

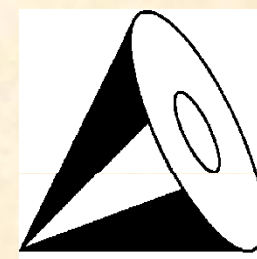
ФОТОПОТЕМНЕНИЕ ИТТЕРБИЕВЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ УФ И ИК ДИАПАЗОНОВ ДЛИН ВОЛН

А.А. Рыбалтовский*, С.С. Алешкина*, М.Е. Лихачев*, М.М. Бубнов*, Е.М. Дианов*,
А.А. Умников**, М.В. Яшков**, А.Н. Гурьянов**

* Научный центр волоконной оптики РАН, г. Москва, ул. Вавилова, 38

** Институт химии высокочистых веществ РАН, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

andy@fo.gpi.ru



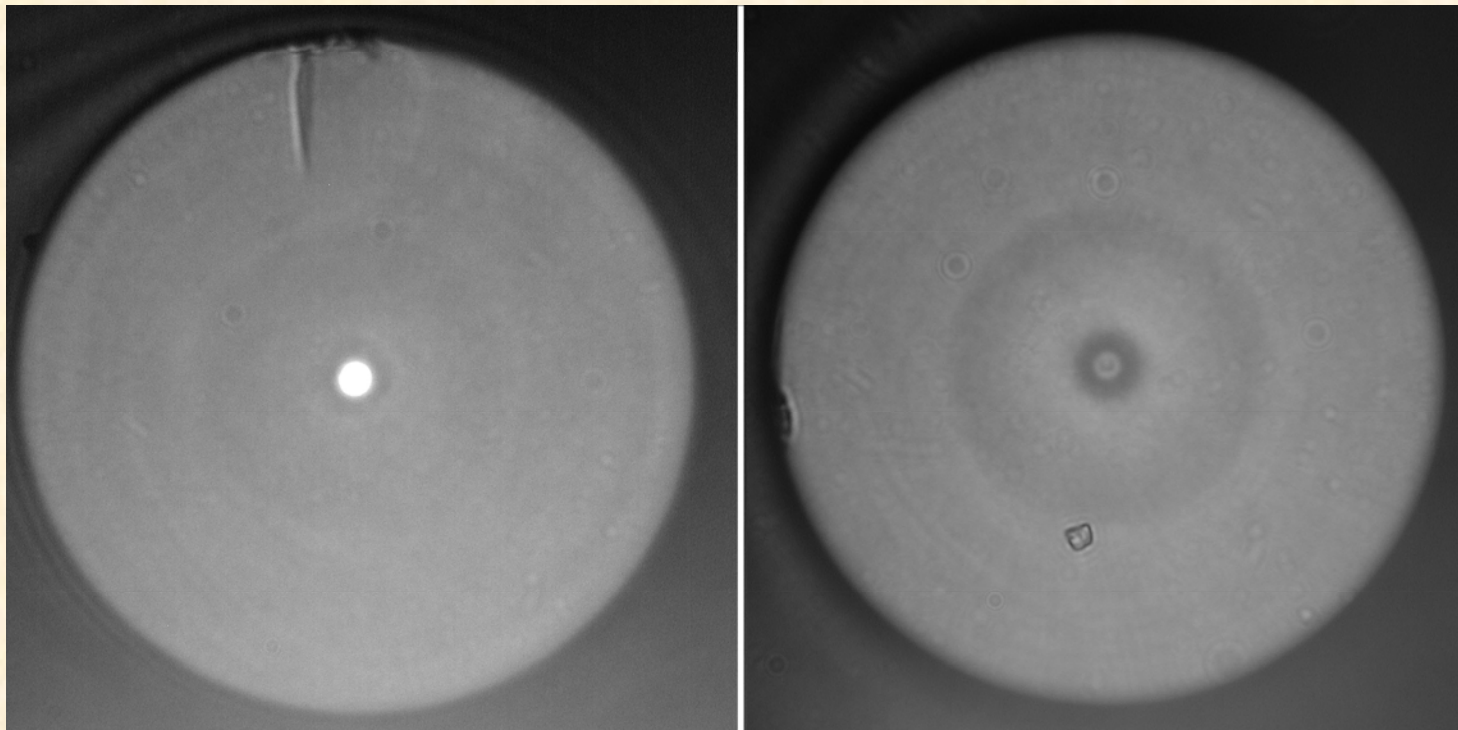
Введение. Актуальность проблемы.

- Фотопотемнением иттербиевых световодов называется наведение оптических потерь в результате длительного воздействия на них лазерного ИК-излучения накачки с длиной волны диапазона 920–980 нм.
- Фотопотемнение является основным фактором, ограничивающим срок службы волоконных лазеров и усилителей.
- В настоящее время не разработано универсального технологического решения, позволяющего полностью исключить влияние фотопотемнения на выходные характеристики волоконных лазеров, основой которых являются активные световоды.
- Величина эффекта фотопотемнения определяется прежде всего уровнем населенности возбужденного состояния ионов иттербия и поэтому существенно зависит от интенсивности излучения накачки.
- Несмотря на активные исследования в данной области в течение последних 5-6 лет, механизм фотопотемнения остаётся до сих пор невыясненным, а предложенные в литературе модели этого механизма являются дискуссионными и пока ещё недостаточно подтверждены экспериментом.

