

Оптические свойства висмутовых активных центров в волоконных световодах из плавленого кварца без дополнительных легирующих добавок

И.А.Буфетов, С.Л.Семенов, В.В.Вельмискин, С.В.Фирстов, Г.А.Буфетова, Е.М.Дианов

Методами порошковой технологии получены заготовки и волоконные световоды с сердцевиной из плавленого кварца, легированного висмутом и не содержащего дополнительных легирующих примесей. Впервые в таких световодах измерены оптические потери в широкой спектральной области 190–1700 нм. Исследованы люминесценция и времена жизни некоторых полос люминесценции висмутовых активных центров как в заготовках, так и в вытянутых из них волоконных световодах.

Ключевые слова: висмут, широкополосная ИК люминесценция, висмутовый волоконный световод.

Волоконные световоды, легированные висмутом, являются кандидатами на использование в качестве усилителей в широкополосных системах волоконной связи следующего поколения, позволяя усиливать оптические сигналы в диапазоне длин волн 1300–1500 нм, и в качестве активной среды для волоконных лазеров в диапазоне 1150–1550 нм (см. обзор [1]). Однако до настоящего времени отсутствует модель ИК висмутовых активных центров (ВАЦ), формирующихся в стекле при его легировании висмутом, которая могла бы описать все полученные экспериментальные данные, хотя исследования в этом направлении активно ведутся (см., напр., работу [2] и ссылки в ней) и всё указывает на сложную структуру ВАЦ. Известно, что оптические свойства висмутовых волоконных световодов существенно зависят от дополнительных легирующих добавок, которые вводятся в кварцевое стекло вместе с висмутом [1]. Дополнительное легирование кварцевого стекла алюминием, фосфором, германием, титаном и другими элементами модифицирует наблюдаемые спектры люминесценции и поглощения, в которых появляются различные линии, соответствующие ВАЦ, связанным с кремнием, алюминием, фосфором и т.д. С этой точки зрения особый интерес представляет изучение системы $\text{SiO}_2\text{--Vi}$ без дополнительных примесей, где могут формироваться только ВАЦ, связанные с кремнием. Первые данные по видимой и ИК люминесценции волоконных световодов из чистого плавленого кварца, легированного висмутом, были получены в [3], где показано, что ВАЦ в таком стекле люминесцируют в видимой и ИК областях спектра при комнатной температуре. В работе [4] недавно была обнаружена и исследована люминесценция образцов кварцевого стекла с висмутом, изготовленных по золь-гельной технологии, при низкой (10 К) температуре.

Цель настоящей работы – изготовление волоконных световодов на основе плавленого кварца, легированного висмутом (ПКВ-световодов), и исследование их оптических свойств. Экспериментальные заготовки для волоконных световодов были изготовлены, как и в [3, 5], по порошковой технологии. Исходными веществами служили порошки оксидов SiO_2 (размер частиц 50–200 мкм) и Vi_2O_3 (1–10 мкм). Необходимые количества порошков отмерялись на лабораторных весах и тщательно перемешивались. Массовое соотношение порошков оксидов подбиралось таким образом, чтобы в полученном стекле молярная концентрация Vi_2O_3 составляла 0.03 %–0.05 %.

Основой для оболочки будущей заготовки являлась стандартная трубка из сверхчистого кварцевого стекла марки Heraeus F300 с внешним диаметром 15 мм и толщиной стенки 1.3 мм, в которую непосредственно перед сплавлением засыпалась смесь порошков SiO_2 и Vi_2O_3 . Затем трубка помещалась в стеклодувный станок и подключалась к вакуумной системе. Сплавление смеси порошков осуществлялось в условиях вакуума с помощью кислородно-пропановой горелки при температуре несколько ниже 1900 °С. В процессе сплавления происходило полное остекловывание исходных порошков и осуществлялась частичная диффузия висмута в кварцевое стекло.

Полученная заготовка длиной 300 мм с внешним диаметром 12 мм имела насыщенный коричневый цвет. Внешняя оболочка из чистого кварцевого стекла стравливалась в концентрированном растворе плавиковой кислоты, в результате чего ее диаметр уменьшался до 8 мм. После этого из заготовки при температуре 1850 °С вытягивался световод диаметром 125 мкм с оболочкой из полимера, показатель преломления которого был ниже, чем у кварцевого стекла. В дальнейшем нами исследовались оптические свойства как полученного многомодового ПКВ-световода, так и образцов заготовки, из которой он был вытянут.

