

## SZKŁA I WŁÓKNA FLUORKOWE TYPU ZBLAN DOMIESZKOWANE JONAMI ZIEM RZADKICH DO ZASTOSOWAŃ LASEROWYCH

Ryszard Stępień<sup>1)</sup>, Kazimierz Jędrzejewski<sup>1)</sup>, Dariusz Pysz<sup>1)</sup>, Włodzimierz Sobkowicz<sup>1)</sup>,  
Krzysztof Haraśny<sup>1)</sup>, Zygmunt Mierczyk<sup>2)</sup>, Mirosław Kwaśny<sup>2)</sup>

W artykule przedstawiono warunki syntezy szkieł fluorkowych typu (ZBLAN) domieszkowanych jonami  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  (1; 2; 5% mol). Szkła wytapiano w skonstruowanej i wybudowanej w ITME specjalnej komorze reakcyjnej typu "glove box" w kontrolowanej atmosferze czystego i suchego azotu. Syntetyzowane szkła charakteryzują się dobrą jednorodnością, wysokim stopniem wyklarowania i znikomą skłonnością do krystalizacji przy wtórnym wygrzewaniu w temperaturach mięknięcia szkła. Badania właściwości spektralnych, luminescencji i czasu życia jonów aktywnych na poziomie wzbudzonym w wybranych próbkach szkieł domieszkowanych jonami ziem rzadkich wykazały ich przydatność do zastosowań laserowych:  $\lambda=1,06$  i  $1,35 \mu\text{m}$  ( $\text{Nd}^{3+}$ );  $1,55 \mu\text{m}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ). Z aktywnych szkieł fluorkowych wyciągano włókna wielomodowe w płaszczu optycznym wykonanym z TEFLONU FEP. Obecnie trwają prace badawcze nad poprawą właściwości mechanicznych włókien i opanowaniem nowej metody wytwarzania preformy dwuwarstwowej (rdzeń-płaszcz) przez odlewanie rotacyjne oraz sposobu wyciągania całoszklanych włókien optycznych.

### 1. WSTĘP

Celem pracy było opracowanie syntezy szkieł fluorkowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich, w szczególności  $\text{Nd}^{3+}$  i  $\text{Er}^{3+}$  oraz uzyskanie z nich grubordzeniowych (wielomodowych) aktywnych optycznie włókien światłowodowych przewidzianych do zastosowania we wzmacniaczach światłowodowych dla długości fal  $1,06 \mu\text{m}$  ( $\text{Nd}^{3+}$ ) i  $1,53 \mu\text{m}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ).

Duże zainteresowanie szklami fluorkowymi domieszkowanymi  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , jakie obserwuje się w ostatnich latach, spowodowane jest przede wszystkim możliwościami ich stosowania jako ośrodków aktywnych w laserach włóknistych, wzmacniaczach optycznych, systemach laserowych z udziałem procesu *up-konwersji* [1-2].

<sup>1)</sup> Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133

<sup>2)</sup> Instytut Optoelektroniki WAT, Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

Z analizy aktualnego stanu wiedzy oraz obecnych potrzeb wynika, że szczególnie interesujące wydaje się być uzyskanie przejść o wysokiej sprawności kwantowej dla długości fali e.m. w zakresie bliskiej podczerwieni  $\lambda =$  od 1,0 do 1,55  $\mu\text{m}$ . W aktywnych włóknach ze szkielek fluorkowych uzyskać można przejścia promieniste i wzmocnienie promieniowania dla długości fali 1,06 i 1,35 ( $\text{Nd}^{3+}$ ), jak również dla długości od 1,53 do 1,56 ( $\text{Er}^{3+}$ ), wypadających w drugim i trzecim oknie transmisji światłowodów krzemionkowych [3].

Szkła fluorkowe są konkurencyjne w stosunku do kryształów fluorkowych, gdyż przy podobnej sprawności kwantowej uzyskiwanych przejść, mogą być wykonywane w postaci włókien światłowodowych, co daje dodatkowy stopień swobody w optymalizacji struktury. Warunki dopasowania długości fali do pasma absorpcji nie są w tym przypadku tak ostre, co powoduje zwiększenie tolerancji dla długości fali promieniowania e.m. generowanego przez pompę optyczną.

W dotychczasowych pracach badawczych nad opracowaniem wzmacniaczy światłowodowych wykorzystywano włókna aktywne wykonane ze szkielek krzemionkowych, krzemianowych, fosforanowych, fluorowo-fosforanowych, cyrkonowo-fluorkowych, m.in. typu ZBLAN (fluorkowe szkło matrycowe bazujące na fluoru cyrkonu o składzie molowym  $53\text{ZrF}_4 + 20\text{BaF}_2 + 4\text{LaF}_3 + 3\text{AlF}_3 + 20\text{NaF}$ ), jak również berylowo-fluorkowych. Porównanie tych szkielek pod kątem współczynnika dobroci wzmacniaczy pracujących na długości fali 1,3  $\mu\text{m}$  ( $\text{Nd}^{3+}$ ), wykonanych z ich udziałem, wskazuje na zdecydowaną przewagę szkielek z anionem tlenowo-fluorkowym i fluorkowym, czyli szkielek z przewagą wiązań jonowych. Szkła czysto tlenkowe o matrycy krzemianowej z silnymi wiązaniami kowalencyjnymi (krzemionkowe i krzemianowe) pozwalają na wytwarzanie wzmacniaczy o niskim (niekiedy ujemnym) współczynnikiem dobroci.

Pośród szkielek fluorkowych, szkła z podstawowym składnikiem w postaci  $\text{ZrF}_4$ , do których należą wszystkie szkła typu ZBLAN, charakteryzują się najmniejszą skłonnością do odszkleńnięcia (rekrytalizacji) i najkorzystniejszymi właściwościami reologicznymi umożliwiającymi formowanie włókien o dobrych właściwościach optycznych.

Szkła fluorkowe charakteryzują się niską tłumiennością promieniowania w szerokim zakresie długości fal, rozciągającym się w przybliżeniu od 0,2 do 7  $\mu\text{m}$  [4]. Łatwość wprowadzania aktywnych optycznie domieszek (w szczególności jonów ziem rzadkich), dobra odporność na wodę i słabe kwasy oraz uzyskiwane współczynniki załamania rzędu 1,5 sprawiają, że tego typu szkła są bardzo dobrym kandydatem na matrycę dla aktywnych materiałów laserowych. Ponadto, niskie energie fononowe rzędu  $500\text{ cm}^{-1}$  [5, 7], w porównaniu ze szkami krzemionkowymi i fosforanowymi (energii fononowe rzędu  $1100\text{ cm}^{-1}$ ) sprawiają, iż możliwa jest do uzyskania duża liczba przejść promienistych o stosunkowo wysokiej sprawności kwantowej, wypadających w różnych obszarach widma widzialnego i podczerwieni (od 0,454 do 3,2  $\mu\text{m}$ ), a w szczególności przejść z udziałem *up-konwersji*. Fakt ten otwiera przed tego typu aktywnymi optycznie materiałami szerokie możliwości aplikacyjne zarówno w telekomunikacji i optoelektronice, jak i medycynie oraz ochronie środowiska, potwierdzone



rosnącą w szybkim tempie liczbą publikacji. W szczególności o potencjalnym zastosowaniu aktywnych szkieł fluorkowych świadczy możliwość uzyskania wzmacniania promieniowania fal  $\lambda=0,8 \mu\text{m}$  [8-9],  $\lambda = 1,1 \mu\text{m}$  i  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$  [10-14] oraz  $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$  [14-17] wypadających w oknach transmisji światłowodów włóknistych. Wzmacniacze fluorkowe dla  $1,54 \mu\text{m}$  są przez niektórych producentów uznawane za bardzo korzystne ze względu na szerokie i płaskie pasmo przenoszenia. Uzyskanie wzmocnienia optycznego w rejonie  $2,7 \mu\text{m}$  [18-20] pozwala myśleć o wykonaniu źródła dużej mocy zastosowanego jako narzędzie chirurgiczne.

Podstawowym celem prowadzonych prac było otrzymanie aktywnego szkła typu *ZBLAN*, o odpowiednio dobranym składzie, charakteryzującego się możliwie najmniejszą absorpcją promieniowania w przedziale od  $0,2$  do  $7 \mu\text{m}$  oraz możliwie największą sprawnością kwantową, w szczególności przejść o długości  $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$  i  $1,53 \mu\text{m}$ . Ponadto, charakterystyki absorpcji otrzymywanych szkieł musiały być dopasowane do długości fal e.m. generowanych przez dostępne na rynku diody półprzewodnikowe o dużej mocy ( $\lambda = 0,8 + 0,95 \mu\text{m}$ ). Dalszym celem badawczym projektu było wskazanie technologii uzyskiwania włókien światłowodowych z otrzymanych aktywnych szkieł fluorkowych.

Opracowanie syntezy szkieł fluorkowych, a w szczególności szkieł typu *ZBLAN* domieszkowanych jonami ziem rzadkich, jest rozwiązaniem unikatowym w skali kraju. Wraz z ich opracowaniem stworzono bazę technologiczną do poszukiwania nowych materiałów, w których oczekuje się pojawiania nie obserwowanych do tej pory przejść promienistych.

Opanowanie technologii tego typu optycznie aktywnych materiałów pozwoli na konstrukcję źródeł promieniowania koherentnego w szerokim spektrum aplikacji.

