

Кварцевые волоконные световоды, активированные нанокристаллами $YAG:Nd^{3+}$

С.К.Евстропьев, В.А.Асеев, В.В.Демидов, Н.К.Кузьменко, А.С.Матросова, А.В.Хохлов, А.В.Комаров, К.В.Дукельский, Н.В.Никоноров, К.В.Орешкина

Приведены данные о разработке полимерно-солевого метода формирования кристаллов алюмоиттриевого граната, легированного ионами неодима ($YAG:Nd$), внутри каналов преформы микроструктурированного световода на основе чистого кварцевого стекла. Кристаллы получены пропиткой каналов водными растворами термически разлагаемых солей (нитрата иттрия, нитрата алюминия, хлорида неодима) и органического полимера с последующей сушкой и термообработкой при температуре 1100 °С. Подготовленная композитная структура перетягивалась в световод при температуре 2000 °С. С использованием рентгенофазового анализа установлено наличие в матрице кварцевого стекла световода ориентированных кристаллов $YAG:Nd$ размером от 25 до 37 нм. Измерения спектральной зависимости оптических потерь в световоде показали наличие характерных для ионов Nd^{3+} полос поглощения оптического сигнала. Форма спектров люминесценции нанокристаллов характерна для $YAG:Nd$ с пиком излучения на длине волны 1064 нм.

Ключевые слова: кварцевое стекло, волоконный световод, микроструктурированный световод, алюмоиттриевый гранат, неодим, нанокристалл, люминесценция.

1. Введение

Лазеры и усилители, в качестве активной среды которых используются легированные ионами редкоземельных металлов кварцевые волоконные световоды (КВС), находят широкое практическое применение и являются объектом интенсивных исследований [1–3]. Однако, несмотря на значительные достижения в технологии получения кварцевого стекла, создание активных матриц с ионами редкоземельных металлов, обладающих высокими люминесцентными характеристиками, остается востребованной задачей.

С.К.Евстропьев. Университет ИТМО, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверкский просп., 49; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013 С.-Петербург, Московский просп., 26; Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5

В.А.Асеев, Н.К.Кузьменко, Н.В.Никоноров, К.В.Орешкина. Университет ИТМО, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверкский просп., 49

В.В.Демидов. Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5; АО «НПО ГОИ им. С.И.Вавилова», Россия, 192171 С.-Петербург, ул. Бабушкина, 36, корп. 1; e-mail: demidov@goi.ru

А.С.Матросова. Университет ИТМО, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверкский просп., 49; Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5; АО «НПО ГОИ им. С.И.Вавилова», Россия, 192171 С.-Петербург, ул. Бабушкина, 36, корп. 1

А.В.Хохлов, А.В.Комаров. АО «НПО ГОИ им. С.И.Вавилова», Россия, 192171 С.-Петербург, ул. Бабушкина, 36, корп. 1

К.В.Дукельский. Университет ИТМО, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверкский просп., 49; АО «НПО ГОИ им. С.И.Вавилова», Россия, 192171 С.-Петербург, ул. Бабушкина, 36, корп. 1; Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А.Бонч-Бруевича, Россия, 193232 С.-Петербург, просп. Большевиков, 22, корп. 1

Поступила в редакцию 18 октября 2019 г., после доработки – 29 октября 2019 г.

Традиционные методы изготовления активных КВС базируются на химическом осаждении из газовой фазы при совместном легировании кварцевого стекла редкоземельными элементами и различными модификаторами (Al_2O_3 , P_2O_5 и др.) [4, 5]. К основному недостатку такого подхода относят отсутствие возможности достижения предельной концентрации активатора в составе стекла сердцевины из-за низкой растворимости редкоземельных ионов в кварцевом стекле по сравнению с лазерными кристаллами, даже в присутствии модификаторов.

