

Управление резонансной длиной волны волоконных брэгговских решеток с использованием резистивного покрытия на основе однослойных углеродных нанотрубок

Ю.Г.Гладуш, О.И.Медведков, С.А.Васильев, Д.С.Копылова, В.Я.Яковлев, А.Г.Насибулин

Показано, что резистивное тонкопленочное покрытие на основе однослойных углеродных нанотрубок, нанесенное на боковую поверхность волоконного световода, позволяет осуществлять равномерный нагрев световода до температуры $\sim 400^\circ\text{C}$ без повреждения целостности покрытия. На примере волоконных брэгговских решеток (ВБР) исследованы эффективность тепловой перестройки резонансной длины волны и частотные характеристики, достижимые при использовании такого покрытия. В частности, указано на возможность перестройки резонансной длины волны ВБР на 3.2 нм с эффективностью 8.7 нм/Вт при постоянной времени ~ 0.4 с.

Ключевые слова: волоконный световод, волоконные брэгговские решетки, однослойные углеродные нанотрубки.

1. Введение

Волоконные брэгговские решетки (ВБР) успешно используются во многих приложениях оптики и оптоэлектроники. Обладая уникальными спектральными характеристиками, такие решетки применяются в качестве зеркал для формирования резонаторов волоконных лазеров и конвертеров оптического излучения, для стабилизации длины волны излучения полупроводниковых лазеров [1], в качестве узкополосных фильтров и компенсаторов дисперсии в системах волоконно-оптической связи [2], чувствительных элементов волоконно-оптических датчиков различного назначения [3], а также для других целей.

Резонансная длина волны ВБР, записанной в одномодовом волоконном световоде (ВС), определяется условием фазового синхронизма $\lambda_{\text{ВБР}} = 2n_{\text{эф}}\Lambda$ ($n_{\text{эф}}$ – эффективный показатель преломления основной моды ВС, Λ – период ВБР). Контролируемая прецизионная перестройка резонансной длины волны ВБР, требуемая для перестройки частоты генерации лазерных источников, в волоконных датчиках, оптических модуляторах, переключателях и затворах, обычно производится с использованием продольной деформации участка световода, содержащего ВБР [4], либо при изменении его температуры [5]. При деформации световода изменение $\lambda_{\text{ВБР}}$ происходит главным образом за счет изменения периода решетки Λ , тогда как изменение температуры в основном изменяет $n_{\text{эф}}$ [6].

Ю.Г.Гладуш. Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Москва, Троицк, ул. Физическая, 5; e-mail: Y.Gladush@skoltech.ru

О.И.Медведков, С.А.Васильев. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: medoi@fo.gpi.ru

Д.С.Копылова, В.Я.Яковлев. Сколковский институт науки и технологий, Россия, 143026 Москва, ул. Нобеля, 3

А.Г.Насибулин. Сколковский институт науки и технологий, Россия, 143026 Москва, ул. Нобеля, 3; Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Россия, 195251 С.-Петербург, ул. Политехническая, 29; Department of Applied Physics, Aalto University School of Science, P. O. Box 15100, FI-00076, Espoo, Finland

Поступила в редакцию 28 июля 2016 г., после доработки – 17 сентября 2016 г.

Продольная деформация ВС обеспечивала перестройку $\lambda_{\text{ВБР}}$ на несколько десятков нанометров без существенного изменения формы спектра ВБР за время ~ 1 мс [4]. При нагреве ВБР, который реализуется с помощью тонкопленочных резистивных покрытий, диапазон перестройки резонансной длины волны не столь велик, однако в этом случае ВС находится в недеформированном состоянии, и не требуется его надежная фиксация в деформирующей системе. Так, в работе [5] был продемонстрирован сдвиг $\lambda_{\text{ВБР}}$ на 2.15 нм с эффективностью 4.1 нм/Вт при резистивном нагревании кварцевого ВС, покрытого тонким слоем платины. Высокая эффективность перестройки (13.4 нм/Вт) достигалась за счет использования ВС на основе полиметилметакрилата (РММА), обладающего более сильной температурной зависимостью показателя преломления [7].

В настоящее время широко известно о применении пленок на основе однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ), нанесенных на торец ВС, в качестве насыщающихся поглотителей для управления параметрами излучения волоконных лазеров [8]. Нанесение покрытия на основе ОУНТ на боковую поверхность длиннопериодной волоконной решетки (ДПВР) позволяет существенно увеличить чувствительность резонансной длины волны решеток этого типа к изменению показателя преломления внешней среды [9].