Praca realizowana była w warunkach laboratoryjnych Samodzielnej Pracowni Szkieł ITME w zakresie syntezy i wytapiania szkieł oraz ich przetwarzania na światłowody. Jednocześnie do realizacji projektu włączony został Instytut Optoelektroniki Wojskowej Akademii Technicznej (zespół specjalistów z zakresu pomiarów spektralnych materiałów i światłowodów oraz baza sprzętowa).

## 2. SYNTEZA SZKIEŁ

Domieszkowanie szkieł fluorkowych jonami ziem rzadkich z powodu kosztów i przyszłych aplikacji ograniczono do dwóch jonów ziem rzadkich, wprowadzanych w postaci fluorków neodymu i erbu. Są to najbardziej interesujące domieszki ze względu na zastosowania praktyczne. Neodym jest typową domieszką. Dysponując matrycą domieszkowaną tym jonem można uzyskać akcję laserową dla  $1,06 \mu\text{m}$  i aparaturą do tych celów dość powszechną w kraju, co jest ważnym argumentem przy próbie oceny jakości wytworzonego szkła. Wszystko na to wskazuje, że domieszkowanie szkła fluorkowego erbem jest idealne (w szklach o niskiej energii fononów) przy długości fali

~ 2,8  $\mu\text{m}$ . Wykonany z tego materiału światłowód może być ośrodkiem generującym lub transmitującym sygnał optyczny w narzędziu chirurgicznym (dla tej długości fali następuje silne pochłanianie energii na jonach  $\text{OH}^-$ ). Również wzmacniacze erbowe na bazie szkielek fluorkowych dla 1,55  $\mu\text{m}$  stają się coraz bardziej popularne ze względu na płaską charakterystykę przenoszenia. Ponadto domieszki te mogą być wykorzystane do realizacji zjawiska *up-konwersji*, tj. do uzyskania akcji laserowej w zakresie światła widzialnego.

Jako optymalny skład fluorkowego szkła matrycowego przyjęto szkło typu ZBLAN bazujące na fluorku cyrkonu. Jest to najbardziej stabilny układ fluorkowy, odporny na krystalizację w czasie wtórnego ogrzewania do temperatur mięknienia przy wyciągnięciu światłowodów.

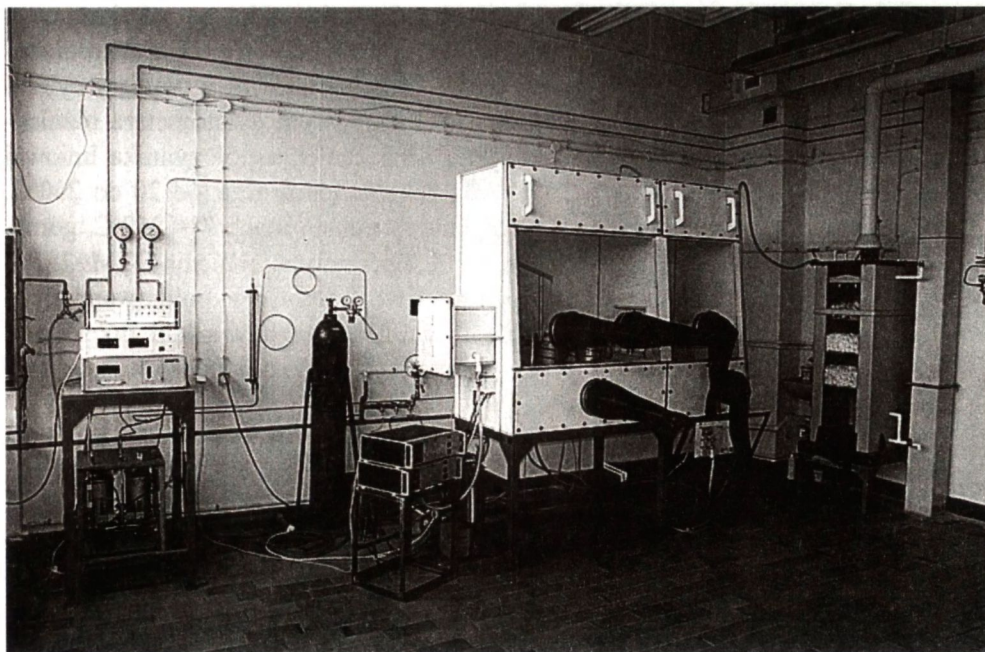
Bardzo poważnym problemem jest czystość surowców. Wybrano producentów najczystszych surowców, biorąc pod uwagę możliwość wykonania w przyszłości światłowodów o niskich stratach. Materiał o czystości 99,99% zapewnia tłumienność ~ 10 dB/km. Do syntezy szkielek wykorzystano bezwodne fluorki typu Fluortran<sup>R</sup> (*fibregrade*, MERCK) przeznaczone przez producenta do wytwarzania światłowodów. Poziom zanieczyszczeń fluorków takimi metalami jak Fe, Cu, Co, Ni wahał się w granicach od 0,2 do 5 ppm. Jako domieszki aktywne zastosowano  $\text{NdF}_3$  i  $\text{ErF}_3$ . Ze względu na wysoką cenę, ilość zakupionych surowców była bardzo ograniczona, co nie dawało możliwości prowadzenia rozległych eksperymentów.

Wszystkie operacje technologiczne procesu wytapiania szkielek, tzn. odważanie surowców, ich mieszanie, zasypywanie wsadu do tygielka Pt, topienie, odlewanie do formy mosiężnej, odprężanie, przeprowadzanie w zaprojektowanej i wykonanej w ITME komorze czystej typu "glove box" (Rys.1) przemycanej w sposób ciągły czystym i suchym azotem (poniżej 5 ppm  $\text{O}_2$  i  $\text{OH}^-$ ).

Tylko  $\text{ZrF}_4$  jest materiałem niskotopliwym,  $T_{\text{top}} = \sim 600^\circ\text{C}$ . Pozostałe kryształy mają temperaturę topnienia powyżej  $1000^\circ\text{C}$ :  $\text{BaF}_2$  - $1280^\circ\text{C}$ ,  $\text{LaF}_3$  - $1493^\circ\text{C}$ ,  $\text{AlF}_3$  - $1291^\circ\text{C}$ ,  $\text{NaF}$  - $988^\circ\text{C}$ ,  $\text{NdF}_3$  - $1410^\circ\text{C}$ ,  $\text{ErF}_3$  - $1380^\circ\text{C}$ . W związku z tym właściwie następuje powolne rozpuszczanie tych kryształów w ciekłym  $\text{ZrF}_4$ . Jest to przyczyną długotrwałego przetrzymywania wytopu w wysokiej temperaturze, aż do całkowitego rozpuszczenia kryształów. Jest to również powodem większej lotności  $\text{ZrF}_3$ , gdyż ciśnienia par w funkcji temperatury dla poszczególnych składników są podobne. Z tego powodu w kolejnych próbach dodawano nieco większe ilości tego surowca niż zakładano w składzie molowym (15 g na 10 g masy szkła).

Piec do topienia z umieszczonym w nim wsadem (odważone i wymieszane surowce w tyglu Pt z pokrywką) podgrzewa się do temperatury  $750\text{-}800^\circ\text{C}$  i przetrzymuje w tej temperaturze przez 2-3 h. Następnie temperaturę obniża się powoli do temperatury odlewania, tj. ~  $600\text{-}640^\circ\text{C}$ , wygrzewając tygiel ze szkłem w tej temperaturze przez ~ 0,5 h celem ujednorodnienia rozkładu temperatury. Następnie tygiel wyjmuje się z pieca i ciekłe szkło wlewa do wysuniętej z drugiego pieca wygrzanej formy. Po odlaniu szkła piec do syntezy można wyłączyć do schłodzenia.





**Rys.1.** Laboratorium syntezy szkieł fluorkowych w ITME.

**Fig.1.** Fluoride glass synthesis laboratory at ITME.

Piec do odprężania szkła podgrzewano do temperatury od 290 do 300°C. Po dokładnym wygrzaniu pieca przez ~ 2 godziny, jego temperaturę obniżano do poziomu od 220 do 260°C. Czas przetrzymywania formy w tej temperaturze wynosił ~ 1h. Po odlaniu szkła, próbka w formie wracała do pieca i podlegała odprężaniu przez ~ 0,5 h w tej samej temperaturze co temperatura odlewania, a następnie schładzano ją do temperatury pokojowej z prędkością 0,3°C/min. Próbka była gotowa do wyjęcia następnego dnia rano. Podane zakresy temperatur i czasy są przykładowe dla próbek o masie od 30 do 40 g.

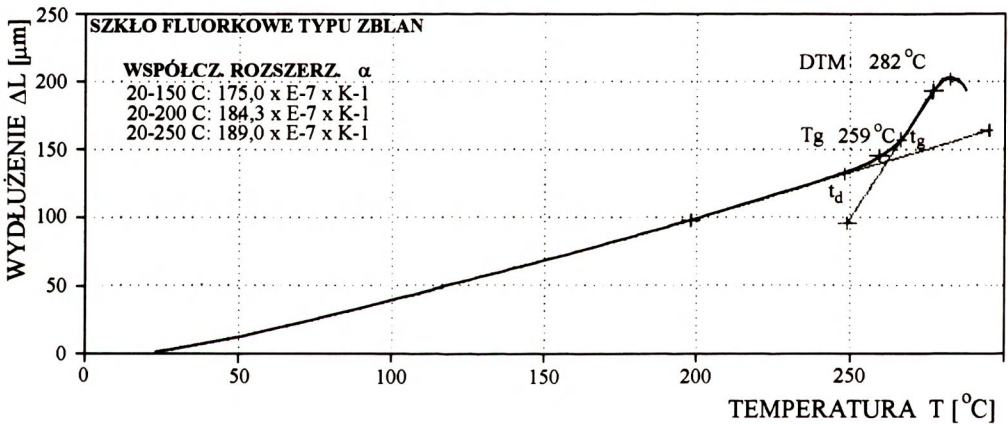
Opracowany sposób topienia pozwalał na uzyskiwanie próbek szkieł w postaci prętów o średnicy 10 mm i długości max. 100 mm. Szkła charakteryzowały się wysoką jednorodnością, pozbawione były wtrąceń gazowych i krystalicznych.

