

УДК 666.189.21; 535.37; 549.613.4

**А.Н. Абрамов, А.Н. Гурьянов, А.С. Лобанов, М.В. Яшков,
А.Д. Плехович, А.М. Кутын**

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых
Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ С СЕРДЦЕВИНОЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННОЙ ХРОМОМ

Разработана методика получения волоконных световодов, легированных ионами хрома, на основе алюмосиликатной стеклокерамики, легированной хромом. Предложена методика измерения спектров люминесценции в процессе формирования стеклокерамической сердцевины в алюмосиликатных волоконных световодах, активированных Cr^{3+} .

Ключевые слова: стеклокерамика, хром, волоконный световод, MCVD-метод, поглощение, люминесценция, квантовый выход люминесценции.

**Abramov A.N., Guryanov A.N., Lobanov A.S., Yashkov M.V.,
Plekovich A.D., Kut'in A.M.**

Institute of Chemistry of High-Purity Substances. G.G. ninth
Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

OBTAINING AND INVESTIGATION OF OPTICAL CHARACTERISTICS OF FIBER LIGHT GUIDES WITH A CORE BASED ON ALUMOSILICATE GLASS CERAMICS ALLOYED WITH CHROME

A technique has been developed for producing optical fibers doped with chromium ions based on chromium-doped aluminosilicate glass-ceramics. A technique is proposed for measuring luminescence spectra during the formation of a glass-ceramic core in Cr^{3+} -activated aluminosilicate fibers.

Keywords: glass ceramics, chromium, optical fiber, MCVD method, absorption, luminescence, luminescence quantum yield.

Введение

В последние годы одним из наиболее ярких достижений современной лазерной физики и волоконной оптики является разработка волоконных лазеров, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными лазерами, таких как эффективный

теплоотвод, высокое качество выходного излучения, высокие стабильность и надежность, эффективность накачки, компактность и малый вес. Эти преимущества позволяют волоконным лазерам не только находить свою нишу в ряду практических применений, но и в некоторых случаях заменять традиционные лазеры.

В настоящее время на базе световодов на основе высокочистого кварцевого стекла созданы высокоэффективные волоконные лазеры, в которых в качестве активных добавок используются ионы некоторых редкоземельных элементов (Yb, Er, Nd, Tm и др.) и висмута, работающие в широкой области длин волн от 0,9 до 2,1 мкм [1, 2].

Однако в некоторых областях применения, например в медицине (литотрипсия, лазерная эпиляция, лечение сосудистых патологий, офтальмология и др.), требуются лазеры, генерирующие излучение в области длин волн 600–900 нм. В качестве активных легирующих добавок могут быть рассмотрены некоторые переходные металлы (Cr, Ni, Mg и др), которые обладают широкополосной люминесценцией в этом диапазоне длин волн. Наиболее изученным из них является Cr^{3+} , на основе которого созданы многочисленные твердотельные лазеры на кристаллах, работающие в диапазоне длин волн 700–1250 нм [3]. Однако, согласно [4], силикатные стекла характеризуются низким квантовым выходом люминесценции ионов переходных металлов, в том числе Cr^{3+} . Возможным решением данной проблемы может быть прямое введение или дополнительное формирование в стеклообразной матрице нанокристаллов, содержащих активные ионы хрома.

Среди нескольких видов прозрачных стеклокристаллических материалов, легированных хромом, муллитовая стеклокерамика является одним из наиболее перспективных лазерных материалов. К первым работам по изучению люминесцентных свойств силикатной стеклокерамики, легированной ионами хрома с микрокристаллами муллита, можно отнести работы [5–10]. Высокий квантовый выход люминесценции иона Cr^{3+} , достигающий 1, и уже реализованное на практике оптическое усиление [9] позволяют надеяться на применение муллитовой стеклокерамики в качестве лазерного материала. Использование же световода в качестве активной среды лазера или усилителя имеет существенные преимущества перед объемными образцами из-за волноведущей структуры, позволяющей избежать расхождения

излучения накачки в среде и обеспечивать высокую плотность мощности вдоль всей длины световода, что ведёт к снижению мощности порога генерации. С другой стороны, методы изготовления заготовок волоконных световодов, основанные на химическом осаждении из газовой фазы, позволяют синтезировать исходные алюмосиликатные стекла высокой степени чистоты по сравнению с тигельной технологией варки стекол, обеспечивая тем самым низкие оптические потери. Поэтому волоконный световод с сердцевинной из муллитовой стеклокерамики, активированной хромом, представляет значительный интерес в качестве объекта исследования. Сегодня день актуальной задачей в области получения световодов со стеклокристаллической сердцевиной является формирование кристаллической фазы определенного размера в объеме стекла сердцевины, позволяющее получить требуемые оптические характеристики волоконных световодов. Эту задачу предлагается решать путем контроля изменения оптических свойств световодов при их высокотемпературной обработке.

Целью настоящей работы является получение волоконных световодов с сердцевиной из алюмосиликатной стеклокерамики, легированной хромом.

Экспериментальная часть

Исходные материалы и реагенты. При проведении экспериментов в качестве опорных труб использовались высококачественные кварцевые трубы марки Suprasil F-300 фирмы Heraeus (Германия) с номинальным внешним диаметром 15 мм и толщиной стенки 1,3 мм. Для синтеза стекла сердцевины в качестве исходных соединений использовались SiCl_4 , AlCl_3 , $\text{Cr}(\text{thd})_3$, и O_2 высокой степени чистоты. Также для введения хрома в материал сердцевины использовались суспензии частиц лазерного материала $\text{AlCl}_3:\text{Cr}^{3+}$. Для приготовления суспензий использовались частицы двух типов: полученные методом механического размолва объемного лазерного кристалла рубина [11] и полученные методом высокотемпературного самораспространяющегося синтеза [12]. Размеры частиц первого типа определялись методом лазерной дифракции. Средний размер частиц составил 1 мкм, доля частиц с размером <250 нм составила 43 %. Средний размер частиц второго типа составил 300 нм и оценивался из площади

поверхности, измеренной по методу БЭТ. Концентрация Cr^{3+} в частицах первого типа составляла 0,05 %, второго – 2 %.

