Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

На правах рукописи

Пластинин Евгений Александрович

# ВОЛОКОННЫЕ СВЕТОВОДЫ С СЕРДЦЕВИНОЙ НА ОСНОВЕ КОНСОЛИДИРОВАННОГО НАНОПОРИСТОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО ВИСМУТОМ, ЦЕРИЕМ ИЛИ ДИСПРОЗИЕМ

Специальность: 1.3.19. Лазерная физика

## **ДИССЕРТАЦИЯ**

### на соискание ученой степени

### кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Вельмискин Владимир Владимирович кандидат физико-математических наук

Москва – 2023

Введение	
Глава 1. Обзор современного состояния исследований	
1.1 Нанопористые стёкла	
1.2 Легирование висмутом волоконных световодов	
1.3 Легирование церием волоконных световодов	
1.4 Легирование диспрозием волоконных световодов	
Глава 2. Экспериментальные образцы и методы исследования	
2.1 Объекты исследования	
2.2 Методы исследования	
Глава 3. Анализ состава и структуры нанопористых стёкол	
Глава 4. Нанопористые стёкла, легированные висмутом	
4.1 Методика легирования висмутом	
4.2 Пропитывание стёкол «Wuhan»	
4.3 Пропитывание стёкол «Corning»	
4.4 Солегирование висмутом и танталом стёкол «Corning»	
Глава 5. Нанопористые стёкла, легированные церием	
5.1 Методика легирования церием	
5.2 Разложение селената церия	
5.3 Объёмные образцы, легированные церием	
5.4 Волоконные световоды с церием	
Глава 6. Нанопористые стёкла, легированные диспрозием	
6.1 Методика легирования диспрозием	
6.2 Объёмные образцы, легированные диспрозием.	
6.3 Микроструктурированный световод с диспрозием	
Заключение	
Перечень сокращений	
Список литературы	

## Оглавление

#### Введение

#### Актуальность темы и степень её разработанности

К началу XXI века волоконные световоды стали основой для создания волоконно-оптических линий связи (ВОЛС), позволяющих передавать оптический сигнал на большие расстояния с минимальными потерями [1]. К настоящему времени длины отдельных ВОЛС могут превышать десятки тысяч километров, а скорость передачи может достигать порядка 1 Тбит/сек на одно волокно. При этом общая протяженность волокон в кабелях оптических линий связи в мире измеряется миллиардами километров.

Драйвером развития волоконно-оптических систем связи стали успехи материаловедения, достигнутые в 60-70-ые годы ХХ века. Благодаря им появились технологии получения высокочистых стёкол. Так в 1960-ых годах было показано, что основной причиной затухания оптического сигнала в матрице стекла является поглощение примесями переходных металлов [2]. Развитие газофазных методов осаждения в 1970-х годах позволило решить проблему высокой концентрации примесей в стёклах [3, 4]. Высокочистые стёкла (с долей примесей менее 1 ppb), получаемые такими газофазными методами, как: модифицированное осаждение из газовой фазы (MCVD), внешнее осаждение из газовой фазы (OVD), аксиальное осаждение из газовой фазы (VAD), — стали основой для промышленного получения световодов с низкими оптическими потерями. Несмотря на хорошую освоенность данных технологий, газофазные методы имеют свои пределы Они разработаны для создания сверхчистых волоконных применимости. световодов для телекоммуникации и слаболегированных активных световодов. В тоже время, рабочие длины активных волоконных световодов обычно не превышают сотен метров, при этом требуется однородное введение больших концентраций легирующих добавок. При использовании в газофазных методах высоких концентраций активирующих допантов зачастую проявляются кластеризационные эффекты. Тем самым возникает необходимость получения

оптически активных материалов с помощью привлечения и разработки новых методов производства.

Одним из таких подходов стало использование нанопористых стёкол. Нанопористые стёкла представляют из себя стеклянный каркас, пронизанный порами с характерным размером от 1 до 100 нм. Впервые нанопористые стёкла были разработаны почти 100 лет назад [5]. В связи с развитием технологических процессов и материалов сейчас нанопористые стёкла испытывают новый виток популярности и переживают второе рождение. Современные технологии позволяют получать стеклянную пористую структуру хорошего оптического качества, которая может быть легирована веществом, модифицирующим оптические свойства материала. Это особенно актуально для материалов, применяемых в волоконной оптике, где зачастую необходимо легирование редкоземельными элементами для получения необходимых люминесцентных свойств стекла.

С точки зрения волоконной оптики, данная технология обладает рядом преимуществ по сравнению с общепринятыми процессами получения волоконных световодов. В частности, легирование нанопористых стёкол позволяет пространственно разнести ионы благодаря специфичной структуре каналов в материале. Такие пористые структуры важны для решения задач, требующих либо стабилизации определённого состояния иона, либо пространственного разделения ионов с целью подавить межионное взаимодействие и связанные с ним кластеризационные эффекты. Эти задачи типичны как для случая легирования редкоземельными элементами, так и переходными элементами.

Например, в последние 20 лет идут активные исследования, связанные с волоконными световодами, легированными висмутом [6]. Они могут стать основой лазеров и усилителей в широком диапазоне длин волн, недоступном лазерам и усилителям на основе редкоземельных элементов (Рисунок 1) [7]. Висмут может находится в стекле в различных валентных состояниях. Использование технологии

4

легирования нанопористых стёкол позволяет вводить висмут в нужной валентности [6].



Рисунок 1 – Серые прямоугольники: рабочие диапазоны волоконных лазеров на РЗЭ. Зелёные прямоугольники: рабочие диапазоны лазеров на основе волоконных световодов, легированных висмутом [7].

Другим примером стабилизации нужного состояния иона может стать церий. Стекло, легированное церием, является одним из лучших сцинтилляторов и используется для детектирования гамма- и рентгеновского излучений. При этом, важную роль играет короткоживущий (<20 нс) оптический излучательный переход иона  $Ce^{3+}$ . В то же время ион  $Ce^{4+}$  остаётся неактивным, а соотношение их концентраций определяет эффективность сцинтиллятора [8]. Подбор условий изготовления стекла методом пропитывания нанопористых стёкол может позволить повысить концентрацию ионов  $Ce^{3+}$ .

Примером пространственного разделения ионов может стать диспрозий, для которого характерны ап-конверсионные процессы [9]. Материалы с диспрозием интересны с точки зрения получения источников лазерного излучения в видимом диапазоне. Однако, активно идущие процессы переноса энергии между ионами затрудняют получение лазерной генерации. Использование нанопористых стёкол позволит пространственно сепарировать ионы диспрозия друг от друга, подавив кластеризационные эффекты.

Иными словами, нанопористые стёкла потенциально позволяют разрешить задачу стабилизации и пространственного разделения ионов редкоземельных или переходных элементов.

Перспективность данного подхода подтверждена работами других групп, опубликованным к началу данного исследования. Группе из Уханьской национальной лаборатории оптоэлектроники, г. Ухань, Китай удалось изготовить иттербиевый волоконный лазер с сердцевиной на основе легированного нанопористого стекла [10]. Показатель эффективности лазера (72.8%) не уступает аналогичным лазерам, полученным другими методами. В дополнение к данной теме, Zhao N. с соавторами в работе [11] продемонстрировали подавление фотопотемнения на 20% в световоде с иттербием на основе нанопористого стекла по сравнению со световодами, изготовленными по технологии MCVD. Примером стабилизации ионного состояния может служить диссертация Гирсовой М.А. [12], в которой было показано, как различные условия термообработки нанопористого стекла, легированного висмутом, приводят к различной картине люминесценции.

Несмотря на достигнутые результаты, остаётся актуальным проведение дополнительных поисковых исследований в области использования нанопористых стёкол для создания легированных волоконных световодов. Во-первых, необходимо определить требования к составу нанопористых стёкол, подходящих для изготовления волоконных световодов. Во-вторых, остаётся неясным то, как поведут себя редкоземельные элементы и висмут при вытяжке волокна из преформы на основе нанопористого стекла. Наконец, необходимо провести исследование способов оптимизации состава легированных нанопористых стёкол с целью увеличения эффективности волоконных световодов на их основе.

#### Цель и задачи диссертационной работы

**Целью диссертационной работы** является проведение поисковых исследований по разработке метода получения и исследованию спектрально-люминесцентных характеристик волоконных световодов, сердцевина которых изготовлена на основе

нанопористых стёкол, легированных редкоземельными f-элементами или висмутом.

В соответствии с поставленной целью планировалось решить следующие задачи:

- Определить химический состав нанопористых стёкол, подходящих по физико-химическим свойствам для создания преформ волоконных световодов.
- Разработать метод получения оптических однородных материалов на основе нанопористых стёкол, пропитанных растворами, содержащими висмут и редкоземельные элементы: определить оптимальные условия пропитывания прекурсорами, выявить кинетики термического разложения пропитывающих веществ.
- Провести исследования структурных и спектрально-люминесцентных особенностей консолидированных легированных нанопористых стёкол.
  Провести поисковое исследование способов улучшения спектральнолюминесцентных свойств легированных нанопористых стёкол.
- 4. Разработать метод изготовления волоконных световодов с сердцевиной из легированного нанопористого стекла. Выявить критически важные параметры нанопористого стекла для данного процесса. Получить экспериментальные образцы с длиной не менее 100 м и провести исследование влияния высокотемпературной обработки в процессе вытяжки на их люминесцентные свойства.

#### Научная новизна

- 1. Определены требования к составу нанопористых стёкол, при соответствии которым они могут быть использованы для изготовления сердцевин волоконных световодов.
- 2. Изучены спектрально-люминесцентные свойства консолидированных нанопористых стёкол, легированных висмутом в больших концентрациях,

вплоть до 0.8 ат.%. Они аналогичны по свойствам MCVD-стёклам с висмутом.

- 3. Впервые изготовлены волоконные световоды с сердцевиной из консолидированного нанопористого стекла, активированного Ce/Dy/Bi.
- 4. Обнаружен эффект значительного (более одного порядка величины) увеличения интенсивности ИК люминесценции, относящейся к висмутовым активным центрам, ассоциированным с алюминием (ВАЦ-Al), при введении тантала в нанопористые стёкла, содержащие висмут.

#### Теоретическая и практическая значимость работы

- Определены требования к составу нанопористых стёкол, при соответствии которым они могут быть использованы для изготовления волоконных световодов. В частности, определены предельные концентрации бора и натрия, при которых ещё не развиваются физико-химические процессы, нарушающие структуру стекла с образованием газовых включений при высокотемпературной обработке.
- 2. С учётом особенностей термического разложения исходных соединений (прекурсоров активаторов) определены параметры (температура и длительность) 4-х стадийного процесса консолидации нанопористых стёкол для получения однородных по химическому составу материалов, используемых в качестве сердцевины волоконных световодов. Благодаря исследованию зависимости интенсивности люминесценции от концентрации легирующих добавок (Bi, Ce или Dy) установлены их оптимальные концентрации для введения в нанопористое стекло.
- Впервые изготовлены волоконные световоды с сердцевиной из консолидированного нанопористого стёкла, активированного Ce/Dy/Bi, которые, благодаря физико-химическим и спектрально-люминесцентным свойствам, могут быть использованы для создания волоконно-оптических устройств.

- Продемонстрировано, что волоконный световод с сердцевиной из консолидированного нанопористого стекла, содержащего ионы Ce<sup>3+</sup>, обладает сцинтилляционными свойствами, эффективными для регистрации γ-излучения.
- В волоконном световоде, легированном ионами Dy<sup>3+</sup>, при возбуждении на длине волны 445 нм наблюдалась интенсивная жёлтая люминесценция (λ=586 нм), которая может быть использована для создания лазеров видимого диапазона.
- 6. Экспериментально обнаружен эффект увеличения интенсивности люминесценции в области ближнего ИК диапазона при солегировании нанопористых стёкол висмутом и танталом. Применение такого солегирования при изготовлении волоконных лазеров и усилителей позволит повысить их эффективность.

#### Методология и методы исследования

В работе использованы следующие методы исследования: атомноспектроскопия связанной плазмой; эмиссионная с индуктивно энергодисперсионный микроанализ; сканирующая электронная микроскопия; просвечивающая электронная микроскопия; рентгенофазовый анализ; измерение спектров люминесценции и дозиметрия. Объём пор стёкол измерялся методом Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) по адсорбции паров азота. Состав и чистота подтверждаются образцов, используемых реактивов паспортами предоставленными производителями.

#### Положения, выносимые на защиту

 Волоконные световоды с минимальным уровнем оптических потерь ниже 1 дБ/м в ближней инфракрасной области спектра можно изготовить на основе нанопористого стекла с остаточным содержанием натрия и бора (<1.73 вес.% и <0.22 вес.%, соответственно), полученного методом двухфазного разделения.

- Активные световоды в УФ, видимой и ближней ИК областях, изготовленные из консолидированного в процессе четырёхстадийной тепловой обработки нанопористого стёкла, легированного висмутом, церием или диспрозием, обладают спектрально-люминесцентными свойствами, которые соответствуют аналогичным материалам, полученным другими методами.
- 3. Солегирование танталом нанопористого стекла, содержащего висмут, приводит к росту интенсивности полосы ИК люминесценции висмутовых активных центров, ассоциированных с Аl.
- Разработанный световод с сердцевиной из нанопористого стекла, содержащего ионы Ce<sup>3+</sup>, обладает достаточными сцинтилляционными свойствами для создания волоконного сцинтилляционного детектора для регистрации γ-излучения.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных методов исследования, надёжной статистикой экспериментов, анализом литературных данных и сравнением экспериментально полученных данных с результатами последующих исследований других групп.

#### Апробация работы

Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на конференциях и научных школах: 61-я Всероссийская научная конференция МФТИ (г. Долгопрудный, 2018 год); Всероссийская конференция по волоконной оптике «ВКВО-2019» и «ВКВО-2021» (г. Пермь, 2019 и 2021 год соответственно); XVII Всероссийская школа-семинар «Физика и применение микроволн» имени профессора А.П. Сухорукова (г. Можайск, 2019 год); IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике (г. Москва, 2020 год); Школа-конференция молодых учёных «Прохоровские недели» (г. Москва, 2020 год).

#### Структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, списка используемых сокращений, 6 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 71 рисунок и 8 таблиц. Список литературы содержит 134 наименования.

#### Публикации

Основные результаты диссертационной работы представлены в 5 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК и в трудах конференций.

#### Список публикаций в журналах из перечня ВАК по теме диссертации:

- 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 // Квантовая электроника. – 2018. – Т. 48. – №. 7. – С. 658-661.
- Microstructure, composition, and luminescent properties of bismuth-doped porous glass and optical fiber preforms / L. D. Iskhakova, V. M. Mashinsky, F. O. Milovich, V. V. Velmiskin, E. A. Plastinin, S. V. Fistrov, M. V. Lukashova, P. A. Somov, E. M. Dianov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – Vol. 503-504. – P. 28-35.
- Ce-doped porous glass and optical fibers / E. A. Plastinin, L. D. Iskhakova, P. F. Kashaykin, V. V. Velmiskin, S. V. Firstov, F. O. Milovich // Journal of Non-Crystalline Solids. 2022. T. 579. C. 121369.
- Bismuth-doped optical fiber from nanoporous glass with air cladding / E. A. Plastinin, V. V. Velmiskin, L. D. Iskhakova, A. V. Kharakhordin, S. L. Semjonov// Optical Engineering. 2022. T. 61. №. 3. C. 036108.
- 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 // Квантовая электроника. – 2022. – Т. 52. – №. 10. – С. 929-933.

#### Доклады на конференциях

- Легированные висмутом волоконные световоды с сердцевиной, изготовленной из нанопористого кварцевого стекла / Е. А. Пластинин, В. В. Вельмискин, Л. Д. Исхакова, В. М. Машинский, Е. М. Дианов // Труды 61-й Всероссийской научной конференции МФТИ: Фундаментальная и прикладная физика. - М.: 2018. - С. 253.
- Изготовление активных волоконных световодов на основе легированных висмутом мезопористых стекол / Е. М. Дианов, Л. Д. Исхакова, В. В. Вельмискин, Е. А. Пластинин, Ф. О. Милович, В. М. Машинский, С. В. Фирстов // Всероссийская конференция по волоконной оптике (ВКВО-2019).
  - Пермь: 2019. - С. 138-139.
- Структура и люминесцентные свойства легированных висмутом мезопористых стекол и преформ волоконных световодов на их основе / Е. М. Дианов, Е. А. Пластинин, Л. Д. Исхакова, В. В. Вельмискин, В. М. Машинский, С. В. Фирстов, Ф. О. Милович // Всероссийская конференция по волоконной оптике (ВКВО-2019). - Пермь: 2019. - С. 140-141.
- Легированные висмутом волоконные световоды на основе мезопористых стёкол» / Е. А. Пластинин, В. В. Вельмискин, Л. Д. Исхакова, В. М. Машинский // Труды школы-семинара «Волны-2019». Радиофотоника. - М.: 2019. - С. 12.
- Активированные висмутом преформы, световоды, стёкла: микроструктура, состав, нановключения и Ві-кластеры / Л. Д. Исхакова, Ф. О. Милович, В. М. Машинский, В. В. Вельмискин, Е. А. Пластинин, А. Л. Васильев, В. И. Бондаренко, М. Ю. Пресняков // IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике. Сборник научных трудов. – М.:2020. – С. 103-104.
- 6. Пластинин Е. А. Изготовление световодов с легированной сердцевиной на основе нанопористых стёкол / Е. А. Пластинин, В. В. Вельмискин // Школа-

конференция молодых учёных «Прохоровские недели». Тезисы докладов. - М.: 2020. - С. 22-23.

 Влияние тантала на люминесцентные свойства алюмосиликатных стёкол, легированных висмутом / Е. А. Пластинин, Л. Д. Исхакова, В. В. Вельмискин, А. В. Харахордин, С. В. Фирстов, С. Л. Семёнов // Всероссийская конференция по волоконной оптике (ВКВО-2021). - Пермь: 2021. - С. 50-51.

#### Личный вклад диссертанта

Диссертационная работа является результатом многолетней работы автора, включающей в себя создание экспериментальных образцов, их исследование, анализ и систематизацию полученных данных. Все результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Тематика, цели и задачи были определены научным руководителем Вельмискиным Владимиром Владимировичем совместно с автором. Все экспериментальные образцы и световоды были изготовлены лично автором в Научном центре волоконной оптики им. Е.М. Дианова РАН (НЦВО РАН) – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН). В Лаборатории волоконной оптики НЦВО РАН и в Лаборатории волоконных лазеров и усилителей НЦВО РАН производились измерения основных спектрально-люминесцентных свойств лично диссертантом или при его непосредственном участии. Структурные исследования проводились в Аналитическом центре НЦВО РАН Исхаковой Людмилой Дмитриевной при непосредственном участии автора. Анализ полученных результатов, дальнейшее планирование экспериментов и написание статей диссертантом в тесном взаимодействии с осуществлялось сотрудниками Лаборатории технологии волоконных световодов НЦВО РАН и Аналитического центра НЦВО РАН. Исследование радиолюминесцентных свойств световодов

проводилось сотрудником Лаборатории специальных волоконных световодов НЦВО РАН к.ф.-м.н. Кашайкиным Павлом Фёдоровичем.

#### Благодарности

Автор выражает благодарность академику РАН Дианову Евгению Михайловичу за мотивацию к началу работы в НЦВО РАН по теме данной диссертации. Автор благодарен своему научному руководителю, кандидату физико-математических наук Вельмискину Владимиру Владимировичу, заведующей Аналитическим центром НЦВО РАН, кандидату химических наук Исхаковой Людмиле Дмитриевне и руководителю НЦВО РАН, доктору физикоматематических наук Семёнову Сергею Львовичу за неоценимую помощь в исследованиях и проведении экспериментов, при анализе результатов, при написании научных статей и данной диссертации, а также всестороннюю поддержку во всех возникавших научных вопросах и задачах.

Автор выражает искреннюю признательность доктору физикоматематических наук Фирстову Сергею Владимировичу, кандидату физикоматематических наук Машинскому Валерию Михайловичу и кандидату физикоматематических наук Косолапову Алексею Фёдоровичу за помощь в проведении экспериментов и анализе результатов, а также за ценные дискуссии по содержанию данной диссертации.

Автор признателен коллегам из НЦВО РАН Рюмкину Константину Евгеньевичу, Харахордину Александру Васильевичу и Кашайкину Павлу Фёдоровичу за помощь в проведении экспериментов и в анализе результатов.

Автор благодарен коллективу Оптического участка НЦВО РАН, особенно Климанову Александру Гавриловичу и Кузнецову Александру Николаевичу, за высококачественную подготовку образцов для измерений.

#### Глава 1. Обзор современного состояния исследований

#### 1.1 Нанопористые стёкла

#### Технология синтеза нанопористых стёкол

Нанопористые стёкла — это особый тип сред, представляющий из себя каркас кварцоидного стекла (SiO<sub>2</sub> > 95%), пронизанный порами с характерным сечением в несколько нанометров, при этом само распределение пор по размеру находится в узком интервале [13]. Кварцоидное стекло по свойствам слабо отличается от чистого кварцевого, поэтому далее по тексту в рамках данной работы будем считать оба термина синонимичными.

Нанопористые стёкла могут быть получены при ликвации щелочноборосиликатных стёкол с достаточно высоким содержанием Na<sub>2</sub>O (5-10%) [13, 14]. Кроме того, необходимо содержание кремнезема более 40% для обеспечения образования в стекле непрерывной пространственной сетки SiO<sub>2</sub>. Метод получения нанопористых стёкол состоит из нескольких шагов, а вариация условий на каждом из них позволяет получать нанопористые стёкла различного состава и структуры.

В общем виде метод выглядит следующим образом (Рисунок 1.1) [15]. На первом шаге из чистых химических реактивов (SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и других) замешивается и проплавляется шихта при 1450-1600°C в платиновом тигле. Затем получившийся расплав тонким слоем выливается на металлическую подложку, чья температура поддерживается на уровне 550-650°C, и выдерживается несколько часов. На этом этапе происходит фазовое разделение стекла на две взаимопроникающие непрерывные фазы: высококремнезёмистую (SiO<sub>2</sub>: 85-96%) и химически нестойкую (с составом SiO<sub>2</sub>: 25-60%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 35-60%, Na<sub>2</sub>O: 13-16%). На третьем этапе происходит формирование пористой структуры путем химического травления в течение нескольких часов в горячей (90-110°C) азотной или соляной кислоте. В таком случае, компоненты химически нестойкой фазы растворяются, а на их месте образуется разветвлённая система пор, частично заполненная зёрнами вторичного тонкодисперсного гидратированного кремнезёма [13, 14, 16-21]. В результате, остаётся устойчивый пористый высококремнезёмистый каркас, размеры и пористость которого зависят от размера и плотности упаковки частиц вторичного кремнезёма. Стоит отметить, что получаемый объём пор оказывается значительно меньше, чем объём, занимаемый в стекле химически нестойкой фазой [22-24]. Далее происходит сушка пористого стекла. На заключительной стадии пористое стекло может быть либо консолидировано в однородное монолитное стекло сразу, либо после этапа пропитывания раствором, содержащим нужный допант.

#### Шаг 1: изготовление нанопористого стекла



HNO3 раствор

Шаг 2: легирование ионами Ві и спекание



Рисунок 1.1 – Схема изготовления нанопористого стекла [15].

Ключевым механизмом изготовления нанопористых стёкол является фазовое разделение. Это процесс подробно описан в литературе, посвященной технологии стекла [13, 25]. Данный процесс можно рассмотреть для двухкомпонентного стекла, а затем обобщить на случай многокомпонентных систем [25].

В целом, в двухкомпонентном расплаве (например, Na<sub>2</sub>O-Si<sub>2</sub>O) может происходить как смешивание компонент, так их разделение. В таком случае доминирующим процессом становиться тот, который при заданных условиях стремиться минимизировать свободную энергию системы.

Это может быть показано на примере простой термодинамической модели [25]:

$$\Delta G_{\rm CM} = \Delta H_{\rm CM} - T \Delta S_{\rm CM} \tag{1.1}$$

где  $\Delta G_{\rm cm}$ - свободная энергия смешения,  $\Delta H_{\rm cm}$  – энтальпия смешения, а  $\Delta S_{\rm cm}$  – энтропия смешения, которая для регулярного раствора имеет вид:

$$\Delta S_{\rm CM} = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \tag{1.2}$$

где X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> – концентрация фазы 1, 2 (в мольных долях), R – газовая постоянная.

В свою очередь, энтальпия смешения вычисляется как:

$$\Delta H_{\rm CM} = \alpha X_1 X_2 \tag{1.3}$$

где *α* – постоянная, относящаяся к энергии связи между различными компонентами.

Объединив выражения (1.1-1.3), получаем (1.4):

$$\Delta G_{\rm CM} = \alpha X_1 X_2 + TR(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \tag{1.4}$$

Второе слагаемое (энтропийный член) всегда меньше нуля, так как натуральный логарифм от мольной доли меньше нуля. Если  $\alpha < 0$ , то  $\Delta G_{\rm CM}$  также всегда отрицательна. То есть система не разделяется на фазы, а минимум свободной энергии достигается при  $X_1 = X_2$ .

Если  $\alpha > 0$ , то при низких температурах свободная энергия будет положительной и произойдёт разделение на компоненты. При повышении температуры до  $T_c = \alpha/2R$ , называемой верхней критической температурой, свободная энергия снова

станет отрицательной и компонентам будет энергетически выгоднее находиться в гомогенном состоянии.

Таким образом, в температурном диапазоне  $[0; T_c]$  конкуренция между энтропийным и энтальпийным членами вызывает седлообразную форму кривой зависимости свободной энергии от состава (Рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Влияние состава на свободную энергию двойной несмешивающейся системы [25].