В настоящей работе исследована возможность управления резонансной длиной волны ВБР при использовании резистивного нагревания пленки на основе ОУНТ, нанесенных на боковую поверхность ВС в области ВБР.

2. Экспериментальные образцы и измерительное оборудование

Волоконные брэгговские решетки были записаны в стандартном телекоммуникационном световоде SMF-28е УФ излучением (244 нм) второй гармоники Ar^+ -лазера с использованием системы записи на основе интерферометра Ллойда [10]. Для повышения фоточувствительности световод предварительно подвергался низкотемпературной водородной обработке в камере с давлением ~ 100 атм при температуре 90°C в течение 20 ч. Оставшийся в сетке

стекла после записи ВБР молекулярный водород выводился из ВС при аналогичной тепловой обработке.

Резонансная длина волны ВБР находилась в области 1.55 мкм. Решетки (длиной ~ 4 мм) имели высокий ($\sim 99\%$) коэффициент отражения, при этом спектральная ширина максимума (FWHM) составляла ~ 0.5 нм.

Перед записью ВБР защитное полимерное покрытие удалялось с участка ВС длиной ~ 10 мм механическим способом. На этот участок после записи решетки наносилось покрытие, состоящее из нескольких десятков слоев, содержащих ОУНТ. Углеродные нанотрубки этого покрытия были синтезированы аэрозольным методом химического осаждения из газовой фазы, проходящего при термическом разложении паров ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в атмосфере монооксида углерода (СО) [11]. Полученные таким методом ОУНТ собирались на целлюлозном фильтре, расположенном на выходе из реактора [12, 13]. Толщина сформированных на поверхности фильтра пленок, содержащих расположенные произвольным образом ОУНТ, определяется временем сбора и в нашем случае составляла ~ 40 нм (это значение получено на основе анализа прозрачности пленки на длине волны 550 нм [14]). Исходные пленки обладают высокой проводимостью, которая не меняется при их сгибании и растяжении, что существенно при нанесении пленки на искривленную поверхность. Полученные пленки переносились с поверхности фильтра на боковую поверхность оголенного участка ВС, содержащего ВБР, следующим образом: пленка на фильтре прижималась и прилипала к световоду, а затем наматывалась на него (40 – 50 оборотов).

Для улучшения проводящих свойств нанесенного покрытия участок ВС с покрытием погружался в раствор хлорида золота (15 мол.%) в этаноле и выдерживался в течение 2 мин при температуре раствора 70°C [15, 16]. Такой способ легирования обеспечивает после просушивания покрытия уменьшение его электрического сопротивления примерно в 10 раз по сравнению с исходным значением, а именно до 30 – 40 Ом при длине покрытия 15 – 20 мм (величина электрического сопротивления покрытия определяется количеством слоев пленки и концентрацией хлорида золота и может варьироваться от образца к образцу).

На рис.1 приведено изображение участка боковой поверхности ВС с нанесенным покрытием из ОУНТ, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа. Анализ данных изображений показал, что покрытие имеет высокую степень однородности вдоль оси световода (отсутствуют складки и другие виды неоднородностей), а его толщина составляет ~ 2.2 мкм.

Измерение электрического сопротивления покрытия в зависимости от его длины, выполненное четырехконтактным методом при использовании зондовой станции MPI TS150 и мультиметра Keysight 34410A, также подтвердило пространственную однородность покрытия. Как видно на рис.2, полученная в эксперименте зависимость хорошо аппроксимируется прямой линией с наклоном 1.3 Ом/мм.

Для крепления электродов к поверхности покрытия из ОУНТ использовалась электропроводная эпоксидная смола CW2400, причем для большей однородности распределения температуры на участке световода с ВБР электроды были удалены от краев решетки примерно на 5 мм.

