

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ ИМ. А.М. ПРОХОРОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи

ХАРАХОРДИН АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ

**ФОТО- И ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СВЕТОВОДАХ С  
СЕРДЦЕВИНОЙ ИЗ  $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$  СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО  
ВИСМУТОМ**

Специальность: 1.3.19 – Лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Фирстов Сергей Владимирович

Москва – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Обзор современного состояния исследований висмутовых волоконных световодов, используемых в качестве активных сред для лазеров и усилителей ближнего ИК диапазона .....	17
1.1. Основные достижения в области висмутовых световодов (краткая хронологическая справка) .....	19
1.2. Оптические свойства висмутовых волоконных световодов с сердцевиной из кварцевого стекла с различными добавками.....	20
1.3. Непрерывные и импульсные висмутовые волоконные лазеры.....	27
1.4. Структура энергетических уровней различных типов висмутовых активных центров (ВАЦ). О природе висмутовых активных центров .....	33
1.5. Фотоиндуцированные явления в волоконных световодах, легированных активными ионами (редкоземельные элементы, р-элементы), их обратимость ....	40
1.6. Выводы к Главе 1 .....	47
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	48
Глава 2. Экспериментальные образцы и методы исследования.....	49
2.1. Описание процесса изготовления исследуемых образцов.....	49
2.2. Методика измерения спектров поглощения и люминесценции исследуемых световодов в процессе термообработки и воздействии лазерного излучения.....	51
2.3. Изучение усилительных и генерационных свойств висмутовых волоконных световодов: схемы измерений.....	57
2.4. Спектрально-люминесцентные и абсорбционные свойства исследуемых висмутовых световодов .....	59
Выводы к Главе 2 .....	61
Глава 3. Фотоиндуцированные процессы и их обратимость.....	62
3.1. Фотообесцвечивание висмутовых центров, ответственных за ИК люминесценцию. ....	62
3.2. Антистоксовая люминесценция как способ наблюдения “стирания” ВАЦ лазерным излучением .....	69
3.3. Обратимость: процессы восстановления фотообесцвеченных ВАЦ.....	77
3.4. Выводы к Главе 3 .....	81
Глава 4. Термоиндуцированные процессы формирования ВАЦ .....	83
4.1. Изохронный и изотермический отжиг висмутовых световодов .....	83

4.2. Генерационные свойства термообработанных световодов. ....	89
4.3. Энергия активации термоиндуцированных процессов. Физический механизм исследуемых процессов.....	92
4.4. Влияние параметров (скорости и температуры) процесса вытяжки на оптические характеристики получаемых световодов .....	99
4.5. Выводы к Главе 4 .....	103
Глава 5. Влияние нагрева световодов при лазерном облучении на стабильность висмутовых активных центров .....	105
5.1. Оптические свойства световодов, облученных излучением на 532 нм или 1550 нм при температурах выше 200°С .....	105
5.2. Модель наблюдаемого процесса.....	110
5.3. Анализ долговременной стабильности свойств висмутовых волоконных световодов при воздействии излучения накачки (для различных температур). ..	117
5.4. Выводы к Главе 5 .....	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	123
ЛИТЕРАТУРА .....	125

## Введение

Волоконная оптика значительным образом преобразила современный мир, создав, в совокупности с лазерными технологиями, уникальные возможности не только для телекоммуникационной отрасли, но и для здравоохранения, обороноспособности, горнодобывающей промышленности и т.д. Ключевую роль оптические волокна сыграли в обеспечении развития высокоскоростной связи, которое произошло за последние 30 лет, и имеют жизненно важное значение для обеспечения все более широкого распространения и использования интернета. Хотя оптические волокна были доступны еще в 1960-х годах и использовались для изготовления гастроскопов и других устройств, никто всерьез не собирался использовать их для оптической связи. Основная проблема заключалась в том, что оптические волокна имели такие высокие потери, что только 10% света, попадающего на один конец, выходило из другого конца волокна, при длине всего несколько метров. Ключевое значение в развитии волоконно-оптических технологий сыграл прогресс в области производства световодов, позволивший создавать оптические волокна со значительно более низкими оптическими потерями, которые могли использоваться для передачи света на большие расстояния. В настоящее время коммерчески доступные одномодовые волоконные световоды имеют оптические потери около 0,142 дБ/км [1] на длине волны 1550 нм, определяемые преимущественно рэлеевским рассеянием.

Следует отметить, что параллельно с пассивными оптическими световодами разрабатывались световоды, в сердцевину которых вводились ионы редкоземельных элементов. Такие световоды выступали в качестве активных сред для устройств генерации и усиления оптического ИК излучения. Наиболее широкое распространение получили эрбиевые волоконные усилители, работающие около длины волны 1550 нм в системах телекоммуникации; иттербиевые волоконные лазеры вблизи длины волны 1 мкм для обработки материалов; тулиевые и гольмиевые лазеры, излучающие в диапазоне 1,8 - 2 мкм для медицинских применений. Это лишь малая часть возможных применений получаемых устройств. Однако остаются области в ближнем ИК диапазоне, в

которых такие световоды не могут обеспечивать требуемые для практических целей КПД усиления/генерации оптического сигнала.

Наличие спектральных областей, недоступных для световодов с редкоземельными ионами, и практический интерес к ним стимулировали проведение поисковых исследований новых эффективных активаторов с оптическими переходами в областях длин волн 1200-1500 нм и 1600-1800 нм. Освоение данных областей длин волн актуально как для систем телекоммуникации с целью расширения области передачи данных, так и для удаленного мониторинга газов с целью создания усовершенствованных (более чувствительных) систем детектирования паров метана, соляной кислоты и т.д.

Начиная с 2005 года, основное внимание в отношении освоения указанных областей было приковано к висмутовым световодам, обладающим ИК люминесценцией. К настоящему времени показано, что использование стеклянных волокон, легированных висмутом (в дальнейшем для краткости будем называть их висмутовыми), позволяет успешно разработать эффективные усилители и лазеры в вышеуказанных диапазонах длин волн. Это стало возможным из-за уникальных особенностей таких сред, к которым, в первую очередь, следует отнести смещение полос люминесценции и усиления, вызванного изменением химического состава стекла сердцевины световода. К примеру, висмутовые волоконные световоды с сердцевиной из алюмосиликатного, фосфоросиликатного и германосиликатного стекла способны усиливать оптическое излучение в различных областях длин волн ближнего ИК-диапазона: в окрестности 1,15, 1,33 и 1,43 мкм, соответственно. Получение оптического усиления в более длинноволновой области >1600 нм также возможно, но только при использовании легированных висмутом германосиликатных волокон с высоким содержанием  $\text{GeO}_2 \geq 50$  мол.%. Основные достижения висмутовых волоконных лазеров более подробно изложены в параграфе 1.3 данной диссертации.

После создания первых висмутовых лазеров, которые обладали относительно невысоким КПД, в данном направлении сформировалось несколько

научных проблем, касающихся оптимизации параметров лазеров, реализации новых режимов генерации, освоения новых спектральных областей и т.д. Отдельной задачей являлось изучение временной стабильности устройств, созданных на основе висмутовых световодов. Следует отметить, что решение указанных задач осложняется отсутствием понимания физической природы висмутовых активных центров, ответственных за люминесценцию в ближнем ИК диапазоне. По сравнению с обычно используемыми редкоземельными элементами, такими как, например, Yb, Er и Tm или Ho, висмут имеет принципиально другую структуру электронной оболочки (Xe)  $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ , где внешние электроны  $6s$  и  $6p$  могут испытывать сильное влияние окружающей сетки стекла. Этим обстоятельством объясняется наблюдаемая зависимость люминесцентных и абсорбционных свойств висмутовых активных центров (ВАЦ) от химического состава и структуры сетки стекла [2]. И кроме того, такая электронная оболочка создает предпосылки к существованию ионов висмута в различных валентных состояниях. По этой причине к данному моменту выдвинут ряд гипотез о природе ИК-центров люминесценции в висмутовых стеклах: кластеры  $Bi$  [3],  $BiO$  [4–6],  $Bi^{5+}$  [7–9],  $Bi^+$  и некоторые другие низковалентные состояния ионов висмута, включая металлический висмут, точечные дефекты [10] и висмутовые димеры [11–13]. В последние годы появились сообщения о том, что кислородно-дефицитный центр в сочетании с висмутом в некотором зарядовом состоянии ( $Bi^+$  или  $Bi^{2+}$ ) может быть связан с ИК люминесценцией.

В связи с этим особую актуальность приобрела проблема, касающаяся разрушения висмутовых центров при облучении лазерным излучением [14], поскольку кислородно-дефицитные центры, как известно, способны трансформироваться в таком случае. Эта особенность лежит в основе хорошо известного метода записи брэгговских решеток при воздействии УФ излучения. Как оказалось, воздействие лазерного излучения существенно влияет на оптические свойства висмутовых световодов. В 2015 году впервые было обнаружено явление фотообесцвечивания ВАЦ при воздействии УФ и видимого излучения при комнатной температуре [14]. В качестве тестовых образцов

использовались висмутовые высокогерманатные световоды, обеспечивающие оптическое усиление в области 1600-1800 нм. Данное явление проявляется в виде снижения интенсивности полос поглощения и люминесценции, относящихся к ВАЦ [15,16]. Кроме того, была показана возможность восстановления свойств фотонаведенных изменений в таких световодах путем термической обработки [15].

Следует отметить, что описанные явления имеют важную научную значимость, которая может быть сформулирована как изучение фундаментальных механизмов формирования активных центров в стеклянной матрице, а также процессов, протекающих в них. Сильная взаимосвязь внешней электронной оболочки висмута с окружением в стекле может служить своеобразным индикатором протекающих в стекле процессов, обуславливающих изменение данного локального окружения, вызванных лазерным облучением или температурной обработкой. Получение таких данных могут позволить решить фундаментальные задачи теории стекла и подобных разупорядоченных структур. Таким образом, дальнейшее изучение свойств таких типов волоконных световодов позволит не только обеспечить их практическое применение, но и лучше понять их строение и структуру дефектов, а также активных центров. Все вышеперечисленное определяет актуальность выбранной тематики исследования.

К моменту начала исследований по теме диссертации были выполнены лишь отдельные эксперименты, показывающие наличие протекающих термо- и фотоиндуцированных явлений [15,16]. В настоящей работе основное внимание уделялось систематическому исследованию вышеуказанных процессов в висмутовых световодах. Важным этапом стало изучение фотоиндуцированных явлений в висмутовых световодах, возникающих при воздействии ИК излучения, выступающего в роли накачки в генерационных экспериментах.

### **Цель и задачи диссертационной работы**

**Целью диссертационной работы** являлось исследование фото- и термоиндуцированных явлений (фотообесцвечивание, термически активированное восстановление и формирование ВАЦ) в волоконных световодах

с сердцевиной из германосиликатного стекла, легированного висмутом; определение фундаментальных параметров, характеризующих изучаемые процессы; их влияние на генерационные и усилительные характеристики световодов; построение моделей процессов и проведение численных расчетов; теоретическая оценка долговременной стабильности выходных характеристик висмутовых лазеров.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1) Изучение закономерностей процессов разрушения висмутовых активных центров при воздействии лазерного излучения. Изучение возможности использования полос видимой (антистоксовой) люминесценции для наблюдения/регистрации исследуемого процесса.

2) Проведение систематического изучения влияния различных параметров отжига (скорость, длительность, температура нагрева и условия охлаждения) высокогерманатных световодов, легированных висмутом, на интенсивность термоиндуцированных процессов, приводящих к формированию центров люминесценции. Экспериментальное исследование влияния режимов отжига на генерационные свойства исследуемых световодов. Выполнение численных расчетов по оптимизации выходных характеристик лазеров.

3) Проведение исследований, направленных на определение основных характерных параметров (скорость реакции, энергия активации и др.) физико-химических реакций формирования висмутовых активных центров.

4) Поисковые исследования, ориентированные на изучение влияния условий процесса вытяжки световодов на оптические и лазерные свойства висмутовых германосиликатных световодов с полосой усиления в области длин волн 1600 – 1800 нм. В частности, изучение влияния параметров (скорость, температура, натяжение) процесса вытяжки на генерационные свойства висмутовых волоконных световодов с высоким содержанием германия в сердцевине.

5) Выполнение исследований по определению процессов деградации свойств висмутовых световодов (вследствие разрушения активных центров) при одновременной тепловой обработке и воздействии ИК излучения. Установление основных закономерностей и механизмов, ответственных за изучаемый процесс. Построение феноменологической модели исследуемого процесса. Проведение сравнительного анализа результатов расчетов с экспериментальными данными. Теоретическое изучение долговременной стабильности работы лазеров на основе висмутовых волоконных световодов.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- 1) Лазерное излучение на длине волны около 1550 нм разрушает активные центры с полосой усиления в области длин волн 1,6–1,8 мкм, формирующиеся в  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  стеклянных световодах с висмутом, нагретых до температур выше 300°C.
- 2) Повышение скорости вытяжки с 10 м/мин до 50–100 м/мин при температуре  $T = 1850^\circ\text{C}$  легированных висмутом германосиликатных световодов с высоким содержанием оксида германия (более 40 мол.%) приводит к увеличению дифференциальной эффективности лазеров, генерирующих в области 1,6–1,8 мкм, с 17 до 34%.
- 3) Процессы, приводящие к формированию висмутовых активных центров, ассоциированных с германием, характеризуются энергией активации 0,4–1,14 эВ, обусловленной различной физической природой прекурсоров.
- 4) Воздействие излучения ИК-диапазона с длиной волны  $\lambda > 1,4$  мкм не приводит к процессу деградации висмутовых активных центров и не оказывает существенного влияния на выходные характеристики лазеров на висмутовых световодах, работающих в непрерывном режиме более 5000 ч при температуре ниже 100°C.

## Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы

➤ Впервые обнаружено новое оптическое явление – фотообесцвечивание ВАЦ, ассоциированных с германием, в процессе термообработки световодов, облученных лазерным излучением около 1550 нм. Установлены закономерности протекания данного процесса, построена феноменологическая модель, которая описывает экспериментальные данные. Определены характерные параметры процесса (энергия активации, скорость). Данная модель позволила оценить влияние фотообесцвечивания на стабильность висмутовых лазеров в процессе долговременной работы при различных температурах.

➤ Проведено систематическое изучение влияния различных параметров термообработки (скорость, длительность, температура нагрева и условия охлаждения) высокогерманатных световодов, легированных висмутом, на интенсивность термоиндуцированных процессов, приводящих к формированию центров ИК люминесценции. В результате были получены экспериментальные данные о факторах, оказывающих наибольшее влияние на оптические свойства висмутовых световодов. Показана возможность применения концепции демаркационной энергии для анализа термоиндуцированных процессов формирования ВАЦ.

➤ Впервые обнаружено и исследовано влияние скорости вытяжки на оптические и лазерные свойства висмутовых германосиликатных световодов с полосой усиления в области длин волн 1600 – 1800 нм. Оптимизация параметров процесса вытяжки позволила реализовать световоды с улучшенными характеристиками. Использование таких световодов привело к увеличению эффективности лазерной генерации на длине волны около 1,7 мкм с 17% до 34%.

Полученные результаты могут быть использованы для уточнения структурных особенностей и механизмов формирования висмутовых активных центров в исследованных стеклах, усовершенствования технологии получения висмутовых световодов с улучшенными спектрально-люминесцентными и

усилительными свойствами, а также оценке эксплуатационных возможностей висмутовых лазеров.

**Достоверность полученных результатов**, обоснованность научных положений и выводов определяется применением хорошо известных и апробированных методов исследования световодов, проведением сравнительного анализа данных, полученных различными методиками, созданием работающих оптических устройств, использованием современного научного оборудования.

### **Апробация работы**

Результаты исследований неоднократно были изложены в виде устных докладов на семинарах НЦВО РАН. Материалы диссертации также докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2018» Москва, 2018; Всероссийская конференция по волоконной оптике, Пермь, октябрь 2017; 17-я Международная научная конференция-школа: «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» Саранск, 2018 г.; 18th International Conference on Laser Optics (ICLO), июнь 2018, Санкт-Петербург; International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT), September 2018, Tarragona, Spain; Юбилейная международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященная 50-летию первой школы по люминесценции в Иркутске, Иркутск, июль 2019 г.; 19th International Conference on Laser Optics (ICLO), St. Peterburg, November 2020; 20th International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM), November 2020, Brazil; Asia Communications and Photonics Conference (ACP 2021). Shanghai, China, 24-27 October, 2021.

### **Структура диссертационной работы**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, содержит 82 рисунка и 5 таблиц. Список литературы содержит 128 наименований.

**Основные результаты диссертации** опубликованы в 7 статьях в изданиях из перечня ВАК РФ; 8 работ опубликовано в трудах всероссийских и международных конференций (представлены жирным шрифтом в списке литературы диссертации).

**Статьи:**

1) **Kharakhordin A.V.**, Alyshev S.V., Firstova E.G., Khagai A.M., Melkumov M.A., Khopin V.F., Lobanov A.S., Guryanov A.N., Firstov S.V. Analysis of thermally activated processes in bismuth-doped  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  glass fibers using the demarcation energy concept // *Optical Materials Express*. – 2019. – Vol. 9. – Issue 11. – P. 4239-4246

2) Alyshev S.V., **Kharakhordin A.V.**, Firstova E.G., Khagai A.M., Melkumov M.A., Khopin V.F., Lobanov A.S., Guryanov A.N., Firstov S.V. Photostability of laser-active centers in bismuth-doped  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  glass fibers under pumping at 1550 nm // *Optics Express*. – 2019. – Vol. 27. – Issue 22. – P. 31542-31552

3) Фирстов С.В., Фирстова Е.Г., **Харахордин А.В.**, Рюмкин К.Е., Алышев С.В., Мелькумов М.А., Дианов Е.М. Антистоксова люминесценция в световодах с сердцевиной из высокогерманатного стекла, легированного висмутом // *Квантовая электроника*. – 2019. – Т. 49. – №3. – С. 237–240

4) Firstov S.V., Alyshev S.V., Khopin V. F., **Kharakhordin A.V.**, Lobanov A.S., Firstova E.G., Riumkin K.E., Khagai A.M., Melkumov M.A., Guryanov A. N., Dianov E. M. Effect of heat treatment parameters on the optical properties of bismuth-doped  $\text{GeO}_2\text{:SiO}_2$  glass fibers // *Optical Materials Express*. – 2019. – Vol. 9. – Issue 5. – P. 2165-2174

5) Firstov S.V., Levchenko A.E., **Kharakhordin A.V.**, Khagai A.M., Alyshev S.V., Melkumov M.A., Khopin V.F., Lobanov A.S., Guryanov A.N. Effect of drawing conditions on optical properties of bismuth-doped high- $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  fibers // *IEEE Photonics Technology Letters*. – 2020. – Vol. 32. – Issue 15. – P. 913 - 916

6) **Kharakhordin A.V.**, Alyshev S.V., Firstova E.G., Lobanov A.S., Khopin V.F., Khagai A.M., Melkumov M.A., Guryanov A.N., Firstov S.V. Lasing properties of

thermally treated GeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> glass fibers doped with bismuth // *Applied Physics B.* – 2020. – Vol. 126. – P. 87

7) Alyshev S.V., **Kharakhordin A.V.**, Khagai A.M., Riumkin K.E., Firstova E.G., Melkumov M.A., Khopin V.F., Lobanov A.S., Guryanov A.N., Firstov S.V. Thermal stability of bismuth-doped high-GeO<sub>2</sub> fiber lasers // *Proc. SPIE 11357, Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications II.* – 2020. – 113570P

#### **Доклады на конференциях:**

1) **Харахордин А.В.**, Фирстов С.В., Алышев С.В., Рюмкин К.Е., Дианов Е.М. Влияние лазерного облучения и отжига на оптические и генерационные свойства волоконных световодов, легированных висмутом // *Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018».* — М.: МАКС Пресс, Москва, 9-13 апреля 2018. Электронная версия доступна по ссылке: [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/13545/uid111915\\_faad30dc37b7633aff0d946d4f14cf655837e198.doc](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/13545/uid111915_faad30dc37b7633aff0d946d4f14cf655837e198.doc).

2) **Харахордин А.В.**, Алышев С.В., Рюмкин К.Е., Фирстов С.В., Мелькумов М.А., Дианов Е.М. Фотообесцвечивание центров люминесценции в висмутовых волоконных световодах. // *Всероссийская конференция по волоконной оптике (ВКВО-2017), Пермь, 3-6 октября 2017, № 6, 2017, с. 21-22.*

3) **Харахордин А.В.**, Алышев С.В., Фирстова Е.Г., Фирстов С.В., Дианов Е.М. Лазерное обесцвечивание центров люминесценции в висмутовых волоконных световодах. // *Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение 18-21 сентября 2018 г.*– Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2018. – с. 21.

4) Firstov S.V., **Kharakhordin A.V.**, Alyshev S.V., Riumkin K.E., Khopin V.F., Melkumov M.A., Guryanov A.N., Dianov E.M. Lasing features in annealed high-germania-core optical fibers doped with bismuth // *Proceedings of The 18th International Conference Laser Optics (ICLO 2018).* 4-8 June 2018, Russia, St. Petersburg, DOI: 10.1109/LO.2018.8435423

5) **Kharakhordin A.V.**, Alyshev S.V., Riumkin K. E., Firstov S. V., Khopin V.F., Melkumov M.A., Guryanov A.N., Dianov E.M. Effect of IR, visible, UV and gamma irradiation on optical properties of bismuth doped fibers // *Proceedings of International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT) 09-14 September 2018, Tarragona, Spain. Paper LS-O-5*

6) **Харахордин А.В.**, Алышев С.В., Фирстова Е.Г., Фирстов С.В. Влияние ИК излучения на стабильность термоиндуцированных активных центров в германосиликатных висмутовых световодах // *Материалы Юбилейной международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике, посвященной 50-летию первой школы по люминесценции в Иркутске. Иркутск: Изд-во ИГУ, 01-06 июля 2019 г. с. 103.*

7) **Kharakhordin A.V.**, Riumkin K.E., Alyshev S.V., Khogai A.M., Melkumov M.A., Lobanov A.S., Khopin V.F., Guryanov A.N., and Firstov S.V. Laser radiation resistance of active centers in bismuth doped GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-glass core fibers // *Proceedings of 19th International Conference Laser Optics ICLO 2020. St. Petersburg, Russia, 2-6 November, 2020. doi: 10.1109/ICLO48556.2020.9285895*

8) **Kharakhordin A.V.**, Vakhrushev A.S., Alyshev S.V., Firstova E.G., Khogai A.M., Riumkin K.E., Melkumov M.A., Lobanov A.S., Khopin V.F., Guryanov A.N., Firstov S.V. Blue Laser-Induced Destruction of Active Centers in Cladding-Pumped Bi-Doped Fiber // *Asia Communications and Photonics Conference (ACP 2021). Shanghai, China, 24-27 October, 2021. Paper W3A.4*

#### **Личный вклад автора.**

Диссертационная работа является результатом многолетней работы автора, включающая в себя экспериментальное исследование образцов, анализ и систематизацию полученных результатов. Тематика, цели и задачи определялись научным руководителем. Экспериментальные образцы – одномодовые волоконные световоды изготавливались в Институте химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН коллективом Лаборатории технологии волоконных световодов. Автор диссертации проводил измерения основных оптических

характеристик: измерения спектров оптических потерь, насыщения оптических потерь, спектров люминесценции, времени жизни люминесценции, спектров возбуждения люминесценции, спектров оптического усиления, спектров антистоксовой люминесценции, характеристик лазеров и т.д. Все основные экспериментальные данные, вошедшие в данную диссертацию, были получены диссертантом лично, либо при его непосредственном участии. Анализ полученных результатов, планирование экспериментов и написание статей осуществлялось диссертантом в тесном взаимодействии с сотрудниками Лаборатории волоконных лазеров и усилителей (ЛВЛУ) НЦВО РАН. Эксперименты по влиянию параметров вытяжки висмутовых световодов осуществлялись в тесном контакте с сотрудниками лаборатории технологии волоконных световодов (ЛТВС) НЦВО РАН. Построение моделей изучаемых процессов и выполнение численных расчетов осуществлялись Алышевым С. В. при непосредственном участии диссертанта.

### **Благодарности**

Автор выражает благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук Фирстову Сергею Владимировичу за предложенную тематику данной научной работы, неоценимую помощь в исследованиях, при проведении экспериментов и анализе результатов, помощь при написании научных статей и данной диссертации, а также всестороннюю поддержку во всех возникавших научных вопросах и задачах.

Автор выражает искреннюю признательность дружному коллективу лаборатории волоконных лазеров и усилителей НЦВО РАН: заведующему лабораторией Мелькумову Михаилу Александровичу, научным сотрудникам Алышеву Сергею Владимировичу, Фирстовой Елене Георгиевне, Рюмкину Константину Евгеньевичу, Хегаю Александру Михайловичу и аспиранту Ососкову Яну Жановичу за помощь в проведении экспериментов, ценные дискуссии и замечания.

Автор признателен коллегам из Института химии высокочистых веществ РАН: руководителю лаборатории технологии волоконных световодов, члену-

корреспонденту РАН Гурьянову Алексею Николаевичу, и сотрудникам ИХВВ РАН Хопину Владимиру Федоровичу, Афанасьеву Федору Владимировичу, Лобанову Алексею Сергеевичу, Вечканову Николаю Николаевичу, которые внесли заметный вклад в проведенные исследования изготовлением заготовок и световодов, изученных в данной работе.

## **Глава 1. Обзор современного состояния исследований висмутовых волоконных световодов, используемых в качестве активных сред для лазеров и усилителей ближнего ИК диапазона**

Параметры волоконных световодов, в первую очередь, оптические потери в области 1,3 – 1,7 мкм, в существующих телекоммуникационных системах таковы, что спектральная область передачи данных может быть заметно шире (50 ТГц), чем та, которая используется в настоящее время (10 ТГц (С+L телекоммуникационный диапазон)). Для эффективного задействования новых спектральных областей для передачи данных по оптическим системам связи требуется привлечение ряда пассивных и активных устройств. Одним из важных элементов является волоконно-оптический усилитель. По сути, разработка эффективных эрбиевых усилителей стала ключевым звеном (наравне с низкими потерями в световодах из кварцевого стекла) для использования С-диапазона в коммерческих системах связи. О-, Е-, S-, L- и U-диапазоны (рисунок 1.1) оставались практически не задействованными, что было обусловлено, в частности, отсутствием надежных и эффективных усилителей. Однако интенсивное распространение интернета в различные сферы деятельности приводит к стремительному росту трафика передаваемой информации, что создает предпосылки для перегрузки систем в краткосрочном периоде. По этой причине особенно в последнее время встал вопрос о поиске и исследовании активных сред для усилителей в новых областях длин волн. Хорошо известно, что добиться желаемого решения указанной проблемы, ограничившись исключительно световодами с редкоземельными ионами невозможно, что обусловлено рядом их особенностей (узкие спектры усиления, слабая зависимость оптических свойств от состава стекла и т.д.).

Дальнейшие поисковые исследования были сосредоточены на изучении свойств активных ионов  $Ni^{2+}$  или  $Cr^{3+}$  (переходные металлы), которые в определенном окружении имеют широкие полосы ИК люминесценции [17,18]. Оказалось, что получить усиление таких ионов в стеклах достаточно сложно.

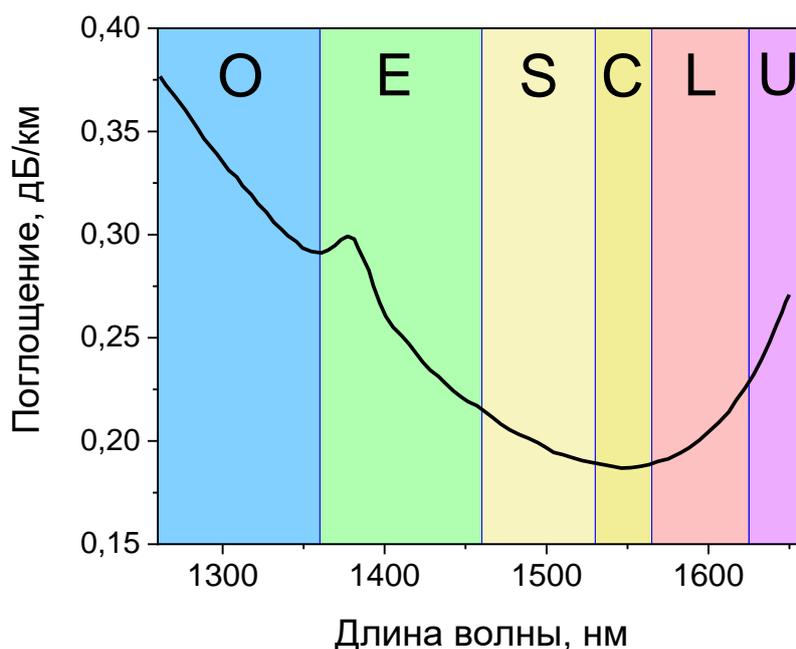


Рисунок 1.1 – Спектральные диапазоны работы телекоммуникационных оптических усилителей в ИК диапазоне и спектр минимальных оптических потерь телекоммуникационных световодов

Y. Fujimoto и др. [19] обнаружили широкополосную люминесценцию в алюмосиликатных стеклах, активированных висмутом. Это вызвало заметный интерес к исследованиям свойств таких материалов, что подтверждается рядом опубликованных работ [12,20–28]. Значительное внимание к висмуту как активному иону возникло после создания первых световодов и получения лазерной генерации около 1146 нм [20].

В данной главе диссертации будут рассмотрены основные достижения в области разработки висмутовых активных световодов, их оптических свойств, будут представлены основные результаты по лазерам и усилителям на основе таких световодов. Отдельное внимание будет уделено описанию ранее предложенных моделей структуры висмутовых активных центров (ВАЦ). Также будет приведена информация о фотоиндуцированных явлениях в световодах, легированных различными активными ионами, а также обратимости этих явлений. Отдельно необходимо указать, что данный обзор и приведенные в нем результаты являются актуальными на момент начала диссертационного исследования.

## **1.1. Основные достижения в области висмутовых световодов (краткая хронологическая справка)**

В данном разделе будут отражены основные (на мой взгляд) аспекты развития направления, касающиеся изучения висмутовых волоконных световодов:

**1999 - 2001 г.** (считается отправной точкой) – обнаружена широкополосная люминесценция в диапазоне 1000-1600 нм в алюмосиликатных стеклах, легированных висмутом [19]. Таким образом, история исследования висмутовых волоконных световодов насчитывает уже более 20 лет.

**2005 г.** – реализованы *первые волоконные световоды* с сердцевиной из алюмосиликатного стекла, легированного висмутом, независимо в НЦВО РАН [29] и Sumitomo Electric [21].

**2005 г.** – *первая лазерная генерация* на висмутовом световоде. Диапазон генерации сосредоточен в области длин волн 1150 – 1220 нм [20] (НЦВО РАН).

**2007 г.** – создание первых висмутовых лазеров с *рекордной выходной мощностью более 10 Вт*. [30]

**2007 – 2008 гг.** – создание висмутовых световодов и висмутовых лазеров в области 1.15 – 1.21 мкм в зарубежных научных учреждениях [31].

**2007 г.** – первый импульсный висмутовый волоконный лазер [32].

**2008 – 2010 гг.** – разработка нового типа висмутовых световодов с полосой оптического усиления в области длин волн 1,3 – 1,55 мкм [33,34]. Демонстрация их использования для широкополосных усилителей.

**2011 г.** – первый волоконно-оптический усилитель для E-диапазона с накачкой коммерчески доступным лазерным диодом [35].

**2011 г.** – построение схем энергетических уровней различных типов висмутовых центров [28].

**2012 г.** – реализован рекордный по эффективности (60%) и выходной мощности (22 Вт) висмутовый волоконный лазер на длине волны 1460 нм [25].

**2014 - 2016 гг.** – разработаны висмутовые световоды с полосой усиления в диапазоне 1,6 – 1,8 мкм. Получена лазерная генерация в указанном спектральном диапазоне [36].

**2015 г.** – обнаружено явление фотообесцвечивания висмутовых активных центров при воздействии лазерного излучения [14].

**2016 г.** – открыто явление термоиндуцированного восстановления фотообесцвеченных висмутовых активных центров [37].

Висмутовые волоконные световоды являются новой, перспективной и активно исследуемой средой. Проводимые исследования имеют фундаментально-научную и прикладную направленность и представляют значительный интерес в области разработки новых оптически активных материалов.

## **1.2. Оптические свойства висмутовых волоконных световодов с сердцевиной из кварцевого стекла с различными добавками**

Оптические свойства висмутовых активных центров определяются различными физико-химическими параметрами (степенью окисления и т.п.) и структурными особенностями сетки стекла (локальное окружение в матрице стекла, концентрация легирующих добавок), а также параметрами процесса изготовления стекла. Это разнообразие, с одной стороны, затрудняет выяснение механизмов фотолюминесценции исследуемых центров. С другой стороны, каждый из указанных параметров может быть использован для управления формой и положением полосы усиления для достижения заданных характеристик активной среды.

К настоящему времени твердо определены четыре основных типа висмутовых активных центров, люминесцирующих в различных областях ближнего ИК диапазона, формирование которых происходит в волоконных световодах разного состава:

- ВАЦ, ассоциированный с алюминием (Al-ВАЦ);
- ВАЦ, ассоциированный с фосфором (P-ВАЦ);
- ВАЦ, ассоциированный с кремнием (Si-ВАЦ);
- ВАЦ, ассоциированный с германием (Ge-ВАЦ);

Далее более подробно рассмотрим люминесцентные свойства каждой из описанных стеклянных матриц, начнем с наиболее простой по химическому составу – кварцевое стекло, легированное висмутом.

При изучении люминесцентных свойств матрицы стекла необходимо различать собственные центры люминесценции, обусловленные дефектами сетки стекла, и висмутовые центры. На рисунке 1.2 приведен трехмерный график спектров возбуждения-люминесценции чистого кварцевого стекла [38].

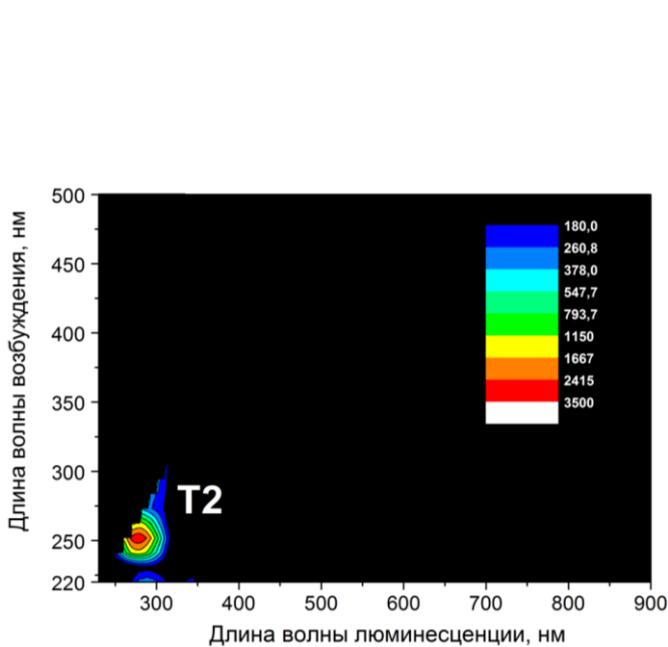


Рисунок 1.2 – Трехмерный график интенсивности люминесценции заготовки из кварцевого стекла без висмута. (по оси X – длина волны люминесценции, по оси Y – длина волны возбуждения люминесценции, интенсивность представлена цветом) [38].

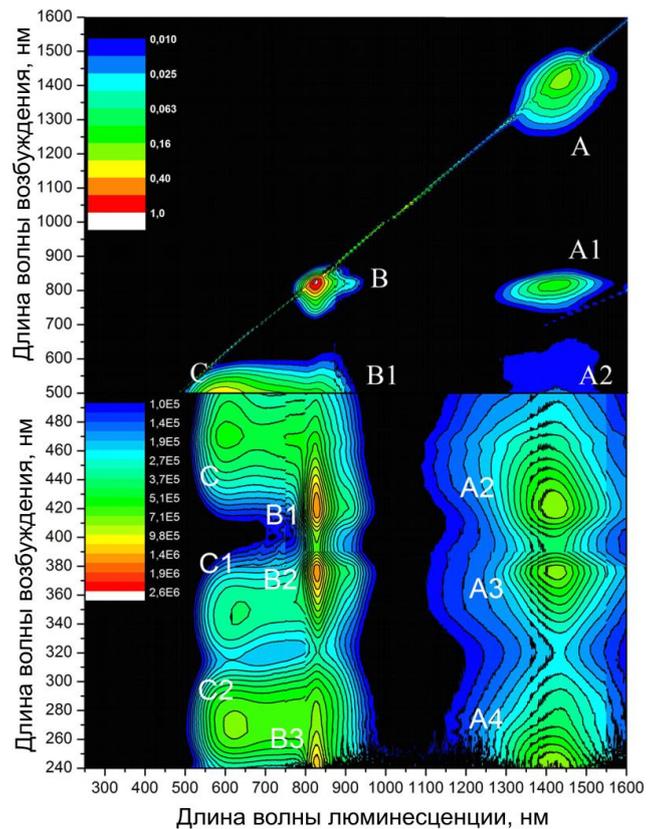


Рисунок 1.3 – Трехмерный график интенсивности люминесценции заготовки из кварцевого стекла, легированного висмутом. (по оси X – длина волны люминесценции, по оси Y – возбуждение люминесценции) [38].

Видно, что на нем присутствует только один яркий максимум, соответствующий полосе люминесценции на длине волны 280 нм при возбуждении 250 нм. Существование данного максимума объясняется наличием в сетке стекла специфического типа дефектов, называемых кислородно-дефицитными центрами (КДЦ), в данном случае связанных с кремнием [28].

Аналогичный график для световода с сердцевиной из кварцевого стекла, легированного висмутом, содержит заметно большее число максимумов (рисунок 1.3). В таком случае наблюдается три группы максимумов люминесценции, принадлежащих ВАЦ: А, В, С с длинами волн люминесценции 1400, 820 и 600 нм, соответственно. Из-за слабой интенсивности полос кремниевых КДЦ (на рисунке 1.3) не видна на фоне полос люминесценции ВАЦ. Полоса красной люминесценции (600 нм) появляется при возбуждении около 480 нм (С максимум), 350 нм (С1 максимум), 260 нм (С2 максимум). Полосы ИК люминесценции имеют подобные спектры возбуждения, состоящие из полос на 240 нм – В3 и А4; 375 нм – В2 и А3; 420 нм – В1 и А2; 820 нм – В и А1, указывая на их принадлежность единой системе энергетических уровней. На основании этого факта делается предположение, что данные полосы люминесценции (820 нм и 1400 нм) относятся к одним типам центров – кремниевым ВАЦ (Si-ВАЦ). Полоса красной люминесценции, вероятнее всего, относится к другим типам центров, связанным с висмутом. Таким образом, в волоконных световодах из чистого кварцевого стекла с висмутом существует, как минимум, два типа висмутовых люминесцирующих центров.

Рассмотрим влияние  $\text{GeO}_2$  на люминесцентные свойства висмутовых световодов на основе кварцевого стекла [38]. По аналогии с чистым кварцевым стеклом, для идентификации полос люминесценции собственных дефектов сетки стекла, проводились измерения трехмерных графиков возбуждения-люминесценции для германосиликатного стекла без добавления висмута (рисунок 1.4). Видно, что максимумов люминесценции больше, чем в чистом кварцевом стекле: две полосы люминесценции – 280 нм, (при возбуждении 260 нм – Т2) и 380 нм (при возбуждении 250 нм и 330 нм – Т1 и Т, соответственно). Данные полосы люминесценции показывают присутствие в данном стекле германиевых КДЦ. Интенсивность полос люминесценции кремниевых КДЦ существенно слабее люминесценции германиевых КДЦ (рисунок 1.5). Отличительной особенностью данных световодов является то, что в спектре люминесценции присутствуют все полосы, характерные для кварцевого световода, легированного

висмутом. Наряду с ними наблюдаются новые полосы люминесценции ВАЦ, связанные с присутствием германия, а именно, максимумы люминесценции на 925 нм (серия BG) и 1700 нм (серия AG). Следует отметить, что взаимное расположение новых полос подобно расположению максимумов В и А для Si-ВАЦ, и по аналогии относятся к одному типу центров – германиевым ВАЦ (Ge-ВАЦ), имеющих подобное расположение энергетических уровней. Введение оксида германия не влияет на спектральное положение полос Si-ВАЦ. Как будет показано ниже, на оптических переходах этих центров получают усиление и лазерную генерацию в области 1600 – 1800 нм.

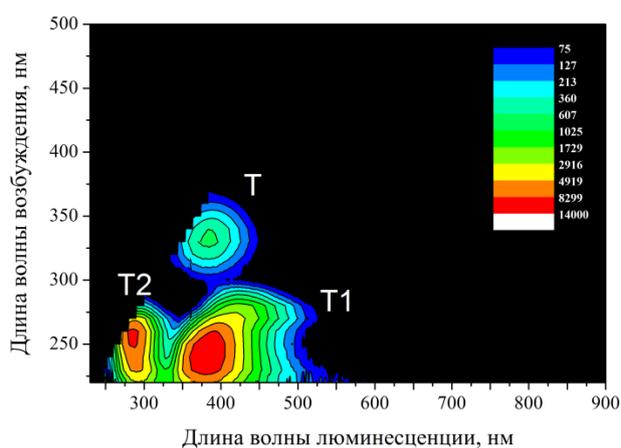


Рисунок 1.4 – Трехмерный график интенсивности люминесценции германо-силикатной заготовки, нелегированной висмутом, в УФ и видимом диапазоне. (по оси X – длина волны люминесценции, по оси Y – возбуждение люминесценции) [38].

