волны 647 нм.

| | Переход, эВ | Тип внешнего воздействия | w, эВ | A, отн.ед. |
|------|-------------------|--------------------------|-------|-------------|
| АВЦ1 | 1,67 (742 нм) | Исходный ВС | 0.083 | 0.15 |
| | | H ₂ +244нм | 0.087 | 0.14 |
| | 1,15 (1078 нм) | Исходный ВС | 0.082 | 0.68 |
| | | H ₂ +244нм | 0.082 | 0.65 |
| АВЦ2 | 1,81 (685 нм) | Исходный ВС | 0.076 | 0.014 |
| | | H ₂ +244нм | 0.08 | 0.011 |
| | 1,08 (1148 нм) | Исходный ВС | 0.051 | 0.28 |
| | | H ₂ +244нм | 0.050 | 0.33 |
| АВЦ3 | 1,53 (810 нм) | Исходный ВС | 0.056 | 0.14 |
| | | H ₂ +244нм | 0.061 | 0.28 |
| | 0,94 (1350 нм) | Исходный ВС | 0.51 | 0.04 |
| | | H ₂ +244нм | 0.055 | 0.06 |

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были проведены измерения спектров люминесценции алюмосиликатного световода, легированного висмутом, в зависимости от длины волны излучения возбуждения. Обнаружено изменение формы и спектрального положения полос люминесценции в световоде и заготовке в зависимости от длины волны возбуждения, подтверждающее наличие нескольких компонент в спектре как «красной», так и ИК люминесценций. Обнаружена новая полоса люминесценции с максимумом на 900 нм, а также интенсивная полоса на 810 нм при возбуждении в диапазоне 730-810 нм.

Произведен расчет количества поглощенных и излученных квантов для каждого перехода относительно полного поглощения и излучения для всех спектров, измеренных при разных длинах волн возбуждения. Определен набор абсорбционных и излучательных переходов, принадлежащих каждому активному висмутовому центру. Уточнена схема энергетических состояний и переходов для трех активных висмутовых центров. Совпадение структуры уровней и близость количественных параметров переходов позволяют рассматривать их как три модификации одного висмутового центра в алюмосиликатном стекле. Различие между ними, по-видимому, обусловлено окружениями различного типа в сетке стекла.

Проведено исследование влияния мощного лазерного излучения на оптические свойства активных висмутовых центров. Впервые показана возможность селективного воздействия на активные центры. Так, облучение излучением на длинах волн 514 и 532 нм приводит к увеличению люминесценции в полосах 742 и 1078 нм в центре АВЦ1, а излучение 244 нм усиливает полосы 810 и 1350 нм центра АВЦ3.

Предварительное насыщение водородом приводит к дальнейшему увеличению ИК люминесценции и ослаблению «красной» люминесценции в облученных световодах, что можно объяснить перераспределением излученной энергии между верхним и нижним возбужденными триплетными уровнями одного висмутового центра.

Авторы выражают благодарность А.А. Умникову (ИХВВ РАН) за изготовление световодов, С.В. Лаврищеву и Л.Д. Исхаковой (НЦВО РАН) за измерение химического состава образца.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, гранты 07-02-13598 и 08-02-12153.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dianov E.M., Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Umnikov A.A., Yashkov M.V., and Gur'yanov A.N., *Quantum Electronics*, **35**, 1083 (2005).
2. Dvoyrin V.V., Medvedkov O.I., Mashinsky V.M., Umnikov A.A., Guryanov A.N., Dianov E.M., *Optics Express*, **16**, 16971 (2008).
3. Bufetov I.A., Firstov S.V., Khopin V.F., Medvedkov O.I., Guryanov A.N., Dianov E.M., *Opt. Lett.*, **33**, 2227 (2008).
4. Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Dianov E.M., *IEEE J. of Quantum Electronics*, **44**, №9, 834 (2008).
5. Zhou S., Feng G., Bao J., Yang H., Qiu J., *J. Mater. Res.*, **22(6)**, 1435 (2007).
6. Ren J., Yang L., Qiu J., Chen D., Jiang X., Zhu C., *Solid State Comm.*, **141**, 559 (2007).
7. Ohkura T., Fujimoto Y., Nakatsuka M., Young-Seok S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3596 (2007).
8. Khonthon S., Morimoto S., Arai Y., Ohishi Y., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115**, 259 (2007).
9. Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M., *Opt. Lett.*, **33(13)**, 1488 (2008).
10. Murata T., Mouri T., *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 2403 (2007).
11. Peng M., Wu B., Da N., Wang C., Chen D., Zhu C., Qiu J., *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 1221 (2008).
12. Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Dianov E.M., Umnikov A.A., Yashkov M.V., and Guryanov A.N., in *Proc. 31st ECOC*, Glasgow, Scotland, paper Th 3.3.5 (2005).
13. Kustov E.F., Bulatov L.I., Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., in *Proc. 3rd EPS-QEOD Europhoton conference*, Paris, France, paper THoE.7 (2008).
14. Ren J., Dong G., Xu S., Bao R., Qiu J., *J. Phys. Chem. A*, **112(14)**, 3066 (2008).
15. Qiu Y., Shen Y., *Optical Mater.*, **31(2)**, 223 (2008).
16. Fujimoto Y. and Nakatsuka M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L279 (2001).
17. Truong V.G., Bigot L., Lerouge A., Douay M., Razdobreev I., *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 041908 (2008).
18. Булатов Л.И., Машинский В.М., Двойрин В.В., Кустов Е.Ф., Дианов Е.М., Сухоруков А.П., *Известия РАН*, **72(12)** 1754, (2008).
19. Razdobreev I., Bigot L., Pureur V., Favre A., Bouwmans G., Douay M., *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 031103 (2007).
20. Kalita M.P., Yoo S., Sahu J., *Optics Express*, **16(25)**, 21032 (2008).
21. Bufetov I.A., Firstov S.V., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M., in *Proc. ECOC2008*, Brussels, Belgium, paper Tu 3.B.4 (2008).
22. Левшин Л.В., Салецкий А.М., *Люминесценция и ее измерения* (М.: МГУ, 1989, 16)