



**Институт химии высокочистых веществ РАН  
Нижний Новгород**

**Гурьянов Алексей Николаевич**

## **«Новые технологии и материалы для получения активных волоконных световодов»**

### **Преимущества волоконных усилителей и лазеров:**

- **Высокая эффективность накачки (свыше 50 %);**
- **Малые пороги генерации;**
- **Низкие оптические потери;**
- **Большие пороги разрушений;**
- **Хороший теплоотвод;**
- **Хорошая стыковка с другими элементами волоконно-оптических систем;**
- **Низкая стоимость и др.**

### **Требования к активным волоконным световодам:**

- **Низкие оптические потери**
- **Высокая концентрация активных элементов**

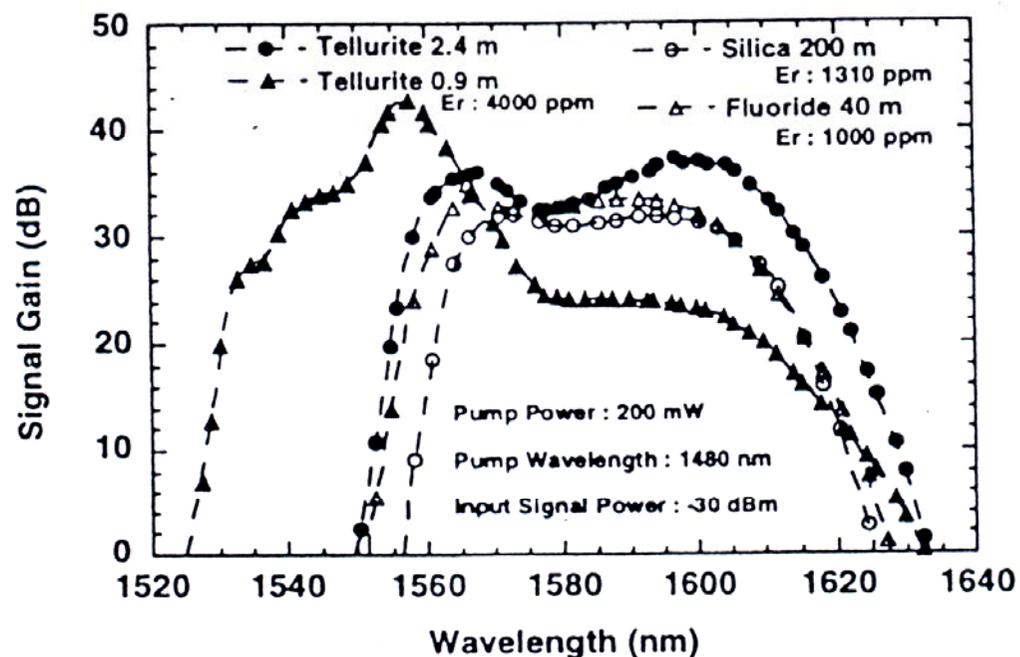


## Материалы для изготовления активных волоконных световодов.

- Световоды на основе кварцевого стекла;
- Световоды на основе фторидных стекол;
- Световоды на основе теллуридных стекол.

## Спектры усиления эрбиевых усилителей на основе различных стекол.

[A.Mori et.al., Electron. Lett., 1997, V. 33, p. 863]



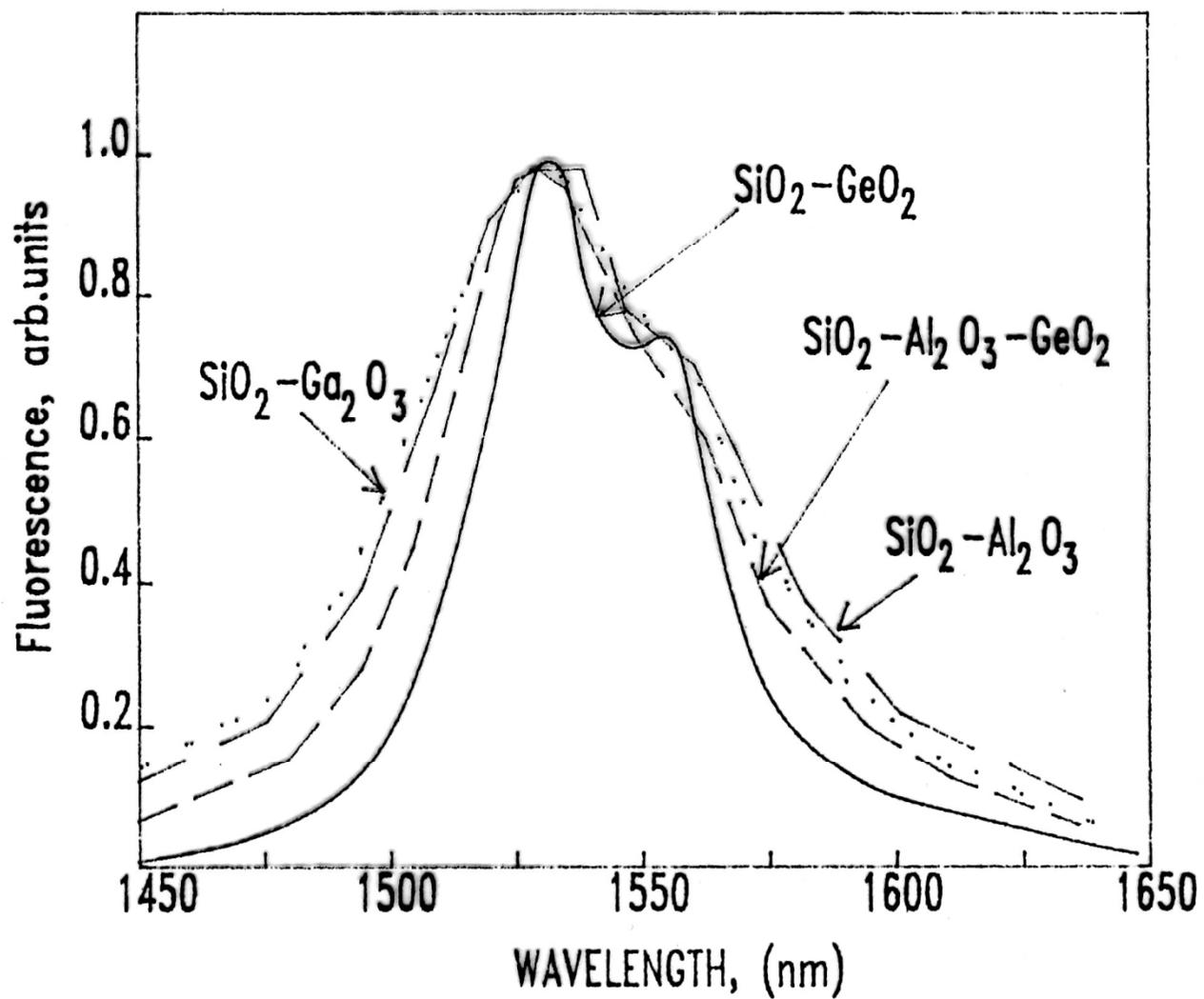


Fig. Fluorescence spectra for different host glasses.



## **Основные направления исследований:**

- **Выбор исходных соединений активных элементов;**
- **Разработка способов легирования кварцевого стекла активными элементами;**
- **Выбор оптимального состава стекла сердцевины;**
- **Выбор оптимальной структуры волоконных световодов;**
- **Исследование оптических характеристик заготовок и волоконных световодов.**

## **Исходные соединения активных элементов:**

- **Соли (хлориды, нитраты и др.);**
- **Летучие соединения с органическими лигандами.**

## **Методы получения:**

- **Все методы химического осаждения из газовой фазы (MCVD, OVD, VAD, PCVD), модернизированные для введения активных элементов.**
- **Золь-гель метод.**



## Содержание примесей в некоторых исходных материалах

Соединение	Содержание примесей		Reference
	Переходные элементы, wt. %	Н-содержащие примеси, mol. %	
SiCl <sub>4</sub> GeCl <sub>4</sub> POCl <sub>3</sub>	<1.10 <sup>-7</sup> <1.10 <sup>-7</sup> <1.10 <sup>-7</sup>	<1.10 <sup>-5</sup> <1.10 <sup>-5</sup> <1.10 <sup>-5</sup>	[1]
O <sub>2</sub>	<1.10 <sup>-7</sup>	1.10 <sup>-6</sup>	[2]
AlCl <sub>3</sub>	5.10 <sup>-5</sup>	<1.10 <sup>-5</sup>	[3*]
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.10 <sup>-4</sup> 5.10 <sup>-4</sup> 5.10 <sup>-4</sup> 1.10 <sup>-3</sup> 1.10 <sup>-4</sup>	- - - - -	[3]
(DPM) <sub>3</sub> Er (DPM) <sub>3</sub> Yb (DPM) <sub>3</sub> Dy BiBr <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Bi	<1.10 <sup>-5</sup> <1.10 <sup>-5</sup> <1.10 <sup>-5</sup> <1.10 <sup>-4</sup> <1.10 <sup>-4</sup>	- - - - -	[4]

[1] – Девярых Г.Г. и др., Высокочистые вещества, 1987, №2, с.12.

[2] – Гурьянов А.Н. и др., Высокочистые вещества, 1988, №2, с.189.

[3] – Commercial materials (\*Lanhit LTD).

[4] – Зверев Ю.Б. и др., Высокочистые вещества, 1996, №1, с.75.

