

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



ФИРСТОВ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**АКТИВНЫЕ ВОЛОКОННЫЕ СВЕТОВОДЫ,
ЛЕГИРОВАННЫЕ ВИСМУТОМ, ДЛЯ ЭФФЕКТИВНЫХ
ЛАЗЕРОВ БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНА**

Специальность: 01.04.21 – Лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА I. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ВОЛОКОННЫЕ СВЕТОВОДЫ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ)	20
1.1 Активные волоконные световоды для ближнего ИК диапазона	20
1.2 Волоконные световоды, легированные висмутом, – оптически активные среды для ближней ИК области	42
1.2.1 Способы получения	44
1.2.2 Оптические и генерационные свойства существующих световодов, легированных висмутом.....	51
1.2.3 Волоконные световоды, солегированные висмутом и эрбием	64
1.3 Выводы к Главе I и формулирование направлений исследований.....	66
ГЛАВА II. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ.....	69
2.1 Образцы и методики исследования.....	69
2.2 Волоконные световоды с сердцевиной на основе кварцевого стекла с висмутом. Классификация висмутовых активных центров	78
а) Bi:SiO_2	
б) $\text{Bi:}(\text{SiO}_2\text{-GeO}_2)$	
в) $\text{Bi:}(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5)$	
2.3 Селективное возбуждение висмутовых активных центров с использованием ступенчатого возбуждения для изучения	

кооперативных эффектов и структуры энергетических уровней висмутовых активных центров.....	93
2.4 Влияние содержания легирующих добавок и технологических параметров на оптические свойства германосиликатных висмутовых световодов.....	107
2.5 Выводы к Главе II.....	116
ГЛАВА III. ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ВИСМУТОВЫХ СВЕТОВОДАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО И ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЙ	117
3.1 Лазерно-индуцированное обесцвечивание висмутовых активных центров	117
3.2 Термически активированное восстановление центров люминесценции в облученных световодах. Обсуждение механизмов наблюдаемых явлений.....	134
3.3 Влияние ионизирующего излучения на спектрально-люминесцентные свойства висмутовых волоконных световодов.....	144
3.4 Выводы к Главе III	155
ГЛАВА IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСИЛИТЕЛЬНЫХ И ГЕНЕРАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВИСМУТОВЫХ СВЕТОВОДОВ.....	158
4.1 Эффективные лазеры непрерывного действия с ваттной выходной мощностью на основе висмутовых волоконных световодов:	
4.1.1 Висмутовые лазеры для области длин волн 1.3 мкм и 1.4 мкм	158
4.1.2 Висмутовые лазеры для области длин волн 1.6 – 1.8 мкм.....	166
4.2 Лазеры на основе термически обработанных световодов с висмутом: эксперименты и численное моделирование	174
4.3 Суперлюминесцентный источник ИК излучения для спектральной области 1600 – 1800 нм.....	187

4.4 Волоконно-оптический висмутовый усилитель для области длин волн 1.6 – 1.8 мкм. Сравнение с имеющимися аналогами.....	198
4.5 Выводы к Главе IV	205
ГЛАВА V. ВОЛОКОННЫЕ СВЕТОВОДЫ, СОЛЕГИРОВАННЫЕ ВИСМУТОМ И ЭРБИЕМ	207
5.1 Спектрально-люминесцентные свойства Bi/Er световодов. Выбор стеклянной матрицы	208
5.2 Поиск оптимального соотношения Bi/Er для получения широкой полосы оптического усиления	213
5.3 Широкополосный волоконно-оптический усилитель для диапазона длин волн 1500 – 1800 нм: основные выходные характеристики.....	218
5.4 Выводы к Главе V	221
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ	222
ЛИТЕРАТУРА	225

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ВАЦ – висмутовый активный центр

ВКР – вынужденное комбинационное рассеяние

ИК – инфракрасный

КПД – коэффициент полезного действия

РНП – радиационно-наведенное поглощение

СВЧ – сверхвысокочастотный

СВИ – суперлюминесцентный волоконный источник

BDFA (Bismuth-Doped Fiber Amplifier) – висмутовый волоконный усилитель

FWHM (Full Width of Half Maximum) – полная ширина на полувысоте

EDFA (Erbium-Doped Fiber Amplifier) – эрбиевый волоконный усилитель

ЕЕМ (emission-excitation matrix) – матрица, состоящая из спектров люминесценции и возбуждения люминесценции, представляемая в виде трехмерной диаграммы распределения интенсивности люминесценции в зависимости от длины волны возбуждения и люминесценции

ESA (Excited State Absorption) – поглощение из возбуждающего состояния

MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition) – модифицированное химическое парофазное осаждение

FCVD (Furnace Chemical Vapor Deposition) – химическое парофазное осаждение с использованием печи в качестве нагревательного элемента

PCVD (Plasma Chemical Vapor Deposition) – плазмохимическое осаждение

ODC (Oxygen Deficient Center) – кислородно-дефицитный центр

T DFA (Thulium-Doped Fiber Amplifier) – тулиевый волоконный усилитель

UA (unsaturable absorption) – ненасыщаемое поглощение

WDM (Wavelength-Division Multiplexer) – спектрально-селективный волоконный разветвитель

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Уникальные характеристики лазерного излучения стали основой стремительного практического использования лазеров в самых разных областях (телекоммуникации, медицине, наукоемких технологиях, автомобилестроении и т.п.). Начиная с 1960 г. (после получения Мейманом первой лазерной генерации на кристалле рубина [1]), непрерывные исследования в области материаловедения, лазерной физики, фотоники и т.д. привели к тому, что в сейчас лазерное излучение может быть получено практически в любом участке спектра от УФ до среднего ИК диапазона. Однако метод его получения оказывается зачастую низкоэффективным, малопригодным для практического использования по ряду причин, одной из которых является отсутствие подходящей активной среды. Поэтому одной из важнейших задач лазерной физики является проведение исследований, направленных на поиск и изучение свойств новых лазерно-активных материалов.

Наряду с твердотельными лазерами на объемных элементах, особую популярность получили *волоконные лазеры*, создание которых связано с прогрессом в области волоконной оптики и лазерной физики. Первый лазер, в качестве активного элемента которого использовалось оптическое волокно из кварцевого стекла, легированного неодимом, был разработан Э. Снитцером в 1961 году [2]. В первых волоконных лазерах использовалась ламповая накачка, что обуславливало громоздкость, низкую эффективность, короткий срок службы таких устройств. После перехода от ламповой к диодной (полупроводниковой) накачке, а также разработки методики формирования резонатора путем записи брэгговских решеток внутри волоконного световода стало возможным создавать полностью волоконные конфигурации таких лазеров с большим ресурсом работы (более 10000 ч), которые практически не нуждались в обслуживании в процессе эксплуатации. Это привело к интенсивному развитию направления, связанного с разработкой волоконных лазеров. Компактность, отсутствие

элементов, требующих юстировки и водяного охлаждения, высокий КПД (до ~80%) преобразования излучения полупроводниковой накачки в лазерное излучение, высокая надежность, устойчивость к различным внешним воздействиям и др. предопределило появление широкого круга потенциальных применений волоконных лазеров.

Наиболее распространенными с точки зрения практической направленности стали волоконные лазеры, в которых рабочей средой служат световоды из кварцевого стекла, легированного ионами редкоземельных металлов (Nd, Yb, Er, Tm, Ho), обладающих полосами усиления в спектральных областях, расположенных между 0.9 и 2.1 мкм. Однако лазеры на основе таких световодов эффективно генерируют излучение не во всей указанной области, а лишь в дискретных областях спектра, при этом значительная часть указанного диапазона длин волн, в частности, 1.15 – 1.5 мкм и 1.6 – 1.8 мкм остается непокрытой.

Для решения данной проблемы, связанной с освоением указанных областей длин волн, были предложены и разработаны волоконные лазеры, оптические усилители, работающие на эффекте вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). В таких устройствах можно генерировать или усиливать оптическое излучение практически на любой длине волны ближнего ИК диапазона от 1 до 2.2 мкм [3]. Однако следует отметить, что спектр рамановского усиления световодов на основе кварцевого стекла является достаточно узким (до 20 нм). Поэтому для получения усиления и генерации в нужной области длин волн необходимо тщательным образом подходить к выбору источников накачки, в частности, выбору его спектральных и энергетических характеристик. Кроме того, ВКР устройства обладают низким удельным коэффициентом усиления (>0.1 дБ/мВт), что вынуждает использовать достаточно мощности накачки (~ 1 Вт) с целью достижения требуемой величины оптического усиления. Все вышеуказанное накладывает определенные ограничения на использование таких устройств и

не позволяет им, подобно лазерам на световодах с редкоземельными ионами, стать широко востребованными на практике.

Результатом дальнейших исследований в данном направлении стало создание (в 2005 году в НЦВО РАН совместно с ИХВВ РАН) новых активных сред, а именно световодов, сердцевина которых была легирована висмутом [4]. Инициатором работ в данной области в РФ был академик Е.М. Дианов. В 2005 году была успешно получена лазерная генерация в области 1.15 – 1.2 мкм. Позже подобные результаты были получены учеными, работающими в зарубежных лабораториях (Англия, Франция и др.) [5, 6]. Все это усилило интерес к таким материалам. Стали проводиться интенсивные исследования в данной области, в том числе изучение свойств волоконных световодов, легированных висмутом. В течение последующих пяти лет был сделан существенный прогресс в данном направлении, результатом которого стала разработка легированных висмутом световодов для волоконных лазеров и оптических усилителей, работающих в области 1.3 – 1.55 мкм [7, 8]. Первые результаты, показывающие возможности получения лазерных материалов на основе висмутсодержащих световодов для области от 1.3 до 1.55 мкм, были получены при личном участии автора настоящей работы и вошли в его диссертацию “Лазеры на волоконных световодах, легированных висмутом, генерирующие в спектральном диапазоне 1300-1550 нм” на соискание ученой степени кандидата наук. Интерес к таким световодам только возрастал.

К моменту начала исследований висмутовые световоды были примером совершенно новой активной среды, и большинство характеристик, относящихся к данному типу материалов, оставались неизвестными, включая механизм возникновения широкополосной люминесценции, являющейся одной из отличительных особенностей висмутсодержащих материалов. Требовалось проведение более детальных исследований свойств таких материалов. При изучении активных сред, содержащих висмут, решался ряд важных задач фундаментального характера, в частности определение

структуры энергетических уровней висмутовых центров, ответственных за ИК люминесценцию, в зависимости от типа стеклянной матрицы. Необходимо отметить, что к тому моменту в ряде работ предпринимались попытки выявить определенные соответствия между наблюдаемыми полосами поглощения/люминесценции в стеклах и известными энергиями переходов различных ионов висмута (Bi^{5+} , Bi^{3+} , Bi^{2+} , Bi^+ , Bi^0 , Bi_2). В результате появилось большое число самых разных гипотез, что было неудивительно, поскольку при наличии совокупности широких взаимно перекрывающихся полос поглощения/люминесценции, характерных для висмутсодержащих материалов, требуется проведение систематического анализа с применением методов оптической спектроскопии (лазерной спектроскопии с селективным ступенчатым и сканирующим возбуждением), а подобных исследований до настоящей работы не проводилось. Безусловно, что такой анализ целесообразен и актуален с точки зрения фундаментальной науки.

Необходимо отметить, что первые и все последующие висмутовые волоконные лазеры были реализованы на световодах с низким содержанием висмута (необходимое условие для достижения относительно высоких значений эффективности). Это было связано с тем, что при повышении концентрации висмута происходит заметный рост “неактивного” оптического поглощения, а также возникновение интенсивных процессов поглощения излучения накачки центрами, находящимися в возбужденном состоянии. Предполагалось, что “неактивное” (ненасыщаемое) поглощение обусловлено существованием кластерных форм висмута в стекле, которые могут формироваться даже при пренебрежимо малых концентрациях висмута. Систематических исследований в данном направлении не проводилось. Поэтому одной из задач было изучение концентрационных эффектов в легированных висмутом световодах с целью определения оптимальных значений содержания Bi в зависимости от типа стеклянной

матрицы, условий изготовления, а также поисковое исследование способов повышения висмутовых активных центров.

Освоение висмутовыми волоконными лазерами новых спектральных областей (вне 1.15 – 1.55 мкм) являлось приоритетной задачей при проведении исследований в данном направлении. Наибольший интерес был связан с разработкой висмутовых световодов для области длин волн 1.6 – 1.8 мкм, поскольку данный спектральный диапазон является привлекательным для различных практических применений. Экспериментально показано, что использование лазерного излучения в области 1680 нм при проведении глазных операций существенно снижает риск возникновения нежелательных побочных эффектов (по сравнению с излучением в области 1050 – 1080 нм) [9]. Источники лазерного излучения, работающих вблизи 1.7 мкм, могут быть также востребованы в лазерной когерентной томографии и многофотонной микроскопии биологических тканей для повышения глубины исследований и улучшения пространственного разрешения [10].

Отдельно следует отметить, одно из важнейших потенциальных направлений практического использования висмутовых световодов связано с созданием оптических усилителей для волоконно-оптических линий следующего поколения, включая самые высокоскоростные системы на основе фотонно-кристаллических волокон с расширенным окном передачи от 1,5 до 2 мкм. В этом случае такие висмутовые усилители могут покрыть диапазон длин волн (от ~1.6 до 1.77 мкм) между эрбиевыми и тулиевыми усилителями. Обсуждение таких систем интенсивно особенно в последнее время проводятся на ведущих конференциях по оптическим коммуникациям. Значимость проведения подобных исследований связана с отсутствием эффективных волоконных лазеров, усилителей в данной области, поскольку указанный спектральный диапазон находится вне спектров оптического усиления традиционно используемых в лазерной волоконной оптике активных редкоземельных элементов. В настоящее время делаются попытки использования тулиевых волоконных световодов для создания оптических

усилителей в области длин волн 1.7 мкм (усиление происходит на краю основной полосы усиления легированных Tm световодов) [11]. В этом случае для получения усиления в области короче 1.8 мкм требуется высокая инверсная населенность, что приводит к усиленному спонтанному излучению в области 1.8 – 1.9 мкм и принятию мер по его подавлению. Это усложняет конструкцию волоконно-оптических устройств на основе световодов, легированных Tm^{3+} , и требует использования источников накачки высокой мощности.

Вопросы, связанных с фотоиндуцированными оптическими явлениями, возникающими в висмутовых световодах при воздействии лазерного и ионизирующего излучений, также не рассматривались до настоящего времени в научной литературе. Проведение таких исследований было крайне важным для демонстрации эксплуатационных характеристик таких световодов.

Таким образом, поисковые исследования новых активных сред на основе легированных висмутом волоконных световодов из кварцевого стекла и изучение их оптических и лазерных свойств являются актуальными, а их результаты имеют фундаментальное и прикладное значение.

Цель и задачи диссертационной работы

Целью диссертационной работы является поисковое исследование новых лазерных сред для ближней ИК области спектра на основе волоконных световодов, легированных висмутом, и проведение систематического комплексного изучения их оптических свойств. Создание на их основе эффективных устройств для генерации и усиления оптического излучения, изучение основных выходных характеристик таких устройств.

Для успешного достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

1. Проведение детального исследования с применением различных спектроскопических методов и сравнительного анализа спектрально-

люминесцентных свойств висмутовых волоконных световодов различного состава в широком диапазоне длин волн люминесценции и возбуждения.

2. Разработка новой активной среды для спектральной области 1.6 – 1.8 мкм на основе висмутовых высокогерманатных световодов. Определение наиболее подходящих условий изготовления, химического состава стеклянной матрицы, включая концентрацию активатора, таких световодов. Создание ряда устройств (волоконные лазеры непрерывного действия, оптический усилитель, суперлюминесцентный источник излучения) с заданными спектральными характеристиками на основе разработанных световодов. Изучение основных выходных характеристик реализованных устройств.
3. Исследование процессов фотоиндуцированных явлений, возникающих в висмутовых световодах различного состава под воздействием лазерного и ионизирующего излучений. Установление основных закономерностей такого рода явлений и выявление основных механизмов, ответственных за фотоиндуцированные процессы.
4. Изучение влияния температурной обработки на оптические свойства висмутовых световодов.
5. Поисковые исследования, направленные на получение новой активной среды со сверхширокой полосой оптического усиления (более 200 нм), на основе световода, солегированного эрбием и висмутом.

Научная и практическая значимость работы:

Проведено систематическое комплексное (с применением широкого круга спектроскопических методов) исследование оптических свойств нового типа лазерных сред, а именно висмутовых волоконных световодов различного состава. Полученные результаты могут использоваться при решении задач

практического характера, в частности, связанных с построением оптических усилителей, лазеров и прочих устройств на основе висмутовых световодов.

Впервые в мире разработаны световоды, легированные висмутом, обеспечивающие оптическое усиление в спектральной области 1600 – 1800 нм. При детальном изучении выявлены закономерности влияния технологических условий синтеза, в частности содержания оксида германия, концентрации активатора, температуры и атмосферы в процессе проплавления пористых стеклообразных слоев с висмутом на формирование центров с полосой люминесценции в области 1700 нм.

На основе разработанных германосиликатных (с различным содержанием оксида германия) световодов созданы различные оптические устройства (волоконные лазеры, оптические усилители, суперлюминесцентный источник), работающие в спектральных областях 1400 и 1700 нм, в которых отсутствуют эффективные устройства на основе волоконных световодов с редкоземельными ионами. Полученные результаты расширяют спектр практического применения волоконных источников.

Впервые обнаружен оптический эффект (фотообесцвечивание), возникающий в висмутовых волоконных световодах, под воздействием лазерного излучения. Показана возможность обратного процесса при температурной обработке световодов. Выявлены основные закономерности их протекания. Предложены механизмы наблюдаемых явлений.

Впервые получены результаты по радиационной стойкости висмутовых световодов (для различных температурных диапазонов), которые могут быть использованы при создании специальных устройств на основе таких световодов.

Предложен способ повышения концентрации висмутовых активных центров в разработанных световодах, что позволяет сократить длину резонатора получаемых лазеров без существенного изменения их эффективности.

Разработана и изучена новая активная среда с полосой оптического усиления более 200 нм в диапазоне длин волн 1530 – 1775 нм. Реализован оптический усилитель с усилением не менее 10 дБ во всем указанном диапазоне длин волн (при накачке на длине волны 1460 нм и мощностью 350 мВт), имеющий большой потенциал практического использования в волоконно-оптических системах связи. Проявлен интерес к сотрудничеству в данном направлении со стороны крупных телекоммуникационных компаний, а именно Huawei (Китай), OFS (США).

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Волоконный лазер на основе световода с сердцевиной из германосиликатного стекла, легированного висмутом, генерирует излучение на длине волны 1460 нм с эффективностью 50% и выходной мощностью 20 Вт.
2. Световоды с сердцевиной из германосиликатного стекла (с содержанием оксида германия более 40 мол.%) можно использовать в качестве активной среды для создания полностью волоконных оптических устройств:
 - а) непрерывных волоконных лазеров, генерирующих излучение в области 1625 – 1775 нм с максимальной эффективностью 30%;
 - б) 23-дБ волоконно-оптического усилителя с полосой усиления 40 нм (по уровню 3 дБ) в спектральной области 1695 – 1735 нм;
 - в) суперлюминесцентного ИК источника со средневзвешенной длиной волны выходного излучения 1730 нм.
3. Лазерное излучение УФ и видимого диапазона инициирует спонтанно необратимые процессы разрушения (обесцвечивания) активных центров в высокогерманатных световодах с висмутом.
4. Полное восстановление фотообесцвеченных лазерным излучением висмутовых активных центров, ассоциированных с германием и

кремнием, достигается тепловой обработкой световодов в диапазоне температур 400 – 500°C.

5. Процесс периодического “стирания” (лазерно-индуцированного обесцвечивания) и “наведения” (термически активированного восстановления) активных центров реализуется в висмутовых высокогерманатных световодах.
6. Эффективность формирования дополнительных лазерно-активных центров в световодах, легированных висмутом, зависит от параметров термической обработки и химического состава стекла сердцевины.
7. Висмутовые высокогерманатные световоды после термообработки при температуре 600 °С могут использоваться для создания эффективных волоконных лазеров в области длины волны 1.7 мкм.
8. Высокогерманатный световод с эрбием и висмутом обеспечивает оптическое усиление более 10 дБ во всей спектральной области от 1515 до 1775 нм при накачке на длине волны 1460-1480 нм и мощностью 350 мВт.

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и выводов обеспечивается применением отработанных методов исследования волоконных световодов, использованием современного научного оборудования, сопоставлением данных, полученных различными методами, созданием реально работающих устройств, полученными патентами, а также современными методами анализа и интерпретации экспериментальных результатов.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на научных семинарах НЦВО РАН, ИОФ им. А.М. Прохорова РАН (Москва, Россия), Шанхайского института керамики КАН (Шанхай, Китай), Шанхайского института точной механики и оптики КАН (Шанхай, Китай). Часть публикаций диссертации вошли в цикл научных работ

“Разработка эффективных висмутовых волоконных лазеров и усилителей для спектральной области 1280-1775 нм”, который в 2014 году был признан лучшей научной работой молодого ученого РАН в области разработки или создания приборов, методик, технологий и новой научно-технической продукции научного и прикладного значения. Кроме того, новаторские работы в области изучения висмутовых волоконных световодов были отмечены наградой Оптического Общества им. Д.С. Рождественского (в 2017 году автор получил медаль В.С. Летохова, присуждаемую молодым ученым)

Материалы диссертации также докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: The European Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO_Europe), May 2011, Munich (Germany); 23 th International Laser Physics Workshop (LPHYS), June 2014, Sofia, Bulgaria; European Conference on Optical Communication (ECOC), September 2014, Cannes, France; Frontiers in Optics, October 2015, San Jose, USA; Всероссийская конференция по волоконной оптике, Октябрь 2015, Пермь, Россия; European Conference on Optical Communication (ECOC), September 2015, Valencia, Spain; International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'15), September 2015, Faro, Portugal; Asia Communications and Photonics Conference (ACP'15), November 2015, Hongkong, China; Specialty Optical Fibers, November 2015, Hongkong, China; Optical Fiber Communications Conference and Exposition (OFC'16), March 2016, Anaheim, USA; International Laser Physics Workshop (LPHYS), July 2016, Yerevan, Armenia; 7th EPS-QEOD Europhoton Conference "Solid State, Fibre, and Waveguide Coherent Light Sources", August 2016, Vienna, Austria; International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT'16), September 2016, Minsk, Belarus; 7-й Российский семинар по волоконным лазерам, Сентябрь 2016, Новосибирск, Россия; European Conference on Optical Communication (ECOC), September 2016, Düsseldorf, Germany, CLEO Pacific Rim, August 2017, Singapore; Workshop on Specialty of Optical Fibers, October 2017, Limassol, Cyprus и др.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 43 работы (приведены жирным шрифтом и курсивом в тексте диссертации и в списке литературы), из которых 21 работа опубликована в научных изданиях из перечня ВАК РФ + 1 патент РФ; 20 работ опубликовано в трудах всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора.

Диссертационная работа является результатом многолетней работы автора в Научном центре волоконной оптики РАН (НЦВО РАН) и представляет собой обобщение работ автора, выполненных совместно с сотрудниками НЦВО РАН и Института химии высокочистых веществ РАН (ИХВВ РАН, г. Н.Новгород). Коллективный характер экспериментальных работ обусловил публикацию полученных результатов в соавторстве с коллегами. Цели и задачи исследования определялись либо лично автором или при его участии. Автор настоящей работы принимал непосредственное участие в разработке методов исследования, проведении экспериментов и обработке полученных результатов. Анализ, обобщение результатов и формулирование выводов работы проводились лично автором.

Все основные результаты работы получены автором лично, либо при его непосредственном участии в соавторстве с сотрудниками лаборатории волоконных лазеров и усилителей НЦВО РАН (в частности, зав. лаб., к.ф.м. н. М. А. Мелькумовым, н.с., к.ф.-м.н. К. Е. Рюмкиным, С.В. Альшевым, Е. Г. Фирстовой, аспирантами А. М. Хегаем, А. В. Харахординым) и лаборатории технологии волоконных световодов ИХВВ РАН. Разработка методики изготовления, получение преформ и вытяжка волоконных световодов осуществлялись сотрудниками ИХВВ РАН В.Ф. Хопиным, Ф.В. Афанасьевым и Н.Н. Вечкановым из лаборатории технологии волоконных световодов под руководством А.Н. Гурьянова.

Большой спектр работ по изучению висмутовых волоконных световодов, лазеров на их основе, фотоиндуцированных явлений в них была выполнена совместно с научным сотрудником НЦВО РАН к.ф.-м.н. С.В. Алышевым.

Сборка висмутовых лазеров для спектральных областей длин волн 1300 и 1400 нм и изучение их выходных характеристик преимущественно осуществлялось с бывшим научным сотрудником НЦВО РАН А.В. Шубиным.

Получение генерации второй гармоники висмутовых лазеров с использованием периодически полингованного кварцевого световода осуществлялась в сотрудничестве со с.н.с, к.ф.-м.н. А.В. Гладышевым (НЦВО РАН).

Проведение работ по получению лазерной генерации было невозможным без тесного взаимодействия с научным сотрудником О. И. Медведковым (НЦВО РАН), который, обладая большим опытом, смог обеспечить запись брэгговских решеток для различных спектральных областей.

Выражаю искреннюю признательность и благодарность члену-корреспонденту И.А. Буфетову (НЦВО РАН), под руководством которого были начаты работы, ставшие основой данной диссертации, за помощь и всестороннюю поддержку.

Данная работа была бы невозможна без постоянного интереса и внимания со стороны научного руководителя НЦВО РАН академика Е.М. Дианова.

Работа выполнялась в рамках проектов РФФИ грант 15-32-20234-мол_а_вед, РФФИ грант 16-02-00440-а, РФФИ грант 16-32-80009-мол_эв_а, а также при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант Президента), РФФИ грант 16-12-10230, Программа фундаментальных исследований Президиума РАН I.1П 0025-2015-0004 «Фундаментальные

исследования по разработке эффективных активных сред на основе легированных висмутом волоконных световодов и создание новых волоконных лазеров и оптических усилителей в ближней инфракрасной области спектра», в рамках договора НИР (№ 7894734) с АУ «Технопарк – Мордовия».

В процессе выполнения данной работы под научным руководством автора защищена 1 диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук:

1. Алышев С.В. Волоконные световоды на основе кварцевого стекла, легированного висмутом или теллуrom, – лазерные среды для спектральной области 1550 – 1800 нм [Текст]: дисс. канд. физ.-мат.наук: 01.04.21: защищена 07.03.2017/С.В. Алышев г. Москва, 2017.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 252 страницы, включая 132 рисунка, 13 таблиц и библиографию из 226 наименований.

ГЛАВА I. АКТИВНЫЕ ВОЛОКОННЫЕ СВЕТОВОДЫ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ)

Прошло почти двадцать пять лет с тех пор, как был продемонстрирован первый волоконно-оптический эрбиевый усилитель (EDFA). Его создание, наряду с разработкой оптических световодов с низкими потерями, привело к тому, что современные телекоммуникации (интернет, междугородная телефония и т. д.) базируются на волоконно-оптических системах связи, которые позволяют осуществлять передачу данных со скоростями сотни гигабит в секунду в одном волокне. Использование волоконных световодов не ограничивается исключительно оптической связью, а как в любой развивающейся области стали появляться новые задачи и возможные применения. В настоящее время активные волоконные световоды можно использовать для создания широкого спектра оптических устройств (лазеры, усилители, суперлюминесцентные источники и др.), которые активно внедряются и благодаря своим свойствам (компактность, малый вес, не требуют юстировки и систем охлаждения и проч.) имеют преимущества перед существующими аналогами. Это является основной причиной масштабных научных инвестиций в технологии волоконной оптики в наши дни.

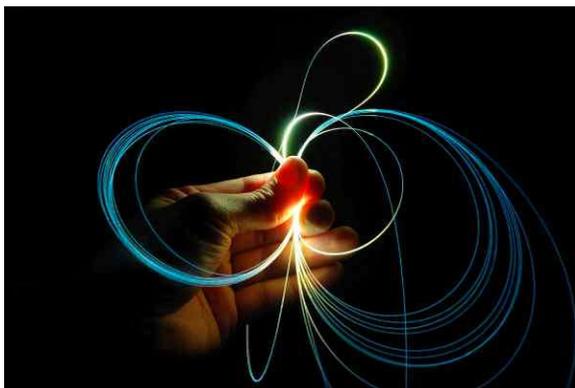
Цель данной главы диссертации – представить основные характеристики существующих активных волокон (на основе кварцевого стекла), начиная с описание некоторых общих свойств.

1.1 Активные волоконные световоды для ближнего ИК диапазона

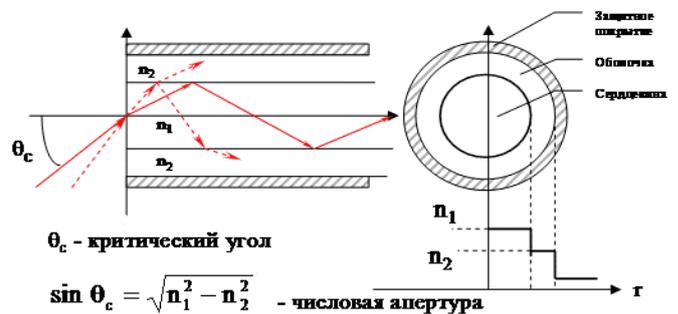
1.1.1 Оптические световоды

Оптическое волокно представляет собой, по существу, диэлектрический волновод, внутри которого может распространяться свет (Рисунок 1.1a). Как правило, оптические волокна состоят из двух цилиндрических частей:

внутренняя часть называется сердцевиной, внешняя – оболочкой (Рисунок 1.1б). Внешний диаметр такой конструкции составляет, как правило, 125 мкм при размере сердцевины от 2 до 80 мкм. С целью сохранения целостности такого волокна от механических воздействий используют защитные покрытия (СИЭЛ, металл и др.), увеличивая диаметр световода до 250 мкм. Сердцевина и оболочка имеют различный показатель преломления: внешняя часть имеет меньший показатель преломления, чем внутренняя, что необходимо для эффекта полного внутреннего отражения. Различие в показателях преломления сердцевины n_1 и оболочки n_2 достигается включением легирующей примеси (оксида германия, фосфора, алюминия и др.) в стекло сердцевины. Однако возможна и обратная ситуация, создание вокруг сердцевины слоев фторсодержащего стекла с пониженным показателем преломления относительно кварцевого стекла.



(а)



(б)

Рисунок 1.1 а) Изображение волоконного световода с оптическим излучением внутри [12]; б) принцип распространения излучения в оптическом волокне, схематичное изображение световода и профиля показателя преломления [13].

При равномерном введении легирующей примеси в сердцевине показатель преломления остаётся постоянным, образуя ступенчатый профиль показателя преломления (Рисунок 1.1б). Однако, встречаются световоды с плавно меняющимся показателем преломления сердцевины (градиентные, треугольные и др.), которые используются для устранения искажений, связанных с дисперсией в световоде. В волоконном световоде со

ступенчатым профилем показателя преломления могут распространяться только те лучи, которые попадают в сердцевину под определенным углом (показаны сплошной линией на Рисунке 1.16). Критический угол θ_c (максимальный угол для полного внутреннего отражения) определяется средой преломления между материалами оболочки и сердцевины волокна. Синус критического угла называется числовой апертурой световода и вычисляется следующим образом:

$$NA = \sin \theta_c = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (1.1)$$

При переходе от геометрической к волновой оптике для описания распространения излучения в сердцевине световода используют понятие мод световода (пространственное распределение электромагнитного поля в сердцевине световода [13]). В зависимости от конструкции волокна и длины волны излучения, в сердцевине может распространяться различное число мод. Различают многомодовый (маломодовый) или одномодовый режимы распространения излучения в световоде.

Исходя из решения уравнений Максвелла, был определен простой критерий распространения одной (фундаментальной) моды:

$$0 < V < 2.405 \quad (1.2)$$

где V – нормированная частота [14].

На практике часто используется понятие длины волны отсечки второй моды λ_c :

$$\lambda_c = \frac{\pi d_{core}}{V} NA \quad \text{при } V = 2.405 \quad (1.3)$$

где d_{core} – диаметр сердцевины; NA – числовая апертура световода.

Исходя из вышеописанного, для изготовления одномодового световода в определенном диапазоне длин волн необходимо осуществлять контроль диаметра сердцевины и Δn – разницы показателей преломления сердцевины и оболочки.

Одной из важнейших характеристик волоконного световода является величина оптических потерь (степень затухания света при распространении

по волокну), измеряемая обычно в дБ/км. Спектр оптических потерь в световоде из кварцевого стекла показан на Рисунке 1.2. Затухание оптического излучения обусловлено несколькими различными факторами, в первую очередь рэлеевским рассеянием, а также

а) инфракрасным (ИК) поглощением, обусловленного колебаниями молекул Si-O в длинноволновом диапазоне ($>1,6$ мкм)

б) краями ультрафиолетовых (УФ) полос поглощения простирающихся в ближнюю ИК область, связанных с электронными переходами.

в) примесями, гидроксильными группами в стекле сердцевины волокна, дефектами. В частности, появление полос поглощения в области 0.94, 1.24, 1.38 мкм вызвано колебаниями ОН групп.

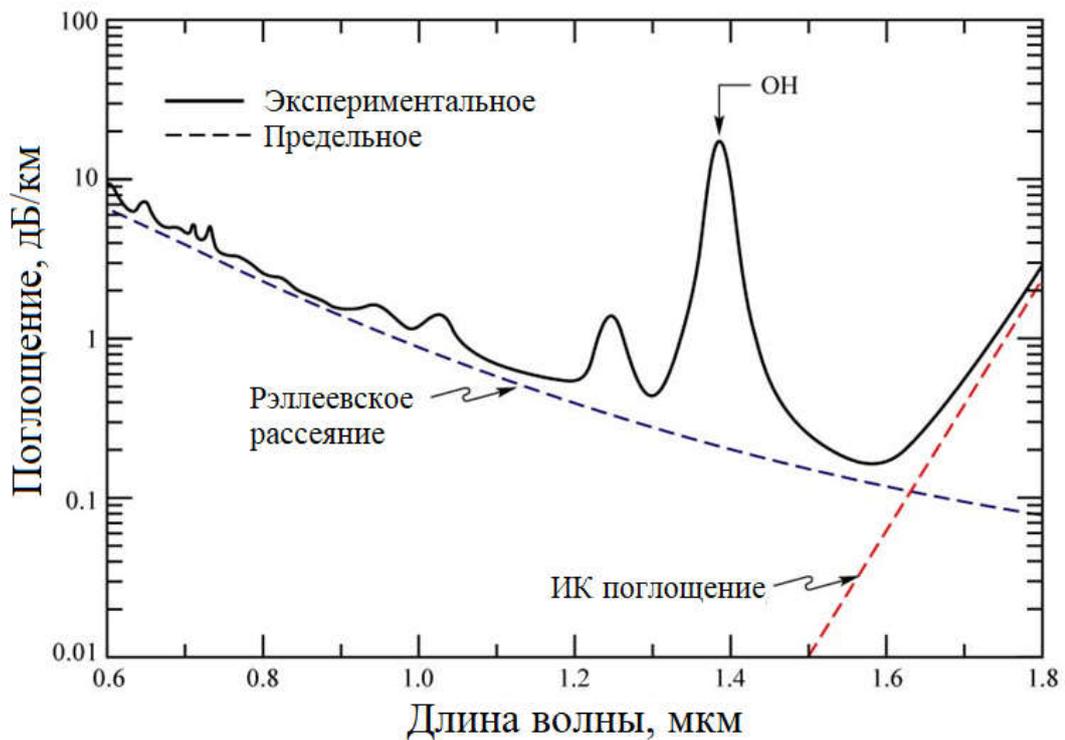


Рисунок 1.2 Спектр оптических потерь в световоде из кварцевого стекла (сплошная линия). Штриховыми линиями показаны теоретически предельные значения потерь, связанных с рэлеевским рассеянием и колебаниями молекул Si-O.

Следует отметить, что в 1960-х на заре создания первых волокон, оптические потери составляли 1000 дБ/км и более. Результаты исследований, проведенных в 1960-х инженером ИТТ Corporation Ч. Као, показали, что

затухание связано с многочисленными примесями в стекле и, что величина затухания сигнала в чистом кварцевом стекле должна быть на несколько порядков ниже. Данное обстоятельство стало драйвером для проведения интенсивных исследований, которые увенчались успехом. Компания Corning разработала технологию получения световодов с потерями 20 дБ/км. В 2009 году Ч. Као была присуждена Нобелевская премия “За революционные достижения, касающиеся передачи света в волокнах для нужд оптической связи”.

В настоящее время уровень оптических потерь в телекоммуникационных световодах достиг уровня ниже 0.2 дБ/км на длине волны 1.55 мкм.

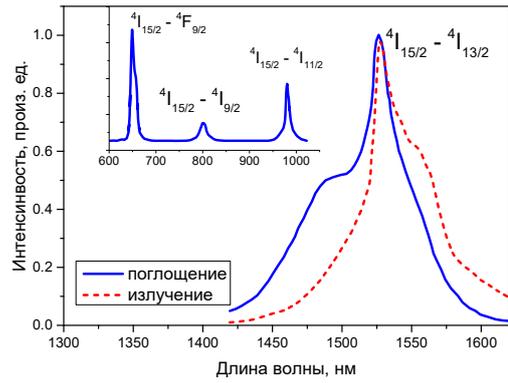
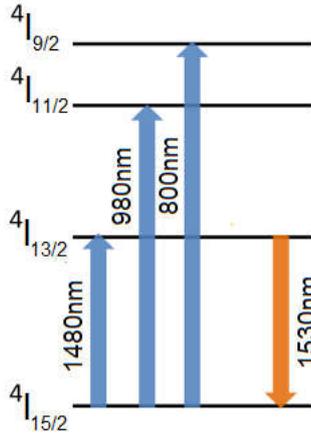
1.1.2 Активные волоконные световоды

Основные характеристики

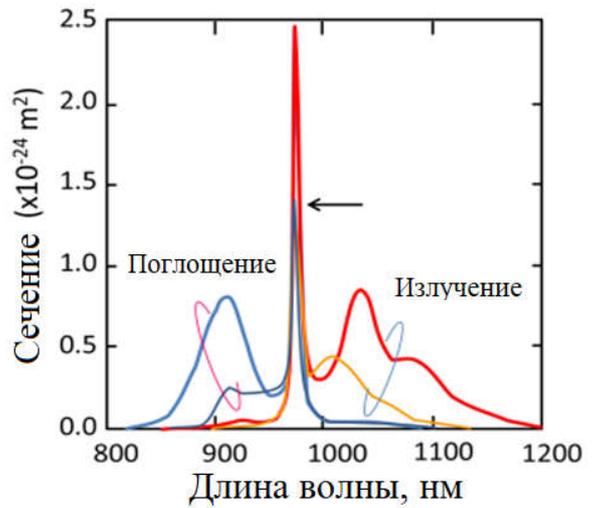
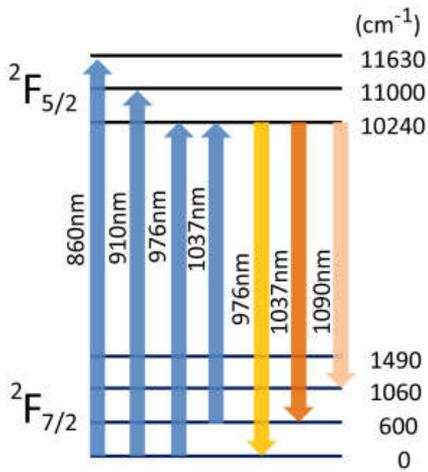
Волоконные световоды, в стекло сердцевин (или оболочки) которых входят ионы элементов с оптическими переходами получили название активные волоконные световоды. В качестве активных ионов широко используются ионы редкоземельных металлов. Редкоземельные элементы характеризуются наличием постепенно заполняющейся 4f-оболочки, расположенной под слоем внешних 5s-, 5p- и 6s-оболочек. Благодаря наличию у них полностью заполненных $5s^2$ и $5p^6$ оболочек, f-электроны, ответственные за абсорбционные и спектрально-люминесцентные свойства, практически полностью экранированы от влияния внешнего кристаллического поля. Такая структура электронной оболочки характеризуется совокупностью дискретных электронных переходов. Впервые схемы энергетических уровней всех 4fⁿ конфигураций были построены Герхардом Дике (Gerhard Dieke) еще в 60-х годах [15]. Диаграммы энергетических уровней основных редкоземельных элементов показаны на Рисунке 1.3.

На Рисунке 1.4 приводятся спектры поглощения и люминесценции некоторых наиболее используемых волоконных световодов с редкоземельными ионами, а также схемы энергетических уровней активных ионов с указанием основных абсорбционных и излучательных переходов.

Эрбиевый волоконный световод



Иттербиевый волоконный световод



Тулиевый волоконный световод

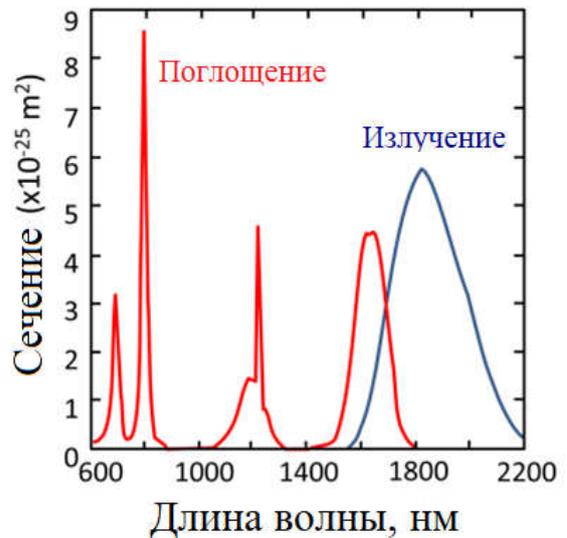
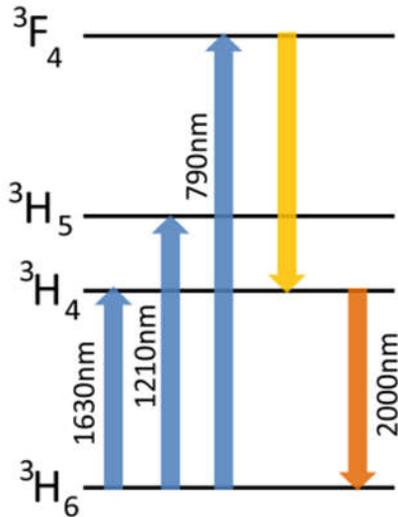


Рисунок 1.4 Схема энергетических уровней Er, Yb, Tm (стрелками указаны основные абсорбционные и излучательные переходы в световодах из кварцевого стекла); б) спектры поглощения и люминесценции [17]

Видно, что основные излучательные переходы активных ионов находятся в ближнем ИК диапазоне, совпадающем с областью прозрачности кварцевого стекла. Это было одним из основных факторов использования кварцевого стекла в качестве матрицы (host) для редкоземельных ионов. Кроме того, кварцевое стекло обладает отличными физико-химическими свойствами, в частности, является негигроскопичным (то есть сильно резистивным к поглощению воды) и демонстрирует высокую степень химической стойкости, что делает его незаменимым кандидатом в многочисленных применениях, где присутствует химически агрессивная среда. Кроме того, кварцевое стекло обладает относительно низкими коэффициентами теплового расширения, показателями преломления и нелинейности, высокой механической прочностью, демонстрируя впечатляющую устойчивость к изгибу. Высокий порог лазерного повреждения ($\sim 500 \text{ МВт/см}^2$) для легированного кварцевого стекла [18] позволяет создавать на их основе стабильно работающие устройства с высокой выходной мощностью. Энергия фононов $400 - 1100 \text{ см}^{-1}$ снижает вероятность появления люминесценции между уровнями с малым энергетическим зазором [19]. Следует также отметить, что высококачественные волокна из кварцевого стекла большой длины можно получать, применяя методы парофазного осаждения (MCVD, PCVD, FCVD и др.) с использованием исходных высокочистых веществ.

В качестве активных ионов в кварцевом стекле эффективно могут использоваться ионы Yb, Nd, Er, Tm и Ho. На Рисунке 1.5 показаны спектральные области лазерной генерации легированных редкоземельными ионами волоконных световодов из кварцевого стекла.

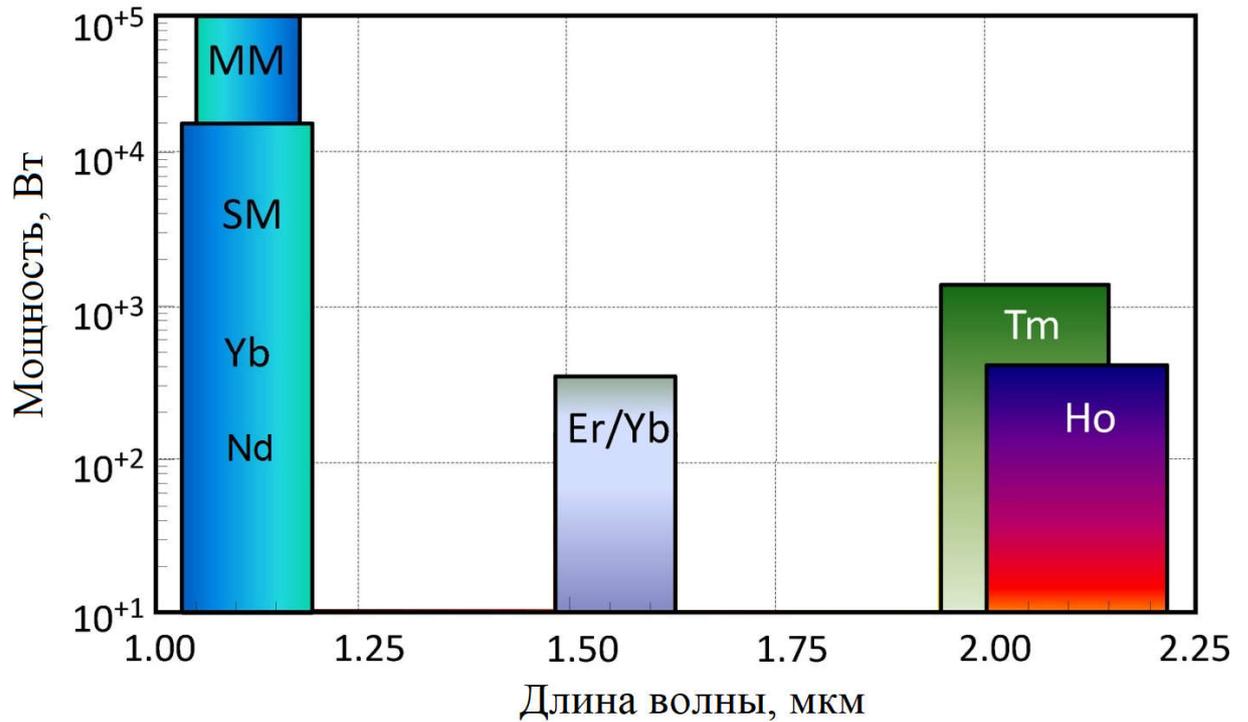


Рисунок 1.5 Области генерации непрерывных лазеров на основе легированных редкоземельными ионами волоконных световодов из кварцевого стекла.

В спектральной области от 1 до 1.15 мкм существуют два типа лазерно-активных световодов (с добавкой Nd и Yb). Как уже выше упоминалось, первыми волоконными лазерами, генерирующими излучение в области 1.06 мкм, были именно неодимовые лазеры (E. Snitzer et al., 1961). Генерация осуществлялась на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ [20]. Известно, что неодим работает по четырехуровневой схеме с низким порогом генерации. Это позволяло использовать лампы-вспышки в качестве источников накачки. В первых экспериментах добиться высокой эффективности не удалось по понятным причинам. Выходные характеристики неодимовых волоконных лазеров были улучшены при использовании продольной накачки (C.A. Burrus and J. Stone, 1973) [21]. Дальнейший прогресс в области неодимовых волоконных лазеров связан с разработкой одномодовых волоконных лазеров (R.J. Mears et al., 1985) [22] и созданием конструкции световода с возможностью ввода излучения накачки через первую отражающую оболочку (E. Snitzer et al.,

1988) [23]. Все это позволило создать на таких световодах лазеры с выходной мощностью десятки ватт. В настоящее время мощность неодимовых волоконных лазеров может достигать 1 киловатт [24].

Однако интерес к данным лазерам снизился после разработки Yb-легированных волоконных лазеров, работающих в той же спектральной области. Первый волоконный лазер, легированный иттербием, был разработан в 1988 году Hanna et al. [25]. Простая схема уровней иттербия (и как следствие отсутствие нежелательных процессов, например поглощение из возбужденного состояния и др.), слабое концентрационное тушение [26], близкая к 100% квантовая эффективность лазерного перехода, низкий квантовый дефект, относительно широкий рабочий диапазон (от 975 до почти 1200 нм) стали основными причинами быстрого роста их популярности. К настоящему времени рекордные значения выходной мощности и эффективности около 1 мкВт были достигнуты именно на Yb-легированных световодах, которые способны обеспечивать выходную мощность ~ 20 кВт и эффективность выше 80% [27].

В отличие от Yb и Nd световодов, эрбиевые волоконные световоды нашли широкое применение как активные среды для оптических усилителей, поскольку их полоса усиления расположена в диапазоне длин волн 1.55 мкм, т.е. в области минимальных оптических потерь телекоммуникационных световодов. Впервые волоконно-оптический усилитель на основе световодов, легированных эрбием, был разработан Д. Н. Пэйном (D.N. Payne et al.) с коллегами в 1987 году [28]. Данное изобретение стало одним из значимых достижений для развития волоконно-оптических систем связи на дальние расстояния. Разработка эрбиевых волоконных лазеров также осуществлялась, однако такие лазеры не получили достаточно широкого распространения из-за их сравнительно низкой эффективности. Невысокое значение сечения поглощения ионов Er^{3+} , а также необходимость использования малых концентраций (до 10^{20} см^{-3}) активной примеси (при высоких концентрациях Er^{3+} в кварцевом стекле наблюдается существенное снижение времени жизни

и эффективности работы устройств за счет явления кластеризации) вынуждали вводить излучение накачки на 980 или 1470 нм в одномодовую сердцевину. Отсутствие мощных одномодовых лазерных диодов в данных областях не позволяло достичь высоких значений выходной мощности. Очевидный недостаток удалось преодолеть путем использования ионов Yb^{3+} в качестве ионов-сенсibilизаторов. В таком случае использовалась многомодовая полупроводниковая накачка, излучение которой вводилось в отражающую оболочку световода. Излучение накачки преимущественно поглощалось ионами Yb^{3+} , которые безызлучательно передавали энергию ионам Er^{3+} , на переходах которых и получалась генерация [29]. Максимальная выходная мощность таких лазеров непрерывного действия составляет ~ 300 Вт, а эффективность 30-40% [30]. Важно также отметить, что прогресс в области разработки эрбиевых световодов привел к реализации эффективных (более 50%) полностью волоконных лазеров с накачкой в оболочку [31].

Первый Tm-легированный волоконный лазер был продемонстрирован в работе D.C. Hanna et al., 1988 [32]. Такой лазер генерировал излучение в диапазоне длин волн 1.88 – 1.96 мкм (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) при оптической накачке на 797 нм (${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$). Указанный диапазон длин волн попадает в спектральную область (дальше 1.4 мкм), которая считается безопасной для глаз (eye-safe), поскольку излучение на таких длинах волн поглощается в роговице глаза, сохраняя сетчатку невредимой, в отличие от излучения неодимовых и иттербиевых лазеров. В настоящее время тулиевые волоконные лазеры являются самыми мощными лазерами на активных ионах в области длин волн 1.8 – 2 мкм. Выходная мощность таких лазеров достигает ~ 1 кВт, а эффективность – около 50 % (Рисунок 1.6). Необходимо отметить, что в результате процесса кросс-релаксации между соседними ионами Tm^{3+} можно удвоить дифференциальную эффективность лазеров [33].

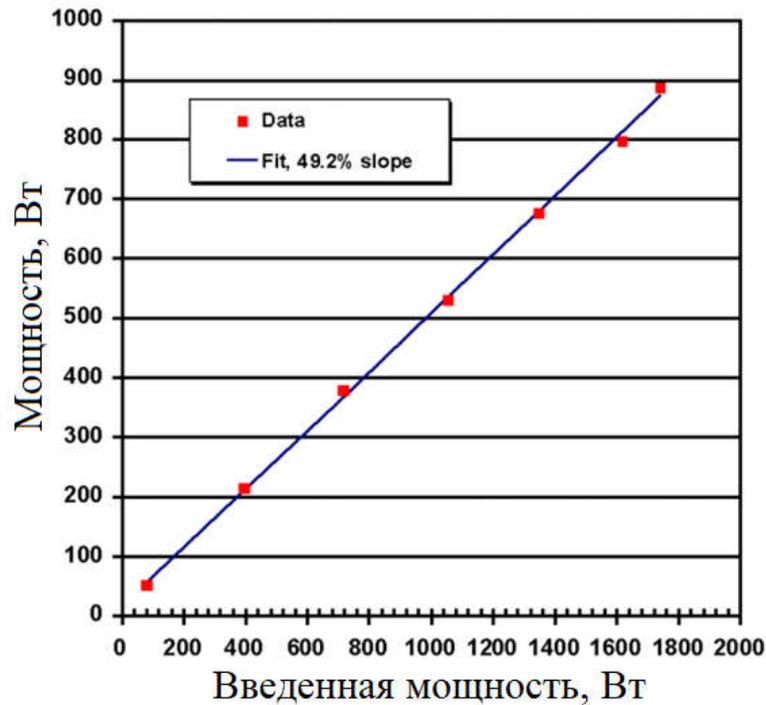


Рисунок 1.6 Зависимость выходной мощности тулиевого волоконного лазера на длине волны 2050 нм от введенной мощности накачки ($\lambda_{\text{накачка}} = 793 \text{ нм}$) [34].

Лазерная генерация в области 2 мкм на излучательном переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ иона Ho^{3+} с использованием волоконного световода в качестве активного элемента была получена в 1994 году [35]. В этом случае использовался световод, легированный ионами Ho и Tm, последние выступали как сенсibilizаторы, которые могли передавать энергию возбуждения ионам Ho. Максимальная мощность гольмиевых волоконных лазеров ограничивается десятками ватт, а эффективность – 30% [36, 37, 38]

Безусловно, что в настоящее время волоконные лазеры вышли на новый более высокий технологический уровень, в частности, это связано с разработкой полупроводниковых источников накачки и оригинальных конструкций световодов (Рисунок 1.7), что позволило масштабировать выходную мощность лазеров, повысить эффективность, освоить новые области длин волн.

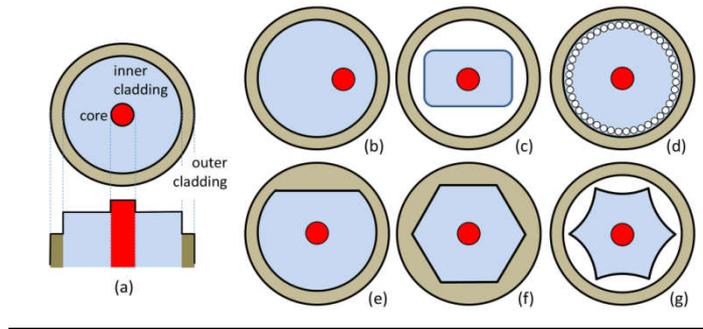


Рисунок 1.7 Конструкции активных световодов для накачки в оболочку [17]

Кооперативные эффекты

Одна из важнейших проблем на пути создания и совершенствования редкоземельных лазеров связана с поиском подходящей стеклянной матрицы для активных ионов. Известно, что первые волоконные лазеры обладали низкой эффективностью по причине концентрационных эффектов, возникающих из-за низкой растворимости редкоземельных ионов в чистом кварцевом стекле, которая как позже выяснилось, совсем невелика и составляет от 1 до нескольких сотен частиц на миллион (ppm). Повышение концентрации активатора приводит к образованию парных центров, внутри которых происходят процессы безызлучательной передачи энергии возбуждения. В зависимости от характера передачи (обмена) энергии выделяют процессы ап-конверсии (наиболее характерны для легированных эрбием световодов) и кросс-релаксации (неодимовые, туллиевые волоконные световоды). В первом случае процесс передачи энергии возбуждения происходит от одного иона к другому, когда исходно взаимодействующие ионы находятся в возбуждённом состоянии. В этом случае один из ионов (донор) переходит в основное состояние, а другой ион (акцептор) – в высоковозбуждённое состояние (Рисунок 1.8а). Ап-конверсия бывает однородной и неоднородной. Однородная ап-конверсия возникает в том случае, когда вероятность взаимодействия всех ионов-акцепторов, находящихся на определенном расстоянии от иона-донора, близка, то есть, нет ярко выраженного направления. Процесс ап-конверсии, происходящий в

парных центрах, является примером неоднородной ап-конверсии (Рисунок 1.8б).

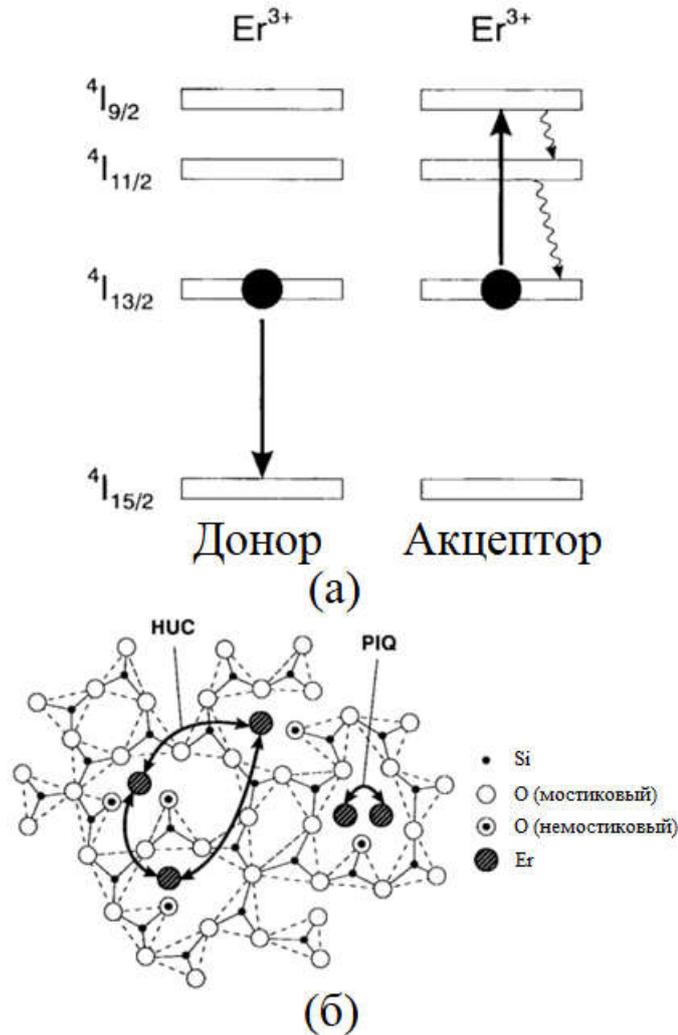


Рисунок 1.8 а) Иллюстрация процесса ап-конверсии на диаграмме энергетических уровней, принадлежащих ионам Er ; б) двухмерная модель сетки кварцевого стекла, содержащего ионы эрбия. HUC – однородная ап-конверсия, PIQ – концентрационное тушение люминесценции (демонстрация неоднородной ап-конверсии) [39]

Если же в процессе передачи энергия донора делится между донором и акцептором, то процесс называется кросс-релаксацией. В этом случае также происходит появление дополнительного канала тушения, что приводит к сокращению времени жизни люминесценции, снижению квантовой эффективности (Рисунок 1.9), а следовательно к низкому уровню оптического усиления [40]. Однако, как уже выше упоминалось, кросс-релаксацию можно использовать для повышения квантовой эффективности

тулиевых световодов. Это, например, возникает в случае использования накачки с длиной волны 790 нм. Поглощая квант возбуждения, ион тулия из основного состояния ${}^3\text{H}_6$ переходит на уровень ${}^3\text{H}_4$. Далее, в результате диполь-дипольного взаимодействия возбужденного и невозбужденного ионов Tm^{3+} , происходят кросс-релаксационные переходы: ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$; ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$. Таким образом, один поглощённый квант накачки переводит на верхний уровень лазерного перехода 2 иона тулия, что должно приводить к росту квантовой эффективности до 200%.

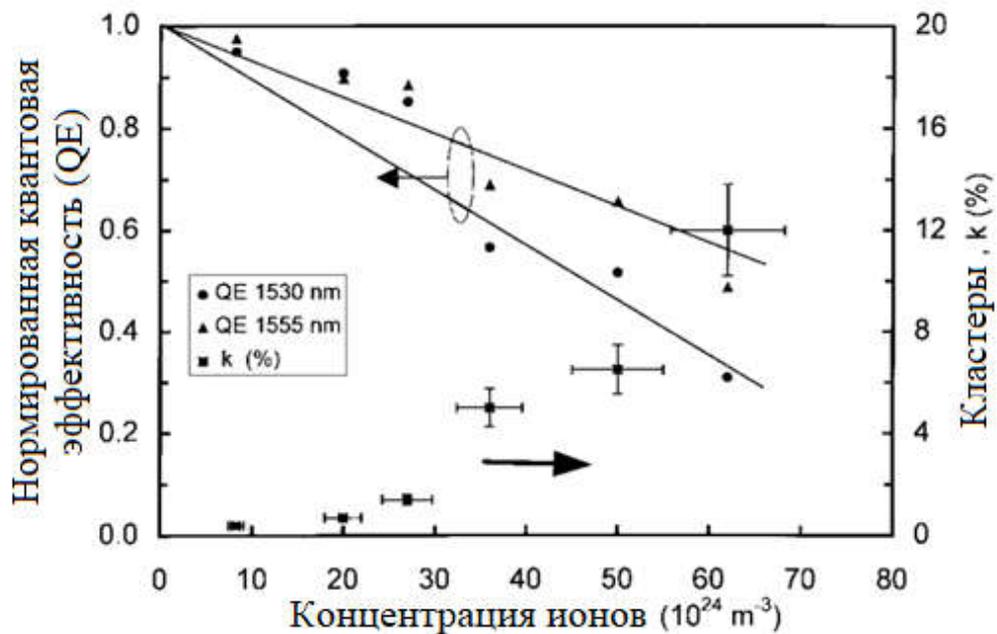


Рисунок 1.9 Зависимость квантовой эффективности ионов Er^{3+} в кварцевом стекле от их концентрации [39].

Помимо ап-конверсионных и кросс-релаксационных процессов, могут существовать процессы поглощения квантов возбуждения активными ионами, находящимися в возбужденном состоянии, с переходом их на более высокий уровень возбуждения [41], что, как правило, приводит к диссипации энергии возбуждения.

Следует отметить, что существование вышеуказанных процессов в активных материалах может быть установлено по появлению антистоксовой (как правило, в видимом диапазоне) люминесценции, возникающей при оптическом возбуждении в ИК области. Типичные спектры антистоксовой

люминесценции для световодов, легированных различными активными ионами, показаны на Рисунке 1.10. Изучая особенности антистоксовой люминесценции, можно получить информацию механизме ее происхождения (Рисунок 1.10а, вставка).

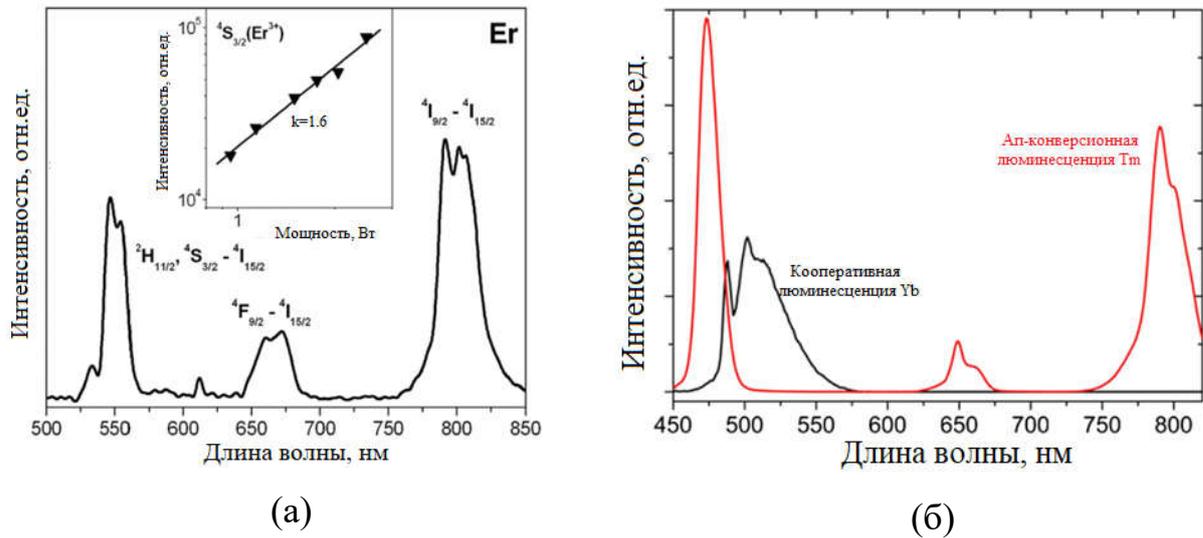


Рисунок 1.10 а) Типичный спектр антистоксовой люминесценции в легированном эрбием кварцевом стекле при возбуждении на 980 нм [42]; б) Спектры кооперативной люминесценции Yb и ап-конверсионной люминесценции Tm в волоконных световодах [43]

Большие силы были брошены на решение проблемы, связанной с повышением концентрации ионов-активаторов. Многочисленные исследования были связаны с изучением влияния химического состава стеклянной матрицы на степень концентрационного тушения. Оказалось, что матрица стекла действительно может существенным образом влиять на растворимость редкоземельных ионов. В работе [44] изучалось влияние легирующих добавок Al^{3+} , Ge^{4+} , P^{5+} на формирование парных центров Er-Er. Полученные результаты представлены в Таблице 1.1. Показано, что включение ионов Al^{3+} и P^{5+} приводит к уменьшению доли ионных пар. Предполагалось, что в этом случае происходит процесс конкуренции формирования Al/P-Er и пар Er-Er. Авторы работы утверждают, что для устранения большинства Er-Er пар концентрация легирующей добавки должна быть примерно в 10-20 раз больше концентрации эрбия.

Таблица 1.1 Состав исследуемых световодов, время жизни ионов Er на метастабильном уровне, доля ионов, участвующих в формировании парных центров.

Световод	Концентрация легирующей добавки (x1000 вес. ppm)				τ , мс	k
	Ge ⁴⁺	Al ³⁺	Er ³⁺	P ⁵⁺		
1	170	20	0.35	0	10.3	0.015
2	180	2	0.90	0	10.7	0.048
3	145	1	0.80	0.5	10.6	0.075
4	95	0.5	0.70	0.5	11.1	0.117
5	80	0	0.45	5	10.3	0.145
6	100	1	2.0	0.5	10.7	0.220

К. Arai с коллегами процесс растворения редкоземельных ионов связывали с комбинированием структурных элементов SiO_{4/2}, AlO_{4/2} и AlO_{6/2} вокруг активных ионов, которые “отгораживали” их от остальной сетки стекла [45]. Предложенный механизм был подтвержден результатами более поздних работ, например [46], где было показано, что совместное легирование Al и P в определенном соотношении позволяет примерно на порядок повысить концентрацию ионов эрбия в волоконных световодах. В этом случае основное влияние, по мнению авторов, оказывает формирование структурных единиц AlPO₄.

Еще одним проявлением кооперативных эффектов в световодах, легированных редкоземельными ионами является возрастание потерь в видимой и ИК области при оптической накачке [47]. Типичные спектры поглощения в Yb-легированных световодах для различных времен облучения приведены на Рисунке 1.11. Было замечено, что в процессе их эксплуатации волоконных лазеров происходит снижение их выходных характеристик. Данный эффект в литературе получил название фотопотемнение (photodarkening) [48, 49]. Такие эффекты наблюдались еще R. Paschotta в 1997 году в германосиликатных световодах, легированных Yb [50]. Характер наблюдаемого процесса еще до конца не понят, хотя достаточно большое количество экспериментальных данных указывает на то, что проблема вызвана некоторым примесным или структурным дефектом Al-ОНС [51],

ODC [52, 53], возникающим в сетке стекла в результате процесса фотоионизации, который инициируется энергией 5-7 ионов Yb. Показано, что кластеризация редкоземельных ионов ускоряет процесс фотопотемнения в волокне из-за усиленного переноса энергии между соседними ионами в кластере [54].

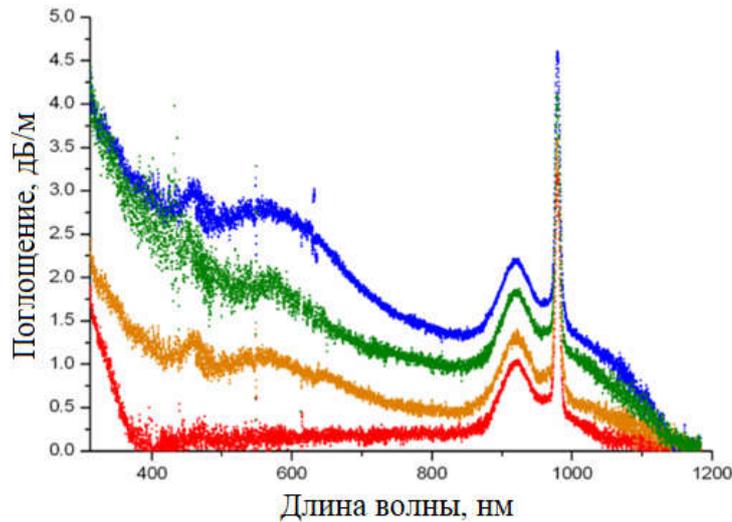


Рисунок 1.11 Эволюция спектра поглощения Yb-легированного световода при облучении лазерным диодом 976 нм (45 Вт) в течение: 0, 7, 15, 100 мин [55].

Присутствие структурных дефектов в сетке стекла в окрестности редкоземельных ионов было экспериментально подтверждено в ряде работ [56, 57, 58]. В частности, было показано, что при накачке в области 330 нм Yb-легированных световодов наблюдается появление интенсивной ИК люминесценции ионов Yb, несмотря на отсутствие энергетических уровней в этом диапазоне [57]. Подтверждением взаимосвязи ионов Yb с дефектами сетки стекла стало то, что спектр возбуждения ИК люминесценции в УФ области совпадал со спектром поглощения кислородно-дефицитных центров (Рисунок 1.12). Безусловно, что дефекты сетки стекла могут оказывать существенное влияние на оптические свойства ионов висмута. По этой причине необходимо рассмотреть оптические и структурные особенности основных точечных дефектов, возникающих в световодах на основе кварцевого стекла.

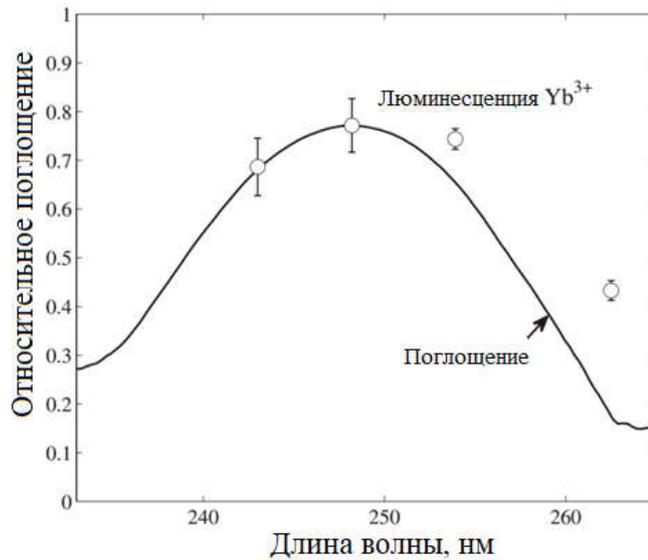


Рисунок 1.12 Спектр поглощения кислородно-дефицитных центров (сплошная линия) и интенсивность ИК люминесценции, принадлежащая ионам иттербия, при возбуждении на указанных длинах волн (кружки) [57]

1.1.3 Оптические свойства дефектов сетки кварцевого стекла

При описании дефектов сетки стекла следует начать с основных общеизвестных параметров, характеризующих структуру стекла. В первую очередь, следует отметить, что структурные особенности стеклообразных SiO_2 и GeO_2 являются близкими, поэтому они будут рассматриваться одновременно. Основной структурной единицей стеклообразного $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ и кварцевых (германосиликатных) стекол является тетраэдр $\text{SiO}_4/\text{GeO}_4$ [59]. Атом кремния (германия) находится в центре тетраэдра, в каждой вершине которого находятся четыре атома кислорода. Длина связи Si-O при различных модификациях силикатов может варьироваться в диапазоне 0,154 нм до 0,169 нм, тогда как среднее значение составляет $0,162 \pm 0,005$ нм. Средняя длина связи Ge-O составляет 0,1739 нм [60] Энергия связи Si-O достаточно велика и составляет 4,5 эВ, а для Ge-O около 3,5 эВ. Поэтому в большинстве случаев можно рассматривать тетраэдры SiO_4 и GeO_4 как жесткие единицы, которые могут быть соединены друг с другом своими углами, образуя пары, кольца, цепи, листы или каркасы.

Очевидно, что в процессе изготовления волоконных световодов существует ряд параметров, такие как УФ облучение, механическое

напряжение и температурный режим в процессе вытяжки, наличие легирующих примесей и отличие коэффициентов термического расширения между стеклом сердцевины и кварцевой оболочкой, которые влияют на формирование новых или трансформацию существующих дефектов в сердцевине активного волоконного световода. На Рисунке 1.13 показаны основные типы дефектов, присущие для чистого кварцевого и германосиликатного стекла. Ниже рассмотрим некоторые из них.

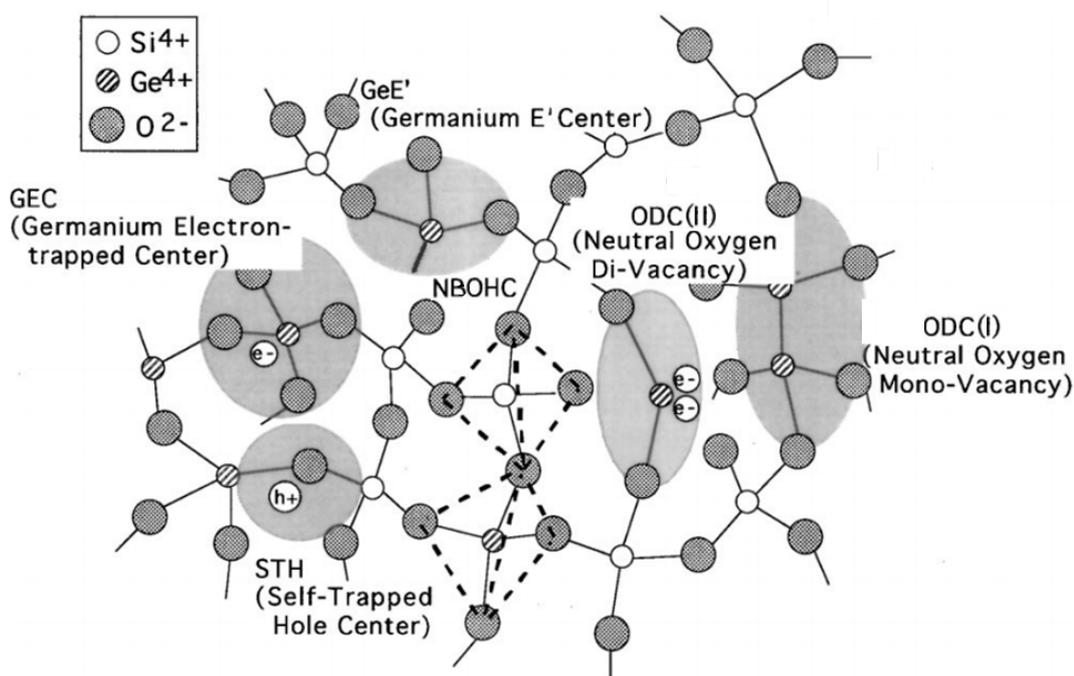


Рисунок 1.13 Фрагмент сетки германосиликатного стекла с указанием основных типов дефектов [61].

Немостиковый кислород NBOHC (non-bridging oxygen hole center)

В такой структуре существует атом кислорода, связанный только с одним атомом кремния. Такой дефект имеет полосы поглощения на 4.8 эВ (260 нм) и 1.97 эВ (630 нм), при возбуждении в которые можно наблюдать узкую полосу люминесценции с максимумом около 1.91 эВ (650 нм). Немостиковый кислород является парамагнитным центром.

E' центр

Данный дефектный центр (3-кратный координированный атом Si/Ge) наиболее детально изучен среди остальных дефектов $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$, поскольку он является парамагнитным из-за неспаренного электрона на sp^3 -орбитали.

