

04;05;07;12

## Особенности фотолюминесценции ионов $\text{Er}^{3+}$ в силикатных стеклах, полученных плазмохимическим осаждением в СВЧ разряде при пониженном давлении

© А.В. Холодков, К.М. Голант

Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
119991 Москва, Россия  
e-mail: artem@fo.gpi.ru.

(Поступило в Редакцию 21 апреля 2004 г.)

Люминесцентные свойства ионов  $\text{Er}^{3+}$  исследованы в стеклянных матрицах на основе  $\text{SiO}_2$  с добавками F, N, K, Al, P, Ge, P и Al, P и K, Ge и Al. Образцы стекол с концентрацией эрбия до  $9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  синтезированы плазмохимическим осаждением из газовой фазы. Спектры, кинетика и относительная квантовая эффективность фотолюминесценции  $\text{Er}^{3+}$  получены при возбуждении излучением  $\text{Ar}^+$  лазера на длине волны 514.5 nm. Показано, что люминесцентные свойства активатора в таких неплавленых стеклах с высоким содержанием эрбия выгодно отличаются от свойств активатора в тех же стеклах, но прошедших стадию проплавления. Эффект связан с подавлением кластеризации в стеклах при низкотемпературном газофазном осаждении, которая обычно возникает из-за ограниченной взаимной растворимости окислов в расплавах. Получены высокоэффективные композиты с концентрацией эрбия до  $4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , которые могут быть использованы в качестве активной среды для создания волноводных лазеров и усилителей.

### Введение

Ион  $\text{Er}^{3+}$  широко применяется как активатор в волоконных усилителях и лазерах, так как полоса люминесценции метастабильного лазерного перехода  $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$  приходится на основной телекоммуникационный диапазон в окрестности длины волны 1.55  $\mu\text{m}$ . Высокая эффективность таких лазеров и усилителей, однако, значительно снижается при увеличении концентрации активатора, что связано с известным эффектом кластеризации. Это затрудняет получение активных оптических волноводов с высокой квантовой эффективностью на основе стекол с ионами  $\text{Er}^{3+}$ , пригодных для использования в интегральной оптике. Преимуществом же интегрально-оптических схем перед волоконными являются низкая доля ручного труда (все элементы можно получить методом литографии), небольшие размеры, низкая стоимость.

Чтобы реализовать активные элементы на основе волноводов с небольшой оптической длиной, необходимы концентрации ионов активатора в стекле, на порядок большие, чем в волокнах. Однако с увеличением концентрации ионов активатора уменьшается среднее расстояние между ними и становятся существенными дополнительные каналы релаксации возбуждения. Одним из таких каналов является эффект апконверсии [1,2], который заключается во взаимодействии двух близко расположенных возбужденных ионов эрбия с последующей безызлучательной релаксацией одного из них [3]. В стеклах, прошедших стадию плавления, в том числе и в оптических волокнах на основе кварцевого стекла, причина резкого возрастания концентрации близко расположенных пар ионов  $\text{Er}^{3+}$  с увеличением содержания эрбия обусловлена слабой растворимостью  $\text{Er}_2\text{O}_3$  в  $\text{SiO}_2$ .

Для борьбы с эффектом апконверсии при повышенных концентрациях активатора существует два подхода, действующие на разные его составляющие, происхождение которых подробно описано в [4]. Первый заключается в добавлении Al, P и щелочных металлов в матрицу  $\text{SiO}_2$ . Эти примеси „разрыхляют“ сетку стекла, что уменьшает темп миграции возбуждения между ионами  $\text{Er}^{3+}$  и положительно влияет на растворимость эрбия. Во втором подходе используется низкотемпературный (без проплавления) синтез стекла из газовой фазы, при котором ионы активатора встраиваются в сетку стекла статистически равномерно и кластеры эрбия не образуются. Очевидно, что наибольшую эффективность дает объединение этих двух подходов.

В настоящее время для получения неплавленых стекол в виде планарных, активированных эрбием слоев применяют технологии магнетронного распыления, ионной имплантации, плазмохимического осаждения [5,6]. Температура, при которой формируется стекло в этих технологиях, лежит в пределах 300–500°C. Однако окончательное формирование структуры пленок, как правило, происходит после дополнительного отжига при температуре  $\sim 1000^\circ\text{C}$ .

Отдельное положение среди этих технологий занимает процесс SPCVD (surface plasma chemical vapor deposition) [7], в котором формирование прозрачного слоя стекла происходит при температуре подложки 1000–1200°C. Повышенный уровень температур устраняет необходимость в последующем отжиге. К существенным преимуществам SPCVD можно отнести значительно более высокую по сравнению с другими технологиями скорость осаждения стекла. Этот процесс, как было показано в [8], может составить основу новой технологической платформы для получения активных волноводов интегральной оптики.

В данной работе мы представляем результаты исследований спектров и кинетики люминесценции ионов эрбия при концентрации до  $9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  в объемных неплавленых стеклах различного состава, синтезированных методом SPCVD. Спектры и кинетика фотолюминесценции регистрировались в области длин волн 0.98 и  $1.53 \mu\text{m}$ . Идентичность условий возбуждения и регистрации фотолюминесценции в образцах позволила дать сравнительную оценку квантовой эффективности возбуждения излучательного перехода  ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$  в стеклах различного состава.