Изготовление заготовок и световодов. Для получения волоконных световодов использовался метод химического осаждения из газовой фазы внутри опорной кварцевой трубки (MCVD-метод). Относительная аппаратная простота MCVD-метода позволяет контролировать режимы осаждения слоев стекла и регулировать их состав посредством изменения состава газовой фазы с каждым проходом горелки, создавая требуемый профиль показателя преломления. При этом чистота полученного стекла определяется не только использованием особо чистых исходных реагентов, но и исключается возможность загрязнения синтезируемого стекла из окружающей среды.

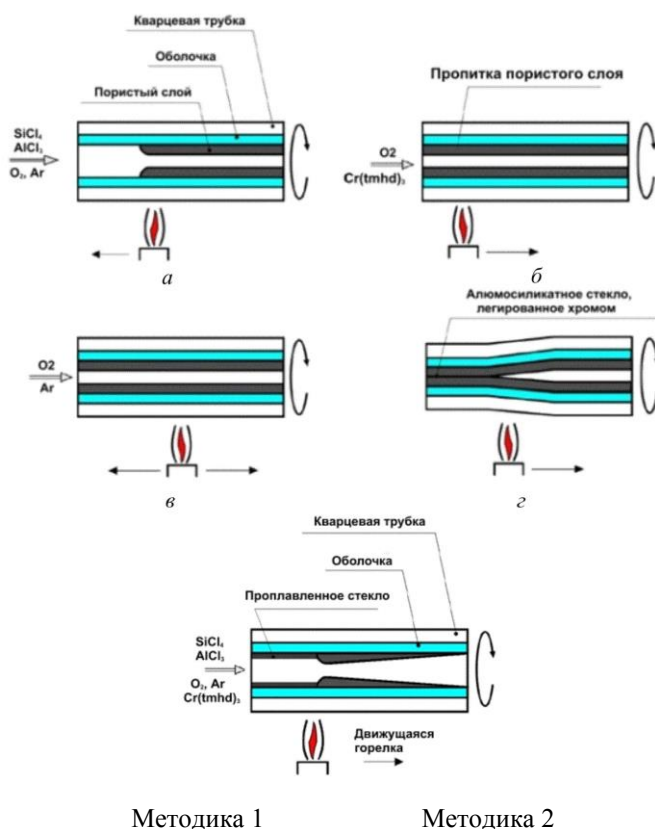


Рис. 1. Методики синтеза стекла сердцевины заготовок волоконных световодов в MCVD-процессе

Синтез стекол сердцевины заготовок волоконных световодов, легированных хромом и оксидом алюминия, проводился по двум методикам. Первая методика является полностью газовой (стандартный MCVD процесс), когда все исходные компоненты в виде парогазовой смеси подаются в опорную кварцевую трубку, в зоне нагрева взаимодействуют с кислородом с образованием стеклообразующих частиц оксидов, которые осаждаются на внутреннюю поверхность опорной трубки и одновременно проплавляются прямым (по потоку реагентов) проходом горелки в прозрачный слой стекла (методика 1, рис. 1).

Вторая методика предполагает предварительное осаждение стекла сердцевины состава $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в виде пористого слоя с последующей пропиткой его водной или спиртовой суспензией частиц $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (методика 2, см. рис. 1). Данный способ введения хрома предполагает получение ионов хрома в степени окисления +3 (исключение высоких степеней окисления иона хрома в сильно окислительных условиях по методике 1).

Данная методика состояла из следующих основных шагов:

1) нанесение стекла оболочки состава $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ либо SiO_2 для предотвращения попадания нежелательных примесей вследствие диффузии из материала опорной кварцевой трубы;

2) нанесение буферного слоя стекла $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с постепенным увеличением концентрации Al_2O_3 (несколько проходов горелки) для предотвращения возможного растрескивания стекла сердцевины из-за механических напряжений, возникающих из-за разницы в КТР стекол оболочки и сердцевины;

3) нанесение пористого слоя стекла $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и обработка его при температуре ниже температуры плавления. Это необходимо для того, чтобы пористый слой не разрушился во время пропитки его водной или спиртовой суспензией (см. рис. 1, а);

4) пропитка пористого слоя взвесью частиц $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ либо синтез частиц $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{n+}$ из AlCl_3 и $\text{Cr}(\text{TMHD})_3$ над пористым слоем в потоке кислорода и аргона (см. рис. 1, б);

5) удаление воды (спирта) в потоке аргона и проплавление пористого слоя, и схлопывание трубчатой заготовки в атмосфере Ar или O_2 (см. рис. 1, в и г);

По описанным выше методикам были получены заготовки волоконных световодов с различной концентрацией оксида алюминия и хрома.

Концентрация оксида алюминия определялась из профиля показателя преломления (рис. 2) в предположении, что вклад в Δn (разница показателей преломления сердцевины и оболочки) вносит только оксид алюминия, вклад же хрома пренебрежимо мал. Концентрация Al_2O_3 в мольных процентах рассчитывалась по формуле $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \Delta n / (2,3 \times 10^{-3})$, где $2,3 \times 10^{-3}$ моль⁻¹ – рефрактивность оксида алюминия, взятая из работы [13]. Концентрация хрома оценивалась по известному коэффициенту экстинкции из работы [14].

