

УДК 681.7.068

Е.А. Пластинин, Л.Д. Исхакова, В.В. Вельмискин, С.Л. СеменовИнститут общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова, Москва, Россия**ВИСМУТОВЫЙ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ СВЕТОВОД
НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО СТЕКЛА**

Рассматривается возможность использования мезопористых стекол для изготовления висмутовых волоконных световодов путем пропитки растворами солей и последующим спеканием. Описаны структурные и оптические свойства таких стекол. Изготовлено несколько преформ и микроструктурированных волоконных световодов. Люминесцентные свойства активных висмутовых центров в полученных образцах аналогичны таковым в MCVD-световодах.

Ключевые слова: пористые стекла, висмут, активный волоконный световод.

E.A. Plastinin, L.D. Iskhakova, V.V. Velmiskin, S.L. SemjonovProkhorov General Physics Institute of Russian Academy of Sciences,
Dianov Fiber Research Center, Moscow, Russia**MICROSTRUCTURED BI-DOPED OPTICAL FIBER BASED
ON MESOPOROUS GLASS**

The paper considers the possibility of using mesoporous glass for the manufacture of bismuth doped optical fibers by impregnation with salt solutions and subsequent sintering. The structural and optical properties of this glass are described, and several preforms and microstructured optical fibers were manufactured. The luminescence of active bismuth centers in the obtained samples is similar to those in MCVD fibers.

Keywords: porous glass, bismuth, active optical fiber.

Введение

Мезопористые стекла (далее – ПС), полученные по технологии фазового разделения двухфазных щелочно-боросиликатных стекол, являются перспективной лазерной средой для создания активных волоконных световодов. Существует ряд работ, описывающих изготовление эффективных волоконных световодов, легированных редкоземельными элементами, с использованием ПС, и эффективные волоконные лазеры на их основе [1, 2]. В рамках работ по созданию висмутовых волоконных лазеров и усилителей [3, 4] в НЦВО РАН проведены исследования по введению висмута и солегирующих добавок в ПС и изготовлен ряд волоконных световодов.

Данная работа посвящена исследованию применимости коммерчески доступного пористого стекла фирмы Corning Ink. как материала сердцевины для активных ПС-световодов. Данное стекло изготовлено методом фазового разделения щелочно-боросиликатного стекла и имеет примерно следующий состав: $96,4\text{SiO}_2-2,9\text{B}_2\text{O}_3-0,2\text{Al}_2\text{O}_3-0,02\text{Na}_2\text{O}$ [5]. Исходные образцы стекла представляли собой диски диаметром 200 мм, из которых нарезались стержни диаметром 3 мм и длиной 20–30 мм.

Свойства исходного ПС

Важным параметром, от которого зависит диффузия ионов на стадии пропитки и гомогенность их распределения в ПС, являются размер пор и размер каналов. Информация о среднем размере пор и интервале их изменения получена методом БЭТ. Исследование микроструктуры ПС выполнено на СЭМ (сканирующий электронный микроскоп) с ионной колонной FIB Ga^+ и катодами с полевой эмиссией (модели LYRA 3 GMH и GAIA3 с иммерсионной объективной линзой, фирмы TESCAN). Анализ микро- и наноструктуры образцов осуществлялся с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения JEM 2010 фирмы JEOL.

С применением СЭМ и ПЭМ была охарактеризована микроструктура ПС: размер пор, их пространственное распределение, форма и размер каналов, соединяющих друг с другом поры. С этой целью на СЭМ MAIA3 была разработана методика, в соответствии с которой на участок образца наносилось Pt-покрытие (маска) и проводилось травление образца фокусированным пучком ионов Ga.

Внутренняя структура ПС характеризуется размерами пор <15 (ПЭМ+СЭМ) и каналами с размерами 10–38 нм (СЭМ). Образцы имеют разветвленную сквозную структуру пор с приблизительно одинаковым средним размером, составляющим 4–5 нм (рис. 1).

Подобная структура способствует равномерному легированию, основанному на ПС стекол и волоконных световодов, что зачастую труднодостижимо при использовании методов осаждения из газовой фазы, например MCVD. Кроме того, структура с каналами нанометровых размеров потенциально способна подавлять нежелательное явление кластеризации активных ионов в легированных редкоземельными элементами стеклах [6].