Для стационарного нагрева покрытия применялся источник постоянного тока Tektronix PWS4305, а для пода-

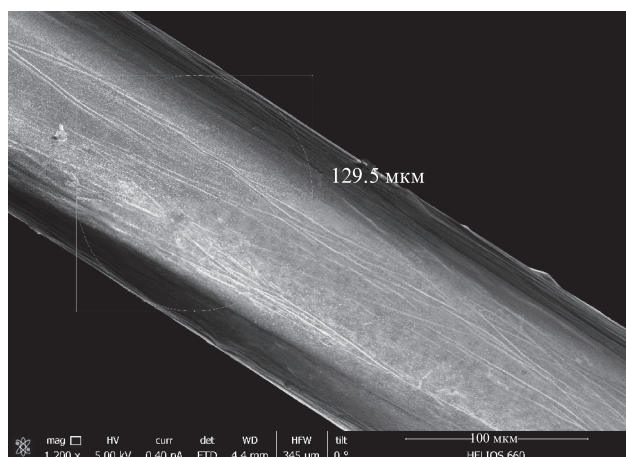


Рис.1. Изображение волоконного световода, покрытого пленкой на основе ОУНТ, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа.

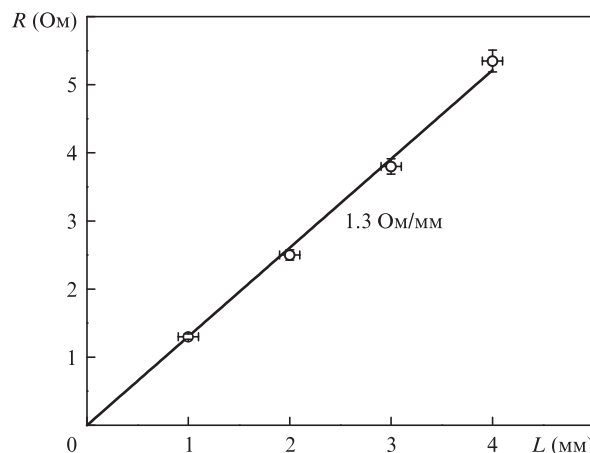


Рис.2. Электрическое сопротивление пленки, измеренное четырехконтактным методом, в зависимости от расстояния между внутренними зондами.

чи переменного тока – генератор электрических сигналов Tektronix AFG3101C. Измерение спектров отражения/пропускания ВБР проводилось с помощью суперлюминесцентного волоконного эрбиевого источника и спектроанализатора ANDO-6317B, имеющего спектральное разрешение 0.01 нм. При изучении нестационарных процессов использовался ВБР-интеррогатор УРМ FIU-44-1.55-40-Ег, который позволяет измерять положение резонансной длины волны ВБР с частотой 1 кГц и точностью не хуже 1 пм. Измерения выполнялись при нормальных условиях, причем участок световода в недеформированном состоянии фиксировался зажимами, расположенными вне области покрытия.

3. Результаты измерений

Приведенные ниже результаты были получены для решетки с покрытием на основе ОУНТ, длина которого (расстояние между электродами) $L = 20$ мм. Электрическое сопротивление покрытия в исследованном образце при комнатной температуре составляло 37 Ом. Участок световода с ВБР предварительно нагревался в течение нескольких минут до температуры $\sim 400^\circ\text{C}$ (нагрев осуществлялся с помощью нанесенного покрытия) с тем, чтобы «отжечь» наименее термостойкую часть фотоиндуциро-

ванного показателя преломления в сердцевине ВС и тем самым обеспечить неизменность величины фотоиндуцированного показателя преломления при меньших температурах [10].

На рис.3,а показаны спектры пропускания ВБР с покрытием из ОУНТ, измеренные при различных приложенных напряжениях. Как видно из рисунка, резистивный нагрев покрытия приводит к смещению резонансной длины волны ВБР без значительного изменения самого спектра решетки. В наших экспериментах воспроизводимый сдвиг λ_{BG} достигал 3.2 нм при напряжении 4.5 В, что с учетом температурной чувствительности резонансной длины волны ВБР $d\lambda_{BG}/dT \sim 10$ пм/°С [6] соответствует нагреву ВС до температуры ~ 350 °С. Отметим, что даже при столь высокой температуре форма спектра ВБР не изменилась (см. рис.3,а). Это свидетельствует не только о хорошей однородности полученного покрытия из ОУНТ, но также о том, что его свойства остаются неизменными при значительном нагреве. Изгиб волокна не приводит к нарушению целостности покрытия и не влияет на однородность нагрева.

