

**Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого**  
**Высшая школа прикладной физики и космических технологий**  
**Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций**

На правах рукописи

**Клинков Виктор Артемович**

Тема научно-квалификационной работы (диссертации):  
«Спектрально-люминесцентные свойства активированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$   
фторалюминатных и свинцово-висмут-галлиевых стекол»

Направление подготовки      03.06.01 Физика и астрономия

---

*Код и наименование*

Направленность                03.06.01\_04 Физическая электроника

---

*Код и наименование*

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

Об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Научный руководитель:

доцент, д. ф.-м. н.,

профессор

Сударь Н. Т.

Санкт Петербург  
2018

Научно-квалификационная работа выполнена в Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого, Высшей школе прикладной физики и космических технологий, Институте физики, нанотехнологий и телекоммуникаций

Директор ВШПФиКТ:

к. т. н., доц.,  
Величко Елена Николаевна

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., доц.,  
Сударь Николай Тобисович

Рецензент:

к. ф.-м. н., с. н. с.  
ФТИ им. Иоффе  
Черняев Антон Валентинович

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

Прогресс в развитии современной электроники неразрывно связан с расширением элементной базы и миниатюризацией, а также с выделением отдельных направлений электроники, сочетающих в принципах своей работы химические, оптические, физические и квантовые явления. Явление люминесценции как стоксовой, так и антистоксовой широко используется в оптоэлектронных устройствах, в частности в лазерах, волоконных оптических усилителях, детекторах электронных пучков, конверторах излучения, устройствах визуализации ИК- и рентгеновского излучения. Благодаря высокой степени объединения оптики и электроники, в последние годы наблюдается повышенный интерес в области интегральной электроники и оптоэлектроники к исследованиям направленным на изучение и практическое применение новых многофункциональных стеклообразных оптических матриц, позволяющих создавать материалы с комплексом спектрально-люминесцентных свойств, которые невозможно получить в классических кристаллических структурах. Важной особенностью таких материалов является возможность изменения в широких диапазонах их свойств с помощью вариаций состава и концентраций составляющих компонентов. Широко известным примером стеклообразных оптических материалов, получившим массовое применение в оптоэлектронике, фотонике и лазерной технике, являются стеклообразные материалы, активированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ).

Свойства активированных стеклообразных материалов определяются в рамках системы «стеклообразная матрица - активатор». Благодаря ключевой особенности структуры стекла: отсутствие дальнего порядка, в присутствии ближнего порядка координационных групп атомов, в стеклообразном состоянии удастся достичь нестехиометрические соединения компонентов, которые невозможно получить в кристаллическом состоянии, что позволяет

создавать новые оптические материалы с комплексом уникальных свойств. В совокупности с возможностью массового производства, стеклообразные материалы имеют преимущества перед кристаллическими материалами.

Последние годы отмечается существенный рост числа фундаментальных и прикладных работ, посвященных исследованиям новых активированных ионами редкоземельных элементов неклассических стеклообразных систем, в том числе на основе галогенидов и тяжелых элементов. Интерес к указанным стеклообразным матрицам обусловлен их преимуществами перед коммерческими силикатными и фосфатными стеклами по спектрально-люминесцентным, химическим и генерационным свойствам. Стоит также отметить, что предельная концентрация ионов активаторов в стекле определяется типом стеклообразной матрицы. Предельная концентрация ионов-активаторов для кварцевого стекла имеет существенно меньшие значения, чем для стекол на основе тяжелых металлов и галогенидов. Высокие концентрации ионов-активаторов могут приводить как к структурным изменениям (перестройка локального окружения РЗИ, кристаллизация), так и кооперативным процессам, которые обусловлены взаимодействием возбужденных ионов друг с другом или с невозбужденными ионами. К таким процессам относятся: миграция и кумуляция энергии возбуждения, сенсбилизация люминесценции, концентрационное тушение, нелинейное тушение люминесценции, кооперативное поглощение и испускание, комбинационное возбуждение. Эффективность протекания кооперативных процессов в значительной мере зависит от типа стеклообразной матрицы. Кооперативные процессы оказывают большое влияние на спектрально-люминесцентные свойства материалов, причем в как положительную, так и отрицательную сторону [1], именно поэтому изучение подобных процессов носит фундаментальную значимость для оптического материаловедения, лазерной физики и фотоники.

Среди редкоземельных элементов в качестве активатора наибольшую практическую значимость представляют ионы эрбия, благодаря наличию стоксовой люминесценции в ИК-области спектра около 1.5 мкм, а также антистоксовой люминесценции (апконверсии) в видимой области спектра. В частности, в телекоммуникационных линиях связи используются волоконно-оптические усилители на основе стекла, активированного ионами эрбия (Erbium-Doped Fiber Amplifier - EDFA) для усиления сигнала в спектральной области 1.5 – 1.6 мкм.

Другим важным параметром, влияющим на генерационные свойства и определяемым стеклообразной матрицей, является ширина спектра люминесценции ионов-активатора. Значение полуширины сечения вынужденного излучения ионов эрбия на полувывсоте в области 1.5 мкм для кварцевого волокна составляет порядка 30-40 нм. Для некоторых классов стекол, например, на основе фторидов, теллура и оксидов тяжелых металлов, эти значения могут достигать 60 - 90 нм. Последнее обстоятельство приводит к тому, что полуширина спектра усиления для упомянутых материалов имеет большее значение, что позволяет увеличить количество информационных каналов в элементах интегральной электроники на их основе.