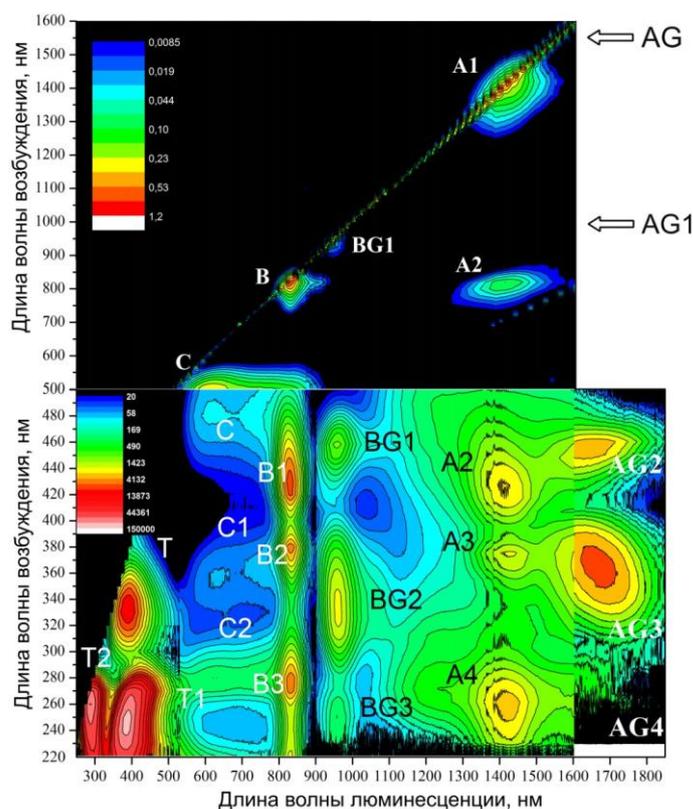


Рисунок 1.5 – Трехмерный график интенсивности люминесценции германо-силикатного световода, легированного висмутом. (по оси X – длина волны люминесценции, по оси Y – возбуждение люминесценции) [38].

Если в сердцевину световода из кварцевого стекла с висмутом добавлять оксиды фосфора или алюминия, то трехмерные графики (рисунки 1.6 и 1.7) сильно отличаются от представленных выше. Полосы, соответствующие Si-ВАЦ,

сильно потушены в обоих случаях. Можно лишь наблюдать коротковолновую полосу люминесценции 820 нм, тогда как полоса 1400 нм практически не видна. Наблюдаемые изменения могут объясняться принципиальными различиями структур фосфорных ВАЦ (Р-ВАЦ) и алюминиевых (Al-ВАЦ) висмутовых центров. Тем не менее, при подробном изучении оптических свойств Р-ВАЦ были обнаружены определенные закономерности, которые однозначно указывают на близкую природу с Ge-ВАЦ и Si-ВАЦ.

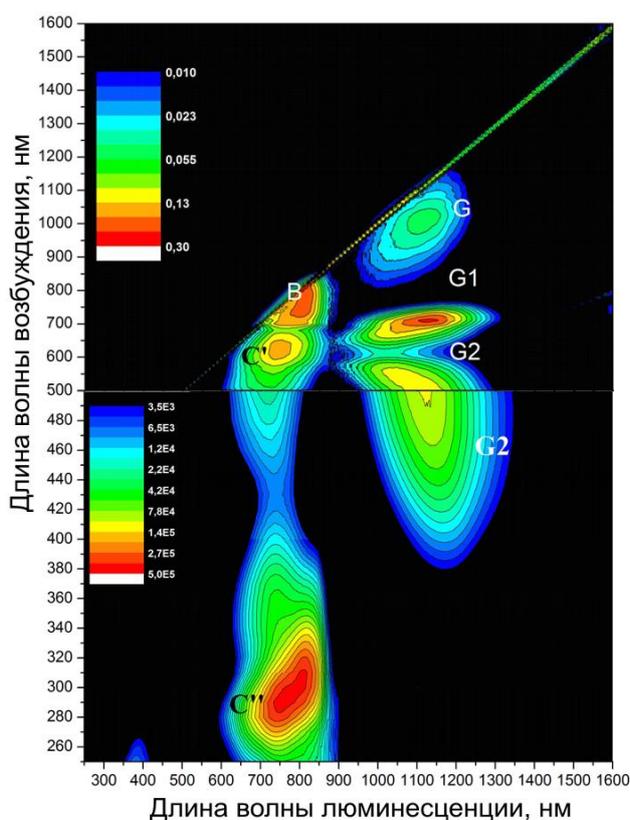


Рисунок 1.6 – Трехмерный график интенсивности люминесценции для алюмосиликатного световода, легированного висмутом. (по оси X – длина волны люминесценции, по оси Y – возбуждение люминесценции) [38].

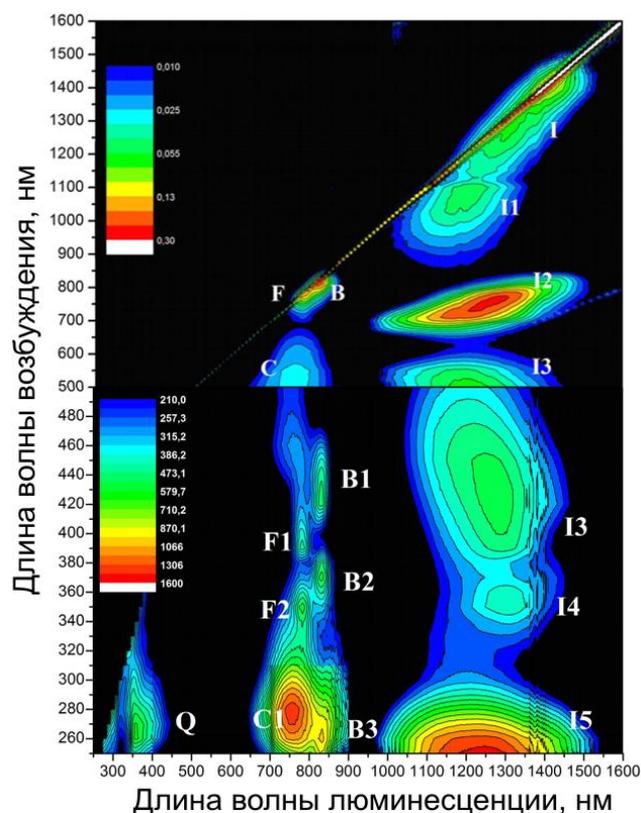


Рисунок 1.7 – Трехмерный график интенсивности люминесценции для фосфоросиликатного световода, легированного висмутом. (по оси X – длина волны люминесценции, по оси Y – возбуждение люминесценции) [38].

Различным типам ВАЦ соответствуют измеренные времена жизни люминесценции (таблица 1).

Необходимо отметить, что при ИК возбуждении Si-ВАЦ и Ge-ВАЦ можно наблюдать антистоксовую люминесценции в видимой области спектра, особенно при низких температурах [39].

Таблица 1 - Время жизни люминесценции различных типов ВАЦ

Тип центра	Длина волны люминесценции	Время жизни люминесценции
Si-ВАЦ	825 нм	40 мкс [40]
	1400 нм	640 мкс [40]
Ge-ВАЦ	925 нм	60 мкс
	1700 нм	500 мкс [14]
Al-ВАЦ	750 нм	3-5 мкс
	1150 нм	850-900 мкс [41]
P-ВАЦ	780 нм	~ 3-5 мкс
	1300 нм	800 мкс [42]

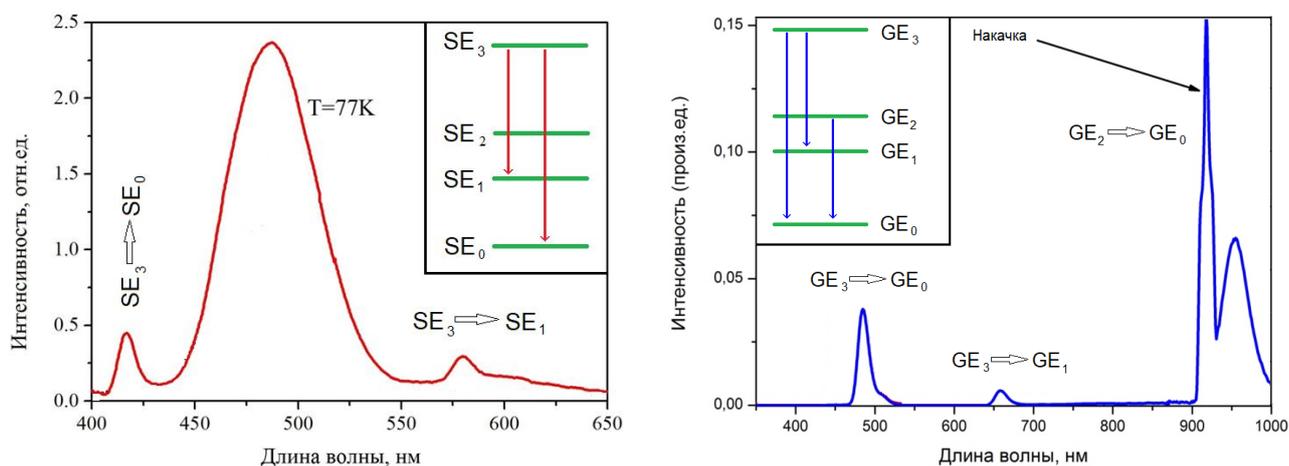


Рисунок 1.8 – Спектры антистоксовой люминесценции Si-ВАЦ при возбуждении на 800 нм и Ge-ВАЦ при возбуждении на 925 нм [39]. Каждой полосе люминесценции приписан соответствующий переход между энергетическими уровнями, схематически показанными на врезках.

Типичные спектры антистоксовой люминесценции показаны на рисунке 1.9. В обоих случаях наблюдаются достаточно узкие полосы люминесценции в синей и красной области спектра. Подробное изучение положения наблюдаемых полос антистоксовой люминесценции и анализ схем энергетических уровней позволили установить однозначное соответствие между наблюдаемыми полосами люминесценции и переходами в схеме энергетических уровней ВАЦ.

Механизм возбуждения антистоксовой люминесценции в рассматриваемых световодах заключался в последовательном поглощении двух квантов излучения

накачки через второй энергетический уровень, переводя ВАЦ на третий возбужденный уровень. Позже было показано, что возбуждение антистоксовой люминесценции можно осуществлять, используя другие уровни, в частности,  $SE_1$  и  $GE_1$ .

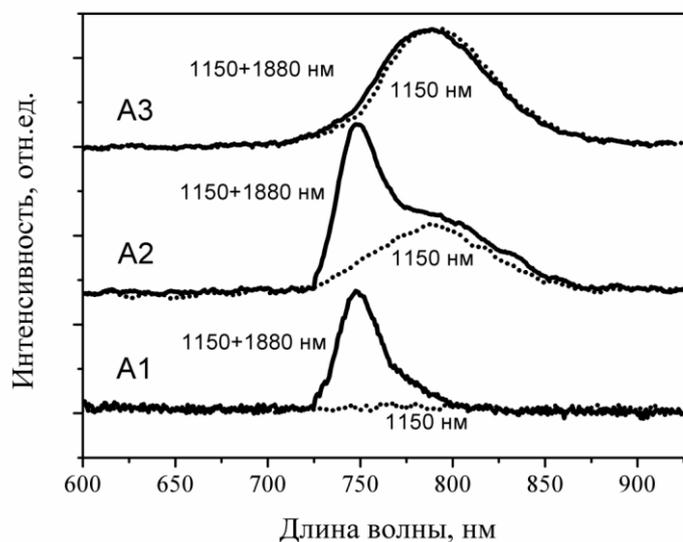


Рисунок 1.9 – Спектры антистоксовой люминесценции, полученные при одно- (пунктирная линия) и двухступенчатом возбуждении (сплошная линия) при  $T=77$  К, для алюмосиликатных световодов. Концентрация висмута в образцах:  $A1 > A2 > A3$  [43].

Сложнее ситуация с антистоксовой люминесценцией выглядит в алюмосиликатных световодах с висмутом. В работе [43] было показано, что форма и спектральное положение полосы антистоксовой люминесценции сильно зависит от концентрации висмута (рисунок 1.9). Установлено, что для лазерно-активных световодов полоса антистоксовой люминесценции является достаточно узкой с максимумом около 750 нм. В этом случае механизм возбуждения люминесценции, как в случаях Si-ВАЦ и Ge-ВАЦ, определяется последовательным поглощением двух квантов накачки.

Появление более широких полос антистоксовой люминесценции с максимумом, смещенным в длинноволновую сторону (780 нм), свойственно для высококонцентрированных образцов. Механизм возникновения люминесценции в таком случае совершенно иной и заключается в протекающих процессах обмена энергией между центрами в возбужденном состоянии (ап-конверсия).

Помимо полосы люминесценции в области 750 нм в висмутовых световодах на основе алюмосиликатного стекла неоднократно регистрировали полосы зеленой люминесценции 500-550 нм ( $\lambda_{\text{возб}} = 1064$  нм), ИК люминесценции в диапазоне 800-1000 нм при накачке 1550 нм и т.д. [44,45].

Важно подчеркнуть, что значимость проведения исследований антистоксовой люминесценции активной среды определяется получением дополнительного объема информации о структуре уровней конкретного активного центра, а также о механизме возбуждения, позволяя уточнить взаимное расположение уровней и пространственное расположение активных центров. Изучение антистоксовой люминесценции висмутовых волоконных световодов является одним из важнейших инструментов исследования ВАЦ.

### **1.3. Непрерывные и импульсные висмутовые волоконные лазеры**

Одним из показателей привлекательности активной среды для практической значимости является демонстрация возможности генерации лазерного излучения. Диапазон генерации лазерного излучения определяется спектром оптического усиления конкретной активной среды. Как уже отмечалось ранее, на основе висмутовых световодов с различным составом стекла сердцевины может быть достигнута лазерная генерация в широком диапазоне длин волн. В зависимости от химического состава диапазон генерации висмутовых лазеров может смещаться более чем на 500 нм (от 1150 нм до 1650 нм). В данном разделе приводится описание наиболее интересных результатов в области получения лазерной генерации с использованием висмутовых световодов.

#### *Висмутовые непрерывные волоконные лазеры*

В первую очередь будут обсуждаться результаты, касающиеся непрерывных волоконных лазеров с резонатором Фабри-Перо, где активная среда находится между двумя зеркалами в виде Волоконных Брэгговских Решеток (ВБР), либо высокоотражающей ВБР и торцом световода. Рекордные результаты по эффективности лазеров были достигнуты на световодах с сердцевиной из германосиликатного стекла, легированного висмутом [25]. В этом случае

генерация осуществлялась на переходах Si-ВАЦ, т.е. в диапазоне примерно 1390 – 1520 нм. Следует отметить, что впервые лазерная генерация на переходах таких центров была получена с использованием фосфорогерманосиликатных световодов [46,33], и световодов из чистого кварцевого стекла [47].

Схема висмутового лазера приведена на рисунке 1.10. В качестве источника накачки использовался иттербиевый волоконный лазер, работающий на длине волны 1137 нм (выходная мощность до 60 Вт). Излучение данного лазера вводилось в однокаскадный рамановский волоконный лазер на основе фосфоросиликатного волокна. В результате ВКР преобразования длина волны излучения получалась 1340 нм, а выходная мощность достигала 43 Вт. Данное излучение служило накачкой для висмутового лазера, которое через ВБР с коэффициентом  $\sim 100\%$  на длине волны 1460 нм вводилось в сердцевину активного световода.

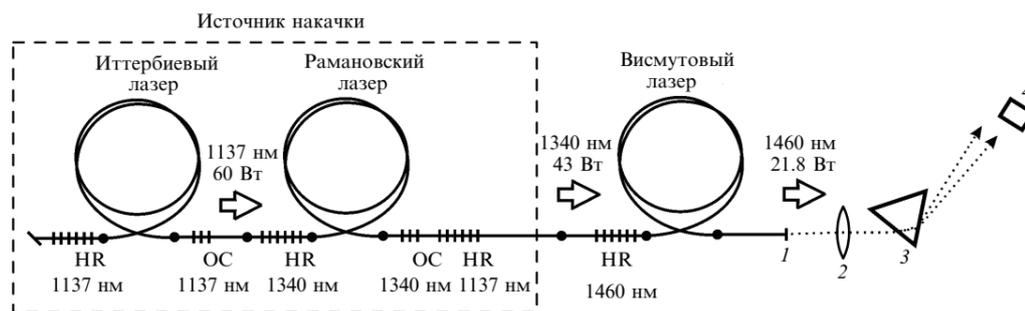


Рисунок 1.10 – Висмутовый волоконный лазер на оптическом переходе Si-ВАЦ [25]. 1 – торец световода, 2 – линза, 3 – призма, 4 – измеритель мощности

В качестве активной среды использовался германосиликатный световод (с концентрацией оксида германия  $\sim 5$  мол.%), легированный висмутом, длина которого составляла 95 м, чтобы обеспечить почти полное поглощение излучения накачки (поглощение малого сигнала на длине волны накачки было около 0,5 дБ/м). Ненасыщаемые потери в волокне, легированном висмутом, составляли 8 дБ/км на длине волны 1340 нм. В этом случае для получения лазерной генерации обратная связь обеспечивалась отражением от торца активного световода. Дифференциальная эффективность лазера составила почти 60% в диапазоне

мощностей до 15 Вт. Полная эффективность лазера при максимально достигнутой мощности 21,8 Вт составила 50% (рисунок 1.11).

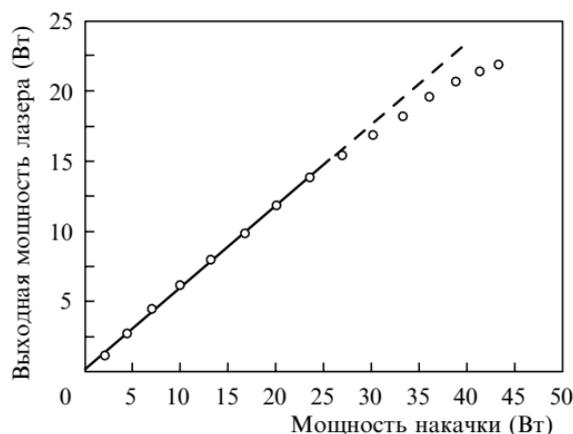


Рисунок 1.11 – Зависимость выходной мощности лазера от мощности накачки.

Введение высокой концентрации оксида германия (>30 мол.%) позволяет получить в достаточном количестве Ge-ВАЦ с полосой усиления в диапазоне длин волн 1600 – 1800 нм. Лазеры на переходах таких центров также были продемонстрированы [34]. Первый висмутовый волоконный лазер, работающий вблизи 1,7 мкм, был реализован в работе [14]. В результате оптимизации параметров активной среды, в 2016 году в НЦВО РАН был получен лазер с эффективностью 30% [36] (рисунок 1.12). В качестве накачки использовался эрбий-иттербиевый волоконный лазер, работающий на длине волны 1568 нм. После лазера устанавливался изолятор для поглощения отраженной накачки. Резонатор состоял из 27 м ~50% GeO<sub>2</sub> – 50% SiO<sub>2</sub> световода, легированного висмутом, и двух ВБР. На выходе из лазера размещалась ВБР на длине волны 1568 нм для возврата непоглощенного излучения накачки в резонатор лазера. Пороговая мощность накачки была достаточно низкой, поэтому дифференциальная и полная эффективность устройства совпадали и составляли 30% (рисунок 1.13).

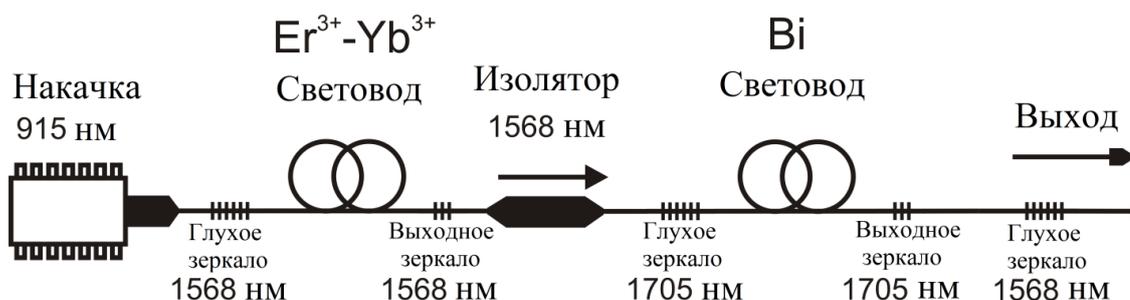


Рисунок 1.12 – Схема висмутового волоконного лазера на переходе Ge-ВАЦ [36].

В работе [36] также проводилась оптимизация устройства данного лазера путем изменения длины активного световода и коэффициентов выходного зеркала. Было показано, что полученные значения эффективности являются максимальными для разработанного световода.

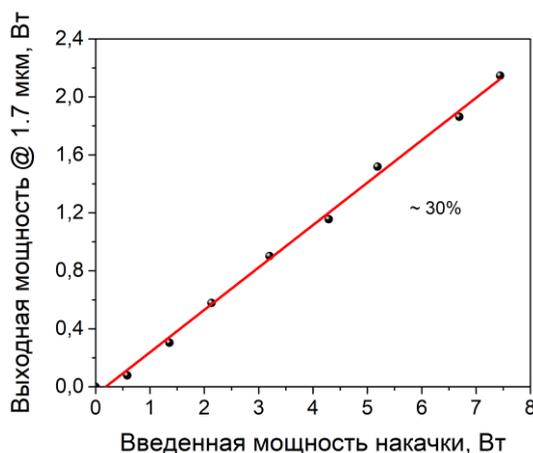


Рисунок 1.13 – Зависимость выходной мощности лазера на переходе Ge-ВАЦ, от поглощенной мощности накачки [36].

В последнее время интерес к лазерам на алюмосиликатных световодах с висмутом снизился по причине близости их полосы усиления к диапазону усиления Yb световодов. Однако если обсуждать эффективность таких лазеров, то она сопоставима с лазерами на высокогерманатных световодах с висмутом. Максимально достигнутые на данный момент показатели таких лазеров: выходная мощность  $\sim 15$  Вт на длине волны генерации 1160 нм, дифференциальная эффективность  $\sim 28\%$  [48].

Для фосфоросиликатных световодов с висмутом характерный диапазон усиления и генерации находится в области 1270 – 1360 нм. Максимальные

параметры таких лазеров: выходная мощность  $\sim 10$  Вт, эффективность  $\sim 40\%$  [23,24].

В сводной таблице (таблица 2) представлены рекордные параметры (на данный момент) висмутовых волоконных лазеров непрерывного действия.

Таблица 2 - Висмутовые лазеры с различным составом стекла сердцевины

Тип ВАЦ	Дифференциальная эффективность, %	Максимальная выходная мощность, Вт	Диапазон генерации, нм	Ссылка
Si-ВАЦ	$\sim 60\%$	21.8	1400 – 1520	[25]
Ge-ВАЦ	$\sim 30\%$	2.2	1550, 1625 – 1775	[34,36]
P-ВАЦ	$\sim 40\%$	$\sim 10$	1270 – 1360	[23,24]
Al-ВАЦ	$\sim 28\%$	$\sim 15$	1100 – 1250	[20]

### *Висмутовые лазеры ультракоротких импульсов (УКИ)*

Для понимания актуальности и достигнутых успехов в разработке висмутовых волоконных световодов необходимо рассмотреть отдельный класс лазеров – лазеры ультракоротких импульсов. Применение таких лазеров открывает широкие горизонты по изучению свойств материалов и взаимодействий излучения с веществом.

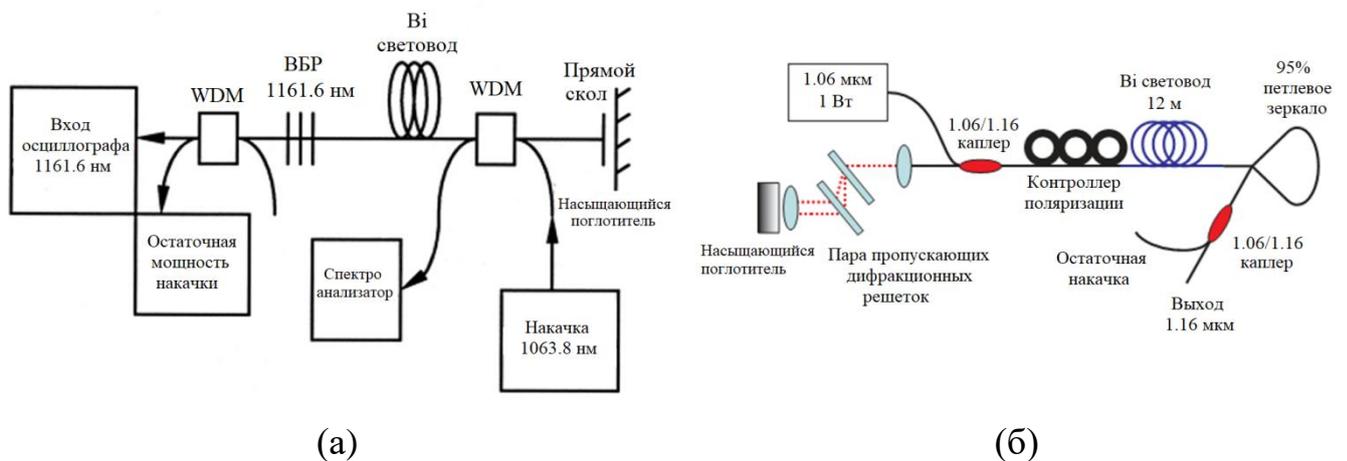


Рисунок 1.14 – Схемы УКИ лазеров на основе световодов, легированных висмутом, с использованием насыщающегося поглотителя [32,49].

Первый лазер УКИ на основе алюмосиликатного световода, легированного висмутом, был создан в 2007 году [32] (рисунок 1.14,а). Этот лазер работал в

режиме синхронизации мод, который был достигнут благодаря использованию полупроводникового зеркала с насыщающимся поглотителем (SESAM). Лазер генерировал импульсы продолжительностью 50 пс с частотой повторения импульсов 13 МГц на длине волны 1161,6 нм (Al-ВАЦ) со средней мощностью 2 мВт. В работе [49] параметры аналогичного лазера были улучшены. Был реализован лазер, обеспечивающий импульсы  $\sim 0,9$  пс с частотой повторения 7,5 МГц и перестраиваемой от 1153 нм до 1170 нм (Al-ВАЦ) (рисунок 1.14, б). Лазерная генерация была получена в резонаторе, состоящем из 12 метров легированного висмутом волокна с поглощением  $\sim 1,2$  дБ/м, объединитель накачки 1062/1165 и зеркало с коэффициентом отражения  $\sim 95\%$  на длине волны генерации.

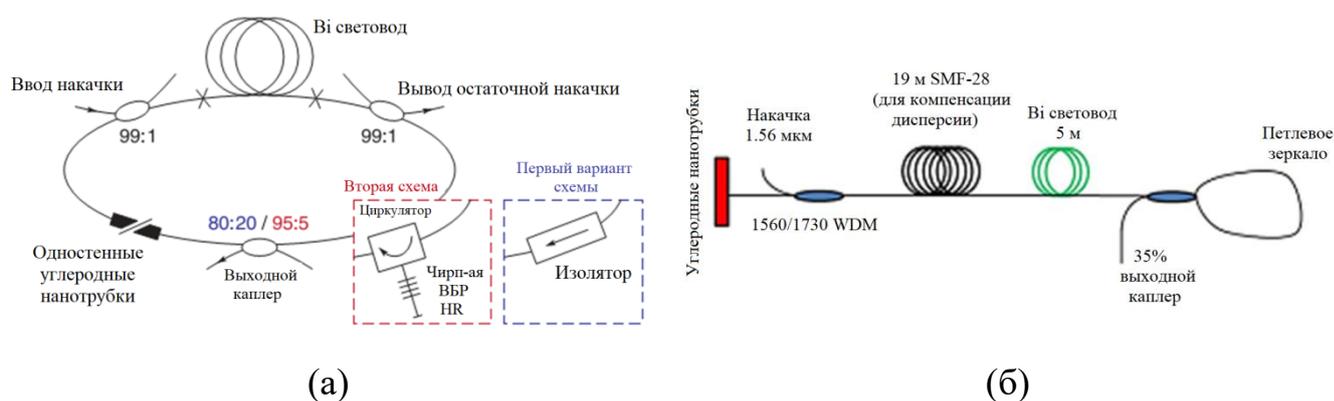


Рисунок 1.15 – Лазеры УКИ на основе волокна, легированного висмутом, с использованием углеродных нанотрубок в качестве насыщающегося поглотителя: а) [50]; б) [51].

В работе [50] в качестве насыщающегося поглотителя использовались одностенные углеродные нанотрубки (рисунок 1.15, а). В результате был достигнут стабильный, самозапускающийся режим синхронизации мод с импульсами длительностью 558 пс и энергией до 1,6 нДж при частоте повторения 5,47 МГц. За счет дополнительной компенсации дисперсии, обеспечиваемой оптоволоконным циркулятором с чирпированной ВБР, удалось получить солитонный лазер, генерирующий импульсы 4,7 пс при частоте повторения 5,13 МГц.

В 2016 году впервые продемонстрирован висмутовый УКИ лазер на длине волны генерации 1,7 мкм (Ge-ВАЦ) (рисунок 1.15, б) [51]. Импульсная генерация

была достигнута как для суммарной аномальной дисперсии, так и для нормальной дисперсии благодаря широким возможностям используемых углеродных нанотрубок. Лазер генерировал импульсы длительностью 1,65 пс в режиме аномальной дисперсии.

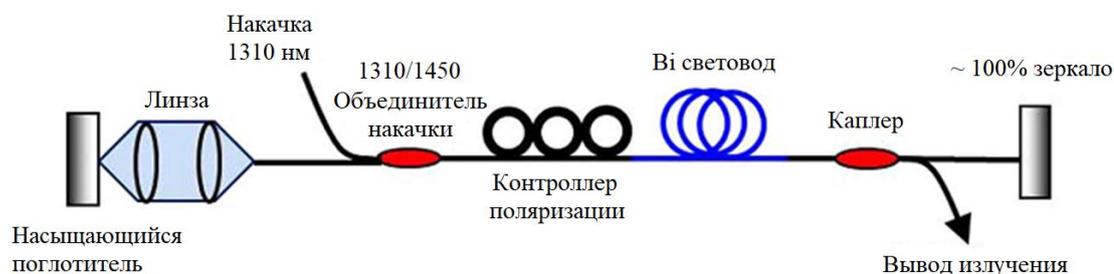


Рисунок 1.16 – Схема лазера УКИ на Si-ВАЦ [52].

На основе световодов, содержащих Si-ВАЦ, также были собраны лазеры УКИ, например, в работе [52] (рисунок 1.16). Данная схема позволяла генерировать импульсы длительностью 900 фс и пиковой энергией 19,5 пДж. Также в этой работе обнаружены свойства, показывающие способность висмутового световода выступать в качестве насыщающегося поглотителя.

Безусловно, невозможно привести все опубликованные данные, особенно если область исследования постоянно развивается. В итоге, были рассмотрены основные достижения в области создания импульсных лазеров, на основе висмутовых световодов.

#### **1.4. Структура энергетических уровней различных типов висмутовых активных центров (ВАЦ). О природе висмутовых активных центров**

К настоящему времени было проведено множество исследований и накоплен значительный объем экспериментальных данных, касающихся оптических свойств материалов, содержащих ионы висмута. Тем не менее, до сих пор у исследователей не сложилось общего мнения относительно физической природы висмутовых активных центров. Далее приведены основные предложенные модели ВАЦ (Таблица 3).

Таблица 3 - Некоторые из предлагаемых моделей ВАЦ

Год	ВАЦ	Авторы	Состав стекла (тип образцов)	Концентрация висмута	Ссылка
2001	Ион $\text{Bi}^{5+}$	Fujimoto, Nakatsuka	$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 2,2 mol%, $\text{SiO}_2$ : 97,5 mol% (объемные стекла)	0,3 мол. %	[7]
2004	$\text{Bi}^{n+}$ (low valency)	Peng, Meng и др.	$96\text{GeO}_2 - 4\text{Al}_2\text{O}_3$ (объемные стекла)	0,05 – 2,0 мол. %	[53]
2005	Ион $\text{Bi}^+$	Peng, Meng и др.	$70\text{B}_2\text{O}_3 - 25\text{BaO} -$ $5\text{Al}_2\text{O}_3$ (объемные стекла)	0,1 – 3,5 мол. %	[54]
2005	Кластеры висмута	Peng, Meng и др.	$96\text{GeO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (объемные стекла)	1 мол. %	[55]
2006	Ион $\text{Bi}^+$	Дианов, Денкер, Галаган	$\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 -$ $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ (объемные стекла)	1 мол. %	[13]
2006	$\text{BiO}$	Ren и др.	$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ca},$ $\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ (объемные стекла)	2 мол. %	[6]
2007	$\text{Bi}^{2-} / \text{Bi}^2$	Khonthon и др.	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5,$ $\text{Li}_2\text{O}, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$ (объемные стекла)	6 мас. %	[11]
2008	$\text{Bi}_2^- / \text{Bi}_2^{2-}$	Дианов, Соколов и др.	$2\text{MgO} - 2\text{Al}_2\text{O}_3 -$ $5\text{SiO}_2$ (объемные стекла)	2 ат. %	[56]
2008	Точечные дефекты	Sharonov и др.	$87\text{GeO}_2 - 12\text{AlF}_3$ (объемные стекла)	1 мол. %	[10]
2009	$\text{Bi}^0$	Peng, и др.	$54\text{Bi}_2\text{O}_3 - 24\text{B}_2\text{O}_3 -$ $5\text{SiO}_2 - 17\text{PbO}$ (объемные стекла)	> 50%	[57]
2009	$\text{Bi}^{5+}\text{O}_n^{2-}$	Kustov и др.	Оксидные стекла (Расчет)	-	[58]
2009	$\text{Bi}^{5+}\text{O}_n^{2-}$	Razdobreev, Kustov и др.	$91.8\text{SiO}_2 - 7\text{Al}_2\text{O}_3 -$ $0,2\text{Y}_2\text{O}_3,$ (объемные стекла)	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - 1.0$ мол. %	[59]
2010	$\text{Bi}^{2+}$ + анионная вакансия	Дианов	$\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ (световод)	< 1 мол. %	[60]
2013	$\text{Bi}^{5+}$ и $\text{Bi}^{3+}$ и $\text{Bi}^+$	Wen и др.	$\text{SiO}_2$ и $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Расчет)	-	[61]
2015	$\text{Bi}^{n+}$ + ODC	Дианов, Фирстов и др.	$50\%\text{SiO}_2 - 50\%$ $\text{GeO}_2$ (световод)	< 0,02 мас. %	[62]

Данный список не является исчерпывающим. Широкое разнообразие моделей ВАЦ обусловлено, прежде всего, особенностями физико-химических свойств висмута, а также широким спектром исследуемых оптических материалов.

Важно подчеркнуть, что проведенные исследования, возможно, и не решили всех задач, но, по крайней мере, ограничили круг наиболее вероятных моделей ВАЦ. Если изначально предлагались модели ВАЦ, основанные на присутствии в стекле иона висмута с валентностью  $3+$  и выше, то сейчас стало понятно, что для формирования ВАЦ необходимы восстановленные формы висмута. В большинстве работ исследователи склоняются к идее, что именно ион  $\text{Bi}^+$  является ключевым звеном в формировании ВАЦ.

Далее изложим основные подходы, которых придерживались исследователи, предлагающие модели висмутовых активных центров.

В работе [10] основным подходом было изучение люминесцентных свойств образцов германатных стекол, активированных р-элементами с близкими свойствами ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Было показано, что данные образцы имеют близкие по форме и спектральному положению полосы люминесценции, что, по мнению авторов, указывало на подобие излучающих ИК центров. На основании этого результата авторы сделали вывод о том, что центры, ответственные за люминесценцию в ближнем ИК диапазоне – точечные дефекты или локализованные состояния в сетке стекла, но не сам легирующий ион (в частности, ион висмута). С другой стороны, недавние результаты [63,64] показывают, что спектры ИК люминесценции световодов, легированных  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Te}$ , в сильной степени различаются.

В работе [65] была обнаружена квадратичная зависимость коэффициента поглощения на 500 нм от концентрации висмута в алюмосиликатном стекле, что, по мнению авторов, может указывать на димерную природу активных центров. Была проведена оценка зарядового состояния висмута в активных центрах. Показано, что суммарный заряд равен  $+5$ . Предложена следующая модель

активного центра - пара ионов висмута  $\text{Bi}^{3+}$  с локализованным электроном между ними.

Гипотеза о том, что ВАЦ является молекула  $\text{BiO}$  была основана на обнаружении подобия положений полос ВАЦ в стекле, солегирированном щелочноземельными металлами и висмутом, и молекулой  $\text{BiO}$  в газовой фазе [6]. Адекватность данного предположения является сомнительной, поскольку свойства молекул  $\text{BiO}$  в стекле будут сильно отличаться от аналогичных свойств молекул  $\text{BiO}$  в газовой фазе.

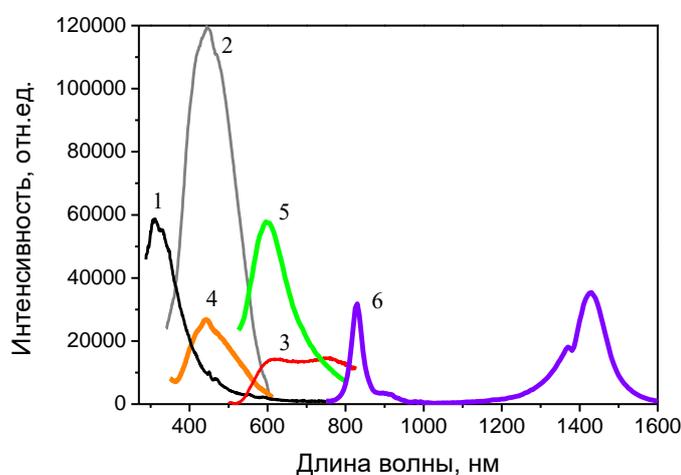


Рисунок 1.17 – Полосы люминесценции термически обработанных нанопористых стекол, легированных висмутом. 1 – исходное стекло; 2 и 4 –  $\text{Bi}^{3+}$  после термообработки при 800 °C; 3 и 5 –  $\text{Bi}^{2+}$  после термообработки выше 850 °C; 6 – восстановленный ион висмута после нагрева 1400 °C [66].

Другим подходом являлось использование нанопористых кварцoidных стекол, импрегнированных раствором нитрата висмута. Последующая термообработка таких образцов приводила к постепенному переходу от синей люминесценции к красной, а при более высокотемпературном ( $T > 1000$  °C) нагреве – к ИК люминесценции. Спектры люминесценции полученных образцов приведены на рисунке 1.17. Авторами был сделан вывод о том, что наблюдаемые изменения люминесцентных свойств обусловлено восстановлением ионов  $\text{Bi}^{3+}$  до  $\text{Bi}^{2+}$  и ниже [66].

В работе [67] использовалась золь-гель технология, позволяющая создавать пористую основу из кварцевого стекла с различными размерами пор. Авторы

предлагали в качестве прекурсора использовать молекулу органического соединения сложного состава с комплексом висмут + алюминий. Размеры данной молекулы были таковы, чтобы лишь одна такая молекула помещалась в пору в стекле, которое спекалось при стандартных температурах. Полученные стекла обладали характерными полосами поглощения и люминесценции, что позволило авторам утверждать о том, что ВАЦ является комплекс  $\text{Bi}+\text{Al}$ .

Следует отдельно отметить подход по изучению валентного состояния активного висмута, заключающийся в получении ИК люминесценции в кристаллических средах [68–70]. Казалось бы, в кристаллических структурах с помощью замещения висмут может стабилизироваться в конкретном валентном состоянии. Однако такого рода эксперименты также не дали однозначного ответа. Причины этого не будут рассматриваться в данной диссертации.

При обсуждении ВАЦ в висмутовых световодах, следует отметить, что висмут может существенным образом взаимодействовать со структурными элементами сетки стекла: дефекты в виде кислородных вакансий, немостиковый кислород, дефектные центры, появляющиеся при вытяжке световодов и т.д. Известно, что данные дефекты могут трансформироваться при воздействии лазерным излучением или термообработке, что использовалось для изучения свойств висмутовых световодов [71,72]. Авторами работы [14] проведены эксперименты для подтверждения идеи о том, что кислородно-дефицитные центры участвуют в формировании ИК активных центров. Для этого световоды, легированные висмутом ( $\leq 0,1$  ат.%), с высоким содержанием  $\text{GeO}_2$  (~ 50 мол.%) облучались излучением на длине волны 244 нм. В результате обнаружено существенное снижение концентрации ВАЦ с полосой люминесценции с центром на 1700 нм. Авторы работы связали произошедшие изменения с фотоионизацией кислородно-дефицитных центров, имеющих полосу поглощения около 242 нм [73]. Известно, что УФ излучение способствует преобразованию КДЦ(II) в E'-центры, обесцвечивая полосу поглощения КДЦ(II) [74]. Более подробно данное явление будет описано в параграфе 1.5 – при обсуждении явления фотообесцвечивания ВАЦ.

Из вышеперечисленного следует, что использован широкий спектр экспериментальных подходов для изучения структуры ВАЦ и это позволило выделить некоторые наиболее адекватные модели ВАЦ.

Отдельно следует отметить подход, заключающийся в выполнении численного моделирования формирующихся устойчивых висмутсодержащих структур в сетке стекла. Изначально эффективность теоретических исследований структуры ВАЦ была невысокой, поскольку к тому моменту не было проведено комплексного систематического исследования висмутовых сред. Некоторый сдвиг в данном направлении появился после получения трехмерных диаграмм распределения интенсивности люминесценции в широком спектральном диапазоне для световодов относительного простого химического состава, послужившие основой для построения схем энергетических уровней Si-ВАЦ и Ge-ВАЦ (рисунок 1.18,а и б). Эти результаты стали поводом для детального теоретического исследования возможных структур ВАЦ в таких стеклах [75]. В указанной работе были проведены расчеты устойчивости и оптических характеристик центров, их зависимость от расстояния между атомами кремния/германия.

Были рассмотрены следующие центры:

- 1)  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{2+}$ ;
- 2)  $\text{BiO}$  междоузельная молекула;
- 3) междоузельный ион  $\text{Bi}^+$  и атом,  $\text{Bi}^0$ ;
- 4)  $\text{Bi} \cdots \equiv\text{Si-Si}\equiv$  и  $\text{Bi} \cdots \equiv\text{Ge-Ge}\equiv$  комплексы, образованные междоузельными атомами  $\text{Bi}$  и внутренними дефектами стекла  $\equiv\text{Si-Si}\equiv$  или  $\equiv\text{Ge-Ge}\equiv$ ;
- 5) междоузельные димеры,  $\text{Bi}_2^0$  и  $\text{Bi}_2^-$ .

