Нанопористые стёкла, легированные диспрозием, для активных волоконных световодов видимого диапазона

Е.А.Пластинин, Л.Д.Исхакова, С.В.Фирстов, В.М.Машинский, В.В.Вельмискин, Ф.О.Милович

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства активированных ионами Dy^{3+} кварцевых стёкол, полученных спеканием нанопористых стеклянных матриц. Представлены результаты исследований химического состава и структура полученных образцов с различным содержанием ионов Dy^{3+}. Определен диапазон оптимальной концентрации диспрозия (0.05–0.08 ат.%), при котором не происходит концентрационного тушения люминесценции. Изготовлен микроструктурированный световод с сердцевиной из нанопористого стекла, легированного диспрозием, и исследованы его люминесцентные свойства.

Ключевые слова: *нанопористое стекло, волоконный световод, диспрозий, люминесценция.*

1. Введение

Диспрозий является редкоземельным элементом, при введении которого в стеклянную матрицу можно получить интенсивные полосы люминесценции в видимой области, в том числе на длинах волн 570–580 нм, соответствующих переходу диспрозия $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ [1]. Благодаря этому оптические материалы, активированные диспрозием, крайне перспективны для создания ярких источников излучения видимого диапазона. Основной поглощающий переход иона диспрозия $^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ соответствует синей области видимого спектра, для которой долгое время отсутствовали мощные и практичные источники лазерного излучения. Поэтому появление и развитие мощных (свыше 5 Вт) полупроводниковых лазеров на основе $In_xGa_{1-x}N$ с рабочей длиной волны ~450 нм усилило интерес к данному направлению [2].

Первые успехи в создании активированного диспрозием волоконного лазера, генерирующего жёлтое излучение, были связаны с неоксидными стеклянными системами, в частности с ZBLAN-световодами [3]. Недавно на световодах этого типа удалось достичь генерации излучения на длине волны 575 нм мощностью ~1 Вт при дифференциальной эффективности 34% [4]. Однако такие световоды характеризуются невысокими прочностными и термическими характеристиками, что ограничивает их широкое практическое применение.

По сравнению со ZBLAN-световодами световоды на основе кварцевого стекла являются намного более прочными и технологичными. До недавнего времени создание волоконного световода на основе кварцевого стекла, легированного диспрозием, для лазерных применений считалось трудновыполнимым в силу разных причин, в том числе из-за сравнительно высокой энергии фононов, способствующих сокращению времени жизни ионов на верхнем лазерном уровне $^4F_{9/2}$, а также процессов кросс-релаксации ($^4F_{9/2} + {}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{5/2} + {}^6F_{7/2}$ и $^4F_{9/2} + {}^6H_{15/2} \rightarrow ({}^6F_{3/2}, {}^6F_{1/2}) + ({}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2})$) [1].

Несмотря на вышеупомянутые недостатки, к настоящему времени появился ряд оригинальных работ, в которых продемонстрировано жёлтое излучение в легированных диспрозием световодах на основе алюмосиликатных и алюмогерманосиликатных стёкол [5, 6]. В указанных работах использовались световоды из преформ, изготовленных методом модифицированного химического парофазного осаждения (MCVD), эффективность которых была заметно ниже, чем при использовании неоксидных стёкол. Полученные результаты инициировали новый виток исследований в данном направлении.

В настоящей работе сообщается о синтезе оптических материалов на основе пористых стёкол (ПС), легированных диспрозием, и исследовании их абсорбционных и люминесцентных свойств. Данная технология была выбрана для того, чтобы избежать влияния концентрационных эффектов [7, 8]. Известно, что применение нанопористых стёкол по сравнению со стёклами, изготовленными методом MCVD, позволяет обеспечить пространственное разделение ионов диспрозия и снизить вероятность межионного взаимодействия [9]. Следует отметить, что данная технология также позволяет получать материалы для волоконных световодов для мощных лазеров [10]. В настоящей работе также представлены свойства разработанного на основе ПС микроструктурированного световода.

