

## СОСТОЯНИЯ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В СИЛИКАТНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДАХ С ПРИМЕСЬЮ $\text{GeO}_2$ И ИХ РОЛЬ В ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ

Б.П.Антонюк<sup>1)</sup>, В.Н.Денисов, Б.Н.Маврин

Институт спектроскопии РАН

142092 Троицк, Московская обл, Россия

Поступила в редакцию 27 октября 1998 г.

Измерена и интерпретирована концентрационная зависимость широкополосной люминесценции, возникающей в силикатных волоконных световодах с примесью  $\text{GeO}_2$ . Полученные спектры показывают, что в примесной системе возникает новый тип электронных возбуждений, отсутствующий в чистом силикатном стекле – экситоны с переносом заряда. Электрон под действием света переносится как из Ge-центра в матрицу, так и между Ge-центрами. Самоорганизация этих возбуждений в поле световой волны (ориентационное упорядочение их дипольных моментов) приводит к возникновению макроскопического электрического поля, нарушающего исходную центральную симметрию системы и разрешающего генерацию второй гармоники.

PACS: 42.81.Qb, 61.43.Fs

Слабая генерация второй гармоники (на уровне сигналов комбинационного рассеяния) существует в любых волоконных световодах [1, 2]. Недавние эксперименты [3] показали, что эффективность удвоения частоты пропорциональна поверхности световода. Это означает, что слабая генерация происходит в приповерхностном слое, где нарушена центральная симметрия и этот процесс разрешен. Остерберг и Маргулис обнаружили генерацию второй гармоники в силикатном световоде с примесью  $\text{GeO}_2$  с эффективностью  $\sim 10\%$  после пятичасового пропускания излучения Nd:YAG-лазера [4]. Столь высокая эффективность удвоения свидетельствует, что в этом случае произошло нарушение центральной симметрии во всем световоде. Наблюдавшееся явление привлекло внимание многих исследователей [5–9]. В первой теории [5] выдвигалась идея упорядочения дефектов, в остальных использовалась идея асимметричной фотоэлектронной эмиссии из Ge-центров. В этих теориях используются свободные электронные и дырочные состояния, возбуждающиеся в результате многоквантовых процессов, позволяющих преодолеть существующую в этих системах "щель" 8-10 эВ. Мы провели эксперименты по комбинационному и гиперкомбинационному рассеянию света в силикатных волоконных световодах с мол. концентрациями  $\text{GeO}_2$  5%, 10%, 29% и сравнили их спектры с соответствующими спектрами чистого силикатного стекла, чтобы выяснить, какие особенности появляются при добавлении  $\text{GeO}_2$  (именно в таких примесных световодах наблюдалась самоорганизация системы, приводящая к генерации второй гармоники). Спектры гиперкомбинационного рассеяния возбуждались фундаментальной частотой Nd:YAG-лазера ( $\lambda = 1064$  нм), спектры комбинационного рассеяния наблюдали при возбуждении второй гармоникой ( $\lambda = 532$  нм), а также линиями  $\text{Ar}^+$  лазера ( $\lambda = 514.5$  нм и  $\lambda = 488$  нм). Мы обнаружили, что примеси  $\text{GeO}_2$  изменяют лишь колебательные

<sup>1)</sup> e-mail: antonyuk@isan.troitsk.ru

спектры гиперкомбинационного рассеяния. Это означает, что ИК линия  $\lambda = 1064$  нм не возбуждает никаких новых состояний в примесном световоде. Линии же  $\lambda = 532$  нм,  $\lambda = 514.5$  нм и  $\lambda = 488$  нм возбуждают новые широкие полосы люминесценции в световодах с примесями  $\text{GeO}_2$ , полностью отсутствующие в чистом силикатном стекле. Мы проверили, что новые состояния возбуждаются одним квантом монохроматического поля указанных линий.

Спектры люминесценции регистрировались с помощью самодельного спектрометра с тройной монохроматизацией и многоканальным детектором, состоящим из усилительной трубки и видикона. Лазерный луч фокусировался в волоконный световод линзой объектива ( $\times 40$ ), входной конец световода смещался для настройки в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Все световоды имели длину 1 м и диаметр кора 12 мкм. Выходящее из световода излучение имело мощность не более 9 мВт. Оно фокусировалось на щель спектрометра, позволяющего регистрировать спектр люминесценции в диапазоне до 750 нм. Так как наш детектор одновременно регистрирует спектральную область  $2500\text{--}3000$   $\text{см}^{-1}$ , мы регистрировали спектр по частям, соединяя их перекрывающимися участками. Изменение спектральной чувствительности спектрометра корректировалось путем сравнения со спектром бандлампы с известным распределением интенсивности. Спектры люминесценции нормировались на интенсивность выходящего из световода излучения.