Эта кривая имеет два минимума, которые сближаются при приближении к точке  $T_c$ . Минимум свободной энергии будет достигаться при концентрациях фаз A и B. Составы A и B определяются по оси абсцисс фазовой диаграммы и зависят от температуры, причём разница между ними уменьшается при приближении температуры к критической. В результате фазовая диаграмма принимает вид симметричного купола. Ниже его границы жидкость самопроизвольно разделится на две фазы A и B, составы которых определяются положением на куполе. Кривая, ограничивающая купол, называется бинодалью или пределом несмешиваемости, или границей фаз. Область под куполом – областью несмешиваемости. Линия, соединяющая точки A и B, называется нодой (коннодой) и соединяет составы фаз, находящиеся в равновесии при определенной температуре.

Существуют два механизма фазового разделения. Первый называется «нуклеация и рост», когда в расплаве образуются зародыши, а уже на них происходит рост фазы. Второй называется «спинодальный распад», когда происходит постепенное изменение состава обеих фаз, пока не будет достигнута граница несмешиваемости. Механизм разделения фаз определяется кривизной графика свободной энергии (Рисунок 1.2), соответствующей суммарному составу расплава. Составы между точками а и с, d и b (где с и d – точки перегиба) находятся в областях, где вторая производная свободной энергии смешения по составу положительна. Это метастабильные области. При незначительном изменении общего состава расплава, то есть при его разделении на две части с близкими составами, свободная энергия смешения увеличивается, а система стремится к гомогенному состоянию. При существенном изменении состава происходит значительное уменьшение свободной энергии, поэтому если суммарный состав будет находиться в области а-с, то состав второй фазы должен измениться почти до точки b, чтобы уменьшить свою свободную энергию. Поэтому, составы фаз для уменьшения свободной энергии смешения будут стремиться к точкам а и b.

В области между точками с и d вторая производная свободной энергии смешения отрицательна. Следовательно, небольшое изменение состава при фазовом разделении вызовет уменьшение свободной энергии. Поскольку эти изменения происходят самопроизвольно, то эта область - нестабильная. Разделение фаз в ней идёт по синодальному механизму распада вплоть до достижения точек а и b. Кривая, отражающая положение точек перегиба в зависимости от температуры, называется спинодальной границей, которая ограничивает область взаимосвязи (область 3 на рисунке 1.3).



Рисунок 1.3 – Идеализированная область несмешиваемости в двойной системе [25].

Она так названа, потому что при механизме спинодального распада фазовое разделение выглядит как разделение состава на две сети взаимопроникающих каналов, обладающих высокой степенью связности. В отличие от этой области, в областях 1 и 2 на Рисунке 1.3 происходят нуклеация и рост. В результате, получаемое стекло выглядит как монолитное стекло, содержащие в себе капли другой фазы. На Рисунке 1.4 представлены микрофотографии, типичные для областей 1, 2 и 3.



a)



б)

Рисунок 1.4 – Микрофотографии неоднородных стёкол [13]: а) «сфера в матрице» (области 1,2); б) взаимосвязанная микроструктура (область 3).

Степень фазового разделения может варьироваться от субмикронного уровня до макроскопического, когда расплав разделяется на два слоя. Эти различия обусловливаются различиями в кинетике разделения фаз и зависят, прежде всего, от вязкости расплава.

С точки зрения термодинамики, любая система, имеющая критическую температуру, должна быть разделена на фазы в диапазоне температур  $[0; T_c]$ . В реальности же при высокой вязкости фазовое разделение невозможно. Это означает, что при температурах ниже температуры стеклования  $(T_q)$ 

морфологические изменения не происходят. То есть в реальности фазовое разделение расплава происходит в интервале температур  $[T_g; T_c]$ .

При нагреве шихты выше  $T_c$  получается однородный расплав, который при мгновенном охлаждении ниже  $T_g$  должен образовать однородное стекло, так как массоперенос между фазами не успеет произойти. На самом деле мгновенное охлаждение невозможно, поэтому какое-то разделение на фазы всё же происходит. Интенсивность этого процесса во многом будет зависеть от вязкости расплава. Если расплав – подвижная жидкость, разделение происходит за малое время, можно даже ожидать полное разделение на два слоя. Вероятность разделения на два слоя особенно велика, если температура варки ниже критической температуры.

Существование очень подвижного расплава при температурах ниже критической наиболее вероятно для расплавов, у которых Т<sub>с</sub> намного превышает линию ликвидуса (линию максимальных температур, при которых в расплаве могут существовать кристаллы). Диаграмма для подобной системы с областью стабильной несмешиваемости показана на Рисунке 1.5. Фазовое разделение большинстве происходит В двойных систем, содержащих оксиды щёлочноземельных, переходных или редкоземельных металлов, а также типичные стеклообразователи SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или GeO<sub>2</sub>. Такие стёкла не пользуются популярностью, так как быстропротекающие процессы массопереноса в области стабильной несмешиваемости затрудняют получение стёкол с воспроизводимыми свойствами.



Рисунок 1.5 – Типичная фазовая диаграмма двойной системы с областью стабильной несмешиваемости [25].

Фазовое разделение возможно и в системах, где  $T_c$  ниже линии ликвидуса. В этом случае на фазовой диаграмме не виден купол несмешиваемости, однако типичная S-образная форма линии ликвидуса (Рисунок 1.6) указывает на существование под ней области несмешиваемости. В этой области жидкость нестабильна, и тогда говорят о метастабильности. Вязкость расплава при данных температурах, которые близки к интервалу стеклообразования, достаточно велика, и массоперенос происходит медленнее. Разделение фаз замедляется настолько, что изменения микроструктуры невозможно наблюдать невооруженным глазом.



Рисунок 1.6 – Типичная фазовая диаграмма двойной системы с областью метастабильной несмешиваемости [25].

Метастабильная несмешиваемость существует в целом ряде хорошо изученных систем, включая двойную натриевосиликатную или тройную натриевоборосиликатную. В них легко получить настолько тонкую структуру, что невооруженному глазу она кажется однородной. Добавление оксида алюминия снижает температуру несмешиваемости во многих системах, и при этом исчезают видимые признаки разделения фаз. В некоторых случаях добавление оксида алюминия одновременно понижает температуру несмешиваемости и повышает температуру перехода в стеклообразное состояние, так что область метастабильной несмешиваемости перестаёт существовать при любых температурах, где медленные процессы не играют особой роли.

Критические температуры определяются химическим составом стеклообразующей системы и для систем с родственными составами часто наблюдаются простые закономерности. Например, критическая температура щелочносиликатных расплавов уменьшается с увеличением радиуса щелочного Так, в литиево- и натриевосиликатных расплавах метастабильная иона. несмешиваемость проявляется совершенно определенно, а В отношении убедительных калиевосиликатных нет доказательств существования несмешиваемости. Нет очевидных доказательств существования фазового разделения также в рубидиево- и цезиевосиликатных системах. Аналогичные закономерности известны и для многих других систем. В общем случае, критическая температура щёлочноземельных силикатов или боратов уменьшается с увеличением радиуса щелочноземельного катиона. В ряду силикатов понижение критической температуры с увеличением ионного радиуса приводит к тому, что бариевосиликатные расплавы демонстрируют метастабильную несмешиваемость, в то время как в расплавах остальных щелочноземельных силикатов существует область стабильной несмешиваемости.

Просушивание, пропитывание и спекание нанопористого стекла в совокупности также является интересной задачей, так как в пористом стекле поры

23

можно разделить на два вида. Первые, меньшие по размеру, образованы зазорами между частицами в геле вторичного кремнезема. Они находятся в пространстве вторых, макропор, образованных стенками высококремнезёмистого каркаса стекла после удаления химически нестойкой фазы. Шерер [26] предложил рассматривать физико-химическую модель спекания пористых материалов как распределение двух этих видов пор. Она позволяет рассчитать скорость деформации из-за уплотнения и определить напряжения, возникающие в больших и малых порах. Независимо была предложена модель хаотично расположенных сфер Хейфеем Л.И. и Неймарком А.В. [27]. В ней предполагается, что поры – это система пересекающихся полостей сферической формы, при этом центры сфер в пространстве расположены хаотично. Такая модель позволяет вычислять оценивать геометрические параметры пористой матрицы, например, удельную поверхность пор, функцию распределения пор по размерам.

Процесс пропитывания и осаждения допантов на внутренних стенках пор зависит от их химического состояния и вязкости высококремнезёмистого каркаса [28-32]. Во-первых, на воздухе или в водном растворе поверхность пор пористого стекла становится гидратированной и содержит силанольные группы [33]. Вовторых, на поверхности могут быть кислотные центры, связанные с наличием примеси  $B_2O_3$  в высококремнезёмистом каркасе [29,34,35]. В-третьих, при высокотемпературной обработке может происходить осаждение гидроксильных групп на поверхности стенок пор и частиц вторичного кремнезема с образованием силоксановых связей и выделением воды.

Подробно процесс спекания описан в работах [28-31, 36]. Он проиллюстрирован на Рисунке 1.7 [29].



Рисунок 1.7 – Схематическое изображение структуры поверхности стенок пор пористого стекла после удаления физически адсорбированной воды (А) и после термической дегидратации (В). (С) – схема, иллюстрирующая процесс разрыва силоксановых мостиков и образования новых при спекании, вызванный смыканием поры в результате вязкого течения [29].

При спекании нанопористых стёкол есть несколько температурных стадий. При нагреве до 200°С удаляется адсорбированная вода с поверхности пор пористого стекла. В диапазоне 200-600°С удаляется вода, связанная с атомами кислорода силанольных групп и примесными атомами бора. Параллельно, в диапазоне 300-600°С наблюдается усадка пористого каркаса, связанная с дегидроксилированием поверхности и спеканием частиц вторичного кремнезёма. Вдобавок, при введении легирующего вещества в этом диапазоне температур начинается его термическое разложение. В диапазоне 600-800°С происходит размягчение высококремнезёмистого каркаса и дегидроксилирование связанных С дальнейшим повышением температуры наступает силанольных групп. необратимое дегидроксилирование и осаждение силанольных групп на поверхностях соседних стенок пор, что приводит к их схлопыванию. Образуется монолитное кварцевое стекло.

#### История исследования

С точки зрения истории, первые идеи о существовании области метастабильной ликвации высказал Грейг Д.В. в 1927 году [37]. В ней автор, проанализировав S-образную форму ликвидуса системы BaO-BaO·SiO<sub>2</sub>, высказал существовании в подликвидусной области предположение о жидкостной несмешиваемости. Bo многом были умозрительные ЭТО заключения, неподтверждённые на тот момент экспериментальными данными, однако эта работа подняла обширную дискуссию о существовании ликвационной структуры в промышленных стёклах.

Результатом накопления в следующее десятилетие данных о ликвации в стёклах стали патенты 1938 и 1940 годов [5, 38] сотрудников американской компании «Корнинг» ("Corning") Худа и Нордберга на получение пористых стёкол (так называемые стёкла «Викор» ("Vycor") с содержанием SiO<sub>2</sub> 96-97%) на основе щелочноборосиликатных стёкол. Как это часто бывает, некоторые исследователи упоминают работу наших соотечественников Гребенщикова И.В. и Фаворской Т.А., датированную 1931 годом, как первую в которой сообщается о получении пористого слоя толщиной 0.5 мм путём выщелачивания стекла системы Na-B-Si-As [39]. Согласно Жданову [39], с неё начались многолетние исследования выщелачивания стёкол в лаборатории Гребенщикова процесса И.В. В Государственном оптическом институте. Однако следующая публикация его сотрудников вышла только в 1942 году [40], что позже патентов Худа и Нордберга.

Активные исследования нанопористых стёкол в нашей стране продолжаются и по сей день в институте химии силикатов им И.В. Гребенщикова РАН. Их исследования направлены на физикохимию процессов фазового разделения и выщелачивания [41-43].

Нанопористые стёкла нашли широкое применение в химии и промышленности. Наноструктура делает стёкла отличными адсорбентами, поэтому они используются в химической промышленности в качестве фильтров органических веществ [44], катализаторов [45, 46] и для многих других применений. Например, нанопористые стёкла рассматриваются в качестве матрицы для легирования редкоземельными элементами для создания люминесцентных источников.

Одной из проблем при создании стёкол, легированных РЗЭ, является кластеризация ионов РЗЭ. Предполагается, что нанопористая структура стёкол при введении ионов РЗЭ осуществлять пространственное сепарирование, снижая кластеризационные эффекты даже при высоких концентрациях РЗЭ [11, 47, 48].

Вопросом легирования нанопористых стёкол РЗЭ в разное время занималось несколько научных групп. В 1980 году М. Апро и др. [49] вводили в нанопористое стекло «Corning Vycor» оксид ванадия и изучали его люминесцентные свойства. Показано, что за наблюдаемую люминесценцию отвечало возбужденное состояние  $(V^{5+}=O^{2-}) \rightarrow (V^{4+}-O^{-})^*$ . Описан процесс тушения люминесценции с увеличением температуры.

В 1980-ых R. Reisfeld и др. опубликовали серию статей о введении РЗЭ [50-53] в нанопористые стёкла «Corning Vycor». Авторы занимались изучением люминесцентных свойств нанопористых стёкол, содержащих практически все лантаноиды (Рисунок 1.8). Важно отметить, что допанты осаждались в порах, но пористые стёкла затем не консолидировались. Тем не менее, люминесцентные свойства стёкол совпадали со свойствами стёкол, изготовленных тигельным методом. По словам авторов, это свидетельствовало о том, что ионы образовывали химические связи с кремнием на внутренней поверхности пор.



Рисунок 1.8 – Спектры флуоресценции некоторых редкоземельных ионов, адсорбированных пластинками стёкол Vycor [50].

Группа из университета Утрехта (Нидерланды) в 1990 году опубликовала работу [54], в которой нанопористые стёкла «Corning Vycor» были пропитаны растворами, содержащими ионы Eu, Gd, La, Tb и Ce. В данной работе стёкла только пропитывались и просушивались, но также не консолидировались. Авторами было показано, что ионы лантаноидов частично связываются со стенками внутренней поверхности пор и с молекулами воды. Было показана возможность переноса энергии между такими ионами. Также был обнаружен перенос электронов от Ce<sup>3+</sup> к Eu<sup>2+</sup>, который до этого наблюдался лишь в кристаллах.

В дальнейшем, интерес к нанопористым стёклам, как к средам для легирования редкоземельными элементами, утих почти на 15 лет. В 2005 году была опубликована работа D. Chen и др., в которой авторы сделали несколько важных экспериментов [47]. Во-первых, они предложили не только пропитывать нанопористые стёкла, но и затем консолидировать их, заодно уменьшая число оставшихся ОН-групп. Во-вторых, они первые предложили использовать стёкла нанопористые для подавления тушения люминесценции из-за кластеризации ионов РЗЭ, а также для влияния на их локальное окружение.

В 2007 году у D. Chen и др. вышла работа [48], в которой авторы пропитывали нанопористые стёкла собственного изготовления нитратами неодима и алюминия, а затем спекали их для изучения эффекта солегирования алюминием на люминесцентные свойства. Авторы показали, что ионы Nd были расположены по объёму всего стекла равномерно. Была обнаружена сильная зависимость интенсивности люминесценции от соотношения Al/Nd в стекле. В целом, добавление алюминия увеличивало интенсивность люминесценции ионов неодима. По словам авторов, это связано с тем, что алюминий модифицирует локальное окружение РЗЭ. Схожие выводы были получены в статье [55] тех же авторов, в которой нанопористые стёкла пропитывались нитратом иттербия.

В 2009 году S. Zhou и др. [15] опубликовали статью, в которой впервые нанопористые стёкла собственного изготовления были легированы висмутом. В статье авторы показали возможность «переключения» ионов висмута между различными валентными состояниями (Bi<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>), индуцированного воздействием фемтосекундного лазера.

К началу данной диссертационной работы только группе из Национальной лаборатории оптоэлектроники Уханьского университета удалось продемонстрировать первый световод с легированной Уb сердцевиной из нанопористого стекла [10]. На длине световода 2.3 метра (концентрация иттербия составляла 0.98 вес.%) им удалось получить 18 Вт выходной мощности при эффективности лазера 72.8%. Более того, в работе [11] теми же авторами показана возможность уменьшения потерь от фотопотемнения (связанного с кластеризационными эффектами) на 20% за счёт использования нанопористых стёкол по сравнению со световодами, изготовленными по технологии MCVD.

Это далеко не все работы, связанные с легированием редкоземельными элементами или висмутом нанопористых стёкол. Некоторые из них будут упомянуты далее в других разделах.

Методика изготовления нанопористых стёкол предполагает, что можно получить их, содержащие кремний, натрий и бор в различных соотношениях.

29

Очевидно, что не все составы нанопористого стекла подходят для процесса вытягивания световодов. Определение составов, подходящих для вытяжки волоконных световодов, стало одной из задач данной диссертационной работы. Кроме того, так как отсутствует универсальный режим пропитывания допантами и спекания нанопористых стёкол, в каждом случае необходимо подобрать свой собственный режим.

#### 1.2 Легирование висмутом волоконных световодов

Висмут – это химический элемент с атомным номером 83. Он принадлежит к 5 группе (главной подгруппе) шестого периода таблицы химических элементов. Это металл, который в различных соединениях может проявлять несколько степеней окисления: +1, +2, +3, +5. Электронная конфигурация нейтрального атома: [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup> 6p<sup>3</sup>. Благодаря внешним s- и р-электронам ион висмута активно взаимодействует с окружением, поэтому материалы, легированные его ионами, обладают разнообразными оптическими свойствами в УФ-, видимом и ИК-диапазонах.

Первоначальный интерес к материалам, легированным висмутом, зародился в конце XIX века с точки зрения получения материалов, способных излучать видимый свет при поглощении ионизирующего излучения [56]. В результате исследований в данной области был открыт кристалл германата висмута (Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>), ставший одним из эталонных материалов для изготовления сцинтилляторов, так как он обладает большим сечением фотопоглощения *γ*квантов. Типичный спектр люминесценции такого кристалла приведен на Рисунке 1.9.



Рисунок 1.9 – Спектр люминесценции кристалла Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> при возбуждении γ-излучением (~660 кэВ) [57].

При дальнейших исследованиях были обнаружены кристаллы и стёкла, легированные висмутом, способные люминесцировать не только в видимой области, но и в ближнем ИК-диапазоне. В конце 1990-ых благодаря публикациям Murata K., Fujimoto Y. и Nakatsuka M. [58, 59] начались активные исследования силикатных стёкол, легированных висмутом.

Особенностью таких стёкол, легированных редкоземельными элементами, является наличие широкой полосы люминесценции в области от 1100 до 1900 нм, что позволяет рассматривать их в качестве возможной активной среды эффективных источников лазерного излучения, оптических усилителей и других оптико-волоконных устройств в данном диапазоне длин волн.

Благодаря конфигурации своей электронной оболочки, свойства ионов висмута сильно зависят от химического состава и структуры стекла. Как следствие, каждый материал, легированный висмутом, может обладать уникальной картиной люминесценции [60, 61]. Можно выделить три типа люминесценции, связанных с ионами висмута в кристаллах и стёклах:

- 1. Синяя люминесценция;
- 2. Красная люминесценция;
- 3. ИК-люминесценция.

Подробная история исследования центров, ответственных за каждый из типов люминесценции, дана в диссертациях Булатова Л.И. [60], Фирстовой Е.Г. [62] и Фирстова С.В. [63]. В рамках данной работы будут рассмотрены лишь люминесцентные свойства таких центров.

#### Синяя люминесценция.

К моменту начала данной работы из множества предложенных моделей центров синей люминесценции лишь одна была подтверждена многократно – это модель «одиночного» иона Bi<sup>3+</sup> [64]. В ней появление синей люминесценции связано с оптическими переходами между энергетическими уровнями одиночного иона Bi<sup>3+</sup>, которые показаны на Рисунке 1.10 [65].



Рисунок 1.10 – Схема энергетических уровней и оптических переходов иона  $Bi^{3+}$  [65].  ${}^{1}P_{1} \rightarrow {}^{3}P_{1}$  – безызлучательный переход,  ${}^{3}P_{1} \rightarrow {}^{1}S_{0}$  – синяя люминесценция,  ${}^{1}S_{0} \rightarrow {}^{1}P_{1}$  – поглощение (возбуждение).

Спектр возбуждения люминесценции состоит из двух полос: первая расположена в области длин волн 240-332 нм, вторая – 216-265 нм. Полоса люминесценции расположена в области от 290 до 480 нм с шириной, варьирующейся от 30 до 160 нм. Время жизни возбужденного состояния, связанного с люминесценцией, порядка 1 мкс [60].

#### Красная люминесценция.

Материалы, легированные висмутом, могут иметь и другую полосу люминесценции с максимумом в области длин волн 586-639 нм. Источником этой красной люминесценции являются ионы  $Bi^{2+}$ . Они имеют электронную конфигурацию 6s<sup>2</sup> бр. Под действием спин-орбитального взаимодействия брорбиталь разделяется на уровни основного ( ${}^{2}P_{1/2}$ ) и возбужденного ( ${}^{2}P_{3/2}$ ) состояний, а последнее, в свою очередь, на два:  ${}^{2}P_{3/2}(1)$  и  ${}^{2}P_{3/2}(2)$ . Третье возбуждённое состояние  ${}^{2}S_{1/2}$  соответствует конфигурации 6s<sup>2</sup> 7s. Схема энергетических уровней такого иона представлена на Рисунке 1.11.



Рисунок 1.11 – Схема энергетических уровней иона  $Bi^{2+}$  [65].  ${}^{2}P_{3/2}(1) \rightarrow {}^{2}P_{1/2}$  – красная люминесценция;  ${}^{2}S_{1/2} \rightarrow {}^{2}P_{3/2}(1)$  и  ${}^{2}P_{3/2}(2) \rightarrow {}^{2}P_{3/2}(1)$  – безызлучательные переходы;  ${}^{2}P_{1/2} \rightarrow {}^{2}P_{3/2}(1)$ ,  ${}^{2}P_{1/2} \rightarrow {}^{2}P_{3/2}(2)$ ,  ${}^{2}P_{1/2} \rightarrow {}^{2}S_{1/2}$  – поглощение (возбуждение).

Спектр возбуждения такого центра состоит из трёх полос со спектральным положением 500-622 нм, 413-470 нм и 250-365 нм [60]. Полоса люминесценции широкая (до 140 нм), а время жизни люминесцентного перехода порядка 10 мкс.

### ИК-люминесценция. Висмутовые активные центры (ВАЦ).

В отличие от двух предыдущих типов люминесценции, природа инфракрасной люминесценции стёкол, легированных висмутом, до конца не определена. Однако следует отметить, что оптические свойства ВАЦ определяются, во-первых, физико-химическими параметрами ионов висмута (степенью окисления и так далее). Во-вторых, особенностями сетки стекла (природой матрицы стекла, концентрацией легирующих добавок и локальным окружением иона висмута в матрице стекла). В-третьих, параметрами процесса изготовления стекла (температура, атмосфера и так далее).

Несмотря на столь обширный список параметров, к настоящему моменту принято разделять ВАЦ, люминесцирующие в области ближнего ИК-диапазона, по химическому составу матрицы стекла, в которую встраивается висмут, а именно:

- чистые (нелегированные) кварцевые стёкла;
- германосиликатные (GeO<sub>2</sub> 1-20 мол.%) стёкла;
- высокогерманатные стёкла (GeO<sub>2</sub> 20-95 мол.%)
- алюмосиликатные стёкла;
- фосфоросиликатные стёкла;

Полное описание спектрально-люминесцентных свойств висмутовых активных центров представлено на Рисунках 1.12 и 1.13. Рассмотрим их подробнее.

В чистых кварцевых стёклах, легированных висмутом, кроме центров типа Bi<sup>2+</sup>, образуются висмутовые активные центры, ассоциированные с кремнием (BAЦ-Si, BAC-Si), чья люминесценция состоит из трёх полос с пиками на 1410, 830 и 420 нм. Соответствующие полосы возбуждения находятся в областях длин волн 1400, 810 и 420 нм. Характерное время жизни люминесценции на 1430 нм составляет 640 мкс, а на 825 нм – 40 мкс [66].

При добавлении в стеклянную матрицу алюминия (алюмосиликатные стёкла) происходит преимущественное формирование висмутовых активных центров, ассоциированных с атомом алюминия (ВАЦ-АІ, ВАС-АІ). Соответствующие им полосы люминесценции имеют пики на 1150 и 730 нм, а полосы поглощения на 1010, 700 и 450 нм. Время жизни люминесценции для полосы 1150 нм составляет 850-900 мкс и для полосы 730 нм – 3-5 мкс [66]. Стоит отметить, что при введении алюминия, люминесценция от ВАЦ-Si исчезает практически полностью. Обычно наблюдается коротковолновая полоса на 830 нм, тогда как полоса на 1410 нм практически полностью перестаёт быть видна в спектрах люминесценции.







Рисунок 1.13 – Спектры поглощения волоконных световодов с висмутом, чья сердцевина выполнена из: (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>:Bi стекла; (б) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>:Bi стекла; (в) (1-20%)GeO<sub>2</sub>–(100-x%)SiO<sub>2</sub>:Bi стекла; (г) (20-95%)GeO<sub>2</sub>–(100-x%)SiO<sub>2</sub>:Bi стекла. Также

показаны характерные полосы поглощения для каждого типа ВАЦ [6].

Если вместо алюминия добавить фосфор (фосфоросиликатные стёкла), то висмут будет участвовать в формировании висмутовых активных центров, ассоциированных с фосфором (ВАЦ-Р, ВАС-Р). Такие центры характеризуются полосами люминесценции вблизи длин волн 1300 и 780 нм и полосами поглощения на 1250, 740 и 390 нм. Время жизни люминесценции для полосы 1300 нм составляет 800 мкс, для 780 нм – 3-5 мкс [66]. Точно также, как и добавление алюминия в кварцевое стекло, добавление фосфора подавляет возникновение ВАЦ-Si.