Наличие такого дефекта в стекле характеризуется появлением УФ полосы в области 5.8 эВ (~215 нм) для SiE'-центра и 6.3 эВ (~197 нм) для GeE'-центра [62]. Данный дефект не является оптически активным.

Кислородно-дефицитный центр ODC

В литературе описываются две разновидности кислородно-дефицитных центров (оба диамагнитных): ODC (I) – нейтральная кислородная вакансия; ODC (II) – двухкоординированный атом Si/Ge.

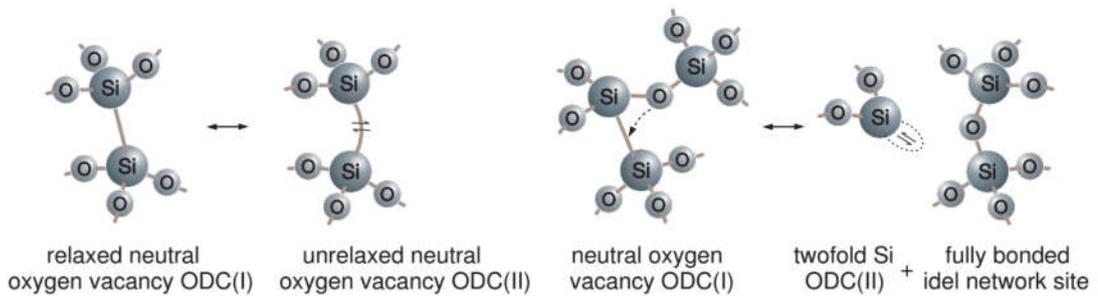


Рисунок 1.14 Схематичная иллюстрация взаимной трансформации ODC(I) \leftrightarrow ODC(II)

Считается, что в стекле могут происходить процессы трансформации одной разновидности в другую ODC(I) \leftrightarrow ODC(II) (Рисунок 1.14). Возможность протекания таких процессов подтверждается результатами численного моделирования методом Монте-Карло [63]. Что касается оптических свойств данных дефектов, то ODC(I) не имеет полос люминесценции, а типичная полоса поглощения расположена в УФ области около 7.6 эВ (~163 нм).

Таблица 1.2 Абсорбционные и излучательные переходы в системе уровней GeODC(II) и SiODC(II)

Transition	SiODC(II)		GeODC(II)	
	eV	nm	eV	nm
$S_0 \rightarrow S_1$	5.0	248	5.1	243
$S_1 \rightarrow S_0$	4.4	279	4.3	288
$S_0 \rightarrow S_2$	7.0	177	6.8	182
$S_0 \rightarrow T_1$	3.15	376	3.7	335
$T_1 \rightarrow S_0$	2.7	459	3.1	394

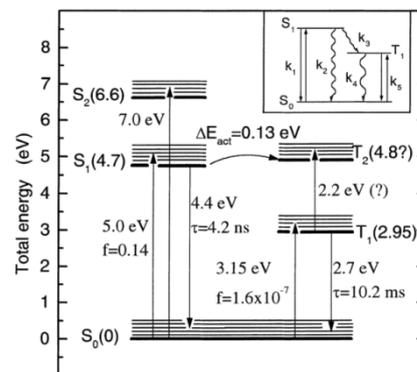
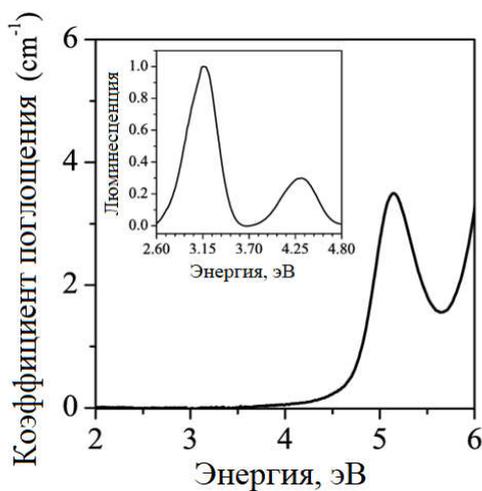


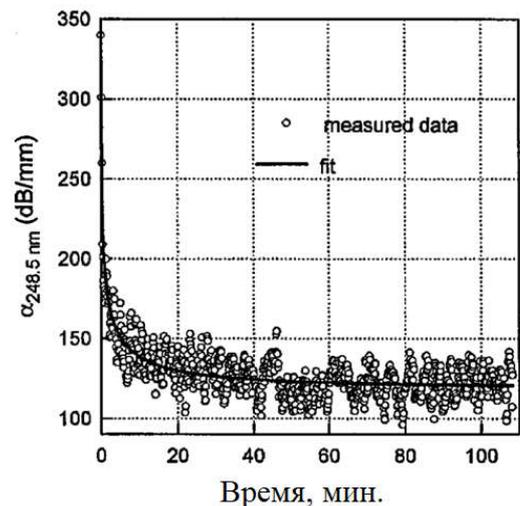
Рисунок 1.15 Схема энергетических уровней SiODC(II) с указанием основных абсорбционных и излучательных переходов [62].

Для центров SiODC(II) (Рисунок 1.15) и GeODC(II) характерным является наличие совокупности интенсивных полос поглощения и люминесценции (Рисунок 1.16а), длины волн переходов которых приводятся в Таблице 1.2. Известно, что в германосиликатном стекле процесс формирования GeODC(II) происходит более интенсивно [64]. Это связано с тем, что энергия связи Si–O больше энергии связи Ge–O, а следовательно вероятность отрыва кислорода от атома кремния заметно меньше, чем от атома германия. Поэтому даже небольшая добавка германия приводит к формированию заметного количества GeODC(II).

В качестве одной из особенностей GeODC(II) следует отметить эффект фотообесцвечивания таких центров под воздействием лазерного излучения. Данный эффект проявляется в снижении основных полос поглощения и люминесценции GeODC при облучении на ~ 240 нм или 532 нм. Фоторазрушение GeODC используется в записи волоконных брэгговских решеток показателя преломления [65]. Динамика изменения поглощения в полосе 242 нм при УФ облучении показана на Рисунке 1.16б.



(а)



(б)

Рисунок 1.16 а) Типичная полоса поглощения GeODC(II) (спектр люминесценции таких центров при возбуждении в указанную полосу приведен на вставке) [66]. б) Зависимость поглощения на длине волны 248 нм от времени облучения преформы волоконного световода из кварцевого стекла с 12.5 мол. % GeO₂ [67].

Механизм данного процесса состоит в фотоионизации ODC(II) с последующим их преобразованием в E' центры. Однако следует отметить, что полной трансформации ODC(II) не происходит. Существует часть центров, которая не подвержена структурным преобразованиям при лазерном облучении. Н. Hosono et al. в работе [68] показали, что интенсивность процесса фотообесцвечивания сильно зависит от температуры световода, в частности, при снижении до температуры 77 К происходит существенное снижение интенсивности данного процесса. Следует также отметить, что при температурной обработке инициируется процесс, обратный процессу фотообесцвечивания – процесс восстановления [69]. Характерная температура активации процесса восстановления около 473 К.

1.2 Волоконные световоды, легированные висмутом, – оптически активные среды для ближней ИК области

В предыдущем разделе было показано, что волоконные лазеры на основе легированного редкоземельными элементами кварцевого стекла способны генерировать оптическое излучение в достаточно узких спектральных областях ближнего ИК диапазона. Однако, волоконными лазерами и усилителями остается неосвоенной достаточно большая область длин волн 1.18 – 1.53 мкм (Область I) и 1.6 – 1.8 мкм (Область II). Нет сомнений, что выбранное направление исследований, связанное с поиском и разработкой лазерных сред для источников оптического излучения, работающих в новых спектральных областях, является одним из важнейших направлений современной лазерной физики. Это определяло актуальность проведения заявленных исследований.

До 2005 года исследования в области висмутсодержащих материалов были сосредоточены на изучении свойств объемных аморфных и кристаллических материалов. Следует отметить, что доля работ по кристаллическим образцам с висмутом заметно уступала аналогичному показателю для стеклообразных сред (в общем объеме опубликованной

литературы по висмутовым центрам, излучающим в ближней ИК области спектра). Несмотря на большое количество работ, исследования, в основном, ограничивались синтезом нового (по химическому составу) материала и скудными экспериментами по измерению спектрально-люминесцентных характеристик полученных образцов. В результате был получен большой объем экспериментальных данных по висмутосодержащим стеклам (висмутом легировались различные стеклянные матрицы: силикатные, германатные, боратные, фосфатные, флюоридные, халькогенидные, а также смешанные – боросиликатные, германосиликатные и другие). Как правило, изучаемые материалы изготавливались с концентрациями висмута на уровне не ниже 0.1 ат.%. Как впоследствии (после создания первых висмутовых световодов), оказалось, при таких концентрациях висмута, несмотря на интенсивную ИК люминесценцию стекол, преимущественно формируются висмутовые центры, отличные от лазерно-активных центров. В работе [70] было показано, что полосы поглощения, типичные для висмутовых активных центров, ассоциированных с германием, в объемных германатных стеклах, синтезированных в тигле, можно наблюдать исключительно при ничтожно малых концентрациях оксида висмута (10^{-4} мол.%), а увеличение количества висмута приводит к значительным изменениям спектрально-люминесцентных свойств таких стекол. Именно поэтому проведение сравнительного анализа большинства результатов по оптическим свойствам объемных стекол со свойствами волоконных световодов с концентрациями висмута существенно ниже 0.02 ат.% не корректно. По этой причине данный раздел будет посвящен рассмотрению лазерно-активных висмутовых световодов.

В 2005 году впервые были реализованы алюмосиликатные световоды, легированные висмутом, и на их основе разработаны волоконные лазеры, генерирующие оптическое излучение в областях длин волн ближнего ИК диапазона [4, 71, 72]. Область генерации первых висмутовых лазеров была сосредоточена в диапазоне длин волн 1.15-1.22 мкм. Как оказалось, это было

обусловлено использованием алюмосиликатного стекла в качестве матрицы (host) для введения висмута. Сильное влияние стеклянной матрицы на спектрально-люминесцентные свойства висмутовых центров было обусловлено строением электронных оболочек атома висмута (с электронной конфигурацией нейтрального атома $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$). Позже было показано, что путем варьирования химического состава стеклянной матрицы можно сдвигать полосу усиления. В частности, висмутовые световоды с сердцевиной из фосфоро- и германосиликатного стекла, не содержащего алюминий, обладают полосами усиления, расположенными в более длинноволновой области, а именно 1300-1500 нм, по сравнению с алюмосиликатными световодами [7, 8]. Смещение максимума люминесценции может быть также достигнуто путем введения различных добавок, так, например, оксидов германия или тантала как показано в работе [73]. Еще одним важным фактором, оказывающим заметное влияние на оптические характеристики висмутовых световодов, является температурный режим и атмосфера, применяемые в процессе изготовления световодов. Поэтому важно рассмотреть основные способы получения висмутовых волоконных световодов.

1.2.1 Способы получения

Способ «штабик в трубке» (Rod-In-Tube)

Как хорошо известно, что впервые широкополосная люминесценция в ближней ИК области была обнаружена в алюмосиликатных стеклах, синтезированных в тигле, в конце 90-х – начале 2000-х гг [74, 75]. Авторы использовали разработанные стекла ($1.0\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}7.0\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}92\text{SiO}_2$) в качестве материала для создания сердцевины первых световедущих структур – волоконных световодов. Основным способом для их получения был способ «штабик-трубка». Идея данного способа заключается в том, что стержень (штабик), приготовленный из стекла с висмутом, вставляется в стеклянную трубку с заведомо более низким показателем преломления, чем показатель преломления стержня. Процесс вытяжки волокна данным методом

происходит при высокотемпературном нагреве, приводящим к сплавлению стекла стержня со стеклом трубки. В результате получается световедущая структура, в которой стекло стержня формирует сердцевину, а стекло трубки – оболочку. Отношение диаметра сердцевины (d_{core}) к диаметру волокна (d_{clad}), включающего оболочку и сердцевину, определяется уравнением:

$$\frac{d_{core}}{d_{clad}} = \frac{D_{rod}}{\sqrt{D_{out}^2 - D_{in}^2 + D_{rod}^2}} \quad (1.4)$$

где D_{rod} – диаметр стержня, D_{out} и D_{in} – наружный и внутренний диаметры стеклянной трубки.

Полученные таким образом висмутовые световоды имели внешний диаметр 230 мкм, а диаметр сердцевины – 13 мкм. Разница показателей преломления Δn стекла сердцевины и оболочки составляла ~ 0.017 . Длины отрезков волокон, вытянутых rod-in-tube, не превосходили нескольких сантиметров. Короткие отрезки волокон не позволяли провести оценку их оптических характеристик, в частности, оптических потерь (с хорошей точностью) в таких волокнах, что крайне важно для достижения положительного усиления и получения лазерной генерации. Однако, существует несколько работ, в которых на основе таких световодов, наблюдалось оптическое on/off усиление (но не реальное усиление) в области 1300 нм при накачке излучением с длиной волны 810 нм [76, 77].

К явным недостаткам данного метода изготовления следует отнести высокие требования к получению чистых и гладких поверхностей, которые затем становятся границей раздела сердцевины и светоотражающей оболочки, а также низкое оптическое качество легированных висмутом стекол, формирующих сердцевину, обусловленное неконтролируемыми примесями из материала тигля. Следует отдельно отметить, что стекло, синтезированных в тигле, и световодов из таких стекол, демонстрирующих лазерную генерацию, до сих пор получено не было.

Указанные недостатки отсутствуют в методах, основанных на химическом осаждении стеклообразных оксидов из газовой фазы, которые будут рассмотрены ниже.

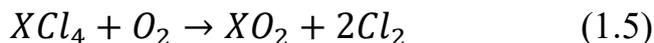
Способы химического парофазного осаждения

CVD (Chemical Vapor Deposition)

Главное преимущество данного технологического метода заключается в использовании высокочистых исходных веществ для формирования сердцевины волоконного световода. Существует несколько разновидностей CVD (химическое парофазное осаждение) методов, которые были использованы для получения висмутовых лазерно-активных волоконных световодов: MCVD, FCVD, PCVD. Следует отметить, что модифицированное химическое парофазное осаждение (MCVD) [78] было первым методом, с помощью которого были созданы заготовки первых лазерно-активных висмутовых волоконных световодов. Позже с помощью остальных методов также были получены лазерно-активные световоды [79, 80, 81]. Главным отличием данных методов является использование различных нагревательных элементов: кислород-водородная горелка (MCVD), электрическая печь (FCVD), СВЧ магнетрон (PCVD). В настоящее время данные методы активно используются для создания висмутовых и других активных волоконных световодов. Рассмотрим основные этапы получения висмутовых волоконных световодов на примере MCVD метода, который наиболее часто используется для этих целей.

На первом этапе изготовления активных волоконных световодов с помощью MCVD процесса осуществляется получение преформы. Для этого берут стандартную кварцевую трубу Heraeus (F-300), на внутреннюю поверхность которой наносятся слои стекла сердцевины. Для этого в опорную трубу подают газовую смесь соединений галогенидов (SiCl_4 , GeCl_4 , POCl_3 и др.). Этот процесс схематично изображен на Рисунке 1.17. Газовая горелка, перемещаясь вдоль опорной кварцевой трубы, создает зону реакции,

в которой температура поддерживается на уровне не ниже 1600 °С, что важно для протекания реакций (1.5) окисления с высоким выходом:



где $X = Si, Ge$

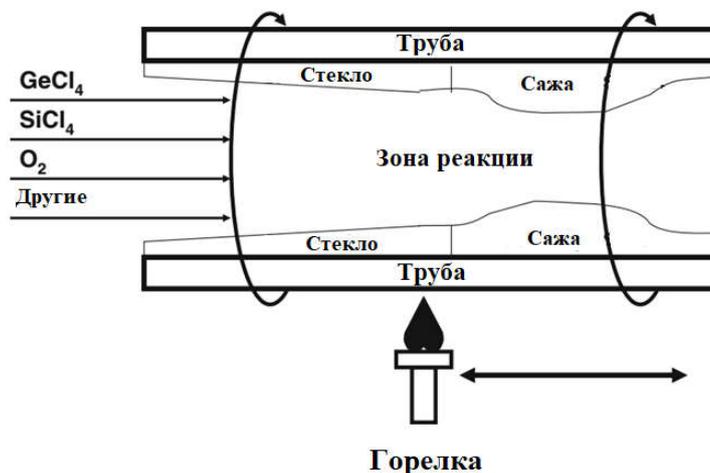


Рисунок 1.17 Схематичное изображение процесса изготовления преформы.

Продукты реакции движутся в область меньших температур и осаждаются на внутренней поверхности трубы (термофорез), образуя стеклообразный пористый слой. Следует отметить, что эффективность осаждения сильно зависит от химического реагента (к примеру, максимальная эффективность осаждения SiO_2 близка к 100%, а GeO_2 – 40-70% [82]), а также температур стенки трубы и газа. На температуру последнего сильное влияние оказывают следующие факторы: скорость горелки, температура окружающей среды и толщина стенок опорной трубы.

Следующий этап создания преформы связан с введением активной примеси. Существует 2 способа введения активных элементов в стеклообразные слои, находящиеся на внутренней поверхности кварцевой трубы: 1) путем пропитки растворами солей иона активатора; 2) использование летучего соединения висмута.

Для изготовления преформ с висмутом изначально использовался первый подход. В качестве раствора использовался водный раствор нитрата висмута $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, который впрыскивался внутрь опорной трубы с

нанесенным пористым слоем. Затем осуществлялась процедура осушки и проплавления стеклообразных слоев, содержащих висмут. Сложность данного подхода заключается в тщательном контроле температурного режима, который сильно влияет на параметры пористого стекла. В частности, высокие температуры могут привести к частичному проплавлению пористого слоя и как следствие низкой доли раствора удерживаемого им. В итоге будет наблюдаться неконтролируемое снижение концентрации ионов-активаторов в стекле. Использование низких температур осаждения приведет к тому, что осажденный слой пористого стекла (сажи) будет вымываться в процессе пропитки вместе с раствором. Кроме того, создание сердцевин с высоким содержанием германия также не представляется возможным из-за разницы коэффициентов термического расширения, что приводит к растрескиванию пористого слоя. Результаты подробного исследования химического состава, структурных особенностей и спектрально-люминесцентных свойств висмутсодержащих оптических материалов, получаемых на различных стадиях (осажденный и пропитанный висмутом слой, остеклованный слой, заготовка и волоконный световод) с использованием метода пропитки проводятся в работе [83].

Использование второго способа введения активной примеси (висмута) требует наличия летучих соединений, подходящих для MCVD процесса. Изначально использовалось металлоорганическое соединение висмута (трибутил висмута), которое при прохождении через зону реакции разлагалось с образованием окислов висмута. Продукты реакции, в частности соединения висмута, осаждались на поверхность пористого стекла, которое затем сплавлялось в прозрачный слой стекла. Однако, в данном подходе также имеются технологические сложности, в частности, низкое давление пара соединений прекурсоров висмута. Решением данной проблемы стало использование подогрева подводящих каналов. Следует также отметить, что использование металлоорганического соединения было не достаточно эффективным, поскольку при его разложении, помимо висмута, в стекло

входило большое количество ОН-групп. Это приводило к полному подавлению оптического усиления в области 1.38 мкм (область полосы поглощения ОН-групп). Стандартные методы осушки (пропускания потока Cl_2) были не применимы из-за взаимодействия висмута с хлором с образованием BiCl_3 , что приводило к резкому уменьшению концентрации висмута в световоде. Эта проблема была решена переходом на другое летучее соединение BiBr_3 .

После получения содержащих висмут стеклообразных слоев на внутренней поверхности опорной кварцевой трубы, температуру горелки увеличивают до 2000 °С. Под действием сил поверхностного натяжения опорная кварцевая труба схлопывается, формируя однородный стеклянный стержень – преформу. Последним этапом является процедура вытяжки световода. Данная процедура проводится стандартным методом (подробное описание приводится в работе [78]). Следует отметить, что при вытяжке висмутовых световодов со структурой фотонного кристалла в отверстия могут подаваться различные газы с целью изменения окислительно-восстановительных условий [81, 83].

Важно отметить, что данная технология позволяет получать отрезки световодов большой длины (несколько сотен метров и более), которые обладают низкими собственными оптическими потерями.

Другие способы

(Powder-in-tube, золь-гель технология)

В качестве других менее распространенных способов получения висмутовых волоконных световодов хотелось бы рассмотреть 2 технологии: процесс спекания порошкообразных оксидов исходных веществ [84] при высокотемпературном нагреве (powder-in-tube) и золь-гель технологию. Преимущество первого метода состоит в том, что, во-первых, можно точно контролировать введение легирующих примесей в стеклянную матрицу, а, во-вторых, получать однородное распределение компонентов по поперечному сечению заготовок и световодов (из сравнения Рисунок 1.18а и

б). К недостаткам метода следует отнести невозможность использования веществ с низкой температурой плавления, например, оксида фосфора P_2O_5 , более высокие оптические потери, величина которых главным образом зависит от размеров частиц исходных порошков [85].

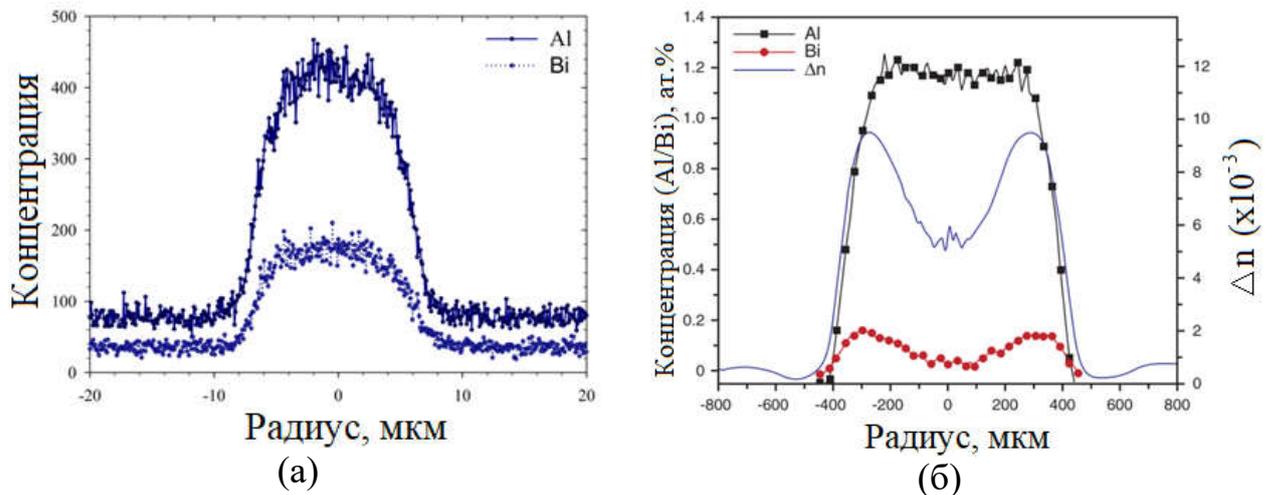


Рисунок 1.18 Распределение концентрации легирующих элементов по поперечному сечению сердцевины преформы, изготовленных powder-in-tube (а) [85] и MCVD (б) [73]

Данная технология применялась для создания одномодового световода с сердцевиной из чистого кварцевого стекла, содержащего висмут [86].

В работе [87] авторы использовали хорошо известную технологию (золь-гель технология) для создания нанопористого стекла в качестве материала сердцевины волоконного световода. Золь-гель технология позволяет получать материал с заданными физико-химическими свойствами. В данном случае для авторов представлял интерес размер пор в получаемых образцах. Использование в качестве прекурсоров висмута сложных соединений $[Bi_2(HSal)_6Al(Hasac)_3]$, где $HSal = O_2CC_6H_4-2-OH$ и $Hasac = CH_3COCH_2COCH_3$ с относительно большими по размеру молекулами можно получить ситуацию, когда каждая пора, сформированная в стекле, будет содержать одну молекулу такого соединения. Это гипотетически позволит пространственно разделить ионы висмута, что может привести к снижению концентрационных эффектов, которые оказывают значительное влияние на

эффективность усиления висмутовых световодов. Тем не менее, пока нет ясного ответа о преимуществе выбранного подхода.

1.2.2 Оптические и генерационные свойства существующих световодов, легированных висмутом (Результаты на начало 2010 года)

На момент начала работ по теме диссертации, кроме НЦВО РАН, изучением висмутовых волоконных световодов занимались научные коллективы различных лабораторий мира (Англия (г. Саутгемптон), Франция (г. Лилль) и др.), в ряде из которых были независимо созданы висмутовые лазеры, генерирующие ИК излучение в области 1.15-1.22 мкм. Проведение параллельных исследований привело к тому, что ряд экспериментальных результатов, которые изложены в настоящей работе, были получены одновременно (или немного ранее) с зарубежными коллегами. Поэтому для того, чтобы отразить правильно текущее положение дел в данном направлении на момент начала выполнения исследований, обзор оптических и генерационных характеристик волоконных световодов будет ограничен началом 2010 года.

К этому моменту были разработаны следующие типы висмутовых световодов: алюмосиликатные, титаноалюмосиликатные, германоалюмосиликатные, фосфоросиликатные, германосиликатные и фосфорогерманосиликатные световоды, легированные висмутом. Хотелось бы отметить, что содержание легирующих добавок (P, Ge, Al, Ti) в стеклянной матрице не превосходило 20 мол.%. В данном разделе будут рассмотрены основные характеристики таких световодов.

Абсорбционные свойства

Легированные висмутом волоконные световоды с сердцевиной из алюмосиликатного стекла имеют интенсивные полосы поглощения с максимумами в областях длин волн ≈ 1400 , 1000, 810, 700, 500 и ≈ 230 нм (Рисунок 1.19). При введении различных добавок (B, Ta, P, Ge, Ti) в алюмосиликатное стекло с висмутом существенных изменений в спектрах

поглощения замечено не было [88]. Достаточно долго считалось, что все эти полосы присущи исключительно висмутовым центрам, формирующимся в присутствии алюминия в таких стеклах.

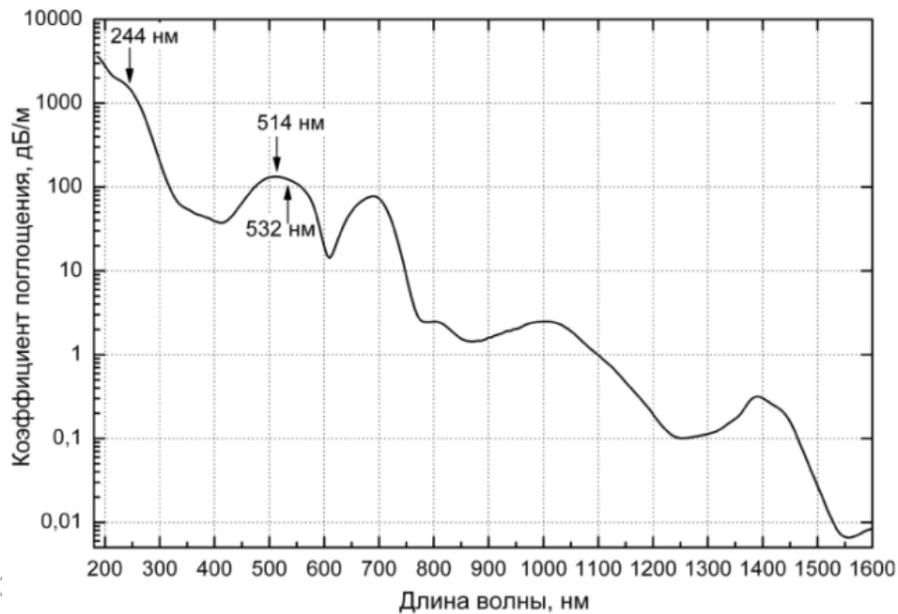


Рисунок 1.19 Типичный спектр легированного Вi световода с сердцевиной из алюмосиликатного стекла [89].

Кроме алюмосиликатных световодов с висмутом были разработаны висмутовые световоды, сердцевина которых была сделана из стекла, не содержащего Al, а только P и/или Ge. Типичные спектры поглощения световодов, легированных висмутом, показаны на Рисунке 1.20. Видно, что подобно спектру поглощения алюмосиликатного световода в спектре поглощения фосфоросиликатного световода наблюдаются широкие полосы, максимумы которых расположены в областях длин волн: 1000-1300, 730, 470 нм. Следует отметить, что максимумы основных полос поглощения сдвинуты в длинноволновую область (по сравнению с алюмосиликатными световодами). В этом случае отчетливо можно наблюдать полосу в области 1380 нм, возникновение которой связано с колебаниями гидроксильных групп.

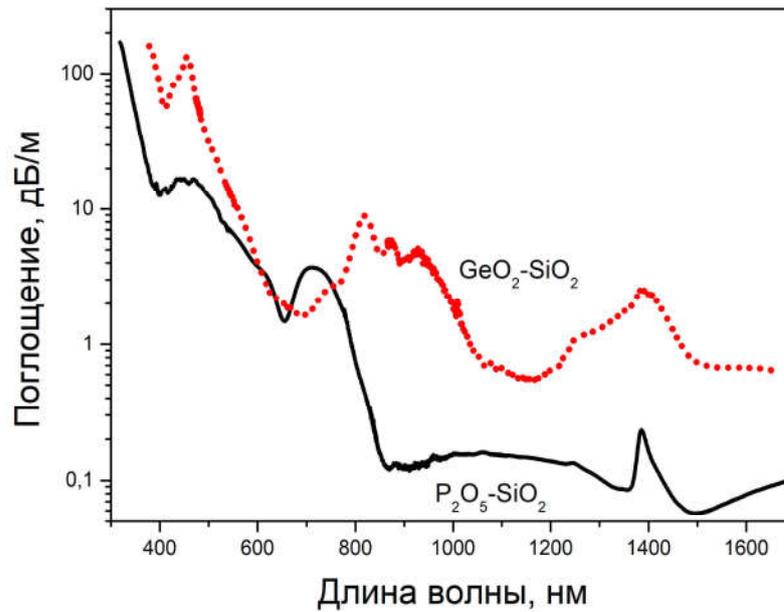


Рисунок 1.20 Типичные спектры поглощения легированных Вi световодов с сердцевиной из фосфоросиликатного и германосиликатного стекла [90].

Спектр германосиликатного световода с висмутом имеет более сложный вид. В области от 700 до примерно 1100 нм наблюдается совокупность из 4-х относительно узких полос с максимумами на 750, 810, 850 и 950 нм. В видимой области имеется одна интенсивная полоса поглощения с максимумом около 460 нм. В области $\lambda > 1100$ нм, кроме полос 1240 и 1380 нм, относящиеся к ОН-группам, наблюдается полоса в области 1400 нм, форма и спектральное положение которой совпадает с полосой, наблюдаемой в спектре поглощения алюмосиликатных световодов. Было высказано предположение, что появление данной полосы может быть связано с наличием атомов кремния, а не Ge или P. Подтверждением этого стало ее появление в спектре поглощения световода с сердцевиной из чистого кварцевого стекла, содержащего висмут.

В работе [91] было изучено влияние вариации химического состава (изменение соотношения Ge/P) на оптические свойства световодов. Оказалось, что даже небольшой добавки фосфора при заметно (в разы) большем содержании оксида германия было достаточно, чтобы в спектре

поглощения исследуемого световода преобладали полосы, типичные для чисто фосфоросиликатных световодов.

Люминесцентные свойства

Из анализа люминесцентных свойств стеклянных световодов, легированных висмутом, различного состава можно сделать следующие выводы:

1) *Спектры люминесценции состоят из нескольких полос, спектральное положение которых определяется выбором состава стеклянной матрицы и длиной волны возбуждения.*

2) *Полосы люминесценции довольно широкие (их ширина также зависит от состава стекла и длины волны возбуждения)*

3) *Антистоксова люминесценция свидетельствует о кооперативных эффектах*

На Рисунке 1.21а приведены спектры люминесценции для 4-х типов волоконных световодов. Видно, что при накачке в основные ИК полосы поглощения наблюдается широкополосная люминесценция. Следует отметить, что для получения спектров характерной люминесценции в зависимости от типа световода длину волны возбуждения приходилось варьировать из-за изменения спектра поглощения. Ширина полос люминесценции изменяется от 70 до 150 нм. Наиболее широкой полосой люминесценции обладают световоды со сложным химическим составом стекла сердцевины. Это и не удивительно, поскольку в многокомпонентных стеклах происходит формирование различных центров люминесценции, взаимное перекрытие полос которых способствует появлению широкополосной люминесценции [92]. В частности, одновременное введение оксидов германия и фосфора приводило к уширению полосы люминесценции в результате суперпозиции 2 вышеуказанных полос. Это хорошо видно на Рисунке 1.21б, на котором представлены спектры люминесценции фосфорogerманосиликатных световодов для различных соотношений Ge/P. При введении P и Ge наблюдаются отдельные полосы люминесценции для фосфоросиликатных световодов – $\lambda_{\text{peak}}=1300$ нм, для германосиликатных

световодов (с содержанием оксида германия не более 20 мол.%) – $\lambda_{\text{peak}}=1400$ нм.

Самой коротковолновой люминесценцией ($\lambda_{\text{peak}}=1140$ нм) обладает алюмосиликатный световод. Однако введением дополнительных добавок можно изменять спектральное положение наблюдаемой полосы люминесценции. На Рисунке 1.21в изображены спектры люминесценции алюмогерманосиликатного световода, легированного висмутом, для различных длин волн возбуждения.

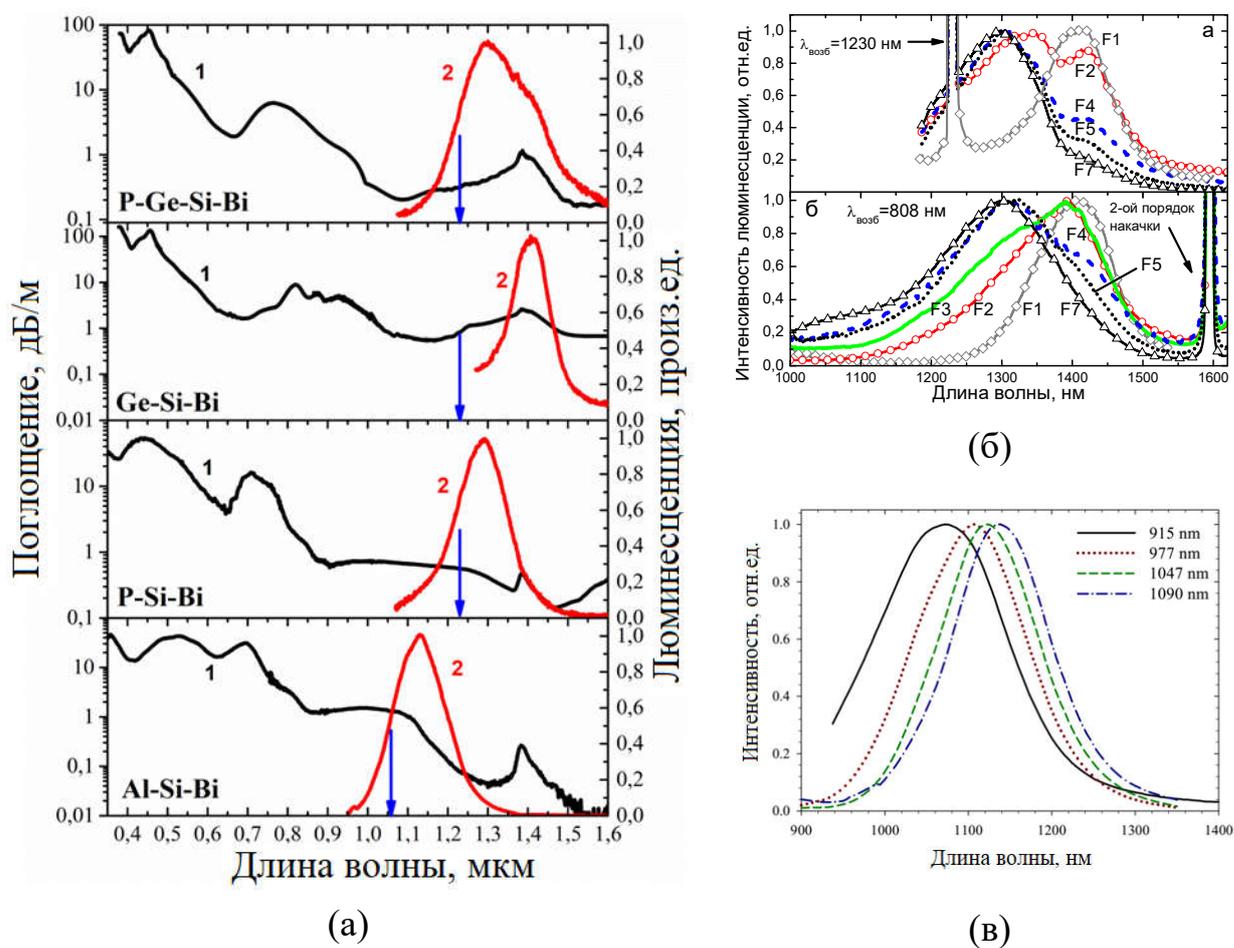


Рисунок 1.21 а) Спектральное положение полос поглощения (1) и ИК люминесценции (2) для различных типов волоконных световодов [93]; б) спектры люминесценции фосфорогерманосиликатных световодов с Вi при возбуждении 1230 и 808 нм (F1 (германосиликатный)–F7 (фосфоросиликатный) – с ростом номера происходит изменение соотношения Ge/P от 2,2 до 0,08) [90]; в) спектры люминесценции германоалюмосиликатного световода с Вi при различных длинах волн возбуждения [94].

При смещении длины волны возбуждения от 915 до 1090 нм (в пределах одной полосы поглощения) происходит сдвиг максимума полосы люминесценции с 1070 на 1140 нм.

Кроме смещения максимума люминесценции, при введении добавок (например, оксидов титана или германия) в алюмосиликатное стекло, легированное висмутом, наблюдается возрастание ширины полосы люминесценции (Рисунок 1.21б и Рисунок 1.22). Это обусловлено появлением дополнительной длинноволновой полосы люминесценции (с максимумом около 1250 нм), которая сильно перекрывается с основной полосой около 1.15 мкм. Некоторое уширение полос люминесценции можно также наблюдать при увеличении содержания висмута.

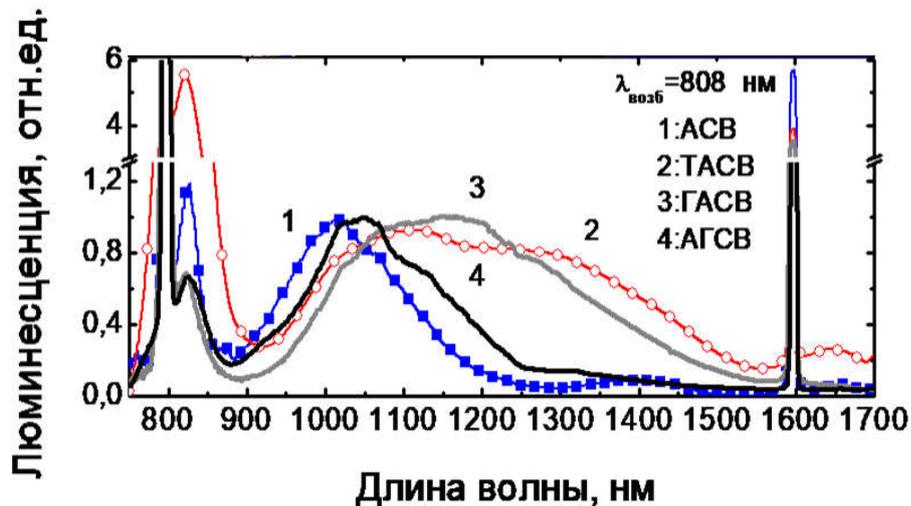


Рисунок 1.22 Спектры люминесценции висмутовых световодов: АСВ – алюмосиликатный; ТАСВ – титаноалюмосиликатный; ГАСВ – германоалюмосиликатный; АГСВ – алюмогерманосиликатный [90].

В работе [95] было установлено, что уширение полосы люминесценции связано с появлением новых оптических центров со сравнительно короткими временами жизни (менее 5 мкс) на метастабильном уровне. На Рисунке 1.23 показаны спектральные зависимости интенсивности люминесценции висмутовых центров с быстрым и медленным временем распада люминесценции. Формирование короткоживущих центров отрицательно сказывается на оптическом усилении и генерационных свойствах световодов, поскольку требуются высокие (более чем на 2 порядка) мощности накачки

для достижения инверсной населенности (т.е. высокие значения пороговой мощности).

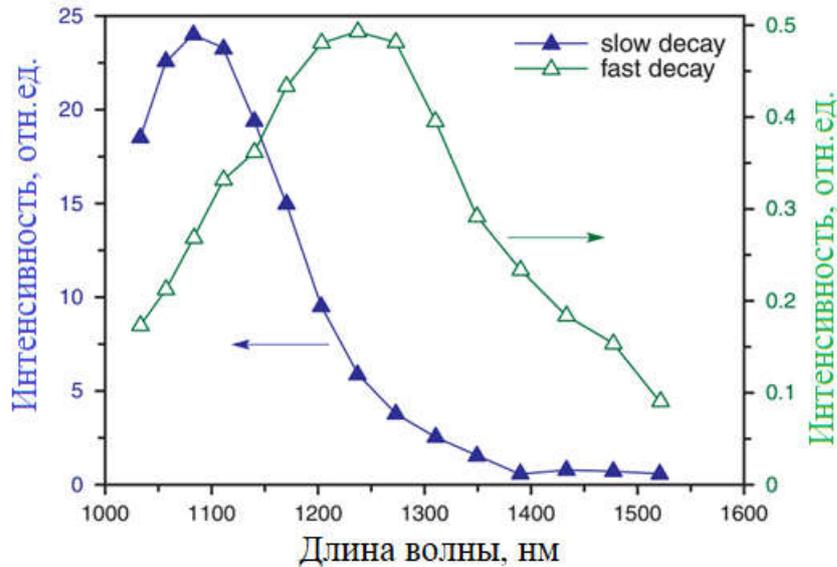


Рисунок 1.23 Спектральные зависимости интенсивности люминесценции для висмутовых центров с быстрым и медленным временем распада люминесценции. Данные для $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ световода, легированного висмутом, при накачке на 975 нм [90].

Из анализа опубликованных данных, касающихся времени жизни люминесценции легированных висмутом материалов, можно выделить следующее:

- 1) Время жизни ИК люминесценции более чем на порядок длиннее (~500-900 мкс), чем время жизни люминесценции Bi^{3+} , Bi^{2+} в различных стеклянных матрицах.
- 2) Время жизни люминесценции основной полосы активных центров зависит от стеклянной матрицы. Типичные времена жизни люминесценции составляют: 850 мкс – алюмосиликатные (в области 1150 нм), 750 мкс и ~650 мкс – фосфорогерманосиликатные (в области 1300 нм и 1400 нм, соответственно).
- 3) Формирование центров с короткими временами жизни люминесценции (100 мкс и короче) происходит при повышении концентрации висмута. В этом случае кинетика распада не описывается

экспоненциальной функцией с одним характерным временем. Наиболее вероятно, что появление коротких компонент в распаде люминесценции обусловлено кооперативными эффектами, которые будут рассмотрены далее.

Необходимо отметить, что помимо основных полос люминесценции висмутовых волоконных световодов при возбуждении в ИК диапазоне возникают полосы антистоксовой люминесценции. Спектр антистоксовой люминесценции для легированного висмутом алюмосиликатного световода показан на Рисунке 1.24. В измеренном спектре ($T=300$ К) можно наблюдать 2 узкие полосы с максимумами в областях ~ 530 и 750 нм.

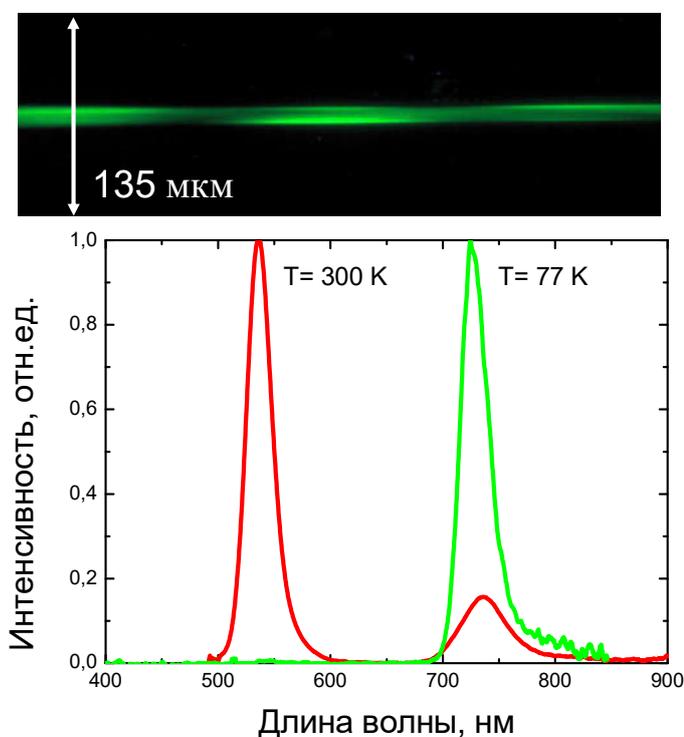


Рисунок 1.24 “Зеленая” люминесценция и спектр антистоксовой люминесценции алюмосиликатного световода с висмутом при возбуждении на 1058 нм (~ 1 Вт) ($T=300$ К и $T=77$ К) [96].

Интенсивность антистоксовой люминесценции сильно зависит от температуры. В частности, при снижении температуры до 77 К наблюдается полное исчезновение полосы с максимумом 530 нм, а интенсивность и спектральное положение максимума полосы 750 нм сохраняется. В зависимости от длины волны возбуждающего излучения спектральное

положение максимума полосы люминесценции вблизи 750 нм остается практически неизменным, тогда как между смещением максимума полосы люминесценции около 530 нм и сдвигом длины волны накачки наблюдается явная корреляция. В литературе неоднократно обсуждался механизм, ответственный за ее возникновение. Для определения механизма появления антистоксовой люминесценции в работе [96] были проведены измерения зависимостей насыщения стоксовой ($\lambda_{\text{люм}}=1150$ нм) и антистоксовой люминесценции ($\lambda_{\text{люм}}=750$ нм). Из анализа форм полученных зависимостей было высказано предположение о том, что основным механизмом, ответственным за появление коротковолновой люминесценции, является ап-конверсия. В работе [97] авторы склонялись к идее, что, помимо, ап-конверсии существует дополнительный процесс, приводящий к диссипации энергии возбуждения, а именно excited state absorption (ESA). Однако, систематического изучения появления данной люминесценции и ее взаимосвязи с активными центрами не проводилось.

Неоднократно в опубликованных работах проводились исследования по установлению взаимосвязи антистоксовой люминесценции и ненасыщаемых потерь в висмутовых световодах. Нет сомнений, что значительный вклад в величину ненасыщаемых потерь вносит висмут. Это следует из сравнительного анализа спектров оптических потерь, обусловленных непосредственно стеклянной матрицей, и стекла, легированного висмутом. Зависимость ненасыщаемых потерь от поглощения активных центров, которое пропорционально общей концентрации висмута, показана на Рисунке 1.25. Видно, что при увеличении концентрации висмута происходит возрастание ненасыщаемых потерь. Величина этих потерь составляет около 30% от полного (пикового) поглощения, в том числе и эффективных световодах из алюмосиликатного стекла. Величина ненасыщаемых потерь зависит от температуры окружающей световод среды, а именно, с ростом температуры происходит их увеличение. В работе [99] обнаружена интересная особенность, связанная с тем, что величина

ненасыщаемого поглощения для высоких входных мощностей до 50 Вт заметно выше, чем для мощностей насыщения ~ 10 мВт. Вероятно, эта особенность также объясняется температурным поведением таких потерь, а именно, что при высокой мощности происходит нагрев световода, т.е. увеличение его температуры, что в свою очередь сопровождается ростом ненасыщаемых потерь.

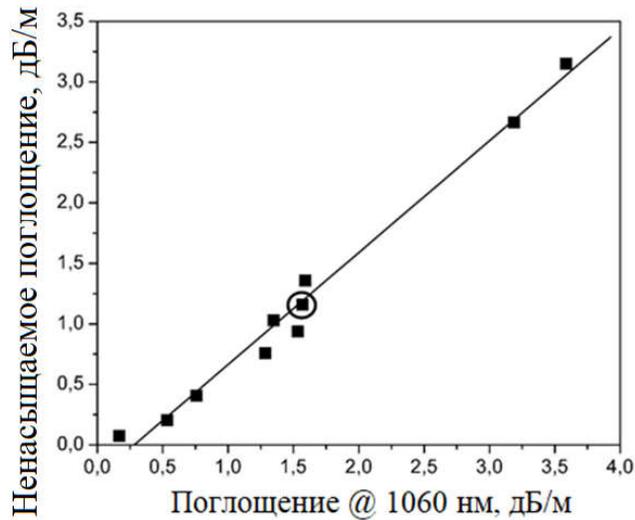


Рисунок 1.25 Зависимость ненасыщаемых оптических потерь от поглощения малого сигнала в алюмосиликатных световодах [97].

Зависимость ненасыщаемых потерь от мощности накачки также может быть связана с поглощением квантов накачки активными центрами в возбужденном состоянии (excited state absorption – далее ESA) [98, 97]. Первые исследования по измерению ESA в алюмосиликатных световодах с висмутом были проведены в Optoelectronics Research Centre (Southampton, UK) [6]. Показано, что при возбуждении на 1047 нм существуют области усиления (1000 – 1250 нм) и наведенного поглощения (<1000 нм) (Рисунок 1.26). Смещение длины волны накачки в область коротких длин волн отрицательно сказывается на величине оптического усиления (при накачке на 800 нм оптическое усиление отсутствует во всем диапазоне). Несмотря на проведенные исследования, нет полного понимания о их взаимосвязи с лазерно-активными висмутовыми центрами.

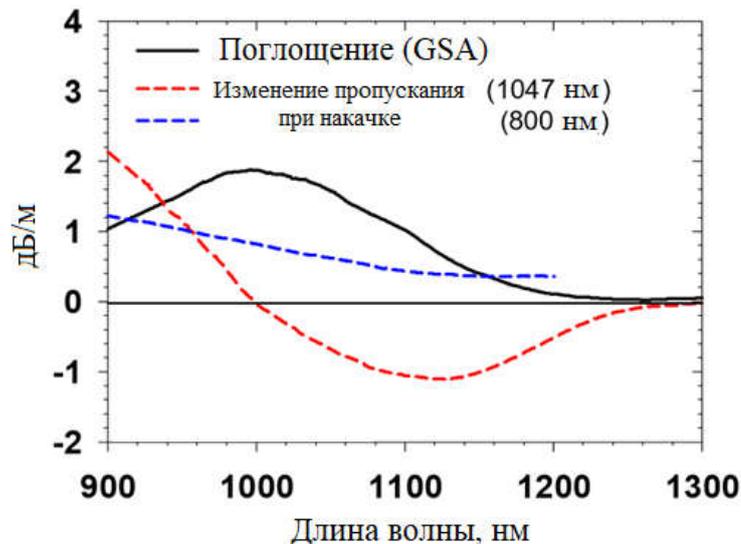


Рисунок 1.26 Спектральные зависимости изменения пропускания алюмосиликатных световодов при накачке 800 и 1047 нм [98].

Генерационные свойства

К началу 2010 года главным образом разрабатывались лазеры на основе алюмосиликатных световодов с висмутом, что можно видеть из Таблицы 1.3, в которой приведены основные параметры висмутовых волоконных лазеров.

Видно, что эффективность висмутовых лазеров в области генерации, сосредоточенной около 1.15 мкм, не превосходила 25-28 % при комнатной температуре. Максимальная мощность выходного излучения таких лазеров составляла ~20 Вт. Вариация длины волны накачки (в пределах одной полосы поглощения) не приводила к заметным изменениям выходных параметров. Снижением температуры световода получалось повысить эффективность генерации до 50%.

В 2008 году в НЦВО РАН были разработаны новые висмутовые световоды с полосой оптического усиления в области 1300 – 1500 нм. К началу 2010 году (на момент начала работ) это были совершенно новые практически неизученные лазерные среды, и к тому моменту такие типы лазеров еще не имели зарубежных аналогов. Первые работы показали потенциальные возможности таких световодов, из которых стал понятен спектральный диапазон генерации лазеров на основе таких световодов.

Таблица 1.3 Параметры висмутовых волоконных лазеров, разработанных на начало работ в данном направлении (начало 2010 г.)

Активная среда (длина)	$\lambda_{\text{лаз}}$, нм	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	η , %	T, °C	Ссылка
Bi: (SiO ₂ -Al ₂ O ₃) (~100 м)	1146 1172 1215 1250 (?) 1300 (?)	1064	10.2 – 14.2 – –	25	[4]
Bi: (SiO ₂ -Al ₂ O ₃) (80 м)	1150 1160 1205 1215 1215	1070	19 22 7 13 16.4 10.6	25 4 52	[99]
Bi: (SiO ₂ -GeO ₂ -Al ₂ O ₃) (30 м)	1179	1090	5 2	24 40	[100]
Bi: (SiO ₂ -GeO ₂ -Al ₂ O ₃) (80 м)	1178	1060	15	25	[101]
Bi: (SiO ₂ -Al ₂ O ₃) (10 м)	1160	1058	8	25	[79]
Bi: (SiO ₂ -GeO ₂ -Al ₂ O ₃) (25-50 м)	1179	1080 1090	10 11 15	22 10	[6]
Bi: (SiO ₂ -P ₂ O ₅ -GeO ₂ - Al ₂ O ₃) (80 м)	1150 1200	1060	12 24	25	[5]
Bi: (SiO ₂ -Al ₂ O ₃) (55-75 м)	1160	1068 1090	21 50 28 50	25 -200 25 -200	[102]
Bi: (SiO ₂ -P ₂ O ₅ -GeO ₂) (13-30 м)	1310 1345 1470 1320	1205 1230 808 925	1.4 3.2 0.8 3.4 –	25	[103] [104]

	1550		–		
Bi: (SiO ₂ -Al ₂ O ₃) (55-75 м)	1443– 1460	1343– 1356	<0.1 – 0.16	-90– +20	[105]
Bi: (SiO ₂ -P ₂ O ₅ -GeO ₂) (90-100 м)	1480	1310 1340	17 23		[106]
		1230	5		
	1330 1500		23 0.3		
Bi: (SiO ₂ -GeO ₂) (90-100 м)	1500	1230	3	25	[104]

Оказалось, что, используя такие световоды, можно генерировать оптическое излучение в чрезвычайно широком диапазоне длин волн от 1300 до 1550 нм. Первые волоконные лазеры, работающие в области 1300 – 1550 нм обладали низкой эффективностью (~1 %). Однако практически сразу были продемонстрированы перспективы масштабирования их выходной мощности и эффективности путем оптимизации химического состава и технологических параметров изготовления. Были реализованы лазеры с выходной мощностью в несколько ватт и эффективностью около 20%. Фосфорогерманосиликатные световоды показали свое превосходство над алюмосиликатными световодами, которые также могли быть использованы для генерации излучения в области 1440 нм при возбуждении на длине волны 1340-1360 нм. Такие лазеры (на основе алюмосиликатных световодов) оказались крайне неэффективными (лучшие значения эффективности составляли ниже 0.1 %).

Следует также отметить, что наибольшая эффективность висмутовых лазеров достигалась при использовании длин световодов около 80-100 м, что свидетельствовало о том, что низкая концентрация Вi является необходимым условием.

На Рисунке 1.27 линиями наглядно показаны основные длины волн лазерной генерации, полученных к началу 2010 года.

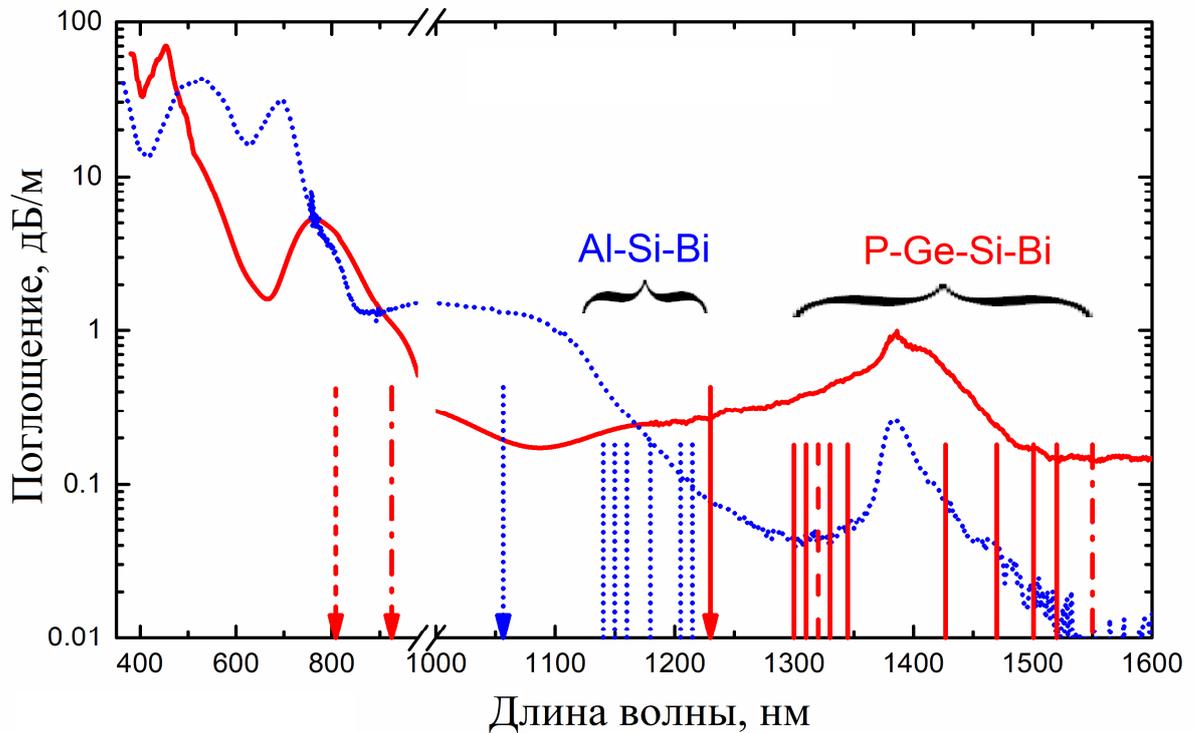


Рисунок 1.27 Линиями показаны длины волн генерации висмутовых световодов на основе алюмосиликатного (синие) и фосфогерманосиликатного (красный) стекла. Длины волн накачки обозначены линиями со стрелками [107].

1.2.3 Волоконные световоды, солегированные висмутом и эрбием

С момента активного использования волоконно-оптических систем связи возник вопрос о потенциальных возможностях их пропускной способности. Особенно остро он стал обсуждаться в последнее время, когда развитие информационных технологий приобрело глобальный характер, а волоконно-оптические линии связи стали главным звеном для передачи данных. На протяжении ряда лет объем передаваемой информации по волоконно-оптическим линиям связи неуклонно растет примерно 30-40% в год. При сохранении темпов роста в ближайшем будущем может возникнуть информационный коллапс, когда линии связи не смогут справляться с объемами передаваемой информации. Поэтому инженерам и ученым, работающим в данной области, требуется выработка новых решений. Одним

из путей, который постоянно обсуждается на крупных конференциях по оптической связи, является расширение спектрального диапазона передачи данных, который в настоящее время ограничивается полосой усиления эрбиевых усилителей. Использование данного подхода сталкивается с проблемой создания широкополосного оптического усилителя в области низких потерь телекоммуникационных световодов. Это стимулировало проведение поисковых исследований подходящих активных сред.

В 2007 году (после создания первых висмутовых световодов) была опубликована работа по изучению алюмосиликатного стекла, легированного висмутом и эрбием [108]. В этой работе было показано, что использование висмута и эрбия позволяет существенным образом расширить спектр люминесценции. В этом случае можно получить люминесценцию в области длин волн от 1000 до 1700 нм (Рисунок 1.28). Добиться оптического усиления в таких образцах не удалось.

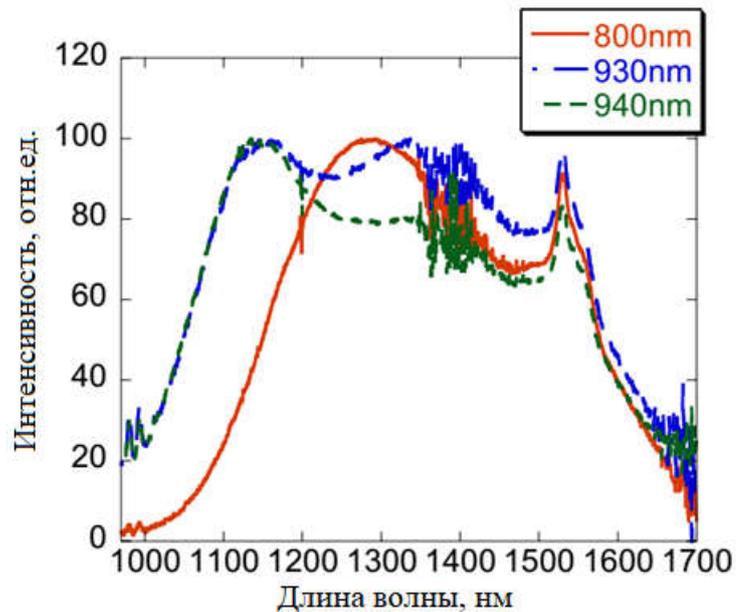


Рисунок 1.28 Спектры люминесценции Bi-Er легированных стекол при возбуждении на 800, 930 и 940 нм.

После первой публикации стали регулярно появляться статьи по получению и исследованию стекол, а впоследствии, волоконных световодов, солегированных висмутом и эрбием [109, 110, 111, 112, 113, 114, 115]. Однако, в большей части работ демонстрировались исключительно

спектрально-люминесцентные свойства, показывающие потенциальные возможности получения оптического усиления в широкой спектральной области. В немногих работах были сделаны попытки измерения оптического усиления. Важно отметить, что ни в одной из работ до сих пор не было получено реального оптического усиления.

1.3 Выводы к Главе I и формулирование направлений исследований.

Из обзора литературы можно заключить, что, прежде всего, благодаря конструкционным особенностям, волоконные лазеры находят широкое применение в самых разных областях науки и техники. Несмотря на обширную область возможной генерации волоконных лазеров на активных световодах, легированных преимущественно редкоземельными ионами, существуют не доступные для их использования диапазоны $\approx 1150-1530$ нм и $\approx 1600-1750$ нм. Это послужило мотивацией для проведения поисковых исследований в области разработки новых активных сред. Анализ опубликованных данных показывает, что химический состав и структура могут оказывать значительное влияние на спектрально-люминесцентные и генерационные свойства активных центров, а следовательно на основные характеристики (усиление, эффективность, спектральный диапазон и др.) световодов. Однако, из-за особенностей строения электронных оболочек редкоземельных ионов, вариация химического состава стекла сердцевины световодов не позволяет существенно расширить область их генерации для эффективного освоения спектральных областей 1150-1530 нм и 1600-1750 нм.

Из результатов анализа состояния дел (на момент начала исследований) в области разработки новых типов эффективных волоконных лазеров с использованием активных сред для спектральных областей 1150-1530 нм и 1600-1750 нм необходимо выделить следующее:

- 1) Показано, что висмутовые волоконные световоды являются лазерно-активными в спектральной области 1150 – 1530 нм.

- 2) Ограниченный объем экспериментальных данных о спектрально-люминесцентных и абсорбционных свойствах висмутсодержащих сред не позволяет определить схемы энергетических уровней висмутовых активных центров и осуществить их классификацию в зависимости от химического состава стеклянной матрицы. Поэтому одним из направлений исследования было проведение комплексного систематического исследования (с применением широкого круга спектроскопических методов) оптических свойств различных типов (с различными добавками) легированных Bi волоконных световодов на основе кварцевого стекла.
- 3) Используя метод MCVD, разработаны активные среды на основе висмутовых волоконных световодов из алюмосиликатного стекла, легированного висмутом. Показана возможность их использования для реализации волоконных лазеров, генерирующие излучение в области 1.15-1.21 мкм, с выходной мощностью около 20 Вт и эффективностью до 25 %. Установлено, что для таких световодов характерным является высокий уровень ненасыщаемых потерь, обусловленных присутствием висмута в стеклянной матрице. Выявлено наличие процессов ESA и ап-конверсии, снижающих эффективность таких лазеров. Возникла необходимость проведения поисковых исследований по определению взаимосвязи кооперативных процессов с активными центрами, ответственными за лазерную генерацию.
- 4) Созданы первые волоконные световоды с сердцевиной из фосфорогерманосиликатного стекла, легированного висмутом, с полосой усиления в области длин волн 1300–1550 нм. Продемонстрирована генерация и оптическое усиление на таких световодах в диапазоне 1300 – 1550 нм с максимальной эффективностью 25%. Возник вопрос об улучшении параметров таких лазеров. По этой причине стали проводиться исследования по поиску основных факторов,

включая технологические, с целью улучшения параметров световодов и повышению эффективности лазеров на их основе.

- 5) Отсутствие эффективных лазерно-активных волоконных световодов с полосой оптического усиления в области 1600 – 1800 нм. *Возникла необходимость проведения поискового исследования с целью разработки новых типов висмутовых световодов и устройств на их основе для новой спектральной области. Основное внимание было уделено изучению возможностей использования для этой цели световодов с сердцевиной из германосиликатного стекла с высоким содержанием (более 30 мол.%) оксида германия.*
- 6) Как уже выше отмечалось, работы по изучению солегирования висмутсодержащих материалов редкоземельными элементами, в частности, эрбием являются привлекательными с целью реализации широкополосного усилителя, работающего в области 1500-1700 нм. Прогресс в данном направлении приведет к бурному развитию области усовершенствования волоконно-оптических систем связи. *Поэтому также были проведены поисковые исследования, направленные на получение и изучение основных характеристик волоконных световодов с широкой полосой оптического усиления в спектральной области 1500 – 1800 нм. Основное внимание было уделено изучению световодов с сердцевиной из высокогерманатного стекла, солегированного висмутом и эрбием.*

ГЛАВА II. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ [116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124]

В данной главе будут представлены основные результаты, касающиеся оптических свойств висмутовых волоконных световодов с сердцевиной, изготовленной из стекол различного химического состава.

2.1 Образцы и методики исследования

Экспериментальные образцы

В настоящей работе проводились исследования легированных висмутом волоконных световодов, которые изготавливались с использованием методов MCVD и спекания порошкообразных оксидов исходных веществ. Последний метод применялся исключительно для изготовления легированного V_i световода с сердцевиной из чистого кварцевого стекла. Способ изготовления данного световода детально описан в работах [125, 126]. Получение волоконных алюмосиликатных световодов с висмутом осуществлялось MCVD методом, а введение висмута производилось из раствора соли висмута. Данный метод хорошо известен и неоднократно описывался в более ранних работах.

Основное внимание будет уделено получению световодов с сердцевиной из германо-, фосфоро- и фосфорogerманосиликатного стекол, легированных висмутом. Заготовки волоконных световодов на основе кварцевого стекла, легированного висмутом и другими добавками (Ge, P), осуществлялись по отработанному методу химического осаждения всех компонентов из газовой фазы на внутреннюю поверхность кварцевой трубы (MCVD). Далее будут обсуждаться некоторые особенности изготовления висмутовых световодов, в частности, выбор подходящих прекурсоров висмута.

Как оказалось, что имеется лишь небольшое количество летучих соединений висмута, которые могут быть использованы в MCVD процессе, в

частности галоидные, хелатные и металлоорганические соединения висмута алкильного ряда. Следует отметить, что галоидное соединение висмута (трихлорид висмута) имеет высокое давление пара при сравнительно небольших температурах. Применение данного соединения в качестве прекурсора неэффективно, что обусловлено низким выходом его реакции с кислородом в условиях MCVD (константа равновесия реакции гораздо меньше единицы). Металлоорганические соединения висмута активно использовались при создании первых фосфорогерманосиликатных заготовок с висмутом. Как уже выше упоминалось, при температурном разложении таких соединений в стеклянную матрицу, помимо соединений висмута, попадает значительное количество ОН-групп, которые имеют полосу поглощения в области усиления таких световодов. Использование отработанных методов осушки с применением соединения CCl_4 в этом случае неэффективно по причине образования высоколетучего соединения BiCl_3 , что приводит к значительному снижению и неравномерности распределения (по длине заготовки) концентрации висмута в стекле сердцевины световода. Наиболее эффективным (во всех отношениях) было использование соединения BiBr_3 . Это позволило существенно снизить (более 1 порядка) концентрацию гидроксильных групп в стекле сердцевины.

Невозможность использования BiCl_3 в MCVD процессе не позволяла изготавливать заготовки по одностадийному процессу, когда осаждение всех компонентов осуществляется одновременно. В этой связи легирование слоев осажденного стекла сердцевины заготовки световода висмутом осуществлялось по двухстадийному процессу [127, 128]. На первой стадии процесса, движение горелки осуществляется против потока смеси хлоридов кремния и других легирующих компонентов с кислородом и инертным газом для осаждения слоя частиц стекла («сажи») требуемого состава. На второй стадии, горелка движется в направлении потока, состоящего из паров прекурсора висмута, инертного газа и кислорода. Продукты реакции прекурсора висмута с кислородом сорбируются слоем частиц стекла

(«сажи»), осажденного на первой стадии процесса, и вместе с ним сплавляются в слой прозрачного стекла. Температура внешней поверхности кварцевой трубы в зоне реакции (она же температура сплавления слоя) измеряется ИК-пирометром. Схлопывание трубчатых заготовок с осажденными структурами проводится по обычной методике MCVD, за исключением заготовок с сердцевиной из чистого GeO_2 , которые консолидируются по методике, описанной в [129]. На Рисунке 2.1 приведены типичные профили показателя преломления для заготовок, отличающихся химическим составом стекла сердцевины.

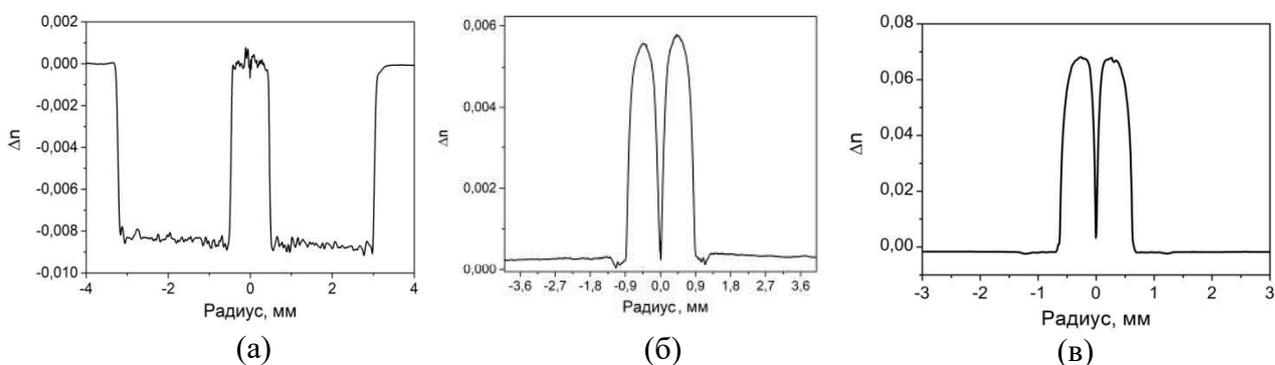


Рисунок 2.1 Типичные профили показателя преломления легированных висмутом заготовок из чистого кварцевого стекла (а); фосфоросиликатного стекла (б); высокогерманатного стекла (в).

Видно, что для получения световедущей структуры в световоде из чистого кварцевого стекла, легированного висмутом, вокруг сердцевины, используя фторсодержащее стекло, создается область с пониженным показателем преломления (Рисунок 2.1а). В случае фосфоросиликатных и высокогерманатных заготовок увеличение показателя преломления сердцевины световода осуществляется непосредственно добавками фосфора и германия, соответственно. Для таких заготовок характерным является наличие провала в центральной области, появление которого обусловлено испарением фосфора и германия в процессе консолидации трубки в стеклянный стержень (Рисунок 2.1б,в). Это также отчетливо видно при детальном рассмотрении заготовки. По той же причине распределение висмута также не равномерно по поперечному сечению сердцевины (Рисунок

2.2). Фотография поперечного сечения заготовки волоконного световода с сердцевиной из фосфоросиликатного стекла, легированного большим количеством висмута, показана на Рисунке 2.2. Темная область соответствует высокому содержанию висмута.

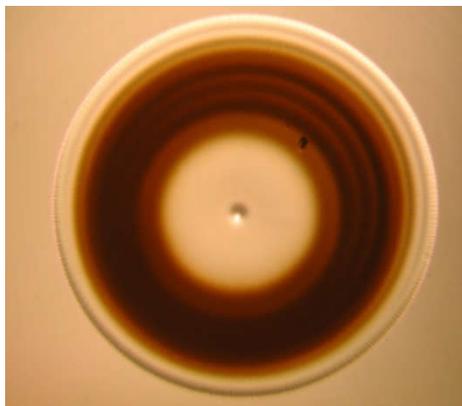


Рисунок 2.2 Фотография торца заготовки фосфоросиликатного световода, легированного висмутом.

Исходя из опубликованных данных (см. Глава I), световоды с сердцевиной из фосфоросиликатного стекла, легированного висмутом, обладают полосой оптического усиления в спектральной области вблизи 1300 нм (считается 2-ым окном прозрачности телекоммуникационных световодов). В настоящее время рассматриваются возможности активного использования данного спектрального диапазона для передачи информации. В этой связи, было не удивительно, что в процессе выполнения исследований интерес к такому типу световодов был проявлен со стороны крупной американской телекоммуникационной компании (OFS). Очевидно, что с целью практического использования в системах телекоммуникации параметры получаемых световодов должны были быть близки к параметрам (поле моды, отсечка, разница в показателях преломления сердцевины и оболочки и т.д.) телекоммуникационных световодов (например, SMF-28). Исходя из вышесказанного, в работе исследовалась серия световодов (с параметрами, близкими к SMF-28) только с изменением концентрации висмута (при неизменном химическом составе стеклянной матрицы $(5-7)\text{P}_2\text{O}_5 - (93-95)\text{SiO}_2$, мол.% ($\Delta n \sim 0.005-0.006$; $\lambda_c = 1.1$ мкм)).

В отличие от фосфоросиликатных световодов, для легированных висмутом световодов из германосиликатного стекла были проведены исследования по поиску оптимального химического состава. Для этого были последовательно сделаны 2 серии заготовок и световодов: 1) с изменением соотношения $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$ в диапазоне от 0.1 до 9 в стеклянной матрице (при сохранении общего количества висмута); 2) при вариации содержания висмута для оптимального соотношения остальных компонентов стекла.

Известно, что существует сильная зависимость спектрально-люминесцентных свойств получаемых заготовок от технологических параметров [130]. В настоящей работе также было изучено влияние температуры и атмосферы, подаваемой внутрь опорной трубы, в процессе проплавления пористых слоев стекла сердцевины световодов на их спектральные характеристики. Для этого была сделана серия волоконных световодов с сердцевиной из фосфо- и германосиликатного стекла с висмутом при контролируемой вариации температур в диапазоне от 1800 – 2000 °С в процессе проплавления.

Также методом MCVD была реализована серия волоконных световодов, солегированных висмутом и эрбием (с различным соотношением). Отличие в изготовлении таких световодов заключалось только в том, что в процессе осаждения активных легирующих добавок, помимо ViBr_3 , подавалось летучее соединение диваллоилметанат эрбия. Близкие температуры разложения указанных реагентов позволяли осуществлять одновременное введение висмута и эрбия в стеклянную матрицу. Выбор определенного соотношения концентраций Er и Vi осуществлялся изменением скорости потока одного из реагентов.

Из всех полученных заготовок вытягивались волоконные световоды с внешним диаметром 125 мкм. Диаметр сердцевины зависел от химического состава стекла (т.е. от разницы показателей преломления сердцевины и оболочки), а также выбора длины волны отсечки второй моды. Для каждой серии заготовок данные параметры подбирались наиболее оптимальными для

проведения экспериментов, а потому они будут приводиться отдельно для каждого конкретного случая.

Общие методы исследования

Для решения поставленных задач использовался комбинированный подход с применением различных методов: абсорбционная спектроскопия, люминесцентная спектроскопия при сканирующем возбуждении и ступенчатом возбуждении, спектрально-временная люминесцентная спектроскопия. Обобщение результатов полученных вышеуказанными методами является одним из эффективных инструментов для изучения центров люминесценции, формирующихся в оптических средах. В данном разделе будут кратко описаны методы исследований применительно к световодам.

Однако данный раздел не содержит схем волоконных лазеров, усилителей, суперлюминесцентных источников и описания других экспериментов. Они будут приведены отдельно для каждого конкретного случая.