### 3. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI SZKIEŁ

Badaniom poddano szkła *ZBLAN* domieszkowane 1, 2 i 5 %mol  $\text{NdF}_3$  oraz 1 i 2% mol  $\text{ErF}_3$ . W składzie szkła matrycowego domieszkowe fluorki wprowadzano w zamian za fluorek lantanu.

W ITME wykonano pomiary współczynnika załamania szkieł na refraktometrze Abbe'go. Dla szkła matrycowego  $n_d$  wyniósł 1,497, a dla całej serii szkieł domieszko- wanych mieścił się w zakresie od 1,495 do 1,503. Wykonano również pomiary dylato- metryczne w argonowej atmosferze ochronnej na kwarcowym dylatometrze różnicowym typu 801 firmy Baehr, które pozwoliły na oznaczenie: współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej  $\alpha = 184,3 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$  dla zakresu temperatur od 20 do 200°C, dolnej temperatury odprężania  $t_d = 248^\circ\text{C}$ , temperatury transformacji  $T_g = 259^\circ\text{C}$ , górnej temperatury odprężania  $246^\circ\text{C}$  i dylatometrycznej temperatury mięknięcia  $\text{DTM}=282^\circ\text{C}$  (Rys.2). Ponadto pocięte na odpowiednie wymiary, oszlifowane i wypolerowane próbki ( $\Phi 10 \times 1 \text{ mm}$  i  $15 \times 10 \times 5 \text{ mm}$ ) wszystkich wytworzonych typów szkieł, przekazano do badań do Instytutu Optoelektroniki WAT dla przeprowadzenia pomiarów absorpcyj- nych szkieł i spektroskopowych badań luminescencji.

W celu wyznaczenia zależności współczynnika absorpcji od długości fali  $k(\lambda)$  przeprowadzono pomiary transmisji w zakresie widmowym od 200 do 1100 nm ( $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ ) na spektrofotometrze LAMBDA-2 firmy PERKIN ELMER, w zakre- sie od 1100 do 1500 nm ( $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ ) na spektrofotometrze ACTA MVII firmy BECKMAN, natomiast w zakresie od 1500 do 25000 nm ( $\Delta 1/\lambda = 1 \text{ cm}^{-1}$ ) na fourie- rowskim spektrofotometrze 1725-X FT-IR firmy PERKIN ELMER.



**Rys.2.** Krzywa dylatometryczna wytopionego w ITME szkła fluorkowego typu ZBLAN bez domieszek jonów ziem rzadkich.

**Fig.2.** Dilatometric curve of ZBLAN fluoride glass without RE ion dopants (melted in ITME).

Na podstawie pomiarów transmisji próbek  $T(\lambda)$  obliczano współczynnik absorpcji, uwzględniając wielokrotne odbicia promieniowania wewnątrz próbki:

$$k(\lambda) = \frac{l}{d} \ln \frac{I}{T_r(\lambda)} \quad (1)$$



gdzie:

$$T_r(\lambda) = \frac{\sqrt{(1-r_f)^4 + 4 \cdot r_f^2 \cdot T(\lambda)^2} - (1-r_f)^2}{2 \cdot T(\lambda) \cdot r_f^2} \quad (2)$$

$r_f$  - fresnelowski współczynnik odbicia

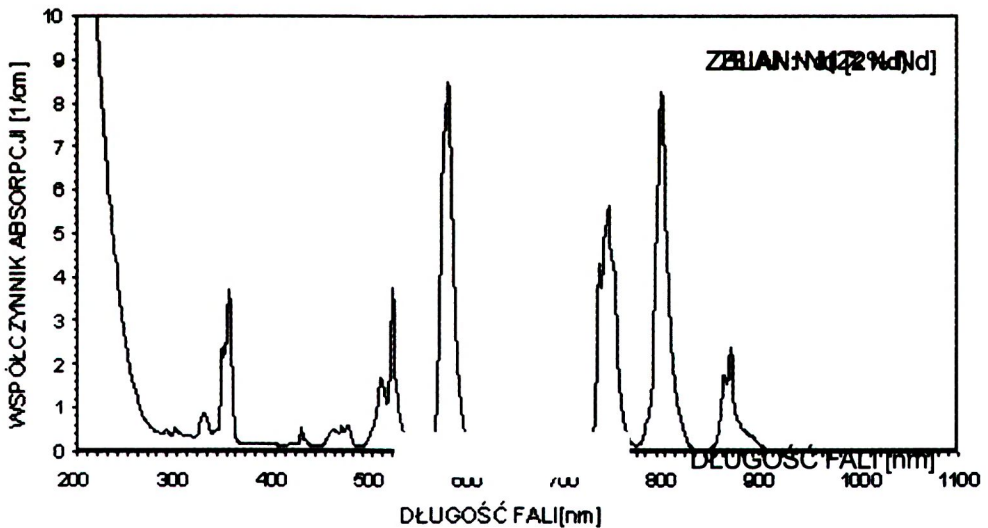
$$r_f = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}, \quad (3)$$

$n$  - współczynnik załamania,

$T(\lambda)$  - zmierzona wartość transmisji próbki,

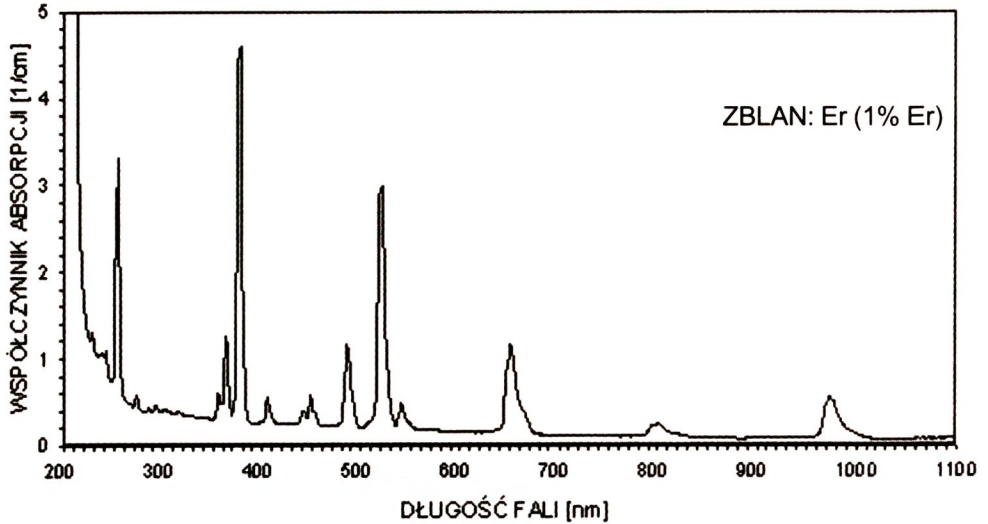
$d$  - grubość próbki.

Krzywe spektralne współczynnika absorpcji dla szkieł dotowanych kolejno  $\text{Nd}^{3+}$  i  $\text{Er}^{3+}$ , określone dla najbardziej interesującego zakresu długości fali od 200 do 1100 nm, pokazano na Rys.3–4. Należałoby zwrócić uwagę na maksima absorpcji będące charakterystyczną cechą jonów ziem rzadkich. Dla tych długości fal można oczekiwać preferencyjnych pasm pompowania materiału dla uzyskania wzmocnienia i akcji laserowej w zakresie bliskiej podczerwieni.



Rys.3. Krzywa absorpcji szkła ZBLAN + 2%  $\text{Nd}^{3+}$ .

Fig.3. Absorption curve of 2%  $\text{Nd}^{3+}$  doped ZBLAN glass.

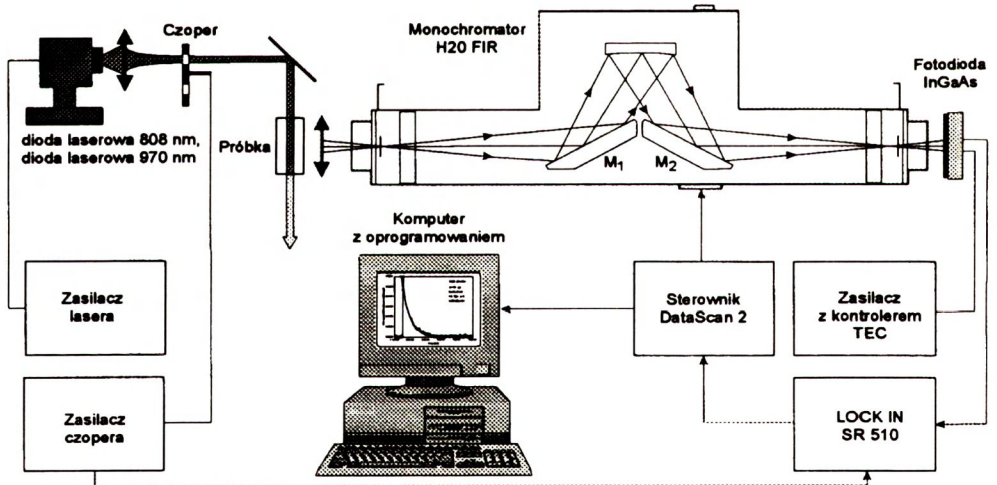


Rys.4. Krzywa absorpcji szkła ZBLAN + 1% Er<sup>3+</sup>.