В отличие от алюминия и фосфора, германий при введении в кварцевое стекло не оказывает деструктивного эффекта на ВАЦ-Si. Германиевые висмутовые активные центры (ВАЦ-Ge, BAC-Ge) по своему строению очень похожи на ВАЦ-Si, однако у них есть своя особенность. В стёклах с малым (1-20 мол.%) содержанием оксида германия доминирует коротковолновая полоса люминесценции с пиком на 925 нм. Если же стекло будет высокогерманатным (20-
95 мол.%), то интенсивнее будет полоса люминесценции с пиком на 1700 нм. Им соответствуют полосы поглощения с пиками на 1650, 925 и 460 нм. Время жизни коротковолновой люминесценции составляет 60 мкс, а длинноволновой – 500 мкс [66].

Главной практической особенностью ВАЦ является то, что в волоконных световодах на основе чисто кварцевых, алюмосиликатных, фосфоросиликатных и германосиликатных стёкол была получена лазерная генерация, которую так и не удалось получить ни в кристаллах, ни в объёмных стёклах, содержащих висмут [6]. К началу данной работы, лазерная генерация была получена в широкой области ближнего ИК-диапазона от 1150 до 1775 нм (Рисунок 1.14) [67].



Рисунок 1.14 – Рабочие диапазоны лазеров на основе волоконных световодов, легированных висмутом. Заполненные круги и круги с точкой обозначают длины волн генерации и накачки, соответственно. Символами О, Е, S, C, L, U обозначены общепринятые телекоммуникационные диапазоны передачи. Зелёным обозначены лазеры на ВАЦ-АІ, синим – на ВАЦ-Р, красным – на ВАЦ-Si и фиолетовым – на ВАЦ-Ge. В процентах указана максимальная достигнутая эффективность накачки для данного типа лазеров [67].

Несмотря на достигнутые успехи в области построения волоконных лазеров на основе висмутовых активных центров, по-прежнему существует ряд проблем, связанных с изготовлением волоконных световодов, легированных висмутом.

Во-первых, до сих пор идёт дискуссия о природе и структуре ВАЦ [66]. Это затрудняет подбор параметров изготовления волоконных световодов с висмутом для получения желаемых люминесцентных свойств. Во-вторых, все методы изготовления волоконных световодов с висмутом, информация о которых будет приведена ниже, не позволяют получать стёкла с концентрацией висмута более 0.02 ат.%. При больших концентрациях висмута начинают проявлять себя эффекты кластеризации, приводящие к резкому росту оптических потерь и ухудшению качества лазерной среды [6]. В-третьих, ионы висмута в стекле присутствуют в различных валентных состояниях, поэтому ВАЦ составляют лишь доли процента от общей концентрации висмута, а большая его часть (~90%) вообще не является оптически активной [68]. Поэтому перед исследователями и технологами стоят две задачи: повышение общей вводимой концентрации висмута с условием ингибирования процессов кластеризации, а также подбор таких условий изготовления волоконных световодов, чтобы доля ВАЦ среди других ионов висмута была максимально возможной.

К моменту начала данной диссертации волоконные световоды, легированные висмутом, были получены с помощью следующих техник: модифицированное осаждение из газовой фазы (MCVD), тигельный метод, порошковый метод (Powder-in-tube) и золь-гель метод. Рассмотрим каждую методику подробнее.

Процессы осаждения из газовой фазы, в целом, и в MCVD, в частности, являются самыми изученными и повсеместно применяются в промышленности и науке. Сам процесс изготовления преформы волоконного световода, легированного висмутом, по технологии MCVD состоит из нескольких шагов. Сначала реактивы (GeCl<sub>4</sub> и SiCl<sub>4</sub>) барботируются чистым кислородом и подаются в опорную трубу из особо чистого кварцевого стекла. Для нагрева используется кислород-водородная горелка, которая движется вдоль вращающейся трубы

навстречу потоку газовой смеси, при этом внешняя поверхность трубы нагревается до температуры 2000-2100°С. В результате реакции окисления хлоридов в зоне нагрева происходит образование частиц SiO<sub>2</sub> и GeO<sub>2</sub> размером ~20 нм, которые осаждаются за счёт термофореза на стенках трубы в области за зоной нагрева, формируя пористый слой мелкодисперсного силикатного или германосиликатного стекла. На втором шаге пористый слой пропитывается раствором солей висмута. Затем горелка начинает двигаться в направлении потока газовой смеси, теперь состоящей из инертного газа и кислорода. В зоне пламени горелки прекурсор окисляется в пористом слое, который при приближении горелки проплавляется, образуя прозрачный слой монолитного стекла, затем труба проплавляется при температуре ~2200°С и схлопывается в сплошной цилиндр. Таким образом получается заготовка с легированной сердцевиной, готовая к вытягиванию волоконного световода [67, 69].

Техника MCVD обладает рядом достоинств и недостатков [69].

Достоинства:

- 1. Закрытое пространство трубы и чистота реактивов позволяют добиться низких потерь в волоконных световодах;
- Возможность контролировать профиль показателя преломления сердцевины преформы;

Недостатки:

- 1. Размер получаемой преформы ограничен;
- Обычно в профиле показателя преломления готовой преформы наблюдается «провал» в центре сердцевины;
- Скорость нанесения слоёв ограничена внешним нагревом трубы и не превышает 2 гр./мин;
- Технология не позволяет варьировать температурный режим и атмосферу спекания слоёв: для окисления хлоридов германия и кремния требуются высокие температуры (более 1800°С) и кислородная атмосфера.

Кроме вышеперечисленных недостатков MCVD, для случая введения висмута есть ещё один специфичный. Как было указано ранее, атомы висмута склонны к кластеризации, если они находятся относительно недалеко друг от друга. В пористых MCVD-слоях характерный размер пустот между частицами стекла составляет несколько микрометров, и при легировании методом пропитки появляется много близко расположенных атомов/ионов висмута, образующих кластеры при проплавлении пористого слоя, в которых взаимодействие ионов висмута приводит к изменению их спектроскопических свойств [70]. Поэтому при MCVD методе можно получать только заготовки, слаболегированные висмутом, а при введении более 0.02 ат.% висмута наблюдается резкое ухудшение лазерных и оптических свойств материала из-за его кластеризации [7].

Для решения этих проблем разные группы пробовали изготавливать стёкла с висмутом другими методами. Например, Денкер Б.И. и др. [68, 71, 72, 73] в своих работах развивали метод смешивания и плавления шихты в тигле. Хотя их методика позволила уточнить данные о природе и свойствах висмутовых активных центров в стёклах на основе кварцевого стекла, но так и не удалось получить лазерной генерации на изготовленных ими световодах. Данный метод, в отличие от MCVD, позволяет варьировать параметры изготовления стекла (температуру и атмосферу), а также ввести относительно высокую концентрацию висмута. Отрицательной стороной метода является невозможность равномерно распределить висмут по объёму стекла, сепарировав отдельные ионы друг от друга. Это приводит к образованию кластеров Bi<sub>n</sub> [73]. Кроме того, данный метод не позволяет добиться необходимой чистоты получаемой массы стекла так, как имеется сразу несколько источников загрязнения: изначальные реагенты, атмосфера и материал тигля.

В 2008 году группа университета Берна изготовила световод, легированный висмутом, с помощью порошковой технологии (Powder-in-tube) [74]. Для этого труба чистого кварцевого стекла 21/17 мм заполнялась гранулами SiO<sub>2</sub> размером 200-400 мкм в смеси с оксидом висмута, чтобы концентрация висмута в световоде

составляла ~0.1 ат.%. Затем труба проплавлялась при 1300°С в течение 1 часа до получения однородного стекла. Люминесцентные свойства полученного стекла совпадали аналогичными у стёкол, полученных по технологии MCVD или зольгель методом.

Буфетов И.А. и др. в 2011 году развили эту идею в своей работе [75], изготовив чистый SiO<sub>2</sub>:Ві световод. Результатом работы стало получение лазерной генерации в области 1410-1470 нм и подтверждение особенностей строения ВАЦ-Si. К началу данной диссертации лишь MCVD и Powder-in-tube позволили получить лазерные волоконные световоды с висмутом. Несмотря на достигнутые успехи, порошковая технология остаётся непопулярной из-за сравнительно высоких оптических потерь, получаемых в световодах на её основе.

Наконец, Раздобреев И.М. и др. в своих работах [76, 77] развивали идею создания волоконных световодов с висмутом на основе золь-геля. В рамках метода тетраметилортосиликат (TMOS) или тетраэтилортосиликат (TEOS) размешивается в смеси спирта с водой. В результате гидролиза образуется желеобразная субстанция, которая при осушении образует высокопористый стеклянный каркас со средним размером пор 5-50 нм в зависимости от изначального соотношения используемых реагентов. Далее такой каркас пропитывается висмутсодержащим веществом и консолидируется. Такой небольшой размер пор в теории позволяет получить пространственное разделение атомов висмута друг от друга и подавить кластеризацию.

Таким образом, Раздобреевым И.М. и др. были получены световоды с ВАЦ-Si и ВАЦ-Al, данные о люминесценции которых позволили уточнить их природу и их модели [76, 77]. Однако, к моменту начала данной работы не было продемонстрировано лазерной генерации на волоконных лазерах с висмутом на основе золь-гель метода. По-видимому, это связано с недостатками данной технологии. Во-первых, в процессе консолидации объём получаемого стекла сильно уменьшается с образованием трещин, что затрудняет получение однородного по длине световода необходимой длины. Во-вторых, золь-гель метод требует водную среду, что приводит к высокому содержанию ОН-групп, наводящих потери в ближней ИК-области [78].

На фоне всех этих методов, получение стёкол, легированных висмутом, на нанопористых стёкол, полученных выщелачиванием двухфазных основе щелочноборосиликатных стёкол, выглядит компромиссный как метод, соединяющий достоинства других методов. Во-первых, нанопористые стёкла имеют малый размер пор (1-50 нм), которые позволяют пространственно разделить атомы висмута друг от друга и подавить их кластеризацию при его большей концентрации. Во-вторых, пропитывание и осушка нанопористых стёкол может проходить при относительно низких температурах (20-700°С) и в любой атмосфере, что может позволить варьировать свойства возникающих ВАЦ. В-третьих, чистота метода зависит только от чистоты используемых для пропитки реактивов, а также от чистоты используемых нанопористых стёкол.

Впервые возможность пропитывания висмутом нанопористых стёкол с дальнейшей консолидацией была продемонстрирована в статье Zhou S. и др. [79]. В ней авторы пропитывали собственные нанопористые стёкла раствором нитрата висмута и спекали их в различных атмосферах. В этих стёклах наблюдались синяя, красная и ближняя ИК-люминесценции, которые были связаны авторами с Bi<sup>3+</sup>, Bi<sup>2+</sup> и Bi<sup>+</sup> ионами, соответственно.

Большая работы была проведена группой из Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН в целом, и Гирсовой М.А. в её диссертации [12], в частности. Ими была разработана и развита методика синтеза висмутсодержащих высококремнезёмистых материалов на основе собственных нанопористых стёкол. Показано, как режим и условия спекания пористых стёкол с висмутом влияют на люминесцентные свойства получаемого стекла и образование различных типов висмутовых центров. Однако в их работах так и не был получен волоконный световод на основе нанопористых стёкол, легированных висмутом.

Таким образом, к началу данной диссертационной работы волоконные световоды, легированные висмутом, были получены лишь двумя методами: MCVD

42

и «powder-in-tube». Поэтому целью данной работы стало изготовление волоконного световода с сердцевиной, на основе нанопористого стекла, легированного висмутом для дальнейшего исследования его люминесцентных свойств.

# 1.3 Легирование церием волоконных световодов

Церий — это редкоземельный элемент из семейства лантаноидов. Его электронная оболочка имеет конфигурацию [Xe]  $6s^2 4f^1 5d^1$ . Обычно ион церия в среде пребывает в одном из двух зарядовых состояний: Ce<sup>4+</sup> и Ce<sup>3+</sup>. Ce<sup>4+</sup> оптически неактивен, так как представляет из себя, по сути, полностью заполненную электронную оболочку ([Xe]  $6s^0 4f^0 5d^0$ ). В отличие от него, ион Ce<sup>3+</sup>, оптически активен. В этом случае источником излучения становится разрешенный электронный дипольный переход 5d—4f [80]. При этом, короткое время жизни люминесценции (десятки наносекунд) позволяет использовать материалы с ионами Ce<sup>3+</sup> для детектирования высокоэнергетических сигналов, где требуется хорошее разрешение во времени.

В 1994 году вышла работа С.W.E. van Ejik и др. [80], в которой авторы задались вопросом о новом поколении неорганических сцинтилляторов. Для детектирования сигналов в астрофизике, ядерной физике, физике высоких энергий и других сферах от сцинтиллятора требуется два свойства. Во-первых, это высокая светоотдача, которая нужна для детектирования даже очень слабых сигналов. Вовторых, это короткое время релаксации сцинтиллятора, которое необходимо для хорошего временного разрешения сигнала. На момент написания статьи можно было выделить два класса сцинтилляторов: с высокой светоотдачей и долгим временем релаксации (NaI(Tl) и CsI(Tl)), и со слабой светоотдачей и быстрой релаксацией (Ba<sub>2</sub>F, CsF). Поэтому авторы предложили рассмотреть материалы, принцип работы которых основан на разрешённых 5d-4f переходах в ионах лантанидов, в частности, Ce<sup>3+</sup>.

С.W.Е. van Ejik и др. подробно описали этот механизм. Ион Ce<sup>3+</sup> имеет один электрон в 4f-оболочке, который может быть возбужден с переходом в 5dоболочку. Так как переход разрешенный, то его время жизни крайне мало (порядка десятков наносекунд), поэтому возбуждение снимается почти мгновенно. Особенно эффективно переход 5d-4f будет работать, если он будет помещён в кристалл с такой конфигурацией, что оба уровня (4f и 5d) будут находится между валентной зоной и зоной проводимости кристалла. Взаимодействие с падающим на кристалл излучением будет приводить к образованию большого числа электроннодырочных пар, которые смогут перемещаться по кристаллу как по отдельности, так и в составе экситона напрямую к иону Ce<sup>3+</sup>, таким образом, возбуждая состояние 5d с дальнейшим быстрым излучением фотона.

Величина разности энергий между 5d и 4f иона Ce<sup>3+</sup> в среде определяет излучаемую длину волны (более 300 нм для кварцевого стекла). Такая длина волны удобна, так как соответствует кривым чувствительности наиболее распространённых фотоэлектронных умножителей [80]. Также стоит отметить наличие расщепления уровней в кристаллических средах. 4f-уровень хорошо экранирован, поэтому расщепление мало (только  ${}^{2}F_{5/2}$  и  ${}^{2}F_{7/2}$ ). В тоже время, есть сильное влияние на электрон на 5d-уровне. Например, наличие кристаллического поля без центральной симметрии приводит к расщеплению 5d-уровня на пять подуровней. В результате, люминесценция описывается переходами с нижнего 5dуровня на оба 4f-уровня, что приводит к появлению расщепления в картине люминесценции.

В 2002-2009 годах научная группа из Миланского университета Бикокка опубликовала ряд интересных работ, связанных со сцинтилляторами на основе кварцевых стёкол, легированных церием. В 2002 году в работе [81] золь-гель методом были изготовлены кварцевые стёкла с содержанием церия от 0.05 до 1.0 мол.%. В них авторами было обнаружено, что быстрый термический (более 1800°С) нагрев в процессе изготовления стёкол приводит к резкому росту радиолюминесценции от центров Ce<sup>3+</sup>. При этом, время релаксации, составившее

около 50 нс, не меняется при быстром нагреве. Рост интенсивности люминесценции центров  $Ce^{3+}$  авторы связали не с конверсией центров  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ , или удалением остаточных OH-групп из стекла, а с растворением редкоземельных ионов в матрице стекла при высокой температуре.

В работе 2004 года [82] авторы изготовили волоконный световод из кварцевого стекла, легированный церием, на основе золь-гель технологии. Волоконные световоды с церием интересны для мониторинга радиации как в труднодоступных и опасных местах таких, как закрытые ядерные реакторы, так и для точного измерения дозы излучения, полученной пациентом при радиотерапии. Световод успешно прошёл вытяжку и не потерял своих люминесцентных свойств по сравнению с образцами из работы 2002 года. Полученный световод был пристыкован к коммерческому многомодовому волокну с помощью сварного соединения, а затем был изучен отклик световода при дозах рентгеновского излучения от 0.006 до 40 мГр/с. Отклик оказался линейным во всём диапазоне измерений, а сам световод не утратил прочность после многократного облучения дозой в 10 кГр, что указывает на возможность использования таких световодов для детектирования небольших доз излучения в течение долгого времени.

В работе 2005 года [83] авторы показали, что с ростом концентрации Се в стекле растёт количество центров Ce<sup>4+</sup> в виде наночастиц CeO<sub>2</sub>, что негативно сказывается на люминесцентных свойствах материала. В работе [89] эта гипотеза была подтверждена. Более того, авторами указано, что люминесценция центров Ce<sup>3+</sup> зависит от двух факторов: от того, как ионы церия встроились в матрицу стекла, и от остаточного количества OH-групп, колебания которых тушат люминесценцию.

В 2006 году вышла работа [84] посвященная научно-техническому обоснованию использования прототипа системы дозиметрии на основе световода из кварцевого стекла, легированного церием, из статьи [82]. Система в реальном времени позволяла получать данные о дозе и накопленной дозе излучения в процессе радиотерапии. Прототип показал удовлетворительную

45

воспроизводимость результатов и линейный отклик на дозу излучения. Система имела ряд недостатков (фоновая фосфоресценция и Черенковское излучение в пассивной части световода), которые авторы предлагали исследовать и устранить.

Наконец, в работе 2009 года [85] авторы оценили влияние восстановительной и окислительной атмосферы в процессе изготовления стекла на соотношение между центрами  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$ . Показано, что центры  $Ce^{4+}$  в составе  $CeO_2$  образуются только в окислительной атмосфере. В свою очередь, центры  $Ce^{3+}$  образуются в обоих типах атмосферы, однако в восстановительной атмосфере они могут принимать одну из двух форм: в виде ионов  $Ce^{3+}$ , встроенных в сетку стекла и которые дают основной вклад в радиолюминесценцию, и в виде приповерхностных аморфных кластеров, которые, наоборот, тушат люминесценцию за счёт обмена энергией между ионами.

Отдельного внимания заслуживает работа группы из университета Эрланген-Нюрнберга [86]. В ней авторы исследовали влияние среды и структуры алюмосиликатных стёкол с церием, приготовленных с помощью пропитки пористых MCVD-слоёв. Было показано, что ион алюминия играет важную роль в стабилизации состояния иона Ce<sup>3+</sup>.

Кластеризация ионов Се<sup>3+</sup> является актуальной проблемой так, как ограничивает эффективную вводимую концентрацию Се и, как следствие, эффективную светоотдачу. В настоящее время основными методами изготовления волоконных световодов для детекторов излучения являются золь-гель технология [82, 84, 85, 87, 88] и метод MCVD [89-91], которые в силу особенностей получаемых размеров пор, не могут разрешить данную проблему. Во всех цитируемых работах в качестве пропитывающих растворов использовались растворы солей церия, в большинстве случаев растворы нитрата церия.

Использование нанопористых стёкол может повысить эффективную концентрацию редкоземельных элементов и снизить эффекты, связанные с кластеризацией. Несмотря на подробную изученность кварцевых стёкол с церием,

существует мало работ по введению церия в нанопористые стёкла, и отсутствуют работы по созданию световодов на их основе.

В работе Chen D. и др. [47] авторы использовали нанопористые стёкла, полученные методом двухфазного разделения щелочеборосиликатного стекла, для пропитывания ионами церия. Авторами показано влияние восстановительной атмосферы и солегирования алюминием на повышение интенсивности люминесценции. С их точки зрения, результаты экспериментов доказывали возможность модифицировать пористую структуру стекла таким образом, чтобы формировать предпочтительное локальное окружение для ионов-активаторов. Однако авторы ограничились изучением люминесцентных свойств стекла без создания световода.

Авторы из Уханьской национальной лаборатории оптоэлектроники в 2011 году опубликовали статью [92], в которой солегировали нанопористые стёкла атомами церия, тербия и марганца с целью получения яркого источника белого излучения при возбуждении ультрафиолетовым излучением. Идея исследования заключалась в том, что нанопористая структура может предотвратить образование кластеров редкоземельных ионов. Также была изучена роль алюминия при солегировании им. Оказалось, что алюминий действительно подавляет образование кластеров редкоземельных элементов, а также способствует переносу энергии между редкоземельными ионами.

Сhewpraditkul W. и др. [93] использовали нанопористые стёкла для пропитывания нитратом церия с дальнейшим спеканием. Авторы показали, что такие стёкла обладают прекрасными радиолюминесцентными свойствами, как и стёкла изготовленные по золь-гель технологии [81], однако световоды из этих стёкол также не изготавливались.

К началу данной работы не было известно о работах, в которых бы волоконный световод, легированный церием, был изготовлен на основе нанопористых стёкол. Поэтому целью данной работы стало изготовление волоконного световода, с сердцевиной из нанопористого стекла, легированного церием для изучения его люминесцентных свойств и подтверждения возможности создания такого типа световодов.

# 1.4 Легирование диспрозием волоконных световодов

Диспрозий — это редкоземельный элемент из семейства лантаноидов. Его электронная оболочка имеет конфигурацию [Xe]  $6s^2 4f^{10}$ . Так как 4f-оболочка заполнена не полностью, то оптические переходы связаны с ней, а поскольку она экранирована внешними 5s-, 5p- и 6s-оболочками, то влияние окружения иона диспрозия на его люминесцентные свойства незначительное. Среди многообразия наблюдаемых полос люминесценции Dy<sup>3+</sup> обычно выделяют «жёлтую» полосу (570-580 нм), которая ожидаемо практически не изменяет своего спектрального положения в зависимости от химического состава матрицы стекла [94-96].

Полоса жёлтой люминесценции соответствует переходу  ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{6}H_{13/2}$  [9]. Для возбуждения обычно используют переход  ${}^{6}H_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ , соответствующий синей области видимого спектра (Рисунок 1.15). Такая конфигурация энергетических уровней делает материалы с диспрозием крайне интересными для создания ярких источников излучения видимого диапазона. Такие источники востребованы в медицине в области офтальмологии для проведения хирургических операций [97], в дерматологии [98] и в астрономии для коррекции искажений, вызванных атмосферными явлениями [99, 100].

Впервые «жёлтый» лазер на основе материала с диспрозием был продемонстрирован в 2000 году двумя группами. Группа из университета Йены [101] использовала волокно из стекла ZBLAN с содержанием диспрозия 0.1 вес.%. У 86 сантиметрового волокна на торцах были приклеены диэлектрические стёкла: высокоотражающее со стороны ввода излучения и 20% на выходе из лазера. Накачивая волокно излучением аргонового лазера на длине волны 457 нм, им удалось получить 10 мВт лазерного излучения на длине волны 575 нм с эффективностью 1.5% и пороговой мощностью 40 мВт.



Рисунок 1.15 – Схематическая диаграмма энергетических уровней иона Dy<sup>3+</sup> в матрице кварцевого стекла [9].

В другой работе группе из Хэмптоновского университета [102] удалось получить «жёлтую» лазерную генерацию в кристаллах KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Dy и KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Dy. Для этого кристаллы были выращены в платиновых тиглях. Кристаллы представляли из себя плоскопараллельные штабики длиной 5 мм без отражающего покрытия на торцах. Генерация наблюдалась при низких температурах (110К и 180К) на длине волны 573 нм при накачке ксеноновой лампой-вспышкой.

После данных работ успехи в области создания «жёлтого» диспрозиевого лазера остановились почти на 10 лет из-за отсутствия эффективных источников накачки. Поэтому появление мощных полупроводниковых лазеров на основе GaN и In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N структур с рабочей длиной волны ~450 нм возродили интерес к диспрозий-содержащим материалам в последнее десятилетие [103].

В 2010 году Fujimoto Y. и др. [104] продемонстрировали лазер на основе оптического волокна из алюмофторидного стекла, легированного диспрозием (1 вес.%). 4 сантиметровый отрезок помещался в циркониевую феррулу с полированными торцами. В качестве источника впервые был использован GaN

лазерный диод мощностью 1 Вт с рабочей длиной волны 400 нм. Таким образом была получена лазерная генерация на длине волны 575 нм с пороговой мощностью 10 мВт и эффективностью 17.2%. Максимальная достигнутая мощность составила 10 мВт.

В 2012 году Bowman S.R. и др. [105] продемонстрировали лазерную генерацию жёлтого света в кристалле YAG:Dy. Для этого были изготовлены прямоугольные стержни 3х20 мм с содержанием диспрозия от 1 до 3%. На торцы стержней наносились высокоотражающие диэлектрические зеркала для синего (447 нм) и жёлтого (582 нм) излучения. В качестве источника накачки использовали полоску лазерных GaN диодов, с рабочей длиной волны 447 нм и мощностью 1 Вт, излучение которых заводилось с помощью сферической линзы через боковую поверхность. Так была получена генерация на длине волны 583 нм с эффективностью 12.8%. Кроме того, было измерено время жизни верхнего лазерного уровня <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, которое составляло 0.37-0.67 мс в зависимости от концентрации диспрозия в кристалле.

После работ с накачкой лазерными GaN диодами возродился интерес к созданию волоконных источников лазерного излучения в видимом диапазоне. Основным материалом для таких структур стали фторидные стёкла типа ZBLAN. К моменту начала данной работы наилучшим достигнутым результатом с точки зрения полученной мощности излучения и эффективности отличалась статья группы из университета Сямынь [106], в которой авторам на основе лазерного световода ZBLAN:Dy удалось достичь мощности лазерного излучения в 1.12 Вт на длине волны 575 нм при эффективности 33.6%.

