

На правах рукописи



Савельев Евгений Александрович

**КЛАСТЕРИЗАЦИЯ ИТТЕРБИЯ В ОПТИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДАХ НА  
ОСНОВЕ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2017



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Волоконные лазеры на основе ионов  $\text{Yb}^{3+}$  являются мощными источниками когерентного излучения на длине волны в районе 1 мкм. Мощность лучших образцов достигает ~10 кВт при непрерывном режиме работы для одномодового варианта [1]. Дальнейшее повышение эффективности мощных волоконных и волноводных лазеров требует увеличения концентрации  $\text{Yb}$  в активной части волновода, что позволило бы сократить её длину и тем самым ослабить негативное влияние нелинейных эффектов.

Еще одним стимулом для применения оптических волноводов с повышенной концентрацией ионов активатора является возможность создания на их основе лазеров с распределенной обратной связью. В этом случае необходимо получить достаточное для возникновения генерации усиление на отрезке волновода длиной 10-20 мм [2].

Известно, однако, что увеличение концентрации активных ионов в матрице материала-основы приводит к образованию кластеров, в которых ионы активатора расположены аномально близко друг относительно друга. Кинетика образования кластеров определяется взаимной растворимостью оксидов, зависящей от наличия в матрице-основе дополнительных легирующих добавок, концентрации активатора, а также от технологии изготовления активированной матрицы [3-5]. Наличие кластеров в активной, световедущей части волновода уменьшает квантовый выход люминесценции, а также увеличивает оптические потери, связанные с рассеянием света.

Благодаря уникальным механическим и теплофизическим свойствам аморфного диоксида кремния, несмотря на плохую растворимость в нем редкоземельных оксидов, именно кварцевое стекло является в настоящее время основой для производства волноводных и, прежде всего, волоконных источников когерентного излучения (см., напр., [6]). Поэтому весьма актуальным становится вопрос о предельных концентрациях активаторов, в частности  $\text{Yb}^{3+}$ , которые могут быть получены в оптических волноводах на базе кварцевого стекла без деградации характеристик оптического усиления, связанной с образованием кластеров.

Значительный интерес для получения кварцевого стекла с высоким содержанием активатора представляет собой технология газофазного синтеза в плазме поверхностного СВЧ-разряда пониженного давления, SPCVD (surface-plasma chemical

varor deposition) [7], используя которую можно получить стабильный, однородно легированный аморфный диоксид кремния. Сетка стекла при осаждении методом SPCVD формируется при температуре опорной поверхности ниже температуры стеклования соответствующего расплава и является результатом химического связывания наработанных в плазме двухатомных молекул оксидов с внутренней поверхностью стенки кварцевой опорной трубки. В этом случае аморфный слой образуется непосредственно из газовой фазы, минуя стадию плавления, что может существенно повысить однородность легированного стекла.

### **Цель диссертации**

Основные цели диссертационной работы:

- 1) определить воздействие проплавления на средний размер рассеивающих кластерных центров в матрице кварцевого стекла, содержащего добавки Al и P, при различной концентрации ионов  $Yb^{3+}$ ;
- 2) установить влияние химического состава кварцевого стекла и режимов его термообработки при высоких (близких к температуре размягчения) температурах на структуру кластеров;
- 3) исследовать зависимость спектров и кинетики люминесценции ионов  $Yb^{3+}$  в стеклах на основе аморфного диоксида кремния от размеров и структуры кластеров.

### **Научная новизна**

Впервые исследовано влияние термообработки при высоких ( $\sim 1600$  °C) температурах на спектры поглощения и люминесценции, а также на время жизни в возбуждённом состоянии ионов  $Yb^{3+}$ , встроенных в кварцевое стекло, синтезированное методом SPCVD.

Установлено, что основным фактором, влияющим на спектральные свойства и время жизни люминесценции ионов  $Yb^{3+}$  в кварцевом стекле, является средний размер, химический состав и структура кластеров, образующихся с их участием.

Обнаружено присутствие кластеров в виде кристаллов  $YbPO_4$  в аморфном диоксиде кремния, содержащем одновременно P и Yb.

Определена максимальная концентрация Yb ( $\sim 0,2$  ат. %) при которой проплавление приводит к уменьшению среднего размера кластеров в кварцевом стекле без добавок P и Al.

Установлен эффект локального проплавления приповерхностных слоёв

синтезированного стекла тепловыделением из плазмы в процессе SPCVD.

Показано, что при атомарной концентрации Al, превышающей атомарную концентрацию Yb в аморфном диоксиде кремния, размер кластеров не влияет на время жизни люминесценции.

Дано качественное объяснение влияние размера кластеров на кинетику люминесценции в диоксиде кремния без дополнительных добавок, легированном только иттербием.

### **Практическая значимость работы**

Полученная новая информация о явлениях, сопровождающих процесс изготовления заготовок волоконных световодов методом SPCVD, открывает пути для дальнейшей оптимизации данной технологии. Разработанный в диссертационной работе метод экспериментального исследования кластеризации активаторов применим для изучения активированных стекол любого химического состава, полученных методом SPCVD.

### **Положения, выносимые на защиту**

1) В кварцевых стёклах, легированных одновременно Yb и P, проплавление вызывает более чем 10-тикратное увеличение среднего размера рассеивающих кластерных центров. Часть кластеров в таких стёклах представляет собой нано-размерные кристаллы YbPO<sub>4</sub>.

2) В кварцевых стёклах, легированных Yb с добавками Al и P, уменьшается средний размер рассеивающих кластерных центров в ходе высокотемпературной обработки (~1600 °C). Химический состав кластеров близок к AlPO<sub>4</sub>, в котором растворены ионы Yb<sup>3+</sup>.

