

ВОЛОКОННЫЕ СВЕТОВОДЫ

Использование нанопористых стекол для изготовления активных волоконных световодов, легированных висмутом с высокой концентрацией

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

Сообщается о создании легированных висмутом активных волоконных световодов с использованием пористых стекол в качестве материала сердцевины. Изготовление висмутовых волоконных световодов на основе пористых стекол представляет собой сложный технологический процесс, включающий несколько высокотемпературных операций. Благодаря тщательному подбору условий для всех этапов этого процесса впервые получены волоконные световоды с достаточно высокой концентрацией висмута (до 0.5 ат. % и более) и с необходимыми спектрально-люминесцентными характеристиками. Приведены спектры люминесценции изготовленных образцов.

Ключевые слова: волоконные световоды, легирование висмутом, пористые стекла, лазерная генерация.

1. Введение

В последнее десятилетие большое внимание уделяется новой лазерной среде – волоконным световодам, легированным висмутом. Это связано с возможностью их использования для получения лазерной генерации в широкой спектральной области ближнего ИК диапазона, включая диапазоны 1250–1500 нм и 1625–1775 нм, где отсутствуют эффективные лазеры на основе волоконных световодов, легированных редкоземельными элементами. Первые легированные висмутом волоконные световоды разработаны в 2005 году, и в том же году в них продемонстрирована лазерная генерация [1]. В последующие 10 лет была получена лазерная генерация в спектральной области 1140–1775 нм с использованием легированных висмутом волоконных световодов с различным химическим составом стекла сердцевины. Кроме того, были разработаны висмутовые оптические волоконные усилители в спектральных областях с максимумом усиления на 1320, 1430 и 1700 нм [2–7].

Несмотря на большие достижения в создании висмутовых волоконных лазеров и оптических усилителей, имеется серьезная проблема, требующая решения: высокая эффективность висмутовых лазеров и усилителей достигается лишь при очень низких концентрациях висмута (0.01 ат. % и менее). Это приводит к необходимости использования активных волоконных световодов большой длины (50–100 м), что нежелательно для ряда примене-

ний. С ростом концентрации висмута происходит образование кластеров висмута, приводящее к росту оптических потерь и снижению интенсивности люминесценции, что, в свою очередь, приводит к снижению эффективности лазеров и оптических усилителей. Одним из решений этой проблемы является использование пористых стекол (ПС) для создания активных лазерных сред. Как правило, ПС изготавливаются по технологии фазового разделения двухфазных щелочно-боросиликатных стекол, при этом пористая структура имеет примерно следующий состав (в процентах): $\text{SiO}_2(96.4) - \text{B}_2\text{O}_3(2.9) - \text{Al}_2\text{O}_3(0.2) - \text{Na}_2\text{O}(0.02)$ [8]. Применение ПС для создания различных источников света, в основном люминесцентных источников различных длин волн, началось в 80-х годах прошлого века (см., напр., [9, 10]), но только недавно были получены эффективные волоконные световоды, легированные редкоземельными элементами, с использованием ПС и эффективные волоконные лазеры на их основе [11, 12]. К настоящему моменту опубликовано несколько работ, посвященных введению висмута в ПС и исследованию их люминесцентных характеристик [13–17].

В настоящей работе впервые сообщается о создании легированных висмутом волоконных световодов на основе ПС.

2. Экспериментальные результаты

В качестве исходного материала для изготовления заготовок висмутовых волоконных световодов использовались цилиндрические образцы ПС диаметром около 3 мм. Образцы были получены методом фазового разделения щелочно-боросиликатного стекла в Национальной лаборатории оптоэлектроники Хуачжунского университета науки и технологии (Ухань, КНР). На рис. 1 показано распределение размера пор в использованных образцах. Видно, что средний диаметр пор составляет 4–5 нм. Фотография участка исходного образца пористого стекла, сделанная при анализе образцов с помощью просве-

Е.М.Дианов, Л.Д.Исхакова, В.В.Вельмискин, Е.А.Пластинин, В.М.Машинский, С.В.Фирстов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: dianov@fo.gpi.ru

Л.Янг. Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074, China

Ф.О.Милович. Национальный университет науки и технологий «МИСиС», Россия, 119049 Москва, Ленинский пр., 4

Поступила в редакцию 24 апреля 2018 г., после доработки – 30 мая 2018 г.