Е.А.Пластинин, В.В.Вельмискин. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН; Научный центр волоконной оптики им. Е.М.Дианова, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141701 Долгопрудный, Институтский пер., 9; e-mail: plastinin.evgeny@gmail.com
Л.Д.Исхакова, С.В.Фирстов, В.М.Машинский. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН; Научный центр волоконной оптики им. Е.М.Дианова, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38
Ф.О.Милович. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН; Научный центр волоконной оптики им. Е.М.Дианова, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Россия, 119049 Москва, Ленинский просп., 4

Поступила в редакцию 21 июля 2022 г.

2. Результаты экспериментов

2.1. Изготовление объёмных образцов

Нанопористое стекло Corning Vycor 7930 использовалось в работе в качестве исходного материала для получения образцов, легированных диспрозием, а также в качестве материала сердцевины световода. Средний диаметр пор в нём составляет 4 нм [11]. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП, спектрометр iCAP6300 DUO) было измерено содержание примесей в исходной матрице кварцевого пористого стекла, которое составило (в мас.%): B – 0.97, Al – 0.1, Na – 0.0084, Fe – 0.00062, Cu, Co, Mn, Ni, V – менее 0.0001.

Перед пропиткой штабики пористого стекла (3 × 3 мм в поперечном сечении) проходили дополнительную термическую обработку в атмосфере воздуха при 100, 300 и 500 °C в течение часа на каждой стадии для удаления из объёма пор абсорбированной воды и органических загрязнений. Большинство образцов было пропитано в водных растворах нитрата диспрозия при комнатной температуре в течение трёх дней. Часть образцов пропитывалась смесью растворов нитратов диспрозия и алюминия. После пропитки образцы помещались в трубчатую печь, в которой осуществлялся их ступенчатый нагрев до 100, 300, 700 и 1100 °C с шагом 1 ч в инертной атмосфере. Таким образом была получена серия объёмных образцов, легированных диспрозием (табл.1). Содержание ионов Dy и Al в исследуемых стёклах определяли методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM5910-LV (ЦКП ИОФ РАН).

Из табл.1 видно, что при увеличении концентрации пропитывающего раствора до 2М можно достичь максимального содержания диспрозия в стекле 0.7–0.8 ат.%. Однако получение образцов с высокой концентрацией диспрозия осложняется окрашиванием стекла с потерей оптической прозрачности и неоднородностью его состава. Рентгенографическое исследование (дифрактометр D2Phaser, CuK_α-излучение, ЦКП ИОФ РАН) образцов № 067 и 105 показало, что они рентгеноаморфны. Анализ образцов методом просвечивающей микроскопии (ПЭМ, JEOL JEM 2010) обнаружил фазовое расслоение (ликвацию) по объёму образца на две фазы стекла разного состава (рис.1), одна из которых обогащена диспрозием. В соответствии с данными [12] в системе Dy_2O_3–SiO_2 имеется область несмешиваемости в жидком состоянии в интервале концентраций 1.3–22 мол.% Dy_2O_3 (от 0.8 до 12.7 ат.% по Dy), что обуславливает ликвацию стёкол при их остывании. Таким образом, оптимальная концентрация диспрозия при введении в данные нанопористые стёкла не превышает 0.08 ат.%.

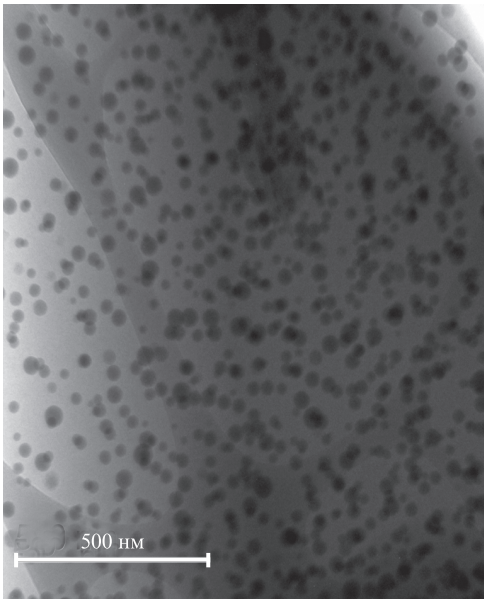

Рис.1. Фазовое расслоение стекла в образце № 067.

Табл.1. Характеристика объёмных образцов.

