

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ХИМИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

На правах рукописи

УМНИКОВ Андрей Александрович

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА
КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ИТТЕРБИЯ, ДЛЯ
АКТИВНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ**

(Специальность 02.00.01 – неорганическая химия)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Нижний Новгород - 2005

Работа выполнена в Институте химии высокочистых веществ Российской академии наук (ИХВВ РАН).

Научный руководитель

член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор
Гурьянов Алексей Николаевич

Официальные оппоненты

доктор химических наук
Иванов Геннадий Анатольевич

кандидат химических наук
Мазавин Сергей Михайлович

Ведущая организация

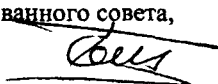
Институт общей и неорганической химии
Российской академии наук (ИОНХ РАН),
г. Москва

Защита состоится «28» октября 2005 г. в 12 часов на
заседании Диссертационного совета Д 002.104.01 по химическим наукам
Института химии высокочистых веществ Российской академии наук по адресу:
603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХВВ РАН.

Автореферат разослан «26» сентября 2005 г.

Ученый секретарь специализированного совета,
доктор химических наук



Е.М. Гавришук

2006-4
14876

2178853

Общая характеристика диссертационной работы

Актуальность работы.

В начале развития волоконной оптики волоконные световоды использовались в качестве пассивной среды для передачи информации. В дальнейшем сфера применений волоконных световодов была существенно расширена. Одним из таких новых направлений развития волоконной оптики является изготовление и исследование световодов из высокочистого кварцевого стекла, легированного ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), а также устройств на их основе – в первую очередь волоконно-оптических усилителей и лазеров.

Применение эффекта вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в световодах и накачки от мощных волоконных лазеров позволяет получать источники излучения, покрывающие практически весь ближний инфракрасный (ИК) диапазон. Конструктивно волоконные лазеры просты, надежны и долговечны, им свойственны высокая эффективность (КПД) и невысокие требования к охлаждению активной среды.

Преимуществом кварцевого стекла, легированного оксидом иттербия, является отсутствие поглощения из возбужденного состояния и кооперативных эффектов. Близость полосы поглощения к области люминесценции делают иттербий в кварцевом стекле наиболее перспективной средой для достижения высокой эффективности генерации. Для накачки ионов иттербия имеются мощные и надежные лазерные диоды, что в совокупности делает этот редкоземельный элемент привлекательной легирующей добавкой.

Световоды из высокочистого кварцевого стекла, легированного оксидом иттербия, хорошо подходят для создания на их основе мощных и эффективных волоконных лазеров для медицины, локации, технологической обработки материалов и других применений. Для этого необходимы световоды с низкими оптическими потерями и высокой концентрацией активной добавки, что требует оптимизации состава стекла сердцевины. В связи с этим разработка и совершенствование методов легирования кварцевого стекла оксидами РЗЭ является важной и актуальной задачей.

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 10 2006

Цель работы.

В данной диссертационной работе решалась задача по разработке методики получения высокочистых стекол на основе диоксида кремния, легированного оксидом иттербия с использованием комбинации метода MCVD и способа пропитки пористого слоя, с последующей вытяжкой активных волоконных световодов.

Несмотря на кажущуюся простоту метода пропитки пористого слоя, до сих пор его описанию было посвящено только несколько кратких сообщений, в которых не затрагивались ключевые вопросы этой технологии. Поэтому для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие конкретные задачи:

1. Определить оптимальные температурные режимы получения пористых слоев различного состава.
2. Подобрать исходное соединение для легирования стекла сердцевины оксидом иттербия.
3. Установить оптимальный состав стекла сердцевины и предельный уровень легирования стекла оксидом иттербия при сохранении низких оптических потерь в сердцевине.

Научная новизна и практическая ценность результатов работы.

В диссертационной работе рассматриваются вопросы воспроизводимого осаждения пористого слоя стекла, однородного по длине заготовки и влияние растворителей исходных реагентов на скорость диффузии ионов легирующих элементов через пористый слой с целью получения заготовок волоконных световодов с требуемым уровнем легирования.

Определены условия получения пористого слоя стекол различного состава. Проведены исследования по выбору оптимального состава стекла сердцевины, легированного оксидом иттербия, для получения волоконных световодов с высоким содержанием активной добавки и низкими оптическими потерями.

Способ пропитки пористого слоя был использован для изготовления преформ волоконных световодов с сердцевиной из кварцевого стекла,

легированного оксидами РЗЭ, а также некоторых других элементов, имеющих исходные соединения, растворимые в воде, кислотах или спиртах.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

На защиту выносятся следующие основные результаты работы:

1. Методика воспроизводимого получения заготовок волоконных световодов с малыми оптическими потерями на основе высокочистого кварцевого стекла, полученного парофазным химическим осаждением и легированного ионами иттербия с использованием способа пропитки пористого слоя.
2. Выбор оптимальных условий получения пористого слоя.
3. Выбор оптимального состава сердцевины для легирования кварцевого стекла ионами иттербия, до требуемого уровня.
4. Исследование оптических характеристик изготовленных волоконных световодов.

Апробация работы.

