

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха»

АО «НИИ «Полюс» им. М. Ф. Стельмаха»
Введенского ул., д. 3, корп. 1, г. Москва 117342, Телефон: (495) 330-03-65
факс: (495) 333-00-03, ОГРН 1127746646510, ИНН / КПП 7728816598 / 772801001
e-mail: bereg@niipolyus.ru, www.polyus.info

« 19 » 02 2018 г.

№ 1093

«Утверждаю»

Генеральный директор

доктор технических наук, профессор

Кузнецов Е.В.

02 2018г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертацию Савельева Евгения Александровича

**«КЛАСТЕРИЗАЦИЯ ИТТЕРБИЯ В ОПТИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДАХ НА ОСНОВЕ
АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ»**, представленную на соискание ученой
степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 –
«Физика конденсированного состояния»

Актуальность темы диссертационной работы

На сегодняшний день устройства, центральной частью которых является волоконный световод, прочно вошли в нашу жизнь. Одним из материалов, на основе которого возможно создание волоконных световодов с малыми потерями является сверхчистый аморфный диоксид кремния (кварцевое стекло), который, помимо этого преимущества, обладает ещё такими положительными качествами как прочность и химическая стойкость.

Важной разновидностью световодов на основе кварцевого стекла являются активные оптические волокна, в стекло сердцевины которых добавлены ионы редкоземельных элементов. В частности, первым активатором для оптоволокна был ион неодима (Nd^{3+}). Очень важную роль сегодня выполняет активное волокно с примесью ионов эрбия (Er^{3+}). Такое волокно служит активным компонентом в лазерах и усилителях, используемых для волоконно-оптических линий связи, которые позволяют передавать информацию с огромной скоростью. В медицине используются волоконные лазеры на основе ионов тулия и гольмия (Tm^{3+} и Ho^{3+}), а современная промышленность немыслима без высокомошных волоконных лазеров на основе активных световодов, легированных ионами иттербия (Yb^{3+}).

Однако небольшой диаметр сердцевины таких волокон (для одномодового варианта это менее 10 мкм) и большие оптические мощности, развиваемые в них, приводят к появлению нелинейных эффектов, которые понижают полезную мощность лазерных источников и уменьшают стабильность излучения, выдаваемого ими. Особенно такая проблема актуальна для источников на основе активных волокон с иттербием, на основе которых уже изготовлены одномодовые лазеры, работающие в непрерывном режиме, с мощностью порядка 10 кВт.

Одним из способов снизить негативное воздействие нелинейных эффектов является увеличение концентрации активных ионов в стекле световедущей сердцевины кварцевого волокна. Это позволило бы сократить длину активной части световода и, тем самым, уменьшить влияние нежелательных нелинейных эффектов. Однако увеличению концентрации препятствует низкая растворимость редкоземельных элементов в плавленом кварце, что приводит к образованию кластеров, которые отрицательно влияют на характеристики любых твердотельных лазеров, в том числе и волоконных.

Еще одной важной причиной, стимулирующей разработку активных волокон с повышенной концентрацией редкоземельных ионов в стекле сердцевины без образования кластеров, является возможность применения таких световодов для создания волоконных лазеров с распределённой обратной связью. В этом случае необходимо достигать усиления, которого было бы достаточно для возникновения лазерной генерации на длине волокна порядка нескольких сантиметров.

Несмотря на то, что до начала исследований, результаты которых представлены в диссертационной работе, сложилось общее представление о том, что повышение

концентрации редкоземельных активаторов в матрице материала-основы стимулирует образование кластеров, что приводит к увеличению оптических потерь и ухудшению спектрально-люминесцентных свойств, отсутствовало понимание влияния на эти свойства непосредственно характеристик кластеров в кварцевом стекле. А именно: их химического состава, размера и структуры. Исследования, представленные в данной диссертационной работе, позволили впервые решить эту актуальную задачу.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа Е. А. Савельева состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы из 99 наименований; содержит 101 страницу печатного текста.

Во введении показана актуальность, научная новизна и практическая значимость исследований, проводимых в данной работе. Сформулированы цели и задачи диссертации, а также обозначены основные положения, выносимые на защиту. Введение содержит краткое содержание диссертации по главам. Предоставлены данные по апробации настоящей работы.

В первой главе представлен обзор литературы, который посвящен вопросам, связанным с общими свойствами редкоземельных элементов. Затронуты темы практического применения лазеров на основе кварцевых волокон, легированных редкоземельными ионами, и недостаточной растворимости активаторов в кварцевых стёклах, а также возможные пути решения данной проблемы. Рассмотрены возможные механизмы переноса энергии возбуждения между ионами активатора. Особое внимание уделено проблеме концентрационного тушения в кварцевых стёклах, активированных ионами Yb^{3+} . Проведено сравнение различных способов легирования кварцевого стекла редкоземельными элементами в стандартных волоконно-оптических технологиях (MCVD, OVD и т.д.) и в плазмохимическом процессе SPCVD.