Номер образца	Концентрация раствора $Dy(NO_3)_3$ (M)	Концентрация раствора $Al(NO_3)_3$ (M)	Содержание Dy (ат.%)	Содержание Al (ат.%)	Особенности образцов
037	0.01	–	<0.01	–	
038	0.02	–	<0.01	–	
039	0.05	–	<0.01	–	
040	0.1	–	0.03	–	
041	0.2	–	0.08	–	Синий оттенок стекла
042	0.5	–	0.1	–	Тёмно-синяя окраска стекла, стекло непрозрачное
043	1.0	–	0.2	–	Стекло белое, растрескалось при спекании
105	1.0	–	0.21	–	Ликвация во всём объёме стекла
067	2.0	–	3.3–4.6	–	Ликвация во всём объёме стекла
106	2.0	–	0.7–08 (в объёме) 4.1–5.2 (в поверхностном слое)	–	Ликвация во всём объёме стекла
044, 045	0.2	1.2	0.05	0.44	
103	0.2	1.2	0.05	0.45	
050	0.4	2.0	0.1	0.78	
107	0.4	2.0	0.08	0.6	

2.2. Спектральные измерения объёмных образцов

На рис.2, 3 представлены спектры люминесценции полученных образцов с разной концентрацией диспрозия и алюминия. В качестве источника накачки использовался непрерывный полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 445 нм и мощностью ~0.5 Вт. Регистрация спектров люминесценции осуществлялась спектроанализатором ANDO AQ6315.

Спектры содержат полосы люминесценции с пиками на 481, 580, 660, 755 и 846 нм. Картина люминесценции в диапазоне 450–900 нм соответствует наблюдаемой как в стёклах ZBLAN [4], так и в алюмосиликатном волоконном световоде [5]. Пики люминесценции вне зависимости от химического состава матрицы стекла сохраняют своё спектральное положение, а также соотношения интенсивностей. Максимальная интенсивность люминесценции наблюдалась в образцах с содержанием диспрозия 0.05–0.08 ат.%. Данный диапазон можно считать оптимальным по содержанию диспрозия. При увеличении его концентрации по сравнению с этим диапазоном в объемных стёклах наблюдается тушение люминесценции. (Заметим, что при содержании диспрозия менее 0.08 ат.% стекло внешне остаётся прозрачным.) С дальнейшим увеличением концентрации начинаются процессы ликвации, а стекло начинает приобретать тёмно-синюю окраску с потерей оптической прозрачности при концентрации, превышающей 0.1 ат.%. При концентрации более 0.2 ат.% образец становится непрозрачным и белым с гладкой поверхностью. Также стоит отметить, что добавление алюминия позволило улучшить растворимость диспрозия в матрице стекла и увеличить предельную вводимую концентрацию диспрозия, при которой ещё не наблюдается ликвации.

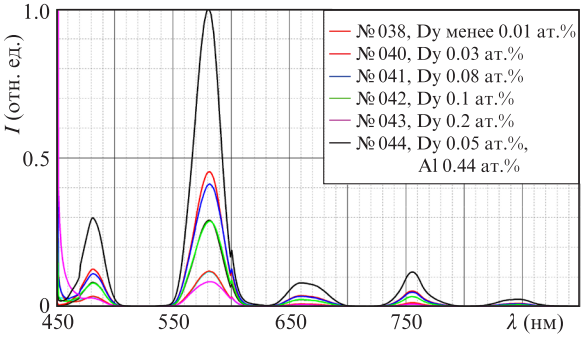

Рис.2. Спектры люминесценции в объёмных образцах. Длина волны возбуждения 445 нм.

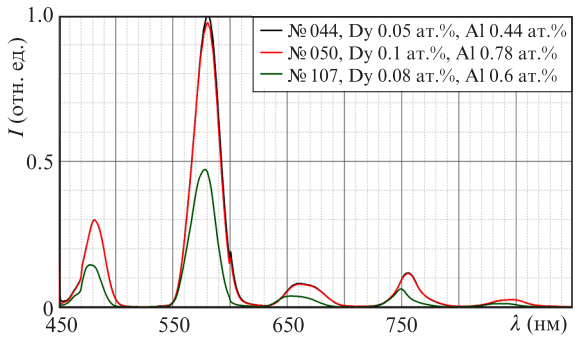

Рис.3. Спектры люминесценции в объёмных образцах. Длина волны возбуждения 445 нм.