Fig.4. Absorption curve of 1% Er<sup>3+</sup> doped ZBLAN glass.

Pomiary widma luminescencji przeprowadzono w układzie przedstawionym na Rys.5. W torze wzbudzenia zastosowano następujące źródła laserowe:

- laser półprzewodnikowy 808 nm (szkła domieszkowane Nd<sup>3+</sup>),
- laser półprzewodnikowy 970 nm (szkła domieszkowane Er<sup>3+</sup>).



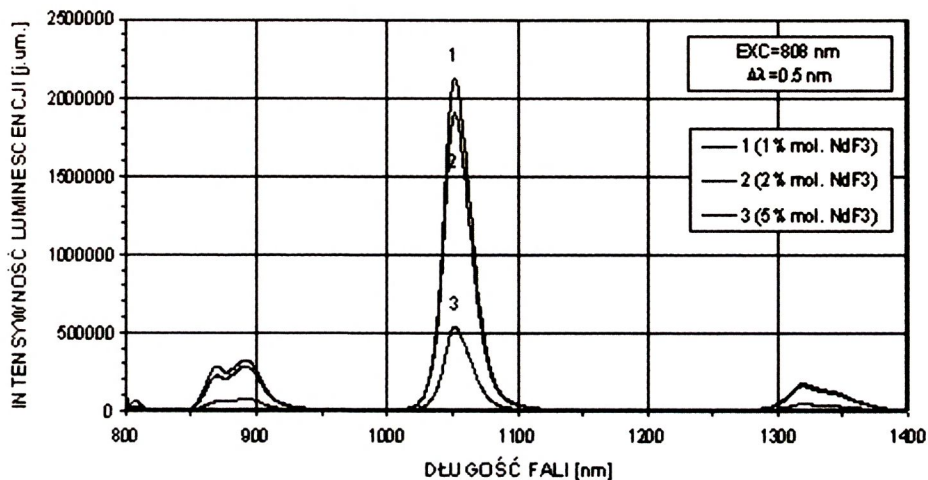
Rys.5. Schemat układu pomiarowego z monochromatorem H20 do wyznaczania widm luminescencji badanych szkieł.

Fig.5. Scheme of measuring system with H20 monochromator used for determination of luminescence spectra of the examined glasses.



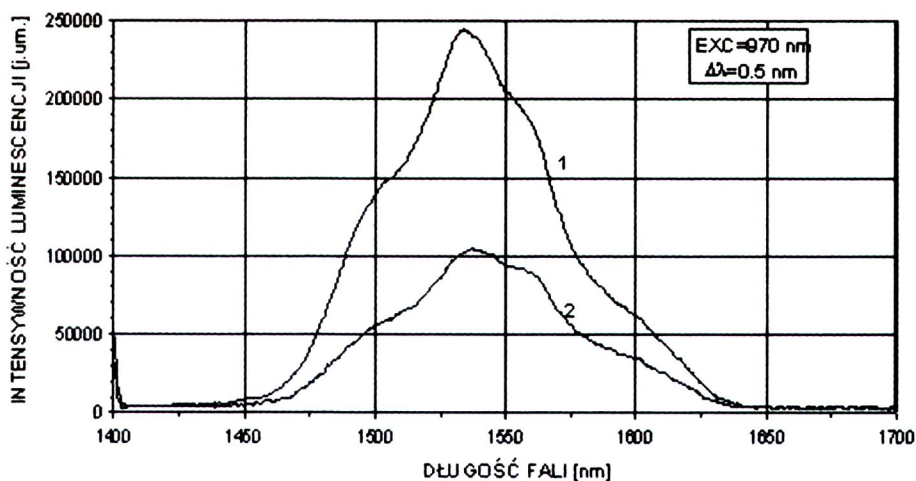
Luminescencja wzbudzona promieniowaniem laserowym po rozdeleniu widmowym w monochromatorze L20 (JOBIN YVON), rejestrowana była za pomocą układu LOCK-IN (STANFORD RESEARCH SR510) z detektorem InGaAs chłodzonym termoelektrycznie.

Krzywe luminescencji przedstawiono na Rys. 6-7.



Rys.6. Krzywe luminescencji serii szkieł ZBLAN + Nd<sup>3+</sup>.

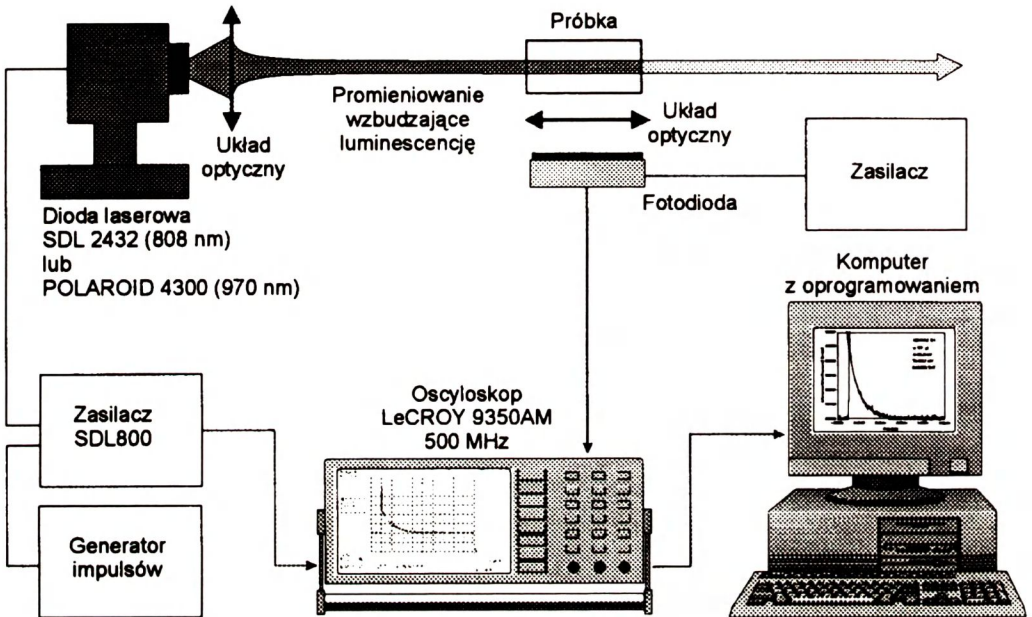
Fig.6. Luminescence curve of Nd<sup>3+</sup>doped ZBLAN glasses.



Rys.7. Krzywe luminescencji serii szkieł ZBLAN + Er<sup>3+</sup> (1-1%; 2-2% mol ErF<sub>3</sub>).

Fig.7. Luminescence curve of Er<sup>3+</sup>doped ZBLAN glasses (1-1%; 2-2% mol of ErF<sub>3</sub>).

Pomiary czasu życia na górnym poziomie laserowym dla próbek ZBLAN (1%, 2% i 5% NdF<sub>3</sub>) oraz ZBLAN (1 i 2% ErF<sub>3</sub>) przeprowadzono metodą bezpośrednią z wykorzystaniem wzbudzenia impulsowego. W metodzie tej badany ośrodek wzbudzany jest impulsem promieniowania o czasie opadania znacznie krótszym od czasu  $\tau$  życia na poziomie wzbudzonym. Następujący po wzbudzeniu zanik obsadzenia, którego przejawem jest zanik natężenia fluorescencji, można oglądać bezpośrednio na oscyloskopie. Schemat układu pomiarowego przedstawia Rys. 8.



**Rys.8.** Schemat układu pomiarowego do wyznaczenia czasu zaniku fluorescencji.

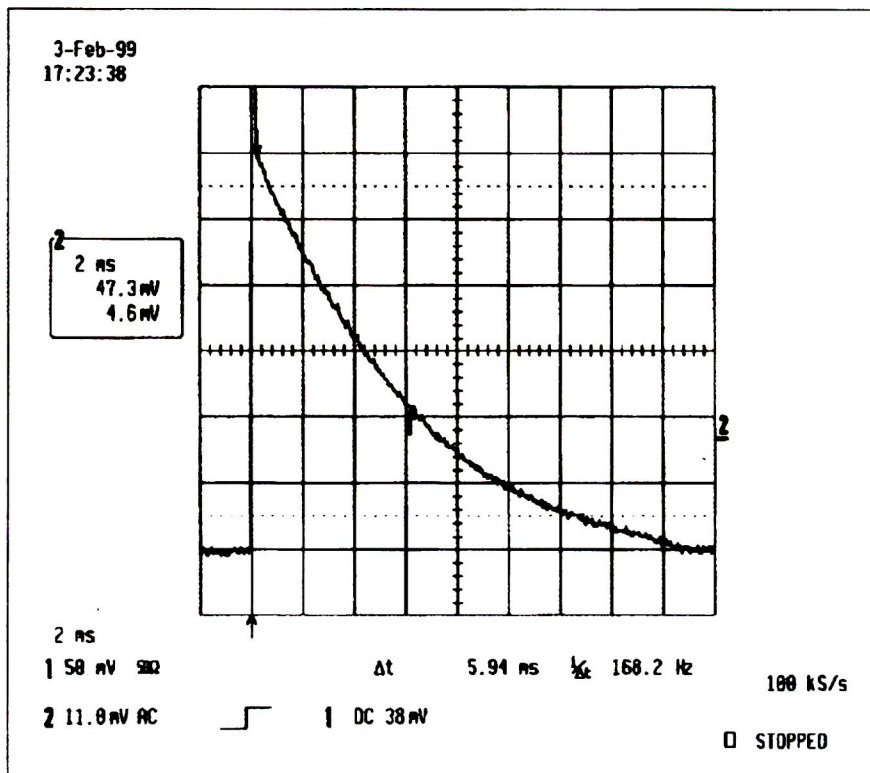
**Fig.8.** Scheme of measuring system used for determination of fluorescence decay.