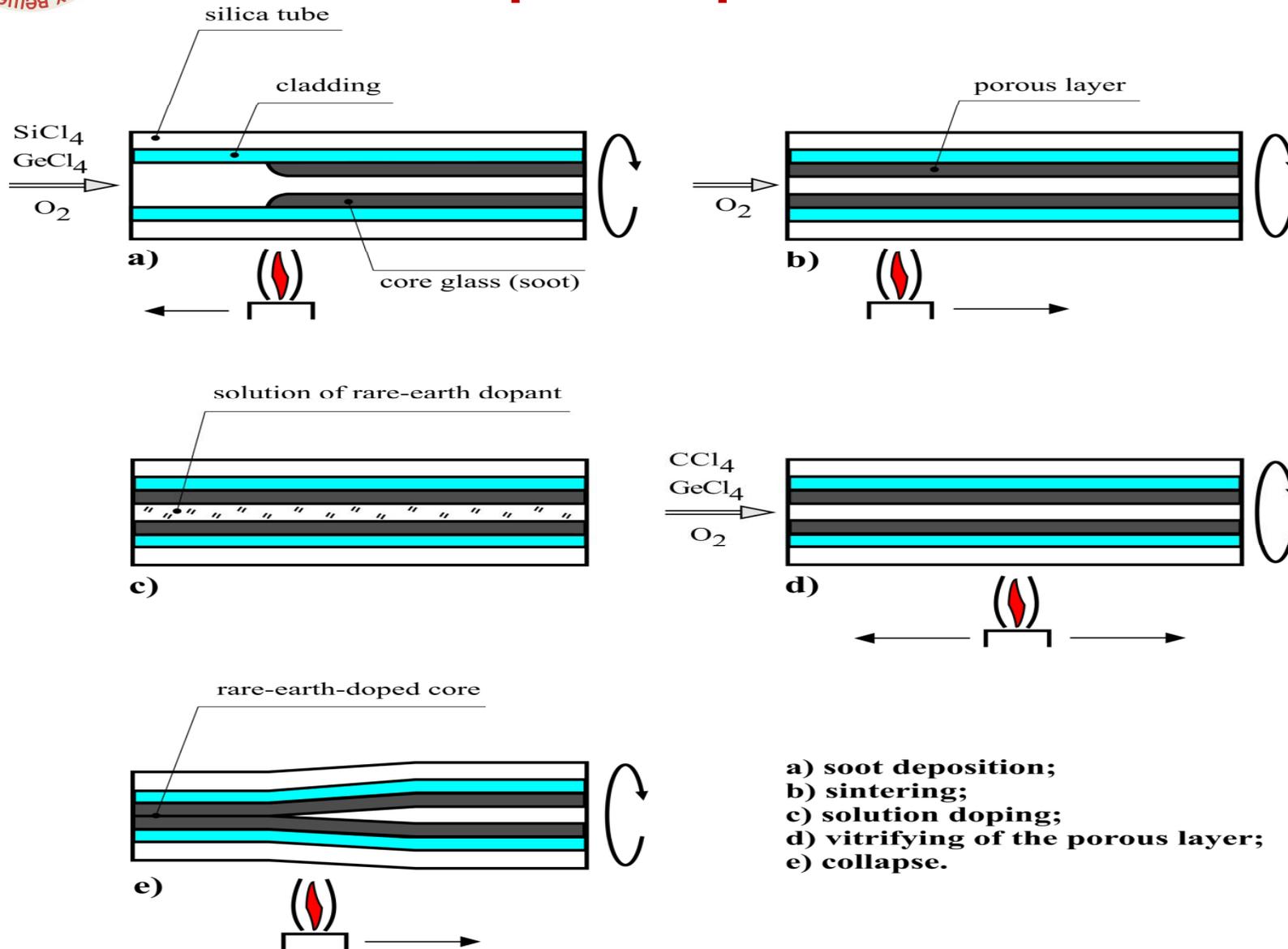


## Установка для получения заготовок МСVD-методом.



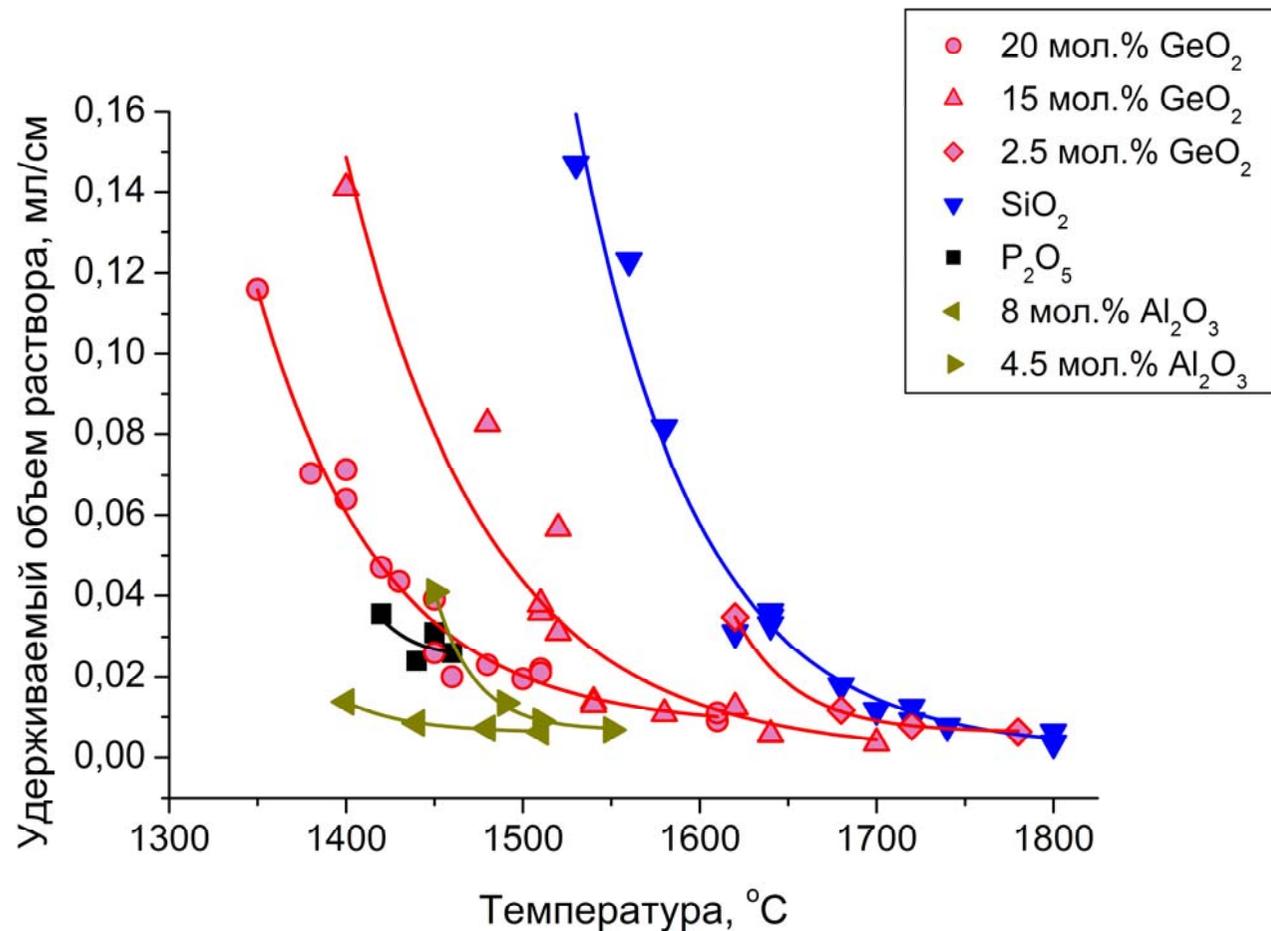


# Схема MCVD-процесса с использованием растворной технологии



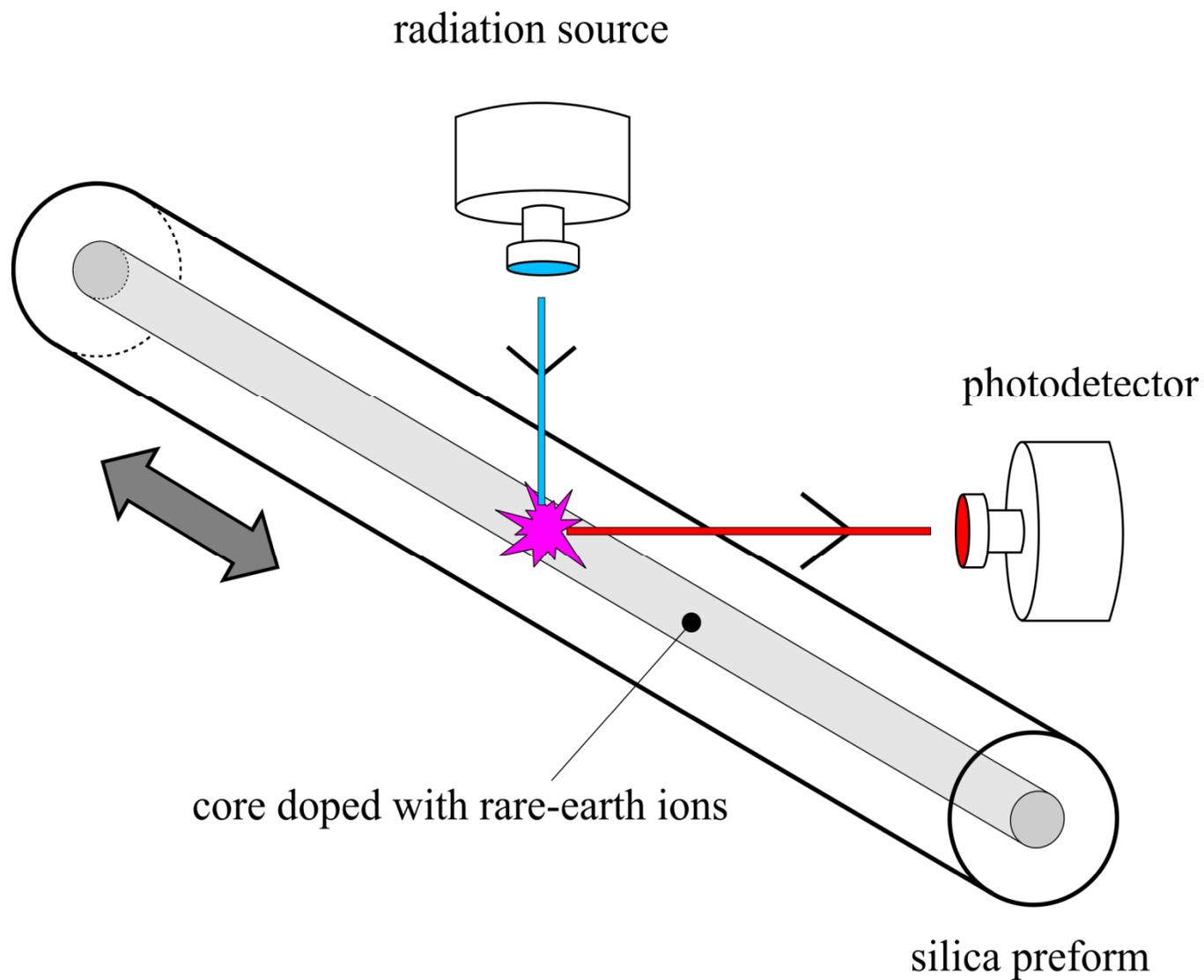


# Объем раствора, удерживаемый пористым слоем, в зависимости от температуры спекания.



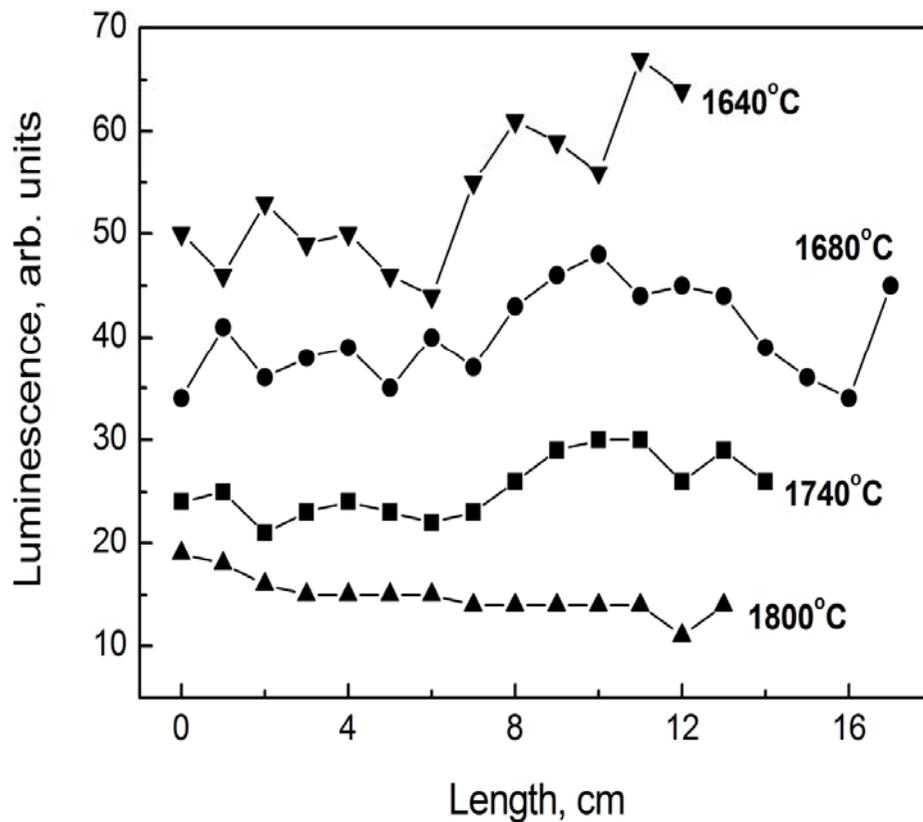


## Измерение интенсивности люминесценции ионов РЗЭ по длине заготовки.



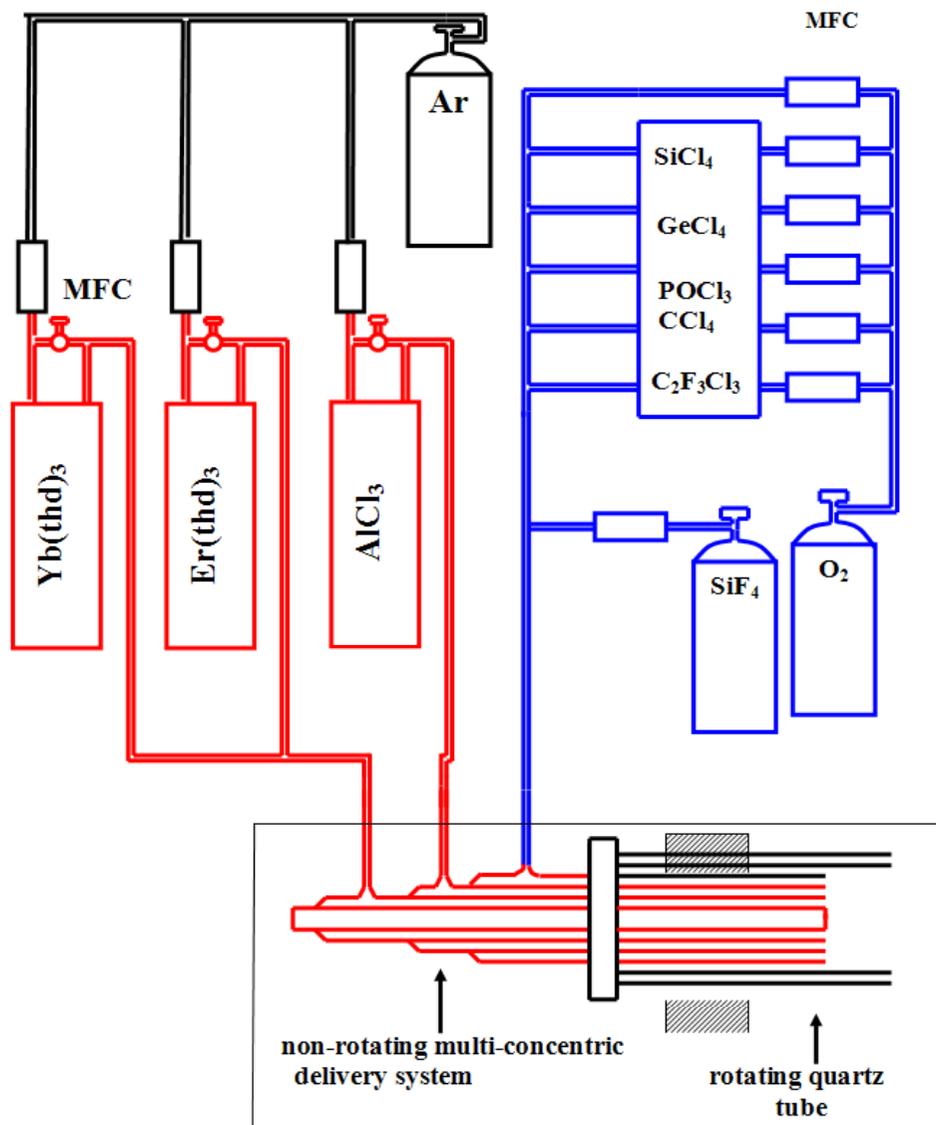


## Распределение добавки РЗЭ по длине заготовки для пористого слоя из кварцевого стекла, полученного при различных температурах спекания.