Оптические потери в ПКВ-световодах и заготовках измерялись в спектральном диапазоне 190–1700 нм (рис. 1 и 2). В диапазоне длин волн 300–1700 нм потери определялись путем сравнения коэффициентов пропускания отрезков световода различной длины (от нескольких

И.А.Буфетов, С.Л.Семенов, В.В.Вельмискин, С.В.Фирстов, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: sls@fo.gpi.ru, iabuf@fo.gpi.ru
Г.А.Буфетова. Институт общей физики им.А.М.Прохорова РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: bufetova@lsk.gpi.ru

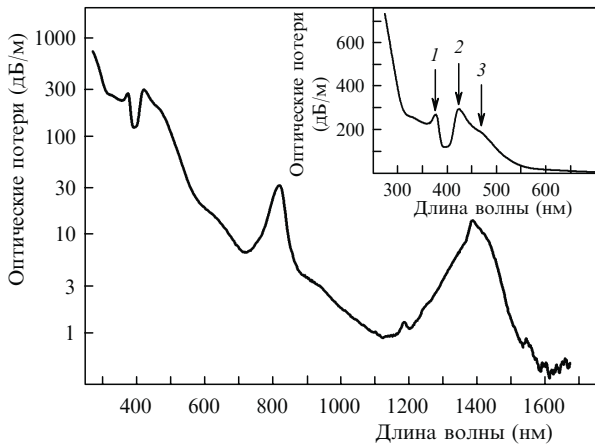


Рис.1. Спектр оптических потерь волоконного световода. На вставке показан участок спектра в линейном масштабе по вертикальной оси.

сантиметров до 10 м). Потери в УФ части спектра с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC измерялись на полированных пластинках, вырезанных перпендикулярно оси заготовки ПКВ-световода толщиной 1–5 мм. Отметим, что в целом спектр оптических потерь ПКВ-световода выглядит существенно проще, чем спектры поглощения ранее исследовавшихся световодов с висмутом (см., напр., [1]).

В спектре оптических потерь световода (рис.1) наблюдается широкая полоса поглощения в ИК области спектра с центром на 1400 нм, представляющая собой полосу поглощения ВАЦ с наложенной на нее полосой поглощения групп ОН. На присутствие групп ОН указывает асимметрия вершины полосы и положение ее максимума на 1380 нм. Коэффициент поглощения ОН на 1380 нм составляет по оценке несколько дБ/м. В области длин волн $\lambda < 1100$ нм наблюдается значительный рост оптических потерь с уменьшением длины волны. На этом фоне выделяется пик поглощения на 820 нм с полушириной $\Delta\lambda_{1/2} = 33$ нм. В целом спектр можно разложить на ряд отдельных полос, наиболее очевидными из которых являются узкие полосы с $\lambda_{\max} = 377$ нм (1) и $\lambda_{\max} = 422$ нм (2), а также несколько более широкая полоса с $\lambda_{\max} = 470$ нм (3). Обращает на себя внимание провал в спектре оптических потерь между полосами 1 и 2 с центром на $\lambda = 400$ нм (см. вставку на рис.1).

В УФ области наблюдается дальнейшее нарастание оптических потерь с уменьшением длины волны (рис.2). При $\lambda = 190$ нм они достигают $\sim 8 \times 10^3$ дБ/м. На длинноволновое крыло мощной линии поглощения, центральная длина волны которой находится в области $\lambda < 190$ нм, накладывается линия поглощения с $\lambda_{\max} = 227$ нм. Эта линия с полушириной $\Delta\lambda_{1/2} = 30$ нм и амплитудой около 3×10^3 дБ/м отдельно представлена на вставке рис.2. Данная линия, по-видимому, является линией поглощения ионов V^{3+} [6, 7]. Для сравнения на рис.2 приведен спектр поглощения кварцевого стекла, не легированного висмутом. В спектре оптических потерь заготовки световода (рис.2), как и в спектре потерь световода (рис.1), также наблюдается провал в районе около 400 нм, но меньшей амплитуды.

Были измерены спектры люминесценции ПКВ-световодов и их заготовок. Для возбуждения люминесценции использовались источники излучения с различными длинами волн: вторая гармоника (244 нм) излучения аргонового лазера; вторая гармоника (457 нм) излучения твер-