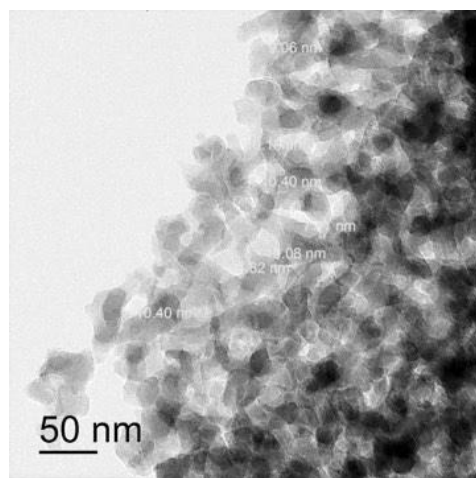


Рис. 1. Структура ПС, полученная методом ПЭМ

Анализ образцов, выполненный на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP6300 DUO в «ЦКП НИЦ «Курчатовский институт – ИРЕА», показал следующее содержание примесей (таблица).

Содержание примесей в исходном ПС

№ п/п	Наименование показателя	Результаты исследований, вес. %
1	Содержание бора (В)	0,97
2	Содержание алюминия (Al)	0,100
3	Содержание натрия (Na)	0,00836
4	Содержание калия (К)	0,00142
5	Содержание цинка (Zn)	0,000011
6	Содержание железа (Fe)	0,00062
7	Содержание кобальта (Co)	<0,00001
8	Содержание хрома (Cr)	0,000020
9	Содержание меди (Cu)	0,000022
10	Содержание марганца (Mn)	0,000004
11	Содержание никеля (Ni)	0,000014
12	Содержание ванадия (V)	<0,00001

Суммарное содержание красящих примесей составляет $<3 \cdot 10^{-4}$ мас. %, что на два порядка превышает MCVD-аналоги. Расчетное оптическое поглощение, обусловленное такими концентрациями примесей переходных металлов, составляет 3,5–1,5 дБ/м в диапазоне длин волн 800–1600 нм [7]. Решением этой проблемы может быть ис-

пользование более чистых прекурсоров, также дополнительная пост-очистка готового ПС нагревом до 700–800 °С в потоке He–Cl смеси [8].

Методика введения легирующих примесей и спекания ПС

Структура ПС, представляющая собой разветвленную сеть нанометровых каналов, подразумевает высокую абсорбционную способность. Это, с одной стороны, облегчает пропитку ПС растворами легирующих примесей, а с другой – означает необходимость предварительной очистки образцов от примесей.

В качестве прекурсоров выступали водные и спиртовые растворы солей (нитраты, хлориды, селенаты и др.) активных элементов. Хлориды хорошо входят в ПС, но сами по себе летучие уже при относительно небольших температурах спекания (200–250 °С), что затрудняет их введение в большой концентрации. Селенаты слабо растворимы в воде и имеют обратную зависимость концентрации насыщения раствора от температуры, что также мешает получить большие концентрации лигандов в готовом стекле. Оптимальным выбором являются водные растворы нитратов, которые хорошо входят в пористую структуру, достаточно нелетучие, а температурная зависимость их термического разложения подходит для процесса спекания.

Перед пропиткой исходные образцы ПС длиной 2–3 см для удаления адсорбированных из атмосферы влаги и органических примесей промывались в ультразвуковой ванне в концентрированной смеси $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (царская водка) в течение 2 ч, а затем прокаливались в течение 1–1,5 ч при температуре 500 °С в трубчатой печи. Типичное уменьшение массы образцов в этом процессе составляло 5–10 %.

Термообработанные образцы погружались в раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 0,15 моль/л и выдерживались в течение нескольких дней при температуре 70 °С. При приготовлении раствора использовался пентагидрат нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч.» и 2М раствор азотной кислоты HNO_3 квалификации «ос.ч.». Для удаления растворителя и нитрат-ионов образцы медленно нагревались до 500 °С и выдерживались при этой температуре в течение 1–1,5 ч.