Внесение лазерных кристаллов с высокой концентрацией редкоземельных элементов в сердцевину КВС допустимо только в виде наночастиц, что позволяет избежать чрезмерных потерь на рассеяние на оптических неоднородностях. При этом из-за потенциально высокой концентрации активатора в составе стекла сердцевины рабочие длины КВС могут составлять десятки и даже единицы сантиметров, поэтому уровень допустимых оптических потерь может повышаться вплоть до 10 дБ/м. Вместе с тем для достижения приемлемого уровня оптических потерь требуются равномерное внесение наночастиц в материал сердцевины в процессе получения преформы и подбор таких режимов синтеза, которые исключают их модификацию или растворение в кварцевом стекле в процессе вытягивания КВС, что является крайне сложной технологической задачей.

Одно из решений указанных проблем было найдено в методе прямого внесения наночастиц с высокой концентрацией активатора в стекло сердцевины, суть которого заключается в одновременном нанесении на поверхность опорной трубы из кварцевого стекла частиц аморфного диоксида кремния и наноразмерных частиц активатора в жидкой фазе [1, 6]. Этот подход позволяет заметно повысить концентрацию редкоземельных элементов в сердцевине КВС, снизить эффект кластеризации, использовать большее количество активаторов.

В то же время описанные методы отличаются чрезмерным расходом материалов, сложностью и трудоемкостью

процесса. В качестве альтернативы был предложен технологически более простой способ изготовления активных КВС, основанный на модификации кварцевого стекла с помощью нанокристаллических включений, имеющих в своем составе ионы редкоземельных металлов [7]. Такой подход предполагает разделение на нанофазы материала сердцевины определенного химического состава с последующим формированием нанокристаллов в процессе термообработки преформы или уже вытянутого КВС. В настоящей работе использовался именно такой подход.

Известно, что расположение ионов неодима (Nd^{3+}) в матрице алюмоиттриевого граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) обеспечивает превосходные спектрально-люминесцентные свойства [2], благодаря чему этот лазерный материал получил широкое применение на практике. Однако ни одна из существующих технологий не позволяет модифицировать кварцевое стекло кристаллами $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ с необходимой степенью воспроизводимости. По этой причине разработка КВС, активированных кристаллами $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$, представляет собой актуальную проблему, решение которой имеет важное значение для развития отрасли мощных волоконных лазеров и усилителей.

Цель настоящего исследования заключалась в разработке прототипа активного КВС, в матрицу которого введены высоколюминесцентные нанокристаллы $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$, и характеристики его свойств. Основная идея состояла в использовании преформ микроструктурированных КВС, содержащих в каналах предварительно выращенные нанокристаллы малого размера.

2. Экспериментальная часть

Технологический процесс получения оптических элементов включал ряд последовательных операций:

- 1) приготовление однородного пленкообразующего раствора, обладающего высокой адгезией с поверхностью кварцевого стекла;
- 2) пропитка каналов предварительно подготовленной преформы микроструктурированного КВС при комнатной температуре;
- 3) сушка и прокаливание пропитанных раствором преформ при температуре 1000–1100 °С;
- 4) перетягивание преформ в КВС при температуре 2000–2100 °С.

Способ изготовления преформ микроструктурированных КВС подробно описан в работе [8]. В опорной трубе из кварцевого стекла с внутренним диаметром 17 мм и толщиной стенки 2 мм ручным способом собиралась гексагональная система из кварцевых капилляров диаметром 1.85 мм. Центральный капилляр заменялся на микроштабик аналогичного размера для формирования световедущей сердцевины. Опорная труба, капилляры и микроштабик были изготовлены из высокочистого синтетического кварцевого стекла с содержанием гидроксильных групп менее 1 ppm. Полученная структура перетягивалась в преформу микроструктурированного КВС диаметром 3.5 мм, при этом имеющиеся в исходной сборке промежутки между капиллярами заплывались. На рис. 1 приведены изображения поперечного сечения преформы для формирования внутри каналов покрытий на основе нанокристаллов $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ и вытянутого из нее микроструктурированного КВС с нанокристаллическими включениями.