Źródłem impulsów diagnostycznych o długości fali 808 nm (wzbudzenie jonów Nd<sup>3+</sup>) był laser półprzewodnikowy SDL2432, natomiast źródłem impulsów o długości fali 970 nm (wzbudzenie jonów Er<sup>3+</sup>) był laser półprzewodnikowy POLAROID 4300. Lasery zasilane były z zasilacza SDL800 sterowanego generatorem impulsów i generowały impulsy o czasie trwania  $\sim 8 \mu\text{s}$  i częstotliwości  $\sim 0,66 \text{ kHz}$ .

W torze detekcji, prostopadłym do toru wzbudzenia, zastosowano fotodiode krzemową, natomiast charakterystyki czasowe zaniku fluorescencji rejestrowano z wykorzystaniem oscyloskopu cyfrowego LeCROY 9350AM (500 MHz).

Na Rys. 9 pokazano przykładowy przebieg czasowy zaniku fluorescencji w próbce ZBLAN+2%ErF<sub>3</sub>.





**Rys.9.** Oscylogram przedstawiający przebieg czasowy zaniku fluorescencji w próbce *ZBLAN* + 2%  $\text{ErF}_3$ .

**Fig.9.** Oscillogram of temporal course of fluorescence decay in the *ZBLAN*+2%  $\text{ErF}_3$  glass sample.

Uzyskane wyniki pomiarowe zależności intensywności fluorescencji ( $I$ ) w funkcji czasu ( $t$ ) aproksymowano numerycznie funkcją:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4)$$

gdzie:  $I_0$  - intensywność początkowa,  
 $\tau$  - stała czasowa.

Stać czasowa  $\tau$  (czas zaniku fluorescencji) odpowiada czasowi, po którym intensywność fluorescencji  $I$  osiągnie wartość  $I_0/e$ .

Wyniki analizy krzywej zaniku fluorescencji dla szkieł z  $\text{Nd}^{3+}$  i  $\text{Er}^{3+}$  przedstawiono w Tab.1.

**Tabela 1.** Czas życia fluorescencji szkieł fluorkowych typu ZBLAN domieszkowanych neodymem (poziom  ${}^4\text{F}_{3/2}$ ) i erbem (poziom  ${}^4\text{I}_{13/2}$ ).

**Table 1.** Fluorescence decay for neodymium ( ${}^4\text{F}_{3/2}$  level) and erbium ( ${}^4\text{I}_{13/2}$  level) doped ZBLAN glasses.

Typ szkła	Czas życia fluorescencji
ZBLAN + 1 mol.% $\text{NdF}_3$	$482 \pm 5 \mu\text{s}$
ZBLAN + 2 mol.% $\text{NdF}_3$	$387 \pm 5 \mu\text{s}$
ZBLAN + 5 mol.% $\text{NdF}_3$	$181 \pm 5 \mu\text{s}$
ZBLAN + 1 mol.% $\text{ErF}_3$	$6,5 \pm 0,1 \text{ms}$
ZBLAN + 2 mol.% $\text{ErF}_3$	$6,7 \pm 0,1 \text{ms}$

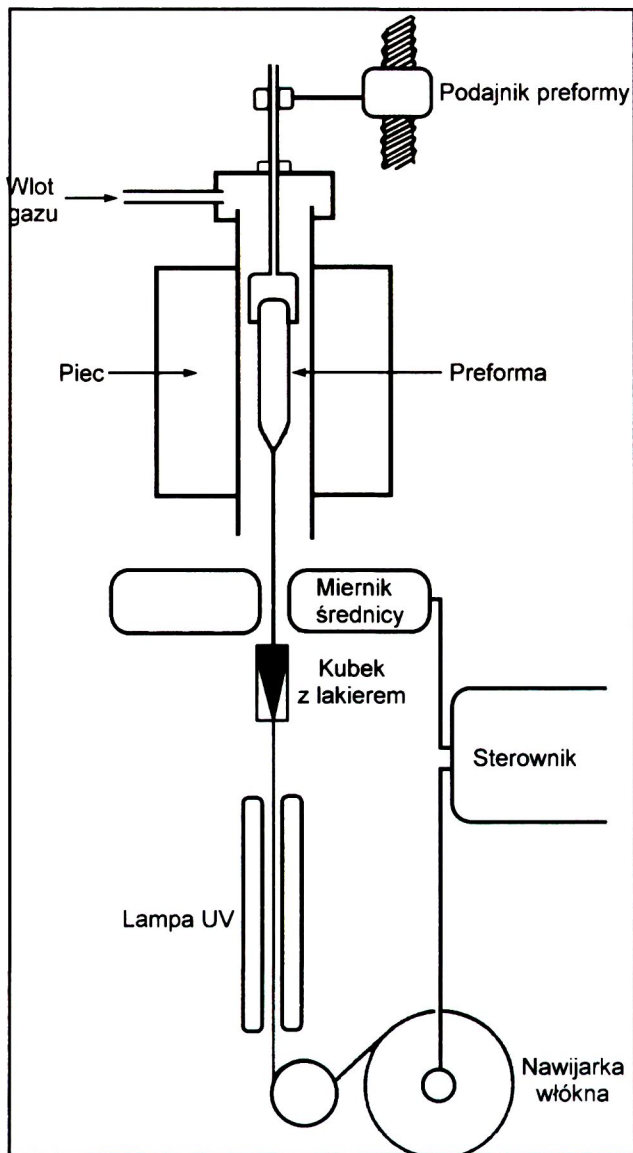
Zmierzone czasy życia dla neodymu w zakresie jego niższych stężeń są zgodne z danymi literaturowymi ( $394 \mu\text{s}$  [19]). Natomiast w przypadku szkieł z 1 i 2% erbu są one niższe w porównaniu z doniesieniami literaturowymi (8-9,4 ms [19]).

## 4. FORMOWANIE WŁÓKIEN ZE SZKIEŁ FLUORKOWYCH

### 4.1. METODY WYCIĄGANIA WŁÓKIEN

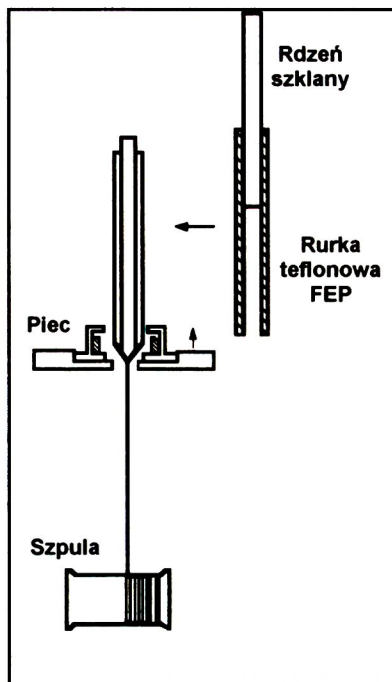
Techniki wyciągania włókien ze szkieł fluorkowych oparte są na standardowych metodach opracowanych dla włókien ze szkieł krzemionkowych i krzemianowych. Główna różnica dotyczy pieca do pocieniania ze względu na znacznie niższe temperatury formowania włókien fluorkowych. Włókna ze szkieł fluorkowych można formować metodą wyciągania albo z odpowiednio przygotowanej preformy płaszczowordzeniowej albo bezpośrednio z tygła zawierającego roztopione szkła, rdzeniowe i płaszczowe. Istnieje wiele odmian metod preformowych i tygłowych formowania włókien ze szkieł beztlenowych, takich jak szkła chalkogenkowe czy fluorkowe (Rys.10–13). Ze względu na dużą skłonność szkieł fluorkowych do krystalizacji, najbezpieczniejszą metodą formowania z nich włókien optycznych jest metoda wykorzystująca preformę, charakteryzuje ją bowiem niska temperatura wyciągania (poniżej maksimum krystalizacji szkła) i krótki czas przebywania szkła w tej temperaturze.





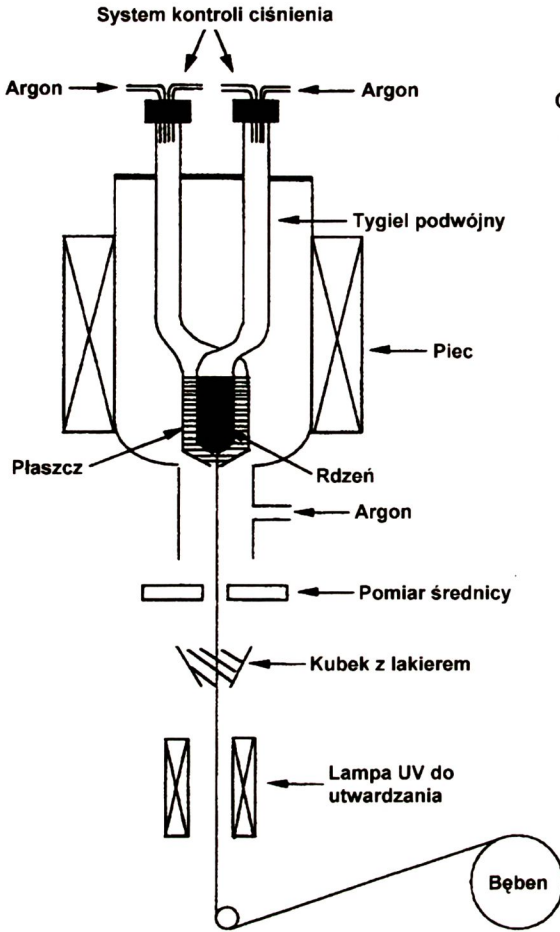
**Rys.10.** Wieża do wyciągania włókien z preformy [17].