Световод, легированный Yb_2O_3

до облучения

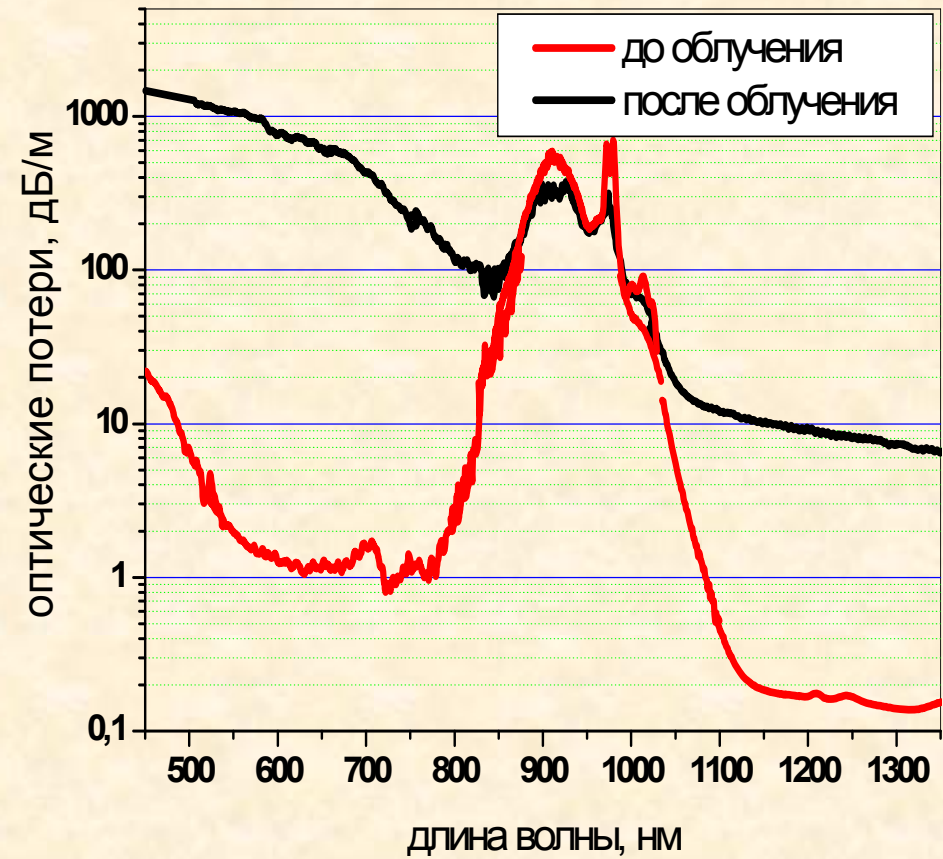
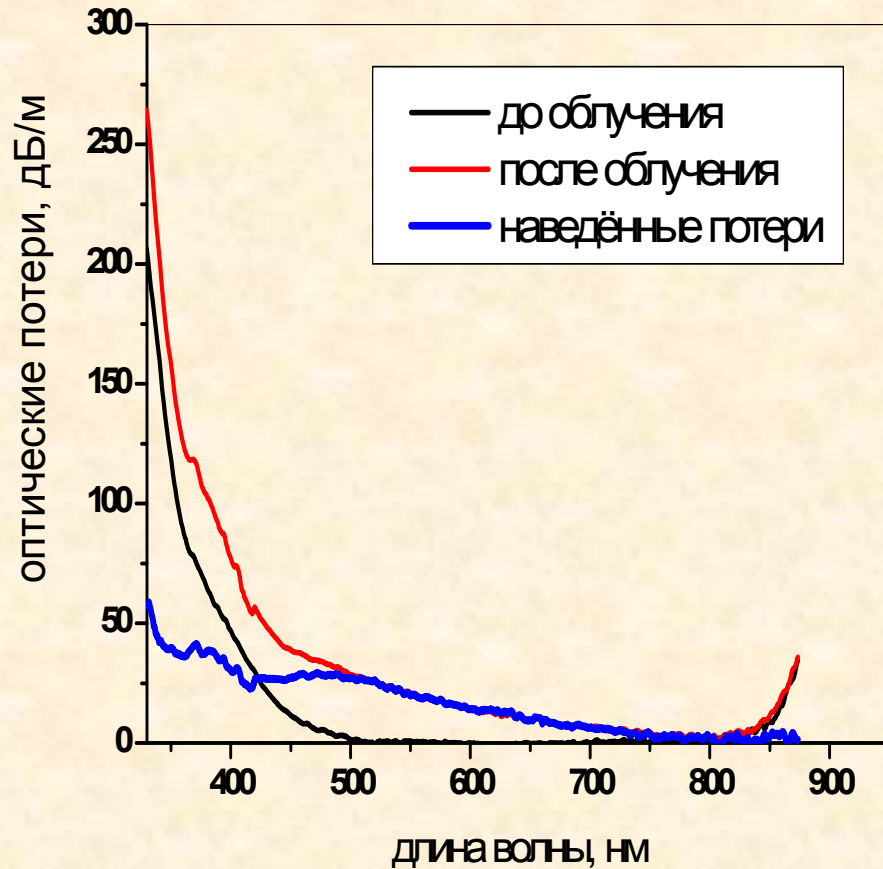
после облучения



