

PACS 42.70.Ce; 42.81.Cn; 42.81.Dp; 78.60.Lc

Активированные висмутом Mg–Al-силикатные стекла и волоконные световоды на их основе

И.А.Буфетов, В.В.Вельмискин, Б.И.Галаган, Б.И.Денкер, С.Е.Сверчков,
С.Л.Семенов, С.В.Фирстов, И.Л.Шульман, Е.М.Дианов

Проведено сравнение оптических свойств синтезированных в иридиевом тигле объемных образцов легированного висмутом Mg–Al-силикатного стекла и изготовленных по порошковой технологии (powder-in-tube) волоконных световодов с сердцевиной идентичного состава. Люминесцентные свойства объемных образцов и световодов оказались близкими. Уровень оптических потерь световодов в полосе ИК люминесценции оказался примерно на порядок ниже, чем у синтезированных в тигле образцов. Совокупность люминесцентных свойств и достигнутого уровня потерь позволяет надеяться на получение в таких световодах лазерной генерации в области 1.15 мкм.

Ключевые слова: Mg–Al-силикатные стекла и световоды, легированные ионами Вi, порошковая технология, люминесценция, оптические потери.

1. Введение

Спектрально-люминесцентные свойства легированных висмутом стекол активно изучаются с точки зрения как установления природы люминесцирующих центров, так и совершенствования их качества для получения эффективной лазерной генерации и расширения диапазона спектральной перестройки [1]. Хорошо известно, что спектрально-люминесцентные и генерационные свойства активированных висмутом стекол и волокон на их основе сильно зависят не только от состава, но и от технологических условий их изготовления. В связи с этим развитие и совершенствование технологий получения активных висмутосодержащих материалов с воспроизводимыми свойствами является первостепенной задачей. На сегодняшний день положительное усиление и лазерная генерация достигнуты в активированных очень небольшим (~0.01 ат.%) количеством висмута волоконных световодах на основе кварцевого стекла с примесями Al, Ge, P, а также без этих добавок. Световоды, в которых была получена генерация, изготавливались, главным образом, по технологии MCVD. Однако в [2] была показана принципиальная возможность получения лазерного эффекта в легированных висмутом волокнах, изготовленных по порошковой технологии (powder-in-tube–PIT). Генерация на объемных образцах висмутосодержащих стекол до настоящего времени не получена.

Задачей настоящей работы было сопоставление спектрально-люминесцентных свойств и уровня оптических потерь объемных стеклянных образцов, синтезированных в иридиевом тигле, и волоконных световодов, изготовленных из такой же шихты по технологии PIT.

И.А.Буфетов, В.В.Вельмискин, С.Л.Семенов, С.В.Фирстов, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: iabuf@fo.gpi.ru, sergei_firstov@mail.ru
Б.И.Галаган, Б.И.Денкер, С.Е.Сверчков, И.Л.Шульман. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: denker@Lst.gpi.ru

Поступила в редакцию 28 мая 2012 г.

2. Состав стекла

В качестве базового состава для объемных образцов и сердцевины оптических волокон была выбрана тройная магний-алюмосиликатная эвтектика (60 мол.% SiO₂, 30 мол.% MgO, 10 мол.% Al₂O₃) с температурой плавления 1355 °С. Как было нами установлено в [3, 4], спектрально-люминесцентные свойства висмутовых активных центров в стекле этого состава близки к таковым в кварцевых стеклах, содержащих несколько процентов оксида алюминия [5]. Относительно низкая (по сравнению с кварцевым стеклом) температура плавления выбранного состава, в сочетании с высокими температурами кипения отдельных компонентов, позволяла надеяться на достижение большой однородности сердцевины активных волокон при их синтезе из крупнозернистой шихты методом PIT. Достоинством выбранного состава является также высокая (2–3 мол.%) растворимость в нем оксида висмута без образования рассеивающих свет коллоидных форм висмута. Следует также отметить, что изготовление оптических волокон подобного состава (с высоким содержанием окиси магния) методами осаждения из газовой фазы, по-видимому, невозможно из-за отсутствия подходящих летучих соединений магния.