Основные результаты данной диссертационной работы были представлены на XI (Нижний Новгород, 15-18 мая 2000 г.) и XII (Нижний Новгород, 31 мая-3 июня 2004 г.) конференциях по химии высокочистых веществ, а также докладывались на III Научной Школе для молодых ученых «Химия и технология высокочистых веществ и материалов» (Нижний Новгород, 13-16 сентября 2004 г.). Также некоторые результаты были представлены на международных конференциях по волоконной оптике: OFC/LOOC'99 (Сан-Диего, США, 21-26 февраля 1999 г.), Optical Amplifiers and Their Applications (Стреса, Италия, 2001 г.), CLEO'2001 (Балтимор, США, 6-11 мая 2001 г.), IQECLAT'2002 (Москва, 22-27 июня 2002 г.). Кроме того, за разработку «Одномодовые кварцевые волоконные световоды, легированные РЗЭ, с малыми оптическими потерями» Институту химии высокочистых веществ РАН присужден диплом на II Международной выставке «Инновация-99. Новые материалы» (Москва, 1999 г.).

Публикации по теме диссертационной работы.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в отечественных и иностранных периодических журналах и тематических изданиях, тезисы 6

докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа изложена на 112 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы (206 наименований). В работе содержится 40 рисунков.

Основное содержание диссертации

Во введении дана общая характеристика работы, показана актуальность исследования и сформулирована цель работы, освещены научная новизна и практическая ценность результатов, определены основные положения диссертации, которые выносятся на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы по проблеме. В ней приведены теоретические основы распространения света в волоконных световодах, рассмотрены основные механизмы оптических потерь в световодах на основе кварцевого стекла.

Обсуждаются литературные данные по растворимости оксидов РЗЭ в кварцевом стекле, рассмотрены легирующие добавки для увеличения растворимости. Обоснованы преимущества выбора оксида иттербия в качестве активной добавки.

Приведен обзор методов получения кварцевых световодов для систем связи, а также активных волоконных световодов, из которого следует, что изготовление световодов с низким уровнем оптических потерь требует применения высокочистых исходных веществ и методов парофазного синтеза стекла. Метод MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition) в настоящее время нашел самое широкое распространение во всем мире. Метод относительно прост в аппаратном оформлении и хорошо изучен.

Одна из главных проблем, возникающих при изготовлении активных световодов, заключается в том, что среди неорганических соединений РЗЭ нет достаточно летучих, таких, как хлориды кремния, германия или фосфора,

обычно используемых при производстве волоконных световодов. Хлориды РЗЭ имеют температуру плавления, превышающую 700°C, поэтому при стандартных условиях подачи реагентов в методе MCVD их давление пара имеет слишком малую величину для проведения процесса. В результате для изготовления световодов, легированных оксидами РЗЭ, стандартные методы получения заготовок световодов требуется модифицировать.

Анализ литературных данных показывает, что легирование кварцевого стекла ионами РЗЭ с использованием способа пропитки пористого слоя выглядит наиболее простым, а поэтому привлекательным для практического применения.

Вместе с тем, опубликованных данных недостаточно для подбора оптимальных условий проведения процесса получения заготовок световодов и выбора оптимального состава стекла сердцевины.

С учетом этого сформулированы основные цели и задачи диссертационной работы.

Вторая глава содержит описание экспериментальной установки, степени чистоты используемых материалов и реагентов, а также методики проведения экспериментов и измерения основных параметров заготовок и световодов.

Схема экспериментальной установки для получения стеклянных заготовок методом MCVD, а также блок подготовки исходных реагентов с системой регулирования и подачи парогазовой смеси в зону реакции приведены на рисунке 1.

Опорная кварцевая трубка 3 закрепляется в установке для обработки стекла 1. При вращении она разогревается многосопловой кислородно-водородной горелкой 4, перемещающейся вдоль трубки. Температура нагрева внешней поверхности трубки контролируется ИК-пирометром «IRCON 7000» 7. Пирометр позволяет измерять температуру внешней поверхности трубки в пределах 200-2400°C с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Блок подготовки исходных реагентов включает в себя термостатируемую емкость 2 с размещенными в ней барботерами 9, в которых находятся жидкие реагенты, а также блок электронных регуляторов расходов

газов ASM 8, которые позволяют стабилизировать нужные значения расхода кислорода. В термостатируемой емкости поддерживается постоянная температура с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Приготовленная в системе напуска исходная парогазовая смесь подается в опорную кварцевую трубку через герметичный ввод реагентов 10. Дозирование жидких реагентов и формирование парогазовой смеси в системе напуска происходит в результате барботирования газа-носителя (кислорода) через слой исходных реагентов.