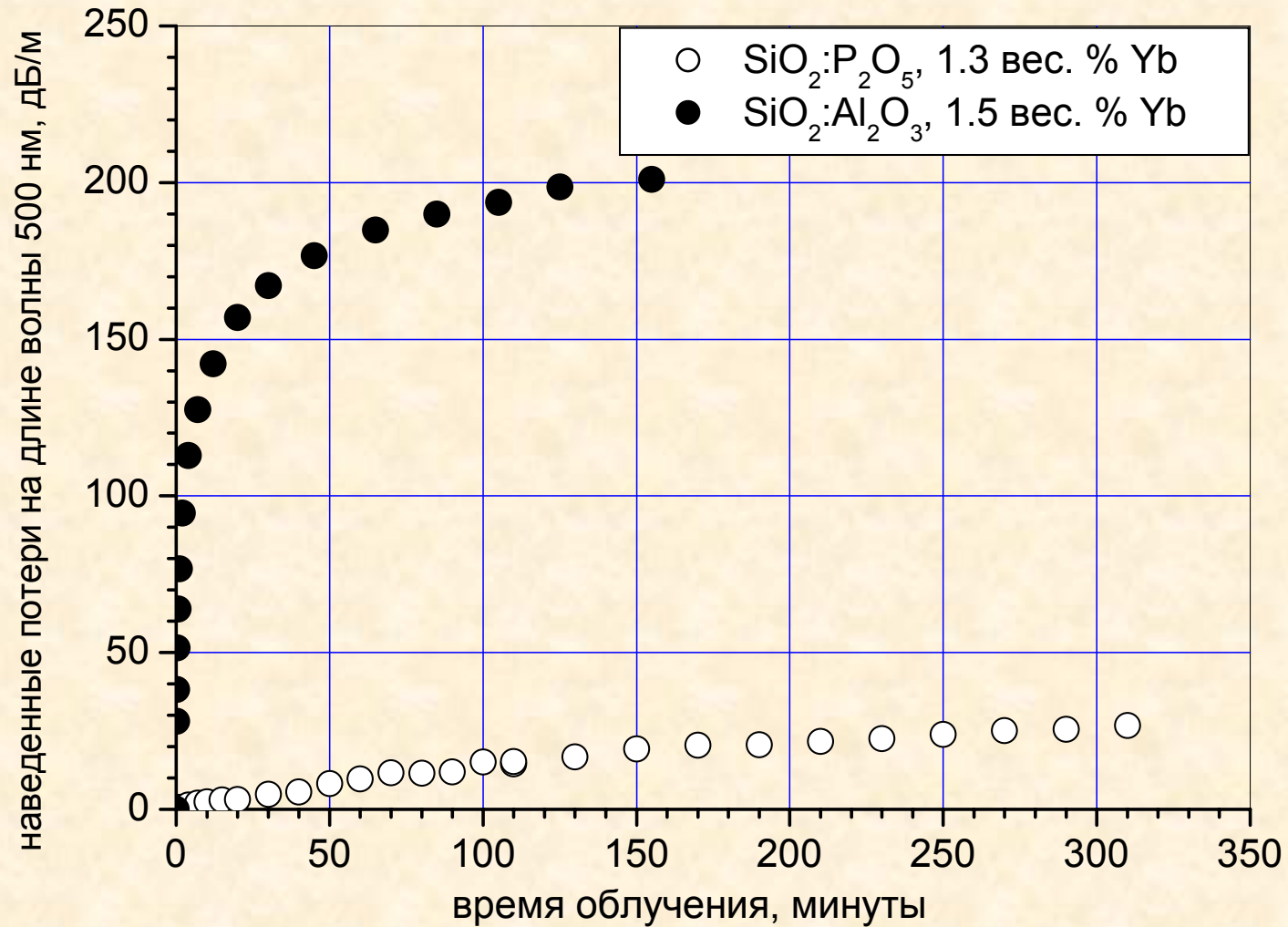
Спектр наведенных потерь

$$N(\text{Yb})=0.65 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$$

$$N(\text{Yb})=1.82 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$$



Зависимость фотопотемнения от состава стекла



Объекты исследований

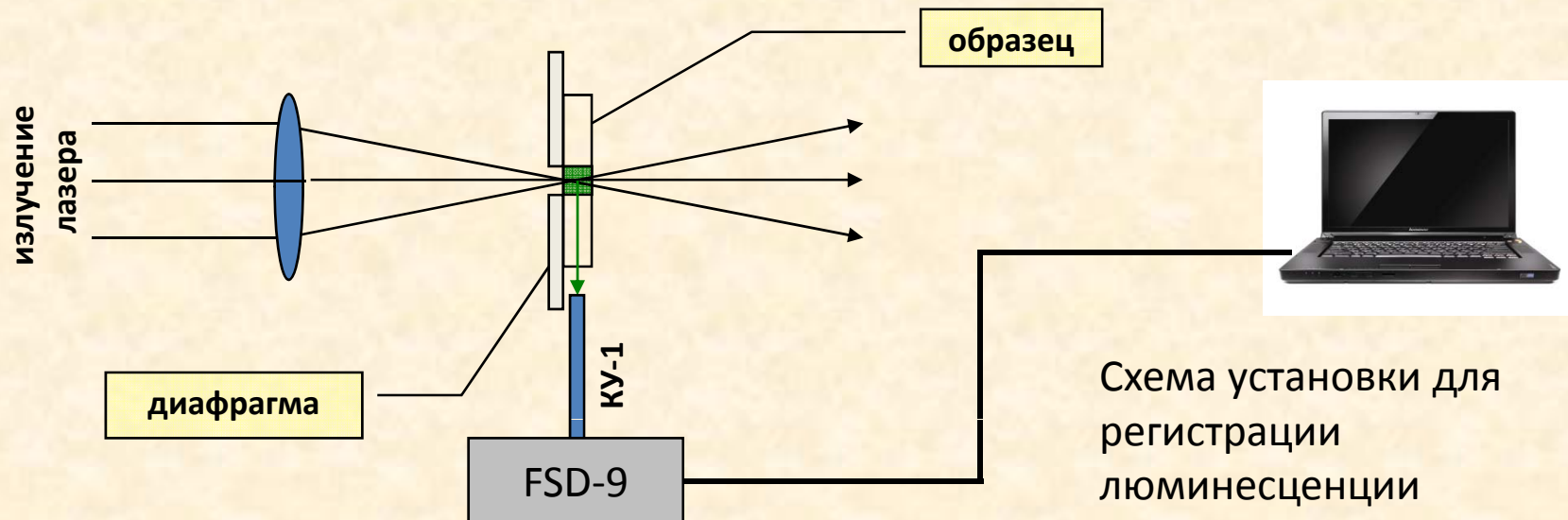
- Объекты исследований – заготовки и световоды, полученные методом модифицированного химического осаждения из газовой фазы (MCVD):

| Типы образцов | C(Al_2O_3), мол. % | C(P_2O_5), мол. % | C(Yb), вес. % | $\Delta n_{\text{core-clad}} \times 10^{-3}$ |
|---------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------|--|
| A0 | 1.8 | нет | нет | 4.5 |
| A1 | 2.5 | нет | 0.3 | 5.5 |
| A2 | 2.3 | нет | 0.7 | 5.5 |
| A3 | 2.3 | нет | 1.5 | 7 |
| A4 | 3.1 | нет | 4 | 8 |
| P1 | нет | 6.5 | 1.1 | 6 |

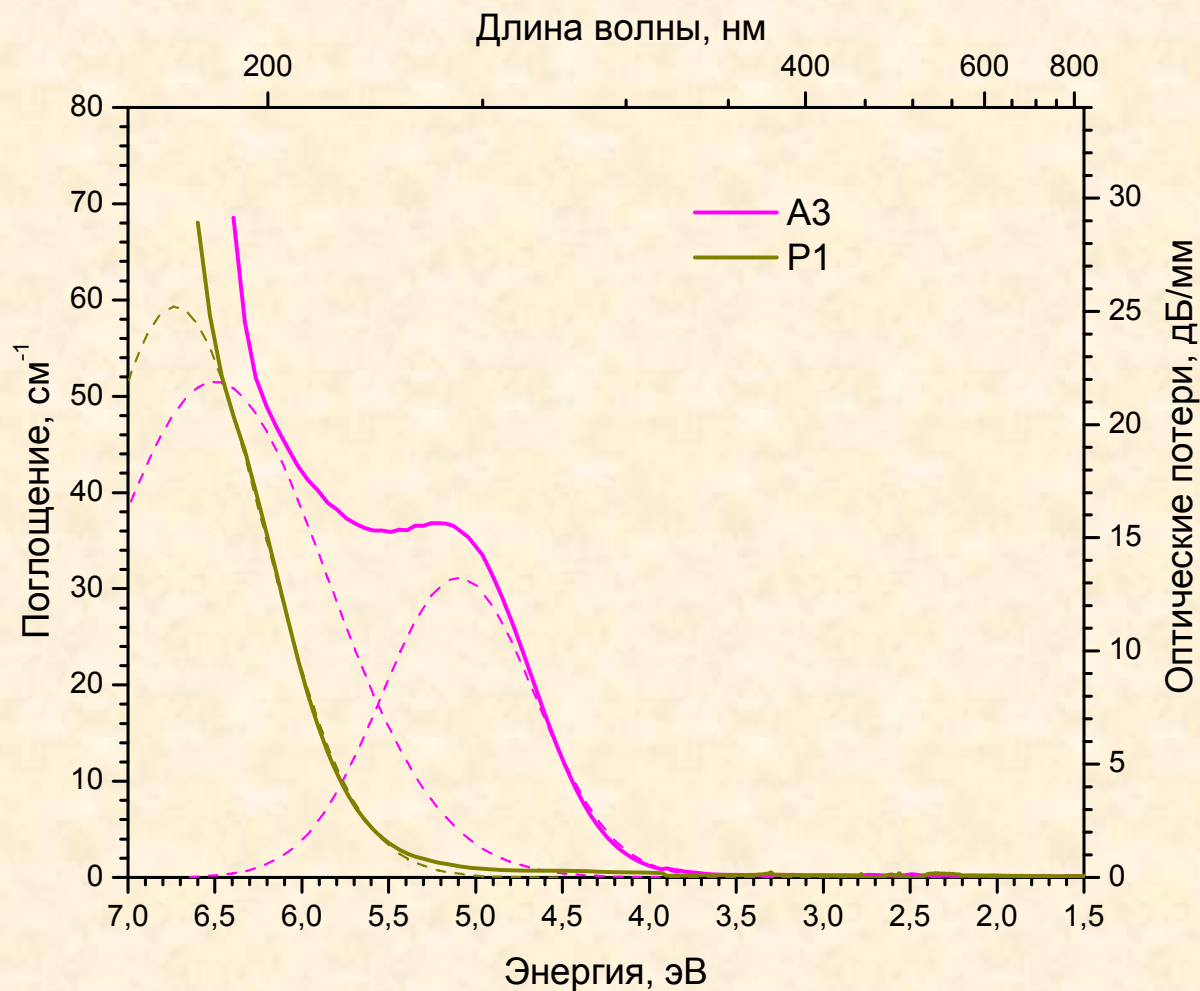
- Исследования спектров исходного и наведенного поглощения были проведены на образцах поперечных срезов заготовок толщиной 0.2–1 мм и отрезках волоконных световодов длиной 2–10 см.