3) В стеклах, синтезированных методом SPCVD, одновременно содержится несколько типов центров люминесценции на основе Yb<sup>3+</sup>. Сильнее всего различаются люминесцентные свойства стекол, содержащих P и Yb, и прошедших стадию проплавления.

4) Одновременное присутствие в едином кластере нескольких типов центров является причиной отклонения в меньшую сторону отношения постоянных времени экспоненциального затухания одноионной и кооперативной люминесценции Yb<sup>3+</sup> от теоретического значения, равного двум.

5) Постоянная времени затухания люминесценции в кластеризованных кварцевых стёклах с иттербием без дополнительных добавок достигает максимума, когда размер кластеров составляет около 10-ти нм.

### **Апробация работы**

Материалы, представленные в диссертации, докладывались на всероссийских и международных конференциях: 56-й Всероссийской научной конференции МФТИ, Москва, 2013, II-й Всероссийской конференции по фотонике и информационной оптике, Москва, МИФИ, 2013, международной конференции по когерентной и нелинейной оптике (ICONO 2013) и международной конференции по лазерам, приложениям и технологиям (LAT 2013), Москва, 2013, 23-м международном конгрессе по стеклу (IGG 2013), Прага, 2013, V-й международной конференции по фотонике и информационной оптике, МИФИ, Москва, 2016.

Материалы диссертационной работы были опубликованы в следующих рецензируемых журналах: «Нелинейный мир» (2 статьи), «Optical Materials Express», «Optical Materials» (2 статьи).

### **Структура и объём диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка цитируемой литературы из 99 наименований, содержит 101 страницу, 30 рисунков, 6 таблиц и 31 формулу.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** показана актуальность исследований, составивших данную диссертационную работу. Сформулированы цели и задачи диссертации, её научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту. Дано краткое содержание работы по главам. Представлены сведения о научных конференциях и публикациях в рецензируемых журналах по результатам проведенных в диссертационной работе исследований.

**Первая глава** содержит обзор литературы, посвященной общим свойствам редкоземельных элементов. Основное внимание уделено рассмотрению наиболее часто используемых в качестве активаторов для волоконных лазеров ионов:  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . Представлены их спектрально-люминесцентные свойства и основные

направления практического применения лазеров и усилителей на основе кварцевого волокна с добавками данных редкоземельных ионов.

Рассмотрена проблема недостаточной растворимости активаторов в кварцевых стёклах. Представлены добавки, позволяющие увеличить однородность распределения редкоземельных ионов в оптических волноводах на основе кварцевого стекла.

Освещён вопрос переноса энергии возбуждения между активными ионами. Рассмотрены причины концентрационного тушения в кварцевых стёклах, легированных Yb, а также зависимость спектрально-люминесцентных характеристик ионов  $Yb^{3+}$  в кварцевом стекле от их концентрации.

Дан сравнительный анализ способов легирования активаторами в стандартных волоконно-оптических технологиях, таких как MCVD или OVD, и в процессе SPCVD. Описаны преимущества химического осаждения в плазме поверхностного СВЧ-разряда при изготовлении активных волнопроводов с большими концентрациями редкоземельных ионов.

**Во второй главе** описаны образцы оптических волнопроводов, метод их приготовления и результаты исследования с использованием сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов, приведены схемы экспериментальных установок.

Эксперименты проводились на образцах в виде полосковых волнопроводов, вырезанных продольно из стенки опорной трубки вместе с осажденными на ее внутренней поверхности трехслойными структурами  $SiO_2:F/SiO_2:Yb/SiO_2:F$  (рис. 1), в которых слои стекла с фтором выполняли роль светоотражающих оболочек.

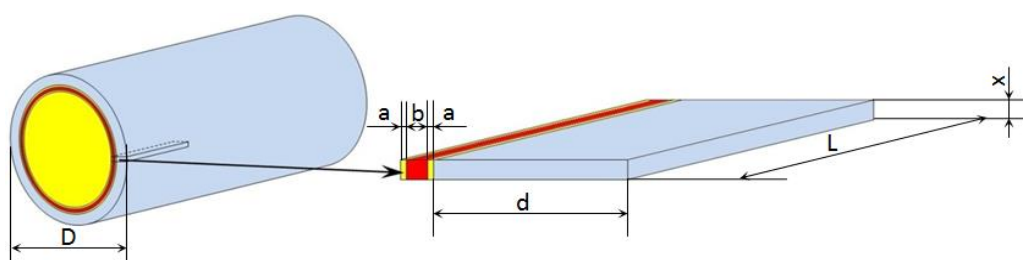


Рис. 1. Изготовление полоскового волновода с активированной сердцевиной  $D=18$  мм,  $d=1,5$  мм,  $L=20$  мм,  $x=150$  мкм,  $a=30$  мкм,  $b=150$  мкм.

Первая группа полосковых световодов (далее обозначенных «uf» от unfused) вырезалась из участка трубки с не проплавленными слоями, структура стекла в которых была сформирована исключительно в процессе плазмохимического осаждения при

температуре внешней стенки опорной трубки 1150 - 1170 °С. Вторая группа образцов (далее «f» от fused) была получена из той же трубки после ее прогрева снаружи при вращении в пламени продольно движущейся водород-кислородной горелки при температуре внешней поверхности ~1600 °С. Дополнительно исследовался образец #7f, который был получен из полностью сколлапсированной в стержень (преформу) трубки с осажденной SPCVD-структурой. Из этой заготовки было вытянуто оптическое волокно внешним диаметром 125 мкм и активированной сердцевиной диаметром ~17 мкм, в котором спектр потерь был получен с помощью стандартного метода «облома».