**Fig.10.** Preform fiber draw tower [17].



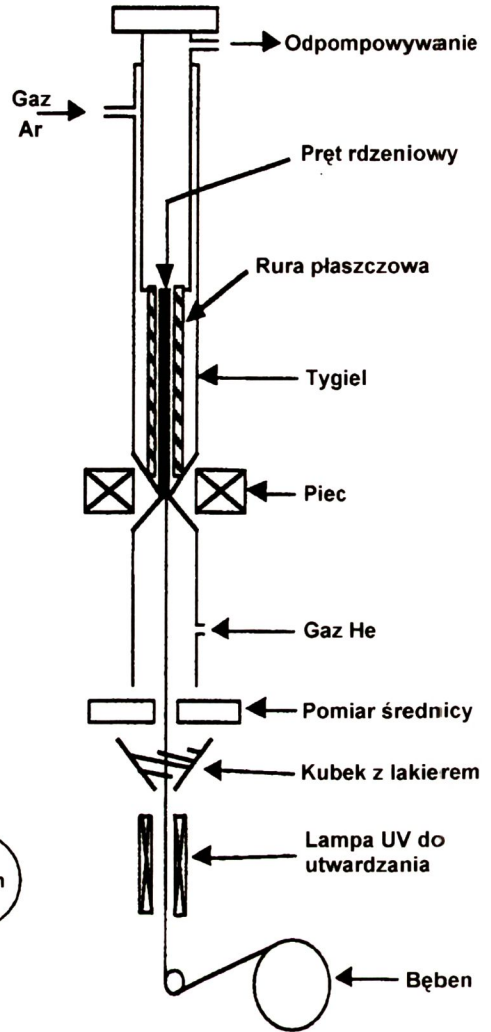
**Rys.11.** Ilustracja metody formowania włókien z pokryciem teflonowym [21].

**Fig.11.** Drawing of the teflon clad fibers (idea of the method) [21].



**Rys.12.** Metoda podwójnego tygla [22].

**Fig.12.** Double crucible method [22].



**Rys.13.** Metoda pośrednia - przetapiania preformy w tyglu [22].

**Fig.13.** Preform-crucible indirect method [22].

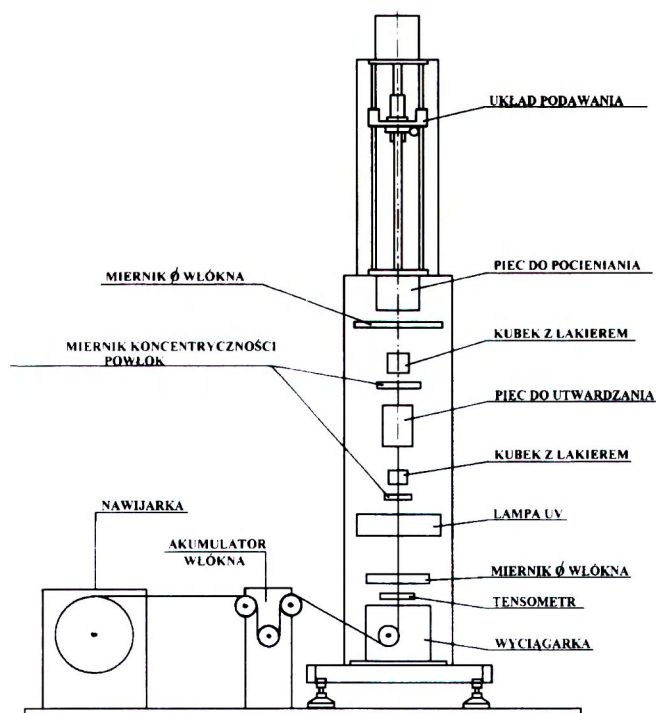
W metodzie formowania włókna z preformy (Rys.10) do wprowadzania preformy do pieca z regulowaną szybkością wykorzystywany jest specjalnej konstrukcji podajnik. Preforma jest umieszczana wewnątrz komory ze szkła krzemionkowego, od góry uszczelnionej wokół pręta ze stali nierdzewnej tak, że komora może być przedmuchiwana azotem lub argonem. Pozwala to na zminimalizowanie krystalizacji powierzchniowej w czasie wtórnego wygrzewania preform w procesie wyciągania włókien.



Miernik średnicy włókna sprzężony jest z regulatorem prędkości bębna nawijającego dla umożliwienia wyciągania włókna o założonej średnicy. Generalnie kontrola średnicy włókien fluorkowych jest dużo trudniejsza niż włókien krzemionkowych, ponieważ zakres roboczy temperatur i długość technologiczna szkieł fluorkowych są znacznie węższe. Jednakże w większości przypadków fluktuacje średnicy można zawęzić do  $\pm 2 \mu\text{m}$ . Można stosować w zwykły sposób pokrycia polimerowe utwardzane termicznie i ultrafioletem[17].

## 4.2. FORMOWANIE WŁÓKIEN ZE SZKIEŁ FLUORKOWYCH W ITME

W Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) wytworzono wielomodowe włókna optyczne z rdzeniem z aktywnych szkieł fluorkowych również wytopionych w ITME. Pokrycie zewnętrzne włókien stanowiła warstwa teflonu FEP. Ideę metody wyciągania takich włókien przedstawiono na Rys.11 [21]. Schemat wieży, na której przeprowadzano w ITME procesy formowania włókien, zaprezentowano na Rys.14. Pręt szklany o średnicy 9,55 mm, po procesie szlifowania i polerowania (mechanicznego i chemicznego), umieszczano w rurce z teflonu FEP o średnicy wewnętrznej 9,6 mm i średnicy zewnętrznej 11,2 mm i następnie taką preformę pocieniało termicznie na włókna o średnicy od 100 do 150  $\mu\text{m}$ . Zastosowane pokrycie teflonowe jest cienkie, stosunek średnic rdzenia i włókna wynosi bowiem aż 6:7.



**Rys.14.** Schemat wieży do wyciągania włókien stosowanej w ITME.

**Fig.14.** Scheme of the ITME tower for optical fibers pulling.

### **Proces formowania włókien składa się z następujących operacji:**

#### **1. Przygotowanie pręta rdzeniowego:**

- odcięcie części pręta z "jamą odlewniczą"; długość pręta po tej operacji wynosi od 70 do 80 mm,
- zaokrącenie na minizaokrązarce do szkła i zmiana średnicy początkowej z 9,90 mm na średnicę 9,60 mm,
- polerowanie ręczne z użyciem proszku polerskiego  $\text{CeO}_2$ ; średnica pręta po polerowaniu wynosi 9,55 mm,
- polerowanie chemiczne w roztworze wodnym tlenochlorku cyrkonylu zakwaszonym kwasem solnym, wykonywane na chwilę przed włożeniem pręta do rurki teflonowej i umieszczeniem preformy w wieży do pocieniania.

#### **2. Przygotowanie teflonowej rurki płaszczowej:** przycięcie odcinka 150 mm z rurki FEP o średnicy wewnętrznej 9,60 mm, średnicy zewnętrznej 11,20 mm (grubość ścianki 0,80 mm); umycie w alkoholu etylowym i po wysuszeniu zamknięcie w torebce z folii polietylenowej.

#### **3. Zestawienie preformy (pręta w rurce teflonowej) i umieszczenie jej na wieży do pocieniania.**

#### **4. Podłączenie podawania czystego i suchego azotu do komory pieca z wąską strefą grzewczą dla stworzenia gazowej ochrony preformy wrażliwej na obecność tlenu i wilgoci.**

#### **5. Szybkie (od 15 do 20°C/min) rozgrzewanie pieca do temperatury, w której powinna mięknąć i pocieniać się preforma .**

#### **6. Zainicjowanie pocieniania; ręczne przewinięcie formującej się nitki przez mechanizmy wieży, rolki prowadzące, przyklejenie końcówki do bębna nawijającego.**

#### **7. Warunki techniczne formowania włókien:**

- temperatura w piecu, mierzona na zewnętrznej stronie rury osłonowej ze szkła krzemionkowego, od 450 do 500°C±2°C (temperatura właściwa dla poprawnego wyciągania silnie zależy od intensywności przemywania pieca strumieniem azotu)
- zakres ciągliwości: bardzo wąski od 20 do 25°C!
- atmosfera ochronna: azot sieciowy po rozprężeniu z ciekłego azotu, przepływ ciągły 2 x 300 ml ± 50 ml
- podawanie preformy z szybkością od 0,6 do 1,3 mm/min
- szybkość wyciągania włókna od 2 do 6,5 m/min
- średnica wyciąganych włókien; typowo od 120 do 130 μm; zakres całkowity prób: a) pręciki o średnicy od 0,5 do 2 mm, b) włókno od 80 do 200 μm
- ciągły pomiar średnicy formowanych włókien za pomocą zabudowanego na wieży miernika laserowego f-my ANRITSU

Przy próbach wykonania pomiarów absorpcji oraz właściwości spektroskopowych i laserowych wytworzonych włókien napotkano na duże trudności przy ich przygotowywaniu do pomiarów z powodu ich bardzo niskiej wytrzymałości mechanicznej.