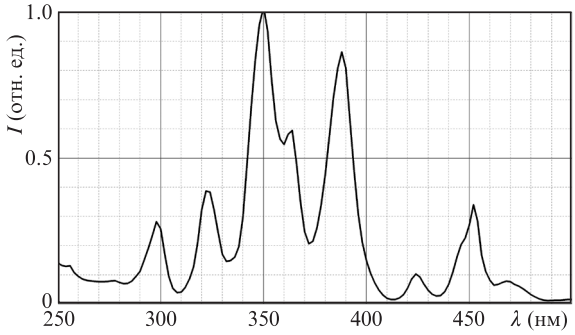

Рис.4. Спектр возбуждения люминесценции на длине волны 577 нм в объёмном образце № 050.

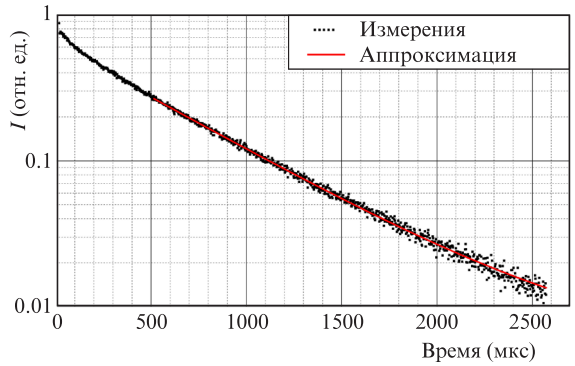

Рис.5. Кривая затухания люминесценции на длине волны 577 нм в объёмном образце № 050. Точки – экспериментальные результаты, сплошная кривая – результат их аппроксимаци функцией $y = y_0 + A\exp(-t/\tau)$, время жизни люминесценции τ = 596 мкс.

С помощью спектрофлуориметра FLS-920 (Edinburgh Instruments) для образца № 050 был получен спектр возбуждения люминесценции на длине волны 577 нм, а также кривая затухания люминесценции. Они представлены на рис.4, 5. Спектральное положение и количество линий в спектре возбуждения имеет форму, характерную для стёкол, содержащих ионы Dy^{3+} [4, 6].

Для стёкол ZBLAN с диспрозием время жизни верхнего лазерного уровня $^4F_{9/2}$ составляло ~1.2 мс [4]. Для наших стёкол мы получили характерное время в два раза меньшее – 596 мкс. Этот результат согласуется с данными, полученными для подобных стеклянных матриц с диспрозием: алюмосиликатной (500 мкс) [5], алюмогерманосиликатной (710 мкс) [6] и матрицы из чистого кварцевого стекла (550 мкс) [13].

2.3. Микроструктурированный световод

Образец № 045, аналогичный образцу № 044, был выбран для создания сердцевины преформы волоконного световода, т.к. он соответствовал диапазону оптимальной концентрации диспрозия и обладал максимальной интегральной интенсивностью люминесценции при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 445 нм (см. рис.2, 3) среди всех изготовленных образцов.

Из-за высокого содержания бора показатель преломления получаемых стёкол с диспрозием был на 0.001–0.002 меньше, чем у кварцевого стекла, поэтому для создания световедущей структуры была использована структура световода с воздушными каналами вокруг сердцевины, просверленными в преформе. Из неё был вытянут свето-

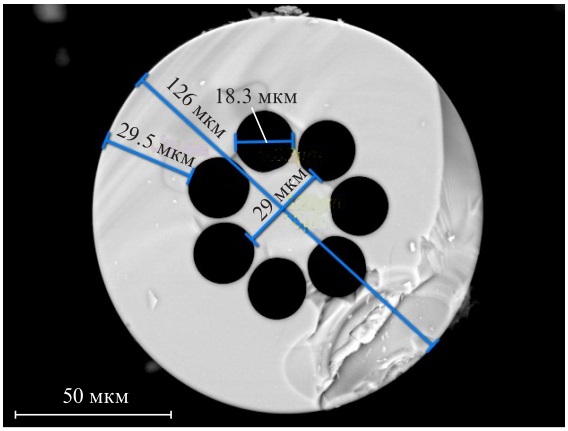

Рис.6. Микрофотография торца микроструктурированного световода.