Абсорбционная спектроскопия

Измерение спектров поглощения слабого сигнала всех исследуемых световодов осуществлялось хорошо известным методом облома (cut-back), основанном на сравнении интенсивностей света, проходящего через длинный и короткий отрезки световодов. Понятие “слабый сигнал” подразумевает то, что в этом случае изменением инверсной населенности активных центров в процессе измерения можно пренебречь. Расчет оптических потерь в этом случае производится по следующей формуле:

$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L_{\text{длин}} - L_{\text{кор}}} \cdot \lg \left(\frac{I_{\text{кор}}}{I_{\text{длин}}} \right) \quad (2.1)$$

где $L_{\text{кор}}$, $L_{\text{длин}}$ – длины короткого и длинного отрезка световода, соответственно; $I_{\text{кор}}$, $I_{\text{длин}}$ – интенсивности света после прохождения через короткий и длинный отрезки световода, соответственно.

Величина уровня *ненасыщаемых оптических потерь* определяется из экспериментально полученных зависимостей изменения оптических потерь, измеряемых также методом облома, от мощности излучения на определенной длине волны, вводимого в сердцевину световода. Длина волны излучения выбирается таким образом, чтобы она попадала в основную полосу поглощения активных центров. Данный метод также использовался для изучения ненасыщаемых оптических потерь эрбиевых волоконных световодов [39].

Люминесцентная спектроскопия

Люминесцентная спектроскопия со сканирующим возбуждением позволяет получать спектры люминесценции при сканировании длины волны возбуждающего излучения. В данной работе проводились измерения в диапазоне длин волн: $220 < \lambda_{\text{exc}} < 1600$ нм; $240 < \lambda_{\text{em}} < 1700$ нм. Сканирование длины волны возбуждения осуществлялось с шагом 10 нм. На Рисунке 2.3 показана схема измерений спектров люминесценции висмутовых световодов.

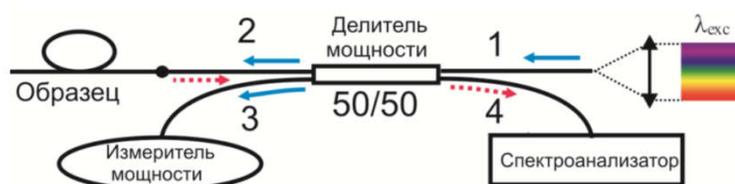


Рисунок 2.3 Схема измерений спектров люминесценции при сканировании длины волны возбуждения. Стрелки указывают направление распространения излучения накачки (сплошные) и сигнала люминесценции (штриховые).

Данная схема измерений состоит из волоконного широкополосного спектрально-неселективного делителя мощности (50/50) с четырьмя каналами (1-4). Это позволяло задействовать один из каналов (1) для возбуждения активного световода (через 2 канал), а другой для регистрации люминесценции (4). Канал 3 использовался для контроля мощности накачки, вводимой в сердцевину активного световода. В качестве источника возбуждения в диапазоне длин волн 450-1600 нм использовался источник

суперконтинуума Fianium с акустооптическим фильтром (Crystal Technology Inc AODS 20160-8), выделяющим из широкого спектра излучения узкую полосу шириной около 3 нм. Регистрация спектров люминесценции осуществлялась с помощью оптических спектроанализаторов Ocean Optics и HP 70950B. В области $\lambda_{\text{exc}} < 450$ нм измерения проводились на заготовках соответствующих световодов с помощью спектрофлуориметра FLSP920 Edinburgh Instr. Все полученные спектры люминесценции нормировались на мощность возбуждающего излучения и спектральную чувствительность регистрирующей аппаратуры с учетом искажения, связанного с функцией пропускания канала измерительной схемы. Из совокупности измеренных спектров люминесценции (excitation-emission matrix – EEM) формировались трехмерные графики возбуждения-люминесценции, что, с одной стороны, такое представление дает полную картину о люминесцентных свойствах таких световодов, а, с другой, существенно упрощает анализ экспериментальных данных.

Люминесцентная спектроскопия при ступенчатом возбуждении

Принцип данного подхода основан на использовании излучения с двумя различными длинами волн для возбуждения антистоксовой люминесценции в активной среде. Появление антистоксовой люминесценции в результате двух последовательных актов поглощения фотонов накачки с энергией $h\nu_1$ и $h\nu_2$ схематично показано на Рисунке 2.4.

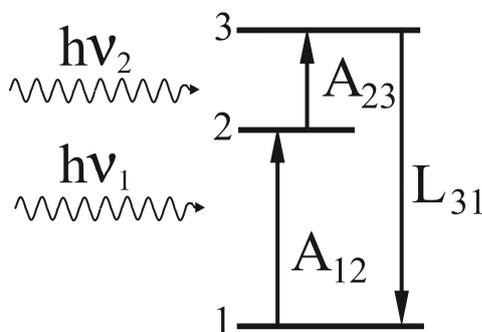


Рисунок 2.4 Схематичное изображение процесса ступенчатого возбуждения антистоксовой люминесценции.

В результате последовательного поглощения двух фотонов происходит каскадное возбуждение активного центра из основного состояния 1 в возбужденное состояние 3 через возбужденное состояние 2 (переход A_{12} , A_{23}). Как следствие, антистоксова люминесценция как результат радиационного перехода L_{31} из возбужденного состояния 3 в основное состояние 1 может наблюдаться. Следует отметить, что данный процесс является резонансным, то есть возникает только при совпадении энергий квантов возбуждения с энергиями переходов. Очевидно, что данный метод позволяет определить основные переходы, принадлежащие конкретному активному центру. Это являлось очень важным аспектом при изучении мультицентровых систем. Этот подход эффективно использовался при изучении сред, активированных редкоземельными ионами (например, [131]). В нашем случае для регистрации антистоксовой люминесценции использовалась экспериментальная схема, что и при измерении люминесценции при возбуждении на одной длине волны (Рисунок 2.3). Отличие заключалось в том, что в этом случае из широкого спектра излучения суперконтинуума акустооптический фильтр выделял 2 спектральные полосы ($\Delta\lambda \sim 3$ нм) с различными длинами волн λ_{ex1} и λ_{ex2} . Мощность возбуждающего излучения на каждой длине волны составляла менее 200-700 мкВт. В экспериментах λ_{ex1} оставалась неизменной, а λ_{ex2} изменялась с шагом 10 нм. Диапазон изменения длины волны возбуждения λ_{ex2} составлял 1100-2000 нм; регистрация люминесценции проводилась в области – 400-1600 нм. В некоторых экспериментах измерения люминесценции проводились с использованием полупроводникового лазерного диода и волоконных лазеров (в каждом случае это будет отмечено отдельно).

Спектрально-временная люминесцентная спектроскопия

Методика эксперимента заключалась в измерении временных зависимостей затухания люминесценции висмутовых активных центров, излучающих в

различных спектральных областях при оптическом возбуждении. Параметрический генератор света, работающий в области 410 – 2500 нм, с длительностью импульса 10 нс и энергией 1 мДж служил источником возбуждения. Регистрация люминесценции осуществлялась с помощью InGaAs фотодетектора со временем отклика 10 нс для ближнего ИК диапазона и фотоэлектронного умножителя (со временем отклика 50 нс) для видимого диапазона. С помощью монохроматора МДР-2 (решетка 1200 шт/мм) производился выбор спектральной области, в которой проводилось измерение. Для устранения рассеянного излучения использовался набор стеклянных фильтров.

2.2 Волоконные световоды с сердцевиной на основе кварцевого стекла с висмутом. Классификация висмутовых активных центров

a) Bi:SiO₂

Как показано в Главе I, состав стеклянной матрицы оказывает существенное влияние на формирование и спектрально-люминесцентные свойства активных центров. В ранее опубликованных работах было показано, что спектры люминесценции и поглощения, состоят из сильно перекрывающихся неоднородно уширенных полос, которые могут принадлежать висмутовым активным центрам с различными спектрально-люминесцентными свойствами. Поэтому очевидным является необходимость начать изучение активных центров, которые образуются в стеклянной матрице простейшего состава, в частности, Bi:SiO₂. Такие световоды были получены методом powder-in-tube [126] и золь-гель [132] примерно в одно и тоже время. В дальнейшем, световоды такого состава были получены методами PCVD, FCVD [80, 133]. Хотелось бы сразу отметить, что существенных различий между оптическими свойствами образцов, полученных разными методами, обнаружено не было.

На Рисунке 2.5 изображен спектр поглощения такого световода, в котором наблюдается совокупность полос, в том числе, широкая полоса с

максимумом на 1400 нм, на которую накладывается полоса поглощения ОН-групп ($\lambda_{\max} = 1380$ нм). Важно отметить, что аналогичная полоса неоднократно наблюдалась в спектрах поглощения световодов различного состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ и $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ и вызывала дискуссии о природе ее происхождения. Полученный результат прояснил данную ситуацию. В коротковолновой области присутствуют полосы поглощения с максимумами 830, 470, 422 и 377 нм (Рисунок 2.5).

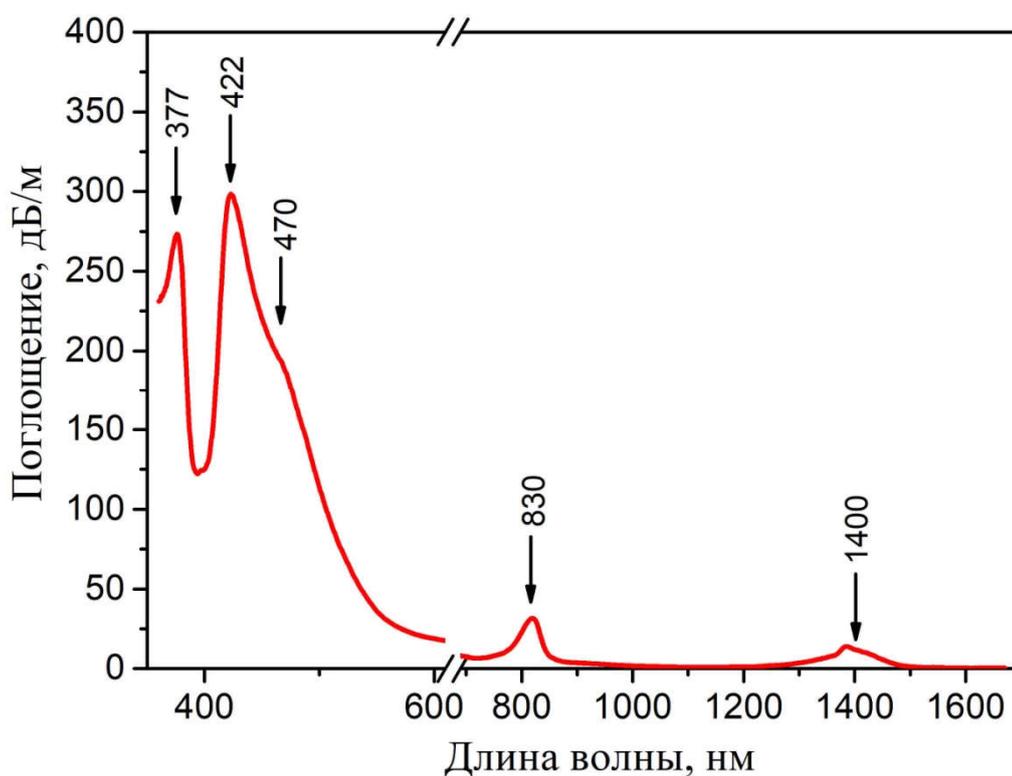


Рисунок 2.5 Спектр поглощения легированного Вi световода с сердцевиной из кварцевого стекла [134].

На Рисунке 2.6 показан спектр УФ оптического поглощения в заготовке исследуемого световода. Видно, что в УФ области присутствует интенсивная полоса с максимумом 227 нм, обусловленная добавкой висмута (Рисунок 2.6). Следует также отметить, что почти во всем диапазоне измерений наблюдается заметный рост оптических потерь с уменьшением длины волны, вероятно, обусловленный присутствием интенсивной полосы с максимумом $\lambda_{\max} < 200$ нм. Вычитание данной подставки позволяет получить исходную форму УФ полосы (Рисунок 2.6).

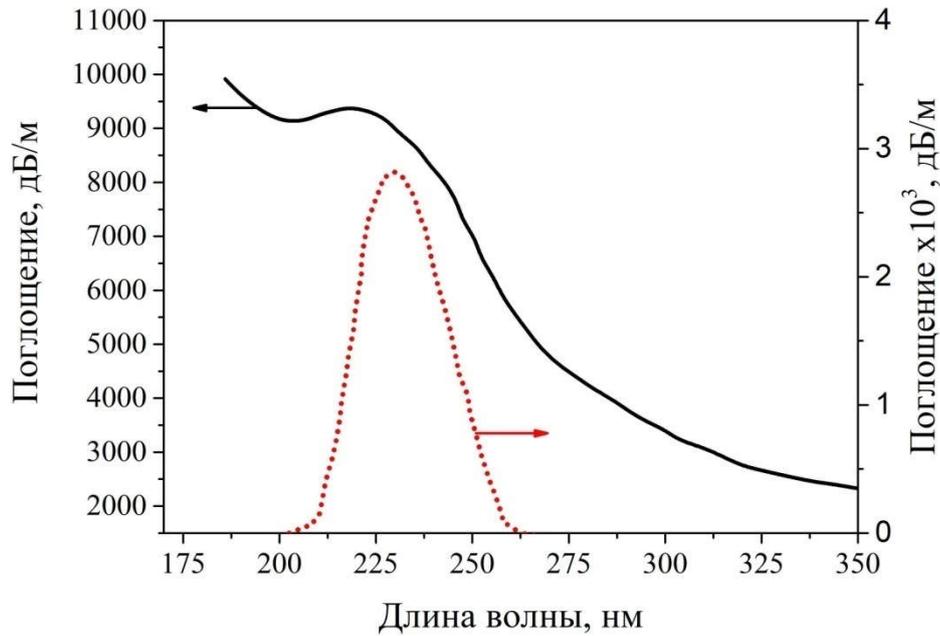


Рисунок 2.6 Спектр оптических потерь в заготовке световода с сердцевиной из чистого кварцевого стекла, легированного висмутом (сплошная линия). Пунктирной линией изображена УФ полоса поглощения, полученная из исходного спектра вычитанием подставки [135].

Анализ спектрально-люминесцентных свойств таких световодов проводился с использованием трехмерных графиков возбуждения-люминесценции (excitation-emission matrix fluorescence (EEM)). Фактически графическое изображение EEM показывает распределение интенсивности люминесценции в зависимости от длины волны возбуждения и длины волны люминесценции $I_{lum}(\lambda_{exc}, \lambda_{em})$. Типичное EEM изображение для $Bi:SiO_2$ образца показано на Рисунке 2.7. Данный EEM график был получен из двух аналогичных графиков, измеренных для различных диапазонов возбуждения: 240 – 450 нм и 450 – 1600 нм.

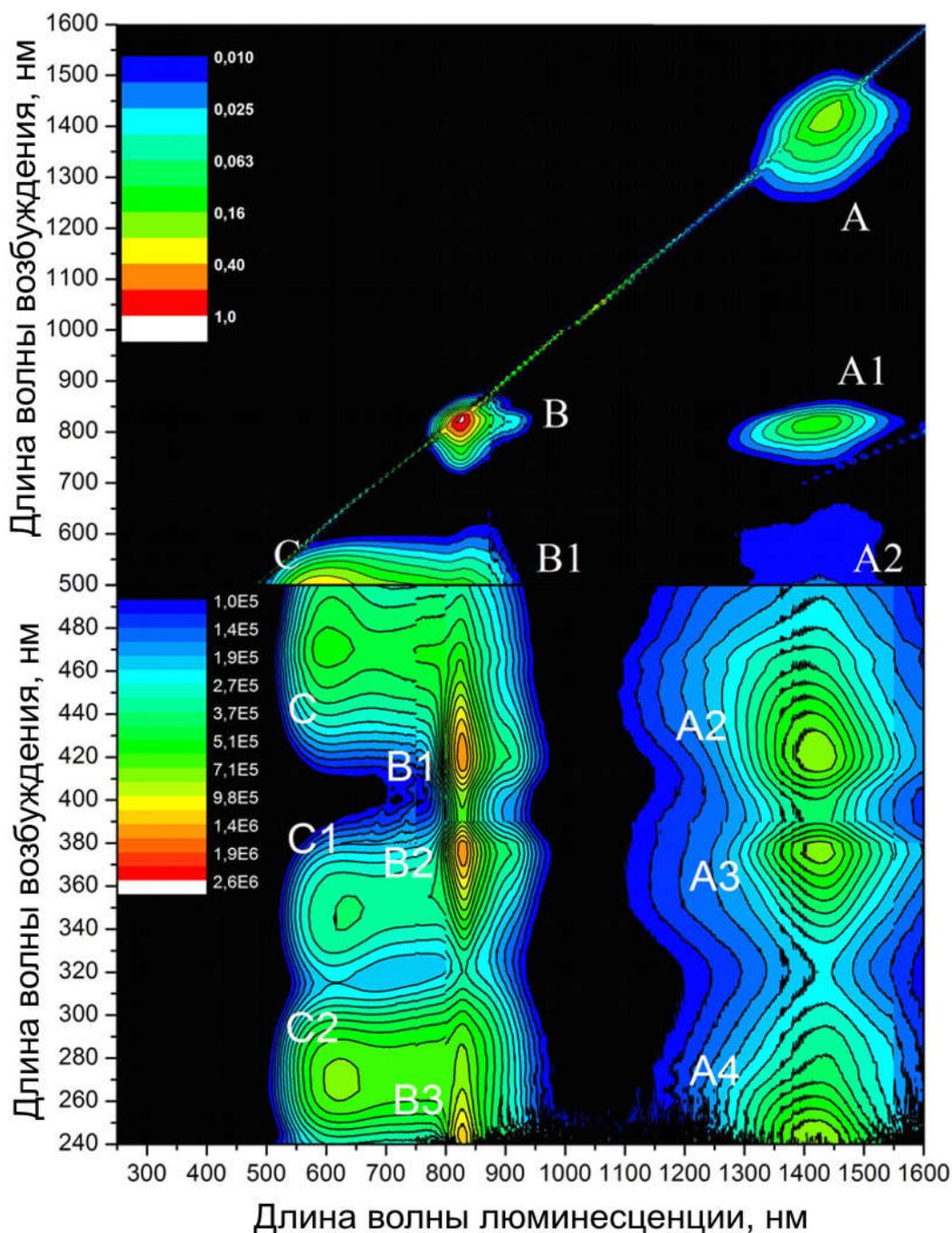


Рисунок 2.7 Графическое изображение ЕММ для образца Bi:SiO_2 ($T=300 \text{ K}$) [136].

Несмотря на простейший химический состав стекла сердцевины световода на графическом изображении ЕЕМ можно наблюдать 12 основных максимумов, которые в соответствии с длинами волн люминесценции можно разделить на 3 группы А (1430 нм), В (830 нм) и С (600 нм). В Таблице 2.1 приведено обозначение, спектральное положение основных максимумов и время жизни

люминесценции для образца Bi:SiO₂. Эти полосы являются “fingerprints” для данного типа световодов.

Таблица 2.1 Обозначение и спектральное положение основных максимумов для световода Bi: SiO₂.

Обозначение пика	λ_{ex}^{max} , нм	λ_{em}^{max} , нм	τ , мкс
A	1415	1430	630
A1	823	1430	640
A2	420	1430	640
A3	375	1426	630
A4	240	1426	620
B	823	827	40
B1	420	827	3 и 40
B2	376	830	10 и 50
B3	240	830	5 и 45
C	480	590	3
C1	350	620	3
C2	270	630	3.5

Из Рисунка 2.8 видно, что пики ИК люминесценции В и А1; В1 и А2; В2 и А3; В3 и А4 расположены на одной горизонтальной линии, т.е. соответствуют одной длине волны возбуждения. Из совпадения спектров возбуждения люминесценции 1430 и 830 нм можно предполагать, что данные полосы люминесценции возникают в результате оптических переходов, принадлежащих одному активному центру (висмутовый активный центр, ассоциированный с кремнием, далее ВАЦ-Si). Спектральные положения максимумов, наблюдаемых в спектрах возбуждения ИК полос люминесценции, определяют значения переходов в энергетической диаграмме уровней активного центра.

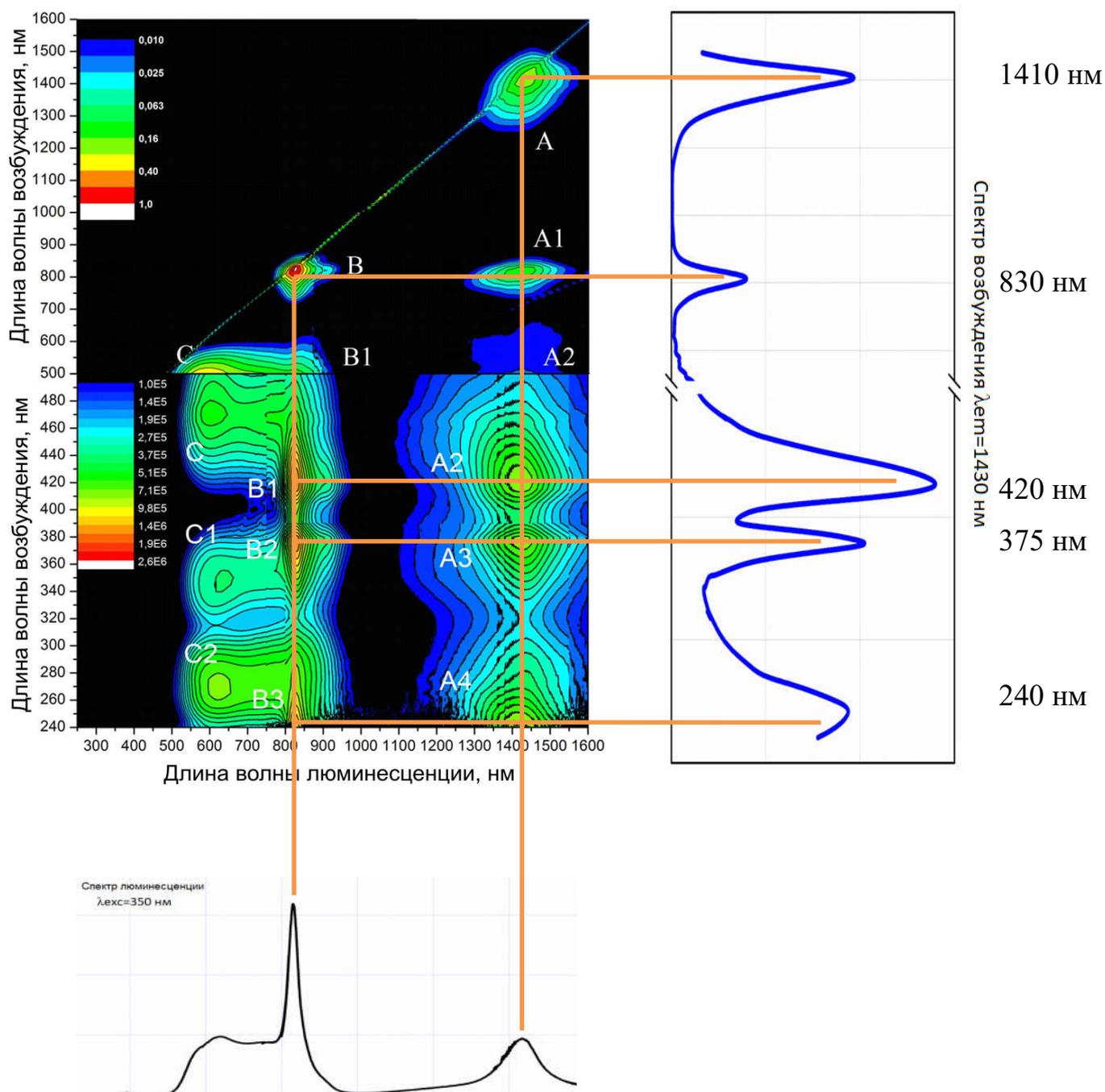


Рисунок 2.8 Расшифровка EMM изображения для образца $\text{Bi}:\text{SiO}_2$.

Следует отметить, что основные максимумы А и В имеют сравнительно небольшой стоксов сдвиг, практически расположены на горизонтали $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{em}}$. (Трек, обусловленной сканированием длины волны накачки, можно наблюдать на представленной диаграмме). Небольшой стоксов сдвиг свидетельствуют о малом значении фактора Хуанга-Риса, указывающего на слабое электрон-фононное взаимодействие. Следовательно, в этом случае (в

грубом приближении) энергетические уровни могут быть изображены прямыми линиями. Диаграмма энергетических уровней, принадлежащих ВАЦ-Si, схематично изображена на Рисунке 2.9.

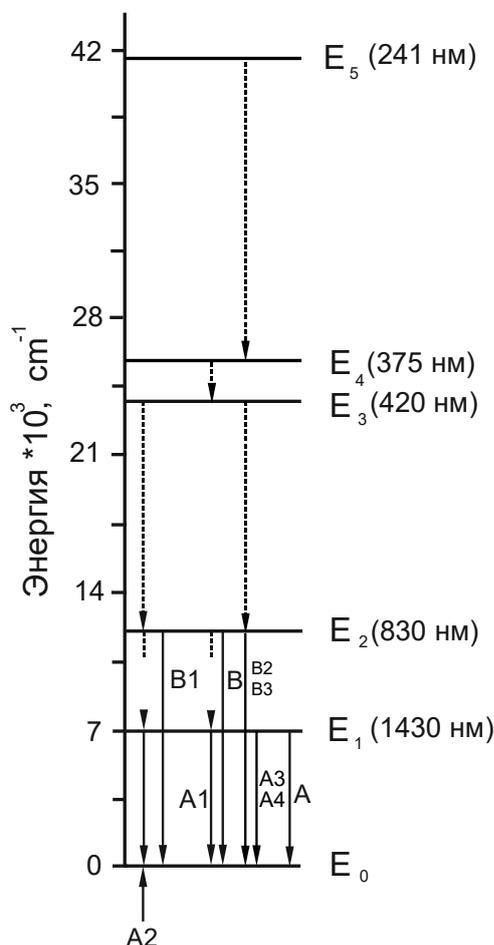


Рисунок 2.9 Диаграмма энергетических уровней ВАЦ-Si с указанием (сплошные линии) основных излучательных переходов, наблюдаемых в эксперименте. Переходы между уровнями, обозначенные штриховыми линиями, в явном виде не наблюдались [136].

Для того, чтобы убедиться в принадлежности излучательных переходов одной системе уровней были проведены измерения кривых затухания люминесценции в полосе 830 (переход $E_2 \rightarrow E_0$) и 1430 нм (переход $E_1 \rightarrow E_0$) при возбуждении на уровни E_1 (максимум А), E_2 (максимумы В и А1) и E_3 (максимум В1 и А2) и анализ полученных зависимостей. На Рисунке 2.10 представлены измеренные зависимости затухания ИК люминесценции. Видно, что полученные зависимости затухания люминесценции на 1430 нм (пики А, А1, А2) с хорошей точностью описываются экспоненциальной

функцией с одним характерным временем равным 640 мкс. На начальном участке зависимостей, измеренных при возбуждении ВАЦ-Si на вышерасположенные уровни (относительно лазерного уровня), после выключения импульса накачки наблюдается рост люминесценции (разгорание). Детально начальный участок временной зависимости люминесценции в полосе A2 приведен на Рисунке 2.10б. Данная особенность объясняется наличием вышерасположенного уровня E_2 с более коротким временем жизни, что подтверждается совпадением характерного времени разгорания и времени жизни люминесценции ВАЦ на уровне E_2 (Рисунок 2.10в).

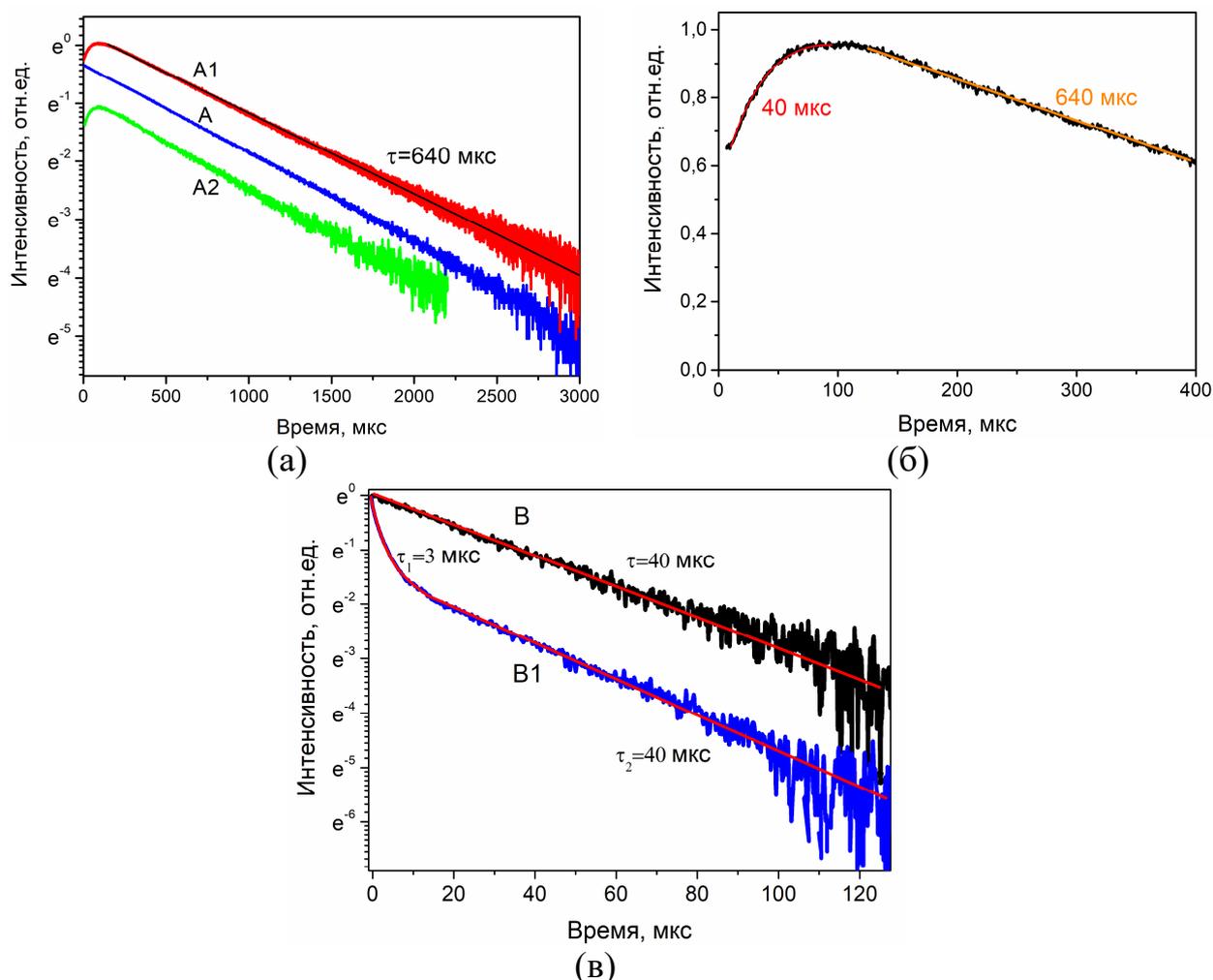


Рисунок 2.10 а) Временные зависимости затухания люминесценции в максимумах А, А1 и А2; б) Начальный участок зависимости затухания люминесценции (максимум А2); в) Временные зависимости затухания люминесценции в максимумах В и В1 [137].

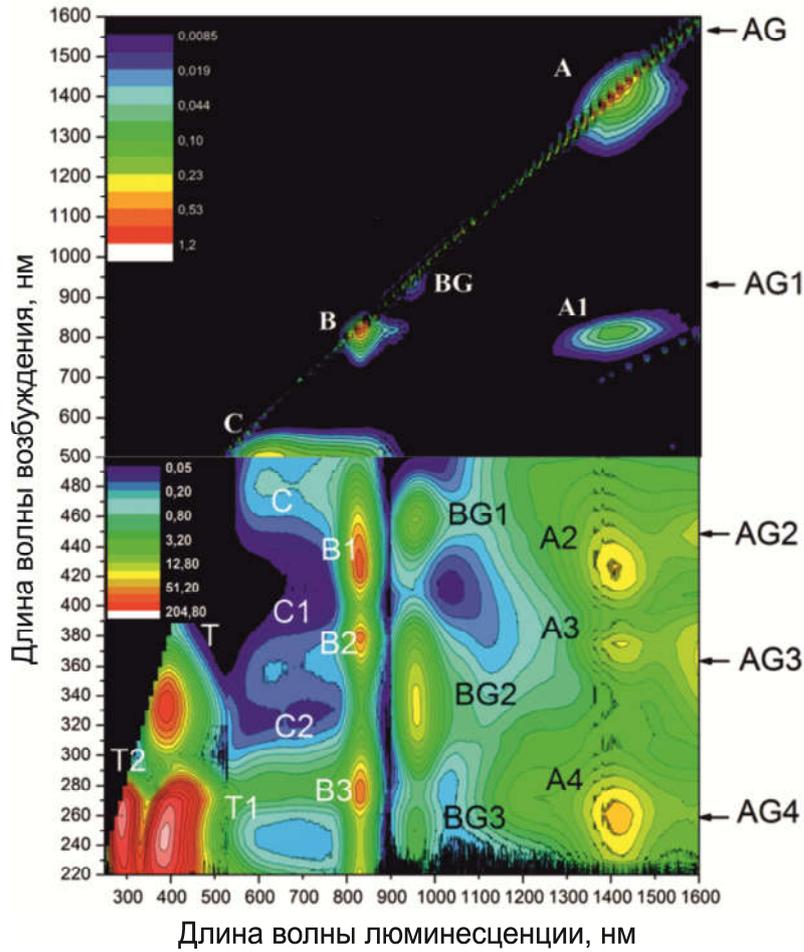
Появление дополнительной компоненты затухания люминесценции в полосе В1 с коротким временем ($\tau_1 \sim 3$ мкс), по-видимому, обусловлено совпадением энергий переходов $E_3 \rightarrow E_2$ с $E_2 \rightarrow E_0$. Следовательно, данное время затухания следует относить к уровню E_3 .

Следует обратить внимание, что в рассмотрении не участвовала красная люминесценция. Это обусловлено тем, что спектр ее возбуждения сильно отличается от аналогичных спектров ИК люминесценции. Спектральное положение полос возбуждения и время жизни красной люминесценции указывают на то, что за ее появление ответственным является ион Bi^{2+} [138, 139], а не ВАЦ.

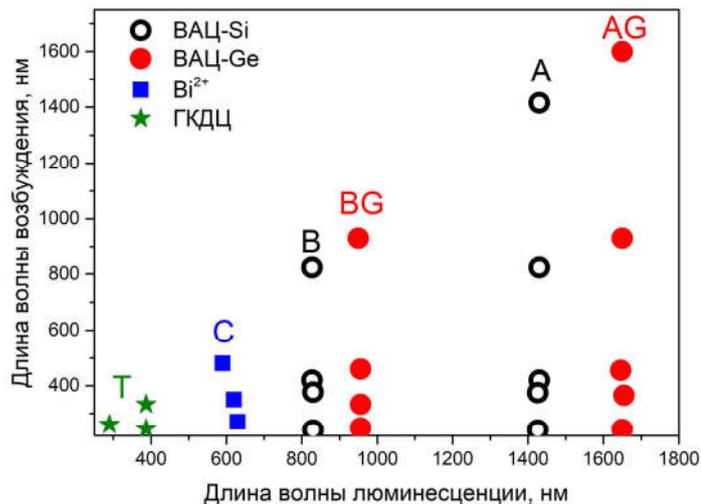
б) $\text{Bi}:(\text{SiO}_2\text{-GeO}_2)$

На Рисунке 2.11а показано ЕММ изображение для легированного висмутом световода с сердцевиной из кварцевого стекла с добавкой оксида германия около 5 мол.%. Даже небольшая добавка оксида германия привела к усложнению диаграммы распределения интенсивности люминесценции. Для упрощения анализа полученных результатов было построено схематичное изображение основных максимумов, наблюдаемых на ЕММ графике (Рисунок 2.11б). Видно, что наибольшей интенсивностью обладают полосы в УФ и видимой спектральной области Т (333, 387); Т1 (244, 387); Т2 (260, 290). Детальный анализ показал, что появление данных полос объясняется оптическими переходами между энергетическими уровнями дефектных центров (GeODC(II)), свойства которых описывались в Главе I) германосиликатного стекла, формирование которых не связано с наличием висмута в стеклянной матрице. В видимой области также наблюдаются полосы красной люминесценции, происхождение которых обсуждалось выше. Следует отметить, что их интенсивность становится заметно слабее, что не противоречит результатам теоретических расчетов о нестабильности ионов Bi^{2+} в германосиликатных стеклах [140]. Важно отметить, что при

введении оксида германия в указанной концентрации интенсивная люминесценция, по-прежнему, наблюдается в области 1430 нм.



(a)



(б)

Рисунок 2.11 а) Графическое изображение ЕММ для образца $\text{Bi}:(\text{GeO}_2\text{-SiO}_2)$ [136]; б) Схематичное изображение расположений основных максимумов люминесценции.

Спектральные положения основных максимумов полностью совпадают с аналогичными для световода с сердцевиной из кварцевого стекла, содержащего висмут. Но кроме известных максимумов, на графическом изображении ЕММ можно наблюдать совокупность максимумов с одинаковыми длинами волн люминесценции, которые были разделены на 2 группы: BG ($\lambda_{\text{em}}=950$ нм) и AG ($\lambda_{\text{em}} \sim 1650$ нм). Для большей ясности ЕЕМ при построении отношение максимальной и минимальной интенсивностей люминесценции принималось равным ~ 100 , что в некоторой степени ограничивало объем информации, в частности, области с низкой интенсивностью люминесценции в области 1600 нм. Однако они все же указаны в Таблице 2.2 и на Рисунке 2.11б. Видно, что взаимное расположение максимумов висмутовых центров, ассоциированных с германием (ВАЦ-Ge), подобно тому, что наблюдается для ВАЦ-Si. Основное отличие заключается в том, что ВАЦ-Ge имеет более низкоэнергетичные переходы, чем ВАЦ-Si.

Таблица 2.2 Обозначение и спектральное положение основных максимумов для световода $\text{Bi}:(\text{GeO}_2\text{-SiO}_2)$.

Обозначение пика люминесценции	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм
AG	~ 1600	1650*
AG1	~ 925	1650*
AG2	455	1646
AG3	365	1665
AG4	245	>1650
BG	925	955
BG1	460	956
BG2	333	956
BG3	≈ 247	956

* обозначены максимумы люминесценции низкой интенсивности, а потому не видны на представленной диаграмме.

На Рисунке 2.12 приведен спектр поглощения световода с сердцевиной из германосиликатного стекла с висмутом, а также спектры возбуждения люминесценции основных полос, относящихся к ВАЦ-Si и ВАЦ-Ge. Важно

отметить, что спектр поглощения состоит из полос, которые можно наблюдать в спектрах возбуждения люминесценции за исключением полосы на 880 нм. Природа данной полосы поглощения не установлена.

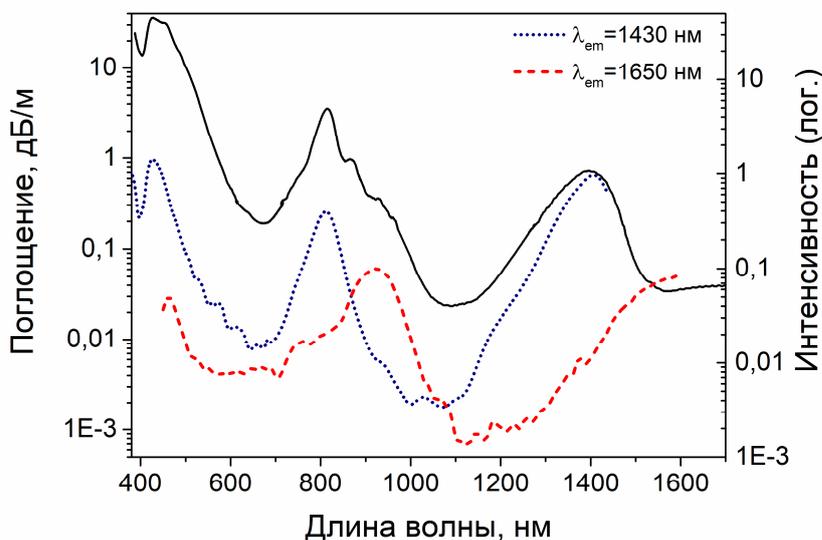


Рисунок 2.12 Спектры поглощения и возбуждения люминесценции на 1430 и 1650 нм.

Принимая во внимание все вышеуказанное была построена диаграмма энергетических уровней ВАЦ-Ge (Рисунок 2.13). Следует отметить, что положения уровней E_4 и E_5 требуют уточнения.

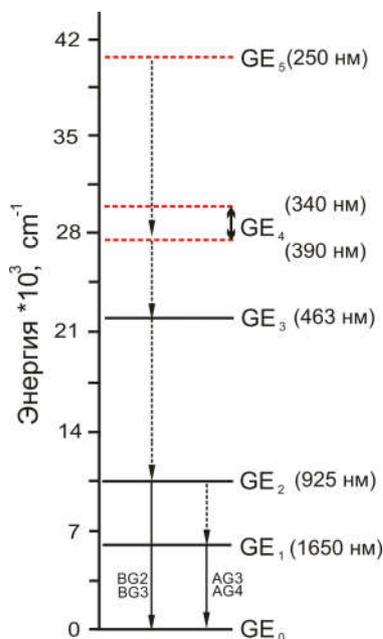


Рисунок 2.13 Диаграмма энергетических уровней ВАЦ-Ge с указанием (сплошные линии) основных излучательных переходов, наблюдаемых в эксперименте [136].

На Рисунке 2.14 приведены зависимости затухания люминесценции в области 1650 нм при возбуждении 975 и 1460 нм. Видно, что затухание люминесценции в полосе AG1 может быть описано экспоненциальной функцией с характерным временем ~ 500 мкс, а в полосе AG с двумя временами ~ 100 и 500 мкс. Коротковолновая ИК люминесценция (серия максимумов BG), а именно на 950 нм, характеризуется временами жизни, которые составляют 10 и 70 мкс.

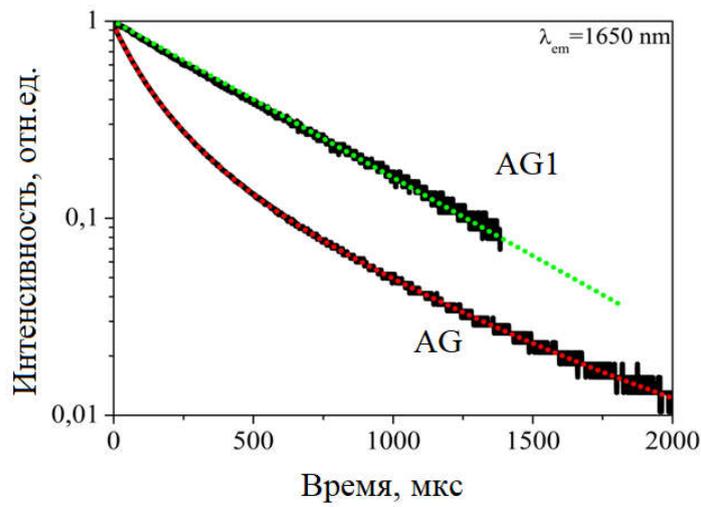


Рисунок 2.14 Временные зависимости затухания люминесценции в максимумах AG и AG1.

в) $Bi:(SiO_2-Al_2O_3/P_2O_5)$

На Рисунке 2.15 и Рисунке 2.16 приведены типичные ЕММ изображения для легированных висмутом световодов с сердцевинами из алюмо- и фосфоросиликатного стекла, соответственно. В Главе I данной диссертации сообщалось, что для такого типа световодов характерна зависимость ширины и положения максимума ИК люминесценции от длины волны возбуждения, а большой стоксов сдвиг свидетельствовал о сильном электрон-фононном взаимодействии. Все это приводило к усложнению ЕММ графиков и их интерпретации (Рисунок 2.15а). Полученные результаты достаточно подробно отражают люминесцентные свойства алюмосиликатного световода с висмутом, но их оказывается недостаточным для построения (даже в упрощенном виде) схемы энергетических уровней активного центра. Однако следует отметить, что при изменении химического состава стекла

сердцевины, а именно, при снижении концентрации оксида алюминия интенсивность характерных максимумов снижается. В то же время, появляются ранее не наблюдаемые максимумы люминесценции, типичные для ВАЦ-Si (Рисунок 2.15).

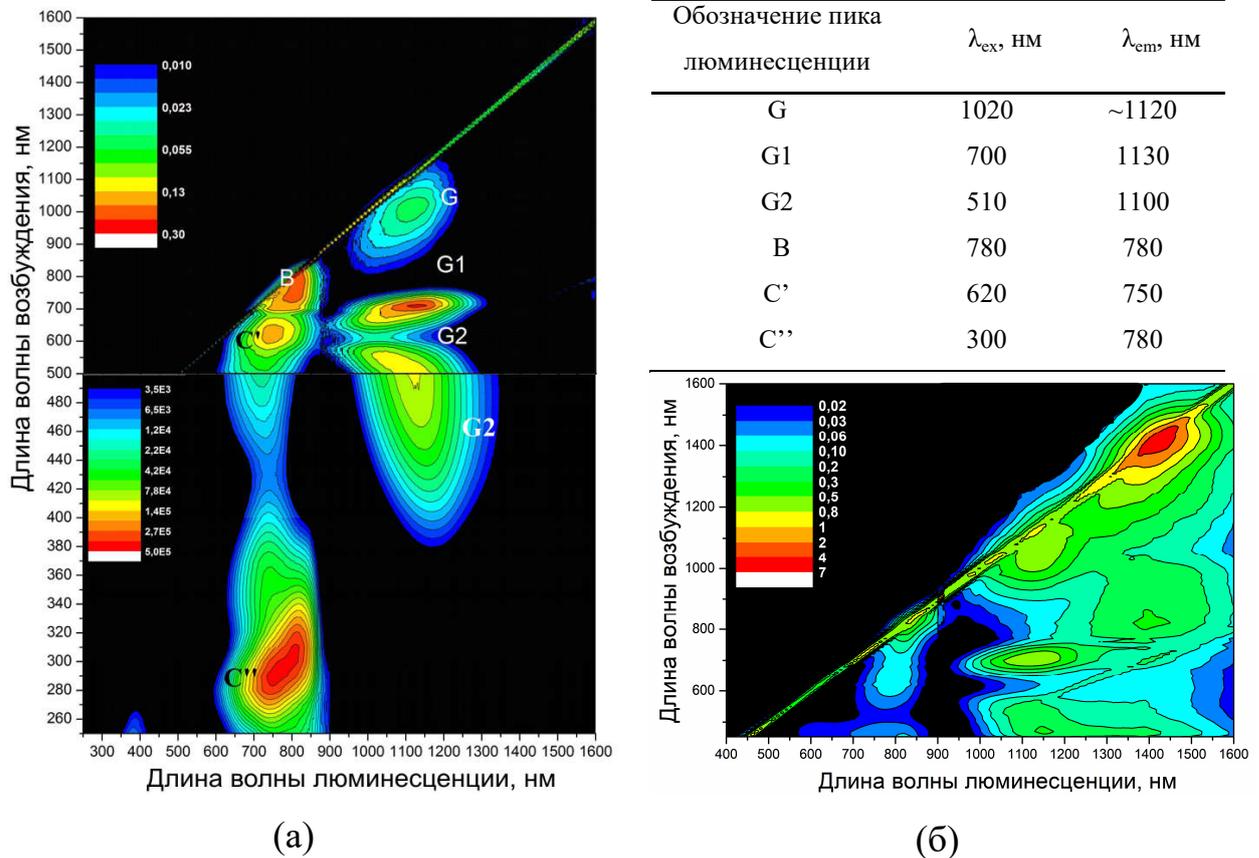
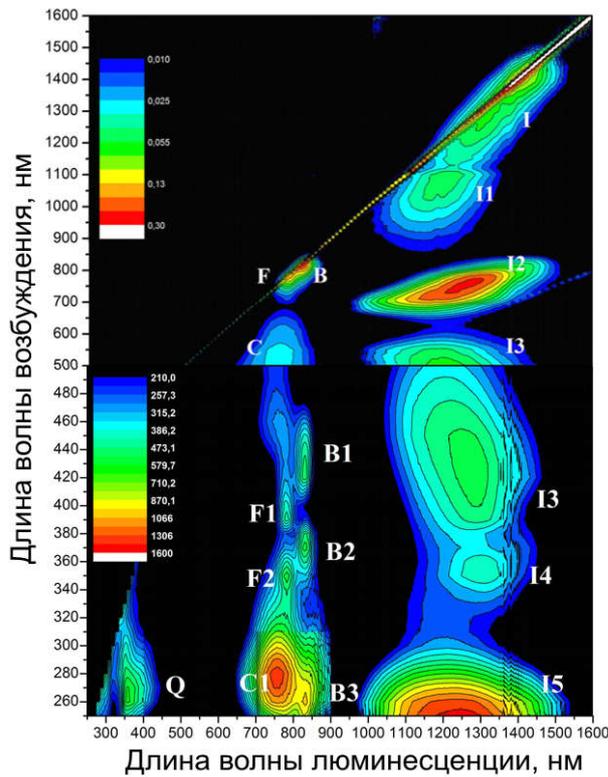


Рисунок 2.15 а) Графическое изображение ЕММ, длины волн возбуждения и люминесценции основных максимумов легированного Вi световода с сердцевиной из $5Al_2O_3-95SiO_2$ [136]; б) Графическое изображение ЕММ для легированного Вi световода с сердцевиной из $0.5Al_2O_3-99.5SiO_2$

В отличие от алюмосиликатной матрицы, при детальном изучении легированного висмутом фосфоросиликатного световода (Рисунок 2.16), помимо люминесценции дефектов сетки стекла (максимум Q) и полос С, которые, по-видимому, относятся к ионам Bi^{2+} , была обнаружена серия (F-F2) узких максимумов люминесценции в области 780 нм, которая по своему взаимному расположению была подобна серии максимумов В в кварцевом стекле и ВG в германо-силикатном стекле с висмутом.



Обозначение пика люминесценции	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм
I	1065	~1200
I1	750	1250
I2	460	1245
I3	427	1277
I4	353	1300
I5	≈250	≈1250
B	815	825
B1	450	825
B2	375	825
B3	260	825
F	772	782
F1	390	783
F2	350	783
C	520	760
C1	278	757
Q	265	360

Рисунок 2.16 Графическое изображение ЕММ, длины волн возбуждения и люминесценции основных максимумов легированного V^{5+} световода с сердцевиной из фосфоросиликатного стекла [136, 141].

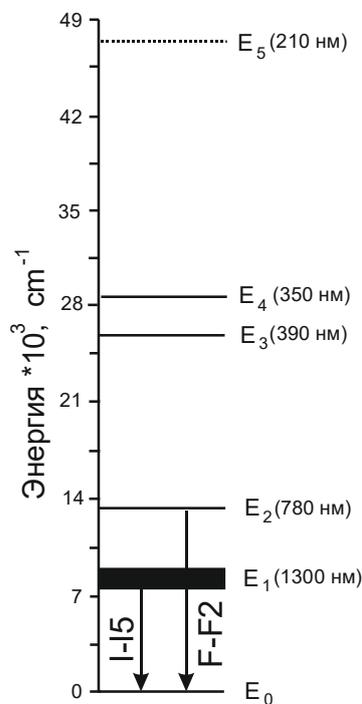


Рисунок 2.17 Диаграмма энергетических уровней висмутового активного центра в фосфоросиликатном стекле [136].

Кроме того, на одной горизонтальной линии с этими полосами наблюдается длинноволновая люминесценция $\sim 1250-1300$ нм. Исходя из имеющихся данных, предполагается, что структура уровней одного из люминесцирующих центров в $P_2O_5-SiO_2$ стекле с висмутом подобна структуре уровней ВАЦ-Si. По спектральным положениям максимумов F-F2 были приближенно определены энергии некоторых уровней такого центра. Приближенный вид диаграммы энергетических уровней показан на Рисунке 2.17. Важно отметить, что, в отличие от ВАЦ-Ge, оптические переходы данного активного центра являются более высокоэнергетичными, чем в случае ВАЦ-Si.

2.3. Селективное возбуждение висмутовых активных центров с использованием ступенчатого возбуждения для изучения кооперативных эффектов и структуры энергетических уровней

Изучение структуры энергетических уровней

Из предыдущего раздела (Раздел 2.2) следует, что в германосиликатном, кварцевом и фосфоросиликатном стеклах формируются висмутовые активные центры с подобной схемой энергетических уровней (Рисунок 2.18). Показано, что введение оксида фосфора или германия приводит к формированию ВАЦ с переходами по энергии больше – в случае оксида фосфора и меньше – в случае оксида германия относительно энергетических переходов ВАЦ, формирующихся в чистом кварцевом стекле. Безусловно, что возникла необходимость проверки состоятельности построенных диаграмм энергетических уровней, особенно в случае фосфоросиликатного стекла. С этой целью были проведены эксперименты по селективному возбуждению каждого из активных центров. Метод основан на регистрации резонансно возбужденной антистоксовой люминесценции через промежуточные энергетические уровни. Схема регистрации люминесценции, подробно описана в Разделе 2.1 (Глава II).

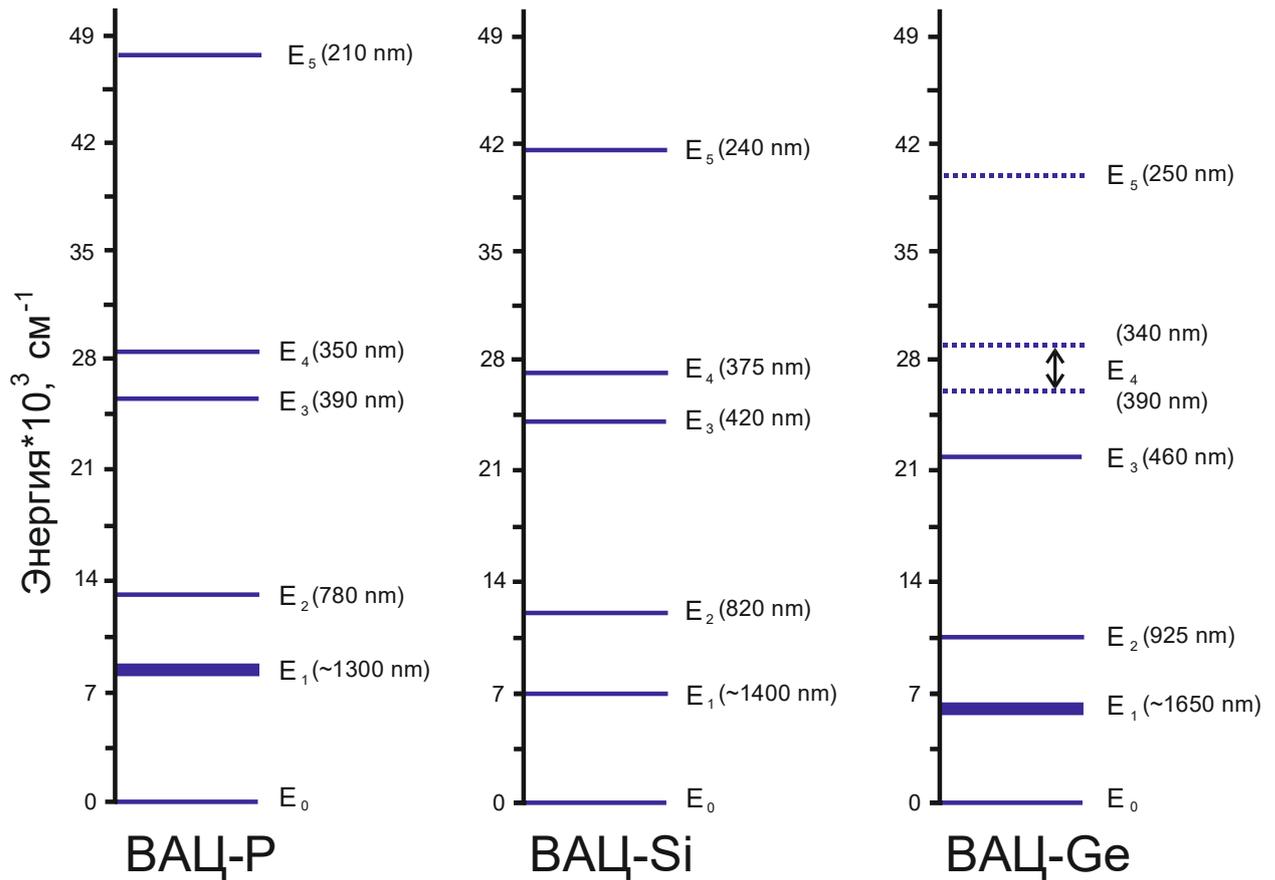


Рисунок 2.18 Диаграммы энергетических уровней висмутовых активных центров, формирующихся в различных стеклянных матрицах [137].

Характерные полосы люминесценции, принадлежащие активным центрам, формирующимся в $\text{Bi}:(\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2)$, $\text{Bi}:\text{SiO}_2$ и $\text{Bi}:(\text{GeO}_2-\text{SiO}_2)$, при одноквантовом возбуждении на длинах волн 750, 780 нм и 850 нм, соответственно, приведены на Рисунке 2.19. Для сравнения на том же графике приведены спектры люминесценции при ступенчатом возбуждении. Совокупная энергия двух квантов была сопоставима с энергией одного кванта при одноквантовом возбуждении. Ожидалось, что положение и форма спектров люминесценции в обоих случаях должны быть близкими, если задействованные в возбуждении энергетические уровни принадлежат одному активному центру. Из Рисунка 2.19 видно, что для всех указанных световодов спектры люминесценции, полученные разными способами возбуждения, являются близкими. Таким образом, можно полагать, что при обоих способах возбуждения появление полос люминесценции в каждом конкретном случае связано с одним и тем же активным центром. Подобная

ситуация наблюдается и для алюмосиликатного образца. Однако в этом случае, максимум люминесценции располагается в более коротковолновой области (~ 740 нм), чем в фосфоросиликатном стекле. Более детально спектры люминесценции алюмосиликатных световодов с висмутом будут обсуждаться отдельно. Следует отметить, что появление антистоксовой люминесценции происходит при одновременном использовании излучения с обеими длинами волн λ_{exc1} и λ_{exc2} , что исключает влияние ESA (excited state absorption), ап-конверсии и других процессов.

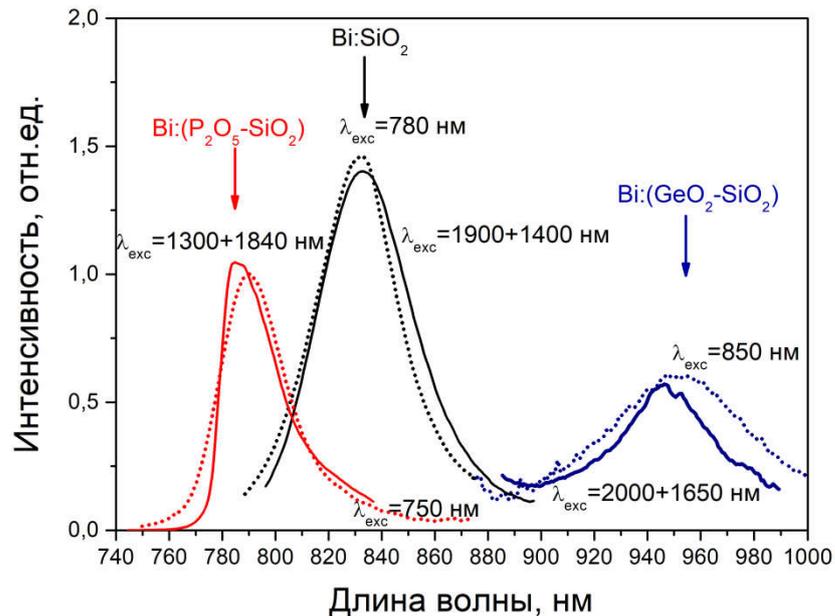


Рисунок 2.19 Спектры люминесценции трех типов волоконных световодов, легированных висмутом, при одноквантовом и ступенчатом двухквантовом возбуждении [118, 142].

На Рисунке 2.20 изображены зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции от длины волны возбуждения λ_{exc2} при фиксированной величине λ_{exc1} (значение которой зависит от состава стекла и спектральной области сканирования, как правило, это длина волны максимума одной из полос) для различных типов световодов. Для всех световодов в исследуемой спектральной области можно наблюдать два характерных максимума (1150-1600 нм и 1800-~2000 нм), один из которых расположен в коротковолновой, а другой — в длинноволновой области. Положение первого максимума соответствует по энергии переходу между

основным и первым возбужденным (метастабильным) уровнями, тогда как положение второго - переходу между первым возбужденным (метастабильным) и вторым возбужденным уровнями. Спектральное положение этих максимумов зависит от добавки, вводимой в кварцевое стекло.

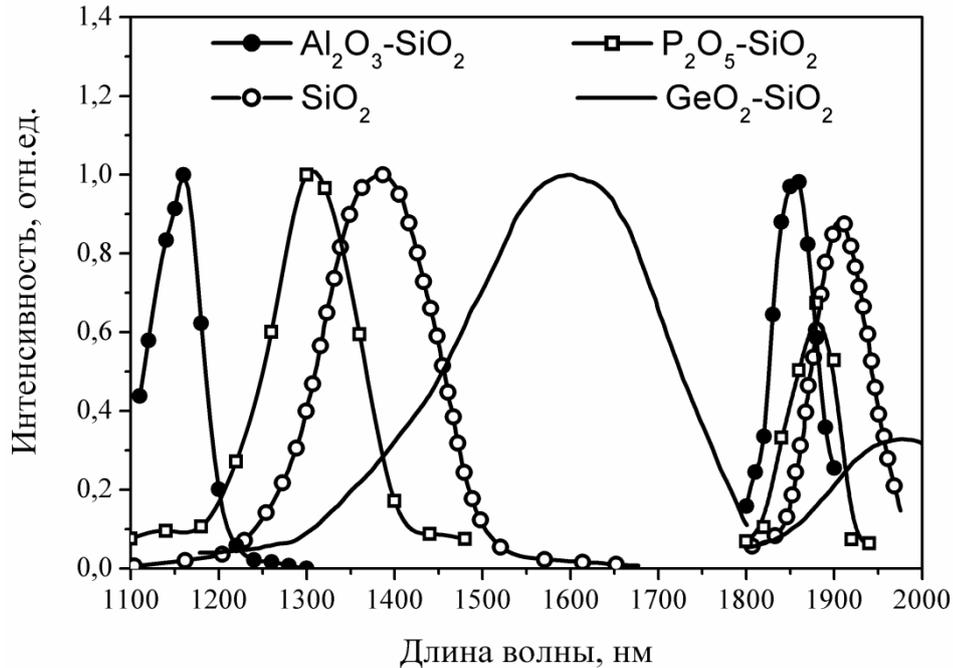


Рисунок 2.20 Зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции от длины волны возбуждения (при двухступенчатом возбуждении) для различных типов волоконных световодов [118].

Для световода с сердцевиной из чистого кварцевого стекла с висмутом энергии переходов получены следующие: $\sim 7140 \text{ см}^{-1}$ ($E_0 \rightarrow E_1$) и $\sim 5260 \text{ см}^{-1}$ ($E_1 \rightarrow E_2$). Видно, что для ВАЦ, формирующихся в алюмо- и фосфоросиликатных световодах, максимумы сдвигаются в коротковолновую область, т.е. энергии переходов ВАЦ в алюмосиликатном и фосфоросиликатном световоде больше, чем энергии переходов ВАЦ в световоде из чисто кварцевого стекла, и составляют $\sim 8700 \text{ см}^{-1}$ ($E_0 \rightarrow E_1$) и $\sim 5350 \text{ см}^{-1}$ ($E_1 \rightarrow E_2$); $\sim 7690 \text{ см}^{-1}$ ($E_0 \rightarrow E_1$) и $\sim 5310 \text{ см}^{-1}$ ($E_1 \rightarrow E_2$), соответственно. Обратная ситуация для ВАЦ в германосиликатном световоде, для которого характерным является уменьшение энергий переходов ($\sim 6250 \text{ см}^{-1}$ ($E_0 \rightarrow E_1$) и $\sim 5000 \text{ см}^{-1}$ ($E_1 \rightarrow E_2$)) по сравнению с ВАЦ в

кварцевом стекле. В целом, полученные результаты для спектральной области 1100 – 2000 нм свидетельствуют о подобии схем энергетических уровней активных центров в представленных стеклянных матрицах, и находятся в полном согласии с данными, полученными при расшифровке графических ЕЕМ изображений. Таким образом, данный метод позволил даже получить информацию об энергиях переходов активного центра в алюмосиликатном стекле с висмутом, расшифровка трехмерных диаграмм которого не дала определенного результата. Более подробно антистоксова люминесценция в алюмосиликатных световодах с висмутом будет обсуждаться при рассмотрении кооперативных эффектов (см. ниже)

Детальные исследования люминесцентных свойств висмутовых световодов из чистого кварцевого и германосиликатного стекла показали, что при $T=77$ К возникают новые полосы антистоксовой люминесценции с максимумами на 425 и 530 нм (ВАЦ-Si); 460 и 660 нм (ВАЦ-Ge) (Рисунок 2.21а,б). Аналогичные полосы люминесценции наблюдались также в работе [143]. Появление указанных полос происходит при возбуждении ВАЦ на 2-ой возбужденный уровень (E_2), обусловленного поглощением кванта с энергией около $12\,500\text{ см}^{-1}$ (ВАЦ-Si) и $10\,800\text{ см}^{-1}$ (ВАЦ-Ge). Следует отметить, что для всех построенных диаграмм энергетических уровней ВАЦ была замечена одна особенность, заключающаяся в близости величин энергетических переходов между $E_0 \rightarrow E_2$ и $E_2 \rightarrow E_3$. Поэтому возбуждение ВАЦ на энергетический уровень E_3 можно осуществлять через уровень E_2 путем поглощения двух квантов излучения на 800 нм (ВАЦ-Si) и 925 нм (ВАЦ-Ge). Видимая люминесценция возникает в результате излучательных переходов ВАЦ с 3-его уровня на низкорасположенные энергетические уровни, в частности, E_0 и E_1 , как схематично показано на Рисунке 2.21в. Полосы видимой люминесценции, присущие ВАЦ-Ge, наблюдаются не только при возбуждении ИК излучением (через промежуточный уровень E_2 при поглощении двух квантов излучения на 925 нм), но и при возбуждении

видимым излучением (непосредственно на уровень E_3). Это отчетливо видно на Рисунке 2.21б.

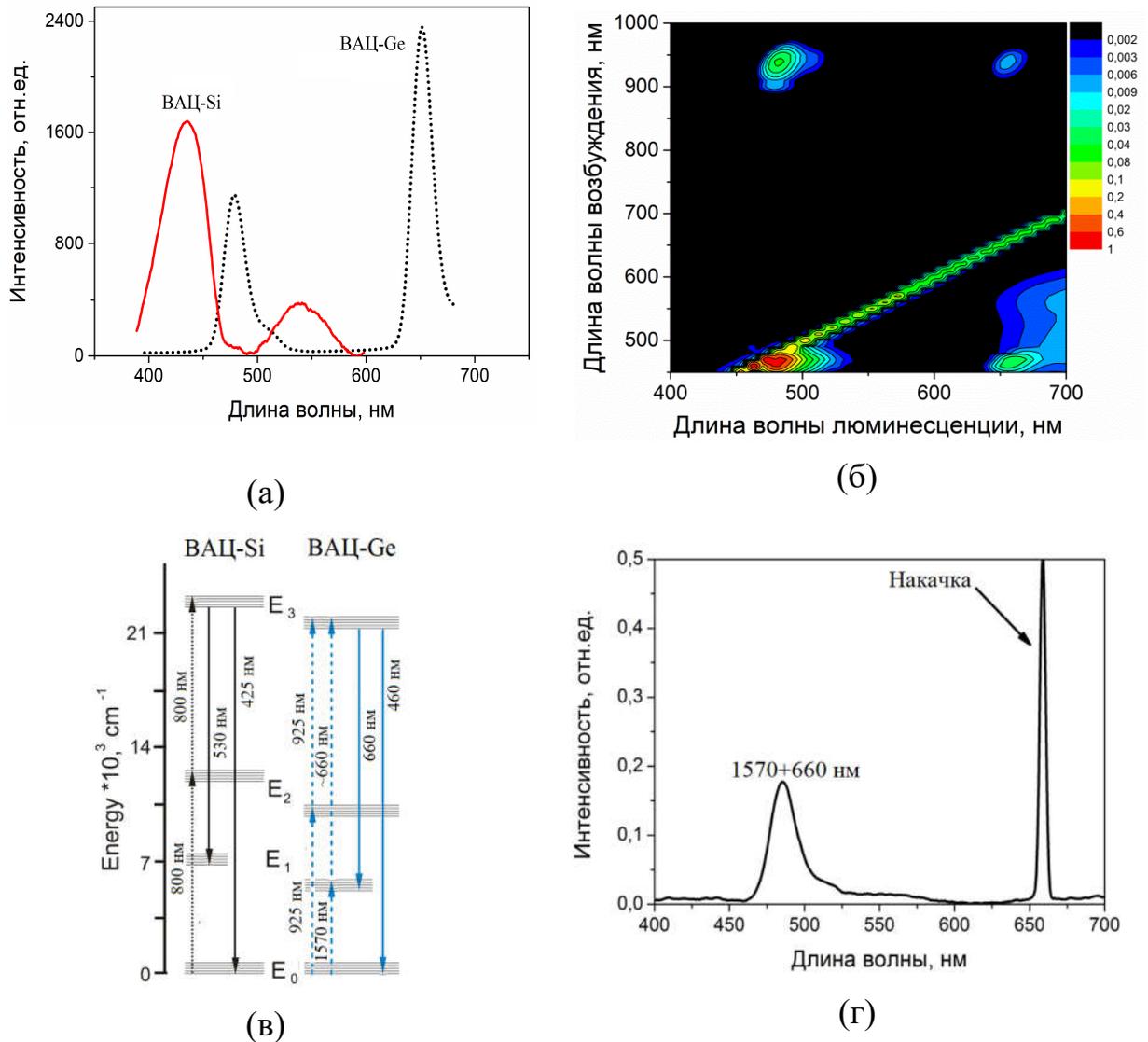


Рисунок 2.21 а) Спектр антистоксовой люминесценции ВАЦ-Si и ВАЦ-Ge при возбуждении на 800 нм и 925 нм ($T=77 \text{ K}$), соответственно; б) Графическое изображение ЕММ для световода с сердцевинкой из германосиликатного стекла с висмутом [134]; в) схематичное изображение переходов, ответственных за наблюдаемую антистоксову люминесценцию [142]; г) спектр синей люминесценции, возникающей в германосиликатном световоде с висмутом при возбуждении $\sim 660+1570 \text{ нм}$ [142].

Помимо вышеприведенных схем возбуждения ВАЦ на уровень E_3 , в данной работе реализована еще одна схема возбуждения ВАЦ на третий возбужденный энергетический уровень через промежуточный уровень E_1 .

Заключается она в том, что сначала ВАЦ поглощают кванты возбуждающего излучения с энергией около 6200 см^{-1} ($\sim 1570 \text{ нм}$), осуществляя переход в первое возбужденное состояние (уровень E_1). Затем ВАЦ, находящиеся на уровне E_1 , поглощают кванты излучения накачки с энергией 15200 см^{-1} ($\sim 660 \text{ нм}$) и переходят на вышерасположенный возбужденный уровень E_3 (Рисунок 2.21в). Подтверждением того, что ВАЦ попадают на уровень E_3 , стало появление характерной полосы синей люминесценции. Спектр синей люминесценции приведен на Рисунке 2.21г. В спектре излучения можно отчетливо наблюдать довольно узкую полосу (около 25 нм) с максимумом на длине волны 460 нм . Форма полосы и ее спектральное положение полностью коррелируют с ранее полученными результатами. Тем самым, проведенные измерения указывают на наличие верхнего уровня E_3 в схеме энергетических уровней, принадлежащей к ассоциированным с германием ВАЦ.

Несколько иная ситуация в случае Bi:SiO_2 стекла. Чтобы получить синюю люминесценцию на 420 нм , в случае кварцевого стекла при ступенчатом возбуждении необходимо использовать комбинацию излучений с длинами волн примерно 1400 нм и 580 нм . Длина волны возбуждения на 580 нм попадает в край полосы поглощения ионов двухвалентного висмута. Они в свою очередь дают интенсивную красную люминесценцию, более чем на порядок превосходящую интенсивность антистоксовой люминесценции, что не позволило осуществить ее регистрацию в этом случае.

Изучение кооперативных эффектов

Подобные эксперименты по двухступенчатому возбуждению были сделаны для световодов с сердцевиной из фосфоро- и алюмосиликатного стекла с низкой концентрацией висмута ($<0.1 \text{ вес.}\%$). На Рисунке 2.22 представлены полученные результаты. Максимумы соответствуют оптическим переходам между низкорасположенными уровнями активных центров. Для сравнения представлены также спектры оптического усиления фосфоро- и алюмосиликатных световодов. Подобие форм и спектральных положений максимумов коротковолновых полос для алюмо- и фосфоросиликатного

образцов с соответствующими параметрами спектров оптического усиления подтверждает тот факт, что антистоксова люминесценция возникает в результате излучательных переходов между энергетическими уровнями активных центров, ответственных за оптическое усиление.

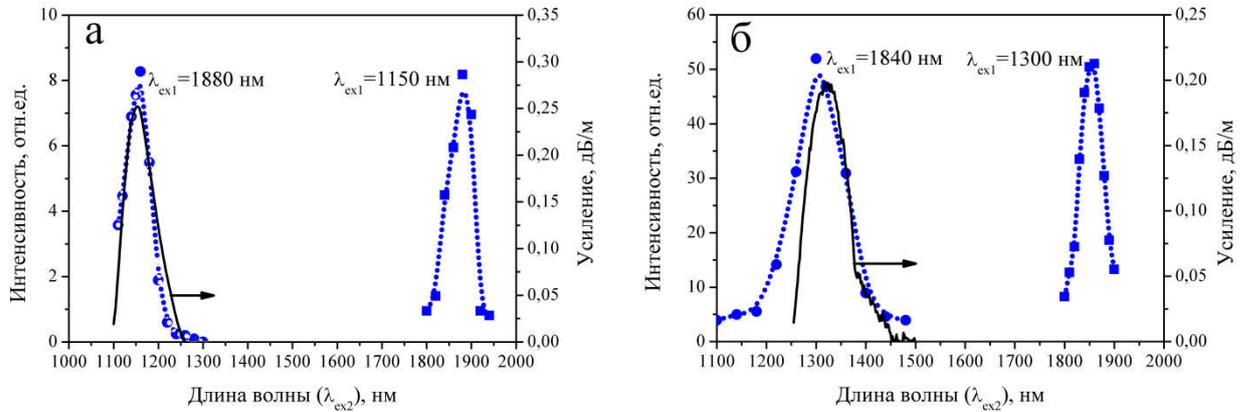


Рисунок 2.22 Спектры возбуждения антистоксовой люминесценции при двухступенчатом возбуждении (пунктирная) и спектры оптического усиления (сплошная) алюмосиликатного (а) и фосфоросиликатного (б) световодов, легированных висмутом [118].

Известно, что увеличение концентрации висмута существенным образом сказывается на оптических и лазерных характеристиках световодов, что особенно ярко проявляется в алюмосиликатных световодах. В этом случае происходит существенное возрастание ненасыщаемых потерь и снижение оптического усиления (см. Глава I). Используя селективное возбуждение, нами были предприняты попытки изучить механизмы, приводящие к таким потерям и их взаимосвязи с ВАЦ и антистоксовой люминесценцией. В качестве исследуемых образцов были выбраны одномодовые волоконные световоды с длиной волны отсечки второй моды около 1 мкм. Все световоды были вытянуты из заготовок, изготовленных методом MCVD. Сердцевина световодов составляла ~6-8 мкм в диаметре и состояла преимущественно из легированного висмутом кварцевого стекла с добавками небольшого количества 2-4 мол.% Al_2O_3 . Общая концентрация висмута во всех световодах не превосходила 0.02 ат.% (порог чувствительности измерительного оборудования). Однако алюмосиликатные

световоды, выбранные в качестве объектов исследования, при общей концентрации $Bi < 0.02$ ат.% содержали различное количество активных центров, оценка которых производилась по уровню поглощения. Помимо лазерно-активного образца А1 (один из наиболее эффективных световодов такого типа), который имел оптическое усиление при комнатной температуре и $T=77$ К (Таблица 2.3), в качестве экспериментальных образцов были выбраны световоды А2 и А3 с более высоким уровнем поглощения. Основные характеристики данных световодов приведены в Таблице 2.3. Основное различие между образцами А2 и А3 состояло в том, что образец А2 обладает оптическим усилением только при температуре 77 К, тогда как образец А3 не показывает усиления ни при $T=300$ К, ни при $T=77$ К.