3. Методика получения объемных образцов и волокон

В качестве исходных компонентов для стекол и сердцевины световодов использовались порошкообразные оксиды MgO, Al₂O₃, SiO₂ и Bi₂O₃ категории ОСЧ с размерами зерен до 100 мкм. Смешивание порошков осуществлялось «сухим» способом, без использования буферной жидкости. Для обеспечения идентичности составов сердцевины волокон и объемных образцов стекол для тех и других использовалась одна общая серия шихт с содержанием висмута 0, 0.005, 0.025, 0.125 и 0.625 ат. %.

Объемные образцы стекол массой около 100 г синтезировались в индукционно-нагреваемом иридиевом тигле в атмосфере сухого азота при гомогенизации рас-

плава иридиевой мешалкой. Синтез проводился в течение 30 мин при температуре около 1800 °С. После окончания синтеза стекло затвердевало в тигле, который затем переворачивался и нагревался повторно. Выпавший цилиндрический слиток стекла отжигался для снятия внутренних напряжений при 750 °С.

При изготовлении волоконных световодов на первом этапе шихта помещалась внутрь запаянной с одного конца трубки из полученного химическим способом сверхчистого кварцевого стекла марки Heraeus Tenevo F300. Длина трубки была равна 100 мм, внешний диаметр составлял около 9 мм, внутренний диаметр – 3 мм. Кварцевая трубка с находящейся внутри шихтой консолидировалась в заготовку для волоконных световодов путем нагревания в печи вытяжной колонны с последующей вытяжкой оптического волокна, причем незапаянный верхний конец кварцевой трубки свободно сообщался с атмосферой (рис.1).

Процессы спекания заготовки и получения волоконных световодов, аналогичные описанным в работах [6, 7], проводились в несколько стадий. На первой стадии заготовка проходила сверху вниз через горячую зону индукционной печи со скоростью ~10 мм/мин при температуре $T = 1500 - 1600$ °С (время прохождения 10 мин). При этом происходило полное расплавление оксидной шихты. Расплавленное стекло собиралось в нижней половине опорной кварцевой трубки, остающейся достаточно прочной и сохраняющей свою первоначальную форму. Также происходил выход газов, присутствовавших в шихте изначально.

На второй стадии процесса при температуре 1850–1900 °С и при скоростях от 1.5 до 2 м/с производилось вытягивание стержней из заготовки. Расплавленное трехкомпонентное стекло образовывало сердцевину стержней, а опорная кварцевая трубка – оболочку, причем в большинстве случаев соотношение диаметров сердцевины и оболочки стержней соответствовало таковому в исходной заготовке. Из-за повышенной хрупкости, возникающей по причине значительного различия коэффициентов термического расширения кварцевого и магний-алюмосиликатного стекол, максимальная длина вытянутых непрерывных участков не превышала 0.4–0,5 м. Диаметр полученных из одной заготовки стержней варьировался от 0.1 до 1.5 мм, а в их сердцевинах содержались различного рода дефекты (рис.2, 3).

Для получения преформ световодов на участки стержней с наименьшим количеством дефектов «надевалась»



Рис.1. Схема получения заготовки с использованием технологии PIT.