Техника эксперимента и экспериментальные установки

- Источники излучения:
 1. ArF лазер CL5000 (193 нм)
 2. Ar⁺ лазер Spectra Physics 2040E (244 нм)
 3. Диодный лазер накачки EM4 (920нм)
- Регистрация спектров:
 1. Мини-спектрометры Ocean Optics QE65000, FSD-9
 2. Спектроанализатор HP 70950B
 3. Спектрофотометр Perkin Elmer Lambda 900
 4. Спектрально-измерительная установка на основе ЛОМО МДР-6

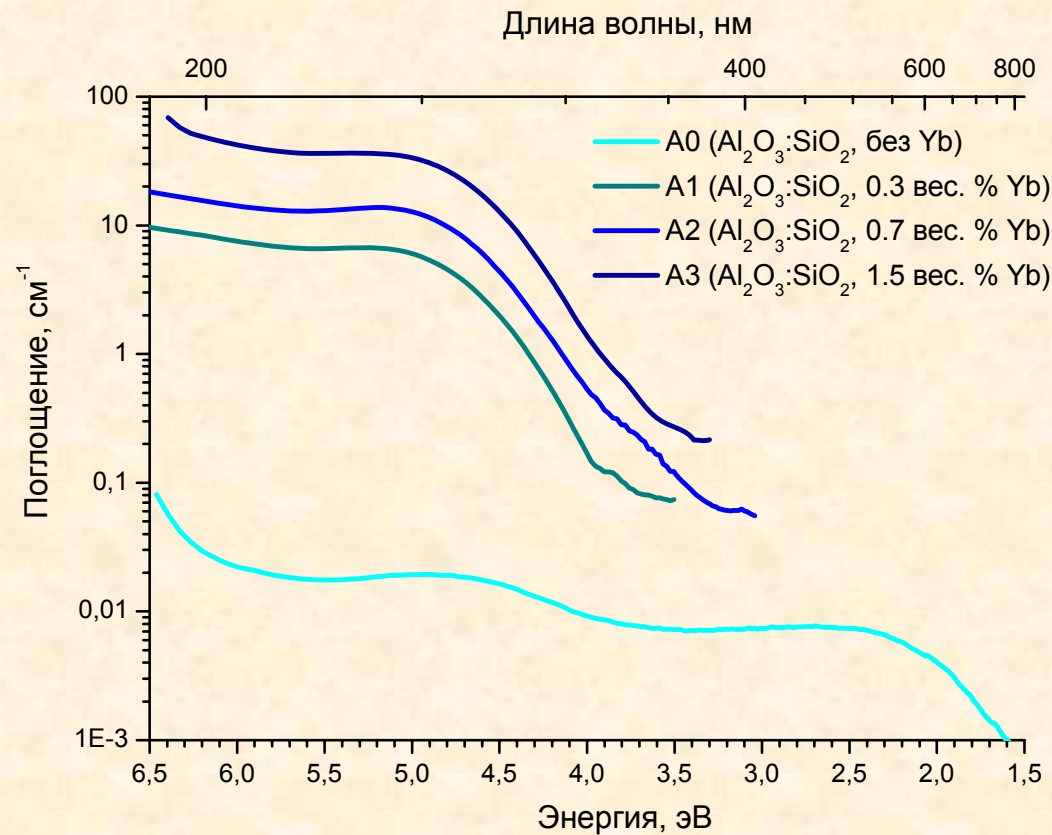


Моделирование УФ-спектра пропускания заготовок: выявление полос поглощения с максимумами 5.1 и 6.5 эВ



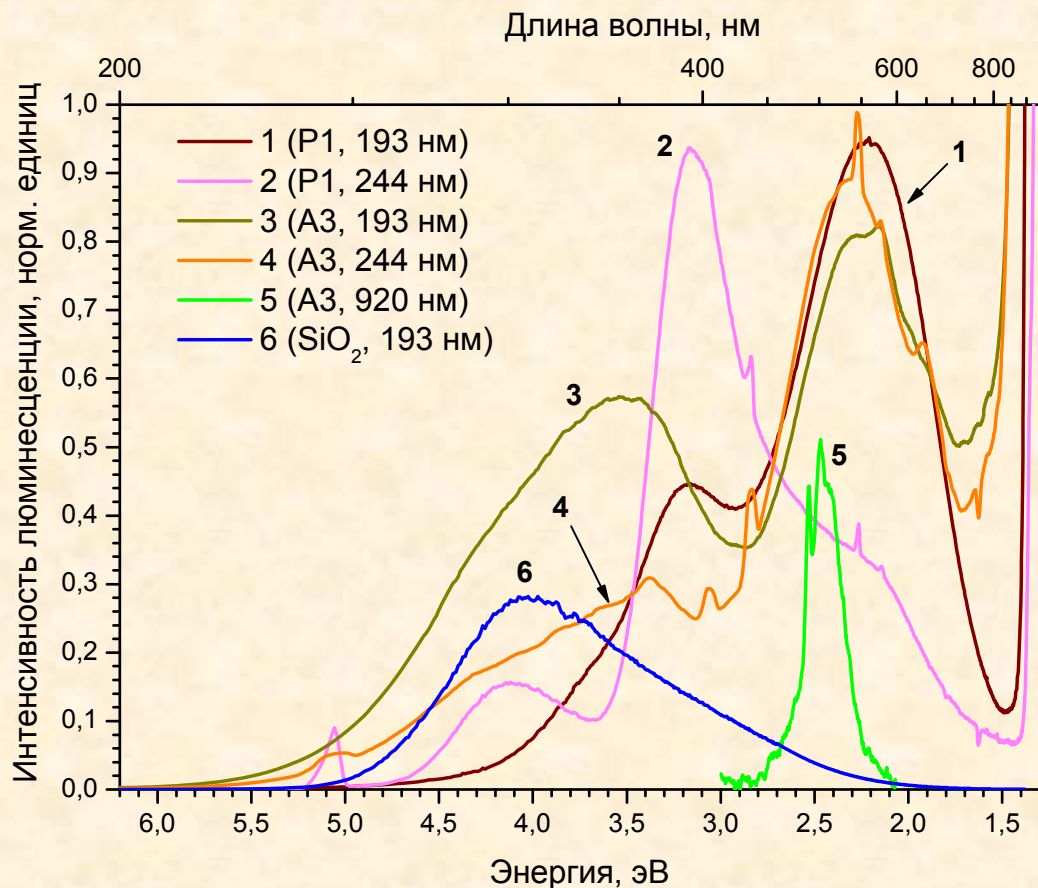
- В спектре образца заготовки состава $P_2O_5:Yb_2O_3:SiO_2$ полоса поглощения 5.1 эВ отсутствует!
- Полоса поглощения с максимумом ~ 6.5 эВ, по-видимому, присутствует как в спектрах заготовок состава $Al_2O_3:Yb_2O_3:SiO_2$, так и состава $P_2O_5:Yb_2O_3:SiO_2$.