## Образцы и методика измерения люминесценции

Образцы легированных стекол были получены осаждением композита на внутренней поверхности опорной трубки из кварцевого стекла с использованием технологической установки, предназначенной для изготовления заготовок для вытяжки волоконных световодов. В этой версии процесса SPCVD смесь галогенидов с кислородом под давлением 0.5 Torr по трубке диаметром 20 mm и толщиной стенок 2 mm подается навстречу стационарной плазменной колонне, поддерживаемой внутри трубки за счет распространения поверхностных СВЧ плазменных волн. При входе смеси реагентов в область разряда происходят диссоциация галогенидов, образование оксидов и их осаждение на внутреннюю поверхность трубки. Таким образом, в голове плазменной колонны формируется зона осаждения длиной 3–5 см. Для получения однородного по толщине слоя на длине 25–30 см зона осаждения периодически перемещается вдоль опорной трубки за счет контролируемого автоматикой изменения длины плазменной колонны. Сканирование плазмы осуществлялось с частотой 20 Hz, при этом амплитуда перемещения зоны осаждения составляла 25 см. Более детальное описание установки для плазмохимического осаждения методом SPCVD можно найти в [9].

Состав осажденного стекла определялся соотношениями между расходами  $\text{SiCl}_4$  и других галогенидов. Эти соотношения можно было устанавливать при помощи регуляторов расхода газов и контроля температуры испарения твердых реагентов. Суммарный расход подаваемых реагентов соответствовал скорости осаждения слоя стекла  $\sim 2\text{--}3 \mu\text{m}/\text{min}$ . Толщина осажденного слоя стекла составляла 150–300  $\mu\text{m}$ .

Дополнительным преимуществом процесса SPCVD перед другими технологиями низкотемпературного синтеза активированных стекол является возможность получить стекла с низким содержанием технологической примеси Cl при ничтожно малой ( $\sim 1 \text{ ppm}$ ) концентрации гидроксильных групп –OH, присутствие которых оказывает негативное влияние на люминесценцию эрбия [10].

Важным параметром, влияющим на свойства и состав стекла, является температура опорной трубки во время осаждения. Подогрев опорной трубки в SPCVD

осуществляется изнутри плазмой и дополнительными нагревательными элементами снаружи. При осаждении среднее время экспонирования плазмой внутренней поверхности опорной трубки сильно различается в разных концах зоны сканирования. Это приводит к значительной продольной неоднородности температуры опорной поверхности.

В наших экспериментах при осаждении заданная температура внешней стенки опорной трубки поддерживалась с точностью  $\pm 1\%$  с помощью нагревателя и системы обратной связи. Температура измерялась при помощи оптического пирометра IRCON в месте трубки, соответствующем центру зоны сканирования.

Образцы представляли собой поперечные срезы опорной трубки в виде полуколец толщиной 2 mm с отполированными торцами. Для их получения было выполнено несколько экспериментов по осаждению допированных эрбием стекол различных составов (см. таблицу). Отмеченная выше продольная неоднородность температуры опорной поверхности трубки при осаждении в ряде случаев приводила к некоторой вариации состава стекла в разных ее зонах при неизменном составе реагентов, поступающих в реактор. Вследствие этого образцы для спектроскопических исследований вырезались в нескольких поперечных сечениях опорной трубки. Состав стекла в каждом сечении определялся с помощью рентгеновского микроанализатора электронного микроскопа JEOL JSM-5910LV.

Экспериментальная установка для исследования фотолюминесценции полученных образцов (рис. 1) позволяла измерять спектры и времена высвечивания. Излучение непрерывного  $\text{Ar}^+$  лазера (1) проходило через модулятор, состоящий из электрооптического затвора (2) и задающего генератора прямоугольных импульсов (3), сжималось кварцевой линзой  $L_1$  и подавалось на образец (4) вертикально, параллельно входной щели монохроматора (5). Модулятор обеспечивал прерывание интенсивности излучения накачки прямоугольными импульсами с длительностью фронта и среза менее  $1 \mu\text{s}$ . Возбуждение люминесценции происходило вдоль осажденного слоя перпендикулярно плоскости полукольца. Диаметр лазерного пучка на входе в образец не превышал  $150 \mu\text{m}$ , т.е. был меньше толщины осажденного слоя. При фо-

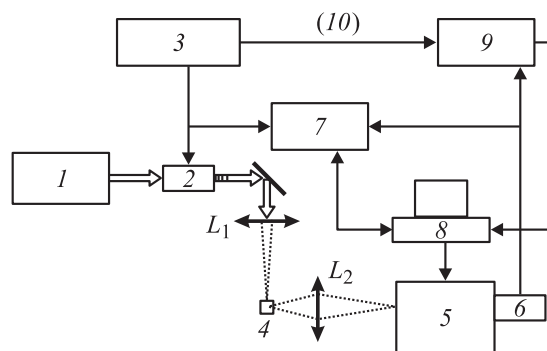


Рис. 1. Установка для исследования люминесцентных свойств стекол.