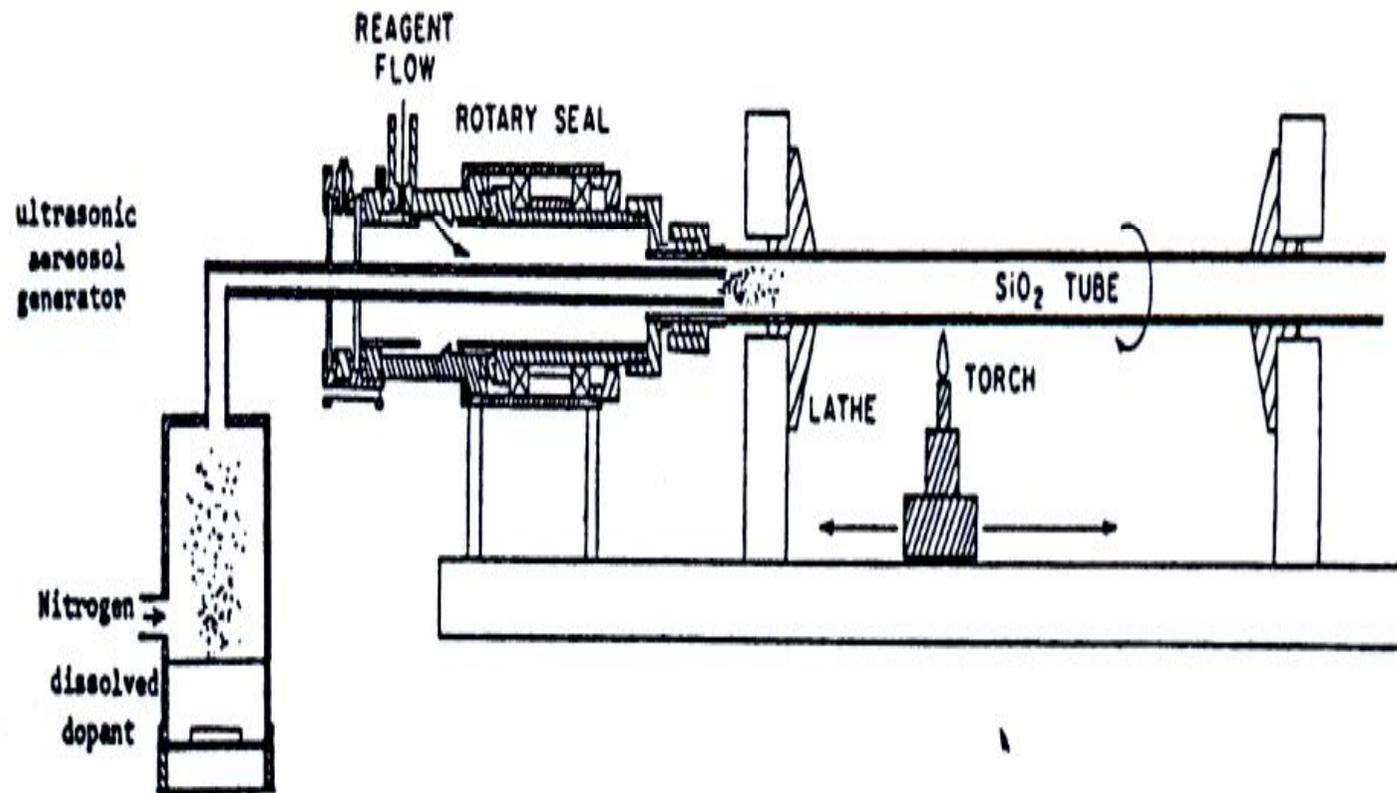
# MCVD-метод с использованием осаждения из летучих комплексов РЗЭ.





# MCVD – метод с использованием аэрозольного легирования.

[T.F. Morse et.al., OFC '91, p.63]





# Схема золь-гель метода

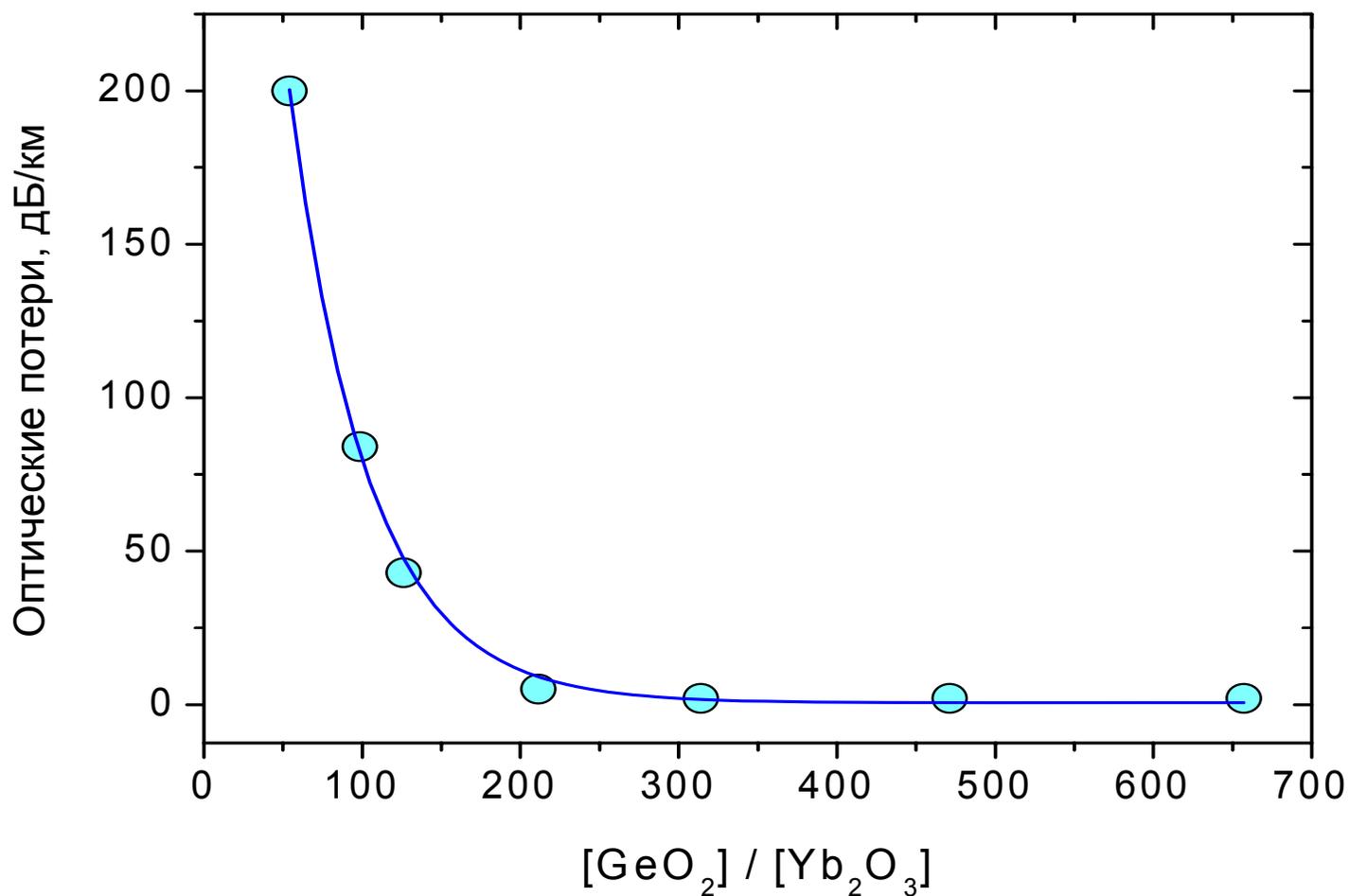


[E.M.Rabinovich et.al., Journal of Non-Crystalline Solids, 1982, vol.47, p 435-439.]

- **Преимущества:**
- Высокая гомогенность стекла;
- Высокие концентрации активных добавок;
- Широкий круг активных добавок
- Низкая температура процесса;
- **Недостатки:**
- Многостадийность процесса;
- Длительность процесса;
- Загрязнение из материала аппаратуры