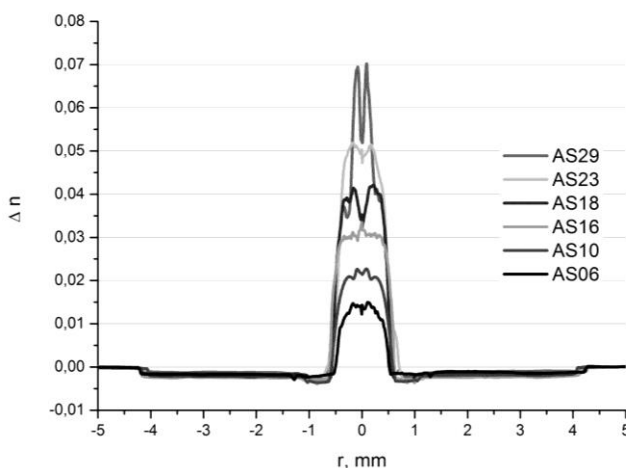


Рис. 2. Профили показателя преломления полученных заготовок, измеренные в сечении на анализаторе преформ «Р – 102» фирмы York Technology

В таблице приведены некоторые характеристики полученных заготовок волоконных световодов. Концентрация хрома в полученных световодах оценивается на уровне $\sim 10^{-3}$ мас. %.

Характеристики заготовок и световодов

Образец	Методика	$\Delta n \times 10^{-3}$	$C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, мол. %	C_{Cr} , мас. %	$\alpha_{450-800 \text{ nm}}$ dB/m	Атмосфера
AS06	2	15,2	6,5	$\sim 10^{-3}$	32	Ar
AS08	2	20,1	8,7	$\sim 10^{-3}$	47	Ar
AS10	1	23,3	10,1	$\sim 10^{-2}$	500	Ar

Окончание табл. 1

Образец	Методика	$\Delta n \times 10^{-3}$	$C_{Al_2O_3}$, мол. %	C_{Cr} , масс. %	$\alpha_{450-800\text{ nm}}$ dB/m	Атмосфера
AS16	2	36,5	15,8	$\sim 10^{-3}$	38	O ₂
AS18	1	41	17,8	$\sim 10^{-3}$	40	Ar
AS23	1	52,3	22,7	$\sim 10^{-3}$	25	Ar
AS29	2	67	29,1	$\sim 10^{-3}$	200	Ar

Исследование влияния концентрации оксида алюминия на оптические свойства световодов, легированных хромом. Из полученных заготовок были вытянуты многомодовые волоконные световоды диаметром 125 мкм, в которых были измерены оптические потери в диапазоне длин волн от 400–1600 нм. В работах [15–18] было показано, что ионы хрома в алюмосиликатной матрице находятся в основном в степенях окисления +3, +4 и +6. Для степени окисления +3 характерны полосы поглощения на длинах волн около ~420–450 нм ($^4A_2 \rightarrow ^4T_1$) и ~630–650 нм ($^4A_2 \rightarrow ^4T_2$). Для +4 – ~695 нм и ~765 нм, для иона +6 – ~360 нм. Согласно литературным данным [19], степень окисления +5 характерна для силикатных стекол, полученных золь-гель методом, синтез которых идет при низких температурах. Положения полос незначительно изменяются с изменением состава стекла. Известно, что степень окисления иона хрома в силикатном стекле определяется в основном видом модификатора сетки кварцевого стекла (Ga, Al, B, Zn, Li, Na, Mg и др.), его концентрацией и условиями (атмосферой) плавки стекла. В нашем случае таким модификатором является Al₂O₃. На рис. 3. представлены спектры оптических потерь волоконных световодов с концентрацией Al₂O₃ от 6,5 до 22,7 мол. % при плавлении пористого слоя и схлопывании заготовки в атмосфере аргона. К сожалению, нам не удалось измерить спектр потерь для образца с 29 мол. % Al₂O₃ из-за проблем, связанных с сильным фазовым разделением стекла сердцевины в местах сварки волоконных световодов.

На рисунке также представлены положения максимумов полос поглощения иона Cr³⁺ (пунктирные линии) и Cr⁴⁺ (точечные линии). На спектрах видно, что с увеличением концентрации Al₂O₃ меняется соотношение интенсивностей полос поглощения, обусловленных ионами Cr³⁺ и Cr⁴⁺. Для волоконных световодов с низким содержанием Al₂O₃ (6,5–10 мол. %) поглощение обуславливается, по-видимому, в основном ионами Cr⁴⁺. А для концентраций Al₂O₃ больше 20 мол. %

ионы хрома находятся в степени окисления +3. Следует отметить, что для рассматриваемых в литературе стекол данной системы такое поведение степени окисления хрома с изменением концентрации оксида алюминия нехарактерно.

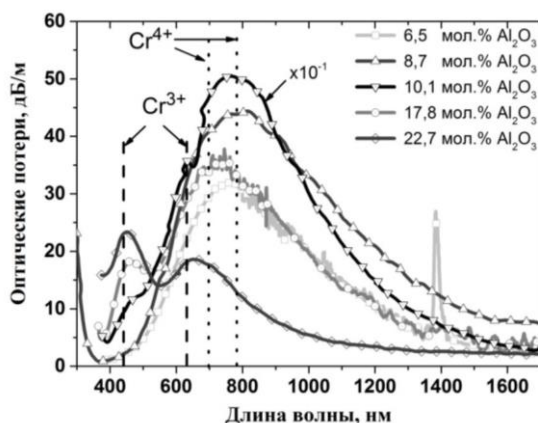


Рис. 3. Спектры оптических потерь волоконных световодов с различным содержанием Al_2O_3 в сердцевине

Согласно [20], добавка оксида алюминия повышает оптическую основность кварцевого стекла, и степень окисления хрома также должна увеличиваться. Исследование степени окисления хрома в алюмосиликатных стеклах проводилось как при концентрации $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1\text{--}2$ мол. % [15], так и при концентрации ≥ 60 мол. % [21]. Во всех случаях ионы хрома стабилизировались в степени окисления +4. Объяснением результатов, полученных в данной работе, может быть наличие в стекле сердцевины волоконных световодов наноразмерных кристаллов, где энергетически более выгодно находится Cr^{3+} . Основными методами определения наличия структурных изменений в стекле являются рентгенофазовый анализ (РФА) и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Возможно, в силу недостаточной чувствительности данных методов наличие таких областей в сердцевине исходных волоконных световодов не подтверждено.