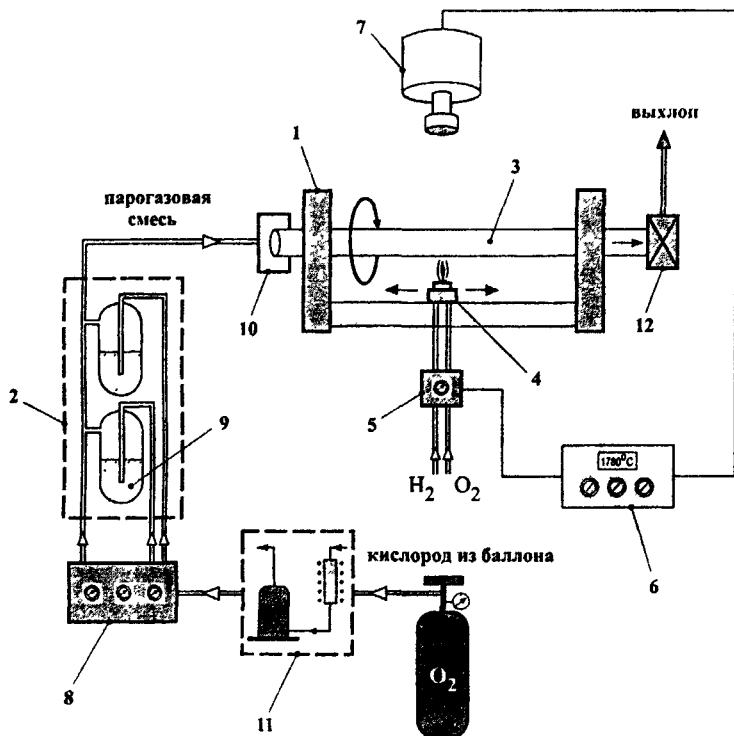


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки

1 – установка для обработки стекла, 2 – термостат; 3 – опорная кварцевая трубка, 4 – многосопловая кислородно-водородная горелка; 5 – регуляторы расходов питающих горелку газов, 6 – система регулирования температуры нагрева кварцевой трубки, 7 – ИК-пирометр, 8 – блок электронных регуляторов расхода газа; 9 – барботеры с исходными реагентами; 10 – ввод вращения; 11 – блок очистки кислорода; 12 – гидравлический клапан

Система регулирования температуры 6, используя пирометр в качестве датчика и регуляторы расходов питающих горелку газов 5 в качестве исполнительных механизмов, обеспечивает стабилизацию температуры нагрева трубки в интервале 1000-2200°C с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$.

В качестве исходных материалов и реагентов использовались: хлориды SiCl_4 , GeCl_4 , POCl_3 , CCl_4 , фреон-113 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$), а также кислород и трубки из кварцевого стекла. Для легирования заготовок световодов добавками алюминия и иттербия способом пропитки пористого слоя в качестве исходных соединений использовались нитраты алюминия и иттербия. Для растворения солей этих элементов в основном применялась вода, однако в некоторых случаях использовались изопропиловый спирт и азотная кислота.

В работе применялись исходные хлориды особой чистоты, в которых общее содержание примесей переходных металлов не превышает 10^{-7} - 10^{-8} мас.%. Для приготовления растворов использовались реактивы высокой степени чистоты (марки ОСЧ), а также деионизованная вода, в которой после очистки общее содержание ионов металлов не превышало 10^{-6} - 10^{-7} вес.%. Азотная кислота и изопропиловый спирт марки ОСЧ подвергались доочистке перегонкой без кипения. Поскольку в качестве исходного соединения иттербия был доступен его оксид, нерастворимый в воде, то для получения нитрата иттербия оксид предварительно растворялся в азотной кислоте.

При проведении экспериментов использовались кварцевые трубы фирмы Heraeus из кварцевых стекол марки Suprasil F300 и Heralux-WG с номинальным внешним диаметром 20 мм и толщиной стенки 2 мм. Следует отметить хорошие геометрические параметры этих кварцевых труб, стабильные по всей длине трубки.

Процесс получения заготовок активных световодов комбинацией метода MCVD и способа легирования из раствора включает в себя несколько следующих основных стадий.

Обязательной предварительной операцией является огневая и химическая полировка трубки. Для этого опорная кварцевая трубка закрепляется в рабочей установке и через нее продувается смесь фреона с

кислородом. Внешняя поверхность трубы при этом разогревается кислородно-водородной горелкой.

После этого на внутренней поверхности опорной кварцевой трубы формировались слои защитной оболочки состава $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5/\text{F}$. Затем осаждался частично остеклованный пористый слой из кварцевого или германосиликатного стекла. Далее трубка извлекалась из установки и заполнялась раствором нитрата иттербия или смесью растворов нитратов РЗЭ и алюминия в определенной пропорции. После пропитки пористого слоя стекла сердцевины избыток раствора сливался. Затем трубка снова закреплялась в установке, растворитель из пористого слоя удалялся потоком сухого газа (кислорода), пропускаемого через вращающуюся трубку и пористый слой остекловывался до полной прозрачности в потоке кислорода с добавкой CCl_4 или GeCl_4 . При высокой температуре происходит химическое разложение нитратов легирующих добавок и их оксиды включаются в состав стекла, образуя сердцевину определенного состава. Добавка хлорсодержащего реагента необходима для возможно более полного удаления гидроксильных групп из осажденного материала.

На конечной стадии процесса получения заготовки трубка с нанесенными слоями схлопывалась в стеклянный стержень по обычной методике MCVD.

Профиль показателя преломления в сечении заготовки измерялся в лаборатории ТВС ИХВВ РАН при помощи анализатора заготовок «Р-102» фирмы York Technology.