Проведенные расчеты показали, что из рассматриваемых центров наиболее близкие по оптическим свойствам к Si-ВАЦ и Ge-ВАЦ являются  $\text{Bi} \cdots \equiv\text{Si-Si}\equiv$  и  $\text{Bi} \cdots \equiv\text{Ge-Ge}\equiv$  комплексы. Междоузельные молекулы  $\text{BiO}$  и отрицательно заряженные  $\text{Bi}_2^-$  димеры также могут иметь излучательные переходы в ИК области в стекле  $\text{SiO}_2$ , но являются нестабильными в стеклянной  $\text{GeO}_2$  матрице.

Установлено, что двухкоординированный атом висмута, связанный с атомами кремния, является ответственным за видимую (красную) люминесценцию в стекле  $\text{SiO}_2:\text{Bi}$ . Данный результат моделирования согласуется с предположениями, сделанными при обсуждении экспериментальных результатов в работах [28,47,76].

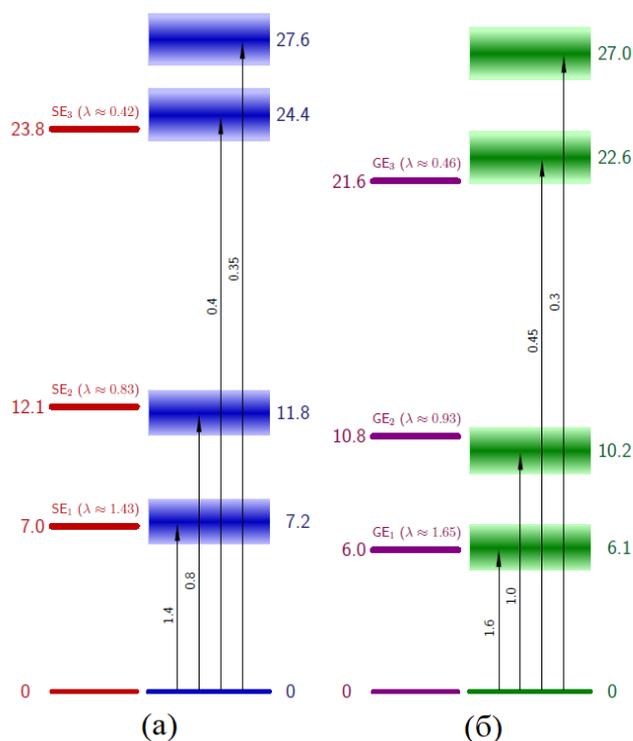


Рисунок 1.18 – Схема энергетических уровней кремниевых (а) и германиевых (б) ВАЦ (значения, показанные вблизи энергетического уровня, обозначают энергию уровня в  $1000 \text{ см}^{-1}$ , т.е. для  $\text{SE}_1$  7.0 соответствует  $7000 \text{ см}^{-1}$ ) [75].

В рамках численного моделирования также были проведены расчеты других структур в предположении того, что сам ион или атом висмута может выступать в роли кислородно-дефицитного центра, вблизи которого может располагаться другой ион висмута, формируя ВАЦ. В этом отношении были изучены следующие структуры:  $=\text{Bi} \cdots \text{Ge}/\text{Si}\equiv$  и  $=\text{Bi} \cdots \text{Bi}=\text{}$  в  $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$  стеклах [77]. В результате проведенного моделирования центров в  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  матрицах позволили авторам предположить, что люминесценция в диапазоне 1,2–1,3 мкм в  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$  стеклах обусловлено центром  $=\text{Bi} \cdots \text{Ge}/\text{Si}\equiv$ , вакансией O

между атомами  $\text{Vi}$  и  $\text{Ge}$ . Центр  $=\text{Vi}\cdots\text{Vi}=\text{}$  в таких материалах имеет излучательные переходы в длинноволновой области 1,8 – 3 мкм.

Обобщая экспериментальные и теоретические результаты исследования структуры ВАЦ, можно заключить, что в висмутовых световодах с сердцевиной из германосиликатного стекла с небольшой добавкой висмута, происходит формирование ВАЦ, структура которых представляет собой комплекс, состоящий из восстановленного иона и кислородно-дефицитного дефекта сетки стекла.

### **1.5. Фотоиндуцированные явления в волоконных световодах, легированных активными ионами (редкоземельные элементы, р-элементы), их обратимость**

Фоточувствительные явления в волоконных световодах имеют научный и практический интерес, поскольку, с одной стороны, они лежат в основе метода записи УФ излучением волоконных брэгговских решеток (ВБР) показателя преломления, с другой стороны, они могут использоваться для изучения структурных особенностей стеклообразных сред. Чувствительность кварцевого стекла к УФ излучению объясняется наличием дефектов, которые разрушаются с образованием новых дефектных центров. Известно, что фоточувствительность стекол может быть повышена путем введения добавок некоторых химических элементов, например, германия, бора, олова, азота, сурьмы и др. [10] в сердцевину световода, что объясняется ростом концентрации дефектных центров. Для  $\text{GeO}_2:\text{SiO}_2$  стекол это объясняется тем, что энергия связи  $\text{Si} - \text{O}$  больше энергии связи  $\text{Ge} - \text{O}$ , а, следовательно, вероятность отрыва кислорода от атома кремния заметно меньше, чем от атома германия [78]. Для  $\text{GeO}_2:\text{SiO}_2$  стекол такими фоточувствительными центрами являются германиевые кислородно-дефицитные центры (GeКДЦ) [79]. Подробно модель фоточувствительности германосиликатного стекла на 5 эВ изучалась в работах [80–83]

Наряду с явлением фоточувствительности, обусловленной компонентами самой стеклянной матрицы, существуют фотоиндуцированные процессы, связанные с активными ионами. Одним из наиболее известных процессов является фотопотемнение (photodarkening). Оно заключается в постепенном

увеличении оптических потерь в ИК области активных световодов при воздействии лазерного излучения. Результатом данного процесса является заметное снижение эффективности лазеров (показательно для иттербиевых световодов) при относительно непродолжительной работе. Фотоиндуцированный рост оптических потерь неоднократно наблюдался в оптических средах с тулием [84], тербием [85], празеодимом и европием [86], церием [87]. Однако наиболее активно данный эффект изучается в световодах, легированных иттербием. Из результатов проведенных исследований было установлено, что рост оптических потерь в области генерации иттербиевых лазеров (950-1100 нм) обусловлен краем интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра (короче 600 нм) [88]. Необходимо отметить, что фотопотемнение Yb световодов имеет одну интересную особенность – зависимость от инверсной населенности. В таком случае суперлюминесцентный источник будет деградировать заметно быстрее, чем иттербиевый лазер при прочих равных условиях работы [89]. Существует множество гипотез, объясняющих механизм данного явления. Установлено, что данный процесс протекает при участии от 5 до 6 ионов  $Yb^{3+}$ , находящихся в возбужденном состоянии, которые передают свою энергию структурному дефекту (возможно, кислородно-дефицитным центрам) или инициируют процесс переноса заряда. На процесс фотопотемнения Yb может существенно влиять химический состав стекла сердцевины световода. В частности, добавление оксида фосфора позволяет вводить в сердцевину в 4 – 6 раз больше количества иттербия при том же уровне фотопотемнения [90]. Однако введение оксида германия не оказывает существенного влияния на фотопотемнение [90–92].

Наблюдение фотопотемнения осуществляют путем мониторинга изменения пропускания излучения через отрезок активного световода в процессе лазерного воздействия излучением накачки. Динамика изменения наводимых потерь в активной среде имеет сложную природу и не описывается чисто экспоненциальной функцией.

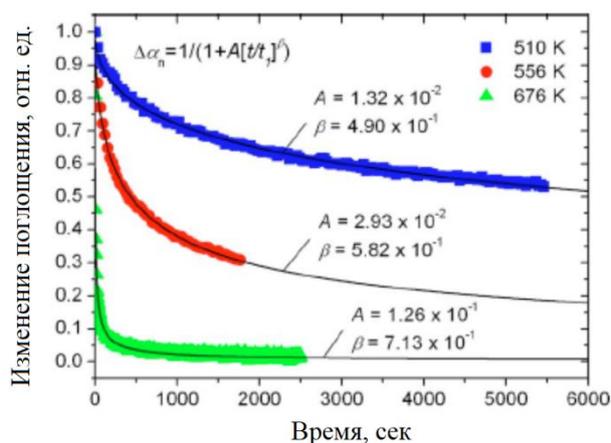


Рисунок 1.19 – Изменение нормированного коэффициента поглощения как функции времени при различных температурах обесцвечивания. Экспериментальные данные аппроксимированы степенной функцией [96]

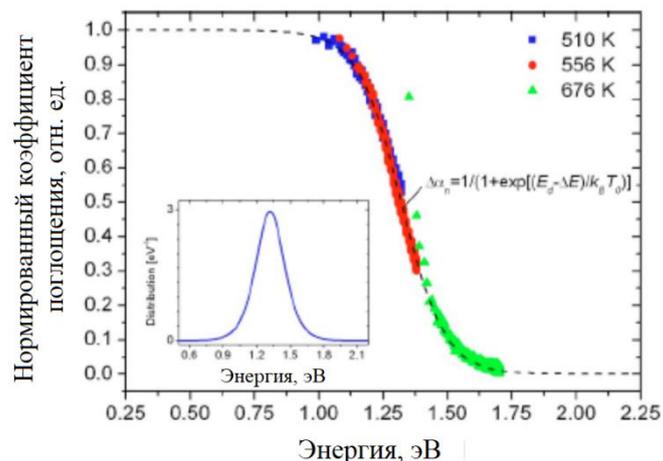


Рисунок 1.20 – Нормированный коэффициент поглощения как функция демаркационной энергии. На врезке указано распределение вероятности протекания реакции температурного обесцвечивания по энергии [96].

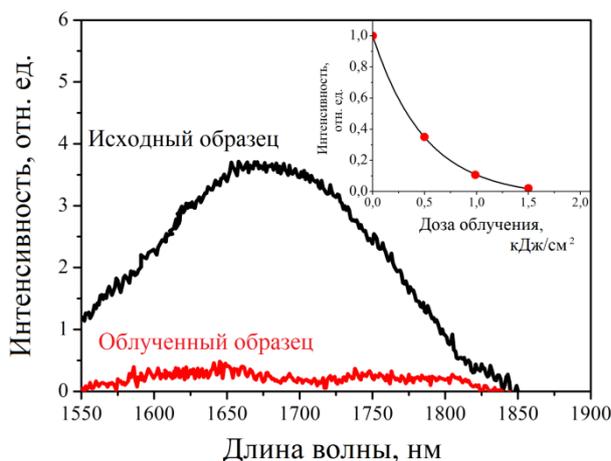


Рисунок 1.21 – Спектры люминесценции германосиликатного волоконного световода, легированного висмутом, до и после обработки лазерным излучением. На врезке указана зависимость интенсивности люминесценции от накопленной дозы облучения. Облучение проводилось УФ лазером 244 нм. Возбуждение люминесценции на длине волны 1460 нм [14].

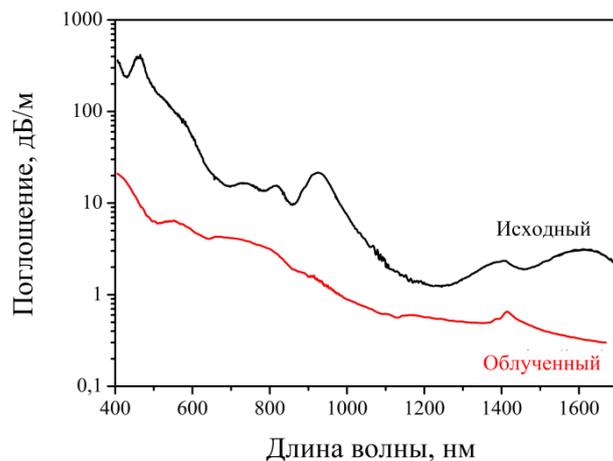


Рисунок 1.22 – Спектры поглощения германосиликатного волоконного световода, легированного висмутом, до и после обработки лазерным излучением на длине волны 532 нм [93].

В опубликованных работах полученные зависимости изменения наведенных потерь от времени экспозиции описываются «растянутой экспонентой» (stretched-exponential function), что, по-видимому, обусловлено неоднородной природой ионов Yb и дефектных центров [89]. Показано, что вызванные

фотопотемнением изменения в активных световодах являются обратимыми, т.е. при помощи обработки лазерным излучением, в частности на длинах волн 355 нм, 550 нм и 633 нм [94], или отжигом до 400 °С – 500 °С [95] можно инициировать процесс снижения потерь.

На рисунке 1.19 показаны зависимости изменения фотонаведенных потерь в процессе температурного обесцвечивания. Полученные результаты использовались для определения энергии активации данного процесса, которая оказалась равной 1,32-1,5 эВ, и функции ее распределения (рисунок 1.20), применяя концепцию демаркационной энергии [96]. Данная концепция подробно изложена в работе [97] и была применена для описания изменения коэффициента отражения волоконных брэгговских решеток в процессе отжига. В. Roumelles в работе [98] показал, что область применения данной концепции может быть расширена для изучения процессов потемнения, обесцвечивания, фотохромных процессов, УФ-индуцированных напряжений в стеклах и их релаксаций и т.д. Данный подход также был применен в настоящей работе для изучения термоиндуцированных процессов формирования ВАЦ в германосиликатных световодах, легированных висмутом (Глава 4 и 5).

Обсуждая фотоиндуцированные явления в оптических материалах, стоит отметить, что помимо фотопотемнения в научной литературе содержится много информации и об обратном процессе – фотопросветлении/фотодеградации – оптическом явлении, которое заключается в уменьшении интенсивности полос поглощения и люминесценции как результат разрушения активных центров в оптических материалах под действием облучения. Этот эффект впервые наблюдался в кристаллах различных типов более 70 лет назад [99]. Интерес к данному явлению основывается на его фундаментальном значении и возможности различных применений, таких как оптическое хранение данных [100], микроскопия [101], запись фазовых голограмм, фотонные газовые сенсоры [102] и т.д.

Впервые эффект фотопросветления в световодах, легированных висмутом, описан в работе [14] (рисунок 1.21). Данное явление было зарегистрировано

путем измерения интенсивности инфракрасной люминесценции висмутовых высокогерманатных световодов до и после обработки УФ излучением на длине волны 244 нм. Видно, что интенсивность полосы люминесценции на 1700 нм после облучения существенно снижается, исходя из чего был сделан закономерный вывод о разрушении активных центров. Косвенные экспериментальные данные указывали на то, что не происходит изменения зарядового состояния иона висмута в составе ВАЦ. Позже было показано, что подобное явление может происходить при воздействии видимого (зеленого) лазерного излучения. В работе [93] исследовалось изменение абсорбционных свойств ВАЦ в высокогерманатных световодах, облученных на длине волны 532 нм. Видно, что после лазерного облучения происходит полное исчезновение полос поглощения, принадлежащих ВАЦ (рисунок 1.22). Также в этой работе приводятся данные о появлении новой полосы поглощения на длине волны 1200 нм, которая, однако, к висмутовым активным центрам не относится из-за очень быстрого времени насыщения, которое на порядок величины превосходит время обесцвечивания при той же мощности облучения. Природа данной полосы поглощения пока не известна.

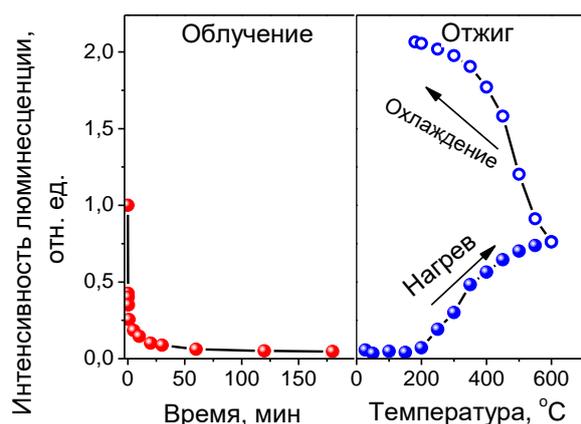


Рисунок 1.23 – Зависимость интенсивности люминесценции на длине волны 1550 нм в процессе фотообесцвечивания и восстановления [37]

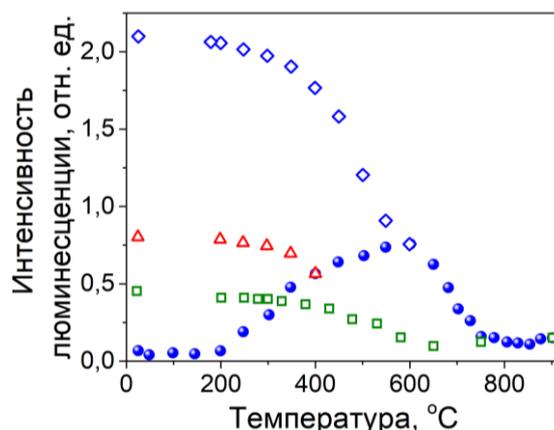


Рисунок 1.24 – Зависимость интенсивности люминесценции от температуры в процессе отжига до различных температур (квадратики – максимальная температура 900 °C, ромбики – 600 °C, треугольники – 400 °C) [37]

В ходе дальнейших исследований было показано, что скорость процесса фотообесцвечивания ВАЦ зависит энергии квантов используемого излучения

облучения [103], чем больше энергия кванта, тем быстрее происходит разрушение центров. Фотообесцвечивание висмутовых центров замедляется при снижении температуры световода.

Следует отметить, что центры, разрушенные лазерным излучением, могут быть восстановлены путем температурной обработки световодов [37]. В процессе фотообесцвечивания происходит снижение интенсивности люминесцентных центров, в процессе нагрева наблюдается восстановление, при последующем охлаждении – дальнейший рост люминесценции (рисунок 1.23). При этом можно получить полное или частичное восстановление центров люминесценции в зависимости от выбора условий термообработки (рисунок 1.24). Видно, что при нагреве до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит практически полное восстановление люминесценции. После охлаждения до комнатной температуры наблюдалось дальнейшее увеличение интенсивности люминесценции даже выше исходного уровня, до обработки лазерным излучением. Причем температура в  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  для данных активных центров является наилучшей с точки зрения увеличения интенсивности люминесценции.

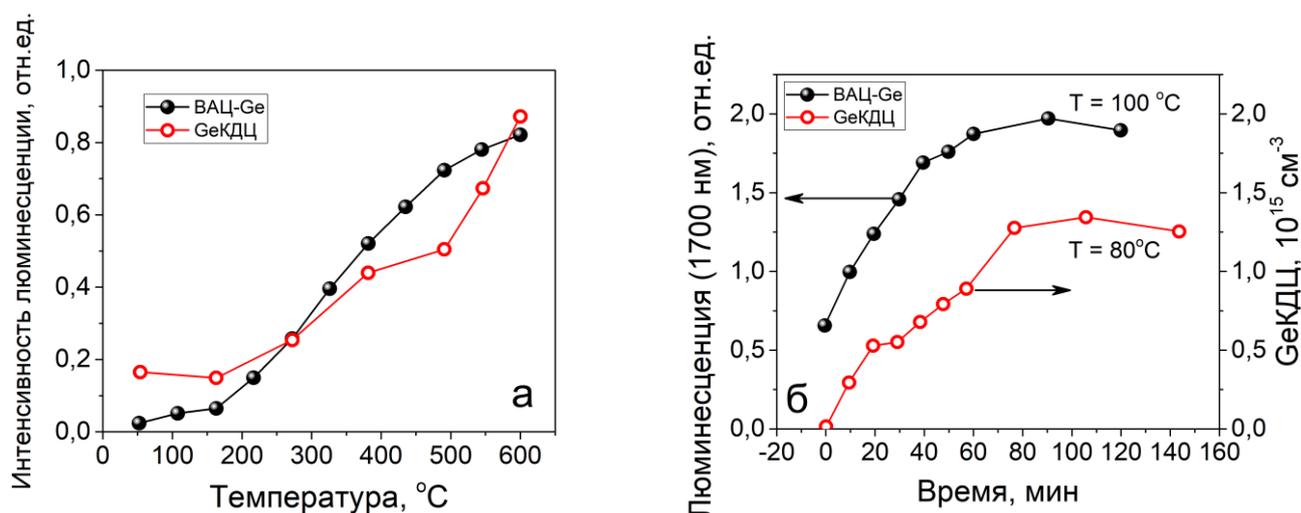


Рисунок 1.25 – (а) Изменение интенсивности люминесценции Ge-BAЦ в обесцвеченных волокнах и Ge-КДЦ в гамма-облученных образцах в зависимости от температуры нагрева, (б) Изменение интенсивности люминесценции Ge-BAЦ и концентрации Ge-КДЦ от времени отжига. [37]

Если световод нагреть выше  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , то это приведет к снижению люминесценции (рисунок 1.24). Необходимо отметить, что увеличение

концентрации активных центров может быть реализовано нагревом исходного световода.

При термической обработке в интервале температур 20 – 600 °С не происходит существенного изменения структуры германосиликатного стекла. На этом основании можно предположить, что термически индуцированное восстановление интенсивности люминесценции активных центров (Ge-ВАЦ) происходит за счет регенерации германиевых кислородно-дефицитных центров. Это косвенно подтверждается подобием температурных зависимостей концентраций Ge-ВАЦ и Ge-КДЦ (рисунок 1.25). Все полученные данные указывают на тот факт, что Ge-КДЦ участвует в формировании Ge-ВАЦ. Похожий результат был получен и для висмутовых германосиликатных световодов [72]. Авторами указанной работы было высказано предположение, что восстановление  $\text{GeO}_2$  до  $\text{GeO}$  происходит в процессе отжига, что способствует росту концентрации Ge-КДЦ и как следствие Ge-ВАЦ.

В заключение, следует отметить, что после первых публикаций по описанным выше явлениям параллельно с нами стали проводиться исследования рядом зарубежных научных коллективов. Результаты этих исследований будут использоваться при обсуждении результатов, изложенных в основных главах данной диссертации.

## 1.6. Выводы к Главе 1

В результате проведенного анализа опубликованных данных можно сделать следующие выводы:

1) Висмутовые волоконные световоды обладают уникальными спектрально-люминесцентными, усилительными и генерационными свойствами в ближнем ИК диапазоне, что позволило освоить ранее недоступные диапазоны для активных световодов на основе кварцевого стекла.

2) На основе данной активной среды реализована серия эффективных усилителей и лазеров с непрерывным и импульсным режимами генерации. Показана возможность получения лазерной генерации с высокой эффективностью до 60% и выходной мощностью выше 20 Вт.

3) Проведены подробные исследования оптических свойств различных типов висмутовых активных центров, результатом которых стало построение схем энергетических уровней. Предложено много моделей активного центра в ряде висмутовых световодов.

4) Обнаружены новые малоизученные явления – фотообесцвечивание активных центров и термически индуцированное формирование дополнительных центров в висмутовых световодах. Усиливается интерес к проведению подробного комплексного исследования фото и термостимулированных явлений.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходя из приведенного выше обзора опубликованных данных по тематике исследования возникла необходимость исследовать новые явления, наблюдаемые в висмутовых волоконных световодах, а именно:

1) фотоиндуцированное разрушение активных центров в волоконных световодах, легированных висмутом. Определение основных параметров данного процесса.

2) термически активированное формирование висмутовых центров. Поисковое исследование оптимальных условий повышения концентрации ВАЦ в сердцевине световода; выявление механизмов, ответственных за формирование ВАЦ.

3) выполнение численных расчетов по оценке влияния процесса фотообесцвечивания на стабильность работы висмутовых лазеров.

В качестве объектов исследования выбраны висмутовые волоконные световоды с сердцевиной, состоящей из  $\approx 50\% \text{SiO}_2 - \approx 50\% \text{GeO}_2$  стекла, легированного висмутом. Выбор объектов исследования был основан на том, что изучаемые явления были обнаружены именно в висмутовых световодах такого типа, и эти процессы проявляются в них наиболее заметно.

## Глава 2. Экспериментальные образцы и методы исследования

В данной главе диссертации приведено описание исследуемых образцов, их свойств и методики изготовления. Также кратко описываются основные методы исследования образцов волоконных световодов и их оптические характеристики

### 2.1. Описание процесса изготовления исследуемых образцов

В диссертации проводилось исследование новых фоточувствительных и термоиндуцированных эффектов, обнаруженных в германосиликатных волоконных световодах, легированных висмутом. Процесс изготовления световодов состоял из 2 этапов: создание преформы и вытяжка из нее световода. Преформы исследуемых световодов изготавливались методом модифицированного химического парового осаждения (MCVD – Modified Chemical Vapor Deposition). Суть метода MCVD заключается в послойном осаждении оксидов элементов стекла сердцевины (Si, Ge) на внутреннюю часть вращающейся опорной трубы, получаемых в результате реакций окисления паров галогенидов  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  и др. при нагревании кислородно-водородной горелкой (рисунок 2.1).

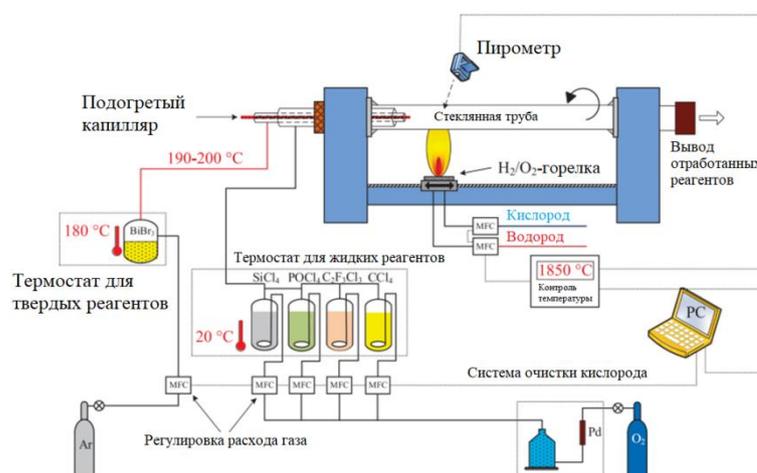
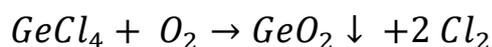
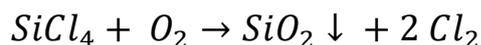


Рисунок 2.1 – Схема метода MCVD.

Преимуществом данной технологии является возможность получения высокочистых стекол с низким уровнем примеси переходных металлов (Fe, Cu,

Mn, Co, Cr, Ni), что практически исключает оптические потери, связанные с поглощением света этими примесями. Для проведения процесса осаждения исходные реагенты, в частности, пары хлоридов кремния и германия подают внутрь опорной трубы совместно с кислородом. Кислородно-водородная горелка, перемещающаяся вдоль вращающейся опорной трубы, создает зону нагрева с температурой (1300 – 1500 °С), где происходят реакции окисления:



Следует отметить, что в этом случае горелка перемещается против потока реагентов. Частицы оксидов кремния и германия осаждаются за счет термофореза на внутреннюю поверхность опорной трубы за горелкой. В результате образуется стеклообразный пористый слой. Затем внутрь опорной трубы вводится парообразный бромид висмута, который разлагается под воздействием высоких температур (1500 °С), и осаждается на пористую поверхность стеклообразного слоя перед горелкой, которая проплавляет пористый слой с образованием прозрачного стеклообразного слоя. Для формирования сердцевины требуется осадить 5-6 слоев. Затем температура кислородно-водородной горелки повышается до примерно 2000 – 2100 °С, что приводит к размягчению опорной кварцевой трубы, которая под воздействием поверхностного натяжения начинает уменьшаться в диаметре и затем консолидируется в цилиндрический стеклянный стержень-преформу. Сердцевина исследуемых преформ была сделана из стекла следующего химического состава  $\approx 50$  мол.%  $SiO_2$  – 50 мол.%  $GeO_2$ . Концентрация висмута в стекле сердцевины не превышала 0,02 вес.%. Измерение концентрации висмута проводилось при помощи масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Заготовки (преформы) всех световодов, исследуемых в данной работе, изготовлены в ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН.

Рисунок 2.2 показывает характерный профиль показателя преломления (разница показателей преломления сердцевины и оболочки) полученных преформ.

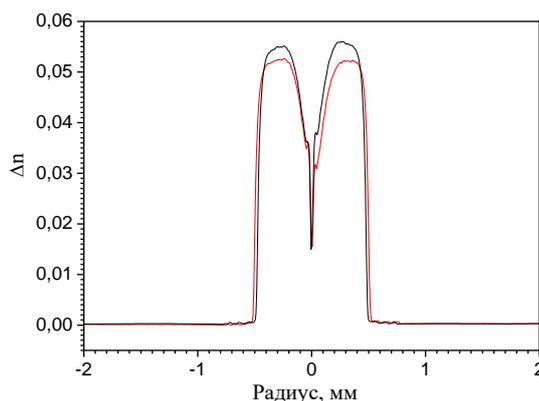


Рисунок 2.2 – Типичный профиль показателя преломления преформ исследуемых световодов.

На следующем этапе получения объектов исследования осуществлялась вытяжка световода из полученной заготовки, которая предварительно жакетировалась дополнительной трубкой из кварцевого стекла для получения требуемого отношения диаметров сердцевины и оболочки. Это было необходимо для получения одномодовых волоконных световодов. Процесс вытяжки проводился по стандартной схеме со скоростью 10 м/мин, кроме экспериментов по изучению влияния параметров вытяжки, что будет обсуждаться отдельно. Световоды вытягивались в ИХВВ РАН и НЦВО РАН.

Диаметр сердцевины получаемого одномодового световода с внешним диаметром 125 мкм был около 2 мкм. Длина волны отсечки высших мод световодов находилась в диапазоне 1,2 – 1,4 мкм.

## **2.2. Методика измерения спектров поглощения и люминесценции исследуемых световодов в процессе термообработки и воздействия лазерного излучения**

Сначала рассмотрим основные методы, используемые для измерения характеристик активных волоконных световодов (поглощение слабого и большого сигнала, спектров люминесценции, времени жизни люминесценции), а затем будет приведено их описание применительно к изучению свойств висмутовых световодов при термообработке и воздействии лазерного излучения.

Спектры поглощения слабого сигнала висмутовых световодов измеряются методом облома (cut-back), заключающимся в измерении спектров пропускания света через отрезки разной длины. Источником света служила галогенная лампа с возможностью ввода излучения в волокно. Регистрация спектров пропускания осуществлялась с использованием оптического спектроанализатора HP 70950B. Расчет оптического поглощения  $\alpha(\lambda)$  осуществлялся по следующей формуле:

$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L_{\text{длин}} - L_{\text{кор}}} \cdot Lg \left( \frac{I_{\text{кор}}}{I_{\text{длин}}} \right) \quad (2.1)$$

где  $L_{\text{длин}}, L_{\text{кор}}$  – длины отрезков (длинного и короткого) световодов;  $I_{\text{длин}}, I_{\text{кор}}$  – интенсивность света, проходящего через длинный и короткий отрезки световодов.

Измерение ненасыщаемых оптических потерь проводилось по аналогии с измерением поглощения слабого сигнала, только в качестве источника использовался волоконный лазер, как правило, Er-Yb лазер на длине волны 1568 нм или другой источник с выходной мощностью более 0,5 Вт. Длина активного световода выбиралась из условия того, чтобы суммарное усиление на отрезке световода было меньше значения 12-14 дБ, необходимого для развития лазерной генерации с обратной связью, обеспечиваемой отражением от выходного торца активного световода при максимальной мощности используемого излучения. Входная и выходная мощность из исследуемого световода измерялась при помощи измерителя мощности Ophir Nova II. После соответствующих расчетов по формуле (2.1) получались зависимости изменения оптического поглощения от мощности вводимого излучения. Остаточный уровень поглощения при насыщении оптических потерь определяет величину ненасыщаемого поглощения на фиксированной длине волны (1568 нм).

Измерение спектров люминесценции активного световода проводилось с помощью GTWave волоконной конструкции (рисунок 2.3), содержащей две световедущих жилы: одна из которых (имеющая сердцевину) служила для ввода накачки в активный световод, а другая (без сердцевины) – для регистрации

люминесценции. Излучение накачки вводилось в сердцевину активного световода через световод с сердцевиной, а регистрируемое излучение люминесценции распространялось по его оболочке, частично проникая в световод без сердцевины. Спектр люминесценции измерялся с помощью оптического спектроанализатора. Перед измерением активный световод очищался от полимерного защитного покрытия, которое для световодов, рассчитанных на накачку по сердцевине, не является отражающим. Это позволило излучению люминесценции распространяться по оболочке без существенных потерь. Для уменьшения отражения излучения накачки от выходного торца активного световода его незадействованный торец помещался в иммерсионную жидкость.

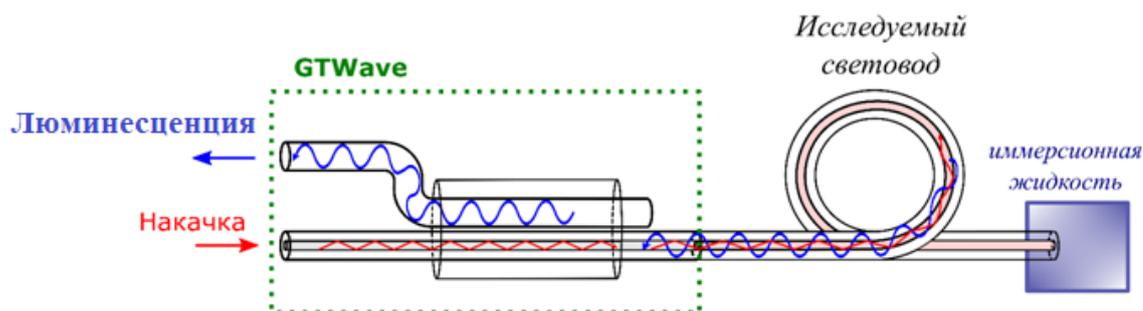


Рисунок 2.3 – Схема измерения люминесценции с использованием GTWave световода.

В экспериментах по люминесценции источниками накачки выступали волоконные лазеры или одномодовые лазерные диоды на различных длинах волн. В случае с антистоксовой люминесценцией в качестве источника возбуждающего излучения применялся источник суперконтинуума (Fianium SC450), оборудованный акустооптическим фильтром AODS 20160-8 (Crystal Technology Inc.) для вырезания из широкого спектра излучения полосы со спектральной шириной  $\sim 5$  нм. Регистрация антистоксовой люминесценции осуществлялась в диапазоне 200–950 нм с помощью спектрометра Ocean Optics QE65000. При обработке полученных результатов проводилась нормировка спектров люминесценции на функцию пропускания выше упомянутого GTWave-световода (рисунок 2.3), мощность возбуждающего излучения и спектральную чувствительность спектрометра.

Измерение времени жизни люминесценции осуществлялось по аналогичной схеме. Отличие заключалось в том, что регистрация сигнала люминесценции осуществлялась с помощью фотоприемника PDA10D-EC (Thorlabs), а излучение накачки было в виде прямоугольных импульсов различной длительности.

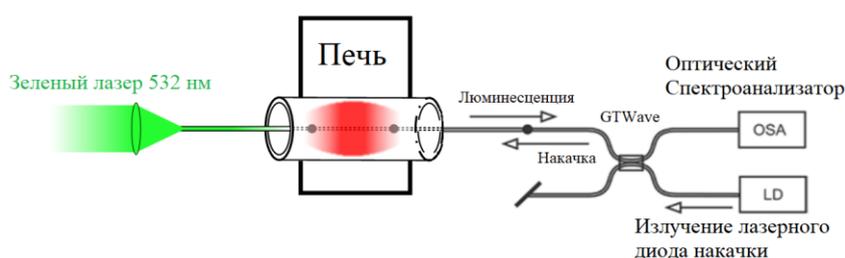
*Измерения абсорбционных и люминесцентных характеристик в процессе термообработки висмутовых световодов*

Термообработка висмутовых световодов осуществлялась с использованием трубчатой печи «Накал» с изотермической зоной около 40 см. Исключением были эксперименты по измерению ненасыщаемых потерь в таких световодах, поскольку в этом случае для корректных измерений требовалась длина световода, которая значительно превосходила размер изотермической зоны печи «Накал». Поэтому для таких экспериментов использовалась печь СНОЛ 40/1180 с большим объемом нагревательной камеры. Очищенный от защитного полимера активный световод помещался в рабочую область печи «Накал» в натянутом состоянии и не касался нагретых стенок на протяжении всего процесса температурной обработки. Данное условие было крайне важным при измерении люминесцентных свойств образцов, поскольку излучение люминесценции распространялось по оболочке световода. Для этого к концам активного световода приваривались пассивные световоды, свойства которых не зависели от нагрева в исследуемом диапазоне температур. Люминесценция, измеренная во время термообработки волокон, возбуждалась лазерным диодом при 1550 нм с максимальной выходной мощностью до 100 мВт. Термообработка световодов проводилась в воздушной атмосфере. Регистрация люминесценции (рисунок 2.4,а) осуществлялась с помощью GTWave-световода, как упоминалось ранее.

Для регистрации изменения спектров пропускания (рисунок 2.4,б) висмутовых световодов в процессе тепловой обработки использовались анализаторы спектра, а именно: HP 70950B в области длин волн от 950 до 1700 нм и Ocean Optics QE 65000 для диапазона 200–950 нм. В качестве источника света использовалась галогенная лампа.

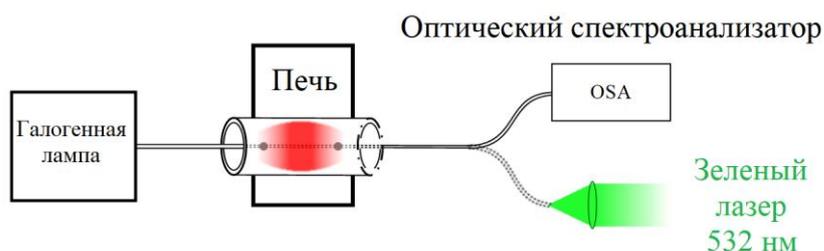
Аналогичные измерительные стенды использовались в экспериментах по фотообесцвечиванию. Обесцвечивающее излучение вводилось в активный световод как показано на рисунке 2.4,а. В таком случае не требовалось дополнительных изменений схемы для мониторинга интенсивности люминесценции. А в схеме измерения пропускания было необходимо осуществить дополнительное сварное соединение для подключения спектроанализатора после процесса облучения.

### Люминесцентные измерения



а)

### Абсорбционные измерения



б)

Рисунок 2.4 – Схема установки для измерения люминесценции (а) и пропускания (б) в процессе фотообесцвечивания и восстановления активных центров.

Следует отметить, что время воздействия излучения накачки и галогенной лампы в процессе измерения люминесценции и пропускания выбиралось как

можно более коротким, чтобы избежать влияния фотоиндуцированных эффектов, если бы таковые имели место.

Необходимо упомянуть, что при использовании накачки в качестве обещивающего излучения ситуация значительно упрощалась простым измерением спектра люминесценции через определенный временной промежуток. Ненасыщаемые потери контролировались во время термообработки с использованием лазерного излучения на длине волны 1568 нм, проходящего через сегмент волокна, подвергаемого обработке. Эти эксперименты проводились с использованием Er-Yb волоконного лазера и измерителя мощности Ophir NOVA II с детектором 3A-FS-SH.

Что касается условий термообработки, была проведена серия экспериментов с заданным изменением параметров (скорость нагрева и охлаждения, применение изотермического и изохронного отжига) для изучения процесса формирования ВАЦ. Термическая обработка волокон проводилась в интервале температур 300 – 600 °С. Скорость нагрева изменялась от 100 до 1500 °С/ч (доступные режимы). В экспериментах исследуемые волокна монотонно нагревали до определенной температуры с определенной скоростью, о чём будет дополнительно сообщаться при обсуждении полученных результатов. Для изучения влияния различных скоростей охлаждения волокно, нагретое до заданной температуры ( $400\text{--}550 \pm 10$  °С), охлаждали до комнатной температуры путем быстрого (несколько секунд) вытягивания из зоны нагрева. По нашим оценкам, скорость охлаждения варьировалась от 25 до 500 °С/с. В режиме медленного охлаждения исследуемое волокно оставалось в печи, пока она остывало до комнатной температуры. В этом случае скорость охлаждения зависела от температуры. Она составляла (в среднем) 3 °С/мин, когда начальная температура была выше 400 °С, и снижалась примерно до 0,5 °С/мин при более низких температурах. Процесс охлаждения инициировался сразу после достижения заданной температуры.

Для нескольких образцов люминесцентные характеристики были исследованы путем анализа контурных карт излучения-возбуждения, полученных методом комбинированной спектроскопии излучения-возбуждения. При таком

подходе регистрируется большое количество спектров люминесценции на последовательности длин волн возбуждения. При этом в качестве возбуждения использовалась линия излучения шириной 5 нм, вырезанная из широкого спектра суперконтинуума, длина волны которой изменялась от 450 до 1700 нм с шагом 10 нм. Полученный набор данных об интенсивности люминесценции в зависимости от длин волн возбуждения и излучения визуализировали с помощью контурных графиков.

### **2.3. Изучение усилительных и генерационных свойств висмутовых волоконных световодов: схемы измерений**

Экспериментальная установка для измерения спектров усиления (с синхронным детектированием) представлена на рисунке ниже (рисунок 2.5). Принцип измерения оптического усиления в отрезке заданной длины основан на сравнении величин пробного сигнала на входе ( $S_{in}$ ) в активный световод с сигналом, проходящим через активный световод в присутствии накачки ( $S_{out}$ ). Источником сигнала являлся суперконтинуум Fianium, из широкого спектра излучения которого при помощи акустооптического фильтра вырезалась достаточно узкая перестраиваемая спектральная полоса излучения, которая и использовалась в качестве пробного слабого сигнала в процессе измерения. Излучение накачки ( $P_{in}$ ) и пробного сигнала в активный световод вводилось через спектрально-селективный объединитель.