При увеличении температуры электрическое сопротивление покрытия линейно возрастало с коэффициентом 0.05 Ом/К, что следует из сопоставления значений напряжения и силы тока, подводимых к покрытию, и температуры, измеренной по спектральному смещению резонансной длины волны $\Delta\lambda_{BG}$. Более подробно температур-

ная зависимость электрического сопротивления слоев ОУНТ исследована в [17].

Приведенная на рис.3,б экспериментальная зависимость $\Delta\lambda_{BG}$ от подводимой к покрытию электрической мощности линейна в рассматриваемом диапазоне и характеризуется углом наклона 8.7 нм/Вт, что соответствует эффективности перестройки резонансной линии ВБР единичной длины $\Delta\lambda_{BG}/P = 4.3$ нм·см·Вт⁻¹. На правой оси этого рисунка приведены оценочные значения изменения температуры ΔT покрытого ОУНТ участка световода, полученные на основании температурной чувствительности λ_{BG} . Видно, что для нагрева ВС на 150°С достаточно 0.2 Вт электрической мощности, а это примерно соответствует значению, приведенному в [18] для такого нагрева, выполненного с использованием резистивного металлического покрытия, если принять, что длина покрытия в [18] в четыре раза больше.

Основным механизмом охлаждения участка ВС в нашем случае является конвекционный и радиационный отвод тепла с поверхности световода. Величину теплоотвода обычно характеризуют не зависящим от температуры коэффициентом теплоотдачи на единицу длины световода H [19, 20]. С учетом этого уравнение теплового баланса участка ВС может быть записано в следующем виде [19]:

$$C \frac{d(\Delta T)}{dt} = P(t) - H\Delta T, \quad (1)$$

где ΔT – разность температур световода и окружающей среды; C – теплоемкость участка ВС единичной длины (теплоемкость покрытия можно считать пренебрежимо малой по сравнению с теплоемкостью световода); $P(t)$ – подводимая к покрытию электрическая мощность, отнесенная к единице его длины. Отметим, что в приведенном уравнении обычно пренебрегают отводом тепла через торцы ВС, который, тем не менее, может быть существенным при достаточно малой длине покрытия. Заметим также, что время установления постоянной температуры по радиусу световода при его диаметре 125 мкм достаточно мало (~ 1 мс), поэтому в уравнении (1) предполагается, что весь объем световода находится при температуре покрытия.

Рассмотрим общее решение уравнения (1) для переменного напряжения $U(t) = U_0 \sin(\omega t + \varphi/2)$, подведенного к покрытию при $t > 0$, то есть для электрической мощности:

$$P(t) = 0 \quad (t \leq 0), \quad (2)$$

$$P(t) = \frac{P_0}{2} [1 - \cos(2\omega t + \varphi)] \quad (t > 0).$$

Это решение при $t > 0$ имеет вид

$$\Delta T(t) = \frac{P_0}{2H} \left\{ 1 - \frac{4\omega^2 \tau^2}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \exp(-t/\tau) - \frac{1}{\sqrt{1 + 4\omega^2 \tau^2}} \cos[2\omega t + \varphi - \arctan(2\omega\tau)] \right\}, \quad (3)$$

где $\tau = C/H$ – постоянная времени процессов нагрева и остывания участка ВС с покрытием.

Такой вид заданной нами зависимости $P(t)$ позволяет получить из выражения (3) простые решения для рассмотренных ниже случаев нагрева световода. В частности,