Несмотря на достигнутые успехи в изготовлении фторидных световодов с диспрозием, они по-прежнему остаются нетехнологичными и менее механически прочными по сравнению со световодами из кварцевого стекла. До недавнего времени создание волоконного световода на основе кварцевого стекла, легированного диспрозием, для лазерных применений считалось бесперспективной идеей. В основном это связывалось со сравнительно высокой энергией фононов в кварцевом стекле, которая способствует интенсификации процессов кросс-релаксации ( ${}^{4}F_{9/2} + {}^{6}H_{15/2} \rightarrow {}^{6}H_{5/2} + {}^{6}F_{7/2}$  и  ${}^{4}F_{9/2} + {}^{6}H_{15/2} \rightarrow ({}^{6}F_{3/2}, {}^{6}F_{1/2})$  + ( ${}^{6}H_{9/2}$ ,  ${}^{6}F_{11/2}$ )), приводящих к резкому уменьшению времени жизни ионов на верхнем лазерном уровне [9, 107].

До начала диссертационной работы вышла серия работ Ren L. и др. [108-110] по нанопористым стёклам. В работе [108] авторы рассмотрели механизм осаждения пропитывающих прекурсоров (Eu и Dy) на стенках пор пористой структуры стекла и его влияние на люминесцентные свойства стекла. Они показали, что правильный подбор температуры усадки для нанопористого стекла позволяет получить максимально возможную интенсивность люминесценции. В тоже время, при консолидации стекла следует использовать максимально возможную температуру, так как это позволяет уменьшить число остаточных ОН-групп в стекле. В работе [109] авторы изучили влияние пористой структуры на люминесцентные характеристики и показали, что интенсивность люминесценции зависит не столько размер пор, сколько от площади их поверхности: чем она больше, тем больше ионов осядет на ней и тем больше будет интенсивность люминесценции. Завершающей работой цикла стала [110], в которой построена количественная модель оценки объёма допанта, вводимого в нанопористое стекло. Таким образом, в работах данной группы получена ценная информация по данной теме, но в них никак не был затронут вопрос изготовления световодов из нанопористого стекла.

Итак, к началу данного исследования не было известно работ по созданию волоконных световодов с диспрозием на основе нанопористых кварцевых стёкол. Были отдельно работы по созданию волоконных световодов на основе фторидных стёкол, и отдельно о пропитывании нанопористых стёкол диспрозий-содержащими растворами. Поэтому целью данной работы стало объединение двух подходов и создание волоконного световода с сердцевиной на основе нанопористого кварцевого стекла с диспрозием.

Необходимо отметить, что после завершения экспериментов в процессе диссертационной работы появились сообщения от двух независимых групп о

создании «жёлтого» волоконного лазера на основе алюмосиликатного световода с диспрозием [111, 112]. Хотя лазерные световоды не были изготовлены по технологии нанопористых стёкол, но эти публикации дополнительно подтвердили идейную правильность и перспективность выбора тематики диссертационной работы.

### Глава 2. Экспериментальные образцы и методы исследования

## 2.1 Объекты исследования

В данной работе исследовались объёмные образцы и световоды с сердцевиной на основе нанопористых стёкол трёх серий: Corning Vycor 7930 Porous Glass от компании Corning Inc., США (далее будут обозначаться как «Corning»); нанопористые стёкла, предоставленные национальной лабораторией оптоэлектроники Уханьского университета науки и технологий, г. Ухань, Китай (далее будут обозначаться как «Wuhan»); нанопористые стёкла, изготовленные на кафедре химической технологии стекла и ситаллов Российского Химико-Технологического Университета им. Д.И. Менделеева (далее – «РХТУ»).

Образцы исходных нанопористых стекол всех трёх серий представляли собой стержни диаметром 3 мм и длиной до 30 мм. Процесс предварительной подготовки образцов заключался в очистке пор от загрязнений с помощью последовательной промывки в «царской водке» (смесь азотной и соляной кислот) и деионизованной воде. Далее производились отжиг и осушка стекла для удаления абсорбированной воды и загрязнений при температурах 100-500°С на воздухе. Некоторые образцы стекол дополнительно подвергались химическому травлению в 4%-ом растворе плавиковой кислоты для изменения размера пор.

Процесс получения консолидированных образцов легированных нанопористых стёкол индивидуален для каждого из прекурсоров и будет подробно описан в соответствующих главах. В общем виде, он состоит из нескольких этапов, все они производятся в канале трубчатой печи с системой подачи газов:

- Предварительная осушка образца неконсолидированного нанопористого стекла в атмосфере Не;
- 2) Пропитывание образца растворами солей легирующего элемента;
- 3) Просушивание образца (100°С);

- 4) Термическое разложение прекурсоров внутри пор (300-700°С);
- 5) Консолидация нанопористого стекла (1100°С).

В результате спекания в атмосфере гелия происходит схлопывание пор и консолидация образца стекла с соответствующим уменьшением его геометрических размеров примерно на 25%. Для исследования люминесцентных свойств производилась дополнительная полировка отдельных частей образцов.

Изготовление преформ волоконных световодов с сердцевиной из легированного стекла производилось методом «стержень-в-трубе». Образец консолидированного стекла травился в растворе плавиковой кислоты для очистки от загрязнений и удаления поверхностного слоя, после чего на него на стеклодувном станке жакетировалась световедущая оболочка соответствующего диаметра из особо чистого кварцевого стекла (Heareus Suprasil F300, F520). В отдельных преформах использовалась микроструктурированная оболочка с отверстиями, полученными методом сверления.

Из полученных преформ вытягивались волоконные световоды на установке для вытяжки волоконных световодов на основе кварцевого стекла «Special Gas Control», Великобритания, входящей в состав уникальной научной установки «Научно-технологический комплекс для создания и исследования волоконных световодов/волноводов для генерации и передачи электромагнитного излучения от ультрафиолетового до терагерцового диапазонов» (УНУ ВОЛОКНО). Использовались полимерные покрытия разных типов. Длины световодов составляли порядка 100-200 метров при внешнем диаметре 125 мкм.

### 2.2 Методы исследования

Данные о составе стёкол были получены с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) (iCAP6300 DUO) в «ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА».

Дополнительно в аналитическом центре НЦВО РАН использовался метод энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА) (СЭМ JSM5910-LV, JEOL; Oxford Instruments; аналитическая система AZtecENERGY) с ускоряющим напряжением 20 кВ, который позволял оперативно получать сведения о составе и распределении элементов по объёму. Таким образом, удалось измерить распределение элементов с ошибкой 0.02, 0.06 и 0.12 вес.% для (Bi, Dy, Ce), Al и Si, соответственно. Для анализа с помощью ЭДМА образцы необходимо было подготовить: от образцаштабика отрезали пластинки толщиной 2-3 мм так, чтобы сечение было длинной стороне образца. Перед анализом перпендикулярно пластинки полировались и на них наносилась токопроводящая углеродная плёнка. Анализ производился вдоль диаметра сечения. В случае световода, его кусочек крепился в специальный держатель, а на торец световода также напылялась токопроводящая углеродная плёнка.

Микроструктура нанопористых стёкол изучалась с помощью двулучевых сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) с ионными колоннами на основе жидкометаллического источника ионов Ga<sup>+</sup> и катодами с полевой эмиссией (модели TESCAN LYRA3 с традиционной электронной оптикой и TESCAN GAIA3 с иммерсионной электронной оптикой). Для лучшего выявления деталей микроструктуры использовалось нанесение токопроводящего слоя из хрома. эксперимента, позволяющие Найдены условия модифицировать (травить) поверхность ПС ионным пучком для получения наиболее детальной картины их внутренней структуры (Рисунок 2.1). В отличие от стандартной процедуры ионного травления с установкой образца по нормали к ионному пучку производилось создание сечения, расположенного под углом 10 градусов к поверхности образца (E = 30 kB, ток I = 450 пA, t = 20-40 мин.). Такое расположение сечения предотвращало потерю полезного выходного сигнала из-за затенения. Микрофотографии сечений ПС получали при ускоряющем напряжении 3-5 кВ в электронной колонне с иммерсионной оптикой с пространственным разрешением 2 нм. На ке 2.1 представленная схема эксперимента.



Рисунок 2.1 – Схема ионного травления и получения электронного изображения

Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и микродифракционные электронограммы микро- и нанообластей были получены с помощью высокоразрешающего микроскопа JEOL JEM 2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Для установления элементного состава нанообластей использовалась аналитическая система INCA Energy (Oxford Instruments). Для анализа образцы перетирались в мелкодисперсный порошок, который разводили в спирте. Капля полученной суспензии наносилась на медную сеточку, покрытую углеродной плёнкой, и высушивалась.

Рентгенофазовый анализ (РФА) производился с помощью дифрактометра D2 PHASER (Bruker) с источником CuK<sub> $\alpha$ </sub>-излучения ( $\lambda = 1.5418$ Å). Обработка результатов осуществлялась с помощью программы DIFFRACplus (EVA и TOPAS 4.2.0.2).

Анализ распределения пор по размерам производился с помощью метода Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) по адсорбции паров азота [113].

Измерение спектральных и люминесцентных свойств было выполнено на основе оборудования, предоставленного лабораторией волоконной оптики (ЛВО) и лабораторией волоконных лазеров и усилителей (ЛВЛУ) НЦВО РАН.

56

Для проведения спектроскопических измерений у каждого образца-штабика полировались торец и одна из боковых граней для реализации ортогональной конфигурации измерений.

Принципиальная схема измерения люминесценции в образцах-штабиках представлена на Рисунке 2.2. Излучение возбуждающего источника фокусировалось линзой на торец образца. Люминесцентный сигнал собирался через боковую грань световодом с нелегированной кварцевой сердцевиной диаметром 500 мкм и длиной 3 метра. Спектр люминесценции измерялся с помощью оптического спектроанализатора ANDO AQ-6315A. Искажением спектра люминесценции из-за спектральной неоднородности оптических потерь в световоде можно пренебречь – на длине световода 3 м она не превышает 3% в спектральном диапазоне 400-2000 нм. В качестве источника возбуждения использовался либо криптон-аргоновый лазер Spectra-Physics 2018-RM с рабочими длинами волн 488 нм (100 мВт) или 676 нм (120 мВт); либо диодный лазер с рабочей длиной волны 445 нм (1 Вт); либо диодный лазер с рабочей длиной волны 960 нм (<1.5 Вт).



Рисунок 2.2. – Общая схема для измерения люминесценции

Для измерения люминесценции в световодах использовалась схема, в которой излучение источника накачки (волоконного лазера или лазерного диода) вводилось в торец изучаемого световода, а на другом торце с помощью спектроанализатора ANDO AQ-6315A регистрировалась картина люминесценции.

Для разложения спектра люминесценции в сумму гауссоид в пространстве частот использовалась формула:

$$I_{sum} = y_0 + \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{A_i}{\omega_i \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot e^{-2\frac{(x-x_i)^2}{\omega_i^2}} \right)$$
(2.1)

где  $y_0$  – уровень шумов; *N*- число аппроксимируемых полос;  $A_i$  - амплитуда *i*-ой полосы;  $x_i$  - положение максимума *i*-ой полосы;  $\omega_i$  – ширина *i*-ой полосы.

Из последнего параметра можно также посчитать полную ширину *i*-ой полосы на уровне половинной амплитуды:

$$FWHM_i = 2\sqrt{2\ln 2}\,\omega_i \tag{2.2}$$

Для измерения спектра поглощения слабого сигнала в световоде использовался метод облома ("cut-back"), при котором измеряются спектры пропускания света через отрезки различной длины. В качестве источника света использовалась галогенная лампа с возможностью ввода излучения в волокно. Регистрация спектров пропускания осуществлялась с использованием ANDO  $\alpha(\lambda)$ спектроанализатора AQ-6315A. Оптическое поглощение рассчитывалось по формуле:

$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L_{\text{длин}} - L_{\text{кор}}} \cdot \log(\frac{I_{\text{кор}}}{I_{\text{длин}}})$$
(2.3)

где  $L_{\text{кор}}, L_{\text{длин}}$  – длины короткого и длинного отрезков световодов;  $I_{\text{кор}}, I_{\text{длин}}$  – интенсивность света, прошедшего через короткий и длинный отрезки световодов.

Времена жизни люминесценции в объёмных образцах измерялись двумя методами. В первом случае (на Рисунке 2.3) использовали азотный импульсный лазер ЛГИ-21 с длиной волны излучения 337 нм. Средняя мощность 3 мВт, длительность импульса  $\tau = 10$  нс, частота повторений 50 Гц. С помощью задающего генератора Г5-63 он синхронизировался с осциллографом Tektronix TDS3052B. Излучение падало на торец образца, с боковой грани которого снимали сигнал с помощью световода с нелегированной кварцевой сердцевиной d = 500 мкм, L = 3 м. Сигнал со световода попадал в монохроматор МДР-23 (ЛОМО), с помощью которого из спектра выделялся участок на необходимой длине волны. На выходе монохроматора импульс регистрировался фотоумножителем ФУ-100, сигнал с

которого попадал на осциллограф. Зависимость измеренного сигнала от времени аппроксимировалась «на хвосте» данных с помощью затухающей экспоненты вида:

$$y = y_0 + Ae^{-t/\tau} (2.4)$$

где  $\tau$  - время жизни люминесценции.

Стоит отметить, что время жизни люминесценции в световоде измерялось по этой же схеме.





Во другом случае использовали флуориметр FLSP920 (Edinburgh Instruments) с ксеноновой лампой-вспышкой. Длительность импульса 3-5 мкс, спектральное разрешение щели на источнике возбуждения 5 нм, на приёмнике — 5 нм. Кроме того, флуориметр использовали для построения двумерных карт зависимости интенсивности люминесценции как от длины волны люминесценции, так и от длины волны возбуждения.

Для исследования радиолюминесценции волоконных световодов они облучались на источнике <sup>60</sup>Со со средней энергией γ-квантов 1,25 МэВ при мощности дозы 3,5 Гр/с до поглощенной дозы 2100 Гр в течение 10 мин. Образец исследуемого световода с церием длиной 10 см располагался в облучательной камере в калиброванной по мощности дозы точке. К образцу приваривался транспортный многомодовый радиационно-стойкий световод, идущий через

биологическую защиту к спектрометру AvaSpec 3648 фирмы Avantes (200-1100 нм), с помощью которого происходила регистрация спектров радиолюминесценции в процессе облучения. Дозиметрия проводилась с помощью стеклянных детекторов СГД-8 с погрешностью в 10 %.

# Выводы к Главе 2

В данной главе даны описаны образцы нанопористых стёкол, используемых в исследованиях. Приводится описание экспериментальных методов и установок для изучения состава, микроструктуры образцов, а также для регистрации спектрально-люминесцентных свойств.

#### Глава 3. Анализ состава и структуры нанопористых стёкол

Несмотря на то, что технология получения и основные свойства нанопористых стекол известны давно, на данный момент не существует описания единой методики работы с ними при изготовлении оптического материала, а тем более преформ волоконных световодов. В данной главе описано предварительное исследование образцов нанопористых стекол трёх марок, упомянутых выше: «Corning», «Wuhan», «PXTУ», состоящее из нескольких частей и направленное, прежде всего, на изготовление волоконных световодов приемлемого качества.

Преформа волоконного световода подвергается многократным термическим воздействиям до 2000°С в процессе ее получения и вытягивания. Необходимо образцы нанопористых исследовать спеченные стекол на способность выдерживать такого рода воздействия без разложения. Также необходимо исследование состава исходных стекол на наличие нежелательных примесей в них, например, переходных металлов, которые оказывают сильное негативное воздействие на уровень серых оптических потерь в волоконном световоде. Для отработки методики пропитки допантами и спекания нанопористого стекла, а также исследования влияния на процессы кластеризации необходимо точно измерить его пористость, средний размер пор и структуру каналов. Для использования спеченного нанопористого стекла в качестве сердцевины волоконного световода необходимо измерить его показатель преломления и далее, за счет подбора оболочки и легирующих примесей, создать корректную световедущую структуру.

Предварительный прогрев образцов всех трех серий в пламени пропанкислородной горелки показал, что в почти во всех стеклах «РХТУ» при температурах T > 1600°C происходит интенсивное газовыделение во всём объёме, разрушающее сам образец (Рисунок 3.1а). Лишь один образец оказался пригоден для создания преформы волоконного световода, однако при вытягивании световода в её луковице также началось газообразование (Рисунок 3.1б). Таким образом,

61

серия стёкол «РХТУ» не обладает достаточной физико-химической устойчивостью к высоким температурам для создания волоконных световодов на их основе. В тоже время, стёкла «Wuhan» и «Corning» поддавались термической обработке без какихлибо видимых проблем (Pucyнok 3.1в), и в дальнейшей работе из них были изготовлены преформы волоконных световодов.



a)





Рисунок 3.1 – Консолидированные образцы нанопористых стёкол: a) «РХТУ» после термической обработки горелкой; б) Луковица преформы световода с сердцевиной из стекла «РХТУ» после вытяжки; в) Стекло «Corning» после спекания и обработки горелкой.

Таким образом, состав стёкол «Corning» и «Wuhan» соответствует оптимальному с точки зрения вытяжки, а состав стекла «РХТУ», закипевший на вытяжной башне, является граничным. Для выяснения различий в составе был проведён анализ всех стёкол методом АЭС-ИСП. В таблице 3.1 представлена доля различных примесей в сетке стекла SiO<sub>2</sub>:

	«Corning»	«Wuhan»	«РХТУ»
Массовая доля	вес.%	вес.%	вес.%
Бор (В)	0.97	1.73	2.18
Алюминий (Al)	0.1	0.054	0.054
Натрий (Na)	$8.4 \cdot 10^{-3}$	0.22	0.5
Железо (Fe)	6.2 · 10 <sup>-4</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup>	1.8 · 10 <sup>-3</sup>
Другие переходные металлы (Cu, Cr, Ni, V, Co, Mo)	< 10 <sup>-4</sup>	< 10 <sup>-4</sup>	< 10 <sup>-4</sup>

Таблица 3.1 – Концентрация примесей в нанопористых стёклах.

Как видно из таблицы 3.1, стёкла «РХТУ» отличаются повышенным содержанием бора и натрия. По-видимому, содержание бора ≤1.73 вес.% и натрия ≤0.22 вес.% является критичным требованием к составу ПС, чтобы те могли использоваться в качестве основы для сердцевин кварцевых волоконных световодов. Косвенно на излишнее содержание бора в стёклах «РХТУ» также окраска пламени горелки В зелёный цвет указывает при нагреве консолидированного образца. Поэтому стёкла «РХТУ» были исключены из дальнейшего исследования.

К другим особенностям исследуемых ПС можно отнести наличие алюминия в каркасе стекла, который понижает температуру стеклования и увеличивает прочность нанопористого каркаса кварцевого стекла. Более того, при пропитках алюминий также будет играть важную роль, так как поспособствует образованию ВАЦ-А1 и увеличению растворимости РЗЭ в сетке стекла.

Также стоит отметить, что в стекле содержатся примеси переходных металлов, в частности, железа. Как будет показано в параграфах 4.2 и 6.3, при столь малой концентрации железо вносит потери порядка 1 дБ/м в видимой и ближней ИК-области [114]. Для дальнейшего использования стёкол «Wuhan» и «Corning» для создания оптически качественных световодов их необходимо очистить от примесей переходных металлов или использовать исходные вещества более высокого класса чистоты.

Стёкла Corning Vycor 7930 являются коммерчески доступными и для них существует техническое описание [115]. Из него следует, что пористый объём составляет 28%, средний размер пор - 4 нм, при этом распределение пор по размеру однородно по всему объёму стекла.

Стёкла «Wuhan» отличались тем, что они являлись экспериментальными и об их структуре ничего не было известно. Поэтому, с помощью СЭМ и метода БЭТ было установлено, что средний размер пор составляет также 4 нм и распределение достаточно однородно по объёму (Рисунок 3.2), за исключением поверхностного слоя.



Рисунок 3.2 – Распределение пор по размерам для ПС «Wuhan» согласно методу БЭТ.

Анализ приповерхностного слоя толщиной 150-250 нм с помощью СЭМ (Рисунок 3.3а) и ПЭМ (Рисунок 3.3б) показал, что поры в нём могут достигать 40 нм в диаметре. Доля пор в объёме составляет ~40%.



Рисунок 3.3. – Приповерхностный слой стёкол «Wuhan»: a) СЭМ-изображение; б) ПЭМ-изображение.

Показатели преломления консолидированных стёкол «Wuhan» и «Corning» были измерены на профилометре Photon Kinetics P104. Они совпадают и равны  $\Delta n \approx -0.001$  относительно показателя преломления кварцевого стекла, что можно связать с остаточным содержанием бора, алюминия и натрия в матрице стекла (см. таблицу 3.1) и взаимной компенсацией наведенных ими добавок к показателю преломления [69]. В дальнейшем при создании световедущей структуры в изготавливаемых волоконных световодах использовались оболочки с пониженным показателем преломления.

Всего в рамках работы было изготовлено более 200 различных образцов нанопористых стёкол с различными допантами, и лишь часть из них вошла в данное исследование.

### Выводы к Главе 3

В результате исследования трёх различных марок нанопористых стёкол были получены следующие результаты:

- Спеченные нанопористые стекла с остаточным содержанием бора и натрия не более 1.73 вес.% и 0.22 вес.% пригодны для использования в качестве сердцевин преформ кварцевых волоконных световодов. В противном случае при высокотемпературных операциях (T > 1600°C) происходит разложение стекла и активное газовыделение.
- 2. Определены основные параметры стёкол «Wuhan» и «Corning», в том числе их средний размер пор, который составляет 4 нм. При этом существует приповерхностный слой толщиной 200 мкм, где размер пор составляет десятки нм. Это свойство может оказаться важным при процессе пропитки нанопористых стекол водными растворами активных элементов.

### Глава 4. Нанопористые стёкла, легированные висмутом

Световоды с сердцевиной на основе стёкол, легированных висмутом, интересны для создания лазеров и усилителей в диапазонах, недоступных волоконным лазерам и усилителям на основе редкоземельных элементов. Чтобы повысить эффективность висмутовых лазеров, необходимо увеличивать поглощение, связанное с висмутовыми активными центрами. Это можно сделать двумя способами: либо за счёт уменьшения кластеризационных эффектов, вносящих непросветляемые потери при повышении концентрации висмута, либо за счёт увеличения доли необходимых ВАЦ среди всех висмутовых центров за счёт стабилизации ионного состояния висмута. В данной главе метод подавления кластеризации был испробован на нанопористых стёклах «Wuhan» и «Corning», и световодах на их основе. Для реализации стабилизации ВАЦ были использованы стёкла «Corning», которые были солегированы висмутом и танталом. Подробно метод синтеза нанопористых стёкол описан в разделе 4.1. В разделах 4.2 и 4.3 описано исследование легированных нанопористых стёкол «Wuhan» и «Corning», соответственно, и световодов на их основе. Наконец, в разделе 4.4 описано солегирование висмута и тантала в нанопористых стёклах «Corning».

### 4.1 Методика легирования висмутом

Для легирования висмутом в работе использовались водные растворы нитрата висмута различной концентрации. Для их приготовления Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O квалификации «х.ч.» растворялся в 2М HNO<sub>3</sub> квалификации «ос.ч.». Методика пропитки была взята в работах [65, 116]. Пропитка производилась в несколько этапов:

1. Перед пропиткой исходные штабики нанопористого стекла отжигались при температуре 500°С в течение нескольких часов. Этот этап необходим для удаления адсорбированной из атмосферы влаги и органических примесей.

- Термически обработанные штабики помещались в пропитывающие растворы, где выдерживались либо одну ночь при температуре 70°С, либо трое суток при комнатной температуре.
- 3. Пропитанные образцы помещались в кварцевую трубу внутри трубчатой печи. В ней в атмосфере гелия образцы сначала сушились по одному часу последовательно при температурах 100°С, 300°С и 700°С. Данные этапы необходимы, чтобы в процессе удаления воды и разложения нитрата висмута внутри пор не происходило растрескивание стекла. Далее температура печи повышалась до 1100°С и образцы в течение двух часов консолидировались.
- 4. Далее образцы доставались из трубы и в течение нескольких минут остывали до комнатной температуры.

Таким образом, получались штабики консолидированного нанопористого стекла, легированного висмутом. Визуально стёкла были неокрашенными и прозрачными.

Для солегирования висмута алюминием в пропитывающий раствор дополнительно добавляли Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O квалификации «х.ч.». Далее происходила пропитка по схеме, описанной выше.

В случае солегирования висмута танталом необходимо было использовать более сложную схему пропитывания. Тантал практически не имеет водорастворимых соединений, поэтому в работе использовался раствор TaCl<sub>5</sub> в этиловом спирте [117]. При контакте с водой хлорид тантала выпадает в осадок в виде оксида тантала, поэтому легирование танталом и висмутом из одного раствора было невозможно. Таким образом, схема пропитки висмутом и танталом была сложнее:

- 1. Приготовлены водный раствор 0.1М Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и раствор 0.2М TaCl<sub>5</sub> в этиловом спирте.
- 2. Перед пропиткой исходные штабики нанопористого стекла отжигались при температуре 500°С в течение нескольких часов. Этот этап необходим для удаления адсорбированной из атмосферы влаги и органических примесей.

- 3. Термически обработанные штабики помещались в раствор нитрата висмута, где выдерживались либо одну ночь при температуре 70°С, либо трое суток при комнатной температуре.
- Пропитанные образцы помещались в кварцевую трубу внутри трубчатой печи. В атмосфере гелия образцы сушились по одному часу при температурах 100°C, 300°C и 500°C.
- 5. Термически обработанные штабики помещались в раствор хлорида тантала, где выдерживались трое суток при комнатной температуре.
- 6. Пропитанные образцы помещались в кварцевую трубу внутри трубчатой печи. В ней в атмосфере гелия образцы сначала сушились по одному часу при температурах 78.4°С (температура кипения этилового спирта), 100°С, 300°С и 700°С. Данные этапы необходимы, чтобы в процессе удаления этилового спирта, воды и разложения нитрата висмута внутри пор не происходило растрескивание стекла.
- 7. Далее температура печи повышалась до 1100°С и образцы в течение двух часов консолидировались с закрытием пор.
- Далее образцы доставались из трубы и в течение нескольких минут остывали до комнатной температуры.