Для формирования покрытий на основе нанокристаллов $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ в каналах преформы микроструктуриро-

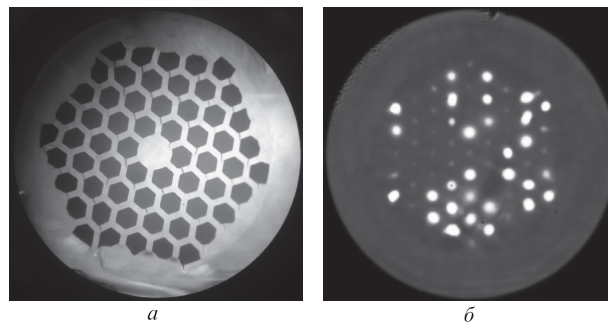


Рис. 1. Изображения поперечного сечения преформы для заполнения каналов покрытиями на основе нанокристаллов $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ (а) и вытянутого из нее при температуре 2000 °С микроструктурированного КВС диаметром 120 мкм с нанокристаллическими включениями (б).

ванного КВС применялся жидкостный полимерно-солевой метод, базирующийся на использовании растворов термически разлагаемых солей металлов и растворимого органического полимера [9]. В качестве прекурсоров для изготовления покрытий были выбраны водные растворы $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, NdCl_3 и поливинилпирролидона. Заданные количества этих компонентов интенсивно смешивались в течение 30 мин в условиях комнатной температуры до получения однородных и прозрачных пленкообразующих смесей. Каналы преформы заполнялись полученными смесями также при комнатной температуре. После сушки в естественных условиях в течение 24 ч преформу подвергали термической обработке в электрической печи при температуре 1100 °С в течение 2 ч.

Дополнительно для проведения сравнительного анализа были подготовлены пластины из кварцевого стекла с нанесенным тонким слоем пленкообразующего раствора, а также нанопорошки, полученные измельчением объемного композитного материала на основе пленкообразующего раствора. Указанные образцы были подвергнуты сушке при температуре 70 °С в течение 24 ч и термической обработке в электрической печи при температуре 1100 °С в течение 2 ч.

Состав кристаллической фазы определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV. Для оценки размеров отдельных кристаллов использовался метод Дебая–Шеррера. Люминесцентные характеристики материалов исследовались на экспериментальной установке, имеющей в своем составе твердотельный $\text{YAG}:\text{Nd}$ -лазер (длина волны 532 нм, длительность импульса 10 нс) и фотоприемник ID-441 (Acton Research Corporation). Для измерения времени затухания люминесценции фотоприемник был подключен к осциллографу Infinium HP54830 (Agilent Technologies).

3. Обсуждение результатов

Результаты рентгенофазового анализа нанопорошков и нанесенных на пластины из кварцевого стекла покрытий, полученных на основе растворов с концентрацией неодима 0.2 мол.%, приведены на рис. 2. Полученные результаты свидетельствуют о формировании в структуре исследуемых материалов кристаллов алюмоиттриевого граната и наглядно демонстрируют изменения, вызванные термической обработкой. Нагрев исследуемых материалов до температуры 550 °С приводит к полному разложению поливинилпирролидона и неорганических солей.

