

УДК 535.3, 681.7

## МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ ОДНОРОДНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ В СТРУКТУРЕ ПОЛОГО СВЕТОВОДА ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

**Матросова А.С.** (Университет ИТМО, Акционерное общество «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова»),

**Демидов В.В.** (Акционерное общество «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова»)

**Научный руководитель – доктор физ.-мат. наук, профессор Никоноров Н.В.**  
(Университет ИТМО)

Полимерно-солевой метод синтеза наноразмерных оптических покрытий адаптирован для получения тонких пленок на основе высоколюминесцентного в ближней инфракрасной (ИК) области спектра люминофора сесквиоксида гадолиния, активированного ионами неодима ( $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ ), в структуре полого световода из кварцевого стекла. Люминесцентные тонкопленочные покрытия сформированы в результате многостадийного процесса, включающего операции импрегнирования преформы модифицирующим раствором солей  $Gd(NO_3)_3$  и  $NdCl_3$  и органического растворителя (поливинилпирролидона), высушивания и термической обработки заполненной преформы в специальных условиях, а также ее перетягивания в световод.

**Введение.** Сесквиоксид гадолиния ( $Gd_2O_3$ ) относится к числу неорганических соединений, широко используемых для получения наноразмерных люминофоров в виде поликристаллических порошков и пленок, которые характеризуются высокой химической устойчивостью, термической стабильностью и низкой энергией фононов. При этом легирование кристаллов  $Gd_2O_3$  ионами неодима ( $Nd^{3+}$ ) представляет практический интерес для сенсорных применений, таких как оптическая термометрия, поскольку полосы фотолюминесценции ионов  $Nd^{3+}$  совпадают с окнами оптической прозрачности биологических тканей.

Применительно к материалам для лазерной техники перспективным представляется развитие подходов, исключающих использование сложных и дорогостоящих газофазных методов легирования кварцевого стекла, в частности, модификация структуры световодов кристаллическими включениями наноразмерного масштаба, однако к настоящему времени воспроизводимые способы встраивания люминесцентных кристаллов в матрицу кварцевого стекла недостаточно изучены. Цель настоящего исследования заключалась в разработке метода формирования в структуре полого световода из кварцевого стекла однородных тонкопленочных покрытий на основе  $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ , которые характеризовались бы выраженной люминесценцией в ближней ИК области спектра, и определении свойств полученного оптического элемента.

**Основная часть.** В качестве основного метода для синтеза модифицирующих растворов, обладающих высокой адгезией к поверхности кварцевого стекла и обеспечивающих формирование люминесцентных тонкопленочных покрытий на основе  $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ , использовался жидкостный полимерно-солевой метод. Широкое применение данного подхода для получения композитных порошков и покрытий обусловлено его относительной технологической простотой, экономической доступностью и высокой воспроизводимостью. Сущность метода заключается в формировании однородных растворов на основе водорастворимых солей металлов и органических полимерных соединений и смешивании компонентов в необходимой пропорции.

В процессе синтеза люминофоров  $Gd_2O_3:Nd^{3+}$  в качестве прекурсоров для получения модифицирующего раствора были выбраны высокочистые (99,99 %) водные растворы нитрата гадолиния  $Gd(NO_3)_3$  и хлорида неодима  $NdCl_3$ . Заданные количества этих растворов

тщательным образом перемешивались вместе с раствором высокомолекулярного поливинилпирролидона (ПВП 10, средний молекулярный вес 10000, Sigma Aldrich) в течение 30 минут при комнатной температуре.

Формирование однородных люминесцентных тонкопленочных покрытий на внутренней поверхности капилляров полого световода из кварцевого стекла осуществлялось многостадийным подходом. Он включал в себя последовательность операций, первая из которых – импрегнирование преформы световода модифицирующим раствором под давлением для равномерного заполнения. На второй стадии импрегнированная преформа высушивалась в нормальных условиях в течение 24 часов. Следующая стадия заключалась в термической обработке высушенной преформы в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение 2 часов, что обеспечивало рост кристаллов  $Gd_2O_3$  размером от 27 до 42 нм (средний размер кристаллов вычислялся с использованием уравнения Шеррера). Термическая обработка, способствовала полному химическому разложению солей металлов и ПВП 10.

Перетягивание заполненной модифицирующим раствором преформы в полый световод осуществлялась таким образом, чтобы обеспечить равномерное пространственное (поперечное и продольное) распределение нанокристаллов в сформированных люминесцентных тонкопленочных покрытиях на основе  $Gd_2O_3:Nd^{3+}$  без существенной структурной и фазовой трансформации при взаимодействии с кварцевым стеклом в условиях температур, превышающих температуру плавления нанокристаллов. Для оценки степени трансформации короткий отрезок световода последовательно освобождался от защитного полимерного покрытия, измельчался в порошок и подвергался рентгенофазовому анализу. Результаты этого анализа показали наличие в порошке кристаллов  $Gd_2O_3$  исключительно с кубической структурой, средний размер которых не превышал 50 нм. Это свидетельствует об отсутствии каких-либо изменений структуры нанокристаллов в составе тонкопленочных покрытий внутри световода, несмотря на близость значений температур вытягивания световода (1950 °С) и плавления кристаллов (1850 °С). Эмиссионный спектр модифицированного тонкопленочными покрытиями световода с высокой степенью точности воспроизвел спектр, измеренный для полученного ранее при температуре 1000 °С нанопорошка  $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ . Основной эмиссионный пик, соответствующий электронному переходу  ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}$ , располагался вблизи длины волны 1064 нм. Спектры также содержали дополнительные пики с максимумами на длинах волн около 900 и 1340 нм, которые отвечают электронным переходам  ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{9/2}$  и  ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{13/2}$  соответственно. Кинетика люминесценции описывалась двумя экспоненциальными зависимостями с временами затухания  $\tau_1 = 12$  мкс и  $\tau_2 = 233$  мкс. Это обстоятельство связано, вероятно, с кубической структурой кристаллов  $Gd_2O_3$ , при этом значение  $\tau_2$  почти идентично таковому для прозрачной керамики  $Y_2O_3:Nd^{3+}$ .

**Выводы.** Экспериментально установлено, что жидкостный полимерно-солевой метод синтеза наноразмерных оптических покрытий подходит для модификации полых световодов из кварцевого стекла тонкопленочными покрытиями на основе высоколюминесцентного люминофора  $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ , не приводя к структурному и фазовому преобразованию кристаллов  $Gd_2O_3$  в процессе перетягивания преформы в световод. Показано, что сформированные тонкопленочные покрытия характеризуются несколькими пиками люминесценции: основной пик люминесценции располагается вблизи длины волны 1064 нм и соответствует электронному переходу  ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}$ , дополнительные пики люминесценции располагаются на длинах волн около 900 и 1340 нм и отвечают электронным переходам  ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{9/2}$  и  ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{13/2}$  соответственно. Полученные световоды перспективны для применения в сенсорных приложениях, в частности, в качестве элементов высокочувствительных фотолюминесцентных нанотермометров, функционирующих в ближней ИК области спектра.