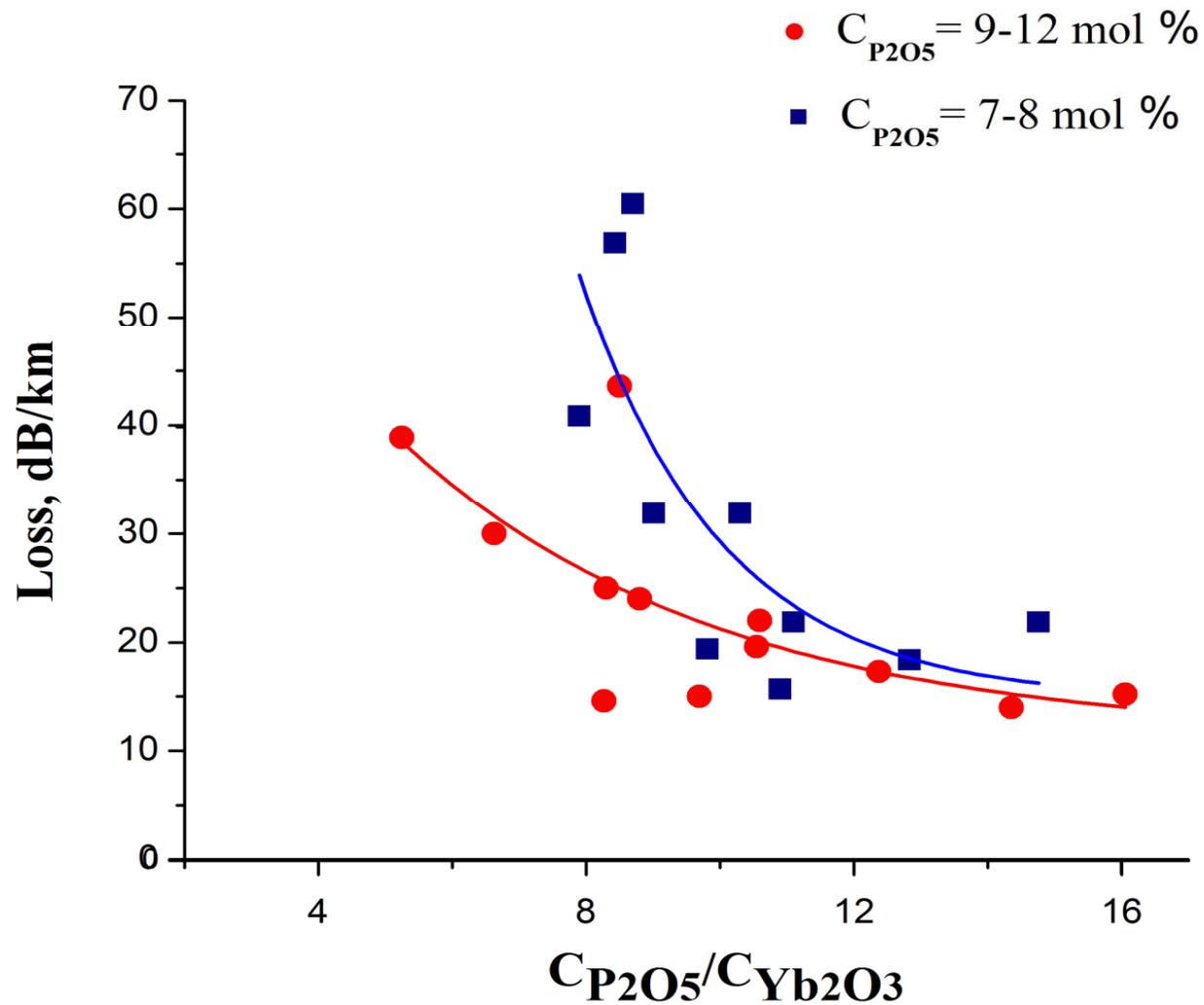


## Поглощение на длине волны 1.3 мкм от соотношения концентраций оксидов германия и иттербия в стекле сердцевины



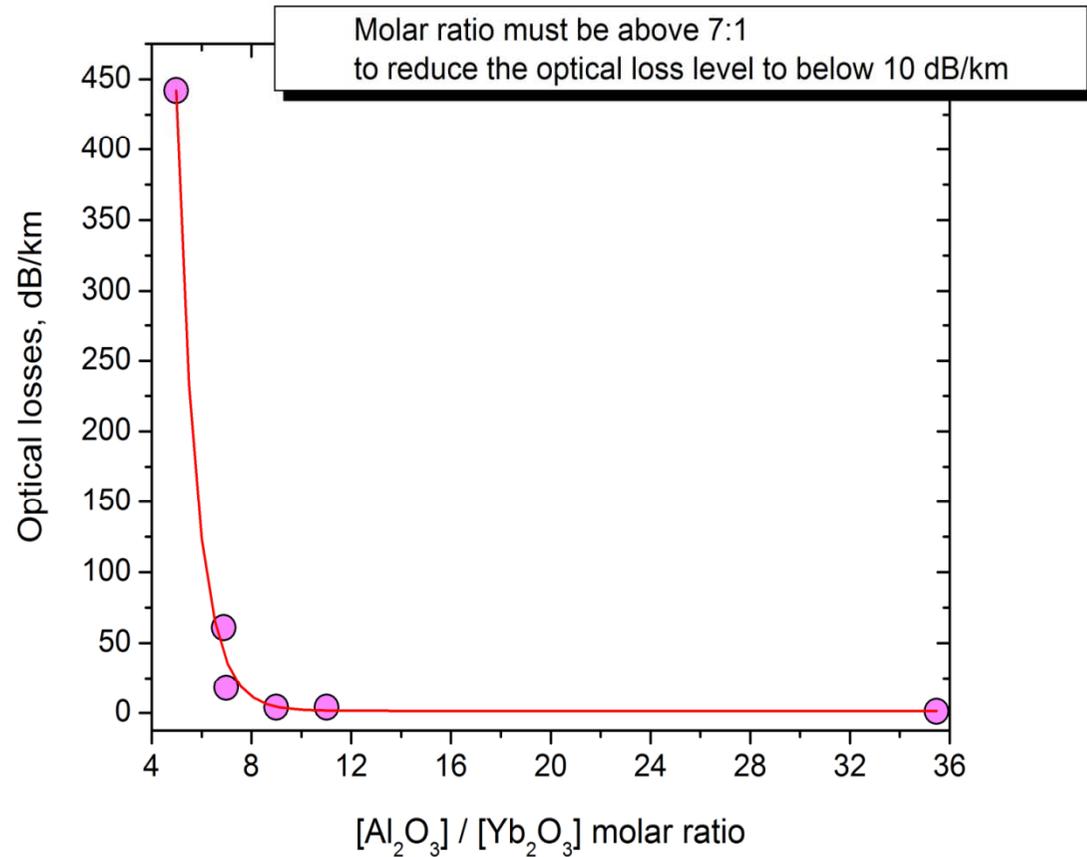


Поглощение на длине волны 1.3 мкм от соотношения концентраций оксидов фосфора и иттербия в сердцевине при различном содержании оксида фосфора.



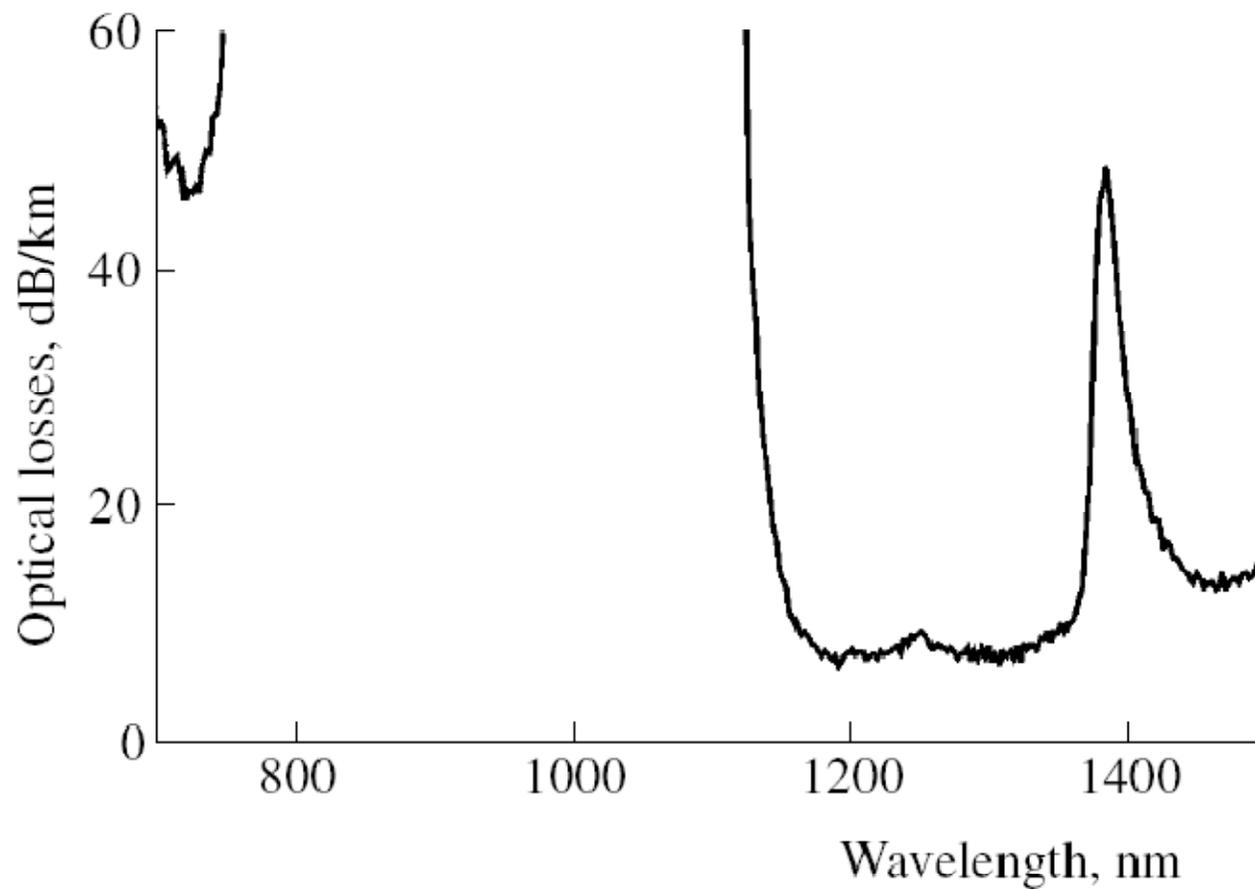


## Поглощение на длине волны 1.3 мкм от соотношения концентраций оксидов алюминия и иттербия в сердцевине





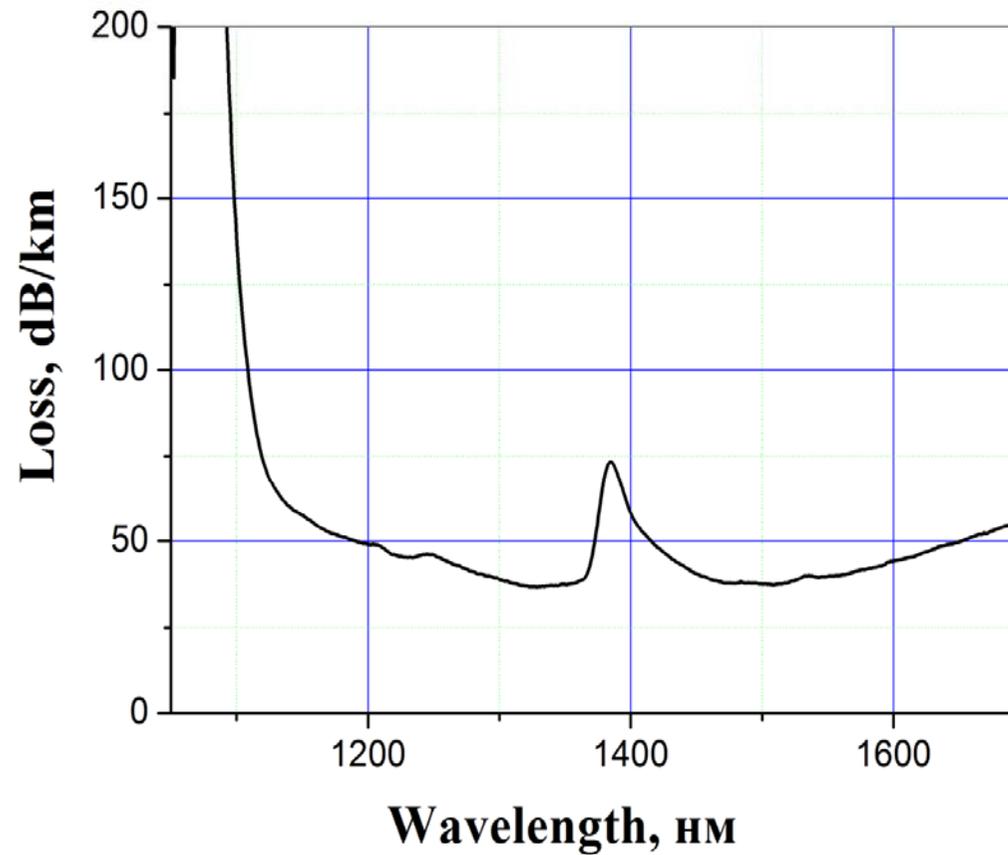
**Спектр поглощения в световоде с  
алюмогерманосиликатной сердцевиной,  
легированной оксидом иттербия (0.4 мол %)**





## Спектр поглощения в одномодовом световоде с фосфоросиликатной сердцевиной, легированной оксидом иттербия.

**C Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2.5мол.% (C P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=12мол.%)**

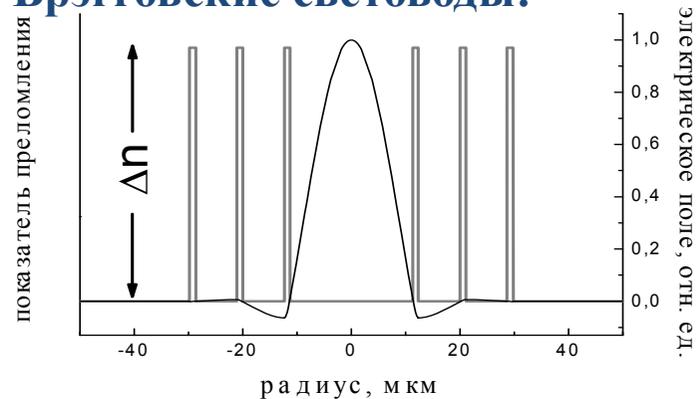




## Требования к волоконным световодам для разработки мощных лазеров:

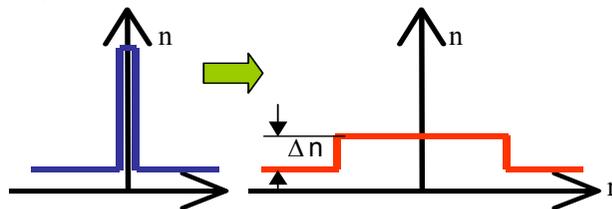
- Большой диаметр сердцевины;
- Низкие значения  $\Delta n$ ;
- Высокая концентрация РЗЭ.

### Брэгговские световоды:



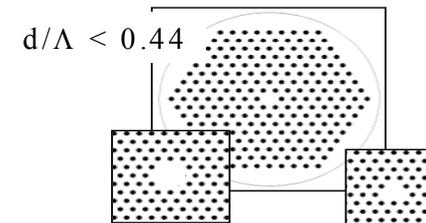
$$\lambda_{cut} = \frac{2\pi a}{2.4} \sqrt{n_{core}^2 - n_{clad}^2}$$

### Ступенчатый ППП



- + распространенная технология
- диаметр сердцевины  $D < 20\lambda$  ( $\Delta n > 0.5 \cdot 10^{-3}$ )
- высокие изгибные потери