Последующая термообработка образцов до получения консолидированного стекла проводилась в трубе из особо чистого кварцевого стекла с системой продувки гелием. Труба с образцами вставлялась в канал горизонтальной трубчатой печи, и при непрекращающейся пода-

че гелия в течение 1 ч проводились плавный нагрев образцов до 1150 °С и последующая их выдержка при этой температуре в течение еще 1 ч. После консолидации образцов труба вместе с образцами быстро извлекалась из печи и при продолжающейся подаче гелия остывала до комнатной температуры.

Готовые образцы представляли собой стеклянные стержни длиной от 10 до 25 мм и диаметром 2 мм. Полученное стекло визуально отличается хорошей однородностью как по длине, так и по диаметру стержней и не содержит в себе каких-либо инородных включений (рис. 2).

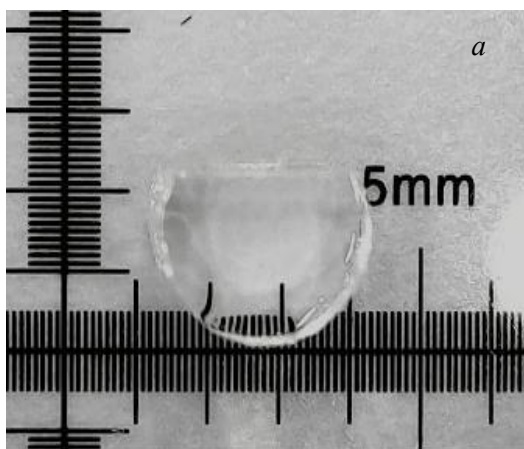


Рис. 2. Внешний вид спеченного ПС с содержанием 0,1 ат. % Вi

Однородность образцов на микроуровне подтверждается методами электронной микроскопии. На рис. 2 показан участок спеченного ПС, фото получено с помощью ПЭМ. Стоит отметить равномерность распределения легирующих элементов по сечению сердцевин, изготовленных из ПС преформ и волоконных световодов (рис. 3). Это связано, прежде всего, с уникальной однородной наноструктурой ПС и ее резким отличием от структуры MCVD-слоя с характерными порами неправильной формы и средним размером в десятки микрометров.

Отработка методики спекания ПС и вытягивания волоконных световодов сопровождалась изучением закономерностей вхождения висмута в пористую структуру, поэтому изготовлено большое количество образцов стекла, более 50. Из них лишь несколько послужили основой для преформ оптических волокон. Также были сделаны референсные нелегированные образцы стекла.

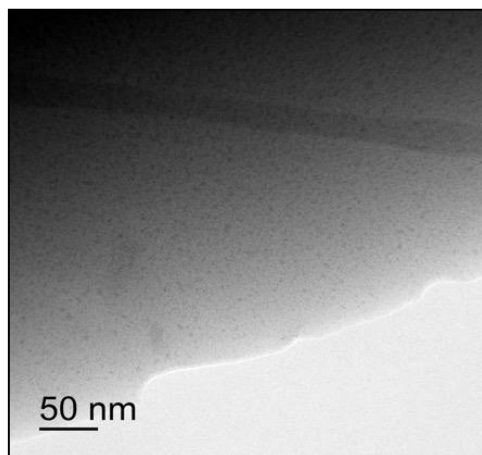


Рис. 3. Микрофотография участка спеченного ПС, сделанная с помощью ПЭМ

На рис. 4 приведен спектр люминесценции объемного образца с концентрацией висмута 0,1 ат. %, возбуждаемой полупроводниковым лазером с длиной волны 445 нм и мощностью 0,5 Вт. Спектр люминесценции содержит две широкие комплексные полосы с максимумами на 800 и 1100 нм, что в целом является типичным для висмута в алюмосиликатных стеклах [9]. В данном случае формирование аналогичных центров люминесценции было обусловлено остаточной концентрацией Al в каркасе пористой структуры.