Также была возможна перемена пунктов 3-4 и 5-6 местами, чтобы поменять порядок легирования висмутом и танталом. Таким образом получались образцы консолидированного нанопористого стекла, легированного висмутом и танталом. В отличие от образцов только с висмутом, стёкла могли иметь розоватую окраску.

# 4.2 Пропитывание стёкол «Wuhan»

При пропитывании стёкол «Wuhan» преследовались две цели. Во-первых, необходимо было изготовить концентрационную по висмуту серию образцов для определения, сколько висмута можно ввести в данные стёкла до явного проявления процесса кластеризации. Во-вторых, нужно было изготовить волоконный световод,

легированный висмутом, на основе нанопористого стекла и определить его свойства.

Для реализации первой цели были приготовлены водные растворы нитрата висмута в концентрации: 0.01М, 0.05М, 0.25М, 0.5М, 1.0М. В данном случае максимальная концентрация растворов соответствовала насыщенному раствору. После пропитывания ими была получена концентрационная по висмуту серия образцов №14-№18. Микрофотографии полученных образцов представлены на Рисунке 4.1. Данные о концентрации висмута, представленные в таблице 4.1 и на Рисунке 4.2, получены с помощью ЭДМА.





№ образца	Концентрация	Средняя концентрация Ві,	Интервал концентраций Ві,
	раствора, моль/л	ат.%	ат.%
14	0.01	< 0.01	
15	0.05	0.07	0.03-0.09
16	0.25	0.14	0.04-0.17
17	0.5	0.56	0.38-0.78
18	1.0	0.85	0.35-1.08
19	0.5	0.55	

Таблица 4.1 – Содержание висмута в образцах №14-19

























Рисунок 4.2 – Распределение висмута в спечённых образцах №14-18 (Белая стрелка показывает направление измерения).

В образцах №14 и №16 наблюдалось оранжевое внешнее кольцо. Как показано в параграфе 3.2, в приповерхностном слое исходных образцов пористого стекла размер пор был больше, чем в объеме стекла. Возможно, в процессе пропитывания и спекания висмут в большей степени сконцентрировался в этих порах у поверхности, что привело к его кластеризации, проявившейся в виде окраски.

Тем не менее, на Рисунке 4.1 видно, что образцы даже с ~0.8 ат.% висмута в объёме оставались бесцветными и прозрачными. Для сравнения, в преформах, изготовленных по технологии MCVD, уже при концентрации висмута ~0.02 ат.% наблюдается покраснение и почернение стекла [118]. Анализ РФА также не показал наличия нановключений кластеров висмута. Таким образом, нанопористое стекло действительно позволяет обеспечить более однородное пространственное распределение ионов висмута, тем самым увеличивая его предельно вводимую концентрацию без видимых следов кластеризации.

Профили концентрации висмута вдоль сечения на Рисунке 4.2 показывают, что ближе к центру образца концентрация висмута выше. Это указывает на возможную потерю висмута из-за его улетучивания из приповерхностного слоя в процессе термических обработок нанопористого стекла.

Были исследованы люминесцентные свойства полученных образцов. Люминесценцию измеряли при трёх длинах волн возбуждения: 488, 676 и 960 нм. Спектры люминесценции представлены на Рисунке 4.3, а на Рисунке 4.4 можно проследить зависимость максимума интенсивности люминесценции от концентрации висмута.



Рисунок 4.3 – Спектры люминесценции образцов №14-18.


Рисунок 4.4 – Зависимость максимума интенсивности люминесценции от концентрации Ві в образцах №14-18.

Как было показано в параграфе 1.2, спектры люминесценции в стёклах с висмутом обладают сложной структурой. На Рисунке 4.3 при длине волны возбуждения 488 нм картина люминесценции состоит из трёх широких полос с пиками на ~600, 730 и 1150 нм. Однако спектры в видимой области на самом деле обладают более сложной структурой, и состоят из полос люминесценции ВАЦ-А1 и ионов  $Bi^{2+}$ . Стоит отметить, что с ростом концентрации висмута люминесценция на ~600 нм, связанная с  $Bi^{2+}$ , увеличивается, хотя люминесценция на ~740-750 нм и 1100-1150 нм имеет экстремум по концентрации. Это говорит о том, что при концентрации висмута более 0.2 ат.% в данных ПС начинают образовываться центры  $Bi^{2+}$ , так как для ВАЦ-А1 не остаётся «вакансий».

При возбуждении лазером с длиной волны 676 нм люминесценция состоит из двух полос: с пиками на ~800 и ~1100 нм. Полосу на 1100 нм также видно при возбуждении на длине волны 960 нм. Отсюда следует несколько фактов. Вопервых, природа люминесценции на 1100 нм такая же, как и для возбуждения на 488 нм – это ВАЦ-АІ, для которых типичными полосами возбуждения являются 500, 700 и 1000 нм. Это также подтверждается спектрами возбуждения 1150 люминесценции на HM, полученными на спектрофлюориметре И представленным на Рисунке 4.5. Во-вторых, появляется полоса на ~800 нм, которая связана с ВАЦ-Si.

Исходя из Рисунка 4.4 получаем, что, хотя и возможно ввести до ~1 ат.% висмута в ПС «Wuhan», «оптимальная» концентрация висмута составляет 0.1-0.2 ат.%, потому что при дальнейшем росте концентрации висмута не наблюдается роста интенсивности люминесценции ВАЦ-АІ.



Рисунок 4.5 – Исследование спектров возбуждения образцов №16-18: зелёным показаны спектры возбуждения для  $\lambda_{lum} = 1150$  нм; красным - спектр люминесценции при  $\lambda_{ex} = 500$  нм.

Также были измерены времена жизни люминесценции в различных образцах. В образце №15 время жизни люминесценции измерялось с помощью импульсного азотного лазера, данные представлены в таблице 4.2. В целом, такие времена жизни люминесценции типичны для стёкол, легированных висмутом.

Таблина	12	Rnewa	WHOTH	помии	echeliliai	B OFRASI	$\sim N_0 15$
гаолина	4.2 -	- время	жизни	люмин	еспеннии	в ооразн	e ngi s

λıum, HM	620	730	780	810	830	900
Время жизни, мкс	3.2	7.3	10.1	11.0	11.0	1.5

Для образцов №16-18 было измерено время жизни люминесценции с длиной волны 1150 нм, связанной с ВАЦ-АІ. Кривые затухания представлены на Рисунке 4.6, а сами времена составили 777, 751 и 739 мкс для средней концентрации висмута в образце 0.14, 0.56 и 0.85 ат.%, соответственно. В целом, времена жизни хорошо согласуются с более ранними работами о стёклах, легированных висмутом [7].



Рисунок 4.6 – Время жизни люминесценции в образцах №16-18 ( $\lambda_{lum} = 1150$  нм).

Из образца №15 и образца №19 были изготовлены два световода с отражающей оболочкой с пониженным показателем преломления, выполненной из фторированной трубы. Содержание висмута в световодах в образце №15 составило 0.05 ат.% и в образце №19 составило 0.55 ат.%. В световодах было измерено поглощение. Оно представлено на Рисунке 4.7, где также отмечено поглощение типичного алюмосиликатного световода с менее 0.02 ат.% висмута, выполненного по технологии MCVD. Как видно из Рисунка 4.7, отличие полученного световода от MCVD-световода с близкой концентрацией висмута наблюдается только в области поглощения ОН-группами.



Рисунок 4.7 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 MCVD с концентрацией висмута менее 0.02 ат. % (3).

Далее были изготовлены образцы №23-26 для второй задачи исследования: создания волоконного световода с сердцевиной из нанопористого стекла, легированного висмутом. Образцы 23 и 25, 24 и 26 являются парными в том смысле, что для них были приготовлены одинаковые растворы по концентрации висмута, но для образцов 25 и 26 в раствор был добавлен нитрат алюминия, чтобы повысить его концентрацию и определить его влияние на картину люминесценции.

В таблице 4.3 представлены данные о составе легирующих веществ, полученные методом ЭДМА. На Рисунке 4.8 представлены микрофотографии образцов после их консолидации, а на Рисунке 4.9 – микрофотографии шайб, полученных из них. Отметим, что образцы прозрачные и неокрашенные, невооруженным глазом видно небольшое изменение показателя преломления по сечению шайб, связанное с неоднородностью внесения допантов в нанопористое стекло, что подтверждается данными ЭДМА-измерений на Рисунке 4.10. Тем не менее, отмечу, что такая прозрачность и бесцветность не характерна при таких концентрациях висмута для образцов, получаемых другими методами (MCVD, Powder-in-tube и т.д.).

В образцах №24 и №26 наблюдается концентрирование висмута в приповерхностном слое ~350 мкм, в отличие от образцов №23 и №25, где профиль более однородный в объёме стекла. Можно предположить, что при пропитке более вязким раствором с высоким содержанием висмута произошло закупоривание внешнего слоя пор.

N⁰	Концентрация Ві Концентрация А1		Средняя	Средняя	
	в р-ре, моль/л	в р-ре, моль/л	концентрация Ві, ат.%	концентрация Al, ат.%	
23	0.05	0.0	0.05	0.18	
24	0.25	0.0	0.14	0.19	
25	0.05	2.0	0.03	0.84	
26	0.25	2.0	0.07	0.82	

Таблица 4.3 – Содержание Ві и АІ в спечённых образцах №23-26







Рисунок 4.9 – Микрофотография шайб №23-26 после спекания

(вид сверху; вид со стороны лыски).

80



Рисунок 4.10 – Распределение Bi и Al в сечении консолидированных образцов №23-26.

С помощью ПЭМ в образцах №25 и №26 было обнаружено формирование нанокристаллических частиц (Рисунок 4.11). Рефлексы, полученные при измерении межплоскостных расстояний, совпадают рефлексами одной из фаз  $Al_2(Al_{2+x}Si_{2-2x})O_{10-x}$ . Рефлексы соответствуют отражениям муллита от поверхностей (310) с d = 5.43 Å и (610) с d = 3.45 Å. Аналогичные исследования других образцов, не пропитанных дополнительно алюминием, не выявили подобного поведения. Вероятно, наличие висмута и большой концентрации алюминия в ПС способствует нуклеации фазы муллита. Обнаруженные нанокристаллические включения имеют характерные размеры менее 20 нм, поэтому не должны вносить заметных оптических потерь в волоконных световодах.



а) Образец №25

б) Образец №26

Рисунок 4.11 ПЭМ-изображения высокого разрешения. Указаны размеры нанокристаллов муллита.

20 nm

Рассмотрим структуру спектров люминесценции в образцах №24 (без дополнительного алюминия) и №26 (с дополнительным алюминием). Картина люминесценции при длинах волн возбуждения 445, 488, 676 и 960 нм представлена на Рисунках 4.12 и 4.13. В таблице 4.4 указаны основные данные о структуре спектров люминесценции.



Рисунок 4.12 – Спектры люминесценции образцов №24 и №26.



		N⁰	Длина волны накачки							
Центр	λ		445 нм		488 нм		676 нм		960 нм	
			λ	Δλ	λ	Δλ	λ	Δλ	λ	Δλ
<b>D</b> :2+	585	24	585	70	590	71				
DI		26								
	730	24	767	104	754	103	774	89		
A D I I A I 1		26	730	95	727	98	758	88		
АВЦ-АГТ	1100	24	1135	140	1115	138	1079	141	1092	135
		26	1127	139	1106	139	1063	141	1084	135
АВЦ-АІ 2	685	24	691	115	679	109				
		26	663	121	662	115				
	1150	24	1158	78	1145	77	1125	88	1133	74
		26	1156	81	1141	82	1115	101	1130	78
АВЦ-Si	830	24	827	74	812	100	807	53		
		26					813	42		
	1410	24								
		26								

Таблица 4.4 – Структура спектров люминесценции в образцах №24, 26

В образце №24 люминесценция состоит из: центров, связанных с ионами Bi<sup>2+</sup>; связанных с двумя типами BAЦ-Al [60]; а также наблюдается полоса с пиком 810-830 нм, связанная с BAЦ-Si. Судя по отношению люминесценции получается, что самую большую долю активных центров составляют BAЦ-Al 1 и 2, а центры BAЦ-Si и Bi<sup>2+</sup> образуются по остаточному принципу, так как алюминия в исходной матрице стекла было недостаточно, чтобы весь висмут образовал BAЦ-Al.

В пользу этой гипотезы говорит то, что в образце №26 при избытке алюминия образовались только ВАЦ-АІ. Отклик от ВАЦ-Si и центров Bi<sup>2+</sup> был настолько мал, что при разложении спектров на составляющие его невозможно было учесть.

На основе образцов №24 и №26 была предпринята попытка изготовить волоконный световод с сердцевиной, легированной висмутом. На момент проведения работ это была первая попытка создать волоконный световод с висмутом на основе нанопористого стекла.

В образце №24  $\Delta n \approx -0.001$  относительно кварцевого стекла, поэтому для создания световедущей конструкции в качестве оболочки была использована сильнофторированная труба, что позволило увеличить итоговый  $\Delta n$  до 0.005.

Сверху труба была жакетирована кварцевой трубой, чтобы итоговый диаметр световода была 125 мкм с длиной отсечки ≈1100 мкм. Профиль показателя преломления получившейся преформы представлен на Рисунке 4.14.



Рисунок 4.14 – Профиль заготовки световода №24.

В световоде исследовали потери при различных условиях. Они представлены на Рисунке 4.15. Во всех случаях измерений выделяются два пика гидроксильных групп: 1243 нм и 1386 нм [119]. При использовании в качестве источника излучения лампы-вспышки потери в области 1000-1200 нм составили порядка 0.7-3.0 дБ/м.

При комнатной температуре (20°С) потери исследовались в присутствии мощного излучения иттербиевого лазера на длине волны 1058 нм и без него. Если без накачки лазером потери оказались чуть выше, чем в случаем лампы-вспышки, то добавление накачки лазером позволило понизить потери на 20% в области 1150 нм, однако они по-прежнему остаются положительными, что не позволяет при данных условиях получить генерацию.



Рисунок 4.15 – Потери в световоде №24, легированного Ві (0.14 ат.%).

При температуре жидкого азота (-196°С) без накачки лазером потери становятся выше, чем при использовании лампы-вспышки. А вот при накачке лазером появляется окно просветления и отрицательных потерь ( $\approx -0.3$  дБ/м в диапазоне 1120-1180 нм). Наличие такого окна вселяет оптимизм в плане получения генерации в этой области на данном типе световодов.

Однако, в данном световоде генерации получить так и не удалось. В нём есть несколько источников потерь. Во-первых, заметен широкий пик поглощения на 1000 нм, который относится ВАЦ-АІ, который вносит до 2 дБ/м потерь. Этот пик неустраним и даже наоборот, «полезный», так как с помощью него предполагается накачка излучения на 1150 нм. Во-вторых, существует «полка потерь» порядка 0.5-1.0 дБ/м, которая связана с наличием переходных металлов в исходной матрице ПС. Согласно таблице 3.1, в данном стекле остаётся 0.002 вес.% железа, что согласно [114] в данной области может давать 1 дБ/м потерь и более. От этого типа потерь возможно избавиться только на этапе изготовления ПС, обеспечив чистоту технологического процесса от загрязнения переходными металлами.

Теперь рассмотрим световод на основе образца №26. За счёт большего содержания алюминия,  $\Delta n$  относительно кварцевого стекла увеличился до 0.003-0.004. Тем не менее, при создании заготовки световода в качестве оболочки также использовали сильнофторированную трубу (Heraeus F520) для увеличения общего  $\Delta n$  в световедущей структуре до 0.006. Также было проведено жакетирование трубой из кварцевого стекла Heraeus F300, чтобы получившийся световод был 125 мкм в диаметре с длиной волны отсечки 1100 нм. Профиль показателя преломления полученной преформы показан на Рисунке 4.16.



Рисунок 4.16 – Профиль заготовки световода №26.

В изготовленном световоде с помощью ЭДМА был изучен профиль состава вдоль сечения световода. Микрофотография, а также распределения висмута и алюминия в световоде представлены на Рисунке 4.17.



Рисунок 4.17 – Результаты исследования торца световода №26 методом ЭДМА: а) микрофотография сердцевины; б) распределение элементов по сечению.

Изготовленный световод имел сердцевину 5 мкм. Концентрация алюминия вдоль сечения сердцевины была равномерной и составила 0.65 ат.%, висмута – 0.1 ат.%. В нём был измерен спектр потерь при использовании лампы-вспышки, представленный на Рисунке 4.18.



Рисунок 4.18 – Потери в световоде №26, легированного Ві (0.07 ат.%).

Картина потерь остаётся качественно такой же, как и у образца №24: пики поглощения ОН-групп на 1232 и 1386 нм, а также пик на 1000 нм, связанный с поглощением ВАЦ-А1. При этом само поглощение резко выросло с ~2 дБ/м до ~15

89

дБ/м в пике, и с ~1 дБ/м до 5 дБ/м в области 1150 нм. Это указывает на рост числа ВАЦ-АІ. К сожалению, фоновые потери по-прежнему составляли порядка 1 дБ/м из-за переходных металлов в матрице ПС, поэтому на данном световоде также не удалось получить генерацию в области 1150 нм.

Кратко подводя итог работы, можно выделить следующие результаты:

- Удалось ввести в нанопористые стёкла до 0.8 ат.% висмута без потери прозрачности или приобретения окраски стеклом. При этом, оптимальная концентрация висмута с точки зрения люминесцентных свойств для стёкол такого состава и структуры составляет ~0.1 ат.%. Спектральнолюминесцентные свойства ПС с висмутом совпадают со стёклами с висмутом, изготовленными по технологии MCVD.
- Картина люминесценции состоит из люминесценции центров: ионов Bi<sup>2+</sup>, ВАЦ-Аl и ВАЦ-Si. Солегирование висмута алюминием позволяет избавиться от центров Bi<sup>2+</sup> и ВАЦ-Si за счёт роста числа центров ВАЦ-Al.
- Впервые были изготовлены световоды с сердцевиной на основе нанопористых стёкол, легированных висмутом. К сожалению, данные ПС непригодны для получения лазерной генерации из-за высоких фоновых потерь, вызванных высоким остаточным содержанием переходных металлов в матрице стекла.

## 4.3 Пропитывание стёкол «Corning»

Стёкла «Wuhan» и «Corning» достаточно похожи между собой. Они имеют близкие температуры консолидации, хотя, по опыту работы, «Corning» более тугоплавкое. Они близки по составу (B, Na, Al). В стёклах «Corning» на полпорядка меньше концентрация примесей переходных металлов, но эта величина всё равно большая с точки зрения волоконной оптики [69]. В связи со всем выше перечисленным, от стёкол «Corning» стоит ожидать такого же поведения при пропитке раствором нитрата висмута, как у стёкол «Wuhan». Вместо создания концентрационной серии было решено сразу перейти к созданию световодов с сердцевиной из нанопористого стекла «Corning». Для этого было создано 2 образца по методике, описанной в главе 4.1: нелегированный (№027) и легированный (№30) в 0.1М растворе нитрата висмута. После спекания из-за большей тугоплавкости ПС «Corning», чем «Wuhan», образцы дополнительно были обожжены в пламени пропан-кислородной горелки при температуре ~1700°С. Так было получено два цилиндрических образца 2.4×2.4×25 мм<sup>3</sup>. Нелегированный образец был прозрачный и бесцветный, а легированный – прозрачный с розоватым оттенком. Оба образца представлены на Рисунке 4.19.



Рисунок 4.19 – Консолидированное пористое стекло «Corning»: бесцветное нелегированное и розоватое, легированное висмутом.

Перед процессом изготовления световодов легированный образец был изучен. С помощью ЭДМА была измерена концентрация висмута и она составила 0.07 ат.%. Был измерен его спектр люминесценции при возбуждении лазером с длиной волны 445 нм. Спектр представлен на Рисунке 4.20. Он имеет ту же форму, что и у образца №24 из стекла «Wuhan». Заметны пики 730 и 1150 нм, отвечающие ВАЦ-А1, а также пик ~585 нм, соответствующий ионам Bi<sup>2+</sup>. Таким образом, процесс спекания и консолидации стекла прошёл успешно, и образовались ожидаемые ВАЦ.



Рисунок 4.20 – Люминесценция образца консолидированного стекла «Corning», легированного 0.07 ат.% висмута при возбуждении на 445 нм.

Далее оба образца были использованы в качестве сердцевин преформ световодов. Для этого у штабиков был стравлен поверхностный слой с помощью плавиковой кислоты. Штабики жакетировались кварцевой трубой Heraeus Suprasil F300. Были получены преформы с внешним диаметром 18 мм и внутренним 3 мм. Профиль показателя преломления сердцевины этих преформ показан на Рисунке 4.21(а). Как было сказано ранее в главе 3, показатель преломления стекла «Corning» меньше кварцевого стекла из-за высокого остаточного содержания бора. И даже легирование висмутом не позволяет создать достаточный  $\Delta n$  для создания световедущей конструкции, поэтому в преформах были высверлены семь отверстий.



Рисунок 4.21 – Световоды на основе стекла «Corning»: а) профиль показателя преломления преформ; б) микрофотография сечения легированного световода.

Световоды из этих преформ вытягивались при температуре 1820°С. В процессе вытяжки отверстия заполнялись аргоном, так как стёкла с висмутом могут быть чувствительны к атмосфере вытяжки. Таким образом, были получены 100 метровые отрезки световодов с сердцевиной 30 мкм и внешним радиусом 125 мкм. Микрофотография сечения световода представлена на Рисунке 4.21(б).

В легированном световоде была измерена люминесценция при длинах волн накачки 532 нм и 975 нм, чтобы проверить, сохранились ли люминесцентные свойства после термической обработки стекла. Данные длины волн соответствуют полосам поглощения ВАЦ-А1 на 500 нм и 1000 нм. Спектры показаны на Рисунке 4.22. Они содержат полосу люминесценции с пиком на 1135 нм, которая соответствует ВАЦ-А1. Значит, термическая обработка не нарушила люминесцентных свойств ПС с висмутом.



Рисунок 4.22 – ИК-люминесценция легированного висмутом волоконного световода при возбуждении на 532 нм и 975 нм.

В обоих световодах были измерены потери методом «cut-back». Спектры потерь представлены на Рисунке 4.22.



Рисунок 4.23 – Оптические потери в микроструктурированных световодах с сердцевиной из ПС «Corning». Синяя линия соответствует легированному висмутом световоду, красная линия – нелегированному: а) видимая область; б) ИК область.

На Рисунке 4.23 присутствуют характерные полосы поглощения висмута в алюмосиликатных стёклах: 500, 700, 800 и 1000 нм. Даже при столь малом содержании алюминия в изначальном ПС (0.07 ат.%) при легировании висмутом образуются ВАЦ-АІ, чья люминесценция имеет пик 1150 нм. В то же время, не наблюдается люминесценция от ВАЦ-Si с пиком на 1400 нм, что указывает на их отсутствие. Таким образом, такое поведение люминесценции согласуется ранее описанными световодами с висмутом, сделанными по технологии MCVD. Более того, как и в MCVD, продувка воздушных каналов аргоном позволяет сохранить люминесцирующие центры при высоких температурах во время вытяжки.

Однако, у полученных световодов есть и недостатки. В нелегированном световоде уровень серых потерь в ИК-области составляет 1 дБ/м, что сильно больше, чем в аналогичных MCVD-световодах с висмутом. Очевидно, что эти потери связаны с влиянием переходных металлов в каркасе нанопористого стекла. Уменьшение концентрации переходных металлов на два порядка позволило бы уменьшить серые потери до ~0.01 дБ/м. Тогда их вклад в общие потери станет незначительным по сравнению с ненасыщаемыми потерями от ВАЦ, и потерями от переходных металлов можно будет пренебречь.

В результате работы по легированию стекла «Corning» висмутом получены следующие результаты:

- Нанопористые стёкла с висмутом, и световоды на их основе, ведут себя точно так же, как стёкла и световоды с висмутом, изготовленные по технологии MCVD.
- Для практического использования световодов на основе стекла «Corning» необходимо добиться очищения матрицы ПС от примеси переходных металлов (уменьшить их на 2 порядка).

## 4.4 Солегирование висмутом и танталом стёкол «Corning»

На данный момент при изготовлении световодов с висмутом большая его часть находится в неактивном состоянии [68]. Возможным решением этой проблемы может стать добавление модифицирующих добавок в стекло, которые бы инициировали образование требуемых ВАЦ вместо неактивных форм висмутовых центров.

Одной из таких возможных добавок является тантал. В ряде работ было показано увеличение интенсивности ИК-люминесценции при солегировании висмута танталом: в монокристаллах  $Gd_{0.1}Y_{0.9}AlO_3$ :Ві [120], в германатных [121], в литий-германатных [122, 123], литий-силикатных [124] и натрий-силикатных [127] стёклах. В них увеличение интенсивности могло достигать 60 раз. Если в монокристалле  $Gd_{0.1}Y_{0.9}AlO_3$ :Ві механизм усиления люминесценции описывался за счёт увеличения числа ионов Ві<sup>+</sup> после их превращения из Ві<sup>3+</sup> по механизму компенсации заряда при гетеровалентном замещении Ві<sup>+</sup>+Ta<sup>5+</sup>→2Ln<sup>3+</sup>, то в стёклах это процесс так и не был до конца объяснён. Кроме того, содержание тантала во всех указанных выше работах было относительно большим (от 0.5 до нескольких мол.%).

В связи с тем, что среди перечисленных стеклянных матриц отсутствуют кварцевые и алюмосиликатные стёкла, а также нанопористые стёкла, возник интерес к солегированию висмутом и танталом нанопористых стёкол «Corning». Поэтому в данной работе были изготовлены образцы, чтобы проверить наличие эффекта увеличения люминесценции в алюмосиликатных стёклах, а также при относительно малых концентрациях тантала (менее 0.1 ат.%).