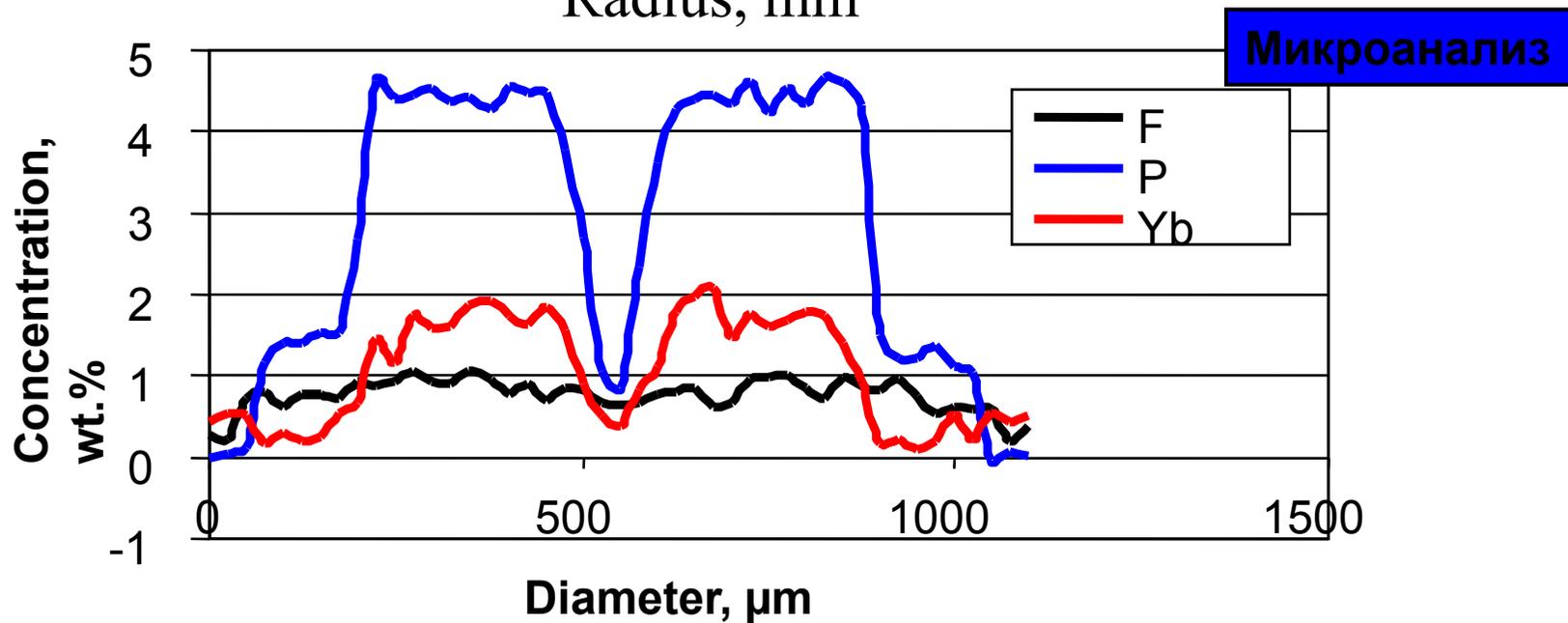
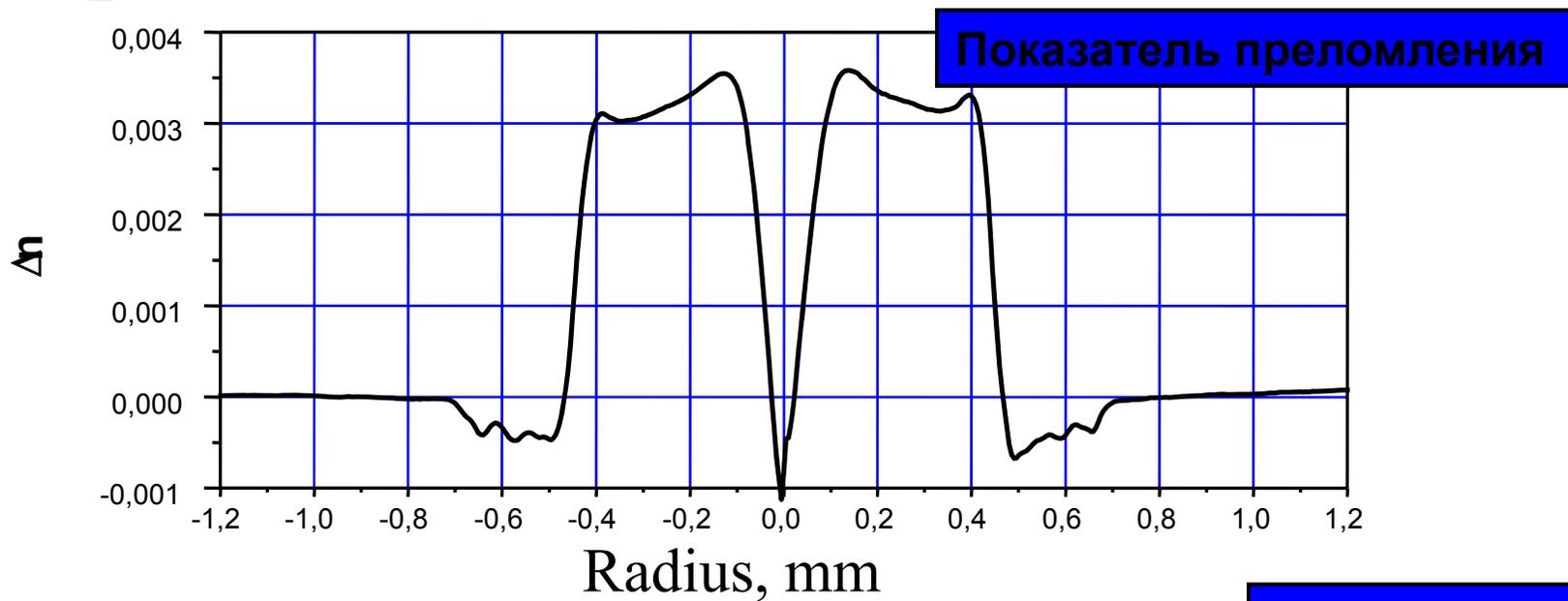
### Микроструктурированные световоды



- +  $D \leq 40\lambda$
- необходимость точного контроля  $d/\Delta$
- большое количество рядов дырок



# Заготовка с сердцевиной, легированной фтором.





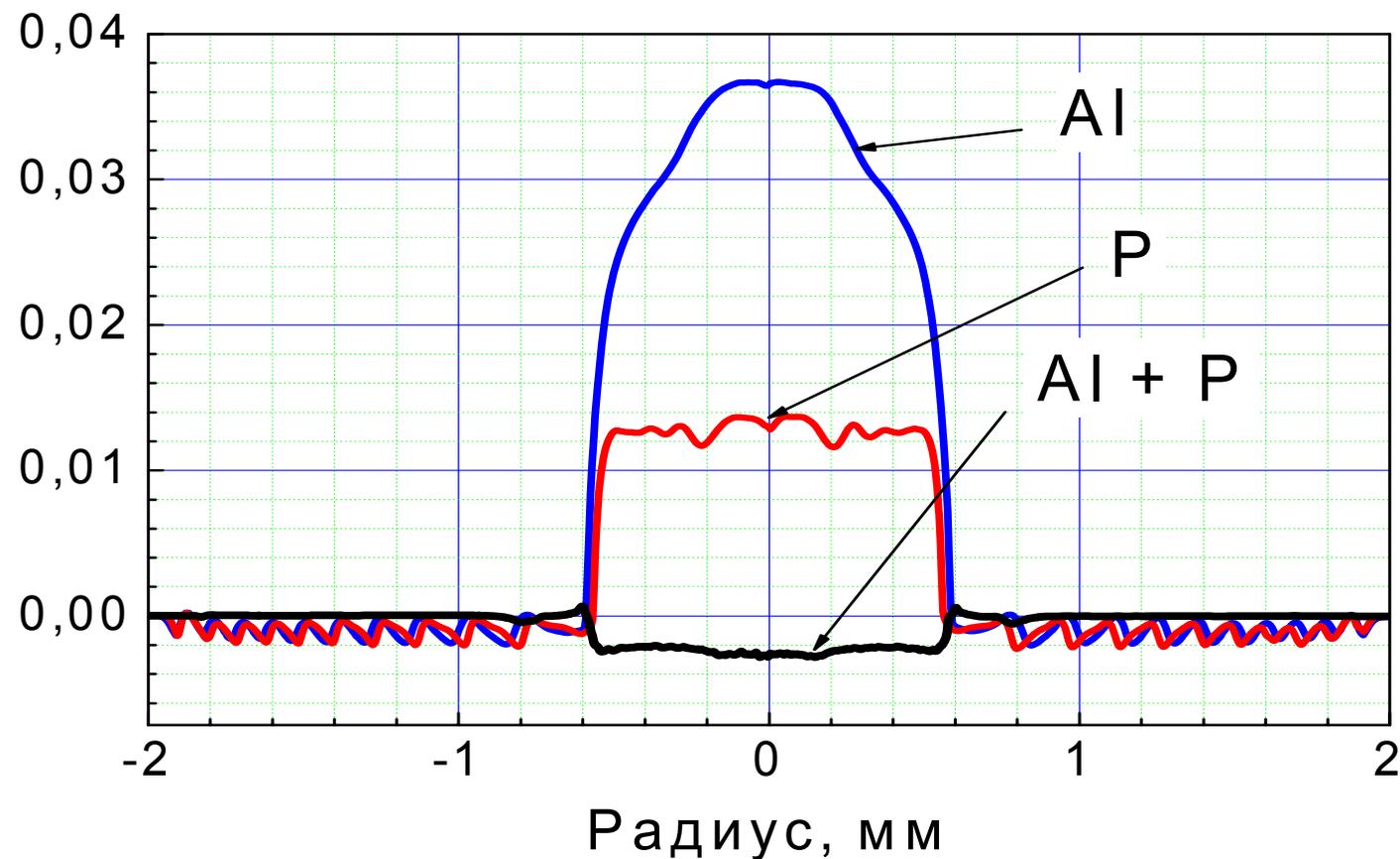
## Профили показателя преломления в заготовках легированных:

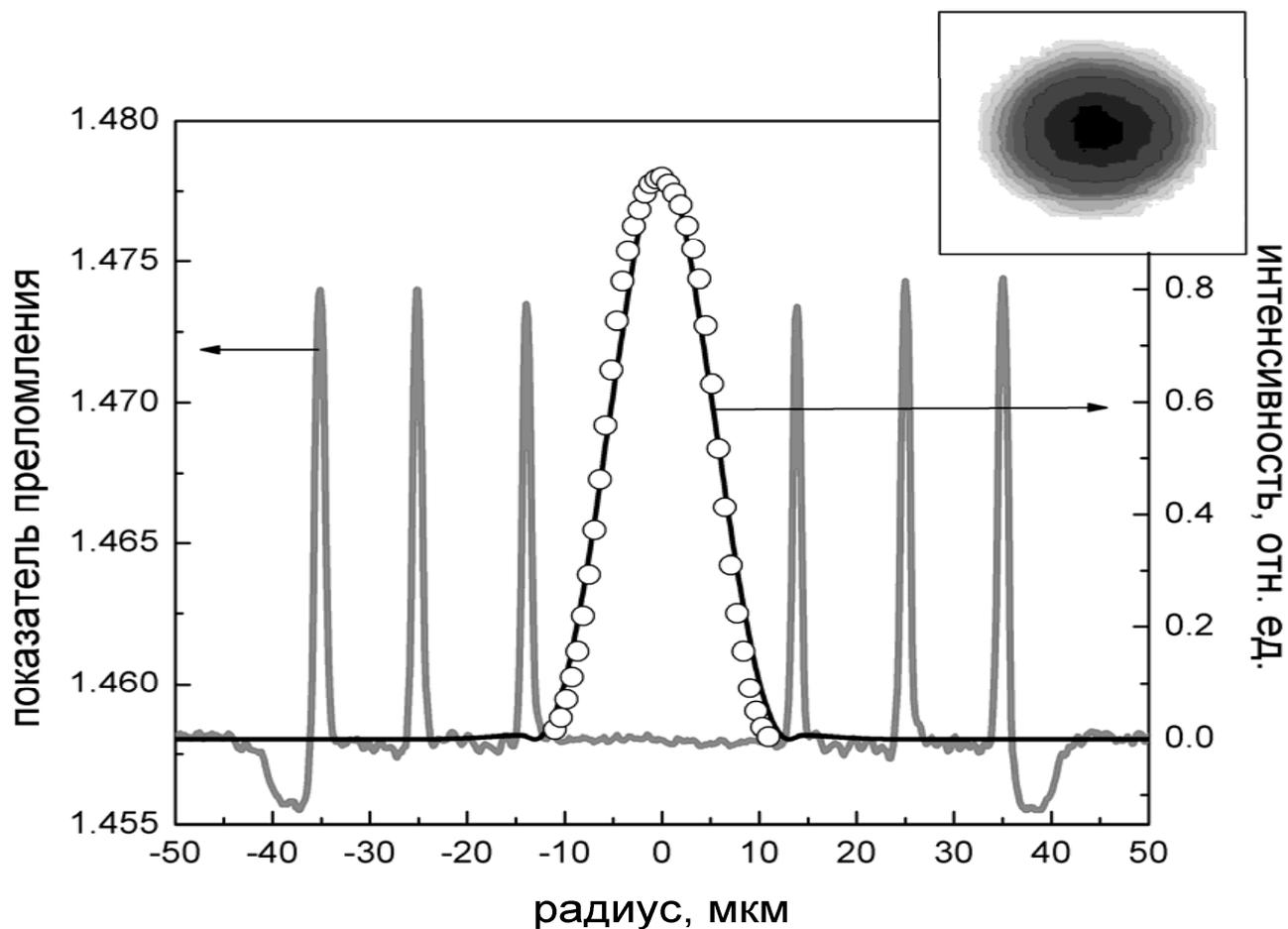
(Al) – 14 моль.%  $Al_2O_3$ ;

(P) – 15 моль.%  $P_2O_5$ ;

(Al+P) – 15 моль.%  $Al_2O_3$  и 17 моль.%  $P_2O_5$ .