Спектры пропускания (“pristine”) исследованных образцов в УФ и видимом диапазонах длин волн



- Легирование Yb приводит к увеличению поглощения в УФ-диапазоне длин волн на 2-3 порядка.
- Величина поглощения на длине волны ~ 240 нм (5.1 эВ) возрастает с увеличением концентрации Yb.
- В литературе до сих пор нет единого мнения о природе полосы поглощения 5.1 эВ :
 1. «Полоса переноса заряда» («charge-transfer band», СТ) иона Yb³⁺.
 2. Поглощение, соответствующее переходу иона Yb²⁺ из состояния 4f¹⁴ в состояние 4f¹³5d.
 3. Поглощение кислородо-дефицитного центра (КДЦ).

Спектры люминесценции заготовок , возбуждаемой лазерным излучением УФ (193, 244 нм) и ИК (920 нм) длинами волн

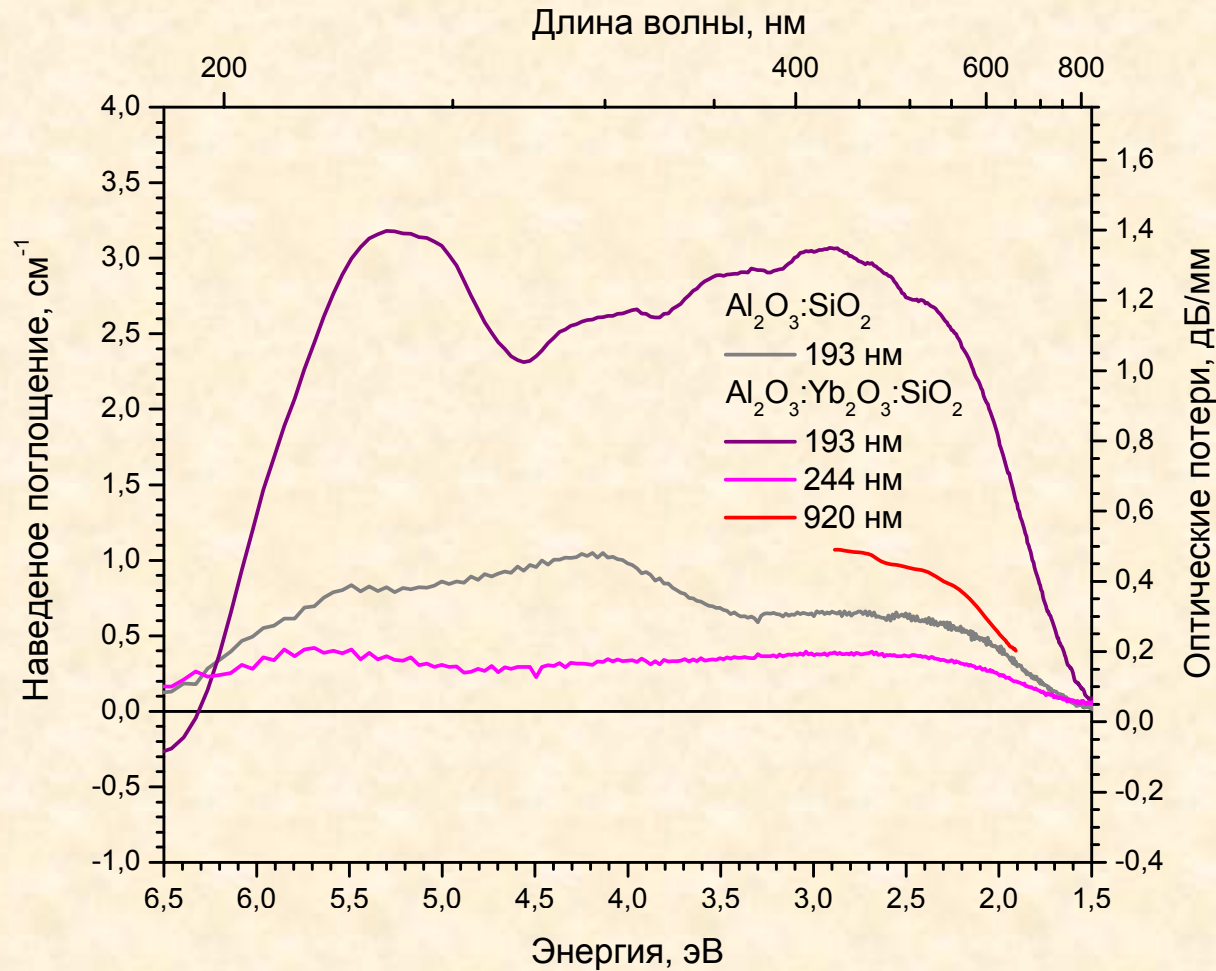


| Полоса, эВ | Центр люминесценции |
|------------|--|
| 1.27 | Yb ³⁺ [1] |
| 2.3 | Yb ²⁺ СТ [2], Yb ³⁺ СТ→ ² F _{5/2} [3] |
| 2.5 | Yb ³⁺ -Yb ³⁺ пара [4] |
| 3.2 | Yb ³⁺ СТ→ ² F _{7/2} [3], «modified» КДЦ [5] |
| 3.5 | Yb ³⁺ СТ→ ² F _{7/2} [3] |
| 4.1 | Si КДЦ [6] |

1. *Квантовая электроника*, **34**, № 9, 843 (2004)
2. *Физика и химия стекла*, **12**, № 2, 222 (1986)
3. *J. of Luminescence*, **128**, № 11, 1748 (2008)
4. *Optics Express*, **14**, № 9, 3981 (2006)
5. *J. of Non-Crystalline Solids*, **353**, 530 (2007)
6. *J. of Non-Crystalline Solids*, **239**, 16 (1998)

- При облучении ИК-источником накачки и УФ-источниками в спектре наблюдается характерная для ионов Yb³⁺ люминесценция с максимумом на 975 нм (1.27 эВ).
- Появление в спектре интенсивной полосы 550 нм (2.2 эВ) указывает на процесс конверсии Yb³⁺→Yb²⁺.

Спектры наведенного поглощения



Характерные дозы облучения:

193 нм → 300 Дж/см²

244 нм → 100 кДж/см²

920 нм → 200 МДж/см²

| Полоса | Центр окраски |
|--------|-----------------------|
| 2.3 | Al-OHC [1] |
| 3.2 | Al-OHC [1] |
| 4.1 | AlE' [1] |
| 5.1 | Yb ²⁺ ? |
| 5.5 | SiE' ₂ [2] |
| 5.7 | SiE' [2] |