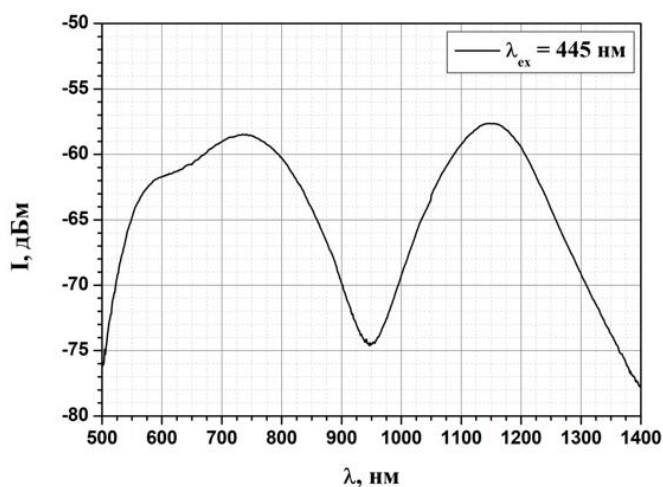


Рис. 4. Спектр люминесценции объемного образца ПС с 0,1 ат. % Вi при накачке на 445 нм

В видимом диапазоне люминесценция состоит из полосы с пиком на 590 нм, связанной с центром люминесценции иона Bi^{2+} ; и из полос с пиком на 685 и 742 нм, соответствующих активным висмутовым центрам на алюминии. В инфракрасном диапазоне наблюдается полоса на 1150 нм, также связанная с активным висмутовым центром на алюминии.

Изготовление преформ

Перед изготовлением преформ образцы спеченного ПС проверялись на устойчивость к воздействию высоких температур (>1700 С), нагрев производился с помощью пропан-кислородной горелки. Это позволило заранее оптимизировать состав стекол и избежать газовыделения (адсорбированных газов и летучих легирующих веществ) при осаждении оболочки и вытягивании волоконных световодов, которое приводит к деформации «луковицы» и обрыву.

Повышенное содержание бора в кварцевом стекле приводит к существенному понижению его показателя преломления. Это, в сочетании с возможностью однородного введения легирующих примесей, делает основанные на ПС стекла (содержание бора порядка 1 вес. %) отличным материалом для создания сердцевин лазерных волоконных световодов с увеличенным полем моды. Однако показатель преломления материала сердцевины может быть существенно увеличен за счет его солегирирования алюминием и другими элементами.

Методика изготовления преформ заключалась в следующем. На цилиндрические образцы спеченного ПС после предварительного травления и очистки поверхности на кварцедувном станке осаживалась оболочка из стекла Heraeus Suprasil F300 толщиной 3–4 мм. С помощью измерителя профиля показателя преломления Photon Kinetics P104 прописывалась разница показателей преломления n сердцевины и оболочки. Далее на преформу осаживалась дополнительная труба F300 для получения необходимого соотношения диаметров сердцевины и оболочки и с помощью высверливания отверстий формировалась воздушная микроструктурированная оболочка. Выбор такого типа оболочки обусловлен показателем преломления легированного оптического материала, который находится на уровне кварцевого стекла или ниже (рис. 5).

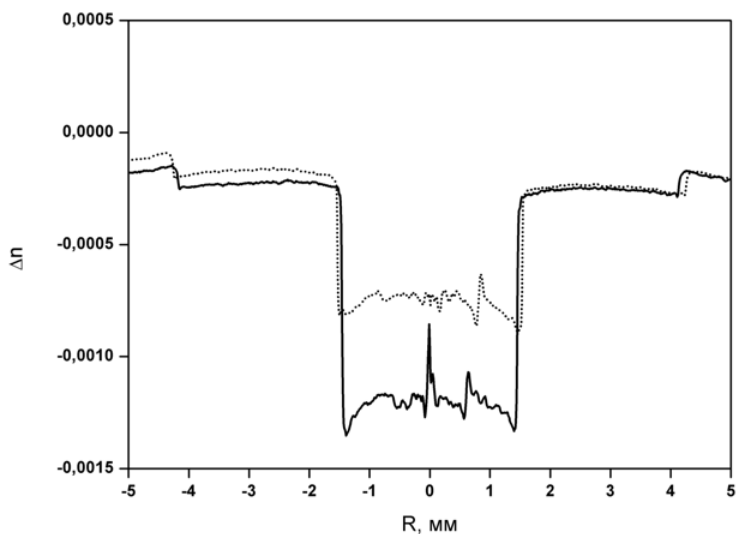


Рис. 5. Профили показателя преломления преформ, нелегированной и с 0,1 ат. % Вi, в оболочке из кварцевого стекла

Было изготовлено несколько содержащих Вi преформ волоконных световодов, а также референсная нелегированная преформа. Внешний диаметр преформ составлял около 18 мм, длина – 100 мм.