Распределение легирующей добавки редкоземельного элемента по длине заготовки измерялось по изменению интенсивности люминесценции ионов иттербия. Для этого сердцевина преформы возбуждалась через боковую поверхность излучением полупроводникового лазера. Люминесценция, возникающая при этом, интенсивность которой пропорциональна концентрации ионов активной добавки в стекле, фиксировалась фотоприемником в направлении, перпендикулярном лучу лазера. Перемещая заготовку в осевом направлении, можно было измерить изменение

интенсивности люминесценции, а тем самым и равномерность распределения концентрации легирующей добавки иттербия по длине кварцевой заготовки.

Абсолютная концентрация РЗЭ и других легирующих добавок в заготовках световодов определялась с помощью электронного микроскопа с рентгеновским микроанализатором «Camebax».

В третьей главе приведены результаты исследований по оптимизации условий осаждения пористого слоя различного состава, по выбору оптимального состава сердцевины для легирования кварцевого стекла оксидом иттербия, а также влиянию растворителя и времени пропитки пористого слоя на получение заготовок световодов с необходимым уровнем легирования. Приведены лазерные и оптические характеристики активных световодов, показана возможность изготовления на основе полученных световодов высокоэффективных лазеров с двойной отражающей оболочкой.

Метод пропитки пористого слоя известен давно (первая работа опубликована еще в 1973 г.) и широко используется для получения световодов, легированных редкоземельными элементами. Однако сведений о важнейших параметрах процесса и количественных данных о составе стекла сердцевины в литературе не приводится. Поэтому для определения оптимальных условий нанесения пористого слоя были проведены дополнительные исследования с целью получения пористых слоев необходимого состава и пористости.

Выход оксида германия по реакции его тетрахлорида с кислородом заметно зависит от температуры осаждения слоя состава $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$, поэтому существует температурная область, в которой выход GeO_2 максимален.

Вследствие этого для обеспечения требуемого состава стекла сердцевины в работе использовался двухстадийный процесс, в котором применялось так называемое «обратное осаждение» пористого слоя из кварцевого или германосиликатного стекла различного состава.

Сначала, при медленном (порядка 10 см/мин) проходе горелки в направлении против потока парогазовой смеси, состоящей из кислорода и тетрахлоридов кремния и германия в требуемом для получения стекла

нужного состава соотношении осаждался порошкообразный слой частиц («сажи»). При этом в зоне нагрева опорной трубы горелкой поддерживалась температура, оптимальная для выхода GeO_2 по реакции тетраоксида германия с кислородом. Поскольку при использовании обычной методики MCVD (движение горелки по потоку парогазовой смеси) осаждение частиц оксидов из горячего потока газа на более холодную стенку происходит за счет термофореза, то в данном случае для обеспечения термофоретических условий осаждения «сажи» зона осаждения слоя частиц за горелкой, в направлении потока реагентов, принудительно охлаждалась водой. Для этого на внешнюю поверхность опорной кварцевой трубки на расстоянии 12-13 см от пламени горелки производилось направленное распыление дистиллированной воды.

После завершения обратного прохода горелки подача хлоридов прекращалась и осажденный слой спекался при определенной температуре при движении горелки по потоку с той же скоростью. Температура спекания слоя поддерживалась с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$.

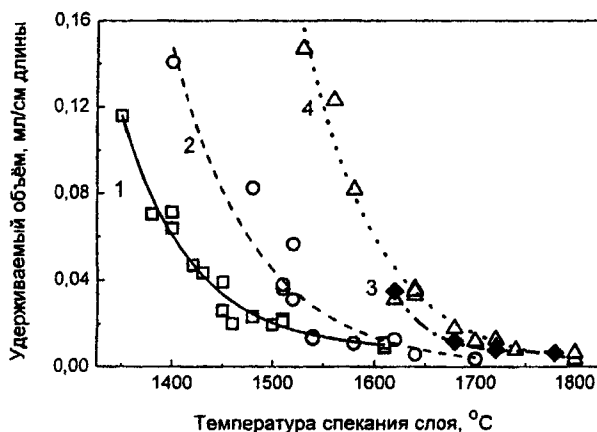


Рисунок 2 Зависимость объема раствора, удерживаемого единицей длины трубчатой заготовки, от температуры спекания осажденного пористого слоя
1 – 20 мол % GeO_2 , 2 – 15 мол % GeO_2 , 3 – 3 мол % GeO_2 ; 4 – SiO_2

На рисунке 2 приведена экспериментально полученная зависимость объема открытых пор (удерживаемый пористым слоем объем раствора) единицы длины трубчатой преформы от температуры спекания пористого слоя для кварцевого и германосиликатного стекол различного состава. Поскольку спекание пористого слоя обусловлено механизмом вязкого течения, то кривые на данном рисунке – это аппроксимация экспериментальных результатов экспонентой. Кривая 1 соответствует стеклу состава $0.80\text{SiO}_2/0.20\text{GeO}_2$, кривая 2 – стеклу $0.85\text{SiO}_2/0.15\text{GeO}_2$, кривая 3 – стеклу $0.964\text{SiO}_2/0.036\text{GeO}_2$, кривая 4 – стеклу SiO_2 .

Нижний предел температуры спекания на данном рисунке (для всех составов стекла пористого слоя кроме кривой 3) обусловлен прочностью сцепления пористого слоя с опорной трубкой. При слишком низких температурах прочность сцепления пористого слоя с подложкой может оказаться недостаточной, тогда слой может разрушиться при пропитке или при стекловании.