На рис. 2 представлены изображения участков отполированных боковых плоскостей активированного стекла сердцевины полосковых волноводов до и после проплавления структуры при 100 000 кратном увеличении на электронном микроскопе (SEM-изображения).

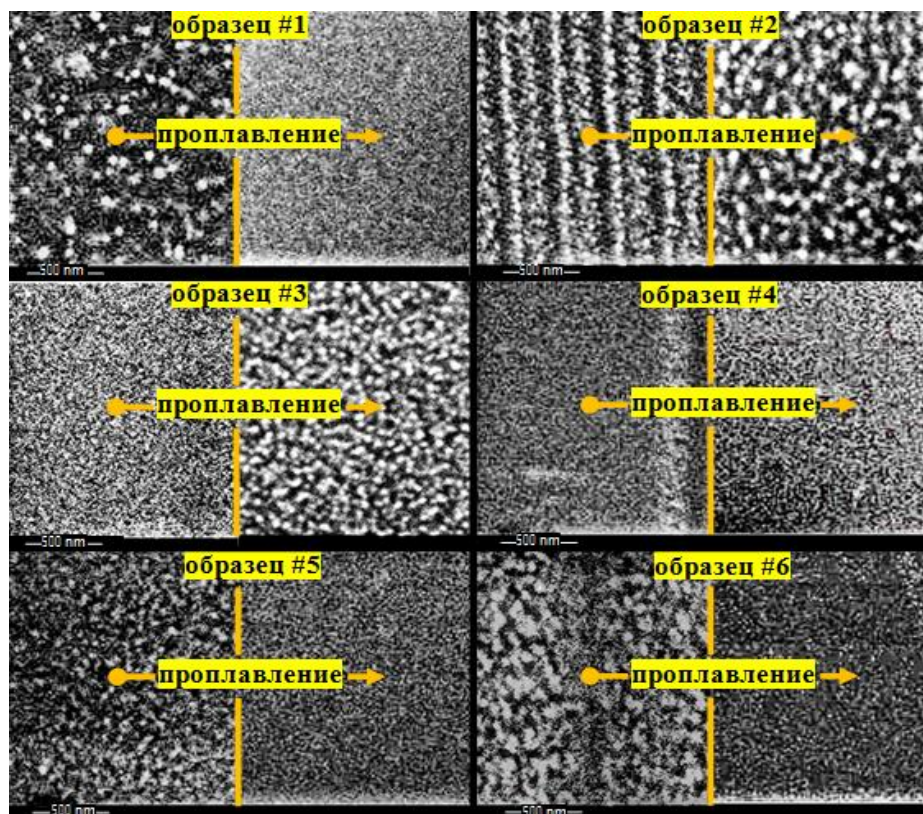


Рис. 2. SEM-изображение активного слоя полоскового оптического волновода для образцов ##1-6 до (слева) и после (справа) проплавления.

Более светлые области на изображениях соответствуют более высокой концентрации Yb. Данные рентгеновского микроанализа активного слоя для этих образцов суммированы в таблице 1. Было установлено, что отношение атомных концентраций Yb и P в среднем по образцу 3' сохраняется и внутри кластера и, как



видно из таблицы, близко к единице. Это свидетельствует в пользу того, что кластер состоит из вещества, близкого по составу к  $\text{YbPO}_4$ , что подтверждает полученная ТЕМ-электронограмма участка с кластерами. С ее помощью нами были рассчитаны межплоскостные расстояния кристаллов в кластерах, которые в пределах экспериментальной погрешности совпали с соответствующими значениями межплоскостных расстояний кристалла  $\text{YbPO}_4$  [8].

Таблица 1. Химический состав исследуемых образцов<sup>1</sup>.

Образец	Концентрация Yb, ат. %	Концентрация P, ат. %	Концентрация Al, ат. %	Используемый метод
1uf	0,043±0,012	–	–	Рентгеновский микроанализ
1f	0,054±0,012	–	–	
2uf	0,19±0,01	–	Следы	
2f	0,16±0,01	–	Следы	
3uf	0,22±0,03/0,51±0,03	0,26±0,03/0,55±0,03	–	
3f	0,20±0,03/0,45±0,03	0,24±0,03/0,53±0,03	–	
3'uf	1,41±0,04	1,59±0,07	–	
3'f	1,25±0,04	1,34±0,07	–	
4uf	0,068±0,006	0,16±0,02	0,43±0,04	
4f	0,057±0,004	0,15±0,02	0,37±0,03	
5uf	0,37±0,04	Следы	1,03±0,05	
5f	0,24±0,03	Следы	0,70±0,04	
6uf	0,15±0,02	0,12±0,01	0,67±0,05	
6f	0,13±0,02	0,11±0,01	0,59±0,04	
7f	0,0040	–	–	

<sup>1</sup>Два значения в клетке, разделённые знаком «/», обозначают, соответственно, среднюю концентрацию элементов во всём образце и среднюю концентрацию этих же элементов в высококонцентрированном слое толщиной 20 мкм.

Как следует из рис. 2, в синтезированных методом SPCVD стеклах кластеры могут присутствовать и в образцах, номинально не подвергавшихся проплавлению. Это связано с тем, что в процессе плазмохимического осаждения температура стекла вблизи внутренней поверхности стенки опорной трубки может быть заметно выше измеряемой температуры внешней стенки, благодаря выделению энергии при экзотермических реакциях ассоциации атомов кислорода и хлора на внутренней поверхности трубки. Такое тепловыделение может вызвать локальное проплавление осаждаемых приповерхностных слоёв стекла.