Изготовление световодов

В работе вытянуто два микроструктурированных световода с полимерным покрытием длиной 150 м при внешнем диаметре около 125 мкм и диаметре легированной сердцевины 30 мкм. Полая оболочка в процессе вытяжки заполнялась аргоном (рис. 6).

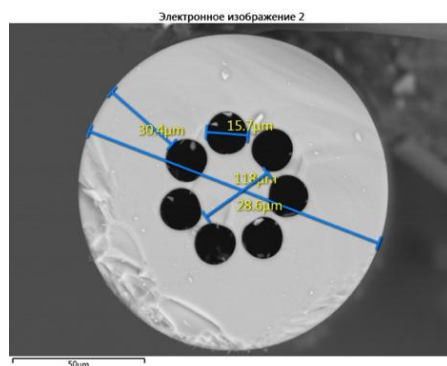


Рис. 6. Торце световода с 0,1 ат. % Вi (фото получено с помощью СЭМ)

Стоит отметить, что 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 более низкое валентное состояние в процессе изготовления. Но восстановление висмута сильно зависит от температуры и состава атмосферы, поэтому контроль восстановления висмута затруднен в процессе изготовления преформ, который включает несколько высокотемпературных операций.

Уровень оптического поглощения нелегированного ПС, измеренный в референсном световоде, составил порядка 1 дБ/м для видимого и ближнего ИК-диапазонов. Спектр оптических потерь световода с 0,1 ат. % Bi показан на рис. 7. В ближней инфракрасной области «серые потери» можно оценить как 1,5 дБ/м, присутствует широкая полоса поглощения с пиком на 1010 нм, связанная с активными висмутовыми центрами, а также пики на 1240 и 1380 нм, связанные с поглощением ОН-групп в стекле. Такое поглощение соответствует ранее полученным световодам на основе других пористых стёкол и аналогично поглощению в висмутовых световодах, полученных в MCVD-процессе [4].

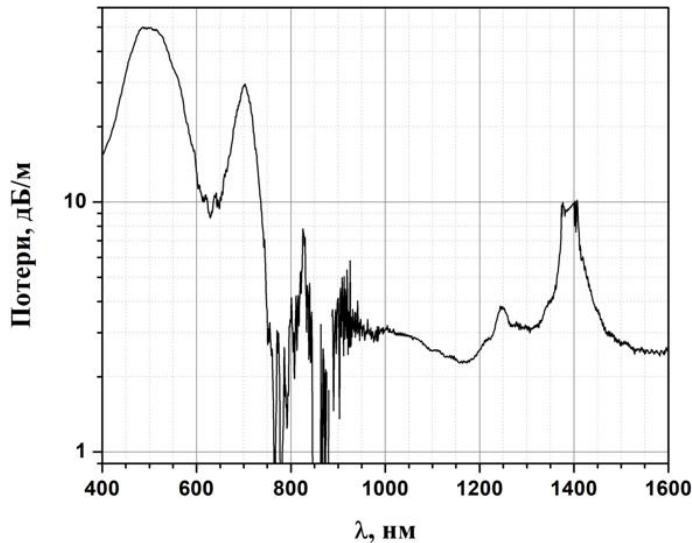


Рис. 7. Спектр поглощения волоконного световода с концентрацией висмута 0,1 ат. %

В световоде люминесценция возбуждалась полупроводниковыми лазерами с длинами волн 532 и 975 нм. На спектрах люминесценции также наблюдаются пики в районе 1110–1150 нм, которые соответствуют люминесценции активных висмутовых центров, ассоциированных с алюминием (рис. 8).

