

Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ РАДИОТЕХНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ
им. В.А. КОТЕЛЬНИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН)



На правах рукописи

СУДАС ДМИТРИЙ ПЕТРОВИЧ

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА
НА ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВОГО ВОЛОКОННОГО СВЕТОВОДА

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
профессор Голант Константин Михайлович

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. Обзор литературы	11
1.1. Низкоразмерные наноматериалы.	11
1.2. Насыщающиеся поглотители	21
1.3. Топологические изоляторы и Bi_2Te_3	27
1.4. Методы исследование нелинейных свойств в тонкоплёночных материалах	31
1.5. Эванесцентное поле моды световода.....	34
ГЛАВА 2. Утонение кварцевых световодов	37
2.1. Введение	37
2.2. Методика химического травления кварцевого стекла	37
2.3. Возникающие потери в процессе травления	42
2.4. Выводы	44
ГЛАВА 3. Синтез тонкоплёночных покрытий на боковую поверхность кварцевого оптического волокна	45
3.1. Методика химического парофазного осаждения из металлоорганических соединений	45
3.2. Синтез покрытий на боковую поверхность кварцевого стекла с обратной связью в реальном времени	46
3.3. Пассивация кварцевой поверхности	49
3.4. Импульсный режим генерации волоконного лазера с тонкоплёночным модулятором добротности	52
3.5. Выводы	54
ГЛАВА 4. Эффект связанных волноводов с осаждённым покрытием.	55
4.1. Феномен резонанса затухающей моды	55
4.2. Характеристики покрытий необходимые для существования резонанса	56
4.3. Влияние условий осаждения на конечную форму резонанса	57
4.4. Выводы	68

ГЛАВА 5. Влияние температуры на модулятор добротности типа Vi_2Te_3 – полимер.....	69
5.1. Нагрев пассивных модуляторов добротности на основе Vi_2Te_3	69
5.2. Охлаждение модуляторов добротности на основе Vi_2Te_3	77
5.3. Выводы	88
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	90
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.	95
СПИСОК РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	96
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	98

ВВЕДЕНИЕ

Семейство двумерных материалов, обычно называемые однослойными материалами, стали центральной темой исследовательского интереса после расслоения графена в 2004 году [1]. В отличие от их объемных аналогов, больше всего привлекает в таких материалах - их удельная поверхность.

Области, которые обеспечивают их структуры энергетических зон, чувствительны к внешним возмущениям и силам. Поверхностная природа низкоразмерных материалов делает их конкурентоспособными для различных приложений, как описывает Герберт Кремер в своей «Интерфейс - это устройство» [2]. Исследования устройств на основе 2D-материалов не только способствовали более глубокому пониманию физики этих новых слоистых материалов, но также предоставили отличную платформу для потенциальных возможностей во многих областях, начиная от электроники, оптоэлектроники и заканчивая приложениями в области энергетики и датчиков.

В 1959 году Ричард Фейнман прочитал вдохновляющую и влиятельную лекцию под названием «Внизу много места» [3]. В своем выступлении Фейнман предвидел научный прорыв в области физики своими вопросами: «Что мы можем сделать со слоистыми структурами с правильными слоями? Какими были бы свойства материалов, если бы мы действительно могли расположить атомы так, как мы хотим». Вопросы Фейнмана побуждают ученых манипулировать и контролировать материалы в атомном масштабе. Лишь в 2004 году, 45 лет спустя, физики из Манчестерского университета Андре К. Гейм, Константин Новосёлов и их сотрудники экспериментально расслоили и идентифицировали графен, двухмерный одиночный атомный слой углерода [1]. Однако историю исследований графена можно проследить гораздо дальше. Еще в 1947 году Филип Уоллес рассчитал зонную структуру этого кристалла толщиной в один атом [4]. 15 лет спустя Ханс-Петер Бем синтезировал чешуйки графена путем восстановления дисперсий оксида графена [5]. Затем материаловеды попытались получить этот однослойный графит с помощью методов расслоения или технологий выращивания тонких пленок [6-8]. Действительно, термин «графен»

или «графеновый слой» был официально определен Международным союзом чистой и прикладной химии в 1995 году для введения этого единственного атомарного углеродного слоя графитовой структуры [9].

Основываясь на более ранних исследованиях ультратонкого графита, а также на появлении других углеродных наноматериалов (таких как фуллерен и углеродные нанотрубки) [10-12], ученые и инженеры посвятили больше внимания и энергии этому новому увлекательному материалу, чтобы открыть его выдающуюся природу и потенциал для практического применения.