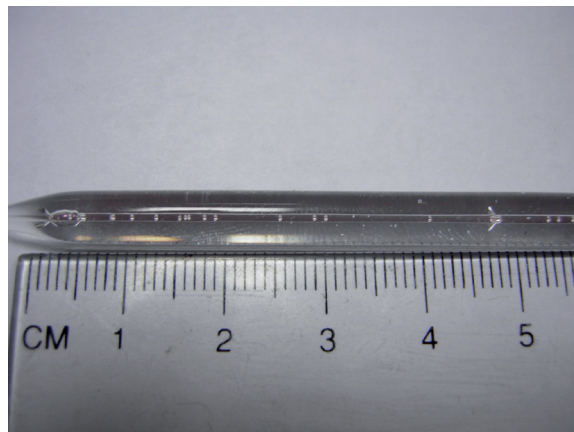


Рис.2. Внешний вид полученного «стержня» (для придания механической прочности он помещен в дополнительную кварцевую оболочку).

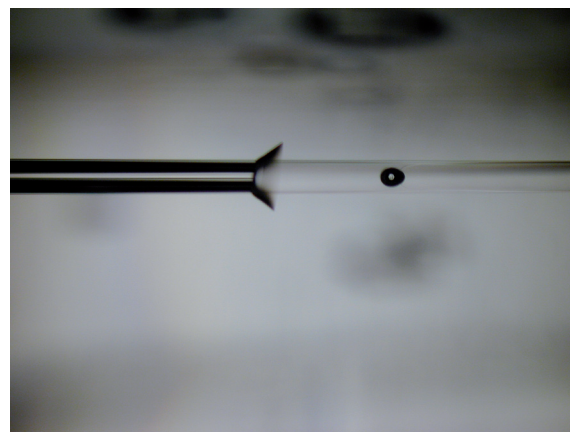


Рис.3. Фотография сердцевины преформы волоконного световода. Видны дефекты в сердцевине: растрескивание на границе канал – сердцевина и газовое включение в стеклянной сердцевине.

дополнительная нелегированная чистая кварцевая оболочка необходимой толщины. Из изготовленных таким способом преформ при температурах 1850–1900 °С вытягивались волоконные световоды в стандартном полимерном покрытии с внешним диаметром кварцевой оболочки 125 мкм и диаметром сердцевины 7–10 мкм. При таких диаметре сердцевины и разности показателей преломления кварцевой оболочки и сердцевины (рис.4) световоды оказывались многомодовыми.

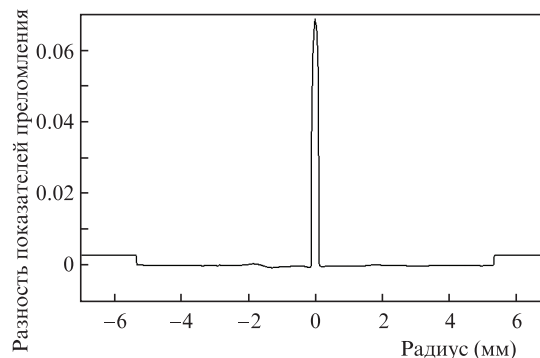


Рис.4. Типичный профиль показателя преломления преформы кварцевого волоконного световода с сердцевиной из Mg–Al–Si-стекла.

4. Спектрально-люминесцентные свойства синтезированных образцов

На рис.5 представлены примеры спектров поглощения изготовленного световода и объемного образца стекла. Сравнение спектров показывает следующее.

1. В спектрах поглощения как висмутсодержащего волокна, так и объемного стекла присутствуют полосы 500 и 700 нм, характерные для ИК люминесцирующих центров в алюмосодержащих стеклах (см., напр., [5]). При этом интенсивности соответствующих полос поглощения в объемном образце и в волокне с равной концентрацией висмута различаются незначительно. Присутствие магния не приводит к образованию дополнительных полос поглощения по сравнению со спектрами алюмосиликатных стекол.

Явно выраженные полосы поглощения наблюдаются в стекле и в световоде на фоне бесструктурных (так называемых спектрально-независимых, или серых) потерь. В диапазоне длин волн 800 – 1700 нм серые потери в объемном стекле значительно (примерно на порядок) больше, чем в световоде.