Состав исследуемых образцов и кинетические характеристики фотолуминесценции перехода  ${}^4I_{13/2}-I_{15/2}$ 

Host	Er, ppm	F, wt%	N, at.%	K, mol.%	Al, mol.%	Ge, mol.%	P, mol.%	$\tau$ , ms
SiO <sub>2</sub> , $T_{\text{depos}} = 1200^\circ\text{C}$	1020							11.6
	990							11.5
	1280							11.5
F:SiO <sub>2</sub> , $T_{\text{depos}} = 1150^\circ\text{C}$	800	3.5						***
	640	3.2						***
	800	2						***
K:SiO <sub>2</sub> , $T_{\text{depos}} = 1050^\circ\text{C}$	2600			0.6				12
	1200			0.4				12.9
	1000			0.2				12.8
N:SiO <sub>2</sub> , $T_{\text{depos}} = 1230^\circ\text{C}$	240		3					
			+1.5 wt%Cl					
Al:SiO <sub>2</sub> , $T_{\text{depos}} = 1110-1230^\circ\text{C}$	1980				0.8			9.9
	1950				0.8			9.9
	2550				1.2			9.6
	3200				1.0			10.0
	3500				1.0			10.0*
	5400				1.2			9.5*
	7500				1.6			9.1*
P:SiO <sub>2</sub> , $T_{\text{depos}} = 1100^\circ\text{C}$	13000						6.5	5.8***
	13400						5.5	5.4***
	3600						6.5	8.9**
	3200						5.2	7.9**
	1800						4.6	8.7*
Ge:SiO <sub>2</sub> , $T_{\text{depos}} = 1220^\circ\text{C}$	1800					11		11.6*
	2300					15		11.6*
	3600					4		10.5**
	6450					4		11.3**
P, Al:SiO <sub>2</sub> , $T_{\text{depos}} = 1050^\circ\text{C}$	710				2.2		6	9.2
	2600				2.9		9.4	9.2*
	4100				2.6		10.5	8.9*
	5660				2.7		11.9	8.1*
	7100				2.7		12.8	7.74*
P, K:SiO <sub>2</sub> , $T_{\text{depos}} = 1020^\circ\text{C}$	2400			0.74			3.5	2.9
	3600			0.69			3.5	3.4*
	5360			0.52			5.3	6.3**
	7100			0.2			7.65	7.5**
	10760			0.1			10.1	7.11*
Ge, Al:SiO <sub>2</sub> , $T_{\text{depos}} = 1150^\circ\text{C}$	5600				2.6	16.1		8.9*
	5000				4	17.9		9
	2900				5.2	17.5		8.9

\*/\*\*/\*\* Незначительный/умеренный/преобладающий вклады быстрой экспоненты в кинетику люминесценции на  $1.53\ \mu\text{m}$ .

кусном расстоянии линзы  $L_1 \sim 50\ \text{cm}$  изменением диаметра пучка вдоль образца можно пренебречь. С помощью кварцевой линзы  $L_2$  изображение облучаемой зоны передавалось на входную щель монохроматора. На входе монохроматора излучение регистрировалось фотодиодом (6) на основе GaAs в диапазоне длин волн 1000–1700 nm и фотоумножителем ФЭУ-62 в диапазоне 800–1100 nm. Для регистрации спектров люминесценции использовался синхронный детектор EG&G5209 (7) с компьютерным управлением (8). Для измерения времени высвечивания использовался в стробоскопический интегратор SR250 (9), синхронизированный (10) с модулятором. Измерения в области длины волны  $1.53\ \mu\text{m}$

производились при частоте модуляции 9 Hz, а в области  $0.98\ \mu\text{m}$  — при 110 Hz. Средняя мощность лазерного пучка накачки на выходе модулятора составляла 250 mW.

### Особенности синтеза многокомпонентных стекол в технологии SPCVD

Как уже упоминалось во Введении, технология синтеза легированных стекол методом SPCVD обладает рядом особенностей. Эти особенности существенным образом проявляются при получении легированных стекол [11].

Например, известно, что добавление в силикатную матрицу таких элементов, как F, Ge, K, Al, P, использованных в данной работе для модификации стекла, снижает его вязкость. С увеличением температуры опорной трубки возрастает скорость десорбции соединений этих элементов с поверхности, что в свою очередь снижает уровень допирования осаждаемого стекла. Из-за характерного для SPCVD градиента температуры вдоль опорной трубки наблюдается коррелированная с этим градиентом продольная неоднородность осаждаемого стекла по составу.

Поскольку  $\text{ErCl}_3$  в наших экспериментах испарялся при  $T \sim 1000^\circ\text{C}$ , то для предотвращения конденсации этого реагента, мы были вынуждены поддерживать довольно высокую температуру опорной трубки во всей зоне осаждения. По этой причине, как видно из таблицы, концентрации калия в осаждаемых при такой температуре стеклах были крайне незначительны. По-видимому, это связано со свойством щелочных элементов очень резко снижать вязкость силикатных стекол [12].

Эффективность вхождения фосфора в стекло также сильно зависела от температуры в диапазоне  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ , поэтому его концентрация определялась в основном температурой опорной трубки при осаждении.

Специфика осаждения нитросиликатного стекла заключается в том, что окисление тетраоксида кремния производится при дефиците кислорода [13]. В этих условиях трудно достичь высокого уровня солегирования другими элементами, такими как Er, Ge, Al и др., из-за химических особенностей процесса. Помимо этого, при дефиците кислорода в стекле значительно возрастает концентрация нежелательной технологической примеси Cl. В результате максимальная концентрация эрбия, которую удалось получить в нитросиликатном стекле, составила лишь 240 ppm ( $1.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ).