Графен с полуметаллическими характеристиками с нулевой запрещенной зоной обычно приводит к низкому току включения/выключения в полевых транзисторах на основе графена. В последние годы различные 2D-материалы помимо графена привлекли значительное внимание исследовательского сообщества, в том числе изоляторы (например, гексагональный нитрид бора и оксиды переходных металлов), топологические изоляторы (например, Bi_2Te_3), полупроводники [MoS_2 , WSe_2 , и черный фосфор], металлы (TiS_2), сверхпроводники (например, NbSe_2) и волны зарядовой плотности при низких температурах. Благодаря такому богатому выбору и широким возможностям настройки в двумерных-материалах можно разработать устройства следующего поколения со специфическими функциями.

В частности, слабое Ван-дер-Ваальсово взаимодействие (по сравнению с взаимодействием с сильными ковалентными связями внутри структур ковалентно связанных материалов) сделало возможным создание многообещающих строительных блоков для будущей электроники и оптоэлектроники путем объединения 2D-материалов с многомерными материалами для формирования ван-дер-ваальсовых материалов [13-18].

Цель данной работы - оценка и использование нелинейно оптических свойств тонкоплёночного теллурида висмута для его применения в полностью волоконных системах. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

Первая задача – разработать методику изменения геометрии кварцевого световода таким образом, чтобы обеспечить контакт энергии, распространяющейся по световедущей сердцевине, с наноразмерным материалом без разрыва световода вдоль оси. Показано, что, используя малотоксичный полирующий травитель на локальной области кварцевого световода возможно добиться контакта окружающей среды с эванесцентным полем моды практически без увеличения потерь в спектре пропускания оптического тракта. К тому же по рефлектометрической картине, в процессе утонения волокна, обнаружен эффект перехода части энергии из световедущей сердцевины в оболочку и дальнейшего распространения по ней с высвечиванием на любых дефектах поверхности.

Вторая задача – создание или модификация существующей технологии синтеза тонких плёнок Bi_2Te_3 для использования со сложной поверхностью кварцевого стекла такой как цилиндрическая, малого диаметра (порядка 10 микрон). Для этого была адаптирована технология химического парового осаждения из металлоорганических соединений (MOCVD). Показана возможность контроля осаждения тонкоплёночного материала в реальном времени по изменению спектра пропускания волоконного образца в процессе синтеза покрытия. Обнаружено, что для увеличения равномерности и однородности роста покрытия Bi_2Te_3 на кварцевом световоде необходимо нанести дополнительный подслой ZnTe для пассивирования поверхности.

Третья задача состояла в исследовании влияния дополнительных слоёв на структуру $\text{SiO}_2 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$, таких как подслой ZnTe и покрывающий полимерный композит полидиметилсилоксановый эластомер (PDMSe). Предварительный слой теллурида цинка приводит к более равномерному росту дальнейших наносимых слоёв, однако являясь оптически прозрачным материалом провоцирует эффект связи мод с световедущей сердцевиной. Впервые обнаружен резонанс затухающей моды (LMR), реализованный на покрытии теллурида цинка. Смещение резонанса по спектру пропускания оптического тракта позволило определить изменение температуры в покрытии Bi_2Te_3 при

взаимодействии его со светом. Дополнительным результатом послужило создание полностью волоконных рефрактометров для контроля параметров окружающей среды таких как температура и состав. Показано, что внешнее защитное полимерное покрытие приводит к увеличению глубины проникновения затухающего поля моды в оболочку световода и в покрытие из теллурида висмута.

Четвёртая задача – применение нелинейности низкоразмерного Bi_2Te_3 для использования его в полностью волоконных лазерных системах в качестве пассивного модулятора добротности. Были созданы новые волоконные кольцевые лазерные схемы, дающие импульсную генерацию. По параметрам выходного излучения лазера были оценены параметры материала насыщающегося поглотителя, встроенного в резонаторный контур.

Пятой задачей стало исследование влияния внешней температуры на волоконные модуляторы добротности на основе Bi_2Te_3 в процессе генерации лазера. Обнаружено, что изменение температуры влияет на интенсивность взаимодействия света с тонкоплёночным покрытием, а также позволяет управлять внутрирезонаторными потерями за счёт изменения уровня ненасыщаемого поглощения. Понижение температуры приводит к перестроению длины волны лазерной генерации и нетипичному поведению зависимости длительности импульса от мощности накачки, что свидетельствует об изменении величины глубины модуляции насыщающегося поглотителя.