$\Delta n$

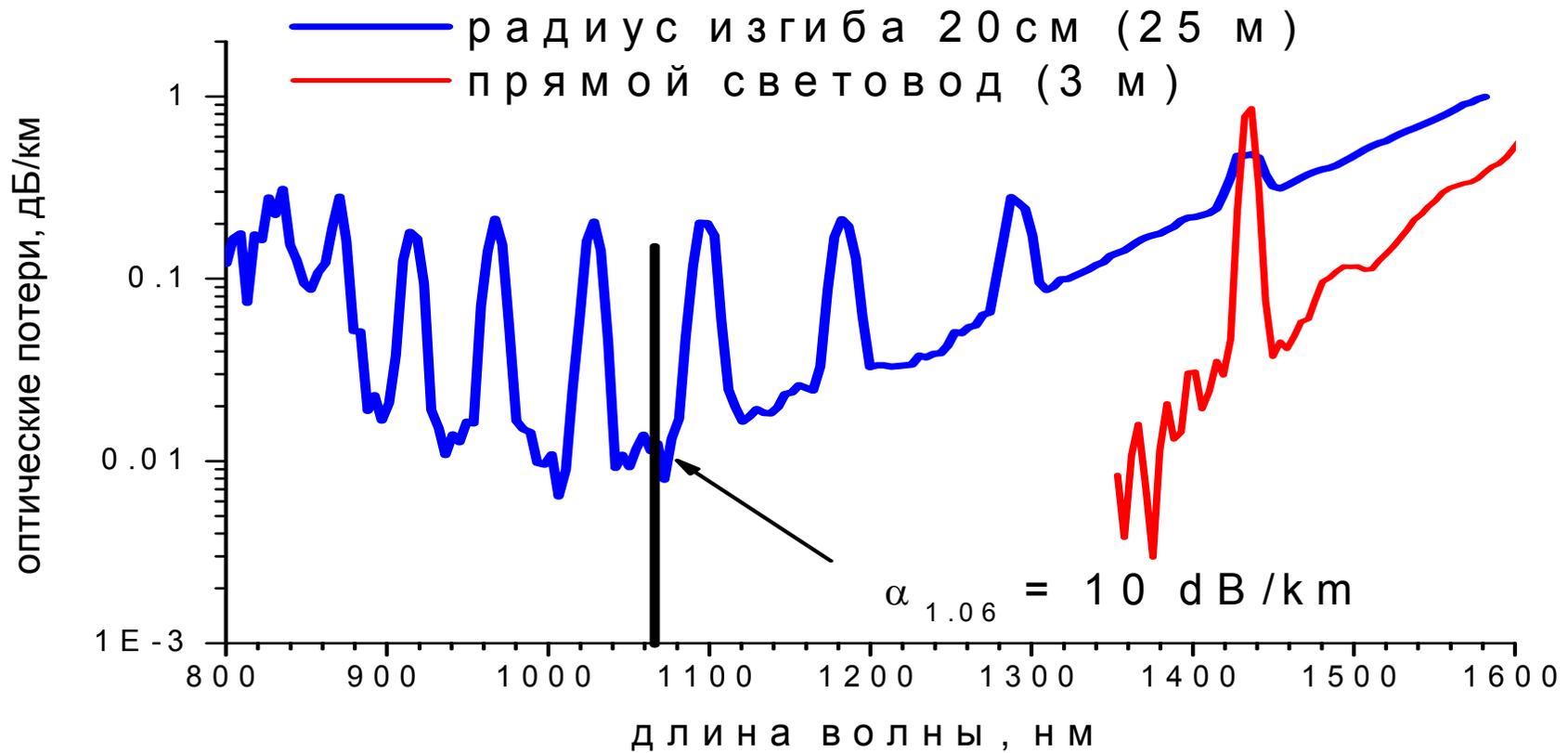




**ППБ брэгговского световода. Распределение в ближнем поле интенсивности оптического поля брэгговской моды: линия - расчет; точки – измерение.**



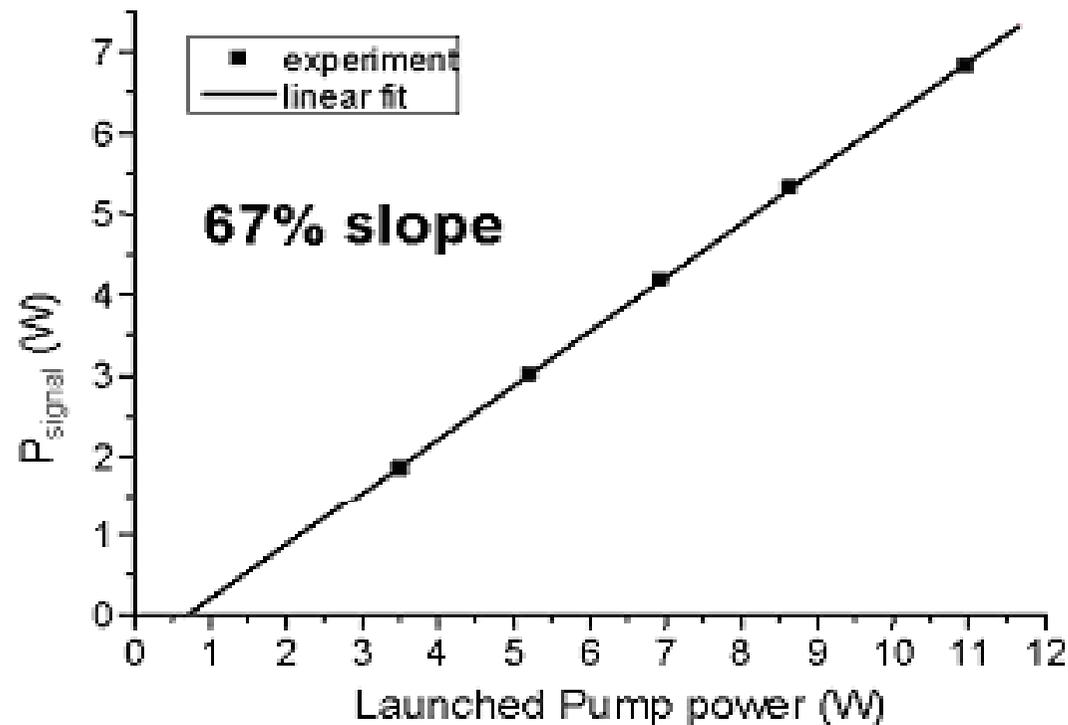
# Оптические потери брэгговского световода BF503.





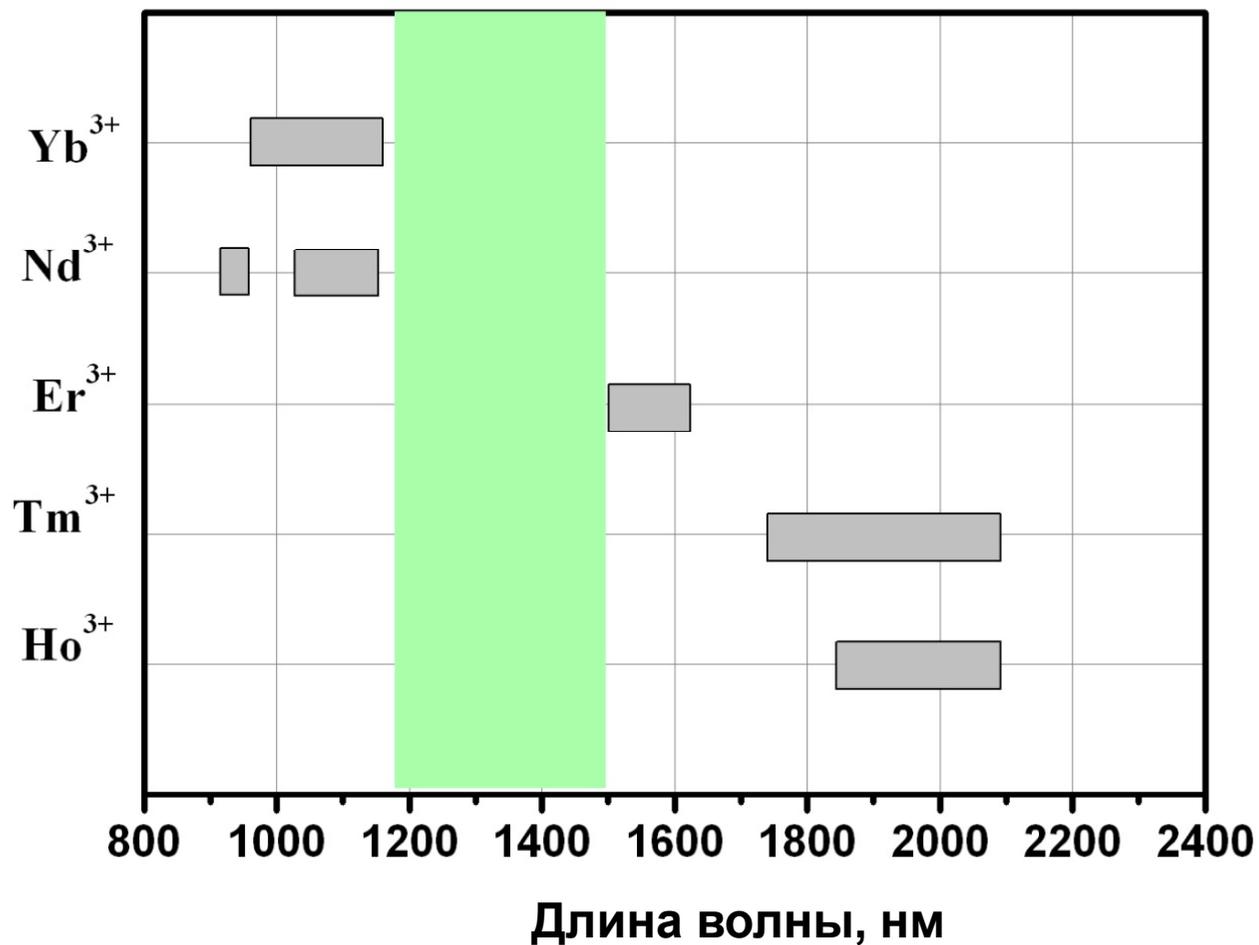
# Эффективность лазерной генерации в брэгговском световоде с сердцевиной, легированной иттербием

(Длина световода 2 м;  $C_F = 1.9$  вес.%,  $C_{Al_2O_3} = 1.23$  мол.%,  
 $C_{GeO_2} = 2.06$  мол.%,  $C_{Yb_2O_3} = 2.06$  мол.%)





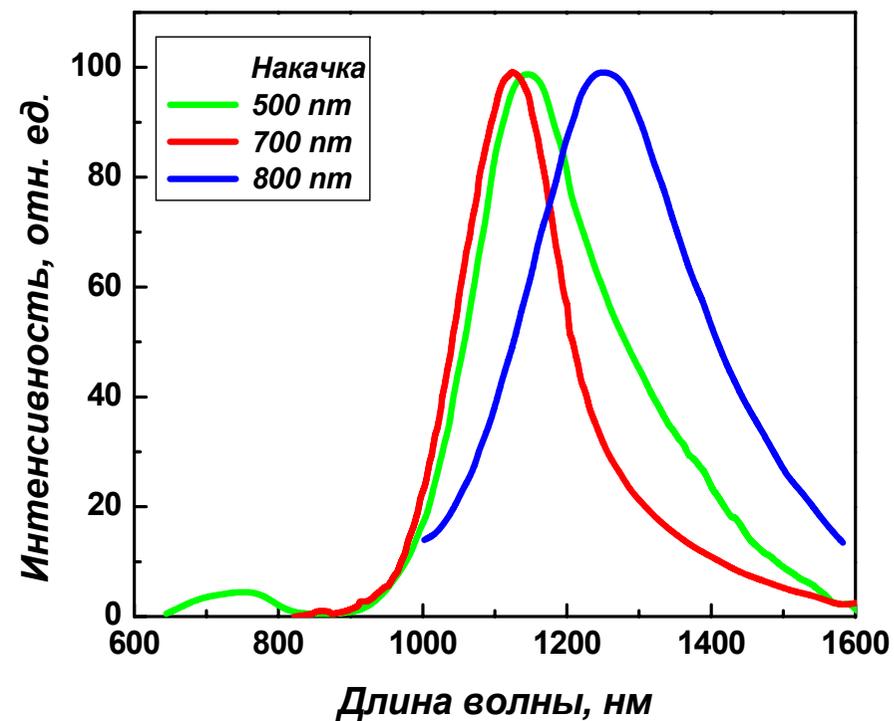
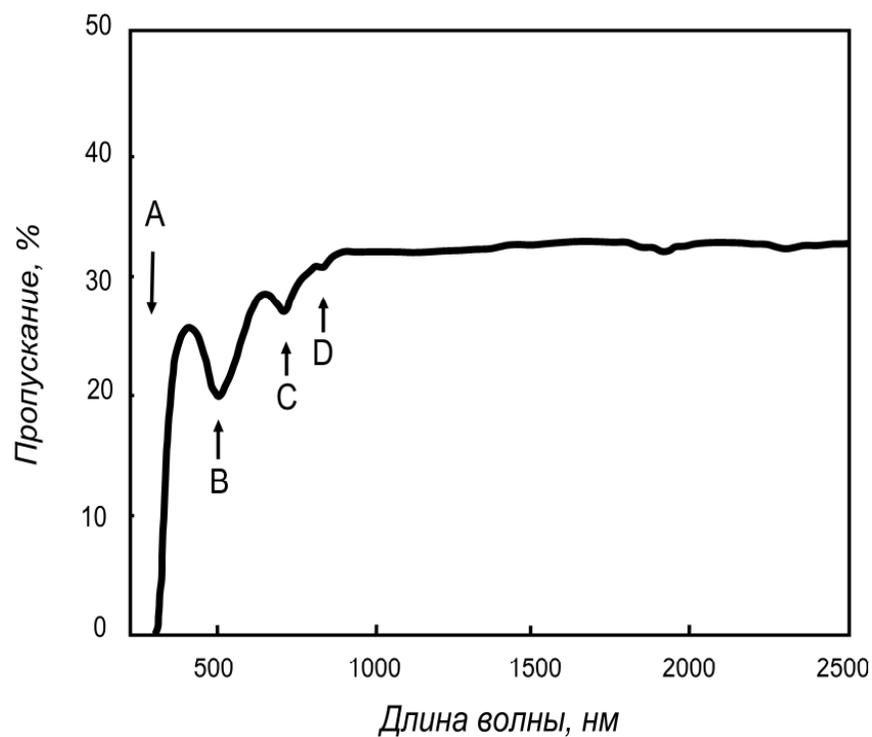
## Области лазерной генерации РЗЭ в волоконных световодах на основе кварцевого стекла.