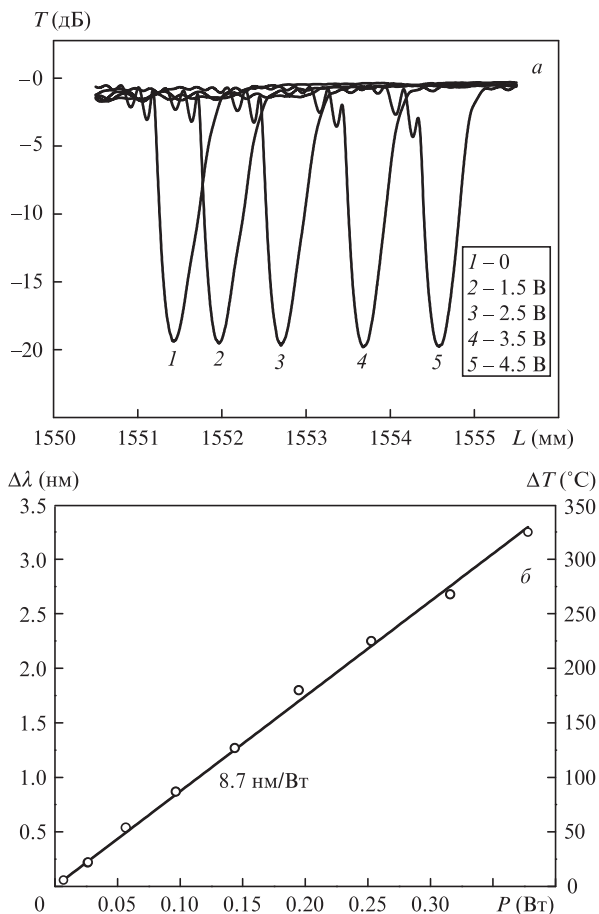


Рис.3. Спектры пропускания ВБР, измеренные при различных значениях постоянного напряжения, подведенного к покрытию на основе ОУНТ (а), а также смещение резонансной длины волны ВБР и изменение температуры ВБР в зависимости от выделяемой в пленке электрической мощности (б).

решение для стационарного нагрева ВС следует из (3) при условиях $\omega = 0, \varphi = \pi$:

$$\Delta T = P_0/H. \tag{4}$$

Таким образом, при стационарном нагреве температура ВС линейно зависит от подводимой электрической мощности, что хорошо согласуется с приведенной на рис.3,б зависимостью. Определенное по наклону прямой значение коэффициента теплоотдачи с поверхности покрытого ОУНТ световода H составило $0.05 \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, что совпадает со значением, полученным в [18] для световода с металлическим покрытием.

При резком изменении мощности нагрева (увеличении мощности от 0 до $P_0/2$) решение (3) при условии $\omega \rightarrow \infty$ дает

$$\Delta T(t) = \frac{P_0}{2H} [1 - \exp(-t/\tau)]. \tag{5}$$

Постоянная времени τ была измерена путем подачи на пленку прямоугольного импульса напряжения с длительностью 15 с и амплитудой 0.6 В. Зависимость $\Delta \lambda_{\text{ВГ}}$ от времени, измеренная в этом эксперименте, приведена на рис.4. Передний и задний фронты этой зависимости хорошо описываются экспоненциальной функцией вида $1 - \exp(-t/\tau)$, причем значение τ в обоих случаях равно 0.46 с, что хорошо согласуется с полученным нами значением и результатом работы [18], но несколько превышает значение, полученное в работе [20] ($\tau = 0.25$ с).

Частотная характеристика отклика ВБР на гармонический электрический сигнал определяется третьим членом правой части формулы (3). Амплитуда изменения резонансной длины волны ВБР имеет вид

$$A = \frac{P_0}{2H} \frac{1}{\sqrt{1 + 4\omega^2\tau^2}} \frac{d\lambda_{\text{ВГ}}}{dT}. \tag{6}$$

На рис.5,а приведена зависимость сдвига резонансной длины волны ВБР при последовательном дискретном увеличении частоты модуляции напряжения $f = \omega/2\pi$ в диапазоне 0.01–10 Гц и неизменной амплитуде модуляции напряжения $U_0 = 3.6$ В. Как следует из рисунка, при низких частотах модуляции ($f \leq 0.05$ Гц) световод успевает

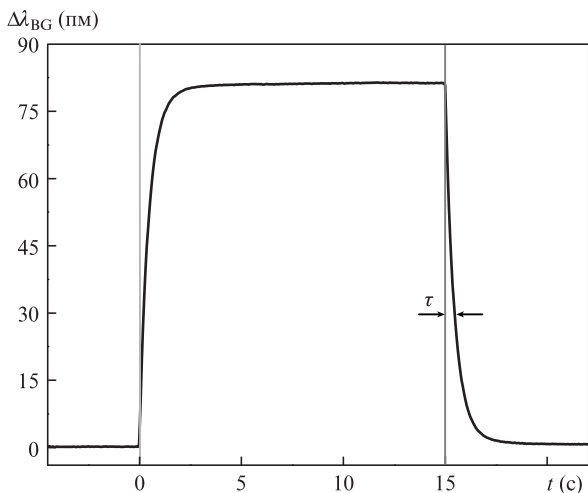


Рис.4. Смещение резонансной длины волны ВБР при подаче электрического импульса прямоугольной формы.