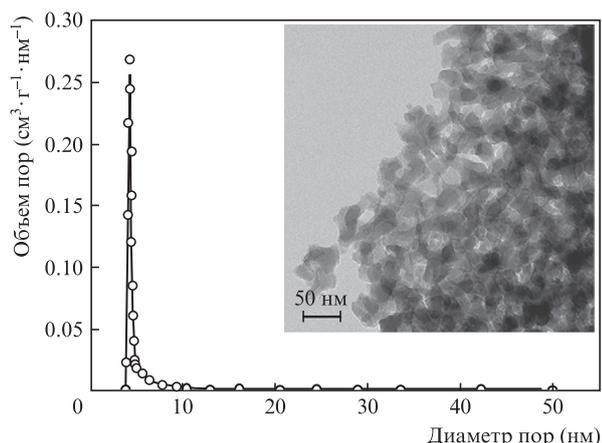


Рис.1. Распределение размеров пор в образце ПС (на вставке ПЭМ-микрофотография участка образца исходного ПС).

чающего электронного микроскопа (ПЭМ), изображен на вставке рис.1.

Методом ИСП-АЭС* было измерено содержание примесей в материале пористых образцов (табл.1).

Для введения висмута образцы пористых стекол насыщались раствором нитрата висмута. Перед насыщением проводилась термическая обработка пористых образцов при температуре 500°C для удаления адсорбированных примесей органических соединений и воды. Цилиндрические образцы пропитывались водным раствором нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ с 2 М HNO_3 в течение 15 ч при температуре 70°C. Концентрация $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в растворах составляла 0.0075, 0.01, 0.05, 0.25, 0.5 и 1.0 М. Для спекания образцов, пропитанных раствором нитрата висмута, они помещались в трубчатую печь с регулируемой гелиевой атмосферой и находились там при температуре 1150°C в течение 1 ч. Нагрев образцов до 1150°C осуществлялся со скоростью $\sim 20^\circ\text{C}/\text{мин}$. В результате нагрева нанопоры схлопывались с образованием прозрачных образцов с концентрацией висмута < 0.02, 0.05, 0.127, 0.55 и 0.8 ат. %.

Поскольку показатель преломления полученных стекол был близок к показателю преломления кварцевого стекла, для изготовления заготовок волоконного световода проводилось жакетирование полученных образцов с помощью трубки из легированного фтором кварцевого стекла с более низким показателем преломления. После этого для достижения требуемого соотношения диаметров сердцевинки и оболочки, необходимого для получе-

Табл.1. Содержание примесей в исследуемых образцах.

Химический элемент	Концентрация (масс.%)
B	1.33
Al	0.19
Fe	1.4×10^{-4}
Cu	1.4×10^{-4}
Cr	менее 1×10^{-4}
Ni, V, Co, Mo	менее 5×10^{-5}
Na	0.05
Ca, K	0.0017
Mn	1×10^{-5}

* Анализ образцов на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP6300 DUO выполнен в ЦКП НИЦ «Курчатовский институт – ИРЕА».

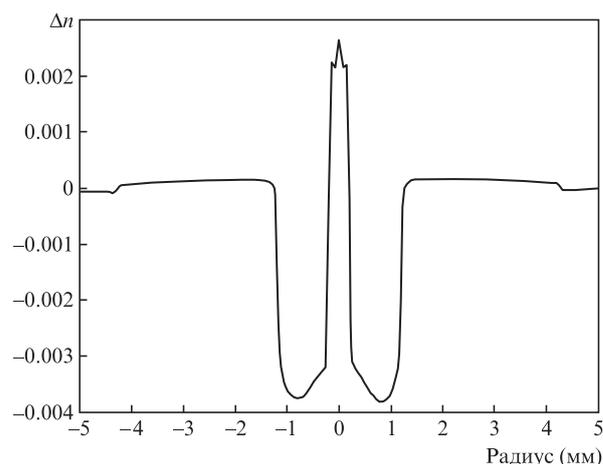


Рис.2. Типичный профиль показателя преломления заготовки волоконного световода.