Спектры пропускания полученных полосковых волноводов регистрировались с

использованием галогенной и дейтериевой ламп в качестве источников света. Излучение от ламп с помощью линз вводилось в отрезок стандартного оптического волокна с сердцевиной диаметром 105 мкм, подстыкованного к торцу исследуемого волновода. С противоположного торца прошедшее через волновод излучение доставлялось до спектрометра при помощи отрезка оптического волокна с чисто кварцевой сердцевиной.

Для возбуждения люминесценции использовались лазерные диоды мощностью до 3,5 Вт в непрерывном режиме, излучающие на длинах волн в районе 903-905 (ЛД904) и 964-970 нм (ЛД967). Излучение накачки подводилась через торец к сердцевине полоскового волновода с использованием волокна с чисто кварцевой сердцевиной диаметром 105 мкм. Излучение люминесценции через боковую поверхность волновода с помощью линзы вводилось в оптическое волокно с чисто кварцевой сердцевиной диаметром 200 мкм и передавалось к входной щели спектрометра.

**В третьей главе** анализируются полученные нами спектры потерь исследуемых волноводов. На рис. 3 представлены спектры коэффициентов потерь  $\alpha$ , определенных через логарифм отношения интенсивностей света  $I_0$  и  $I$  на входе и выходе из волновода:

$$\alpha = -(10/L) \cdot \lg(I/I_0), \text{ где } L \text{ – длина волновода.}$$

В интервале длин волн от 320 до 1050 нм можно выделить два основных источника потерь. Это полоса поглощения ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и рассеяние. Из спектров рэлеевского рассеяния были получены оценки размеров рассеивающих центров. Для этого было использовано приближение Рэлея [9]:

$$\alpha = C/\lambda^4, \quad C = 240 \cdot \lg(e) \pi^3 n_{med}^4 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \frac{NV^2}{\lambda^4}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина волны света в вакууме,  $n_{med}$  – показатель преломления среды,  $m$  – относительный показатель преломления прозрачного вещества рассеивающего кластера в окружающей среде,  $N$  – концентрация кластеров,  $V$  – объем рассеивающего кластера.

С помощью простых арифметических преобразований можно получить, что

$$d = \sqrt[3]{\frac{C \rho_{cl} N_A (m^2 + 2)^2}{40 \lg(e) \pi^4 n_{med}^4 \mu_{cl} N_{Yb} (m^2 - 1)^2}}, \quad n_0 = \frac{C \rho_{cl}^2 N_A^2 (m^2 + 2)^2}{240 \lg(e) \pi^3 n_{med}^4 \mu_{cl}^2 N_{Yb} (m^2 - 1)^2}, \quad (2)$$

где  $\rho_{cl}$  – плотность вещества кластера,  $N_A$  – число Авагадро,  $\mu_{cl}$  – молярная масса вещества кластера, взятая в расчёте на один ион иттербия,  $N_{Yb}$  – средняя концентрация ионов  $Yb^{3+}$  в материале,  $d$  – средний диаметр рассеивающих центров,  $n_0$  – число активных центров в среднем приходящихся на один кластер.

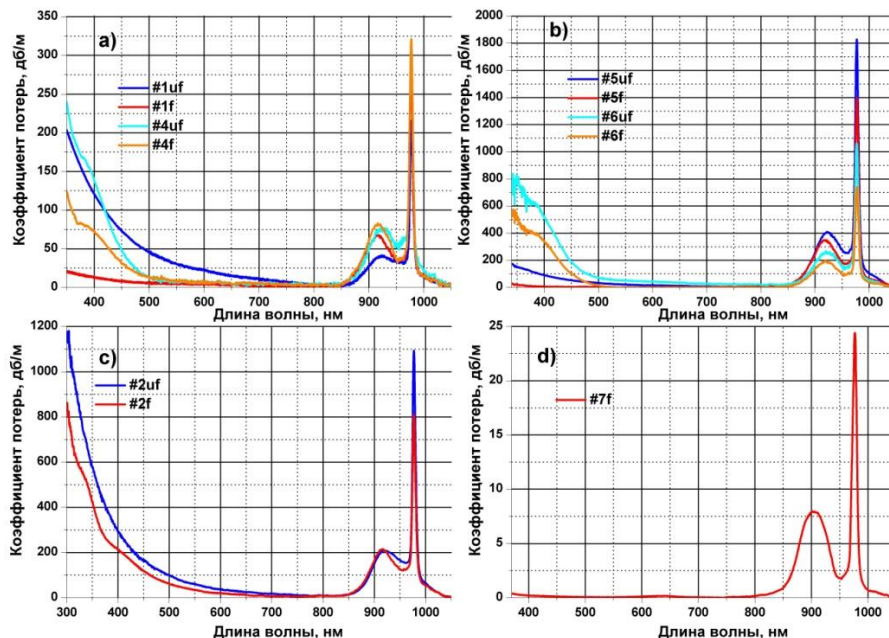


Рис. 3. Спектры потерь исследованных образцов: а) – #1 и #4, б) – #5 и #6, с) – #2 и d) – #7) в области длин волн от 300 до 1050 нм.

Выделяя область, где можно пренебречь поглощением, и используя аппроксимацию зависимостью (1) с последующим использованием формул (2) мы получили средний диаметр кластерных включений и число активных центров, для образцов с близким химическим составом (Таблица 2). Видно, что в стеклах, прошедших стадию проплавления и не имеющих дополнительных добавок в виде Al и P, при концентрации Yb менее 0,2 ат. % средний размер кластеров меньше, чем в соответствующих образцах, не подвергавшихся проплавлению.