Пробный сигнал модулировался с помощью механического модулятора-прерывателя, что позволяло эффективно устранять нежелательное влияние усиленной спонтанной люминесценции. Для устранения непоглощенной накачки пробный выходной сигнал пропусклся дополнительно через решеточный монохроматор.

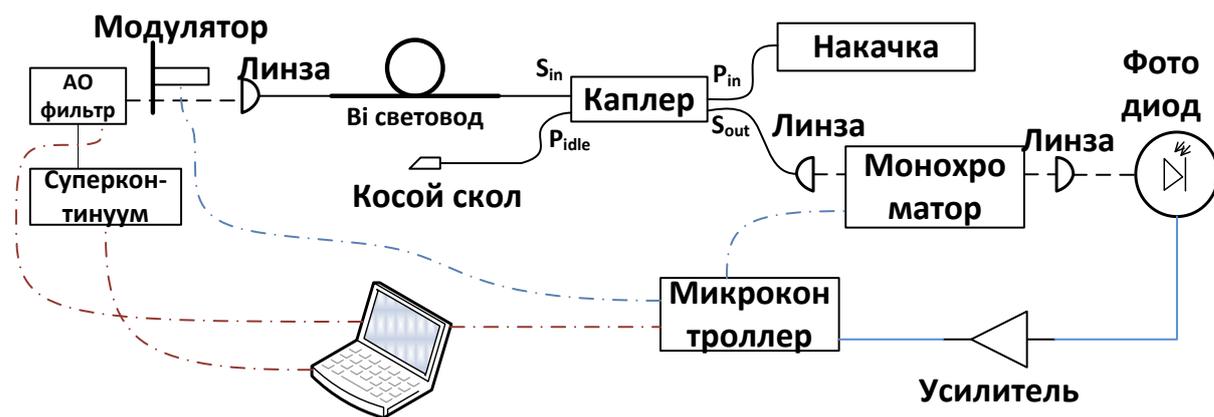


Рисунок 2.5 – Схема экспериментальной установки для спектров усиления исследуемых световодов.

Прошедший сигнал регистрировался InGaAs фотодиодом с волоконным выходом. Сканирование длины волны пробного сигнала позволяло получать спектры оптического усиления в заданном спектральном диапазоне. Для устранения вызванных схемой регистрации искажений спектра усиления проводилось дополнительное аналогичное измерение на коротком отрезке активного световода. Полученный результат служил нормировочной функцией (аппаратная функция).

Изучение генерационных характеристик исследуемых световодов проводилось по отработанной схеме (рисунок 2.6). Схема представляла собой волоконный лазер с линейным резонатором Фабри-Перо, состоящим из отрезка активного световода с обратной связью. Обратная связь обеспечивалась волоконной брэгговской решеткой с коэффициентом отражения близким к 100% на длине волны 1700 нм и 4% отражением от сколотого торца активного световода. Источником накачки служил волоконный Er-Yb лазер с длиной волны 1568 нм. Излучение накачки вводилось в сердцевину световода, легированную висмутом, через ВБР. Для разделения излучения, генерируемого лазером, и непоглощенного излучения накачки использовалась стеклянная призма. При изучении влияния термоиндуцированных явлений на эффективность работы лазера, со всей длины активного световода механически удалялось защитное покрытие. Активный световод помещался в нагревательную камеру, тогда как ВБР и торец световода находились вне зоны нагрева. В ходе экспериментов

проводилось измерение спектров генерации, а также зависимостей выходной мощности генерации от мощности накачки.

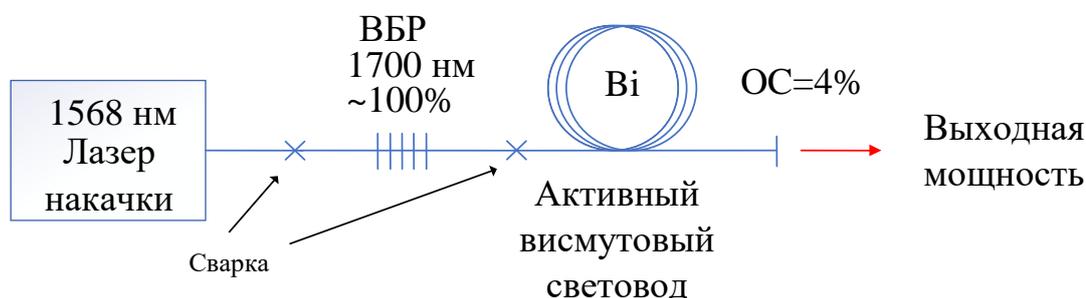


Рисунок 2.6 – Схема лазера для измерения генерационных характеристик исследуемых световодов.

Из полученных зависимостей выходной мощности генерации лазера от введенной мощности определялась дифференциальная эффективность устройства на основе данной активной среды.

#### 2.4. Спектрально-люминесцентные и абсорбционные свойства исследуемых висмутовых световодов

Как выше было упомянуто, объектами исследований в рамках данной диссертационной работы являлись одномодовые световоды с сердцевиной из кварцевого стекла, содержащего 50 мол.% оксида германия и висмут (<0,02 ат.%). Типичный спектр поглощения слабого сигнала таких световодов показан на рисунке 2.7,а. Видно, что спектр состоит из совокупности полос поглощения, принадлежащих различным типам ВАЦ: 420, 830 и 1410 нм – Si-ВАЦ; 460, 920 и 1650 нм – Ge-ВАЦ. Помимо, активного поглощения, обусловленного ВАЦ, для висмутовых световодов свойственен высокий уровень ненасыщаемых потерь, который также показан на представленном графике. Видно, что уровень таких потерь составляет примерно до 10% от общего уровня поглощения на данной длине волны (в области поглощения ВАЦ).

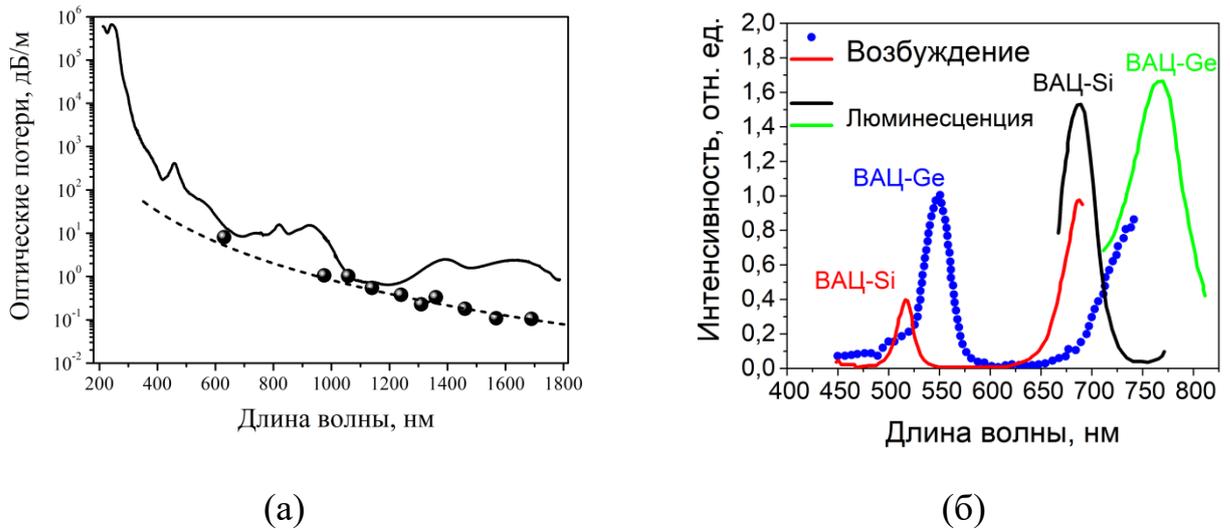


Рисунок 2.7 – Спектры поглощения, ненасыщаемых потерь (а) и люминесценции (в) высокогерманатных световодов, легированных висмутом.

При использовании излучения, попадающего в наблюдаемые полосы, происходит его поглощение ВАЦ, которые излучают в областях 830 и 1430 нм (Si-ВАЦ); 950 и 1700 нм (Ge-ВАЦ). Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции Si-ВАЦ и Ge-ВАЦ показаны на рисунке 2.7,б.

На рисунке 2.8 приводятся данные о зависимостях активных и ненасыщаемых потерь на длине волны 1650 нм от общей концентрации висмута в сердцевине световода, которая изменялась в пределах от 0,002 до 0,1 вес.%. Видно, что активное поглощение, пропорциональное количеству ВАЦ, растет линейно с концентрацией висмута (в рассматриваемом диапазоне концентраций). Однако ненасыщаемые потери нелинейно зависят от общей концентрации висмута. Исходя из полученных данных, можно утверждать, что повышение общей концентрации висмута инициирует значительный рост ненасыщаемых потерь, который оказывает отрицательное влияние на лазерные свойства световодов, вплоть до их полного подавления.

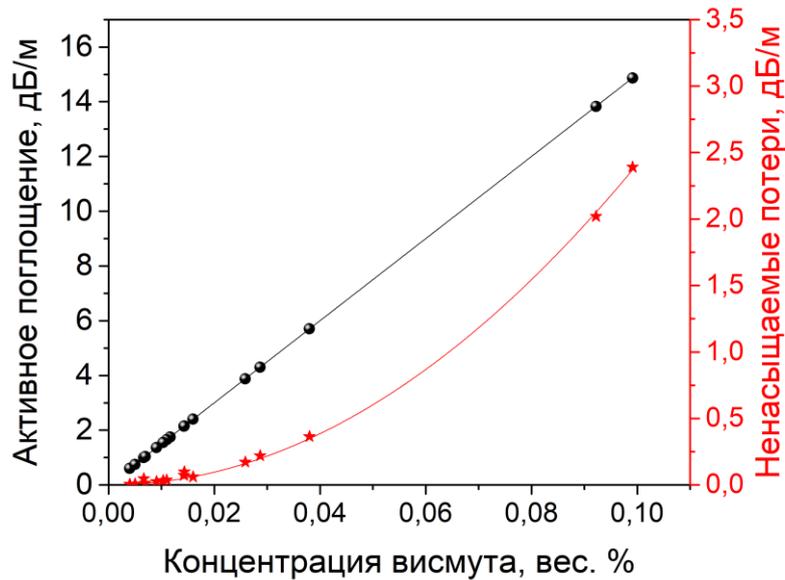


Рисунок 2.8 – Влияние концентрации висмута в сердцевине световода на величину активных и ненасыщаемых потерь.

Следует отметить, что в данном разделе представлена общая информация о свойствах висмутовых световодов, которые исследовались в данной работе. В каждом разделе будут описаны конкретные параметры изучаемых световодов.

## Выводы к Главе 2

В данной главе даны общие представления о технологии изготовления висмутовых световодов. Кратко изложены спектрально-люминесцентные и абсорбционные свойства исследуемых световодов. Кроме того, приводится описание экспериментальных установок по регистрации фото- и термоиндуцированных процессов в висмутовых световодах; исследованию усилительных и генерационных свойств.

### Глава 3. Фотоиндуцированные процессы и их обратимость [104–109]

Данная глава посвящена исследованиям фотоиндуцированных процессов в висмутовых световодах, особенностям их протекания, процессам восстановления фотообесцвеченных центров; изучению возможности использования антистоксовой люминесценции для регистрации указанных процессов.

#### 3.1. Фотообесцвечивание висмутовых центров, ответственных за ИК люминесценцию.

##### *Обесцвечивание ВАЦ при вводе лазерного излучения в сердцевину*

Первые исследования по фотообесцвечиванию висмутовых центров были проведены с отрезками высокогерманатных световодов, обладающих основной полосой люминесценции в области 1,7 мкм. Представленные в настоящей работе исследования были связаны с изучением поведения характеристик висмутовых световодов с сердцевиной различного химического состава, в которых формируются различные типы ВАЦ в процессе лазерного воздействия. На рисунке 3.1 представлены экспериментально полученные данные об изменении интенсивности люминесценции различных типов ВАЦ от времени облучения лазерным излучением на длине волны 407 нм.

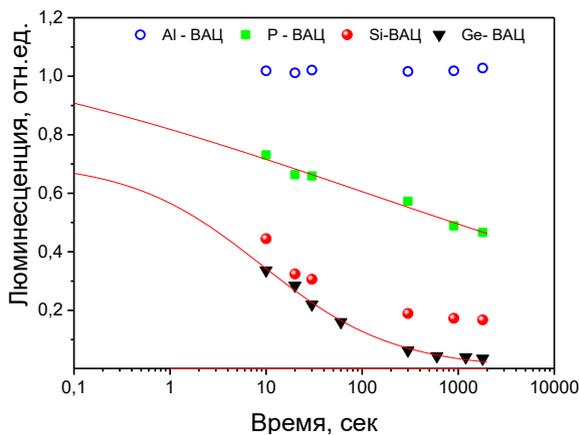


Рисунок 3.1 – Зависимость интенсивности люминесценции различных типов ВАЦ от времени облучения лазерным излучением 407 нм (интенсивность 1 МВт/см<sup>2</sup>).

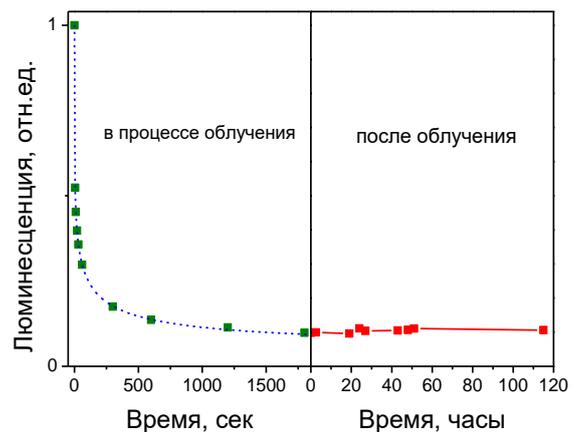


Рисунок 3.2 – Типичные зависимости интенсивности люминесценции Ge-ВАЦ от времени в процессе облучения и после выключения лазерного излучения при комнатной температуре.

Для получения такой зависимости после каждого временного интервала облучения проводилось измерение характерного спектра люминесценции. Интенсивность используемого синего излучения составляла  $1 \text{ МВт/см}^2$ . Хорошо видно, что наиболее чувствительными к облучению являются Si-ВАЦ и Ge-ВАЦ, формирующиеся в световодах с высоким содержанием оксида германия. Уменьшение интенсивности люминесценции P-ВАЦ менее заметно, чем у Si-ВАЦ и Ge-ВАЦ, но все же наблюдается, тогда как люминесценция на 1150 нм, принадлежащая Al-ВАЦ, почти не изменяется при облучении. Скорость обесцвечивания P-ВАЦ примерно вдвое ниже, чем для Ge-ВАЦ. Что касается Al-ВАЦ, то предположительно наблюдаемая стабильность под действием лазерного излучения связана с их существенно отличающейся структурой сетки алюмосиликатного стекла по сравнению с германосиликатным, а, возможно, и структурой ВАЦ.

Видно, что процесс деградации люминесценции Ge-ВАЦ был достаточно быстрым, что не позволило провести измерения на начальном участке (рисунок 3.2). С этой целью проводились дополнительные измерения. В таком случае синее излучение выступало в роли обесцвечивающего и в роли возбуждающего ВАЦ. ИК люминесценция регистрировалась с помощью фотоприемника и осциллографа. Типичный вид осциллограммы снижения интенсивности люминесценции показан на рисунке 3.3.

Из анализа полученной кривой видно, что существуют различные характерные времена  $<4 \text{ мкс}$  и около  $200 \text{ мкс}$ . По-видимому, наличие различных времен определяется разнообразием подтипов конкретного типа ВАЦ, т.е. неоднородными эффектами.

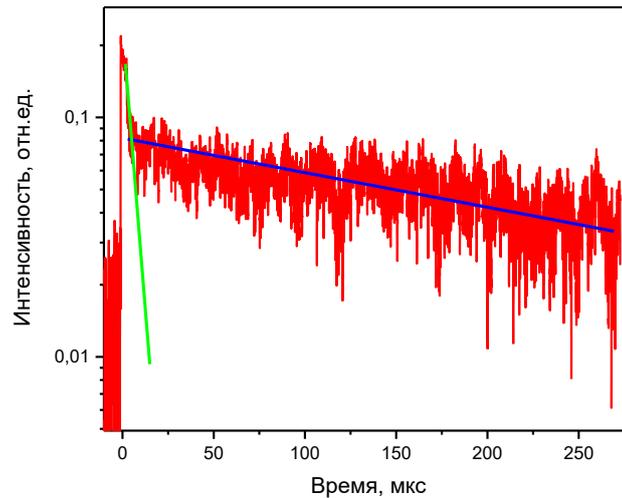


Рисунок 3.3 – Динамика интенсивности ИК люминесценции Ge-ВАЦ при облучении на 407 нм.

Также были проведены эксперименты по изучению других особенностей обесцвечивания, в частности, «эффекта памяти», т.е. проверки возможности самопроизвольного восстановления люминесцентных характеристик при комнатной температуре (рисунок 3.2). Как можно видеть, значительной динамики в восстановлении люминесценции обесцвеченного волокна не наблюдается, и итоговое изменение составляло лишь около 10% (в пределах точности измерения). Данный факт свидетельствует о стабильности фотоиндуцированных изменений при комнатной температуре. Однако другими исследователями в работе [110] было обнаружено полное восстановление интенсивности полос люминесценции и поглощения через 48 часов даже при комнатной температуре. Возможно, что эти различия можно объяснить тем, что исследованные в работе [110] световоды имели более сложный состав стекла (а именно, алюмофосфогерманосиликатное стекло, легированное  $\text{Bi} / \text{Er}$ ) с разными центрами люминесценции [111,112] и, вероятнее всего, с разными точечными дефектами (например, ловушки, связанные с висмутом [76]). Все это может существенно сказываться на процессе фотообесцвечивания и на стабильности происходящих изменений.

Далее было показано, что скорость процесса фотообесцвечивания зависит от мощности используемого излучения. На рисунке 3.4 в двойном

логарифмическом масштабе приведена зависимость величины, обратной характерному времени фотообесцвечивания, от интенсивности используемого излучения на 532 нм. Данная величина была определена из временных зависимостей снижения интенсивности полос люминесценции ВАЦ при различных мощностях обесцвечивающего излучения. Видно, что полученная зависимость описывается линейной функцией с угловым коэффициентом 1.7. Полученный результат указывает на то, что процесс фотообесцвечивания является нелинейным.

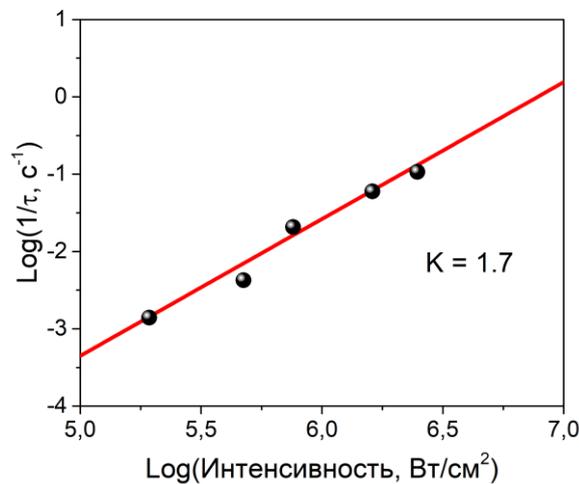


Рисунок 3.4 – Зависимость скорости фотообесцвечивания от интенсивности используемого излучения на 532 нм (двойной логарифмический масштаб).

Полученные данные не противоречат общим предположениям, сформулированным в отношении механизма фотообесцвечивания ВАЦ, который заключается в разрушении дефектов сетки стекла, расположенных вблизи активного иона висмута.

#### *Обесцвечивание ВАЦ при вводе лазерного излучения в оболочку*

С одной стороны, облучение по сердцевине позволяет более эффективно использовать введенную в световод мощность для обесцвечивания, так как вся энергия сосредоточена в малом объеме сердцевины. Таким способом достигается максимальная плотность мощности. Однако, с другой стороны, поглощение по сердцевине в видимом диапазоне существенно выше по сравнению с оболочкой

из-за наличия оксида германия. Хвост соответствующей полосы поглощения (с пиком  $\sim 240$  нм) существенно увеличивает потери на длине волны облучения синим и зеленым лазером даже в обесцвеченном световоде, не говоря об исходном. Следовательно, излучение в видимом диапазоне по сердцевине может эффективно распространяться на сравнительно короткие расстояния ( $\sim 2-3$  м).

Альтернативный способ ввода излучения – в оболочку – позволяет обрабатывать более длинные участки волокна ( $\sim 100$  м) из-за низких потерь. Также было интересно оценить уровень мощности для проведения процесса фотообесцвечивания. Из-за небольшого размера сердцевины поглощенной мощности может быть недостаточно для инициации фотохимической реакции. Дополнительным преимуществом данного способа ввода излучения является относительная однородность облучения по длине образца. Для лучшего пропускания света через оболочку исследуемые волокна были покрыты полимером с низким показателем преломления.

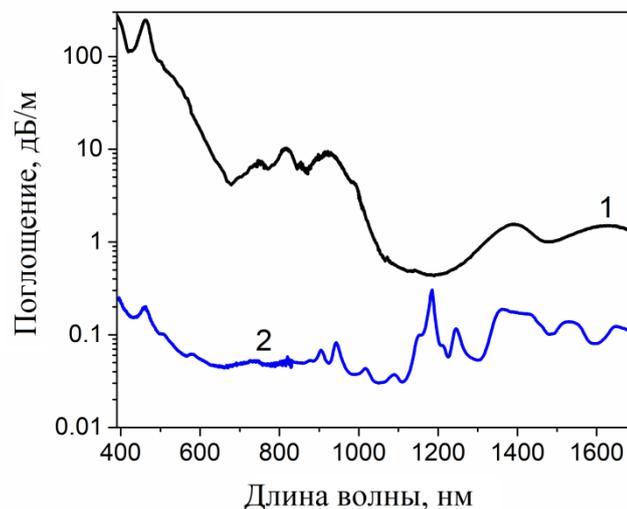


Рисунок 3.5 – Спектры поглощения слабого сигнала в сердцевине (1) и оболочке (2) высокогерманатного висмутового световода.

На рисунке 3.5 показан спектр поглощения слабого сигнала высокогерманатного висмутового световода с отражающим покрытием. Серия полос поглощения с максимумами при 1650, 1400, 950, 820 и 460 нм относится к разным типам ВАЦ. Видно, что интенсивность видимых полос больше, чем в ближнем ИК диапазоне. Величина поглощения сердцевины в полосе 450 нм

достигает более 100 дБ/м, что соответствует значению поглощения оболочки  $\sim 0,2$  дБ/м, оцененному с использованием соотношения поперечных сечений сердцевины и оболочки. Эту полосу можно наблюдать в спектре потерь в оболочке (линия 2), как показано на рисунке 3.5. Помимо этой полосы, мы обнаружили серию полос с различной интенсивностью в диапазоне 800 – 1700 нм, вызванных поглощением в полимере с низким показателем преломления.

В качестве источников лазерного излучения для обесцвечивания использовались: синий лазерный диод (Sky Era TY45020W01), работающий на длине волны 442 нм с выходной мощностью до 20 Вт и твердотельный лазер 532 нм (Nd:YAG с удвоенной частотой). В ходе экспериментов излучение вводилось в оболочку активного световода на определенный промежуток времени. Затем снимались спектры поглощения и люминесценции в сердцевине облучаемого световода. Измерения проводились для световодов длиной  $> 10$  м, с разным временем облучения и различной мощностью обесцвечивающего лазера. Люминесценция в образце возбуждалась лазерным диодом на 1,55 мкм с мощностью, достаточной для обеспечения равномерной инверсии населенностей по всей длине световода. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

Спектры поглощения сердцевины световода, легированных висмутом, облученных в течение 2,5 часов синим лазерным диодом на длине волны 442 нм с выходной мощностью 10 Вт, представлены на рисунке 3.6,а. Основное отличие обесцвеченных волокон от исходных заключается в существенном снижении всех полос поглощения ВАЦ.

Интенсивность полос поглощения ВАЦ изменилась примерно в 7 раз. Уровень остаточных (после облучения) потерь в световоде, легированном висмутом, сравним с его ненасыщаемыми потерями. В спектре обесцвеченного волокна можно увидеть только монотонный рост оптических потерь с уменьшением длины волны. Такая форма спектра остаточных оптических потерь в основном определяется ненасыщаемыми потерями. Следовательно, центры,

ответственные за ненасыщаемые потери, устойчивы к облучению в видимом диапазоне.

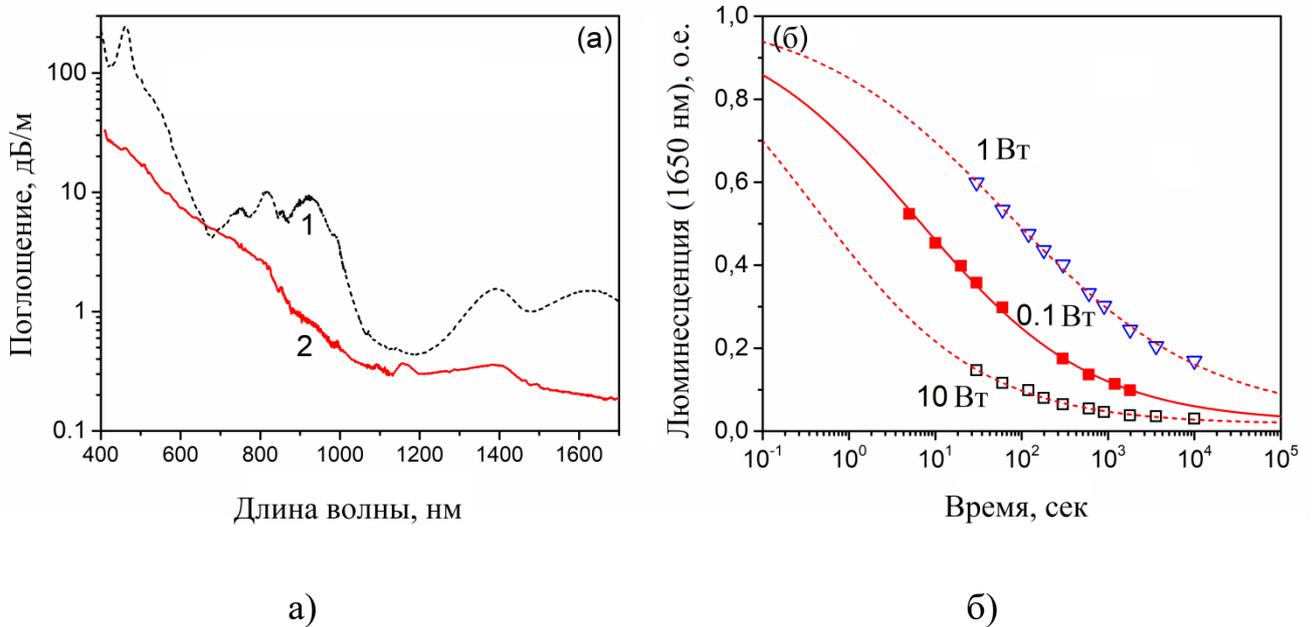


Рисунок 3.6 – а) Спектры поглощения слабого сигнала в исследуемых световодах: 1 – исходный световод; 2 – облученный синим лазерным диодом (442 нм) с мощностью 10 Вт в течение 2,5 часов; б) временная зависимость интенсивности люминесценции при облучении синим излучением различной мощности. Обесцвечивающее излучение попадает либо в сердцевину (заполненные символы), либо в оболочку (пустые символы).

Для исследования процесса обесцвечивания также использовалось измерение люминесцентных свойств световодов, легированных висмутом. На рисунке 3.6,б показано изменение интенсивности люминесценции при возбуждении на 1,55 мкм в процессе облучения синим излучением различной мощности. Видно, что скорость обесцвечивания ВАЦ, связанных с германием, зависит от мощности. В частности, характерная скорость уменьшения интенсивности люминесценции ВАЦ заметно увеличивается с увеличением мощности обесцвечивающего излучения. Видно, что почти 80% концентрации ВАЦ было обесцвечено в течение 10 с при мощности 10 Вт. Для сравнения представлена аналогичная кривая, полученная при вводе обесцвечивающего излучения в активную сердцевину световода. Видно, что изменение интенсивности люминесценции ВАЦ было значительно больше даже при меньших мощностях, по сравнению с предыдущим случаем, из-за большей

плотности мощности. В целом этот результат согласуется с экспериментальными данными, представленными ранее.

Как уже упоминалось в разделе 1.2, в высокогерманатных световодах, легированных висмутом, наблюдается антистоксовая люминесценция с пиком около 480 нм. Вероятнее всего, интенсивность данной люминесценции не достаточна для инициации реакции фотообесцвечивания. Однако это излучение может быть индикатором фоторазрушения ВАЦ.

### **3.2. Антистоксовая люминесценция как способ наблюдения “стирания” ВАЦ лазерным излучением**

Регистрация процесса фотообесцвечивания ВАЦ осуществляется путем непрерывного мониторинга интенсивности характерной полосы стоксовой люминесценции, возбуждаемой ИК излучением. Однако ИК излучение может инициировать появление полос люминесценции в видимой области, т.е. антистоксовой люминесценции. Как будет показано ниже данные полосы антистоксовой люминесценции также могут использоваться для регистрации/наблюдения фотообесцвечивания ВАЦ.

В первой части данного раздела основное внимание будет уделено температурным особенностям антистоксовой люминесценции в высокогерманатных световодах, легированных висмутом, которые слабо освещены в работах, в которых проводились исследования антистоксовой люминесценции [28,39,44]. В данной работе температурные измерения антистоксовой люминесценции высокогерманатных световодов с висмутом были проведены в диапазоне температур  $\sim 77-300$  К. Полоса с максимумом на длине волны 485 нм при различных температурах висмутового световода показана рисунке 3.7.

Увеличение температуры (выше комнатной) активного световода сопровождается монотонным снижением интенсивности люминесценции при сохранении неизменным спектрального положения максимума и ширины полосы

люминесценции. Все это говорит о том, что имеет место температурное тушение люминесценции.

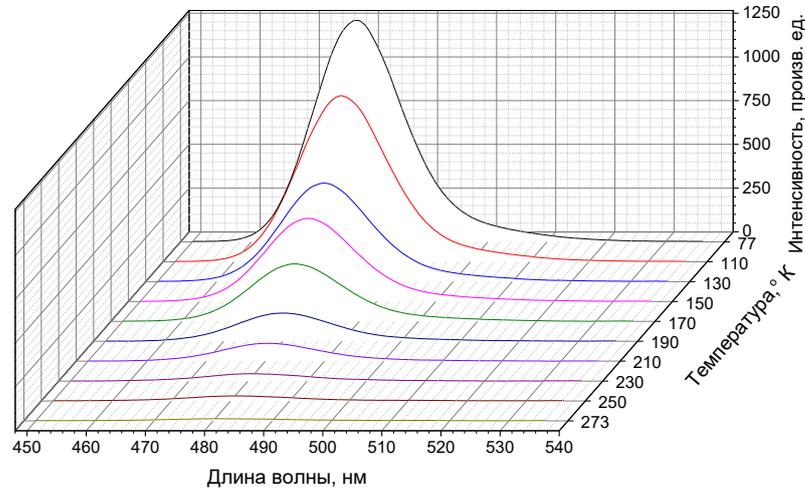
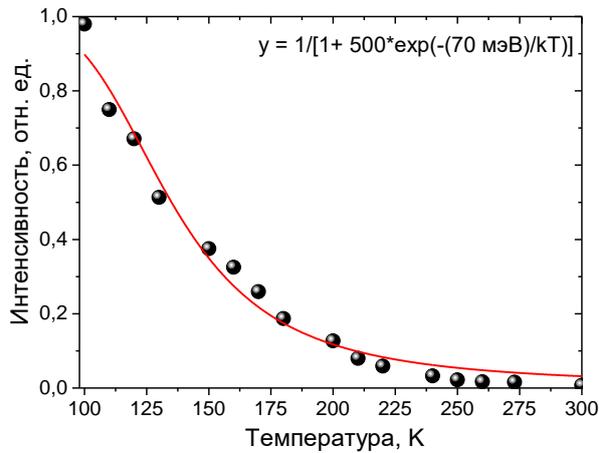
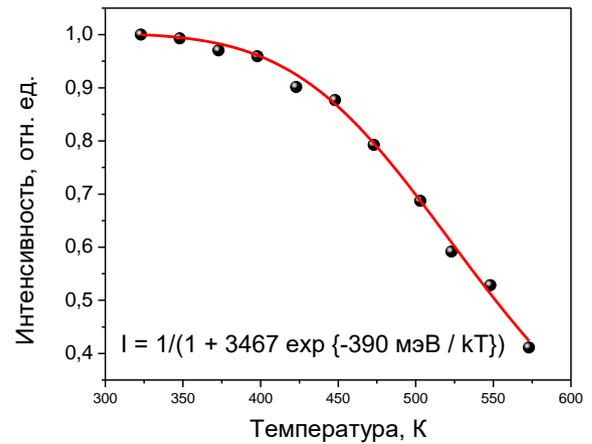


Рисунок 3.7 – Спектральная и температурная зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции при возбуждении на 925 нм при мощности накачки ~1 мВт.



(a)



(б)

Рисунок 3.8 – Зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции на 485 нм (а) и стоксовой люминесценции на  $\lambda = 940 \text{ нм}$  (б) от температуры световода, легированного висмутом.

Зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции на длине волны 485 нм от температуры световода показана на рисунке 3.8,а. Предполагается, что в данном случае наблюдается температурное тушение люминесценции по механизму Мотта–Сейца (Mott–Seitz) [113], согласно которому кривые адиабатических потенциалов, соответствующие различным электронным

состояниям активного центра, имеют точки пересечения. Это делает возможным переход между электронными состояниями, если тепловой энергии достаточно для преодоления потенциального барьера, называемого энергией активации тушения люминесценции. Температурная зависимость интенсивности люминесценции  $I(T)$  в этом случае может быть описана формулой:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \exp(-W_a/kT)} \quad (3.1)$$

где  $I_0$  – начальная интенсивность антистоксовой люминесценции (в нашем случае при  $T = 77$  К);  $C$  – безразмерная константа;  $W_a$  – энергия активации температурного тушения люминесценции;  $k$  – постоянная Больцмана. Из рисунка 3.6,а видно, что кривая, соответствующая уравнению (3.1), хорошо описывает экспериментально измеренную зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции от температуры исследуемых висмутовых световодов. Это позволило определить энергию активации  $W_{a30}$ , которая оказалась равной 70 мэВ. Уравнение (3.1) позволяет также описать температурное тушение люминесценции с уровня  $E_2$ , сопровождающееся одновременным увеличением люминесценции с уровня  $E_1$  (рисунок 3.6,б). Энергия активации  $W_{a21}$  в этом случае значительно больше и соответствует примерно 390 мэВ.

На рисунке 3.9 представлен характерный спектр антистоксовой люминесценции при возбуждении на длине волны 925 нм. В спектре излучения, помимо полосы на 485 нм, наблюдается достаточно узкая полоса с максимумом на 660 нм. На вставке рисунка 3.9 приведены экспериментально полученные спектры возбуждения люминесценции для обеих полос. Было установлено, что обе полосы люминесценции связаны с одним ВАЦ, что подтверждается хорошим совпадением положений спектров и формой их полос возбуждения.

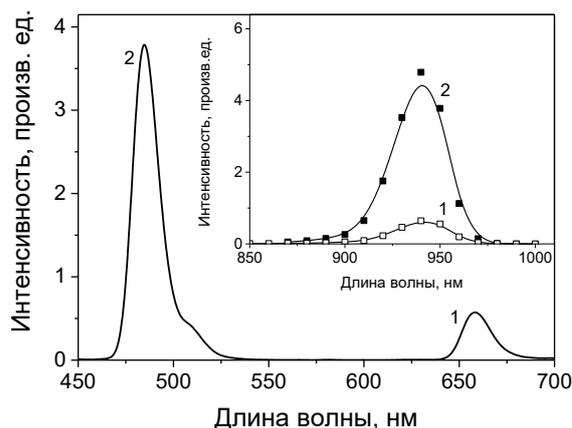


Рисунок 3.9 – Спектр антистоксовой люминесценции при возбуждении на длине волны 925 нм (на вставке – спектры возбуждения люминесценции полос 1 и 2, источник возбуждения - Fianium SC450).

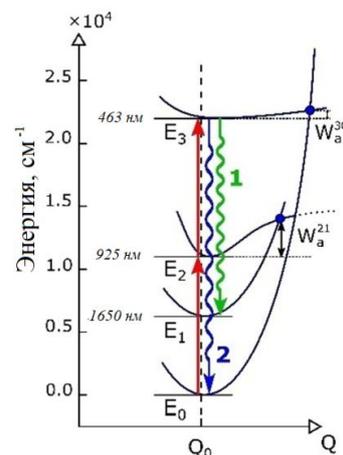


Рисунок 3.10 – Схема энергетических уровней ВАЦ с указанием излучательных переходов (1 и 2), сопровождающихся появлением соответствующих характерных полос люминесценции.

Излучательные переходы ВАЦ, в результате которых происходит появление антистоксовой люминесценции с расположенного выше энергетического уровня  $E_3$ , и оптические переходы ВАЦ при поглощении квантов накачки на длине волны 925 нм представлены на диаграмме энергетических уровней ВАЦ (рисунок 3.10) [114], построенной с использованием результатов настоящей работы и данных [28]. Исходя из этой диаграммы, можно выделить как минимум два возможных механизма антистоксовой люминесценции с уровня  $E_3$ :

1) в результате последовательного поглощения двух квантов накачки, сопровождающегося переходом ВАЦ из основного состояния  $E_0$  на возбужденный уровень  $E_3$  через промежуточный уровень  $E_2$  (ESA – excited state absorption);

2) в результате безызлучательного переноса энергии возбуждения между рядом расположенными ВАЦ (процесс ап-конверсии с переносом энергии; ETU – energy transfer upconversion), находящимися в возбужденном состоянии (уровень  $E_3$ ), при котором один из активных центров переходит на расположенный выше уровень, а другой – в основное состояние.

Для того чтобы выяснить, какой из механизмов возбуждения доминирует, были измерены отношения интенсивностей антистоксовой люминесценции к интенсивности стоксовой люминесценции при различных мощностях накачки

(рисунок 3.11). Видно, что во всем диапазоне используемых мощностей накачки эти отношения остаются постоянными, то есть  $I_{AS}/I_S \approx const$ , где  $I_{AS}$  и  $I_S$  – интенсивность антистоксовой и стоксовой люминесценции с уровня 3 и 2, имеющего населенность  $N_3$  и  $N_2$ , соответственно. Исходя из того, что  $I_S \sim N_2$  и  $I_{AS} \sim N_3$ , имеем  $\frac{N_3}{N_2} \approx const$ , то есть  $N_3 \sim N_2$ . Поскольку  $N_2 \sim P$ , то и  $N_3 \sim P$ .

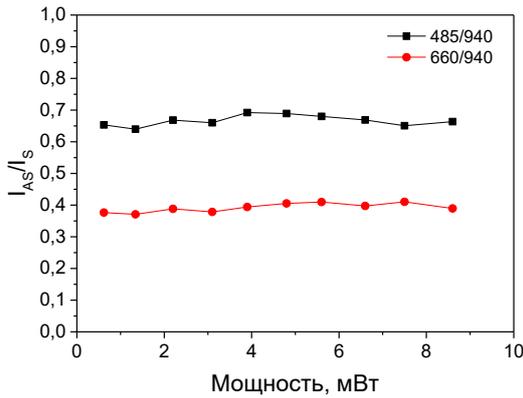


Рисунок 3.11 – Зависимости отношений интенсивностей антистоксовой люминесценции  $I_{AS}$  на 660 и 485 нм и стоксовой люминесценции  $I_S$  на 940 нм от мощности накачки на 925 нм.

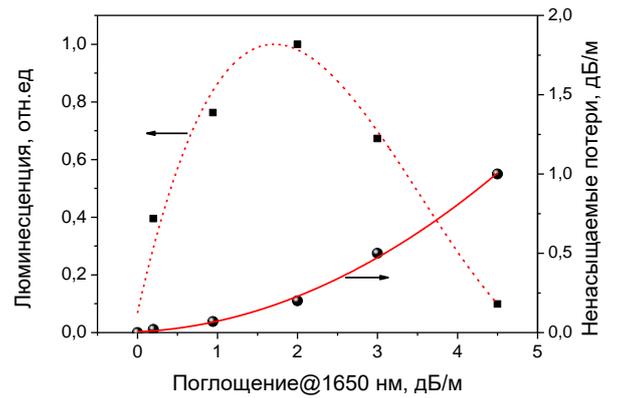


Рисунок 3.12 – Нормированная интенсивность антистоксовой люминесценции с максимумом на длине волны 485 нм и коэффициент ненасыщаемых потерь в зависимости от величины активного поглощения на 1650 нм.

Таким образом, населенность третьего энергетического уровня прямо пропорционально мощности накачки:  $N_3 \sim N_2 \sim P$  и  $I_{AS} \sim I_S \sim P$ . Наблюдаемая ситуация отличается от поведения антистоксовой люминесценции в стандартных случаях ETU и ESA [115]:

$$\begin{aligned}
 I_S &\sim P, & I_{AS} &\sim P^2, & \text{слабая ETU,} \\
 I_S &\sim P^{1/2}, & I_{AS} &\sim P, & \text{сильная ETU,} \\
 I_S &\sim P, & I_{AS} &\sim P^2, & \text{слабое ESA,} \\
 I_S &\approx const, & I_{AS} &\sim P, & \text{сильное ESA}
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

Однако если обратиться к схеме энергетических уровней ВАЦ (рисунок 3.10), то можно заметить, что переход  $E_3 \rightarrow E_2$  по энергии совпадает с переходом  $E_2 \rightarrow E_0$ . Следовательно, интенсивность стоксовой люминесценции на длине

волны около 940 нм будет обусловлена не только населенностью уровня  $E_2$ , но и населенностью энергетического уровня  $E_3$ . В результате интенсивности антистоксовой и стоксовой люминесценции могут линейно зависеть от мощности накачки, что соответствует нашему случаю. Однако эта ситуация, как следует из указанных выше соотношений (3.2), возникает лишь при интенсивном поглощении квантов накачки активными центрами, находящимися в возбужденном состоянии (поглощение из возбужденного состояния). В таком случае последовательное двухфотонное поглощение (сильное ESA) будет линейным процессом относительно мощности накачки, а не квадратичным, как в случае слабого ESA. Исходя из всего вышеперечисленного, можно заключить, что наиболее вероятным механизмом возникновения антистоксовой люминесценции является последовательное двухквантовое поглощение, а не процесс переноса энергии возбуждения (ETU) между активными центрами.