ния одномодовых волоконных световодов, образцы подвергались еще одному жакетированию с использованием трубки из чистого кварцевого стекла. Эти операции приводят к дополнительной высокотемпературной обработке висмутсодержащих образцов, которая может неконтролируемо влиять на процесс восстановления Bi^{3+} . Типичный вид профиля показателя преломления заготовки показан на рис.2. Из полученных таким способом заготовок были вытянуты одномодовые волоконные световоды и измерены их спектрально-люминесцентные характеристики.

На рис.3 приведены спектры люминесценции стеклянных образцов с различной концентрацией висмута. Спектры люминесценции, содержащие две полосы с максимумами на длинах волн 800 и 1100 нм, являются типичными для висмута в алюмосиликатных стеклах. В нашем случае формирование аналогичных центров люминесценции было обусловлено остаточной концентрацией Al в материале пористой структуры. Видно, что форма спектров в целом сохраняется неизменной во всем диапазоне (0.02–0.8 ат. %) концентраций Bi, тогда как интенсивность полос изменяется примерно на порядок.

На рис.4 показана кривая затухания люминесценции образца с концентрацией висмута 0.55 ат. %. Время жизни люминесценции в области 1100 нм составляет 750 мкс, а в

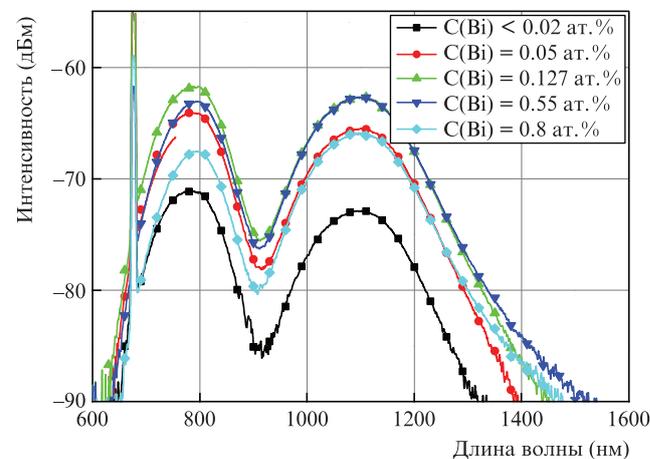


Рис.3. Спектры люминесценции стеклянных стержней с различной концентрацией висмута. Длина волны возбуждающего излучения $\lambda_{\text{ex}} = 676$ нм.

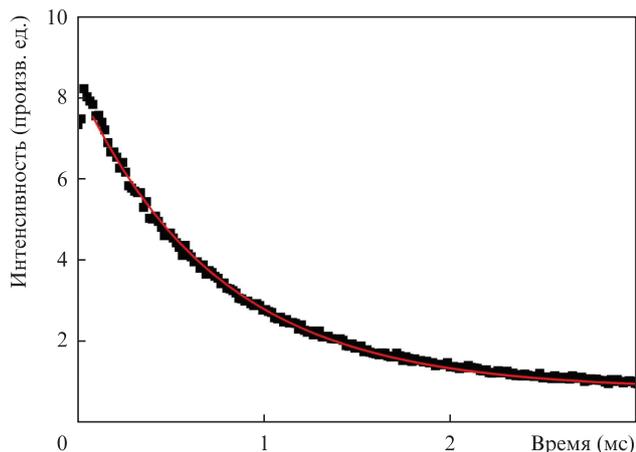


Рис.4. Кинетика затухания ИК люминесценции на длине волны $\lambda_{lum} = 1150$ нм в заготовке с концентрацией висмута 0.55 ат. % (■ – эксперимент; сплошная линия – аппроксимирующая кривая $y = y_0 + A_{exp}(-t/\tau)$, $\tau = 751$ мкс).

области 800 нм – от 3 до 10 мкс. Полученные значения близки к опубликованным данным о характерных временах жизни люминесценции в Вi-легированных алюмосиликатных световодах и заготовках, созданных MCVF-методом.