В целом форма измеренных спектров люминесценции соответствует результатам, полученным ранее в [4] для ПС-световодов и MCVD-световодов, легированных висмутом. Основной проблемой, препятствующей созданию висмутового волоконного усилителя на основе ПС-световодов является высокий уровень серых оптических потерь, обусловленный избыточным содержанием в матрице ПС переходных элементов и поглощением ОН-групп. Решение ее, по-видимому, заключается в дополнительной очистке исходных ПС в атмосфере хлора при повышенных температурах. Другой проблемой является содержание остаточных количеств Al и В в каркасе ПС, что приводит к дополнительной модификации висмутовых центров и существенному снижению показателя преломления спечённого стекла. Это может быть устранено подбором состава боросиликатного стекла и параметров процесса фазового разделения, а также вытравливанием вторичного кремнезема в каркасе готовых ПС.

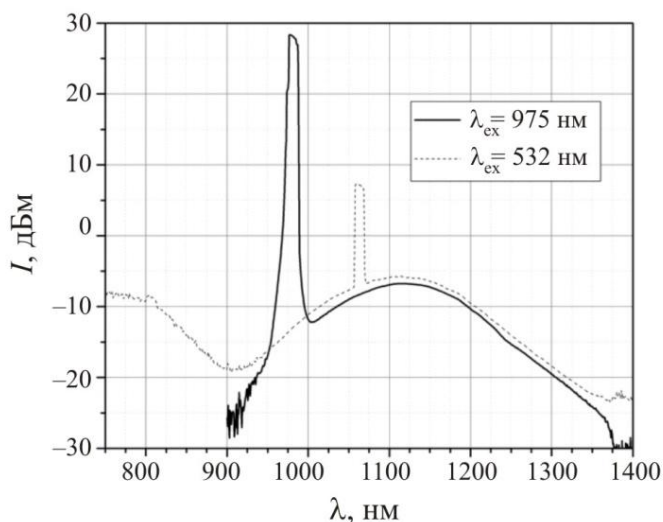


Рис. 8. Спектр ИК-люминесценции для световода с концентрацией висмута 0,1 ат. %, полученный при возбуждении на 975 и 532 нм

Заключение

В работе исследовались структурные свойства коммерчески доступного нанопористого стекла фирмы Corning Ink. и его перспективность с точки зрения изготовления активных волоконных световодов. Структура ПС представляет собой разветвленную сеть связанных нанометровых каналов с характерным размером <15 нм, которая способствует равномерному введению легирующих примесей из растворов. Каркас ПС содержит около 1 вес. % В и 0,1 вес. % Al, что приводит к значительному понижению показателя преломления конечного оптического стекла.

Отработана методика пропитки ПС нитратом висмута и изготовлено несколько преформ и висмутовых волоконных световодов с микроструктурированной воздушной оболочкой. Уровень серых оптических потерь в световодах составляет 1,5 дБ/м и обусловлен содержанием переходных элементов в каркасе ПС. Поглощение и люминесцентные свойства висмутовых активных центров коррелируют с тем, что было измерено ранее в НЦВО РАН для висмутовых MCVD и ПС-световодов.

Список литературы

1. Yb³⁺-doped large core silica fiber for fiber laser prepared by glass phase-separation technology / Yingbo Chu, Yunxiu Ma, Yu Yang, Lei Liao, Yibo Wang, Xiongwei Hu, Jingtang Peng, Haiqing Li, Nengli Dai, Jinyan Li, Luyun Yang // Opt. Lett. – 2016. – Vol. 41. – P. 1225–1228.

2. Yb³⁺ heavily doped photonic crystal fiber lasers prepared by the glass phase-separation technology / Yingbo Chu, Yu Yang, Xiongwei Hu, Zhangru Chen, Yunxiu Ma, Yongguang Liu, Yibo Wang, Lei Liao, Yinbin Xing, Haiqing Li, Jingtang Peng, Nengli Dai, Jinyan Li, Luyun Yang // Opt. Express. – 2017. – Vol. 25. – P. 24061–24067.

3. Непрерывный висмутовый волоконный лазер / Е.М. Дианов, В.В. Двойрин, В.М. Машинский, А.А. Умников, М.В. Яшков, А.Н. Гурьянов // Квантовая электроника. – 2005. – Т. 35, № 12. – С. 1083–1084.