Из сравнения формы спектров поглощения ионов  $Yb^{3+}$  можно заключить, что с увеличением в стекле содержания Al и уменьшением содержания Yb уменьшается относительная доля Yb в кластерах, то есть сокращается число активных ионов, приходящихся на единицу объёма кластера. Совместное присутствие Al и P в таких стеклах приводит к уменьшению среднего размера кластеров в результате проплавления, что вызывает резкое уменьшение потерь на рассеяние в коротковолновой части спектра.

Таблица 2. Средний диаметр кластеров и среднее число ионов в них в образцах ##1-2 и 7.

Образец	Средний диаметр кластеров, нм	Среднее число ионов в одном кластере
1uf	22	112 800
1f	10	9200
2uf	17	48 500
2f	15	34 500
7f	7	3 200

В четвёртой главе анализируются спектры и кинетика одноионной и кооперативной люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в полученных стеклах. Для представления спектра кооперативной люминесценции [10] обычно используют свертку спектра люминесценции уединенного иона [11]:

$$F_{coop}(E) \sim \int f(E')f(E-E')dE', \quad (3)$$

где  $F_{coop}(E)$  – функция распределения вероятности кооперативной люминесценции,  $f(E)$  – функция распределения вероятности перехода для одноионной люминесценции.

Дополнительным признаком кооперативного процесса может служить кинетика затухания люминесценции со временем релаксации вдвое меньшим времени релаксации одноионного процесса [10].

Рис. 4 иллюстрирует характерные для различных образцов синтезированного стекла нормированные на максимум спектры одноионной стационарной люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  при накачке на длинах волн 903 и 964 нм.

Видно, что в некоторых образцах спектры люминесценции при накачке на 903 и 964 нм существенно различались, что особенно заметно для спектров образца #3f. Это различие мы связываем с одновременным присутствием ионов иттербия с сильными различиями в симметрии ближайшего окружения, которое связано с разделением фаз.

При накачке на длине волны 967 нм одноионная люминесценция имеет характерные для  $\text{YbPO}_4$  полосы на 10000 и 10160  $\text{cm}^{-1}$  (длины волн, соответственно, 1000 и 984 нм) [9]. В то же время спектр люминесценции при накачке на 904 нм гораздо ближе по своей форме к спектрам, полученным в образцах, где отсутствовали дополнительные добавки в виде Al или P, либо содержание Al превышало содержание P. Такое совпадение свидетельствует о том, что за эту люминесценцию, в основном, отвечают центры, близкие по структуре и составу к центрам в оксидах или силикатах иттербия.

На рис. 5 показаны нормированные спектры кооперативной люминесценции, а также соответствующие им свертки одноионной люминесценции, рассчитанные при помощи соотношения (3).

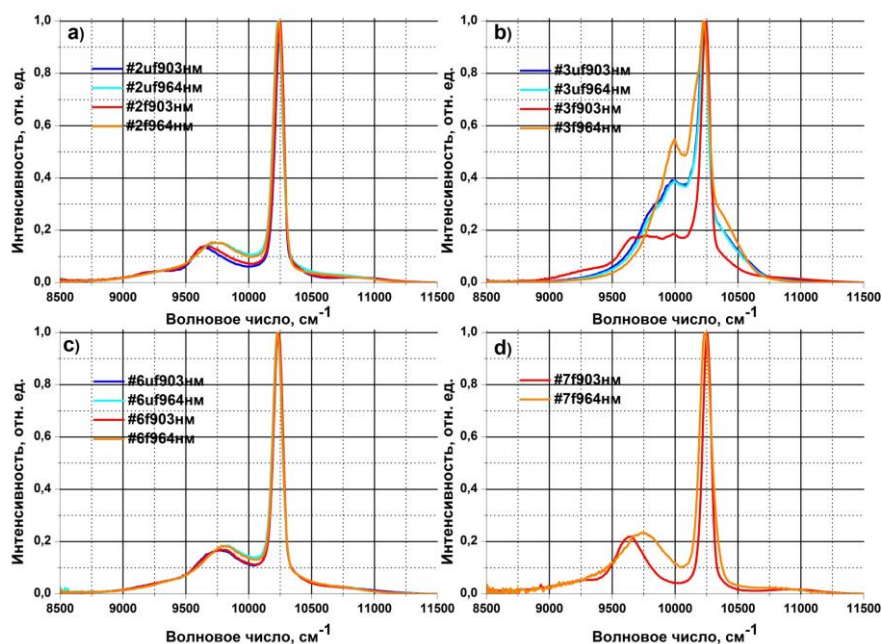


Рис. 4. Спектры ИК люминесценции исследуемых образцов: а) – #2 б) – #3 с) – #6 d) – #7 (подпись кривых состояла из: номер образца/длина волны возбуждения. Мощность излучения ЛД904 составляла ~99 мВт, а ЛД967 – ~63 мВт).