Верхний предел температуры спекания обусловлен частичным проплавлением пористого слоя горелкой. При температурах выше указанных пористый слой получается сильно спеченным, частично остекловывается горелкой, а это ведет к недостаточной пористости, а как следствие – к неполной пропитке пористого слоя сердцевины используемым раствором.

Поскольку экспериментальные зависимости, приведенные на рисунке 2, имеют экспоненциальный характер, то объем раствора, удерживаемый пористым слоем, очень сильно зависит от температуры его спекания, особенно в области сравнительно низких температур. Небольшие колебания температуры могут приводить к сильным изменениям пористости и, как следствие, к большим вариациям концентрации активной добавки по длине преформы.

На рисунке 3 приведено распределение легирующей добавки иттербия по длине заготовок, пористый слой из чистого SiO_2 в которых спекался при различных температурах. Видно, что с повышением температуры спекания пористого слоя равномерность распределения редкоземельного элемента

улучшается.

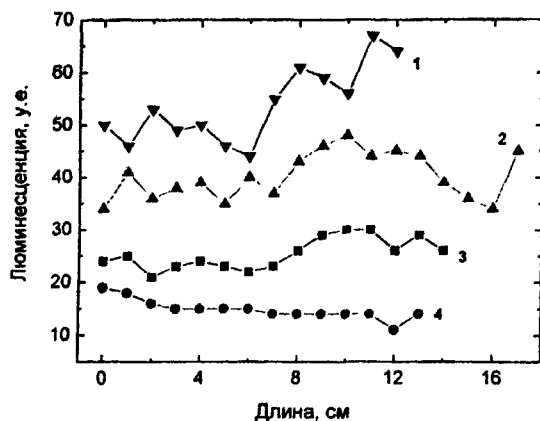


Рисунок 3 Распределение активной добавки по длине заготовки для пористого слоя из кварцевого стекла, полученного при различных температурах спекания
1 – 1640°C; 2 – 1680°C; 3 – 1720°C; 4 – 1800°C.

В итоге можно заключить, что оптимальными для получения заготовок с сердцевинной, легированной оксидом иттербия, являются следующие температурные режимы спекания пористого слоя: 1680-1750°C – для чистого кварцевого стекла; 1660-1720°C – для кварцевого стекла, легированного 3.6 мол.% оксида германия; 1540-1650°C – для кварцевого стекла, легированного 15 мол.% оксида германия; 1450-1560°C – для кварцевого стекла, легированного 20 мол.% оксида германия. Во всех случаях это соответствует относительной плотности пористого слоя 75-85%. В большинстве случаев использовалась температура спекания, находящаяся в середине указанных температурных интервалов. При этом неравномерность распределения добавки иттербия по длине заготовок не превышала 10%.

Полнота пропитки контролировалась по разнице масс сухой трубы с осажденным пористым слоем и трубы после его пропитки соответствующими растворами при помощи лабораторных электронных весов, а также визуально по изменению прозрачности пористого слоя, залитого раствором.

Для пористых слоев, полученных в диапазоне оптимальных температур спекания, полностью прозрачный пористый слой означает также и полную пропитку пористого слоя, происходящую за 10-40 мин, в зависимости от плотности используемого раствора. В дальнейшем, при увеличении времени пропитки, объем раствора, удерживаемый пористым слоем, существенно не возрастает.

Пропитка пористого слоя спиртовым раствором происходила значительно быстрее, за несколько минут. Разница во времени пропитки связана, по всей видимости, с высоким поверхностным натяжением воды. Добавка в водный раствор небольших количеств (менее 1%) изопропанола также приводила к существенному уменьшению времени пропитки пористого слоя.

Очевидно, что концентрация активной добавки в стекле сердцевины при постоянном объеме и плотности пористого слоя будет зависеть от ее концентрации в растворе.

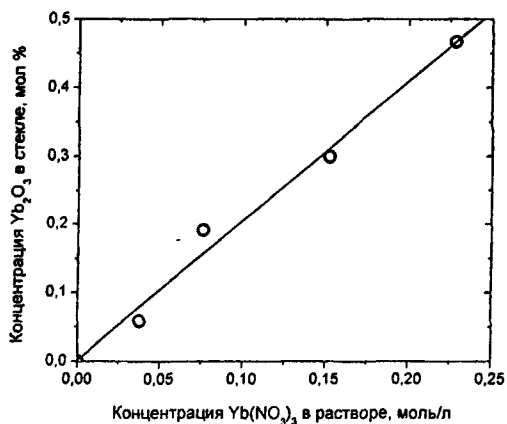


Рисунок 4 Зависимость содержания добавки РЗЭ в стекле сердцевины от концентрации исходного соединения в растворе

Приведенная на рисунке 4 экспериментально полученная зависимость для раствора нитрата иттербия показывает, что уровень легирования стекла

сердцевины линейно зависит от концентрации раствора. Это позволяет контролировать содержание активной добавки в стекле подбором концентрации исходного соединения в используемом для пропитки пористого слоя растворе.