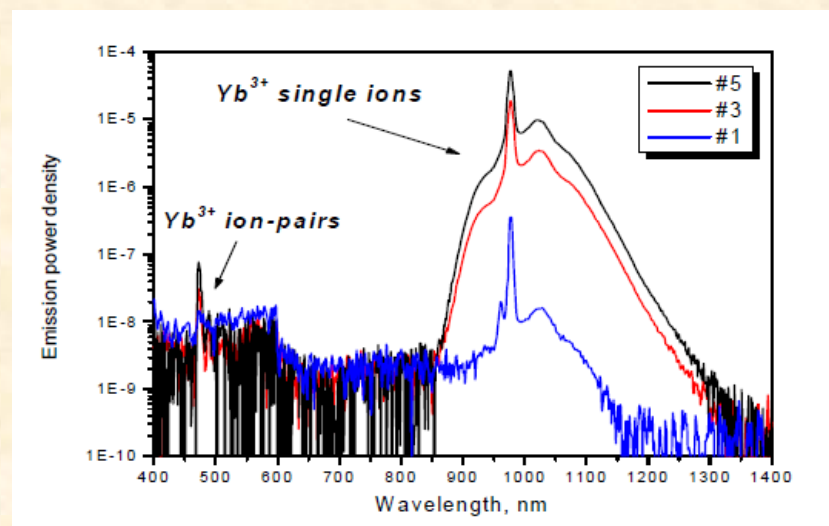
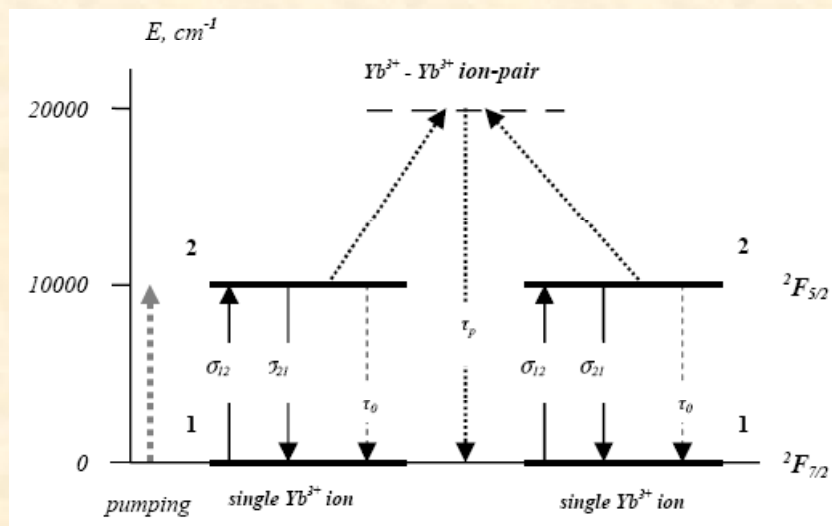
Идентификация наведенных центров окраски в алюмосиликатном стекле:

1. H. Hosono, H. Kawazoe, Nuclear Inst. and Methods in Phys. Research B, **91**, 395-399 (1994)

2. A.N. Trukhin, J. Teteris, A. Fedotov, D.L. Griscom, G. Buscarino, J. of Non-Crystalline Solids, **355**, 1066-1074 (2009)

При облучении ИК-источником накачки и УФ-источниками растёт поглощение в видимой части спектра, связанное с наведением Al-OHC центров в сетке стекла!

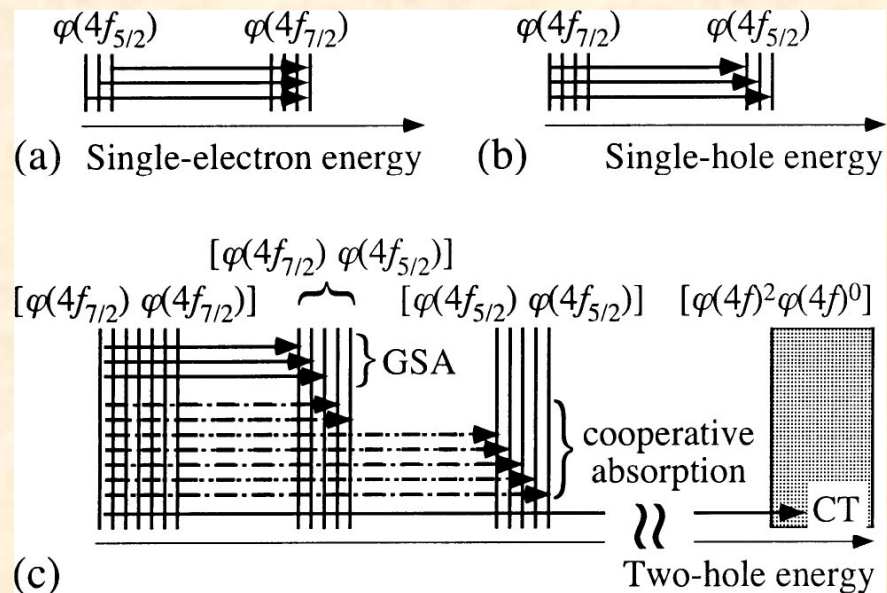
Модель иттербиевых ионных пар ($\text{Yb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$) в кварцевом стекле



A.V. Kir'yanov, Y.O. Barmenkov, I.L. Martinez, A.S. Kurkov, E.M. Dianov, Optics Express, **14** (9), 3981-3992 (2006)

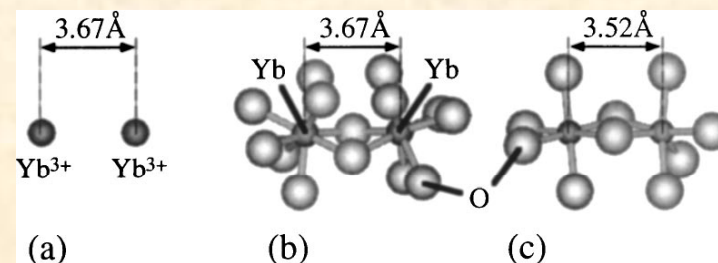
- Модель иттербиевых ионных пар объясняет происхождение «зелёной» люминесценции с энергией фотона 2.5 эВ, возбуждаемой ИК-излучением накачки с энергией 1.3 эВ.
- Концентрация ионных пар в сетке стекла растет с увеличением концентрации ионов иттербия.
- Одновременное возбуждение двух или более близко расположенных ионных пар может приводить к кооперативному эффекту, эквивалентному по своему воздействию на сетку стекла воздействию квантов УФ-излучения с энергией ≥ 5 эВ. Этот эффект, по-видимому, будет сильнее проявляться в световодах состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Yb}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ по сравнению со световодами состава $\text{P}_2\text{O}_5\text{:Yb}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$.

Модель иттербиевых димеров ($\text{Yb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$) в кристаллах



«Schematic diagram of (a) single-electron energy structure, the corresponding single-hole energy structure, and (c) a two-hole energy structure of an Yb^{3+} dimer»