Научная новизна

В данной работе присутствует ряд принципиально новых результатов. Показан механизм возникновения и локализация серых потерь при изотропном химическом травлении. Впервые обнаружен эффект резонанса затухающей моды (LMR), реализованный на покрытии теллурида цинка. Обнаружено, что изменение температуры покрывающего полимера в диапазоне от -20 до 36 °C влияет на интенсивность взаимодействия света с тонкоплёночным покрытием, а также позволяет управлять внутрирезонаторными потерями за счёт изменения уровня ненасыщаемого поглощения. Более того понижение температуры от

комнатной до 0 °С приводит к перестроению длины волны лазерной генерации с 1560 до 1530 нм и нетипичному поведению зависимости длительности импульса от роста мощности накачки, что свидетельствует об уменьшении величины глубины модуляции насыщающегося поглотителя.

Практическая значимость

Данная работа демонстрирует комплекс методов и средств для создания конечных оптико-волоконных устройств таких как модулятор добротности резонатора лазера, а также полностью волоконный рефрактометр для определения показателя преломления окружающей среды. Показана технология утонения кварцевого световода с прецизионным контролем диаметра и выдающимся качеством поверхности при низких потерях позволяющая использовать конечную структуру как базу для нескольких видов устройств.

Адаптированная в ходе выполнения работы технология MOCVD позволяет синтезировать широчайший спектр материалов на поверхности кварцевого волокна, что также имеет большой задел для применения и производства конечных устройств таких как рефрактометры, фильтры и поглотители.

Методика охлаждения модуляторов добротности показала, что изменение свойств осаждённой структуры приводит к возможности как оценки величины нелинейности использованных материалов, так и для создания перестраиваемых лазеров. Кроме того, управляя через температуру величиной выхода исчезающего поля моды получилось существенно уменьшить количество модуляторов добротности, характеристики которых не позволяют достигнуть импульсного режима генерации лазерной схемы.

На защиту выносятся следующие основные положения.

1. В результате изотропного полирующего травления боковой поверхности световода SMF-28 с использованием фторида аммония

(NH_4F) возникают «серые» (не зависящие от длины волны) потери при достижении вытравленным участком волокна диаметра 11,2 мкм.

2. Контролируя спектр пропускания оптического тракта с утонённой секцией, длиной 5 мм, в процессе нанесения тонкой плёнки Bi_2Te_3 , можно получить пассивный модулятор добротности, если уровень поглощения на длине волны 1550 нм находится в диапазоне от 75 до 95 %.
3. В результате нанесения подслоя ZnTe толщиной 30 нм на поверхность стравленной секции оптического волокна появляется резонанс затухающей моды на длине волны 1530 нм, спектральное положение которого смещается на 10 нм при изменении температуры на 1 °С. Наблюдаемое явление позволяет использовать такие структуры в качестве волоконных датчиков температуры.
4. Полимерное покрытие на основе полидиметилсилоксанового эластомера (PDMSe) структуры $\text{SiO}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ позволяет как усиливать, так и ослаблять взаимодействие света с поглощающим слоем теллурида висмута при изменении температуры от -20 до 35 °С. При нагревании величина пропускания на длине волны 1550 нм возрастает в два раза и уменьшается практически до нуля при охлаждении.
5. Снижение температуры тонкоплёночного покрытия теллурида висмута в модуляторе добротности от 24 до 0 °С приводит к 4х кратному сужению лазерных импульсов из-за эквивалентного увеличения глубины модуляции. Кроме того, длина волны лазерной генерации смещается от 1560 до 1530 нм из-за роста поглощения в модуляторе на 10%.

Апробация работы

По результатам этой работы были сделаны доклады на 20, 22-й Молодёжных конференциях по Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника (Санкт-Петербург), XI

Международной конференция по фотонике и информационной оптике (Москва), VIII Всероссийской конференции по волоконной оптике (Пермь), IEEE 14th Nanotechnology Materials and Devices Conference (Стокгольм), Photonics & Electromagnetics Research Symposium 2019 (Рим), EW-MOVPE 18th (Вильнюс), также результаты работы представлялись на конкурсе Анисимкина 2021 (Москва).