Во второй главе детально описана технология приготовления экспериментальных образцов оптических волноводов на основе стекол, синтезированных методом SPCVD. Приведены основные характеристики полученных образцов, такие как геометрические размеры и химический состав стекла. Представлены результаты исследования образцов с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов, в частности, изображения активированного стекла сердцевины оптического волновода. Показано

присутствие кластеров с повышенным содержанием иттербия, определен их характерный размер и его изменение, вызванное проплавлением стекла. Описаны процессы тепловыделения в результате экзотермических реакций ассоциации атомов кислорода и хлора на внутренней поверхности трубки, в результате которого возможно локальное проплавление приповерхностных слоёв в ходе процесса SPCVD, что может приводить к образованию кластеров ещё до обработки кварцевой трубки вместе с SPCVD-структурой в пламене водород-кислородной горелки.

Используя данные, полученные из электронограмм и химического состава, показано, что в кварцевом стекле с одновременным наличием в нём фосфора и иттербия могут образовываться наноразмерные кристаллы YbPO_4 . Представлены схемы измерения оптических характеристик волноводов (таких как спектров пропускания и спектрально-люминесцентных свойств).

В третьей главе представлены полученные спектры потерь исследуемых волноводов. Отдельно анализируются области спектров, где основными источниками оптических потерь являются рассеяние и полоса поглощения ионов Yb^{3+} . В случае рассеяния для этого используется приближение Рэлея, на основе которого даны оценки средних размеров рассеивающих центров и числа активных ионов в них. Положение линий поглощения в спектре для образца, содержащего в качестве дополнительной добавки только фосфор и прошедшего стадию проплавления, подтверждает наличие в этом образце кристаллов YbPO_4 .

Путем сравнения формы спектров поглощения ионов Yb^{3+} в образцах кварцевого стекла с различными добавками. Установлено, что с увеличением содержания алюминия и уменьшением содержания иттербия в стекле уменьшается концентрация Yb в кластерах. При этом в стёклах, содержащих одновременно алюминий и фосфор, проплавление приводит к резкому уменьшению потерь на рассеяние в коротковолновой части спектра, что связано с уменьшением среднего размера рассеивающих центров.

В четвёртой главе представлен метод оценки концентрации ионов Yb^{3+} в образцах, где определить химический состав элементов с помощью сканирующего или просвечивающего электронных микроскопов проблематично ввиду низкого содержания иттербия. Дан анализ спектров и кинетики наблюдаемой кооперативной люминесценции, возникающей в результате взаимодействия двух близкорасположенных возбуждённых ионов Yb^{3+} . Показаны характерные для различных образцов спектры

одноионной и кооперативной стационарной люминесценции Yb^{3+} при накачке на длинах волн 903 и 964 нм. Для всех образцов указывается, что спектры одноионной стационарной люминесценции при возбуждении на различных длинах волн различаются. Показано, что для образцов с содержанием алюминия в несколько раз превосходящем содержание иттербия, несмотря на то, что проплавление значительно уменьшает размер кластеров, это практически никак не изменяет время жизни люминесценции. Это связывается с аморфностью кластеров и затрудненностью безызлучательного переноса энергии между ионами, заключенными в них. Наиболее сильные изменения формы кинетической кривой в результате проплавления наблюдались для образца с иттербием и фосфором, что связывается с увеличением вероятности безызлучательных переходов в результате разделения фаз и кристаллизации кластеров. Приведены данные по уширению линий инфракрасной и кооперативной люминесценций с увеличением мощности накачки.

Научная новизна и достоверность полученных результатов

В диссертационной работе впервые приведены результаты исследования по влиянию термообработки при высоких (~ 1600 °C) температурах на спектры поглощения и спектрально-люминесцентные свойства ионов Yb^{3+} , встроенных в аморфный диоксид кремния, синтезированный методом SPCVD в диапазоне от 400 до 1250 нм.

Показано, что главными причинами, по которым кварцевые стёкла с различным химическим составом различаются с точки зрения спектральных свойств и времени жизни люминесценции ионов Yb^{3+} , являются средний размер, химический состав и структура кластеров, присутствующих в них.

Определено наличие кластеров в сердцевине оптического волновода на основе кварцевого стекла с добавками иттербия и фосфора, которые представляют собой наноразмерные кристаллы YbPO_4 .

Показано, что максимальная концентрация иттербия в аморфном диоксиде кремния без солегирующих добавок, полученном по технологии SPCVD, при которой проплавление приводит к уменьшению среднего размера кластеров, составляет порядка 0,2 ат. %.