Naturalna wysoka kruchość szkieł fluorkowych w połączeniu z zaczątkami krystalizacji na granicy rdzeń-płaszcz oraz niewystarczającą ochroną rdzenia przez zbyt cienką warstwę teflonową, to główne przyczyny wysokiej łamliwości włókien. W dalszych eksperymentach preformę do pocieniania zestawiono z prętą szklanego i dwóch rurek z FEP, dzięki czemu uzyskano dwukrotnie większą grubość pokrycia teflonowego. Stosunek średnicy rdzenia szklanego do całkowitej średnicy włókna wyniósł teraz 3:4. Mimo grubszego pokrycia teflonowego, włókna charakteryzują się nadal bardzo dużą kruchością i łamliwością. Do oceny elastyczności włókien wykonanych z udziałem szkieł fluorkowych, wytwarzanych w ramach niniejszej pracy, zastosowano metodę pomiaru najmniejszej średnicy pętli, jaką można zawiązać na odcinku włókna. Z włókna o średnicy zewnętrznej 170  $\mu\text{m}$  dało się formować pętlę o średnicy minimalnej 40 mm (Tab.2). Elastyczność włókna z pogrubionym pokryciem teflonowym jest porównywalna z elastycznością "gołego" włókna.

**Tabela 2.** Elastyczność włókien z pokryciem teflonowym o różnej grubości.

**Table 2.** Elasticity of fibers with different thickness of TEFLON cladding.

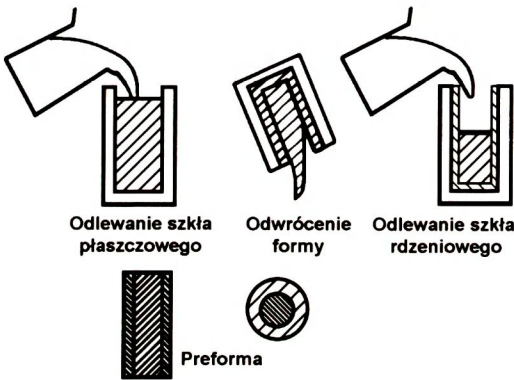
Lp.	Średnica włókna [ $\mu\text{m}$ ]/stosunek rdzenia do pokrycia	Min. średnica uformowanej pętli [mm]
1.	130 / 6:7	25
2.	145 / 6:7	30
3.	170 / 3:4	40
3.	165 (bez pokrycia teflonowego)	45

Wytrzymałe mechanicznie włókna będzie można wykonać dopiero wtedy, gdy wystąpi możliwość pokrywania ich szklanym lub polimerowym twardym płaszczem typu *hard clad*. Przeprowadzone dotychczas próby syntezy lakieru polimerowego nie można uznać za w pełni udane, z powodu za niskiej twardości i zbyt długiego czasu polimeryzacji uzyskiwanych próbek. Pokrywanie odpowiednio miękkim szkłem tlenkowym (fosforanowym lub boranowym) jest również we wstępnej fazie prób.

Dotychczas wytwarzane włókna nie posiadały szklanego płaszcza optycznego. Rolę płaszcza spełniało pokrycie teflonowe. Obecnie prowadzone są próby opanowania nowej technologii wytwarzania szklanych preform dwuwarstwowych (rdzeń-płaszcz) metodą odlewania wirówkowego (odśrodkowego) i następnie wyciągania całoszklanych włókien optycznych.

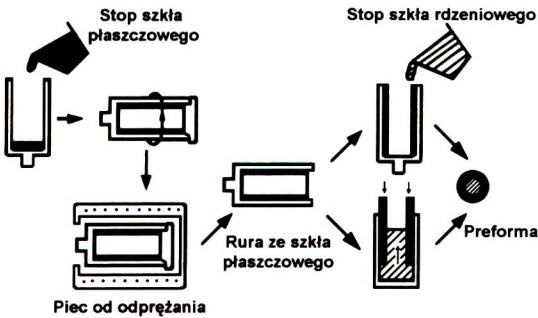
## 5. METODY FORMOWANIA DWUWARSTWOWYCH PREFORM ZE SZKIEŁ FLUORKOWYCH

Do wytwarzania preform typu rdzeń-płaszcz stosować można dwie różne metody. W pierwszej metodzie (Rys. 15) stopione szkło płaszczowe wlewane jest do ogrzanej formy metalowej i na wewnętrznych jej ściankach, w wyniku szybkiego odebrania ciepła, tworzy się warstwa schłodzonego szkła. Forma jest następnie odwracana w celu wylania środkowej części stopu. Utworzona rura pozostaje w formie. Następnie do tej rury wlewane jest szkło rdzeniowe. Preforma szklana razem z formą metalową jest schładzana i odprężana w piecu [21].



Rys.15. Wytwarzanie preformy ze szkielek fluorkowych metodą odlewania wewnętrznego [21].

Fig.15. Internal casting method of the fluoride glass preform fabrication [21].



Rys .16. Odlewanie rotacyjne preformy ze szkielek fluorkowych [23].

Fig.16. Fluoride glass preform fabrication, rotational casting [23].

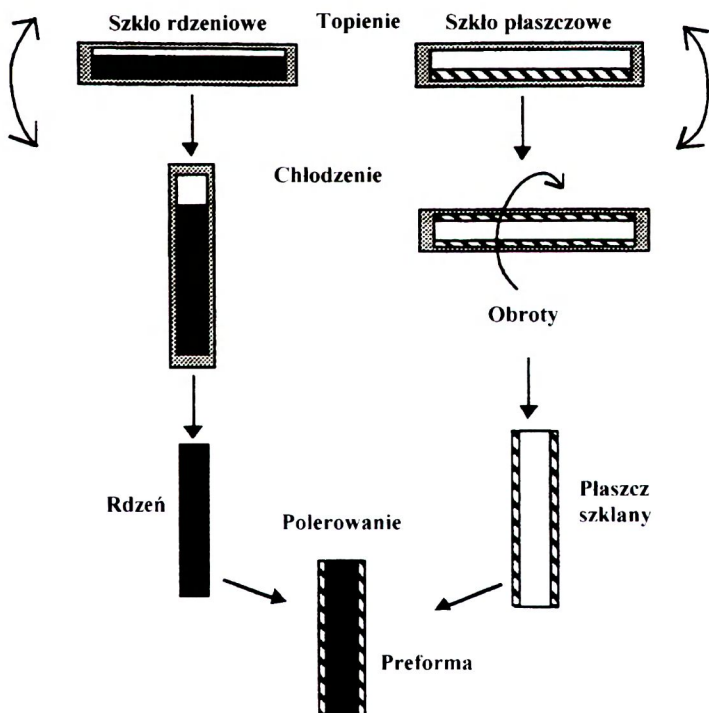
W ITME wdrażany jest sposób oparty na metodzie wypróbowanej w innych układach szkielek do formowania rur przez odlewanie rotacyjne (Rys.16). W tym przypadku forma jest tylko częściowo napełniana stopionym szkłem płaszczowym i następnie przechylana do pozycji poziomej i wirowana, aż do momentu zastygnięcia szkła i uformowania rury. W ten sposób można wytwarzać rury o z góry zadanych proporcjach wymiarowych. Szkło rdzeniowe jest wlewane do rury zwykłym sposobem.

W Pracowni Szkieł ITME, dla umożliwienia realizacji ww. metody odlewania, wewnątrz komory *glove-box* do topienia szkielek fluorkowych umieszczono specjalnie

zaadaptowaną małą tokarkę. W ten sposób również proces odlewania preform może być przeprowadzany w atmosferze ochronnej czystego i suchego azotu. Typową szybkością wirowania jest 5000 obr/min. Masa szklana potrzebuje kilkadziesiąt sekund by zestalić się i utworzyć rurę. Mosiężna forma jest dzielona wzdłuż płaszczyzny symetrii dla ułatwienia wyjmowania gotowej preformy. Otwór w formie ma 10 mm średnicy i 100 mm długości. Po procesie odlewania rdzenia forma jest przenoszona do osobnego pieca odprężalniczego usytuowanego w pobliżu pieca do topienia, ponownie bez kontaktu z atmosferą zewnętrzną. Preforma jest wygrzewana w 260°C przez 0,5 godz. i następnie schładzana do temperatury otoczenia z szybkością max. 0,5°C/min.

Ponieważ podczas procesu odlewania zewnętrzna powierzchnia szkła styka się z metalem formy stwarzającym możliwość zanieczyszczenia, stosuje się kilka sposobów usuwania warstwy zewnętrznej z preformy. Obejmują one zarówno polerowanie mechaniczne jak i polerowanie chemiczne i doprowadzić mogą do poprawy wytrzymałości włókien, jak i ich parametrów optycznych. Przy tym sposobie odlewania często występują problemy związane z tworzeniem się kryształów i pęcherzyków w preformie, szczególnie na granicy rdzeń-płaszcz, jak również w centralnych partiach preformy.

Istnieje odmiana tej metody (Rys.17). Procesy formowania rdzenia i płaszcza szklanego są w niej rozdzielone w czasie.