Таблице 2.3 Характеристики висмутовых световодов

№	Состав, мол.%	Поглощение*, Оптическое усиление	
		дБ/м	при 300 / 77 К, дБ/м
А1	$Al_2O_3-SiO_2$ -низк. Bi	1.5	0.3 / 0.5
А2	$Al_2O_3-SiO_2$ -сред. Bi	8.6	- / 2
А3	$Al_2O_3-SiO_2$ -высок. Bi	50	- / -

* уровень поглощения приведен на длине волны 1000 нм

На Рисунке 2.23 представлены спектры антистоксовой люминесценции исследуемых световодов при одно- и двухступенчатом ИК возбуждении, полученные при $T=77$ К. Как видно, в зависимости от выбранного образца происходит видоизменение спектра антистоксовой люминесценции. В частности, для образца А1 характерным является наличие узкой полосы антистоксовой люминесценции на длине волны 750 нм, возникающей только при двухступенчатом возбуждении 1150+1880 нм.

Иная ситуация со световодом А2 – в котором наблюдается возникновение новой более широкой полосы люминесценции в области 780 нм. Для ее появления было достаточно использования одной длины волны возбуждения, в частности 1150 нм, тогда как узкая полоса на 750 нм, по-

прежнему, возникала при возбуждении излучением с двумя соответствующими длинами волн. В световоде А3 была зарегистрирована только широкая полоса антистоксовой люминесценции. Узкую полосу люминесценции в области 750 нм обнаружить не удалось. Таким образом, полученные результаты указывают на то, что, во-первых, полоса антистоксовой люминесценции в области 750 нм связана с висмутовыми центрами, ответственными за оптическое усиление и лазерную генерацию; во-вторых, при росте концентрации висмута происходит появление новых излучающих центров с более широкими полосами люминесценции, а лазерно-активные центры исчезают.

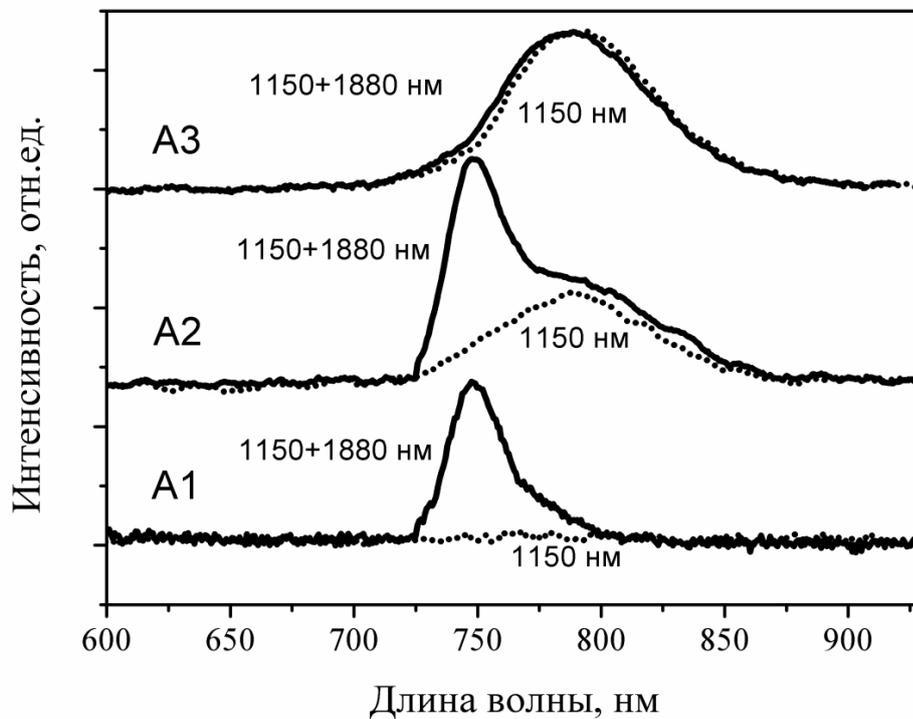


Рисунок 2.23 Спектры антистоксовой люминесценции, полученные при одно- (пунктирная линия) и двухступенчатом возбуждении (сплошная линия) при $T=77$ К, для алюмосиликатных световодов А1-А3 [118].

Для образца А3 с высоким уровнем поглощения также были измерены спектральные зависимости интенсивности широкой полосы антистоксовой люминесценции с максимумом 780 нм (одноступенчатое возбуждение) и поглощения (ESA), наводимого на 1100 нм в присутствии возбуждающего излучения на длинах волн 975, 1060, 1240 и 1460 нм. Схема измерений ESA

детально описана в работе [144]. Полученные зависимости представлены на Рисунке 2.24.

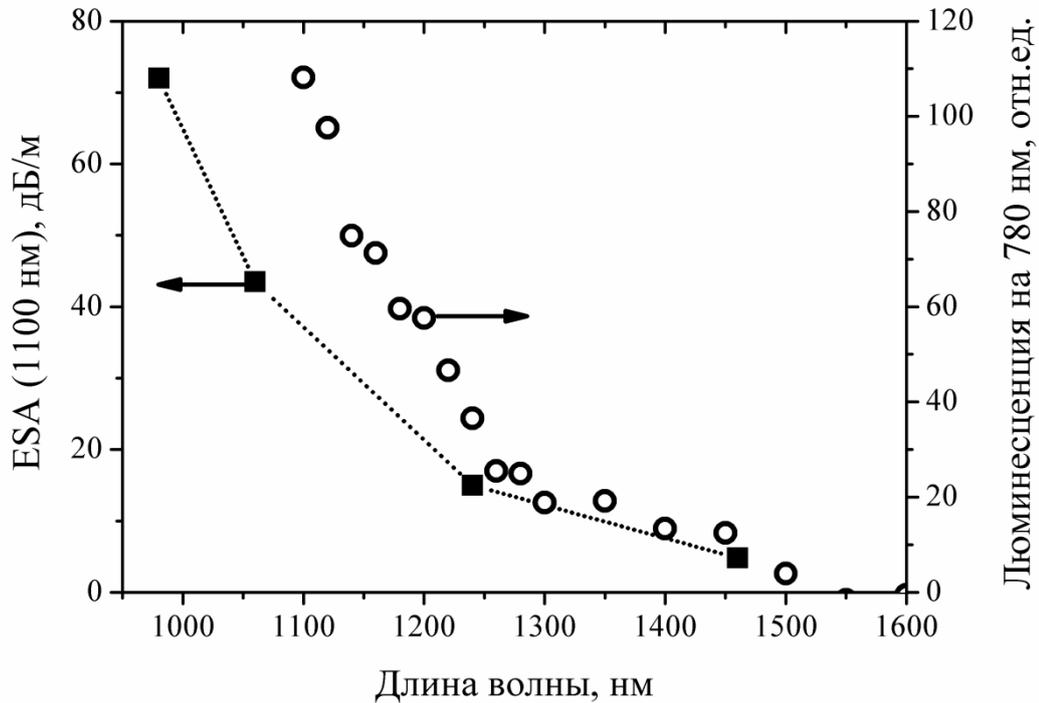


Рисунок 2.24 Интенсивность антистоксовой люминесценции на 780 нм и поглощения из возбужденного состояния на 1100 нм (ESA) при различных длинах волн накачки (Образец А3) [118].

Стоит отметить, что для всех используемых длин волн возбуждения наблюдалось возрастание поглощения, обусловленного ESA, уровень которого, также как интенсивность наблюдаемой антистоксовой люминесценции, монотонно снижался с возрастанием длины волны возбуждения. Максимальное значение наведенного поглощения составляет ~80 дБ/м при возбуждении на длине волны 975 нм. Помимо ESA, были измерены зависимости насыщения ИК люминесценции (стоксовой люминесценции), возникающей в результате перехода ВАЦ с первого возбужденного уровня на основной уровень, и антистоксовой – перехода ВАЦ со второго возбужденного уровня на основной уровень. В качестве источника накачки использовался полупроводниковый лазерный диод на 1240 нм с выходной мощностью ~300 мВт. Полученные зависимости представлены на Рисунке 2.25.

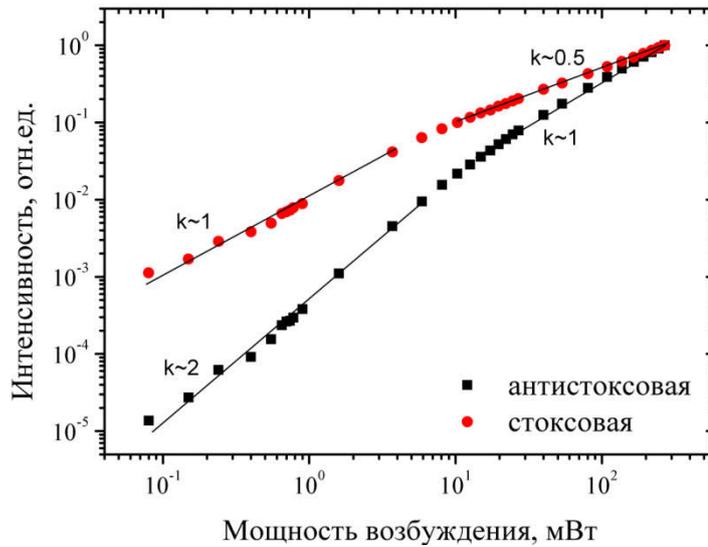


Рисунок 2.25 Зависимости интенсивности стоксовой и антистоксовой люминесценции от мощности накачки (двойной логарифмический масштаб) для световода АЗ [118].

Как видно из Рисунка 2.25, интенсивность стоксовой люминесценции растет линейно при увеличении мощности накачки до 10 мВт, а антистоксовой – квадратично. Последующее увеличение мощности накачки приводит к замедлению роста интенсивности ИК люминесценции (в двойном логарифмическом масштабе) (коэффициент~0.5), также как и антистоксовой люминесценции (коэффициент~1). Однако, насыщение ИК люминесценции не наблюдается даже при мощности накачки ~300 мВт, что в несколько раз превосходит мощность насыщения ИК люминесценции ВАЦ в световодах, используемых для получения лазерной генерации. Типичное поведение интенсивности люминесценции при наличии процессов апконверсии и ESA изучалось при помощи анализа скоростных уравнений для систем, состоящих из трех энергетических (основного и 2-х возбужденных) уровней [145].

Скоростные уравнения, описывающие изменение населенностей 1 (лазерный уровень) и 2 возбужденных уровней с учетом процесса апконверсии, имеют следующий вид:

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho \cdot \sigma_{gsa} \cdot N_{BAC} - 2 \cdot C_{up} \cdot N_1^2 - \frac{N_1}{\tau_1} \quad (2.3.1)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = C_{up} \cdot N_1^2 - \frac{N_2}{\tau_2} \quad (2.3.2)$$

где N_1 и N_2 – населенность 1 и 2 возбужденного уровней; σ_{gsa} – сечение поглощения квантов накачки активными центрами, находящимися в основном состоянии; ρ – плотность накачки; C_{up} – коэффициент, характеризующий скорость ап-конверсии; N_{BAC} – концентрация активных центров; τ_1 и τ_2 – время жизни активных центров в 1 и 2 возбужденном состоянии, соответственно.

При достижении мощности насыщения уравнения будут иметь более простой вид:

$$C_{up} \cdot N_1^2 = \frac{N_2}{\tau_2} \quad (2.3.3)$$

$$\rho \cdot \sigma_{gsa} \cdot N_{BAC} = 2 \cdot C_{up} \cdot N_1^2 + \frac{N_1}{\tau_1} \quad (2.3.4)$$

Из уравнений (2.3.3) и (2.3.4) следует:

$$N_1 \sim P, \quad N_2 \sim N_1^2 \sim P^2, \quad \text{если } 2 \cdot C_{up} \cdot N_1^2 \ll \frac{N_1}{\tau_1} \quad (2.3.5)$$

и

$$N_1 \sim P^{1/2}, \quad N_2 \sim N_1^2 \sim P, \quad \text{если } 2 \cdot C_{up} \cdot N_1^2 \gg \frac{N_1}{\tau_1} \quad (2.3.6)$$

Проводя аналогичные операции, нетрудно показать, что в случае ESA будем иметь следующие зависимости:

$$N_1 \sim P, \quad N_2 \sim PN_1 \sim P^2, \quad \text{если } \rho \cdot \sigma_{esa} \cdot N_1 \ll \frac{N_1}{\tau_1} \quad (2.3.7)$$

$$N_1 \sim const, \quad N_2 \sim PN_1 \sim P^2, \quad \text{если } \rho \cdot \sigma_{esa} \cdot N_1 \gg \frac{N_1}{\tau_1} \quad (2.3.8)$$

Таким образом, из анализа скоростных уравнений следует, что полученные зависимости насыщения люминесценции от мощности накачки характерны для оптических сред, в которых существуют интенсивные ап-конверсионные процессы. По-видимому, именно наличием ап-конверсии определяется ход зависимостей насыщения люминесценции от накачки. Полученные результаты не противоречат тому, что в такой системе, помимо ап-конверсии, может также присутствовать поглощение из возбужденного состояния. Таким образом, в световодах с высоким уровнем поглощения антистоксовая люминесценция может возникать в результате двух процессов:

ESA и ап-конверсии. Представленные на Рисунке 2.23, результаты свидетельствуют о том, что интенсивность широкой полосы антистоксовой люминесценции в области 780 нм становится выше для световодов с высоким уровнем поглощения и не наблюдается в световодах с низким уровнем поглощения. Таким образом, широкая полоса антистоксовой люминесценции, наблюдаемая в световодах с поглощением примерно от 10 дБ/м на длине волны 1000 нм, вероятно, обусловлена процессом ап-конверсии в новых центрах, отличных от лазерно-активных центров, формирующихся в низкоконцентрированных световодах.

О структуре активного центра люминесценции

Опубликовано большое количество работ (основные обзоры [146, 147] и ссылки в них) по изучению свойств висмутсодержащих материалов, в которых выдвигались самые разные предположения о структуре активного центра, связанного с висмутом. В заключение данного раздела хотелось бы высказать наше мнение о возможной структуре висмутовых активных центров.

Исходя из результатов большинства опубликованных работ и проделанных исследований, стало понятно, что структура оптического центра является достаточно сложной. Основные модели, в основе которых заложено участие одиночного иона висмута, не нашли должного подтверждения, поскольку имеются экспериментальные результаты о том, что структурные особенности стеклянной матрицы играют важную роль в формировании активных центров.

К настоящему времени выработана условная классификация висмутовых активных центров, каждый из которых обладает исключительно присущими ему полосами люминесценции и возбуждения, положение которых определяется химическим составом стекла, в частности основной легирующей примесью (Al, Ge, P). Показано общее сходство диаграмм энергетических уровней активных центров, формирующихся в фосфо-, германосиликатном и чисто кварцевом стеклах с висмутом. Это, вероятно,

обусловлено тем, что структура сетки стекла преимущественно состоит из тетраэдров, а введение легирующих добавок приводит к локальному искажению структуры, что проявляется в изменении энергии оптических переходов.

По нашему мнению висмутовый активный центр представляет собой комплекс, состоящий из иона висмута и кислородно-дефицитного дефекта сетки стекла. Данное предположение нашло подтверждение в работах В.О. Соколова и др. [148, 140], где показано хорошее совпадение результатов по определению энергий уровней ВАЦ и экспериментальных данных. Забегая немного вперед, важно отметить, что в процессе выполнения исследований в данной области был получен большой объем разных экспериментальных данных (в частности, для германосиликатных световодов), указывающих на то, что в качестве структурного дефекта, участвующего в формировании активного центра, выступает германиевый кислородно-дефицитный центр (GeODC(II)).

Что касается степени окисления иона висмута, входящего в активный центр, то ясного представления до сих пор нет. Однако сейчас не осталось сомнений в том, что это восстановленный ион висмута, степень окисления которого ниже $3+$.

2.4 Влияние содержания легирующих добавок и технологических параметров на оптические свойства германосиликатных висмутовых световодов

Классификация висмутовых активных центров в некоторой степени упростила анализ характеристик разрабатываемых световодов, что важно с точки зрения получения световодов с требуемыми свойствами. Теперь каждый активный центр ассоциируется с конкретными полосами поглощения и люминесценции, что является важным шагом с целью дальнейшего усовершенствования имеющихся световодов и создания новых типов лазерных сред на их основе.

Важно отметить, что при изучении фосфорогерманосиликатных световодов было показано сосуществование нескольких типов активных центров в сердцевине активного световода, а именно ВАЦ-Ge и ВАЦ-Si или ВАЦ-P и ВАЦ-Si.

В одной из ранних наших работ [8] была продемонстрирована длинноволновая генерация (в области 1550 нм) в фосфорогерманосиликатном световоде с висмутом при накачке на 925 нм, которая может относиться к ВАЦ-Ge. Однако, дальнейших исследований не проводилось.

Детальный анализ спектрально-люминесцентных свойств световодов с сердцевиной из германосиликатного стекла, легированного висмутом, показал, что такие световоды являются многообещающими средами для получения оптического усиления в области 1600-1800 нм. Для разработки эффективных лазерных сред, генерирующих оптическое излучение в вышеуказанной области, было проведено систематическое исследование свойств германосиликатных световодов, легированных висмутом. С этой целью была создана серия световодов с сердцевиной из германосиликатного стекла с различным содержанием оксида германия от 20 до 95 мол.%. При изучении таких световодов, в первую очередь, обращалось внимание на изменение интенсивности полосы поглощения в области 1650 нм, поскольку она ассоциировалась с количеством формирующихся ВАЦ-Ge. Спектры поглощения серии разработанных световодов представлены на Рисунке 2.26. Видно, что при увеличении концентрации оксида германия происходит относительное возрастание полосы с максимумом ~1650 нм. Необходимо отметить, что скорость роста данной полосы различна в зависимости от диапазона концентраций: от 5 до 50 мол.% GeO_2 – интенсивность полосы поглощения увеличивается с ~0.05 до 1 (относительно полосы поглощения на 1400 нм), тогда как от 50 до ~100 мол.% всего до 1.25. Этому можно найти объяснение, принимая во внимание, что для формирования активного центра требуется германиевый кислородно-дефицитный дефект GeODC (см. раздел

2.4). При изготовлении заготовки используются высокие температуры ($T \sim 1800-2000$ °C), и, как правило, инертная атмосфера, то есть восстановительные условия. По этой причине в стеклянной матрице происходит конкуренция за кислород между кремнием и германием для перехода в наиболее стабильное состояние. Поскольку энергия связи Si-O превышает энергию связи Ge-O, то формирование GeODC происходит активнее, чем SiODC. Такая ситуация сохраняется до того момента пока концентрация GeO_2 не превысит SiO_2 . В таком случае повышается вероятность конкуренции между двумя атомами Ge, что очевидно приведет к снижению скорости формирования соответствующих дефектов.

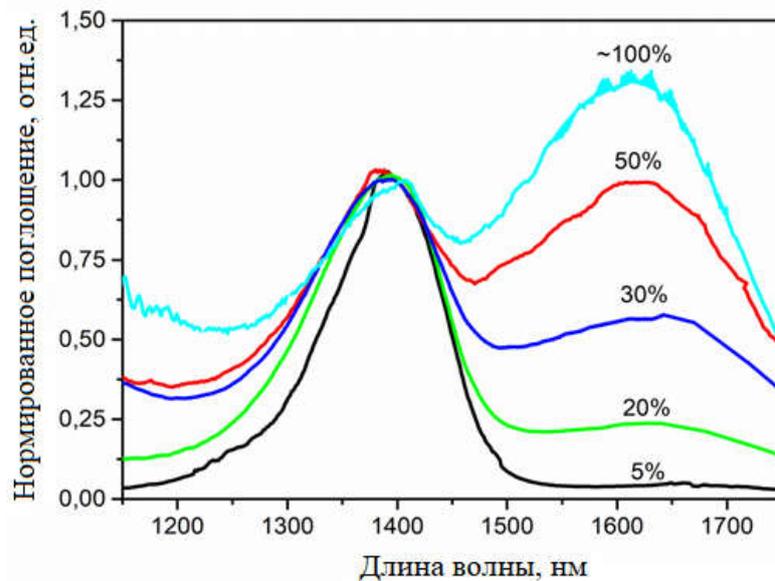


Рисунок 2.26 Спектры поглощения $x\text{GeO}_2 - (100-x)\text{SiO}_2$ световодов ($x=5, 20, 30, 50$ и $\sim 100\%$), легированных висмутом [120].

Таким образом, как и ожидалось, наибольшее количество активных центров образуется в световодах с сердцевиной состава $5\text{SiO}_2 - 95\text{GeO}_2$ (мол.%). Однако, создание высококачественных световодов такого типа сопряжено с технологическими сложностями, обусловленных различиями в коэффициентах термического расширения германатной сердцевины и кварцевого стекла, из которого изготовлена оболочка световода. В результате это приводит к росту оптических потерь и искажению геометрических параметров (например, эллиптичность сердцевины) световодов. Кроме того,

возникают высокие потери на стыковке таких световодов со стандартными волоконными световодами из-за сильной разницы в диаметрах полей мод. Принимая во внимание спектрально-люминесцентные характеристики световодов, а также вышеперечисленные особенности такого типа световодов, было определено, что наиболее оптимальным составом стеклянной матрицы является $\sim 50\text{GeO}_2 - \sim \text{SiO}_2$. Ниже будут подробнее рассмотрены свойства легированных висмутом световодов такого химического состава.

На Рисунке 2.27 изображен обзорный спектр поглощения высокогерманатного световода, легированного висмутом с содержанием $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ вес.%, в широком спектральном диапазоне от ~ 200 до 1800 нм. Спектр поглощения состоит из совокупности характерных полос, которые относятся к ВАЦ-Ge (обозначены 1) и ВАЦ-Si (обозначены 2). Кроме полос ИК активных центров можно наблюдать полосы в УФ и видимой области с максимумами на 240 нм, слабое плечо на 330 нм, 550 и 700 нм. Появление первой пары полос поглощения обусловлено наличием GeODC(II) в стеклянной матрице. Вторая пара полос может быть связана с формированием ВАЦ, ассоциированных с фосфором. Малые концентрации фосфора могут присутствовать в сердцевине заготовки как результат его диффузии из фтор-фосфорсодержащего кварцевого стекла, наносимого в процессе изготовления, перед нанесением слоев сердцевины. На данном графике также изображены экспериментально измеренные значения ненасыщаемых оптических потерь на различных длинах волн. Для этого были измерены зависимости изменения оптического поглощения от поглощенной мощности лазерного излучения. Типичная зависимость для длины волны 1550 нм приведена на Рисунке 2.27б. Видно, что при увеличении мощности накачки происходит снижение оптического поглощения, оптическая среда просветляется. При достижении мощностей выше 3 мВт потери практически не изменяются (режим насыщения).

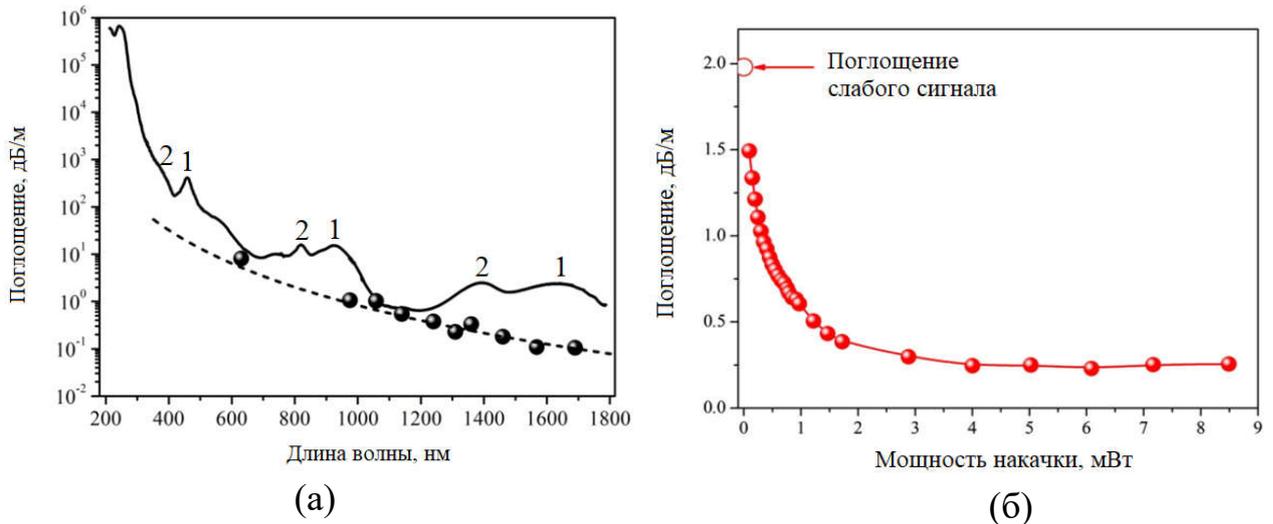


Рисунок 2.27 а) Спектр поглощения легированного Вi световода с сердцевиной из $\sim 50\text{GeO}_2\text{-}50\text{SiO}_2$ (мол.%). Экспериментально полученные величины ненасыщаемых потерь указаны шарами. б) Зависимость оптического поглощения от поглощенной мощности лазерного излучения на 1550 нм [120].

Именно, остаточный уровень потерь (при мощностях накачки выше мощности насыщения) определяет величину ненасыщаемых потерь в световоде. В данном случае величина ненасыщаемых потерь составляет $\sim 12\%$ от общего уровня поглощения. Следует отметить, что уровень ненасыщаемых потерь примерно на порядок выше, чем уровень собственных потерь нелегированной стеклянной матрицы (в области 1600 нм). Из Рисунка 2.27 видно, что величина ненасыщаемых потерь монотонно увеличивается в коротковолновую область.

Известно, что ненасыщаемое поглощение легированных висмутом волокон значительно увеличивается с общим содержанием Вi. Для изучения влияния общей концентрации Вi на величину активного поглощения (концентрацию активных центров) ВАЦ-Ge и ненасыщаемого поглощения была изготовлена серия световодов $50\text{GeO}_2 - 50\text{SiO}_2$, легированных висмутом в диапазоне концентраций от $2 \cdot 10^{-3}$ до $30 \cdot 10^{-3}$ вес.%.

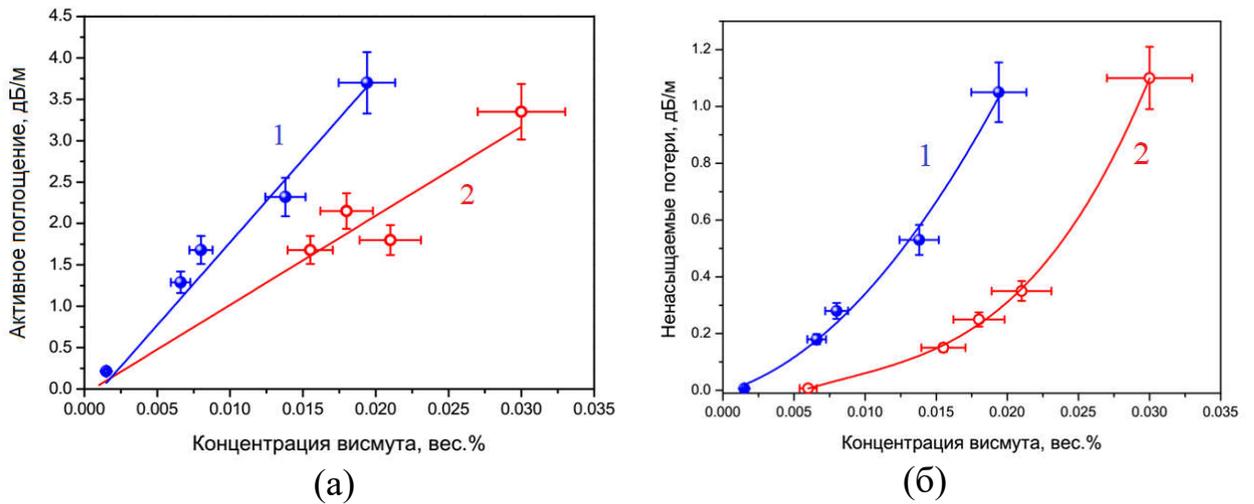


Рисунок 2.28 Зависимости поглощения висмутовых активных центров, ассоциированных с германием, (а) и ненасыщаемых потерь (б) от концентрации висмута в сердцевине световода. Экспериментальные данные получены для серий висмутовых световодов, изготовленных с различной температурой 1800 (1) и 1880 (2) °С спекания пористых стеклообразных слоев, содержащих висмут [124].

Концентрация висмута в стекле сердцевины преформ определялась методами атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, которая проводилась в Институте химии высокочистых веществ РАН (г. Н. Новгород). Величина поглощения, принадлежащая висмутовым активным центрам, рассчитывалась путем вычитания величины ненасыщаемого поглощения из поглощения малого сигнала на длине волны 1650 нм. Полученные зависимости показаны на Рисунке 2.28. Видно, что поглощение ВАЦ растет линейно с ростом концентрации висмута. Обратная ситуация с концентрационными зависимостями ненасыщаемого поглощения, которые описываются исключительно степенными функциями с показателями больше 1. Важно отметить, что при увеличении температуры спекания пористого слоя на фоне заметного уменьшения количества ВАЦ происходит существенное снижение ненасыщаемых потерь. Полученные значения экспериментальных данных совпадают с хорошей точностью независимо от атмосферы, используемой при осаждении висмута (окислительной (O_2), инертной (He) или восстановительной ($He+H_2$)). Это

позволяет предположить, что в стекло входит висмут в сильно восстановленном состоянии. Данное предположение подтверждается проведенными расчётами температурных зависимостей равновесного состава газовой смеси в зоне реакции бромида висмута с кислородом (Рисунок 2.29).

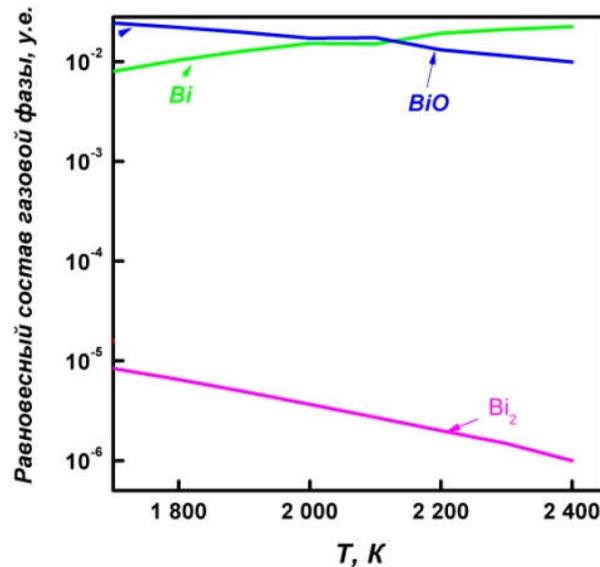


Рисунок 2.29 Зависимость равновесного состава газовой смеси от температуры.

Расчёты проводились методом минимизации энергии Гиббса с помощью специального программного модуля в диапазоне температур 1700-2500К. Исследуемая область температур приблизительно соответствует температурным условиям MCVD процесса. Видно, что в условиях MCVD процесса происходит образование, примерно в равных долях, низшего оксида висмута BiO и элементарного висмута, а также димера Bi₂. Висмут в высшей степени окисления в этих условиях не образуется. Таким образом, висмут, введенный в чистое или легированное кварцевое стекло методом химического осаждения из газовой фазы, может присутствовать в матрице только в виде низших окислов или в элементарном виде. Анализ экспериментально полученной зависимости величины ненасыщаемого поглощения от концентрации висмута в стекле подтверждает, что вероятным источником ненасыщаемых потерь являются кластеры висмута. Снижение интенсивности ненасыщаемых потерь с ростом температуры синтеза висмутсодержащего стекла может объясняться уменьшением содержания

димеров висмута в равновесной газовой смеси с ростом температуры синтеза (Рисунок 2.29).

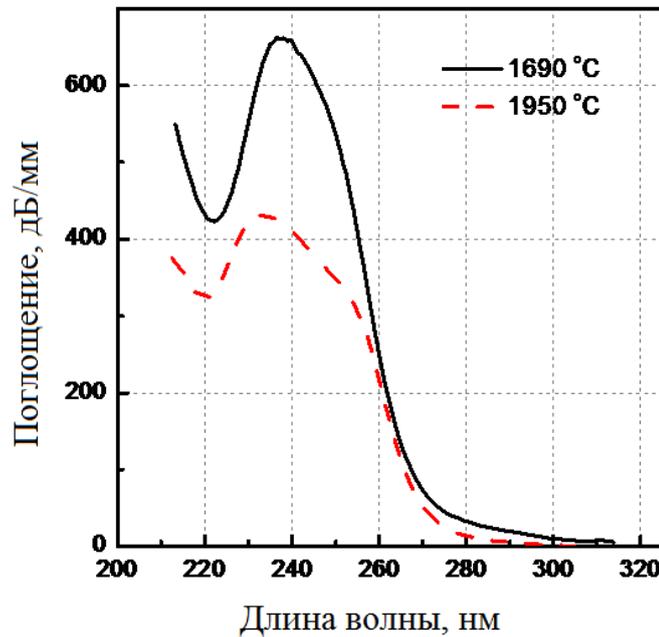


Рисунок 2.30 Спектр поглощения германиевых кислородно-дефицитных центров в германосиликатных световодах, полученных при различных температурах синтеза заготовки.

Необходимо также отметить, что при повышении температуры синтеза интенсивность поглощения ВАЦ также снижается, что не согласуется с расчетными данными. Однако наблюдаемое поведение может быть обусловлено снижением концентрации кислородно-дефицитных дефектов в стекле. Доказательством последнего утверждения, служит рост УФ полосы на 244 нм, характерной для GeODC(II) в световодах, полученных при более низких температурах синтеза (Рисунок 2.30).

Возвращаясь к обсуждению концентрационных зависимостей поглощения ВАЦ и ненасыщаемых потерь, важно отметить тот факт, что существуют две области, где: 1) скорость роста поглощения, обусловленного ВАЦ, сопоставима или превышает скорость роста ненасыщаемых потерь; 2) скорость роста ненасыщаемого поглощения больше аналогичной для поглощения ВАЦ. Исходя из этого, становится очевидным, что существует оптимальная концентрация висмута, превышение которой нецелесообразно,

т.к. начинается преимущественное образование комплексов висмута, увеличивающих ненасыщаемые потери.

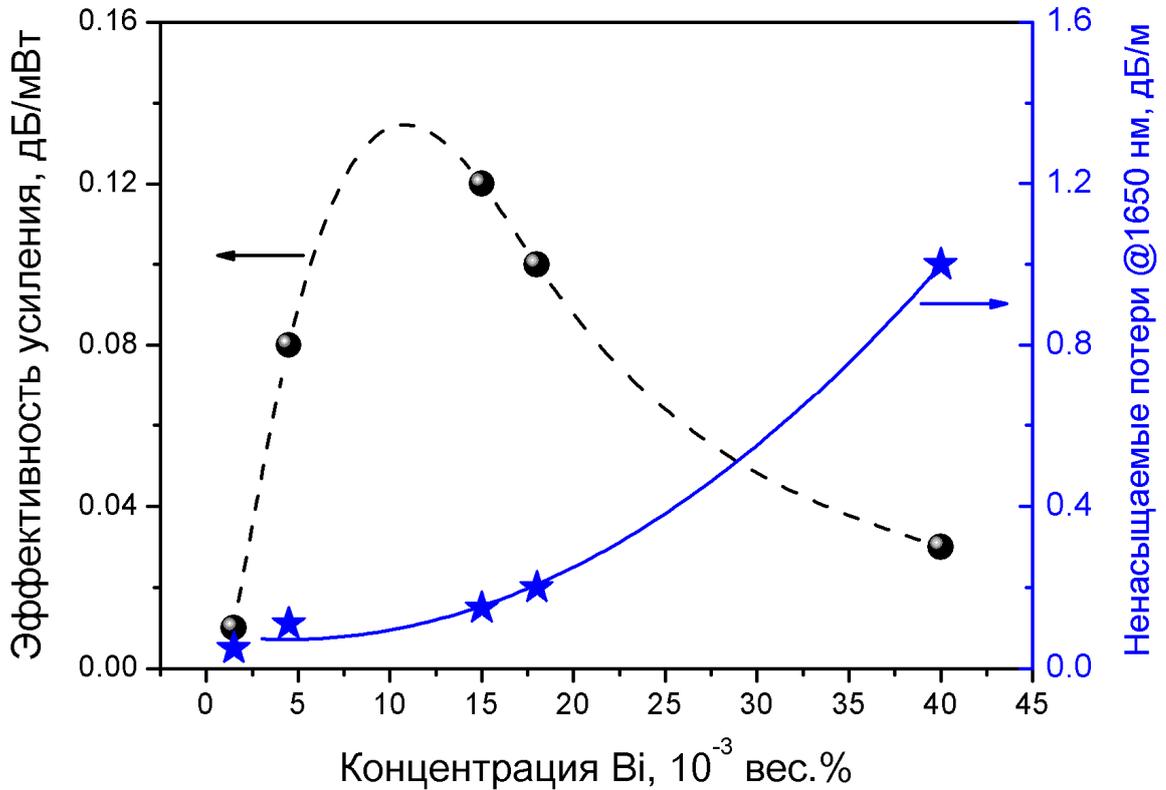


Рисунок 2.31 Эффективность оптического усиления в области 1700 нм (шарики) и ненасыщаемое поглощение (звезды) от концентрации висмута [120].

Этот факт непосредственно продемонстрирован на Рисунке 2.31, где приводится измеренная зависимость эффективности оптического усиления в области 1700 нм для ряда висмутовых световодов от концентрации висмута. Видно, с ростом концентрации висмута эффективность усиления монотонно повышается до величины 0.12 дБ/мВт. При этом не наблюдается существенного увеличения ненасыщаемых потерь. Дальнейшее повышение концентрации висмута приводит к резкому снижению эффективности усиления. Таким образом, существует оптимальное содержание висмута, которое очевидно зависит от условий изготовления, в частности температуры синтеза. В нашем случае оптимальное (максимальное) значение концентрации висмута в разработанных световодах такого типа составляет ≈ 0.01 вес.%

2.5 Выводы к Главе II.

1. Проведено систематическое комплексное исследование спектрально-люминесцентных и абсорбционных характеристик легированных Вi волоконных световодов с сердцевиной на основе кварцевого стекла с добавками легирующих элементов: фосфора, германия и алюминия. Экспериментально показано, что в отличие от фосфоросиликатных световодов, в алюмосиликатных световодах с висмутом, обладающих высоким уровнем поглощения в ИК области (более 2 дБ/м в области 1 мкм) происходят процессы, приводящие к исчезновению лазерно-активных центров и формированию новых излучающих в ИК области центров. Для таких центров характерным является наличие широких полос люминесценции и интенсивных процессов апконверсии.
2. Впервые в мире разработана и исследована новая активная среда с полосой оптического усиления в области длин волн 1600 – 1800 нм на основе легированных Вi волоконных световодов с высоким содержанием оксида германия (выше 40 мол.%).
3. Получены концентрационные зависимости поглощения, обусловленного активными центрами, и ненасыщаемых потерь. Показано, что зависимость поглощения висмутовых активных центров описывается линейным законом роста, в отличие от ненасыщаемых потерь, для которых характерны нелинейные зависимости.
4. Установлено, что одним из важнейших технологических факторов, оказывающих существенное влияние на эффективность световодов, является температура спекания пористых стеклообразных слоев, содержащих висмут. Показано, что с ростом температуры с 1800 до 1900 °С происходит улучшение усилительных свойств световодов.

ГЛАВА III. ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ВИСМУТОВЫХ СВЕТОВОДАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО И ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЙ [[117](#), [149](#), [150](#), [151](#), [152](#), [153](#), [154](#), [155](#), [156](#), [157](#), [158](#)]

В данной главе будут рассмотрены впервые обнаруженные оптические явления (фотообесцвечивание активных центров и явление фотопотемнения) в висмутовых волоконных световодах, которые возникают при воздействии на них лазерного и ионизирующего излучения. Кроме того, будут изложены результаты по влиянию температурной обработки на спектрально-люминесцентные свойства висмутовых световодов.

3.1 Лазерно-индуцированное обесцвечивание висмутовых активных центров

Явление фотообесцвечивания заключается в разрушении активных центров, сопровождающееся снижением интенсивности полос поглощения и люминесценции, характерных для данного типа центров. Первое наблюдение явления фотообесцвечивания висмутовых активных центров было описано в работе [[116](#)]. Данное явление возникало в высокогерманатных световодах, легированных висмутом, при облучении лазерным излучением УФ диапазона (244 нм). На Рисунке 3.1 показаны спектры люминесценции, характерной для легированных висмутом высокогерманатных световодов, до и после облучения излучением с длиной волны 244 нм. На вставке приведена зависимость интенсивности данной люминесценции от поглощенной дозы лазерного излучения. Видно, что интенсивность люминесценции монотонно снижается при увеличении дозы облучения. После первых результатов возникла необходимость в изучении механизма данного явления и определению стойкости активных центров к лазерному излучению, в том числе и к собственному. Ответ на них, безусловно, важен с практической (для создания стабильно работающих оптических устройств), а также с

научной точки зрения (для углубления знаний о структуре активного центра и процессах, протекающих в таких материалах). Это послужило поводом для проведения детальных исследований в данном направлении. Следует отметить, что в данном направлении параллельно занимается коллектив, состоящий из зарубежных ученых различных научных учреждений University of New South Wales (Sydney, Australia), Fudan University (Shanghai, China), Harbin Engineering University (Harbin, China) [159, 160].

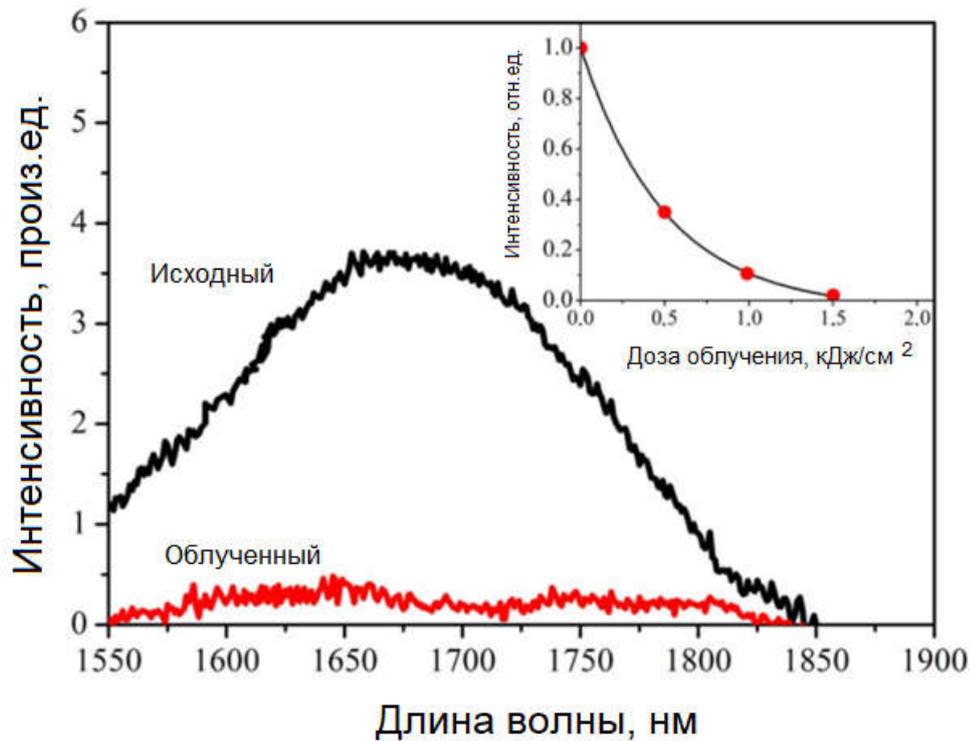


Рисунок 3.1 Спектры люминесценции исходного и облученного излучением с длиной волны 244 нм высокогерманатного световода с висмутом. На вставке показано изменение интенсивности люминесценции от дозы облучения [117].

Результаты последующих экспериментов показали, что фотообесцвечивание ВАЦ может также возникать при воздействии лазерного излучения на длине волны 532 нм. Большая часть экспериментов по изучению фотообесцвечивания была проведена с помощью данного лазерного излучения. Сначала были изучены абсорбционные характеристики ВАЦ при воздействии лазерного излучения. Для этого проводились измерения спектров пропускания широкополосного излучения слабой интенсивности от галогенной лампы DH 2000 Mikropack через отрезок

активного световода в процессе лазерного облучения. Схема измерений приведена на Рисунок 3.2. Она состояла из 2-х конфигураций. Конфигурация 1 использовалась для измерения спектров пропускания света, проходящего через отрезок активного световода, которые осуществлялись с помощью оптического спектроанализатора. Конфигурация 2 требовалась для облучения висмутовых световодов. В качестве источника излучения на 532 нм использовался коммерчески доступный твердотельный Nd:YAG лазер, оборудованный кристаллом для удвоения частоты излучения. Излучение данного лазера с помощью линзы вводилось в сердцевину стандартного телекоммуникационного световода (SMF), который, при помощи сварного соединения, стыковался с активным световодом. Интенсивность лазерного излучения на 532 нм в сердцевине активного световода могла контролируемо варьироваться в пределах от 0.6 до ~ 1.2 МВт/см². Кроме того, в отдельных экспериментах в конфигурации 2 использовался полупроводниковый лазерный диод с излучением на длине волны 1550 нм (см. далее).

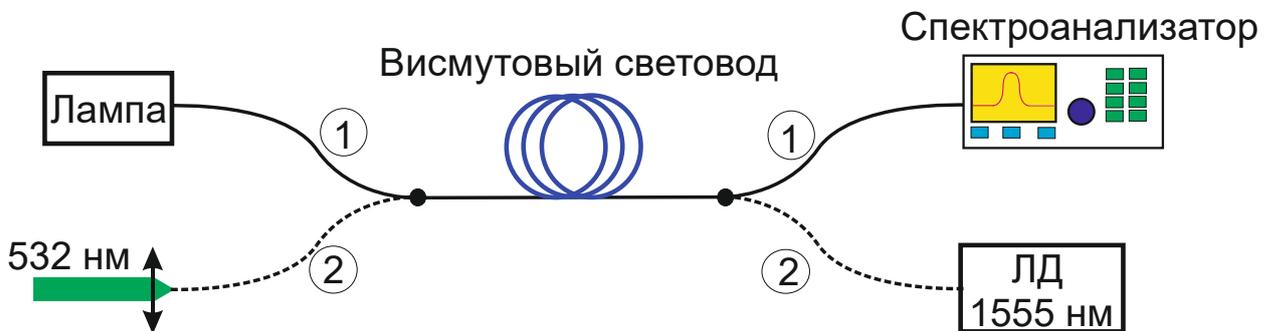


Рисунок 3.2 Схема измерений спектров пропускания световода с сердцевинной из высокогерманатного стекла, легированного висмутом, в процессе облучения. Конфигурация 1 – измерение спектров пропускания; Конфигурация 2 – облучение лазерным излучением. Кружки – места сварных соединений

Следует подчеркнуть, что переход от конфигурации 1 к 2 состоит только в необходимости изменения сварного соединения между двумя стандартными телекоммуникационными световодами SMF-SMF. Потери на сварном соединении таких световодов не превосходят 0.1 дБ/м, а потому искажения, связанные с переходом между конфигурациями 1 и 2, были пренебрежимо

малы. Процесс измерений заключался в регистрации спектров пропускания широкополосного излучения через отрезок активного световода, который облучался в течение заранее заданного промежутка времени. В качестве экспериментальных образцов были выбраны световоды, характеристики которых приведены в Таблице 3.1. Следует отметить, что одним из исследуемых световодов был выбран световод с сердцевиной из 50GeO_2 - 50SiO_2 стекла, нелегированного висмутом.

Таблица 3.1 Обозначение и характеристики исследуемых световодов.

№	Состав стекла сердцевины	Диаметр сердцевины, мкм	λ_c , мкм	Поглощение на 1650 нм, дБ/м
1	50GeO_2 - 50SiO_2	2.1	~1.1	0.05
2	50GeO_2 - $50\text{SiO}_2:\text{Bi}$	2.2	~1.1	2.2
3	95GeO_2 - $5\text{SiO}_2:\text{Bi}$	2.1	~1.5	3.0
4	50GeO_2 - $50\text{SiO}_2:\text{Bi}$	~2	~1.1	4

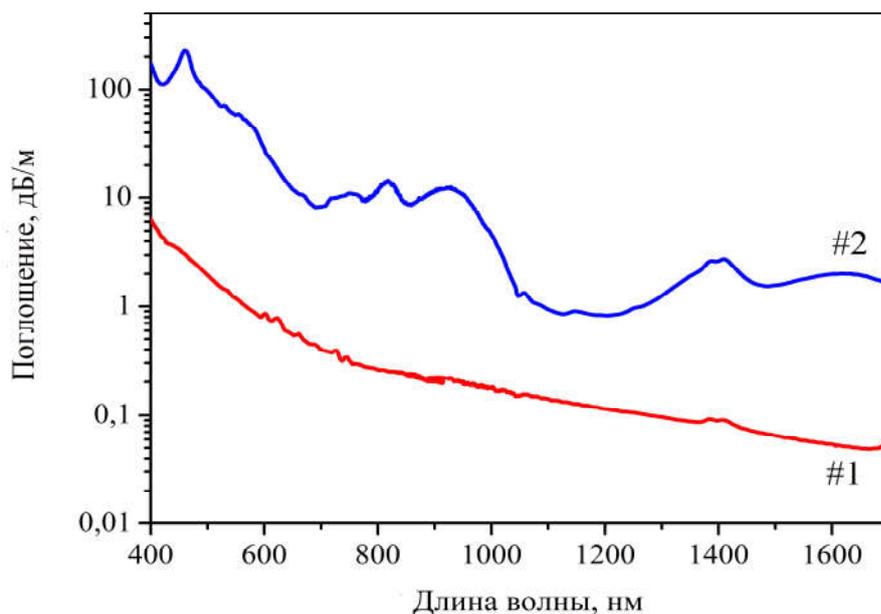


Рисунок 3.3 Спектры поглощения световодов #1 (без висмута) и #2 [149]

На Рисунке 3.3 изображены спектры поглощения образцов №1 и №2. Видно, что нелегированный световод не имеет полос поглощения в спектральной области 400 – 1700 нм, тогда как в спектре поглощения образца №2 наблюдается совокупность полос, принадлежащих различным активным центрам, связанным с висмутом. Следует также отметить, что минимальный уровень оптических потерь в нелегированном световоде составляет ~0.03 дБ/м на длине волны 1650 нм, что, как указано в Разделе 2.5, примерно на порядок ниже, чем уровень ненасыщаемых потерь в легированном висмутом световоде.

На Рисунке 3.4 показаны спектральные зависимости изменения пропускания световодов №1 и №2 после облучения лазерным излучением на 532 нм (~ 1 МВт/см²) в течение 1 ч. Полученные зависимости были вычислены из экспериментально полученных спектров пропускания световода до и после облучения согласно соотношению:

$$\Delta T(\lambda, t) = -\frac{10}{L} \times \text{Log} \left(\frac{T(\lambda, t)}{T(\lambda, 0)} \right) \quad (3.1.1)$$

где L – длина отрезка активного световода, используемого в эксперименте, $T(\lambda, t)$ – величина оптического пропускания через промежуток времени t после начала облучения.

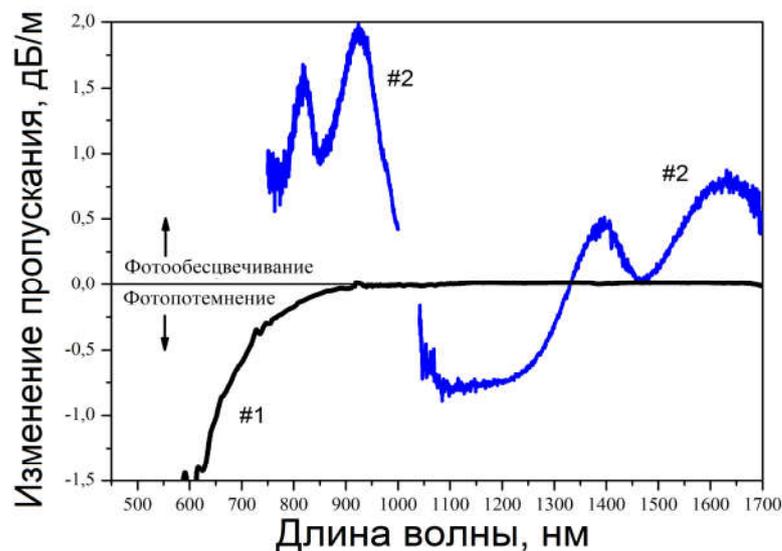


Рисунок 3.4 Спектральные зависимости изменения пропускания световодов №1 и №2 после облучения лазерным излучением на 532 нм (~ 1 МВт/см²) в течение 1 ч [149].

Из приведенного графика видно, что вид полученных зависимостей сильно отличается друг от друга. Следует обратить внимание, что существуют области, где $\Delta T(\lambda, t) < 0$ (области потемнения) и $\Delta T(\lambda, t) > 0$ (области просветления). Основные изменения в нелегированном световоде связаны с наведением оптического поглощения в видимой области, что, по-видимому, обусловлено преобразованием структурных дефектов сетки стекла [161]. Фотоиндуцированные изменения в волокне, легированном V_i (образец № 2) наблюдаются во всей области измерений (800 – 1700 нм). Фотопросветление, т.е. увеличение пропускания, происходит в спектральной области 1370 – 1800 нм и 750-1000 нм, где расположены основные полосы поглощения висмутовых активных центров (Рисунок 3.5а). Кроме того, существует спектральная область 1000-1370 нм, в которой происходит фотопотемнение. В отличие от фотопросветления, фотопотемнение происходит в спектральных областях, где ВАЦ в германосиликатных волокнах не имеют полос излучения и поглощения. Это свидетельствует о различной природе протекающих процессов. Детальный анализ динамик процессов фотопросветления и фотопотемнения подтверждает этот факт (Рисунок 3.5б).

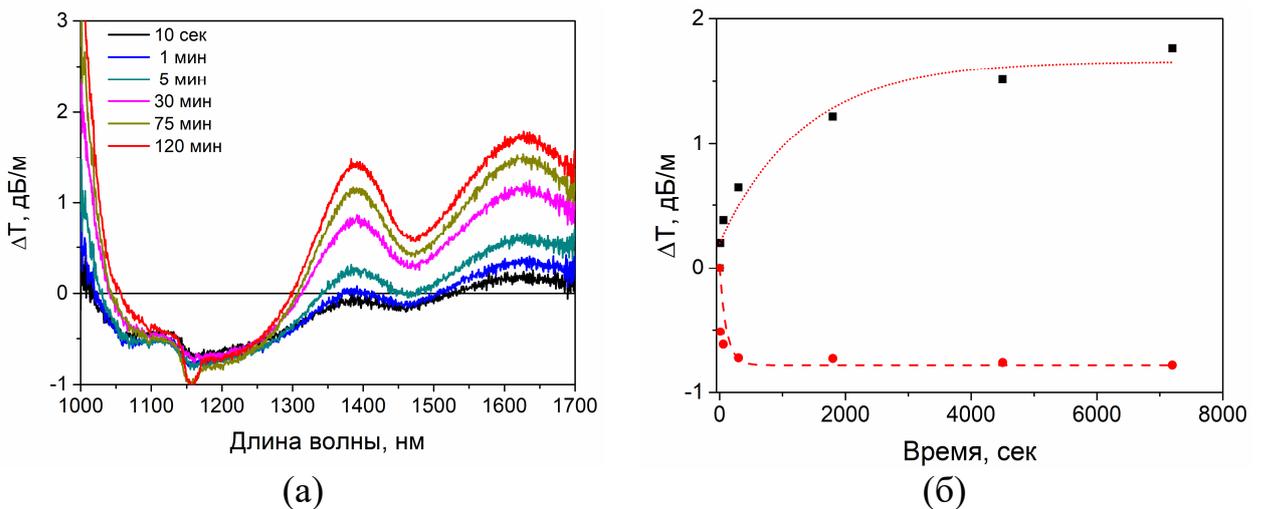


Рисунок 3.5 а) Вид спектральных зависимостей изменения пропускания (световод №2) для различного времени облучения [149]; б) временные зависимости изменения пропускания на длине волны 1200 (кружки) и 1650 нм (квадраты).

Видно, что отличие скоростей процессов составляет примерно порядок величины. Далее в данном разделе будут изложены экспериментальные результаты, касающиеся процесса фотообесцвечивания ВАЦ. Дополнительные экспериментальные данные по фотопотемнению будут приведены в Разделе 3.3 при рассмотрении влияния ионизирующего излучения на оптические свойства световодов.

Для описания поведения интенсивности полос поглощения, принадлежащих ВАЦ, была использована stretched exponential function (формула 3.1.2), которая, как правило, применяется в случае фотоиндуцированных процессов в стеклообразных материалах, в частности, процессов фотопотемнения Yb и Tm-легированных волоконных световодов [162], а также фотопросветления GeODC(II) [67].

$$\Delta T(t) = A \cdot \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right) \right) \quad (3.1.2)$$

где A – величина пропускания в режиме насыщения, β ($0 \leq \beta \leq 1$) – параметр подгонки и τ – характерное время фотопросветления.

Величина $(1/\tau)$ может рассматриваться как скорость фотообесцвечивания висмутовых активных центров.

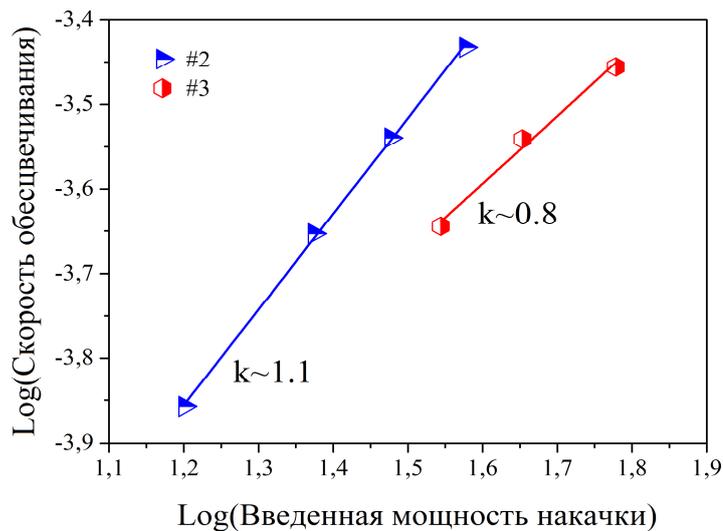


Рисунок 3.6 Скорость фотопросветления полосы поглощения с максимумом на 1700 нм от введенной мощности излучения на 532 нм (двойной логарифмический масштаб) [149].

На Рисунке 3.6 приведены зависимости скорости фотопросветления полосы поглощения от введенной мощности излучения. Полученные зависимости можно аппроксимировать линейными функциями с коэффициентом k близким к 1. Однако основываясь на этих данных, нет возможности определить количество квантов с длиной волны 532 нм, принимающих участие в процессе фотопросветления. Это связано с тем, что для получения величин коэффициентов пропускания в областях $\lambda > 1000$ нм требуются отрезки световодов длиной не менее 2 м (из-за низкого поглощения ВАЦ). Величина поглощения на 532 нм на порядок превосходит аналогичное значение в ИК области, что приводит к сильной неравномерности излучения на 532 нм по длине активного световода.

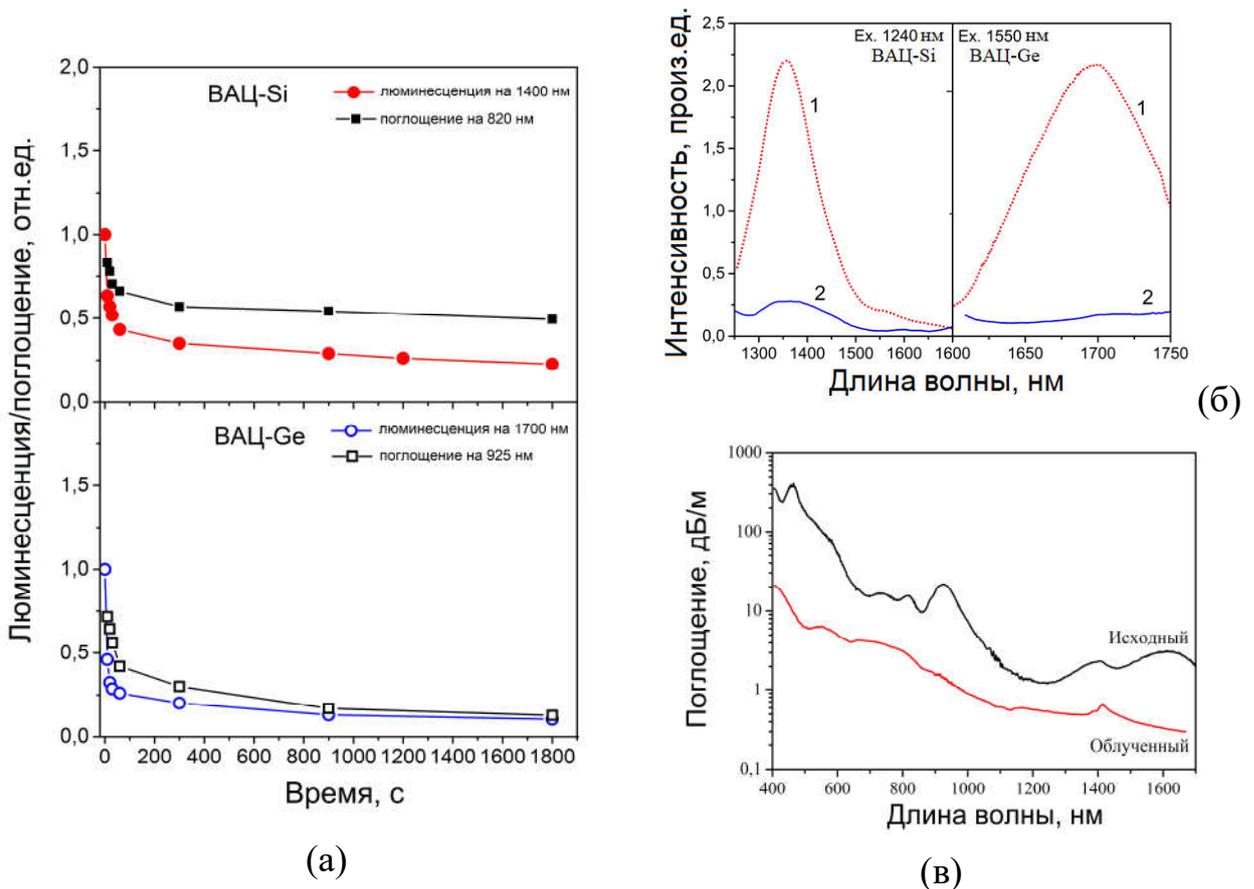


Рисунок 3.7 а) Динамика изменения интенсивностей полос поглощения и люминесценции для ВАЦ-Si и ВАЦ-Ge [152]; б) Типичный вид спектров люминесценции до (1) и после (2) облучения излучением на 532 нм с интенсивностью около 1 МВт/см^2 в течение 1800 сек. и поглощения [152]; в) Спектры исходного и облученного (более 15 часов) световодов [149].

Для преодоления этой трудности измерения стали проводиться на более коротких отрезках световодов, а оценку скорости процессов фотопроектирования осуществлять по изменению коротковолновых полос поглощения 820 и 925 нм. Еще один способ, который использовался для изучения интенсивности процессов фотообесцвечивания ВАЦ, был основан на получении зависимостей изменения интенсивностей люминесценции. Полученные в экспериментах результаты представлены на Рисунке 3.7а,б. Видно, интенсивности полос люминесценции и поглощения обоих ВАЦ монотонно снижаются в процессе воздействия лазерного излучения, при этом наблюдается хорошая корреляция между ними. Основные изменения происходят за ~ 1000 с облучения. Далее изменений практически не наблюдается. Полосы ВАЦ, ассоциированные с германием, почти полностью исчезают, в то время как интенсивность полос ВАЦ-Si снижается более чем в 2 раза. После продолжительного (более 15 часов) облучения отрезка исследуемого световода в нем происходит полное разрушение ВАЦ. Такой вывод можно сделать из измеренного спектра поглощения, в котором не наблюдается ни одной полосы, характерной для висмутовых центров (Рисунок 3.7в). Однако, следует отметить, что спектр потерь облученного волокна, по-прежнему, имеет неструктурированное поглощение во всем измеренном спектральном диапазоне, которое по своему виду подобно спектральной зависимости ненасыщаемых потерь.

На Рисунке 3.8 приведена типичная зависимость интенсивности люминесценции на 1700 нм от времени облучения. Используя stretched exponential function, из полученных зависимостей изменения интенсивности люминесценции для различных мощностей лазерного излучения были определены характерные времена τ фотообесцвечивания ВАЦ (Рисунок 3.8а, вставка). В двойном логарифмическом масштабе экспериментальные данные $1/\tau$ от интенсивности лазерного излучения на 532 нм с хорошей точностью аппроксимировались линейной функцией с углом наклона 2, указывая на то, что для активации процесса фотообесцвечивания требуется минимум два

фотона с длиной волны 532 нм. Таким образом, было показано, что два фотона на 532 нм действует как один фотон УФ излучения.

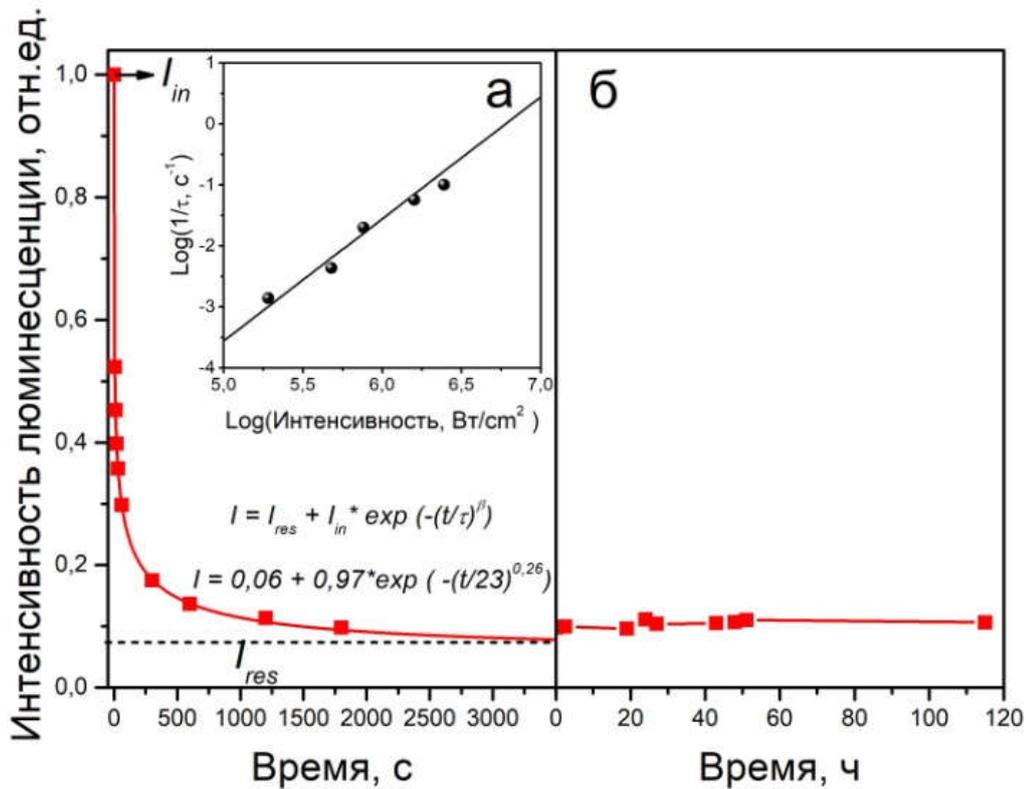


Рисунок 3.8 Типичная временная зависимость интенсивности люминесценции на длине волны 1700 нм в процессе облучения лазерным излучением на 532 нм (а) и после облучения при комнатной температуре (б). На вставке (а) показана зависимость скорости фотообесцвечивания ВАЦ от интенсивности излучения в двойном логарифмическом масштабе (точки). Линией показана квадратичная функция [152].

Рисунок 3.8б показывает отсутствие (в пределах точности измерения) спонтанного изменения интенсивности люминесценции на 1700 нм в световоде после облучения при комнатной температуре, что свидетельствует о стабильности фотоиндуцированных изменений. Но это не согласуется с результатами, полученными в работе [159], где было обнаружено полное восстановление в течение 48 часов полос излучения и поглощения при комнатной температуре. Можно предположить, что это различие связано с изучением центров в другой стеклянной матрице более сложного состава (Vi/Eg алюмо-фосфоро-германо-силикатное стекло), и как следствие

многообразием структурных дефектов, которые могут оказывать влияние на протекание такого рода процессов.

Структурные изменения, наводимые в стеклянной германосиликатной матрице с висмутом, изучались с использованием спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света. Спектры комбинационного рассеяния волокон измерялись со спектральным разрешением 1 см^{-1} на спектрографе T64000 (Jobin Yvon) с кремниевой ПЗС-матрицей (1024 x 256 элементов), охлажденной до температуры жидкого азота. В качестве источника возбуждения использовался аргоновый лазер Stabilite 2018, работающий на длине волны 514 нм с мощностью $<30 \text{ мВт}$ (в несколько раз ниже, чем в экспериментах по фотообесцвечиванию), излучение которого вводилось в сердцевину исследуемого волокна с помощью микроскопа Olympus BH2-UMA. Все измерения проводились при комнатной температуре в течение нескольких минут. Спектры комбинационного рассеяния световода (нормированы на максимум) до и после облучения (образец №2) показаны на Рисунке 3.9.

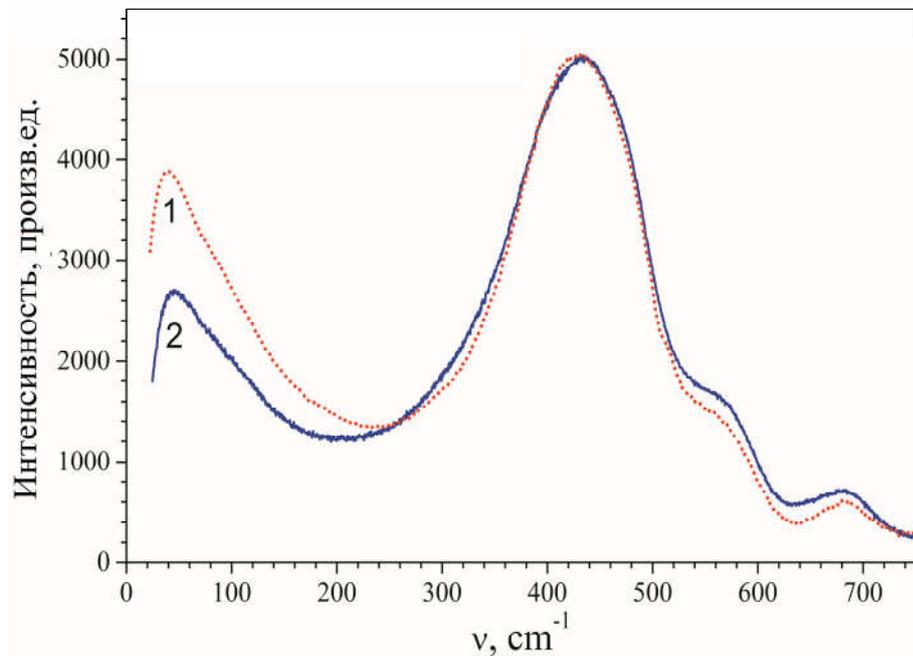
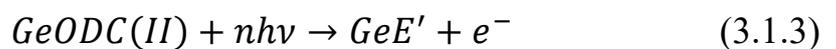


Рисунок 3.9 Спектры комбинационного рассеяния световода до (1) и после (2) облучения [152].

Спектр комбинационного рассеяния исходного световода состоит из совокупности пиков на 50, 435, 520, 560 и 670 см^{-1} . Происхождение самого низкочастотного пика, известного как бозонный пик, до сих пор обсуждается. Наличие интенсивного пика вблизи 435 см^{-1} связывается с симметричными растягивающими модами мостикового кислорода (Si-O-Si), (Si-O-Ge) и (Ge-O-Ge) шестизвенных колец SiO_4 и тетраэдров GeO_4 в стекле. Пик вблизи 670 см^{-1} и плечо около 560 см^{-1} обусловлены колебаниями кислорода в смешанной связи Si-O-Ge [163] и колебательной (Ge-O-Ge) моды, подобно пику на 800 см^{-1} в кварцевом стекле [164]. Слабый пик около 520 см^{-1} относится к “дышашим” модам, связанным с плоскими 3-звенными кольцами тетраэдров GeO_4 [165, 166].

Сравнительный анализ полученных данных показал, что заметные изменения в спектре комбинационного рассеяния облученного волокна следующие: увеличение интенсивности полосы при 560 см^{-1} ; слабый сдвиг ($\approx 10 \text{ см}^{-1}$) основного пика и бозонного пика в высокочастотный диапазон; исчезновение пика около 520 см^{-1} . Уменьшение интенсивности бозонного пика можно объяснить ростом потерь в спектральной области $\sim 500 \text{ нм}$. Наблюдаемый сдвиг основных пиков в сторону высоких частот обусловлен эффектом уплотнения сетки стекла. Стоит отметить, что аналогичные изменения являются характерными для спектров комбинационного рассеяния германосиликатных световодов без висмута, облученных лазерным излучением на 244 нм (в процессе записи брэгговских решеток)[167]. Основной причиной наблюдаемых изменений является локальная перестройка сетки стекла как следствие разрушения кислородно-дефицитных центров. Такие процессы хорошо известны [62, 161] и можно представить следующим образом:



где GeE' - E' центр, ассоциированный с Ge; n – количество участвующих в процессе фотонов; e^- – фотоэлектрон; $h\nu$ – энергия одного кванта.

Схематично механизм такого процесса показан на Рисунке 3.10. Двухфотонное поглощение излучения 532 нм возбуждает GeODC(II) из основного состояния (синглет S_0) в состояние S_1 со временем жизни не более 10 нс. Более 95% возбужденных центров безызлучательно переходят на уровень T_1 со временем 100 мс для GeODC(II) [62, 168]. Процесс фотоионизации GeODC(II), находящегося в триплетном состоянии T_1 , является вполне вероятным процессом.

Предполагается, что механизм индуцированных изменений, наведенных лазерным излучением в висмутовых высокогерманатных световодах, приводящих к фотообесцвечиванию ВАЦ, могут объясняться аналогичным образом, а именно разрушением дефектов сетки стекла, участвующих в формировании ВАЦ. В этом случае структурные модификации сетки стекла являются результатом двухквантового процесса в случае 532 нм или одноквантового – для 244 нм.

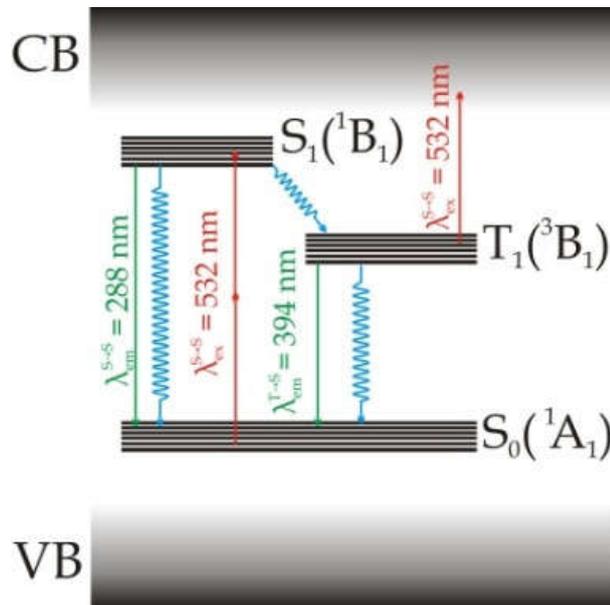
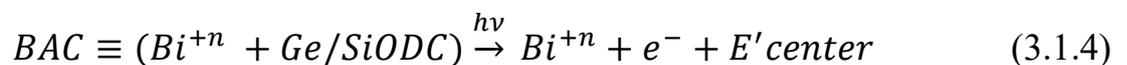


Рисунок 3.10 Схематическое изображение фотоионизации GeODC(II) при возбуждении 532 нм. Зона проводимости и валентная зона обозначаются СВ и VB, соответственно [149].

Процесс может быть представлен следующим образом:



В этом случае ODC преобразуется в E' центр, структурная модель которого представляет собой один неспаренный электрон, находящийся на sp^3 -гибридизованной молекулярной орбитали трехкратного координированного атома кремния/германия. Это преобразование, скорее всего, сопровождается локальной структурной перестройкой стекла, что приводит к изменению окружения ионов висмута. В пользу данного механизма фотообесцвечивания указывает также тот факт, что излучение на 532 нм не попадает ни в одну из полос поглощения висмутовых активных центров.