На рис.5 показаны спектры поглощения и люминесценции волоконных световодов с концентрацией висмута 0.05 и 0.55 ат. %, а также для сравнения спектр поглощения алюмосиликатного волоконного световода, изготовленного MCVF-методом с концентрацией висмута менее 0.02 ат. %. Видно качественное и количественное сходство между спектрами поглощения световодов, полученных различными методами (кривые 1 и 3) при небольших концентрациях висмута. В обоих случаях наблюдаются полосы поглощения на длинах волн 500, 700 и 1000 нм, принадлежащие висмутовым активным центрам (ВАЦ), ассоциированным с алюминием. При этом спектры поглощения практически совпадают в диапазоне длин волн 400–1200 нм в световоде на основе пористой технологии с концентрацией висмута 0.05 ат. % и в MCVF-световоде с намного меньшей концентрацией (менее 0.02 ат. %).

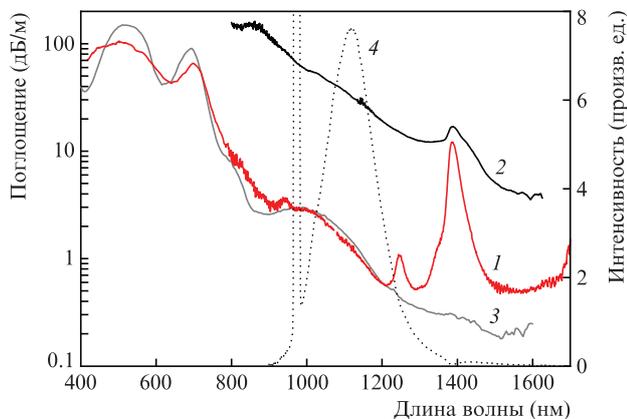


Рис.5. Спектры поглощения световодов с концентрацией висмута 0.05 (1) и 0.55 ат. % (2). Для сравнения показан спектр поглощения алюмосиликатного световода, легированного висмутом, изготовленного методом MCVF с концентрацией висмута менее 0.02 ат. % (3), а также спектр ИК люминесценции для образца с концентрацией висмута 0.05 ат. %, полученный при возбуждении на длине волны $\lambda_{ex} = 975$ нм (4).

Это означает, что в этих световодах близки как концентрации ВАЦ, так и уровни фоновых потерь, и, следовательно, технология на основе пористых стекол имеет большой потенциал с точки зрения увеличения концентрации ВАЦ без появления больших фоновых потерь. Влияние таких потерь видно на примере световода с концентрацией висмута 0.55 ат. % – потери в нем существенно выше, а относительная величина полос активных центров меньше. Причиной роста оптических потерь может быть неравномерное распределение висмута и его кластеризация, однако этот вопрос требует более детального исследования. В области длин волн свыше 1200 нм большое поглощение в спектрах световодов на основе пористых стекол обусловлено остаточной примесью ОН-групп (полосы около 1240 и 1380 нм).

3. Заключение

В настоящей работе впервые изготовлены легированные висмутом волоконные световоды с использованием пористых стекол в качестве материала сердцевины этих световодов. Процесс изготовления состоит из следующих основных этапов.

1. Определение параметров исходных образцов пористого стекла (структура, химический состав, содержание примесей, оптические потери).

2. Пропитка образцов пористого стекла раствором нитрата висмута.

3. Спекание этих образцов при высокой температуре с образованием оксида висмута и схлопыванием нанопористой структуры в прозрачное однородное стекло, легированное висмутом.

4. Изготовление заготовок волоконного световода путем жакетирования сердцевины с помощью трубки из кварцевого стекла.

5. Вытяжка волоконного световода.

В отличие от активных волоконных световодов, легированных редкоземельными элементами, изготовление висмутовых волоконных световодов с использованием пористых стекол представляет собой более сложную технологическую проблему. Дело в том, что для получения люминесценции в ближнем ИК диапазоне необходимо восстановление Bi^{3+} в процессе изготовления в более низкое валентное состояние. Но поскольку восстановление висмута сильно зависит от температуры и состава атмосферы, контроль восстановления висмута в описанном процессе изготовления висмутовых волоконных световодов, включающем несколько высокотемпературных операций, затруднен. В частности, избыточное восстановление висмута приводит даже к образованию наночастиц металлического висмута, сопровождающемуся исчезновением люминесценции и значительным ростом оптических потерь и неоднородности стекла [18].