Для проверки существования эффекта влияния легирования танталом на интенсивность люминесценции висмутовых центров была изготовлена серия объёмных образцов №124-127 методом двухстадийной пропитки водным раствором 0.1M Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и этиловым раствором 0.2M TaCl<sub>5</sub> (таблица 4.5). Выбор

этилового раствора хлорида тантала обусловлен тем, что у тантала отсутствуют водорастворимые галогениды [117].

Образец	Первый раствор	Второй раствор	Цвет	Bi	Та	t <sub>lum</sub>	FWHM <sub>1150hm</sub>
				ат.%	ат.%	мкс	HM
Nº124	72ч в Ві(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		Бесцветный	0.12	0.00	689	143
№125	72ч в Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	72ч в Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Прозрачный,	0.04	0.00	711	149
			розовый				
<b>№</b> 126	72ч в Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	72ч в TaCl <sub>5</sub>	Оранжевый	0.03	< 0.01	698	155
№127	72ч в TaCl5	72ч в Ві(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Розовый	0.04	< 0.01	688	149

Таблица 4.5 – Образцы консолидированного легированного нанопористого стекла с Ві и Та

В образцах были исследованы люминесцентные свойства и построены карты люминесценции (Рисунок 4.24). На Рисунке 4.25 показаны спектры люминесценции образцов в области максимума измерений. На Рисунке 4.26 представлены спектры люминесценции образцов при возбуждении лазером с длиной волны 445 нм. Были измерены времена жизни люминесценции и ширина полос люминесценции в области длины волны 1150 нм, порождённые ВАЦ-АІ. Эти данные также указаны в таблице 4.5.

На карте люминесценции наблюдаются только пики люминесценции, связанные с ВАЦ-АІ. Эта люминесценция на 1150 нм имеет полосы возбуждения с пиками на ~500 нм и ~700 нм. Времена жизни люминесценции не меняются при добавлении тантала, как и ширина этих полос. Получается, что солегирование тантала и висмута в ПС не создаёт ВАЦ нового типа, ассоциированные с танталом, и в спектре присутствуют только ВАЦ-АІ. Однако наблюдается увеличение интенсивности люминесценции от этих центров при добавлении тантала.



Рисунок 4.24 – Нормализованная карта люминесценции. Максимальная интенсивность на длине волны 1150 нм для №124: -17.1 дБ; №125: -10.4 дБ; №126: -7.3 дБ; №127: 0.0 дБ.



Рисунок 4.25 – Спектры максимальной люминесценции для образцов №124-127.

98



Рисунок 4.26 - Спектр люминесценции при длине волны возбуждения 445 нм.

одностадийной Относительно случая пропитки добавление тантала увеличивает интенсивность люминесценции на 9.8 дБ (~10 раз) и 17.1 дБ (~50 раз). концентрационной серии в параграфе 4.2 наблюдалось Кроме того, В пропорциональное изменение интенсивности люминесценции в видимой области и области ближнего ИК-излучения при изменении концентрации висмута. В опытах с танталом наблюдалось только увеличение люминесценции в ближнем ИК на порядок, а люминесценция в видимой области оставалась практически неизменной, а значит этот эффект не связан с изменением общей концентрации висмута.

Таким образом, эффект увеличения интенсивности излучения в ближней ИКобласти может быть связан только с увеличением на порядок количества ВАЦ-АІ в распределении висмута по его валентным состояниям. Люминесценция в видимой области осталась практически неизменной, а значит число соответствующих центров висмута тоже не поменялось. Учитывая, что большая часть висмута в матрице стекла находится в неактивном состоянии, получаем, что введение Та способствует образованию дополнительных ВАЦ-А1 за счёт уменьшения доли неактивных атомов висмута.

Образец №127 был взят в качестве основы для сердцевины волоконного световода со фторированной оболочкой. Профиль преформы световода представлен на Рисунке 4.27.



Рисунок 4.27 – Профиль показателя преломления преформы световода №127.

На Рисунке 4.26а представлена микрофотография торца световода, сделанная с помощью ЭДМА. Согласно ЭДМА, концентрация висмута в сердцевине составила 0.04 ат.%, тантала – менее 0.01 ат.%. В световоде №127, а также в световоде из пункта 4.3 были измерены потери в ИК-области, они представлены на Рисунке 4.286. На Рисунке 4.29а показано поглощение в световоде №027 из пункта 4.3 и №127, а на Рисунке 4.296 – люминесценция при возбуждении на 975 нм, а также качественное сравнение со алюмосиликатным световодом с висмутом, выполненным по технологии MCVD.



Рисунок 4.28 – Световод №127: а) микрофотография торца; б) потери на фоне потерь в световоде с висмутом и без висмута.



Рисунок 4.29 – Сравнение световодов с сердцевиной из стекла «Corning» с Ві и Ві+Та: а) поглощение; б) люминесценция.

Анализ спектра поглощения на Рисунке 4.29 показывает, что в световоде с танталом при меньшей концентрации висмута активное поглощение на длине волны ~1010 нм больше, чем в световоде без тантала. Это указывает на большое число образовавшихся ВАЦ-АІ. Опять же, на то, что это ВАЦ-АІ указывает положение пика люминесценции, которое не изменилось при добавлении тантала. Сдвиг относительно MCVD-световода может быть объяснён тем, что в

нанопористом стекле кроме алюминия и кремния присутствует значительная доля бора.

В результате работы по солегированию стекла «Corning» висмутом и танталом получены следующие результаты:

 Обнаружен эффект роста интенсивности полосы ИК-люминесценции при солегировании висмутом и танталом алюмосиликатных стёкол. Рост интенсивности происходит за счёт увеличения доли ВАЦ-А1 среди всех возможных форм висмута в стекле.

### Выводы к Главе 4

В результате пропитывания нанопористых стёкол «Wuhan» и «Corning» раствором нитрата висмута, изготовления световодов на их основе и исследования их свойств, были получены следующие научные результаты:

- 1. Разработан метод пропитывания и консолидации нанопористых стёкол нитрата висмута, позволяющий вводить до 0.8 ат.% висмута без следов помутнения, окрашивания или потери прозрачности стекла.
- Исследованы спектрально-люминесцентные свойства нанопористых стёкол с висмутом и световодов с сердцевиной на их основе. Спектральнолюминесцентные свойства объектов изучения соответствуют стёклам и образцам, изготовленным по технологии MCVD.
- Впервые изготовлены световоды с висмутом на основе нанопористых стёкол. Для того, чтобы световоды этого типа стали технологичными, необходимо избавиться от загрязнения переходными металлами в матрице нанопористого стекла.
- 4. Обнаружен эффект роста интенсивности полосы ИК-люминесценции при солегировании висмутом и танталом алюмосиликатных стёкол. Рост интенсивности происходит за счёт увеличения доли ВАЦ-А1 среди всех возможных форм висмута в стекле.

#### Глава 5. Нанопористые стёкла, легированные церием

Стёкла, легированные церием, используются в дозиметрии в качестве детекторов рентгеновского, нейтронного и  $\gamma$ -излучений. Обычно церий находится в стекле в одном из двух валентных состояний: Ce<sup>3+</sup> и Ce<sup>4+</sup>. Если последний ион является оптически неактивным, то Ce<sup>3+</sup> является оптически активным. Его люминесцирующий переход 5d  $\rightarrow$  4f, возбуждаемый ультрафиолетовым или радиационным излучением, обладает достаточно коротким временем жизни (менее 20 нс). Эта особенность делает такие стёкла крайне интересными для создания быстрых рентгеновских сцинтилляторов.

На текущий момент золь-гель и пропитывание пористых MCVD-слоёв являются основными технологиями для создания стёкол и волоконных световодов с церием для регистрации радиационного излучения [81-90]. Концентрации церия в этих работах варьируется от 0.005 до 0.3 вес.%. Однако лишь в работе [85] подробно были изучены наноструктура и состав таких стёкол. Остальные же работы фокусировали своё внимание на спектроскопических свойствах таких стёкол. Во всех упомянутых выше работах для пропитывания пористых слоёв использовались растворы солей церия, в частности — нитратов.

Несмотря на столь большой корпус работ по данной теме, остаётся неочевидным валентное состояние катионов церия в радиолюминесцирующих материалах. Обычно, конечным продуктом разложения  $Ce^{3+}$  солей, особенно,  $Ce(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ , является  $CeO_2$ . Согласно [126], этот оксид остаётся стабильным вплоть до своей точки плавления (2600°С). Однако, в исследовании [127] на фазовой диаграмме  $Ce_2O_3$ -CeO<sub>2</sub> показано, что в температурном диапазоне 400-1400°С могут существовать нестехиометрические кислород-дефицитные фазы вида  $CeO_{2-\delta}$ , свидетельствующие о смешанном состоянии оксидов церия.

Кроме того, не до конца очевидно влияние высокотемпературной обработки стекла. В статье [128] переплавка церий-содержащего стекла при 1450°С приводило к росту доли ионов Ce<sup>4+</sup>. В тоже время, в [81, 84] быстрая

высокотемпературная обработка при температурах более 1600°С приводила к увеличению люминесценции, связанной с ионами Ce<sup>3+</sup>.

К началу работы не было статей, связанных с легированием нанопористых стёкол для получения волоконных световодов. Как следствие, отсутствовала подробная информация о том, как церий входит в кварцевое стекло на микро- и нано- уровнях, что особенно удивительно на фоне досконального изучения люминесцентных свойств стёкол с церием. Для пропитывания нанопористых стёкол использовался селенат церия, для которого отсутствовали подробные данные по термическому разложению в порах.

Данная глава посвящена вопросам получения консолидированных нанопористых стёкол и волоконных световодов на их основе. В разделе 5.1 подробно описана методика получения консолидированных нанопористых стёкол, легированных церием. Исследование разложения селената церия приведено в разделе 5.2. Консолидированные нанопористые стёкла, легированные церием, а также световоды на их основе описаны в разделах 5.3 и 5.4, соответственно.

#### 5.1 Методика легирования церием

Для легирования церием в работе использовались водные растворы селената церия различной концентрации, которыми пропитывались нанопористые стёкла «Corning». Для их приготовления использовался Ce<sub>2</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O квалификации «х.ч.» и растворялся в деионизованной воде. Режимы пропитки нанопористых стёкол в данном случае подобраны самостоятельно. Пропитка производилась в несколько этапов:

- 1. Перед пропиткой исходные штабики нанопористого стекла отжигались при температуре 500°С в течение нескольких часов. Этот этап необходим для удаления адсорбированной из атмосферы влаги и органических примесей.
- 2. Термически обработанные штабики помещались в пропитывающие растворы, где выдерживались трое суток при комнатной температуре.

Ускорить этот процесс увеличением температуры не представлялось возможным, так как раствор селената церия имеет обратную зависимость концентрации насыщения от температуры [129].

- 3. Пропитанные образцы помещались в кварцевую трубу внутри трубчатой печи. В ней в атмосфере гелия или на воздухе образцы сушились по одному часу при температурах 100°С, 300°С и 700°С. Данные этапы необходимы, чтобы в процессе удаления воды и разложения селената церия внутри пор не происходило растрескивание стекла. Далее температура печи повышалась до 1100°С и образцы в течение двух часов консолидировались с закрытием пор.
- 4. Далее образцы доставались из трубы и в течение нескольких минут остывали до комнатной температуры.

Таким образом, были получены штабики консолидированного нанопористого стекла, легированного церием. В зависимости от концентрации церия, штабики меняли свою окраску от прозрачной и бесцветной до мутной и тёмно-синей.

# 5.2 Разложение селената церия

Поскольку данные о процессе термического разложения пентагидрата селената церия в литературе найдены не были, для обоснования температурных режимов термообработки при удалении пропитывающего раствора и спекания образцов данный процесс был изучен с привлечением методов энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА) и рентгенофазового анализа (РФА).

С целью уточнения данных о разложении селената церия, проведен фазовый и элементный анализ образцов, образующихся в результате разложения исходного кристаллогидрата селената церия при: 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C и 700°C. В соответствии с РФА исходный селенат представлял собой однофазный пентагидрат Ce<sub>2</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O с уточнёнными параметрами моноклинной решётки a = 10.6983(1) Å, b = 14.0580(1) Å, c = 9.8457(1) Å,  $\beta = 93.11(1)^{\circ}$  (пр. гр. P2<sub>1/c</sub>). Было установлено, что Ce<sub>2</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O устойчив до 100°C (рисунок 5.1).

Экспериментально определённая потеря веса при 200°С, 300°С и 400°С составляла 11.64, 12.56 и 13.30 вес.% соответственно. Теоретически рассчитанная потеря веса при полной дегидратации равна 11.27 вес.%. Таким образом, селенат полностью теряет кристаллизационную воду к 200°С, превращаясь в безводный Ce<sub>2</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и начинает частично разлагаться с образованием соединений Ce<sup>4+</sup>. О наличии содержащих Се<sup>4+</sup> фаз указывают светло-коричневая окраска образцов и результаты ЭДМА (Рисунок 5.2). Из сравнения рентгеновских спектров видно, что соотношение Ce/Se в разных зёрнах образца различаются. Сходство рентгенограмм при 200°С, 300°С и 400°С указывает, на присутствие в образце одной и той же основной кристаллической фазы: безводного селената церия Ce<sub>2</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>3.</sub> Его разложение происходит выше 400°С. Начиная с 500°С, основной фазой в нём является нанокристаллический диоксид церия CeO<sub>2</sub> (Рисунок 5.1). Параметры элементарной кубической ячейки (пр. гр. Fm3m) и размеры кристаллитов CeO<sub>2</sub> изменяются от a=5.442(1)Å и 13(1) нм до a=5.416(1)Å и 25(1) нм при изменении температуры термообработки от 500°С и 700°С. Однако ЭДМА показал, что в образцах помимо нанокристаллического CeO<sub>2</sub> присутствуют содержащие селен рентгенаморфные фазы. При 500°С содержание селена достигает 7 вес.%, при  $700^{\circ}\text{C} - 0.9$  вес.%. Полное удаление Se достигается при 1000°C.

Таким образом, режим термообработки образцов, предложенный в главе 5.1, обеспечивает полное разложение селената церия с полным удалением селена. В процессе консолидации нанопористых стёкол диоксид церия взаимодействует с силикатной матрицей стекла. Значит, можно сделать вывод, что раствор селената церия наряду с нитратом и хлоридом может быть использован для получения активированных церием нанопористых стёкол.



Рисунок 5.1 – Картина РФА для продуктов термического разложения  $Ce_2(SeO_4)_3$  · 5H<sub>2</sub>O.



Рисунок 5.2 – а) СЭМ-фотография селената, отожжённого при 200°С; б) Сравнение рентгеновских спектров зёрен 14 и 16.

## 5.3 Объёмные образцы, легированные церием

В результате пропитывания и спекания нанопористых стёкол были получены прозрачные образцы стёкол с концентрацией церия в интервале 0.02-0.07 ат.%. при изменении концентрации пропитывающего раствора от 0.05 до 0.25 мол/л (таблица 5.1). Используемые стёкла имели малый поперечный размер пор (средний диаметр 4 нм) и объём пор, что ограничивало возможность получения высокого содержания церия в образцах. Для повышения его концентрации был использован способ увеличения размеров пор с помощью растравливания образцов ПС слабым раствором фтористоводородной кислоты с последующей отмывкой до полного удаления фтор-ионов. Этот приём позволил получить образцы с более высоким (до 0.6 ат.%) содержанием церия (таблица 5.1).
		Средняя		Цвет и обработка ПС	
Образец №	Конц. р-ра,	концентрация Се,			
	моль/л	ат.%			
		ПС	Световод		
048	0.05	0.02		Прозрачный, бесцветный	
064	0.1	0.03	0.02	Прозрачный, синеватый оттенок	
065	0.15	0.05	0.05	Прозрачный, светло-синий	
099	0.2	0.07		Прозрачный, серо-синий	
066	0.2	0.07	0.06	Прозрачный, серо-синий	
075	0.25	0.25		Травление ПС в HF 10 мин	
123	0.2	0.22		Травление ПС в HF 20 мин	
				Прозрачный, тёмно-синий	
076	0.25	0.6		Травление ПС в HF 30 мин	
077	0.25	0.47		Травление ПС в HF 60 мин	
062	0.25	До 2.35*)	0.11	Травление ПС в НF	
				Прозрачный, тёмно-синий	

Таблица 5.1 – Содержание Се в ПС и преформах волоконных световодов

\*) – Распределение церия было неоднородно по объёму образца и максимальное значение было зарегистрировано на поверхности (2.35 ат.%)

Ренттенофазовый анализ показал, что образцы с содержанием церия ниже 0.1 ат. % являются рентгеноаморфными. При превышении этой концентрации в них появляются нанокристаллические фазы. Исследование образца №066 методом ПЭМ показало наличие нановключений псевдосферической формы с размерами от 2 до 10 нм (тёмные пятна на Рисунке 5.3а). ЭДМА нанообластей, содержащих данные включения, подтвердил наличие в них Се. На энергодисперсионных спектрах областей, соседствующих с нановключениями, пики церия отсутствуют (Рисунок 5.3б). Расстояния между атомными плоскостями в данных включениях (вставка на Рисунке 5.3а) соответствуют межплоскостному расстоянию с (hkl) индексом (111) в структуре CeO<sub>2</sub>, равному 3,12Å. Особенностью содержащего нанокристаллы CeO<sub>2</sub> образца является их маленьких размер. Во множестве проанализированных участков стекла их размер был менее 10 нм.



Рисунок 5.3 – а) ПЭМ-изображение участка образца №066; б) ЭДМА-спектры нановключений (верхний спектр) и соседних с ними областей (нижний спектр).

РФА показал, что в образцах с увеличением концентрации церия увеличивается количество нанокристаллического CeO<sub>2</sub> (Рисунок 5.4) и соответственно увеличивается доля Ce<sup>4+</sup> за счёт появления нанокристаллов кубического CeO<sub>2</sub>. Можно заключить, что нанокристаллы оксида церия с размерами менее 10 нм присутствуют также и в спечённых (консолидированных) образцах с содержанием церия менее 0.12 ат.%, но не регистрируются методом РФА из-за их небольшого содержания.

Ранние ПЭМ-исследования стёкол, изготовленных из золь-геля и содержавших 8 мол.% CeO<sub>2</sub>, подтверждали наличие наночастиц CeO<sub>2</sub>. В данной работе показано, что нанокристаллы CeO<sub>2</sub> формируются даже при низких концентрациях церия. Поэтому, использование нанопористых стёкол в случае церия не может предотвратить образования нанокристаллов, содержащих ионактиватор. На самом деле, как показано выше, размер кубической решётки CeO<sub>2</sub> составляет 0.544 нм, что на порядок меньше характерных размеров пор и каналов в использованном нанопористом стекле. Тем не менее, содержание церия 0.07-0.08

ат.% кажется оптимальным с точки зрения гомогенности состава и влияния нановключений на структуру стекла.



Рисунок 5.4 – Сопоставление рентгенограмм спечённых образцов с содержанием церия 0.12 ат.% (№066), 0.25 ат.% (№075) и 0.47 ат.% (№077).

Одним из возможных способов превратить неактивный  $Ce^{4+}$  в оптически активный  $Ce^{3+}$  является превращение  $CeO_2$  в какое-либо устойчивое соединение, содержащее ион  $Ce^{3+}$ . Возможность получения ПС с превращением части  $CeO_2$  в  $CeF_3$  была опробована на примере образца №062. В этом случае перед пропиткой ПС раствором селенатом церия в порах стекла оставался фторсодержащий реагент, оставшийся на внутренней поверхности пор после протравливания плавиковой кислотой. Образование  $CeF_3$  становится весьма вероятным вследствие малой растворимости фторида церия. В результате был получен прозрачный образец №062 тёмно-синего цвета. Рентгенофазовый анализ образца показал, что в данном ПС в рентгеноаморфной фазе стекла содержатся нанокристаллы двух соединений –  $CeF_3$  и  $CeO_2$  (Рисунок 5.5).



Рисунок 5.5 – Фазовый состав образца №062. Красные вертикальные линии соответствуют отклику от нанокристаллов CeO<sub>2</sub>. Синие вертикальные линии - от нанокристаллов CeF<sub>3</sub>.

Как показало исследование образца методом ПЭМ, нанокристаллы двух соединений различаются по морфологии (Рисунок 5.6). На Рисунке 5.6а показан участок ПС образца №062, где видны два типа нанокристаллических включений: призматические кристаллы с размерами до 20 нм и более, и псевдосферические с диаметром менее 10 нм. Анализ элементного состава наноучастка с крупными кристаллами (Рисунок 5.66) зарегистрировал наличие в них фтора и церия. На их электронограмме (Рисунок 5.6в) регистрируются рефлексы с межплоскостными расстояниями, соответствующими рефлексам с (hkl) индексами (002), (110), (300) и (032), равными 3.6Å, 3.2Å, 2.1Å и 1.78Å соответственно. Таким образом эти кристаллы представляют собой гексагональный CeF<sub>3</sub>. Нанокристаллы CeO<sub>2</sub> так же, как и в образце №066 представляют собой псевдосферические включения с диаметром менее 10 нм. В них зафиксированы лишь межплоскостные расстояния, соответствующие рефлексу с (hkl) индексом (111). Эксперимент с образцом №062 демонстрирует потенциальную возможность получения стеклокерамики, содержащей нанокристаллы CeF<sub>3</sub>.



Рисунок 5.6 – Анализ образца №062 методом ПЭМ: а) ПЭМ-изображение наноучастка образца; б) энергодисперсионный спектр кристаллов, изображённых на вставке; в) электронограмма данных кристаллов; г) нанокристаллы СеО<sub>2</sub>.

В процессе высокотемпературной (1600°С) обработки образцов было обнаружено, что легированное церием нанопористое стекло меняет свою окраску с серо-синей на жёлтую. Образец №099 был изготовлен для изучения этого процесса подробнее.

Его люминесцентные свойства изучались дважды: после спекания и после дополнительно термической обработки при температуре более 1600°С. Высокотемпературная обработка поменяла цвет стекла с серо-синего на жёлтый, что можно увидеть на Рисунке 5.7.



Рисунок 5.7 – Образец №099: а) после спекания; б) после высокотемпературной обработки.

Карты люминесценции образца №099 представлены на Рисунке 5.8(а, б). На Рисунке 5.8(в, г) представлены спектры возбуждения и люминесценции на длинах волн, характерных для иона Ce<sup>3+</sup> в кварцевом стекле ( $\lambda_{ex} = 320$  нм and  $\lambda_{em} = 420$  нм). До высокотемпературной обработки люминесценция состоит из двух пиков на 420 нм и 470 нм, с длиной волны возбуждения 320 нм. Эти значения типичные для активных центров Ce<sup>3+</sup> и соответствуют разрешённому электрическому дипольному переходу 5d-4f данного иона. Согласно [80], две полосы люминесценции возникают из-за спин-орбитального разделения основного состояния на подуровни <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> и <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>. Кроме того, неоднородность структуры стекла приводит к существованию пиков рассеяния, которые образую две диагональные структуры на карте на Рисунке 5.8а.

Высокотемпературная обработка изменила люминесцентные свойства стекла. Во-первых, стекло стало однородным и прозрачным (Рисунок 5.86), а пики рассеяния исчезли. Во-вторых, интенсивность люминесценции центра  $Ce^{3+}$  выросла в 4 раза. По-видимому, это связано с трансформацией нанокластеров  $Ce^{4+}$  в ионы  $Ce^{3+}$ , что также приводит к исчезновению рассеяния и росту числа активных центров  $Ce^{3+}$ . Наконец, полоса люминесценции становится единой и неоднородно уширенной. Сам пик люминесценции сдвигается с 420 нм на 440 нм. Редкоземельные элементы стремятся формировать свои активные центры в окружении алюминий-кислородных структур. Возможно, высокотемпературная обработка изменила локальные структуры Al, O и Ce. Согласно [86], как раз такое

превращение Al из 4-координированного в 6-координированный может приводить к такому сдвигу пика люминесценции.

Главным результатом здесь является то, что обработка при температуре более 1600°С гомогенизирует состав, увеличивает долю активных центров Ce<sup>3+</sup> и увеличивает соответствующую люминесценцию.



Рисунок 5.8 – Люминесценция в образце №099: а) карта до обработки при 1600°С; б) карта после обработки при 1600°С; в) спектры возбуждения до (синяя линяя) и после высокотемпературной обработки (оранжевая линия) для λ<sub>em</sub> = 420 нм; г) спектры люминесценции до (синяя линяя) и после высокотемпературной обработки (оранжевая линия) для λ<sub>ex</sub> = 320 нм.

## 5.4 Волоконные световоды с церием

Ряд образцов ПС с церием был использован для изготовления волоконных световодов. С помощью пропаново-кислородной горелки образцы ПС соединялись в штабик цилиндрической формы длиной ~100 мм. Поверхностный слой толщиной 250 мкм стравливался в 40%-ном растворе фтористоводородной кислоты. Для изготовления световедущей структуры на штабик жакетрировалась толстостенная труба из стекла Heraeus Suprasil F520 с пониженным относительно чистого кварцевого стекла показателем преломления. Вытяжкой при температуре 1830°С получены волоконные световоды длиной 100 м с диаметрами сердцевины и оболочки 30 и 125 мкм, соответственно.

Из образцов №064, №065, №066 и №062 были изготовлены волоконные световоды. Профиль показателя преломления для преформы, приготовленной из образца №062, коррелирует с распределением церия (Рисунок 5.9). На микрофотографии 5.96 в Z-контрасте тёмное пятно среди светлоокрашенных участков соответствует присутствию церия (Z=58) в матрице из лёгких элементов (Si c Z=14, Al c Z=13).



Рисунок 5.9 – а) Профиль показателя преломления преформы 062; б) Микрофотография её сечения (Z-контраст).