Также для исследования влияния условий плавления пористого слоя и схлопывания заготовки на спектры поглощения была изготовлена заготовка AS16, которая обрабатывалась в атмосфере кислорода. На рис. 4. приведены спектры оптических потерь заготовок, полученных при разных условиях.

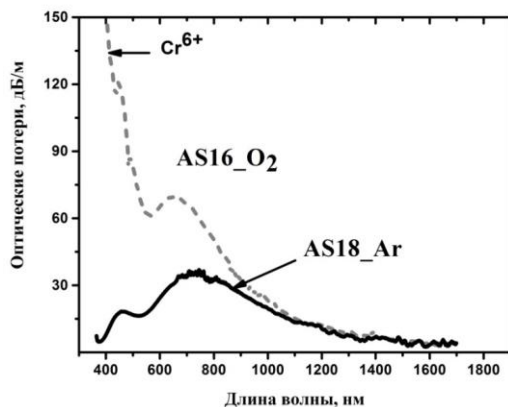


Рис. 4. Спектры оптических потерь волоконных световодов, изготовленных при различных условиях плавления

Видно, что окислительные условия плавления способствуют появлению, нежелательных для нас высших степеней окисления хрома Cr⁶⁺ и, возможно, Cr⁵⁺.

Зависимость степени окисления хрома от условий изготовления преформ волоконных световодов необходимо учесть при последующих исследованиях, при термообработке образцов волоконных световодов. Для исключения появления высших степеней окисления хрома отжиг должен проводиться при инертной или восстановительной атмосфере.

Анализ стекла сердцевины заготовки методом ДСК. Термический анализ выполнен на синхронном термоанализаторе STA 409 PCLuxx фирмы Netzsch при скоростях нагревания 15 К/мин в потоке аргона 80 мл/мин. Для измерений использовались предварительно отожженные платиновые тигли. Масса исследуемых в приборе ДСК стекол составляла не более 40 мг. Высверленная из заготовки волоконного световода сердцевина в виде цилиндра диаметром ~1 мм для лучшего контакта с тиглем термоанализатора механически была переведена в частицы грубого помола (300–500 мкм). Термический анализ выполнен для стекол с концентрацией оксида алюминия: 28, 20, 16, 10 и 6 мол. %.

На термограммах (рис. 5) зарегистрирован экзотермический эффект при температуре ~988 °С, и проявляется только в стеклах с концентрацией оксида алюминия больше 16 мол. %. Наблюдаемый пик обусловлен кристаллизацией муллита в составе стеклофазы. При этом дробление образцов, как правило, интенсифицирует процессы кристаллизации за счет увеличения числа поверхностных зародышей [22].

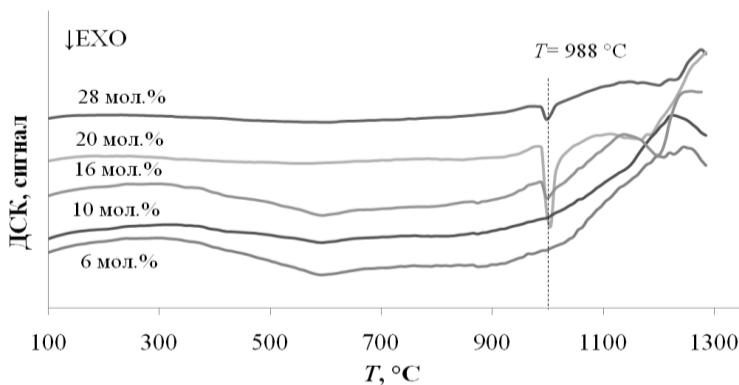


Рис. 5. Термограммы гранулированных образцов стекла сердцевины заготовок с различным содержанием Al_2O_3

Образование фазы муллита в сердцевине стекла после нагревания при ДСК исследовании подтверждено данными рентгенофазового анализа на приборе XRD-6000 (рис. 6). Кроме муллита в незначительном количестве зарегистрирована также фаза кристаллического кварца. Образцы до проведения ДСК-исследований были рентгеноаморфными. Концентрация хрома на уровне 10^{-3} – 10^{-2} мол. %, являющегося функциональным модификатором, заметно не влияет на образование кристаллических фаз.