# Спектры пропускания и люминесценции в алюмосиликатных стёклах, легированных оксидом висмута.

(Fujimoto and Nakatsuka, 2001)





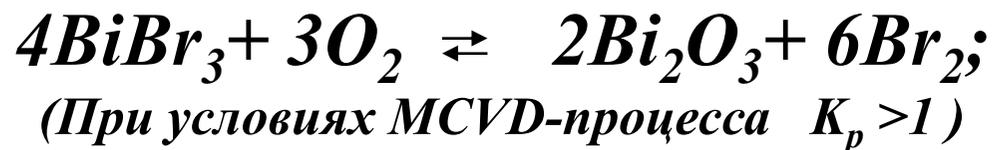
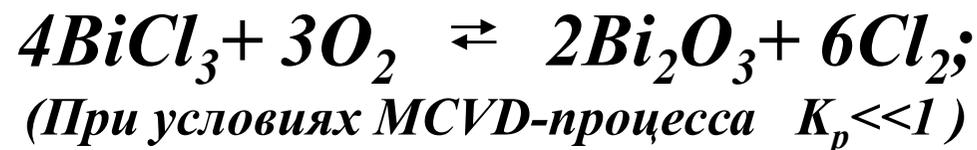
# Люминесцентные свойства различных стекол, легированных оксидом висмута.

N	Composition (mol%)	$\lambda_p$ (nm)	$\lambda_e$ (nm)	FWHM (nm)	$\tau$ ( $\mu$ s)	References
1	97,5 SiO <sub>2</sub> – 2,2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,3 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	750 1140	140 220	3,62 630	Fujimoto and Nakatsuka 2001
		700	1122	160		
		800	1250	300		
2	96 GeO <sub>2</sub> – 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	1300	320	255	M.Peng et al.,2004
3	96 GeO <sub>2</sub> – 3 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 96 GeO <sub>2</sub> – 3 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 96 GeO <sub>2</sub> – 3 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – 1 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	808	1325	345	500	M.Peng et al., 2005
		808	1315	355	500	
		808	1310	400	> 200	
4	75GeO <sub>2</sub> – 20 MgO – 5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	808 980	1290 1150	330 315	264	J.Ren et al., 2007
5	50,9 SiO <sub>2</sub> – 25,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 17Li <sub>2</sub> O-5,7ZnO –0,9 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	810 980	1320 1320	200 500		N.D.Psaila et al., 2006
6	63 SiO <sub>2</sub> – 23 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 13Li <sub>2</sub> O- 1 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	1100	250		T.Suzuki, Y.Ohishi
		800	1250			
		900	1350	506		

- $\lambda_p$  - длина волны накачки,  $\lambda_e$  – Длина волны люминесценции,  $t$  – время жизни люминесценции Bi
- Спектр люминесценции состоит из нескольких полос: 700-750nm, 1120-1170nm; 1250-1325nm
- все стекла, содержащие Bi имеют полосы поглощения ~500, 700, 800 и 1000 nm.



# Выбор исходных летучих соединений висмута.



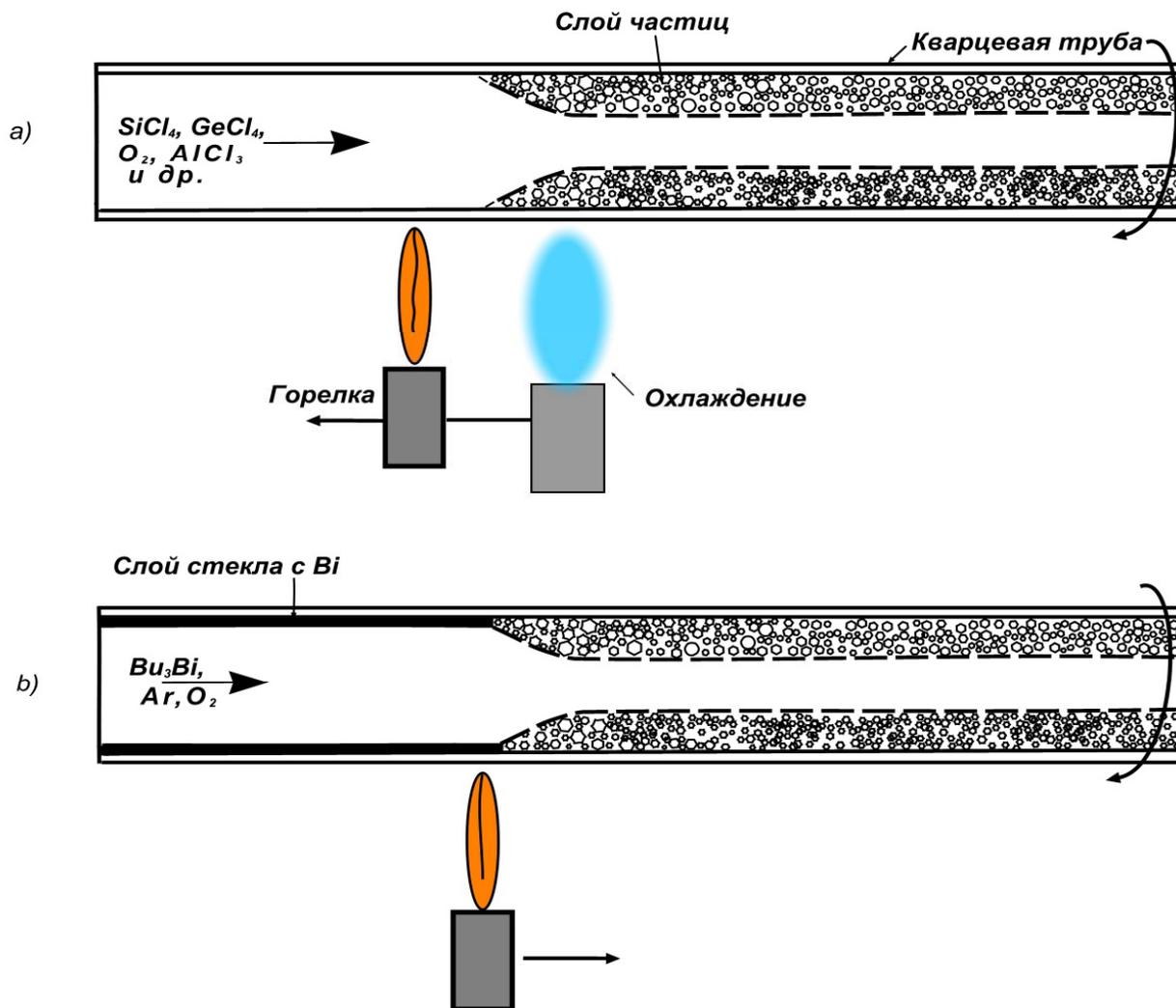
## Комплексы висмута с органическими лигандами.

(Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)bismuth )  
*0,05 tor. T = 150 °C*





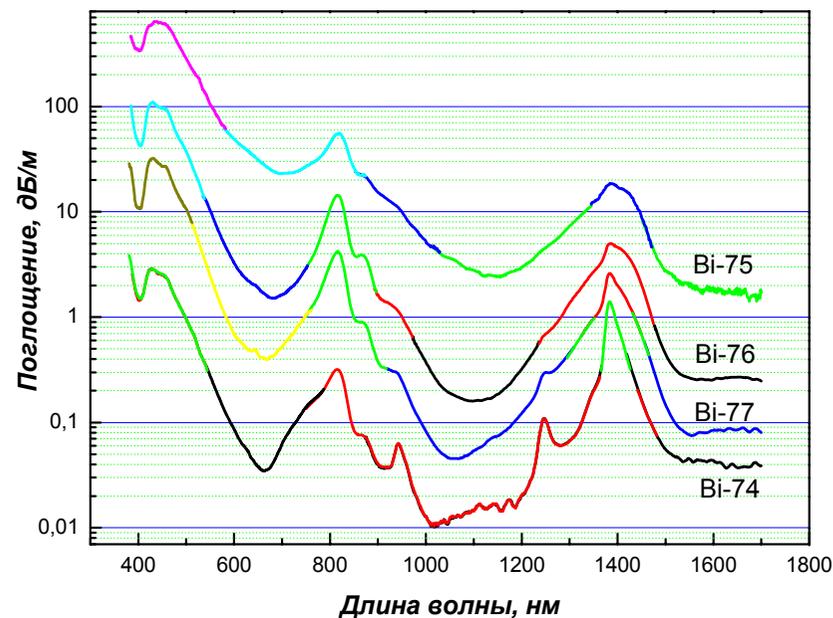
# Схема процесса получения световодов методом газофазного введения висмута.





# Спектры оптических потерь в фосфорогерманосиликатных световодах, легированных висмутом.

№	Состав стекла сердцевины, мол. %	Концентрация Bi, ат. %, технология изготовления	Поглощение при $\lambda=1000$ нм, дБ/м
74	$\text{SiO}_2\text{-}6 \text{ GeO}_2\text{-}1\text{P}_2\text{O}_5$	$4.8 \times 10^{-5}$ MCVD	0,013
75	$\text{SiO}_2\text{-}6 \text{ GeO}_2\text{-}1\text{P}_2\text{O}_5$	0.01 MCVD	5,25
76	$\text{SiO}_2\text{-}6 \text{ GeO}_2\text{-}1\text{P}_2\text{O}_5$	$2.6 \times 10^{-3}$ MCVD	0,38
77	$\text{SiO}_2\text{-}6 \text{ GeO}_2\text{-}1\text{P}_2\text{O}_5$	$8.8 \times 10^{-4}$ MCVD	0,082



*Прекурсор - трибутилвисмут*

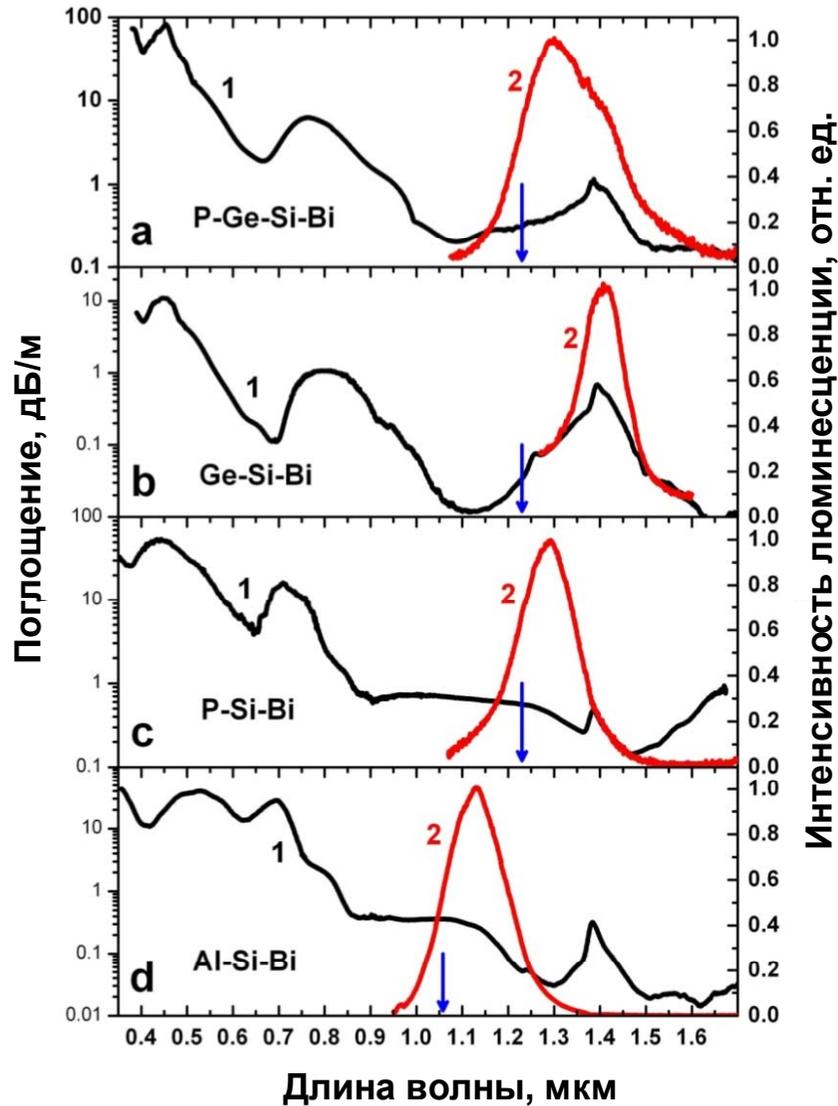


# Составы стекол сердцевины СВЕТОВОДОВ

1.  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ASB)
2.  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{GeO}_2$ -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (AGSB)
3.  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{GeO}_2$ -  $\text{P}_2\text{O}_5$ -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (AGPSB)
4.  $\text{SiO}_2$  -  $\text{GeO}_2$ -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (GSB)
5.  $\text{SiO}_2$  -  $\text{P}_2\text{O}_5$ -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (PSB)
6.  $\text{SiO}_2$ -  $\text{GeO}_2$ -  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (GPSB)