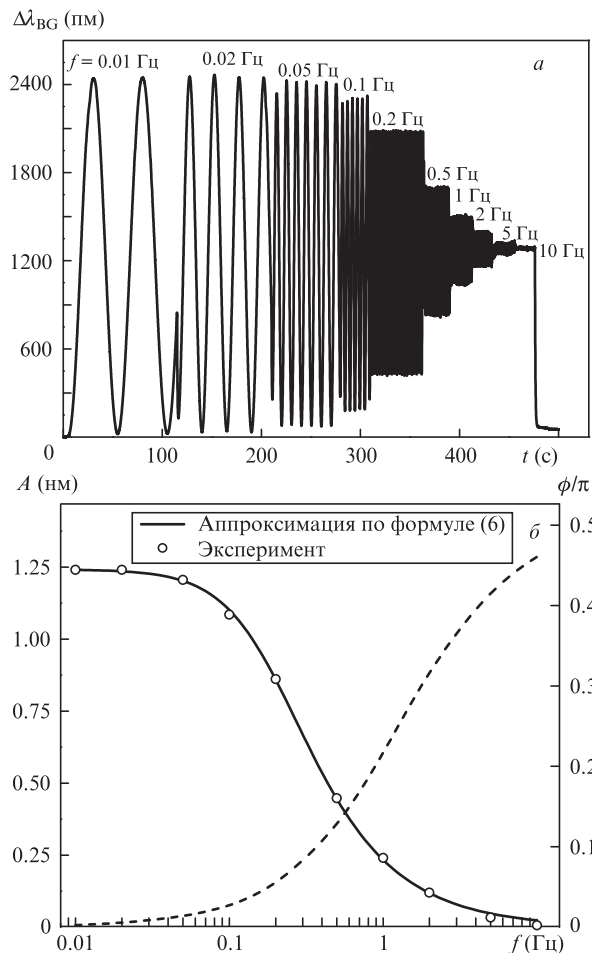


Рис.5. Смещение резонансной длины волны ВБР при дискретной подаче гармонического напряжения разных частот (а), а также зависимость амплитуды и фазы модуляции $\Delta \lambda_{\text{ВГ}}$ от частоты (б).

прогреться до температуры, соответствующей стационарному нагреву, в то время как при более высоких частотах происходит уменьшение амплитуды модуляции температуры и, соответственно, резонансной длины волны ВБР. На частоте $f \approx 0.3$ Гц амплитуда модуляции уменьшается в два раза, а на частоте $f \approx 10$ Гц модуляция становится практически незаметной. Отметим, что средняя величина смещения $\lambda_{\text{ВГ}}$ определяется средней мощностью, выделяющейся в покрытии, не зависит от частоты модуляции напряжения и равна половине от стационарного значения.

Измеренная зависимость амплитуды перестройки A от частоты модуляции f представлена символами на рис.5,б. Здесь же приведена расчетная зависимость (сплошная кривая), полученная путем аппроксимации экспериментальных данных с использованием уравнения (6). Наилучшее согласие этих зависимостей наблюдается при постоянной времени $\tau = 0.41$ с.

Фазовая задержка отклика ВБР на поданный гармонический электрический сигнал $\varphi = \arctan(2\omega\tau)$ (см. (3)) возрастает при увеличении частоты, стремясь к $\pi/2$ на высоких частотах модуляции (рис.5,б; штриховая кривая).

4. Заключение

В работе исследовались характеристики покрытия на основе однослойных углеродных нанотрубок, нанесенного на боковую поверхность волоконного световода мето-

дом сухого переноса. Показано, что предложенный способ нанесения покрытия из слоя нанотрубок, полученных на фильтре методом химического осаждения из газовой фазы, обеспечивает высокую однородность электрических и термических свойств покрытия по длине световода и позволяет осуществлять контролируемое изменение температуры световода в широком диапазоне путем резистивного нагрева покрытия. Отметим, что предложенный способ нанесения покрытия из нанотрубок на поверхность волоконного световода является достаточно простым, так как не требует использования специального технологического оборудования.

Покрытие на основе ОУНТ, нанесенное на участок световода, содержащего ВБР, позволило, изменяя подводимую электрическую мощность перестраивать резонансную длину волны решетки на более чем 3 нм с эффективностью 8.7 нм/Вт.