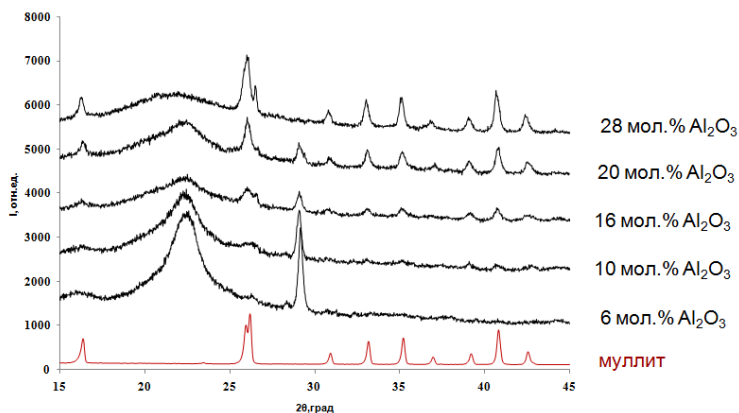


Рис. 6. Рентгенограммы образцов стекла сердцевины заготовок после ДСК, а также порошка муллита, синтезированного золь-гель-методом

Измерение спектров люминесценции в волоконных световодах с сердцевинной из муллитовой стеклокерамики, активирован-

ной Cr^{3+} . Проходящие в процессе отжига световодов структурные изменения в стекле сердцевины сопровождаются изменениями оптических свойств системы. Для измерения спектров люминесценции была разработана методика, которая позволяет контролировать эти изменения в процессе нагрева и дальнейшего отжига световодов. Для регистрации спектров люминесценции в схеме измерения (рис. 7) использовался спектроанализатор HR4000 фирмы Ocean Optics. В качестве источника возбуждения использовалось излучение второй гармоники твердотельного неодимового лазера на длине волны 914 нм (мощность второй гармоники 100 мВт на длине волны 457 нм). В качестве нагревателя использовалась трубчатая электрическая печь с длиной изотермической зоны ~ 25 см. Температура в печи варьировалась от комнатной до 1100°C , средняя скорость нагрева в изотермической зоне составляла 1200°C/ч в области температур $25\text{--}800^\circ\text{C}$ и плавно уменьшалась до 300°C/ч в области температур $800\text{--}1050^\circ\text{C}$.

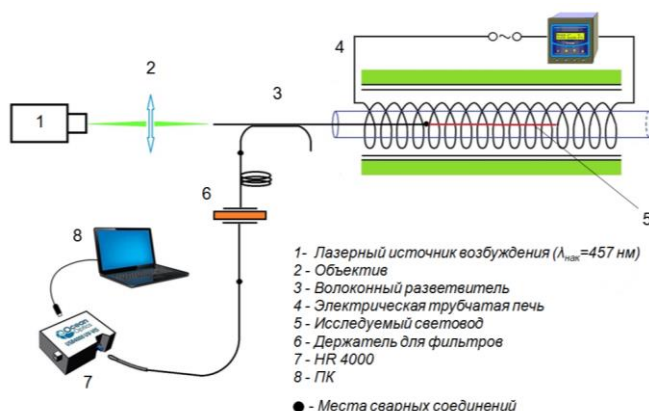


Рис. 7. Схема установки для измерения спектров люминесценции в световодах в процессе их термообработки

Для подведения оптического излучения к исследуемому образцу, находящемуся в высокотемпературном объеме, использовались световоды с сердцевиной из германосиликатного стекла, которые имеют известную величину наводимых от температуры потерь [23]. Показано, что при нагревании германосиликатных световодов свыше 1050°C наблюдается сильный рост оптических потерь, который влияет на точность измерения оптических свойств исследуемых волоконных световодов. Учитывая это, а также экспериментально найденное нами

в работе значение температуры кристаллизации $T_c = 988^\circ\text{C}$, максимальная температура отжига составила 1100°C . Для исключения влияния перепоглощения излучения люминесценции в сердцевине световода, измерялся спектр излучения люминесценции, распространяющегося по кварцевой оболочке световода. Для этого в схему измерения (см. рис. 7) включен разветвитель (так называемый световод с многоэлементной первой оболочкой), представляющий из себя одномодовый световод, находящийся по всей своей длине в оптическом контакте с бессердцевинным световодом диаметром 100 мкм.

Излучение накачки с помощью микрообъектива фокусировалось на торец одномодового световода разветвителя, ко второму концу которого приварен исследуемый световод, помещенный в печь. Часть излучения люминесценции, распространяясь в обратную сторону, через оболочку частично захватывалось световодом без сердцевины и далее попадало в спектроанализатор, где регистрировалось, предварительно пройдя через фильтр ОС14 из набора цветных стекол, отсекавший остатки накачки. Свободный порт оптического разветвителя использовался для контроля введенной мощности накачки. Все полученные спектры люминесценции нормированы на аппаратную функцию экспериментальной установки.

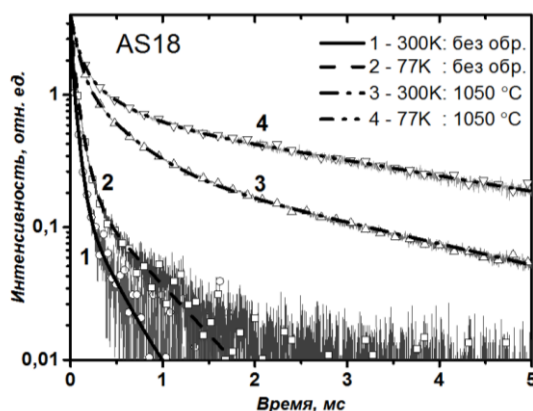


Рис. 8. Временные зависимости спада люминесценции в сердцевине волоконного световода с 17,8 мол. % Al_2O_3 до и после отжига при возбуждении на 457 нм

Для измерения временных зависимостей релаксации люминесценции ионов хрома использовался кремниевый фотодиод со временем отклика не хуже 6 мкс. Для возбуждения люминесценции

использовались прямоугольные импульсы с длительностью 10 мкс на длине волны 457 нм.

После тепловой обработки световода наблюдаются возникновение и рост при увеличении времени отжига долгоживущей компоненты со временем распада люминесценции $\sim 2,5$ мс при 300К (рис. 8). Отметим, что время жизни иона Cr^{3+} в рубине составляет величину 3 мс при комнатной температуре.