Поскольку для увеличения содержания редкоземельного элемента в кварцевом стекле необходимо использовать добавку алюминия, то для изготовления активных волоконных световодов с повышенной концентрацией иттербия в сердцевине, было проведено исследование возможности легирования кварцевого стекла оксидом алюминия. В качестве исходного соединения был выбран нитрат алюминия, который хорошо растворяется как в воде так и в спиртах. Кроме того, нитрат алюминия полностью разлагается с образованием оксида алюминия при температуре свыше 500°C , без существенного испарения, что хорошо подходит для способа легирования из раствора, так как позволяет проводить осушку пористого слоя непосредственно перед его проплавлением для снижения концентрации гидроксильных групп в стекле сердцевины.

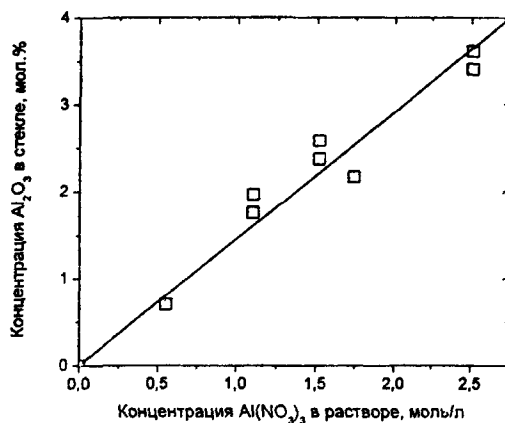


Рисунок 5 Зависимость концентрации оксида алюминия в стекле сердцевины от концентрации нитрата алюминия в исходном растворе

В результате проведенных экспериментов была получена серия

заготовок световодов, в процессе изготовления которых на внутреннюю поверхность опорной кварцевой трубки осаждался пористый слой из кварцевого стекла. Пористый слой затем пропитывался водным раствором с различной концентрацией нитрата алюминия. На рисунке 5 приведена зависимость содержания оксида алюминия в стекле от содержания исходного соединения в растворе. Как видно из рисунка, используя оптимальную температуру спекания пористого слоя можно достигнуть концентрации оксида алюминия в стекле вплоть до 3.5-4.0 мол. %.

Однако измерение затухания в световодах показало, что легирование сердцевины световода оксидом алюминия приводит к возрастанию неселективных оптических потерь на длине волны около 1.15 мкм до величины порядка 100 дБ/км.

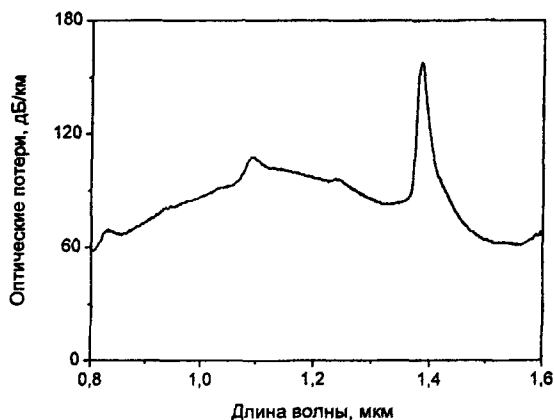


Рисунок 6. Спектр оптических потерь в световоде с алюмосиликатной сердцевиной

На рисунке 6 приведен спектр поглощения в одном из световодов с алюмосиликатной сердцевиной. Содержание оксида алюминия в стекле сердцевины по данным рентгеновского микроанализа составило 4 мол. %.

Дальнейшие исследования показали, что дополнительная добавка небольшого количества хлорида германия в поток газа при стекловании пористого слоя позволяет снизить оптические потери в световодах с

сердцевинной, легированной оксидом алюминия. Экспериментально полученная зависимость оптических потерь, измеренных на длине волны 1.3 мкм, от потока тетрахлорида германия при стекловании пористого слоя приведена на рисунке 7. Для пропитки в данном случае использовался раствор с концентрацией нитрата алюминия 2.5 моль/л. Содержание оксида алюминия в сердцевине составляло соответственно около 4 мол.%. Как видно из рисунка при потоке GeCl_4 больше 4 мл/мин оптические потери в световодах снижаются до величины менее 10 дБ/км.

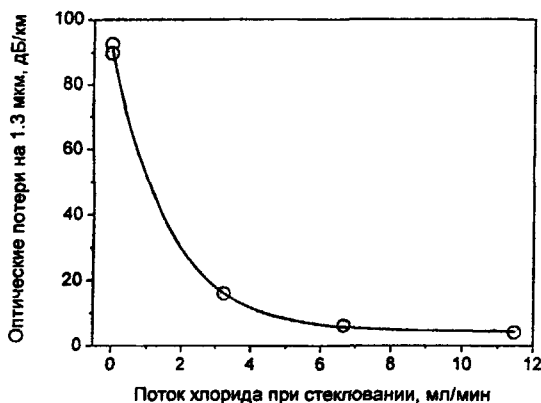


Рисунок 7 Зависимость оптических потерь в световодах с добавкой оксида алюминия, измеренных на длине волны 1.3 мкм, от величины потока хлорида германия при стекловании пористого слоя.

Природа полосы поглощения в световодах с алюмосиликатной сердцевинной пока не ясна. Поскольку примесей, которые могли бы стать причиной наличия столь большой полосы поглощения на длине волны 1.15 мкм (например, переходные металлы) не обнаружено, то есть все основания полагать, что увеличение оптических потерь в этой области спектра вызвано центрами окраски алюминия (точечными дефектами) в кварцевом стекле.