Содержание церия в волоконном световоде в зависимости от состава ПС составляло 0.02-0.06 ат.% и не изменялось после вытяжки во всех образцах кроме образца №062.

Исходный спечённый образец №062 имел наиболее высокое содержание церия, часть из которого присутствовала в виде нанокристаллической фазы CeF<sub>3</sub>. Высокотемпературная обработка при приготовлении преформы, и последующая вытяжка волоконного световода привели к существенному снижению концентрации Ce. Это обусловлено потерей фторида церия из-за испарения, ведь его температуры плавления и кипения равны соответственно 1460°C и 2300°C [129]. Так, на рентгеновских спектрах преформ и волоконных световодов отсутствовали характеристические линии фтора, присутствующие на спектрах нанопористых стёкол.

Измеренный методом «cut-back» уровень оптического поглощения в полученных световодах составил более 50 дБ/м на длине волны 450 нм.

Полученные световоды были облучены у-излучением для изучения радиолюминесцентных свойств. В процессе гамма-облучения во всех световодах возникала полоса радиолюминесценции с максимумом на длине волны 450 нм относительно малой интенсивности (Рисунок 5.10), однако, в процессе всего облучения её интенсивность для всех световодов практически не изменялась, что незначительном влиянии радиационно-наведенных говорит 0 потерь на радиолюминесценцию. Аналогичную по спектральному положению полосу наблюдали в работах [80, 90] для образцов, полученных MCVD и золь-гель методом соответственно. Из спектров радиолюминесценции видно, что с увеличением концентрации Се интенсивность этого пика уменьшается, а вклад рассеяния в люминесценцию наоборот, увеличивается. Однако, важно отметить, это уменьшение интенсивности практически укладывается в погрешность измерения в 20%, обусловленную шумом (Рисунок 5.10).



Рисунок 5.10 – Радиолюминесценция под γ-излучением световодов с сердцевиной из нанопористого стекла, легированного церием. Пик 450 нм соответствует разрешенному электрическому дипольному переходу 5d-4f Ce<sup>3+</sup>.

По содержанию церия полученные в данной работе волоконные световоды соответствуют тому уровню концентраций, который использован в материалах, демонстрирующих высокую эффективность и перспективность для применения в удалённой дозиметрии [90, 130]. Основываясь на приведенной в [130] зависимости интенсивности радиолюминесценции от мощности дозы, можно сделать вывод, что полученные световоды имеют схожие характеристики. Относительно малая интенсивность радиолюминесценции в данном случае, по-видимому, обусловлена малой мощностью дозы в 3.5 Гр/с. В работе [130] линейный диапазон зависимости радиолюминесценции от мощности дозы был измерен вплоть до 30 Гр/с. Таким образом, требуется проведение дополнительных исследований зависимости интенсивности радиолюминесценции от мощности дозы при более 3.5 Гр/с. Тем не менее, полученные результаты исследования радиолюминесцентных свойств волоконных световодов показывают возможность их использования в дозиметрии.

Для повышения эффективности волоконных световодов следует улучшить их оптические характеристики, снизив оптические потери и увеличив соотношение концентраций Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>.

## Выводы к главе 5

В результате пропитывания нанопористых стёкол «Corning» раствором селената церия, изготовления световодов с сердцевиной на их основе и исследования их свойств были получены следующие научные результаты:

- 1. Впервые подробно описано термическое разложение селената церия. Показано, что уже к 200°С испаряется вся кристаллизационная вода. До 400°С фаза безводного селената церия Ce<sub>2</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> остаётся практически неизменной. Свыше 400°С начинаются процессы разложения до CeO<sub>2</sub>. Селен удаляется почти полностью к 700°С, а при 1000°С отсутствуют какие-либо его следы. Таким образом, селенаты наравне с нитратами и хлоридами могут использоваться в процессах пропитки нанопористых стёкол.
- Впервые использован селенат церия для пропитки нанопористых стёкол. Показана возможность образования нановключений CeO<sub>2</sub> даже в образцах с концентрацией церия <0.1 ат.%.</li>
- 3. Рассмотрено влияние высокотемпературного (T > 1600°C) нагрева на нанопористые стёкла, легированные церием. Показано, что нагрев позволяет устранить неоднородности и нановключения, а также перевести долю ионов церия из неактивного состояния Ce<sup>4+</sup> в оптически активное Ce<sup>3+</sup>, что приводит к заметному улучшению люминесцентных свойств таких стёкол.
- Впервые были получены волоконные световоды с сердцевиной из нанопористого стекла, легированного церием. Показано, что они обладают радиолюминесцентным откликом на γ-излучение.

#### Глава 6. Нанопористые стёкла, легированные диспрозием

Стёкла, легированные диспрозием, интересны из-за интенсивной люминесценции в видимом диапазоне длин волн, особенно, 570-586 нм, соответствующей энергетическому переходу  ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{6}H_{13/2}$ . Такие оптические материалы, активированные диспрозием, крайне привлекательны для создания ярких источников жёлтого лазерного излучения. Для накачки таких лазеров используется переход иона диспрозия  ${}^{6}H_{15/2} -> {}^{4}I_{15/2}$ , который соответствует синей области видимого спектра. Долгое время мощных и практичных источников лазерного излучения и практичных источников лазерного диапазона не было. Однако с появлением мощных полупроводниковых лазеров на основе  $In_xGa_{1-x}N$  структур, чья рабочая длина волны около 450 нм, интерес к таким материалам развился снова.

Данная глава посвящена исследованию активации нанопористых стёкол диспрозием. В данной работе был разработан процесс пропитки нанопористых стёкол водным раствором нитрата диспрозия с дальнейшим спеканием. Данный синтез описан в разделе 6.1. В разделе 6.2 и 6.3 описаны образцы консолидированного нанопористого стекла, легированного диспрозием, и световода на их основе, соответственно.

#### 6.1 Методика легирования диспрозием

Для легирования диспрозием в работе использовались водные растворы различной нитрата диспрозия концентрации, которыми пропитывались нанопористые стёкла «Corning». Для ИХ приготовления использовался Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O квалификации «х.ч.» и растворялся в деионизованной воде. Режимы пропитки нанопористых стёкол В данном случае подобраны самостоятельно с учётом основных температур разложения нитрата диспрозия, описанным в статьях [131, 132]. Пропитка производилась в несколько этапов:

- 1. Перед пропиткой исходные штабики нанопористого стекла отжигались при температуре 500°С в течение нескольких часов. Этот этап необходим для удаления адсорбированной из атмосферы влаги и органических примесей.
- 2. Термически обработанные штабики помещались в пропитывающие растворы, где выдерживались трое суток при комнатной температуре.
- 3. Пропитанные образцы помещались в кварцевую трубу внутри трубчатой печи. В ней в атмосфере гелия образцы сушились по одному часу при температурах 100°С, 300°С и 700°С. Данные этапы необходимы, чтобы в процессе удаления воды и разложения нитрата диспрозия внутри пор не происходило растрескивание стекла. Далее температура печи повышалась до 1100°С и образцы в течение двух часов консолидировались с закрытием пор.
- 4. Далее образцы доставались из трубы и в течение пары минут остывали до комнатной температуры.

Таким образом, были получены штабики консолидированного нанопористого стекла, легированного диспрозием. В зависимости от концентрации диспрозия штабики меняли свою окраску от прозрачной и бесцветной до тёмно-синей. После спекания образцы дополнительно прогревались в пламени пропан-кислородной горелки (T > 1600°C).

Часть образцов была пропитана смесью растворов нитрата диспрозия и нитрата алюминия по схеме, описанной выше.

## 6.2 Объёмные образцы, легированные диспрозием.

Была изготовлена серия объёмных образцов, легированных диспрозием, представленная в таблице 6.1. Для определения содержания Dy и Al в образцах использовали метод энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДМА).

N⁰	Конц. р-ра	Конц. р-ра	Содержание Dy,	Содержание Al,	Особенности
	Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ат.%	ат.%	
037	0.01M	-	<0.01	0.1	
038	0.02M	-	< 0.01	0.1	
039	0.05M	-	< 0.01	0.1	
040	0.1M	-	0.03	0.1	
041	0.2M	-	0.08	0.1	Синий оттенок стекла
042	0.5M	-	0.1	0.1	Тёмно-синяя окраска
					стекла, непрозрачное
043	1.0M	-	0.2	0.1	Стекло белое,
					растрескалось при
					спекании.
105	1.0M	-	0.21	0.1	В образце произошла
					ликвация во всём
					объёме стекла.
067	2.0M	-	От 3.3 до 4.6	0.1	В образце произошла
					ликвация во всём
					объёме стекла.
106	2.0M	-	В объёме:	0.1	В образце произошла
			0.7-0.8		ликвация во всём
			На поверхности:		объёме стекла.
			4.1-5.2		
044,	0.2M	1.2M	0.05	0.44	Прозрачное,
045					неокрашенное.
103	0.2M	1.2M	0.05	0.45	Прозрачное,
					неокрашенное.
050	0.4M	2.0M	0.1	0.78	Прозрачное,
					неокрашенное.
107	0.4M	2.0M	0.08	0.6	Прозрачное,
					неокрашенное.

Таблица 6.1 – Характеристика консолидированных образцов

Таким образом было экспериментально установлено, что максимальная возможная концентрация диспрозия в данном типе стёкол составляет 0.7-0.8 ат.%.

Она достигается при концентрации раствора 2М. Однако высокой концентрации диспрозия сопутствуют процессы окрашивания стекла с потерей оптической прозрачности и появлением неоднородности состава стекла по объёму. Согласно РФА высоколегированных образцов №067 и №105, они рентгеноаморфны. В тоже время, анализ образцов методом ПЭМ выявил явление фазового расслоения (ликвацию) по объёму образцов на две фазы стекла с разным составом (Рисунок 6.1), одна из которых обогащена диспрозием. В соответствии с данными [133] в системе Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> имеется область несмешиваемости в жидком состоянии в интервале концентраций от 1.3 до 22 мол.% Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (от 0.8 до 12.7 ат.% по Dy), что обуславливает ликвацию стёкол при их остывании. Получается, что не стоит стремиться к максимальной концентрации диспрозия. Существует некоторая оптимальная концентрация диспрозия, когда остаётся стекло оптически прозрачным и не наступает ликвация. Исходя из внешнего вида серии образцов и данных о концентрации, оптимальная концентрация диспрозия при введении в нанопористые стёкла «Corning» не превышает 0.08 ат.%, при которой ликвация не наступает, а оптическая прозрачность сохраняется.



Рисунок 6.1 – Фазовое расслоение стекла в образце №067.

Для уточнения диапазона оптимальной концентрации, объёмные образцы были исследованы с точки зрения спектрально-люминесцентных свойств. Спектры люминесценции образцов представлены на Рисунках 6.2 и 6.3 при возбуждении на длине волны 445 нм.



Рисунок 6.2 – Спектры люминесценции в объёмных образцах. Длина волны возбуждения 445 нм.



Рисунок 6.3 – Спектры люминесценции в объёмных образцах. Длина волны возбуждения 445

Спектры содержат полосы люминесценции с пиками на 481, 580, 660, 755, 846 нм. В целом, как в стёклах ZBLAN с диспрозием [106], так и в алюмосиликатном волоконном световоде с диспрозием [111] наблюдаемая картина люминесценции совпадает с полученной. Положение пиков люминесценции и соотношение их интенсивностей сохраняется вне зависимости от химического состава матрицы стекла.

Максимум интегральной интенсивности люминесценции в жёлтой области света был получен в образцах с содержанием диспрозия 0.05-0.08 ат.%. Следует отметить, что солегирование алюминием позволило улучшить люминесцентные свойства образцов, а также сохранить стёкла неокрашенными при большей концентрации диспрозия. По-видимому, это связано со свойством алюминия улучшать растворимость редкоземельных элементов в кварцевом стекле.

Данный диапазон концентраций диспрозия можно считать оптимальным. Если начать увеличивать его концентрацию, то проявляется эффект тушения люминесценции в консолидированных стёклах. 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 более 0.1 ат.%. При концентрации более 0.2 ат.% образец становится непрозрачным и абсолютно белым с гладкой стеклянной поверхностью.

Спектр возбуждения люминесценции на длине волны 577 нм и кривая затухания люминесценции с уровня <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> были получены для образца №050 (Рисунок 6.4 и 6.5). Спектральное положение и количество линий в спектре возбуждения имеет характерную форму для стёкол, содержащих ионы Dy<sup>3+</sup> [9].

Если сравнивать время жизни люминесценции, то для стёкол ZBLAN с диспрозием время жизни верхнего лазерного уровня <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> составляет ~1.2 мс [106]. В нанопористом стекле с диспрозием это время в 2 раза меньше -- 596 мкс. Тем не менее, это значение согласуется с данными, полученными для подобных

стеклянных матриц с диспрозием другими группами: алюмосиликатной (500 мкс) [111], алюмогерманосиликатной (710 мкс) [112] и из чистого кварцевого стекла (550 мкс) [134].



Рисунок 6.4 – Спектр возбуждения люминесценции на длине волны 577 нм в консолидированном образце №050.



Рисунок 6.5 – Кривая затухания люминесценции на длине волны 577 нм в объёмном образце №050. Время жизни люминесценции составляет 596 мкс.

## 6.3 Микроструктурированный световод с диспрозием

Для создания световода с сердцевиной из нанопористого стекла с диспрозием был выбран образец №045, аналогичный по своим свойства №044. Выбор был сделан по двум причинам. Во-первых, концентрация диспрозия в нём соответствовала диапазону оптимальной концентрации. Во-вторых, он отличался от других образцов максимальной интегральной интенсивностью люминесценции.

Высокое содержание бора в сетке стекла понижало показатель преломления, поэтому он был на 0.001 меньше, чем у чистого кварцевого стекла. Для создания световедущей структуры была использована структура световода с воздушными каналами вокруг сердцевины, которые были просверлены в преформе. Из неё был вытянут световод с внешним диаметром 126 мкм с сердцевиной 28 мкм в диаметре. Семь воздушных каналов, 18 мкм в диаметре каждый, образовывали световедущую структуру. Микрофотография торца световода представлена на Рисунке 6.6.



Рисунок 6.6 – Микрофотография торца микроструктурированного световода.

Спектр оптических потерь слабого сигнала световода с диспрозием представлен на Рисунке 6.7. Он состоит из ряда характерных полос,

расположенных в областях длин волн 400-500 нм и 700-900 нм. Поглощение в области длины волны 445 нм составляет более 10 дБ/м, тогда как уровень спектрально-неселективных потерь – около 3 дБ/м, который, по-видимому, обусловлен высоким остаточным содержанием железа в матрице нанопористого стекла.



Рисунок 6.7 – Спектр оптических потерь слабого сигнала в световоде с диспрозием.

На Рисунке 6.8 показан спектр люминесценции световода при возбуждении полупроводниковым лазером на длине волны 445 нм. После вытяжки световода форма спектра люминесценции осталась неизменной. Кроме того, для световода была измерена кривая затухания люминесценции на длине волны 580 нм, которая представлена на Рисунке 6.9. Характерное время составило 572 мкс, что сопоставимо с полученным временем для объёмного образца.



Рисунок 6.8 – Спектр люминесценции в световоде №045 при возбуждении лазером с длиной волны 445 нм.



Рисунок 6.9 – Кривая затухания люминесценции на длине волны 580 нм в световоде с диспрозием. Время жизни люминесценции составляет 572 мкс.

Таким образом, высокотемпературная обработка при изготовлении световода с сердцевиной из кварцевого нанопористого стекла, легированного диспрозием, не влияет на его люминесцентные свойства. Значит, нанопористые стёкла, легированные диспрозием, могут использоваться для изготовления сердцевин активных волоконных световодов. На конкретном световоде №045 не удалось получить лазерную генерацию из-за высоких оптических потерь, вызванных наличием железа в матрице нанопористого стекла. Удаление загрязнений переходных металлов из матрицы позволит в будущем использовать технологию нанопористых стёкол для получения активных волоконных световодов.

#### Выводы к главе 6

В результате пропитывания нанопористых стёкол «Corning» раствором нитрата диспрозия, изготовления световода с сердцевиной на их основе и исследования его свойств, были получены следующие результаты:

- Впервые исследованы не только спектральные свойства нанопористых стёкол, легированных диспрозием, но и структурные свойства. Показано, что оптимальная концентрация диспрозия находится в диапазоне 0.05-0.08 ат.%. При большей концентрации диспрозия в стекле могут проявляться эффект концентрационного тушения люминесценции, а также происходит ликвация на кварцевое стекло и фазу, обогащённую диспрозием. Люминесцентные свойства таких стёкол не отличаются от аналогичных в похожих стеклянных матрицах с диспрозием.
- Впервые изготовлен волоконный световод с сердцевинной из нанопористого стекла, легированного диспрозием. Показано, что процесс термической обработки при вытяжке световода не влияет на спектральнолюминесцентные свойства стекла. При возбуждении на 445 нм волоконного световода с ионами Dy<sup>3+</sup> наблюдалось интенсивное "жёлтое" свечение (λ=586 нм) со временем жизни 572 мкс, которое может потенциально быть использовано для создания лазеров видимого диапазона.

## Заключение

- 1. Показана принципиальная возможность использования нанопористых стёкол, полученных химическим травлением концентрированными соляной и азотной кислотами, с остаточными концентрациями бора (<1.73 вес.%) и натрия (<0.22 вес.%) для создания сердцевины волоконного световода. Экспериментально установлено, что в таких стеклах при T~1600°C не происходит заметных физико-химических процессов, сопровождающихся газообразованием, что позволяет осуществить консолидацию пористого стекла в монолитный (без газовых включений) материал оптического качества. Были изготовлены световоды с сердцевиной ИЗ консолидированного нанопористого стекла с минимальным уровнем оптических потерь <1 дБ/м в ближней ИК-области.
- 2. Определены температурно-временные режимы четырехстадийного (нанопористое стекло <sup>100°C, 14</sup> \* <sup>300°C, 14</sup> \* <sup>700°C, 14</sup> \* <sup>1100°C, 24</sup> монолитное стекло) процесса консолидации пористых (с размером пор ≈4 нм) стёкол, активированных ионами Dy (до 0.2 ат.%), Bi (до 0.8 ат.%) и Ce (до 0.6 ат.%), с учётом особенностей термического разложения используемых исходных прекурсоров, что обеспечило формирование однородных (по химическому составу и структуре) стеклянных образцов. Установлено, что во всех образцах происходит формирование люминесцентных центров, излучающих в УФ (ион Ce<sup>3+</sup>), видимом (ион Dy<sup>3+</sup>) и ближнем ИК (висмутовый активный центр) диапазонах.
- 3. Впервые изготовлены волоконные световоды с сердцевиной ИЗ консолидированного нанопористого стёкла, активированного Се/Dy/Bi. Показано, что спектрально-люминесцентные (форма спектров и времена люминесценции, структура спектров возбуждения затухания абсорбционные свойства люминесценции) И полученных образцов

сопоставимы с аналогичными лазерно-активными материалами, полученными другими методами. Продемонстрировано, что разработанный световод с сердцевиной, содержащей ионы Ce<sup>3+</sup>, может быть использован для создания волоконного сцинтилляционного детектора для регистрации  $\gamma$ излучения. При возбуждении с длиной волны 445 нм волоконного световода с ионами Dy<sup>3+</sup> наблюдалось интенсивное "жёлтое" свечение (длина волны 586 нм) со временем жизни 572 мкс, которое может потенциально быть использовано для создания лазеров видимого диапазона.

4. Экспериментально установлено, что в полученном висмутовом световоде формируются висмутовые активные центры, ассоциированные с атомом Al (ВАЦ-АІ), имеющие полосу люминесценции в области длины волны 1150 нм. Обнаружен эффект данной ИКроста интенсивности полосы люминесценции, вызванный введением в нанопористое стекло ионов тантала (~0.01 ат.%) совместно с висмутом на стадии пропитки. Наблюдаемый рост интенсивности полосы ИК-люминесценции в таких стеклах (при прочих равных условиях), по-видимому, происходит за счёт увеличения концентрации ВАЦ-Аl, что проявляется в возрастании интенсивности полосы оптического поглощения, соответствующей таким центрам.

# Перечень сокращений

- ВОЛС волоконно-оптические линии связи
- MCVD модифицированное осаждение из газовой фазы
- OVD внешнее осаждение из газовой фазы
- VAD аксиальное осаждение из газовой фазы
- ВАЦ висмутовый активный центр
- ВАЦ-АІ висмутовый активный центр, ассоциированный с алюминием
- ВАЦ-Ge висмутовый активный центр, ассоциированный с германием
- ВАЦ-Р висмутовый активный центр, ассоциированный с фосфором
- ВАЦ-Si висмутовый активный центр, ассоциированный с кремнием
- ИК инфракрасный
- УФ ультрафиолетовый
- ПС нанопористое стекло
- РЗЭ редкоземельный элемент
- TMOS тетраметилортосиликат
- **TEOS** тетраэтилортосиликат
- ИСП-АЭС атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой
- ЭДМА энергодисперсионный рентгеновский микроанализ
- СЭМ сканирующий электронный микроскоп
- ПЭМ просвечивающий электронный микроскоп
- РФА рентгенофазовый анализ
- Метод БЭТ метод Брунауэра, Эммета и Теллера

## Список литературы

- Дианов, Е. М. От тера-эры к пета-эре / Е. М. Дианов // Фотон-экспресс. 2006.
   №. 1. С. 6-9.
- Kao, K. C. Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies / K. C. Kao,
   G. A. Hockham // Proceedings of the Institution of Electrical Engineers. IET,
   1966. T. 113. №. 7. C. 1151-1158.
- A review of the fabrication of optic fiber / X. Wang, Q. Nie, T. Xu, L. Liu //ICO20: Optical Design and Fabrication. – 2006. – T. 6034. – C. 346-354.
- Nagel, S.R. An overview of the modified chemical vapor deposition (MCVD) process and performance / S. R. Nagel, J. B. MacChesney, K. L. Walker // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. 1982. T. 30. №. 4. C. 305-322.
- Патент №2106744 США, Treated borosilicate glass : заявл. 19.03.1934 : опубл. 01.02.1938, Hood H.P., Nordberg M.E. : заявитель и патентообладатель Corning Glass Works
- Recent advances in Bi-doped silica-based optical fibers: A short review / A.M. Khegai, S. V. Alyshev, A. S. Vakhrushev [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids: X. – 2022. – C. 100126.
- Bufetov, I.A. Bi-doped fiber lasers / I.A. Bufetov, E.M. Dianov // Laser physics letters. – 2009. – T. 6. – №. 7. – C. 487.
- Cerium-activated sol-gel silica glasses for radiation dosimetry in harsh environment
   / H. El Hamzaoui, B. Capoen, N. Al Helou [et al.] // Materials Research Express. –
   2016. T. 3. №. 4. C. 046201.
- 9. The luminescence properties of Dy-doped high silicate glass / L. Nagli, D. Bunimovich, A. Katzir [et al.] //Journal of non-crystalline solids. 1997. T. 217. №. 2-3. C. 208-214.

- 10. Yb<sup>3+</sup>-doped large core silica fiber for fiber laser prepared by glass phase-separation technology / Y. Chu, Y. Ma, Y. Yang [et al.] // Optics letters. 2016. T. 41. №. 6. C. 1225-1228.
- Photodarkening effect suppression in Yb-doped fiber through the nanoporous glass phase-separation fabrication method / N. Zhao, K. Peng, J. Li [et al.] // Optical Materials Express. – 2019. – T. 9. – №. 3. – C. 1085-1094.
- 12. Гирсова, М.А. Синтез, структура и спектрально-оптические свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, содержащих галогениды серебра или оксиды висмута : специальность 02.00.04 «Физическая химия»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Гирсова Марина Андреевна Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. Санкт-Петербург, 2015. 170 с.
- Двухфазные стёкла: структура, свойства, применение / О. В. Мазурин, Г. П. Роскова, В. И. Аверьянов, Т. В. Антропова – Ленинград : Наука, 1991. - 276 с.
- 14. Пак, В.Н. Пористые стекла и наноструктурированные материалы на их основе
  / В.Н. Пак, Ю.Ю. Гавронская, Т.М. Буркат. СПб.: Изд. РГПУ им. А.И. Герцена, 2013. 129 с.
- Space-selective control of luminescence inside the Bi-doped mesoporous silica glass by a femtosecond laser / S. Zhou, W. Lei, N. Jiang [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – T. 19. – №. 26. – C. 4603-4608.
- Антропова, Т.В. Особенности физико-химических процессов проработки двухфазных натриевоборосиликатных стекол в растворах кислот / Т.В. Антропова, О.В. Мазурин //Физика и химия стекла. – 1990. – Т. 16. – №. 3. – С. 424-430.
- 17. Антропова, Т.В. Характер выщелачивания двухфазных натриевоборосиликатных стекол в зависимости от состава химически нестойкой фазы и размеров пор пористых стекол / Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. – 1997. – Т. 23. – № 3. – С. 354–361.