## Спектры поглощения и люминесценции в световодах на основе кварцевого стекла, легированного оксидом висмута.



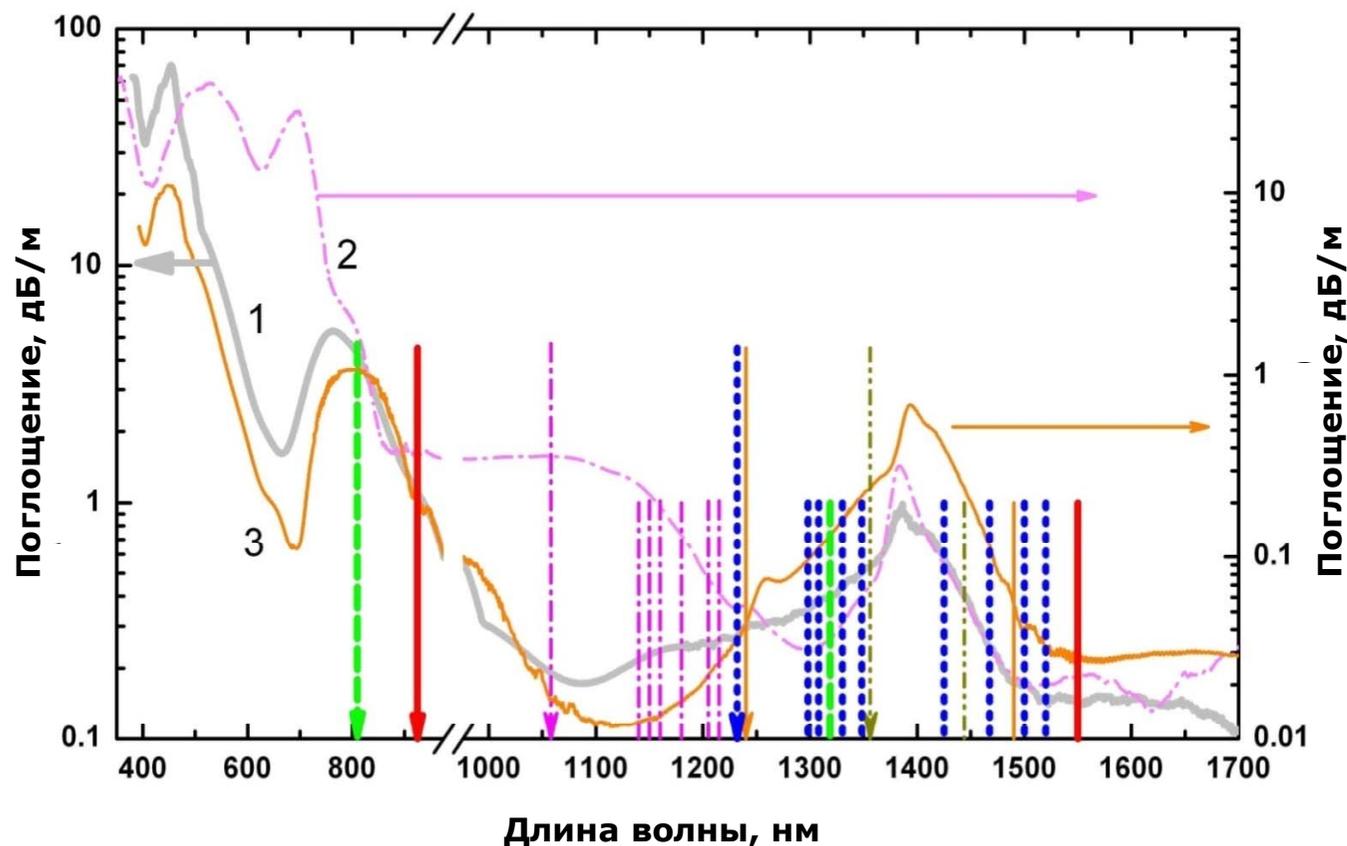
	Обозначение	Содержание, мол. %
<b>A</b>	<b>PGSB</b>	<b>83.5SiO<sub>2</sub>-1.5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15GeO<sub>2</sub></b>
<b>b</b>	<b>GSB</b>	<b>85SiO<sub>2</sub>-15GeO<sub>2</sub></b>
<b>c</b>	<b>PSB</b>	<b>92.5SiO<sub>2</sub>-7.5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
<b>d</b>	<b>ASB</b>	<b>97SiO<sub>2</sub>-3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>

Оптические потери (1) и спектры люминесценции (2) световодов PGSB, PSB, GSB, и ASB.

Вертикальными стрелками показаны длины волн накачки.



## Длины волн лазерной генерации и спектры поглощения в волоконных световодах, легированных оксидом



Стрелками показаны длины волн накачки. Длины волн лазерной генерации и соответствующие им длины волн накачки показаны одним цветом.

(1- PGSB; 2- ASB; 3- GSB)

I.A.Bufetov, E.M.Dianov, *Laser Physics Letters*, v.6, 487-504 (2009)

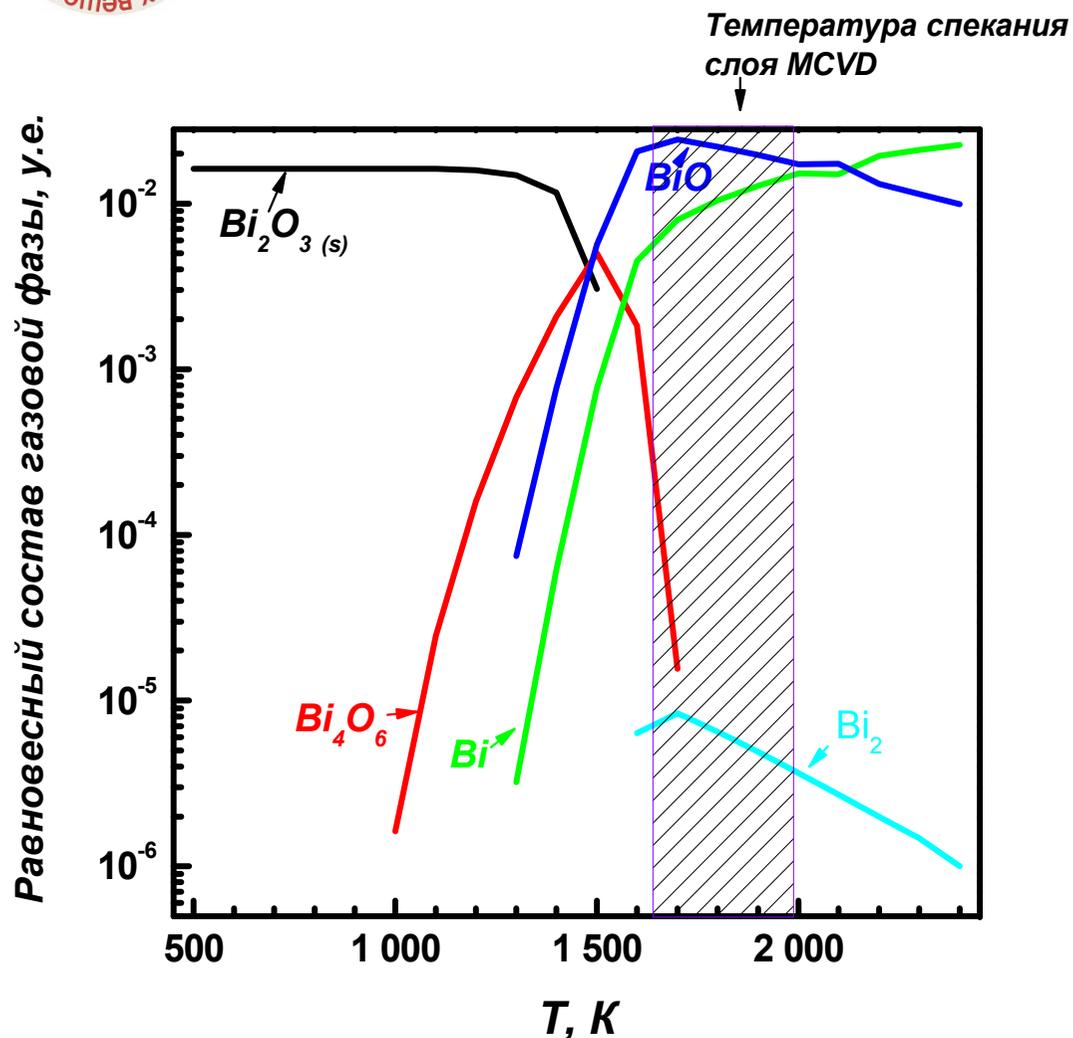


**В настоящее время не ясна природа  
висмутовых активных центров ,  
ответственных за люминесценцию в ближней  
ИК- области спектра.**

- **Bi<sup>5+</sup> - Fujimoto and Nakatsuka, 2001**
- **Bi<sup>+</sup> - X. Meng et al., 2005, Sh.Zhou et al. 2008**
- **BiO<sub>4</sub> комплекс Кустов и др. 2009**
- **BiO – J. Ren et al., 2006**
- **Bi<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub><sup>-</sup>, Bi<sub>2</sub><sup>2-</sup> - Khonthon et al., 2007; Sokolov et al., 2008, Denker et al., 2009**
- **Дефекты в стекле – Sharonov et al., 2008, Lakshminarayana et al., 2009**



# Равновесный состав газовой фазы при реакции висмута с кислородом.



Состав парогазовой фазы над  $Bi_2O_3$  при 1150 К, %

Bi	63
O <sub>2</sub>	20
BiO	8
Bi <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	3,5
Bi <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	0,6
Bi <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,5
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,6
Bi <sub>2</sub> O	0,6
Bi <sub>2</sub>	2

Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков  
Испарение оксидов,  
М., Наука, 1997 г., 543 с.



## Перспективная силикатная стеклокерамика, легированная переходными металлами для широкополосных волоконных усилителей и лазеров.

Основные компоненты стекла	Активная добавка	Кристаллическая фаза	Максимумы полос поглощения	Область люминесценции, nm	Квант. выход	Литература
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	$\text{Cr}^{3+}$	муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )	~630	600-800	~0.5-1	R. Reisfeld et. al. <i>Chem. Phys. Lett.</i> , 1986
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$	$\text{Cr}^{3+}$	ганит ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ )	~530-550	600-800	~1	R. Reisfeld et. al. <i>Chem. Phys. Lett.</i> , 1986
$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	$\text{Cr}^{3+}$	шпинель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )	~530-550	600-800	~0.6-1	R. Reisfeld et. al. <i>Chem. Phys. Lett.</i> , 1986.
$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	$\text{Cr}^{4+}$	Форстерит ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )	~650, ~740, ~1050	900-1400	?	M. Yu. Sharonov et. al. <i>J. Opt. Soc. Am.</i> 2004,
$\text{Li}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{LiGa}_5\text{O}_8$	~630, ~1050	1100-1600	~1	Takenobu Suzuki et. al. APPL. PHYS. LET. 2005
$\text{MgO-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{MgGa}_2\text{O}_4$	~610, ~1000	1100-1600	~ 0.85	Takenobu Suzuki et. al. <i>J. of Luminescence</i> 2008
$\text{ZnO -B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Zn}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$	254	450-600	?	Y.J. Jung et. al. <i>J. of Ceram. Proc. Res.</i> 2009
$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$	$\text{Cr}^{3+4+}/\text{Ni}^{2+}$	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	~630, ~1000, ~1150	920-1620	?	Yixi Zhuang et. al <i>J. Phys. D: Appl. Phys.</i> (2010)
$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	$\text{Co}^{2+}$	(Mg,Zn,Ga) $\text{Al}_2\text{O}_4$	532	570-700	?	Yu.V. Volk et. al. <i>J. Non-Crystal. Sol.</i> 2007
<b>YAG-SiO2</b>	$\text{Cr}^{4+}, \text{Cr}^{3+}$	<b>YAG</b>	532, 1060	650-900 и 1100-1600	?	Wei-Lun Wang1 et. al OSA/OFC/NFOEC 2011,



## Заключение

- ★ **Получение световодов для волоконных лазеров и усилителей является новым прорывом в развитии волоконной оптики;**
- ★ **Все методы, основанные на химическом осаждении из газовой фазы (MCVD, OVD, VAD, PCVD), модернизированы для получения волоконных световодов, легированных активными элементами;**
- ★ **Получены одномодовые волоконные световоды с концентрацией редкоземельных элементов до 10 % мас. и низкими оптическими потерями;**
- ★ **Впервые создана технология и получены активные волоконные световоды на основе кварцевого стекла, легированного висмутом, что является новым прорывом в получении лазерных материалов.**
- ★ **В результате разработано семейство высокоэффективных волоконных лазеров, генерирующих в широкой области спектра (0,82 – 2,1 мкм).**



***Благодарю за внимание!***