Очевидно, что ИК люминесценция возникает в результате излучательных переходов иона висмута в некотором зарядовом состоянии, появление которых происходит при условии его нахождения вблизи кислородно-дефицитного центра. Как выше было отмечено, при накачке германосиликатных световодов на 532 нм (используемое для фотообесцвечивания) практически не происходит возбуждения ВАЦ-Ge, что подтверждается данными по люминесцентным свойствам из Главы II. В этом случае большая часть центров, ответственных за ИК люминесценцию, находится в основном состоянии. Чтобы исключить участие переходов между уровнями ионов висмута в процессе фотообесцвечивания, были проведены исследования по влиянию инверсной населенности ВАЦ на скорость их фотообесцвечивания. Ожидалось, что изменение населенности основного состояния ионов висмута, участвующих в образовании ВАЦ, может влиять на скорость фотообесцвечивания. Для этого были измерены изменения пропускания световода при одновременной накачке излучениями с длинами волн 532 и 1550 нм. Излучение на длине волны 1550 нм с мощностью 30 мВт использовалось для того, чтобы большая часть висмутовых активных центров находилась в возбужденном состоянии. Полученные данные сравнивались с аналогичными, измеренными при воздействии только излучением на 532 нм (Рисунок 3.11). Оказалось, что полученные зависимости повторяют друг друга (с учетом погрешности измерений), что позволяет исключить прямое участие ионов висмута в

процессе фотообесцвечивания, а именно, процесс фотоионизации ионов висмута.

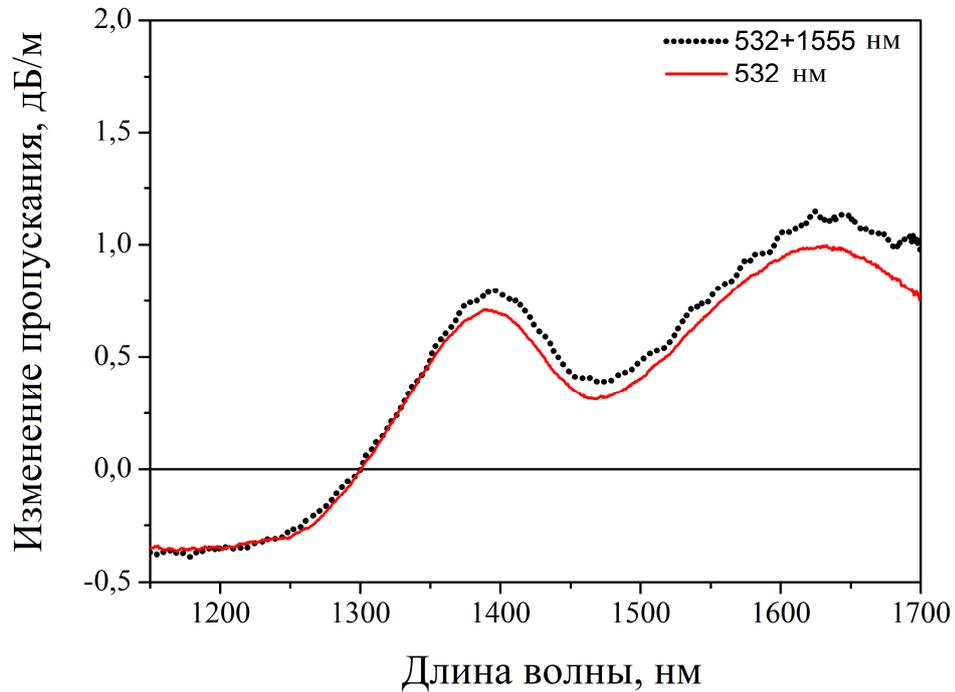


Рисунок 3.11 Типичный вид спектральных зависимостей изменения пропускания отрезка световода при облучении излучением на 532 нм и 532+1550 нм [149].

Еще одним аргументом в пользу механизма, связанного с разрушением GeODC(II), является сильная температурная зависимость данного процесса, а именно при низких температурах заметно сокращается скорость фотообесцвечивания ВАЦ, а также доля ВАЦ, которая разрушается при воздействии лазерного излучения на 532 нм. Из работы [68] известно, что подобное поведение характерно для процесса фотоионизации GeODC (II), скорость которого также существенно падает при снижении температуры. Это обусловлено уменьшением скорости безызлучательной релаксации GeODC (II) на метастабильный уровень, с которого происходит процесс фотоионизации.

Изучение резонансного характера наблюдаемого явления проводилось с использованием лазерных диодов, излучающих на длинах волн 407, 532, 639, 975 и 1460 нм. Полученные зависимости интенсивности люминесценции на 1700 нм от времени облучения на вышеуказанных длинах волн показаны на Рисунке 3.12. В первую очередь, следует отметить, что для всех длин волн используемого лазерного излучения кроме 1460 нм наблюдалось изменение интенсивности люминесценции на 1700 нм ($\lambda_{\text{exc}}=1550$ нм). Видно, что процесс происходит достаточно интенсивно во временном интервале до 1000 с. Дальнейшее увеличение времени облучения не приводит существенным изменениям (достигался уровень насыщения). Важно отметить, что остаточный уровень люминесценции, которым определяется количество неразрушенных ВАЦ, сильно зависит от длины волны используемого излучения. А именно, с увеличением длины волны лазерного излучения количество активных центров (исходя из остаточной величины интенсивности люминесценции), устойчивых к лазерному воздействию повышается. Это может объясняться следующим образом: при низкой энергии фотона для процесса фотоионизации GeODC(II) требуется большее число квантов, что существенно образом снижает вероятность его

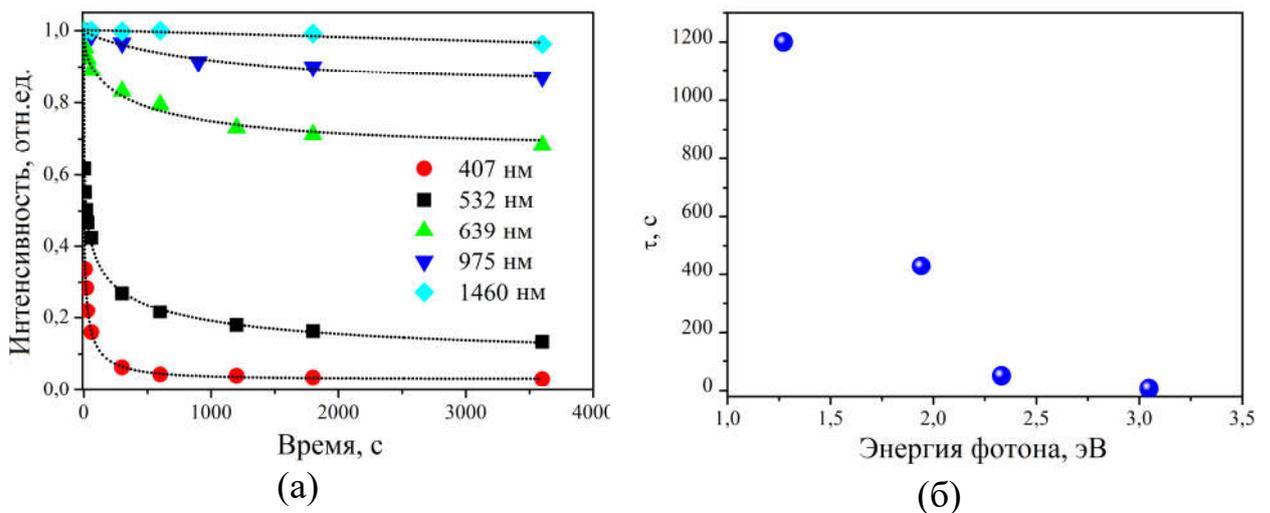


Рисунок 3.12 а) Зависимости интенсивности люминесценции на 1700 нм от времени облучения для различных длин волн; б) рассчитанные из экспериментальных данных характерные времена фотообесцвечивания от энергии кванта излучения [151].

возникновения, тем самым увеличивая характерное время процесса (Рисунок 3.12б). Тем не менее, наблюдение эффекта фотообесцвечивания при лазерном излучении 975 нм с интенсивностью до 100 мВт было несколько неожиданным, поскольку до сих пор имеется небольшое число работ, в которых было бы показано влияние излучения в области длин волн ~ 950 нм на фотообесцвечивание центров окраски в германосиликатных световодах [169]. Однако, радиационно-наведенные центры окраски, возникающие в эрбиевых световодах, могут обесцвечиваться при воздействии лазерного излучения на 975 нм [170].

Безусловно, что при изучении процесса фотообесцвечивания ВАЦ было интересным провести подобные исследования для ВАЦ, формирующихся в других типах висмутовых световодов. Такие эксперименты (в одинаковых условиях) были проведены при воздействии лазерного излучения на 407 нм с интенсивностью ~ 1 МВт/см² для 4 световодов различного состава: $\text{Bi}:(5\text{GeO}_2\text{-}95\text{SiO}_2)$; $\text{Bi}:(50\text{GeO}_2\text{-}50\text{SiO}_2)$; $\text{Bi}:(3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}97\text{SiO}_2)$; $\text{Bi}:(5\text{P}_2\text{O}_5\text{-}95\text{SiO}_2)$. В этом случае измерялись интенсивности люминесценции полос, характерных для каждого типа активного центра (Рисунок 3.13). В результате было обнаружено, что наиболее чувствительными к лазерному излучению являются ВАЦ-Ge и ВАЦ-Si, которые почти полностью обесцвечиваются. Для ВАЦ-P характерным является снижение скорости процесса и рост числа устойчивых центров. Люминесцентные свойства алюмосиликатных световодов (ВАЦ-Al), практически не изменяются во время облучения. Необходимо отметить, что в тех световодах, в которых наблюдается процесс фотообесцвечивания, ВАЦ имеют подобную диаграмму энергетических уровней, и вполне вероятно близкую структуру. Поэтому разумно предположить, что стабильность ВАЦ в алюмосиликатном стекле при воздействии лазерного излучения обусловлена совершенно иной структурой центров. Однако для подтверждения этого необходимы дальнейшие эксперименты в этом направлении.

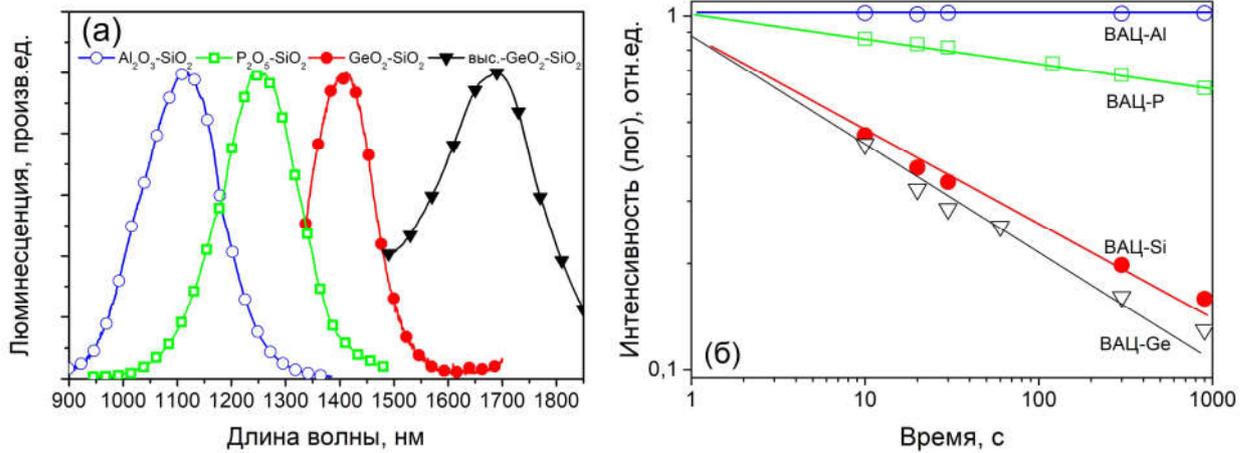


Рисунок 3.13 а) Полосы люминесценции, характерные для каждого типа световода; б) зависимости интенсивности люминесценции от времени облучения на 407 нм для различных типов ВАЦ [152].

3.2 Термически активированное восстановление центров люминесценции в облученных световодах

В предыдущем разделе было показано, что лазерное излучение оказывает сильное влияние на спектрально-люминесцентные свойства высокогерманатных световодов с висмутом, разрушая активные центры. В данном разделе будут приведены данные о процессах восстановления спектрально-люминесцентных свойств облученных световодов с висмутом. Изучение ограничивалось рассмотрением исключительно высокогерманатных световодов, в которых наиболее сильно выражен эффект фотопросветления. В разделе 3.1 приведены экспериментальные данные о стабильности наведенных лазерным излучением изменений в структуре стекла при комнатной температуре. Ожидалось, что ситуация может коренным образом измениться при нагреве облученных световодов. С этой целью была проведена серия экспериментов по изучению влияния температурного нагрева и последующего охлаждения на абсорбционные и люминесцентные характеристики высокогерманатных световодов. Существенных изменений в измерительной схеме пропускания по сравнению с указанной на Рисунке 3.2 не проводилось.

Для изучения люминесцентных свойств висмутовых световодов использовалась измерительная схема, изображенная на Рисунке 3.14.

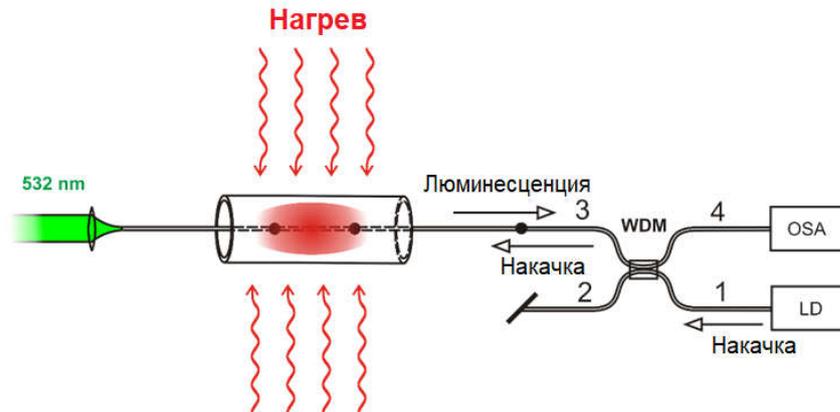


Рисунок 3.14 Схематичное изображение установки по изучению влияния температурного отжига на люминесцентные характеристики висмутовых световодов до и после облучения на 532 нм.

В целом, регистрация люминесценции осуществлялась также как и во всех остальных случаях. Отличие состояло в том, что при выполнении экспериментов активный световод размещался (в подвешенном состоянии) внутри цилиндрической печи Nakal PT0215 с возможностью нагрева до 1200 °С. Контроль температуры осуществлялся с точностью ± 3 °С. Длина активного световода составляла 40 см и была ограничена размером изотермической зоны печи. Перед помещением в печь со световода механически удалялось защитное покрытие. Каждый конец активного световода был соединен с пассивным волокном типа SMF-28. С одной стороны это позволяло вводить в сердцевину активного световода излучение на 532 нм для фотообесцвечивания активных центров, а, с другой, излучение лазерного диода для регистрации уровня люминесценции, когда активный световод находился внутри печи.

В результате были проведены эксперименты по нагреву исходных и облученных световодов до определенной температуры и последующим медленным охлаждением. Динамика нагрева и охлаждения световода приведены на Рисунок 3.15.

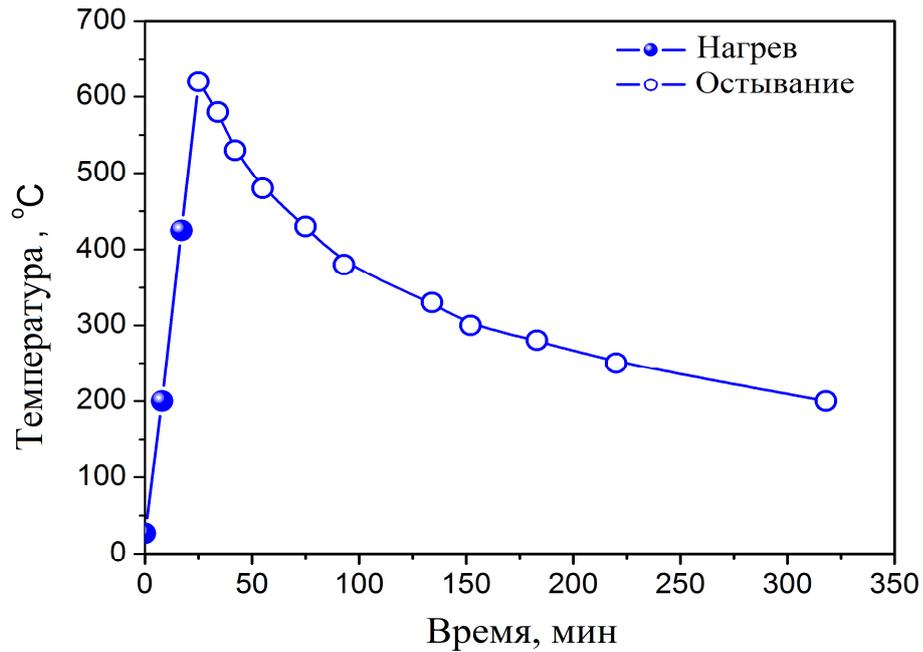


Рисунок 3.15 Типичные зависимости изменения температуры от времени в процессе нагрева (закрашенные символы) и охлаждения (незакрашенные символы).

На Рисунке 3.16а показаны типичные зависимости изменения интенсивности люминесценции 1700 нм волокна, легированного висмутом, во время облучения, нагрева и охлаждения. В процессе облучения наблюдалась типичная зависимость снижения интенсивности люминесценции при накоплении времени облучения, вплоть до почти полного исчезновения. В процессе нагрева, начиная с температуры 200 °C, наблюдалось увеличение интенсивности люминесценции. Дальнейшее увеличение температуры до 600 °C сопровождалось ростом интенсивности люминесценции до уровня, близкого к интенсивности люминесценции исходного образца. Странной особенностью казался рост интенсивности люминесценции в процессе остывания световода до комнатной температуры. Но, как видно из Рисунка 3.16а, после остывания интенсивность люминесценции возросла примерно в 2 раза. На Рисунке 3.16б показаны спектры люминесценции световода до и после облучения, а также после термической обработки. Существенных различий в форме спектров люминесценции исходного образца и образца после отжига обнаружено не было.

Экспериментально установлено, что температура нагрева оказывает сильное влияние на уровень интенсивности фотолюминесценции, который может быть достигнут после охлаждения. В частности, на Рисунке 3.17 приведены экспериментально полученные зависимости интенсивности люминесценции ВАЦ-Ge для облученных легированных висмутом

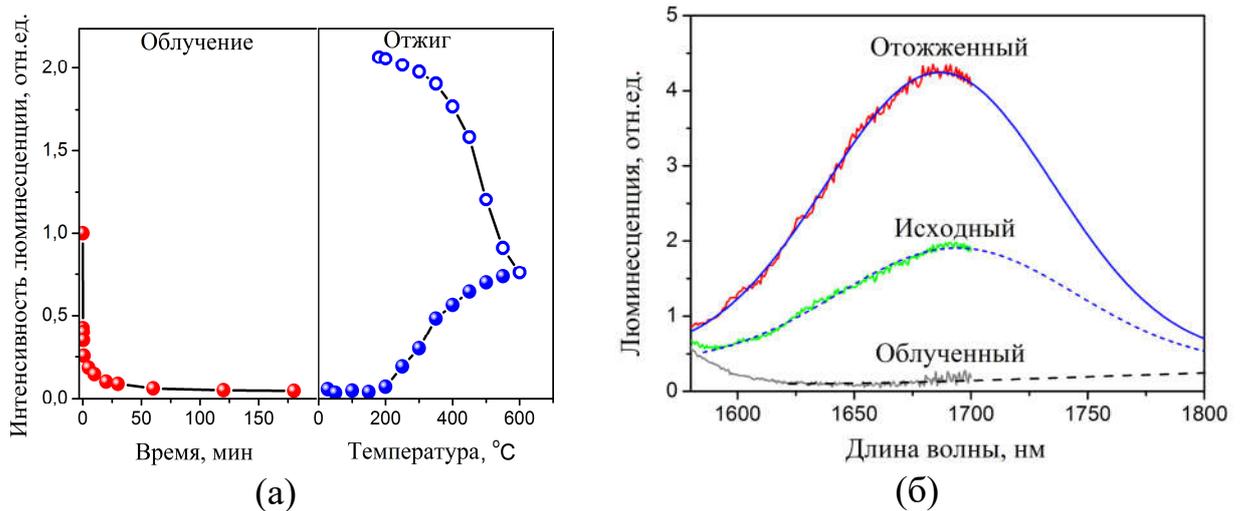


Рисунок 3.16 а) Зависимости изменения интенсивности люминесценции на 1700 нм в процессе облучения на 532 нм; в процессе нагрева от 30 до 600 °С и охлаждения до комнатной температуры [150]. Значения люминесценции нормированы на интенсивность исходного образца. б) Спектр люминесценции исходного, облученного и термически обработанного световода [150].

световодов, нагретых до разных температур и медленно охлажденных. Видно, что увеличение температуры нагрева оказывает сильное влияние на величину интенсивности ИК люминесценции. А именно, при нагреве световода до температуры 400 °С интенсивность люминесценции не восстанавливается до исходного уровня даже после медленного охлаждения. При нагреве до 600 °С наблюдается наиболее интенсивный прирост люминесценции после остывания.

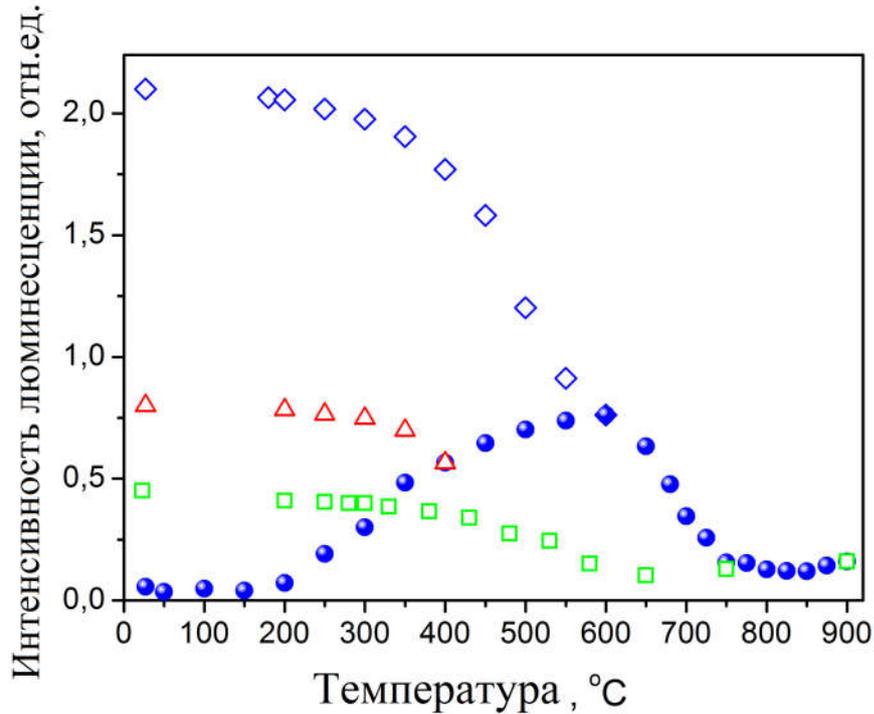


Рисунок 3.17 Зависимости интенсивности люминесценции на длине волны 1700 нм облученных световодов в процессе нагрева (шары) до различных температур и остывания (400 °C – треугольники; 600 °C – ромбы; 900 °C – квадраты). Поскольку кривые нагрева совпадали, то на графике показан только нагрев до 900 °C для наглядности [150].

В случае же $T > 600$ °C интенсивность люминесценции даже в процессе нагрева начинает резко снижаться. А после охлаждения ее уровень интенсивности становится ниже по сравнению с величиной люминесценции исходного световода.

Дальнейшие эксперименты в этом направлении показали, что повышение интенсивности люминесценции можно добиться и в исходном световоде, нагревая его до указанных температур. Наличие данного факта показано на Рисунке 3.18. Видно, что существенных изменений в люминесценции исходного световода в процессе нагрева не происходит. В процессе остывания наблюдается рост люминесценции подобно вышеуказанным случаям. Таким образом, исключается возможность влияния предварительного воздействия лазерного излучения на повышение люминесценции.

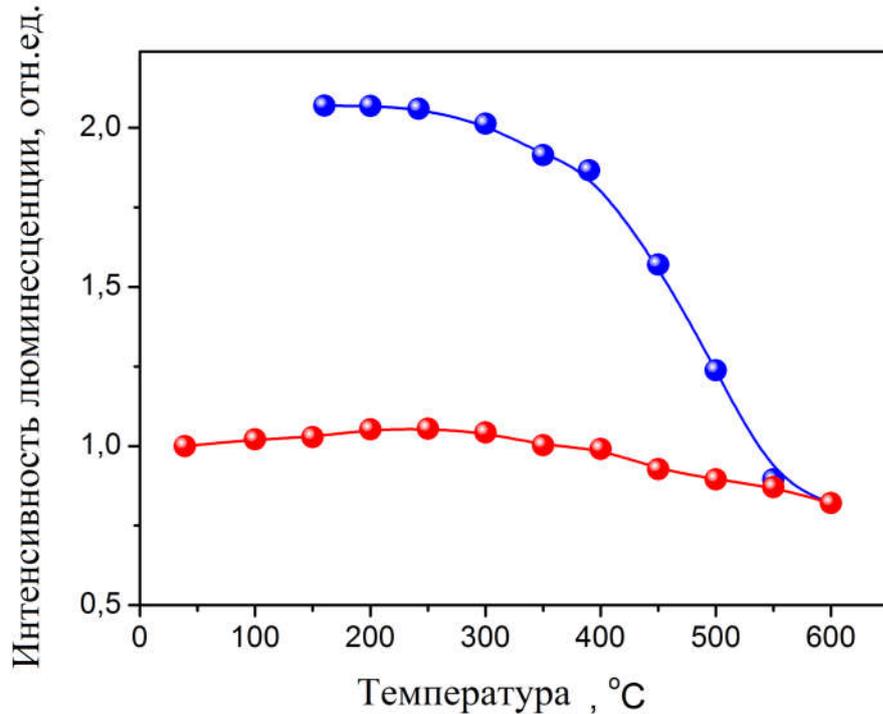


Рисунок 3.18 Интенсивность люминесценции исходного световода в процессе нагрева (красный цвет) и остывания (синий цвет) [150].

Известно, что кроме ВАЦ, ассоциированных с Ge, в волоконном германосиликатном световоде формируются ВАЦ-Si, которые также подвержены фотообесцвечиванию. Возник закономерный вопрос о возможности прироста люминесценции в области 1400 нм, а также участия этих центров в увеличении люминесценции ВАЦ-Ge. Экспериментальные результаты для ВАЦ-Si представлены на Рисунке 3.19. Необходимо отметить, что температурные зависимости интенсивности соответствующих полос поглощения люминесценции ВАЦ-Ge и ВАЦ-Si различаются. Из сравнительного анализа зависимостей, приведенных на Рисунке 3.19, можно констатировать, что, во-первых, интенсивность люминесценции в области 1700 нм возрастает из-за формирования новых активных центров (корреляция между полосой люминесценции и поглощения), а, во-вторых, что в отличие от ВАЦ-Ge дополнительного прироста количества ВАЦ-Si не происходит. Полученные результаты коррелируют с результатами работы [171], в которой было показано, что в германосиликатных световодах с висмутом (с низким содержанием оксида германия) при нагреве до

температур 1200 °С происходит повышение полос поглощения, принадлежащих к ВАЦ-Ge.

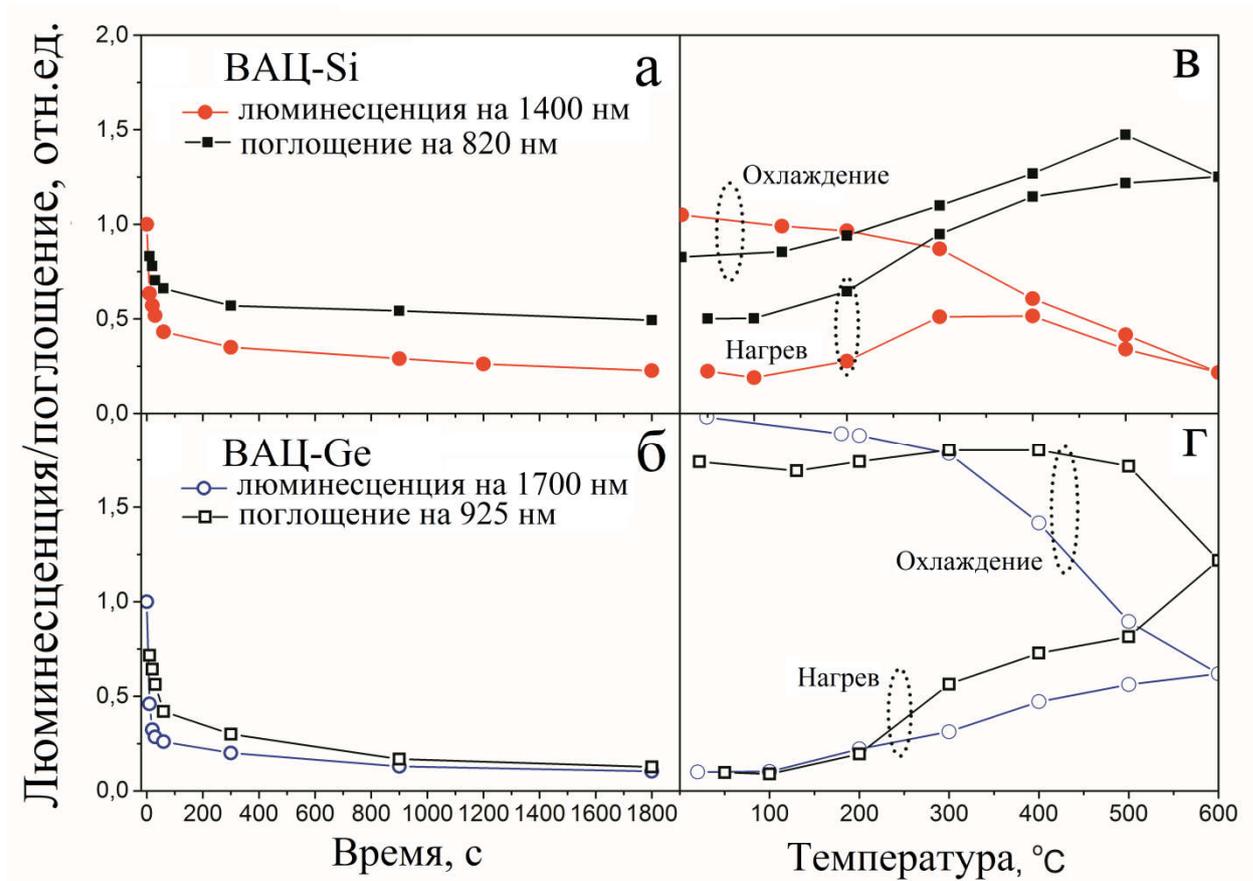


Рисунок 3.19 Зависимости интенсивности полосы люминесценции/поглощения, принадлежащей ВАЦ-Si/Ge от времени воздействия лазерным излучением на 532 нм (а, б) и от температуры в процессе нагрева и охлаждения (в, г). Все величины были нормированы на исходные значения соответствующих величин [152].

Кроме того, исследовалась возможность повторного фотообесцвечивания ВАЦ в световодах после термообработки. Экспериментальные данные, отражающие основной результат исследований, приведены на Рисунке 3.20. Оказалось, что ВАЦ-Ge можно периодически “стирать” и “записывать”. На приведенном графике показано несколько циклов “записи” и “стирания”, основанные на изменении интенсивности люминесценции на 1700 нм. Видно, что после первого цикла происходит удвоение интенсивности люминесценции как результат формирования дополнительных активных центров. Дальнейшее воздействие лазерного

излучения или температурной обработки позволяют достигать подобных показателей с небольшими изменениями. Важно отметить, что повторное лазерное воздействие одинаковым образом оказывает влияние на люминесцентные свойства ВАЦ. Следовательно, вновь сформированные в процессе отжига световодов ВАЦ-Ge в полной мере обладают свойствами висмутовых лазерно-активных центров. Подробные результаты исследований по особенностям термически активированного формирования активных центров в таких световодах будут изложены в Разделе 4.2.

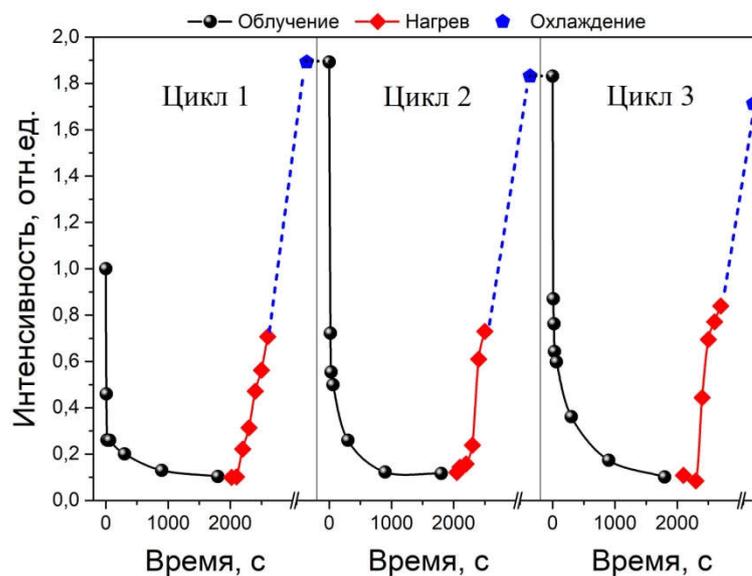


Рисунок 3.20 Цикличность процессов фотопроектирования-восстановления ВАЦ-Ge. Интенсивность люминесценции на 1700 нм для лазерного обесцвечивания/ нагрева представлены шарами/ромбами, соответственно. Изменения люминесценции, происходящие на стадии остывания, показаны пунктирными линиями [152].

Стоит отметить, что для активации обратного процесса (процесса восстановления) требуется нагрев до небольших температур, которые не могут оказывать существенного влияния на структуру германосиликатного стекла. Исходя из экспериментально полученной зависимости скорости восстановления от $1/T$, нами была оценена энергия активации процесса восстановления (Рисунок 3.21). Полученная величина составляет 0,3 эВ.

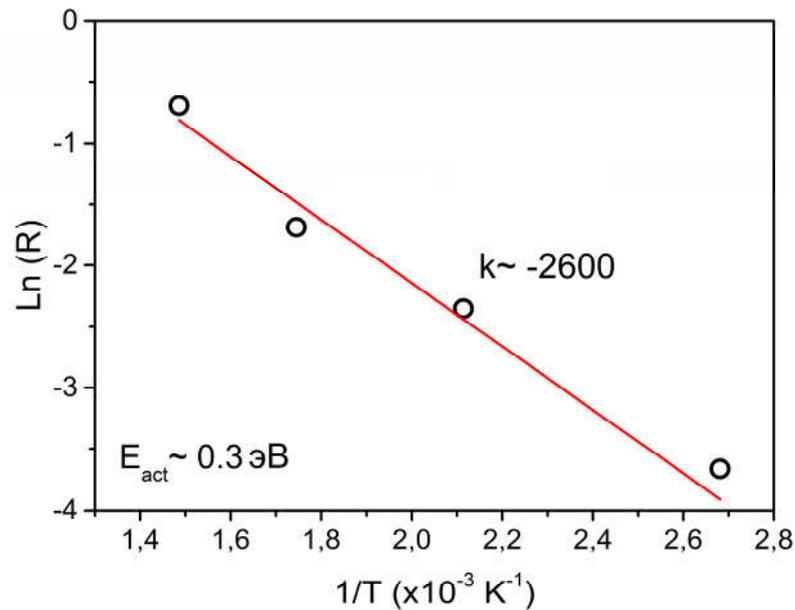


Рисунок 3.21 Логарифм скорости восстановления ВАЦ-Ge в зависимости от $1/T$.

Низкое значение энергии активации, вероятнее всего, вызвано тем, что фотоэлектрон, образовавшийся при разрушении GeODC, захватывается неглубокой ловушкой. В качестве ловушек могут выступать и ионы висмута. Однако в этом случае захват электрона должен приводить к изменению степени окисления иона висмута и, как следствие к изменению оптических характеристик. Поиск новых полос поглощения и люминесценции, которые могли бы быть связаны с ионами Bi , не дал положительных результатов. Это согласуется с экспериментальными данными о термолюминесценции в легированных висмутом волокнах, где было обнаружено, что Bi -ассоциированные ловушки в германосиликатных волокнах не образуются [172]. С другой стороны, ловушки могут быть образованы в самой стеклянной матрице. В частности, четырехкоординированный германий может выступать в качестве подобной ловушки. В таком случае в результате захвата электрона происходит формирование новых дефектных центров (например, Ge (1) , Ge (2)) [173]. Применение низкоэнергетического воздействия является достаточным для их релаксации и обратной локальной перестройке сетки стекла. Это, в свою очередь, приводит к регенерации GeODC и активации люминесцентных центров. В этом случае должна

наблюдаться корреляция между поведением количества ВАЦ-Ge и GeODC. И действительно наблюдается качественная корреляция между полученными данными и опубликованными данными для GeODC. На Рисунке 3.22а,б приведены типичные зависимости интенсивности характерной люминесценции ВАЦ-Ge в исследованных образцах и GeODC из работы [174].

Также была получена корреляция между зависимостями прироста количества ВАЦ-Ge в исследуемом образце и GeODC в германосиликатном световоде (данные взяты из работы [175]). Прирост количества активных центров может объясняться особенностями технологии изготовления и химическим составом стекла сердцевины таких световодов [176]. В первом случае, предполагается, что появление дополнительных ВАЦ-Ge обусловлено новыми GeODC, образованными в результате релаксации неравновесных состояний, вмороженных в структуру стекла, возникающих при ударном охлаждении в процессе вытяжки волокна. Образование дополнительных GeODC создает для ионов V_i новые потенциальные пространственные положения в сетке стекла, в которых локальная структура благоприятная для формирования ВАЦ с переходами в ИК диапазоне.

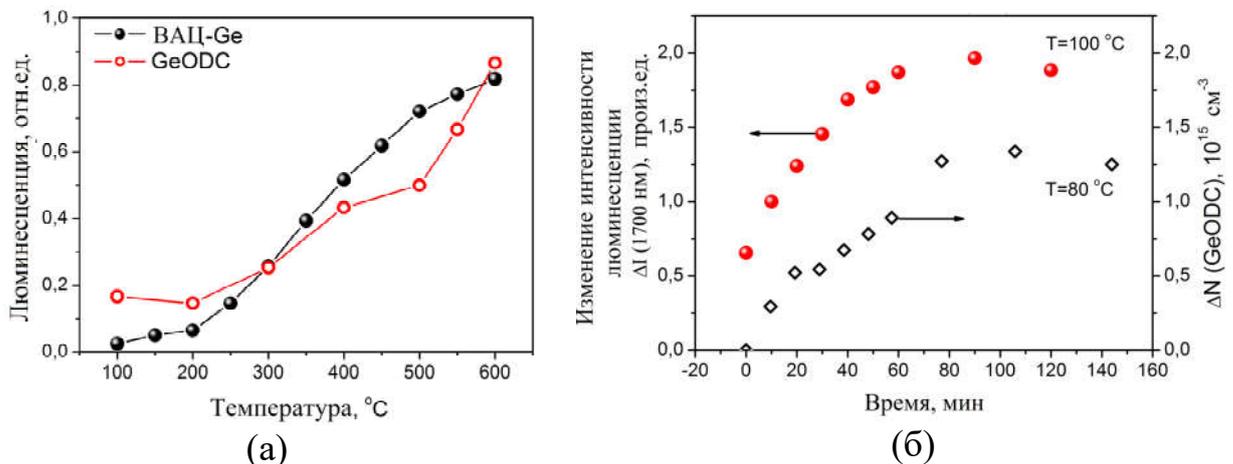


Рисунок 3.22 а) Температурные зависимости интенсивности люминесценции ВАЦ-Ge в световоде после облучения (полученный результат в данной работе) и GeODC в германосиликатном стекле после гамма-облучения [174]; б) Динамика концентрации ВАЦ-Ge и GeODC [175] от времени выдержки.

Во втором случае, предполагается, что химический состав стекла существенным образом может влиять на формирование ВАЦ. В частности, в процессе отжига между атомами германия и кремния может осуществляться конкуренция за кислород, отсутствие которого связано с использованием восстановительных условий для получения V_i в определенной степени окисления. А, поскольку энергия связи $Si-O$ превышает энергию связи $Ge-O$ (при прочих равных условиях), то вероятность образования $GeODC$ выше, чем $SiODC$. Данное предположение уже высказывалось ранее [171]. Возможность такой ситуации в германосиликатном стеклянном волокне во время процесса отжига также описана в работе [177]. По-видимому, по этой же причине, не происходит заметного возрастания ВАЦ-Si.

3.3 Влияние ионизирующего излучения на спектрально-люминесцентные свойства висмутовых волоконных световодов

Известно, что появление радиационно-наведенных дефектов приводит к росту оптических потерь в волоконных световодах, что снижает их пропускную способность и сужает круг потенциальных применений (космическая отрасль, атомная промышленность и др.). По данной проблеме было опубликовано большое количество работ, в которых проводилось всестороннее исследование физической природы таких дефектов и механизмов их формирования (например, [178] и ссылки в ней). В результате было показано, что в стекле могут формироваться различные дефектные центры, обусловленные как непосредственно стеклянной матрицей, так и модифицирующими добавками (например, Ge, P, Al) [179]. Оптические свойства и характерные особенности большинства таких центров изучались достаточно подробно. Это, в дальнейшем, помогало при решении целого ряда практических задач, одной из которых стало повышение радиационной стойкости пассивных волоконных световодов.

Использование активных волоконных световодов (с лазерно-активными ионами) в условиях повышенного радиационного фона

затруднительно из-за их более высокой чувствительности к ионизирующему излучению по сравнению с пассивными световодами [180, 181]. Причины здесь разные, в частности, это нестабильность активных центров (как результат фотохимических реакций) или появление новых (обусловленных активными ионами или их кластерами) радиационных центров окраски [182, 183]. Поэтому повышение стойкости активных волоконных световодов к ионизирующему излучению является важной задачей, имеющей направленность не только прикладного, но и фундаментального характера. Следует отметить, что чувствительность световодов зависит от типа активного иона, в частности, эрбиевые световоды более чувствительны к радиации, чем иттербиевые [184, 185].

С появлением новых типов лазерных световодов возникает необходимость для проведения исследований их чувствительности к ионизирующему излучению. Именно поэтому была проведена серия исследований, посвященная изучению влияния ионизирующего излучения на оптические характеристики висмутовых волоконных световодов. Известно, что введение висмута в стекло приводит к формированию различных центров, которые могут оказывать разное влияние на радиационную стойкость таких световодов [186].

В представленном разделе приводятся результаты исследований влияния ионизирующего излучения, включая изучение динамики радиационно-наведенного поглощения (РНП) и его релаксации, температурных зависимостей и т.д., на спектрально-люминесцентные свойства германосиликатных световодов, легированных висмутом, в спектральной области 900 – 1700 нм.

В качестве основного метода исследования использовался метод пост-радиационной хроноспектроскопии, который заключается в измерении временных зависимостей радиационного наведения и релаксации оптических потерь образцов. Процесс облучения световодов осуществлялся на базе НИЦ “Курчатовский институт” с помощью гамма-источника ^{60}Co . Образцы

размещались на определенном (калиброванном) расстоянии от источника, где мощность дозы составляла около 1 Гр/с. Продолжительность облучения определялась суммарной дозой облучения. Измерения ограничивались диапазоном облучения 1-8 кГр. Также проводились пост-радиационные измерения (кинетики релаксации) изменения РНП. В некоторых случаях проводились дополнительные измерения РНП через продолжительные временные интервалы после облучения. Обозначение и химический состав исследуемых образцов приведен в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 Обозначение и химический состав исследуемых световодов.

Номер световода	Состав стекла		Поглощение ~1650 нм (дБ/м)	
	Сердцевина		Оболочка	
	GeO ₂ , мол.%	Ві, вес.%		
119	5	0.01	SiO ₂	1.55
227	50	0.012	SiO ₂	2.5
218	50	0.02	SiO ₂	5
215	95	0.008	SiO ₂	2.8
220	50	–	SiO ₂	0.05

Во всех экспериментах измерялась интенсивность светового сигнала $T(\lambda, t)$ в спектральном диапазоне 900 – 1700 нм, проходящего через отрезок тестируемого световода определенной длины, через определенные временные интервалы, начиная с $t=0$ (до облучения), в процессе ($0 < t < 1000$ с) и после облучения ($1000 < t < 2500$ с). Длина отрезка световода составляла 4-10 м и выбиралась исходя из уровня поглощения в ИК области. В качестве источника светового сигнала использовалась галогенная лампа HL-2000. Регистрация спектров пропускания осуществлялась с помощью оптического

спектроанализатора (Ocean Optics NIR Quest). Для проведения температурных экспериментов дополнительно использовался термостат, который обеспечивал поддержание температуры в пределах от -60 до +60 °С с точностью 5 °С. Более детальное описание измерительной установки изложено в работе [187].

Коэффициент радиационно-наведенного поглощения $\alpha(\lambda, t)$ (в дБ/м) на длине волны λ через время t от начала облучения вычислялся по формуле:

$$\alpha(\lambda, t) = -\frac{10}{L} \cdot \lg \left(\frac{T(\lambda, t)}{T(\lambda, 0)} \right) \quad (3.3.1)$$

где $T(\lambda, 0)$ и $T(\lambda, t)$ – величины пропускания через отрезок световода длиной L (в метрах) на длине волны λ при $t = 0$ и через время t от начала облучения, соответственно.

В результате для каждого образца были измерены спектры РНП. Оценка скоростей наведения и релаксации РНП осуществлялась путем построения кинетических кривых для разных участков этих спектров. Сравнение таких кривых, полученных для разных световодов и температур, давало возможность ранжировать их по чувствительности к ионизирующему излучению в зависимости от выбранных условий.

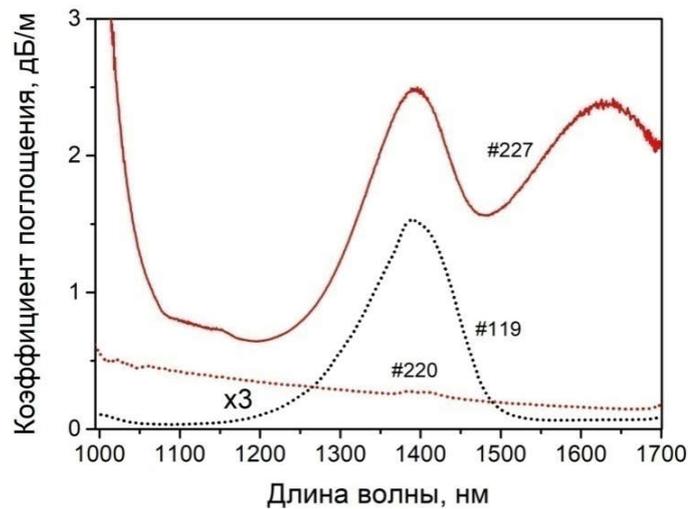


Рисунок 3.23 Спектры поглощения исследуемых световодов. Для графиков, обозначенных пунктирными линиями, полученные значения поглощения увеличены в 3 раза для удобства сравнения.

На Рисунке 3.23 приведены спектры поглощения некоторых исследуемых световодов в спектральной области, в которой проводились измерения. Видно, что в зависимости от состава стекла форма спектра поглощения существенно изменяется. В спектре поглощения световода #119 с низким содержанием оксида германия можно наблюдать преимущественно одну ярко выраженную полосу с максимумом на 1400 нм. Кроме того, для такого типа световодов характерным является достаточно низкий уровень (менее 0.1 дБ/м) оптических потерь (при прочих равных условиях). Увеличение концентрации оксида германия приводит, во-первых, к появлению длинноволновой полосы поглощения с максимумом в районе 1650 нм, а, во-вторых, к заметному росту оптических потерь (световод #227). Из сравнения данных для световодов #227 и #220 следует, что висмут вносит существенный вклад в величину оптических потерь, поскольку стеклянная матрица имеет достаточно низкий уровень собственных оптических потерь, который на длине волны 1200 нм примерно в 5 раз ниже, чем в световоде с висмутом. Значительное увеличение оксида германия (с 10 до 50 мол.%) также отрицательно влияет на уровень оптических потерь световода, что, по-видимому, связано со структурными изменениями (дефектностью) сетки стекла.

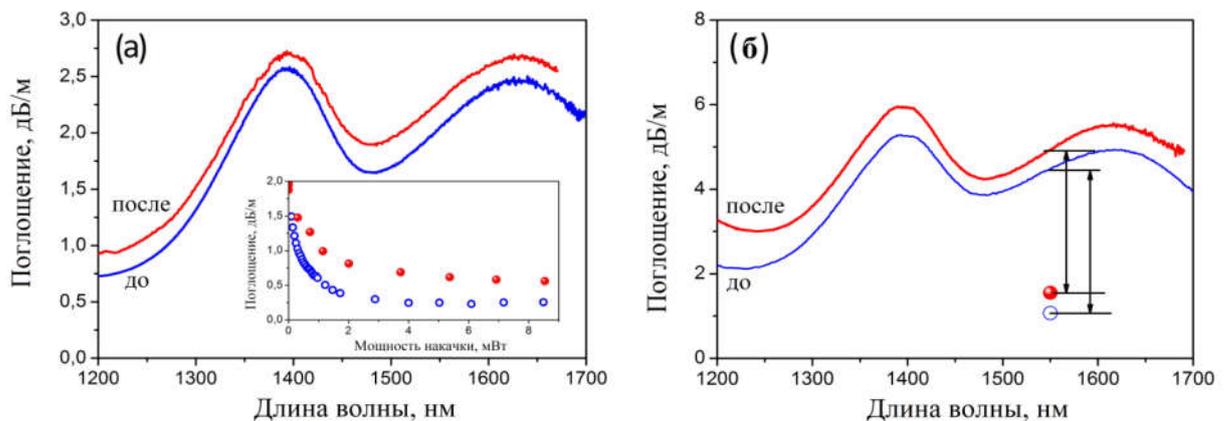


Рисунок 3.24 Спектры поглощения образца 227 (а) и 218 (б) до и после γ -облучения (доза облучения 1 кГр). Зависимость оптических потерь на длине волны 1550 нм от мощности накачки показана на вставке (а). Величины ненасыщаемых потерь в световоде 3 указаны точками (б).

На Рисунке 3.24 показаны спектры поглощения световодов 227 и 218, измеренных до и через несколько дней после облучения (доза 1 кГр). Видно, что после γ -облучения форма спектров поглощения исследуемых волокон изменяется незначительно, тогда как уровень потерь облученных образцов становится выше во всей области регистрации. Для того чтобы оценить вклад РНП, обусловленный стеклянной матрицей с неактивными формами висмута в ней, были измерены величины ненасыщаемых потерь до и после облучения. Как оказалось, увеличение ненасыщаемых потерь было сравнимо с величиной подъема общего уровня потерь (Рисунок 3.24а,б). Исходя из этого, радиационно-наведенные эффекты (если таковые имеются), обусловленные активными центрами, вносят пренебрежимо малый вклад в изменение оптических свойств висмутовых высокогерманатных световодов.

Важной задачей было определение соотношения между РПН, связанными с собственными дефектами стекла и Bi -ассоциированными дефектами и т.д. Для этого уровень РНП был измерен в световоде 220,

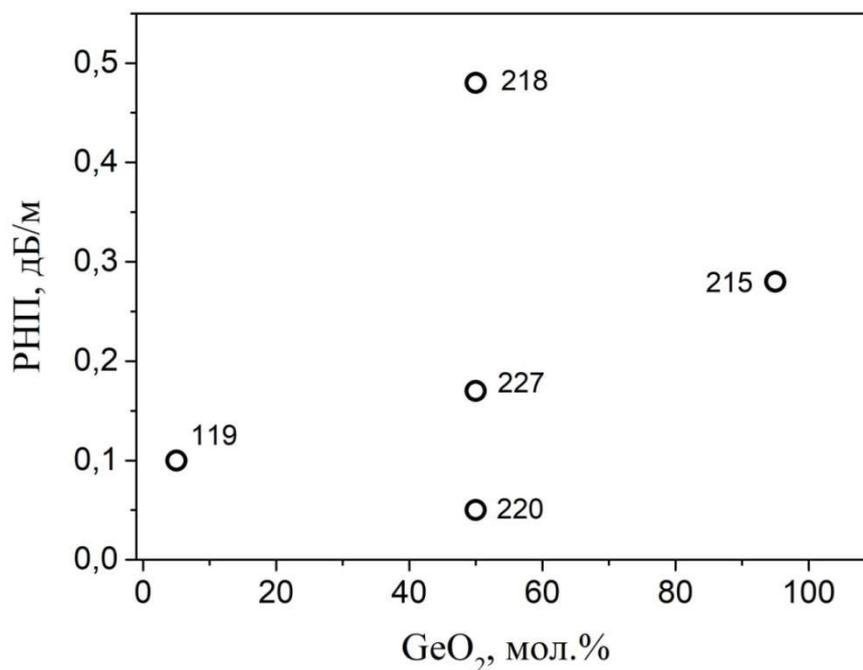


Рисунок 3.25 РНП на длине волны 1550 нм в исследуемых световодах (Таблица 3.2). Доза облучения составляла 1 кГр [154].

сердцевина которого имела тот же химический состав стекла, что и световоды 227 и 218, но без висмута. Оказалось, что данный световод обладает наиболее низкой величиной РНП из приведенных в Таблице 3.2. Полученная величина составляет 50 дБ/км, что сравнимо с типичными значениями для германосиликатных световодов. Аналогичные измерения были проведены для всей серии световодов. На Рисунке 3.25 изображены величины радиационно-наведенных потерь в исследуемых световодах. Видно, что рост РНП (примерно в 3 раза) может быть вызван увеличением концентрации оксида германия от 5 до 95 мол.% (при дозе облучения 1 кГр). Важно подчеркнуть, что германосиликатное волокно, не содержащее висмута (световод 220), имеет уровень РНП в 3-8 раз ниже, чем аналогичные по составу световоды, легированные висмутом. Таким образом, несмотря на малую концентрацию вклад висмута в уровень РНП выше, чем у оксида германия. Наиболее вероятно, что уровень РНП, в сильной степени, определяется связанными с Bi радиационно-наведенными центрами окраски. Следует отметить, что образование связанных с Er радиационных центров окраски, способствующих РНП, уже наблюдалось в германосиликатных волокнах [188].

Проводя измерения временных зависимостей радиационного наведения оптических потерь и их релаксации в образцах с высоким содержанием оксида германия в процессе облучения, помимо роста оптических потерь, наблюдалось появление новой полосы поглощения с максимумом около 1200 нм (Рисунок 3.26). На Рисунке 3.26 (вставка) показана данная полоса, полученная из спектра РНП световода #227 за вычетом оптических потерь (увеличенных в ~ 3 раза) облученного световода #220. Необходимо отметить, что появление указанной полосы, несомненно, связано с висмутовыми радиационно-наведенными центрами, поскольку она отсутствует в спектре поглощения световода без висмута. С другой стороны, в висмутовых световодах с низким содержанием оксида германия данная полоса также не наблюдается. Следует отметить, что центры, ответственные за

обнаруженную полосу, при оптическом возбуждении не люминесцируют в ближнем ИК диапазоне.

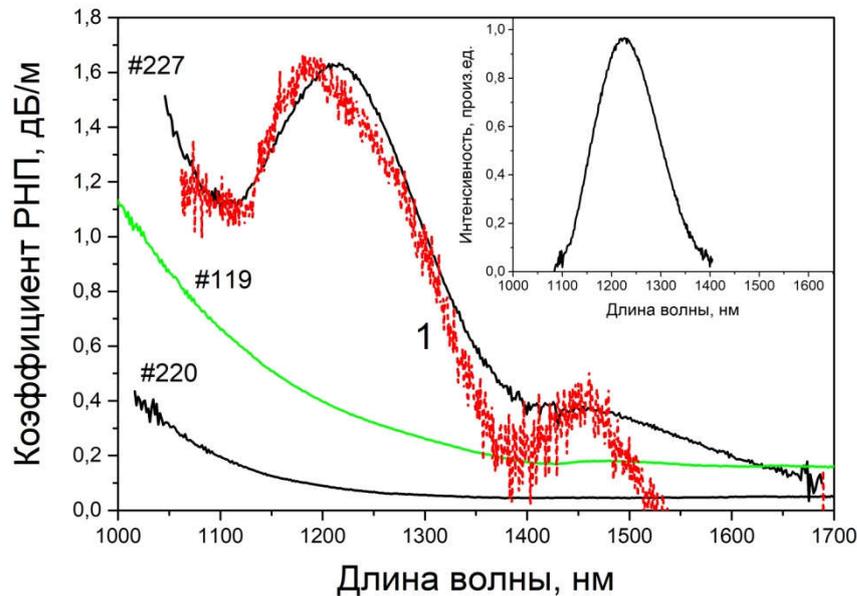


Рисунок 3.26 Типичные спектры РНП при дозе облучения 1 кГр. Для сравнения приведен спектр фотоиндуцированного поглощения (1) в световоде #227 при воздействии лазерным излучением с длиной волны 532 нм. На вставке приведена радиационно-наведенная полоса поглощения (световод #227)[153].

При анализе полученных данных было установлено, что форма и спектральное положение обнаруженной полосы поглощения совпадают с аналогичными параметрами для фотоиндуцированной полосы (спектр фотоиндуцированного поглощения 1 на Рисунке 3.26), возникающей при воздействии лазерного излучения с длиной волны 532 нм (Раздел 3.1). Ранее было показано, что она не связана с висмутовыми активными центрами. Временные зависимости изменения РНП исследуемых световодов для длин волн 1430 нм, 1600 нм (области, соответствующие полосам поглощения висмутовых активных центров) и 1200 нм (новая полоса поглощения) показаны на Рисунке 3.27а. Для измеренных зависимостей характерным является резкий рост поглощения с последующим стремлением к насыщению по мере увеличения времени (дозы) облучения. Данные зависимости с

хорошей степенью точности, описываются степенной функцией следующего вида [189]:

$$\alpha = \delta \cdot D^\beta \quad (3.3.2)$$

где α – радиационно-наведенное поглощение (в дБ/м), δ (в дБ/м/Гр) и β – параметры аппроксимации, зависящие от типа исследуемого световода; D (в Гр) – доза облучения (пропорциональная времени облучения).

Видно, что показатель β не зависит от длины волны в отличие от параметра δ , который, как и ожидалось, уменьшается с длиной волны. Однако показатель β , равный 0.77, для образца #220 оказался существенно меньше, чем в #119 и #227, которые составляют 0.85. Вероятнее всего, это связано с тем, что, помимо стеклянной матрицы, собственный заметный вклад в РНП вносит висмут.

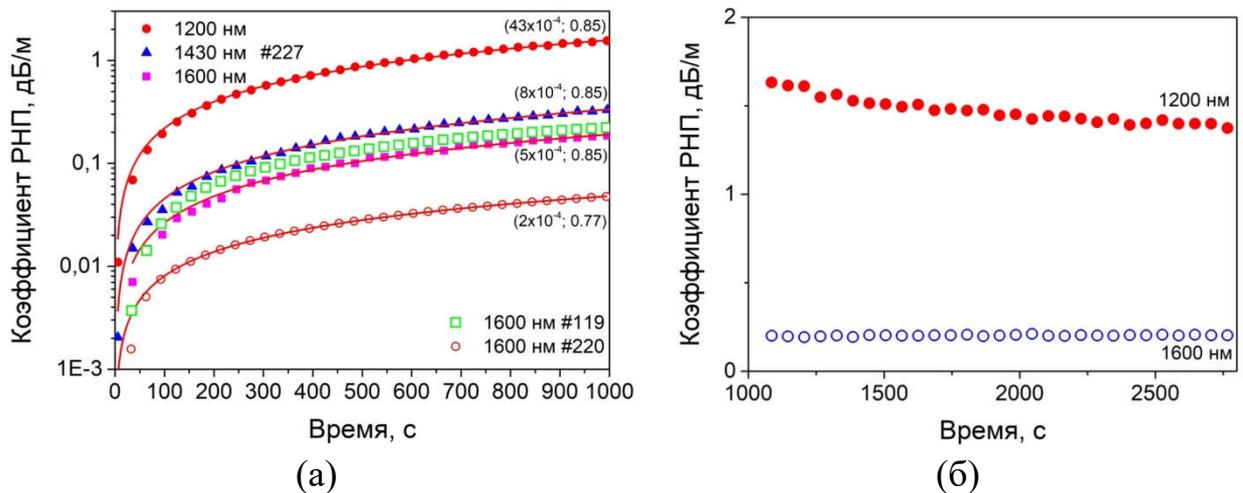


Рисунок 3.27 а) Типичные временные (дозовые) зависимости радиационно-наведенного поглощения для различных длин волн (световод #227). Параметры аппроксимации (δ , β) указаны около соответствующей линии. Для сравнения приведены аналогичные зависимости для световодов #220 и 119; б) Кинетики релаксации РНП (световод #227).

Пост радиационные измерения РНП показали, что для всех исследуемых световодов характерным является незначительное снижение РНП после прекращения облучения (Рисунок 3.27б). В длинноволновой области ($\lambda > 1300$ нм) РНП практически полностью сохраняется. В коротковолновом диапазоне ($900 < \lambda < 1300$ нм) изменения РНП наиболее заметны и могут за время наблюдения достигать 15%.

Дополнительные измерения, направленные на изучение релаксации РНП в области 1200 нм в течение продолжительного времени, показали дальнейшее монотонное снижение поглощения в указанной области длин волн. Экспериментально полученная кинетика релаксации РНП световода #227 для протяженного временного интервала представлена на Рисунке 3.28. Данная кинетика описывается следующим законом [190, 191]:

$$\alpha = (\alpha_0 - \alpha_f) \cdot (1 + c \cdot t)^{-\frac{1}{n-1}} + \alpha_f \quad (3.3.3)$$

где $c = \frac{1}{\tau} \cdot (2^{n-1} - 1)$, α_0 и α_f – начальная и конечная величины РНП (в дБ/м) соответственно, τ – характерное время релаксации; n – параметр, зависящий от материала и характеризующий порядок кинетики.

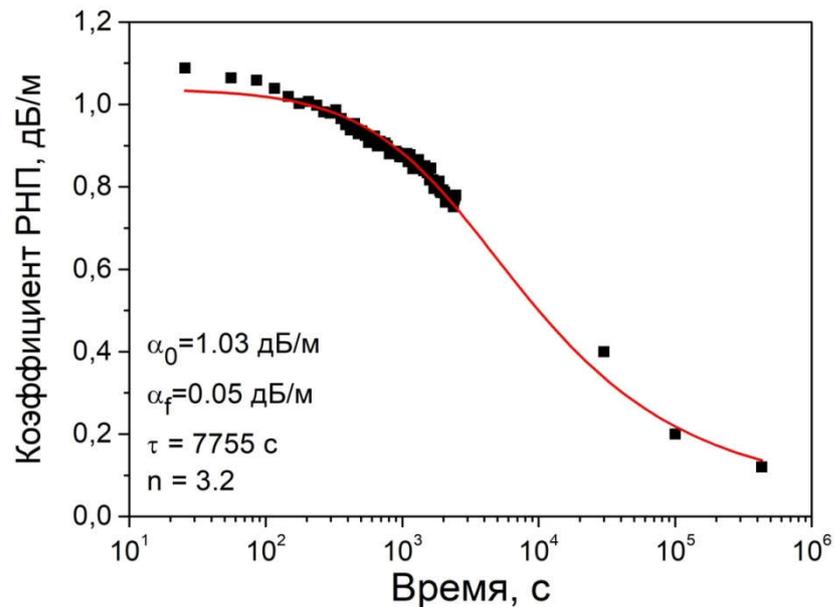


Рисунок 3.28 Кинетика релаксации РНП на длине волны 1200 нм (световод # 227). Экспериментальные данные показаны квадратами. Линия – аппроксимация [153].

На представленном графике показаны значения основных параметров аппроксимации. Характерное время релаксации, при котором РНП снижается в 2 раза, составляет около 2 ч. Показатель n , характеризующий порядок кинетики, близок к 3, что указывает на более сложные процессы, чем рекомбинации дефектов, кислородных вакансий и других междоузельных центров, для которых $n=2$ (бимолекулярные процессы). Однако, существуют

работы (например, [190]), в которых показано, что в ряде случаев в стеклах могут существовать бимолекулярные процессы, для которых показатель $n > 2$.

Проведенная серия температурных ($-60 - +60$ °С) измерений динамики радиационно-наведенного поглощения позволила определить скорости роста РНП при различных температурах. На Рисунке 3.29 представлена зависимость скорости наведения РНП на длине волны 1200 нм от T^{-1} . С ростом температуры скорость наведения РНП увеличивается, но существенные различия по форме спектра не наблюдаются. С помощью закона Аррениуса мы оценили энергию активации данного процесса, составившую ~ 40 мэВ, что сопоставимо с соответствующими значениями для некоторых дефектов сетки стекла [192].

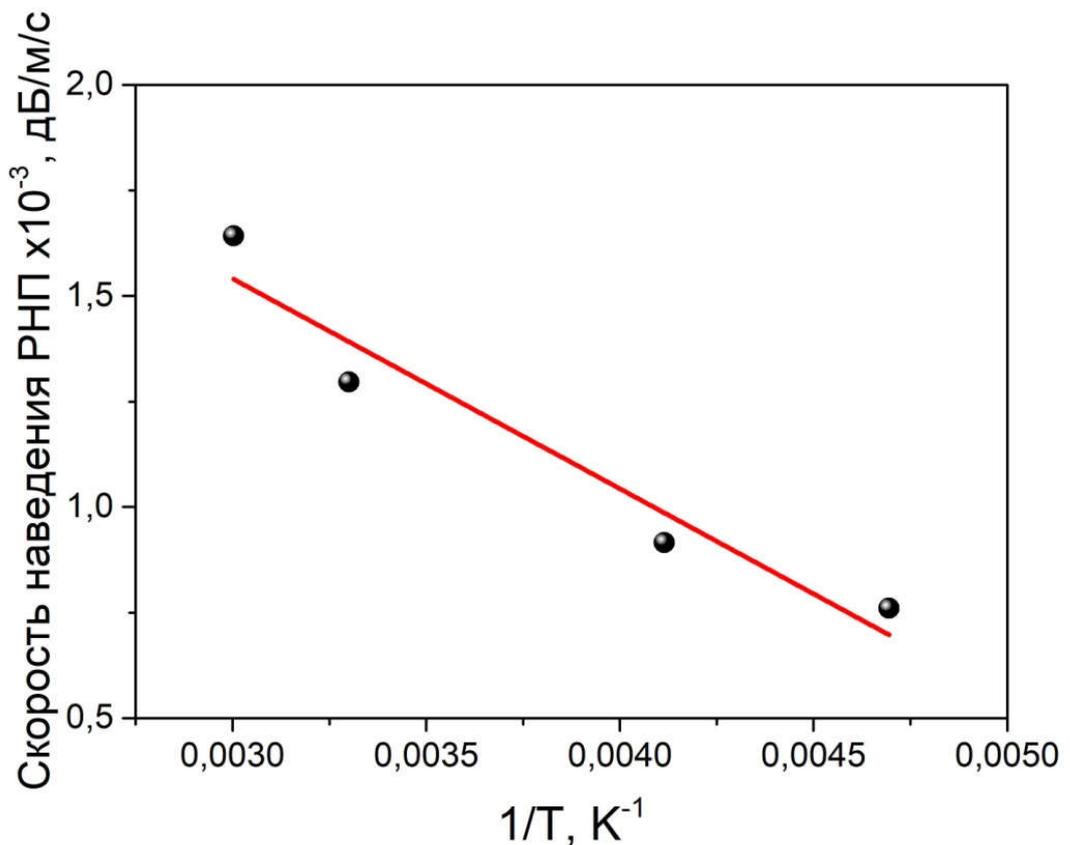


Рисунок 3.29 Зависимость скорости наведения РНП от $1/T$. Точки – эксперимент; линия – аппроксимация линейной функцией.

Тем не менее, анализ температурных и временных зависимостей наведения и релаксации радиационно-наведенной полосы поглощения в области 1200 нм показывает, что данная полоса, вероятнее всего, не связана

исключительно с дефектами сетки стекла, а обусловлена висмутом и структурными особенностями, присущими германосиликатным стеклам с высоким содержанием оксида германия.

3.4 Выводы к Главе III

1. Впервые обнаружены явления фотопроявления и фотопотемнения, возникающие в световодах с сердцевиной из $50\text{GeO}_2\text{-}50\text{SiO}_2$ стекла, легированного висмутом, при облучении лазерным излучением УФ, видимого и ИК диапазона. Получены динамические и спектральные зависимости изменения интенсивностей полос поглощения и люминесценции для висмутовых активных центров в процессе лазерного облучения. Показано, что процесс фотопроявления световодов обусловлен фотообесцвечиванием висмутовых активных центров.
2. Проведено детальное изучение фотообесцвечивания висмутовых активных центров. Показано, что интенсивность фотообесцвечивания замедляется при уменьшении энергии фотонов лазерного излучения, а также при снижении температуры образца. Установлено, что легированные висмутом волокна обладают высокой устойчивостью к облучению ИК излучением, что важно для лазерных применений. Определено, что скорость фотообесцвечивания линейно (в двойном логарифмическом масштабе) зависит от интенсивности воздействующего лазерного облучения $\lambda=532$ нм с угловым коэффициентом 1.7, что свидетельствует о том, что данный процесс происходит с участием двух квантов данного излучения.
3. Используя спектроскопию спонтанного комбинационного рассеяния, были изучены структурные лазерно-индуцированные изменения сетки стекла сердцевины висмутовых световодов. Установлено, что изменения в этом случае подобны изменениям, происходящим в сетки стекла при облучении УФ излучением (при записи волоконных брэгговских решеток).

4. На основании экспериментальных результатов предложен механизм фотообесцвечивания, который заключается в фотоионизации кислородно-дефицитного центра (ODC (II)), участвующего в образовании ВАЦ.
5. Экспериментально показано фотообесцвечивание трех типов висмутовых активных центров, формирующихся в фосфоро-/германосиликатных и высокогерманатных световодах. Активные центры в алюмосиликатных световодах с висмутом устойчивы к лазерному излучению.
6. Установлено, что фотоиндуцированные изменения в структуре стекла, приводящие к обесцвечиванию активных центров, сохраняются при комнатной температуре. Обнаружен процесс восстановления активных центров, который инициируется при температурном нагреве облученных световодов. Проведены детальные исследования процесса восстановления. Определены оптимальные условия, в частности температура нагрева ($T=400-600$ °C), для полного восстановления висмутовых активных центров.
7. Предложен способ повышения количества висмутовых активных центров с полосой оптического усиления в спектральной области 1600 – 1800 нм в световодах с сердцевиной из висмутсодержащего ($(0.1-20) \cdot 10^{-3}$ вес.%) стекла с содержанием оксида германия около 50 мол.%, который заключается в температурном нагреве до 550–600 °C и последующем охлаждении. Таким способом были реализованы световоды с повышенным (более чем на 100% относительно исходного количества) содержанием активных центров.
8. Показана возможность периодического “стирания” (фотообесцвечивания) и “наведения” (восстановления) активных центров в висмутовых световодах.
9. Исследовано влияние ионизирующего излучения на оптические характеристики висмутовых световодов. Экспериментально показано, что даже при малой концентрации висмута (существенно ниже концентраций остальных компонентов стекла) его наличие приводит к значительному

повышению скорости наведения радиационно-наведенных потерь в волоконных световодах.

10. Обнаружена новая полоса поглощения с максимумом около 1200 нм, которая возникает в висмутсодержащих световодах с высоким содержанием оксида германия при воздействии гамма излучения. Данная полоса также возникает при облучении излучением на 532 нм. Из температурных и временных зависимостей наведения и релаксации радиационно-наведенной полосы поглощения определены энергия активации (~ 40 мэВ) дефектных центров, ответственных за полосу 1200 нм, и порядок кинетики ($n \sim 3$), характеризующий природу протекающих процессов в стекле. Из полученных результатов следует, что данная полоса не может быть отнесена исключительно к дефектам сетки стекла или висмутовым активным центрам, а имеет более сложную природу.

ГЛАВА IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСИЛИТЕЛЬНЫХ И ГЕНЕРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ВИСМУТОВЫХ СВЕТОВОДОВ [116, 124, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209]

Данная глава будет посвящена описанию результатов по разработке эффективных волоконных лазеров на основе висмутовых световодов, генерирующих излучение в различных областях ближнего ИК диапазона. Кроме того, будут представлены основные достижения в области создания оптических устройств (оптических усилителей, суперлюминесцентных источников) для новой спектральной области 1600 – 1800 нм. Также будут представлены данные экспериментального исследования и результаты численного моделирования по получению лазерной генерации на основе легированных Вi высокогерманатных световодов после термической обработки.

4.1 Лазеры непрерывного действия с ваттной выходной мощностью на основе висмутовых волоконных световодов

4.1.1 Висмутовые лазеры для области длин волн 1.3 мкм и 1.4 мкм

В данном разделе будут приведены основные наиболее важные результаты, полученные в области разработки висмутовых волоконных лазеров для спектральных областей 1.3 и 1.4 мкм. В первую очередь, хотелось бы описать схему генерационных экспериментов. Все непрерывные волоконные висмутовые лазеры, речь о которых пойдет в данной работе, были созданы с использованием стандартной линейной схемы, показанной на Рисунке 4.1. В качестве зеркал такого лазера выступают волоконные брэгговские решетки с коэффициентами отражения $\sim 100\%$ (HR) и $R \sim 4-50\%$ (OC), записанные на специальных волоконных световодах для минимизации оптических потерь на сварном соединении с активным световодом. В такой конфигурации лазера длина волны генерации лазера определяется резонансными длинами волн брэгговских решеток. Полоса отражения от брэгговских решеток составляет

приблизительно 0,5 нм. В качестве источников накачки используются одномодовые рамановские лазеры на длине волны $\lambda_p=1230$ нм (для висмутовых лазеров при 1280-1360 нм) и 1340 нм (для лазера при 1460 нм). Максимальная доступная выходная мощность волоконного рамановского лазера на длине волны 1230 нм, который использовался в наших экспериментах, составляла 30 Вт, а доступная мощность лазера на длине волны 1340 нм – 45 Вт. Выходное излучение из висмутового лазера коллимируется с помощью линзы и направляется на призму из флинта. После прохождения лазерного излучения через указанную призму наблюдается, как правило, два пятна, одно из которых соответствует излучению генерации λ_{Bi} , а другое – непоглощенной накачке.

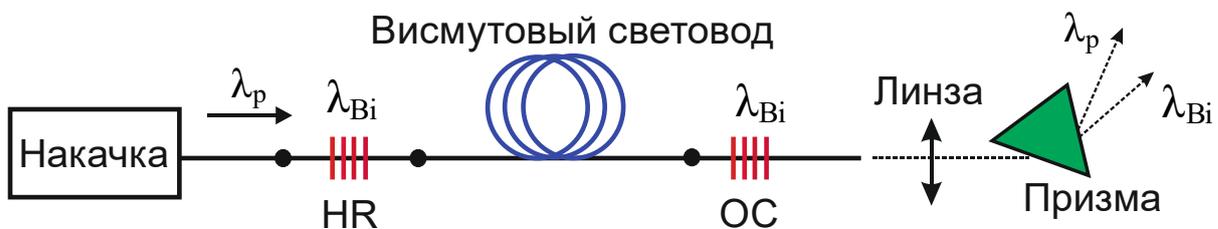


Рисунок 4.1 Типичная схема волоконного лазера, созданного на основе активного световода, в том числе висмутового волоконного световода. Точками указаны места сварного соединения световодов.

А) область длин волн 1280-1360 нм

После разработки первых фосфорогерманосиликатных световодов с висмутом, стало понятным их многообещающие перспективы как активных сред для спектральной области вблизи 1.3 мкм. К моменту начала работ в данной области длин волн были реализованы висмутовые волоконные лазеры с выходной мощностью немного более 1 Вт и эффективностью около 20% (Глава I). Очевидно, что с практической точки зрения требовалось получение более высокой мощности и эффективности таких устройств. Безусловно, что в этом случае необходимо было оптимизировать технологический процесс изготовления и состав стеклянной матрицы. Детальное описание влияния технологических параметров выходит за рамки настоящей работы. Кратко можно сказать, что основное влияние оказывает температурный режим

спекания пористых стеклообразных слоев с висмутом, осажденных на опорную кварцевую трубу в MCVD процессе (Глава I). В результате были получены образцы световода с качественно лучшими характеристиками, в частности отношением активного поглощения к ненасыщаемым потерям, которое составляло ~ 10 в области длины волны накачки и ожидаемого излучения генерации (Рисунок 4.2). Однако световод имел низкий уровень поглощения, что создавало необходимость использования длинного отрезка активного световода.