Эффективность вхождения элементов в силикатную матрицу помимо температуры опорной поверхности и относительного расхода подаваемых реагентов зависит и от состава осаждаемого стекла. Мы связываем это с характером структурного дефекта, образующегося в сетке стекла в результате вхождения какого-либо элемента, причем эффективность вхождения коррелирует с растворимостью соответствующего окисла в  $\text{SiO}_2$ . Например, эффективность вхождения эрбия в силикатную и алюмосиликатную матрицы в процессе SPCVD в наших экспериментах составляла  $\sim 20\%$ . Из-за сильного структурного возмущения химически сорбированные атомы эрбия и алюминия оказываются слабее связанными с кислородом на поверхности сетки кварцевого стекла. Слабая связь ускоряет их десорбцию или замещение атомами кремния на поверхности во время осаждения. Увеличение расхода галогенида алюминия относительно  $\text{SiCl}_4$  сопровождается увеличением рассеяния света в синтезированном стекле, что свидетельствует о наличии концентрационного предела гомогенности осаждения алюмосиликатного стекла в SPCVD. Добавление в состав стекла германия приводит к образованию благоприятных для встраивания эрбия и алюминия дефектов сетки, что подтверждается повышением

эффективности вхождения этих элементов до  $\sim 50\%$ . Добавление в силикатную матрицу атомов фосфора еще больше повышает процент вхождения эрбия ( $\sim 100\%$ ). Соединение одновременно фосфором и алюминием, как видно из таблицы, приводит к увеличению максимальных концентраций обоих элементов в два раза, что, скорее всего, связано с лучшим встраиванием кластера, содержащего P и Al, в силикатную сетку. Надо отметить, что получение стекол  $\text{SiO}_2$  с одновременным легированием алюминием и фосфором в стандартной неплазменной технологии MCVD затруднительно.

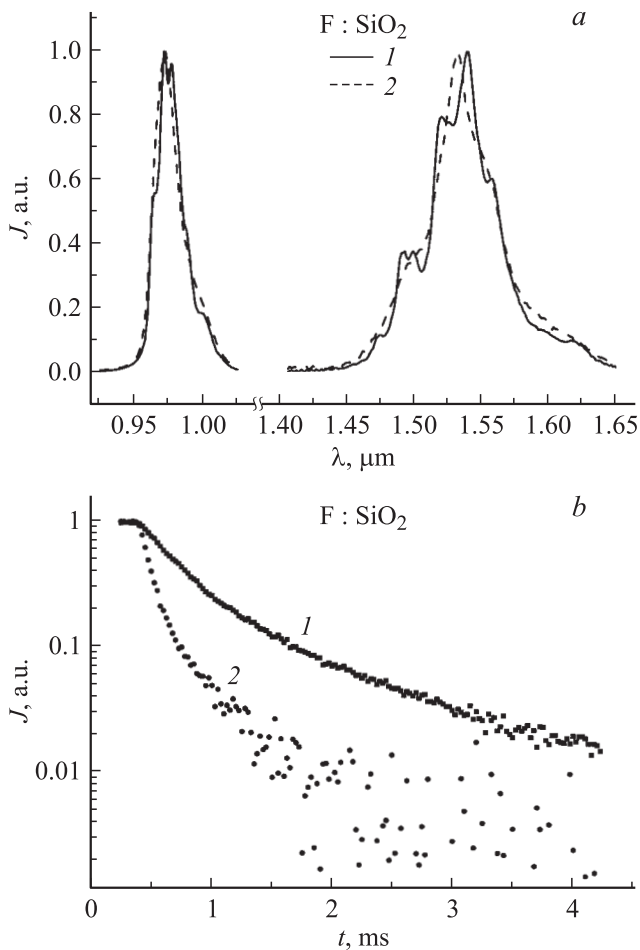
Суммируя, можно заключить, что процесс осаждения многокомпонентных стекол методом SPCVD является в определенном смысле саморегулирующимся, когда упаковка атомов не сильно искажена тепловыми флуктуациями и структура получаемого стекла является максимально плотной и бездефектной.