На сегодняшний день существует острая практическая необходимость в волоконных и микрочип лазерах, работающих в спектральной области 2.6 – 3.2 мкм. Данная область имеет широкую сферу применения: от лазерной микрохирургии до экологического мониторинга. Одним из основных источников лазерного излучения в области ~ 3 мкм являются активированные ионами эрбия кристаллы и стекла [2].

Основная особенность указанного спектрального диапазона заключается в том, что на нее приходится область поглощения ОН-группировок, которые присутствуют в виде примеси во всех кислородсодержащих стеклообразных материалах. Таким образом, получение лазерной генерации в таких средах усложнено и имеет низкую эффективность

[3]. Другим важным обстоятельством, сказывающимся на вероятности осуществления люминесценции в области 2.7 мкм является мультифононная релаксация, которая зависит от максимального значения высокочастотной границы колебательного спектра матрицы [4]. В связи с выше указанным, исследования в данной области преимущественно сосредоточены около фторидных и других низкофононных стеклообразных систем. Впервые лазерная генерация около 2.8 мкм в активированных ионами эрбия фторцирконатных стеклах была получена Сандроком в 1999 [5]. В 2015 году Винсент с группой исследователей на основе фторцирконатного стекла активированного ионами эрбия продемонстрировал волоконный лазер с выходной мощностью 30 Вт и длиной волны генерации 2938 нм. Таким образом, прогресс в данной области исследований неразрывно связан с поиском новых стеклообразных материалов, обладающих люминесценцией в области 2.7-3.0 мкм.

С целью снижения порога генерации, увеличения предельной концентрации ионов активаторов, улучшения генерационных свойств, увеличения числа спектральных каналов, а также увеличения выходной мощности и энергетических параметров активно ведутся работы по созданию и исследованию новых стеклообразных матриц альтернативных коммерческим кварцевому и фосфатному стеклам. Для решения указанных задач наиболее перспективными являются стеклообразные матрицы, характеризующиеся низкими значениями высокочастотной границы колебательного спектра  $\omega_{\max}$ . Для указанных стеклообразных матриц, у редкоземельных ионов наблюдается больше полос люминесценции, чем для стекол с высоким значением  $\omega_{\max}$ . Стеклообразные материалы на основе тяжелых металлов, а также на основе галогенидов обладают широкой областью пропускания в ИК диапазоне, а также относительно низкими значениями  $\omega_{\max}$ .

Таким образом, разработка и исследование новых активированных стеклообразных материалов на основе оксидов тяжелых металлов и фторидов является актуальным направлением исследований на стыке таких научных областей как оптическое материаловедение, физическая химия и оптоэлектроника. Исследования в области активированных стеклообразных материалов с улучшенными, относительно классических систем, спектрально-люминесцентными характеристиками являются необходимыми для создания устройств лазерной и волоконной техники нового поколения.

### **Цель и задачи исследования**

Цель исследования - установление концентрационных зависимостей спектрально-люминесцентных свойств в стеклообразных материалах на основе фторалюминатной и свинцово-висмут-галлиевой стеклообразных систем, активированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ .

Для достижения цели были решены следующие задачи:

- Проведение комплексных исследований спектроскопических свойств фторалюминатных и свинцово-висмут-галлиевых стекол, активированных ионами эрбия и иттербия;
- Расчет параметров интенсивности оптических переходов  $\Omega_i$  ( $t=2, 4, 6$ ), сил линий, вероятностей спонтанных излучательных переходов между энергетическими уровнями ионов эрбия и коэффициентов ветвления, согласно теории Джадда-Офельта;
- Измерение спектров люминесценции фторалюминатных и свинцово-висмут-галлиевых стекол в видимой, ближней и средней ИК областях;
- Установление зависимостей кинетики затухания и квантового выхода люминесценции от концентрации активатора и описание механизмов, поясняющих явления переноса энергии возбуждения и тушения люминесценции;

- Определение абсолютных значений сечений вынужденного излучения для энергетического перехода с метастабильного уровня  ${}^4I_{13/2}$  в основное состояние  ${}^4I_{15/2}$  иона эрбия;
- Определение спектров усиления/потерь и коэффициентов усиления для активированных ионами эрбия фторалюминатных и свинцово-висмут-галлиевых стекол.

### **Научная новизна работы:**

- впервые проведены исследования спектрально-люминесцентных свойств новых материалов на основе фторалюминатных и свинцово-висмут-галлиевых стеклообразных систем, с различными концентрациями ионов эрбия и иттербия;
- для стекол исследуемых составов впервые рассчитаны такие спектроскопические параметры, как параметры интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ), силы линий переходов, вероятности спонтанных излучательных переходов и коэффициенты ветвления;
- установлена корреляция между физико-химическими свойствами фторалюминатных стекол и параметрами интенсивности Джадда-Офельта;
- впервые получены спектры люминесценции фторалюминатных и свинцово-висмут-галлиевых стекол с максимумом в области 2.7 мкм, соответствующей энергетическому переходу  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ , и установлена корреляция между относительной интенсивностью люминесценции и содержанием ОН-группировок в стеклообразной матрице.