Нам удалось преодолеть основные технологические трудности и получить легированные висмутом волоконные световоды с достаточно высокой концентрацией висмута и с необходимыми спектрально-люминесцентными характеристиками.

Тем не менее, следует решить еще две задачи: уменьшить содержание ОН-групп и других примесей и улучшить равномерность вхождения ионов висмута в сердцевину световодов. Эти задачи решаются оптимизацией параметров третьего технологического этапа – спекания образцов пористого стекла, пропитанных раствором нитра-

та висмута. Третий этап очень важен для получения высокого качества лазерной среды и требует тщательного подбора атмосферы и температурного режима, как было показано в работе [16]. Образцы следует нагревать достаточно медленно с промежуточными изотермическими выдержками в ходе этого многостадийного процесса [16], при протекании которого внутри нанопористой матрицы происходит разложение нитрата висмута до выделения оксидов висмута [19] с последующим схлопыванием пор в результате вязкого течения в каркасе нанопористой структуры [20].

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» (проект № 32.1.7.3).

1. Дианов Е.М., Двойрин В.В., Машинский В.М., Умников А.А., Яшков М.В., Гурьянов А.Н. *Квантовая электроника*, **35**, 1083 (2005) [*Quantum Electron.*, **35**, 1083 (2005)].
2. Razdobreev I., Bigot L., Pureur V., Favre A., Bouwmans G., Douay M. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 031103 (2007).
3. Kalita M.P., Yoo S., Sahu J. *Opt. Express*, **16**, 21032 (2008).
4. Melkumov M.A., Bufetov I.A., Shubin A.V., Firstov S.V., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **36**, 2408 (2011).
5. Dianov E.M. *J. Lightwave Technol.*, **31**, 681 (2013).
6. Bufetov I.A., Melkumov M.A., Firstov S.V., Riumkin K.E., Shubin A.V., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **20**, 0903815 (2014).
7. Firstov S.V., Alyshev S.V., Melkumov M.A., Riumkin K.E., Shubin A.V., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **39**, 6927 (2014).
8. Elmer T.H. *Eng. Mat. Handbook*, **4**, 427 (1992).
9. Anpo M., Tanahashi I., Kubokawa U. *J. Phys. Chem.*, **84**, 3440 (1980).
10. Mack H., Reisfeld R., Avnir D. *Chem. Phys. Lett.*, **99**, 238 (1983).
11. 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**, 1225 (2016).
12. Chu Y., Yang Y., Hu X., Chen Zh., Ma Y., Liu Y., Wang Y., Liao L., Xing Y., Li H., Peng J., Dai N., Li J., Yang L. *Opt. Express*, **25**, 24061 (2017).
13. Zhou Sh., Jiang N., Zhu B., Yang H., Ye S., Lakshminarayana G., Hao J., Qiu J. *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1407 (2008).
14. Zhou Sh., Lei W., Jiang N., Hao J., Wu E., Zeng H., Qiu J. *J. Mater. Chem.*, **19**, 4603 (2009).
15. Гирсова М.А., Фирстов С.В., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Костырева Т.Г., Полякова И.Г., Антропова Т.В. *Физика и химия стекла*, **38**, 861 (2012).
16. Фирстов С.В., Гирсова М.А., Дианов Е.М., Антропова Т.В., *Физика и химия стекла*, **40**, 689 (2014).
17. Втюрина Д.Н., Романов А.Н., Зараменских К.С., Васильева М.Н., Фаттахова З.Т., Трусов Л.А., Лойко П.А., Корчак В.Н. *Химическая физика*, **35**, 26 (2016).
18. Zlenko A.S., Mashinsky V.M., Iskhakova L.D., Semjonov S.L., Koltashev V.V., Karatun N.M., Dianov E.M. *Opt. Express*, **20**, 23186 (2012).
19. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. *Химия висмутовых соединений и материалов* (Новосибирск: изд-во СО РАН, 2001).
20. Антропова Т.В., Дроздова И.А., Василевская Т.Н., Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Сидорова М.П. *Физика и химия стекла*, **33**, 154 (2007).