- Вензель, Б.И. Исследование зависимости скорости выщелачивания двухфазных натриевоборосиликатных стекол от концентрации и природы сильных минеральных кислот / Б. И. Вензель, Л. Г. Сватовская, И. М. Мельникова // Физика и химия стекла. – 1998. – Т. 24. – № 2. – С. 187–194.
- Молчанова, О. С. Натриевоборосиликатные и пористые стекла / О. С. Молчанова М.: Оборониз, 1961. 163 с.
- Воздействие растворов кислот на пластины из двухфазных натриевоборосиликатных стекол / Г. П. Роскова, Т. В. Антропова, Т. С. Цехомская [и др.] // Физика и химия стекла. 1984. Т. 10. №. 3. С. 354-364.
- 21. Drozdova, I. Structural transformation of secondary silica inside the porous glasses according to electron microscopy and small-angle X-ray scattering / I. Drozdova, T. Vasilevskaya, T. Antropova // Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B. 2007. T. 48. №. 3. C. 142-146.
- Василевская Т.Н. Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния / Т. Н. Василевская, Т. В. Антропова //Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – №. 12. – С. 2386-2393.
- Крейсберг, В. А. Влияние концентрации кислоты на морфологию микро-и мезопор пористых стекол / В. А. Крейсберг, В. П. Ракчеев, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2006. – Т. 32. – №. 6. – С. 845-854.
- 24. Крейсберг В. А. Формирование микро-и мезопористой подструктур в процессе выщелачивания двухфазного щелочно-боросиликатного стекла / В. А. Крейсберг, Т. В. Антропова, С. В. Калинина // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. №. 3. С. 508-513.
- 25. Шелби, Д. Структура, свойства и технология стекла / Д. Шелби //Пер. с англ.
  М: Мир, 2006. 288 с.
- 26. Scherer, G. W. Sintering of low-density glasses: II, Experimental study / G. W. Scherer, D. L. Bachman // Journal of the American Ceramic Society. 1977. T. 60. №. 5-6. C. 239-243.

- Хейфец, Л. И. Многофазные процессы в пористых средах / Л.И. Хейфец А. В. Неймарк – М.: Химия, 1982. – 320 с.
- Elmer, T. H. Changes in length and infrared transmittance during thermal dehydration of porous glass at temperatures up to 1200°C / T. H. Elmer, I. D. Chapman, M. E. Nordberg // The Journal of Physical Chemistry. 1962. T. 66. No. 8. C. 1517-1519.
- Elmer, T.H. Sintering of porous glass / T. H. Elmer // Journal of the American Ceramic Society Bull. – 1983. – T. 62. – № 4. – C. 513–516.
- Антропова, Т. В. Структурные преобразования в термически модифицированных пористых стеклах / Т. В. Антропова, И. А. Дроздова, Т. Н. Василевская [и др.] // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33. – №. 2. – С. 154-170.
- Antropova, T. V. Sintering of optical porous glasses / T. V. Antropova, I. A. Drozdova // Optica applicata. 2002. T. 33. №. 1. C. 13-22.
- Вейко, В. П. Лазерное спекание пористых стекол / В. П. Вейко // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1988. – Т. 52. – №. 9-С. – С. 839-842.
- 33. Жданов, С.П. О низкотемпературной дегидратации гидратов кремнезема / С.
   П. Жданов // ЖПХ. 1962. Т. 35. № 7. С. 1620–1621.
- 34. Кирютенко, В. М. Исследование свойств поверхности пористого стекла методом инфракрасной спектроскопии / В. М. Кирютенко, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, К. Л. Щепалин // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. №. 6. С. 1584.
- Буркат, Т. М. Распределение оксида бора в поверхностном слое пористого стекла / Т. М. Буркат, Д. П. Добычин // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17. №. 1. С. 160-163.
- Dotsenko, A.V. Physics and Chemistry of Photochromic Glasses / A.V. Dotsenko,
   L.B. Glebov, V.A. Tsechomsky. CRC Press: New York, 1998. p. 190.
- Грейг, Д. В. Явления несмешиваемости в силикатных расплавах / Д. В. Грейг
   // Классические работы по физикохимии силикатов. 1937. С. 125-185.

- Патент №2221709 США, Borosilicate glass : заявл. 29.01.1938 : опубл.
   12.11.1940, Hood H.P., Nordberg M.E. : заявитель и патентообладатель Corning Glass Works
- Физика и химия силикатов [Текст] : сборник научных трудов / АН СССР, Инт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова ; отв. ред. М. М. Шульц, Р. Г. Гребенщиков. Ленинград : Наука, 1987. 281 с.
- Гребенщиков, И. В. Получение макропленки на натриевоборосиликатных стеклах и ее свойства / И. В. Гребенщиков, О. С. Молчанова // Журн. общ. химии. – 1942. – Т. 12. – №. 11/12. – С. 588-597.
- Antropova, T. V. Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides / T. V. Antropova, M. A. Girsova, I. N. Anfimova, I. A. Drozdova // Journal of luminescence. – 2018. – T. 193. – C. 29-33.
- Kreisberg, V. A. Changing the relation between micro-and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors / V. A. Kreisberg, T. V. Antropova // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. T. 190. C. 128-138.
- Ermakova, L.E. Structural and electrosurface properties of iron-containing nanoporous glasses in KNO<sub>3</sub> solutions / L. E. Ermakova, A. S. Kuznetsova, A. V. Volkova, T. V. Antropova // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2019. – T. 576. – C. 91-102.
- 44. Нефедов, П. П. Влияние температуры, состава растворителя и давления на адсорбцию и хроматографию полистиролов на макропористых стеклах / П. П. Нефедов, Т. П. Жмакина // Высокомолекулярные соединения. 1981. Т.23. №2. С. 276.
- 45. Патент №3923688 США, Thermally stable and crush resistant microporous glass catalyst supports and methods of making : заявл. 01.03.1974 : опубл. 02.12.1975, Hammel J. J., Allersma T.: заявитель и патентообладатель PPG Industries Inc
- 46. Патент №3972720 США, Phase separatable borosilicate glass compositions : заявл. 26.03.1975 : опубл. 03.08.1976, Hammel J. J., Allersma T.: заявитель и патентообладатель PPG Industries Inc

- 47. Chen, D. Colorless transparent fluorescence material: Sintered porous glass containing rare-earth and transition-metal ions / D. Chen, H. Miyoshi, T. Akai, T. Yazawa // Applied Physics Letters. 2005. T. 86. №. 23.
- 48. Qiao, Y. Spectroscopic properties of neodymium doped high silica glass and aluminum codoping effects on the enhancement of fluorescence emission / Y. Qiao, N. Da, D. Chen [et al.] // Applied Physics B. 2007. T. 87. C. 717-722.
- Anpo, M. Photoluminescence and photoreduction of vanadium pentoxide supported on porous Vycor glass / M. Anpo, I. Tanahashi, Y. Kubokawa // The Journal of Physical Chemistry. – 1980. – T. 84. – №. 25. – C. 3440-3443.
- Mack, H. Fluorescence of rare earth ions adsorbed on porous vycor glass / H. Mack,
   R. Reisfeld, D. Avnir // Chemical physics letters. 1983. T. 99. №. 3. C. 238-239.
- 51. Reisfeld, R. Fluorescence and nonradiative relaxations of rare earths in amorphous media and on high surface area supports: a review / R. Reisfeld // Journal of the Electrochemical Society. 1984. T. 131. №. 6. C. 1360
- 52. Reisfeld, R. Spectroscopy and nonradiative phenomena of rare earths in glasses:
  Future applications / R. Reisfeld // Inorganica chimica acta. 1984. T. 95. №. 2.
   C. 69-74.
- 53. Reisfeld. R. Excited state phenomena in vitreous materials / R. Reisfeld, C. K. Jørgensen // Handbook on the physics and chemistry of rare earths. 1987. T. 9. C. 1-90.
- 54. Hazenkamp, M. F. Rare-earth ions adsorbed onto porous glass: luminescence as a characterizing tool / M. F. Hazenkamp, G. Blasse // Chemistry of Materials. 1990.
   T. 2. №. 2. C. 105-110.
- 55. Preparation and spectroscopic properties of Yb-doped and Yb–Al-codoped high silica glasses / Y. Qiao, L. Wen, B. Wu [et al.] // Materials Chemistry and Physics. 2008. T. 107. №. 2-3. C. 488-491.
- 56. Пути повышения радиационной стойкости неорганических сцинтилляционных кристаллов для физики высоких энергий / М. Е. Глобус, Б.

В. Гринев, В. Р. Любинский [и др.] // Вопросы атомной науки и техники.– 2003 – №6. – С.89

- 57. Lecoq, P. The challenge of new scintillation development for high-energy physics /
   Lecoq P. // Proc. SCINT'1997 : (Shanghai, China, 22-25 September 1997). P.13
- 58. Bi-doped SiO<sub>2</sub> as a new laser material for an intense laser / K. Murata, Y. Fujimoto,
  T. Kanabe [et al.] // Fusion Eng. And Design.–1999. 44.– P.437
- 59. Fujimoto, Y. Infrared luminescence from bismuth-doped silica glass / Y. Fujimoto,
  M. Nakatsuka // Japanese Journal of Applied Physics. 2001. 40. P.L279
- 60. Булатов Л.И. Абсорбционные и люминесцентные свойства висмутовых центров в алюмо- и фосфоросиликатных волоконных световодах: специальность 01.04.05 «Оптика»: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Булатов Ленар Ильдусович – МГУ им. М. В. Ломоносова. – Москва, 2009. – 158 с.
- 61. Bi-doped optical fibers and fiber lasers / I. A. Bufetov, M. A. Melkumov, S. V. Firstov [et al.] // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. 2014.
   T. 20. №. 5. C. 111-125.
- 62. Фирстова Е. Г. Оптические свойства волоконных световодов с сердцевиной из стеклообразных SiO<sub>2</sub> и GeO<sub>2</sub>, легированных висмутом : специальность 01.04.21 «Лазерная физика»: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Фирстова Елена Георгиевна Научный центр волоконной оптики РАН. Москва, 2015. 129 с.
- 63. Фирстов С.В. Лазеры на волоконных световодах, легированных висмутом, генерирующие в спектральном диапазоне 1300-1550 нм : специальность 01.04.21 «Лазерная физика»: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Фирстов Сергей Владимирович Научный центр волоконной оптики РАН. Москва, 2009. 116 с.
- 64. Site-selective luminescence of Bi<sup>3+</sup> in the YBO<sub>3</sub> host under vacuum ultraviolet excitation at low temperature / L. Chen, H. Zheng, J. Cheng [et al.] // J. Luminescence. 2008. 128. P.2027

- 65. Multifunctional bismuth-doped nanoporous silica glass: from blue-green, orange, red, and white light sources to ultra-broadband infrared amplifiers / Sh. Zhou, N. Jiang, B. Zhu [et al.] // Adv. Funct. Mater. 2008.– Vol.18. Issue 9. P.1407.
- 66. Харахордин А.В. Фото- и термоиндуцированные процессы в световодах с сердцевиной из GeO<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub> стекла, легированного висмутом: специальность 1.3.19 «Лазерная физика»: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Харахордин Александр Васильевич Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН. Москва, 2022. 138 с.
- 67. Bismuth-doped fibers and fiber lasers for a new spectral range of 1600-1800 nm / E.
  M. Dianov, S. V. Firstov, V. F. Khopin [et al.] // Fiber Lasers XIII: Technology, Systems, and Applications. SPIE, 2016. T. 9728. C. 179-184.
- 68. Bismuth valence states and emission centers in Mg-Al-silicate glass / B. I. Denker,
  B. I. Galagan, I. L. Shulman [et al.] // Applied Physics B. 2011. T. 103. C. 681-685.
- 69. Murata, H. Handbook of optical fibers and cables / H. Murata. CRC Press, 2020.
   T. 1. C. 532.
- Sun, H. T. Recent advances in bismuth activated photonic materials / H. T. Sun, J. Zhou, J. Qiu // Progress in Materials Science. 2014. T. 64. C. 1-72.
- 71. Luminescent properties of Bi-doped boro-alumino-phosphate glasses / B. Denker,
  B. Galagan, V. Osiko [et al.] //Applied Physics B. 2007. T. 87. C. 135-137.
- 72. Factors affecting the formation of near infrared-emitting optical centers in Bi-doped glasses / B. I. Denker, B. I. Galagan, V. V. Osiko [et al.] //Applied Physics B. 2010. T. 98. C. 455-458.
- 73. identification of Bi atoms and clusters in MgAl silicate glasses / F. O. Milovich, L. D. Iskhakova, M. Y. Presniakov [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. 2019. T. 510. C. 166-171.
- 74. Neff, M. Metal-doped fibres for broadband emission: Fabrication with granulated oxides / M. Neff, V. Romano, W. Lüthy // Optical materials. 2008. T. 31. №. 2. C. 247-251.

- 75. Optical gain and laser generation in bismuth-doped silica fibers free of other dopants
  / I. A. Bufetov, M. A. Melkumov, S. V. Firstov [et al.]// Optics letters. 2011. T.
  36. №. 2. C. 166-168.
- 76. Optical spectroscopy of bismuth-doped pure silica fiber preform / I. Razdobreev, H. El Hamzaoui, V. Y. Ivanov [et al.] // Optics letters. 2010. T. 35. №. 9. C. 1341-1343.
- Photoluminescence of sol-gel silica fiber preform doped with Bismuth-containing heterotrinuclear complex / I. Razdobreev, H. El Hamzaoui, G. Bouwmans [et al.] // Optical Materials Express. 2012. T. 2. №. 2. C. 205-213.
- 78. From porous silica xerogels to bulk optical glasses: The control of densification / H. El Hamzaoui, L. Courthéoux, V. N. Nguyen [et al.] // Materials Chemistry and Physics. 2010. T. 121. №. 1-2. C. 83-88.
- 79. Multifunctional bismuth-doped nanoporous silica glass: from blue-green, orange, red, and white light sources to ultra-broadband infrared amplifiers / S. Zhou, N. Jiang, B. Zhu [et al.] //Advanced Functional Materials. 2008. T. 18. №. 9. C. 1407-1413.
- 80. Ce<sup>3+</sup> doped inorganic scintillators / C. W. E. van Eijk, J. Andriessen, P. Dorenbos,
  R. Visser // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 1994. T. 348.
   №. 2-3. C. 546-550.
- 81. High-efficiency SiO<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> glass scintillators / N. Chiodini, M. Fasoli, M. Martini [et al.] //Applied Physics Letters. 2002. T. 81. №. 23. C. 4374-4376.
- Ce<sup>3+</sup>-doped fibers for remote radiation dosimetry / A. Vedda, N. Chiodini, D. Di Martino [et al.] // Applied Physics Letters. – 2004. – T. 85. – №. 26. – C. 6356-6358.
- 83. Rare-earth aggregates in sol-gel silica and their influence on optical properties / A. Vedda, N. Chiodini, D. Di Martino [et al.] // physica status solidi (c). 2005. T. 2. №. 1. C. 620-623.
- 84. Feasibility study for the use of Ce<sup>3+</sup>-doped optical fibres in radiotherapy / E. Mones,
  I. Veronese, F. Moretti [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics

Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.  $-2006. - T. 562. - N_{\odot}. 1. - C. 449-455.$ 

- 85. Effect of reducing sintering atmosphere on Ce-doped sol-gel silica glasses / M. Fasoli, A. Vedda, A. Lauria [et al.] // Journal of non-crystalline solids. 2009. T. 355. №. 18-21. C. 1140-1144.
- Cerium/aluminum correlation in aluminosilicate glasses and optical silica fiber preforms / M. R. Cicconi, D. R. Neuville, W. Blanc [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2017. – T. 475. – C. 85-95.
- 87. Fluorescence properties and energy level structure of Ce-doped silica fiber materials
  / X. Sun, J. Wen, Q. Guo [et al.] //Optical Materials Express. 2017. T. 7. №. 3.
   C. 751-759.
- Remote measurements of X-rays dose rate using a cerium-doped air-clad optical fiber / J. Bahout, Y. Ouerdane, H. El Hamzaoui [et al.]//IEEE Transactions on Nuclear Science. 2020. T. 67. №. 7. C. 1658-1662.
- Insights into microstructural features governing Ce<sup>3+</sup> luminescence efficiency in solgel silica glasses / A. Vedda, N. Chiodini, D. Di Martino [et al.] // Chemistry of materials. – 2006. – T. 18. – №. 26. – C. 6178-6185.
- 90. Investigation of the incorporation of cerium ions in MCVD-silica glass preforms for remote optical fiber radiation dosimetry / M. Cieslikiewicz-Bouet, H. El Hamzaoui, Y. Ouerdane [et al.] // Sensors. 2021. T. 21. №. 10. C. 3362.
- Optical properties of cerium-codoped high power laser fibers / S. Unger, A. Schwuchow, S. Jetschke [et al.] //Optical Components and Materials X. SPIE, 2013. T. 8621. C. 260-270.
- 92. Tailoring of clusters of active ions in sintered nanoporous silica glass for white light luminescence / L. Yang, N. Dai, Z. Liu [et al.] // Journal of Materials Chemistry. 2011. T. 21. №. 17. C. 6274-6279.
- 93. Luminescence and scintillation of Ce<sup>3+</sup>-doped high silica glass / W. Chewpraditkul,
  Y. Shen, D. Chen [et al.] // Optical materials. 2012. T. 34. №. 11. C. 1762-1766.

- 94. White light emission and color tunability of dysprosium doped barium silicate glasses / L. Mishra, A. Sharma, A. K. Vishwakarma [et al.] // Journal of luminescence. – 2016. – T. 169. – C. 121-127.
- 95. White light emission through energy transfer processes in barium gallo-germanate glasses co-doped with Dy<sup>3+</sup>-Ln<sup>3+</sup> (Ln = Ce, Tm) / M. Sołtys, A. Górny, L. Zur [et al.] // Optical Materials. 2019. T. 87. C. 63-69.
- 96. Physical, structural and optical studies on magnesium borate glasses doped with dysprosium ion / A. Ichoja, S. Hashim, S. K. Ghoshal [et al.] // Journal of Rare earths. – 2018. – T. 36. – №. 12. – C. 1264-1271.
- 97. Lock, J. H. An update on retinal laser therapy / J. H. Lock, K. C. S. Fong // Clinical and Experimental Optometry. 2011. T. 94. №. 1. C. 43-51.
- 98. Wheeland, R. G. Clinical uses of lasers in dermatology / R. G. Wheeland // Lasers in surgery and medicine. 1995. T. 16. №. 1. C. 2-23.
- 99. Foy, R. Feasibility of adaptive telescope with laser probe / R. Foy, A. Labeyrie // Astronomy and Astrophysics, 1985. T. 152. C. L29-L31.
- 100. Parenti, R. R. Laser-guide-star systems for astronomical applications / R. R. Parenti,
  R. J. Sasiela //JOSA A. 1994. T. 11. №. 1. C. 288-309.
- 101. Laser oscillation in yellow and blue spectral range in Dy<sup>3+</sup>: ZBLAN / J. Limpert, H. Zellmer, P. Riedel, and A. Tünnermann // Conference on Lasers and Electro-Optics.
   Optica Publishing Group, 2001. C. CWJ4.
- 102. Visible Laser Action of Dy<sup>3+</sup> Ions in Monoclinic KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Crystals under Xe-Flashlamp Pumping / A. Kaminskii, U. Hömmerich, D. Temple [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. – 2000. – T. 39. – №. 3A. – C. L208.
- 103. Recent improvement in nitride lasers / S. Masui, Y. Nakatsu, D. Kasahara, S. Nagahama //Gallium Nitride Materials and Devices XII. SPIE, 2017. T. 10104. C. 161-168.
- 104. Fujimoto, Y. Yellow laser oscillation in Dy<sup>3+</sup>-doped waterproof fluoro-aluminate glass fibre pumped by 398.8 nm GaN laser diodes / Y. Fujimoto, O. Ishii, M. Yamazaki // Electronics Letters. 2010. T. 46. №. 8. C. 586-587.
- 105. Bowman, S. R. Diode pumped yellow dysprosium lasers / S. R. Bowman, S. O'Connor, N. J. Condon // Optics Express. 2012. T. 20. №. 12. C. 12906-12911.
- 106. Direct generation of watt-level yellow Dy<sup>3+</sup>-doped fiber laser / J. Zou, T. Li, Y. Dou [et al.] // Photonics Research. – 2021. – T. 9. – №. 4. – C. 446-451.
- 107. Layne, C. B. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses / C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, M. J. Weber // Physical Review B. 1977. T. 16. №. 1. C. 10.
- 108. Effect of sintering temperature on the luminescent properties of Eu<sup>2+</sup>/Dy<sup>3+</sup> co-doped high silica glass / L. Ren, X. Du, X. Lei [et al.] // Journal of non-crystalline solids. – 2013. – T. 366. – C. 30-34.
- 109. Effect of pore structure parameters of porous glass on luminescence properties of Eu<sup>2+</sup>/Dy<sup>3+</sup> co-doped high silica luminescence glass / L. Jin, X. Lei, X. Du [et al.] // Optik. 2014. T. 125. №. 15. C. 4035-4038.
- 110. Theoretical model of rare earth ions doping amount in high silica luminescence glass
  / L. Ren, X. Lei, W. Chen, X. Du // Journal of Luminescence. 2016. T. 173. C. 52-56.
- 111. Majewski, M. R. Diode pumped silicate fiber for yellow laser emission / M. R. Majewski, S. D. Jackson // OSA Continuum. 2021. T. 4. №. 11. C. 2845-2851.
- 112. Diode pumped visible Dy<sup>3+</sup>-doped silica fiber laser: Ge-co-doping effects on lasing efficiency and photodarkening / T. Okazaki, C. Otsuka, E.H. Sekiya [et al.] // Applied Physics Express. 2021. T. 15. №. 1. C. 012002.
- 113. Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауэр. М.: ИЛ, 1948. 783 с.
- 114. Schultz, P. C. Optical absorption of the transition elements in vitreous silica / P. C. Schultz // Journal of the American Ceramic Society. 1974. T. 57. №. 7. C. 309-313.

- 115. Corning Vycor 7930 Datasheet : lookpolymers URL: https://www.lookpolymers.com/polymer\_Corning-Vycor-7930-Porous-Glass.php (дата обращения: 25.09.2023).
- 116. Патент № 2605711 С2 Российская Федерация, МПК С09К 11/08, С09К 11/74, С03С 4/12. Способ изготовления люминесцентного висмутсодержащего кварцоидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла: № 2015117713/05 : заявл. 12.05.2015 : опубл. 27.12.2016 / Т. В. Антропова, М. А. Гирсова, И. Н. Анфимова [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН).
- 117. Гибало, И. М. Аналитическая химия ниобия и тантала / И. М. Гибало. Москва: Наука, 1967. – 353 с.
- 118. Mechanisms of optical losses in Bi:SiO<sub>2</sub> glass fibers / A. S. Zlenko, V. M. Mashinsky, L. D. Iskhakova [et al.] // Optics express. 2012. T. 20. №. 21. C. 23186-23200.
- 119. Analysis of OH absorption bands in synthetic silica / O. Humbach, H. Fabian, U. Grzesik [et al.] // Journal of non-crystalline solids. 1996. T. 203. C. 19-26.
- 120. Efficient enhancement of bismuth near infrared luminescence by the co-doping of tantalum in GYAP crystal / P. Zhang, N. Chen, S. Zhu [et al.] // Optics Express. – 2018. – T. 26. – №. 18. – C. 23207-23214.
- 121. Superbroadband 1310 nm emission from bismuth and tantalum codoped germanium oxide glasses / M. Peng, J. Qiu, D. Chen [et al.] // Optics letters. 2005. T. 30. №. 18. C. 2433-2435.
- 122. Precise frequency shift of NIR luminescence from bismuth-doped Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–GeO<sub>2</sub> glass via composition modulation / Y. Zhao, M. Peng, A. Mermet [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. 2014. T. 2. №. 37. C. 7830-7835.

- 123. Thermal degradation of ultrabroad bismuth NIR luminescence in bismuth-doped tantalum germanate laser glasses / L. Wang, Y. Zhao, S. Xu, M. Peng // Optics letters. – 2016. – T. 41. – №. 7. – C. 1340-1343.
- 124. Unusual anti-thermal degradation of bismuth NIR luminescence in bismuth doped lithium tantalum silicate laser glasses / L. Tan, L. Wang, M. Peng [et al.] // Optics Express. – 2016. – T. 24. – №. 16. – C. 18649-18654.
- 125. Glass-forming region and enhanced Bi NIR emission in sodium tantalum silicate laser glass / J. Peng, J. Cao, L. Tan, M. Peng // Journal of the American Ceramic Society. – 2019. – T. 102. – №. 5. – C. 2522-2530.
- 126. Synthesis of nanocrystalline ceria by thermal decomposition and soft-chemistry methods / M. Kamruddin, P. K. Ajikumar, R. Nithya [et al.] // Scripta materialia. – 2004. – T. 50. – №. 4. – C. 417-422.
- 127. Controlling the physics and chemistry of binary and ternary praseodymium and cerium oxide systems / G. Niu, M. H. Zoellner, T. Schroeder [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – T. 17. – №. 38. – C. 24513-24540.
- 128. On the stabilization of Ce, Tb, and Eu ions with different oxidation states in silicabased glasses / Y. Tratsiak, M. Korzhik, A. Fedorov [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – T. 797. – C. 302-308.
- 129. Lide, D. R. CRC handbook of chemistry and physics / D. R. Lide. CRC press, 2004. T. 85.
- 130. Cerium-activated sol–gel silica glasses for radiation dosimetry in harsh environment
  / H. El Hamzaoui, B. Capoen, N. Al Helou [et al.] // Materials Research Express. –
  2016. T. 3. №. 4. C. 046201.
- 131. Physicochemical characterization of the formation course of dysprosium oxide from hydrated dysprosium nitrate; thermoanalytical and microscopic studies / G. A. M. Hussein, H. Korban, B. Goda, K. Miyaji // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1997. T. 125. №. 1. C. 63-71.
- 132. Thermolysis mechanism of dysprosium hexahydrate nitrate Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and modeling of intermediate decomposition products / P. Melnikov, I. V.

Arkhangelsky, V. A. Nascimento [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2015. – T. 122. – C. 571-578.

- 133. Kim, S. S. Thermodynamic modeling of the miscibility gaps and the metastability in the  $R_2O_3$ -SiO<sub>2</sub> systems (R = La, Sm, Dy, and Er) / S. S. Kim, J. Y. Park, T. H. Sanders Jr. // Journal of alloys and compounds. 2001. T. 321. No. 1. C. 84-90.
- 134. Dysprosium doped glasses for application in visible light sources / A. Jusza, P. Grajek, M. Karczewska [et al.] // Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications III. SPIE, 2022. C. PC121420K.