2. В области длин волн вблизи 1 мкм оптические потери в световоде оказываются существенно ниже, чем в объемных образцах того же состава. Это касается как легированных, так и, в еще большей степени, нелегированных образцов, для которых разность уровней потерь превышает полтора порядка. В нелегированном световоде минимальные оптические потери $5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ достигаются на длине волны 1.15 мкм, практически совпадающей с максимумом люминесценции висмутовых центров. Высокие оптические потери в объемных образцах (как в легированном, так и в нелегированном), по-видимому, обусловлены попаданием в стекло из материала тигля микропримесей переходных металлов. Еще одной возможной причиной высоких серых потерь в этих образцах могут быть те или иные дефекты стекла, формирующиеся в процессе синтеза в восстановительных условиях (азотная атмосфера над расплавом). В любом случае наличие таких потерь препятствует получению лазерной генерации в объемных образцах во всей области ИК люминесценции висмутовых центров (1.1–1.3 мкм).

3. В спектре поглощения висмутсодержащих волокон наблюдается полоса поглощения висмутовых центров (0.9 –

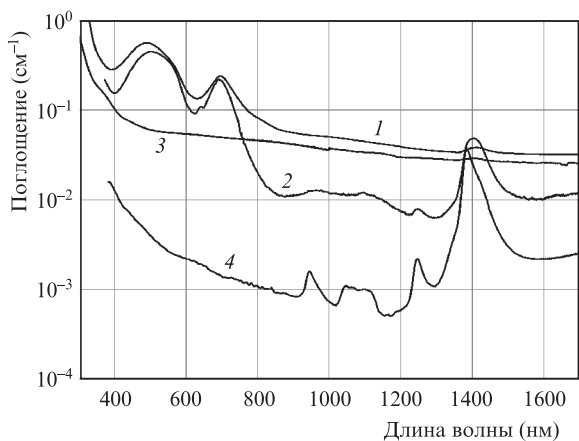


Рис.5. Спектры поглощения легированных 0.125 ат.% Вi образцов объемного стекла (1) и волоконного световода (2), а также нелегированных висмутом образцов стекл (3) и световода (4).

1.1 мкм), характерная и для алюмосиликатных висмутовых световодов, получаемых методом MCVD [1]. Поскольку оптические потери в объемных образцах стекла, полученных тигельной плавкой, составляют в этой области спектра более 0.03 см^{-1} , на их фоне соответствующая полоса поглощения висмутовых центров не регистрируется.

4. Во всех образцах имеются полосы поглощения ОН-групп в области 1.4 мкм. В объемных образцах эти полосы невелики и с трудом регистрируются на фоне серых потерь. В световодах же интенсивность полос на 1.4 мкм несколько выше (около 0.04 см^{-1}) и значительно (на порядок) превышает уровень серых потерь. Как можно заметить, формы и ширины этих полос поглощения для нелегированного и легированного световодов несколько различны. Эти различия спектров позволяют сделать вывод о том, что в легированном висмутом световоде соответствующая полоса складывается не только из поглощения ОН-групп с максимумом около 1.38 мкм, но и из поглощения висмутовых люминесцирующих центров, связанных с кремнием. Подобное поглощение наблюдалось ранее в легированных висмутом германосиликатных [8], чисто кварцевых [9] и алюмосиликатных [10] световодах. Таким образом, в исследуемых в настоящей работе световодах присутствуют полосы поглощения, принадлежащие как ассоциированным с алюминием висмутовым люминесцирующим центрам (на 500, 700 и 900–1100 нм), так и висмутовым центрам, ассоциированным с кремнием (на 1400 нм). Полосы поглощения на 1.24 и 0.95 мкм в спектре нелегированного световода принадлежат ОН-группам. Происхождение сложной полосы около 1.1 мкм пока не ясно, и можно лишь предложить несколько гипотез ее возникновения. Возможно, она указывает на положение длины волны отсечки моды в исследуемом световоде или свидетельствует о присутствии неидентифицированных примесей.