Показано, что если число атомов алюминия, добавленных в кварцевое стекло, превосходит число атомов иттербия, размер кластеров практически не влияет на время

жизни люминесценции.

Представлено качественное объяснение влияния среднего размера кластерных образований на время жизни люминесценции итербия в образцах, содержащих в сердцевине кварцевое стекло без добавок алюминия или фосфора.

Достоверность представленных в диссертации результатов подтверждается использованием различных экспериментальных методик для получения экспериментальных данных, представленных в диссертационной работе, а также их воспроизводимостью для различных серий образцов, что говорит о достоверности представленных результатов, которые также обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях и получили признание научной общественности. Результаты опубликованы в рецензируемых российских и международных научных журналах, что также свидетельствует об их достоверности.

Практическая значимость работы

В данной диссертационной работе были получены новые, значимые данные о процессах и явлениях, сопровождающих технологию изготовления заготовок волоконных световодов методом SPCVD. Наиболее важным с практической точки зрения является возможность дальнейшей оптимизации данной технологии на основании полученных результатов. Развитый в диссертации метод экспериментального исследования явлений, связанных с образованием кластеров с повышенным содержанием активатора, позволяет применять его для изучения активированных стекол любого другого химического состава, полученных с использованием метода SPCVD.

В целом, полученные в диссертационной работе результаты могут использоваться в организациях занимающихся изготовлением и исследованием лазерных систем на основе активных волокон. В частности это: НЦВО РАН, ООО НТО "ИРЭ-Полус", МГУ им. Н. П. Огарёва г. Саранск, Университет ИТМО г. Санкт-Петербург, ОАО ПНППК г. Пермь, НГУ г. Новосибирск и др.

Замечания

Несмотря на новизну и значимость данной диссертационной работы в ней также присутствует и ряд моментов, требующих замечаний:

1) В пункте 4.1 описывается способ для оценки концентрации ионов Yb^{3+} в кварцевом стекле, однако в дальнейшем формула (4.7) применяется лишь к образцу 7f. Было бы показательно, с точки зрения применимости этого метода, провести такие расчёты и для некоторых других образцов, у которых концентрация иттербия известна исходя из данных по рентгеновскому микроанализу.

2) Дополнительным аргументом в пользу достоверности проведенных оценок среднего размера кластеров на основе спектров оптического рассеяния и применения к ним аппроксимации Рэлея, был бы непосредственный анализ изображения активного слоя с кластерами, полученный при помощи просвечивающего и сканирующего электронных микроскопов.

3) В работе также встречаются незначительные опечатки. Например: стр. 6: «Целью данной диссертационной работе...», стр. 9: «Рассмотрена возможность их применение в качестве инструмента ...», стр. 24: «В силу важности вопроса о влияние концентрации». Некоторые графики слишком маленького размера, чтобы можно было ясно увидеть на них описываемые особенности кривых. Особенно это касается рисунка 3.2.d. В данном случае было бы лучше представить его в логарифмическом масштабе.

Сделанные замечания, однако, не являются принципиальными и не снижают высокой оценки данной диссертационной работы. В целом она выполнена на высоком уровне, материал хорошо структурирован и разбит по главам, что упрощает восприятие и понимание разнородных аспектов, изложенных в данной работе. Автореферат полностью отражает основную суть содержания диссертации.

Основные результаты по теме диссертации изложены в 10 научных работах. Из них 3 публикации в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science, таких как «Optical Materials Express» и «Optical Materials» и 2 публикации в журнале «Нелинейный мир», вошедшем в Перечень изданий, рекомендованный ВАК. Таким образом, диссертационная работа Е.А. Савельева **«Кластеризация иттербия в оптических волноводах на основе аморфного диоксида кремния»** удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук (на основании Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), а её автор, **Савельев Евгений Александрович**, заслуживает присвоения степени кандидата

физико-математических наук по специальности **01.04.07 – физика конденсированного состояния**.

Доклад соискателя Савельева Е.А. по материалам диссертационной работы и отзыв АО «НИИ «Полус» им. М.Ф. Стельмаха» обсуждены и заслушаны на заседании секции НТС института 05.02.2018г. протокол № 1/2018.

Отзыв подготовили:

Главный научный сотрудник,
доктор физ.-мат наук, профессор
Лауреат Ленинской и Государственной премий



Зверев Г.М.

Ученый секретарь института,
к.ф.м.н., снс

Кротов Ю.А.

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт «Полус» им. М.Ф. Стельмаха» (АО «НИИ «Полус» им. М.Ф. Стельмаха»)
Адрес места нахождения: 117342, г. Москва, ул. Введенского, д.3 кор.1
телефон –(495) 333-00-57, факс- (495) 333-00-03, e-mail: bereg@niipolyus.ru
<http://www.polyus.info>