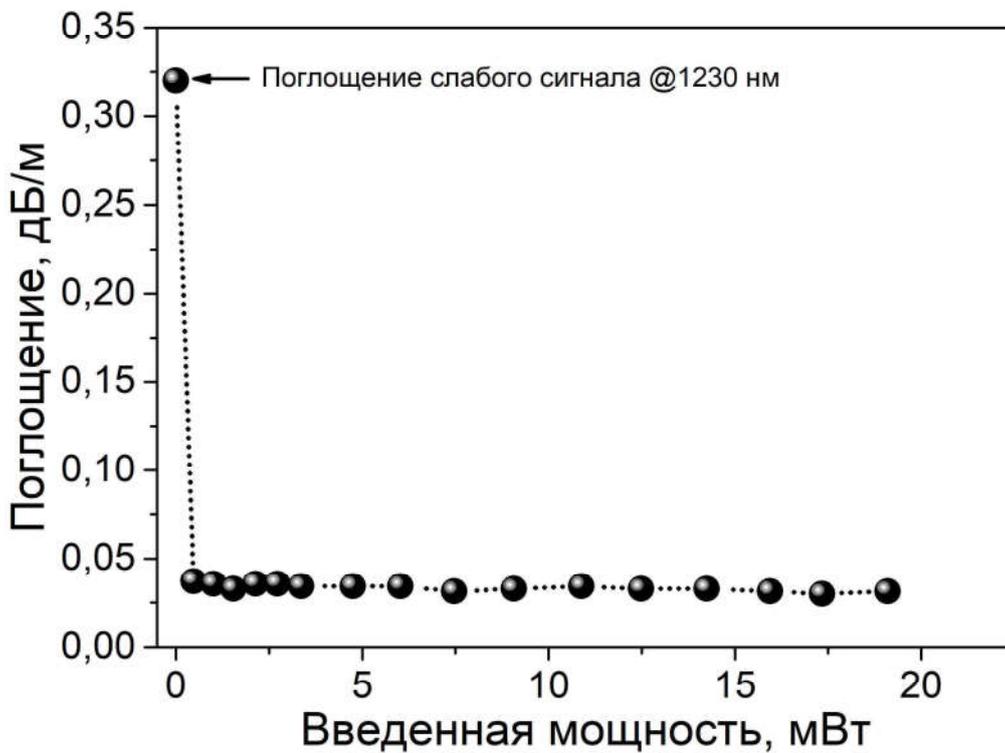


Рисунок 4.2 Зависимость оптического поглощения от введенной мощности накачки на длине волны 1230 нм [197]. Фосфоросиликатный световод с сердцевиной (диаметр – 6 мкм) из фосфоросиликатного стекла с висмутом.

В результате был создан ряд висмутовых волоконных лазеров, работающих на длинах волн 1280, 1330, 1340 и 1360 нм. Для всех конфигураций лазеров (вне зависимости от величины коэффициента отражения выходного зеркала) пороговая мощность, необходимая для получения генерации, была достаточно низкой около 100 мВт. На Рисунке

4.3 показаны типичные зависимости мощности выходного излучения из висмутовых лазеров от поглощенной мощности накачки на длине волны 1230 нм.

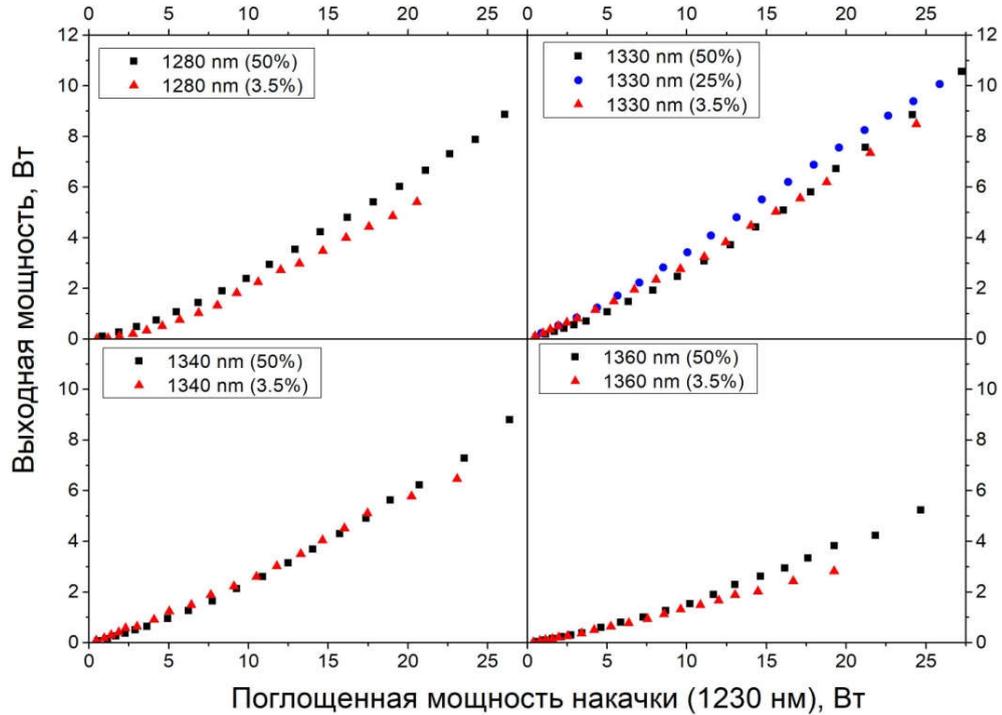


Рисунок 4.3 Зависимости выходной мощности висмутовых лазеров, генерирующих на длинах волн 1280, 1330, 1340 и 1360 нм, для различных коэффициентов отражения выходного зеркала, указанных в скобках [197].

Видно, что полученные зависимости не совсем линейные. Степень нелинейности зависит от коэффициента отражения выходного зеркала и длины волны генерации. Исходя из уровня мощности накачки, можно выделить две характерные области: для мощностей накачки до 5 Вт и выше 5 Вт. В первой области, как правило, лазеры работают с низкой эффективностью в $\sim 2-3$ раза, чем во второй области. Полученные результаты представлены в Таблице 4.1.

Следует также отметить, что при низкой величине коэффициента отражения (3.5%) эффективность лазеров была заметно ниже, чем для резонаторов с более высокими коэффициентами отражения (25-50%). Известно, что для фиксированной скорости накачки существует некоторое оптимальное (для получения максимальной выходной мощности) значение

для коэффициента отражения выходного зеркала. Причина этого заключается в том, что уменьшение коэффициента отражения выходного зеркала должно приводить, с одной стороны, к увеличению выходной мощности, а с другой, к ее уменьшению из-за возрастания потерь в резонаторе. В данном случае, коэффициент отражения 50% для выходной брэгговской решетки является близким к оптимальному значению. Этим также объясняется наблюдаемое снижение эффективности лазеров при использовании решеток с более низкими, чем 50%, коэффициентами отражения.

Таблица 4.1 Основные параметры висмутовых лазеров, генерирующих в спектральной области 1280 – 1360 нм

$L(\lambda_L(\text{nm}), R_{oc}(\%))$	P_{out}^{max}, W	$\eta(P_{pl}^{max}), \%$	$\eta_s^{max}, \%$	$\eta_{s0}, \%$
L(1280, 50)	8.9	31 (28.3 W)	40	14
L(1280, 3.5)	5.4	19 (28.3 W)	27	3
L(1330, 50)	10.6	37 (28.8 W)	50	17
L(1330, 25)	10.06	36 (28.3 W)	40	22
L(1330, 3.5)	8.5	29 (28.8W)	36	19
L(1340, 50)	8.8	31 (28.8 W)	40	15
L(1340, 3.5)	6.5	23 (28.8 W)	26	13
L(1360, 50)	5.23	18 (28.8 W)	23	9.5
L(1360, 3.5)	2.8	9.8 (28.8 W)	12	7.1

λ_L – длина волны генерации

R_{oc} – коэффициент отражения выходного зеркала

P_{out}^{max} – максимальная выходная мощность из лазера

P_{pl} – введенная мощность накачки в активный световод

P_{pl}^{max} – максимальная введенная мощность накачки в активный световод

$\eta(P_{pl}^{max})$ – эффективность лазера по отношению к P_{pl}^{max}

η_s^{max} – максимальная дифференциальная эффективность лазера по отношению к P_{pl}

η_{s0} – дифференциальная эффективность лазера по отношению к P_{pl} при низких уровнях мощности накачки

Максимально достигнутая дифференциальная эффективность висмутовых волоконных лазеров в области 1280 – 1360 нм составляет 50% по отношению к введенной мощности накачки. Данное значение было получено для висмутового волоконного лазера, генерирующего на длине волны 1330 нм, с коэффициентом выходного зеркала 50%. Максимальная выходная мощность данного лазера, полученная в эксперименте, составляла 10.6 Вт при мощности накачки 28.8 Вт.

Типичный спектр излучения на выходе висмутового волоконного лазера показан на Рисунке 4.4. Видно, что, помимо лазерной генерации, в спектре выходного излучения имеется незначительная часть излучения накачки для рамановского лазера ($\lambda = 1058$ нм) и мощность излучения самого рамановского лазера ($\lambda = 1230$ нм), которое примерно на порядок ниже выходной мощности висмутового лазера.

Отдельно стоит обратить внимание на существенное изменение спектра генерации при увеличении мощности выходного излучения. Наблюдается значительное уширение полосы генерации с увеличением мощности (Рисунок 4.4 вставка). В результате можно наблюдать появление локального минимума в выходном спектре (при мощности генерации 10 Вт) излучения, поскольку спектральная ширина (резонанса) выходной волоконной брэгговской решетки становится уже, чем ширина спектра генерации.

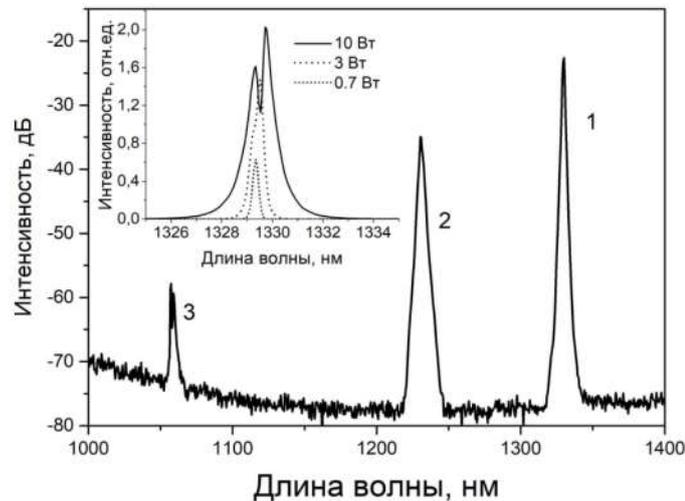


Рисунок 4.4 Спектр выходного излучения висмутового волоконного лазера при введенной мощности накачки в активный световод равной 28 Вт. 1 – лазерная генерация висмутового лазера, 2 – непоглощенная мощность накачки (ВКР лазер), 3 – остаточное излучение иттербиевого лазера, служащего источником накачки для рамановского лазера. Вставка – спектры выходного излучения для различных мощностей генерации.

Б) область длин волн вблизи 1460 нм

Впервые лазерная генерация в области 1400-1500 нм была также получена на легированных висмутом фосфорогерманосиликатных световодах (обзор [107])

и ссылки в нем). Однако не было четкого понимания о свойствах активных центров и излучательных переходах, ответственных за ее возникновение. После изучения оптических свойств световодов с сердцевиной из чистого кварцевого стекла с висмутом [86], стало понятным, что излучательные переходы в указанной спектральной области относятся к ВАЦ-Si. Подтверждением этого стало получение лазерной генерации в таком световоде [135]. Однако высокий уровень оптических потерь не позволил добиться высокой эффективности лазерной генерации, которая была на уровне 7%. Как уже выше упоминалось, первый световод с сердцевиной из чистого кварцевого стекла, содержащего висмут, был изготовлен по powder-in-tube технологии, и ожидалось, что переход на CVD технологию позволит улучшить параметры. Однако лазеры на основе световодов, полученных FCVD, тоже обладали низкой эффективностью до 12% [81]. Кроме того, также необходимо отметить, что при стыковке таких световодов со стандартными световодами типа SMF-28 возникали определенные сложности, поскольку они имели отражающую оболочку из фторсиликатного стекла или микроструктурированную оболочку, что требовалось для получения световедущей структуры.

В ходе изучения оптических свойств висмутовых световодов было установлено, что добавка в кварцевое стекло оксида германия в небольших количествах (до 10 мол.%) не оказывает существенного влияния на спектрально-люминесцентные характеристики ВАЦ-Si, формирующихся в таком стекле. Использование оксида германия повышает показатель преломления стекла сердцевины, что исключает необходимость использования специальных отражающих оболочек. Также была проведена оптимизация технологии получения и концентрации висмута, что позволило улучшить соотношение оптического поглощения к ненасыщаемым потерям в полосе активных центров (Рисунок 4.5).

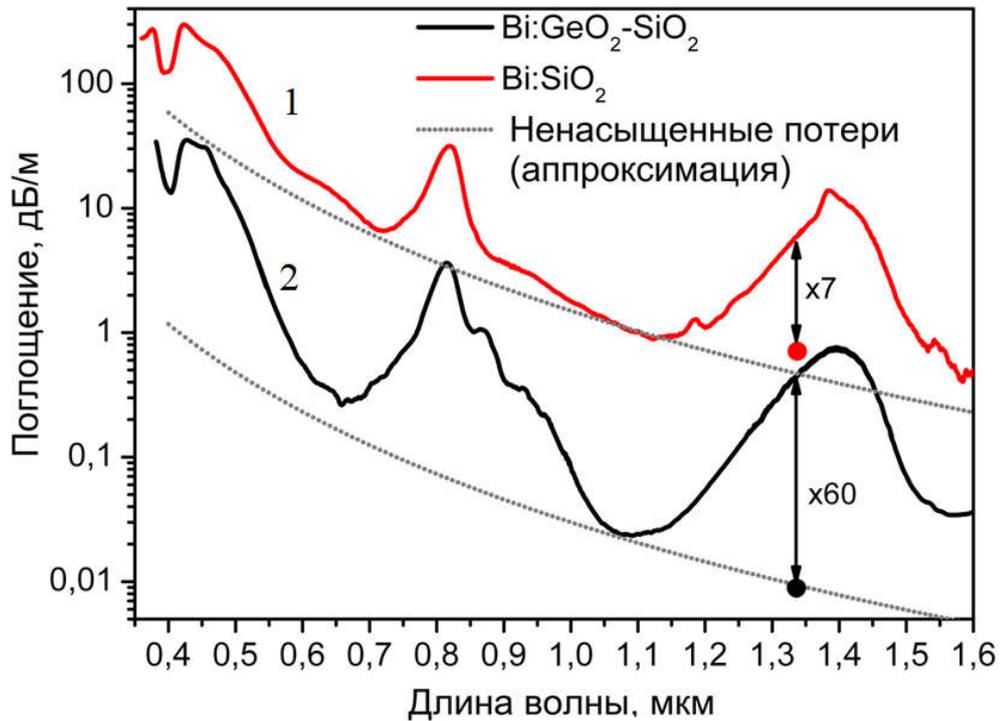


Рисунок 4.5 Измеренные спектры поглощения легированных Вi световодов с сердцевиной из чистого кварцевого стекла (1) и германосиликатного стекла (2). Точками показаны экспериментально полученные значения ненасыщаемых потерь. Линии 3 и 4 – предполагаемые уровни ненасыщаемых потерь в указанных световодах.

На основе разработанного световода был изначально создан волоконный лазер, генерирующий на длине волны 1460 нм. Позже была показана возможность его использования для получения генерации в более широкой спектральной области 1.39 – 1.54 мкм [210]. Подробно остановимся на описании характеристик лазера на 1460 нм, поскольку данный лазер является наиболее эффективным лазером среди висмутовых лазеров на сегодняшний день. Такой лазер был собран по схеме, приведенной выше. Длина активного световода составляла 94 м. Выходным зеркалом служил сколотый торец активного световода. В качестве источника накачки использовался волоконный рамановский лазер с длиной волны генерации 1340 нм. Основные характеристики висмутового лазера представлены на Рисунке 4.6. Видно, что выходная мощность лазера на начальном участке (до 15 Вт) изменяется линейно с мощностью накачки. Дифференциальная

эффективность такого лазера составляет 58%. С увеличением мощности накачки наклон полученной зависимости уменьшается, что, скорее всего, связано с тепловыми эффектами. Тем не менее, максимальная мощность,

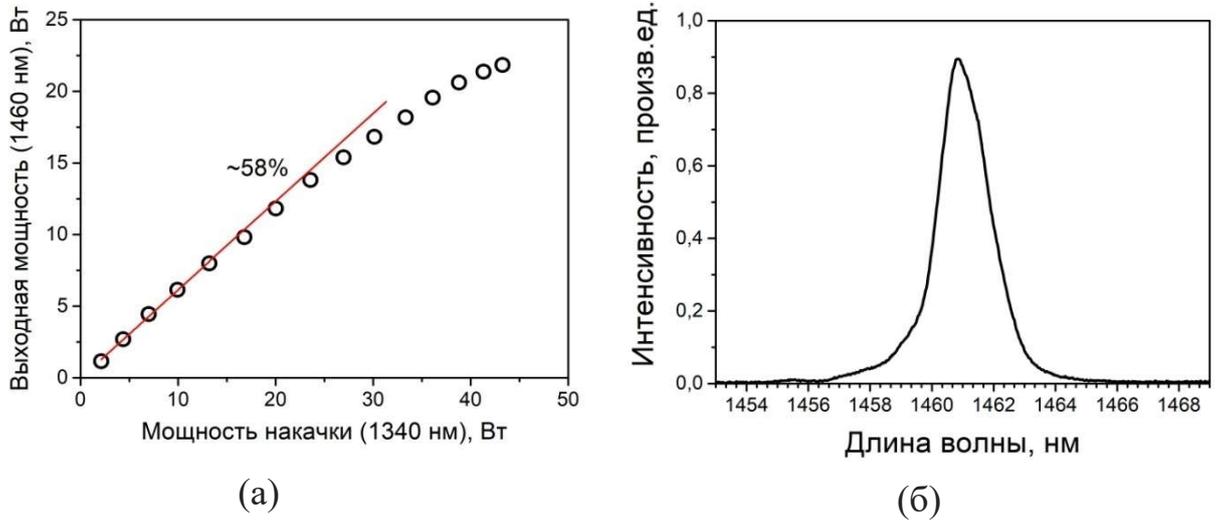


Рисунок 4.6 Зависимость выходной мощности от введенной мощности накачки на 1340 нм (а) и спектр линии генерации (б) лазера на 1460 нм [116].

полученная в эксперименте, превышает уровень 20 Вт. Полная эффективность от введенной мощности накачки составила 50%. На Рисунке 4.6б изображен спектр линии генерации висмутового лазера. Таким образом, впервые было продемонстрировано получение эффективной лазерной генерации на излучательном переходе ВАЦ-Si.

4.1.2 Висмутовые лазеры для области длин волн 1.6 – 1.8 мкм

В первую очередь, необходимо отметить, что если в разделе 4.1 (параграф 4.1.1) основные результаты заключались в разработке волоконных лазеров с улучшенной эффективностью, то в данном разделе будут приведены характеристики совершенно новых висмутовых волоконных лазеров для области длин волн 1600 – 1800 нм.

Как описано в Разделе 2.4 данной диссертации, в висмутовых световодах с сердцевиной из кварцевого стекла, содержащего выше 30 мол.% оксида германия, помимо ВАЦ-Si, становится заметным появление новых активных центров с полосой оптического усиления в области 1700 нм,

показанной на Рисунке 4.7. Ширина (по полувысоте) полосы усиления составляет 150 нм. Данное обстоятельство привело к тому, что световоды с легированной висмутом сердцевиной из стекла, содержащего высокое количество GeO_2 , стали предметом исследований для получения генерации в самой длинноволновой области генерации среди существующих висмутовых лазеров.

Первые генерационные эксперименты были проведены на световодах с сердцевиной из $\text{Bi}:(5\text{SiO}_2 - 95\text{GeO}_2)$. Впервые в мире была показана возможность получения лазерной генерации на длинах волн $\lambda_L = 1625, 1688, 1703, 1735, 1775$ нм на основе такого типа активных световодов.

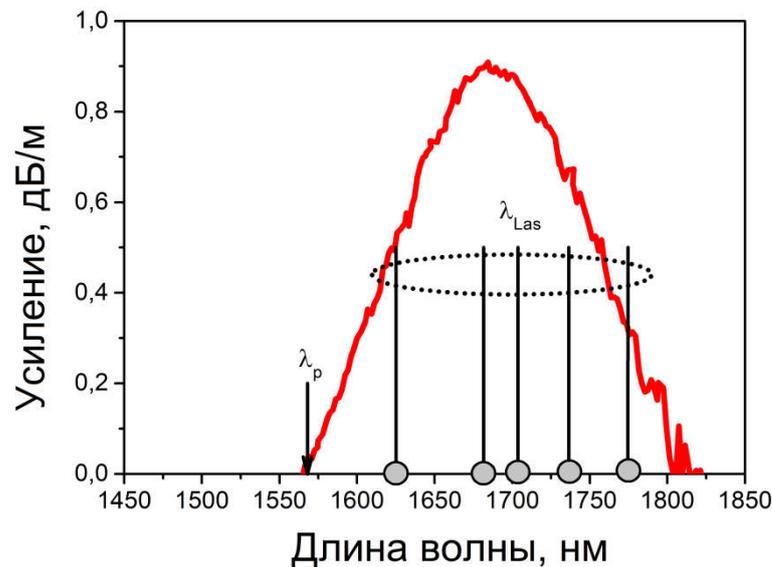


Рисунок 4.7 Спектр оптического усиления $\text{Bi}:(5\text{SiO}_2-95\text{GeO}_2)$ световода. λ_{Las} — длины волн лазерной генерации; λ_p — длины волн накачки [117].

Пороговое значение мощности накачки для всех лазеров было низким и составляло несколько десятков мВт. Дифференциальная эффективность лучших висмутовых лазеров, генерирующих излучение в области 1600-1800 нм при $\lambda_p = 1460$ нм, не превосходила 1.5%. Предполагалось, что одной из возможных причин низкой эффективности лазеров является высокий уровень поглощения накачки ВАЦ-Si, которые не вносят вклад в лазерную генерацию в области 1700 нм. Поэтому было предложено использовать в качестве накачки излучение с длиной волны $\lambda_p > 1460$ нм, в частности, в той области, в

которой вклад в поглощение излучения накачки ВАЦ-Si мал. Использование излучения $\lambda_p=1568$ нм Er-Yb волоконного лазера позволило повысить эффективность висмутовых лазеров на длине волны 1703 нм до 6%. Максимальное значение выходной мощности на длине волны $\lambda_{Las} = 1703$ нм составило 150 мВт. Результаты этих экспериментов были первым шагом на пути получения эффективной лазерной генерации в указанной области.

Основные причины, которые ограничивают эффективность генерации, были следующие: высокий уровень собственных оптических потерь стеклянной матрицы, неоптимальная концентрация Bi, высокий уровень потерь на сварных соединениях со стандартными световодами.

При оптимизации параметров световодов, в первую очередь, представлялось целесообразным перейти к световодам с более низким содержанием оксида германия. При детальном изучении спектрально-люминесцентных свойств таких световодов (Глава II) оказалось, что нет необходимости в использовании световодов с сердцевиной, содержащей 95 мол.% GeO₂. При введении 50 мол.% оксида германия можно достигать сопоставимых оптических характеристик, но при этом существенно выиграть в качестве световодов (более низкие собственные потери и нелинейность, пониженный Δn и др.). На Рисунке 4.8 показаны типичные спектры поглощения и оптического усиления легированного Bi световода с содержанием оксида германия 50 мол.%. Видно, что в спектре поглощения присутствуют полосы на длинах волн 1400 и 1650 нм с примерно равным поглощением в пике, принадлежащие ВАЦ-Si и ВАЦ-Ge, соответственно. Как уже выше было показано, лазерная генерация в области 1400 нм (на переходах ВАЦ-Si) получена в различных стеклянных матрицах: фосфорогермано-, алюмо- и германосиликатном (с содержанием оксида германия 5 мол.%) световодах. На Рисунке 4.8 показано, что при накачке на 1340 нм в световодах с высоким содержанием оксида германия также можно получить оптическое усиление в области 1400 нм. Уровень этого усиления невысокий, составляет 0.35 дБ/м.

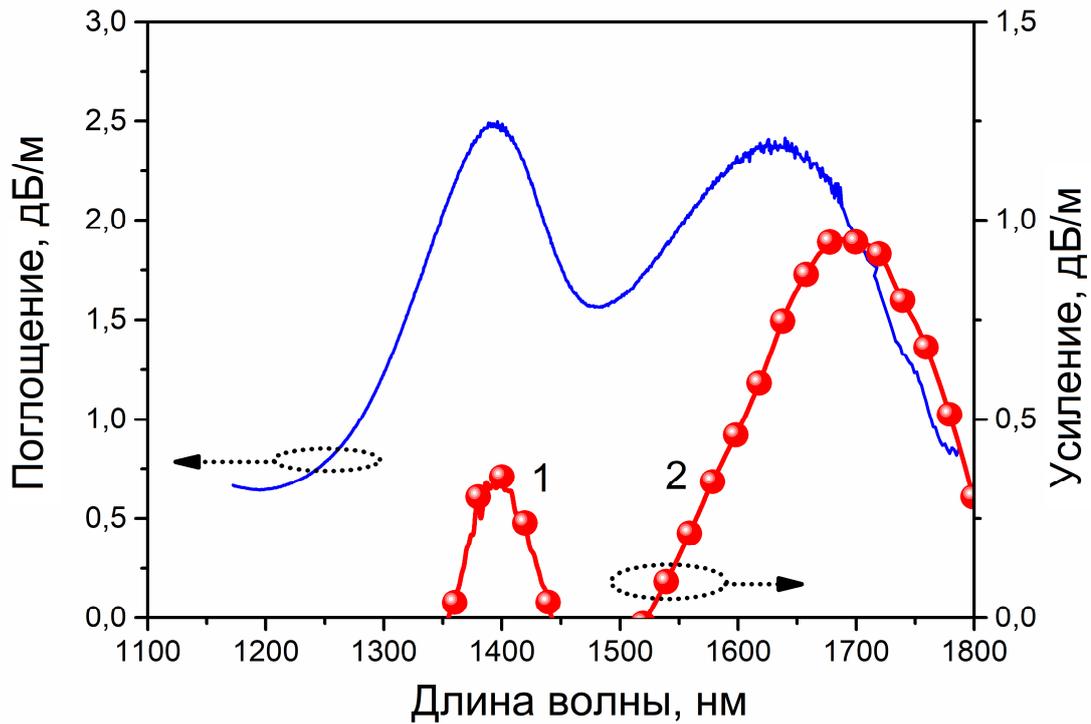


Рисунок 4.8 Типичные спектры поглощения (линия) и оптического усиления (линия с шариками) легированного Вi световода с содержанием оксида германия 50 мол.%. Спектры оптического усиления с максимумами на 1400 (1) и 1700 (2) нм были получены при возбуждении на 1340 и 1460 нм, соответственно [195]

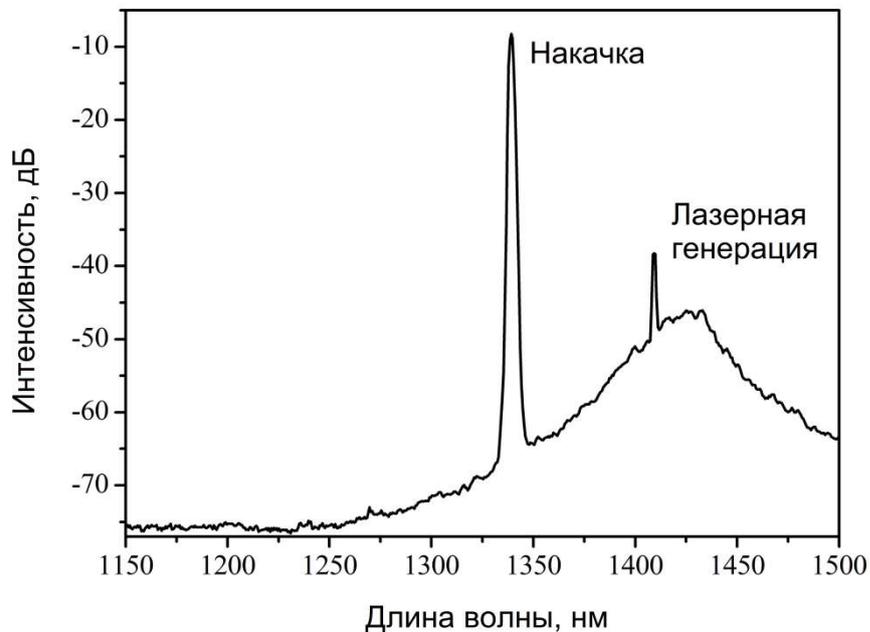


Рисунок 4.9 Спектр выходного излучения висмутового лазера на длине волны 1410 нм на высокогерманатном световоде, легированном висмутом. Суммарная мощность излучения на выходе составляла 0.5 Вт. Длина активного световода – 30 м [195].

Тем не менее, удалось экспериментально продемонстрировать факт наличия лазерной генерации в области длин волн 1400 нм при накачке на 1340 нм в такого типа световодах. В качестве выходного зеркала использовался сколотый торец световода. Спектр выходного излучения такого лазера показан на Рисунке 4.9.

Далее будут рассмотрены лазерные характеристики таких световодов в основной полосе усиления ~ 1.7 мкм. Как для всех висмутовых лазеров, рассмотренных выше, изучение лазерных свойств высокогерманатных световодов с висмутом проводилось с использованием линейной схемы с резонатором, состоящим из двух брэгговских решеток на 1703 нм и активного световода. Основное отличие от предыдущих схем лазеров состояло в том, что на выход из лазера приваривалась дополнительная брэгговская решетка с коэффициентом отражения близким к 100% на длину волны накачки. Она использовалась для возврата непоглощенного излучения накачки обратно в резонатор висмутового лазера. Это позволяло исключить использование призмы для разделения длин волн генерации и остаточного излучения накачки, поскольку основная мощность на выходе из лазера была сосредоточена в лазерной генерации.

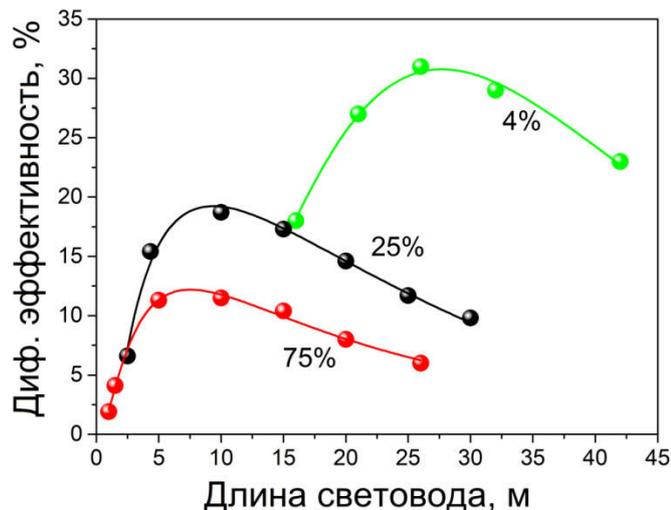


Рисунок 4.10 Зависимости дифференциальной эффективности висмутовых лазеров, генерирующих на длине волны 1703 нм, от длины активного световода для различных коэффициентов отражения выходного зеркала.

В данном случае исследования генерационных свойств световодов проводились для различных конфигураций резонатора. В частности, проводилось изменение длины активного световода и коэффициента отражения выходного зеркала (4, 25 и 75 %). В качестве источника накачки использовался лабораторный волоконный эрбий-иттербиевый лазер (собственного изготовления) с длиной волны генерации 1568 нм и выходной мощностью более 7 Вт.

На Рисунке 4.10 показаны зависимости дифференциальной эффективности разработанных висмутовых лазеров, генерирующих на длине волны 1700 нм, от длины активного световода для различных коэффициентов отражения выходного зеркала. Видно, что в отличие от лазеров, работающих в области длин волн 1300 нм, эффективность лазеров на ~1700 нм становится заметно выше с уменьшением коэффициента отражения выходной решетки.

При возбуждении таких световодов ИК излучением можно наблюдать появление коротковолновой люминесценции, в частности ИК люминесценции с максимумом на длине волны 940 нм при возбуждении на 1550 нм (как результат кооперативных процессов или ESA) (Рисунок 4.11). Это может быть одним из механизмов, негативно влияющих на эффективность лазеров такого типа.

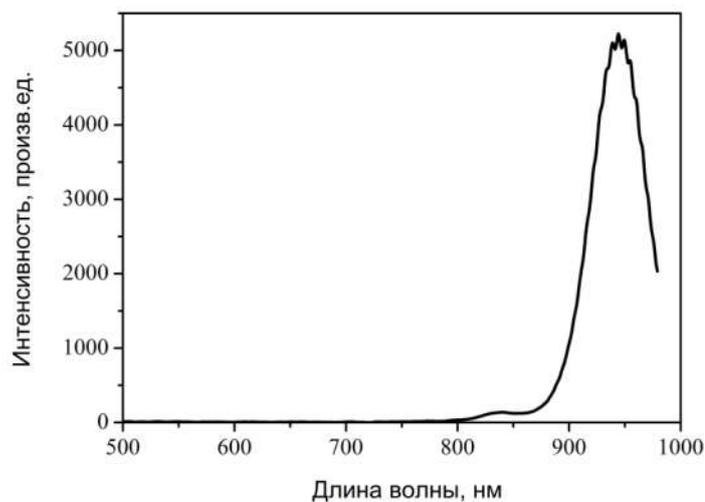


Рисунок 4.11 Спектр антистоксовой люминесценции висмутового высокогерманатного световода при возбуждении на 1550 нм мощностью 10 мВт

Для таких лазеров типичным является сильная зависимость их эффективности от длины активного световода. С увеличением коэффициента отражения выходного зеркала оптимальная длина активного световода уменьшается. Такое поведение вполне объяснимо: чем более закрытый резонатор, чем меньше усиления требуется для достижения условия возникновения генерации, что при прочих равных условиях ведет к сокращению длины активного световода. Пороговая мощность таких лазеров была низкой и составляла несколько десятков мВт. Необходимо также отметить, что лазерная генерация на 1700 нм может быть получена на достаточно коротких отрезках активного волокна (около 1 м). Максимальная эффективность составила $\sim 30\%$ и была достигнута в лазере с резонатором, состоящим из активного световода длиной 27 м, высокоотражающей ($\sim 100\%$) брэгговской решетки и сколотым торцом световода с коэффициентом отражения $\sim 4\%$. Типичная зависимость выходной мощности лазерной генерации таких лазеров от мощности накачки представлена на Рисунке 4.12а. Видно, что полученная зависимость имеет линейный вид во всей области измерений. Максимальная мощность лазерной генерации достигает более 2 Вт. Спектр выходного излучения лазера, измеренный в достаточно

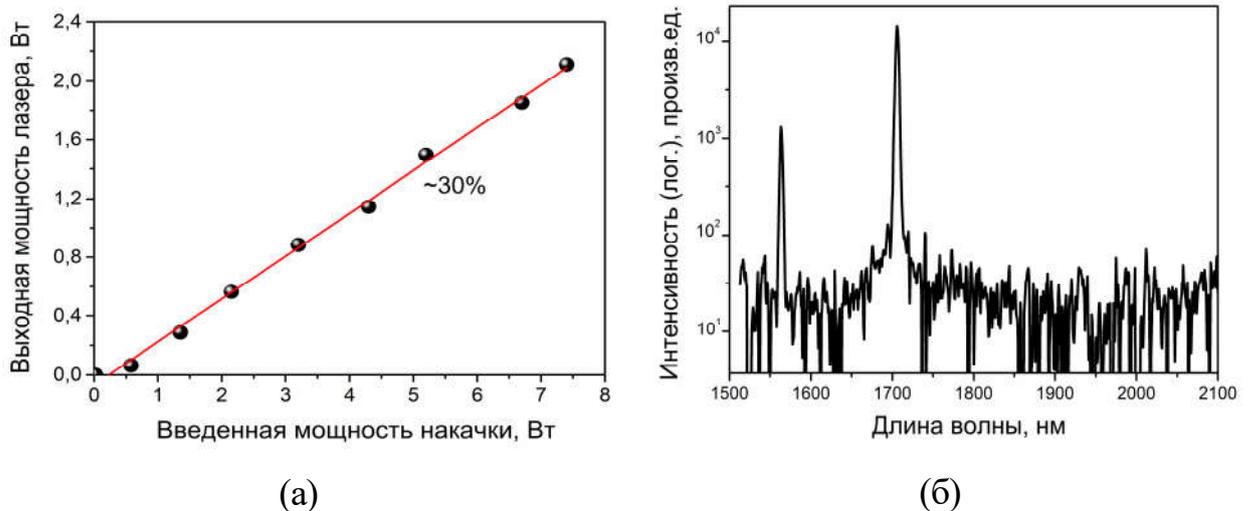


Рисунок 4.12 а) Зависимость выходной мощности лазера на 1700 нм от введенной мощности накачки. б) Спектр выходного излучения из лазера при мощности 2 Вт [124].

широкой спектральной области 1.5 – 2.1 мкм, показан на Рисунке 4.12б. Видно, что полученный спектр излучения лазера, кроме линии остаточного излучения накачки, содержит линию генерации около 1700 нм.

Один из наиболее эффективных висмутовых лазеров из указанного спектрального диапазона был использован для получения коротковолнового излучения путем генерации второй гармоники. Актуальность проведения подобных работ обусловлена отсутствием полностью волоконных источников высокой яркости в области <900 нм. В качестве элемента преобразования применялся периодически полингованный световод на основе кварцевого стекла, что позволяло реализовать полностью волоконную схему [211]. Спектр выходного излучения висмутового лазера после периодически полингованного световода показан на Рисунке 4.13. В данном случае генерация осуществлялась на длине волны ~ 1680 нм, что позволило получить коротковолновое излучение на ~ 840 нм. Эффективность преобразования была довольно низкой, около 1%. Безусловно, что создание висмутовых лазеров, генерирующих линейно поляризованное излучение,

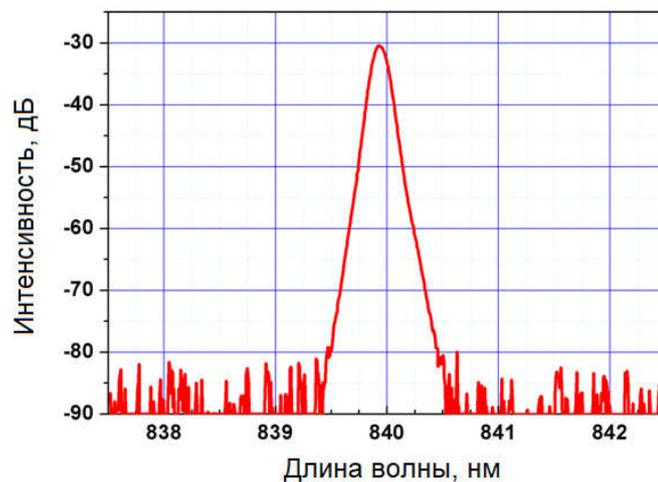


Рисунок 4.13 Спектр выходного излучения висмутового лазера на 1680 нм после периодически полингованного световода на основе кварцевого стекла.

оптимизация световодов для нелинейного преобразования позволит продвинуться в направлении увеличения эффективности таких систем, что приведет к получению более высоких значений мощности излучения в области от 800 до 900 нм.

4.2 Лазеры на основе термически обработанных световодов с висмутом: эксперименты и численное моделирование

Задача по увеличению количества лазерно-активных висмутовых центров стояла с момента создания первых висмутовых световодов и лазеров на их основе. Причины этого понятны и неоднократно описывались, в том числе и в данной диссертации. Изначально, для формирования активных центров, люминесцирующих в ближней ИК области, в объемных образцах использовались различные внешние воздействия: гамма-облучение, УФ и ИК лазерное излучение, температурная обработка. Результаты некоторых работ уже были описаны в обзоре литературы (Глава I). Однако лазерной генерации на оптических переходах получаемых центров не было достигнуто ни в одной из работ.

В Разделе 3.2 (Глава III) данной диссертации было показано, что температурная обработка высокогерманатных световодов, легированных висмутом, приводит к возрастанию интенсивности полос поглощения и люминесценции, относящихся к ВАЦ-Ge. Выше уже было отмечено, что в работе [171] подобный эффект наблюдался в германосиликатных (с низким содержанием оксида германия < 10 мол.%) световодах, легированных висмутом. Однако детальных исследований данного эффекта проведено не было. Все вышеописанные результаты стали основной, указывающей на необходимость дальнейших исследований. В данном разделе будут подробно рассмотрены оптические и генерационные свойства термически обработанных волоконных световодов, легированных висмутом, различного состава.

Для проведения такого рода исследований методом MCVD была изготовлена серия волоконных световодов с сердцевиной из $50\text{GeO}_2\text{-}50\text{SiO}_2$ стекла, легированного различным содержанием висмута. Диаметр сердцевины световодов составлял ~ 2 мкм. Известно, что количество активных центров в сердцевине световода значительным образом (более чем на порядок) отличается от общего количества висмута. Поэтому для оценки

величины концентрации активных центров можно использовать уровень поглощения в полосе на 1650 нм. Основные характеристики исследуемых световодов приведены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 Обозначение и параметры исследуемых световодов.

№ световода	Стекло сердцевины		Пиковое поглощение на 1650 нм (дБ/м)
	Состав (мол.%)	Bi, (10^{-3} вес.%)	
224	~50GeO ₂ -50SiO ₂	2	0.2
232		5	0.9
228		13	1.8
217		14	2.2
218		20	4.5

Для изучения спектрально-люминесцентных свойств было достаточным использование коротких отрезков (35-40 см) термически обработанных волоконных световодов. Поэтому, как и в случае изучения обратимости процесса фотообесцвечивания висмутовых центров, использовалась трубчатая печь Nakal с возможностью непрерывного мониторинга изменений спектрально-люминесцентных характеристик оптических волокон на разных стадиях отжига (схема эксперимента детально описана в Разделе 3.2). Однако для проведения генерационных экспериментов и исследований ненасыщаемого поглощения после отжига требовались отрезки большей длины. С этой целью использовалась печь SNOL 40/1180 с большим объемом камеры. Висмутовый световод без защитного полимера скручивался в бухту диаметром 15-20 см и помещался в печь. Нагрев осуществлялся до температуры 600 °C со скоростью 50 °C/мин, поскольку эта температура является оптимальной для формирования наибольшего количества активных центров (см. Раздел 3.2). Отжиг осуществлялся на воздухе. Для изучения люминесцентных характеристик волокон, легированных висмутом до и после

отжига, были получены ЕЕМ графики. Диапазон измерений был ограничен спектральной областью основных полос ВАЦ-Si и ВАЦ-Ge. В этом случае длина волны возбуждения λ_{exc} изменялась в диапазоне 750-1600 нм с шагом 10 нм, регистрация люминесценции λ_{em} осуществлялась в области длин волн от 1300 до 1700 нм.

На Рисунке 4.14 приведены типичные графические ЕЕМ изображения для необработанного световода и световода, нагретого до температуры 600 °С и медленно охлажденного до комнатной температуры. Результаты сравнительного анализа полностью подтверждают факт о том, что отжиг таких световодов приводит к формированию дополнительных ВАЦ-Ge. Это хорошо видно из представленных диаграмм. На обоих графиках можно наблюдать 4 максимума, относящихся к активным центрам: А и А1 к ВАЦ-Si, AG и AG1 к ВАЦ-Ge. Пик D в обоих случаях является вторым порядком полосы люминесценции с максимумом на длине волны 830 нм, относящейся к ВАЦ-Si. Следует отметить, что интенсивность люминесценции ВАЦ-Si практически на порядок превосходит интенсивность люминесценции ВАЦ-Ge в световоде до отжига.

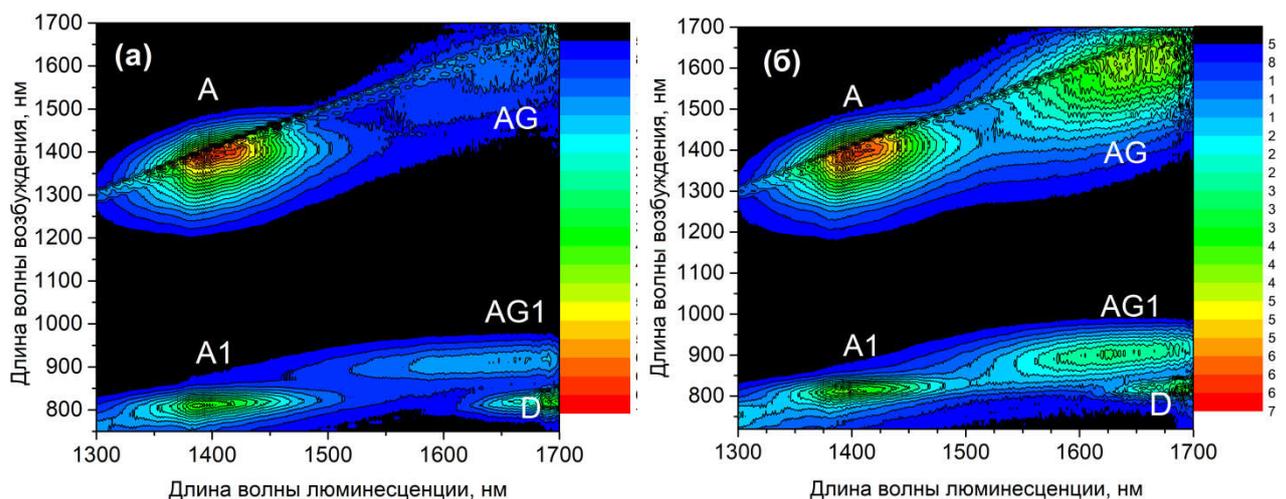


Рисунок 4.14 Типичные вид графических изображений ЕЕМ для исходного световода (а) и световода, нагретого до температуры 600 °С и охлажденного до комнатной температуры (б). Исследуемый световод № 232 [200].

Видно, что после отжига интенсивность максимумов А и А1 остается неизменной, тогда как интенсивность максимумов AG и AG1 увеличивается

более чем в 2 раза. Следует также отметить, что других изменений люминесцентных свойств обнаружено не было. Хорошо известно, что легированные висмутом волокна характеризуются высоким уровнем ненасыщаемых оптических потерь, что является основной причиной снижения эффективности лазерной генерации на основе таких световодов. На Рисунке 4.15 показан типичный спектр поглощения легированного висмутом световода из кварцевого стекла с высоким содержанием оксида германия в сердцевине. Видно, что уровень ненасыщаемых потерь составляет около 10% по отношению к пиковому поглощению на длине волны 1650 нм. Не исключено, что данный уровень потерь может меняться в процессе отжига световодов. В следующих экспериментах были изучены особенности поведения поглощения ВАЦ и ненасыщаемых оптических потерь в отоженных волокнах. Основное внимание было уделено спектральной области поглощения ВАЦ-Ge. Видно, что величина ненасыщаемых потерь слабо зависит от длины волны в этой спектральной области.

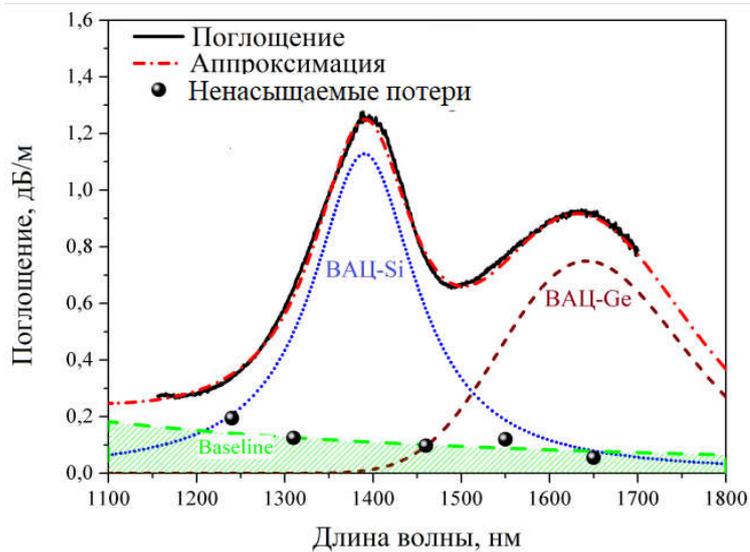


Рисунок 4.15 Спектр поглощения (сплошная линия) световода №232. Точками приведены экспериментально полученные значения ненасыщаемых потерь. Заштрихованной областью обозначаются ненасыщаемые потери.

Зависимости поглощения ВАЦ-Ge (на длине волны 1650 нм) и ненасыщаемых потерь от концентрации висмута в световодах до и после термообработки показаны на Рисунке 4.16. Видно, что поглощение ВАЦ-Ge в

исходных волокнах растет линейно с увеличением содержания V_i . Обратная ситуация с ненасыщаемыми потерями, зависимость которых от концентрации V_i может быть описана исключительно нелинейным законом роста. Таким образом, изготовление активных световодов с высокой концентрацией ВАЦ путем увеличения содержания V_i приводит к значительному увеличению ненасыщаемых оптических потерь, следовательно, к снижению эффективности лазера. Аналогичные зависимости были получены для световодов, подвергнутых термической обработке.

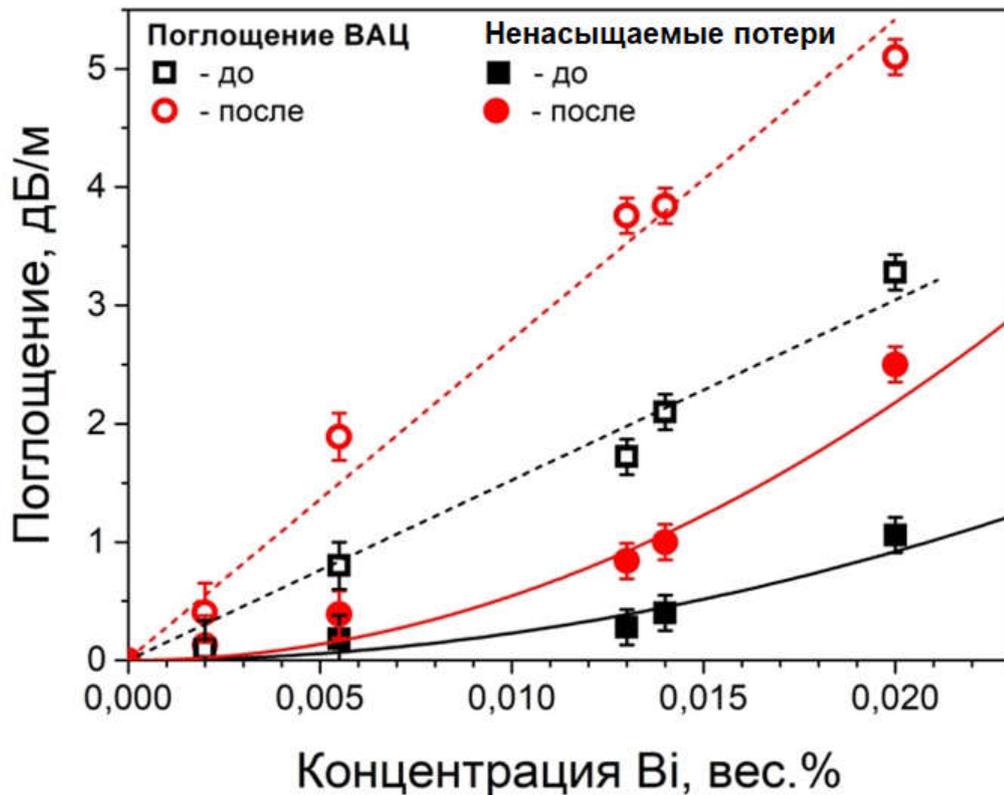


Рисунок 4.16 Зависимости поглощения ВАЦ-Ge (на длине волны 1650 нм) и ненасыщаемых потерь от концентрации висмута в световодах до и после термообработки. Линейная и квадратичная функции показаны пунктирными и сплошными линиями, соответственно [200].

Необходимо отметить, что зависимость поглощения ВАЦ-Ge от общего содержания V_i , по-прежнему, описывается линейным законом. Однако, как видно на Рисунке 4.16, в этом случае получаем более высокий коэффициент

наклона, чем в случае исходных световодов. Что касается ненасыщаемых потерь, они также увеличиваются в отоженных волокнах. Следует отметить, что нелинейный характер их роста по отношению к общей концентрации V_i , по-прежнему, сохраняется. Таким образом, после термообработки, с одной стороны, увеличивается количество ВАЦ-Ge, а, с другой, растут ненасыщаемые потери. Тем не менее, важно отметить, что после отжига световоды обладают улучшенными соотношениями поглощения ненасыщаемых потерь к полному поглощению, чем световоды с аналогичными параметрами, полученные простым повышением концентрации висмута. Получение улучшенных характеристик в световодах после термообработки может объясняться тем, что изначально в таких световодах содержится малое количество висмута. В результате при прочих равных условиях должно образовываться меньшее количество кластерных форм висмута, а следовательно более низкий уровень ненасыщаемых потерь.

Из экспериментальных данных был оценен относительный прирост концентрации ВАЦ-Ge ($\Delta N/N$) после термообработки в световодах с различным содержанием V_i (Рисунок 4.17). Следует отметить, что во всех исследованных образцах нами наблюдалось повышение ВАЦ-Ge. Видно, что максимальное увеличение количества ВАЦ-Ge происходит, если общая концентрация висмута не превышает ~ 0.01 вес.% (Это значение, вероятно, справедливо только для конкретных технологических условий, которые использовались при изготовлении серии световодов). Максимальный прирост количества ВАЦ-Ge, которого удалось добиться, составляет ≈ 150 %. При концентрации V_i выше 0,01 вес.% термоиндуцированное формирование новых ВАЦ-Ge резко снижается.

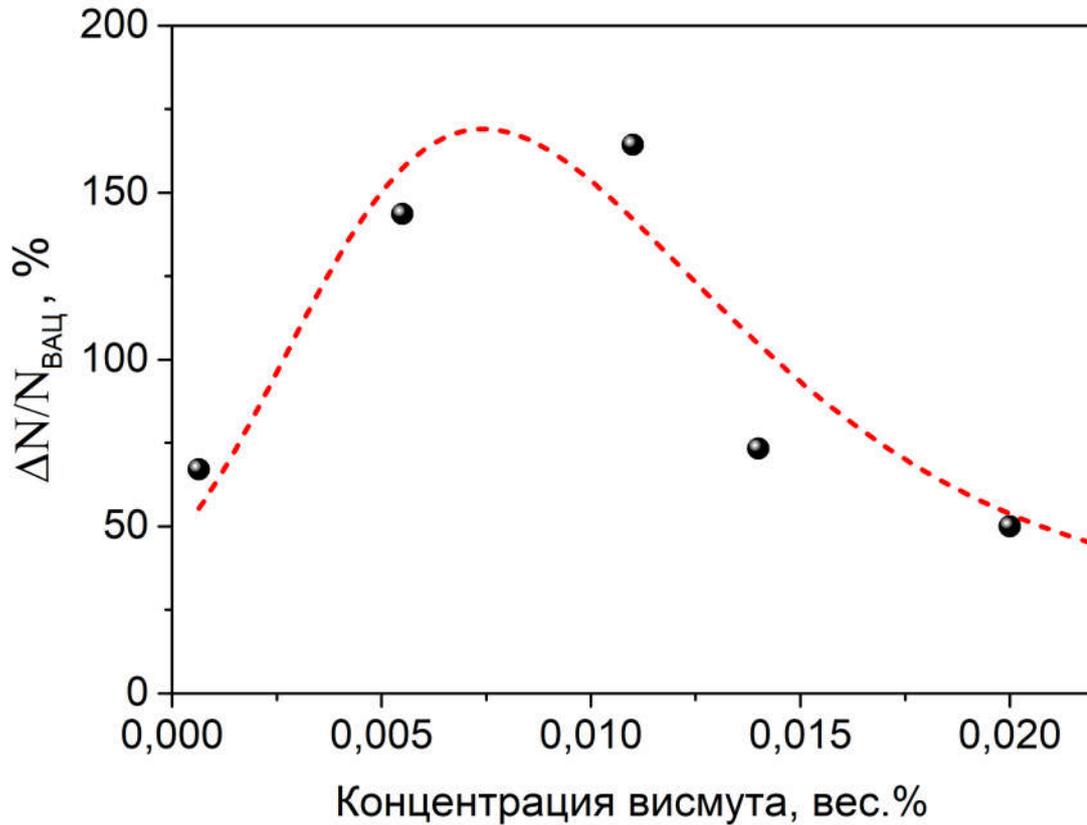


Рисунок 4.17 Относительный прирост содержания ВАЦ-Ge в световодах после термообработки для различных концентраций висмута.

Остановимся на возможных физических причинно-следственных механизмах наблюдаемого эффекта. Нет сомнений, что стеклянная матрица оказывает значительное влияние на формирование ВАЦ-Ge, поскольку подобные явления не наблюдаются в случае световодов, содержащих ВАЦ, ассоциированных с Al, P или Si. Неоднократно по ходу изложения результатов в данной работе подчеркивалось, что лазерно-активным центром становится висмут в определенном валентном состоянии, находясь в определенном локальном окружении, в частности, в окрестности кислородно-дефицитного центра. Разумно предположить, что не все потенциально активные ионы висмута могут иметь необходимое локальное окружение в стеклянной матрице, даже если оно является энергетически выгодным. Как уже упоминалось в Разделе 3.2, одной из причин этого может быть то, что ионы висмута расположены в неравновесных состояниях (вмороженных в структуру стекла), которые образуются при ударном

охлаждении ($\sim 10\,000\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$) в процессе вытяжки световода. Хорошо известно, что высокая температура, напряжения, инертные (или восстановительные) условия и скорость охлаждения могут вызывать неравновесное состояние прекурсоров для формирования GeODC в волокнах $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ [176]. Отжиг является движущим фактором для инициирования частичной релаксации замороженных состояний стекла, что позволяет генерировать новые GeODC. Следует отметить, что генерация GeODC доминирует над их разрушением GeODC при температурах выше $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ [212]. В результате посредством термической обработки мы можем добиться увеличения содержания ВАЦ в германосиликатных волокнах, легированных висмутом, в результате генерации новых GeODC. Помимо одиночных ионов Bi в стеклянной матрице существуют различные Bi -кластеры с оптическими свойствами, отличными от ВАЦ. Принимая во внимание вышеприведенную информацию, разумно предположить, что уменьшение $\Delta N/N$ в волокнах с низкой концентрацией Bi связано с уменьшением концентрации потенциально активных ионов Bi . В высоко Bi -концентрационных волокнах ионы висмута имеют тенденцию образовывать кластеры, что также уменьшает количество потенциально активных ионов Bi , способных образовывать ВАЦ-Ge, а следовательно приводит к уменьшению $\Delta N/N$.

Полученные результаты стали основой для выбора термически обработанного световода (№ 228) с улучшенными характеристиками для проведения генерационных экспериментов. Схема эксперимента по получению лазерной генерации в световоде после термообработки, приведенная на Рисунке 4.18, не отличалась от типичной схемы волоконных лазеров. Лазерная генерация получалась с использованием высокоотражающей брэгговской решетки на длине волны 1705 нм и сколотого торца активного световода в качестве выходного зеркала. Важно отметить, что нагрев до $600\text{ }^\circ\text{C}$ не приводит к тому, что световод становится более хрупким, даже, несмотря на отсутствие защитного покрытия. Это создает определенные удобства при работе с такими световодами.

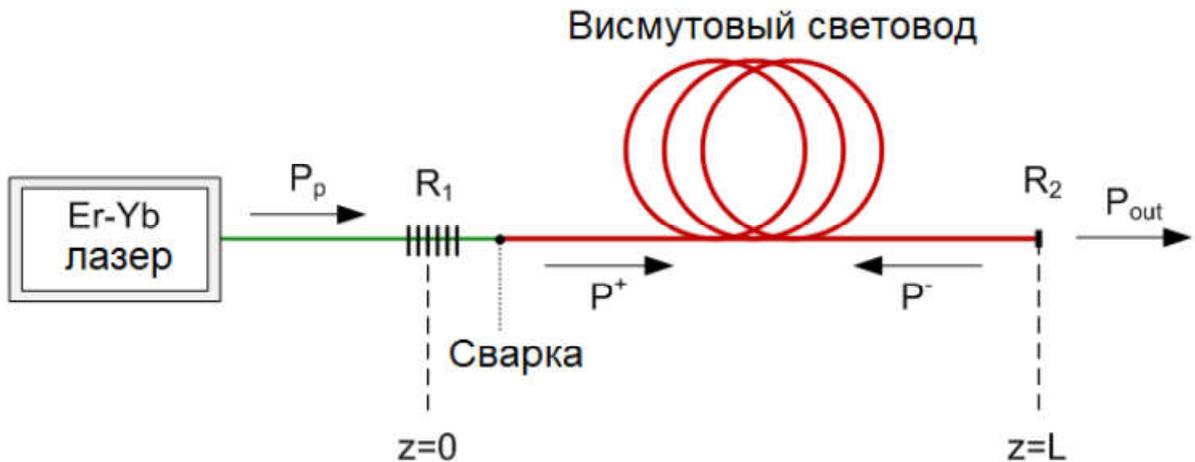


Рисунок 4.18 Схема висмутового лазера с обозначениями, используемыми для численного моделирования.

Излучение накачки на длине волны 1568 нм от Er-Yb волоконного лазера вводилось в сердцевину активного световода. Длина активного световода составляла 8.5 м, что в ~ 4 раза короче, чем типичная длина такого активного световода, используемая в эффективных лазерах. Для сравнения в аналогичных условиях исследовались характеристики лазера на основе исходного активного световода (световод №218) с поглощением близким к значению поглощения, получаемого в световоде №228 после термообработки.

На Рисунке 4.19 представлены выходные мощности лазеров, работающих на 1705 нм, в зависимости от поглощенной мощности накачки. Полученные зависимости были близки к линейным. Оба лазера имеют низкую пороговую мощность (< 30 мВт). Максимальная выходная мощность лазера на основе световоде, подверженного термообработки, составляет более 100 мВт при поглощенной мощности накачки 600 мВт. Дифференциальная эффективность такого лазера достигает 18%, что в несколько раз больше, чем у висмутового волоконного лазера с использованием волокна № 218 ($\sim 6\%$).

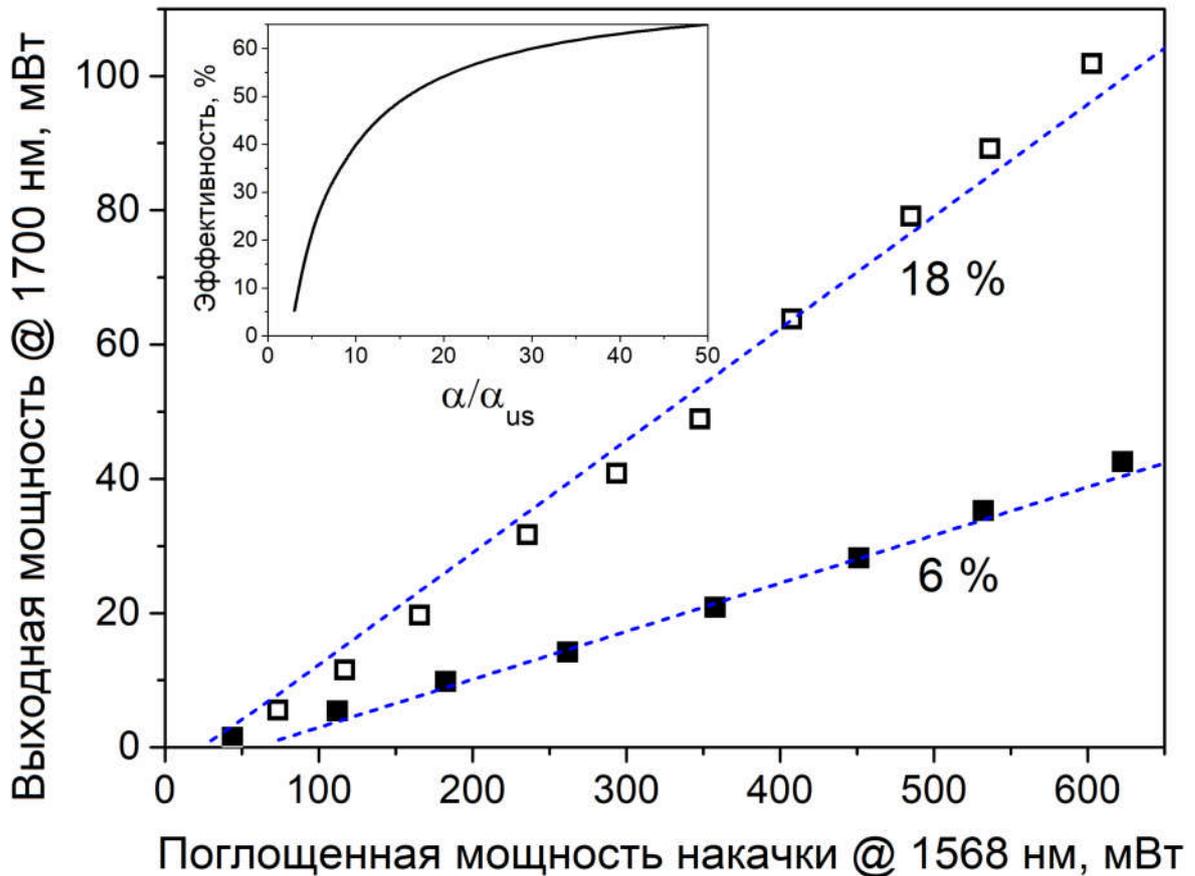


Рисунок 4.19 Зависимость выходной мощности лазеров от поглощенной мощности накачки (квадраты-экспериментальные данные для световода после термообработки (незакрашенные) и исходного световода с близкими характеристиками (закрашенные)). Пунктирная линия – данные численного расчета. На вставке приведена расчетная зависимость дифференциальной эффективности висмутового лазера от соотношения общего поглощения к уровню ненасыщаемых потерь. Расчет проводился для неизменного общего поглощения равного 1 дБ/м при вариации величины ненасыщаемых потерь [200].

Данный результат объясняется улучшенными характеристиками термически обработанного волокна, в частности, более низким уровнем ненасыщаемых потерь по сравнению с волокном с аналогичным значением поглощения, полученного в результате введения более высокой концентрации Bi . Таким образом, показана возможность получения световодов с высоким содержанием ВАЦ-Ge без использования введения большого количества Bi . Применение такого подхода позволяет достичь

улучшенных характеристик световодов, что приводит к повышению эффективности лазерной генерации.

С целью лучшего понимания влияния параметров световодов на выходные параметры лазеров было проведено моделирование работы непрерывного висмутового лазера. Модель была основана на решении скоростных уравнений, описывающих квази-двухуровневую систему энергетических уровней. Типичные уравнения имеют следующий вид:

$$\frac{N_2(z)}{N_{\text{ВАЦ}}} = \frac{\Gamma(\lambda_p) \cdot \lambda_p \cdot \sigma_a(\lambda_p) \cdot P_p(z) + \Gamma(\lambda_s) \cdot \lambda_s \cdot \sigma_a(\lambda_s) \cdot P_s(z)}{\Gamma(\lambda_p) \cdot \lambda_p \cdot [\sigma_a(\lambda_p) + \sigma_e(\lambda_p)] \cdot P_p(z) + \frac{h \cdot c \cdot A_{\text{core}}}{\tau} + \Gamma(\lambda_s) \cdot \lambda_s \cdot [\sigma_a(\lambda_s) + \sigma_e(\lambda_s)] \cdot P_s(z)} \quad (4.2.1)$$

$$\pm \frac{dP_p^\pm(z)}{dz} = \Gamma(\lambda_p) \cdot [(\sigma_a(\lambda_p) + \sigma_e(\lambda_p)) \cdot N_2(z) - \sigma_a(\lambda_p) \cdot N_{\text{ВАЦ}}] \cdot P_p^\pm(z) - \alpha(\lambda_p) \cdot P_p^\pm(z) \quad (4.2.2)$$

$$\pm \frac{dP_s^\pm(z)}{dz} = \Gamma(\lambda_s) \cdot [(\sigma_a(\lambda_s) + \sigma_e(\lambda_s)) \cdot N_2(z) - \sigma_a(\lambda_s) \cdot N_{\text{ВАЦ}}] \cdot P_s^\pm(z) - \alpha(\lambda_s) \cdot P_s^\pm(z) \quad (4.2.3)$$

где положительные или отрицательные верхние индексы обозначают распространение излучения в прямом или обратном направлении соответственно; p/s индекс обозначает накачка/сигнал (pump/signal), соответственно; $N_2(z)$ и τ – населенность и время жизни метастабильного уровня ВАЦ-Ge соответственно; $N_{\text{ВАЦ}}$ – общая концентрация ВАЦ; σ_a и σ_e – сечения поглощения и излучения; α – коэффициент поглощения; h – постоянная Планка; c – скорость света в вакууме; Γ_p/Γ_s – коэффициент перекрытия между радиальным распределением интенсивности сигнала накачки/сигнала и распределением ВАЦ.

Численный расчет уравнений (4.2.1-4.2.3) осуществлялся в приближении, что Γ_p и Γ_s равно 1 из-за отсутствия распределения ВАЦ по поперечному сечению сердцевины световода. Параметры, используемые для моделирования работы висмутых лазеров, приводятся в Таблице 4.3.

Численный расчет осуществлялся в математическом пакете Mathematica 8.0 с учетом граничных условий:

$$P_s^-(0) = \frac{P_s^+(0)}{R_1} \cdot Loss_{splice} \quad (4.2.4)$$

$$P_s^-(L) = P_s^+(L) \cdot R_2 \quad (4.2.5)$$

Выходная мощность лазера вычислялась следующим образом:

$$P_{out} = (1 - R_2) \cdot P_s^+(L) \quad (4.2.6)$$

Таблица 4.3 Параметры, используемые для моделирования работы висмутовых лазеров.

Параметр	Значение		Описание
	Световод №228 После термообработки	Световод №218 Исходный	
λ_p	1568 нм		Длина волны накачки
λ_s	1705 нм		Длина волны генерации
τ	$500 \cdot 10^{-6}$ с		Время жизни ВАЦ на лазерном уровне
$N_{ВАЦ}$	$1 \cdot 10^{24}$ м ⁻³		Концентрация ВАЦ-Ge
A_{core}	$3.2 \cdot 10^{-12}$ м ²		Диаметр поля моды (здесь взят диаметр сердцевины)
$\sigma_a(\lambda_s)$	$2.7 \cdot 10^{-25}$ м ²		Сечение поглощения на длине волны генерации
$\sigma_e(\lambda_s)$	$3.5 \cdot 10^{-25}$ м ²		Сечение излучения на длине волны генерации
$\sigma_a(\lambda_p)$	$3.8 \cdot 10^{-25}$ м ²		Сечение поглощения на длине волны накачки
$\sigma_e(\lambda_p)$	$0.2 \cdot 10^{-25}$ м ²		Сечение излучения на длине волны накачки
$\alpha(\lambda_s)$	$55 \cdot 10^{-3}$ м ⁻¹	$85 \cdot 10^{-3}$ м ⁻¹	Ненасыщаемые потери на длине волны

			генерации
$\alpha(\lambda_p)$	$100 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1}$	$125 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1}$	Ненасыщаемые потери на длине волны накачки
$\text{Loss}_{\text{splice}}$	10%		Потери на сварном соединении активного световода
$R_1(\lambda_s)$	0.999		Коэффициент отражения брэгговской решетки
$R_2(\lambda_s)$	0.04		Коэффициент отражения выходного зеркала

Сравнение расчета и экспериментальных данных представлено на Рисунке 4.19. Хорошее совпадение результатов расчетов с экспериментальными данными показывает то, что работу лазеров можно описывать простой моделью, которая включает в себя все важные факторы, определяющие их эффективность. Следует подчеркнуть, что корреляция между экспериментом и расчетом свидетельствует о том, что после отжига волокна сохраняют оптические свойства, присущие исходным висмутовым волокнам. Как и ожидалось, основным фактором, влияющим на выходные характеристики лазеров, являются ненасыщаемые потери.

Используя данную модель и экспериментально полученные данные, была получена зависимость эффективности (при оптимальной длине волокна $L_{\text{опт}} \approx 26 \text{ м}$) висмутовых лазеров от соотношения между поглощением 1650 нм и ненасыщаемыми потерями. (Расчет проводился для неизменного общего поглощения равного 1 дБ/м при вариации величины ненасыщаемых потерь). Расчетная кривая приведена на Рисунке 4.19, вставка. Полученная зависимость показывает начальный быстрый рост дифференциальной эффективности висмутовых лазеров и дальнейшую тенденцию к ее насыщению с уменьшением ненасыщаемых потерь в активном световоде.

Видно, что максимальная эффективность может достигать значений $>60\%$ в легированных висмутом высокогерманатных световодах в случае снижения ненасыщаемых потерь почти на порядок, чем у существующих в настоящее время световодов.

4.3 Суперлюминесцентный источник ИК излучения для спектральной области 1600 – 1800 нм

Несмотря на то, что свойства висмутовых световодов оставались малоизученными, к устройствам на их основе все чаще стали проявлять интерес научные и научно-производственные компании. Одним из потенциальных применений таких световодов – активная среда для широкополосного суперлюминесцентного источника ИК излучения (СВИ). СВИ являются примером устройств, которые в настоящее время используются в самых различных областях, например, для оптических гироскопов и датчиков, оптической когерентной томографии, оптической рефлектометрии и прочих применений.

На основе висмутовых световодов уже реализованы суперлюминесцентные источники ИК излучения в области 1.3 мкм [213] и 1.4 мкм [214]. Оптическая эффективность и максимальная выходная мощность таких источников достигают $\sim 30\%$ и 82 мВт для области 1.44 мкм и около 10% и 48 мВт для области 1.34 мкм. Ширина спектра излучения (FWHM) в обоих случаях составляла 26-28 нм. Следует отметить, что хорошая (близкая к гауссовой) форма спектра излучения, широкая полоса излучения висмутовых СВИ являются несомненным преимуществом по сравнению с существующими аналогами (прежде всего эрбиевыми СВИ). В этом разделе будут представлены характеристики нового СВИ для спектрального диапазона 1600 – 1800 нм на основе висмутовых световодов.

Необходимо также отметить, что к СВИ, как правило, предъявляются высокие требования, поскольку эксплуатация таких устройств может

происходить в экстремальных условиях. По этой причине стали активно развиваться направления, связанные с разработкой специальных волоконных световодов, которые могут использоваться под водой, в космосе, ядерном реакторе, нефтедобывающих скважинах и т.д. Очевидно, что одним из важных факторов, который может ограничивать срок эксплуатации СВИ, является стойкость волоконных висмутовых световодов к воздействию радиационного излучения.

Поэтому в данном разделе также будут представлены результаты, исследований по изучению влияния ионизирующего излучения на выходные характеристики разработанного висмутового СВИ для спектральной области 1600-1800 нм в режиме непрерывной работы. С научной точки зрения, проведение подобных исследований также представляет несомненный интерес, поскольку будут получены новые экспериментальные данные о взаимодействии ионизирующего излучения с новым типом лазерных материалов. Важно отметить, что подобных исследований в мире не проводилось. Это, главным образом, связано с отсутствием таких световодов и аналогов за рубежом. Здесь также будут рассмотрены возможности использования такого СВИ в режимах, соответствующих условиям испытания длительной (несколько лет) космической миссии на околоземной орбите. В этом случае важно изучить влияние высоких и низких температур, а также радиационного излучения на выходные характеристики СВИ.

Для реализации СВИ использовался висмутовый световод, на основе которого был создан эффективный лазер, работающий в области длин волн 1.7 мкм (Раздел 4.2). СВИ был построен с использованием однопроходной схемы со встречной накачкой (Рисунок 4.20). Длина активного световода в этом случае составляла ≈ 60 м.