## Экспериментальные результаты

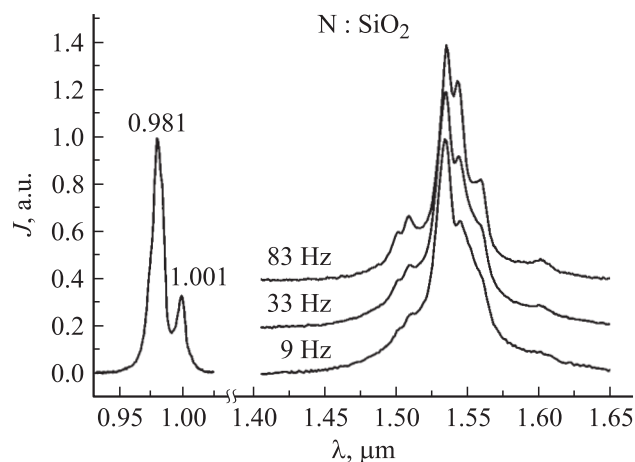
На рис. 2 представлены спектры люминесценции ионов эрбия во фторсиликатной матрице. Видно, что спектр люминесценции образца, осаждаемого при пониженной температуре, содержит ряд узких близкорасположенных полос. Значительное время жизни люминесценции в области  $0.98 \mu\text{m}$  указывает на подавленность в этом стекле мультифононного канала релаксации с уровня  ${}^4I_{11/2}$  в отличие от всех остальных стекол, представленных в этой работе. Кинетика люминесценции в области  $1.53 \mu\text{m}$  характеризуется преобладанием быстрых механизмов релаксации. Спектр люминесценции  $\text{Er}^{3+}$  в нитросиликатной матрице также представляет собой набор узких полос (рис. 3), которые наиболее ярко проявляются при увеличении частоты модуляции накачки. При этом, как мы считаем, выделяются ионы эрбия, имеющие меньшее время жизни уровня  ${}^4I_{13/2}$ . Спектр люминесценции в области  $0.98 \mu\text{m}$  имеет дополнительный пик на  $1.001 \mu\text{m}$ . К сожалению, время жизни люминесценции в этом случае определить не удалось из-за низкого уровня сигнала.

На рис. 4, а–с представлены спектры люминесценции во всех исследованных образцах. Для удобства сравнения спектры нормированы на максимум. Наиболее широкими спектрами обладают ионы эрбия в матрицах F:  $\text{SiO}_2$  (50 nm), Al:  $\text{SiO}_2$  (47 nm), Al, Ge:  $\text{SiO}_2$  (47 nm). Напротив, спектр люминесценции в калиевосиликатной матрице самый узкий (24 nm), а время жизни наибольшее. Такие радикальные изменения характеристик люминесценции происходят, несмотря на незначительную концентрацию атомов калия в стекле.

Спектры люминесценции в стеклах, содержащих фосфор, слабо отличаются друг от друга, но кинетика люминесценции для различных матриц различна. В P,K:  $\text{SiO}_2$  и P:  $\text{SiO}_2$  наблюдается значительное снижение времени жизни  ${}^4I_{13/2}$  с уменьшением концентрации атомов фосфора и с увеличением концентрации ионов эрбия. В то же время в P,Al:  $\text{SiO}_2$  наблюдается зависимость времени жизни лишь от концентрации эрбия в стекле.



**Рис. 2.** Спектры (а) и кинетика люминесценции перехода  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ( $0.98 \mu\text{m}$ ) (b)  $\text{Er}^{3+}$  во фторсиликатной матрице (F:SiO<sub>2</sub>). 1 — осаждение при пониженной температуре, 2 — осаждение при высокой температуре. Аппроксимация кинетики люминесценции (b) проводилась суммой двух экспонент с показателями: 1 —  $t_1 = 0.3 \text{ ms}$  и  $t_2 = 1.23 \text{ ms}$ , 2 —  $t_1 = 0.09 \text{ ms}$  и  $t_2 = 0.48 \text{ ms}$ .



**Рис. 3.** Спектры люминесценции эрбия в нитросиликатной матрице в области  $0.98 \mu\text{m}$  и  $1.53 \mu\text{m}$  (для разной частоты модуляции накачки).

## Обсуждение результатов

Кластеризация ионов  $\text{Er}^{3+}$  и связанная с ней апконверсия, как было показано в [14], приводят к появлению медленной составляющей в кинетике люминесценции на  $0.98 \mu\text{m}$ . Однако в представленных неплавленых образцах данный эффект обнаружен не был. Это можно объяснить несколькими причинами: 1) эффект слишком слаб для регистрации; 2) эффект наиболее ярко проявляется только в сильно кластеризованных стеклах; 3) наблюдаемые быстрые процессы в кинетике на  $1.53 \mu\text{m}$  не связаны с апконверсией, а обусловлены мультифононными переходами. Данный вопрос заслуживает отдельного исследования и в данной работе не рассматривается.

Измерение абсолютных значений квантовой эффективности люминесценции в тонких слоях представляет определенную трудность из-за сложности измерения поглощенной мощности накачки. Поскольку условия возбуждения и регистрация в наших экспериментах воспроизводились с точностью не хуже 5%, оказалось возможным провести сравнительные оценки квантовой эффективности люминесценции. На рис. 5 представлены значения относительных квантовых интенсивностей люминесценции ( ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  $\lambda = 1.53 \mu\text{m}$ ) исследуемых образцов, вычисленные по следующей формуле:

$$q_i = \frac{\text{Lum}_i N_m}{\text{Lum}_m N_i} = \frac{\sigma_i Q_i (H_{11/2}, {}^4I_{13/2})}{\sigma_m Q_m (H_{11/2}, {}^4I_{13/2})}, \quad (1)$$

где  $\sigma_{i,m}$  — сечения возбуждения электрона излучением с длиной волны  $514.5 \text{ nm}$ , зависящие от состава композита;  $Q_{i,m}$  — вероятности возбужденных на уровень  $H_{11/2}$  электронов оказаться на уровне  ${}^4I_{13/2}$  и совершить излучательный переход в основное состояние;  $N_i, N_m$  — концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  в основном состоянии;  $\text{Lum}_m, N_m$  соответствуют образцу с максимальной эффективностью.