Квантовый выход люминесценции исследуемых световодов после тепловой обработки был получен из сравнения с квантовым выходом эталонных волокон на основе плавленного кварца, легированных ионами неодима.

На практике температуры и продолжительность стадий отжига определяются экспериментально. Оптимальным в отношении формирования структуры материала с требуемыми свойствами считается двустадийный режим термообработки. Однако в нашем случае использовалась одностадийная обработка, так как необходимо было получить очень мелкие (наноразмерные) кристаллиты для предотвращения рассеяния на них при прохождении излучения по световоду.

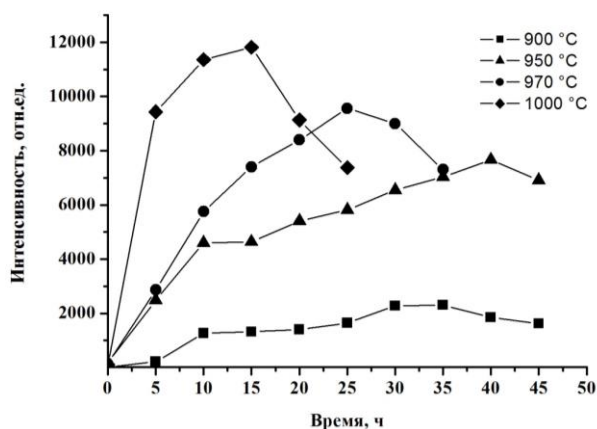


Рис. 9. Зависимость максимума интенсивности полосы люминесценции от времени отжига, $\lambda_{\text{нак}} = 457$ нм

Благодаря вышеприведенной схеме регистрации спектров установлено, что в течение некоторого времени отжига происходит нарастание интенсивности люминесценции с выходом ее на максимум, а потом наблюдался спад, обусловленный, вероятно, образованием крупных кристаллитов, вызывающих рассеяние. Отжиг осуществлен

при фиксированных температурах 900, 950, 970, 1000 °С. Термообработка при $T > T_c$ (1000 °С) заведомо приведет к формированию необходимой кристаллической фазы. Также нами установлено, что после действия более высоких температур (>1050 °С) волоконный световод становится хрупким, что усложняет процессы скалывания и сварки. Поэтому дополнительно выбраны более мягкие режимы термообработки. Показано, что для каждой из выбранных температур отжига существует свое оптимальное время термообработки. Каждой точке на рис. 9 соответствует максимальное значение интенсивности люминесценции (вблизи 730 нм) для отжига при указанных температуре и времени.

После проведенной термообработки наблюдается возрастание интенсивности люминесценции ионов хрома в образце волоконного световода на 2–3 порядка относительно исходного образца волоконного световода, что указывает на упорядочение окружения иона хрома.

Заключение

С использованием метода химического осаждения из парогазовой фазы (MCVD метод) разработана методика получения волоконных световодов, легированных ионами хрома, на основе плавленого кварца с высокой концентрацией оксида алюминия в сердцевине световода (до 29 мол. %). В качестве исходных соединений использовались высокочистые исходные реагенты (SiCl_4 , AlCl_3 , POCl_3 , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ и $\text{Cr}(\text{TMHD})_3$). Проведенные исследования оптических свойств показали, что концентрация оксида алюминия и атмосфера спекания влияют на валентные состояния ионов хрома. Концентрация Cr^{3+} увеличивается, а концентрация Cr^{4+} уменьшается с увеличением концентрации оксида алюминия. Проплавление пористого слоя в атмосфере кислорода увеличивает плечо полосы коротковолнового поглощения, приписываемое ионам Cr^{6+} .

С помощью дифференциально-термического анализа установлена температура кристаллизации фазы муллит в стекле сердцевины алюмосиликатного световода, легированного хромом ($T_{\text{кр}} = 988$ °С). Показано, что экзотермические пики фазы муллит присутствуют в образцах, содержание Al_2O_3 в которых больше 16 мол. %.

Предложена методика измерения спектров люминесценции в процессе формирования стеклокерамической сердцевины в алюмосиликатных волоконных световодах, активированных Cr^{3+} . Показано, что высокотемпературная обработка образцов волоконных световодов

увеличивает интенсивность люминесценции в ближней ИК-области спектра с увеличением ее квантового выхода до ~2 % и времени жизни вплоть до ~2,5 мс.

Список литературы

1. Дианов Е.М., Буфетов И.А. Волоконные лазеры – новый прорыв в лазерной физике // LIGHTWAVE russian edition. – 2004. – №4. – С. 44–49.
2. Bufetov I.A., Dianov E.M. Bi-doped fiber lasers // Laser Phys. Lett. – 2009. – Vol. 6. – P. 487–504.
3. Kaminskii A.A. Laser Crystals and Ceramics: Recent Advances // Laser Photon. – 2007. – Rev. 1. – № 2. – P. 93–177.
4. U.S. Patent 4396720. Transparent Glass_Ceramics Containing Mullite / G.H. Beall, J.F. MacDowell, M.P. Taylor. – 1983.
5. Transparent glass-ceramics doped by chromium(III): Spectroscopic properties and characterization of crystalline phases / R. Reisfeld, A. Kisilev, A. Buch, M. Ish-Shalom // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1987. – Vol. 91. – P. 333–350.
6. Spectroscopy and EPR of chromium(III) in mullite transparent glass ceramics / R. Reisfeld, A. Kisilev, A. Buch, M. Ish-Shalom // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 1986. – Vol. 129. – P. 446–449.
7. Andrews L.J., Beall G.H., Lempicki A. Luminescence of Cr^{3+} in mullite transparent glass ceramics // Journal of Luminescence. – 1986. – Vol. 36. – P. 65–74.
8. Disorder and the optical spectroscopy of Cr^{3+} -doped glasses: silicate glasses / F. Rasheed, K.P. O'Donnell, B. Henderson, D.B. Hollis // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1991. – Vol. 3. – P. 1915–1930.
9. Spectroscopic characteristics of chromium doped mullite glass-ceramics / A.J. Wojtowicz, W. Meng, A. Lempicki, G.H. Beall, D.W. Hall, T. Chin // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1988. – Vol. 24. – Iss. 6.
10. Spectroscopy of disordered low-field sites in Cr^{3+} : Mullite glass ceramic / R. Knutson, H. Liu, W.M. Yen, T.V. Morgan. // PHYSICAL REVIEW B. – 1989. – Vol. 40. – № 7. – P. 4264–4270.
11. Взаимодействие между частицами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размерами ~1–0,7 мкм и SiO_2 при высокотемпературном спекании / А.Н. Гурьянов, М.В. Яшков, А.Н. Абрамов, Е.Д. Шатайло, М.А. Мелькумов,