Полученные спектры показаны на рис.1 в спектральном диапазоне выше 523 нм. В области ниже 523 нм спектр люминесценции перекрывается интенсивными линиями комбинационного рассеяния. Впервые люминесценция в этой области наблюдалась в [10], затем в [11]. Присутствующую во всех спектрах полосу 528 нм ( $1570$   $\text{см}^{-1}$ ) мы приписываем процессам второго порядка. Как видно из рис.1, добавлений  $\text{GeO}_2$  приводит к возникновению широкополосной ( $\sim 1$  эВ) люминесценции, возбуждаемой одним квантом зеленого света ( $\lambda = 488$  нм,  $h\nu_e = 2.54$  эВ). Так как "щель" в силикатном стекле составляет 8-10 эВ, то эта люминесценция соответствует рекомбинации локальных состояний электронов и дырок. Широкий спектр ( $\sim 1$  эВ) свидетельствует о том, что частицы переходят между различными потенциальными ямами с разными уровнями энергии. Электронные переходы между уровнями одной ловушки при использованном монохроматическом возбуждении дали бы дискретные уровни, которые могли бы быть уширены электрон-фононным взаимодействием до величины  $\sim h\nu_D \sim 10^{-2}$  эВ ( $\nu_D$  – дебаевская частота), но никак не до наблюдаемой ширины 1 эВ.

Как видно из рис.1, интенсивность люминесценции растет примерно линейно с концентрацией  $\text{GeO}_2$  в области ( $\nu < 5500$   $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о независимости центров, участвующих в этом свечении. Это свечение естественно связать с переходами электрона из Ge-центра в матрицу (поглощение) и обратно (рекомбинация с излучением кванта люминесценции). Сравнение спектров для малой (5%) и больших (10%, 29%) концентраций обнаруживает более быстрый, чем линейный рост, интенсивности люминесценции с концентрацией в области ( $\nu > 5500$   $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о взаимодействии центров, дающих это излучение. Естественно связать его с переходами между Ge-центрами. При возбуждении электрон переходит из одного Ge-центра на другой, после релаксации со стоксовым сдвигом энергии  $A$  рекомбинирует, после чего следует вторая релаксация (рис.2). В основном состоянии на каждом Ge-центре находится по одному электрону, в возбужденном – на одном локализова-

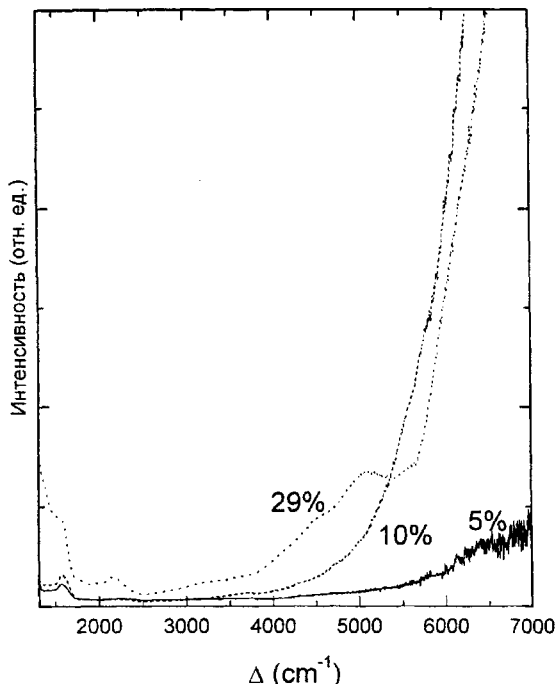


Рис.1. Спектры люминесценции силикатных волоконных световодов с примесью  $\text{GeO}_2$  при мол. концентрациях 5, 10 и 29%,  $\Delta$  – сдвиг в красную сторону от возбуждающей линии  $\lambda = 488 \text{ нм}$

на дырка, а на другом два электрона. Кулоновское взаимодействие электронов на одном Ge-центре  $U$  дает основной вклад в энергию возбуждения (рис.2), что дает возможность оценить этот параметр:  $U \approx h\nu_e \approx 2.54 \text{ эВ}$ . Экспериментальное значение энергии фотона люминесценции в этой полосе  $h\nu_L \approx 1.67 \text{ эВ}$  ( $\lambda = 740 \text{ нм}$ , сдвиг полосы от линии возбуждения  $7000 \text{ см}^{-1}$ ), поэтому  $A = 1/2(h\nu_e - h\nu_L) \approx 0.45 \text{ эВ}$ . Так как  $A \gg h\nu_D$ , то в данном случае мы имеем сильную электрон-фононную связь, характерную как раз для экситонов с переносом заряда, в энергию которых основной вклад дает кулоновское взаимодействие разнесенных электронов и дырок, сильно зависящее от расстояния между ними (велики производные от энергии состояния по смещениям атомов).