### **Теоретическая и практическая значимость**

- получены составы фторалюминатных стекол, отличающиеся рекордно низким содержанием примесей гидроксильных групп, что наряду с широкой областью пропускания (300 – 6700) нм позволяет использовать исследуемый состав для получения активных оптических волокон для ближнего и среднего



ИК диапазонов, конверторов излучения, волоконных усилителей и волноводов;

- впервые продемонстрирована возможность получения люминесценции с максимумом в области 2.7 мкм, на основе высокопреломляющей стеклообразной системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ , активированной ионами эрбия и итербия;

- показано, что полученные на основе теории Джадда-Офельта значения параметров интенсивности  $\Omega_2$  для исследованных образцов фторалюминатного стекла коррелируют со экспериментально определенными значениями молярного объема и поляризуемости фторалюминатного стекла;

- результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств фторалюминатных и свинцово-висмут-галлиевых стекол могут служить основой при создании новых лазерных материалов для высокоэффективных волоконных лазеров и оптических усилителей.

### **Апробация работы**

Результаты, полученные в работе докладывались на следующих конференциях:

«III Научно-техническая конференция с международным участием Наука Настоящего и будущего», 12 -13 марта 2015г., международная конференция «ФИЗИКА ДИЭЛЕКТРИКОВ (ДИЭЛЕКТРИКИ-2017)», Санкт-Петербург, 29 мая - 02 июня 2017 г.; международная конференция «Стекло: Наука и практика- GLASSP 2017», Санкт-Петербург 06 - 08 июня 2017 г.; международная конференция «17th International Conference, NEW2AN 2017, 10th Conference, ruSMART 2017», Санкт-Петербург, 28 – 30 августа 2017 г.; «МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ПАССИВНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ ИК ДИАПАЗОНА», Санкт-Петербург, 15 – 16 мая 2018 г.

## **Публикации:**

Основные результаты исследования содержатся в 7 работах, 4 из которых опубликованы в журналах из перечня, рекомендованных ВАК РФ, 2 в журналах, входящих в базу SCOPUS.

## **Представление научного доклада: основные положения**

1. При малых концентрациях ионы эрбия во фторалюминатном стекле приводят к «разрыхлению» структурных группировок, понижая симметрию стеклообразной сетки; при концентрации ионов эрбия  $1.05 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и  $2.1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ионы эрбия выступают в качестве ионов-модификаторов структуры, упорядочивая свое локальное окружение, что приводит к уменьшению ковалентности связи  $\text{Er} - \text{F}$  и повышению симметрии структурных группировок стекла.
2. Рост концентрации ионов эрбия с  $0.21 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  до  $2.10 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  приводит к снижению абсолютного квантового выхода и сокращению времени жизни люминесценции для всех полос стоксовой люминесценции в видимой области спектра, в следствие концентрационного тушения.
3. Во образцах фторалюминатных стекол с ростом концентрации ионов эрбия происходит депопуляция метастабильного уровня  ${}^4I_{13/2}$  в пользу энергетического уровня  ${}^4I_{11/2}$  в следствие образования парных оптических центров ионов эрбия.
4. Введение в состав свинцово-висмут-галлиевых стекол со-активатора иттербия приводит к уменьшению эффекта тушения люминесценции, в следствие обратного переноса энергии возбуждения от ионов эрбия к ионам иттербия.

## Содержание работы

Во введении обосновываются актуальность проблемы исследованной в рамках диссертации, а также возможные области применения полученных результатов, формулируется цель, задачи и положения, выносимые на защиту.

В первой главе описываются существующие подходы к анализу спектрально-люминесцентных свойств оптических материалов, физические механизмы, лежащие в основе явления фотолюминесценции, механизмы расщепления  $4f^n$ -конфигурации ионов РЗЭ в кристаллических матрицах, краткое содержание теории  $4f-4f$  переходов. На основе анализа литературных данных определены основные факторы, влияющие на люминесцентные характеристики активированных стеклообразных материалов, описаны процессы трансформации энергии в оптически активных центрах, кооперативные процессы, а также процессы нелинейного и линейного тушения люминесценции, в том числе на примесях гидроксильных групп.

Во второй главе описана методическая часть, включающая в себя методы получения фторалюминатных и свинцово-висмут-галлиевых стекол, а также методы исследования физико-химических, спектрально-люминесцентных свойств, способы расчета содержания примесей гидроксильных групп на основе значений коэффициента поглощения, алгоритм вычисления параметров интенсивности  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ), сил линий переходов, вероятностей излучательных переходов и коэффициентов ветвления, описывается процедура вычисления абсолютных значений сечений вынужденного излучения для энергетического перехода  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  иона эрбия, в соответствии с методом МакКамбера и процедуры, предложенной Минескалко. Кроме этого, описан метода расчета спектров усиления/потерь для основного излучательного перехода иона эрбия  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

В третьей главе изложены результаты проведенных измерений фторалюминатных стекол, активированных ионами эрбия: концентрационные зависимости физико-химических и спектрально-люминесцентных свойств. На

рис. 1 приведены спектры поглощения образцов фторалюминатных стекол в области 2400 — 3200 нм, поглощение в данной области обусловлено наличием примесей гидроксильных группировок в стекле. Результаты расчета концентрации ОН-групп  $N_{OH}$  в образцах фторалюминатного стекла приведены в таблице 1. Полученные значения  $N_{OH}$  свидетельствуют о рекордно низком содержании гидроксильных группировок по сравнению с другими классами стекол.