М.Ф. Торсунов, М.Н. Каченюк // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 417–422.

12. Получение слабоагломерированных порошков алюмоиттриевого граната сжиганием смеси гидроксонитратов алюминия-иттрия с карбамидом и уксусной кислотой / С.С. Балабанов, Е.М. Гавришук, В.В. Дроботенко, Е.Е. Каткова, В.А. Крылов, Т.И. Сторожева, О.Ю. Чернова // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 478–481.

13. Aramaki S., Roy R. Revised Equilibrium Diagram for the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Journal of the American Ceramic Society. – 1962. – Vol. 45. – P. 151 229 – 42.

14. Schultz P. Optical Absorption of the transition elements in Vitreous Silica // Journal of The American Ceramic Society. – 1974. – Vol. 57. – No. 7. – P. 309–313.

15. Chromium-doped silica optical fibres: influence of the core composition on the Cr oxidation states and crystal field / V. Felice, B. Dussardier, J.K. Jones, G. Monnom, D.B. Ostrovsky // Optical Materials. – 2001. – Vol. 16. – P. 279–277.

16. Cr⁴⁺-doped silica-based optical fibers fluorescence from 0.8 μm to 1.7 μm / B. Dussardier, V. Felice, G. Monnom, Y. Guyot, G. Boulon // Advanced Solid-State Lasers. – 2002. – Vol. 68. – Paper MB18.

17. Люминесцентные свойства силикатных световодов с примесью хрома при комнатной температуре / В.В. Двойрин, В.М. Машинский, В.Б. Неуструев, Е.М. Дианов, А.Н. Гурьянов, А.А. Умников, М.В. Яшков // Известия РАН. Сер. физическая. – 2002. – Т. 66. – № 12. – С. 1807–1811.

18. Room-temperature luminescence in chromium-doped silicate optical fibers / V.V. Dvoyrin, V.M. Mashinsky, V.B. Neustruev, E.M. Dianov, A.N. Guryanov, A.A. Umnikov // Journal of the Optical Society of America B. – 2003. – Vol. 20. – No. 2. – P. 280–283.

19. Spectroscopic Studies of Chromium_Doped Silica Sol_Gel Glasses / W. Streck, P.J. Deren, E. Lukowiak, J. Hanuza, H. Drulis, A. Bednarkiewicz, V. Gaisun // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – Vol. 288. – P. 56–65.

20. Duffy J.A. Optical basicity: a practical acid-base theory for oxides and oxyanions // Journal of Chemical Education. – 1996. – Vol. 73. – No. 12. – P. 1138–1142.

21. Compositional dependence of the valence state of Cr ions in oxide glasses / T. Murata, M. Torisaka, H. Takebe, K.J. Morinaga // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1997. – Vol. 220. – P. 139–146.

22. Кутьин А.М. Термодинамические модели многокомпонентных гетерофазных систем и получение материалов из элементо-органических соединений: дис. д-ра хим. наук: 02.00.04. – Н. Новгород, 2001. – 227 с.

23. Hand D.P., Russell P.St.J. Solitary thermal shock waves and optical damage in optical fibers: the fiber fuse // *Optics Letters*. – 1988. – Vol. 13. – No. 9. – P. 767–769.

References

1. Dianov E.M., Bufetov I.A. Volokonnye lazery – novyi proryv v lazernoi fizike [Fiber lasers - a new breakthrough in laser physics]. *LIGHTWAVE russian edition*, 2004, no. 4, pp. 44-49.

2. Bufetov I.A., Dianov E.M. Bi-doped fiber lasers. *Laser Phys. Lett.*, 2009, vol. 6, pp. 487-504.

3. Kaminskii A.A. Laser Crystals and Ceramics: Recent Advances. *Laser Photon*, 2007, Rev. 1, no. 2, pp. 93-177.

4. Beall G.H., MacDowell J.F., Taylor M.P. Transparent Glass Ceramics Containing Mullite. U.S. Patent 4396720, 1983.

5. R. Reisfeld, A. Kisilev, A. Buch, Ish-Shalom M. Transparent glass-ceramics doped by chromium (III): Spectroscopic properties and characterization of crystalline phases. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1987, vol. 91, pp. 333-350.

6. Reisfeld R., Kisilev A., Buch A., Ish-Shalom M. Spectroscopy and EPR of chromium(III) in mullite transparent glass ceramics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1986, vol. 129, pp. 446-449.

7. Andrews L.J., Beall G.H., Lempicki A. Luminescence of Cr^{3+} in mullite transparent glass ceramics. *Journal of Luminescence*, 1986, vol. 36, pp. 65-74.

8. Rasheed F., O'Donnell K.P., Henderson B., Hollis D.B. Disorder and the optical spectroscopy of Cr^{3+} -doped glasses: silicate glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1991, vol. 3, pp. 1915-1930.