Люминесцентные свойства световодов оказались близки к свойствам объемных образцов стекол, о чем свидетельствует рис.6, где показаны спектры люминесценции объемного образца и волоконного световода при накачке на длине волны 532 нм. Спектры состоят из двух пиков (в видимой и ближней ИК областях), которые соответствуют двум различным типам излучающих центров, характерным для легированных висмутом алюмосодержащих стекол [5].

Сравнительно низкий уровень потерь и люминесцентные свойства изготовленных описанным выше способом световодов позволяют, при оптимальном подборе кон-

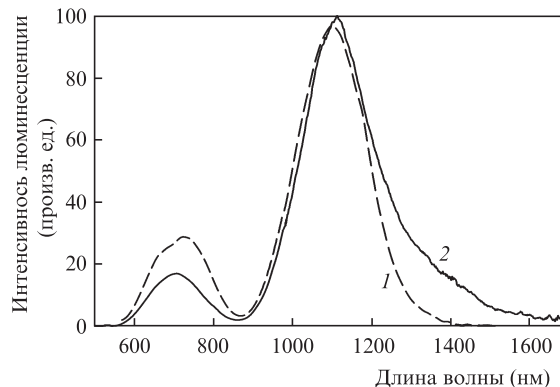


Рис.6. Спектры люминесценции волоконного световода (1) и объемного образца стекла (2) с содержанием висмута 0.125 ат. %.

центрации Вi, надеяться на получение в них лазерной генерации в области ~ 1.15 мкм.

5. Выводы

В настоящей работе впервые с использованием технологии РИТ изготовлены легированные висмутом волоконные световоды с оболочкой из кварцевого стекла и сердцевиной из относительно легкоплавкого многокомпонентного стекла. Проведено сравнение оптических свойств этих световодов и синтезированных в иридиевом тигле объемных образцов стекол идентичного состава. Показано, что спектры люминесценции объемных образцов и световодов мало различаются между собой. Синтезированные в тигле образцы обладают в ИК области примерно на порядок большими серыми оптическими потерями, чем световоды. Люминесцентные свойства и сравнительно низкие потери в изготовленных световодах позволяют надеяться, что при оптимальном подборе концентрации Вi и совершенствовании технологических приемов в таких световодах будет получена лазерная генерация в области 1.15 мкм.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований П24 Президиума РАН и частично поддержана РФФИ (гранты № 11-02-01065-а и 11-02-91161-ГФЕН_а).

1. Bufetov I.A., Dianov E.M. *Laser Phys. Lett.*, **6**, 487(2009).
2. Bufetov I.A., Melkumov M.A., Firstov S.V., Shubin A.V., Semenov S.L., Vel'miskin V.V., Levchenko A.E., Firstova E.G., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **36** (2), 166 (2011).
3. Denker B.I., Galagan B.I., Osiko V.V., Shulman I.L., Sverchkov S.E., Dianov E.M. *Appl. Phys. B*, **95**, 801 (2009).
4. Denker B.I., Galagan B.I., Osiko V.V., Shulman I.L., Sverchkov S.E., Dianov E.M. *Appl. Phys. B*, **98**, 455 (2010).
5. Fujimoto Y., Nakatsuka M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L279 (2001)
6. Neff M., Romano V., Luthy W. *Opt. Materials*, **31**, 247 (2008).
7. Renner-Erny R., Di Labio L., Luthy W. *Opt. Materials*, **29**, 919 (2007).
8. Фирстов С.В., Шубин А.В., Хопин В.Ф., Мелькумов М.А., Буфетов И.А., Медведков О.И., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **41**, 581 (2011).
9. Firstov S.V., Khopin V.F., Bufetov I.A., Firstova E.G., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **19**, 19551 (2011).
10. Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Bulatov L.I., Bufetov I.A., Shubin A.V., Melkumov M.A., Kustov E.F., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **31**, 2966 (2006).