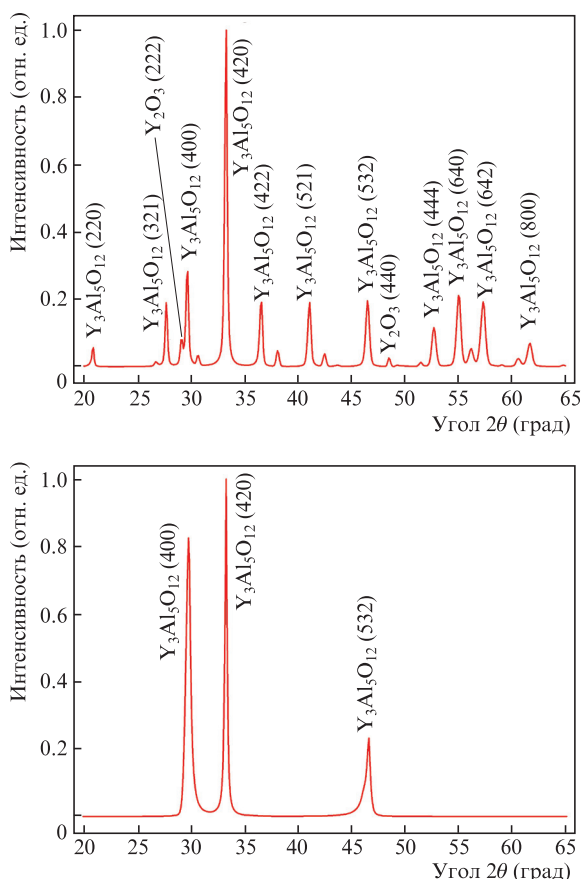


Рис.2. Результаты рентгенофазового анализа нанопорошков (а) и покрытий на пластинах из кварцевого стекла (б), полученных после обработки при температуре 1100 °С материалов на основе YAG: Nd³⁺ с концентрацией неодима 0.2 мол. %.

Последующее увеличение температуры до 1000–1100 °С обеспечивает условия для формирования нанокристаллов YAG: Nd³⁺. Число пиков в дифрактограмме нанопорошков значительно превышает число пиков в дифрактограмме покрытий, нанесенных на пластины из кварцевого стекла. По-видимому, это является следствием снижения эффективности процесса кристаллизации при взаимодействии нанокристаллов YAG: Nd³⁺ с поверхностью кварцевого стекла. Вдобавок, кроме пиков, характерных для кристаллов Y₃Al₅O₁₂, в дифрактограмме нанопорошков присутствуют дополнительные пики, характерные для кубических кристаллов Y₂O₃.

На основании результатов рентгенофазового анализа был проведен расчет среднего размера кристаллов YAG: Nd³⁺. Данные расчета представлены в табл. 1.

На рис.3 показано наличие ориентированных нанокристаллов YAG: Nd³⁺ в составе вытянутого КВС. Это свидетельствует о том, что нанокристаллы, предварительно

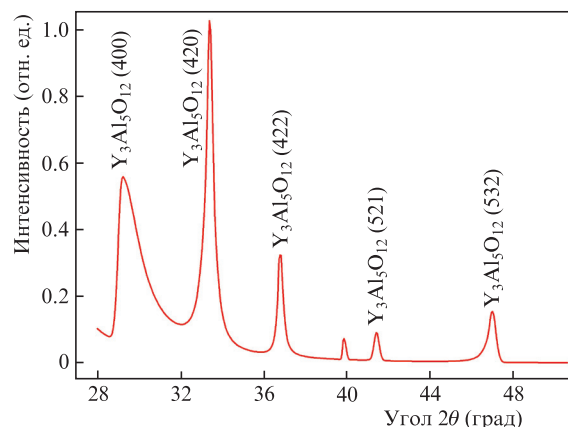


Рис.3. Результаты рентгенофазового анализа микроструктурированного КВС с нанокристаллами YAG: Nd³⁺, полученного перетягиванием преформы при температуре 2000 °С.

сформированные в каналах преформы при температуре 1100 °С, сохранились в матрице кварцевого стекла в процессе повторной термической обработки при температуре 2000 °С, которая выше температуры плавления объемного кристалла YAG (1940 °С) [10]. Отсутствие заметных изменений в структуре нанокристаллов при изготовлении КВС можно объяснить высокой скоростью процесса вытягивания и, соответственно, его малой продолжительностью. Размер нанокристаллов составил от 25 до 37 нм, что, исходя из большой разности показателей преломления кварцевого стекла ($n = 1.46$) и нанокристаллов YAG ($n = 1.83$), должно способствовать минимизации рассеяния света.