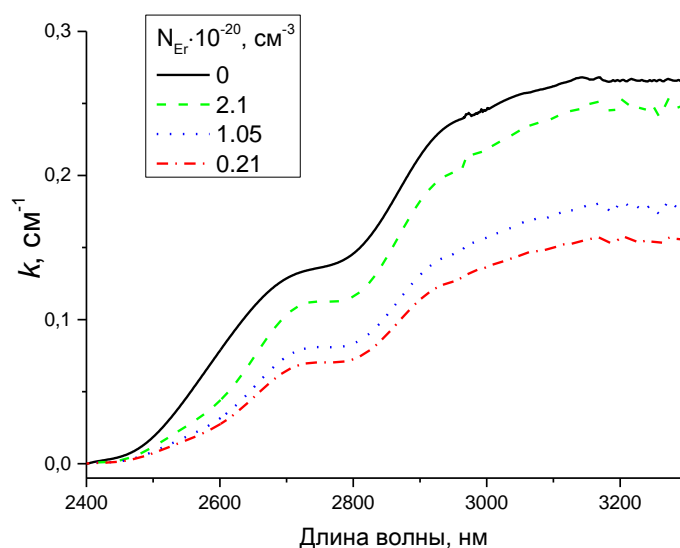


Рис. 1. Спектры поглощения в образцах фторалюминатного в области 2400 — 3200 нм

На основе значений коэффициентов поглощения, обусловленных внутриконфигурационными переходами  $4f^n - 4f^n$  иона  $Er^{3+}$  проведена проверка выполнения закона Бугера — Ламберта — Бера для наиболее интенсивных полос оптического поглощения, в том числе для сверхчувствительных переходов. На рис. 2 представлены получившиеся концентрационные зависимости.

Таблица 1

Образец, №	1	2	3	4
$N_{Er} \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$	0	0.21	1.05	2.10
$k, \text{ см}^{-1}$	0.269	0.178	0.188	0.247
$N_{OH} \cdot 10^{18}, \text{ см}^{-3}$	3.297	2.185	2.310	3.028

На основе полученных линейных зависимостей и отсутствии уширения и смещения полос поглощения сделан вывод о гомогенности распределения

ионов активатора в стеклообразной сетке. Известно, что большая часть переходов, обнаруженных у РЗИ имеют электродипольную природу, несмотря на то, что такие переходу между уровнями одной конфигурации на подчиняются правилу отбора по четности [6, 7]. Данный запрет снимается за счет взаимодействия РЗИ с локальным окружением. Для описания интенсивности переходов используется подход, предложенный Джаддом и Офельтом [6, 7].

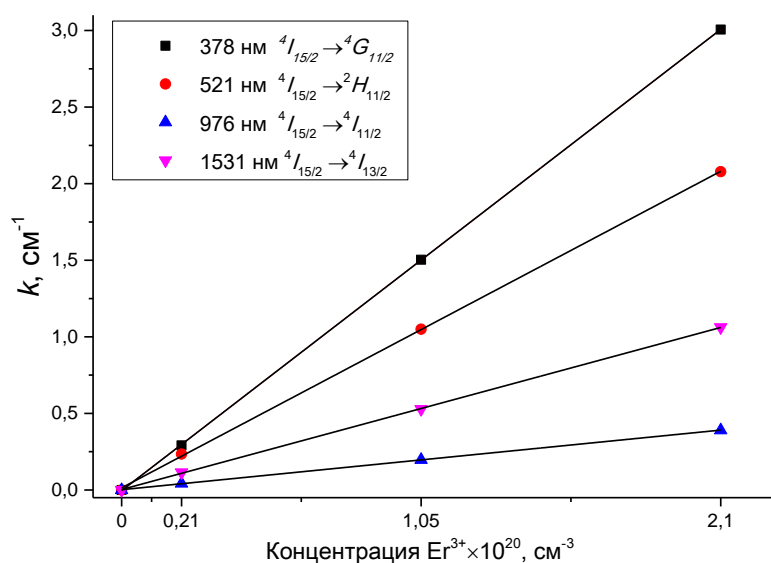


Рис. 2. Концентрационный зависимости коэффициента оптического поглощения  $k$  для полос поглощения с максимумами 378, 521, 976 и 1531 нм

В соответствии с теорией Джадда-Офельта, интенсивность излучения РЗИ зависит только от активируемой матрицы, и вся информация о ней заключена в параметрах интенсивности:  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ . Люминесцентные характеристики в основном определяются природой редкоземельного элемента, а стеклообразная матрица, активированная им, воздействуя своим кристаллическим полем влияет на положения максимумов и интенсивности полос люминесценции. Таким образом, для определения люминесцентных свойств активированного редкоземельными элементами стеклообразного материала необходимым является установить влияние кристаллического поля стеклообразной матрицы на ионы эрбия. Для данной цели, на основе

описанного во второй главе алгоритма, были получены значения параметров интенсивности  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ .

Согласно теории разработанной Джаддом – Офельтом, силы линий переходов могут быть получены расчетным способом из суммы произведений квадратов матричных элементов определенного редкоземельного иона перемноженных на соответствующие значения параметров интенсивности  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ . Указанным образом, на основании предложенной Джаддом – Офельтом модели были рассчитаны значения сил линий переходов  $S$ , вероятностей переходов  $A$  между энергетическими уровнями ионов эрбия, радиационное время  $\tau_{\text{рад}}$  и коэффициенты ветвления  $\beta$  в активированных ионами эрбия фторалюминатных стеклах исследуемого состава. В таблице 2 представлены полученные значения параметров Джадда-Офельта для серии фторалюминатных стекол.

Таблица 2

Образец, №	$N_{Er}, \times 10^{20}, \text{см}^{-3}$	$\Omega_2 \times 10^{-20}, \text{см}^2$	$\Omega_4 \times 10^{-20}, \text{см}^2$	$\Omega_6 \times 10^{-20}, \text{см}^2$
2	0.21	2.482	1.055	1.524
3	1.05	2.194	1.017	1.370
4	2.10	2.132	0.996	1.354
Погрешность вычислений $\pm$		0.034	0.021	0.032

Полученные концентрационные зависимости значений параметров Джадда-Офельта сопоставлены с полученными зависимостями таких физико-химических свойств фторалюминатного стекла, как поляризуемость, молярный объем и плотность. На основе анализа полученных данных был сделан следующий вывод: изменения значений параметров интенсивности с увеличением концентрации ионов эрбия, объясняется структурными изменениями, происходящими в следствие модификации стеклообразной сетки ионами эрбия. Уменьшение значений  $\Omega_2$  и  $\Omega_6$  связано с уменьшением ковалентности  $\text{Er} - \text{F}$  и повышением симметрии структурных группировок стекла, расположенных в первой координационной сфере иона активатора: при малых концентрациях эрбий оказывает «разрыхляющее» действие на

структуру, при повышении концентрации он начинает выступать в качестве модификатора, упорядочивая свое локальное окружение.

В следующем параграфе рассматриваются люминесцентные свойства образцов фторалюминатных стекол. Спектры стоксовой люминесценции, в спектральной области 400 – 900 нм регистрировались на специализированной калиброванной многоканальной системе C9920-03 Hamamatsu Photonics, состоящей из монохроматора, ксеноновой лампы и блока питания, фотометрической интегрирующей сферы и многоканального фотодетектора PMA-12. Спектры, полученные при возбуждении источником с длиной волны 487 нм, представлены на рис. 3.

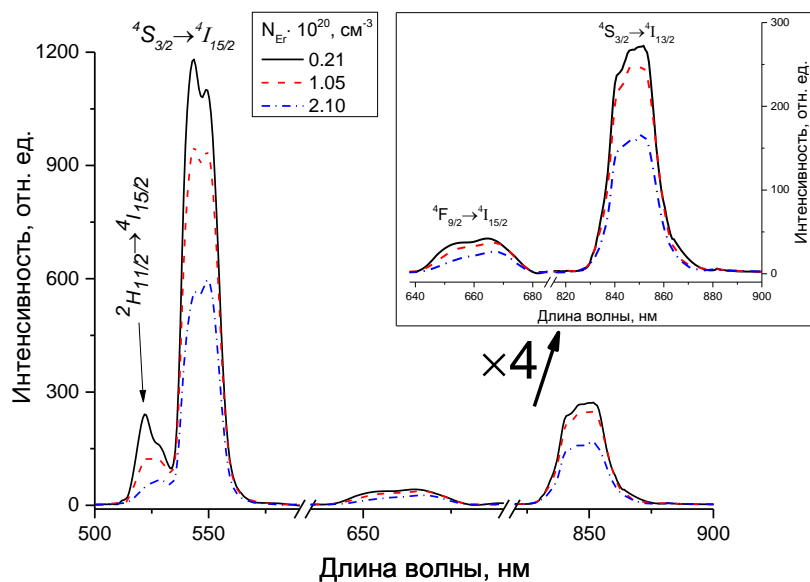


Рис. 3. Спектры люминесценции активированных ионами эрбия фторалюминатных стекол при  $\lambda_{\text{возб}}=487$  нм. На вставке спектральная область 630 – 900 нм в увеличенном в 4 раза масштабе

Природа данных полос описана с помощью энергетической диаграммы ионов эрбия. Для каждой из полос люминесценции получены значения абсолютного квантового выхода. Обнаруженное снижение интенсивности полос люминесценции и абсолютного квантового выхода связано с концентрационным тушением. Было определено что, во фторалюминатных стеклах исследуемого состава концентрационному тушению больше всего подвержен энергетический уровень  $^2H_{11/2}$ , интенсивность люминесценции

которого уменьшилась более чем в 3 раза, а время жизни носителей сократилось более чем в 2.4 раза с 297 мкс до 124 мкс.

В следующем параграфе, на основе экспериментально определенных спектров поглощения и люминесценции, были определены сечения вынужденного излучения для основного энергетического перехода иона  $\text{Er}^{3+}$   $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . В следующем параграфе приведены результаты измерения кинетики затухания люминесценции данного перехода, полученные значения квантового выхода для образцов фторалюминатных стекол составили около 90 %, при этом для образца с максимальной концентрацией активатора обнаружено сокращения времени жизни до 13.6 мс.

Далее на основе сечений вынужденного излучения, рассчитанных методом МакКамбера и сечений поглощения, были рассчитаны спектры усиления/потерь для основного энергетического перехода иона  $\text{Er}^{3+}$  при различных уровнях инверсной населенности. Расчетный спектр усиления/потерь для образца с максимальной концентрацией активатора приведен на рис. 4.