вод с внешним диаметром 126 мкм и сердцевиной ($d \sim$ 29 мкм) из ПС, легированного диспрозием. Оболочка световедущей структуры состояла из семи воздушных каналов ($d \sim 18$ мкм). Микрофотография торца световода представлена на рис.6.

Спектр оптических потерь слабого сигнала световода с диспрозием представлен на рис.7. Он состоит из ряда характерных полос, расположенных в диапазонах длин волн 400–500 нм и 700–900 нм. Поглощение вблизи длины волны 445 нм превышает 10 дБ/м, тогда как уровень спектрально-неселективных потерь составляет ~3 дБ/м. Эти потери, по-видимому, обусловлены высоким остаточным содержанием железа в матрице нанопористого стекла [14].

На рис.8 показан спектр люминесценции в световоде при возбуждении излучением полупроводникового лазера с длиной волны 445 нм. В целом сохранилось как положение пиков люминесценции, так и соотношение их амплитуд. Кроме того, для световода была измерена кривая затухания люминесценции на длине волны 580 нм, которая представлена на рис.9. Характерное время составило 572 мкс, что сопоставимо с аналогичным значением для объёмного образца.

Таким образом, высокотемпературная обработка при изготовлении световода с сердцевиной из кварцевого ПС, легированного диспрозием, не влияет на его люминесцентные свойства. Следовательно, световоды с сердцевиной из ПС с диспрозием могут использоваться в качестве активной среды волоконных лазеров. К сожалению, высокое содержание железа в матрице пористого стекла приводило к большим оптическим потерям, препятствующим получению лазерной генерации в световоде [14]. Дальнейшая оптимизация будет направлена на снижение содержания переходных металлов, что поможет добиться лазерной генерации подобно тому, как это было сделано в работе [10] для легированных иттербием пористых стёкол.

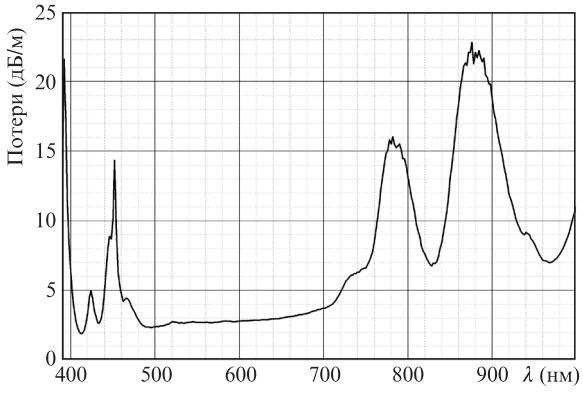

Рис.7. Спектр оптических потерь слабого сигнала в световоде с диспрозием.

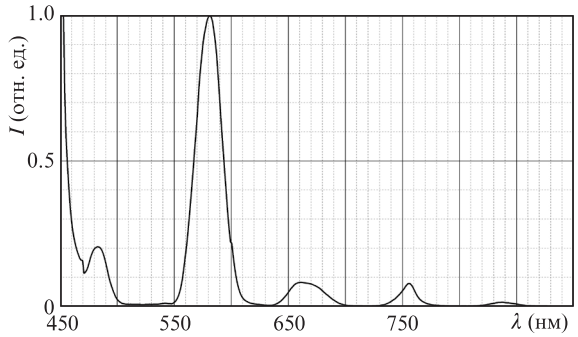

Рис.8. Спектр люминесценции в световоде № 045 при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 445 нм.

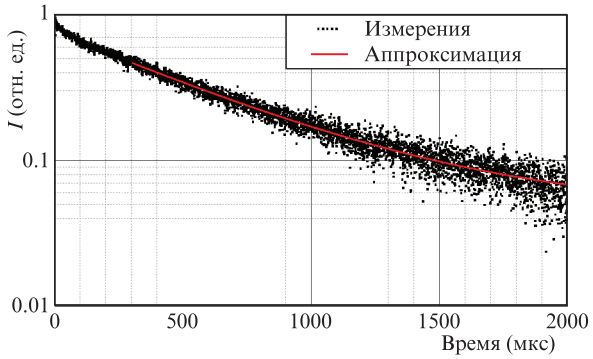

Рис.9. Кривая затухания люминесценции на длине волны 580 нм в световоде с диспрозием. Точки – экспериментальные результаты, сплошная кривая – результат их аппроксимаци функцией $y = y_0 + A\exp(-t/\tau)$, $\tau = 572$ мкс.