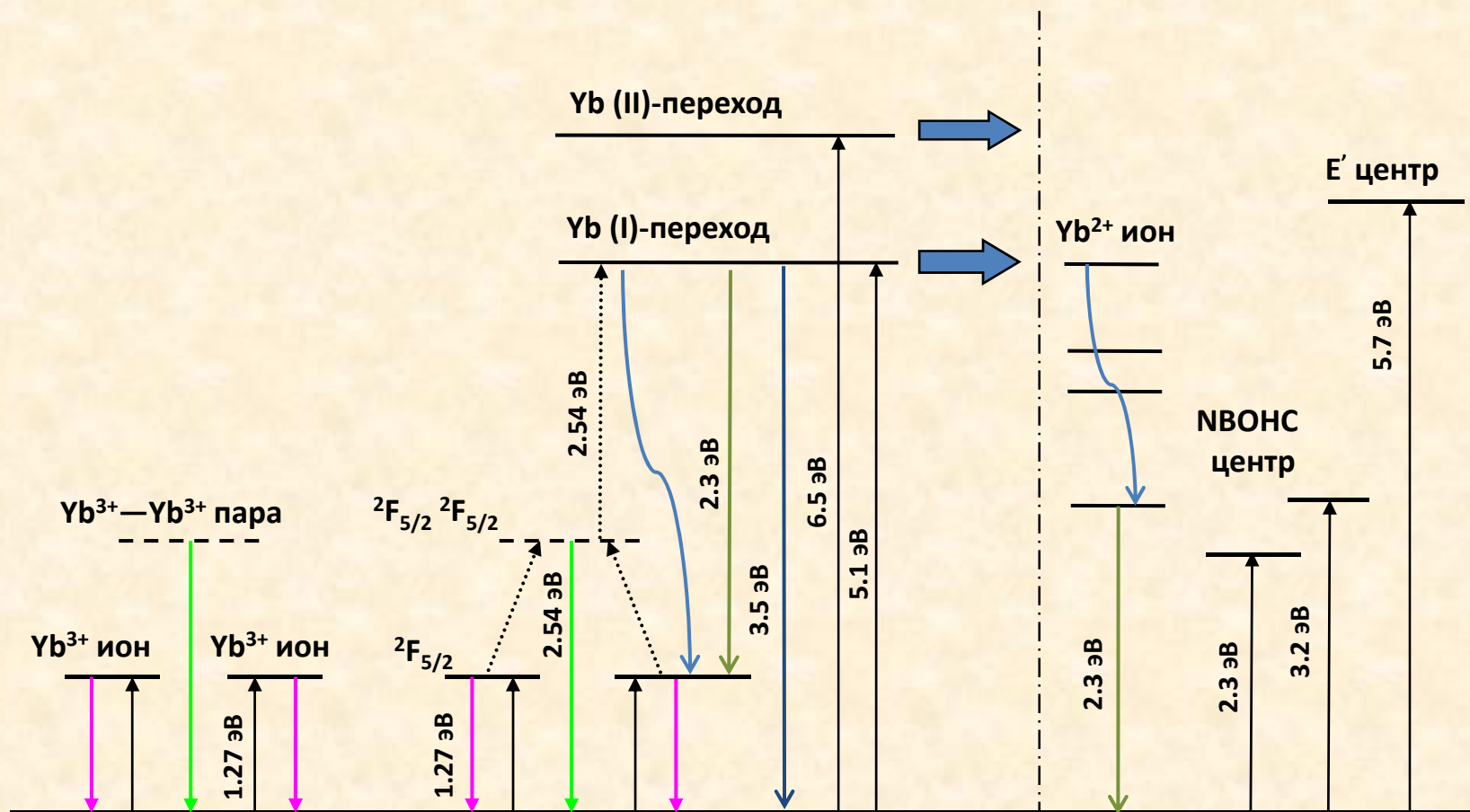
T. Ishii, «First-principles calculations for the cooperative transitions of Yb^{3+} dimer clusters in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and Y_2O_3 crystals», *J. of Chemical Physics*, **122**, 024705 (2005)



«Dimer model clusters embedded in the point charges of lattices: a) isolated two- Yb^{3+} -ion model in YAG, b) $(\text{Yb}_2\text{O}_{14})^{22-}$ cluster model in YAG, and c) $(\text{Yb}_2\text{O}_{10})^{14-}$ cluster model in Y_2O_3 .»

Кооперативное поглощение иттербиевым димером кванта с энергией 2.5 эВ, соответствующей удвоенной энергии кванта ИК-люминесценции иона Yb^{3+} , может привести к такому же эффекту «переноса заряда» («charge-transfer», CT), как и при поглощении кванта УФ-излучения (с энергией ≥ 5 эВ).

Модель процесса наведения центров окраски в сетке стекла
 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$
 при воздействии ИК и УФ излучения



Процесс наведения центров окраски в сетке стекла активных световодов и связанного с ними поглощения в видимой части спектра при воздействии ИК-излучения накачки происходит в результате кооперативного эффекта, связанного с одновременным возбуждением двух или более ионных пар $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ и последующей передачей энергии возбуждения иттербиевым центрам, с которыми связана полоса поглощения 5.1 эВ.

Основные результаты работы

- Синтезированы экспериментальные образцы заготовок с различным составом стекла сердцевины: алюмоиттербиевосиликатным ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$) и фосфориттербиевосиликатным ($\text{P}_2\text{O}_5:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$). Была также создана серия заготовок с примерно одинаковой концентрацией Al_2O_3 в сердцевине (~2–3 мол. %), но при этом различающихся по содержанию Yb (0.3–4 вес. %).
- Показано, что возбуждение УФ-излучением с длинами волн 193 и 244 нм приводит к наведению в спектре широкой полосы поглощения с максимумом ~ 500 нм – такой же по форме, как и при облучении на длине волны накачки 920 нм. Кроме того, во время облучения образцов заготовки на длинах волн 193 и 244 нм зарегистрирована ИК-люминесценция (975 нм), связанная с возбуждением ионов Yb^{3+} , а также видимая (максимум ~ 550 нм) люминесценция, связанная с восстановлением части ионов Yb^{3+} до состояния Yb^{2+} .
- На основе полученных результатов предложена феноменологическая модель эффекта фотопотемнения, согласно которой процесс наведения центров окраски в сетке стекла и связанного с ними поглощения в видимой части спектра происходит в два этапа: сначала под действием излучения накачки с энергией ~ 1.3 эВ происходит одновременное возбуждение пар ионов Yb^{3+} , каждая из которых имеет суммарную энергию 2.54 эВ; затем за счет поглощения энергии соседних ионных пар происходит возбуждение иттербиевых центров, с которыми связаны полосы 5.1 и 6.7 эВ. Поскольку ионные пары являются, по-видимому, частью этих возбужденных центров, то релаксация из возбужденного состояния сопровождается видимой и ИК-люминесценцией ионов иттербия, а также перестройкой связей ближайшего окружения центра – в частности, появлением в сетке стекла ионов Yb^{2+} и центров нестикового кислорода (NBOHC). Наведение этих центров и соответствующих им полос поглощения в видимой части спектра приводит к фотопотемнению иттербиевых световодов при длительном воздействии ИК-излучения накачки.