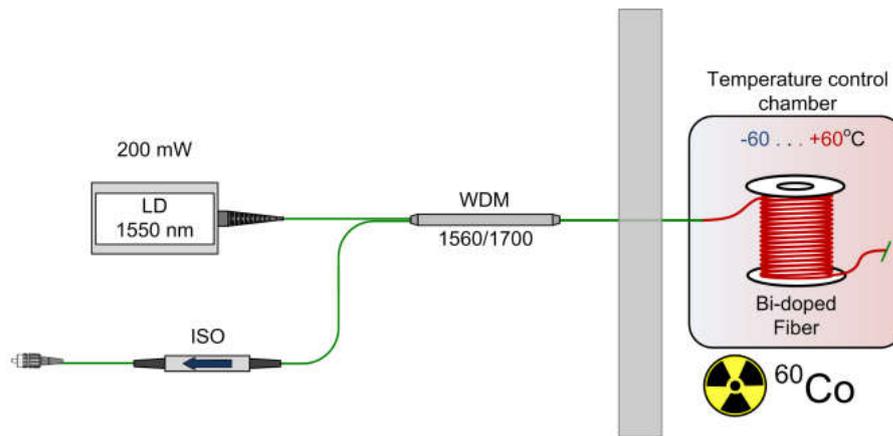


Рисунок 4.20 Схема суперлюминесцентного источника ИК излучения на основе висмутового световода. WDM – спектрально-селективный ответвитель, ISO – оптический изолятор, LD – лазерный диод накачки.

В качестве источника накачки использовался либо полупроводниковый лазерный диод с длиной волны накачки 1.55 мкм, либо Er-Yb волоконный лазер с длиной волны 1.57 мкм. Излучение накачки вводилось в сердцевину активного световода через спектрально-селективный разветвитель (WDM 1560/1700 нм). На другом конце активного световода для предотвращения возникновения отражения был сделан “косой” скол торца. На выходе устройства устанавливался оптический волоконный изолятор для предотвращения возникновения лазерной генерации и уменьшения воздействия обратного сигнала на параметры выходного сигнала СВИ.

Для изучения температурного влияния на выходные параметры СВИ активный световод наматывался на металлическую катушку и помещался в камеру с контролируемой температурой. Температура в процессе эксперимента изменялась от -60 до +60 °С и контролировалась датчиком на основе термопары. В ходе экспериментов проводилось измерение выходной мощности из СВИ при постоянной мощности накачки равной 200 мВт.

Для экспериментов по влиянию радиационного излучения на характеристики активного световода как части СВИ использовался источник гамма-излучения ^{60}Co (исследования проводились в НИЦ «Курчатовский институт»). Как видно на Рисунке 4.20, только катушка с активным волокном подвергалась воздействию гамма-лучей, тогда как все остальные компоненты

СВИ и испытательного оборудования находились в необлученной зоне. Активное волокно облучалось до тех пор, пока накопленная доза не достигала 1 кГр. Это достигалось размещением катушки с активным волокном на калиброванном расстоянии от гамма-источника с дозой ~ 1 Гр/с. Процедура облучения проводилась при различных температурах (-60 , $+30$ и $+60$ °C). Выходная мощность СВИ постоянно контролировалась во время облучения. Также проводились измерения после выключения гамма-излучения (пост-радиационные измерения).

Регистрация спектров выходного излучения СВИ осуществлялась с помощью спектроанализатора Agilent 86140b (в области длин волн до 1700 нм) и спектрофлуориметра FLSP920 (в области 1700 – 1800 нм). Выходная мощность измерялась оптическим измерителем мощности Ophir Nova II с сенсором 3A-FS.

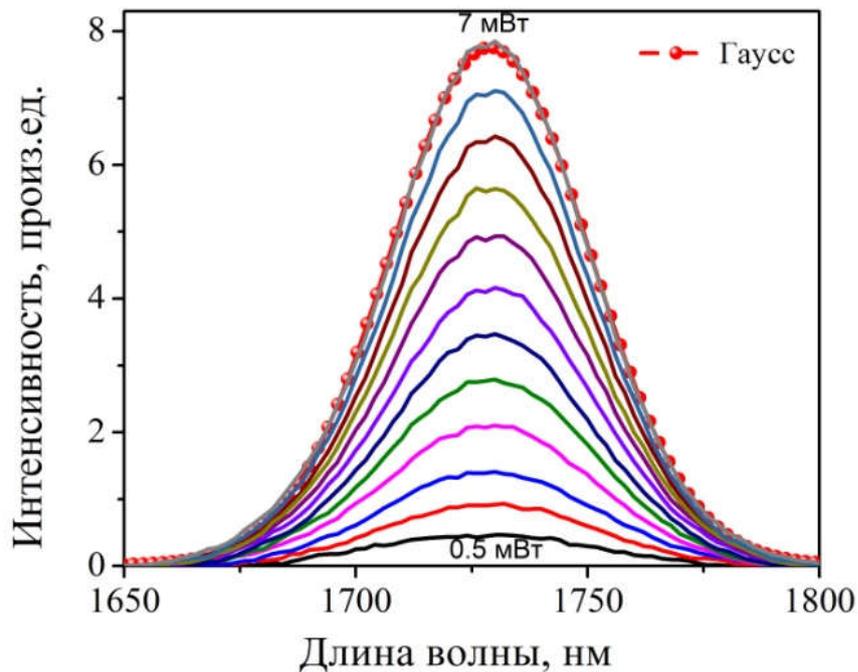


Рисунок 4.21 Спектры излучения СВИ для выходной мощности от 0.5 до 7 мВт [198].

Спектры излучения разработанного СВИ для различных мощностей (от 0.5 до 7 мВт) на выходе изображены на Рисунке 4.21. Следует отметить, что спектр излучения имеет колоколообразную форму, которая с хорошей точностью аппроксимируется гауссовой кривой (функция Гаусса для

сравнения также представлена на Рисунке 4.21). Видно, что максимум выходного излучения, расположенный на ~ 1730 нм, так же как средневзвешенная длина волны слабо зависит от мощности накачки.

Иная ситуация с шириной спектра излучения СВИ – при увеличении мощности накачки происходит сужение спектра излучения, что является типичным для таких устройств. Зависимость ширины спектра выходного излучения СВИ от введенной мощности накачки показана на Рисунке 4.22.

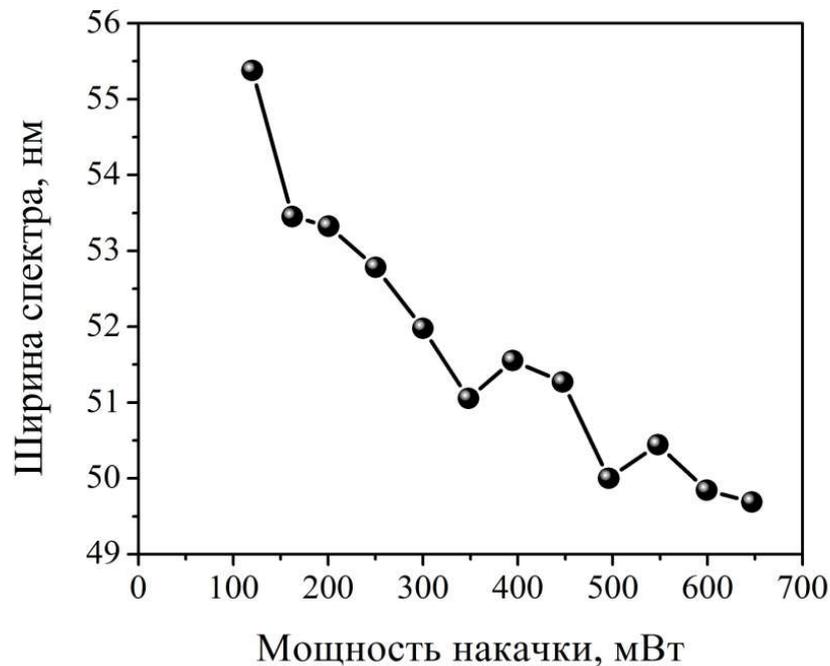


Рисунок 4.22 Зависимость ширины спектра выходного излучения СВИ от введенной мощности накачки.

Полученная ширина спектра излучения СВИ при максимальной выходной мощности составляет ~ 50 нм, что почти в 2 раза превосходит ширину ранее разработанных СВИ на висмутовых световодах.

На Рисунке 4.23 показана зависимость выходной мощности СВИ от введенной мощности накачки. Видно, что мощность выходного излучения СВИ растет линейно с мощностью накачки. Максимально достигнутая мощность составляет 7 мВт при мощности накачки 650 мВт. Порог в этом случае не превышал 50 мВт. КПД такого СВИ – около 1%.

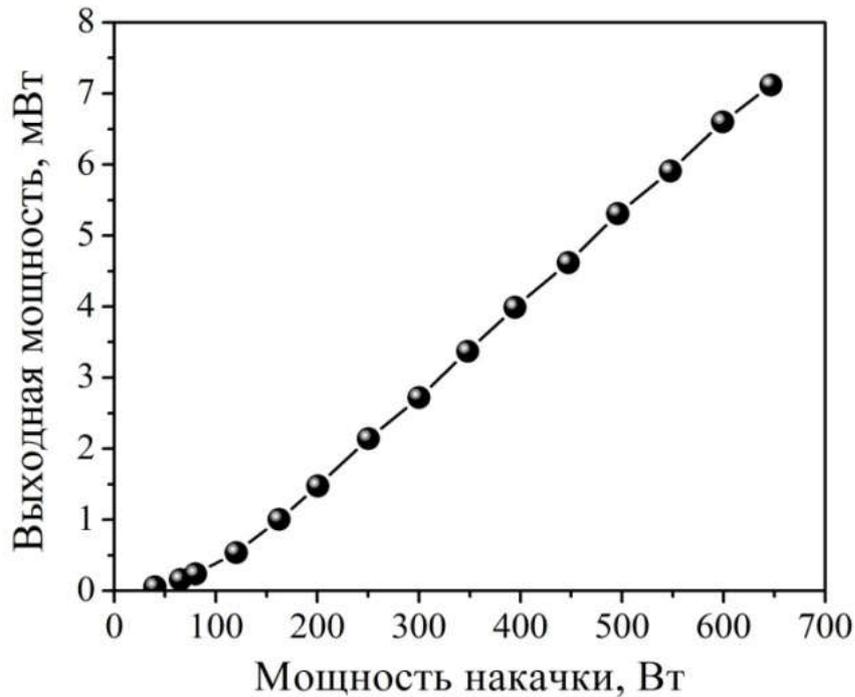


Рисунок 4.23 Зависимость выходной мощности СВИ от введенной мощности накачки на длине волны 1550 нм.

Как можно видеть на Рисунке 4.24а, выходная мощность тестируемого СВИ монотонно уменьшается по мере увеличения температуры (более чем в 4 раза). Выходная мощность при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигает 4,5 мВт, тогда как при комнатной температуре ($+30\text{ }^{\circ}\text{C}$) – около 1,5 мВт. На Рисунке 4.24б изображены спектры выходного излучения СВИ при разных температурах. Формы всех измеренных спектров излучения СВИ были близки к гауссовой функции и практически оставались такими же при изменении температуры. С повышением температуры наблюдается смещение положения пика в длинноволновую область примерно на 20 нм. Наблюдаемое поведение можно объяснить уменьшением коэффициента усиления, вызванного ростом ненасыщаемого поглощения при повышении температуры, если предполагать, что количество активных центров и центров, связанных с ненасыщаемым поглощением при этих температурах, сохраняется неизменным.

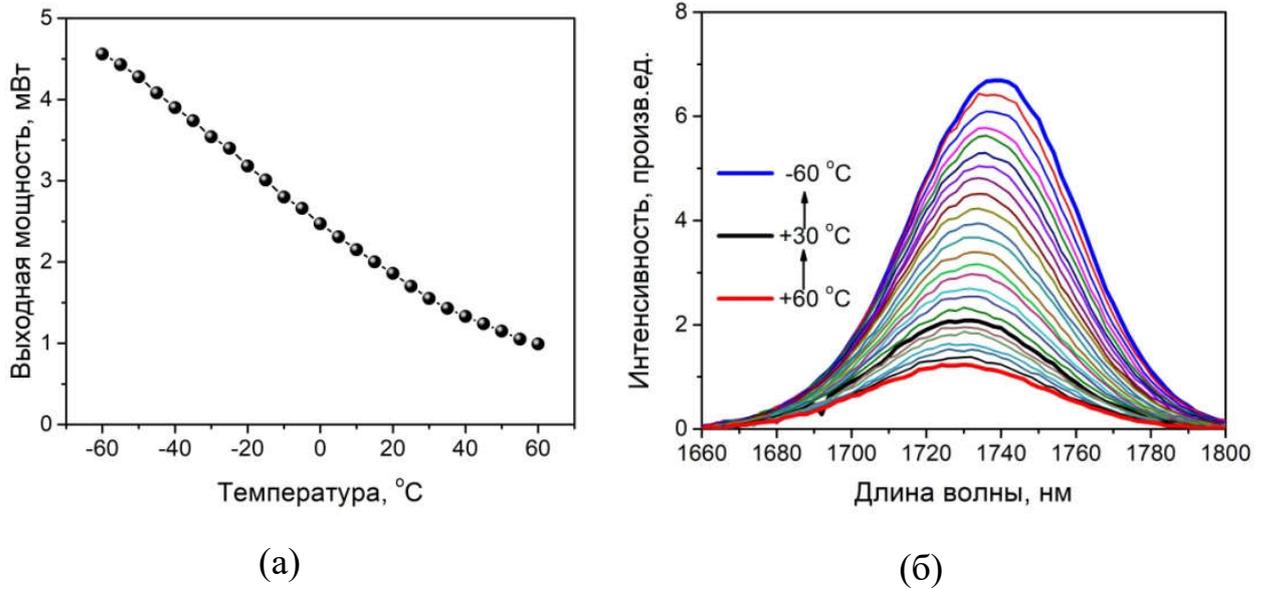


Рисунок 4.24 Зависимость выходной мощности (а) и спектра излучения (б) СВИ от температуры активного волокна (Мощность накачки – 200 мВт).

Все изменения коэффициента усиления, по-видимому, в большей части обусловлены изменением сечений переходов центров, ответственных за ненасыщаемые потери. Существует ряд работ, где показано, что изменение поглощения малого сигнала в этом температурном диапазоне незначительно. Но изменение ненасыщаемого поглощения (и, как следствие, усиление) может быть существенным [6]. В этом случае ситуация аналогичная, что подтверждается экспериментальными данными, показанными на Рисунке 4.25.

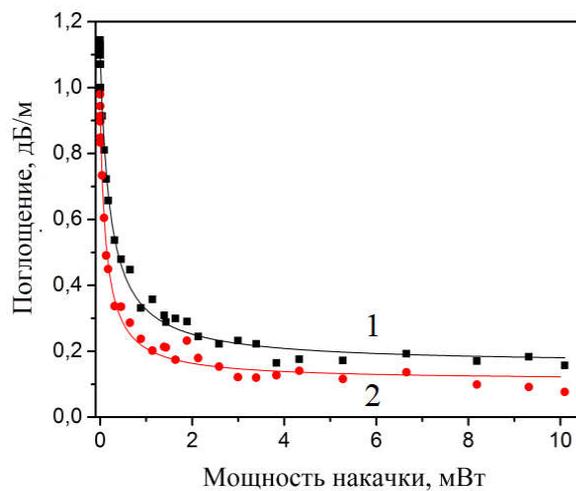


Рисунок 4.25 Зависимость оптического поглощения от введенной мощности лазерного излучения на 1550 нм при комнатной температуре (1) и -60 °C (2).

Видно, что уровень остаточных потерь (ненасыщаемого поглощения) заметным образом снижается при снижении температуры световода. На Рисунке 4.26 показаны зависимости средневзвешенной длины волны и полуширины (FWHM) выходного спектра излучения СВИ от температуры. При увеличении температуры средневзвешенная длина волны выходного излучения СВИ монотонно уменьшается с 1736 до 1728 нм, показывая изменение на 8 нм в диапазоне 120 С. Полуширина спектра излучения изменяется от 52 до 56 нм. Сужение спектра с понижением температуры объясняется ростом эффективности усиления.

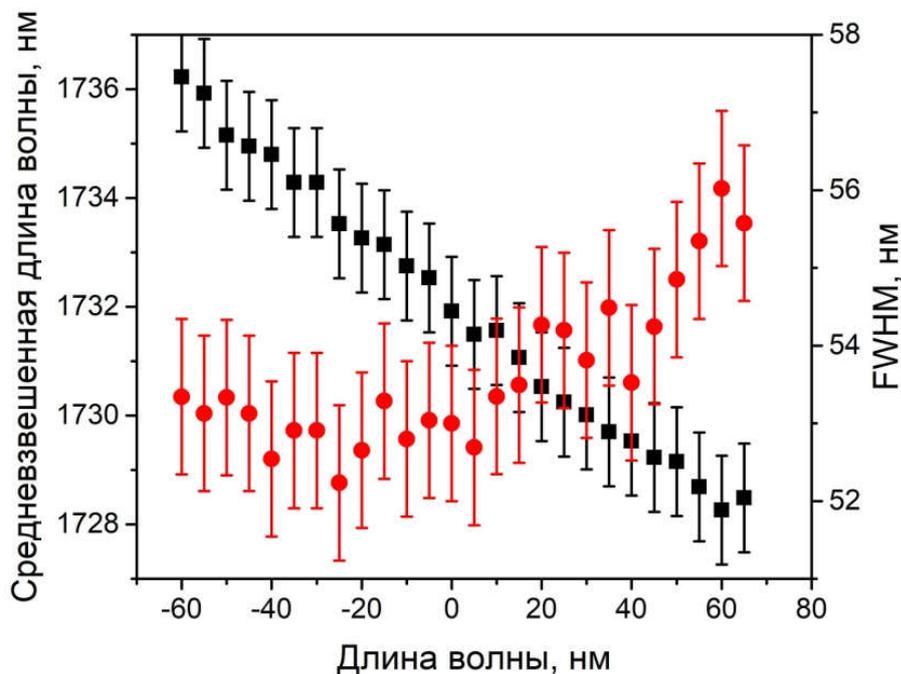


Рисунок 4.26 Зависимости средневзвешенной длины волны и ширины полосы (по полувысоте) люминесценции от температуры.

Далее будут приведены данные о влиянии ионизирующего излучения на стабильность режима работы СВИ, созданного на основе такого световода, что является потенциально важным с точки зрения практических применений. Оценка степени воздействия гамма-излучения осуществлялась по изменению выходной мощности СВИ. Эксперимент состоял из нескольких этапов, каждый из которых будет обсуждаться на примере изменения полученной зависимости выходной мощности СВИ (Рисунок

4.27). Первоначально в течение времени 1000 с от начала эксперимента регистрировался шум оптического измерителя мощности (участок off/off). Затем включался источник накачки (участок on/off) СВИ. Видно, что выходной сигнал СВИ составлял около 1 мВт и в течении времени наблюдения оставался стабильным. В момент времени $t=1100$ с начинался процесс облучения (участок on/on). Видно, что выходная мощность СВИ резко снижалась. Время экспозиции составило 1000 с (от 1100 до 2100 с), а доза облучения – 1 кГр. Когда процесс облучения завершался, выходная мощность СВИ стабилизировалась (участок on/off (2100 - 4600 с)).

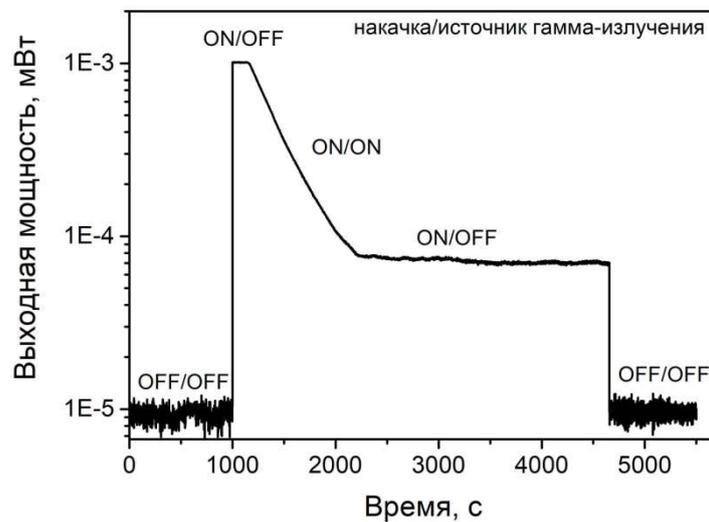


Рисунок 4.27 Мощность выходного излучения СВИ при накачке 1.55 мкм (100 мВт) на различных этапах эксперимента. Температура активного световода составляла -60 °С. Обозначение On(Off)/On(Off) соответствует вкл.(выкл.) накачки/вкл(выкл.) γ -источника [199].

Выходная мощность СВИ за время облучения снижалась почти в 10 раз. Процесс восстановления, который мог бы привести к увеличению выходного сигнала, в это время не наблюдался. Это подтверждает результаты измерений радиационно-наведенного поглощения в активном волокне (Глава III, Раздел 3.3). В заключительной части эксперимента (4600 – 5500 с) снова проводилось измерение шума оптического измерителя мощности.

Аналогичные эксперименты были выполнены при разных температурах. На Рисунке 4.28 показаны зависимости уменьшения мощности

излучения СВИ от дозы облучения ионизирующим излучением. Вид полученных дозовых зависимостей отличается для различных температур. При температуре $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ полученная зависимость близка к линейной. Различие между выходной оптической мощностью СВИ до и после излучения составляет 10 дБ.

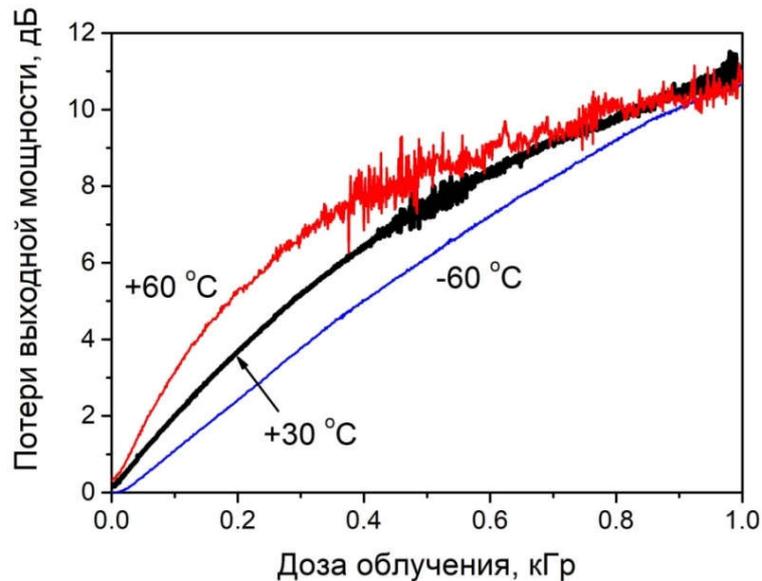


Рисунок 4.28 Дозовые зависимости снижения выходной мощности СВИ для различных температур активного световода.

При более высоких температурах зависимости становятся более нелинейными. Выходная мощность снижается быстрее при низких дозах облучения ($<0,3\text{ кГр}$) и медленнее при высоких дозах облучения ($> 0,3\text{ кГр}$). Интересно, что независимо от температуры снижение выходной мощности СВИ достигает одной и той же величины 10 дБ при дозе облучения 1 кГр.

Необходимо отметить, что радиационно-наведенное поглощение висмутового световода не очень велико по сравнению с другими типами активных световодов. Однако использование большой длины световодов из-за низкого коэффициента усиления на метр приводит к значительному общему росту потерь, влияющему на производительность СВИ.

В процессе выполнения исследований было также показано, что снижение выходной мощности СВИ описывается исключительно возрастанием оптических потерь без деградации активных центров, которая

наблюдается при лазерном излучении, которому посвящена Глава III. Для этого был проведен численный расчет модели работы СВИ на основе решения скоростных уравнений для квази-двухуровневой системы уровней и уравнений распространения излучения накачки и усиленной спонтанной люминесценции в попутном и встречном направлениях (относительно излучения накачки). Детально останавливаться на описании уравнений не будем, поскольку это выходит за рамки данной диссертации. Лишь следует отметить, что для того, чтобы учесть влияние ионизирующего излучения, в расчетах использовался параметр, характеризующий дозовую зависимость возрастания радиационно-наведенных потерь в активном световоде. Результаты численного расчета и эксперимента (при комнатной температуре) представлены на Рисунке 4.29. Видно, что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными данными, подтверждая тем самым, что радиационно-наведенное поглощение является основным фактором, обуславливающим уменьшение выходной мощности СВИ во время облучения.

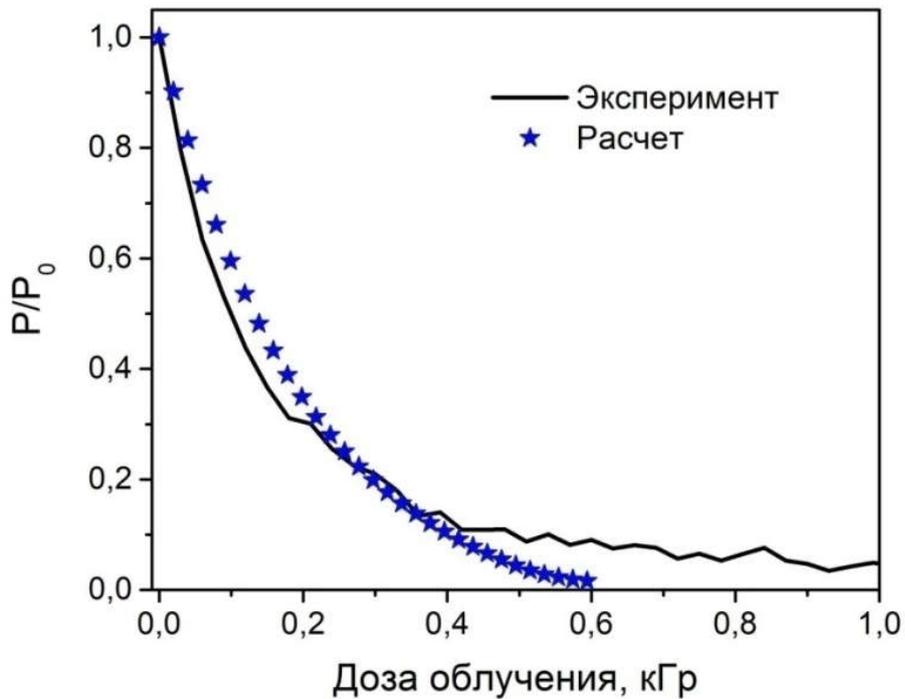


Рисунок 4.29 Выходная мощность СВИ в зависимости от дозы облучения (линия – эксперимент, символ – расчет)

4.4 Волоконно-оптический висмутовый усилитель для области длин волн 1.6 – 1.8 мкм. Сравнение с имеющимися аналогами

Кроме когерентных и некогерентных источников излучения, которые рассматривались в разделах 4.1 – 4.3, большое стратегическое значение имеет создание оптического усилителя в спектральной области 1600 – 1800 нм. Такого типа усилители потенциально могут быть использованы для устранения зазора между рабочими областями Er-легированных и Tm-легированных волоконных усилителей. В настоящее время рассматривается возможность разработки оптических систем связи нового поколения на основе фотонно-кристаллических световодов с полый сердцевиной, имеющих расширенную область прозрачности от 1,5 до 2 мкм. Ожидается, что это позволит преодолеть ограничение пропускной способности традиционных систем, благодаря их сверхнизкой нелинейности. Потенциальным преимуществом таких систем, прежде всего, является то, что распространение света происходит в воздушной среде, тем самым, обеспечивая минимальную задержку между отправителем и получателем. Отсутствие излучательных переходов у редкоземельных элементов в указанном диапазоне длин волн создавало предпосылки для проведения поисковых исследований в направлении получения новых материалов. Разработка высокогерманатных световодов с висмутом, свойства которых подробно рассмотрены в Главе II, стала первым шагом для реализации волоконного оптического усилителя в области длин волн 1600 – 1800 нм.

Экспериментальная схема типичного висмутового волоконно-оптического усилителя (Bismuth-Doped Fiber Amplifier – сокр. BDFA) показана на Рисунке 4.30. BDFA был построен по схеме с двунаправленной накачкой (встречная и попутная накачка) относительно направления распространения усиливаемого сигнала. В качестве источников накачки использовались два коммерчески доступных лазерных диода на 1550 нм максимальной выходной мощностью 150 мВт каждый. Для ввода и вывода излучения накачки и сигнала использовались обычные волоконные

разветвители (WDM). На входе и выходе усилителя размещались оптические изоляторы (ISO). Один ISO (на входе) использовался для снижения возможных искажений усиливаемого сигнала как результат влияния усиленного спонтанного излучения (ASE) висмутового волокна на источник сигнала. Другой ISO (на выходе) был необходим для предотвращения возникновения нежелательной лазерной генерации при высоком коэффициенте усиления. Кружками показаны сварные соединения волоконных световодов, где оптические потери составляют ~ 1 дБ, что обусловлено разницей в диаметрах полей мод.

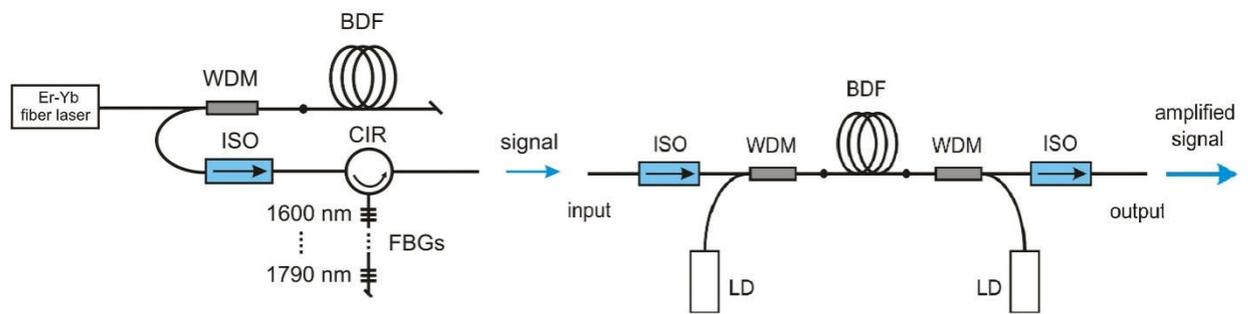


Рисунок 4.30 Схематичное изображение BDFFA. Слева показан СВИ в комбинации с оптическим циркулятором (CIR) и каскадом брэгговских решеток (FBGs) с длинами волн в диапазоне от 1615 до 1795 нм с шагом 15 нм. Справа показана схема BDFFA. Используемые аббревиатуры: BDF – висмутовый световод, WDM – спектрально-селективный волоконный разветвитель, ISO – оптический изолятор, LD – лазерный диод, FBG – волоконная брэгговская решетка [196].

В качестве источника сигнала для измерения спектральных зависимостей коэффициента усиления и шума BDFFA использовалось излучение висмутового СВИ (Рисунок 4.30), форма спектра которого, проходя через каскад брэгговских решеток (FBG), превращалась в гребенку (в результате отражения от решеток). Вид сигнала на входе BDFFA показан на Рисунке 4.31. Полученный спектр состоит из 13 узких (около 1 нм) линий. Линии отстоят друг от друга с шагом 15 нм, начиная с 1615 нм и заканчивая 1795 нм.

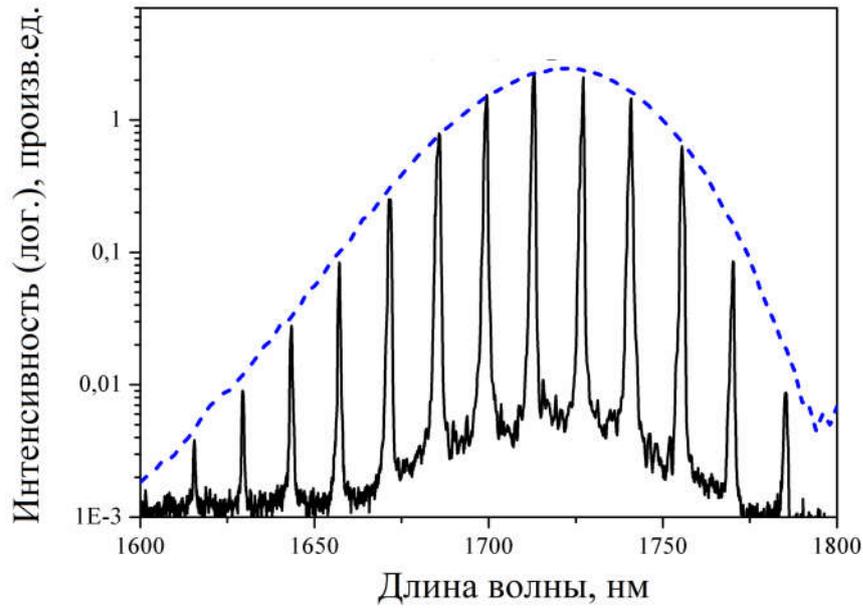


Рисунок 4.31 Спектр суперлюминесцентного висмутового волоконного источника (штриховая линия). Сплошной линией показан входной сигнал (СВИ+циркулятор+каскад брэгговских решеток). Спектральное разрешение – 0.2 нм.

Измерения характеристик насыщения висмутового усилителя проводились с использованием висмутового волоконного лазера, работающего на длине волны 1680 нм, в качестве источника сигнала (Раздел 4.1). Изменение мощности входного сигнала осуществлялось при помощи оптического аттенюатора.

На Рисунке 4.32а представлены спектральные зависимости коэффициента усиления и шум-фактора BDFА. Данные зависимости были получены при суммарной мощности накачки 300 мВт. Мощность входного сигнала была около -20 дБм. В этом случае усилитель работал в режиме малого сигнала. Видно, что максимальное усиление составляет 23 дБ на длине волны 1710 нм. Ширина спектра усиления по уровню 3 дБ равна 40 нм. Асимметричная форма спектра обусловлена вносимыми потерями WDM в длинноволновой области. Как будет показано далее, его можно улучшить с помощью выбора соответствующего WDM. Минимальный показатель шум-фактора составляет около 7 дБ в спектральном диапазоне 1670-1730 нм.

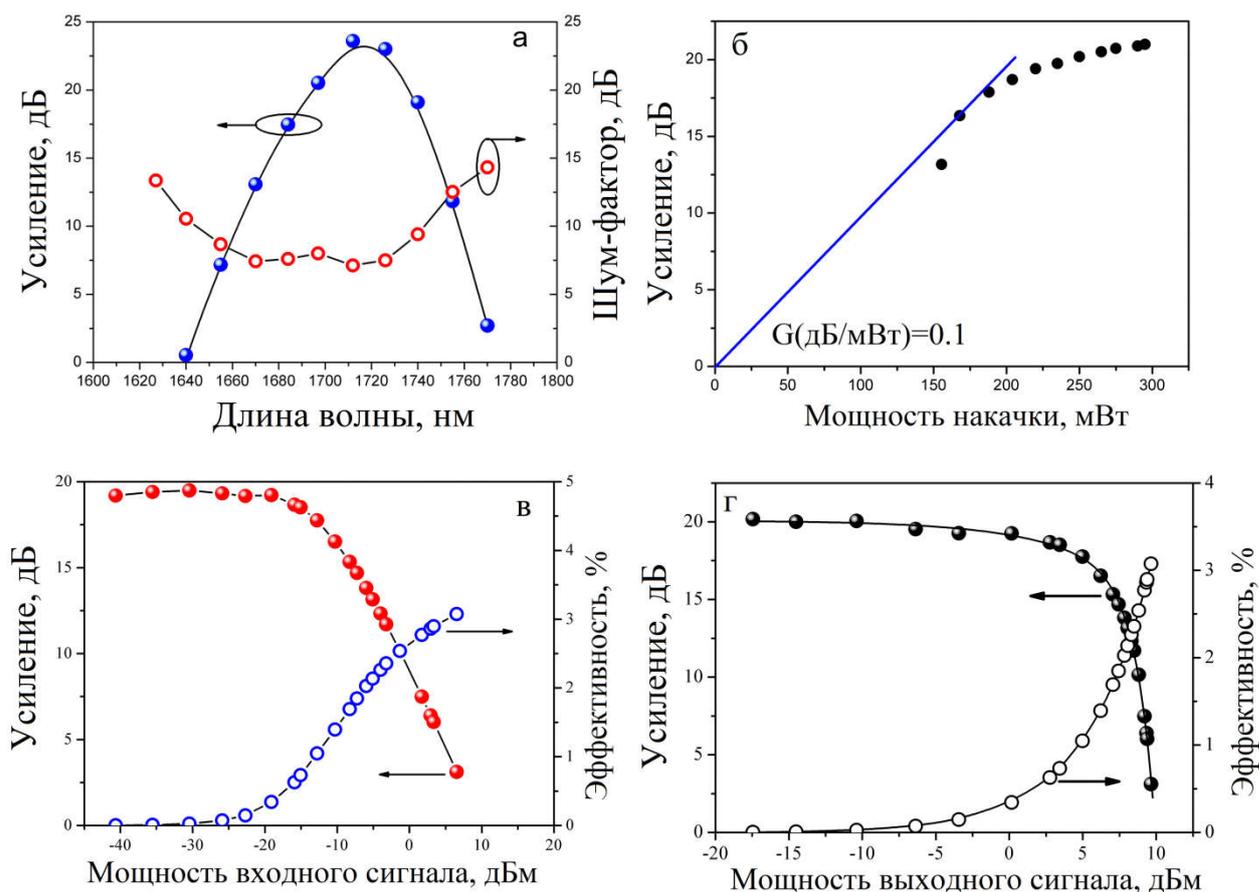


Рисунок 4.32 Выходные характеристики BDFA: (а) спектральные зависимости коэффициента и шум-фактора; (б) зависимость оптического усиления на длине волны 1700 нм от мощности накачки на 1550 нм; (в, г) зависимость оптического усиления на длине волны 1680 нм и эффективности преобразования накачки в сигнал от мощности входного и выходного сигнала, соответственно [196].

На Рисунке 4.32б показана зависимость оптического усиления BDFA от входной мощности накачки на длине волны 1550 нм. В этом случае мощность попутной накачки составляла 150 мВт и была зафиксирована, тогда как мощность встречной накачки варьировалась от 0 до 150 мВт. Максимальный коэффициент усиления BDFA приблизительно составлял 0,1 дБ/мВт, как показано на Рисунке 4.32б. Характеристики насыщения BDFA при накачке 300 мВт показаны на Рисунке 4.32в,г. Эффективность преобразования накачки в сигнал определялась из соотношения $(S_{out} - S_{in})/P_{in}$, где S_{in} , S_{out} и P_{in} , - мощности входного, выходного сигнала и мощность накачки, соответственно. Величины мощностей входного и выходного

сигналов, при которых усилитель начинает работать в режиме насыщения, составляют -13 и $+5$ дБм, соответственно. Эффективность усилителя в этом случае около 1 %.

Для того, чтобы показать потенциальные возможности активной среды был также реализован оптический усилитель с оптимальным спектром пропускания спектрально-селективного разветвителя. На Рисунке 4.33 показан его спектр оптического усиления. Видно, что ширина полосы усиления в таком типе усилителя может достигать 60 нм по уровню 3 дБ при пиковом коэффициенте усиления 23 дБ.

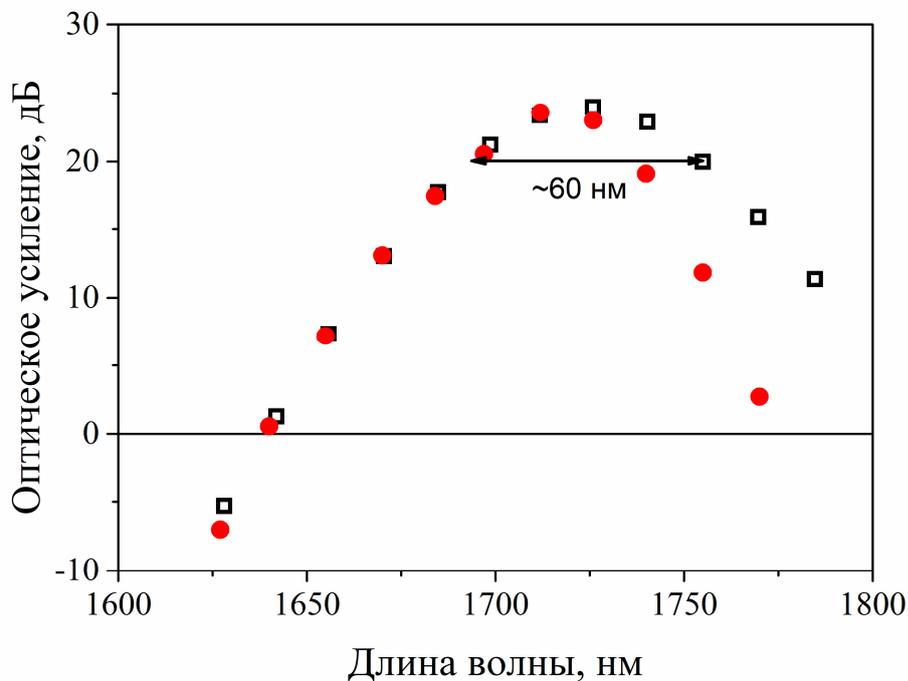


Рисунок 4.33 Спектры оптического усиления после оптимизации WDM (квадраты). Для сравнения приведен спектр усиления, показанного на Рисунке 4.32.

Следует отметить, что, несмотря на растущее число перспективных приложений, данный диапазон длин волн слабо освоен волоконными усилителями. Основными перспективными усилителями считаются, прежде всего, тулиевые волоконные усилители (Tm-Doped Fiber Amplifier – TDFA). Целесообразно, провести сравнительный анализ основных характеристик разработанного висмутового усилителя и имеющихся тулиевых волоконных усилителей для этой спектральной области. В Таблице 4.4 приведены

основные параметры волоконно-оптических усилителей. Отдельно указываются параметры TDFA на кварцевом и фторидном световодах, легированных тулием.

Таблица 4.4 Основные характеристики висмутового и тулиевых волоконно-оптических усилителей для спектральной области 1650-1750 нм.

Параметр	BDFA	TDFA (на основе кварцевого стекла) [11]	TDFA (на основе фторидного стекла) [215]
Мощность накачки, мВт	300	660	277
Длина волны накачки, нм	1550	1560	1210
Усиление слабого сигнала, дБ	23	29	22.5
Усиление на единицу мощности, дБ/мВт	0.1	~0.04	~0.08
Шум-фактор, дБ	7	6.5	6.2
Ширина полосы усиления (по уровню 3дБ), нм	40-60	15	31
Длина волны, нм	1710-1730	1690	1695

В первую очередь, хотелось бы отметить, что использование фторидного стекла для разработки активного световода более эффективно (с точки зрения получения оптического усиления в области длины волны 1700 нм), чем кварцевого стекла. Это обусловлено более коротким временем жизни

люминесценции верхнего уровня ионов Tm^{3+} (3F_4) в кварцевом стекле (0,5 мс), чем во фторидном стекле (~ 10 мс). Однако изготовление световодов на основе фторидного стекла намного дороже, чем на основе диоксида кремния. Фторидные волокна являются очень хрупкими и гигроскопичными, что приводит к сложностям в их эксплуатации. Видимо, это послужило основной причиной их ограниченного применения. Из результатов сравнительного анализа следует, что большая часть основных параметров BDFA сопоставима с параметрами TDFA, созданного на основе фторидного стекла. Однако, необходимо отметить то, что BDFA обладает вдвое большей шириной полосы усиления, чем аналог TDFA. Сопоставление BDFA с TDFA на основе световодов из кварцевого стекла, легированного тулием, показало, что основные параметры, такие как ширина полосы усиления и усиление на единицу мощности, более чем в 2 раза лучше у BDFA. Кроме того, хорошо известно, что световоды на основе кварцевого стекла, легированного Tm, характеризуются тем, что максимум полосы люминесценции расположен в области 1.8-1.9 мкм. Лазеры и усилители на основе таких световодов работают по выраженной трехуровневой схеме. Поэтому для получения любого коэффициента усиления для длин волн $< 1,72$ мкм требуется высокая инверсия. В этой связи достижение усиления высокого уровня в интересующей области потребует подавления усиленного спонтанного излучения при 1,8 - 1,9 мкм, что приведет к усложнению конструкции волоконно-оптических устройств, легированных Tm, а также использования источников накачки высокой мощности. Именно поэтому эффективность усиления Tm-легированного волокна в 1,6-1,7 мкм ниже, чем у висмутовых волокон (Таблица 4.4). Противоположная ситуация наблюдается с коэффициентом усиления на единицу длины, что обусловлено возможностью получения световодов с высокой концентрацией тулия, в отличие от световодов с висмутом.

4.5 Выводы к Главе IV

1. Впервые разработаны непрерывные волоконные лазеры на основе висмутовых световодов, генерирующие ИК излучение на длинах волн 1330 и 1460 нм, с рекордной выходной мощностью и эффективностью ~10 Вт, ~40% и 22 Вт, ~60%, соответственно.
2. Разработаны и исследованы легированные висмутом волоконные световоды с сердцевиной из стекла, содержащего высокое количество оксида германия (более 40 мол.%). Показано, что они являются перспективной активной средой для лазеров и усилителей, работающих в указанной области, что подтверждается впервые полученными результатами по демонстрации лазерной генерации на длинах волн 1625, 1688, 1703, 1735 и 1775 нм.
3. Изучено влияние параметров резонатора (длина активного световода, коэффициент выходного зеркала) на эффективность генерации висмутовых лазеров, излучающих в области 1600-1800 нм. Выбор оптимальных параметров позволил реализовать висмутовый лазер на длине волны 1700 нм с эффективностью более 30%. Максимальная выходная мощность таких лазеров достигает более 2 Вт.
4. Создан суперлюминесцентный источник ИК излучения со средневзвешенной длиной волны выходного излучения 1730 нм. Максимальная выходная мощность источника составляет ~7 мВт при мощности накачки 650 мВт, а ширина спектра выходного излучения – 50 нм, что примерно в 2 раза превосходит по аналогичному параметру существующие суперлюминесцентные источники на висмутовых световодах. Разработанный источник использовался в экспериментах по изучению влияния радиационного излучения на оптические характеристики висмутового активного световода, находящегося в различных температурных условиях.
5. Впервые на основе легированного висмутом световода разработан волоконно-оптический усилитель для спектрального диапазона 1640-

1770 нм. При накачке коммерчески доступными лазерными диодами на длине волны 1550 нм и мощностью 300 мВт разработанный висмутовый волоконный усилитель обладал следующими выходными характеристиками: коэффициент усиления на длине волны 1710 нм – 23 дБ, ширина полосы усиления по уровню 3 дБ – 40 нм, коэффициент усиления – 0.1 дБ/мВт и минимальный уровень шум-фактора – 7 дБ.

6. Исследовано влияние термического отжига световодов на их усилительные и генерационные характеристики. Показано, что в световодах, подвергнутых термической обработке, может быть достигнуто увеличение усиления (net gain) более чем на 100%. Это позволяет сократить длину резонатора висмутовых волоконных лазеров без существенного изменения эффективности. Подтверждением стало создание волоконного лазера, генерирующего на длине волны 1700 нм, с длиной резонатора, сокращенной более чем на 50%, чем для аналогичного на исходном световоде. Этот результат был подтвержден численными расчетами.

ГЛАВА V. ВОЛОКОННЫЕ СВЕТОВОДЫ, СОЛЕГИРОВАННЫЕ ВИСМУТОМ И ЭРБИЕМ [216, 217, 218, 219, 220, 221, 222]

В настоящее время передача данных в современных волоконных системах связи может осуществляться со скоростями до 10 Тбит/с. В экспериментальных системах скорости могут быть гораздо выше (100 Тбит/с и выше). Тем не менее, уже сейчас становится понятным, что для обеспечения потребности современного общества в информации, объем которой ежегодно растет на 30 – 40% в год, через несколько лет имеющихся скоростей будет недостаточно [223, 224]. Все вышеперечисленное указывает на необходимость поиска путей увеличения скорости передачи информации по волоконно-оптическим системам связи.

В этой связи, в последние годы стало появляться большое количество работ, обсуждающих возможные способы увеличения скорости передачи информации по одному волоконному световоду до уровня ~1 Петабит/с и выше. На прошедшей Европейской конференции по оптической связи (ЕСОС'2016, 18-22 сентября 2016 г., г. Дюссельдорф, Германия) этой проблеме было уделено большое внимание. Одним из предлагаемых путей решения этой проблемы является использование более широкого спектрального диапазона для передачи информации по волоконному световоду. Известно, что в настоящее время подавляющее большинство протяженных высокоскоростных волоконно-оптических систем связи используют довольно узкую спектральную область 1530 – 1610 нм (С (1530 – 1565 нм) и L (1565 – 1625 нм) диапазоны), определяемую полосой усиления эрбиевого волоконного усилителя (EDFA). Но, в принципе, для передачи информации можно использовать всю спектральную область 1300 – 1700 нм (400 нм), где оптические потери телекоммуникационных световодов имеют достаточно низкую величину – менее 0.4 дБ/км. Однако до недавнего времени в данной спектральной области отсутствовали эффективные оптические волоконные усилители, которые являются ключевыми элементами современных волоконно-оптических систем связи. С этой точки

зрения наибольший практический интерес представляют оптические усилители с полосой более широкой, чем у EDFA, но перекрывающие C – и L – диапазоны. Следует отметить, что в этом случае имеющейся элементной базы уже проложенных линий связи будет достаточно для успешного внедрения такого усилителя без привлечения существенных финансовых вложений.

Имея это в виду, были проведены исследования по разработке прототипа такого оптического усилителя. Результаты исследований представлены в данной главе.

5.1 Спектрально-люминесцентные свойства Bi/Er световодов. Выбор стеклянной матрицы

Как уже было показано в Главе I настоящей работы, направление, связанное с поиском оптических сред для создания широкополосного усилителя активно развивается. Один из подходов к реализации такого усилителя является использование солегированных световодов, в частности, ионами Er и Bi. Основные результаты, полученные зарубежными коллегами в данной области, приведены в обзоре [225]. Следует отметить, что сих пор световодов реально усиливающих в всей широкой спектральной области 1500-1700 нм или 1300-1600 нм получено не было.

Наши собственные исследования в данном направлении были начаты с поиска стеклянной матрицы с висмутом и эрбием, что позволило бы получить широкополосную люминесценцию. С этой целью изначально были реализованы световоды с сердцевиной из фосфорогерманосиликатного стекла, легированного висмутом и эрбием одновременно. Типичные спектры поглощения такого типа световодов (с различным соотношением Bi и Er) представлены на Рисунке 5.1. Полученные спектры поглощения состоят из ранее уже наблюдаемых полос поглощения, относящихся к висмутовым активным центрам, возникающим в фосфорогерманосиликатной стеклянной матрице. Помимо полос ВАЦ, также можно наблюдать полосы поглощения

на длинах волн 980 нм и 1530 нм, плечо около 1480 нм, характерные для ионов Er. В видимой области полосы, относящиеся к Er, можно отчетливо наблюдать только для световода с самой низкой концентрацией висмута.

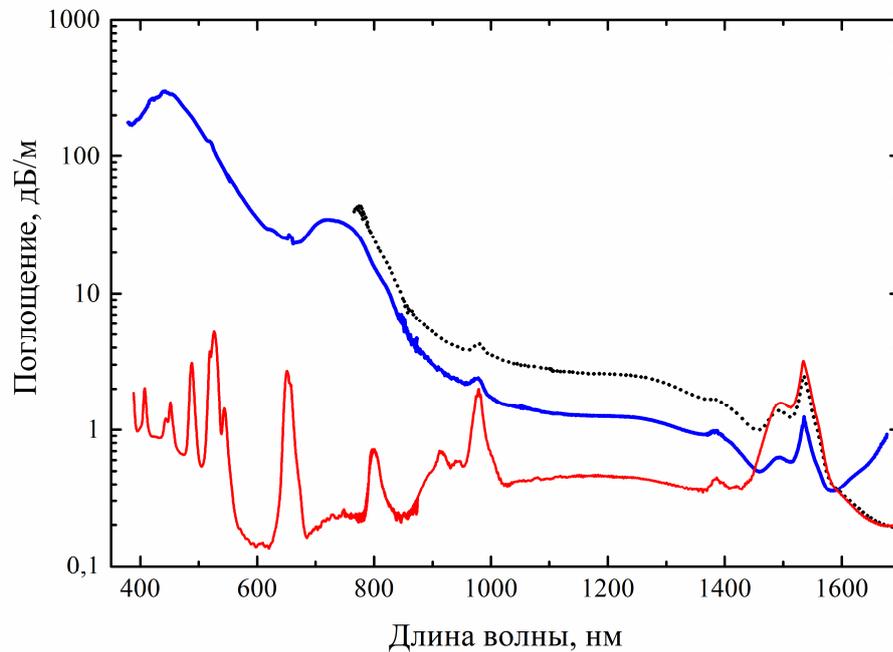


Рисунок 5.1 Типичные спектры поглощения световодов с сердцевиной из фосфорогерманосиликатного стекла, солегированного различным содержанием висмута и эрбия.

Химический состав стекла сердцевины световода был близок к тем световодам, на основе которых были созданы эффективные висмутовые лазеры, генерирующие излучение в диапазоне длин волн 1280 – 1550 нм. Ожидалось, что ширина полосы люминесценции будет более 150 нм, благодаря сильному перекрытию отдельных полос люминесценции, относящихся к ВАЦ-Р, ВАЦ-Si и ионам Er. Очевидно, что для этого требуется накачка на длине волны, которая попадала бы в полосу поглощения всех активных центров. Спектры люминесценции такого световода при различных длинах волн возбуждения показаны на Рисунке 5.2.

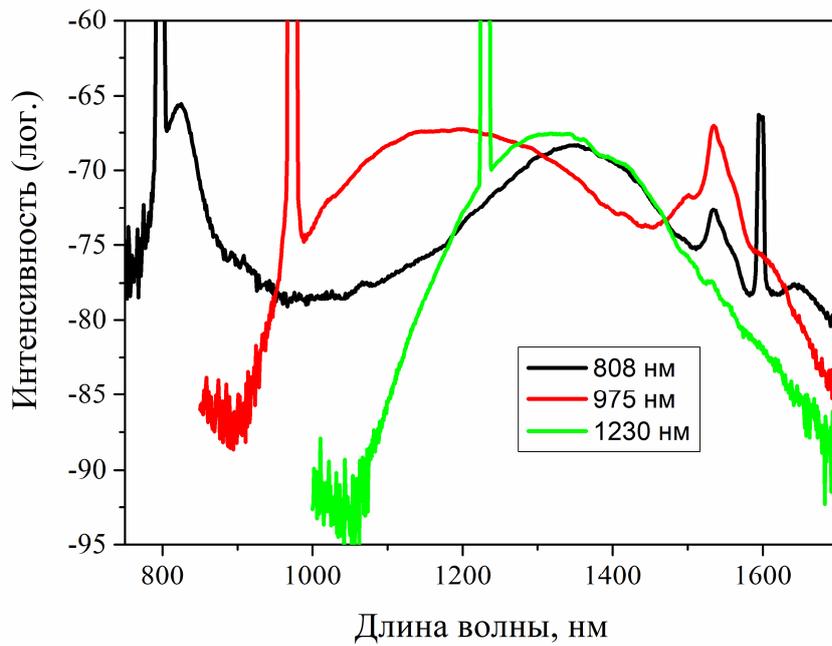


Рисунок 5.2 Спектры люминесценции исследуемого световода при возбуждении на длине волны 808 нм, 975 нм и 1230 нм.

Видно, что при накачке 1230 нм происходит возбуждение исключительно висмутовых центров. При возбуждении на 808 нм (аналогично возбуждению 1230 нм) наблюдается типичная полоса люминесценции с максимумом в области 1350 нм, а также появляется полоса в области 1530 нм, относящаяся к ионам Er. Наиболее широкий спектр люминесценции был получен при возбуждении на 975 нм.

Далее были проведены измерения оптического усиления в разработанных световодах. Полученные результаты приведены на Рисунке 5.3. Видно, что при накачке на длине волны 1058 нм оптическое усиление практически отсутствует во всем диапазоне регистрации. Использование излучения на длине волны 1230 нм позволяет получить on/off усиление только в области 1300 нм. Обратная ситуация с длиной волны 975 нм, в этом случае оптическое усиление около 6 дБ в пике наблюдается преимущественно в области 1530 нм и обусловлено ионами Er. Накачка одновременно двумя длинами волн, в частности, 975+800 нм не улучшает наблюдаемую картину. Относительно широкую полосу усиления удается

достичь только при накачке на длине волны 800 нм. Видно, что усиление (отличное от нуля) может быть получено в диапазоне длин волн 1250 – 1600 нм (350 нм). Тем не менее, детальные исследования такого типа световодов показали бесперспективность использования таких световодов для получения реального оптического усиления в широкой спектральной области. Необходимо отметить, что первые эксперименты были нацелены на получение оптического усиления в широкой области как результат использования полосы люминесценции висмутовых световодов, расположенных слева (по шкале длин волн) от полосы усиления эрбия.

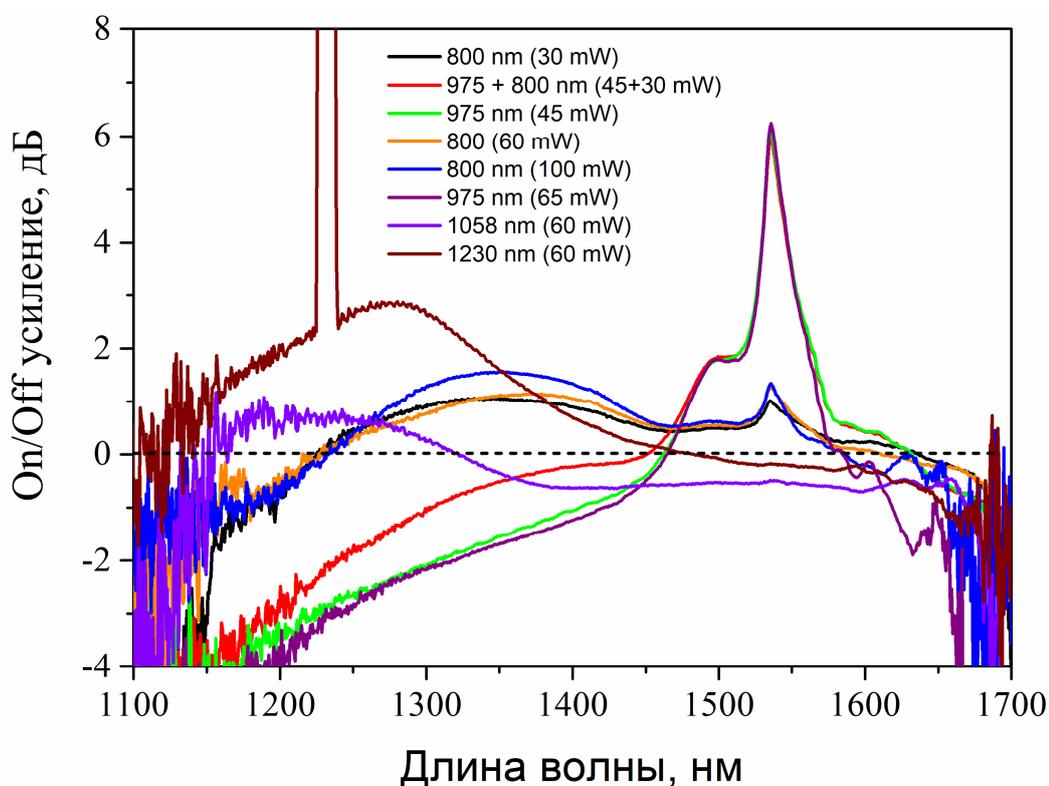


Рисунок 5.3 Спектры on/off усиления в Er-Bi солегированном фосфорогерманосиликатном световоде при возбуждении различными длинами волн. Отрицательные значения соответствуют поглощению сигнала.

После разработки высокогерманатных световодов с висмутом возник вопрос о возможности реализации широкополосного усилителя, используя полосу усиления, расположенную справа от полосы усиления Er. Основание на получение положительного результата подкреплялось тем, что полосы

люминесценции ВАЦ-Ge и Er перекрывались сильнее, чем в случае ВАЦ-Si и Er (Рисунок 5.4).

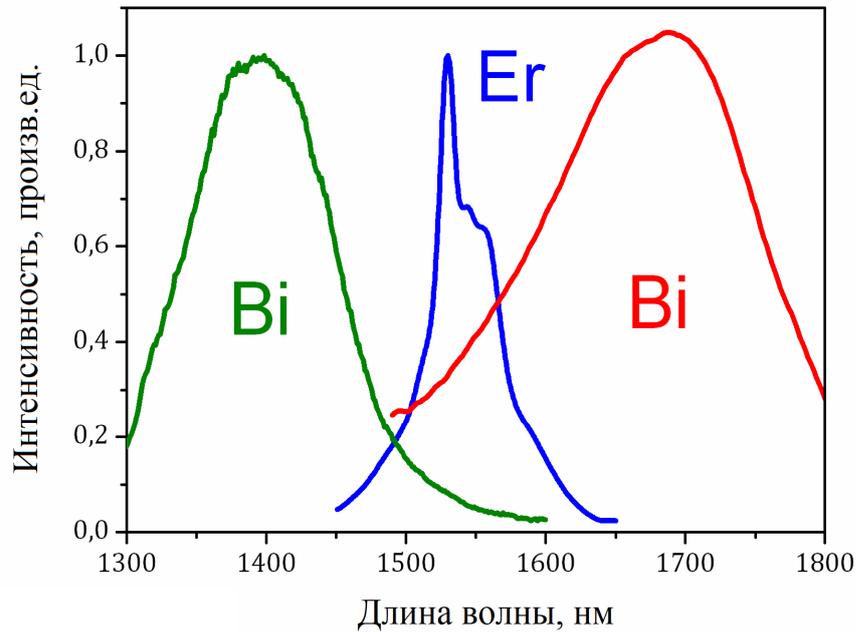


Рисунок 5.4 Типичные спектры люминесценции эрбиевого и висмутовых световодов.

Для этого был изготовлен германосиликатный волоконный световод, легированный ионами висмута и эрбия с концентрациями порядка 100 ppm. За основу был взят легированный висмутом германосиликатный волоконный световод с высоким (~50%) содержанием GeO_2 (основные характеристики такого световода детально описаны в Главах II и III), который уже использовался для создания оптического усилителя, работающего в области 1700 нм (Глава IV). На Рисунке 5.5а показаны спектры поглощения волоконного световода, легированного висмутом (линия 1), и аналогичного по составу световода, легированного висмутом и эрбием (линия 2). Видно, что введение ионов эрбия в световод, легированный висмутом, приводит появлению характерной полосы поглощения с максимумом около 1535 нм. Известно, что полосы поглощения на 1400 и 1650 нм, наблюдаемые в спектрах обоих световодов, принадлежат висмутовым активным центрам. Характерные спектры люминесценции таких световодов представлены на Рисунке 5.5б.

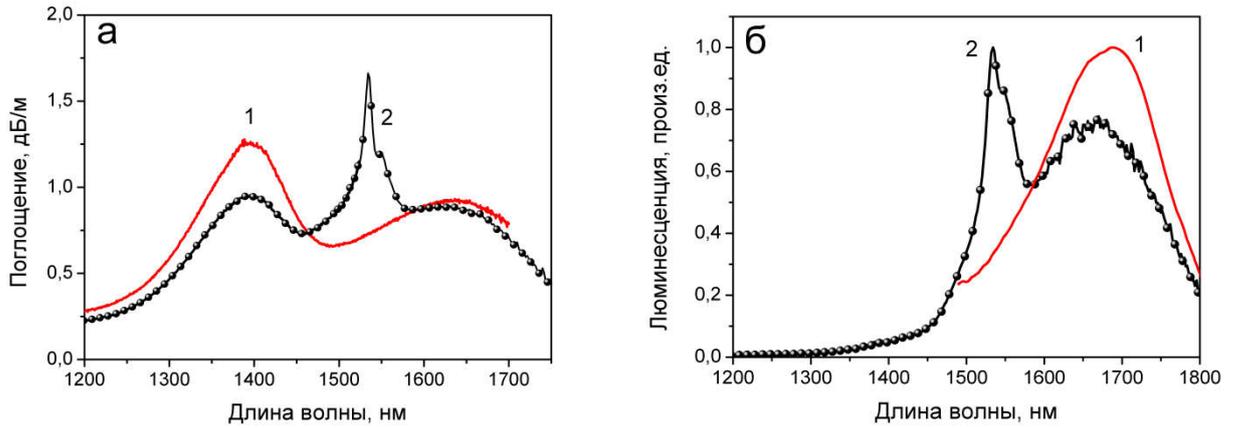


Рисунок 5.5 Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) световода, легированного: 1 – висмутом; 2 – висмутом и эрбием [220].

Для световода, содержащего висмут и эрбий, наблюдается увеличение ширины полосы люминесценции более чем на 70 нм, по сравнению с аналогичной шириной полосы для световода с висмутом. В результате суммарная ширина полосы люминесценции световода с эрбием и висмутом превышает 200 нм по половине высоты от максимума. Измерения времени жизни люминесценции ВАЦ-Ge (~ 500 мкс) и Er (~ 5-7 мс) показывают, что передача энергии между Er^{3+} и ВАЦ-Ge в исследуемых волокнах пренебрежимо мала, вероятно, из-за низкой концентрации активаторов. Таким образом, Er^{3+} и ВАЦ-Ge работают независимо. В этом случае ионы Er^{3+} в результате перехода ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ обеспечивают усиление в коротковолновой области (1500 - 1620 нм), а ВАЦ-Ge ($\text{E}_2 \rightarrow \text{E}_1$) – в длинноволновой области (1620 - 1780 нм).

Полученные результаты показывают потенциальную возможность создания волоконного оптического усилителя с исключительно широкой полосой усиления.

5.2 Поиск оптимального соотношения Bi/Er для получения широкой полосы оптического усиления

Очевидно, что для получения широкополосного усиления требуется разработка световода с определенным соотношением Bi/Er. Данная задача является чрезвычайно сложной. Это связано, во-первых, с существенными

различиями в химических свойствах висмута и эрбия. В частности, в процессе изготовления заготовок волоконных световодов висмут активнее испаряется из стеклообразных слоев, чем эрбий. В результате происходит неконтролируемое изменение соотношения Bi/Er в сердцевине световода. Другая причина заключается в том, что только часть Bi становится активным (обеспечивающим оптическое усиление), что зависит от состава стекла и температурных режимов изготовления. Кроме того, как описано в Главе II, чтобы сформировать больше ВАЦ, ответственных за усиление в области длины волны 1700 нм, требуется высокая концентрация ($\sim 50\%$) GeO_2 . У Er ситуация обратная, в германосиликатных световодах ионы эрбия имеют достаточно узкие полосы усиления и низкий предел оптимальной концентрации. Использование более эффективных легированных эрбием алюмосиликатных световодов, которые широко используются для изготовления EDFA, в данном случае не представляется возможным. Это обусловлено тем, что добавление алюминия приводит к подавлению образования ВАЦ-Ge и появлению ВАЦ-Al с полосой усиления около 1100 нм.

В процессе наших исследований была изготовлена серия волоконных световодов с сердцевиной из $50\text{GeO}_2 - 50\text{SiO}_2$ стекла, легированного висмутом и эрбием. Концентрации висмута и эрбия в сердцевине световода были достаточно низкими. Причина низкой концентрации висмута, неоднократно обсуждалась, и была связана достижением максимальной эффективности в полосе усиления ВАЦ. Низкий уровень ионов эрбия в световоде был обусловлен двумя причинами: предотвращение концентрационного тушения люминесценции; достижение уровня оптического усиления близкого по уровню усиления висмутовых активных центров. Последнее условие было важным для получения широкой полосы оптического усиления без возникновения паразитной лазерной генерации в области усиления эрбия. Основные характеристики некоторых световодов из полученной серии приведены в Таблице 5.1, в которой также имеются

значения поглощения слабого сигнала на длине волны 1650 нм за вычетом ненасыщаемых потерь, так называемое активное поглощение. Измерения значений ненасыщаемых потерь осуществлялись также с помощью метода cut back. Знания этих параметров позволяет проводить качественное сравнение количества ВАЦ-Ge, ответственных за усиление в диапазоне 1625-1775 нм, в образцах.

Таблица 5.1 Параметры Вi/Er солегированных световодов

Световод	Состав стекла сердцевины, мол.%	Вi, ppm	Поглощение	
			ВАЦ на длине волны 1650 нм, дБ/м	Er, ppm
#1	~50GeO ₂ -50SiO ₂	140	1.6	15
#2		150	1.4	100
#3		150	0.85	1500

Спектры поглощения исследуемых волокон показаны на Рисунке 5.6.

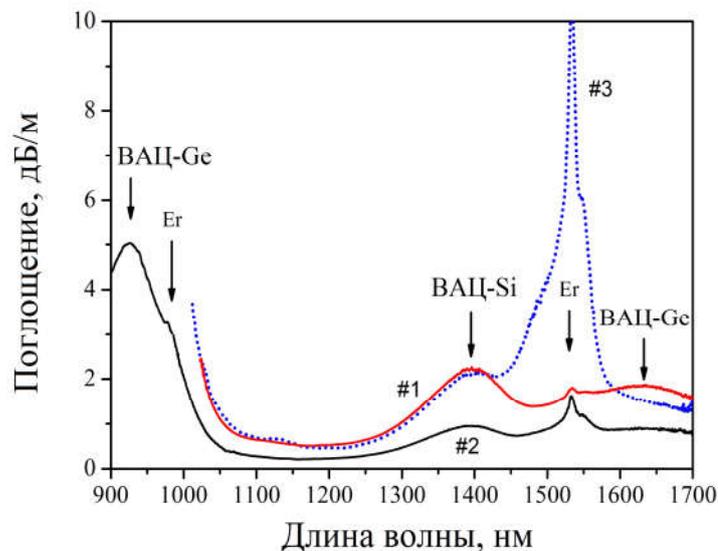


Рисунок 5.6 Спектры поглощения высокогерманатных световодов, легированных различным соотношением Вi и Er [216].

Представленные спектры поглощения содержат 2 полосы поглощения на 1650 и 1400 нм, которые относятся к ВАЦ-Ge и ВАЦ-Si, соответственно. Кроме того, можно отчетливо наблюдать более узкую полосу поглощения около 1535 нм, принадлежащую ионам Er^{3+} . Полученные результаты полностью коррелируют с данными анализа химического состава стекол. Результаты исследований по выбору оптимальной длины волны накачки показали, что наиболее эффективной является использование излучения на длине волны в области 1400-1500 нм. В качестве источника использовался лазерный диод на длине волны 1462 нм или висмутовый лазер, генерирующий на длине волны 1460 нм (характеристики этого лазера приведены в Главе IV). В этом случае можно возбуждать оба активных центра (Er и ВАЦ-Ge) излучением на одной длине волны. Этот факт схематически показан на Рисунке 5.7а, где изображены диаграммы энергетических уровней Er^{3+} и ВАЦ-Ge. При использовании излучения на длине волны 1460 нм, которое попадает в края соответствующих полос поглощения Er и ВАЦ-Ge, как показано на Рисунке 5.7б, одновременно заселяются метастабильные уровни $^4\text{I}_{13/2}$ (у ионов Er) и E_2 (у ВАЦ-Ge).

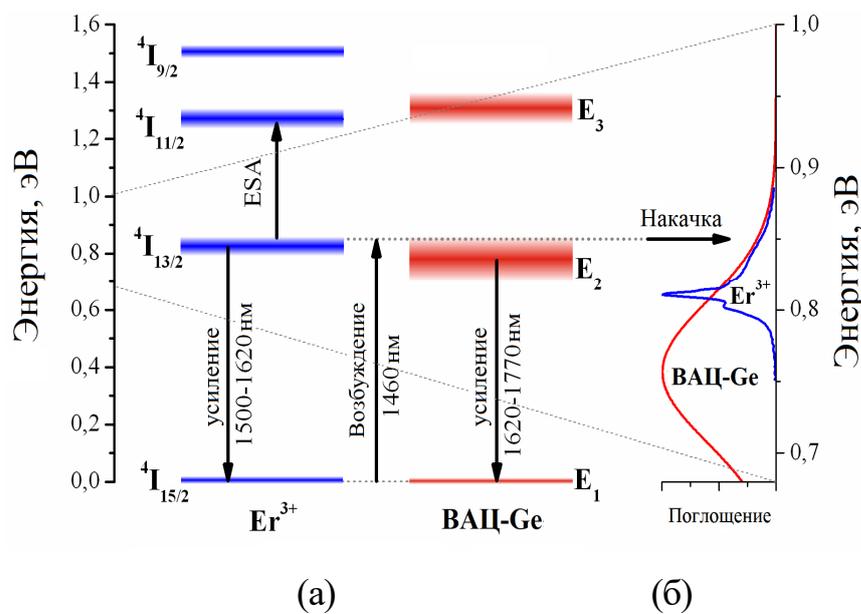


Рисунок 5.7а) Схематичное изображение диаграммы энергетических уровней Er^{3+} и ВАЦ-Ge. Стрелками указаны переходы, ответственные за поглощение, усиление и поглощения из возбужденного состояния ESA (excited state absorption). б) Характерные полосы поглощения Er^{3+} и ВАЦ-Ge.

Это является одним из важнейших преимуществ по сравнению с ситуацией, когда требуются два источника накачки. Необходимо также отметить, что для Er является характерным поглощение излучения в области 1700 нм активными ионами эрбия, находящимися в возбужденном состоянии (ESA). В исследуемых световодах были измерены спектры реального (net gain) усиления. Полученные спектры оптического усиления приведены на Рисунке 5.8. В случае волокна № 3, в спектре оптического усиления наблюдается только полоса, характерная для чисто эрбиевых световодов. В области 1650-1800 оптическое усиление отсутствует. При дальнейшем увеличении мощности накачки возникает лазерная генерация. Таким образом, световод №3 не подходил для получения широкополосного усиления. Противоположная ситуация была со световодом № 1, где реальное оптическое усиление в диапазоне 1620 - 1775 нм превосходит усиление в области 1530 нм.

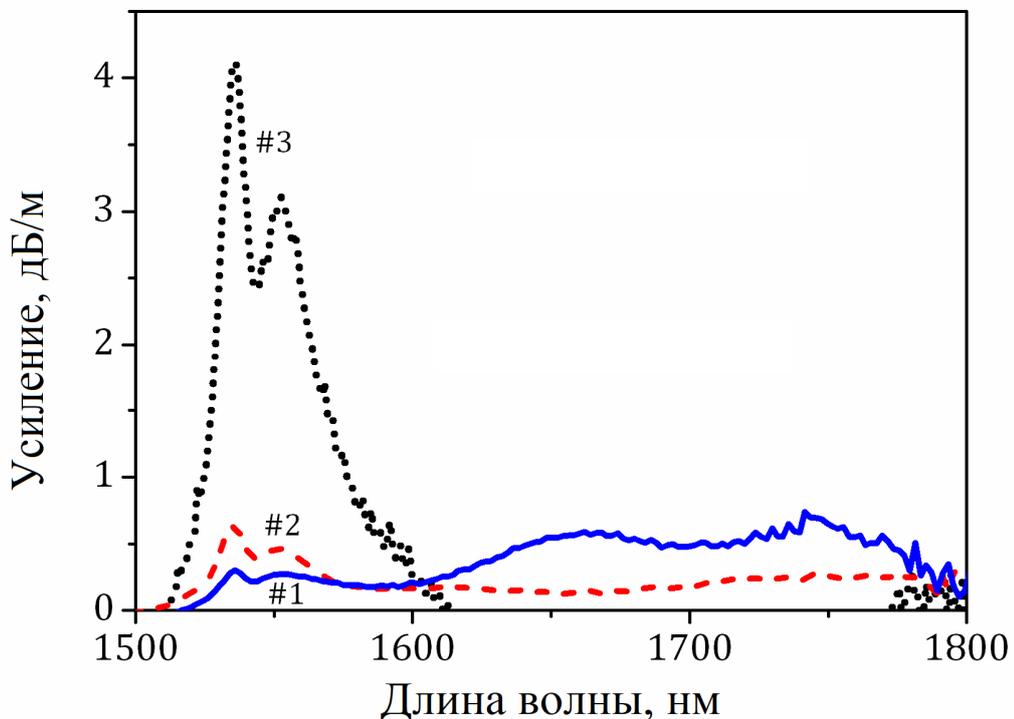


Рисунок 5.8 Спектры реального (net gain) усиления исследуемых световодов при накачке на длине волны 1460 нм с мощностью 300 мВт.

Очевидно, что это было связано с низкой концентрацией ионов Er по сравнению с содержанием ВАЦ. Исходя из оптического усиления и других

характеристик, световод №2 имеет наиболее подходящее соотношение концентраций Er/ВАЦ-Ge для создания усилителя с широким гладким спектром усиления.

5.3 Широкополосный волоконно-оптический усилитель для диапазона длин волн 1500 – 1800 нм: основные выходные характеристики

Используя разработанный световод (см. Раздел 5.2), был реализован оптический усилитель, схема которого приведена на Рисунке 5.9. Для ввода/вывода излучения сигнала и накачки использовался спектрально-селективный разветвитель (WDM). На входе и выходе усилителя размещались оптические изоляторы для подавления нежелательной лазерной генерации. В качестве источника накачки использовался коммерчески доступный лазерный диод, излучающий на длине волны 1462 нм с выходной мощностью 350 мВт. Для измерения спектра оптического усилителя использовался самостоятельно изготовленный источник на основе висмутового и эрбиевого суперлюминесцентных источников, который обладал широким спектром излучения в диапазоне от 1500 до 1800 нм.