3. Заключение

В настоящей работе исследовалась возможность использования кварцевых стёкол с диспрозием, полученных спеканием нанопористых стеклянных матриц, для изготовления волоконных световодов. Впервые был создан волоконный световод с сердцевиной из нанопористого стекла, легированного диспрозием, который при возбуждении на длине волны 445 нм люминесцирует в области длины волны 580 нм.

Была изготовлена и исследована серия объёмных кварцевых стёкол с различной концентрацией диспрозия. Из анализа их оптических и структурных свойств была определена оптимальная концентрация диспрозия в таких стёклах, которая находилась в пределах 0.05–0.08 ат.%. Для образцов с более высокой концентрацией диспрозия наблюдались процессы ликвации и тушения люминесценции.

Важно подчеркнуть, что спектрально-люминесцентные свойства полученного стекла с диспрозием не отличаются от аналогичных свойств стёкол, полученных по технологии MCVD, и сопоставимы со свойствами световодов на основе стёкол ZBLAN, которые активно ис-

пользуются для создания лазеров видимого диапазона. Дальнейшим шагом наших исследований станет оптимизация химического состава нанопористого стекла для создания световода с диспрозием в качестве активной среды волоконного лазера.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-32-90033). Авторы выражают благодарность НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА за анализ содержания примесей в пористом стекле, а также сотрудникам УНУ ВОЛОКНО ФИЦ ИОФ РАН за изготовление световода, использованного в исследовании.

1. Nagli L., Bunimovich D., Katzir A., Gorodetsky O., Molev V. *J. Non-Cryst. Sol.*, **217** (2-3), 208 (1997).
2. Masui S., Nakatsu Y., Kasahara D., Nagahama S.I. *Proc. SPIE*, **10104**, 161 (2017).
3. Limpert J., Zellmer H., Riedel P., Maze G., Tunnermann A. *Electron. Lett*., **36**, 1386 (2000).
4. Zou J., Li T., Dou Y., Li J., Chen N., Bu Y., Luo Z. *Photon. Res*., **9** (4), 446 (2021).
5. Majewski M.R., Jackson S.D. *OSA Continuum*, **4** (11), 2845 (2021).
6. Okazaki T., Otsuka C., Sekiya E.H., Kawai K., Mizusaki M., Kanbayashi Y., Saito K. *Appl. Phys. Express*, **15** (1), 012002 (2021).
7. Дианов Е.М., Янг Л., Исхакова Л.Д., Вельмискин В.В., Пластинин Е.А., Милович Ф.О., Машинский В.М., Фирстов С.В. *Квантовая электроника*, **48** (7), 658 (2018) [*Quantum Electron*., **48** (7), 658 (2018)].
8. Zhao N., Peng K., Li J., Chu Y., Zhou G., Li J. *Opt. Mater. Express*, **9** (3), 1085 (2019).
9. Iskhakova L.D., Mashinsky V.M., Milovich F.O., Velmiskin V.V., Plastinin E.A., Firstov S.V., Lukashova M.V., Somov P.A., Dianov E.M. *J. Non-Cryst. Sol.*, **503**, 28 (2019).
10. Chu Y., Ma Y., Yang Y., Liao L., Wang Y., Hu X., Peng J., Li H., Dai N., Li J., Yang L. *Opt. Lett*., **41** (6), 1225 (2016).
11. https://www.lookpolymers.com/polymer_Corning-Vycor-7930-Porous-Glass.php.
12. Kim S.S., Park J.Y., Sanders Jr. T.H. *J. Alloys Compd*., **321**, 84(2001).
13. Jusza A., Grajek P., Karczewska M., Mergo P., Piramidowicz R. *Proc. SPIE*, **PC121420K** (2022).
14. Schultz P.C. *J. Am. Ceram. Soc*., **57** (7), 309 (1974).