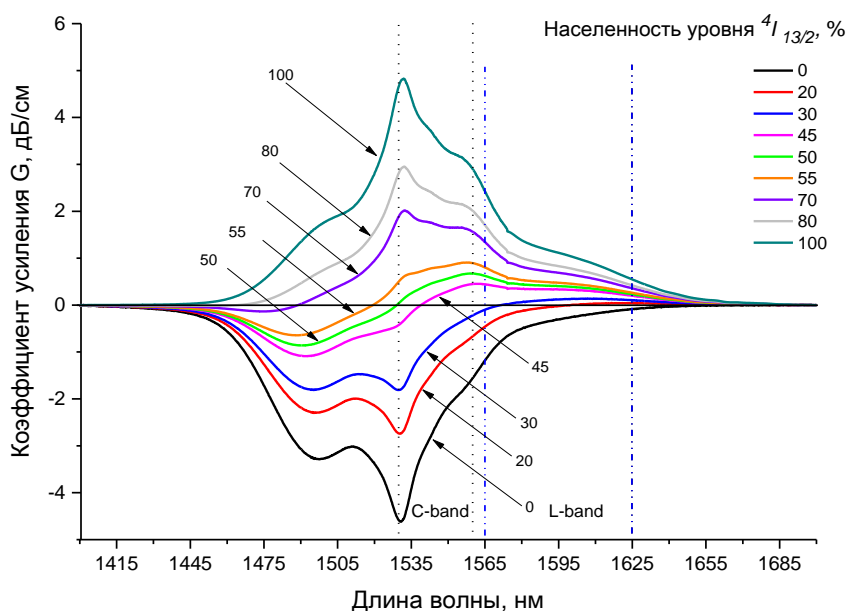


Рис. 4. Расчетный спектр усиления/потерь фторалюминатного стекла, активированного ионами эрбия при различных населенностях метастабильного уровня. На рисунке отмечены полосы усиления C-band (1530 - 1560 нм) и L-band (1565 – 1625 нм)

Установлено, что усиление в области C-band начинается с уровня инверсной населенности, соответствующей 50%. Для данного уровня



инверсии расчетное значение коэффициента усиления составляет 0.67 дБ/см ( $0.15 \text{ см}^{-1}$ ). Усиление в длинноволновой полосе усиления L-band начинается при уровня инверсной населенности около 45%, расчетное значение коэффициента усиления составило 0.44 дБ/см ( $0.10 \text{ см}^{-1}$ ). Для фторалюминатных стекол исследуемого состава полученное значение ширины спектра усиления превосходит значения для коммерчески производящихся волоконных усилителей на основе кварцевого стекла.

В четвертой главе представлены результаты проведенных измерений свинцово-висмут-галлиевых стекол, активированных ионами эрбия и иттербия: спектральные свойства, расчетные значения концентрации примесей ОН-группировок в образцах, люминесцентные свойства.

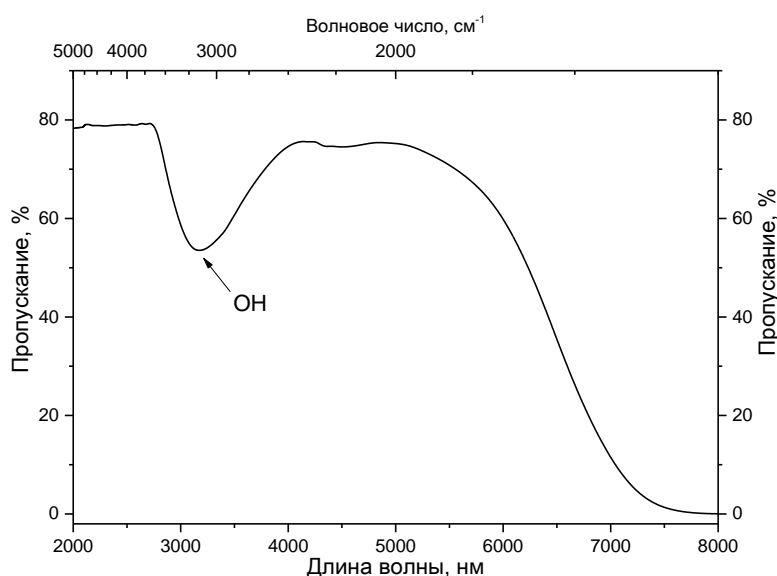


Рис 5. Типичный спектр ИК-пропускания свинцово-висмут-галлиевого стекла исследуемого состава в спектральной области 2000 – 8000 нм

На рис. 5. приведен типичный спектр пропускания свинцово-висмут-галлиевого стекла. Свинцово-висмут-галлиевые стекла исследуемого состава имеют широкую область пропускания в ИК диапазоне, вплоть до 6.2 мкм (уровень пропускания 50 %), однако в видимом диапазоне, пропускание начинается от 460-480 нм. Широкая сильная полоса поглощения около 3.2 мкм обусловлена наличием примесей ОН-групп в структуре стекла. Примесь ОН-групп является типичной для оксидных стеклообразных систем и с помощью

специальных технологических приемов может быть значительно сокращена, однако это не входило в рамки данного исследования.