При вычислениях вместо концентрации ионов в основном состоянии  $N_i, N_m$  использовались полные концентрации ионов эрбия в образцах, что ограничивает область применимости данной формулы слабым уровнем оптического возбуждения. Известно, что апконверсионные эффекты, значительно снижающие квантовую эффективность люминесценции, сильно возрастают с увеличением степени возбуждения. Для практических применений важны характеристики стекол при уровне возбуждения, близком к инверсному. Поэтому в наших экспериментах степень возбуждения при выбранной мощности накачки составила около 50–60%. Это может приводить к ошибке вычисленных по формуле (1) значений квантовой эффективности до 20% из-за разной скорости релаксации возбуждения на основной уровень.

Рассмотрим возможные механизмы влияния условий осаждения на люминесцентные свойства эрбия в исследованных стеклах. При осаждении кварцевых стекол методом SPCVD структуру и состав определяют условия

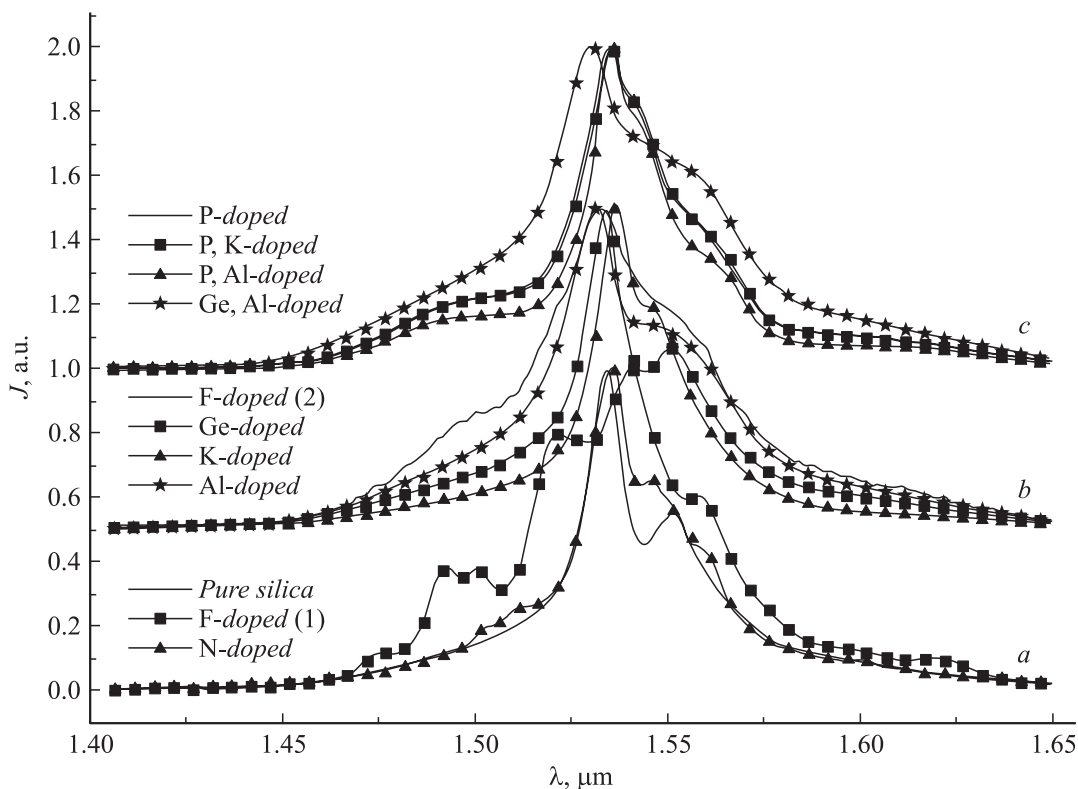


Рис. 4. Спектры люминесценции ионов эрбия в области  $1.53 \mu\text{m}$  в стеклах различного состава.

гетерогенного окисления хлорида. При этом от температуры опорной поверхности  $T_{\text{surf}}$  зависит степень подвижности хемосорбированных атомов. Можно выделить три случая.

1.  $T_{\text{surf}} < T_{\text{Er,Si}}$ ,  $T_X$  ( $X = \text{Al, P, K, Ge}$ ), где  $T_X$  — характерная температура инициации активационных перемещений соответствующего элемента в стекле. В этом случае подвижностью атомов можно пренебречь и компоновка структуры стекла определяется „вмораживанием“ активных частиц из газовой фазы в опорную поверхность. Стекло представляет собой термодинамически неравновесную структуру (рис. 2, 3, 5). Сложный спектр люминесценции соответствует вкладу различных ионов  $Er^{3+}$ , находящихся в структурно неустойчивом анионном окружении. Представленные на рис. 2 спектры сложной формы можно объяснить одинаковым окружением ионов эрбия, причем значительное время жизни состояния  $^4I_{11/2}$ , ответственного за люминесценцию на  $0.98 \mu\text{m}$  в случае фторсиликатной матрицы, говорит о наличии в ближайшем окружении атомов фтора [1]. В случае нитросиликатной матрицы причиной изменений в спектрах люминесценции, по-видимому, являются атомы хлора и азота, что требует дополнительных исследований. Характерно, что эффективность люминесценции в образцах, соответствующих этому условию осаждения, в функции концентрации эрбия можно положить на единую прямую (рис. 5). Тем самым при таком условии осаждения стирается разница между стеклами различного состава.