Как неоднократно отмечалось, полосу поглощения, расположенную в области 1650 нм, следует относить к ВАЦ, поскольку ее интенсивность линейно зависит от общей концентрации висмута в сердцевине световода. В этой же спектральной области наблюдается и ненасыщаемое поглощение, которое предположительно обусловлено кластерными (неактивными) формами висмута, что подтверждается нелинейной зависимостью данного поглощения от концентрации висмута. Подобные кластерные формы висмута возникают в висмутовых световодах на основе кварцевого стекла, легированного  $P_2O_5$  и/или  $Al_2O_3$ . Недавно было показано, что в световодах из алюмосиликатного стекла с высоким содержанием висмута появление интенсивной антистоксовой люминесценции связано с наличием центров такого типа [43]. Исходя из этого целесообразно было провести подобные исследования для антистоксовой люминесценции в висмутовых световодах с высоким содержанием оксида германия. С этой целью были экспериментально определены зависимости интенсивности люминесценции на 485 нм при возбуждении на 925 нм для световодов с различными коэффициентами поглощения на 1650 нм. Для проведения дальнейшего сравнительного анализа полученных данных измерения

люминесценции осуществлялись на активных световодах определенных длин, которые зависели от величины активного поглощения. Длины исследуемых световодов варьировались от 5 до 50 см. Интенсивность антистоксовой люминесценции возрастает при увеличении концентрации висмута до уровня величин активного поглощения примерно 2 дБ/м (рисунок 3.12). Это объясняется тем, что при таких концентрациях висмута в световодах происходит преимущественное формирование ВАЦ. Дальнейший рост общей концентрации висмута приводит к тушению люминесценции, что, вероятно, обусловлено появлением кластерных форм висмута. Таким образом, можно определенно сказать, что антистоксовая люминесценция связана с висмутовыми активными центрами, структура которых отлична от димера и остальных кластерных форм висмута, которые могут сосуществовать с ВАЦ в стеклянной матрице.

Как было показано выше, при воздействии лазерного излучения видимого диапазона на висмутовые активные центры происходит снижение интенсивности ИК люминесценции, и, следовательно, снижение количества активных центров. На основе этого можно предположить, что также будет наблюдаться снижение интенсивности антистоксовой люминесценции.

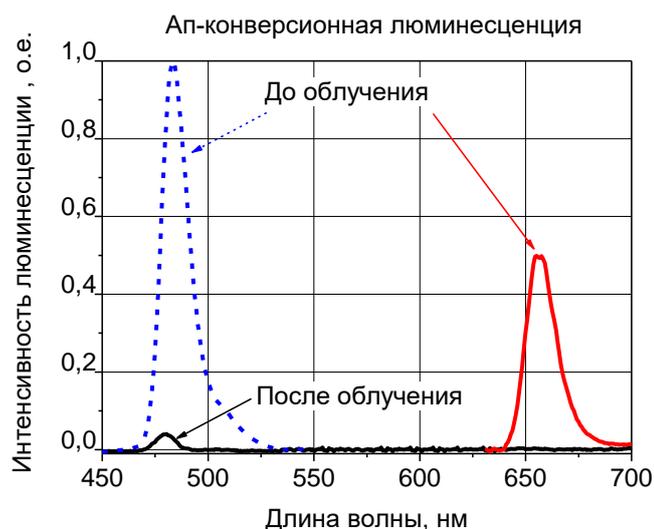


Рисунок 3.13 – Интенсивность антистоксовой люминесценции до и после облучения лазерным излучением видимого диапазона.

На рисунке 3.13 показаны спектры антистоксовой люминесценции до и после облучения зеленым излучением. Видно, что интенсивность обеих полос после облучения (15 мин) существенно снижалась.

Таким образом, показано, что при облучении лазерным излучением в УФ и видимом диапазоне происходит снижение как концентрации ВАЦ, так и интенсивности люминесценции в видимом диапазоне (Рисунок 3.13). Данный факт дополнительно подтверждает связь этой люминесценции с висмутовыми активными центрами.

Рисунок 3.14 иллюстрирует визуальное различие интенсивности антистоксовой люминесценции в исходном (справа) и обесцвеченном (слева) световоде. Обесцвечивание проводилось излучением на длине волны 442 нм в течение 30 мин, мощность 7 Вт по оболочке. Люминесценция возбуждалась на длине волны 808 нм (100 мВт) по сердцевине, после обесцвечивания.

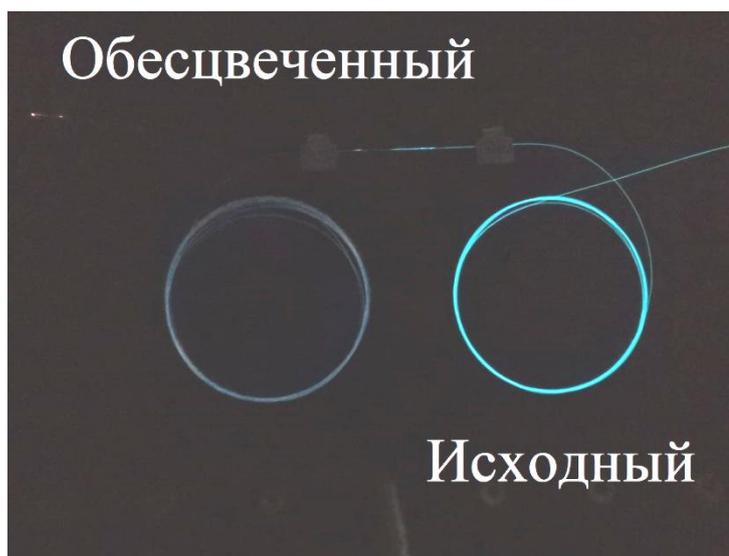


Рисунок 3.14 – Фото световодов для сравнения интенсивности антистоксовой люминесценции в облученном (слева) и исходном (справа) образце световода.

Хорошо видно, что данная люминесценция может служить маркером, индикатором, т.е. визуальным способом наблюдения не только работы лазера, но и оценки степени обесцвечивания висмутовых волоконных световодов.

Полученный результат показывает возможность использования антистоксовой люминесценции для контроля деградации свойств висмутовых световодов даже невооруженным глазом.

### 3.3. Обратимость: процессы восстановления фотообесцвеченных ВАЦ

В предыдущем разделе были продемонстрированы экспериментальные данные, подтверждающие отсутствие при комнатной температуре самопроизвольных процессов, приводящих к восстановлению свойств облученных световодов. Тем не менее, возможность восстановления ВАЦ существует, но при тепловом воздействии. В данной работе было проведено систематическое исследование по детальному изучению спектрально-люминесцентных свойств висмутовых высокогерманатных световодов (~50 мол.%  $\text{GeO}_2$  – ~50 мол.%  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Bi} < 0,02$  ат.%). Для этого были измерены спектры люминесценции при различных длинах волн возбуждения, которые комбинировались в виде контурных графиков возбуждения-эмиссии. Полученные диаграммы исходного, облученного (в течение 30 мин излучением на длине волны 532 нм) и восстановленного после термообработки (нагрев до температуры 550 °С и медленное остывание) представлены на рисунке 3.15(а-е). Видно, что исходный образец имеет совокупность максимумов, относящихся к Si-ВАЦ и Ge-ВАЦ (рисунки 3.15,а,б). Пики А, А1, В относятся к ВАЦ-Si, тогда как АГ, АГ1, ВГ1 связаны с ВАЦ-Ge (рисунки 3.15,а,б). Пик F можно объяснить наличием ВАЦ другого типа, а именно активных центров висмута, связанных с фосфором (ВАС-Р [28]). Пик D на рисунке 3.15 (а и д) обусловлен дифракцией второго порядка полосы люминесценции, соответствующей пику В. Подробные данные о переходах, ответственных за появление всех вышеуказанных полос, изложены в работах [28,116]. Из-за облучения лазерным излучением (532 нм) происходит существенное снижение интенсивности люминесценции в ИК и видимом диапазоне. Данные максимумы перестают наблюдаться на контурных диаграммах (в том же масштабе) (рисунки 3.15, в,г). В данном случае наблюдалась лишь слабая люминесценция в области 830 нм. Последующая термообработка активировала процессы восстановления (записи) ВАЦ. Это проявляется в виде появления присущих исходному световоду полос люминесценции – вновь наблюдается ряд интенсивных пиков (рисунки 3.15, д,е).

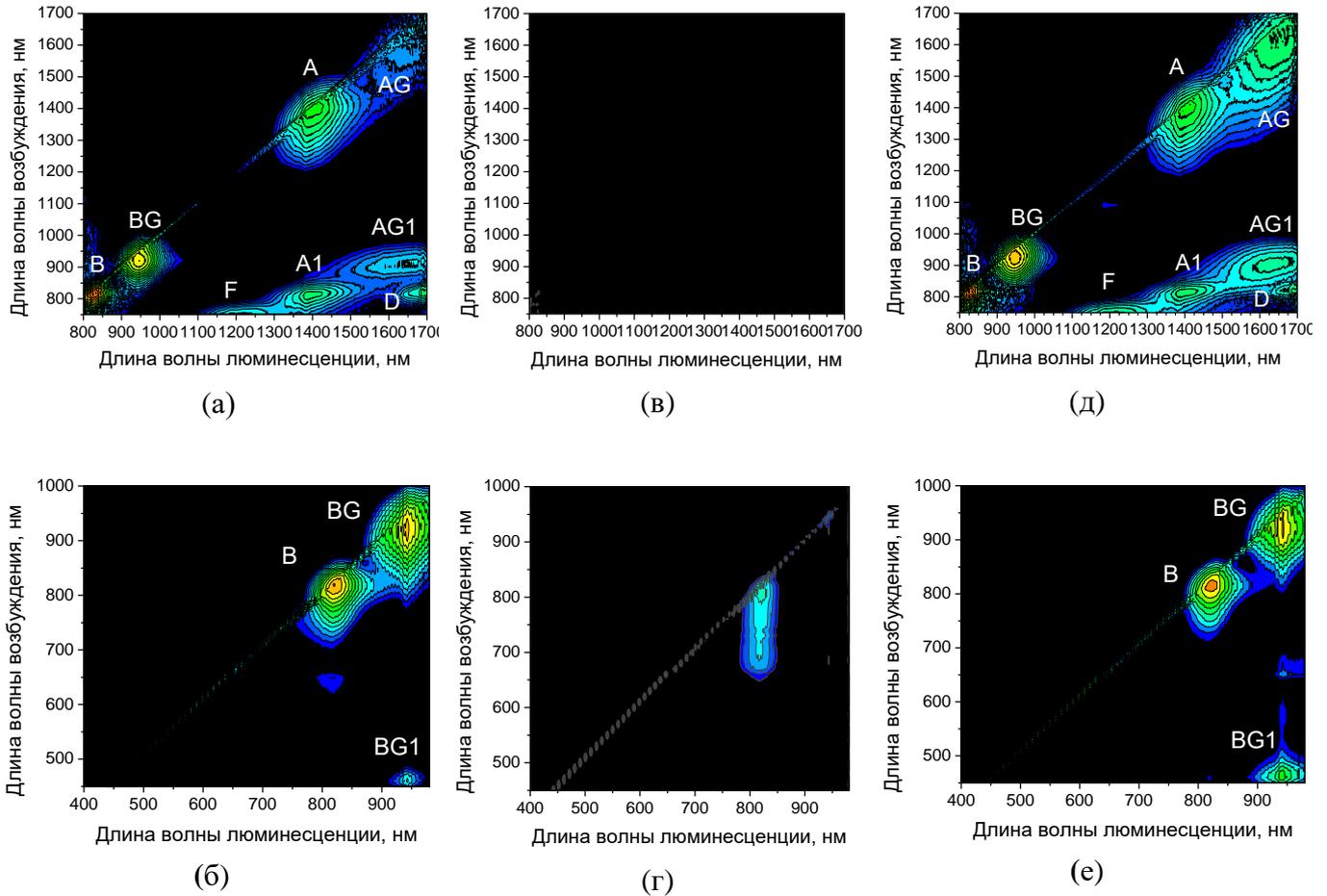
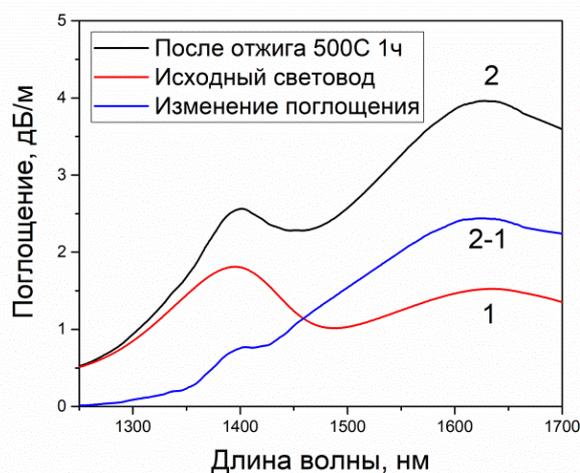


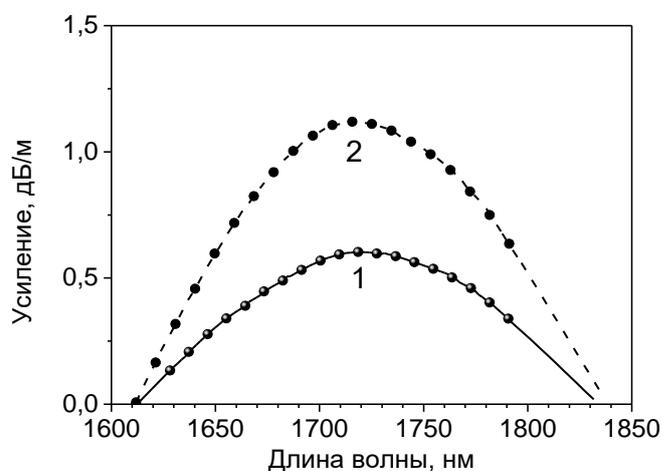
Рисунок 3.15 – Контурные диаграммы возбуждения-люминесценции исходного (а, б), обесцвеченного (в, г) и термообработанного (д, е) световодов, легированных висмутом.

Таким образом, показано, что после термообработки не происходит существенного изменения свойств (спектральная форма, положение и количество полос) люминесценции ВАЦ. Кроме того, не происходит появления новых полос люминесценции и поглощения. Важно отметить, что основное отличие заключается в возрастании интенсивности люминесценции ВАЦ (рисунок 3.15, д,е). Рост интенсивности люминесценции ВАЦ в области 1700 нм наряду с увеличением поглощения на длине волны 1650 нм обусловлен увеличением концентрации ВАЦ. Из этого следует, что вновь сформированные активные центры по своей структуре идентичны центрам, полученным в процессе изготовления световода. Что подтверждается отсутствием существенных изменений спектрально-люминесцентных характеристик активного световода после термообработки. Ярким примером этого являются экспериментально

полученные спектры поглощения световодов, легированных висмутом, до и после термообработки, представленные на рисунке 3.16(а).



(а)



(б)

Рисунок 3.16 – Спектры поглощения (а) и спектры усиления (б) исходного (1) и термически обработанного (2) световода, легированного висмутом, с высокогерманатной сердцевиной

Необходимо отметить тот факт, что никаких существенных изменений контура усиления (рисунок 3.16,б) после обработки обнаружено не было, кроме возрастания пикового значения усиления в два раза. Из полученных данных был сделан вывод о том, что термическая обработка приводит именно к увеличению концентрации ВАЦ, но не приводит к появлению новых типов центров с полосами излучения в ИК области.

Безусловно, представляет интерес изучение особенностей восстановления ВАЦ от температуры нагрева. На рисунке 3.17 представлены результаты по динамике фотоиндуцированного обесцвечивания и термического восстановления полос люминесценции и поглощения Ge-ВАЦ. Интенсивность люминесценции и полос поглощения ВАЦ постепенно уменьшаются в процессе обесцвечивания. В этом случае, полосы Ge-ВАЦ почти полностью исчезают под действием излучения зеленого лазера.

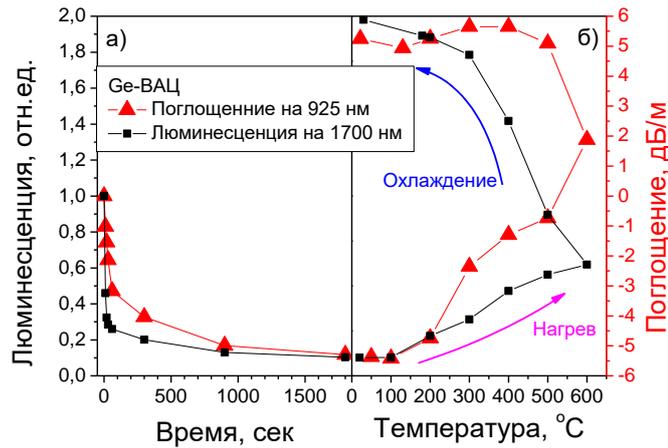


Рисунок 3.17 – Интенсивность люминесценции/поглощения ВАЦ-Ge как функция времени обесцвечивания (а) и как функция температуры в процессе отжига (б), соответственно. Люминесценция на 1700 нм наблюдалась при возбуждении 1550 нм.

На рисунке 3.17,б показано влияние температурной обработки при восстановлении Ge-ВАЦ в обесцвеченном световоде. В течение процесса нагрева, интенсивность полос поглощения, связанных с Ge-ВАЦ, почти монотонно увеличиваются и, в итоге, достигает больших значений, чем в исходном образце. Интенсивность люминесценции Ge-ВАЦ также растет с увеличением температуры. Поведение соответствующих полос поглощения и люминесценции в процессе охлаждения несколько отличается. В частности, интенсивность полосы поглощения 925 нм сначала увеличивается, а затем не меняется (останавливается на одном уровне с 500°С до комнатной температуры). В то время как люминесценция на 1700 нм монотонно увеличивается.

Следует отметить, что воздействуя лазерным излучением видимого диапазона, можно обесцвечивать как исходные ВАЦ, так и ВАЦ, которые сформировались в процессе дополнительной термообработки. Это хорошо видно на рисунке 3.18, где показана возможность циклической природы “стирания” и “записи” ВАЦ.

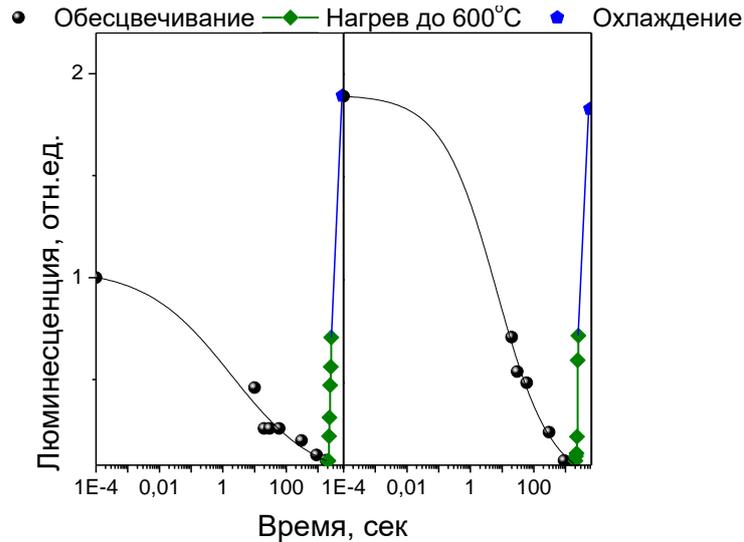


Рисунок 3.18 – Зависимость интенсивности люминесценции от времени в процессе облучения и отжига до 600°C с последующим охлаждением до комнатной температуры, в течение двух циклов.

Показано, что ВАЦ могут быть разрушены и восстановлены повторно. На начальном этапе первого цикла происходит обесцвечивание или “стирание” ВАЦ излучением на 532 нм при комнатной температуре, затем восстановление или “запись” ВАЦ нагревом световода до 600°C. Заключительный этап 1 цикла – плавное охлаждение до комнатной температуры. Видно, что скорость фотообесцвечивания ВАЦ претерпевает заметные изменения, в частности, участок кривой на первом этапе (при облучении) становится более пологим, а уровень восстановления снижается. Вероятнее всего это связано с ростом оптических “неактивных” потерь в процессе температурной обработки, что подтверждается результатами, описанными в Главе 4.

### 3.4. Выводы к Главе 3

Итогом проведенного исследования фотоиндуцированных процессов и возможности их обратимости стало получение следующих научных результатов:

1) Подробное изучение влияния воздействия лазерного излучения видимого диапазона на спектрально-люминесцентные свойства висмутовых активных центров показало возможность полного стирания ВАЦ и отсутствие самопроизвольного восстановления при комнатной температуре. Проведена оценка динамики процесса фотообесцвечивания.

2) Показана возможность восстановления утерянных после лазерного облучения свойств висмутовых световодов при тепловой обработке (300-400°C). Установлено, что обработка при повышенной температуре (500-600°C) приводит также к формированию новых ВАЦ, и, следовательно, к общему повышению концентрации ВАЦ. Сравнительный анализ контурных диаграмм возбуждения-люминесценции показал полное сходство оптических свойств новых ВАЦ с ВАЦ, формирующихся в процессе изготовления световодов.

3) Показана возможность проведения процесса фотообесцвечивания ВАЦ при помощи ввода излучения в оболочку световода с отражающим покрытием. Данный способ обработки позволяет осуществлять равномерное воздействие лазерным излучением на отрезки активных световодов длиной ~100 м и сокращение времени воздействия для достижения полного обесцвечивания ВАЦ, чем при вводе излучения непосредственно в сердцевину световода (при аналогичных длинах).

4) Из температурных зависимостей интенсивности коротковолновой полосы антистоксовой люминесценции (с максимумом на длине волны 485 нм) в диапазоне температур 77 – 300 К и стоксовой люминесценции на 940 нм в диапазоне 300 – 575 К, определены энергии активации (70 мэВ и 390 мэВ) температурного тушения люминесценции указанных полос. Эти параметры позволили уточнить взаимное расположение энергетических уровней висмутовых активных центров. Экспериментально показано существование концентрационного тушения антистоксовой люминесценции в световодах с поглощением на 1650 нм более 2 дБ/м, что обусловлено доминированием формирования кластерных (неактивных) форм висмута над процессом формирования ВАЦ, ответственных за антистоксовую люминесценцию. Показана возможность использования антистоксовой люминесценции ВАЦ для наблюдения/регистрации процессов фотообесцвечивания при воздействии ИК излучения.

## **Глава 4. Термоиндуцированные процессы формирования ВАЦ [117–120]**

В Главе 4 приведены экспериментальные данные о наблюдении термоиндуцированных процессов формирования ВАЦ. Также в данной главе приведены результаты подробных исследований по влиянию тепловой обработки висмутовых световодов и оценки степени важности параметров – времени отжига, скорости нагрева и охлаждения, а также изотермической и изохронной термообработки висмутовых световодов с сердцевиной из высокогерманатного стекла.

### **4.1. Изохронный и изотермический отжиг висмутовых световодов**

В процессе температурной обработки исследовалось изменение трех основных оптических параметров активных волоконных световодов: люминесценция, поглощение слабого и большого сигнала. Данные величины позволяют оценить свойства данных световодов как лазерной среды, а также показывают относительное изменение количества ВАЦ в сердцевине световода.

На первоначальном этапе были проведены измерения поглощения слабого и сильного сигнала в процессе отжига при различных температурах. Оценка изменения величины поглощения слабого сигнала проводилась на длине волны 925 нм из-за малой длины объекта исследования. Поглощение на данной длине волны было достаточно высоким для того, чтобы было возможно регистрировать изменение активного поглощения на длине световода 40 см. Как было показано выше, данный параметр отражает общую картину изменения концентрации ВАЦ. Однако поглощение большого сигнала измерялось исключительно на длине волны 1550 нм. Это было критически важно, поскольку рост ненасыщаемых потерь происходит нелинейно в зависимости от наблюдаемой длины волны. Полученные данные показаны на рисунках 4.1. и 4.2.

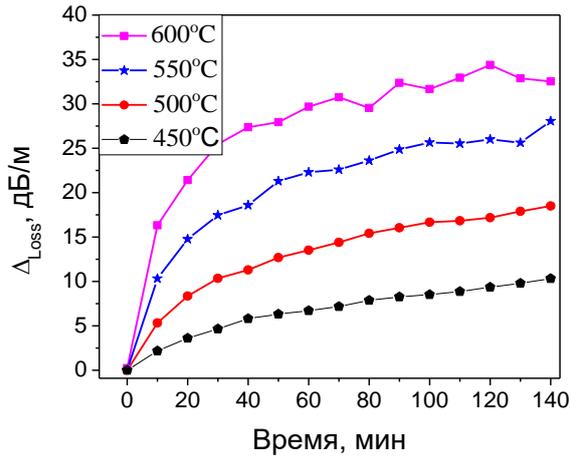


Рисунок 4.1 – Поглощение слабого сигнала на длине волны 925 нм в процессе отжига при различных температурах

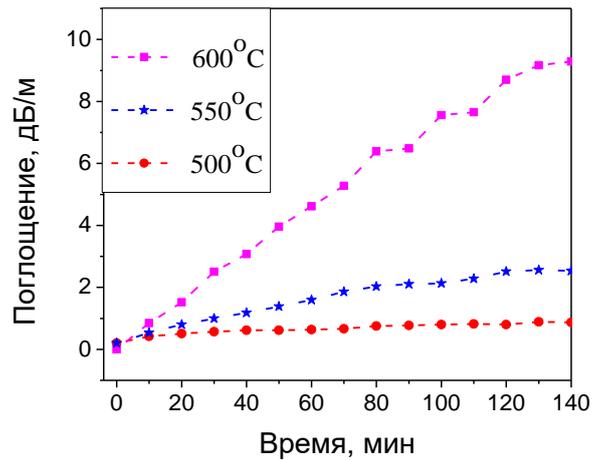


Рисунок 4.2 – Поглощение большого сигнала на длине волны 1550 нм в процессе отжига при различных температурах

Хорошо видно, что отжиг в течение 2 часов оказывает существенное влияние на абсорбционные свойства исследуемых световодов. С увеличением температуры отжига происходит увеличение интенсивности процессов формирования как ВАЦ, так и центров, ответственных за ненасыщаемые потери. Спектры оптического поглощения слабого сигнала исследуемых образцов до и после термообработки показаны на рисунке 4.3. Видно, что преимущественно происходит рост активного поглощения в полосе Ge-ВАЦ. Возвращаясь к рисунку 4.2, следует особо отметить драматический рост ненасыщаемых потерь при температуре нагрева выше 550 °С. Ненасыщаемые потери в процессе тепловой обработки в течение 100 мин при 600 °С возрастают более чем в 20 раз по сравнению с исходным (необработанным) световодом. При сравнительно низком погонном усилении висмутовых волоконных световодов такой рост паразитных потерь в резонаторе приводит к значительному ухудшению генерационных характеристик световода даже на фоне прироста активных потерь (количества ВАЦ).

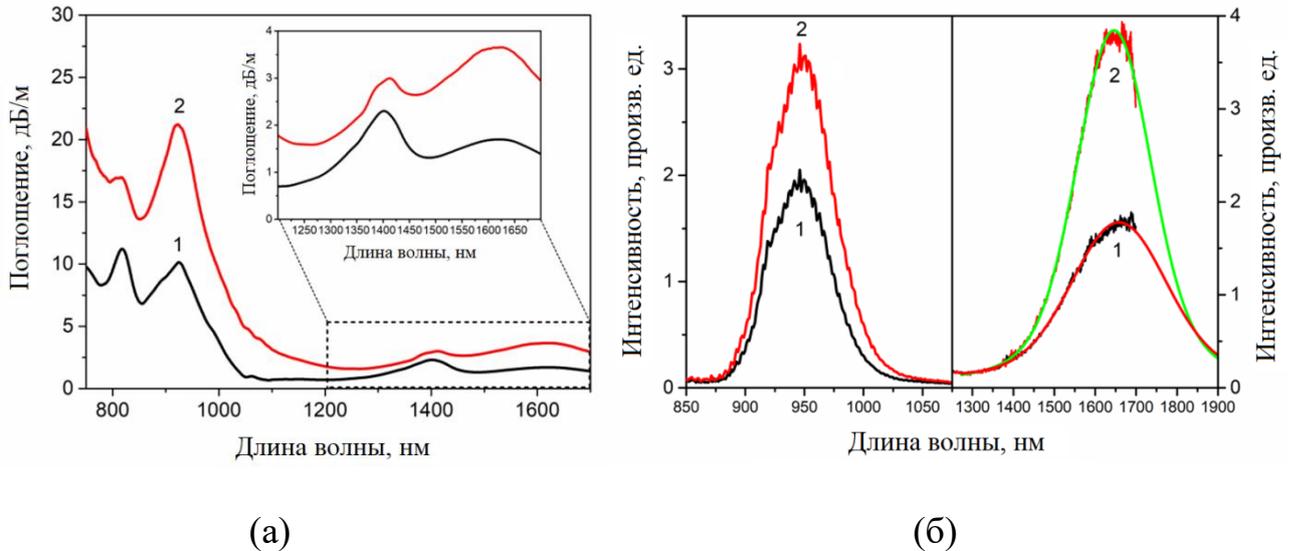


Рисунок 4.3 – Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) высокогерманатного световода, легированного висмутом, до (1) и после (2) температурной обработки ( $T = 500^{\circ}\text{C}$ , 1 час)

Для определения оптимальной температуры нагрева висмутового световода с целью получения максимального прироста ВАЦ были проведены эксперименты по изотермическому отжигу (рисунок 4.4,а, б). Изотермический отжиг волокна, легированного висмутом, проводили при температурах 400, 450, 500, 550 и  $600^{\circ}\text{C}$ . Во время отжига измерялась интенсивность люминесценции ВАЦ. Полученные результаты представлены на рисунке 4.4. Видно, что отжиг при температурах  $400^{\circ}\text{C} < T < 600^{\circ}\text{C}$  вызывает рост люминесценции в течение всего периода наблюдения. Однако поведение интенсивности люминесценции при отжиге при  $600^{\circ}\text{C}$  было более сложное (от 0 до 10 мин – возрастание, от 10 до 60 мин – снижение). Этот результат показывает, что при  $T \geq 600^{\circ}\text{C}$  активируется конкурирующий процесс, который в конечном итоге приводит к разрушению (обесцвечиванию) дополнительных ВАЦ. Возможно, что этот процесс происходит при более низких температурах, но становится доминирующим только тогда, когда температура достигает  $600^{\circ}\text{C}$ . На рисунке 4.4,б показана зависимость максимального уровня люминесценции от температуры тепловой обработки в течение 1 часа. Каждая точка соответствует доле количества ВАЦ, сформировавшихся после отжига с фиксированным временем при указанной температуре. Видно, что в этом случае существует два разных температурных диапазона. В первом диапазоне температур ( $T < 500^{\circ}\text{C}$ ) интенсивность

люминесценции монотонно возрастает, а во втором диапазоне ( $T > 500^\circ\text{C}$ ) происходит уменьшение ее интенсивности.

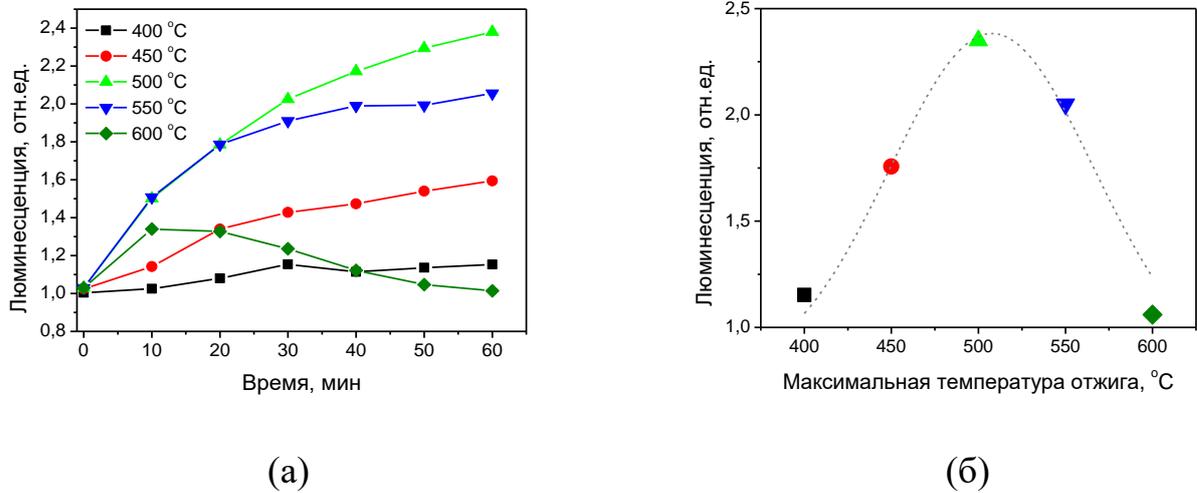


Рисунок 4.4 – Нормированная интенсивность полосы люминесценции 1700 нм в зависимости от времени обработки при различных температурах (изотермическая термообработка). а) в процессе обработки, б) интенсивность люминесценции световода после обработки в течение 1 часа от температуры обработки

Также проводилось подробное исследование поведения проходящего через отрезок висмутового световода сигнала на длине волны 1568 нм на разных этапах температурной обработки (нагрев, отжиг и остывание).

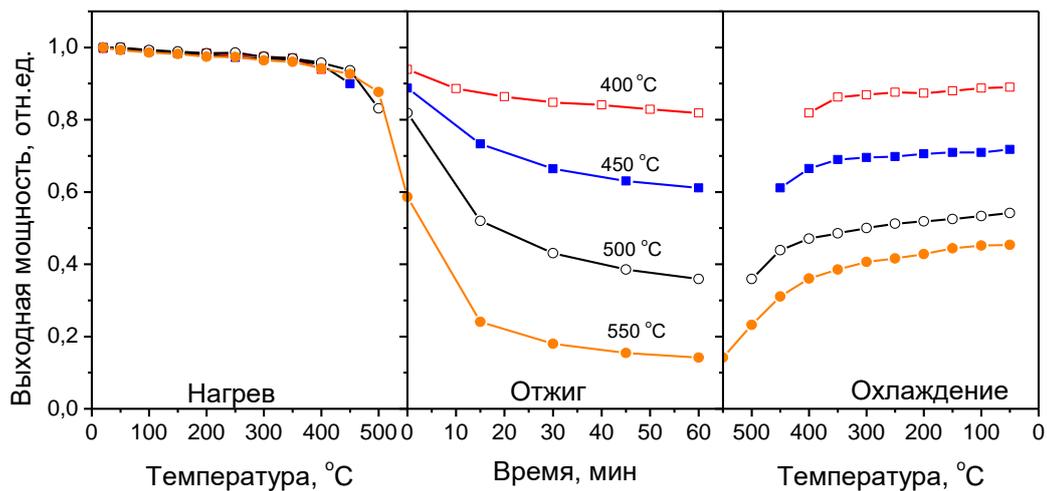


Рисунок 4.5 – Зависимости изменения проходящего сигнала (мощность 500 мВт) на длине волны 1568 нм через отрезок исследуемого световода в процессе нагрева, отжига и охлаждения.

На рисунке 4.5 показана нормированная выходная мощность лазерного излучения при длине волны 1568 нм, пропущенного через участок волокна,

легированного висмутом ( $L = 3$  м), для различных этапов термической обработки, а именно нагрева со скоростью  $0,3$  °C/с, отжига в течение 1 ч и медленного охлаждения (не быстрее, чем  $5$  °C/мин). Интенсивности излучения в сердцевине волокна на всех этапах превышали интенсивности насыщения ВАЦ, т.е. инверсная населенность достигала максимума для данной длины волны накачки. Таким образом, полученные кривые можно было рассматривать как отражение температурного поведения ненасыщаемых потерь на различных этапах термообработки. Видно, что оптическое пропускание волокна, легированного висмутом, во время процесса нагревания остается практически неизменным во всем диапазоне температур, за исключением диапазона температур выше  $500$  °C, где можно наблюдать его заметное уменьшение. При  $T \geq 600$  °C выходная мощность пробного излучения становилась ниже порога чувствительности измерителя мощности. Процесс одночасового отжига характеризуется монотонным уменьшением оптического пропускания на длине волны  $1568$  нм с последующим частичным восстановлением оптического пропускания, наблюдаемым в процессе охлаждения. Проведенные эксперименты показали, что уровень пропускания сигнала снижался после всех стадий исследования как следствие необратимого роста ненасыщаемых потерь в таких световодах.

Эксперименты по изохронной термообработке были проведены с мониторингом люминесцентных характеристик ВАЦ. Полученные результаты представлены на рисунке 4.6, где показаны зависимости интенсивности люминесценции Ge-ВАЦ от температуры для процессов нагрева и охлаждения; отжиг в течение 1 часа. Видно, что в процессе нагрева не наблюдается значительных изменений интенсивности люминесценции световодов, легированных висмутом. Скорость роста люминесценции зависит от температуры ( $450$  °C -  $600$  °C) (рисунок 4.6, кривые 1-4). В отличие от оптического пропускания, которое характеризуется монотонным уменьшением по отношению к температуре во время отжига, интенсивность люминесценции достигает максимума при температуре  $500$  °C (кривая 2). Для  $T = 600$  °C интенсивность люминесценции сначала возрастает, но затем она начинает монотонно уменьшаться (кривая 4), что

указывает на сложные процессы, происходящие в стеклянной матрице при этой температуре.

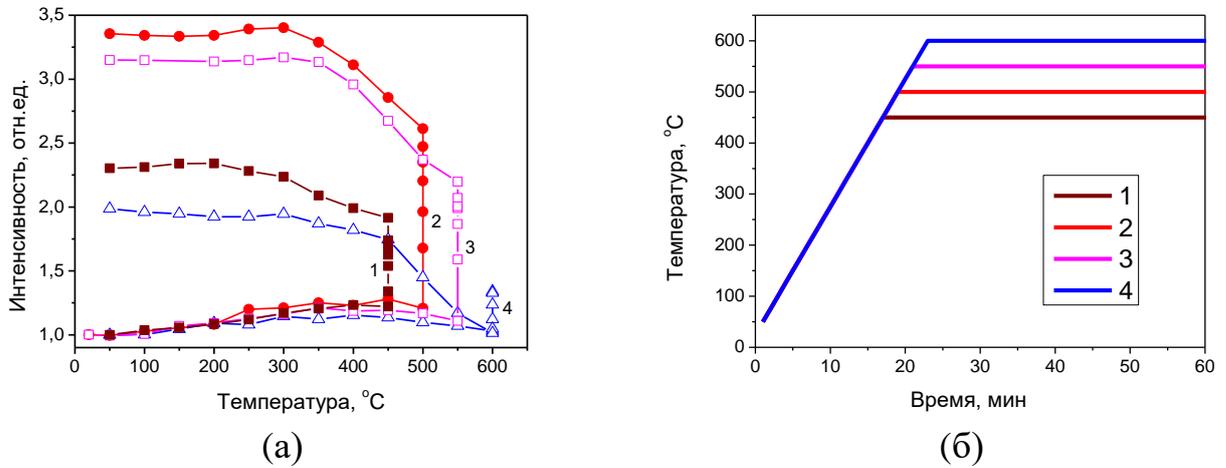


Рисунок 4.6 – а) Нормированная зависимость интенсивности люминесценции от температуры для нагрева и охлаждения; обработка в течение 1 часа с начала нагрева до начала охлаждения; б) Изменение температуры при различных режимах. (Кривые, соответствующие нагреву до: 1 – 450°C, 2 – 500°C, 3 – 550°C, 4 – 600°C)

В процессе охлаждения происходит дальнейший рост интенсивности свечения для всех используемых температур. Как видно на рисунке 4.6, максимальный достигнутый прирост люминесценции примерно 3,5 раза, наибольший на данный момент.

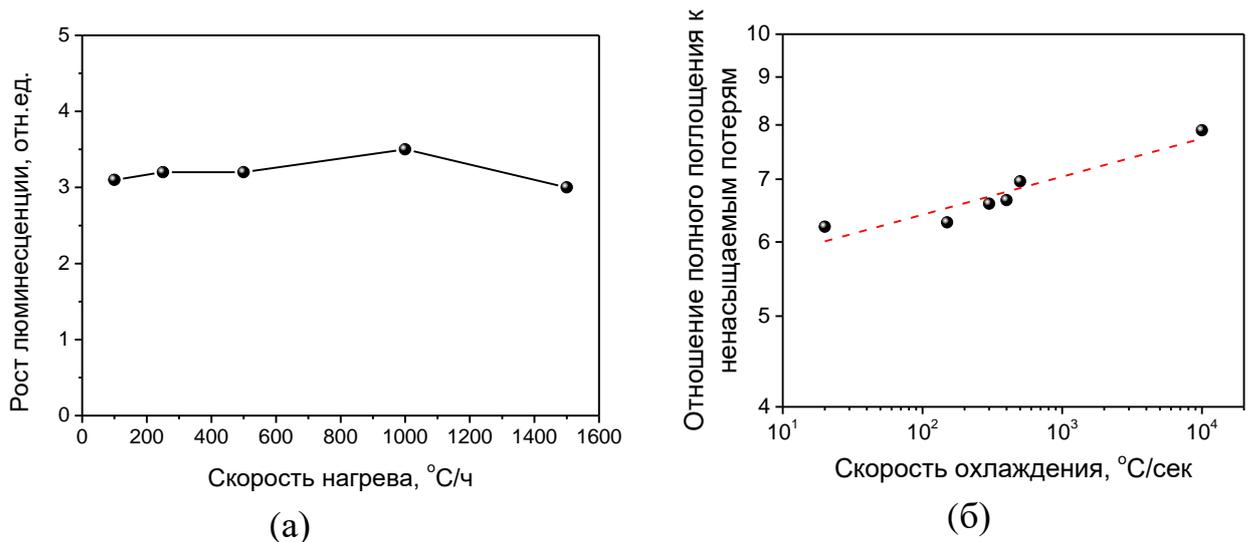


Рисунок 4.7 – а) Зависимость интенсивности люминесценции при 1700 нм от скорости нагрева; б) отношение полного поглощения и ненасыщаемых потерь от скорости охлаждения.