Поскольку примесь гидроксильных групп является одним из основных тушителей люминесценции в активированных ионами эрбия материалов, в серии исследованных образцов были рассчитаны концентрации ОН-групп в образцах стекол на основе значений коэффициента поглощения в области 3.2 мкм. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Образец, №	1	2	3	4	5	6
$N_{Er/Yb} \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$	1.25	2.49	4.98	8.67	12.41	1.25/1.25
$k, \text{ см}^{-1}$	2.06	1.85	1.19	2.53	2.29	2.14
$N_{OH} \cdot 10^{19}, \text{ см}^{-3}$	2.52	2.27	1.46	3.11	2.81	2.63

Далее для серии образцов свинцово-висмут-галлиевых стекол были определены значения абсолютного квантового выхода и интенсивности для полос люминесценции в видимой области спектра при возбуждении с  $\lambda=487$  нм. Для перехода  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  иона  $Er^{3+}$  были получены зависимости квантового выхода и времени жизни носителей на энергетическом уровне  ${}^4I_{13/2}$ , полученные зависимости обсуждаются с учетом содержания примесей ОН-групп.

В следующем параграфе, определены абсолютные значения сечений вынужденного излучения для основного энергетического перехода иона эрбия  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  в свинцово-висмут-галлиевых стеклах. Полученные спектры приведены на рис. 6.

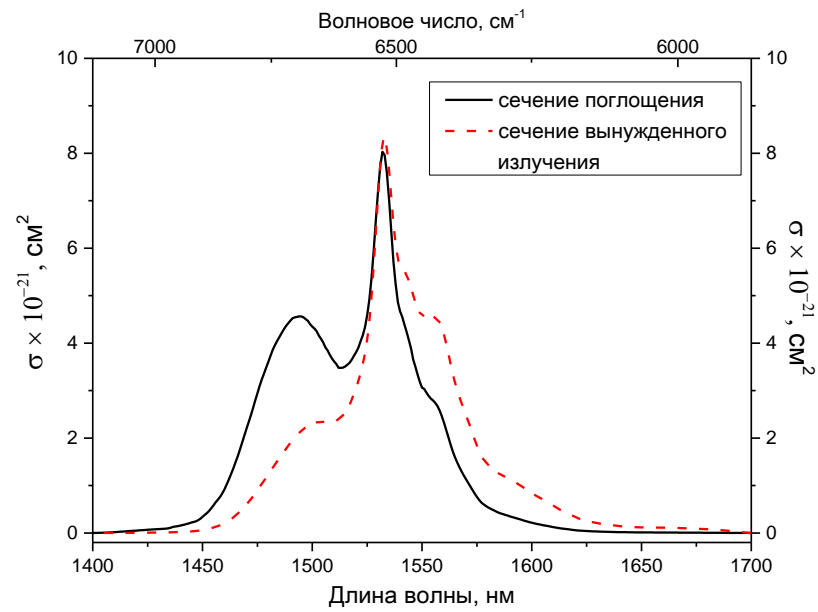


Рис. 6. Типичный сечения поглощения и вынужденного излучения для образца свинцово-висмут-галлиевого стекла

В последнем параграфе четвертой главы представлены спектры люминесценции в свинцово-висмут-галлиевых стеклах с максимумом в области 2.7 мкм. Полученные спектры приведены на рис. 7.

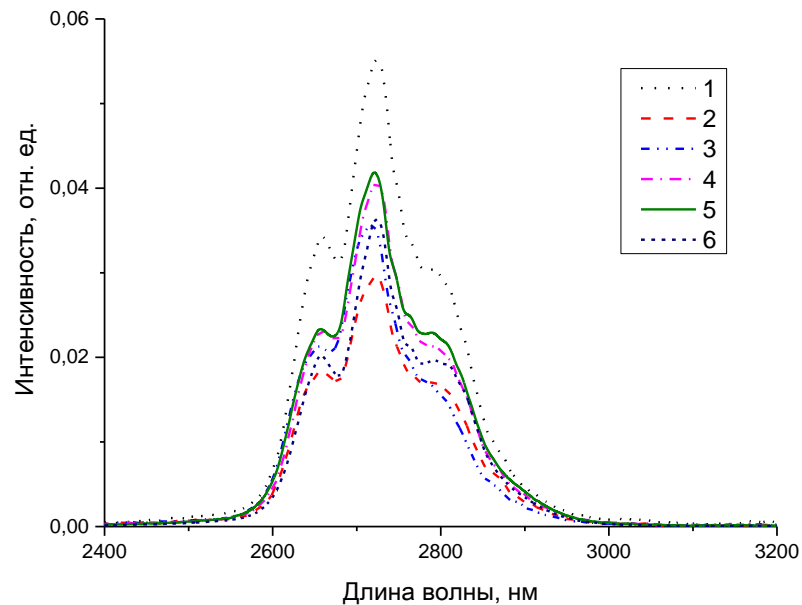


Рис. 7. Спектры люминесценции образцов свинцово-висмут-галлиевых стекол с максимумом в области 2.7 мкм  $\lambda_{\text{возб}}=975$  нм

## Результаты и их обсуждение.

Проводится сопоставление полученных данных по спектрально-люминесцентным свойствам исследованных стеклообразных систем, указываются предельные концентрации активаторов для каждого спектрального диапазона, при которых достигается максимальная квантовая эффективность, а также влияние со-активатора – ионов иттербия. Помимо этого, определены основные механизмы, влияющие на эффективность излучательных переходов ионов эрбия.