2.  $T_X < T_{\text{surf}} < T_{\text{Er,Si}}$ . В этом случае атомы легирующих добавок имеют возможность занять термодинамически равновесные и наиболее энергетически выгодные положения в сетке стекла. Установление равновесной структуры, возможно, сопровождается перемещением и атомов эрбия, но лишь в непосредственной близости от первоначального положения. Такое стекло можно назвать термодинамически квазиравновесным, когда структура стекла в объеме, содержащем лишь один ион эрбия, является равновесной. Спектр люминесценции в этом

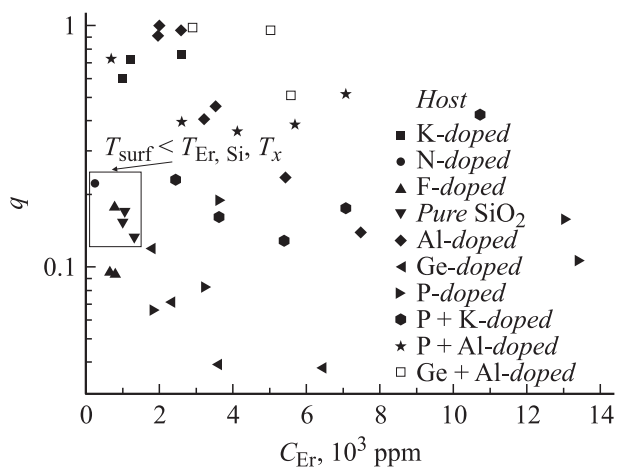
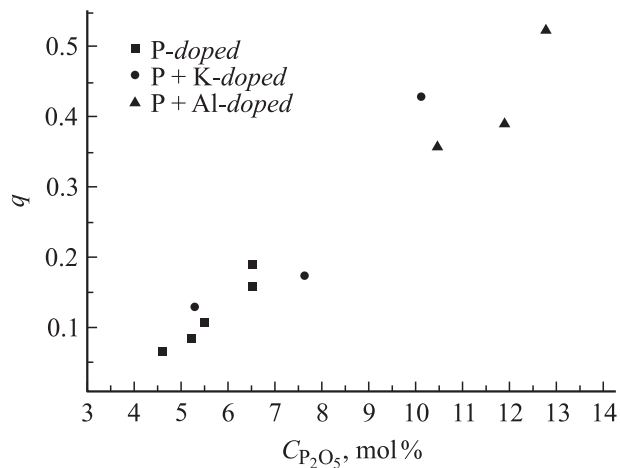
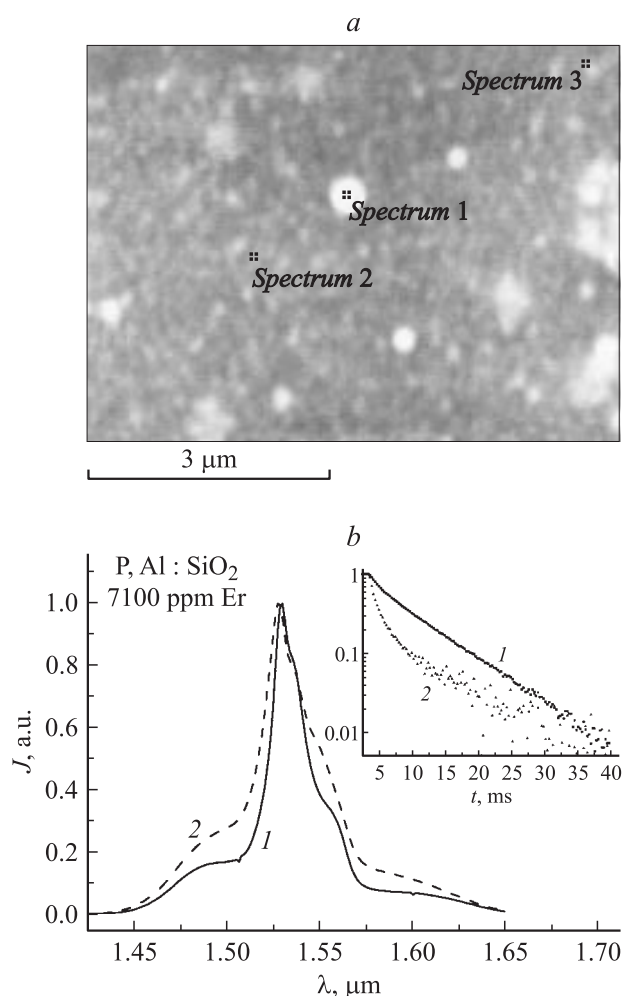


Рис. 5. Относительная квантовая эффективность люминесценции на  $1.53 \mu\text{m}$  ( $1000 \text{ ppm} = 6.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ).



**Рис. 6.** Зависимость относительной квантовой эффективности люминесценции на  $1.53 \mu\text{m}$  от концентрации фосфора в образцах.



**Рис. 7.** Влияние проплавления стекла состава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.7 mol%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  12.8 mol%, Er 7100 ppm на кластеризацию (a) и параметры люминесценции  $\text{Er}^{3+}$  (b). Светлые пятна (a) соответствуют повышенному содержанию эрбия. Представлены спектры и кинетика люминесценции (b) образца, осажденного плазмохимическим методом, до (1) и после (2) высокотемпературной обработки.