Дополнительно была проведена серия экспериментов по отжигу висмутовых световодов с целью оценки влияния скорости нагрева и остывания. Каждый световод нагревался с различной скоростью до  $550^{\circ}\text{C}$  и затем охлаждался до комнатной температуры. Максимальная скорость нагрева составляла  $\sim 1500^{\circ}\text{C}/\text{ч}$  (ограничена используемой печью). Результаты представлены на рисунке 4.7 (а), где показана зависимость интенсивности люминесценции термообработанных волокон при разной скорости нагрева. Как видно, в пределах погрешности измерения прирост люминесценции не зависит от скорости нагрева. Для изучения влияния скорости остывания основное внимание уделялось изменению активного поглощения и ненасыщаемых потерь серии световодов, легированных висмутом, которые были нагреты до  $550^{\circ}\text{C}$  с одинаковой скоростью и охлаждены с различными скоростями. На рисунке 4.7(б) показано отношение активного поглощения к ненасыщаемым потерям, которые представлены в зависимости от скорости охлаждения. Для сравнения также представлены данные для исходного волокна, которые в основном соответствуют скорости охлаждения процесса вытяжки. В отличие от скорости нагрева скорость охлаждения, по-видимому, оказывает некоторое влияние на свойства волокон, легированных висмутом. Полученные данные стали предпосылками для проведения исследований, касающихся влияния параметров вытяжки, на свойства висмутовых световодов.

#### **4.2. Генерационные свойства термообработанных световодов.**

Из результатов, приведенных в разделах 3.3. и 4.1, следует, что при выборе оптимальных условий термообработки можно добиться роста концентрации ВАЦ, и как следствие оптического усиления, при относительно невысоком приросте ненасыщаемых потерь. Это, в свою очередь, позволит сократить длину активного световода без существенного снижения эффективности. С этой целью была проведена серия экспериментов по термообработке висмутовых световодов, которые являлись активной средой для волоконного лазера с брэгговской решеткой со  $\sim 100\%$  отражением на длине волны  $1,7\ \mu\text{м}$ . Выходным зеркалом

служил сколотый торец активного световода. Термообработка осуществлялась при различных температурных режимах, где основное внимание было уделено созданию условий для быстрого охлаждения активного световода до комнатной температуры. Необходимо отметить, что с активного световода по всей длине удалялось защитное полимерное покрытие. Брэгговская решетка и выходной торец активного световода находились вне зоны нагрева. Процедура выполнения эксперимента заключалась в следующем: сначала образец световода нагревался до 550 °С, затем печь выключалась, что способствовало медленному остыванию образца внутри зоны нагрева до определенной температуры (варьируемой от 550 °С до 100 °С), а затем световод извлекался из печи, охлаждаясь до комнатной температуры. В результате была проведена серия экспериментов со световодами различной длины, в которых проводились измерения дифференциальной эффективности полученных лазеров. На рисунке 4.8 представлены зависимости изменения дифференциальной эффективности от температуры, с которой начиналось быстрое охлаждение активного световода.

Данные результаты также подтвердили, что заметный прирост ВАЦ происходит исключительно при медленном остывании световода. Начиная с  $T = 350^{\circ}\text{C}$ , отношение выходит на насыщение при 1,5-ном увеличении дифференциальной эффективности относительно поглощенной мощности накачки.

Типичные зависимости эффективностей лазеров на основе исходного и термически обработанного висмутового световода от длины активного световода показаны на рисунке 4.9. Длина исходного световода, необходимая для достижения максимальной дифференциальной эффективности около 24% в рассматриваемой конфигурации лазера, составила около 45 м. Резонатор лазера с использованием термически обработанного световода имеет вдвое меньшую оптимальную длину, что достаточно хорошо для применения в импульсных лазерах. Однако эффективность немного снижается, до ~ 18%.

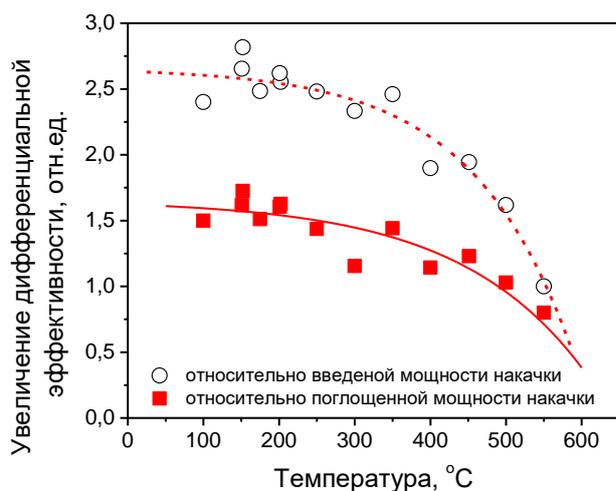


Рисунок 4.8 – Увеличение дифференциальной эффективности в зависимости от стартовой температуры при быстром охлаждении до комнатной температуры

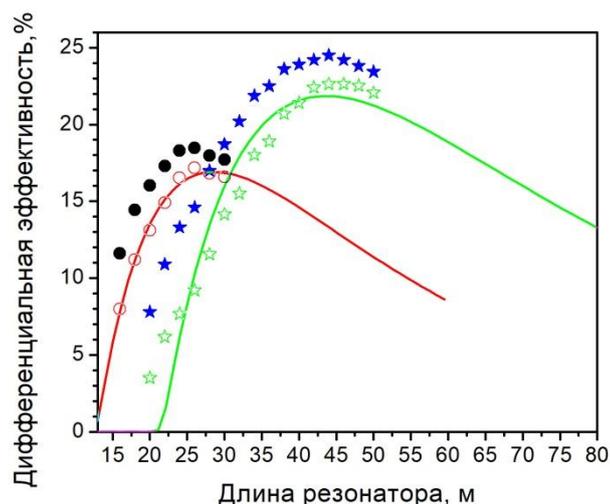


Рисунок 4.9 – Зависимость дифференциальной эффективности исходного (звездочки) и термически обработанного (кружки) световода от длины резонатора. Закрашенные/не закрашенные – для поглощенной/введенной мощности накачки.

Важным этапом стал сравнительный анализ генерационных характеристик с близкой концентрацией ВАЦ, которые в первом случае достигались за счет термообработки, а в другом – повышением концентрации висмута в процессе изготовления заготовки. Ожидалось, что термообработка приведет к увеличению концентрации ВАЦ, но не будет являться катализатором интенсивных процессов формирования центров, ответственных за ненасыщаемые потери, в отличие от концентрации висмута. На рисунке 4.10 представлены значения выходной мощности лазеров, работающих при 1705 нм, в зависимости от поглощенной мощности накачки. Оба лазера имеют низкий порог (<30 мВт потребляемой мощности накачки). Максимальная выходная мощность более 100 мВт при поглощенной мощности накачки 600 мВт была достигнута в отожженном (нагрев до 500 °С, с медленным остыванием) волокне. Дифференциальная эффективность лазера на основе отожженного световода составила около 20% (рисунок 4.10), что заметно выше по сравнению с волоконным лазером на основе высоколегированного световода # 218 (~ 6%) с длиной 20 м. Данное различие объясняется улучшенными характеристиками термически обработанного волокна,

в частности, более низким уровнем ненасыщаемых потерь по сравнению с волокном с высоким содержанием висмута, в котором вероятность образования кластеров, ответственных за ненасыщаемые потери, выше. Таким образом, термообработка позволяет получать световоды, легированные висмутом, с высоким содержанием ВАЦ, без увеличения концентрации висмута в сердцевине. Полученный результат на текущий момент является наилучшим для данного способа формирования ВАЦ.

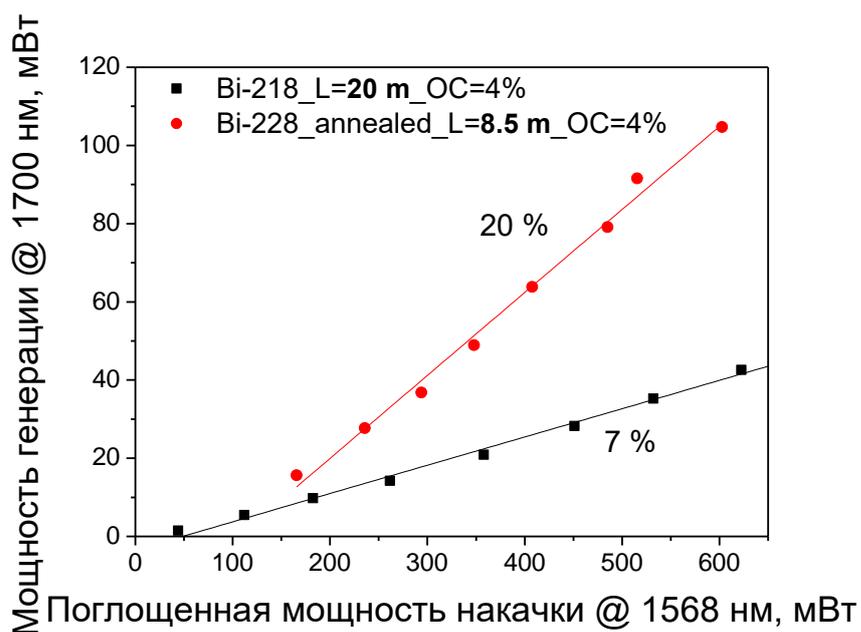


Рисунок 4.10 – Выходная мощность исследуемых лазеров от поглощенной накачки.

#### 4.3. Энергия активации термоиндуцированных процессов. Физический механизм исследуемых процессов

Данный раздел посвящен изложению результатов исследования по определению механизмов термоиндуцированных процессов формирования ВАЦ и центров, ответственных за ненасыщаемые потери, которые обсуждаются в данной диссертации. Ранее было показано [37], что формирование ВАЦ может быть связано с точечными дефектами сетки стекла. Разумно предположить, что для анализа тепловой кинетики формирования люминесцентных центров, полученных в наших экспериментах, можно применить подход, использованный для описания дефектов стекла. Одним из самых известных методов является концепция демаркационной энергии, описанная в работах [96–98]. Данный подход позволяет

оценить скорость и энергию активации протекающей реакции. Вводится понятие энергии демаркации, которая разграничивает области энергий при которых либо прошла реакция, либо еще нет. Первоначально эта методика была разработана для исследования процессов стирания и записи брэгговских решеток, которые связаны с трансформацией дефектов стекла (например, [97]).

В процессе исследования проводились измерения временных зависимостей интенсивности люминесценции на длине волны 1700 нм, которая пропорционально концентрации ВАЦ. Предложенный механизм превращения прекурсора активного центра (ПАЦ) в ВАЦ может заключаться в формировании кислородно-дефицитного центра в окрестности иона висмута, в результате разрыва связи/миграции/структурной перегруппировки и т. д. В таком случае предполагается, что преобразование ПАЦ в ВАЦ происходит при помощи физико-химической реакции первого порядка  $\text{ПАЦ} \xrightarrow{k} \text{ВАЦ}$  с энергией активации  $E_a$  и коэффициентом  $k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$  – закон Аррениуса, где  $k_B = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{эВ/К}$  – постоянная Больцмана,  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель. Это предположение основано на экспериментально полученных данных о том, что рост концентрации ВАЦ зависит от температуры.

Используя уравнение Аррениуса и учитывая кинетику химической реакции первого порядка:  $\frac{dA}{dt} = -k \cdot A$ , можно получить выражение для энергии активации термоиндуцированного процесса:  $E_a = k_B T \cdot \ln(k_0 \cdot t)$

В стеклах происходят реакции с переменной скоростью, обусловленные тем, что энергия активации чувствительна к локальному окружению. То есть существует распределение энергий активации  $g(E)$ , которое можно нормировать на единицу. Здесь использовалась колоколообразная функция распределения с центром в  $E_0$  и шириной  $\approx 3k_B T_0$  (уравнение (4.1)). Ранее данное выражение было получено в работе [97].

$$g(E) = \frac{1}{k_B T_0} \frac{\exp\left(\frac{E-E_0}{k_B T_0}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{E-E_0}{k_B T_0}\right)\right]^2} \quad (4.1)$$

Чтобы упростить анализ, вводится понятие демаркационной энергии ( $E_d$ ), которое имеет вид  $E_d = k_B T \cdot \ln(k_0 \cdot t)$  [97], где  $t$  – время реакции. Исходя из подхода демаркационной энергии  $E_d$  кривая распределения может быть приблизительно разделена на две области. Для области  $E < E_d$  все ПАЦ прореагировали, то есть реакция завершена. Для другой области, где  $E > E_d$ , верно обратное, что означает, что реакция еще не началась.

В таком случае концентрацию ПАЦ можно рассчитать, используя следующее выражение:

$$\begin{aligned} N_{PAC}(t, T) &= 1 - \int_0^{E_d} g(E) \cdot dE \approx \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_d - E_0}{k_B T_0}\right)} = \\ &= \frac{1}{1 + (k_0 \cdot t)^{\frac{T}{T_0}} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T_0}\right)} = 1 - \Delta I_n(t, T) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Исходная концентрация ПАЦ нормирована, поэтому  $N_{PAC}(t, T)$  является относительной концентрацией. Последнее выражение уравнения (4.2) вытекает из того факта, что нормированная интенсивность люминесценции  $\Delta I_n(t, T) = \frac{I(t, T) - I(0, T)}{I(t \rightarrow \infty, T) - I(0, T)}$ , как функция времени при определенной температуре,

пропорциональна содержанию ВАЦ. Выражение имеет вид  $I(t, T) = \frac{1}{1 + A t^\alpha}$ , где

показатель степени  $\alpha = \frac{T}{T_0}$  является безразмерным параметром, множитель  $A =$

$k_0^\alpha \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T_0}\right)$ ,  $T$  - температура в Кельвинах,  $T_0$  - постоянная.

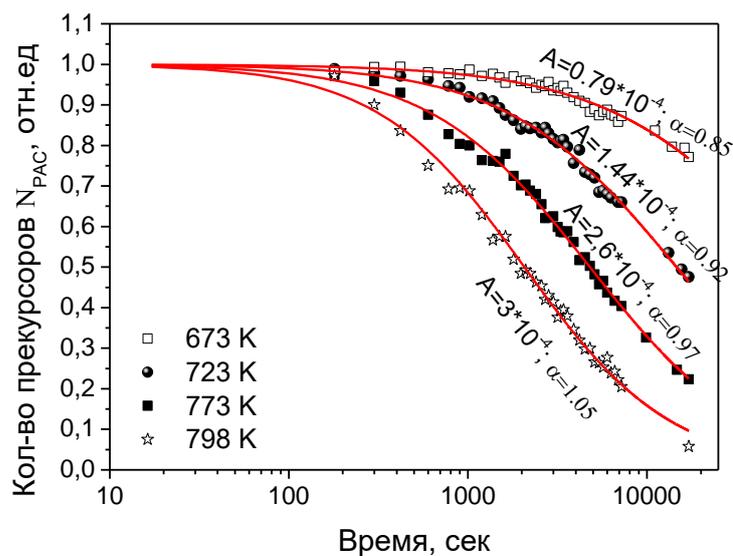


Рисунок 4.11 – Временная эволюция нормированной концентрации ПАЦ при разных температурах отжига.

На рисунке 4.11 показаны экспериментально полученные временные зависимости изменения нормированной концентрации ПАЦ при температурах 673, 723, 773 и 823 К. Относительная концентрация прекурсоров получена на основе изменения интенсивности ИК люминесценции в процессе фотообесцвечивания. До облучения концентрация ПАЦ имеет максимальное значение, на больших промежутках времени – стремится к нулю. Таким образом, рост интенсивности люминесценции соответствует увеличению концентрации ВАЦ и снижению количества ПАЦ.

Данные, полученные для каждой температуры, были аппроксимированы описанной выше функцией  $f(t, T)$  с характеристическими параметрами ( $A$  и  $\alpha$ ), и результирующие параметры аппроксимации представлены на графике. Полученные коэффициенты  $A$  и показатель степени  $\alpha$  при разных температурах показаны на рисунках 4.12(а) и (б), соответственно. Коэффициент  $A$  может быть выражен в виде:

$$A = A_0 \exp(aT) \quad (4.3)$$

где  $A_0 = \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T_0}\right)$  и  $a = \frac{\ln(k_0)}{T_0}$ . Данные на рисунке 4.12(a) аппроксимированы прямой линией с хорошей точностью, что подтверждает достоверность уравнения (4.3). Аналогичная ситуация с данными  $\alpha$  от температуры. Используя параметры аппроксимации, указанные на рисунке 4.12(a), получаем  $k_0$  и  $E_0$ . В результате было определено, что  $k_0 \sim 10^4 \text{ с}^{-1}$  и  $E_0 = 1,14 \pm 0.07 \text{ эВ}$ .

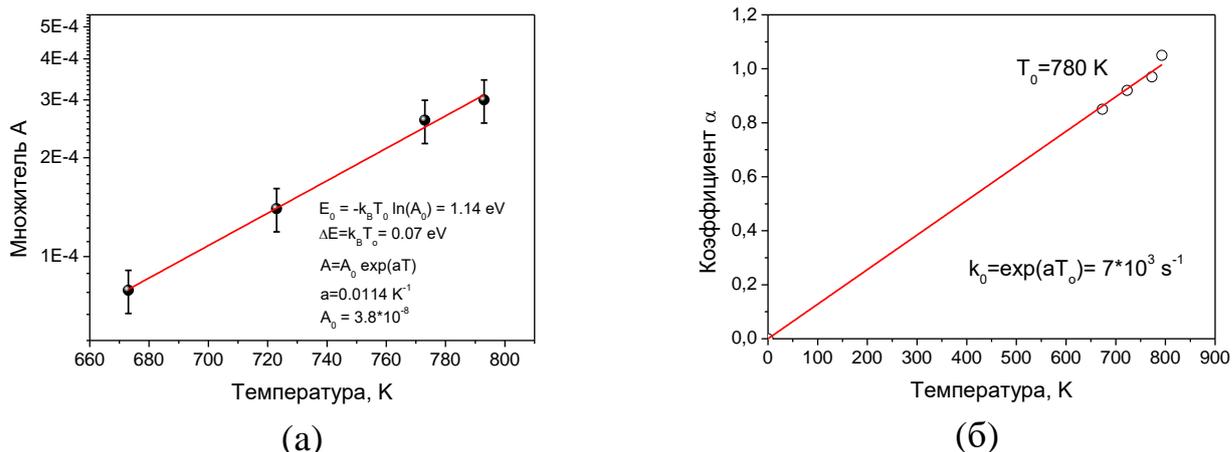


Рисунок 4.12 – Коэффициент степенной зависимости  $A$  (а) и  $\alpha$  (б) как функция температуры.

Предполагается, что концентрация ПАЦ связана с температурой и временем через демаркационную энергию  $E_d = k_B T \cdot \ln(k_0 \cdot t)$ . Следовательно, можно представить данные, показанные на рисунке 4.11, в координатах демаркационной энергии  $E_d$ . В результате полученные данные будут иметь вид, изображенный на рисунке 4.13. Необходимым условием получения единой составной кривой является нахождение подходящей константы скорости реакции  $k_0$ . Для этих данных  $k_0$  была равной  $10^4 \text{ с}^{-1}$ . Пунктирная кривая соответствует функции  $1/\left(1 + \exp\left(\frac{E_d - E_0}{k_B T_0}\right)\right)$  (см. Уравнение (4.1)). Энергия  $E_0$ , соответствующая максимуму распределения  $g(E)$ , составляет 1,11 эВ при  $T_0 = 780 \text{ K}$ .

Данные на рисунке 4.13 можно использовать для получения распределения энергий активации  $g(E)$ , которое изображено на рисунке 4.14. Он характеризуется пиком при 1,11 эВ и его FWHM 0,25 эВ. Как видно из рисунка 4.14. (а также из рисунка 4.13), для  $E_d \leq 0,75 \text{ эВ}$  общее количество непрореагировавших ПАЦ незначительно (менее 5%).

Рассуждая о механизме формирования ВАЦ в процессе термической обработки висмутовых световодов, следует отметить, что полученная энергия активации довольно мала по сравнению с энергией образования кислородных вакансий, в которые входят кислородо-дефицитные центры. Из результатов многочисленных исследований следует, что энергия формирования кислородных вакансий в стеклах с высоким содержанием германия составляет более 2 эВ (например, [121]).

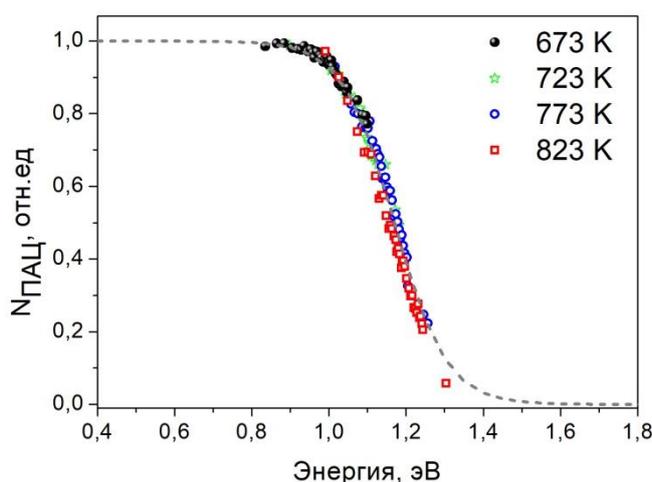


Рисунок 4.13 – График зависимости изменения концентрации прекурсоров ВАЦ от энергии демаркации  $E_d$ . Коэффициент скорости  $k_0$  составлял  $10^4 \text{ с}^{-1}$ .

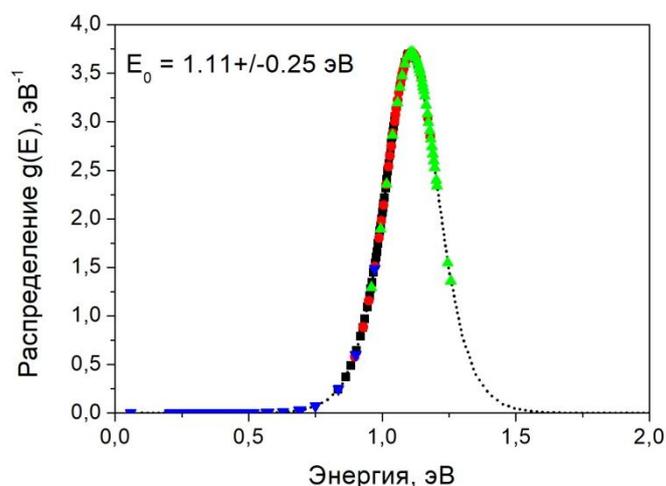


Рисунок 4.14 – Расчетное распределение  $g(E)$ , полученное путем дифференцирования зависимости, изображенной на рисунке 4.13. Экспериментальные данные обозначены символами.

Таким образом, становится очевидным, что прекурсоры висмутовых активных центров образуются до термической обработки волокна, что инициирует образование дополнительных ВАЦ. Из анализа опубликованных результатов по исследованию высокогерманатных стекол следует, что наиболее вероятным процессом с энергией активации 1,1–1,2 эВ, протекающим в таких материалах, является процесс диффузии кислородных вакансий [121,122]. Следует отметить, что подобные процессы были выявлены в висмутсиликатных стеклах [123]. Энергия активации этого процесса может незначительно отличаться (в сторону низких энергий). В частности, в работе [124] было получено значение 0,8 эВ при измерениях температуры в интервале 400-500 °С. Стоит отметить, что предэкспоненциальный коэффициент  $k_0$  для химической

реакции превращения из ПАЦ в ВАЦ составляет  $\sim 10^4 \text{ с}^{-1}$ , что существенно ниже, чем ожидалось для механизма чистой диссоциации ( $10^9\text{--}10^{12} \text{ с}^{-1}$ ). Это указывает на возможность существования процесса диффузии, включающего миграцию дефектов на значительные расстояния в масштабах сетки стекла [124]. Кроме того, можно уверенно утверждать, что формирование ВАЦ при термообработке не обусловлено восстановлением ионов висмута, поскольку энергия диссоциации связи молекулы  $\text{Bi} - \text{O}$  составляет  $\sim 3,5 \text{ эВ}$ , что значительно больше тех, которые получены в эксперименте.

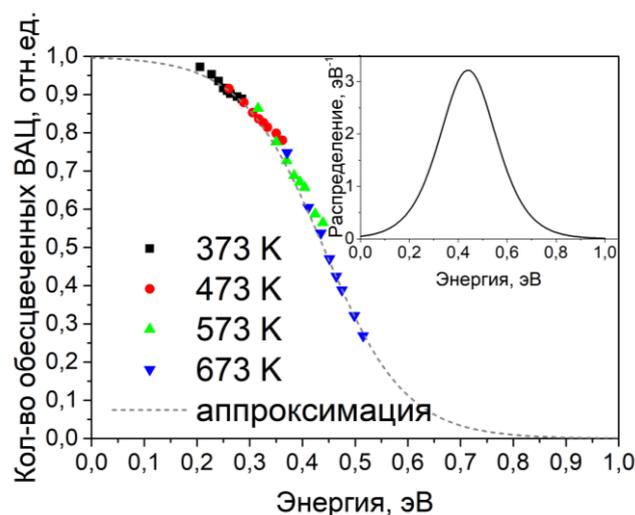


Рисунок 4.15 – Нормированная концентрация прекурсоров для обесцвеченных ВАЦ в зависимости от энергии демаркации  $E_d$ . Вставка: Расчетная функция распределения энергии активации  $g(E)$ .

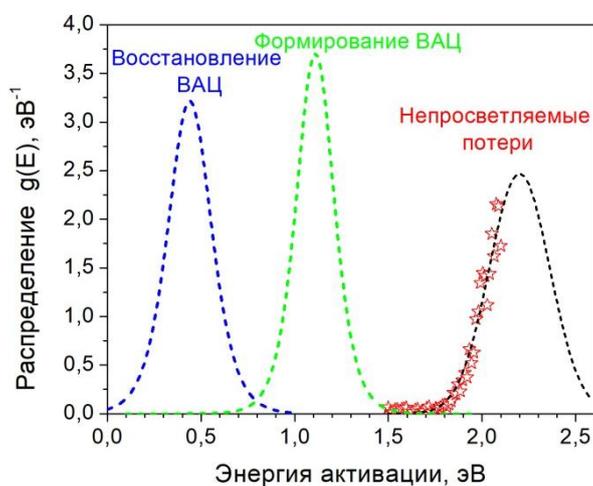


Рисунок 4.16 – Расчетное распределение энергии активации  $g(E)$  для изучаемых процессов (пунктирные линии). Экспериментальные данные ненасыщаемых потерь показаны звездами.

Интересно было сравнить энергии активации формирования новых ВАЦ и процесса восстановления ВАЦ после фотообесцвечивания. Поэтому также был проведен анализ временных зависимостей восстановления ВАЦ при различных температурах, используя подход демаркационной энергии. В этом случае отжиг осуществлялся при более низких температурах, а именно 373, 473, 573 и 673 К, что было достаточным для полного восстановления ВАЦ. Характерная зависимость концентрации обесцвеченных центров от энергии активации представлена на рисунке 4.15. Видно, что характерные значения энергии активации заметно ниже, чем у процесса формирования новых ВАЦ. Параметры, характеризующие процесс,  $E_0$  и  $T_0$  оказались равными 0,44 эВ и 900 К

соответственно. Полученная функция распределения  $g(E)$  показана на рисунке 4.15 (вставка). Данное распределение имеет максимум при 0,44 эВ и FWHM 0,27 эВ. Из сравнительного анализа экспериментальных данных для двух наблюдаемых процессов, приводящих к образованию ВАЦ, можно сделать вывод, что эти процессы имеют различную природу. Низкая энергия активации 0,44 эВ процесса восстановления ВАЦ, вероятно, указывает на механизм, в основе которого лежат процессы захвата/миграции электронов вблизи прекурсора ВАЦ, появившегося в результате фотообесцвечивания.

Далее внимание было сконцентрировано на оценке энергий активации процессов формирования центров, ответственных за ненасыщаемые потери. Полученное распределение энергии активации показано на рисунке 4.16 (крайний правый пик). В этом случае предэкспоненциальный коэффициент составлял  $10^8 \text{ с}^{-1}$ . Для сравнения функции распределения энергии активации для других исследуемых процессов также представлены на рисунке 4.16. Оказалось, что энергия активации процесса формирования центров, ответственных за ненасыщаемые потери,  $>2$  эВ, что отличается от энергий активации формирования новых ВАЦ и восстановления ВАЦ, обесцвеченных лазерным излучением. Это указывает на то, что прекурсоры для рассматриваемых типов центров различны.

#### **4.4. Влияние параметров (скорости и температуры) процесса вытяжки на оптические характеристики получаемых световодов**

В разделе 4.1. данной работы изложены результаты исследования по влиянию параметров термообработки на оптические и генерационные свойства висмутовых световодов. Из полученных результатов вытекала необходимость проведения подробного систематического исследования влияния процесса вытяжки на характеристики получаемых световодов. Именно данному роду исследований и посвящен настоящий раздел.

Все исследуемые волокна со стандартным диаметром оболочки 125 мкм, диаметром сердцевины  $\sim 2$  мкм, длиной волны отсечки 1,2 мкм и числовой

апертурой (NA)  $\sim 0,45$  были вытянуты из одной преформы. Волокна А –Н были изготовлены с различной скоростью вытяжки с температурой печи 1850 °С; волокна J – М вытягивались со скоростью вытяжки 10 м / мин при изменении температуры печи (таблица 4).

Таблица 4 - Условия вытяжки висмутового световода

Тип волокна	Температура печи, °С	Скорость вытяжки, м / мин
А	1850	0.5
В	1850	5
С	1850	10
Д	1850	40
Е	1850	45
Ф	1850	60
Г	1850	80
Н	1850	100
Ж	1770	10
К	1790	10
Л	1810	10
М	1830	10

На рисунке 4.17 показаны спектры поглощения волокон, легированных висмутом, которые были вытянуты из одной и той же заготовки, изготовленной методом MCVD, с различными скоростями вытяжки. Полученные спектры всех исследованных волокон характеризуются наличием двух отличительных полос, имеющих пик при 1400 и 1625 нм, связанных с ВАЦ.

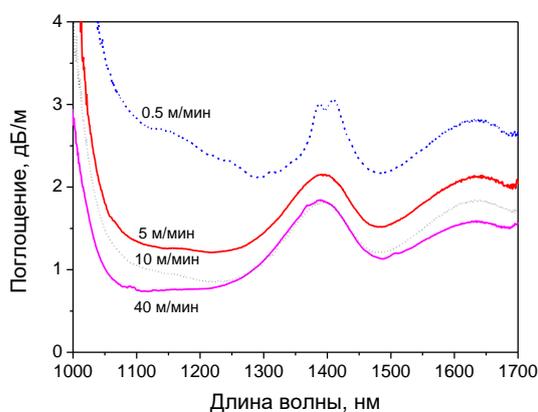


Рисунок 4.17 – Спектры поглощения световодов, легированных висмутом, вытянутых при различных скоростях: 0,5; 5; 10 и 40 м / мин. Температуре вытяжки 1850 °С

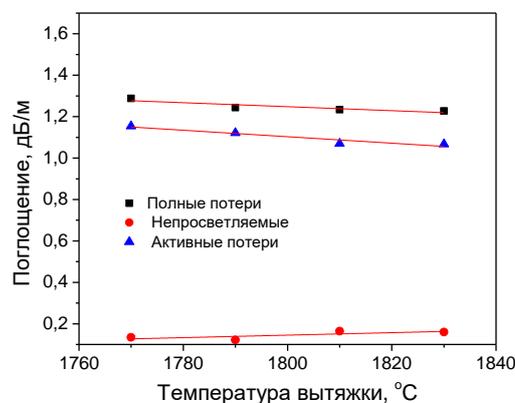


Рисунок 4.18 – Зависимости полного, активного и ненасыщаемого поглощения от температуры вытяжки при постоянной скорости 10 м / мин.

Данные указывают на то, что оптические свойства волокон, легированных висмутом, полученных при высоких скоростях вытяжки, заметно лучше, чем у волокон, вытянутых при низких скоростях. Это главным образом вызвано ростом ненасыщаемых потерь в исследуемых световодах. Стоит отметить, что отношение интенсивностей наблюдаемых полос практически не изменяется. Кроме того, было обнаружено появление неструктурированной полосы в области длин волн в диапазоне от 1100 до 1250 нм, интенсивность которой возростала с уменьшением скорости вытяжки. Влияние температуры вытяжки на характеристики поглощения волокон, легированных висмутом, было изучено в диапазоне от 1770 до 1830 °С, и полученные результаты представлены на рисунке 4.18. Видно, что полное, ненасыщаемое и активное поглощение слабо зависят от температуры вытяжки в пределах исследуемого диапазона.

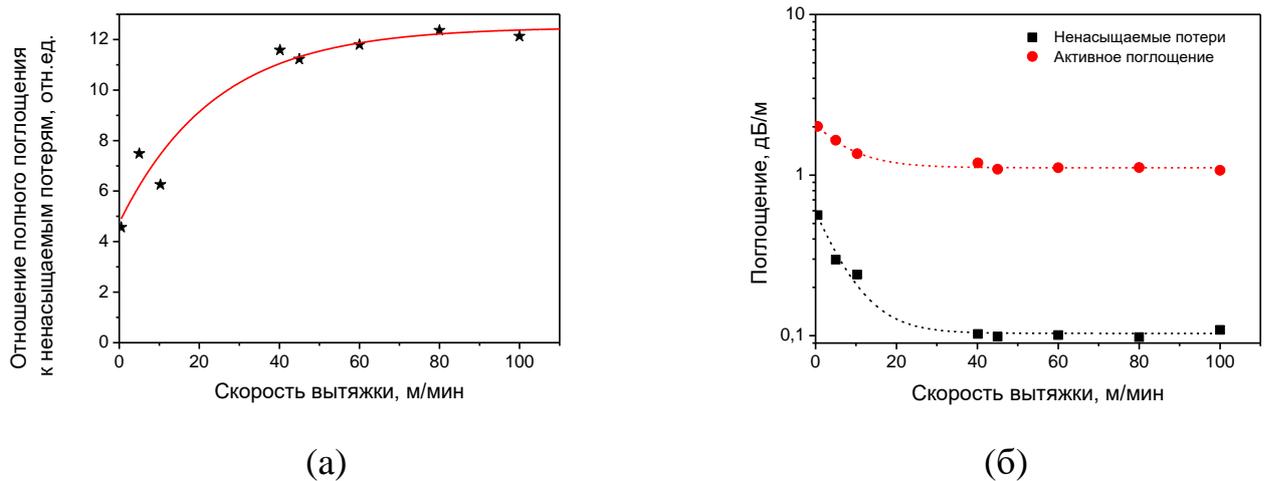


Рисунок 4.19 – Отношение общего поглощения к ненасыщаемому поглощению (а), активного и ненасыщаемого поглощения (б) в зависимости от скорости вытяжки при постоянной температуре вытяжки 1850 °С.

На рисунке 4.19,а показано отношение общего поглощения к ненасыщаемому поглощению в зависимости от скорости вытяжки при постоянной температуре вытяжки 1850 °С. Это соотношение является важной характеристикой, которая используется для анализа эффективности работы световодов, легированных висмутом. Видно, что данное отношение становится больше при увеличении скорости вытяжки из-за сильного уменьшения ненасыщаемого поглощения, как видно на рисунке 4.19,б. Поведение активного

поглощения было подобно ненасыщаемому поглощению, которое изначально уменьшалось с увеличением скорости вытягивания волокна, а затем от 40 до 100 м / мин практически не изменялись (рисунок 4.19,б).

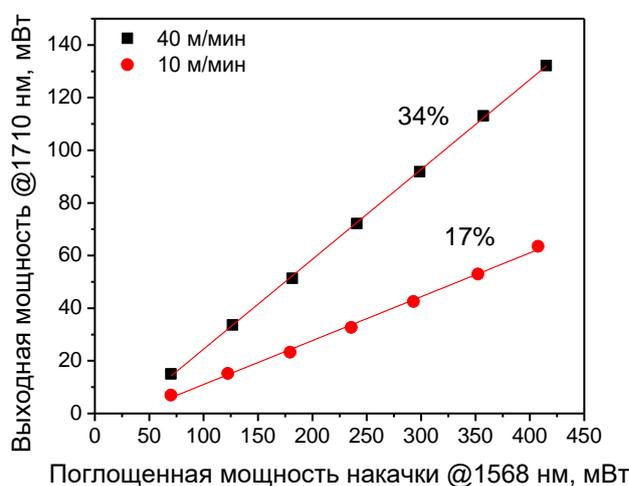


Рисунок 4.20 – Выходная мощность волоконных лазеров, легированных висмутом, с длиной волны 1710 нм в зависимости от мощности поглощенной накачки при 1568 нм.

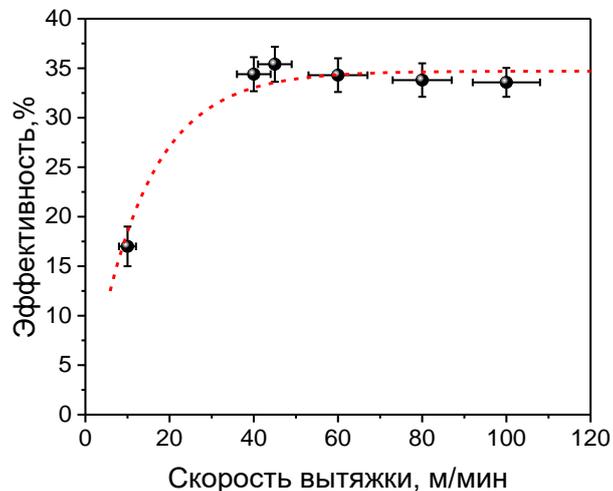


Рисунок 4.21 – Дифференциальная эффективность лазеров на основе волокон, легированных висмутом, которые получены при различных скоростях вытяжки. Температура вытяжки 1850 °С.

В результате более сильного снижения ненасыщаемых потерь по сравнению с активным поглощением удалось достичь лучшего соотношения  $\sim 12$  для этого типа световодов. Очевидно, что данный подход позволяет улучшить характеристики световодов.

На рисунке 4.20 представлены зависимости выходной мощности лазеров, излучающих на 1710 нм, на основе висмутовых световодов, вытянутых со скоростью вытяжки 10 и 40 м / мин, от поглощенной мощности накачки при 1568 нм. Все созданные висмутовые лазеры характеризуются сравнительно низкой мощностью накачки, необходимой для запуска генерации (несколько десятков милливатт). Кроме того, видно, что дифференциальная эффективность  $\sim 17\%$  лазера на основе висмутового световода, вытянутого с низкой скоростью, заметно ниже, чем у лазера с эффективностью  $\sim 34\%$  со световодом, вытянутым с наибольшей скоростью вытяжки. На рисунке 4.21 приведены зависимости дифференциальной эффективности исследуемых лазеров на основе волокон, легированных висмутом, которые получены при различных скоростях вытяжки в

диапазоне от 0,5 до 100 м/мин при постоянной температуре вытяжки 1850 °С. Как видно, дифференциальная эффективность висмутовых лазеров достигает максимума с увеличением скорости вытяжки до 50 м/мин, при дальнейшем росте скорости вытяжки меняется слабо.

#### **4.5. Выводы к Главе 4**

Основные результаты исследований термически активированного формирования ВАЦ могут быть сформулированы следующим образом:

1) Установлено, что увеличение интенсивности люминесценции в области 1,7 мкм в процессе термообработки висмутовых световодов вызвано увеличением количества ВАЦ, а не изменениями, связанными со структурой ВАЦ. Определены оптимальные условия термообработки для улучшения спектрально-люминесцентных и генерационных свойств висмутовых высокогерманатных световодов.

2) Проведено систематическое исследование влияния параметров тепловой обработки на абсорбционные свойства висмутовых световодов. Показано, что одним из важнейших параметров, оказывающих влияние на изменение активного поглощения и ненасыщаемых оптических потерь, является скорость охлаждения (закалка).

3) Используя концепцию демаркационной энергии, проведен анализ термохимических реакций формирования новых ВАЦ, восстановления фотообесцвеченных ВАЦ и неактивных центров, ответственных за ненасыщаемые потери. Получены характерные значения энергий активации указанных процессов. Предложены возможные механизмы. Установлено, что прекурсоры ВАЦ имеют разную физическую природу.

4) Проведено исследование влияния параметров процесса вытяжки на лазерные и оптические свойства висмутовых световодов. Показано, что скорость вытяжки является определяющим фактором, оказывающим воздействие на абсорбционные характеристики световодов, в частности, на снижение уровня

ненасыщаемых потерь. В результате было продемонстрировано повышение эффективности генерации излучения на длине волны 1700 нм с 17 до 34% при увеличении скорости вытяжки таких световодов с 10 до 100 м/мин.

## **Глава 5. Влияние нагрева световодов при лазерном облучении на стабильность висмутовых активных центров [125–128]**

В данной главе представлены результаты исследования влияния комбинированного воздействия лазерного облучения и тепловой обработки. Основное внимание было сосредоточено на изучении влияния ИК излучения на свойства ВАЦ, что прежде не изучалось. Также представлены результаты моделирования влияния данных процессов на долговременную стабильность работы лазеров.