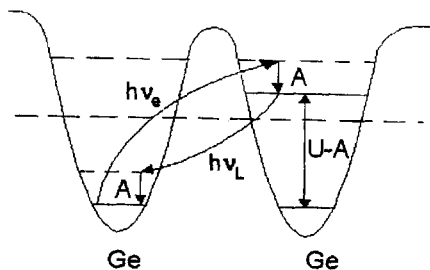


Рис.2. Переходы электрона между Ge-центрами под действием света: энергия возбуждающего фотона  $h\nu_e \approx 2.54 \text{ эВ} \approx U$ , энергия кванта люминесценции  $h\nu_L \approx 1.67 \text{ эВ}$ , Stokes сдвиг  $A \approx 1/2(h\nu_e - h\nu_L) \approx 0.45 \text{ эВ}$ ,  $\epsilon_F$  – энергия Ферми

Как видно из рис.1, рост концентрации  $\text{GeO}_2$  с 10% до 29% приводит к появлению люминесценции в обсуждаемой полосе  $\nu > 5500 \text{ см}^{-1}$ . Повидимому при таких концентрациях становится существенной миграция электронов и дырок по Ge-центрам, в результате которой происходит релаксация энергии возбуждения. В этом случае

при рекомбинации высвобождается меньшая энергия и она может быть унесена фононами, что активизирует безызлучательную рекомбинацию, уменьшающую квантовый выход люминесценции.

Возбужденные состояния с переносом заряда, возбуждаемые одним квантом зеленого света, играют особую роль в теории самоорганизации в волоконном световоде, приводящей к генерации второй гармоники [12]. Ориентационное упорядочение их дипольных моментов приводит к возникновению макроскопической поляризации и, следовательно, макроскопического электрического поля, разрешающего генерацию второй гармоники. Наблюдавшиеся в настоящей работе состояния служат основой нового подхода к проблеме самоорганизации. В возникающей модели используются лишь локализованные состояния электронов и дырок и лишь однофотонные переходы между ними.

Наши предварительные исследования показывают, что в рамках этого подхода может быть описан весь богатый экспериментальный материал, накопленный за 12 лет исследований и ненашедший адекватного объяснения в рамках упоминавшихся выше моделей.

Мы благодарны А.Н.Гурьянову и В.Ф.Хопину за приготовление волоконных световодов. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант #96-02-16113А) и Государственного комитета по науке и технологиям (грант #0202).

- 
1. Y.Fujii, B.S.Kawasaki, K.O.Hill, and D.C.Johnson, *Opt. Lett.* **5**, 48 (1980).
  2. Y.Ohmori and Y.Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 466 (1981).
  3. V.B.Podobedov, *J. Raman Spectroscopy* **27**, 731 (1996).
  4. U.Osterberg and W.Margulis, *Opt. Lett.* **11**, 516 (1986).
  5. Q.H.Stolen and H.W.K.Tom, *Opt. Lett.* **12**, 585 (1987).
  6. E.M.Dianov, P.G.Kazanskii, and D.Y.Stepanov, *Sov. J. Quantum Electron.* **19**, 575 (1989).
  7. E.M.Dianov and D.S.Starodubov, *Optical Fiber Technology* **1**, 3 (1994).
  8. N.B.Baranova, A.N.Chudinov, and B.Y.Zel'dovich, *Opt. Comm.* **79**, 116 (1990).
  9. D.Z.Anderson, V.Mizrahi, and J.E.Sipe, *Opt. Lett.* **16**, 796 (1991).
  10. D.M.Krol, R.M.Atkins, and P.J.Lemaire, *Proc. of Intern. Workshop on Photoinduced Self-organization Effects in optical fibers*, 10-11 May 1991, Quebec City.
  11. B.P.Antonyuk, V.B.Antonyuk, S.F.Musichenko, and V.B.Podobedov, *Phys. Lett.* **A213**, 297 (1996).