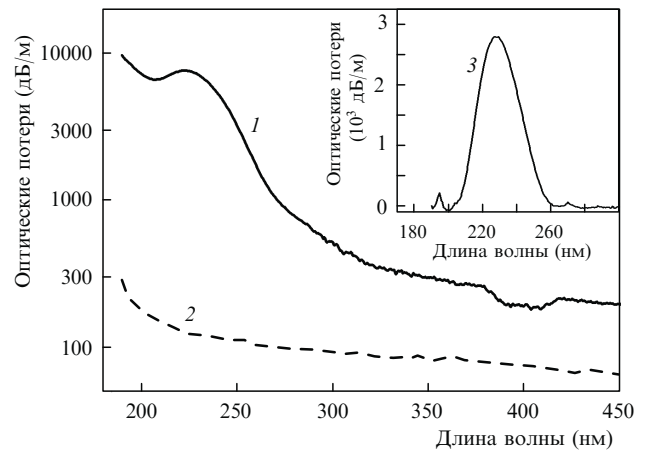


Рис.2. Спектр оптических потерь заготовки волоконного световода (1). Для сравнения приведен такой же спектр для чистого SiO_2 , измеренный по опорной трубе (2). На вставке показана линия поглощения с $\lambda_{\max} = 227$ нм (3).

дотельного неодимового лазера, работающего на длине волны 914 нм; вторая гармоника (532 нм) излучения неодимового лазера на длине волны 1064 нм; излучение одномодового лазерного диода (808 нм); излучение иттербиевого волоконного лазера (1058 нм); излучение рамановского волоконного лазера (1230 нм).

Излучение накачки вводилось в световод (или в сердцевину заготовки – при накачке на 244 нм) вдоль оси, а люминесценция наблюдалась в перпендикулярном направлении с помощью спектроанализатора HP70950B в ИК диапазоне и спектрографа Ocean Optics USB2000 в диапазоне 200–800 нм. Все представленные на рис.3 кривые скорректированы с учетом спектральной чувствительности прибора и нормированы на максимум спектра люминесценции (за исключением участка спектра люминесценции на рис.3,а в диапазоне длин волн 190–400 нм, где приведен исходный сигнал с линейки фотодиодов спектрографа).

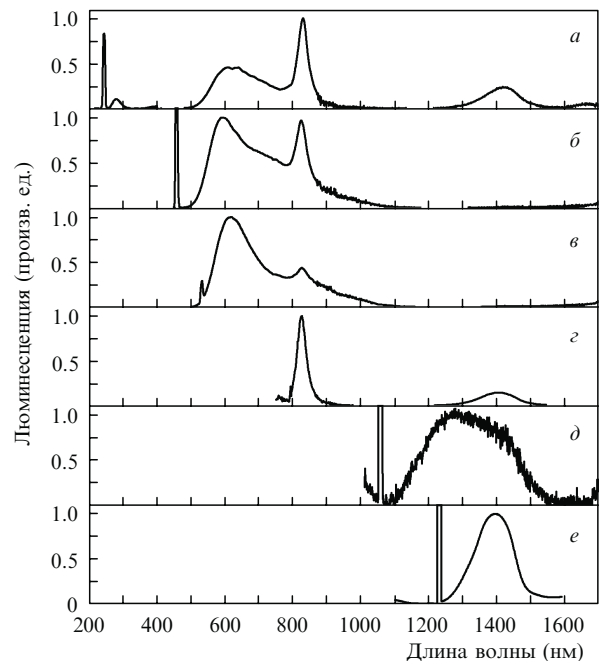


Рис.3. Спектры люминесценции волоконных ПКВ-световодов и их заготовок при возбуждении излучением с длинами волн 244 (а), 457 (б), 532 (в), 808 (г), 1058 (д) и 1230 нм (е).

При накачке на $\lambda = 244$ нм полоса люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 280$ нм, присутствующая на рис.3,а и наблюдаемая также в спектрах люминесценции многих других световодов, не содержащих висмут, относится к люминесценции кремниевого кислородно-дефицитного центра [8]. Полоса красной люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 600$ нм (рис.3,а–в) наблюдается только в световодах с висмутом и может быть отнесена к люминесценции ионов Bi^{2+} на основании ее исследований в кристаллах [9, 10].