### **5.1. Оптические свойства световодов, облученных излучением на 532 нм или 1550 нм при температурах выше 200°С**

Сначала рассмотрим процесс обесцвечивания ВАЦ излучением 532 нм при различных температурах. На рисунке 5.1 приведены временные зависимости изменения интенсивности люминесценции в области 1,7 мкм при воздействии непрерывного лазерного излучения на 532 нм (100 мВт в сердцевине диаметром 2 мкм), которое вводилось в сердцевину висмутового световода. Облучение осуществлялась через равные промежутки времени (1 сек), соответствующие расстоянию между точками. Точками определены позиции измерения спектров люминесценции исследуемых световодов, которые осуществлялись в течение 1 мин. Хорошо видно, что при увеличении температуры до 200°С происходит увеличение скорости фотообесцвечивания. При дальнейшем росте температуры световода наблюдается уменьшение характерной скорости фотообесцвечивания. Объяснением этого является тот факт, что в таком случае начинают влиять процессы термоиндуцированного восстановления ВАЦ, описанные в разделе 3.3. Однако, данные наблюдения справедливы только для случая, когда время облучения зеленым лазером много меньше времени измерения люминесценции, т.е. тепловая обработка успевает восстановить концентрацию ВАЦ. Если время облучения зеленым лазером сравнимо или больше времени измерения люминесценции (т.е. когда зеленый лазер выключен), то люминесценция не успевает восстанавливаться, процесс обесцвечивания доминирует над восстановлением. Следовательно, скорость процесса фотообесцвечивания при

интенсивности  $\sim 1 \text{ МВт/см}^2$  существенно выше характерной скорости восстановления ВАЦ.

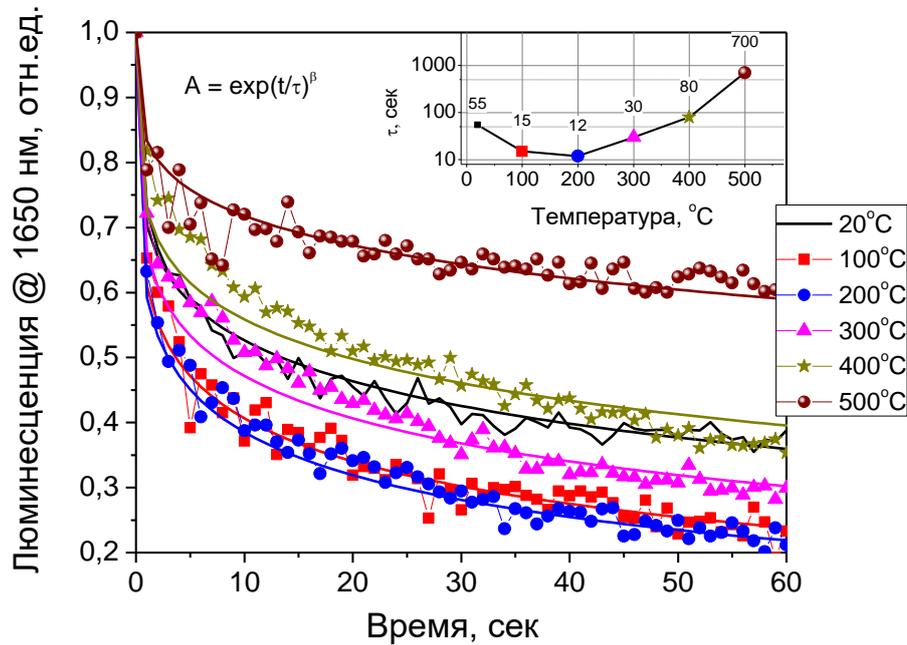


Рисунок 5.1 – Динамика изменения интенсивности люминесценции при облучении зеленым лазером 532 нм при различных температурах. На врезке указаны характерные времена фотообесцвечивания для температур 20-500°C.

Облучение зеленым лазером исследуемого световода при различных температурах интересно, в том числе, с точки зрения попыток получения дополнительной информации о механизме фотообесцвечивания и температурного отжига, и, соответственно, понимания структуры ВАЦ. Однако непосредственное практическое значение имеет исследование влияния температурной обработки при облучении на длине волны накачки соответствующих лазеров и усилителей (около 1550 нм). Соответственно, такое исследование позволит получить информацию о стабильности работы устройств на основе висмутовых волоконных световодов в некотором диапазоне температур. Если основываться на стабильности существующих висмутовых волоконных лазеров, то при комнатной температуре не происходит заметного влияния излучения накачки на свойства активного световода [25]. Однако, при температуре выше комнатной возможны

изменения, вносимые тепловой обработкой, например, ускорение медленно протекающих процессов.

Проведение подобных измерений аналогично измерению люминесценции в процессе отжига, с той лишь разницей, что излучение накачки включено непрерывно, а не только на время измерения люминесценции. Ниже приведены результаты первых измерений. При непрерывно включенной накачке и тепловой обработке световода при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  не наблюдается увеличения интенсивности люминесценции выше уровня, соответствующего исходному световоду (рисунок 5.2). Сокращение интервала воздействия излучения накачки, т.е. ее включение на равные промежутки времени 1 мин., приводит к заметному росту интенсивности люминесценции (рисунок 5.2). Длительность воздействия накачки 20 сек почти не влияет на свойства висмутовых световодов, а их поведение описывается исключительно термически активированным приростом интенсивности люминесценции.

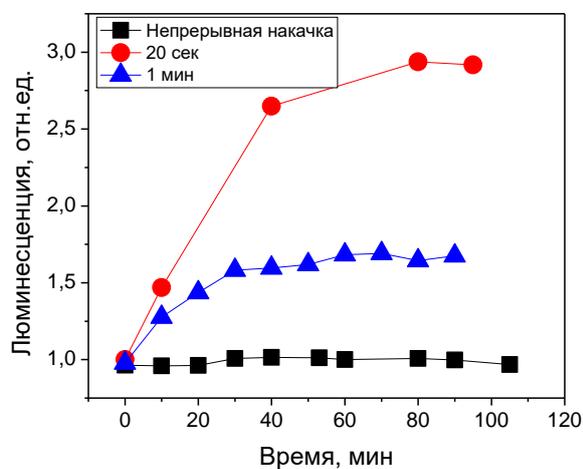


Рисунок 5.2 – Изменение интенсивности люминесценции в процессе температурной обработки при разной длительности включения излучения возбуждения

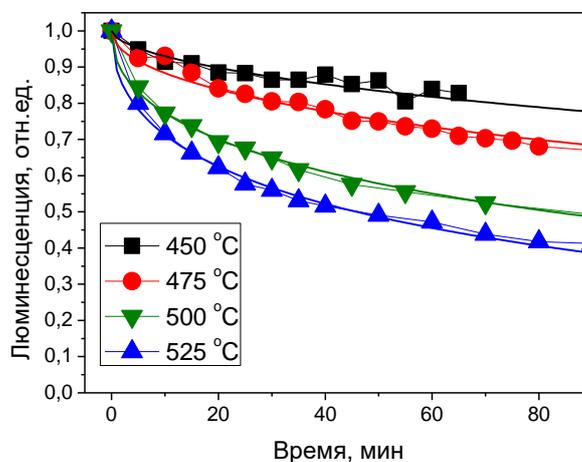


Рисунок 5.3 – Динамика изменения интенсивности люминесценции при непрерывном облучении 1568 нм при различных температурах после 1.5 часового отжига ( $\sim 520$ - $530^{\circ}\text{C}$ ) без облучения

Данные эксперименты позволили впервые обнаружить новый эффект – фотообесцвечивания активных центров при облучении ИК излучением (излучением накачки). При дальнейшем исследовании удалось установить, что

после длительного (1,5-2 часа) отжига при 520°C без излучения накачки, при последующем ее включении наблюдается изменение (увеличение) скорости обесцвечивания при увеличении температуры. На рисунке 5.3 показаны полученные зависимости изменения концентрации ВАЦ, отражающие процесс фотообесцвечивания, для температур 475-525°C.

На рисунке 5.4. изображены спектры поглощения исходного и термически обработанного световода. Отдельной кривой показана разница между этими спектрами за вычетом ненасыщаемых потерь. Эта кривая показывает изменение между спектрами активных потерь до и после отжига. Хорошо видно, что изменяется только полоса поглощения с максимумом около 1650 нм (Ge-ВАЦ). Причем наблюдается заметный рост поглощения по сравнению с исходным уровнем. Полоса поглощения с максимумом около 1400 нм, ассоциированная с Si-ВАЦ, не претерпевает существенных изменений после отжига.

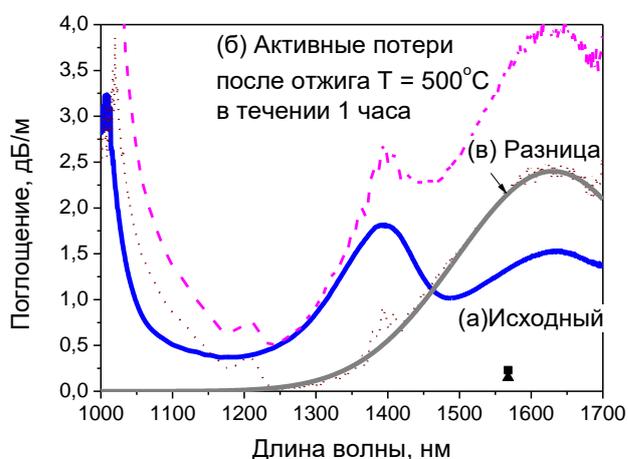


Рисунок 5.4 – Спектры поглощения исходного висмутового световода (а) и термообработанного при  $T = 500^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа (б). Кривая (в) показывает разницу в активном (фон удален) поглощении до и после обработки.

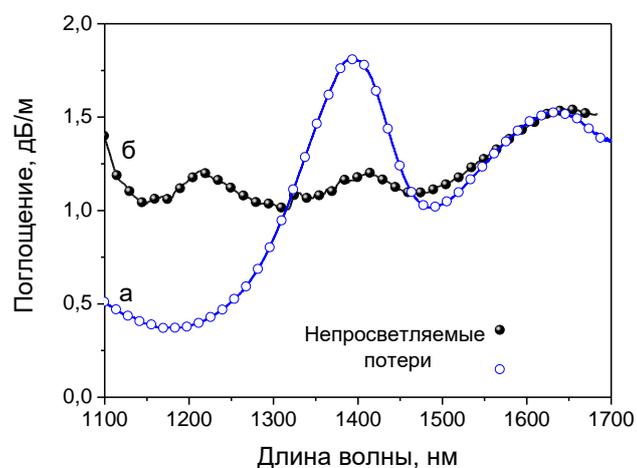


Рисунок 5.5 – Спектры поглощения слабого сигнала исходного (а) и обработанного термически и излучением 1550 нм (б) световода. Значение ненасыщенных потерь для каждого волокна было указано соответствующим символом.

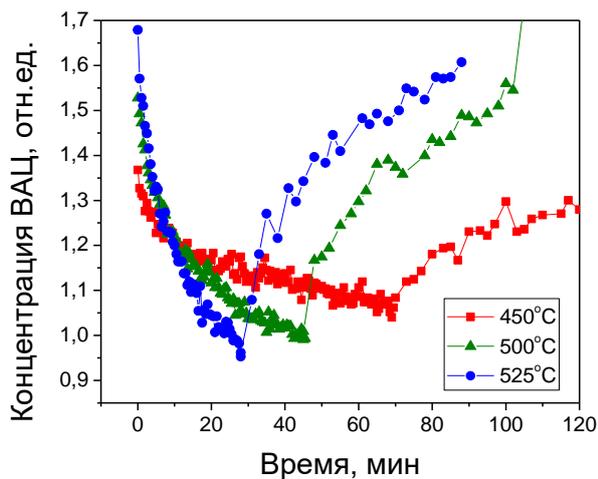
В другом эксперименте аналогичный висмутовый световод отжигался так же при температуре 500°C в течение часа, но в процессе отжига в сердцевину световода вводилось излучение накачки. Итогом комбинированного воздействия

в висмутовом световоде стали необратимые изменения оптических свойств. Спектр поглощения такого световода представлен на рисунке 5.5. Для сравнения также приведен спектр поглощения исходного световода. Видно, что форма полученного спектра поглощения значительно отличается от формы аналогичного спектра исходного световода. Также наблюдается появление новой полосы, имеющей максимум на длине волны 1200 нм. Хотя происхождение этой полосы все еще обсуждается, установлено, что для появления этой полосы необходимо присутствие ионов германия и висмута в сердцевине волокна.

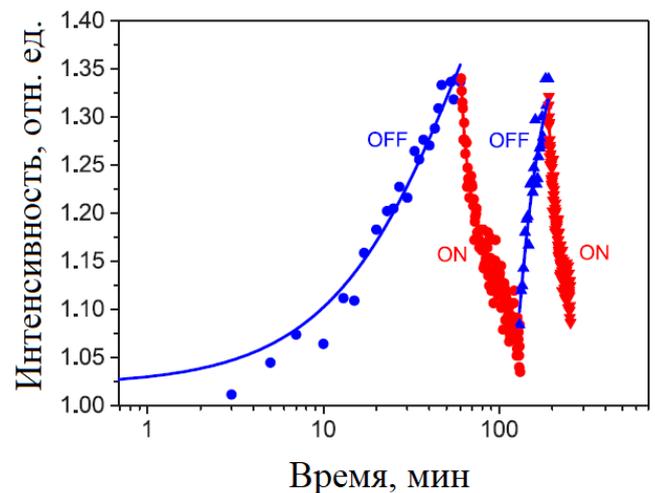
С другой стороны, интенсивность полосы поглощения около 1400 нм, отнесенной к Si-ВАЦ, заметно снизилась. Из наблюдаемого (скорее всего, случайного) совпадения значений поглощения около 1625 нм в чистых и обработанных волокнах не следует, что количество ВАЦ остается неизменным. Если обратить внимание на резко возросшие ненасыщаемые потери в этой области, можно сделать вывод, что количество Ge-ВАЦ не полностью сохраняется после одного цикла обработки (уменьшилось на 10–15%). Таким образом, можно сделать вывод, что как исходные Ge-ВАЦ (образующиеся в процессе изготовления волокна), так и Ge-ВАЦ, вызванные термической обработкой, подвержены фотообесцвечиванию при повышении температуры.

По аналогии с циклическим обесцвечиванием зеленым излучением была проведена серия экспериментов с температурным обесцвечиванием накачкой 1550 нм. На рисунке 5.6,а представлено термически активированное фотообесцвечивание и восстановление ВАЦ в световоде, легированном висмутом, измеренное для различных температур, в то время как излучение накачки при 1550 нм выключено или включено. Как видно из представленного рисунка, после включения накачки с течением времени наблюдается уменьшение концентрации ВАЦ. Уже отмечалось, что дополнительные ВАЦ, генерируемые в результате отжига, обладают такими же оптическими свойствами. Далее, при выключении излучения накачки наблюдается рост интенсивности свечения. Таким образом, ВАЦ оказываются чувствительными к фотообесцвечиванию, вызванному излучением 1550 нм при повышенной температуре. Что удивительно в том

смысле, что никогда ранее не сообщалось, что фотоны с такой низкой энергией разрушают структуру ВАЦ. Здесь, однако, необходимо подчеркнуть, что этот процесс обесцвечивания наблюдается только тогда, когда волокно нагревают до температуры 400-500°C. Другими словами, при комнатной температуре ВАЦ (включая генерируемые дополнительные ВАЦ) стабильны и все еще могут использоваться для обеспечения оптического усиления.



(а)



(б)

Рисунок 5.6 – а) Термически активированное фотообесцвечивание и восстановление ВАЦ в висмутовом волокне при различных температурах. Обесцвечивание: 50 мВт лазерного излучения 1550 нм вводится в сердцевину волокна. Отжиг: излучение включается только на время измерения; б) Временная эволюция люминесценции при последовательном включении и выключении непрерывного излучения 1550 нм при температуре 500°C

## 5.2. Модель наблюдаемого процесса

В ходе исследования для объяснения полученных экспериментальных данных была предложена модель наблюдаемого процесса термоиндуцированного обесцвечивания, вызванного излучением накачки. Цель предлагаемой модели – дать самосогласованное объяснение процессов, происходящих в процессе нагрева световода с высоким содержанием  $\text{GeO}_2$ , легированного висмутом, значительно выше комнатной температуры и при воздействии излучения накачки. Хотя природа активных центров, связанных с висмутом, еще далеко не ясна, существует несколько фактов, которые необходимо учитывать при разработке модели. Во-первых, переходы, ответственные за долгоживущую ( $\sim 500$  мкс) люминесценция в ближнем ИК диапазоне, не принадлежат конкретному иону

висмута, а, вероятнее всего, комплексу, состоящему из висмута и дефекта стекла. Нет сомнений, что локальное окружение иона играет очень важную роль в формировании набора локализованных квантовых состояний, приводящих к оптическим переходам, обеспечивающих появление характерных полос поглощения и люминесценции.

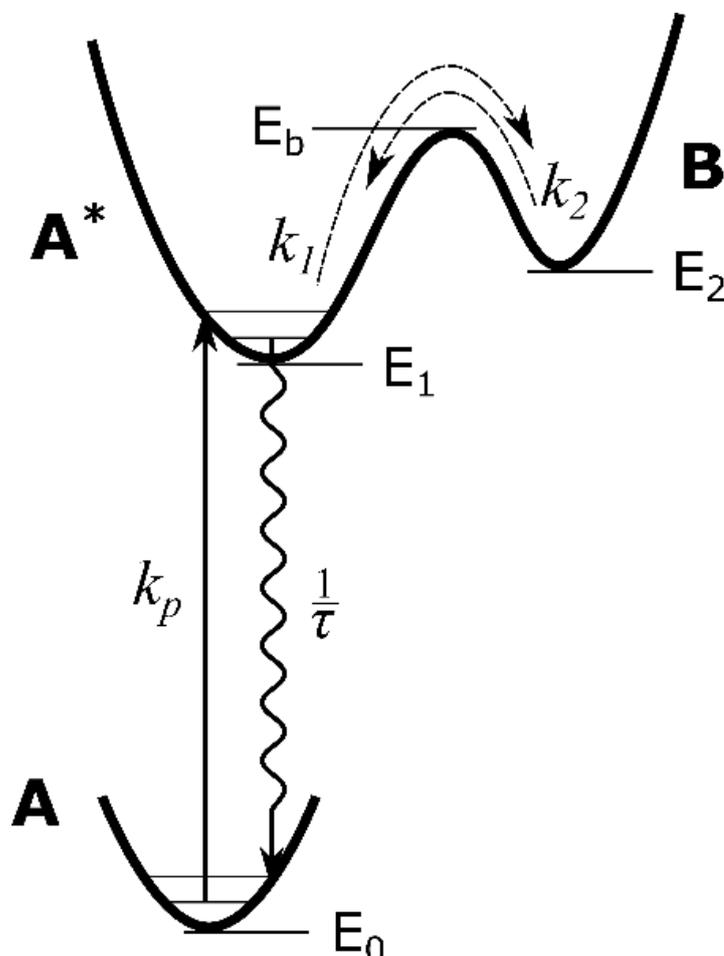


Рисунок 5.7 – Схематическое представление процессов, предложенных в модели

Во-вторых, накачка в полосе поглощения 1550 нм при нормальных условиях приводит к яркой люминесценции, которая является стабильной и может использоваться для достижения эффективной работы лазера. Однако при нагреве волокна до температуры  $\sim 400$  °С накачка, попадающая в полосу поглощения, приводит к деградации свойств световодов, что проявляется в уменьшении интенсивности свечения. Таким образом, разумно предположить, что для ВАЦ в возбужденном состоянии при воздействии температуры происходит реакция преобразования с переходом в другую конфигурацию системы иона

висмута плюс его локальное окружение. Эта новая конфигурация, по сути, новый тип точечного дефекта, не имеющего оптических переходов в ближнем ИК-диапазоне – ПАЦ (Прекурсор висмутового Активного Центра).

Оптические и химические процессы, которые используются в модели, схематично изображены на рисунке 5.7. ВАЦ в основном состоянии обозначены как **A**, в то время как **A\*** обозначает ВАЦ в возбужденном состоянии, а **B** обозначает ПАЦ. Основное состояние ВАЦ, **A**, является стабильным при всех температурах, используемых в экспериментах, что означает, что в этих условиях любое возможное химическое состояние отделено от **A** достаточно высоким потенциальным барьером.

При включении накачки определенная часть ВАЦ из состояния **A** переводится в состояние **A\*** в результате конкурирующих процессов: накачка со скоростью  $W_p = k_p \cdot P$ , где  $P$  – мощность накачки, и спонтанное излучение со скоростью  $1 / \tau$ , где  $\tau$  - радиационное время жизни состояния **A\***. Из этого состояния осуществляется переход в состояние **B** при протекании прямой химической реакции с константой скорости  $k_1$ , которая определяется по закону Аррениуса в виде:  $k_1 = k_{10} \cdot \exp\left(-\frac{E_b - E_1}{k_B T}\right)$ , где, как обычно,  $k_B$  – постоянная Больцмана, а  $T$  – абсолютная температура. Обратная химическая реакция также присутствует и имеет константу скорости  $k_2$ , которая также определяется как  $k_2 = k_{20} \cdot \exp\left(-\frac{E_b - E_2}{k_B T}\right)$ . Поведение системы, таким образом, может быть описано набором следующих уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_p \cdot [A] \cdot P + \frac{[A^*]}{\tau} \\ d\frac{[A^*]}{dt} &= k_p \cdot [A] \cdot P - \frac{[A^*]}{\tau} - k_1 \cdot [A^*] + k_2 \cdot [B] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1 \cdot [A^*] - k_2 \cdot [B] \end{aligned} \quad (5.1)$$

При установлении температурного равновесия система пытается достичь химического равновесия, когда прямая реакция  $[A^*] \xrightarrow{k_1} [B]$  уравнивается обратной реакцией  $[B] \xrightarrow{k_2} [A^*]$ . В случае  $k_{10} = k_{20}$ , который в дальнейшем считается исходной точкой, равновесные концентрации  $\mathbf{A}^*$  и  $\mathbf{B}$  определяются разностью энергий  $E_2 - E_1$  по известной формуле Больцмана:  $\frac{[B]}{[A^*]} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right)$ . Кинетика в направлении равновесия, в свою очередь, определяется высотой потенциальных барьеров,  $E_b - E_1$  и  $E_b - E_2$ .

Из-за нерегулярности характеристик системы, в частности, разупорядоченности сетки стекла, такие энергии, как  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_b$ , изменяются от одного активного центра к другому центру. Следовательно, фактически существует распределение активных центров по энергиям, что означает, что доля ВАЦ, обладающих характерными энергиями, лежащими в небольших интервалах вокруг  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_b$ , выражается как  $p(E_0, E_1, E_2, E_b) \cdot dE_0 dE_1 dE_2 dE_b$ , где  $p(E_0, E_1, E_2, E_b)$  – соответствующая плотность вероятности. В данном случае были исключены возможные эффекты взаимной корреляции между параметрами, подразумевающие, что  $p(E_0, E_1, E_2, E_b) = p(E_0) \cdot p(E_1) \cdot p(E_2) \cdot p(E_b)$ . Для каждого  $E_b$  из распределения было проведено численное интегрирование вышеуказанной системы уравнений (5.1). Решение для каждого  $E_b$  вносит вклад в общее решение посредством взвешенной суммы в соответствии с исходным распределением  $E_b$ . Распределение представлялось в виде гауссовой функции:  $p(E_b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(E_b - \langle E_b \rangle)^2}{2\sigma^2}\right)$  с параметрами стандартного отклонения  $\sigma$  и среднего значения  $\langle E_b \rangle$ , которые были параметрами подгонки для описания экспериментальных данных. Параметры, которые использовались для вычисления, представлены в таблице 5. Метод наименьших квадратов использовался для подгонки расчетных кривых к экспериментальным данным. Интенсивность спонтанного распада пропорциональна населенности в возбужденном состоянии  $\mathbf{A}^*$ .

Таблица 5 - Параметры модели

Описание	Обозначение	Значение	Единицы измерения
<i>Фиксированные параметры</i>			
Предэкспоненциальный множитель для прямой реакции	$k_{10}$	$10^4$	$c^{-1}$
Предэкспоненциальный множитель для обратной реакции	$k_{20}$	$10^4$	$c^{-1}$
Время жизни люминесценции	$\tau$	500	<i>мкс</i>
Константа скорости накачки	$k_p$	$10^7$	$Bm^{-1}c^{-1}$
Мощность накачки	$P$	100	<i>мВт</i>
<i>Варьируемые параметры</i>			
Среднее значение распределения	$\langle E_b \rangle$	$1,13 \pm 0,03$	<i>эВ</i>
Стандартное отклонение распределения	$\sigma$	$0,15 \pm 0,04$	<i>эВ</i>
Разница энергии между состояниями $A^*$ и $B$	$ E_2 - E_1 $	$< 0,002 \pm 0,001$	<i>эВ</i>

Сплошная линия на левом графике (рисунок 5.8,а) является результатом расчета в соответствии с описанной моделью и использованием начального распределения энергий активации, представленного на центральном графике (рисунок 5.8,б синяя линия). Оранжевая линия на центральном графике (рисунок 5.8,б) - распределение энергии активации после обесцвечивания (окончательное), демонстрирующее ожидаемое выборочное обесцвечивание активных центров с низкими барьерами энергии активации. Окончательное распределение является отправной точкой при моделировании процесса отжига, где  $P = 0$  (накачка выключена).

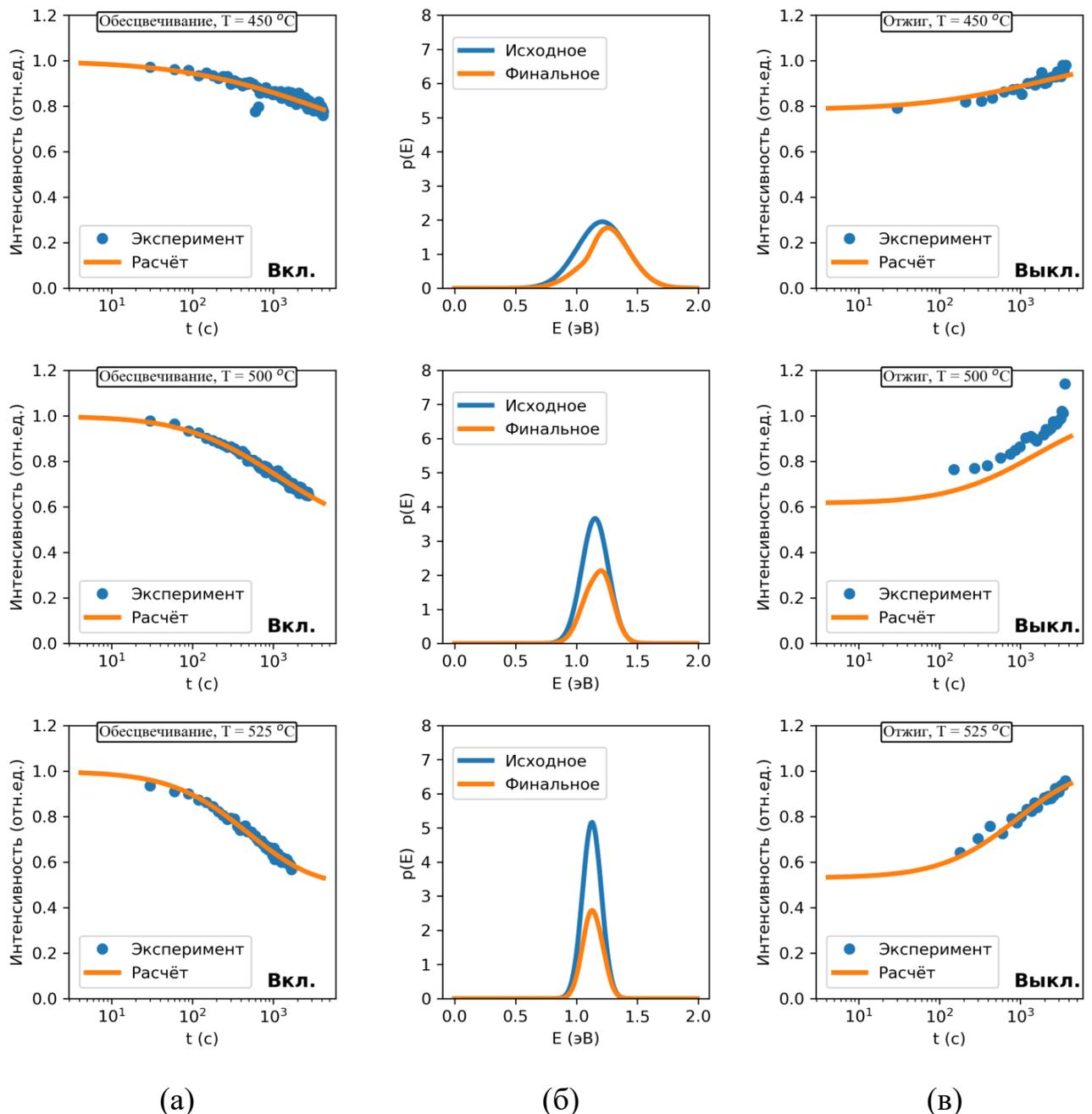


Рисунок 5.8 – Обесцвечивание и восстановление ВАЦ при разных температурах. (а) Фотообесцвечивание ВАЦ при определенной температуре при помощи накачки. (в) Термостимулированное восстановление ВАЦ (отжиг) при той же температуре. Накачка выключена. (б) Рассчитанные начальные и конечные распределения энергий активации преобразования ВАЦ в ПАЦ.

На рисунке 5.8,в показаны результаты применения модели, описанной выше, для процессов обесцвечивания и отжига при температуре  $T = 450, 500$  и  $525$  °C. Соответствующие начальные распределения Гаусса приведены на рисунке 5.8,б. вместе с итоговым распределениями, которые преобразуются после

фотообесцвечивания. Окончательные кривые распределения затем использованы в качестве начального условия для следующего этапа моделирования, описывающий термически вызванное восстановление ВАЦ (отжиг) при выключении накачки (рисунок 5.8,в). Модель дает хорошее приближение к экспериментальным данным. Тем не менее, значения сопоставимы, особенно для  $T = 500$  и  $525^{\circ}\text{C}$ . Более того, среднее значение распределения энергий активации  $1,13\pm 0,03$  эВ со стандартным отклонением  $0,15\pm 0,04$  эВ ( $T = 500^{\circ}\text{C}$ ) хорошо согласуется с полученными значениями, используя концепцию демаркационной энергии. Итак, результаты моделирования позволяют предположить, что модель, по крайней мере, не противоречит экспериментальным данным.

Было бы интересно изучить стабильность ВАЦ при облучении 1550 нм при комнатной температуре, что важно с точки зрения долговременной работы висмутовых лазеров и усилителей. Однако ясно, что прямые измерения в этом случае это очень трудоемкая задача. Именно поэтому сделана попытка получить некоторую информацию об этом, используя предложенную модель. Используя модель с параметрами, полученными на основе экспериментальных данных (см. таблицу 5), была рассчитана динамика процесса обесцвечивания при температурах  $<400^{\circ}\text{C}$ . Оказалось, что при нормальных тепловых условиях, то есть при температуре ниже  $100^{\circ}\text{C}$ , процесс обесцвечивания является незначительным на большом временном интервале (около 5000 часов). Тем не менее, по нашему мнению, этот результат не является гарантией стабильных эксплуатационных характеристик при комнатной температуре для устройств на основе висмутовых волокон, рассчитанных на длительную эксплуатацию. Чтобы дополнительно уточнить этот момент, необходимо построить лучшую модель, обеспечивающую более точный прогноз. Данная модель будет описана в следующей части работы.

Таким образом, обнаружено и изучено влияние фотоиндуцированной деградации лазерно-активных центров в волокнах  $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ , легированных висмутом, при накачке 1550 нм. Эффект сильно зависит от температуры волокна, проявляется при температуре несколько сотен градусов Цельсия. Эффект обратим, то есть, если излучение накачки отключается и исследуемый световод

отжигается при той же повышенной температуре, содержание ВАЦ постепенно восстанавливается. Была предложена простая численная модель, которая обеспечивает достаточно хороший учет вышеупомянутых эффектов обесцвечивания и восстановления. Энергия активации  $1,13 \pm 0,03$  эВ со стандартным отклонением  $0,15 \pm 0,04$  эВ, полученной из расчетов, согласуется со значением, полученным при помощи подхода демаркационной энергии. Это позволяет нам использовать модель в качестве разумного первого приближения и надеяться, что ее можно будет улучшить в процессе с дальнейших исследований.

### **5.3. Анализ долговременной стабильности свойств висмутовых волоконных световодов при воздействии излучения накачки (для различных температур).**

Ранее, с целью более глубокого понимания явлений обесцвечивания и отжига, предложена модель для анализа стабильности активных центров на основе полученных экспериментальных и расчетных данных (раздел 5.2).

На основе анализа параметров (Таблица 5) этой модели видно, что  $E_1 \approx E_2$ , то есть потенциальные ямы, относящиеся к ВАЦ и ПАЦ, имеют примерно одинаковую глубину. Предэкспоненциальные множители реакций были взяты из эксперимента:  $k_{10} = k_{20} = k_0 = 10^4 c^{-1}$ , средняя энергия активации  $\langle E_a \rangle = 1,14$  эВ. В качестве отправной точки распределение энергии активации было выражено как гауссово  $f(E_a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(E_a - \langle E_a \rangle)^2}{2\sigma^2}\right)$ , где  $\sigma^2$  - дисперсия,  $\langle E_a \rangle$  - среднее значение  $E_a$ . Таким образом, зависящая от времени относительная концентрация ВАЦ может быть записана в виде  $N_{\text{ВАЦ}}(t) = \int_0^\infty E_{\text{ВАЦ}}(E_a, t) dE_a$ , где  $n_{\text{ВАЦ}}(E_a, t = 0) = f(E_a)$ . Как упоминалось в предыдущем параграфе, эта модель согласуется с экспериментальными данными. Далее описана предложенная модель для исследования характеристик лазера при различных температурах. Математически модель выражается следующей системой уравнений:

$$\gamma(z, t) = \frac{\frac{1}{1+\eta_s} \cdot (s^+(z, t) + s^-(z, t)) + \frac{1}{1+\eta_s} \cdot p(z, t)}{1 + p(z, t) + (s^+(z, t) + s^-(z, t))} \quad (5.2)$$

$$\frac{dp(z, t)}{dz} = \left( (1 + \eta_p) \cdot \gamma(z, t) - 1 \right) \cdot \alpha^p(z, t) \cdot N_{\text{ВАЦ}}(z, t) \cdot p(z, t) - \alpha_{BG}^p \cdot p(z, t) \quad (5.3)$$

$$\frac{ds^+(z, t)}{dz} = \left( (1 + \eta_s) \cdot \gamma(z, t) - 1 \right) \cdot \alpha^s(z, t) \cdot N_{\text{ВАЦ}}(z, t) \cdot s^+(z, t) - \alpha_{BG}^s \cdot s^+(z, t) \quad (5.4)$$

$$\frac{ds^-(z, t)}{dz} = -\left( (1 + \eta_s) \cdot \gamma(z, t) - 1 \right) \cdot \alpha^s(z, t) \cdot N_{\text{ВАЦ}}(z, t) \cdot s^-(z, t) + \alpha_{BG}^s \cdot s^-(z, t) \quad (5.5)$$

$$\frac{dn_{\text{ВАЦ}}(E_a, z, t)}{dt} = -k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot \left( \gamma(z, t) \cdot n_{\text{ВАЦ}}(E_a, z, t) - n_{\text{ПАЦ}}(E_a, z, t) \right) \quad (5.6)$$

$$n_{\text{ВАЦ}}(E_a, z, t) + n_{\text{ПАЦ}}(E_a, z, t) = n_{\text{ВАЦ}}(E_a, z, t = 0) \quad (5.7)$$

$$N_{\text{ВАЦ}}(z, t) = \int_0^\infty n_{\text{ВАЦ}}(E_a, z, t) dE_a \quad (5.8)$$

здесь  $\gamma(z, t)$  – относительная инверсная населенность состояния  $A^*$ , которую обозначим словом «инверсия».  $p(z, t) = \frac{P^p}{P_{sat}^p}$ ,  $s^\pm(z, t) = P^{s^\pm} / P_{sat}^s$ , где  $P^p$  – мощность накачки;  $P^{s^+}$ ,  $P^{s^-}$  – мощности сигналов при прямом и встречном распространении соответственно;  $P_{sat}^{p,s}$  – мощность насыщения на длинах волн накачки (p) и сигнала (s);  $\alpha^{p,s}(z, t)$  и  $\alpha_{BG}^{p,s}(z, t)$  – активные и фоновые (ненасыщаемые) потери на длине волны накачки и сигнала соответственно;  $\eta_{p,s}$  – отношение поперечного сечения излучения к поперечному сечению поглощения на длине волны накачки и сигнала;  $n_{\text{ВАЦ}}$ ,  $n_{\text{ПАЦ}}$  – относительные концентрации ВАЦ и ПАЦ, нормированные на начальные значения до обработки. Уравнение (5.2) описывает продольное распределение инверсии в среде для различного времени обесцвечивания. Уравнения (5.3), (5.4) и (5.5) предназначены для расчета распределения мощностей по длине световода с учетом населенности  $\gamma$  и концентрации ВАЦ  $N_{\text{ВАЦ}}$ . Уравнения (5.6), (5.7) и (5.8) учитывают явления обесцвечивания и отжига, которые зависят от населенности метастабильных уровней и температуры среды, и приводят к изменению концентрации ВАЦ. Из-за неоднородности стекла свойства ВАЦ варьируются и скорость изменения имеет распределение  $n_{\text{ВАЦ}}(E_a, z, t)$ , которое характеризуется своей собственной

энергией активации  $E_a$ . Для простоты модовая структура генератора не учитывалась, а система считалась однородной в поперечном направлении. Уравнения решались с граничными и начальными условиями вида:

$$\begin{aligned} p(z = 0, t) &= p_0 \\ s^+(z = 0, t) &= s^-(z = 0, t) \\ s^-(z = L, t) &= R \cdot s^+(z = L, t) \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$n_{\text{ВАЦ}}(E_a, z, t = 0) = f(E_a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(E_a - \langle E_a \rangle)^2}{2\sigma^2}\right),$$

где  $p_0 = P_{input}^p / P_{sat}^p$  - входная мощность накачки;  $L$  - длина активного световода;  $R$  - коэффициент отражения обратной связи. В нашем случае  $P_{input}^p = 1$  Вт,  $L = 45$  м и  $R$  составляет 4%.

Типичные расчетные результаты для 5 дней работы при  $T = 300^\circ\text{C}$  представлены на рисунке 5.9. Показаны мощности накачки и сигнала по длине активного световода при  $t = 0$ , то есть до начала обесцвечивания, когда все ВАЦ еще не прореагировали (Рисунок 5.9,а). Рисунок 5.9,б иллюстрирует соответствующее распределение усиления и инверсии в среде. Видно, что длина активного световода 45 м близка к оптимальной, что согласуется с экспериментальными данными (см. рисунок 5.9,б). Как можно заметить, инверсия населенностей вдоль лазерного резонатора демонстрирует лишь незначительное изменение в диапазоне от 50% до 40%. На рисунке 5.9,в-д показана мощность распространяющегося вперед сигнала, инверсия населенности и относительная концентрация ВАЦ по длине активного волокна для разных времен работы лазера. Заметная разница (в пределах 1-10%) между исходными значениями и соответствующими значениям лазера наблюдается через 5 дней работы. Эффективность лазера, легированного висмутом (рисунок 5.9,е), монотонно уменьшается с увеличением времени работы.

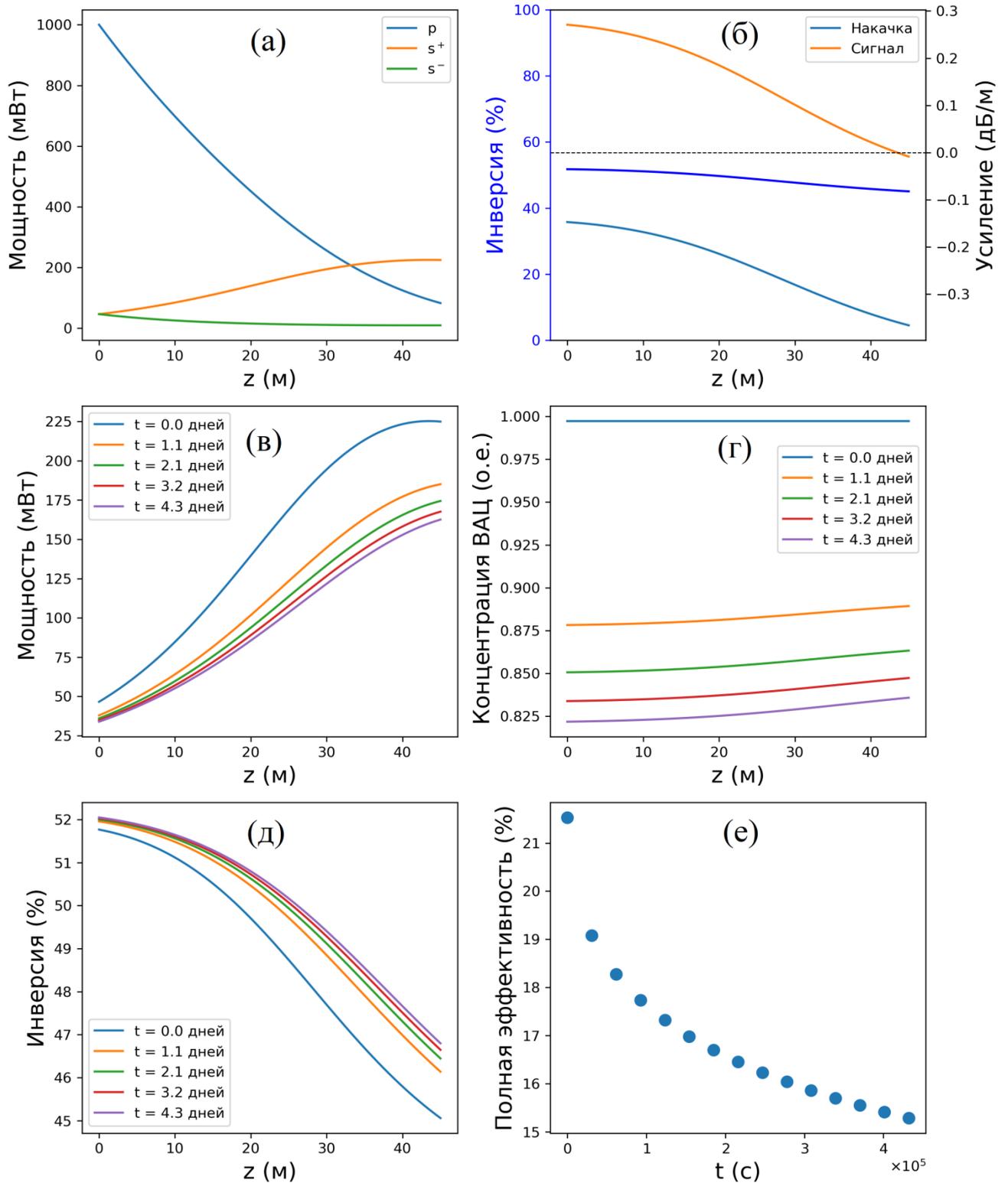


Рисунок 5.9 – Результаты расчетов.