случае соответствует классическому для ионов  $\text{Er}^{3+}$  в плавленных стеклах. Почти все исследуемые в данной работе стекла соответствуют этому условию осаждения. В случае фторсиликатной матрицы спектр (рис. 3) и кинетика люминесценции на  $0.98 \mu\text{m}$  показывают, что в этом режиме осаждения атомы фтора уходят из ближайшего окружения эрбия.

3.  $T_{\text{surf}} > T_{\text{Er}}$  или  $T_{\text{Si}}$ . При таком условии перемещение ионов эрбия в формирующейся сетке стекла может приводить к образованию кластеров, а при больших концентрациях вызывает выделение  $\text{Er}_2\text{O}_3$  из  $\text{SiO}_2$  в виде отдельной фазы.

Приведенная концепция формирования бескластерной структуры стекла в ряде случаев может не работать. В частности, если концентрация примеси велика и  $T_X \ll T_{\text{surf}}$  либо время температурного воздействия достаточно большое, то даже при отсутствии активационных перемещений ионов Er или атомов Si возможны перемешивание массы стекла и установление термодинамического равновесия с образованием кластеров в системе.

Интересно поведение люминесценции в силикатных матрицах с фосфором. На рис. 6 представлена зависимость квантовой эффективности люминесценции эрбия от содержания в стекле фосфора. Видно, что, начиная с 5 mol.%, квантовая эффективность с ростом содержания фосфора монотонно возрастает. Несмотря на то что образцы с высоким содержанием фосфора показали одни из лучших характеристик, стекла с низкой концентрацией фосфора проявляют худшую квантовую эффективность возбуждения люминесценции по отношению к другим матрицам.

На рис. 7 представлены произошедшие в результате нагрева образца пламенем кислородно-пропановой горелки изменения в спектре и кинетике люминесценции ионов эрбия. Видно, что размягчение стекла вызывает кластеризацию эрбия. В результате уширяется спектр люминесценции и появляются признаки апконверсионных процессов в кинетике.

## Заключение

Экспериментально показано, что плазмохимическое осаждение при не слишком больших температурах подложки может составить основу новой технологии синтеза силикатных стекол с большой концентрацией эрбия. Высокая квантовая эффективность люминесценции перехода  ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$  в таких стеклах важна для построения активных систем интегральной оптики. Наибольший интерес представляют полученные по этой технологии стекла с Al и K, в которых квантовая эффективность люминесценции высока и не снижается при повышении концентрации эрбия по крайней мере до 5000 ppm ( $3.3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Присутствие в стекле галогенов (F, Cl) приводит к резкому снижению квантовой эффективности люминесценции, снижению концентрационного порога кластеризации ионов эрбия. На

примере фторосиликатной и нитросиликатной матриц показано, что люминесцентные свойства ионов эрбия в неплавленых SPCVD-стеклах сильно зависят от температуры опорной поверхности при осаждении. Оптимальной является температура, при которой достигается равновесные условия для атомной структуры на масштабах ближайшего окружения  $\text{Er}^{3+}$ , но еще подавлено активационное перемещение  $\text{Er}^{3+}$  внутри матрицы.

Работа поддержана РФФИ (грант № 04-02-16441).

## Список литературы

- [1] *Hehlen M.P., Cockroft N.J., Gosnell T.R. et al. // Opt. Lett.* 1997. Vol. 22. P. 772–774.
- [2] *Nikonorov N.V., Przhhevuskii A.K., Prassas M. et al. // Appl. Opt.* 1999. Vol. 38. P. 6284–6291.
- [3] *Hehlen M.P., Cockroft N.J., Gosnell T.R. et al. // Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 56. P. 9302–9318.
- [4] *Przhhevuskii A.K., Nikonorov N.V. // Opt. Mat.* 2003. Vol. 21. P. 729–741.
- [5] *Choi Y.B., Cho S.H., Moon D.C. // Opt. Lett.* 2000. Vol. 25. P. 263–265.
- [6] *Polman A., Marcus M.A., Jacobson D.C. // Mat. Res. Symp. Proc.* 1992. Vol. 244. P. 381.
- [7] *Pavy D., Moisan M., Saada et al. // Proc. of the 12<sup>th</sup> European Conf. on Optical Commun.* 1986. P. 19–22.
- [8] *Kholodkov A.V., Golant K.M. // OFC Conf.* 2004. Vol. 2. P. 545–547.
- [9] *Dianov E.M., Golant K.M., Karpov V.I. et al. // Opt. Matter.* 1994. Vol. 3. P. 181–185.
- [10] *Yingchao Yan, Faber A.J., de Waal H. // J. Non-Cryst. Solids.* 1995. Vol. 181. P. 283–290.
- [11] *Kholodkov A.V., Golant K.M., Nikolin I.V. // Microelectronic Engineering.* 2003. Vol. 69. P. 365–372.
- [12] *Lines M.E. // J. Non-Cryst. Solids.* 1994. Vol. 171. P. 209–218.
- [13] *Dianov E.M., Golant K.M., Khrapko R.R. et al. // J. Lightwavv Technol.* 1995. Vol. 13. P. 1471–1474.
- [14] *Belov A.V. // Proc. IOOC-ECOC.* 1997. P. 51–53.