В ходе дальнейших исследований был получен ряд заготовок с различной концентрацией оксидов алюминия и иттербия в алюмогермосиликатной сердцевине. Оказалось, что уровень оптических

потерь зависит от соотношения концентраций оксидов алюминия и редкоземельного элемента в стекле сердцевины.

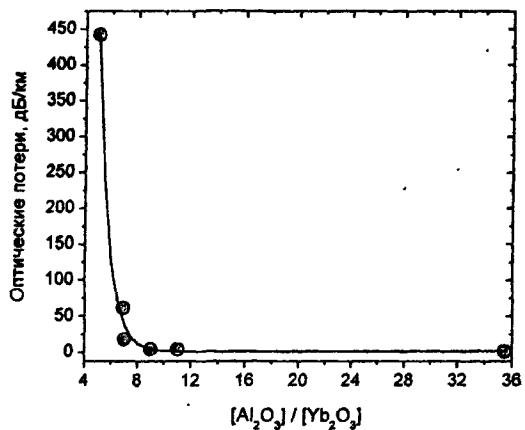


Рисунок 8. Зависимость поглощения на длине волны 1,3 мкм от соотношения концентраций оксидов алюминия и иттербия в стекле сердцевины.

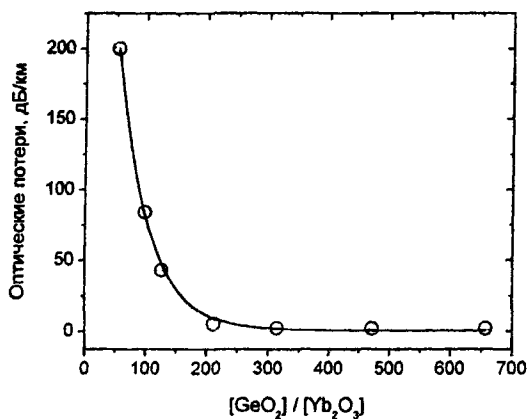


Рисунок 9. Зависимость поглощения на длине волны 1,3 мкм от соотношения концентраций оксидов германия и иттербия в стекле сердцевины.

На рисунке 8 приведена зависимость оптических потерь, измеренных в световодах на длине волны 1.3 мкм, от соотношения концентраций алюминия и иттербия. Исходя из приведенных данных, можно заключить, что соотношение молярных концентраций оксидов должно быть больше, чем 7:1, для того, чтобы уровень оптических потерь не превысил 10 дБ/км. Поскольку концентрация оксида алюминия в сердцевине, которую удалось достичь с использованием оптимальной температуры спекания пористого слоя, составляет около 4 мол.%, то соответственно максимальная концентрация оксида иттербия в стекле составит при этом приблизительно 0.6 мол.%.

В случае легирования кварцевого стекла только оксидом германия предел легирования сердцевины оксидом иттербия значительно ниже, что объясняется большей склонностью к кластеризации оксидов РЗЭ в германосиликатном стекле. На рисунке 9 приведена зависимость оптических потерь, измеренных на длине волны 1.3 мкм, от соотношения молярных концентраций оксидов германия и иттербия в стекле сердцевины.

Выводы

1. Разработана методика воспроизводимого получения высокочистых стекол на основе диоксида кремния, легированного оксидом иттербия, включающая изготовление пористого слоя методом химического осаждения внутри опорной кварцевой трубки, пропитку пористого слоя растворами солей легирующих добавок, осушку и остекловывание слоя с последующим схлопыванием трубчатой заготовки в стеклянную преформу для вытяжки световода.
2. Определен оптимальный диапазон температур спекания пористого слоя стекол различного состава, позволяющий изготавливать заготовки световодов с равномерным распределением добавки редкоземельного элемента по длине.
3. Установлено влияние оксида алюминия как солегирующей добавки на оптические потери кварцевого стекла, легированного оксидом иттербия. Найдено оптимальное соотношение между содержанием Al_2O_3 и Yb_2O_3 , позволяющее получать активные волоконные световоды с концентрацией оксида иттербия в стекле сердцевины до 0.6 мол.% и оптическими потерями не более 10 дБ/км.
4. Разработанная методика пропитки пористого слоя позволяет изготавливать методом MCVD заготовки волоконных световодов с сердцевиной, легированной различными РЗЭ, а также другими легирующими добавками, имеющими исходные соединения, растворимые в воде, кислотах или спиртах.
5. На основе полученных световодов реализованы волоконные лазеры с двойной отражающей оболочкой и эффективностью до 80%. Достигнутая эффективность лазерной генерации близка к теоретической и находится на уровне лучших мировых достижений, что свидетельствует об оптимальном составе стекла сердцевины.