Узкая полоса люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 825$ нм (и связанная с ней полоса поглощения на 820 нм), несомненно, относится уже непосредственно к ВАЦ. Она наблюдается при возбуждении на 244, 457, 532 и 808 нм (резонансное возбуждение). Такая же полоса имела место в германосиликатном световоде, легированном висмутом [11], при накачке на 457 нм. Наблюдавшаяся на 935 нм в том же германосиликатном световоде полоса люминесценции примерно такой же ширины в ПКВ-световодах отсутствует, и поэтому она может быть отнесена к ВАЦ, модифицированным присутствием германия. На принадлежность полосы 825 нм к ВАЦ указывает тот факт, что на волоконных световодах с висмутом при накачке на 808 нм в эту полосу была получена лазерная генерация на 1320 нм [12]. Полоса люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 1400$ нм отчетливо наблюдается при накачке на 244, 808 и 1230 нм. Она относится к ВАЦ, связанным непосредственно с кремнием. В фосфоросиликатных световодах, легированных висмутом, наблюдается полоса как с $\lambda_{\max} \approx 1300$ нм (ВАЦ, обусловленные присутствием фосфора) так и с $\lambda_{\max} \approx 1400$ нм (ВАЦ, связанные с кремнием) [13]. В германосиликатных световодах присутствует только одна полоса люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 1400$ нм, и это может свидетельствовать о том, что полосы люминесценции ВАЦ, обусловленные присутствием кремния и германия, близки по длинам волн. Тот факт, что в наших экспериментах при накачке в полосу поглощения ионов Bi^{3+} (244 нм) люминесценция ВАЦ наблюдается на 825 и 1400 нм, указывает на непосредственное участие этих ионов в создании инфракрасных ВАЦ (или на существование механизмов эффективной передачи энергии возбуждения от Bi^{3+} висмутовым активным центрам). Наконец, при накачке на 1058 нм наблюдалась слабая люминесценция (о чем свидетельствует зашумленность сигнала) в полосе 1200–1450 нм (рис.3,д). Длина волны возбуждения в этом случае попадает на крылья нескольких линий поглощения.

Были измерены времена релаксации люминесценции в полосах с $\lambda_{\max} \approx 825$ и 1400 нм при импульсной накачке на 808 нм. Спад люминесценции в обоих случаях хорошо описывался одной экспонентой с характерным временем

$\tau = 40$ мкс (полоса на 825 нм) и $\tau = 640$ мкс (полоса на 1400 нм). Большое время жизни люминесценции для полосы 1400 нм указывает на возможность использования ВАЦ, связанных с присутствием кремния, с целью генерации и усиления излучения в этой полосе, что, по видимому, и было реализовано в экспериментах с алюмосиликатным световодом, включавшим ВАЦ, связанные как с алюминием, так и с кремнием [14].

Наши результаты по ряду параметров близки к результатам работы [4], но прямое их сравнение затруднено из-за различия технологий: в [4] исследовались объемные образцы, полученные сплавлением при температуре ~ 1300 °С, а мы исследовали образцы волоконных световодов, вытянутых при температуре ~ 2000 °С. Кроме того, все наши измерения выполнены при комнатной температуре, а в [4] измерения люминесценции проводились только при 10 К.

Таким образом, в настоящей работе измерены оптические потери волоконных световодов из кварцевого стекла, легированного висмутом, в диапазоне длин волн 190–1700 нм и люминесценция световодов и заготовок световодов в диапазоне 244–1700 нм. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в рассматриваемых образцах присутствуют ионы как Bi^{3+} , так и Bi^{2+} , которые могут участвовать в создании висмутовых дефектных центров, излучающих в ближней ИК области спектра в соответствии с моделью ВАЦ, предложенной в [2]. Другой возможной причиной ИК люминесценции ионов Bi^{3+} является их способность эффективно передавать энергию возбуждения висмутовым активным центрам.

1. Bufetov I.A., Dianov E.M. *Laser Phys. Lett.*, **6**, 487 (2009).
2. Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **40**, 283 (2010).
3. Neff M., Romano V., Luethy W. *Opt. Mater.*, **31**, 247 (2008).
4. Razdobreev I., Hamzaoui H.El., Ivanov V.Yu., Kustov E.F., Capoen B., Bouazaoui M. *Opt. Lett.*, **35**, 1341 (2010).
5. Renne-Erny R., Di Labio L., Luethy W. *Opt. Mater.*, **29**, 919 (2007).
6. Radhakrishna S., Srinivasa Setty R.S. *Phys. Rev. B*, **14**, 969 (1976).
7. Duffy J.A., Ingram M.D. *J. Chem. Phys.*, **52**, 3752 (1970).
8. Skuja L. *J. Non-Crystal. Sol.*, **239**, 16 (1998).
9. Srivastava A.M. *J. Luminescence*, **78**, 239 (1998).
10. Gaft M., Reisfeld R., Panczer G., Boulon G., Saraidarov T., Erlich S. *Opt. Mater.*, **16**, 279 (2001).
11. Bufetov I.A., Firstov S.V., Khopin V.F., Abramov A.N., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **17**, 13487 (2009).
12. Bufetov I.A., Firstov S.V., Khopin V.F., Medvedkov O.I., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **33**, 2227 (2008).
13. Firstov S.V., Bufetov I.A., Khopin V.F., Shubin A.V., Smirnov A.M., Iskhakova L.D., Vechkanov N.N., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Laser Phys.*, **6**, 665 (2009).
14. Dvoyrin V.V., Medvedkov O.I., Mashinsky V.M., Umnikov A.A., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **16**, 16971 (2008).