Дополнительно для подтверждения наличия в составе вытянутого КВС нанокристаллов YAG: Nd³⁺ с достаточной для усиления оптического сигнала концентрацией неодима (0.2 мол.% по данным табл.1) была измерена

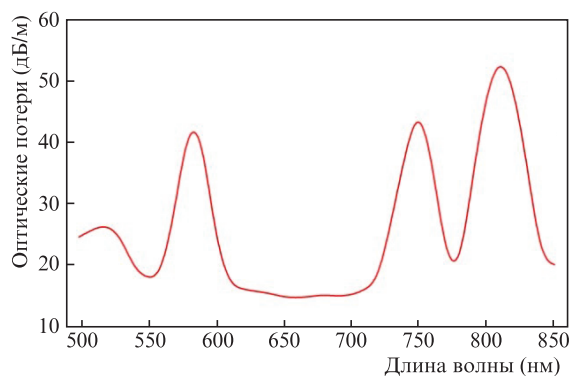


Рис.4. Спектральная характеристика оптических потерь в вытянутом микроструктурированном КВС с нанокристаллами YAG: Nd³⁺, измеренная при длине световода 0.5 м.

Табл. 1. Средний размер кристаллов YAG: Nd³⁺ в исследуемых материалах в зависимости от условий их получения.

Материал	Размер кристаллов YAG: Nd ³⁺ (нм) при разных концентрациях неодима (мол.%) и температурах обработки						
	0.1; 1100 °С	0.2; 1000 °С	0.2; 1100 °С	0.2; 2000 °С	0.3; 1100 °С	0.6; 1100 °С	1.0; 1100 °С
Нанопорошок	25	26	33	–	25	29	28
Покрытие на пластине из кварцевого стекла	–	27	37	25*	37	28	–

* Микроструктурированный КВС, вытянутый при температуре 2000 °С

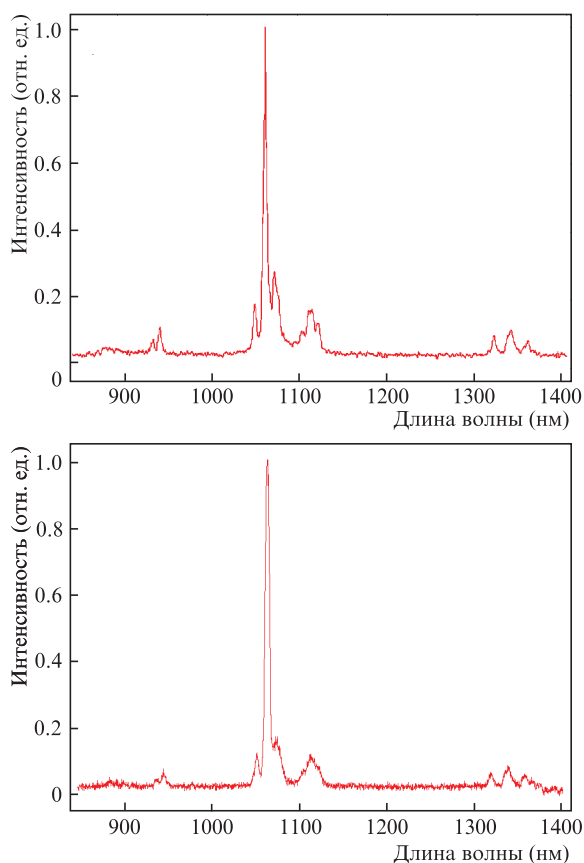


Рис.5. Спектры люминесценции покрытий на основе нанокристаллов YAG:Nd^{3+} в каналах преформы (а) и нанокристаллов YAG:Nd^{3+} в составе вытянутого из преформы микроструктурированного КВС (б). Концентрация неодима 0.2 мол. %.

спектральная зависимость оптических потерь методом обрыва (рис.4).