Полученные результаты показывают, что предложенный вариант покрытия ВС является альтернативой резистивным металлическим покрытиям и может быть использован не только для перестройки резонансной длины волны ВБР, но и для управления (стабилизации) фазой волны в волоконных интерферометрах и фазовых модуляторах в тех случаях, когда желаемое время изменения фазы превышает 100 мс.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № RFMEFI58114X0006).

1. Archambault J.L., Grubb S.G. *J. Lightwave Technol.*, **15** (8), 1378 (1997).
2. Giles C.R. *J. Lightwave Technol.*, **15** (8), 1391 (1997).
3. Cusano A., Cutolo A., Albert J. (Eds.). *Fiber Bragg Grating Sensors: Recent Advancements, Industrial Applications and Market Exploitation* (Beijing: Bentham Sci. Publ., 2011).
4. Iocco A., Limberger H.G., Salathe R.P., Everall L.A., Chisholm K.E., Williams J.A., Bennion I. *J. Lightwave Technol.*, **17** (7), 1217 (1999).
5. Limberger H.G., Ky N.H., Costantini D.M., Salathé R.P., Muller C.A., Fox G.R. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **10** (3), 361 (1998).
6. Kersey A.D., Davis M.A., Patrick H.J., LeBlanc M., Koo K.P., Askins C.G., Putnam N.A., Friebele E.J. *J. Lightwave Technol.*, **15** (8), 1442 (1997).
7. Kalli K., Dobb H.L., Webb D.J., Carroll K., Komodromos M., Themistos C., Peng G.D., Fang Q., Boyd I.W. *Opt. Lett.*, **32** (3), 214 (2007).
8. Solodyankin M.A., Obraztsova E.D., Lobach A.S., Chernov A.I., Tausenev A.V., Konov V.I., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **33** (12), 1336 (2008).
9. Tan Y.C., Ji W.B., Mamidala V., Chow K.K., Tjin S.C. *Sensors and Actuators B*, **196**, 260 (2014).
10. Васильев С.А., Медведков О.И., Королев И.Г., Божков А.С., Курков А.С., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **35** (12), 1085 (2005).
11. Moisala A., Nasibulin A.G., Brown D.P., Jiang H., Khriachtchev L., Kauppinen E.I. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 4393 (2006).
12. Kaskela A., Nasibulin A.G., Zavodchikova M., Aitchison B., Papadimitratos A., Tian Y., Zhu Z., Jiang H., Brown D.P., Zakhidov A., Kauppinen E.I. *Nano Lett.*, **10**, 4349 (2010).
13. Nasibulin A.G., Kaskela A.O., Mustonen K., Anisimov A.S., Ruiz V., Kivito S., Rackauskas S., Timmermans M.Y., Pudas M., Aitchison B., Kauppinen M., Brown D.P., Okhotnikov O.G., Kauppinen E.I. *ACS Nano*, **5**, 3214 (2011).
14. Mikheev G.M., Nasibulin A.G., Zonov R.G., Kaskela A., Kauppinen E. I. *Nano Lett.*, **12**, 77 (2012).
15. Kim S.M., Kim K.K., Jo Y.W., Park M.H., Chae S.J., Duong D.L., Yang C.W., Kong J., Lee Y.H. *ACS Nano*, **5** (2), 1236 (2011).
16. Gorkina A.L., Tsapenko A.P., Gilshteyn E.P., Koltsova T.S., Larionova T.V., Talyzin A., Anisimov A.S., Anoshkin I.V., Kauppinen E.I., Tolochko O.V., Nasibulin A.G. *Carbon*, **100**, 501 (2016).
17. Копылова Д.С., Болдырев Н.Ю., Яковлев В.Я., Гладуш Ю.Г., Насибулин А.Г., в печати (2016).
18. Costantini D.M., Muller C.A.P., Vasiliev S.A., Limberger H.G., Salathe R.P. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **11** (11), 1458 (1999).
19. Petuchowski S.J., Sigel G.H., Giallorenzi T.G. *Electron. Lett.*, **18** (19), 814 (1982).
20. White B., Davis J., Bobb L., Krumboltz H., Larson D. *J. Lightwave Technol.*, **5** (9), 1169 (1987).