**Rys.17.** Dwustadiowa metoda wytwarzania preformy rdzeniowo-płaszczowej [23].

**Fig.17.** Two-stage method of the rod-clad preform preparation [23].



## 6. PODSUMOWANIE

W pracy ustalono warunki syntezy szkieł fluorkowych domieszkowanych neodymem i erbem, przeznaczonych do zastosowań laserowych. Jony neodymu i erbu to domieszki najbardziej obiecujące z punktu widzenia zastosowań praktycznych. W przypadku matrycy szklanej typu ZBLAN domieszkowanej neodymem możliwe jest uzyskanie akcji laserowej albo wzmocnienia promieniowania o długości fali 1,06  $\mu\text{m}$ . Erbowe szkło fluorkowe jest idealnym materiałem na systemy laserowe generujące promieniowanie w pobliżu 2,8  $\mu\text{m}$ . Włókno optyczne wykonane z takiego materiału może być generatorem albo wzmacniaczem sygnału optycznego w urządzeniach chirurgicznych. Wzmacniacze 1,55  $\mu\text{m}$  wykonane ze szkła fluorkowego z erbem stają się coraz bardziej popularne z powodu ich korzystnej płaskiej charakterystyki transmisyjnej. Ponadto domieszki te mogą być wykorzystywane do realizacji efektu *up-konwersji* i uzyskiwania akcji laserowej w zakresie widzialnym. Przeprowadzone badania właściwości termicznych, optycznych i spektroskopowych wytworzonych szkieł fluorkowych domieszkowanych  $\text{Nd}^{3+}$  i  $\text{Er}^{3+}$  wskazują na ich dobrą jakość i przydatność do zastosowań laserowych.

Badaniom absorpcji, luminescencji i czasu życia jonów aktywnych na poziomie pobudzonym poddano szkła typu ZBLAN domieszkowane jonami neodymu  $\text{Nd}^{3+}$  w stężeniu 1; 2 i 5% mol i jonami erbu  $\text{Er}^{3+}$  w stężeniu 1 i 2% mol. Z uzyskanych wyników pomiarów luminescencji i czasu życia (Rys.6-7; Tab.1) wynika, że:

- ze zwiększaniem stężenia  $\text{Nd}^{3+}$  w szeregu od 1 do 5 % mol spada intensywność luminescencji i skraca się czas życia fluorescencji. Zmierzone czasy życia są zgodne z danymi literaturowymi. Nie rozeznany pozostał zakres stężeń poniżej 1%;
- ze wzrostem stężenia jonów  $\text{Er}^{3+}$  (z 1% na 2%) intensywność luminescencji szkieł wyraźnie wzrasta. Czas życia pozostaje praktycznie na tym samym poziomie (od 6,5 do 6,7 ms), lecz jest krótszy od podawanego (od 8 do 9 ms) [17, 19]. Za skrócenie czasu życia fluorescencji jonów  $\text{Er}^{3+}$  odpowiedzialne są resztkowe ilości grup  $\text{OH}^-$  w strukturze wytapianych szkieł.

Dla uchwycenia stężenia optymalnego niezbędne jest wykonanie wytopów i przeprowadzenie badań szkieł z zawartością domieszek  $\text{Nd}^{3+}$  i  $\text{Er}^{3+}$  w zakresie niskich stężeń, poniżej 1% mol.

Do wytwarzania włókna optycznego, z rdzeniem z opracowanych szkieł, zastosowano metodę preformy szklano-teflonowej. Uzyskiwane włókno charakteryzuje się jednak dużą kruchością i łamliwością. Pogrubienie ochronnej warstwy teflonowej poprzez zmianę udziału rdzenia w całkowitej średnicy włókna z 6:7 na 3:4 nie doprowadziło do poprawy jego właściwości mechanicznych. Elastyczność włókna jest porównywalna z elastycznością "gołego" włókna, bez płaszcza teflonowego.

Słaba wytrzymałość mechaniczna włókna utrudnia jego preparatykę i wykonanie podstawowych badań (absorpcji, luminescencji, wzmocnienia).

Za słabą wytrzymałość mechaniczną włókna odpowiedzialne były głównie dwa parametry:

- zjawiska krystalizacyjne w szkle,
- brak twardego pokrycia włókna (*hard clad*).

Trwają prace zmierzające do poprawy właściwości mechanicznych włókna poprzez modyfikację procesu jego wyciągania: dobór szkiele rdzenia i płaszczka, zastosowanie dwuwarstwowej preformy całoszklanej, wprowadzenie szklanego lub polimerowego zewnętrznego płaszczka wzmacniającego typu *hard clad*.

*Pracę wykonano w ramach projektu Nr PBZ-023-10 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych*

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Binnemans K., Van Deun R., Gorller-Walrand C., Adam J.L.: Optical properties of Nd<sup>3+</sup>-doped fluorophosphate glasses. *J. Alloys Comp.* 275-277, 1998, 455-460
- [2] Tsuda M., Soga K., Inoue H., Makishima A.: Upconversion mechanism in Er<sup>3+</sup>-doped fluorozirconate glasses under 800 nm excitation. *J. Appl. Physics* 85, 1999, 1, 29-37
- [3] Jędrzejewski K., Stępień R., Szczepański P., Malinowski M. : Opracowanie syntezy szkieł fluorkowych dotowanych jonami metali ziem rzadkich. Warszawa: ITME 1996, Grant nr 8 S 501 044 07
- [4] Tanimura K., Shinn M.D., Silbly W.A., Drexhage M.G., Brown R.N., *Phys.Rev.B.* 30, 1984, 5, 1 Sept., 2429
- [5] Lucas J., Chanhanasinh M., Poulian M., Brun P., Weber M.J., *J.Non-Cryst. Solids* 27, 1978, 273
- [6] Reisfeld R., Greenberg E., Brown R.N., Drexhage M.G., Jorsen C.K., *Chem.Phys.Lett.* 95, 1983, 91
- [7] Reisfeld R., Katz G., Spector N., Jorgensen C.K., Jacoboni C., DePape R., J., *Solid State Chem.* 41, 1982, 253
- [8] Smart R.G., Carter J.N., Tropper A.C., Hanna D.C., Carter S.F., Szebesta D., *Electron. Lett.* 27, 1991, 1123
- [9] Carter J.N., Smart R.G., Tropper A.C., Hanna D.C., Carter S.F., Szebesta D., *IEEE J.Lightwave Techn.* 9, 1991, 1548
- [10] Ohoshi Y., Kanamori K., Kitagawa T., Takahashi S., Snitzer E., *Opt. Lett.* 16, 1991, 1747
- [11] Durteste Y., Monerie M., Allain J.Y., Poignant H., *Electron.Lett.* 27, 1991, 626
- [12] Carter S.F., Szebesta D., Davery S.T., Wyatt R., Brierley M.C., France P.W., *Electron. Lett.* 27, 1991, 628



- [13] Ohishi Y., Kanamori T., Temmyo J., Wada M., Yamada M., Shimizu M., Yoshino K., Hanafusa H., Horiguchi M., Takahashi S., *Electron. Lett.* 27, 1991, 1995
- [14] Miajima Y., Sugawa T., Fukasaku Y., *Electron. Lett.* 27, 1991, 1706
- [15] Ronarch D., Guibert M., Ibrahim H., Monerie M., Poignant H., Tromeur A.: *Electron. Lett.* 27, 1991, 908
- [16] Ohashi M., Shiraki K., *Electron. Lett.* 27, 1991, 2143
- [17] France P.W., Drexhage M.G., Parker J.M., Moore M.W., Wright J.V.: *Fluoride glass optical fibres*. Glasgow: Blackie, 1990
- [18] Percival H.M., Szebesta D., Davey S.T., Swain N.A., King T.A., *Electron.Lett.* 28, 1992, 2231
- [19] Miniscalco W.J.: Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses, pp.19,134, chapter 2 of M. J. F. Digonnet, *Rare earth doped fiber lasers and amplifiers*, New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1993
- [20] France, P.W.; Dunn, P.L.; Reeve, M.H., *Fibre Integ. Opt.* 2, 1979, 267
- [21] Mitachi S., Miyashita T., Kanamori T., *Electron. Lett.* 17, 1981, 591
- [22] Le Neindre L., Le Foulgoc K., Guimond Y., Zhang X.H., Lucas J.: TeX glass fiber with a core-cladding structure, *Proc. of SPIE* 2677
- [23] Tran D.C., Fisher C.F., Sigel G.H. *Electron. Lett.* 18, 1982, 657

## **RARE EARTH IONS DOPED FLUORIDE *ZBLAN* GLASSES AND FIBERS FOR LASER APPLICATIONS**

### **SUMMARY**

The synthesis conditions of fluoride *ZBLAN* type glasses doped with 1, 2 or 5 mol% of Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> ions have been presented in this paper. Glasses were melted in special clean *glove box* type chamber, constructed and built in ITME, in controlled atmosphere of clean and dry nitrogen. Synthesized glasses are characterized with good homogeneity, high degree of clarifying and with negligible tendency to crystallization in softening temperatures. Investigations of spectral properties, luminescence and life time of active ions on excited level in select samples of glasses doped with rare earth ions have been showed their usefulness to laser uses:  $\lambda = 1,06; 1,35 \mu\text{m}$  (Nd<sup>3+</sup>);  $1,55 \mu\text{m}$  (Er<sup>3+</sup>). Multimode fibers with core from active glass coated with FEP Teflon layer were drawn. At present are conducted researches over mastering new technology of two glass layer (core-cladding) preform manufacturing by rotation-casting method and of all-glass optical fibers drawing.