Как видно из рис.4, в исследованном диапазоне спектра наблюдаются три выраженные полосы поглощения оптического сигнала с максимумами вблизи длин волн 580, 750 и 810 нм, свойственные ионам Nd^{3+} [11]. Уровень оптических потерь на длине волны 1064 нм, характерной для генерации излучения кристаллами YAG:Nd , измеренный при длине световода 3 м, оказался равным 8.5 дБ/м. Другими словами, различие уровней оптических потерь в областях поглощения и генерации излучения составило более порядка, а падение мощности полезного оптического сигнала на длине КВС около 0.5 м – приблизительно 60%. Сравнительно высокий фоновый уровень оптических потерь обусловлен, по нашему мнению, частичным вытеканием излучения в конструктивную оболочку КВС из-за неравномерного пространственного распределения нанокристаллов YAG:Nd^{3+} в матрице кварцевого стекла.

На рис.5 приведены спектры люминесценции покрытий на основе нанокристаллов YAG:Nd^{3+} в каналах преформы и нанокристаллических включений YAG:Nd^{3+} в составе вытянутого из преформы микроструктуриро-

ванного КВС. В первом случае для их оценки использовался участок преформы длиной 1.5 см, во втором – отрезок КВС длиной 0.5 м. Форма обоих спектров люминесценции характерна для кристаллов YAG:Nd и практически идентична таковой для объемных материалов, а также для нанокристаллов, полученных разными методами [12]. Основной пик излучения на длине волны 1064 нм соответствует электронному переходу ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$. Измеренное время затухания люминесценции в КВС составило 248 мкс, что сопоставимо с аналогичным параметром для объемного кристалла (292 мкс).

4. Заключение

Представлены данные о разработке полимерно-солевого метода формирования кристаллов YAG:Nd^{3+} внутри каналов преформы кварцевого микроструктурированного световода, отличающегося технологической простотой и гибкостью. Кристаллы получены пропиткой каналов водными растворами нитрата иттрия, нитрата алюминия и хлорида неодима и поливинилпирролидона с последующей сушкой и термообработкой при температуре 1100 °С. Подготовленная композитная структура перетянута в световод при температуре 2000 °С. С использованием рентгенофазового анализа установлено наличие в матрице кварцевого стекла световода ориентированных кристаллов YAG:Nd^{3+} размером от 25 до 37 нм. На основе результатов измерения спектральной зависимости оптических потерь в световоде обнаружены характерные для ионов Nd^{3+} полосы поглощения оптического сигнала. Показано, что форма спектров люминесценции нанокристаллов характерна для YAG:Nd с пиком излучения на длине волны 1064 нм. Дальнейшие исследования будут направлены на создание активных оптических элементов с равномерным пространственным распределением нанокристаллов по поперечному сечению световода и снижение оптических потерь на рабочей длине волны.

Разработка полимерно-солевого метода формирования нанокристаллов, рентгенофазовый анализ и исследование спектрально-люминесцентных свойств световодов выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00596), а исследование оптических потерь световодов – при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-12-00075).

1. Tammela S. et al. *Proc. SPIE*, **6116**, 61160G (2006).
2. Martial I. et al. *Opt. Express*, **19**, 11667 (2011).
3. Mrazek J. et al. *Appl. Sci.*, **8**, 833 (2018).
4. Ainslie B.J. et al. *Mater. Lett.*, **6**, 139 (1988).
5. Saha M. et al. *Phys. Status Solidi A*, **213**, 1377 (2016).
6. Koponen J.J. et al. *Opt. Eng.*, **50**, 111605 (2011).
7. Kasik I. et al. *Current Nanoscience*, **12**, 277 (2006).
8. Demidov V.V. et al. *J. Opt. Technology*, **77**, 394 (2010).
9. Evstropiev S.K. et al. *Opt. Eng.*, **55**, 047108 (2016).
10. Iida Y. et al. *Vibrational Spectroscopy*, **19**, 399 (1999).
11. Breard D. et al. *Opt. Applicata*, **XXXVI**, 187 (2006).
12. Hreniak D. et al. *Materials Science*, **20**, 39 (2002).