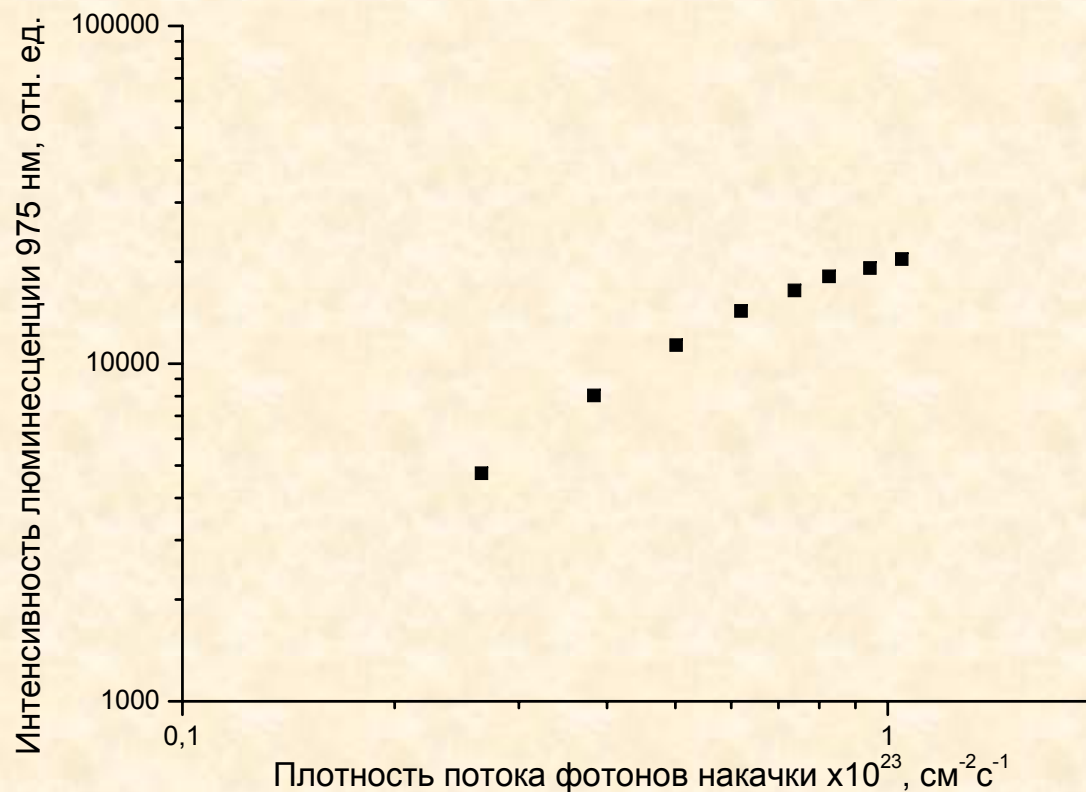
Наш коллектив благодарит сотрудников НЦВО РАН:

М.А. Мелькумова, А.В. Шубина, В.Г. Плотниченко, В.О. Назарьянца и О.И. Медведкова за помощь в подготовке и проведении экспериментов, полезные дискуссии и дружескую поддержку.

Основные вопросы для будущих исследований

- Модели иттербиевых центров и модели иттербиевых «ионных пар» («димеров», «нано-кластеров») в кварцевом стекле. Какими связями окружены ионы иттербия: Yb-O-Si, Yb-O-Al, Yb-O-P? Каким образом связаны ионы иттербия в стекле друг с другом: Yb-O-Yb, Yb-Yb (по типу КДЦ) или Yb-O-X-O-Yb (где X=Si, Al, P)?
- Объяснение спектров УФ-поглощения в легированном иттербием кварцевом стекле: с поглощением каких иттербиевых центров связаны полосы 5.1 эВ и 6.5 эВ и почему полоса 5.1 эВ отсутствует в спектре поглощения образцов состава $P_2O_5:Yb_2O_3:SiO_2$, а полоса 6.5 эВ наблюдается в спектрах образцов составов $Al_2O_3:Yb_2O_3:SiO_2$ и $P_2O_5:Yb_2O_3:SiO_2$?
- Объяснение спектров люминесценции в легированном иттербием кварцевом стекле, возбуждаемой ИК-излучением накачки либо УФ-излучением. Почему при возбуждении люминесценции накачкой с длиной волны 920 нм в спектре не наблюдается полос в диапазоне длин волн короче 400 нм? Может ли действительно происходить в сетке стекла поглощение «зеленой» люминесценции от одной «ионной пары» соседней «ионной парой»? Каким образом происходит в этом случае релаксация возбуждения (излучательно, безызлучательно, с перестройкой окружения ионной пары и т.д.)?
- Экспериментальное доказательство наведения центров Yb^{2+} в сетке стекла после облучения мощным (~ 100 кВт/см²) ИК-излучением или высокоэнергетичным (≥ 5 эВ) УФ-излучением? Какие изменения происходят при этом в ближайшем окружении ионов иттербия? Как эти изменения влияют на макроскопические характеристики стекла – например, на показатель преломления? Механизм восстановления трехвалентных ионов Yb^{3+} до двухвалентного состояния – Yb^{2+} . Какие факторы (температура, присутствие молекулярного водорода или иных примесей в сетке) влияют на скорость наведения центров окраски в сетке легированного иттербием кварцевого стекла при воздействии ИК-излучения накачки или УФ-излучения?

Выбор интенсивности излучения накачки на длине волны 920 нм для
облучения образцов иттербиевых заготовок и световодов
(приложение к докладу)



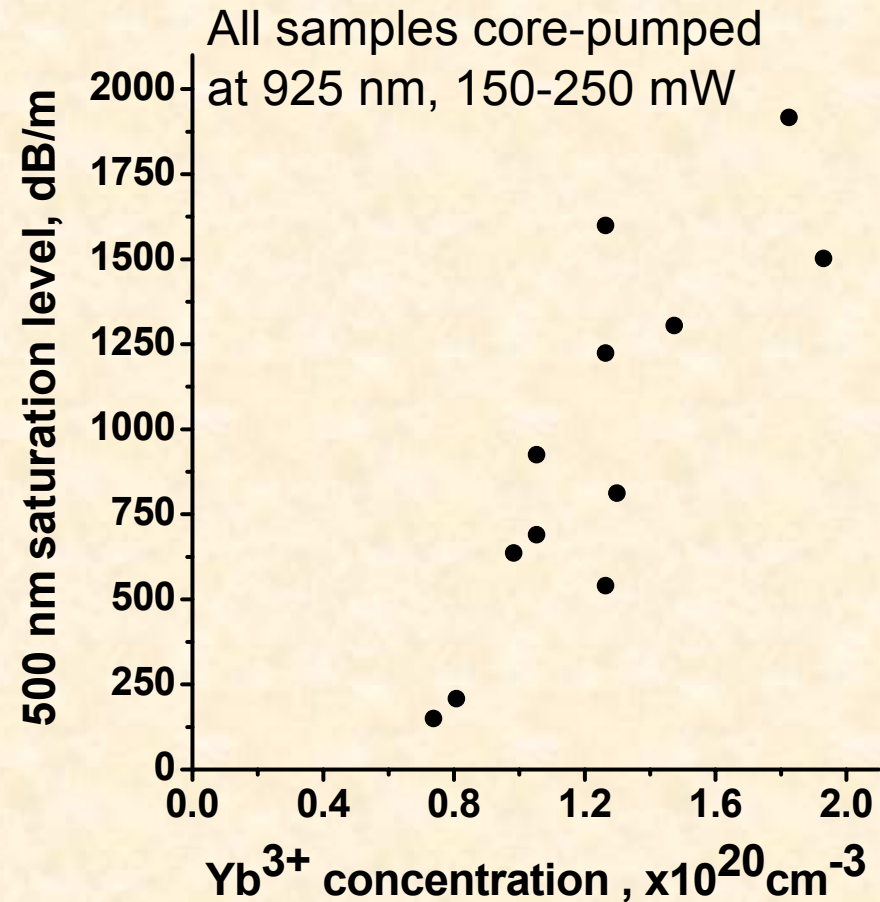
Таким образом, населенность возбужденного состояния достигалась $\sim 90\%$

Описание методики:

М.А. Мелькумов, И.А. Буфетов, К.С. Кравцов, А.В. Шубин, Е.М. Дианов, препринт НЦВО при ИОФ РАН, 2004

«Пороговый» характер эффекта фотопотемнения в иттербиевых
световодах

(приложение к докладу)



Спектры наведенного поглощения в образце заготовки состава
 $\text{GeO}_2:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$
(приложение к докладу)