**В заключении** кратко сформулированы результаты исследования, доказывающие положения, выносимые на защиту.

1. Во фторалюминатных стеклах исследуемого состава, при росте концентрации активатора происходят структурные перестройки, отражающиеся в изменении физико-химических свойств, об изменении локального окружения иона эрбия свидетельствует изменение параметра  $\Omega_2$
2. Для полос стоксовой люминесценции в видимой области спектра, рост концентрации ионов эрбия с  $0.21 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  до  $2.10 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  приводит к концентрационному тушению люминесценции.
3. Определены оптимальные концентрации эрбия и иттербия в свинцово-висмут-галлиевых стеклах при которых не наблюдается деградация люминесцентных параметров.
4. Установлено влияние обменного взаимодействия между оптическими центрами ионов эрбия на интенсивность люминесценции в области 2.7 мкм.
5. Установлена связь между коэффициентами ветвления и относительной интенсивностью полос люминесценции с максимумами 1.5 мкм и 2.7 мкм.

В приложениях 1 и 2 представлены результаты расчетов значения сил линий переходов  $S$ , вероятностей переходов  $A$  между энергетическими уровнями ионов эрбия, радиационное время  $\tau_{\text{рад}}$  и коэффициенты ветвления  $\beta$  в активированных ионами эрбия фторалюминатных и свинцово-висмут-галлиевых стеклах соответственно.

## Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации)

Основные результаты исследования содержатся в 7 работах, 4 из которых опубликованы в журналах из перечня, рекомендованных ВАК РФ, 2 в журналах, входящих в базу SCOPUS.

### Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК

1. Сироткин С.А., Сысоев Д.С., Бочарова Т.В., Зиатдинов А.М., Клинков В.А., Лобода В.В., Тагильцева Н.О. Спектроскопические свойства стекол фторалюминатных систем с малыми добавками метафосфата бария, активированных ионами редкоземельных элементов // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 3. С. 357–365
2. Клинков В.А., Семенча А.В., Асеев В.А., Сударь Н.Т. Спектрально-люминесцентные свойства стекол на основе состава  $35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}40\text{PbO-}25\text{Ga}_2\text{O}_3$ , активированных ионами редкоземельных элементов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. № 1. С. 1–8.
3. Клинков, В. А. Спектрально-люминесцентные свойства активированных фторалюминатных стекол, перспективных для создания оптических температурных сенсоров // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. 2018. Т. 11. №1. С. 44-54
4. Клинков В.А., Семенча А.В. Спектральные свойства активированных стекол состава  $35\text{Bi}_2\text{O}_3 - 40\text{PbO} - 25\text{Ga}_2\text{O}_3$ , синтезированных в кварцевом тигле // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 3. С. 303-307.

### Публикации в других изданиях

1. Клинков, В.А., Бочарова, Т.В., Сысоев, Д.С., Тарасов, С.А., Комплексное спектроскопическое исследование активированных фторалюминатных стекол с малыми добавками фосфатов // НАУКА НАСТОЯЩЕГО И БУДУЩЕГО. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2015. № 12, С. 188.
2. Klinkov V. A., Semencha A. V., Tsimerman E. A. Advanced materials for fiber communication systems // Internet of Things, Smart Spaces, and Next Generation Networks and Systems. 17th Intern. Conf. Russia. St. Petersburg, 2017. Proc. Springer, Pp. 184–195
3. Klinkov V., et al. Temperature sensor based on upconversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ -doped fluoroaluminate glasses // Sensors and Actuators A: Physical. 2018. V. 277. Pp.: 157-162.

### Список цитируемой литературы:

1. Kholodkov A. V., Golant. K. M.  $\text{Er}^{3+}$  ions luminescence in non-fused silicate glasses fabricated by SPCVD // Optical materials 2005. V. 27. № 6. Pp.: 1178-1186.

2. Qi F., Huang F., Zhou L., Tian Y., Lei R., Ren G., Zhang J., Zhang L., Xu S. Long lifetime of  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4\text{I}_{11/2}$  in low phonon-energy fluoro-chloride glasses for mid-infrared optical applications. // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 731. Pp.: 418-422
3. Jia, Shijie, et al.  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{ZnF}_2\text{-BaF}_2\text{-SrF}_2\text{-YF}_3$  fluoride glasses for 2.7  $\mu\text{m}$  laser applications. // Materials Letters. 2018. V. 227. Pp.: 97-99.
4. Zou X, Izumitani T. Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for  $\text{Er}^{3+}$ -doped glasses. // Journal of Non-Crystalline Solids. 1993. V. 162. I. 1-2. Pp.: 68-80.
5. Sandrock, T., A. Diening, G. Huber. Laser emission of erbium-doped fluoride bulk glasses in the spectral range from 2.7 to 2.8  $\mu\text{m}$ . // Optics letters. 1999. V. 24. I. 6. Pp.: 382-384.
6. Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions / B.R.Judd // Phys.Rev.1961. V. 127. I. 3. P.750-762.
7. Ofelt G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions / G.S.Ofelt // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. I. 3. Pp.: 511-520

Аспирант \_\_\_\_\_ ФИО

(подпись)