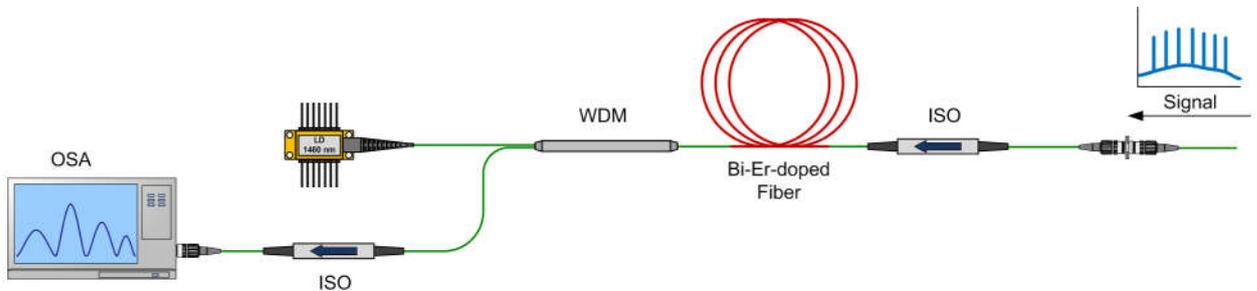


Рисунок 5.9 Схема волоконного оптического усилителя на эрбий-висмутовом (активном) световоде. WDM – спектрально-селективный разветвитель, LD – лазерный диод; OSA – оптический спектроанализатор, ISO – оптический изолятор.

Входной сигнал имел вид гребенки, состоящей из отдельных пиков шириной 1 нм, которая получалась из спектра излучения вышеуказанных источников при отражении от совокупности брэгговских решеток с коэффициентами отражения близкими к 100 % для различных длин волн (Рисунок 5.10).

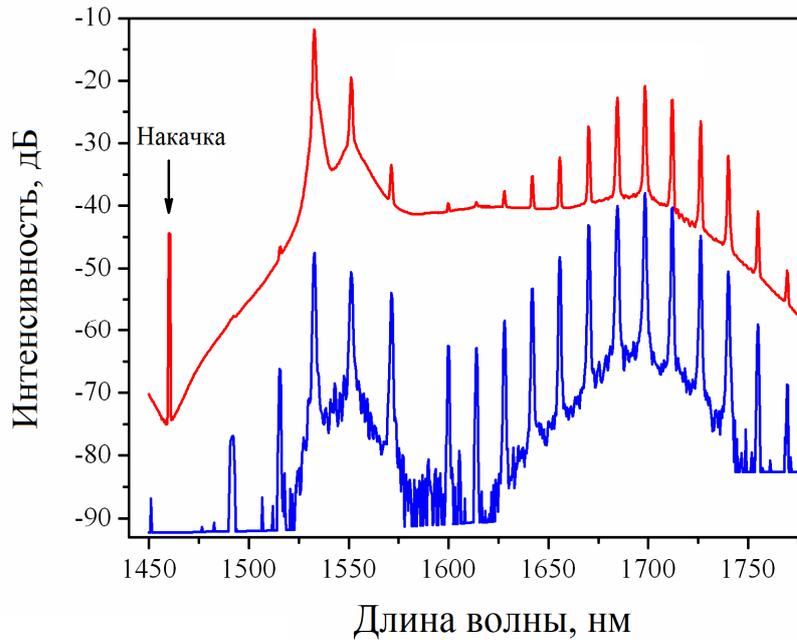


Рисунок 5.10 Вид спектра сигнала на входе и выходе волоконно-оптического усилителя. Усиленный сигнал был измерен при мощности накачки 350 мВт.

Мощность входного сигнала составляла 30 мкВт, что обеспечивало работу усилителя в режиме усиления слабого сигнала. Оптическое усиление рассчитывалось из сравнения интенсивностей входного сигнала и сигнала после усилителя. Измерения спектров излучения входного и усиленного сигналов проводились с помощью оптического спектроанализатора. Полученный спектр усиления световода с висмутом и эрбием при накачке на 1460 нм с мощностью 300 мВт приведен на Рисунок 5.11. Видно, что максимум оптического усиления ~ 40 дБ находится в области 1535 нм (в области усиления Er^{3+}). Тем не менее, видно, что оптическое усиление около 15 дБ возникает в достаточно широкой спектральной области 1515 – 1775 нм (~ 260 нм). Коэффициент усиления в области длин волн 1550 и 1700 нм был оценен как 0,08 и 0,03 дБ/мВт, соответственно. Для сравнения на графике изображен спектр усиления световода, легированного только висмутом. Сравнительный анализ полученных спектров показывает, что при введении Er происходит снижение усиления в области длин волн 1650-1750 нм. Это объясняется процессами ESA ионов Er, что подтверждается экспериментальными данными.

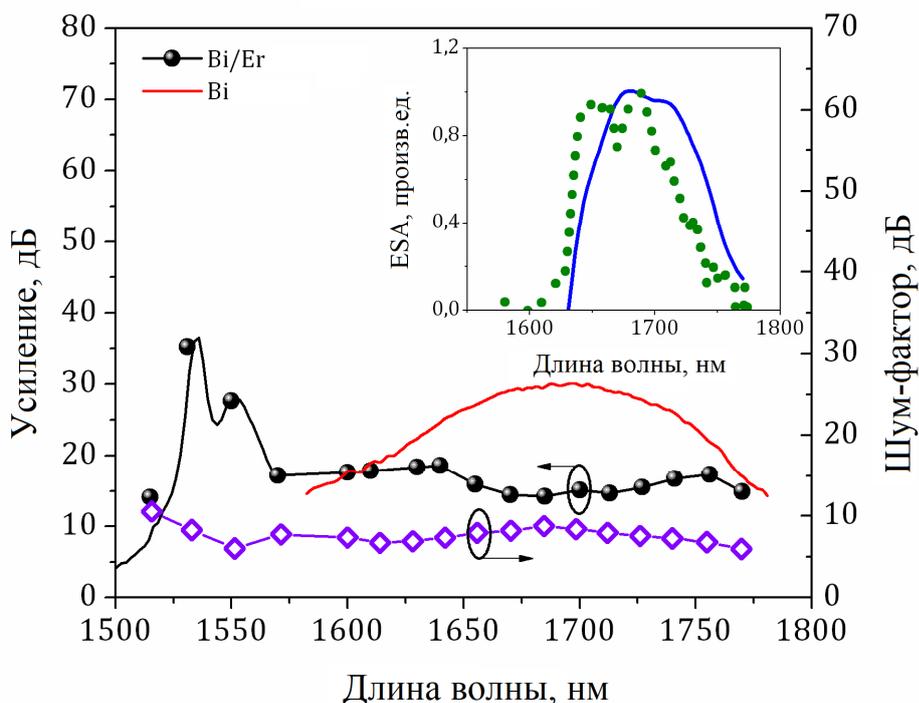


Рисунок 5.11 Спектр оптического (net gain) усиления (шарики) и шум-фактора (ромбы) волоконного усилителя, созданного на основе Bi/Er легированного световода [216]. Для сравнения сплошной линией показан спектр усиления световода, легированного только висмутом. На вставке изображены спектры ESA, принадлежащие эрбию, полученные в данной работе (сплошная линия) и в работе [226] (пунктирная линия).

Путем вычитания спектра усиления Bi/Er-легированного световода из спектра усиления световода, легированного висмутом, был получен спектр ESA. Хорошее согласие наблюдается между полученным спектром и спектром ESA, опубликованным в работе [226] (Рисунок 5.11, вставка).

Следует отметить, что спектр оптического усиления приобретает более гладкую форму в результате процессов поглощения сигнала ионами эрбия, находящимися в возбужденном состоянии (ESA). В этом случае не было цели добиться плоского спектра усиления, который требуется в телекоммуникационной связи. Без сомнения, это может быть достигнуто различными способами путем выбора относительной концентрации Bi/Er в волокнах или с использованием фильтра для выравнивания усиления.

Спектральная зависимость шум-фактора приведена на Рисунок 5.11. Видно, что полученные значения изменялись в пределах 7-10 дБ.

Относительно высокий шум-фактор был обусловлен, в том числе, процессом ESA.

5.4 Выводы к Главе V

1. Проведено исследование влияния химического состава стеклянной матрицы на спектрально-люминесцентные свойства световодов, легированных эрбием и висмутом. Установлено, что световоды из фосфорогерманосиликатного стекла с висмутом и эрбием обладают широкополосной люминесценцией в области $\approx 1200-1700$ нм.
2. Впервые разработаны и исследованы оптические свойства легированных висмутом и эрбием волоконных световодов с сердцевиной из стекла с высоким содержанием оксида германия (около 50 мол.%). Показано, что при оптимальном соотношении эрбия и висмута в световодах такого типа можно получить полосу оптического усиления с шириной более 250 нм в области 1500 – 1800 нм.
3. На основе разработанного световода реализован волоконно-оптический усилитель, обладающий коэффициентом усиления не менее 15 дБ и шум-фактором $\sim 7-10$ дБ в области длин волн от 1515 до 1775 нм (ширина полосы более 250 нм), при накачке лазерным диодом на длине волны 1460 нм с выходной мощностью 350 мВт. Коэффициенты усиления в областях длин волн 1550 и 1700 нм составляли 0.08 и 0.03 дБ/мВт, соответственно.
4. В качестве заключения, хотелось бы также отметить, что пионерские разработки новых активных сред – Bi-Er легированных волоконных световодов, обладающих широкой полосой усиления, вызвали большой интерес у крупных телекоммуникационных компаний, в частности, Huawei (Китай), OFS (США, Япония). Эти исследования становятся вектором развития нового направления, чрезвычайно важного для волоконно-оптических систем передачи информации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

В результате проведенных исследований были получены следующие основные результаты:

1. Обнаружено и исследовано явление фотопроектирования, возникающее в световодах с сердцевиной из $50\text{GeO}_2\text{-}50\text{SiO}_2$ стекла, легированного висмутом (от 10^{-3} до $30 \cdot 10^{-3}$ вес.%), при облучении лазерным излучением УФ, видимого и ИК диапазона. Получены динамические и спектральные зависимости изменения интенсивностей полос поглощения и люминесценции для висмутовых активных центров в процессе лазерного облучения. Показано, что процесс фотопроектирования обусловлен фотообесцвечиванием висмутовых активных центров. Проведен детальный анализ особенностей процесса фотообесцвечивания висмутовых активных центров, на основе которого предложен механизм данного явления, заключающийся в модификации локальной структуры активного центра в результате фотоионизации кислородно-дефицитного дефекта.
2. Установлено, что фотоиндуцированное обесцвечивание висмутовых активных центров, ассоциированных с германием, является спонтанно необратимым процессом. Обнаружен процесс восстановления активных центров, который инициируется при нагреве облученных световодов при температуре выше $200\text{ }^\circ\text{C}$. Проведены детальные исследования процесса восстановления, определены оптимальные условия нагрева для полного восстановления фотообесцвеченных висмутовых активных центров. Показана возможность периодического “стирания” (фотообесцвечивания) и “наведения” (восстановления) активных центров в висмутовых световодах.
3. Установлено, что в отличие от оксидов фосфора и алюминия введение в кварцевое стекло оксида германия в небольших количествах (менее 10 мол.%) не оказывает существенного влияния на спектрально-люминесцентные характеристики висмутовых активных центров, ассоциированных с кремнием, формирующихся в получаемых световодах.

В результате на основе световода с сердцевиной из германосиликатного стекла (с содержанием 5 мол.% GeO_2), легированного висмутом, создан непрерывный волоконный лазер, генерирующий ИК излучение на длине волны 1460 нм (на лазерном переходе висмутового центра, ассоциированного с кремнием), с рекордными параметрами при комнатной температуре: выходная мощность – более 20 Вт; дифференциальная эффективность – более 50%.

4. На основании комплексного исследования оптических и генерационных свойств легированных висмутом волоконных световодов с сердцевиной из стекла, содержащего количество оксида германия более 40 мол.%, показано, что такие одномодовые световоды обладают оптическим усилением в диапазоне длин волн от 1600 до 1800 нм и могут использоваться в качестве активной среды для лазеров и оптических усилителей в указанном спектральном диапазоне. Подтверждением этого стало применение таких световодов для получения лазерной генерации на длинах волн 1625, 1688, 1703, 1735 и 1775 нм с максимальной эффективностью более 30% и выходной мощностью более 2 Вт.
5. На основе легированного висмутом световода реализован волоконно-оптический усилитель для спектрального диапазона 1640-1770 нм. Разработанный висмутовый волоконный усилитель, накачиваемый излучением лазерных диодов с длиной волны 1550 нм и мощностью 300 мВт, обладает следующими выходными характеристиками: коэффициент усиления на длине волны 1710 нм – 23 дБ, ширина полосы усиления по уровню 3 дБ – 40 нм, коэффициент усиления – 0.1 дБ/мВт и минимальный уровень шум-фактора – 7 дБ.
6. Предложен способ повышения количества висмутовых активных центров с полосой оптического усиления в спектральной области 1600 – 1800 нм в световодах с сердцевиной из висмутсодержащего $((0.1-20) \cdot 10^{-3}$ вес.%) стекла с содержанием оксида германия около 50 мол.%, который заключается в нагреве до температур 550–600 °С (~ 25 °С/мин) и

последующем медленном охлаждении ($\sim 1-5$ °С/мин). Таким способом были реализованы световоды с повышенным (более чем на 100% относительно исходного количества для световодов с концентрацией висмута ≈ 0.01 вес.%) содержанием активных центров. Это позволило сократить длину резонаторов висмутовых волоконных лазеров более чем на 50% без существенного изменения их эффективности. В результате создан волоконный лазер, генерирующий излучение на длине волны ≈ 1700 нм, с длиной резонатора (8.5 м) и дифференциальной эффективностью 18%.

7. Разработан висмут-эрбиевый световод, на основе которого реализован широкополосный волоконно-оптический усилитель, обладающий коэффициентом усиления не менее 10 дБ и шум-фактором $\sim 7-10$ дБ в области длин волн от 1515 до 1775 нм (ширина полосы более 250 нм), при накачке лазерным диодом с длиной волны 1460 нм и выходной мощностью 350 мВт.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Mainman T. H., Optical and microwave optical experiments in Ruby // Physical Review Letters. – 1960. – vol. 4. – № 11. – P. 564-566
- 2 Snitzer E., Proposed Fiber Cavities for optical masers// Journal of Applied Physics. – 1961. – vol. 32. – № 1. – P. 36
- 3 Feng Y., Raman fiber laser. Springer, 2017. – P. 357
- 4 Dianov E.M., Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Umnikov A.A., Yashkov M.V., Guryanov A.N., CW bismuth fiber laser // Quantum Electronics.– 2005. – №35. – P.1083
- 5 Razdobreev I., Bigot L., Pureur V., Bouwmans G., Douay M. Efficient all-fiber bismuth-doped laser // Appl. Phys. Lett. – 2007. – 90. – P.031103
- 6 Kalita M. P., Yoo S., and Sahu J. Bismuth doped fiber laser and study of unsaturable loss and pump induced absorption in laser performance // Opt. Express. – 2008. – Vol. 16. – Issue 25. – P.21032
- 7 Bufetov I.A., Firstov S.V., Khopin V.F., Medvedkov O.I., Guryanov A.N., Dianov E.M. Bi-doped fiber lasers and amplifiers for a spectral region of 1300-1470 nm // Opt. Lett. – 2008. – Issue 33. – P.2227
- 8 Дианов Е.М., Фирстов С.В., Хопин В.Ф., Медведков О.И., Гурьянов А.Н., Буфетов И.А. Висмутовые волоконные лазеры, генерирующие в диапазоне 1470-1550 нм// Квантовая электроника. – 2009. – Т.39. – №4. – С.299
- 9 Crotti C., Deloison F., Alahyane F., Aptel F., Kowalczyk L., Legeais J.-M., Peyrot D. A., Savoldelli M., Plamann K. Wavelength Optimization in Femtosecond Laser Corneal Surgery // Invest. Ophthalmol. Vis. Sci. – 2013. – vol. 54. – № 5. – P. 3340–3349
- 10 Kawagoe H., Yamanaka M., Makita S., Yasuno Y., and Nishizawa N., Ultrahigh-resolution spectral domain optical coherence tomography in 1.7 um wavelength region// in Conference on Lasers and Electro-Optics, OSA Technical Digest (2016) (Optical Society of America, 2016), paper JW2A.140.

-
- 11 Li Z., Jung Y., Daniel J. M. O., Simakov N., Tokurakawa M., Shardlow P. C., Jain D., Sahu J. K., Heidt A. M., Clarkson W. A., Alam S. U., and Richardson D. J., Exploiting the short wavelength gain of silica-based thulium-doped fiber amplifiers// *Opt. Lett.* – 2016. – vol. 41. – P. 2197–2200
- 12 <https://www.rp-photonics.com/fibers.html>
- 13 Агравал Г. Нелинейная волоконная оптика: Пер. с англ. М.: Мир, 1996. – 323 с
- 14 Маркузе, Д. Оптические волноводы [Текст] : Пер. с англ. / Под ред. [и с предисл.] В. В. Шевченко. - Москва : Мир, 1974. – 576 с.
- 15 Dieke G. H., Crosswhite H. M., Crosswhite H., Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. Publisher: New York : Interscience Publishers, 1968.
- 16 Vuojola J. and Soukka T., Luminescent lanthanide reporters: new concepts for use in bioanalytical applications// *Methods and Applications in Fluorescence.*– 2014.– vol. 2.– issue 1.– 012001
- 17 M. N. Zervas and Ch. A. Codemard, High Power Fiber Lasers: A Review// *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics.*– 2014.– vol. 20.– issue 5.– 0904123
- 18 Tünnermann A., Schreiber T., Röser F., Liem A., Höfer S., Zellmer H., Nolte S. and Limpert J., The renaissance and bright future of fibre lasers// *J. Phys. B.* – 2005. – vol. 38. – P. S681 – S693
- 19 Курков А. С., Дианов Е. М., Непрерывные волоконные лазеры средней мощности// *Квантовая Электроника.*– 2004.–Т. 34.– №10–С.881–900
- 20 Snitzer E., Optical maser action in Nd^{3+} in a Barium crown glass// *Physical Review Letters.* – 1961.– vol. 7.– no.12. – P.444–446.
- 21 Burrus C. A., Stone J., Nd^{3+} doped SiO_2 lasers in an end-pumped fiber geometry// *Applied Physics Letters.*–1973.– vol. 23 – no. 7.– P. 388– 389
- 22 Mears R. J., Reekie L., Poole S. B. and Payne D. N., Neodymium-doped silica single-mode fibre lasers// *Electron Lett.* – 1985.– vol. 21.– P. 737– 738

-
- 23 Snitzer E., Po H., Hakimi F., Tumminelli R., McCollum B.C., Double-clad, offset core Nd fiber laser// in Proc. Conf. Optical Fiber Sensors, 1988, paper PD5.
- 24 Ueda K., Sekiguchi H., and Kan H., KW Fiber Lasers for Industrial Applications// Conference on Lasers and Electro-Optics (Optical Society of America, Washington, D.C.2003), paper TH2A-(8)-5.
- 25 Hanna D. C., Percival R. M., Perry I. R., Smart R. G., Suni P. J., Townsend J. E., and Tropper A. C., Continuous-wave oscillation of a monomode Ytterbium-doped fiber laser// Electronics Letters. – 1988.– vol. 24. –no. 17. – P. 1111 – 1113
- 26 Paschotta R., Nilsson J., Barber P., Caplen J., Tropper A. C., and Hanna D. C., Lifetime quenching in Yb-doped fibres// Optics Communications.– 1997.– vol. 136.– no. 5– P. 375 – 378
- 27 www.ipgphotonics.com
- 28 Mears R. J., Reekie L., Juancey I. M., Payne D. N., Low-noise Erbium-doped fiber amplifier operating at 1.54 μm // Electronics Letters. – 1987. – vol. 23.– no. 19.– P.1026-1028
- 29 Shen D. Y., Sahu J. K., and Clarkson W. A., Highly efficient Er,Yb-doped fiber laser with 188W free-running and >100W tunable output power// Opt. Express. – 2005. – vol. 13. – P. 4916–4921.
- 30 Jeong Y., Yoo S., Codemard C., Nilsson J., Sahu J., Payne D.N., Erbium:Ytterbium Codoped Large-Core Fiber Laser With 297-W Continuous-Wave Output Power// IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics –2007. – vol. 13.– no. 3. – P. 573–579
- 31 Dubinskii M., Zhang J., and Ter-Mikirtychev V., Highly scalable, resonantly cladding-pumped, Er-doped fiber laser with record efficiency// Opt. Lett. – 2009. – vol. 34. – P. 1507–1509
- 32 Hanna D. C., Juancey I. M., Percival R. M., Perry I. R., Smart R. G., Suni P. J., Townsend J. E., and Tropper A. C., Continuous-wave oscillation of a

-
- monomode thulium-doped fiber laser// *Electron. Lett.* – 1988. – vol. 24. – P. 1222–1223.
- 33 Jackson, S.D., Cross relaxation and energy transfer upconversion processes relevant to the functioning of 2 μm Tm^{3+} -doped silica fibre lasers// *Opt. Commun.* – 2004. – vol. 230. – P. 197–203
- 34 Moulton P. F., Rines G. A., Slobodtchikov E.V., Wall K. F., Frith G., Samson B., and Carter A. L. G., Tm-Doped Fiber Lasers: Fundamentals and Power Scaling// *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics.* –2009. – vol. 15. – no. 1. – P. 85-92
- 35 Oh K., Morse T. F., Kilian A., Reinhart L., and Weber P. M., Continuous-wave oscillation of thulium-sensitized holmium-doped silica fiber laser// *Opt. Lett.* – 1994. – vol. 19. – P. 278–280
- 36 Simakov N., Hemming A., Clarkson W. A., Haub J., and Carter A., A cladding-pumped, tunable holmium doped fiber laser// *Opt. Express.* – 2013. – vol. 21. – P. 28415–28422
- 37 Jin X., Lou Zh., Chen Y., Zhou P., Zhang H., Xiao H., and Liu Z., High-power dual-wavelength Ho-doped fiber laser at $>2 \mu\text{m}$ tandem pumped by a 1.15 μm fiber laser// *Sci. Rep.* – 2017. – vol. 7. – P.42402.
- 38 Kurkov A. S., Dianov E. M., Medvedkov O. I., Ivanov G. A., Aksenov V. A., Paramonov V. M., Vasiliev S. A., Pershina E. V., Efficient silica-based Ho^{3+} fibre laser for 2 μm spectral region pumped at 1.15 μm // *Electronics Letters.* – 2000. – vol. 36. – no. 1. – P. 1015 – 1016
- 39 Myslinski P., Nguyen D. and Chrostowski J., Effects of concentration on the performance of erbium-doped fiber amplifiers// *J. Lightwave Technology.* – 1997. – vol. 15. – no. 1. – P. 112-120.
- 40 Chrysochoos J., Nature of the interaction forces associated with the concentration fluorescence quenching of Nd^{3+} in silicate glasses// *Journal of Chemical Physics.* – 1974. – vol. 61. – P. 4596

-
- 41 Quimby R. S., Miniscalco W. J., and Thompson B., Clustering in erbium doped silica glass fibers analyzed using 980 nm excited state absorption// *J. Appl. Phys.* – 1994. – vol. 76. – P. 4472
- 42 Pisarski W. A., Pisarska J., Lisiecki R., Ryba-Romanowski W., Erbium-doped lead silicate glass for near-infrared emission and temperature-dependent up-conversion applications// *Opto-Electronics Review.* – 2017. – vol. 25. – issue 3. – P. 238–241.
- 43 Schwuchow A., Unger S., Jetschke S., and Kirchhof J., Advanced attenuation and fluorescence measurement methods in the investigation of photodarkening and related properties of ytterbium-doped fibers// *Appl. Opt.* – 2014. – vol. 53. – P. 1466–1473.
- 44 Delevaque E., Georges T., Monerie M., Lamouler P. and Bayon J. F., Modeling of pair-induced quenching in erbium-doped silicate fibers// *IEEE Photonics Technology Letters.* – 1993. – vol. 5. – no. 1. – P. 73-75.
- 45 Arai K., Namikawa H., Kumata K., Honda T., Ishii Y., Aluminum or phosphorus codoping effects on the fluorescence and structural properties of neodymium-doped silica glass // *J. Appl. Phys.* – 1986. – vol. 59. – P. 3430.
- 46 Likhachev M. E., Bubnov M. M., Zotov K. V., Lipatov D. S., Yashkov M. V., and Guryanov A. N., Effect of the AlPO_4 join on the pump-to-signal conversion efficiency in heavily Er-doped fibers// *Opt. Lett.* – 2009. – vol. 34. – P. 3355–3357.
- 47 Gebavi H., Taccheo S., Milanese D., Monteville A., Le Goffic O., Landais D., Mechin D., Tregoat D., Cadier B., and Robin T., Temporal evolution and correlation between cooperative luminescence and photodarkening in ytterbium doped silica fibers// *Opt. Express.* – 2011. – vol. 19. – no. 25. – P. 25077.
- 48 Broer M. M., Krol D. M., and DiGiovanni D. J., Highly nonlinear near-resonant photodarkening in a thulium-doped aluminosilicate glass fiber// *Optics Letters.* – 1993. – vol. 18. – no. 10. – P. 799-801

-
- 49 Koponen J., Söderlund M., Tammela S., and Po H., Measuring photodarkening from Yb-doped fibers // in Proc. CLEO/Europe Conference, 2005, Munich, Germany, paper CP2-2-THU.
- 50 Paschotta R., Nilsson J., Barber P. R., Caplen J. E., Tropper A. C., Hanna D.C., Lifetime quenching in Yb-doped fibres // Optics Communications. – 1997. – vol. 136. – issue 5. – P. 375 – 378.
- 51 Arai T., Ichii K., Tanigawa S. and Fujimaki M., Defect Analysis of Photodarkened and Gamma-Ray Irradiated Ytterbium-Doped Silica Glasses// in OFC/NFOEC Conference, 2009, 22-26 March, San Diego, paper OWT2.
- 52 Yoo S., Basu C., Boyland A. J., Sones C., Nilsson J., Sahu J. K., and Payne D., Photodarkening in Yb-doped aluminosilicate fibers induced by 488 nm irradiation// Opt. Lett. – 2007. – vol. 32. – P. 1626–1628.
- 53 Mattsson K. E., Photo darkening of rare earth doped silica// Opt. Express. – 2011. – vol. 19. – P. 19797–19812.
- 54 Koponen J., Söderlund M., Hoffman H., Kliner D., Koplów J., Photodarkening measurements in LMA fibers// in Proc. SPIE 6453, 2007, paper 64531E.1
- 55 Manek-Hönninger I., Bouillet J., Cardinal T., Guillen F., Ermeneux S., Podgorski M., Bello Doua R., and Salin F., Photodarkening and photobleaching of an ytterbium-doped silica double-clad LMA fiber// Opt. Express. – 2007. – vol. 15. – P. 1606–1611.
- 56 Liu Y.-S., Galvin T. C., Hawkins T., Ballato J., Dong L., Foy P. R., Dragic P. D., and Eden J. G., Linkage of oxygen deficiency defects and rare earth concentrations in silica glass optical fiber probed by ultraviolet absorption and laser excitation spectroscopy// Opt. Express. – 2012. – vol. 20. – P. 14494–14507.
- 57 Carlson C. G., Keister K. E., Dragic P. D., Croteau A., and Eden J. G., Photoexcitation of Yb-doped aluminosilicate fibers at 250 nm: evidence for excitation transfer from oxygen deficiency centers to Yb³⁺// J. Opt. Soc. Am. B. – 2010. – vol. 27. – P. 2087–2094.

-
- 58 Dragic P. D., Carlson C. G., and Croteau A., Characterization of defect luminescence in Yb doped silica fibers: part I NBOHC// *Opt. Express.* – 2008. – vol. 16. – P. 4688–4697.
- 59 Mozzi R. L. and Warren B. E., The structure of vitreous silica // *J. Appl. Cryst.* – 1969. – vol. 2. – P. 164–172.
- 60 Durben D.J., Wolf G.H., Raman spectroscopic study of the pressure-induced coordination change in GeO₂ glass // *Physical Review B.* – 1991. – vol. 43. – no. 3. –P. 2355.
- 61 Ikushima A. J., Fujiwara T., and Saito K., Silica glass: A material for photonics // *J. Appl. Phys.* – 2000. – 88. – 1201
- 62 Skuja L., Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 1998. – vol. 239. – P. 16–48.
- 63 Kuo C.-L. and Hwang G. S., Structure and Interconversion of Oxygen-Vacancy-Related Defects on Amorphous Silica// *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – vol. 97. – P. 066101.
- 64 Neustruev V. B. Colour centres in germanosilicate glass and optical fibres // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 1994. – vol. 6. – no. 35. – P. 6901.
- 65 Васильев С.А., Медведков О. И., Королев И. Г., Божков А. С., Курков А. С., Дианов Е. М., Волоконные решетки показателя преломления и их применения// *Квантовая электроника.* – 2005. – Т. 35. – №12. – С. 1085–1103.
- 66 Agnello S., Alessi A., Gelardi F., Boscaino R., Parlato A., Grandi S., and Magistris A., Effect of oxygen deficiency on the radiation sensitivity of sol-gel Ge-doped amorphous SiO₂ // *Eur. Phys. J. B.* – 2008. – vol. 61. – P. 25–31.
- 67 Dong L., Archambault J. L., Reekie L., Russell P. St. J., and Payne D. N. // Photoinduced absorption change in germanosilicate preforms: evidence for the color-center model of photosensitivity// *Appl. Opt.* – 1995. – vol. 34. – P. 3436–3440.

-
- 68 Hosono H., Abe Y., Kinser D.L., Weeks R.A., Muta K., Kawazoe H., Nature and origin of the 5-eV band in SiO₂-GeO₂ glasses // *Phys. Rev. B.* – 1992. – vol. 46. – no. 18. – P. 11445-51.
- 69 Agnello S., Gamma ray induced processes of point defect conversion in silica // PhD Thesis 2000, <http://hdl.handle.net/10068/319405>
- 70 Пыненков А. А., Фирстов С. В., Панов А. А., Фирстова Е. Г., Нищев К. Н., Буфетов И. А., Дианов Е. М., ИК люминесценция в легированных висмутом германатных стеклах и волоконных световодах // *Квантовая электроника.* – 2013. – Т. 43. – №2. – С. 174–176.
- 71 Dvoyrin V. V., Mashinsky V. M., Dianov E. M., Umnikov A.A., Yashkov M. V., Guryanov A. N., Absorption, fluorescence and optical amplification in MCVD bismuth-doped silica glass optical fibres // *Proc. 31st European Conference on Optical Communications, Glasgow, Scotland, 25-29 September 2005, Paper Th. 3.3.5*
- 72 Haruna T., Kakui M., Taru T., Ishikawa Sh., Onishi M. Silica-based bismuthdoped fiber for ultra broad band light-source and optical amplification around 1.1 μm // *Proc. Optical amplifiers and their applications topical meeting, Budapest, Hungary, 7-10 August 2005, Paper MC3*
- 73 Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Bulatov L.I., Bufetov I.A., Shubin A.V., Melkumov M.A., Kustov E.F., Dianov E.M., Umnikov A.A., Khopin V.F., Yashkov M.V., Guryanov A.N., Bismuth-doped glass optical fibers – a new active medium for lasers and amplifiers // *Opt. Lett.* – 2006. – vol. 31.– P. 2966
- 74 Murata K., Fujimoto Y., Kanabe T., Fujita H., Nakatsuka M. Bi-doped SiO₂ as a new laser material for an intense laser // *Fusion Eng. And Design.*–1999. – 44.– P.437
- 75 Fujimoto Y. and Nakatsuka M., Infrared luminescence from bismuth-doped silica glass // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 2001. – vol. 40. – P. L279
- 76 Seo Y. S., Sasahara R., Fujimoto Y., Lim C., Hong S. K. and Nakatsuka M., 10.6 dB gain at a 1310 nm wavelength for a bismuth-doped silica fiber

-
- amplifier// in Proc. Conference on Lasers and Electro-Optics - Pacific Rim, Seoul, 2007, P. 1–2.
- 77 Seo Y.-S., Lim C.-H., Fujimoto Y., and Nakatsuka M., 9.6 dB Gain at a 1310 nm Wavelength for a Bismuth-doped Fiber Amplifier// J. Opt. Soc. Korea – 2007. – vol. 11. – P. 63–66.
- 78 Nagel S. R., MacChesney J. B. and Walker K. L., An Overview of the Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD) Process and Performance// IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 1982. – vol. 30. – no. 4. – P. 305–322.
- 79 Bufetov I. A., Golant K. M., Firstov S. V., Kholodkov A. V., Shubin A. V., and Dianov E. M., Bismuth activated aluminosilicate optical fibers fabricated by surface-plasma chemical vapor deposition technology// Appl. Opt. – 2008. – vol. 47. – P. 4940–4944.
- 80 Bazakutsa A. P. and Golant K. M., Near-infrared luminescence of bismuth in fluorine-doped-core silica fibres// Opt. Express. – 2015. – vol. 23. – P. 3818–3830.
- 81 Zlenko A. S., Dvoyrin V. V., Mashinsky V. M., Denisov A. N., Iskhakova L. D., Mayorova M. S., Medvedkov O. I., Semenov S. L., Vasiliev S. A., and Dianov E. M., Furnace chemical vapor deposition bismuth-doped silica-core holey fiber// Opt. Lett. – 2011. – vol. 36. – P. 2599–2601.
- 82 Boyland A. J., Webb A. S., Kalita M. P., Yoo S., Codemard C. A., Standish R. J., Nilsson J., Sahu J. K., Rare-earth doped optical fiber fabrication using novel gas phase deposition technique// CLEO/QELS: 2010 Laser Science to Photonic Applications, San Jose, CA, 2010, P. 1-2.
- 83 Зленко А. С., Машинский В. М., Исхакова Л. Д., Ермаков Р. П., Семенов С. Л., Колташев В. В., Спектральные проявления висмутовых центров на разных стадиях процесса FCVD// Квантовая электроника. – 2013. – Т. 43. – № 7. – С. 656–665.

-
- 84 Neff M., Romano V., Lüthy W., Metal-doped fibres for broadband emission: Fabrication with granulated oxides // *Optical Materials*. – 2008. – vol. 31. – issue 2. –P. 247–251.
- 85 Pilz S., Najaf H., Ryser M. and Romano V., Granulated Silica Method for the Fiber Preform Production// *Fibers*. – 2017. – vol. 5 – no. 3 – P. 24.
- 86 Буфетов И. А., Семенов С. Л., Вельмискин В. В., Фирстов С. В., Буфетова Г. А., Дианов Е.М., Оптические свойства висмутовых активных центров в волоконных световодах из плавленного кварца без дополнительных легирующих добавок // *Квант. Электроника*. – 2010. – Т. 40. – №7. – С. 639–641.
- 87 Razdobreev I., Hamzaoui H. El, Bouwmans G., Bouazaoui M., and Arion V. B., Photoluminescence of sol-gel silica fiber preform doped with Bismuth-containing heterotrinnuclear complex// *Opt. Mater. Express*. – 2012. – vol. 2. – P. 205–213.
- 88 Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Bulatov L.I., Bufetov I.A., Shubin A.V., Melkumov M.A., Kustov E.F., Dianov E.M., Umnikov A.A., Khopin V.F., Yashkov M.V., Guryanov A.N., Bismuth-doped glass optical fibers – a new active medium for lasers and amplifiers // *Opt. Lett.* – 2006. – vol. 31. – P. 2966.
- 89 Булатов Л. И., Машинский В. М., Двойрин В. В., Сухоруков А. П. Спектроскопическое исследование висмутовых центров в алюмосиликатных световодах// *Журнал радиоэлектроники*. – 2009. – №3. – С.1
- 90 Фирстов С. В. Лазеры на волоконных световодах, легированных висмутом, генерирующие в спектральном диапазоне 1300-1550 нм [Текст]: дисс. канд. физ.-мат.наук: 01.04.21, г. Москва, 2009 С.116.
- 91 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. 2W bismuth doped fiber lasers in wavelength range 1300 – 1550 nm and variation

-
- of Bi-doped fiber parameters with core composition // *Las. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 6. – Issue 9. – P.665
- 92 Arai Y., Suzuki T., Ohishi Y., Morimoto Sh., and Khonthon S., Ultrabroadband near-infrared emission from a colorless bismuth-doped glass // *Applied Physics Letters.* – 2007. – Vol. 90 – P. 261110.
- 93 Bufetov I. A., Guryanov A. N., Dianov E. M., Bi-doped fiber lasers and amplifiers // 17th International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses (XVII ISNOG), June 13-18, 2010, Ningbo, China, ThB-2 (invited).
- 94 Kalita M. P., Development of bismuth doped silica fibres for high power sources and long wavelength generation from ytterbium doped fibre lasers // PhD, Southampton, 2010 [electronic version] free available https://eprints.soton.ac.uk/185965/1/MKalita_Thesis_2011.pdf
- 95 Firstov S. V., Bufetov I. A., Khopin V. F., Umnikov A. A., Guryanov A. N., and Dianov E. M., Time-Resolved Spectroscopy and Optical Gain of Silica-Based Fibers Co-Doped with Bi, Al and/or Ge, P, and Ti// *Laser Physics.* – 2009. – vol. 19. – no. 4. – P. 894–901.
- 96 Bufetov I. A., Firstov S. V., Khopin V. F., Guryanov A. N. and Dianov E. M., Visible luminescence and upconversion processes in Bi-doped silica-based fibers pumped by IR radiation// in *Proc. 34th European Conference on Optical Communication, Brussels, 2008*, pp. 1-2.
- 97 Dvoyrin V. V., Kiryanov A. V., Mashinsky V. M., Medvedkov O. I., Umnikov A. A., Guryanov A. N., Dianov E. M., Absorption, Gain, and Laser Action in Bismuth-Doped Aluminosilicate Optical Fibers // *IEEE Journal of Quantum Electronics.* – 2010.– vol. 46. – no. 2. – P. 182-190.
- 98 Yoo S., Kalita M. P., Nilsson J., and Sahu J., Excited state absorption measurement in the 900-1250 nm wavelength range for bismuth-doped silicate fibers// *Opt. Lett.* – 2009. – vol. 34. – P. 530–532.

-
- 99 Dianov E. M., Shubin A. V., Melkumov M. A., Medvedkov O. I., and Bufetov I. A., High-power cw bismuth-fiber lasers// *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2007. – vol. 24. – P. 1749–1755.
- 100 Kalita M. P., Yoo S., and Sahu J. K., Influence of cooling on a bismuth-doped fiber laser and amplifier performance// *Appl. Opt.* – 2009. – vol. 48. – P. G83–G87.
- 101 Rulkov A. B., Ferin A. A., Popov S. V., Taylor J. R., Razdobreev I., Bigot L., and Bouwmans G., Narrow-line, 1178nm CW bismuth-doped fiber laser with 6.4W output for direct frequency doubling// *Opt. Express.* – 2007. – vol. 15. – P. 5473–5476.
- 102 Dvoyrin V. V., Mashinsky V. M., and Dianov E. M., Efficient Bismuth-Doped Fiber Lasers// *IEEE J. Quantum Electron.* – 2008. – vol. 44. – no. 9. – P. 834–840.
- 103 Bufetov I.A., Firstov S.V., Khopin V.F., Medvedkov O.I., Guryanov A. N., and Dianov E. M., Bi-doped fiber lasers and amplifiers for a spectral region of 1300–1470 nm// *Opt. Lett.* – 2008. – vol. 33. – P. 2227–2229.
- 104 Дианов Е. М., Фирстов С. В., Хопин В. Ф., Медведков О. И., Гурьянов А. Н., Буфетов И. А., Висмутовые волоконные лазеры, генерирующие в диапазоне 1470 — 1550 нм// *Квантовая электроника.* – 2009. – Т. 39. – №4. – С. 299–301.
- 105 Dvoyrin V. V., Medvedkov O. I., Mashinsky V. M., Umnikov A. A., Guryanov A. N., and Dianov E. M., Optical amplification in 1430–1495 nm range and laser action in Bi-doped fibers // *Opt. Express.* – 2008. – vol. 16. – P. 16971–16976.
- 106 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., 2 W bismuth doped fiber lasers in the wavelength range 1300–1500 nm and variation of Bi-doped fiber parameters with core composition//*Laser Phys. Lett.* – 2009. – vol. 6. – Is. 9. – P. 665–670.

-
- 107 Bufetov I. A., Dianov E. M., Bi-doped fiber lasers// *Laser Physics Letters*. – 2009. – vol. 6.– P. 487.
- 108 Kuwada Y., Fujimoto Y. and Nakatsuka M., Ultrawideband Light Emission from Bismuth and Erbium Doped Silica// *Japanese Journal of Applied Physics* – 2007. – vol. 46.– no. 4A. – P. 1531–1532
- 109 Peng M., Zhang N., Wondraczek L., Qiu J., Yang Zh., and Zhang Q., Ultrabroad NIR luminescence and energy transfer in Bi and Er/Bi co-doped germanate glasses// *Opt. Express*. – 2011. – vol. 19. – P. 20799–20807.
- 110 Luo Y., Wen J., Zhang J., Canning J., and Peng G.-D., Bismuth and erbium codoped optical fiber with ultrabroadband luminescence across O-, E-, S-, C-, and L-bands// *Opt. Lett.* – 2012. – vol. 37. – P. 3447–3449.
- 111 Zhang J., Sathi Z. M., Luo Y., Canning J., and Peng G.-D., Toward an ultrabroadband emission source based on the Bismuth and Erbium co-doped optical fiber and a single 830nm laser diode pump// *Opt. Express*. – 2013. – vol. 21. – P. 7786–7792.
- 112 Synthia M. and Ali Md. Sh., Ultra-Broadband Optical Transmission using Bi/Er Codoped Glass Fiber: Key Design Issue and a Survey// *International Journal of Future Generation Communication and Networking*. – 2014. – vol. 7. – no. 3. – P. 167–172.
- 113 Li Ch., Yan B., Wu X. and Sang X., Infrared luminescence investigation of bismuth and erbium co-doped fiber// in *Proc. 21st OptoElectronics and Communications Conference (OECC) held jointly with 2016 International Conference on Photonics in Switching (PS)*, Niigata, 2016, P. 1-3.
- 114 Yan B., Luo Y., Zareanborji A., Xiao G., Peng G.-D. and Wen J., Performance comparison of bismuth/erbium co-doped optical fibre by 830 nm and 980 nm pumping// *Journal of Optics*. – 2016. – vol. 18. – issue 10. – P. 105705.
- 115 Zhao Q., Luo Y., Wang W., Canning J., and Peng G.-D., Enhanced broadband near-IR luminescence and gain spectra of bismuth/erbium co-doped fiber by 830 and 980 nm dual pumping // *AIP Advances*. – 2017. – vol. 7. – P. 045012.

-
- 116 Фирстов С. В., Шубин А. В., Хопин В. Ф., Мелькумов М. А., Буфетов И. А., Медведков О. И., Гурьянов А. Н., Дианов Е. М., Лазер на германосиликатном волоконном световоде, легированном висмутом, с выходной мощностью 20 Вт на длине волны 1460 нм// *Квантовая электроника*. – 2011. – Т. 41. – № 7. – С. 581–583
- 117 Firstov S. V., Alyshev S. V., Melkumov M. A., Riumkin K. E., Shubin A. V., and Dianov E. M., *Bismuth-doped optical fibers and fiber lasers for a spectral region of 1600–1800 nm // Optics Letters*. – 2014. – Vol. 39. – Issue 24. – P. 6927–6930
- 118 Фирстов С. В., Рюмкин К. Е., Хопин В. Ф., Алышев С. В., Фирстова Е. Г., Мелькумов М. А., Гурьянов А. Н., Дианов Е. М., Антистоксова люминесценция алюмо- и фосфоросиликатных световодов, легированных висмутом, при двухступенчатом ИК возбуждении// *Квантовая Электроника*. – 2016. – Т. 46. – № 7. – С. 612–616
- 119 Фирстов С. В., Алышев С. В., Мелькумов М. А., Рюмкин К. Е., Шубин А. В., Дианов Е. М., Волоконные световоды, легированные висмутом, – новая активная среда для лазеров и усилителей ближнего ИК-диапазона // *Прикладная фотоника*. – 2014. – № 1. – С. 6–19
- 120 Firstov S. V., Alyshev S. V., Riumkin K. E., Khagai A. M., Kharakhordin A. V., Melkumov M. A., Dianov E. M., *Laser-Active Fibers Doped with Bismuth for a Wavelength Region of 1.6-1.8 μm // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. – 2018. – vol. 20 – issue 5. – P. 0902415 [Electronic version available on <https://ieeexplore.ieee.org/document/8279401>] DOI: 10.1109/JSTQE.2018.2801461
- 121 Firstov S. V., Riumkin K. E., Khopin V. F., Alyshev S. V., Firstova E. G., Melkumov M. A., Guryanov A. N., Dianov E. M., *Luminescent properties of bismuth-doped alumino- and phosphosilicate fibers under two-step excitation // in Proc. 24th Annual International Conference on Advanced Laser*

Technologies (ALT'16), Galway, Ireland September 12–16, 2016 LM-5-6 (Invited)

122 *Firstov S. V., Khopin V. F., Afanas'ev F. V., Khagai A. M., Alyshev S. V., Riumkin K. E., Vechkanov N. N., Abramov A. N., Melkumov M. A., Guryanov A. N., and Dianov E. M., Unsaturable Absorption in Various Bi-Doped Optical Fibers// in Proc. Annual International Laser Physics Workshop (LPHYS 2017), 21-27 July 2017, Kazan, Russia, [electronic version]*

http://www.lasphys.com/workshops/abstracts/files/2017/4f/f8/5b/1338b0765a28d8bc_ded63ddc5d/abstract.pdf

123 *Dianov E. M., Firstov S. V., and Melkumov M. A., Bismuth-Doped Fiber Lasers Covering the Spectral Region 1150 - 1775 nm// in Proc. of Frontiers in Optics, 2015 OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2015), paper LTu2H.1.*

124 *Dianov E. M., Firstov S. V., Khopin V. F., Alyshev S. V., Riumkin K. E., Gladyshev A. V., Melkumov M. A., Vechkanov N. N., Guryanov A. N., Bismuth-doped fibers and fiber lasers for a new spectral range of 1600-1800 nm // in Proc. SPIE 9728, Fiber Lasers XIII: Technology, Systems, and Applications, 97280U (March 11, 2016); doi:10.1117/12.2217957*

125 Буфетов И. А., Семенов С. Л., Вельмискин В. В., Фирстов С. В., Буфетова Г. А., Дианов Е. М., Оптические свойства висмутовых активных центров в волоконных световодах из плавленого кварца без дополнительных легирующих добавок// Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – №7. – С. 639–641.

126 Вельмискин В. В., Волоконные световоды с активной сердцевиной, полученной путем спекания смеси порошкообразных оксидов исходных веществ// Диссертация, к.ф.-м.н. 01.04.07, Москва, 2011, С. 101.

-
- 127 Kirchhof J., Unger S., Grau L. et al., A New MCVD Technique for Increased Efficiency of Dopant Incorporation in Optical Fibre Fabrication // *Cryst. Res. Technol.* – 1990. – vol. 25. – Issue 2.– P. K29.
- 128 Guryanov A. N., Salganskii M. Yu., Khopin V. F., Kosolapov A. F. and Semenov S. L., High-Aperture Optical Waveguides Based on Fluorine-Doped Silica Glass// *Inorganic Materials.* – 2009. – Vol. 45. – no. 7. – P. 823.
- 129 Gur'yanov A. N., Salganskii M. Yu., Khopin V. F., Bubnov M. M., and Likhachev M. E., GeO₂-Rich Low-Loss Single-Mode Optical Fibers// *Inorganic Materials.* – 2008. – Vol. 44. – no. 3. – P. 278.
- 130 Зленко А. С., Машинский В. М., Исхакова Л. Д., Ермаков Р. П., Семенов С. Л., Колташев В. В., Спектральные проявления висмутовых центров на разных стадиях процесса FCVD// *Квантовая электроника.* – 2013. – Т. 43. – № 7. – С. 656–665.
- 131 Arahira S., Watanabe K., Shinozaki K., and Ogawa Y., Successive excited-state absorption through a multistep process in highly Er³⁺-doped fiber pumped by a 1.48- μ m laser diode// *Opt. Lett.* – 1992. – vol. 17. – P. 1679–1681
- 132 Razdobreev I., Hamzaoui H. El, Bigot L., Arion V., Bouwmans G., Le Rouge A., and Bouazaoui M., Optical properties of Bismuth-doped silica core photonic crystal fiber// *Opt. Express.* – 2010. – vol. 18. – P. 19479–19484
- 133 Zlenko A. S., Dvoyrin V. V., Mashinsky V. M., Denisov A. N., Iskhakova L. D., Mayorova M. S., Medvedkov O. I., Semenov S. L., Vasiliev S. A., and Dianov E. M., Furnace chemical vapor deposition bismuth-doped silica-core holey fiber// *Opt. Lett.* – 2011. – vol. 36. – P. 2599–2601
- 134 Firstov S. V., Khopin V. F., Bufetov I. A., Firstova E. G., Guryanov A. N., Dianov E. M., Combined excitation-emission spectroscopy of bismuth active centers in optical fibers // *Optics Express.* – 2011. – Vol. 19. – Issue 20. – P. 19551-19561
- 135 Bufetov I.A., Melkumov M.A., Firstov S.V., Shubin A.V., Semenov S.L., Velmiskin V.V., Levchenko A.E., Firstova E.G., and Dianov E.M. Optical gain

-
- and laser generation in bismuth-doped silica fibers free of other dopants // *Optics Letters*. – 2011. – Vol. 36. – Issue 2. – P. 166-168
- 136 Фирстова Е.Г., Буфетов И.А., Хопин В.Ф., Вельмискин В.В., Фирстов С.В., Буфетова Г.А., Нищев К.Н., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. Люминесцентные свойства висмутовых активных ИК центров в стеклах на основе SiO_2 в диапазоне от УФ до ближнего ИК // *Квантовая электроника*. – 2015. – Т.45. – №1. – С. 59-65.
- 137 Фирстова Е.Г. Оптические свойства волоконных световодов с сердцевиной из стеклообразных SiO_2 и GeO_2 , легированных висмутом [Текст]: дисс. канд. физ.-мат.наук: 01.04.21: г. Москва, 2015 С.138.
- 138 Peng M. and Wondraczek L., Orange-to-Red Emission from Bi^{2+} and Alkaline Earth Codoped Strontium Borate Phosphors for White Light Emitting Diodes// *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. – vol. 93. – P. 1437–1442
- 139 Srivastava A. M., Luminescence of divalent bismuth in $\text{M}^{2+}\text{BPO}_5$ ($\text{M}^{2+}=\text{Ba}^{2+}$, Sr^{2+} and Ca^{2+})// *J. Luminescence*. – 1998. – vol. 78. – no. 4. – P. 239–243
- 140 Sokolov V. O., Plotnichenko V. G., and Dianov E. M., The origin of near-IR luminescence in bismuth-doped silica and germania glasses free of other dopants: First-principle study// *Opt. Mater. Express* – 2013 – vol. 3. – P. 1059–1074
- 141 Bufetov I. A., Melkumov M. A., Firstov S. V., Riumkin K. E., Shubin A. V., Khopin V. F., Guryanov A. N., and Dianov E. M., Bi-doped optical fibers and fiber lasers // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. – 2014. – vol. 20 – issue 5. – 0903815
- 142 Firstov S. V., Khopin V. F., Velmiskin V. V., Firstova E. G., Bufetov I. A., Guryanov A. N., Dianov E. M., Anti-Stokes luminescence in bismuth-doped silica and germania-based fibers // *Optics Express*. – 2013. – Vol. 21. – Issue 15. – P. 18408–18413
- 143 Xie W., Qiu Y. and Wang Y., Upconversion fluorescence of bismuth doped silica fibers// *Laser Phys*. – 2013. – vol. 23. – P. 015702

-
- 144 Riumkin K. E., Melkumov M. A., Varfolomeev I. A., Shubin A. V., Bufetov I. A., Firstov S. V., Khopin V. F., Umnikov A. A., Guryanov A. N., and Dianov E. M., Excited-state absorption in various bismuth-doped fibers// *Opt. Lett.* – 2014. – vol. 39. – P. 2503–2506
- 145 Pollnau M., Gamelin D. R., Luthi S. R., Gudel H. U., Hehlen M. P., Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems // *Phys. Rev. B.* – 2000. – vol. 61. – P. 3337
- 146 Peng M., Zheng J., Kang F., Cao R., Qiu J. Broadband NIR luminescence from a new bismuth doped $\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ crystal: evidence for the Bi^0 model // *Opt. Express.* – 2012. – Vol.20. – Issue 20. – P.22569
- 147 Sun H.-T., Zhou J., and Qiu J., Recent advances in bismuth activated photonic materials// *Prog. Mater. Sci.* – 2014. – vol. 64. – no. 10. – P. 1–72
- 148 Sokolov V. O., Plotnichenko V. G., and Dianov E. M., Origin of near-IR luminescence in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glasses: first-principle study// *Opt. Mater. Express.* – 2015. – vol. 5. – P. 163–168
- 149 Firstov S., Alyshev S., Khopin V., Melkumov M., Guryanov A., Dianov E. Photobleaching effect in bismuth-doped germanosilicate fibers // *Optics Express.* –2015. – vol. 23. – Issue 15. – P. 19226–33**
- 150 Firstov S. V., Firstova E. G., Alyshev S. V., Khopin V. F., Riumkin K. E., Melkumov M. A., Guryanov A. N., Dianov E. M., Recovery of IR luminescence in photobleached bismuth-doped fibers by thermal annealing // *Laser Physics.* – 2016. – vol. 26. – P. 084007**
- 151 Firstov S. V., Alyshev S. V., Firstova E. G., Melkumov M. A., Khegay A. M., Khopin V. F., Guryanov A. N., Dianov E. M., Dependence of the photobleaching on laser radiation wavelength in bismuth-doped germanosilicate fibers // *J. Luminescence.* – 2017. – vol. 182. – P. 87–90.**
- 152 Firstov S. V., Alyshev S. V., Kharakhordin A. V., Riumkin K. E., and Dianov E. M., Laser-induced bleaching and thermo-stimulated recovery of**

-
- luminescent centers in bismuth-doped optical fibers // Optical Materials Express. – 2017. – vol. 7. – P. 3422–3432*
- 153 С. В. Фирстов, В. Ф. Хопин, А. В. Харахордин, С. В. Алышев, К. Е. Рюмкин, М. А. Мелькумов, А. М. Хегай, П. Ф. Кашайкин, А. Н. Гурьянов, Е. М. Дианов, *Радиационно-наведенное поглощение в германосиликатных световодах, легированных висмутом// Квантовая электроника. – 2017. – Т. 47. –№ 12. – С. 1120–1124*
- 154 Firstov S. V., Khopin V. F., Alyshev S. V., Firstova E. G., Riumkin K. E., Melkumov M. A., Khegai A. M., Kashaykin P. F., Guryanov A. N., and Dianov E. M., *Effect of gamma-irradiation on the optical properties of bismuth-doped germanosilicate fibers // Optical Materials Express. – 2016. – vol. 6. – P. 3303–3308*
- 155 Alyshev S. V., Dianov E. M., Firstov S. V., *Photobleaching Phenomenon in Bismuth-Doped Laser-Active Fibers// in Proc. International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'15, 07-11 September 2015, Faro, Portugal, paper OC-O-1*
- 156 Firstov S. V., Alyshev S. V., Firstova E. G., Melkumov M. A., Hegay A. M., Khopin V. F., Guryanov A. N., Dianov E. M., *Photobleaching in Bi-Doped Germanosilicate Fibers at Different Laser Irradiation Wavelengths// in Proc. International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT 2016), 26 – 30 September 2016, Minsk, Belarus, paper LTuC6*
- 157 Firstov S. V., Khopin V. F., Alyshev S. V., Riumkin K. E., Melkumov M. A., Dianov E. M., *The Effect of Bi Content on Radiation Resistance of Bismuth-Doped Germanosilicate Fibers // in Proc. International Laser Physics Workshop LPHYS 2016, 11-15 July, Yerevan, Armenia [electronic version] <http://www.lasphys.com/workshops/abstracts/files/2016/26/3c/687e8350591de33c34a91d9f8ccb/abstract.pdf>*
- 158 Firstov S. V., Kharakhordin A. V., Alyshev S. V., Riumkin K. E., Melkumov M. A., Khopin V. F., Guryanov A. N., and Dianov E. M., *Photo-Induced*

Erasing and Thermal Regeneration of Luminescent Centers in Bismuth-Doped Optical Fibers// in Proc. Workshop on Specialty Optical Fibers and Their Applications, 11-13 October 2017, Limassol, Cyprus, paper 7

- 159 Ding M., Wei S., Luo Y., and Peng G.-D., Reversible photo-bleaching effect in a bismuth/erbium co-doped optical fiber under 830 nm irradiation// *Opt. Lett.* – 2016. – vol. 41. – P. 4688–4691
- 160 Ding M., Fang J., Luo Y., Wang W., and Peng G.-D., Photo-bleaching mechanism of the BAC-Si in bismuth/erbium co-doped optical fibers// *Opt. Lett.* – 2017. – vol. 42. – P. 5222–5225
- 161 Gallagher M. and Osterberg U., Spectroscopy of defects in germanium-doped silica glass// *Appl. Phys.* – 1993. – vol. 74. – no. 4. – P. 2771–2778
- 162 Koponen J., Söderlund M., Hoffman H. J., Kliner D., Koplow J., Archambault J. L., Reekie L., Russell P. St. J., and Payne D. N., Photodarkening measurements in large mode area fibers // in *Proc. SPIE.* – 2007. – vol. 6553-50. – P. 783–789
- 163 Galeener F. L. and Geissberger A. E., Vibrational dynamics in ^{30}Si -substituted vitreous SiO_2 // *Phys. Rev. B.* – 1983. – vol. 27. – P. 6199
- 164 Sharma S. K., Matson D. W., Philpotts J. A. and Roush T. L., Raman study of the structure of glasses along the join $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1984. – vol. 68. – P. 99–114
- 165 Galeener F. L., Planar rings in glasses// *Solid State Commun.* – 1982. – vol. 44. – no. 7. – P. 1037–1040
- 166 Giacomazzi L., Umari P., Pasquarello A., Medium-range structural properties of vitreous germania obtained through first-principles analysis of vibrational spectra// *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – vol. 95. – P. 75505–4
- 167 Vasil'ev S. A., Dianov E. M., Koltashev V. V., Marchenko V. M., Mashinsky V. M., Medvedkov O. I., Plotnichenko V. G., Pyrkov Yu. N., Sazhin O. D., and Frolov A. A., Photoinduced changes in the Raman spectra of germanosilicate optical fibres// *Quantum Electron.* – 1998. – vol. 28. – no. 4. – P. 330–333

-
- 168 Ouellette F., Campbell R. S., Williams D. L., and Kashyap R., Spectral, temporal, and spatial study of UV induced luminescence in Ge-doped fiber perform// in Proc. SPIE – 1993. – vol. 2044. – P. 301
- 169 Gilbert R. M., Photobleaching of radiation-induced color centers in a germania-doped glass fiber// IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1982. – vol. NS-29. – P. 1484–1488
- 170 Zotov K. V., Likhachev M. E., Tomashuk A. L., Kosolapov A. F., Bubnov M. M., Yashkov M. V., Guryanov A. N., and Dianov E. M., Radiation Resistant Er-Doped Fibers: Optimization of Pump Wavelength// IEEE Photonics Technology Letters. – 2008. – vol. 20. – no. 17. – P. 1476–1478
- 171 Дворецкий Д. А., Буфетов И. А., Вельмискин В. В., Зленко А. С., Хопин В. Ф., Семенов С. Л., Гурьянов А. Н., Денисов Л. К., Дианов Е. М., Оптические свойства волоконных световодов на основе плавленого кварца, легированного висмутом, в диапазоне температур 300 — 1500 К// Квантовая электроника. – Т. 42. – №9. – С. 762–769
- 172 Jain S., Duchez J. B., Mebrouk Y., Velazquez M. M. A. N., Mady F., Dussardier B., Benabdesselam M., and Sahu J. K., Thermally-stimulated emission analysis of bismuth-doped silica fibers// Opt. Mater. Express. – 2014. – vol. 4. – no. 7. – P. 1361–1366
- 173 Neustruev V. B., Colour centres in germanosilicate glass and optical fibres// J. Phys: Cond. Mat. – 1994. – vol. 6. – no. 35. – P. 6901.
- 174 Griscom D. L., On the natures of radiation-induced point defects in GeO₂-SiO₂ glasses: reevaluation of a 26-year-old ESR and optical data set// Opt. Mater. Express. – 2011. – vol. 1. – P. 400–412
- 175 Agnello S., Gamma ray induced processes of point defect conversion in silica// PhD Thesis, 2000 [electronic version] <http://hdl.handle.net/10068/319405>
- 176 Brambilla G., Pruneri V., Enhanced photosensitivity in silicate optical fibers by thermal // Appl. Phys. Lett. – 2007. – vol. 90. – P. 111905

-
- 177 Pacchioni G., and Ierano G., Ab initio formation energies of point defects in pure and Ge-doped SiO₂// Phys. Rev. B. – 1997. – vol. 56. – P. 7304
- 178 Pacchioni G., Skuja L., Griscom D. Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology (Norwell: Kluwer Academic Publishers, USA, 2000)
- 179 Girard S., Tortech B., Regnier E., Van Uffelen M., Gusarov A., Ouerdane Y., Baggio J., Paillet P., Ferlet-Cavrois V., Boukenter A., Meunier J.P., Berghmans F., Schwank J. R., Shaneyfelt M. R., Felix J.A., Blackmore E.W., Thienpont H., Proton- and Gamma-Induced Effects on Erbium-Doped Optical Fibers // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2007. – vol. 54. – no. 6. – P. 2426–2434
- 180 Zotov K.V., Likhachev M. E., Tomashuk A. L., Bubnov M. M., Yashkov M. V., Guryanov A. N., and Klyamkin S. N., Radiation-Resistant Erbium-Doped Fiber for Spacecraft Applications //IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2008. – vol. 55. – no. 4. – P. 2213
- 181 Lezius M., Predehl K., Stöwer W., Türler A., Greiter M., Hoeschen Ch., Thirolf P., Assmann W., Habs D., Prokofiev A., Ekström C., Hänsch T. W., and Holzwarth R., Radiation Induced Absorption in Rare Earth Doped Optical Fibers // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2012. – vol. 59. – no. 2. – P. 425.
- 182 Friebele E. J. Radiation protection of fiber optic materials: Effect of cerium doping on the radiation - induced absorption// Appl. Phys. Lett. – 1975. – vol. 27. – no. 4. – P. 210
- 183 Girard S., Laurent A., Vivona M., Marcandella C., Robin T., Cadier B., Boukenter A., and Ouerdane Y., Radiation effects on fiber amplifiers: design of radiation tolerant Yb/Er-based devices // in Proc. SPIE – 2001. – vol. 7914. – P. 79142
- 184 Henschel H., Kohn O., Schmidt H. U., Kirchhof J., and Unger S., Radiation-induced loss of rare earth doped silica fibres // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1998. – vol. 45. – no. 3. – P. 1552
- 185 Girard S., Ouerdane Y., Tortech B., Marcandella C., Robin T., Cadier B., Baggio J., Paillet P., Ferlet-Cavrois V., Boukenter A., Meunier J. P., Schwank

-
- J. R., Shaneyfelt M. R., Dodd P. E., and Blackmore E.W., Radiation Effects on Ytterbium- and Ytterbium/Erbium-Doped Double-Clad Optical Fibers // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2009. – vol. 56. – no. 6. – P. 3293
- 186 Sporea D., Mihai L., Neguț D., Luo Y., Yan B., Ding M., Wei Sh. and Peng G.-D., γ irradiation induced effects on bismuth active centres and related photoluminescence properties of Bi/Er co-doped optical fibres // Sci. Rep. – 2016. – vol. 6. – P. 29827
- 187 Kashaykin P. F., Tomashuk A. L., Salgansky M. Yu., Guryanov A. N., and Dianov E. M., Anomalies and peculiarities of radiation-induced light absorption in pure silica optical fibers at different temperatures // J. Appl. Phys. – 2017. – vol. 121. – P. 213104
- 188 M. E. Likhachev, M. M. Bubnov, K. V. Zotov, A. L. Tomashuk, D. S. Lipatov, M. V. Yashkov, and A. N. Guryanov, Radiation Resistance of Er-Doped Silica Fibers: Effect of Host Glass Composition// J. Lightwave Technol. – 2013. – vol. 31. – Issue 5. – P. 749–755
- 189 Liu D. T. and Johnston A. R., Theory of radiation-induced absorption in optical fibers // Opt. Lett. – 1994. – vol. 19. – P. 548
- 190 Griscom D. L., Gingerich M. E., Friebele E. J., Radiation-induced defects in glasses: Origin of power-law dependence of concentration on dose // Phys. Rev. Lett. – 1993. – vol. 71. – no. 7. – P. 1019
- 191 Friebele E. J., Askins C. G., Shaw C. M., Gingerich M. E., Harrington C. C., Griscom D. L., Tsai T., Paek U., Schmidt W. H., Correlation of single-mode fiber radiation response and fabrication parameters// Appl. Optics. – 1991. – vol. 30. – no. 15. – P. 1944
- 192 Griscom D.L., Radiation hardening of pure-silica-core optical fibers: Reduction of induced absorption bands associated with self-trapped holes// Appl. Phys. Lett. – 1997. – vol. 71. – P. 175.
- 193 Дианов Е. М., Фирстов С. В., Альшеев С. В., Рюмкин К. Е., Шубин А. В., Хопин В. Ф., Гурьянов А. Н., Медведков О. И., Мелькумов М. А.,**

-
- Новый висмутовый волоконный лазер, излучающий в диапазоне 1625 – 1775 нм // Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44. – № 6. – С. 503–504*
- 194 Фирстов С. В., Алышев С. В., Рюмкин К. Е., Хопин В. Ф., Мелькумов М. А., Гурьянов А. Н., Дианов Е. М., Висмутовый волоконно-оптический усилитель для спектральной области 1600 – 1800 нм // *Квантовая электроника. – 2015. – Т. 45. – № 12. – С. 1083–1085*
- 195 Firstov S. V., Alyshev S. V., Riumkin K. E., Melkumov M. A., Medvedkov O. I., Dianov E. M., *Watt-level, continuous-wave bismuth-doped all-fiber laser operating at 1.7 μm // Optics Letters. – 2015. – vol. 40. – issue 18. – P. 4360–4363*
- 196 Firstov S. V., Alyshev S. V., Riumkin K. E., Khopin V. F., Guryanov A. N., Melkumov M. A. & Dianov E. M., *A 23-dB bismuth-doped optical fiber amplifier for a 1700-nm band // Scientific Reports. – 2016. – vol. 6. – P. 28939*
- 197 I. A. Bufetov, M. A. Melkumov, V. F. Khopin, S. V. Firstov, A. V. Shubin, O. I. Medvedkov, A. N Guryanov, E. M. Dianov, *"Efficient bi-doped fiber lasers and amplifiers for the spectral region 1300-1500 nm// in Proc. SPIE 7580, Fiber Lasers VII: Technology, Systems, and Applications, 758014 (17 February 2010); doi: 0.1117/12.840666*
- 198 Фирстов С. В., Рюмкин К. Е., Хопин В. Ф., Алышев С. В., Мелькумов М. А., Гурьянов А. Н., Дианов Е. М., Висмутовый волоконный суперлюминесцентный источник ИК излучения для спектрального диапазона 1700 – 1750 нм // *Квантовая электроника. – 2016. – Т. 46. – № 9. – С. 787–789*
- 199 Riumkin K. E., Firstov S. V., Alyshev S. V., Khagai A. M., Melkumov M. A., Khopin V. F., Kharakhordin A. V., Guryanov A. N., Dianov E. M., *Performance of 1.73 μm Superluminescent Source Based on Bismuth-Doped Fiber Under Various Temperature Conditions and γ -Irradiation // J. Lightwave Technology. – 2017. – vol. 35. – Issue 19. – P. 4114 – 4119*

-
- 200 Firstov S., Kharakhordin A., Alyshev S., Riumkin K., Firstova E., Melkumov M., Khopin V., Guryanov A., Dianov E., *Formation of Laser-Active Centers in Bismuth-Doped High-Germania Silica Fibers by Thermal Treatment// Optics Express*. – 2018. – vol. 26. – Issue 10. – P. 12363–12371
- 201 Firstov S., Shubin A., Khopin V., Bufetov I., Guryanov A., and Dianov E., *The 20 W CW fibre laser at 1460 nm based on Si-associated bismuth active centres in germanosilicate fibres// in Proc. CLEO/Europe and EQEC 2011 Conference Digest, OSA Technical Digest (CD) (Optical Society of America, 2011), paper PDA_7*
- 202 Dianov E. M., Firstov S. V., Alyshev S. V., Riumkin K. E., Shubin S. V., Medvedkov O. I., Melkumov M. A., Khopin V. F., Guryanov A. N., *New Bismuth-doped fiber laser operating at 1625-1775 nm // in Proc. European Conference on Optical Communication, 21-25 Sept. 2014, Cannes, France, 6963868.*
- 203 Firstov S. V., Alyshev S. V., Melkumov M. A., and Dianov E. M., *Bismuth-Doped Fiber Lasers and Optical Amplifiers For Extended Transmission Bands: The Nature of Bi-Related Laser-Active Centers// in Proc. European Conference on Optical Communication, 27 Sept.-1 Oct. 2015, Valencia, Spain, pp. 1-3.*
- 204 Firstov S. V., Alyshev S. V., Riumkin K. E., Melkumov M. A., and Dianov E. M., *A Novel Bismuth-Doped Fiber Laser for CW Operation between 1625 and 1775 nm// in Proc. Asia Communications and Photonics Conference, 19–23 November 2015, Hong Kong, China, paper ASu3C.3*
- 205 Firstov S. V., Khopin V. F., Alyshev S. V., Riumkin K. E., Melkumov M. A., Guryanov A. N., Dianov E. M., *Bismuth-doped Optical Fiber Amplifier and Watt-Level CW Laser for the Spectral Region 1600 – 1800 nm// in Proc. Optical Fiber Communication Conference (Optical Society of America, 2016), 20–22 March 2016, Anaheim, USA, paper M3D.6*

-
- 206 Фирстов С. В., Дианов Е. М., *Прогресс в области разработки висмутовых волоконных лазеров и усилителей для спектральной области 1600 – 1800 нм// Труды Российского семинара по волоконным лазерам, 05-09 сентября 2016, Новосибирск, Россия, С. 45-46 (приглашенный доклад)*
- 207 Riumkin K., Firstov S., Khopin V., Alyshev S., Melkumov M., Guryanov A., and Dianov E., *Novel superluminescent bismuth-doped fiber source for the 1700 – 1750 nm range// in Proc. European Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/Europe-EQEC 2017), 25-29 June 2017, Munich (ICM), Germany, paper CJ-P.23*
- 208 Firstov S., Riumkin K., Alyshev S., Khopin V., Melkumov M., Guryanov A., Dianov E., *Temperature-dependent Characteristics of Bismuth-doped Fiber Amplifier Operating in A 1720-nm Band// in Proc. Conference on Lasers and Electro-Optics - Pacific Rim CLEO-PR 2017, 31 July – 04 August 2017, Singapore, paper P3-073*
- 209 Алышев С. В., Фирстов С. В., Мелькумов М. А., Дианов Е. М., *Висмутовые волоконные лазеры с длиной волны генерации в диапазоне 1.625 – 1.775 мкм // Фотон-экспресс. – 2015. – № 6. – С. 85-86*
- 210 Shubin A. V., Bufetov I. A., Melkumov M. A., Firstov S. V., Medvedkov O. I., Khopin V. F., Guryanov A. N., and Dianov E. M., *Bismuth-doped silica-based fiber lasers operating between 1389 and 1538 nm with output power of up to 22 W // Opt. Lett. – 2012. – vol. 37. – P. 2589*
- 211 Lim E. L., Corbari C., Gladyshev A. V., Alam S. U., Ibsen M., Richardson D. J., Kazansky G., *Multi-Watt All-Fiber Frequency Doubled Laser// in Proc. Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Waveguides (BGPP), Barcelona, Spain, July 27 – 31, 2014, paper JTU6A.5.*
- 212 G. Brambilla, V. Pruneri, L. Reekie, and D. N. Payne, *Enhanced photosensitivity in germanosilicate fibersexposed to CO₂ laser radiation// Opt. Lett. – 1999. – vol. 24. – no. 15. – P. 1023–1025*

-
- 213 Riumkin K. E., Melkumov M. A., Shubin A. V., Firstov S. V., Bufetov I. A., Khopin V. F., Gur'yanov A. N., Dianov E. M., Superfluorescent 1.34 μm bismuth-doped fibre source// *Quantum. Electron.* – 2014. – vol. 44. – no. 7. – P. 700–702.
- 214 Riumkin K. E., Melkumov M. A., Bufetov I. A., Shubin A. V., Firstov S. V., Khopin V. F., Guryanov A. N., Dianov E. M., Superfluorescent 1.44 μm bismuth-doped fiber source// *Opt. Lett.* – 2012. – vol. 37. – no. 23. – P. 4817–4819
- 215 Yamada M., Ono H., and Ono J., 1.7 μm band optical fiber amplifier// in *Proc. Optical Fiber Communication Conference, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2014)*, paper Tu2D.3.
- 216 Firstov S. V., Riumkin K. E., Khagai A. M., Alyshev S. V., Melkumov M. A., Khopin V. F., Afanasiev F. V., Guryanov A. N. and Dianov E. M., Wideband bismuth- and erbium-codoped optical fiber amplifier for C + L + U-telecommunication band // *Laser Physics Letters.* – 2017. – vol. 14. – P. 110001**
- 217 Firstov S. V., Khopin V. F., Riumkin K. E., Alyshev S. V., Melkumov M. A., Guryanov A. N., Dianov E. M., Bi/Er Co-doped Fibers as an Active Medium for Optical Amplifiers for the C-, L- and U- Telecommunication Bands// in *Proc. European Conference on Optical Communication, 18-22 September 2016, Dusseldorf, Germany, W.4.P1.SC1.4***
- 218 Firstov S. V., Alyshev S. V., Riumkin K. E., Firstova E. G., Melkumov M. A., Khopin V. F., Gur'yanov A. N., Dianov E. M., Bi/Er co-doped silica-based fiber with gain bandwidth over 200 nm// in *Proc. 7th EPS-QEOD Europhoton Conference, 21-26 August 2016, Viena, Austria, paper FWG-4.1***
- 219 Firstov S. V., Alyshev S. V., Riumkin K. E., Melkumov M. A. and Dianov E. M., Bismuth-doped fiber amplifiers for optical telecommunication beyond L-band// in *Proc. Optic 2016, 03-05 December 2016, Taipei, Taiwan, paper 270878***

-
- 220 Дианов Е. М., Рюмкин К. Е., Хопин В. Ф., Алышев С. В., Мелькумов М. А., Гурьянов А. Н., Фирстов С. В., Оптический усилитель с полосой более 200 нм на основе германосиликатного волоконного световода, легированного ионами висмута и эрбия // *Квантовая электроника*. – 2016. – Т. 46. – № 11. – С. 973–975
- 221 Фирстов С. В., Хопин В. Ф., Гурьянов А. Н., Дианов Е. М., Волоконный световод для усиления оптического излучения в спектральной области 1500 – 1800 нм, способ его изготовления и широкополосный волоконный усилитель // Патент РФ № 2627547, Приоритет от 16 августа 2016 года, дата регистрации 08 августа 2017 года.
- 222 Firstov S. V., Riumkin K. E., Alyshev S. V., Melkumov M. A. and Dianov E. M., Broadband optical amplifier for a wavelength region of 1515–1775 nm // *in Proc. Optical Fiber Communications Conference and Exhibition (OFC), Los Angeles, CA, 19–23 March 2017, pp. 1-3.*
- 223 Desurvire E. B., Capacity Demand and Technology Challenges for Lightwave Systems in the Next Two Decades// *J. Lightwave Technol.* – 2006. – vol. 24. – P. 4697–4710
- 224 Essiambre R.-J., Kramer G., Winzer P. J., Foschini G. J., and Goebel B., Capacity Limits of Optical Fiber Networks// *J. Lightwave Technol.* – 2010. – vol. 28. – P. 662–701
- 225 Luo Y., Yan B., Zhang J., Wen J., He J., Peng G.-D., Development of Bi/Er co-doped optical fibers for ultra-broadband photonic applications// *Frontiers of Optoelectronics* – 2017. – P. 1–16
- 226 Román J. E., Hempstead M., Ye C. and Nouh S., 1.7 μm excited state absorption measurement in erbium-doped glasses// *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – vol. 67. – P. 470