Список публикаций по теме диссертационной работы

1. Легирование заготовок волоконных световодов методом пропитки пористого слоя кварцевого стекла растворами солей / В.Ф. Хопин, А.А. Умников, А.Н. Гурьянов, М.М. Бубнов, А.К. Сенаторов, Е.М. Дианов // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 3. – С. 363-368.
2. Влияние состава стекла сердцевины активных волоконных световодов на их оптические характеристики / В.Ф. Хопин, А.А. Умников, Н.Н. Вечканов, А.Е. Розенталь, А.Н. Гурьянов, М.М. Бубнов, А.А. Рыбалтовский, А.В. Белов, Е.М. Дианов // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 508-512.
3. Мощные волоконные ВКР-лазеры в диапазоне 1.22-1.34 мкм / А.С. Курков, Е.М. Дианов, В.М. Парамонов, А.Н. Гурьянов, А.Ю. Лаптев, В.Ф. Хопин, А.А. Умников, Н.Н. Вечканов, О.И. Медведков, С.А. Васильев, М.М. Бубнов, О.Н. Егорова, С.Л. Семенов, Е.В. Першина // Квантовая электроника. – 2000. – Т. 30, № 9. – С. 791-793.
4. Высокоэффективный волоконный лазер с накачкой в оболочку на основе иттербиевого световода и волоконной брэгговской решетки / А.С. Курков, В.И. Карпов, А.Ю. Лаптев, О.И. Медведков, Е.М. Дианов, А.Н. Гурьянов, С.А. Васильев, В.М. Парамонов, В.Н. Протопопов, А.А. Умников, Н.Н. Вечканов, В.Г. Артюшенко, Ю. Фрам // Квантовая электроника. – 1999. – Т. 27, № 3. – С. 239-240.
5. Yb³⁺-doped double-clad fibers and lasers / A.S. Kurkov, A.Yu. Laptev, E.M. Dianov, A.N. Guryanov, V.I. Karpov, V.M. Paramonov, O.I. Medvedkov, A.A. Umnikov, V.N. Protopopov, N.N. Vechkanov, S.A. Vasiliev, E.V. Pershina // Proc. of SPIE. – Advances in Fiber Optics. – 2000. – Vol. 4083. – P. 118-126.
6. 1.43- μ m fiber laser for medical applications / A.S. Kurkov, E.M. Dianov, V.M. Paramonov, O.I. Medvedkov, A.N. Guryanov, A.Yu. Laptev, A.A. Umnikov, S.A. Vasiliev, N.N. Vechkanov, E.V. Pershina // Proc. of SPIE. – Advances in Fiber Optics. – 2000. – Vol. 4083. – P. 127-130.

7. Photosensitive Yb-doped double-clad fiber for fiber lasers / A.S. Kurkov, O.I. Medvedkov, V.I. Karpov, S.A. Vasiliev, O.A. Lexin, E.M. Dianov, A.N. Guryanov, A.Yu. Laptev, A.A. Umnikov, N.N. Vechkanov // OFC/IOOC'99. – San Diego, California, February 21-26, 1999. – Technical Digest. – WM4. – P. 205-207.
8. High-power Yb-doped double-clad fiber lasers for a range of 0.98-1.04 μm / A.S. Kurkov, O.I. Medvedkov, V.M. Paramonov, S.A. Vasiliev, E.M. Dianov, V. Solodovnikov, V. Zhilin, A.N. Guryanov, A.Yu. Laptev, A.A. Umnikov // Proc. of Conf. on Optical Amplifiers and Their Applications. – Stresa, Italy, 2001. – P. OWC2.
9. Efficient Yb fiber laser at 980 nm pumped by the high-brightness semiconductor source / A.S. Kurkov, E.M. Dianov, V.M. Paramonov, O.I. Medvedkov, S.A. Vasiliev, V. Solodovnikov, V. Zhilin, A.Yu. Laptev, A.A. Umnikov, A.N. Guryanov // CLEO'2001. – Baltimore, USA, May 6-11, 2001. – Conference Digest. – P. 216-217.
10. Multimode fiber lasers based on the Bragg gratings and Yb-doped double-clad fibers / A.S. Kurkov, O.I. Medvedkov, S.A. Vasiliev, V.M. Paramonov, D.A. Gruh, E.M. Dianov, A.N. Guryanov, A.A. Umnikov // IQEC/LAT'2002. – Moscow, Russia, June 22-27, 2002. – Technical Digest. – P. LSuD4.
11. Получение волоконных световодов с низкими оптическими потерями на основе высокочистого кварцевого стекла, легированного иттербием / Н.Н. Вечканов, А.Н. Гурьянов, Е.М. Дианов, Ю.Б. Зверев, А.С. Курков, А.Ю. Лаптев, О.И. Медведков, В.М. Парамонов, А.А. Умников // XI конференция по химии высокочистых веществ. – Нижний Новгород, 15-18 мая, 2000. – Тезисы докладов. – С. 235-237.
12. Получение волоконных световодов на основе высокочистого кварцевого стекла, легированного иттербием методом пропитки / А.Н. Гурьянов, А.А. Умников, Н.Н. Вечканов, А.Е. Розенталь, А.А. Рыбалтовский, И.А. Буфетов // XII конференция по химии высокочистых веществ. – Нижний Новгород, 31 мая-3 июня, 2004. – Тезисы докладов. – С. 258-260.

№ 17671

РНБ Русский фонд

2006-4

14876

Подписано в печать 07.09.2005. Формат 60 x 84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 543.

Нижегородский государственный технический университет.
Типография НГТУ. 603600, г. Нижний Новгород, ул. К. Минина, 24.