9. Wojtowicz A.J., Meng W., Lempicki A., Beall G.H., Hall D.W., Chin T. Spectroscopic characteristics of chromium doped mullite glass-ceramics. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1988, vol. 24, iss. 6.

10. Knutson R., Liu H., Yen W.M., Morgan T.V. Spectroscopy of disordered low-field sites in Cr^{3+} : Mullite glass ceramic. *PHYSICAL REVIEW B*, 1989, vol. 40, no. 7, pp. 4264-4270.

11. Gur'ianov A.N., Iashkov M.V., Abramov A.N., Shatailo E.D., Mel'kumov M.A., Torsunov M.F., Kacheniuk M.N. Vzaimodeistvie mezhdu chastitsami $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ s razmerami $\sim 1\text{--}0.7$ mkm i SiO_2 pri vysoko-

temperaturnom spekanii [Interaction between α - Al_2O_3 particles ~ 1 – 0.7 μm in size and SiO_2 during high-temperature sintering]. *Neorganicheskie materialy*, 2012, vol. 48, no. 4, pp. 417–422.

12. Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Drobotenko V.V., Katkova E.E., Krylov V.A., Storozheva T.I., Chernova O.Iu. Poluchenie slaboagglomerirovannykh poroshkov aliumoittrievogo granata szhiganiem smesi gidroksonitratov aliuminiia-ittriia s karbamidom i uksusnoi kislotoi [Obtaining weakly agglomerated powders of yttrium aluminum garnet by burning a mixture of aluminum-yttrium hydroxonitrates with urea and acetic acid]. *Neorganicheskie materialy*, 2012, vol. 48, no. 4, pp. 478–481.

13. Aramaki S., Roy R. Revised Equilibrium Diagram for the System Al_2O_3 - SiO_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, 1962, vol. 45.

14. Schultz P. Optical Absorption of the transition elements in Vitreous Silica. *Journal of The American Ceramic Society*, 1974, vol. 57, no. 7, pp. 309–313.

15. Felice V., Dussardier B., Jones J.K. Monnom, G., Ostrovsky D.B. Chromium-doped silica optical fibres: influence of the core composition on the Cr oxidation states and crystal field. *Optical Materials*, 2001, vol. 16, pp. 279–277.

16. Dussardier B., Felice V., Monnom G., Guyot Y., Boulon G. Cr⁴⁺-doped silica-based optical fibers fluorescence from 0.8 μm to 1.7 μm . *Advanced Solid-State Lasers*, 2002, vol. 68, Paper MB18.

17. Dvoirin V.V., Mashinskii V.M., Neustruev V.B., Dianov E.M., Gur'ianov A.N., Umnikov A.A., Iashkov M.V. Liuminestsentnye svoistva silikatnykh svetovodov s primes'iu khroma pri komnatnoi temperature [Luminescent properties of chromium-doped silicate fibers at room temperature]. *Izvestiia RAN, seriia fizicheskaiia*, 2002, vol. 66, no. 12, pp. 1807–1811.

18. Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Neustruev V.B., Dianov E.M., Guryanov A.N., Umnikov A.A. Room-temperature luminescence in chromium-doped silicate optical fibers. *Journal of the Optical Society of America B*, 2003, vol. 20, no. 2, pp. 280–283.

19. Strek W., Deren P.J., Lukowiak E., Hanuza J., Drulis H., Bednarkiewicz A., Gaisun V. Spectroscopic Studies of Chromium-Doped Silica Sol-Gel Glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, vol. 288, pp. 56–65.

20. Duffy J.A. Optical basicity: a practical acid-base theory for oxides and oxyanions. *Journal of Chemical Education*, 1996, vol. 73, no. 12, pp. 1138–1142.

21. Murata T., Torisaka M., Takebe H., Morinaga K.J. Compositional dependence of the valence state of Cr ions in oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, vol. 220, pp. 139-146.

22. Kut'in A.M. Termodinamicheskie modeli mnogokomponentnykh geterofaznykh sistem i poluchenie materialov iz elementoorganicheskikh soedinenii [Thermodynamic models of multicomponent heterophase systems and obtaining materials from organoelement compounds]. Doctor's degree dissertation. Nizhnii Novgorod, 2001, 227 p.

23. Hand D.P., Russell P.St.J. Solitary thermal shock waves and optical damage in optical fibers: the fiber fuse. *Optics Letters*, 1988, vol. 13, no. 9, pp. 767-769.

Финансирование: работа выполнена в рамках госзадания ИХВВ РАН № FFSR-2022-0005.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Получена: 12.01.2022

Одобрена: 22.03.2022

Принята к публикации: 01.09.2022

Funding: The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Institute of Chemical and Exploration Studies of the Russian Academy of Sciences No. FFSR-2022-0005.

Conflict of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Author Contributions: All authors have made an equivalent contribution to the publication.

Received: 12/01/2022

Approved: 22/03/2022

Accepted for publication: 01/09/2022

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом: Получение и исследование оптических характеристик волоконных световодов с сердцевинной на основе алюмосиликатной стеклокерамики, легированной хромом / А.Н. Абрамов, А.Н. Гурьянов, А.С. Лобанов, М.В. Яшков, А.Д. Плехович, А.М. Кутын // Прикладная фотоника. – 2022. – Т. 9, № 1. – С. 54–72.

Please cite this article in English as: Абрамов А.Н., Гурьянов А.Н., Лобанов А.С., Яшков М.В., Плехович А.Д., Кутын А.М. Получение и исследование оптических характеристик волоконных световодов с сердцевинной на основе алюмосиликатной стеклокерамики, легированной хромом // *Applied photonics*, 2022, no. 1, pp. 54-72.