Важным моментом этого исследования была оценка возможного изменения общего КПД при длительной работе лазера на висмутовом световоде на длине волны 1,7 мкм при комнатной температуре. Здесь представлены расчетные данные о поведении полного КПД висмутового лазера с накачкой на 1,55 мкм в

диапазоне температур от 500 до 25°C (комнатная температура) в течение 10 месяцев (более 5000 часов) эксплуатации (рисунок 5.10). Видно, что за этот период общая эффективность лазера на висмутовом световоде, работающем при температуре 300-500°C, может снизиться более чем в 2 раза из-за эффекта фотообесцвечивания. Из этих данных можно сделать вывод, что стабильность исследованных лазеров может сильно зависеть от температуры окружающей среды. Тем не менее, данные свидетельствуют о том, что при комнатной температуре и до 100 °C висмутовый лазер может работать с высокой эффективностью и стабильностью в течение более 5000 часов, т.е. при комнатной температуре явление просветления практически не влияет на характеристики лазера (рисунок 5.10).

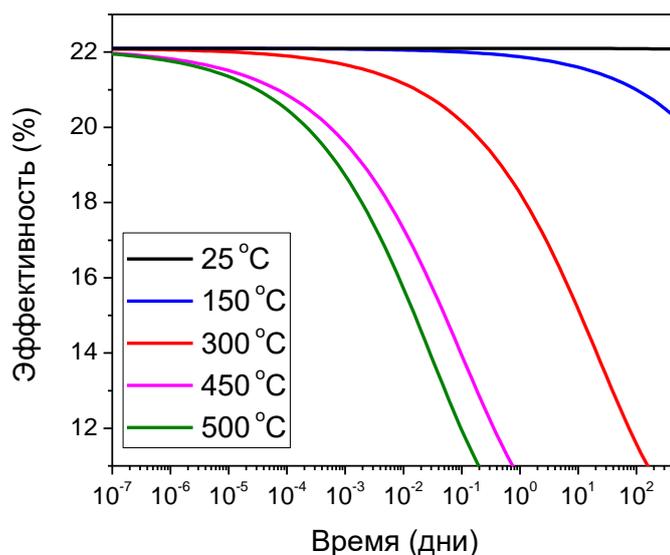


Рисунок 5.10 – Расчетные значения изменения полного КПД лазера в течение 10 месяцев работы лазера при различных температурах.

#### 5.4. Выводы к Главе 5

Основные выводы по проведенным исследованиям можно сформулировать следующим образом:

1) Впервые обнаружено явление фотообесцвечивания ВАЦ, вызванного воздействием лазерного излучения ИК диапазона, в световодах с сердцевиной из  $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$  стекла, легированного висмутом. Показано увеличение чувствительности исследуемых световодов к лазерному излучению при повышении температуры.

2) Предложена феноменологическая модель наблюдаемого явления, включающая в себя возможный механизм преобразования висмутового активного центра в иную конфигурацию, не имеющую оптических переходов в ИК области. Результаты расчета на основе предложенной модели хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными.

3) Проведено численное моделирование долговременной работы висмутовых волоконных лазеров, генерирующих излучение на длине волны 1700 нм, с учетом возможных процессов фотообесцвечивания при воздействии излучения накачки на длине волны 1550 нм. Показана возможность непрерывной стабильной работы таких висмутовых лазеров при комнатной температуре и до 100 °С в течение 5000 часов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе результатов проведенных исследований сформулированы основные выводы диссертационной работы.

1. Проведены комплексные исследования влияния различных параметров (скорость, длительность, температура нагрева и условия охлаждения) термообработки световодов с сердцевиной из  $\text{GeO}_2\text{--SiO}_2$  стекла, легированного висмутом, на интенсивность процессов, ответственных за формирование и разрушение висмутовых активных центров (ВАЦ). Установлено, что выбор оптимальных условий термообработки позволяет увеличить в 3,5 раза концентрацию ВАЦ с полосой оптического усиления в области длин волн 1,65–1,73 мкм. Экспериментально показано, что тепловая обработка инициирует процесс образования неактивных форм висмута, являющихся источниками дополнительных (ненасыщаемых) оптических потерь в исследованных висмутовых световодах.
2. Получены зависимости временной эволюции интенсивности люминесценции ВАЦ в висмутовых световодах (до и после воздействия лазерного обесцвечивающего ВАЦ излучения) в процессе температурной обработки при 300–600°C. Применение концепции демаркационной энергии позволило определить энергию активации формирования ВАЦ, равную 1,14 эВ, и функцию ее распределения, ширина которой составляет  $\Delta E = 0,25$  эВ. Установлено, что энергия активации восстановления фотообесцвеченных ВАЦ составляет 0,4 эВ.
3. Впервые экспериментально исследовано влияние скорости вытяжки легированных висмутом германосиликатных световодов на их оптические и лазерные свойства. Установлено, что повышение скорости вытяжки до 50–100 м/мин приводит к улучшению вдвое (по сравнению со скоростью 10 м/мин) отношения поглощения ВАЦ к оптическим (ненасыщаемым) потерям, связанным преимущественно с неактивными формами висмута. Продемонстрировано, что применение таких световодов позволяет поднять эффективность лазеров с 17% (для скорости 10 м/мин) до 34% (для скорости вытяжки >50 м/мин). Вытяжка

световодов такого типа со скоростями ниже 1 м/мин сопровождается повышением уровня не связанных с ВАЦ оптических потерь, ухудшающих их лазерные свойства.

4. Впервые обнаружено явление разрушения ВАЦ с полосой люминесценции около 1700 нм, вызванное воздействием лазерного излучения на длине волны 1550 нм. Установлено, что скорость изучаемого процесса возрастает с повышением температуры активного световода. Предложена и разработана модель процесса фотообесцвечивания ВАЦ, включающая оптические процессы, а также обратимые физико-химические процессы, описываемые уравнениями реакции первого порядка с различными константами скорости и энергиями активации. Применение данной модели позволило установить, что процесс фотообесцвечивания ВАЦ не оказывает заметного влияния на выходные параметры лазеров при температурах ниже 100°С при 5000 ч непрерывной работы.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Tamura Y., Sakuma H., Morita K., Suzuki M., Yamamoto Y., Shimada K., Honma Y., Sohma K., Fujii T., Hasegawa T. The First 0.14-dB/km Loss Optical Fiber and its Impact on Submarine Transmission // *J. Light. Technol.* – 2018. – Vol. 36. – Issue 1. – P. 44–49.
2. Bufetov I.A., Melkumov M.A., Firstov S. V., Riumkin K.E., Shubin A. V., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. Bi-Doped Optical Fibers and Fiber Lasers // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* – 2014. – Vol. 20. – Issue 5. – P. 0903815.
3. Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Zhu C. Superbroadband 1310 nm emission from bismuth and tantalum codoped germanium oxide glasses // *Opt. Lett.* – 2005. – Vol. 30. – Issue 18. – P. 2433–2435.
4. Peng M., Chen D., Qiu J., Jiang X., Zhu C. Bismuth-doped zinc aluminosilicate glasses and glass-ceramics with ultra-broadband infrared luminescence // *Opt. Mater. (Amst).* – 2007. – Vol. 29. – Issue 5. – P. 556–561.
5. Murata T., Mouri T. Matrix effect on absorption and infrared fluorescence properties of Bi ions in oxide glasses // *J. Non. Cryst. Solids.* – 2007. – Vol. 353. – Issue 24–25. – P. 2403–2407.
6. Ren J., Yang L., Qiu J., Chen D., Jiang X., Zhu C. Effect of various alkaline-earth metal oxides on the broadband infrared luminescence from bismuth-doped silicate glasses // *Solid State Commun.* – 2006. – Vol. 140. – Issue 1. – P. 38–41.
7. Fujimoto Y., Nakatsuka M. Infrared luminescence from bismuth-doped silica glass // *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* – 2001. – Vol. 40. – Issue 3 B. – P. 14–17.
8. Ohkura T., Fujimoto Y., Nakatsuka M., Young-Seok S. Local structures of bismuth ion in bismuth-doped silica glasses analyzed using Bi LIII X-ray absorption fine structure // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007. – Vol. 90. – Issue 11. – P. 3596–3600.
9. Fujimoto Y. Local structure of the infrared bismuth luminescent center in bismuth-doped silica glass // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. – Vol. 93. – Issue 2. – P. 581–589.

10. Sharonov M.Y., Bykov A.B., Petricevic V., Alfano R.R. Spectroscopic study of optical centers formed in Bi-, Pb-, Sb-, Sn-, Te-, and In-doped germanate glasses // *Opt. Lett.* – 2008. – Vol. 33. – Issue 18. – P. 2131.
11. Khonthon S., Morimoto S., Arai Y., Ohishi Y. Luminescence Characteristics of Te- and Bi-Doped Glasses and Glass-Ceramics // *J. Ceram. Soc. Japan.* – 2007. – Vol. 115. – Issue 1340. – P. 259–263.
12. Denker B.I., Galagan B.I., Osiko V. V., Shulman I.L., Sverchkov S.E., Dianov E.M. Absorption and emission properties of Bi-doped Mg-Al-Si oxide glass system // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* – 2009. – Vol. 95. – P. 801–805.
13. Denker B.I., Galagan B.I., Osiko V. V., Sverchkov S.E., Dianov E.M. Luminescent properties of Bi-doped boro-alumino-phosphate glasses // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* – 2007. – Vol. 87. – Issue 1. – P. 135–137.
14. Firstov S. V., Alyshev S. V., Melkumov M.A., Riumkin K.E., Shubin A. V., Dianov E.M. Bismuth-doped optical fibers and fiber lasers for a spectral region of 1600–1800 nm // *Opt. Lett.* – 2014. – Vol. 39. – Issue 24. – P. 6927.
15. Firstov S. V., Alyshev S. V., Kharakhordin A. V., Riumkin K.E., Dianov E.M. Laser-induced bleaching and thermo-stimulated recovery of luminescent centers in bismuth-doped optical fibers // *Opt. Mater. Express.* – 2017. – Vol. 7. – Issue 9. – P. 3422.
16. Firstov S. V., Alyshev S. V., Riumkin K.E., Khagai A.M., Kharakhordin A. V., Melkumov M.A., Dianov E.M. Laser-Active Fibers Doped with Bismuth for a Wavelength Region of 1.6-1.8  $\mu\text{m}$  // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* – 2018. – Vol. 24. – Issue 5. – P. 1-15.
17. Deng D., Ma H., Xu S., Wang Q., Huang L., Zhao S., Wang H., Li C. Broadband infrared luminescence of  $\text{Ni}^{2+}$ -doped silicate glass-ceramics containing lithium aluminate spinel nanocrystals // *J. Non. Cryst. Solids.* – 2011. – Vol. 357. – Issue 5. – P. 1426–1429.
18. Dvoyrin V. V., Mashinsky V.M., Neustruev V.B., Dianov E.M., Guryanov A.N., Umnikov A.A. Effective room-temperature luminescence in annealed chromium-doped silicate optical fibers // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2003. – Vol. 20. – Issue 2. – P. 280–283.

19. Murata K., Fujimoto Y., Kanabe T., Fujita H., Nakatsuka M. Bi-doped SiO<sub>2</sub> as a new laser material for an intense laser // *Fusion Eng. Des.* – 1999. – Vol. 44. – Issue 1–4. – P. 437–439.
20. Dianov E.M., Dvoyrin V. V., Mashinsky V.M., Umnikov A.A., Yashkov M. V., Guryanov A.N. CW bismuth fibre laser // *Quantum Electron.* – 2005. – Vol. 35. – Issue 12. – P. 1083–1084.
21. Haruna T., Kakui M., Taru T., Ishikawa S., Onishi M. Silica-Based Bismuth-Doped Fiber for Ultra Broad Band Light Source and Optical Amplification around at 1.1mm // *Optical Amplifiers and Their Applications.* – 2005. – P. MC3.
22. Dvoyrin V. V., Mashinsky V.M., Dianov E.M. Efficient bismuth-doped fiber lasers // *IEEE J. Quantum Electron.* – 2008. – Vol. 44. – Issue 9. – P. 834–840.
23. Bufetov I.A., Melkumov M.A., Khopin V.F., Firstov S. V., Shubin A. V., Medvedkov O.I., Guryanov A.N., Dianov E.M. Efficient Bi-doped fiber lasers and amplifiers for the spectral region 1300-1500 nm. – 2010. – Vol. 7580. – P. 758014–758019.
24. Bufetov I.A., Shubin A. V., Firstov S. V., Melkumov M.A., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. High-power cw 1270 nm Bi-doped fiber laser // *CLEO/Europe and EQEC 2011 Conference Digest. Munich: Optical Society of America,* – 2011. – P. CJ8\_2.
25. Shubin A. V., Bufetov I.A., Melkumov M.A., Firstov S. V., Medvedkov O.I., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. Bismuth-doped silica-based fiber lasers operating between 1389 and 1538 nm with output power of up to 22 W // *Opt. Lett.* – 2012. – Vol. 37. – Issue 13. – P. 2589.
26. Lakshminarayana G., Yang R., Mao M., Zhang Y., Qiu J. Spectral analysis of optical centres formed in Bi-, Bi/Yb-, Pb-, Pb/Yb-, Sb-, Sb/Yb- and Sn-, Sn/Yb-co-doped germanate glasses // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 42. – Issue 14.
27. Peng M., Dong G., Wondraczek L., Zhang L., Zhang N., Qiu J. Discussion on the origin of NIR emission from Bi-doped materials // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2011. – Vol. 357. – Issue 11–13. – P. 2241–2245.
28. Firstov S. V., Khopin V.F., Bufetov I.A., Firstova E.G., Guryanov A.N., Dianov

- E.M. Combined excitation-emission spectroscopy of bismuth active centers in optical fibers // *Opt. Express.* – 2011. – Vol. 19. – Issue 20. – P. 19551.
29. Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Dianov E.M., Umnikov A.A., Yashkov M.V., Guryanov A.N. Absorption, fluorescence and optical amplification in MCVD bismuth-doped silica glass optical fibres // *Proc. 31st European Conference on Optical Communication.* – 2005. – P. 949-950 (paper Th 3.3.5),.
30. Dianov E.M., Shubin A. V., Melkumov M.A., Medvedkov O.I., Bufetov I.A. High-power cw bismuth fiber laser: First results and prospects // *OFC/NFOEC 2007 - Optical Fiber Communication and the National Fiber Optic Engineers Conference 2007.* – 2007.
31. Yoo S., Kalita M.P., Nilsson J., Sahu J.K. Excited state absorption measurement in the 900-1250 nm wavelength range for bismuth-doped silicate fibers // *Opt. Lett.* – 2009. – Vol. 34. – Issue 4. – P. 530–532.
32. Dianov E.M., Krylov A.A., Dvoyrin V. V., Mashinsky V.M., Kryukov P.G., Okhotnikov O.G., Guina M. A mode-locked Bi-doped fiber laser // *OFC/NFOEC 2007 - Opt. Fiber Commun. Natl. Fiber Opt. Eng. Conf. 2007.* – 2007. – Vol. 24. – Issue 8. – P. 1807–1808.
33. Bufetov I.A., Firstov S. V., Khopin V.F., Medvedkov O.I., Guryanov A.N., Dianov E.M. Bi-doped fiber lasers and amplifiers for a spectral region of 1300–1470 nm // *Opt. Lett.* – 2008. – Vol. 33. – Issue 19. – P. 2227.
34. Дианов Е.М., Фирстов С.В., Хопин В.Ф., Медведков О.И., Гурьянов А.Н., Буфетов И.А. Висмутовые волоконные лазеры, генерирующие в диапазоне 1470 — 1550 нм // *Квантовая электроника.* – 2009. – Vol. 39. – Issue 4. – P. 299–301.
35. Melkumov M.A., Bufetov I.A., Shubin A. V., Firstov S. V., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. Laser diode pumped bismuth-doped optical fiber amplifier for 1430 nm band // *Opt. Lett.* – 2011. – Vol. 36. – Issue 13. – P. 2408.
36. Dianov E.M., Firstov S. V., Khopin V.F., Alyshev S. V., Riumkin K.E., Gladyshev A. V., Melkumov M.A., Vechkanov N.N., Guryanov A.N. Bismuth-doped fibers and fiber lasers for a new spectral range of 1600-1800 nm // *Fiber Lasers XIII: Technology, Systems, and Applications.* – 2016.

37. Firstov S. V., Firstova E.G., Alyshev S. V., Khopin V.F., Riumkin K.E., Melkumov M.A., Guryanov A.N., Dianov E.M. Recovery of IR luminescence in photobleached bismuth-doped fibers by thermal annealing // *Laser Phys.* – 2016. – Vol. 26. – Issue 8.
38. Bufetov I.A., Melkumov M.A., Firstov S. V., Riumkin K.E., Shubin A. V., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. Bi-doped optical fibers and fiber lasers // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* – 2014. – Vol. 20. – Issue 5. – P. 1–14.
39. Firstov S. V., Khopin V.F., Velmiskin V. V., Firstova E.G., Bufetov I.A., Guryanov A.N., Dianov E.M. Anti-Stokes luminescence in Bismuth-doped silica and germania-based fibers // *Opt. Express.* – 2013. – Vol. 21. – Issue 15. – P. 18408.
40. Фирстова Е.Г. Оптические свойства волоконных световодов с сердцевиной из стеклообразных  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ , легированных висмутом. Дисс. на соискание канд. физ-мат. наук, – 2015.
41. Dvoyrin V. V., Mashinsky V.M., Bulatov L.I., Bufetov I.A., Shubin A. V., Melkumov M.A., Kustov E.F., Dianov E.M., Umnikov A.A., Khopin V.F., Yashkov M. V., Guryanov A.N. Bismuth-doped-glass optical fibers—a new active medium for lasers and amplifiers // *Opt. Lett.* – 2006. – Vol. 31. – Issue 20. – P. 2966–2968.
42. Firstov S.V., Bufetov I.A., Khopin V.F., Shubin A.V., Smirnov A.M., Iskhakova L.D., Vechkanov N.N., Guryanov A.N., Dianov E.M. 2 W bismuth doped fiber lasers in the wavelength range 1300 – 1500 nm and variation of Bi-doped fiber parameters with core composition // *Laser Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 6. – Issue 9. – P. 665–670.
43. Firstov S. V., Riumkin K.E., Khopin V.F., Alyshev S. V., Firstova E.G., Melkumov M.A., Guryanov A.N., Dianov E.M. Anti-Stokes luminescence in bismuth-doped alumino-and phosphosilicate fibres under two-step IR excitation // *Quantum Electron.* – 2016. – Vol. 46. – Issue 7.
44. Xie W., Qiu Y., Wang Y. Upconversion fluorescence of bismuth doped silica fibers // *Laser Phys.* – 2013. – Vol. 23. – Issue 1.
45. Fan W., Htein L., Kim B.H., Watekar P.R., Han W.T. Upconversion luminescence in bismuth-doped germano-silicate glass optical fiber // *Opt. Laser Technol.* – 2013. – Vol. 54. – P. 376–379.

46. Dianov E.M., Firstov S. V., Khopin V.F., Guryanov A.N., Bufetov I.A. Bi-doped fibre lasers and amplifiers emitting in a spectral region of 1.3  $\mu\text{m}$  // *Quantum Electron.* – 2008. – Vol. 38. – Issue 7. – P. 615–617.
47. Bufetov I.A., Melkumov M.A., Firstov S. V., Shubin A. V., Semjonov S.L., Velmiskin V. V., Levchenko A.E., Firstova E.G., Dianov E.M. Optical gain and laser generation in bismuth-doped silica fibers free of other dopants // *Opt. Lett.* – 2011. – Vol. 36. – Issue 2. – P. 166.
48. Dianov E.M., Shubin A. V., Melkumov M.A., Medvedkov O.I., Bufetov I.A. High-power cw bismuth-fiber lasers // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2007. – Vol. 24. – Issue 8. – P. 1749–1755.
49. Kivistö S., Puustinen J., Guina M., Okhotnikov O.G., Dianov E.M. Tunable modelocked bismuth-doped soliton fibre laser // *Electron. Lett.* – 2008. – Vol. 44. – Issue 25. – P. 982–984.
50. Kelleher E.J.R., Travers J.C., Sun Z., Ferrari A.C., Golant K.M., Popov S. V, Taylor J.R. Bismuth fiber integrated laser mode-locked by carbon nanotubes // *Laser Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 7. – Issue 11. – P. 790–794.
51. Noronen T., Firstov S. V., Dianov E.M., Okhotnikov O.G. 1700 nm dispersion managed mode-locked bismuth fiber laser // *Sci. Rep. Nature Publishing Group*, – 2016. – Vol. 6. – Issue April. – P. 3–8.
52. Gumenyuk R., Melkumov M.A., Khopin V.F., Dianov E.M., Okhotnikov O.G. Effect of absorption recovery in bismuth-doped silica glass at 1450 nm on soliton grouping in fiber laser // *Sci. Rep.* – 2014. – Vol. 4. – P. 1–5.
53. Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Yang I., Jiang X., Zhu C. Bismuth- and aluminum-codoped germanium oxide glasses for super-broadband optical amplification // *Opt. Lett.* – 2004. – Vol. 29. – Issue 17. – P. 1998–2000.
54. Meng X., Qiu J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C. Infrared broadband emission of bismuth-doped barium-aluminum-borate glasses // *Opt. Express.* – 2005. – Vol. 13. – Issue 5. – P. 1635.
55. Meng X.-G., Qiu J.-R., Peng M.-Y., Chen D.-P., Zhao Q.-Z., Jiang X.-W., Zhu C.-S. Near infrared broadband emission of bismuth-doped aluminophosphate glass. //

Opt. Express. – 2005. – Vol. 13. – Issue 5. – P. 1628–1634.

56. Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. Origin of broadband near-infrared luminescence in bismuth-doped glasses // Opt. Lett. – 2008. – Vol. 33. – Issue 13. – P. 1488.

57. Peng M., Zollfrank C., Wondraczek L. Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature // J. Phys. Condens. Matter. – 2009. – Vol. 21. – Issue 28.

58. Kustov E.F., Bulatov L.I., Dvoyrin V. V., Mashinsky V.M. Molecular orbital model of optical centers in bismuth-doped glasses // Opt. Lett. – 2009. – Vol. 34. – Issue 10. – P. 1549.

59. Razdobreev I.M., Bigot L., Ivanov V., Godlewski M. Optically detected magnetic resonance in bismuth-doped silica glasses // Opt. InfoBase Conf. Pap. – 2009. – Vol. 34. – Issue 17. – P. 2691–2693.

60. Дианов Е.М. О природе Bi-центров в стекле, излучающих в ближней ИК области спектра // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – № 4. – С. 283–285.

61. Wen J., Wang T., Pang F., Zeng X., Chen Z., Peng G.D. Photoluminescence characteristics of Bi<sup>m+</sup>-doped silica optical fiber: Structural model and theoretical analysis // Jpn. J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 52. – Issue 12. – P.122501.

62. Dianov E.M. Nature of Bi-related near IR active centers in glasses: State of the art and first reliable results // Laser Phys. Lett. – 2015. – Vol. 12. – Issue 9. . – P.095106.

63. Bufetov I.A., Firstov S. V., Khopin V.F., Abramov A.N., Guryanov A.N., Dianov E.M. Luminescence and optical gain in Pb-doped silica-based optical fibers // Opt. Express. – 2009. – Vol. 17. – Issue 16. – P. 13487–13492.

64. Sokolov V.O., Kharakhordin A. V., Laptev A.Y., Plotnichenko V.G., Guryanov A.N., Dianov E.M. Lead-related centers of UV, visible and near-IR luminescence in SiO<sub>2</sub> glass. – 2016. – Vol. 452. – P. 176–186.

65. Denker B.I., Galagan B.I., Shulman I.L., Sverchkov S.E., Dianov E.M. Bismuth valence states and emission centers in Mg-Al-silicate glass // Appl. Phys. B Lasers Opt. – 2011. – Vol. 103. – Issue 3. – P. 681–685.

66. Фирстов С.В., Гирсова М.А., Дианов Е.М., Антропова Т.В. Люминесцентные свойства термоиндуцированных активных центров в кварцoidных стеклах, активированных висмутом // *Физика и химия стекла*. – 2014. – Vol. 40. – Issue 5. – P. 689–695.
67. Razdobreev I.M., Hamzaoui H. El, Bouwmans G., Bouzaoui M., Arion V.B. Photoluminescence of sol-gel silica fiber preform doped with Bismuth-containing heterotrinnuclear complex // *Opt. Mater. Express*. – 2012. – Vol. 2. – Issue 2. – P. 205.
68. Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. Centers of near-IR luminescence in bismuth-doped TlCl and CsI crystals // *Opt. Express*. – 2013. – Vol. 21. – Issue 8. – P. 9324.
69. Plotnichenko V.G., Philippovskiy D.V., Sokolov V.O., Golovanov V.F., Polyakova G. V., Lisitsky I.S., Dianov E.M. Infrared luminescence in bismuth-doped AgCl crystals // *Opt. Lett.* – 2013. – Vol. 38. – Issue 16. – P. 2965.
70. Su L., Zhao H., Li H., Zheng L., Ren G., Xu J., Ryba-Romanowski W., Lisiecki R., Solarz P. Near-infrared ultrabroadband luminescence spectra properties of subvalent bismuth in CsI halide crystals // *Opt. Lett.* – 2011. – Vol. 36. – Issue 23. – P. 4551.
71. Denker B.I., Galagan B.I., Osiko V. V., Shulman I.L., Sverchkov S.E., Dianov E.M. Factors affecting the formation of near infrared-emitting optical centers in Bi-doped glasses // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* – 2010. – Vol. 98. – P. 455–458.
72. Dvoretzkii D.A., Bufetov I.A., Velmiskin V. V., Zlenko A.S., Khopin V.F., Semjonov S.L., Guryanov A.N., Denisov A.N., Dianov E.M. Optical properties of bismuth-doped silica fibres in the temperature range 300 — 1500 K // *Quantum Electron.* – 2012. – Vol. 42. – Issue 9. – P. 762–769.
73. Neustruev V.B. Colour centres in germanosilicate glass and optical fibres // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1994. – P. 6901–6936.
74. Skuja L.N. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide // *J. Non. Cryst. Solids*. – 1998. – Vol. 239. – Issue 1–3. – P. 16–48.
75. Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. The origin of near-IR luminescence in bismuth-doped silica and germania glasses free of other dopants: First-principle study // *Opt. Mater. Express*. – 2013. – Vol. 3. – Issue 8. – P. 1059.

76. Trukhin A., Teteris J., Bazakutsa A., Golant K.M. Intra-center and recombination luminescence of bismuth defects in fused and unfused amorphous silica fabricated by SPCVD // *J. Non. Cryst. Solids.* – 2013. – Vol. 363. – Issue 1. – P. 187–192.
77. Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. Origin of near-IR luminescence in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  glasses: first-principle study // *Opt. Mater. Express.* – 2015. – Vol. 5. – Issue 1. – P. 163.
78. Schultz P.C. Ultraviolet absorption of titanium and germanium in fused silica // *Proceedings of 11th International Congress on Glass.* – 1977. – P. 155–163.
79. Essid M., Albert J., Brebner J.L., Awazu K. Correlation between oxygen-deficient center concentration and KrF excimer laser induced defects in thermally annealed Ge-doped optical fiber preforms // *J. Non. Cryst. Solids.* – 1999. – Vol. 246. – Issue 1–2. – P. 39–45.
80. Hosono H., Abe Y., Kinser D.L., Weeks R.A., Muta K., Kawazoe H. Nature and origin of the 5-eV band in  $\text{SiO}_2\text{:GeO}_2$  glasses // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 46. – Issue 18. – P. 11445–11451.
81. Janer C., Rivas L.M., Rubio R.M., Galo J.L., Navarro L., Carballar A. Ge-doped silica fibers: modeling of photosensitivity // *Photonic Applications in Nonlinear Optics, Nanophotonics, and Microwave Photonics. International Society for Optics and Photonics,* – 2005. – P. 59710L.
82. Neustruev, V.B. Guryanov A.N., Dianov E.M., Kim V.M., Mazavin S.M., Mashinsky, V.M. Tikhomirov V.A., Khopin V.F. UV- and gamma-induced color centers in germanium-doped silica glass and fibers // *Proc. SPIE, vol. 992, Fiber Optics Reliability: Benign and Adverse Environments II, Boston, 6-8 September 1988, P. 7-14.*
83. Neustruev V.B., Dianov E.M., Kim V.M., Mashinsky, V.M. Romanov M.V., Guryanov A.N., Khopin V.F., Tikhomirov V.A. Ultraviolet radiation- and gg radiation-induced color centers in germanium-doped silica glass and fibers // *Fiber Integr. Opt.* – 1989. – Vol. 8. – Issue 2. – P. 143–156.
84. Broer M.M., Krol D.M., DiGiovanni D.J. Highly nonlinear near-resonant photodarkening in a thulium-doped aluminosilicate glass fiber // *Opt. Lett.* – 1993. – Vol. 18. – Issue 10. – P. 799.

85. Atkins G.R., Carter A.L.G. Photodarkening in Tb<sup>3+</sup>-doped phosphosilicate and germanosilicate optical fibers // *Opt. Lett.* – 1994. – Vol. 19. – Issue 12. – P. 874–876.
86. Behrens E.G., Blackburn D.H., Powell R.C. Characteristics of laser-induced gratings in Pr<sup>3+</sup>- and Eu<sup>3+</sup>-doped silicate glasses // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1990. – Vol. 7. – Issue 8. – P. 1437–1444.
87. Broer M.M., Cone R.L., Simpson J.R. Ultraviolet-induced distributed-feedback gratings in Ce<sup>3+</sup>-doped silica optical fibers // *Opt. Lett.* – 1991. – Vol. 16. – Issue 18. – P. 1391–1393.
88. Rybaltovsky A.A., Aleshkina S.S., Likhachev M.E., Bubnov M.M., Umnikov A.A., Yashkov M. V., Guryanov A.N., Dianov E.M. Luminescence and photoinduced absorption in ytterbium-doped optical fibres // *Quantum Electron.* – 2011. – Vol. 41. – Issue 12.
89. Koponen J.J., Söderlund M.J., Tammela S.K.T., Po H. Photodarkening in ytterbium-doped silica fibers // *Optically Based Biological and Chemical Sensing, and Optically Based Materials for Defence.* – 2005. – Vol. 5990. – P. 599008–599010.
90. Morasse B., Chatigny S., Gagnon É., Hovington C., Martin J.-P., de Sandro J.-P. Low photodarkening single cladding ytterbium fibre amplifier // *Fiber Lasers IV: Technology, Systems, and Applications.* – 2007.
91. Kirchhof J., Unger S., Jetschke S., Schwuchow A., Leich M., Reichel V. Yb-doped silica-based laser fibers: correlation of photodarkening kinetics and related optical properties with the glass composition // *Fiber Lasers VI: Technology, Systems, and Applications.* – 2009.
92. Mattsson K.E. Photo darkening of rare earth doped silica // *Opt. Express.* – 2011. – Vol. 19. – Issue 21. – P. 19797.
93. Firstov S. V., Alyshev S. V., Khopin V.F., Melkumov M.A., Guryanov A.N., Dianov E.M. Photobleaching effect in bismuth-doped germanosilicate fibers // *Opt. Express.* – 2015. – Vol. 23. – Issue 15. – P. 19226.
94. Piccoli R., Robin T., Brand T., Klotzbach U., Taccheo S. Effective photodarkening suppression in Yb-doped fiber lasers by visible light injection // *Opt. Express.* – 2014. – Vol. 22. – Issue 7. – P. 7638–7643.

95. Montiel i Ponsoda J.J. Analysis of temperature dependence of photodarkening in ytterbium-doped fibers // *Opt. Eng.* – 2011. – Vol. 50. – Issue 11. – P. 111610.
96. Söderlund M.J., Montiel i Ponsoda J.J., Koplow J.P., Honkanen S. Thermal bleaching of photodarkening-induced loss in ytterbium-doped fibers // *Opt. Lett.* – 2009. – Vol. 34. – Issue 17. – P. 2637–2639.
97. Erdogan T., Mizrahi V., Lemaire P.J., Monroe D. Decay of ultraviolet-induced fiber Bragg gratings // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 76. – Issue 1. – P. 73–80.
98. Poumellec B. Links between writing and erasure (or stability) of Bragg gratings in disordered media // *J. Alloys Compd.* – 1998. – Vol. 239. – Issue 1–3. – P. 108–115.
99. Mador I.L., Wallis R.F., Williams M.C., Herman R.C. Production and bleaching of color centers in x-rayed alkali halide crystals // *Phys. Rev.* – 1954. – Vol. 96. – Issue 3. – P. 617–628.
100. Gu M., Li X., Cao Y. Optical storage arrays: A perspective for future big data storage // *Light Sci. Appl.* – 2014. – Vol. 3. – P. e177.
101. Gao L., Garcia-Urbe A., Liu Y., Li C., Wang L. V. Photobleaching imprinting microscopy: Seeing clearer and deeper // *J. Cell Sci.* – 2014. – Vol. 127. – P. 288–294.
102. Allsop T., Arif R., Neal R., Kalli K., Kunderát V., Rozhin A., Culverhouse P., Webb D.J. Photonic gas sensors exploiting directly the optical properties of hybrid carbon nanotube localized surface plasmon structures // *Light Sci. Appl.* – 2016. – Vol. 5. – P. e16036.
103. Firstov S. V., Alyshev S. V., Firstova E.G., Melkumov M.A., Khagai A.M., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. Dependence of the photobleaching on laser radiation wavelength in bismuth-doped germanosilicate fibers // *J. Lumin. Elsevier*, – 2017. – Vol. 182. – Issue 87–90. – P. 87–90.
- 104. Фирстов С.В., Фирстова Е.Г., Харахордин А.В., Рюмкин К.Е., Алышев С.В., Мелькумов М.А., Дианов Е.М. Антистоксова люминесценция в световодах с сердцевиной из высокогерманатного стекла, легированного висмутом // *Квантовая электроника*. – 2019. – Т. 49. – №3. – С. 237–240**
- 105. Харахордин А.В., Фирстов С.В., Алышев С.В., Рюмкин К.Е., Дианов Е.М. Влияние лазерного облучения и отжига на оптические и генерационные**

**свойства волоконных световодов, легированных висмутом // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018». М.: МАКС Пресс. Электронная версия доступна по ссылке: [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/13545/uid111915\\_faad30dc37b7633aff0d946d4f14cf655837e198.doc](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/13545/uid111915_faad30dc37b7633aff0d946d4f14cf655837e198.doc). – 2018.**

**106. Харахордин А.В., Алышев С.В., Рюмкин К.Е., Фирстов С.В., Мелькумов М.А., Дианов Е.М. Фотообесцвечивание центров люминесценции в висмутовых волоконных световодах. // Спецвыпуск «Фотон-Экспресс-Наука 2017», ВКВО-2017, Пермь, № 6. – 2017. – Р. 21–22.**

**107. Харахордин А.В., Алышев С.В., Фирстова Е.Г., Фирстов С.В., Дианов Е.М. Лазерное обесцвечивание центров люминесценции в висмутовых волоконных световодах // Материалы nano-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение.– Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. – 2018. – Р. 21.**

**108. Firstov S.V., Kharakhordin A.V., Alyshev S.V., Riumkin K.E., Khopin V.F., Melkumov, M.A. Guryanov A.N., Dianov E.M. Lasing features in annealed high-germania-core optical fibers doped with bismuth // Proceedings of The 18th International Conference Laser Optics (ICLO 2018). Russia, St. Petersburg. doi: 10.1109/LO.2018.8435423.**

**109. Kharakhordin A.V., Alyshev S.V., Riumkin K.E., Firstov S. V., Khopin V.F., Melkumov M.A., Guryanov A.N., Dianov E.M. Effect of IR, visible, UV and gamma irradiation on optical properties of bismuth doped fibers // Proceedings of International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT) , Tarragona, Spain. – 2018. – P. LS-O-5.**

110. Ding M., Wei S., Luo Y., Peng G.D. Reversible photo-bleaching effect in a bismuth/erbium co-doped optical fiber under 830 nm irradiation // Opt. Lett. – 2016. – Vol. 41. – Issue 20. – P. 4688.

111. Luo Y., Wen J., Zhang J., Canning J., Peng G.-D. Bismuth and erbium codoped optical fiber with ultrabroadband luminescence across O-, E-, S-, C-, and L-bands // Opt. Lett. – 2012. – Vol. 37. – Issue 16. – P. 3447.

112. Qiu Y.Q., Dong X.Y., Zhao C.L. Spectral characteristics of the erbium-bismuth co-doped silica fibers and its application in single frequency fiber laser // *Laser Phys.* – 2010. – Vol. 20. – Issue 6. – P. 1418–1424.
113. Chen R., Pagonis V. Theoretical Basis of Luminescence Phenomena // *Therm. Opt. Stimul. Lumin.* – 2011. – P. 7–28.
114. Cornelis R. Ronda, Ronda C.R. Luminescence. From Theory to Applications // *Luminescence: From Theory to Applications.* Wiley-VCH, – 2007.
115. M. Pollnau D.R., Gamelin S.R., Luthi A., Gudel H.U. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61. – Issue 5. – P. 3337–3346.
116. Firstova E.G., Bufetov I.A., Khopin V.F., Velmiskin V. V., Firstov S. V., Bufetova G.A., Nishchev K.N., Guryanov A.N., Dianov E.M. Luminescence properties of IR-emitting bismuth centres in SiO<sub>2</sub> -based glasses in the UV to near-IR spectral region // *Quantum Electron.* – 2015. – Vol. 45. – Issue 1. – P. 59–65.
- 117. Firstov S. V., Alyshev S. V., Khopin V.F., Kharakhordin A. V., Lobanov A.S., Firstova E.G., Riumkin K.E., Khagai A.M., Melkumov M.A., Guryanov A.N., Dianov E.M. Effect of heat treatment parameters on the optical properties of bismuth-doped GeO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> glass fibers // *Opt. Mater. Express.* – 2019. – Vol. 9. – Issue 5. – P. 2165-2174**
- 118. Kharakhordin A. V., Alyshev S. V., Firstova E.G., Khagai A.M., Melkumov M.A., Khopin V.F., Lobanov A.S., Guryanov A.N., Firstov S. V. Analysis of thermally activated processes in bismuth-doped GeO<sub>2</sub> -SiO<sub>2</sub> glass fibers using the demarcation energy concept // *Opt. Mater. Express.* – 2019. – Vol. 9. – Issue 11. – P. 4239-4246**
- 119. Firstov S. V., Levchenko A.E., Kharakhordin A. V., Khagai A.M., Alyshev S. V., Melkumov M.A., Khopin V.F., Lobanov A.S., Guryanov A.N. Effect of Drawing Conditions on Optical Properties of Bismuth-Doped High-GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Fibers // *IEEE Photonics Technol. Lett.* – 2020. – Vol. 32. – Issue 15. – P. 913–916.**
- 120. Kharakhordin A. V., Alyshev S. V., Firstova E.G., Lobanov A.S., Khopin V.F., Khagai A.M., Melkumov M.A., Guryanov A.N., Firstov S. V. Lasing**

**properties of thermally treated  $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$  glass fibers doped with bismuth // Appl. Phys. B. – 2020. – Vol. 126. – Issue 5. – P. 1–8.**

121. Schurman M.K., Tomozawa M. Equilibrium oxygen vacancy concentrations and oxidant diffusion in germania, silica, and germania-silica glasses // J. Non. Cryst. Solids. – 1996. – Vol. 202. – Issue 1–2. – P. 93–106.

122. Jackson J.M., Wells M.E., Kordas G., Kinser D.L., Weeks R.A., Magruder R.H. Preparation effects on the UV optical properties of  $\text{GeO}_2$  glasses // J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 58. – Issue 6. – P. 2308–2311.

123. Karczewski J., Miruszewski T., Bochentyn B., Kusz B. Determination of ionic conductivity in the Bi-Si-O and Pb-Si-O glasses // Mater. Sci. Pol. – 2017. – Vol. 35. – P. 681–686.

124. Mikelsen M., Monakhov E. V., Alfieri G., Avset B.S., Svensson B.G. Kinetics of divacancy annealing and divacancy-oxygen formation in oxygen-enriched high-purity silicon // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2005. – Vol. 72. – Issue 19. – P. 195207.

**125. Alyshev S. V., Kharakhordin A. V., Khegai A.M., Riumkin K.E., Firstova E.G., Melkumov M.A., Khopin V.F., Lobanov A.S., Guryanov A.N., Firstov S. V. Thermal stability of bismuth-doped high- $\text{GeO}_2$  fiber lasers // Proc. SPIE 11357, Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications II. – 2020. – P. 25.**

**126. Alyshev S. V., Kharakhordin A. V., Firstova E.G., Khegai A.M., Melkumov M.A., Khopin V.F., Lobanov A.S., Guryanov A.N., Firstov S.V. Photostability of laser-active centers in bismuth-doped  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  glass fibers under pumping at 1550 nm // Opt. Express. – 2019. – Vol. 27. – Issue 22. – P.31542-31552.**

**127. Харахордин А.В., Алышев С.В., Фирстова Е.Г., Фирстов С.В. Влияние ИК излучения на стабильность термоиндуцированных активных центров в германосиликатных висмутовых световодах // Материалы Юбилейной международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике, посвященной 50-летию первой школы по люминесценции в Иркутске. Иркутск: Изд-во ИГУ. – 2019. – P. 103.**

**128. Kharakhordin A.V., Riumkin K.E., Alyshev S.V., Khegai A.M., Melkumov, M.A. Lobanov A.S., Khopin V.F., Guryanov A.N., Firstov S.V. Laser radiation resistance of active centers in bismuth doped GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-glass core fibers // The 19th International Conference Laser Optics ICLO 2020. St. Peterburg, Russia. doi: 10.1109/ICLO48556.2020.9285895. – 2020.**