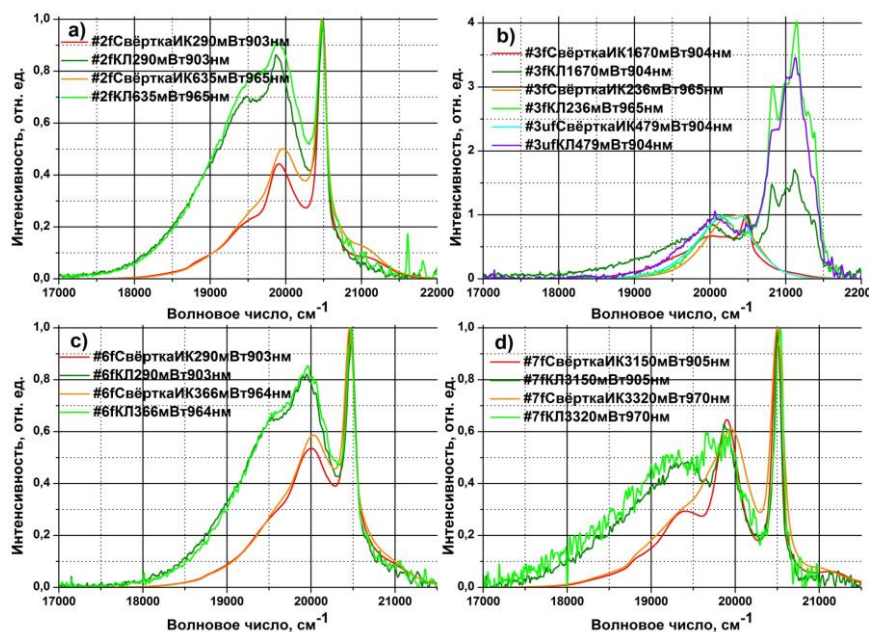


Рис. 5. Сравнение сверток спектров ИК люминесценции с экспериментально измеренными спектрами кооперативной люминесценции. а) – #2 б) – #3 с) – #6 d) – #7 (подпись кривых состояла из: номер образца/указание источника получения результата (КЛ – экспериментально измеренный спектр, СвёрткаИК – свёртка спектра ИК люминесценции)/мощность возбуждающего излучения/длина волны возбуждения).

Видно достаточно хорошее совпадение результатов эксперимента и расчета. Особенностью образца #3 является присутствие следов тулия в синтезированном стекле. На это указывает полоса люминесценции в районе  $21000\text{ см}^{-1}$  (476 нм), которая связана с переходом иона  $\text{Tm}^{3+} \text{ } ^1\text{G}_4 \rightarrow \text{}^3\text{H}_6$ , возбуждение которого возможно за счёт безызлучательного переноса энергии от ионов  $\text{Yb}^{3+}$  [12].

На рис. 6 представлены полученные нами кинетические кривые затухания люминесценции для некоторых образцов.

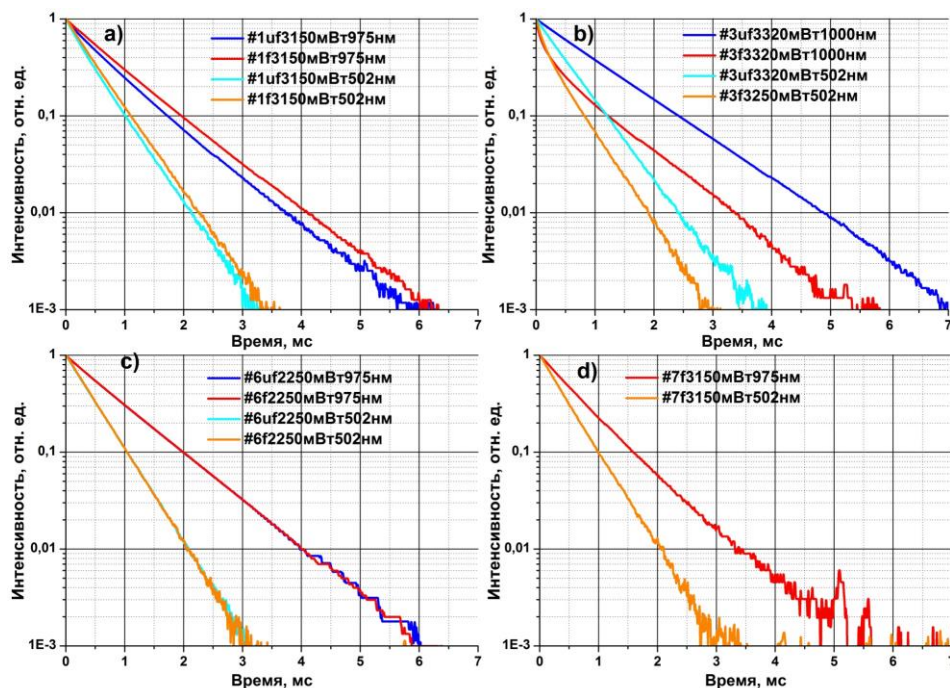


Рис. 6. Кинетические кривые для некоторых образцов в полулогарифмическом масштабе: а) – #1 б) – #3 в) – #6 г) – #7 (подпись кривых состояла из: номер образца/мощность возбуждающего излучения/длина волны измерения. Данные для образцов #1 и ##6-7 были получены при возбуждении на длине волны 905 нм, а для образца #3 – 967нм).

Наиболее заметное изменение формы кинетической кривой в результате проплавления наблюдалось для образца #3. Причиной этого является увеличение вероятности безызлучательных переходов в результате описанного выше разделения фаз и кристаллизации кластеров. Отметим, что проплавление образцов ##5-6 практически никак не изменяет время жизни люминесценции, но существенно уменьшает средний размер кластеров. Это связано, вероятнее всего, с аморфностью кластеров в этих образцах, что затрудняет безызлучательный перенос энергии между заключенными в них ионами иттербия.

Как видно из рис. 6а, отношение времени жизни одноионной люминесценции к

времени жизни кооперативной несколько меньше 2. Это можно объяснить одновременным возбуждением ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , локализованных в различном ближайшем окружении и поэтому обладающих разными константами скоростей релаксации.

На рис. 7 представлена зависимость среднего времени жизни возбужденного состояния  $\text{Yb}^{3+}$  для образцов ##1-2 и 7, определенного по кинетики затухания интенсивности люминесценции на длине волны 975 нм, от диаметра кластера, расчёт которого представлен в Таблице 2.