4. 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 // Квантовая электроника. – 2018. – Т. 48, № 7. – С. 658–661.

5. Elmer T.H. Engineered Materials Handbook // *Ceramics and Glasses*. – 1992. – Vol. 4. – P. 427.

6. Photodarkening effect suppression in Yb-doped fiber through the nanoporous glass phase-separation fabrication method / Nan Zhao, Kangjie Peng, Jiaming Li, Yingbo Chu, Guiyao Zhou, Jinyan Li // *Opt. Mater Express*. – 2019. – Vol. 9. – P. 1085–1094.

7. Schultz P.C. Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica // *J. American Ceramic Society*. – 1974. – Vol. 57. – P. 309–313.

8. Material and technology trends in fiber optics / Schuster K., Unger S., Aichele C., Lindner F., Grimm S., Litzendorf D., Kobelke J., Bierlich J., Wondraczek K., Bartelt H. // *Advanced Optical Technologies*. – 2014. – Vol. 3. – 10.1515/aot-2014-0010.

9. Bismuth-doped optical fibers and fiber lasers for a spectral region of 1600–1800 nm / Sergei Firstov, Sergey Alyshev, Mikhail Melkumov, Konstantin Riumkin, Alexey Shubin, Evgeny Dianov // *Opt. Lett.* – 2014. – Vol. 39. – P. 6927–6930.

References

1. Yingbo Chu, Yunxiu Ma, Yu Yang, Lei Liao, Yibo Wang, Xiongwei Hu, Jinggang Peng, Haiqing Li, Nengli Dai, Jinyan Li, and Luyun Yang. Yb³⁺-doped large core silica fiber for fiber laser prepared by glass phase-separation technology. *Opt. Lett.*, 2016, vol. 41, pp. 1225-1228.

2. Yingbo Chu, Yu Yang, Xiongwei Hu, Zhangru Chen, Yunxiu Ma, Yongguang Liu, Yibo Wang, Lei Liao, Yinbin Xing, Haiqing Li, Jinggagn Peng, Nengli Dai, Jinyan Li, and Luyun Yang. Yb³⁺ heavily doped photonic crystal fiber lasers prepared by the glass phase-separation technology. *Opt. Express*, 2017, vol. 25, pp. 24061-24067.

3. E.M. Dianov, V.V. Dvoyrin, V.M. Mashinsky, A.A. Umnikov, M.V. Yashkov, A.N. Gur'yanov. CW bismuth fibre laser. *QUANTUM ELECTRON*, 2005, vol. 35 (12), pp. 1083-1084.

4. E.M. Dianov, L. Yang, L.D. Iskhakova, V.V. Velmiskin, E.A. Plastinin, F.O. Milovich, V.M. Mashinsky, S.V. Firstov. Use of nanoporous glass for the fabrication of heavily bismuth-doped active optical fibres. *Quantum Electron.*, 2018, 48:7, pp. 658-661.

5. Elmer T.H. Engineered Materials Handbook, *Ceramics and Glasses*, 1992, vol. 4, p. 427.

6. Nan Zhao, Kangjie Peng, Jiaming Li, Yingbo Chu, Guiyao Zhou, and Jinyan Li. Photodarkening effect suppression in Yb-doped fiber through the nanoporous glass phase-separation fabrication method. *Opt. Mater. Express*, 2019, vol. 9, pp. 1085-1094.

7. Schultz P.C. Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica. *J American Ceramic Society*, 1974 vol. 57, pp. 309-313.

8. Schuster K., Unger S., Aichele C., Lindner F., Grimm S., Litzkendorf D., Kobelke J., Bierlich J., Wondraczek K., Bartelt H. Material and technology trends in fiber optics. *Advanced Optical Technologies*, 2014, vol. 3, DOI: 10.1515/aot-2014-0010

9. S. Firstov, S. Alyshev, M. Melkumov, K. Riumkin, A. Shubin, E. Dianov. Bismuth-doped optical fibers and fiber lasers for a spectral region of 1600–1800 nm. *Opt. Lett.*, 2014, vol. 39, pp. 6927-6930.

Получено 07.03.2021