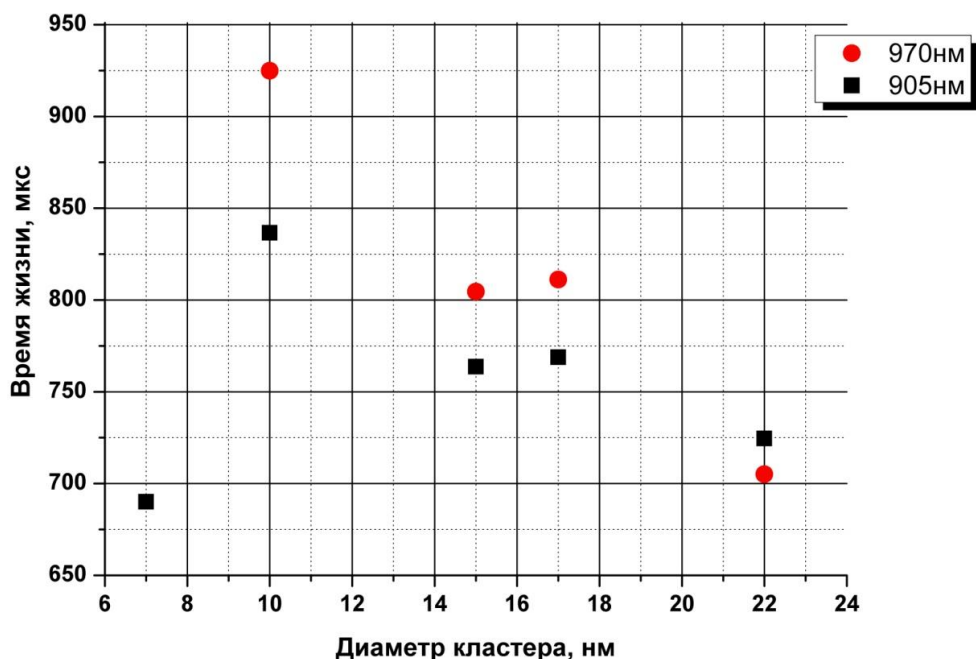


Рис. 7. Среднее время жизни возбужденного состояния в зависимости от среднего диаметра кластера в образцах ##1-2 и #7 при накачке лазерными диодами излучающими на 905 и 970 нм.

Опираясь на размер кластеров, а не на среднюю концентрацию центров люминесценции в стекле, на основе модели безызлучательных процессов переноса [13-15] можно качественно объяснить уменьшение среднего времени жизни ионов-доноров, при увеличении среднего размера кластеров, за счёт роста числа ионов-акцепторов в такой структуре.

Найденный экспериментально факт уширения линий ИК люминесценции с увеличением мощности возбуждающего излучения показывает, что существенное воздействие на интенсивность нагрева при возбуждении ионов  $\text{Yb}^{3+}$  оказывает объём кластеров. В частности, при равных концентрациях активатора и плотностях мощности накачки температура кластеров возрастает с увеличением их объёма.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в диссертационной работе результаты можно сформулировать следующим образом:

- 1) С использованием плазмохимического метода изготовлена и экспериментально исследована серия оптических волноводов на основе аморфного диоксида кремния с различным содержанием Al, P и Yb в составе стекла световедущей сердцевины.
- 2) Показано, что нагрев аморфного диоксида кремния с примесями Yb и P в равных атомарных концентрациях до температуры  $\sim 1600$  °C, приводит к более чем 10-тикратному увеличению среднего объёма кластеров, часть которых является кристаллами ортофосфата иттербия ( $\text{YbPO}_4$ ).
- 3) Показано, что проплавление аморфного диоксида кремния с иттербием, содержащего в своем составе также Al и P, приводит к уменьшению среднего размера рассеивающих кластеров, состав которых близок к  $\text{AlPO}_4$  с растворенными в нем ионами  $\text{Yb}^{3+}$ . Время жизни возбуждения ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , локализованных в таких кластерах, не зависит от их размера. Увеличение концентрации Al и уменьшение концентрации Yb, а также проплавление приводят к уменьшению доли Yb в составе кластеров.
- 4) Показано, что в синтезированных кварцевых стеклах с ионами  $\text{Yb}^{3+}$  присутствуют несколько типов центров люминесценции, параметры которых различаются. Наиболее значительные различия наблюдаются в стеклах с фосфором, прошедших стадию проплавления. Установлено, что причиной этого является распределение ионов иттербия в результате проплавления между кластерами с различным фазовым составом.
- 5) Обнаружено отличие отношения времен затухания одноионной и кооперативной люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  от теоретического значения, равного 2. Предложено качественное описание возможной причины этого отличия, которая связана с взаимодействием ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , локализованных в структуре кластера с различным ближайшим окружением и поэтому обладающих существенно различными временами затухания одноионной люминесценции.
- 6) Впервые дано качественное объяснение влияния размера кластеров на кинетику люминесценции в диоксиде кремния без дополнительных добавок, легированном только иттербием, и установлено, что наибольшее время жизни достигается при размере кластера около 10-ти нм.



## ПУБЛИКАЦИИ

- 1) E.A. Savelev and K.M. Golant, «Influence of fusing on the uniformity of the distribution of Yb<sup>3+</sup> ions and the formation of clusters in silica with phosphorus admixture synthesized by SPCVD», *Optical Materials Express* 5(10), 2337-2346 (2015).
- 2) E.A. Savel'ev, A.V. Krivovichev, K.M. Golant, «Clustering of Yb in silica-based glasses synthesized by SPCVD», *Optical Materials* 62, 518-526 (2016).
- 3) E.A. Savel'ev, A.V. Krivovichev, V.O. Yarpaskurt, K.M. Golant, «Luminescence of Yb<sup>3+</sup> ions in silica-based glasses synthesized by SPCVD», *Optical Materials* 64, 427-435 (2017).
- 4) А.С. Шикин, Е.А. Савельев, «Кооперативная люминесценция ионов Yb<sup>3+</sup> в канальных волноводах на основе диоксида кремния», *Нелинейный мир* 2, 38-39, (2014).
- 5) Е.А. Савельев, К.М. Голант, «Влияние проплавления на однородность распределения ионов Yb<sup>3+</sup> и образование кластеров в кварцевом стекле с фосфором, синтезированном методом SPCVD», *Нелинейный мир* 1, 53-54 (2016).
- 6) К.М. Golant, A.S. Shikin, E.A. Savelyev, «Cooperative luminescence of Yb<sup>3+</sup> ions in fused and unfused silicon dioxide», ICG Prague, The 23<sup>rd</sup> International Congress on Glass, Prague, Czech Republic, book of abstracts p.82, 2013.
- 7) E.A.Savelyev, A.S.Shikin, K.M.Golant, «Cooperative photoluminescence of Yb<sup>3+</sup> ions in silica based channel waveguides», International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO) Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT) Moscow, Russia, 2013.
- 8) Е.А. Савельев, А.С. Шикин, К.М. Голант, «Кооперативная фотолюминесценция ионов Yb<sup>3+</sup> в диоксиде кремния», II Всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике, сборник научных трудов, стр. 107-108, 2013.
- 9) E.A. Savel'ev and K.M. Golant, «Influence of fusing on the uniformity of the distribution of Yb<sup>3+</sup> ions and the formation of clusters in silica with phosphorus admixture synthesized by SPCVD», V Международная конференция по фотонике и информационной оптике сборник научных трудов, стр.101-102, Москва, 2016.
- 10) Е.А. Савельев, А.С. Шикин, К.М. Голант, «Кооперативная люминесценция ионов Yb<sup>3+</sup> в канальных волноводах на основе диоксида кремния», Труды 56-й научной конференции МФТИ Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных наук в современном информационном обществе» Всероссийской молодежной научно-инновационной конференции «Физико-математические науки: актуальные проблемы и их решения», стр. 27-28, 2013.

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. Fomin, M. Abramov, A. Ferin, A. Abramov, D. Mochalov, N. Platonov, and V. Gapontsev, 10 kW single-mode fiber laser, presented at 5th International Symposium on High-Power Fiber Lasers and Their Applications, St. Petersburg, June 28-July 1, 2010.
2. O. V. Butov, Andrey A. Rybaltovsky, A. P. Bazakutsa, K. M. Golant, M. Yu. Vyatkin, S. M. Popov, and Y. K. Chamorovskiy, 1030 nm Yb<sup>3+</sup> distributed feedback short cavity silica-based fiber laser, *Journal of the Optical Society of America B* 34(3), A43-A48 (2017).
3. V. Petit, T. Okazaki, E.H. Sekiya, R. Bacus, K. Saito, and A.J. Ikushima, Characterization of Yb<sup>3+</sup> clusters in silica glass preforms, *Optical Materials* 31(2), 300-305 (2008).
4. T. Deschamps, N. Ollier, H. Vezin, and C. Gonnet, Clusters dissolution of Yb<sup>3+</sup> in codoped SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass fiber and its relevance to photodarkening, *The Journal of Chemical Physics* 136(1), 014503–014503-4 (2012).
5. P. Barua, E.H. Sekiya, K. Saito, and A.J. Ikushima, Influences of Yb<sup>3+</sup> ion concentration on the spectroscopic properties of silica glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354(42–44), 4760–4764 (2008).
6. M. J. F. Digonnet, *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers* (CRC Press, 2001).
7. K. M. Golant, Surface plasma chemical vapor deposition: 20 years of application in glass synthesis for lightguides (a review), presented at the XXI International Congress on Glass, Strasbourg, France, 2007.
8. Z. Xu, P. Ma, C. Li, Z. Hou, X. Zhai, S. Huang and J. Lin, Monodisperse core-shell structured up-conversion Yb(OH)CO<sub>3</sub>@YbPO<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> hollow spheres as drug carriers, *Biomaterials* 32, 4161-4173 (2011).
9. E. Nakazawa and M. Hirano, Ion–Ion and Ion–Lattice Interactions in the Optical Spectra of YbPO<sub>4</sub> Crystal, *Journal of the Physical Society of Japan* 80(1), 014713-014713-6 (2011).
10. E. Nakazawa and S. Shionoya, Cooperative Luminescence in YbPO<sub>4</sub>, *Physical Review Letters* 25(25), 1710–1712 (1970).
11. Ph. Goldner, F. Pelle, D. Meichenin, and F. Auzel, Cooperative luminescence in ytterbium-doped CsCdBr<sub>3</sub>, *Journal of Luminescence* 71(2), 137–150 (1997).
12. D. A. Simpson, W. E. K. Gibbs, S. F. Collins, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, P. Peterka, and G. W. Baxter, Visible and near infra-red up-conversion in Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped silica fibers under 980 nm excitation, *Optics express* 16(18), 13781–13799 (2008).
13. J. Hoshen, R. Kopelman, Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm, *Physical Review B* 14(8), 3438 – 3445 (1976).
14. J. Hoshen, R. Kopelman, E. M. Monberg, Percolation and cluster distribution. II. Layers, variable-range interactions, and exciton cluster model, *Journal of Statistical Physics* 19(3) 219 – 242 (1978).
15. R. Kopelman, E. Monberg, J. Newhouse, F. Ochs, Variable range cluster model of exciton migration: Dimensionality and critical exponents for naphthalene, *Journal of Luminescence* 18–19, 41 – 46 (1979).