Публикации

По результатам работы опубликовано 18 научных работ из которых 9 статей в рецензируемых журналах. 2 статьи в журналах входящих в перечень ВАК, 7 статей в международных журналах, индексируемых WoS и Scopus, три из которых входят в первый квартиль (Q1). 9 публикаций в тезисах по результатам конференций.

Личный вклад автора

Все теоретические и практические результаты получены автором самостоятельно. Постановка первой и третьей задач выполнялась при консультации с научным руководителем. Все остальные работы, связанные с постановкой задач, разработкой методик, проведением экспериментов, обработкой и анализом данных, написанием научных публикаций выполнены автором самостоятельно или при основном участии.

Структура и объем НКР

Научно-квалификационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка используемой литературы. Общий объём исследования составляет 110 страниц, и содержит 41 рисунок, 2 таблицы. Список литературы содержит 140 наименований.

ГЛАВА 1

Обзор литературы

В этой главе приведен обзор литературы по современному состоянию дел в физике конденсированного состояния по задачам, рассматриваемым в научно-квалификационной работе. В первой части обзора будут рассмотрены низкоразмерные наноматериалы как класс. Затем будут выделены материалы, обладающие феноменом насыщения поглощения. После будет описан класс материалов с проводящей поверхностью и изолирующим объёмом к которому принадлежит Bi_2Te_3 . В конце будут рассмотрены методы оценки величины нелинейности материалов насыщающихся поглотителей.

1.1. Низкоразмерные материалы.

Графен (2004) представляет собой слой одиночных атомов, полученный из графита, где атомы углерода связаны друг с другом в виде гексагональной ячеистой решетки; это очень выдающийся и хорошо развитый двумерный слоистый материал, который открыл новый мир двумерных материалов благодаря своим исключительным свойствам. [19-24] Графен является первым и наиболее известным двумерным материалом [25,26] и он имеет полуметаллическую природу с нулевой запрещенной зоной, где электроны очень подвижны и проявляют исключительную проводимость [27,28]. Графен был первым двумерным материалом, который представляет собой значительный прогресс в науке и технике благодаря своим новым внутренним физическим свойствам, таким как механический, электронный и тепловой перенос. Огромное количество применений, достижений и фундаментальных научных исследований на основе графена побудили исследователей разработать и исследовать множество других двумерных-материалов.

Основываясь на его двумерной структуре, потенциальные свойства графена вдохновили исследователей на поиск новых членов семейства 2Д. Интересно, что библиотека 2Д-слоистых материалов растет с каждым годом; в настоящее время она состоит из более чем 150 интересных семейств. Исследования, касающиеся 2Д-материалов, довольно популярны, и каждый год

появляется много новых материалов, которые добавляются в их список. В целом, 2Д-материалы классифицируются на основе их структуры; примеры включают графен, 16 дихалькогенидов переходных металлов (например, MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 и WSe_2), 11 слоистых двойных гидроксидов, гексагональный нитрид бора, черного фосфора, семейство моноэлементных соединений, оксиды металлов, графитовый нитрид углерода, нитрид/карбидов металлов, [29-33] галогенидов переходных металлов (ГПМ), [34] оксидов переходных металлов (например, MnO_2 и MoO_3), [35] оксидов перовскитового типа, [36] и 2Д-полимеры. [37] С момента открытия графена двумерно-слоистые материалы подверглись огромные исследовательские разработки. [38-40]

Появление новых двумерных материалов, отличных от графена, продемонстрировало их исключительный потенциал применения в различных технологиях, таких как датчики, светодиоды, полевые транзисторы, катализаторы, в дополнение к новым открытиям в области элементарных наук, биомедицине и науке об окружающей среде. [41-43] Неоспоримые требования к превосходной производительности и меньшему энергопотреблению в электронных системах являются основными мотиваторами поиска электронной промышленностью архитектуры устройств на основе новых 2Д-материалов.

Двумерные материалы имеют важное значение из-за их использования в устройствах на нано- и атомном уровнях. Отдельно стоящая проблема - рост 2Д-материалов. Синтез отдельных слоёв может быть решен путем выращивания тонких слоёв двумерных материалов на различных подложках. С момента исследования графена исследователи обнаружили серию двумерных слоистых кристаллов. Потенциальные двумерные материалы, такие как гексагональный нитрид бора, халькогениды металлов, оксиды металлов, галогениды металлов, карбиды/нитриды металлов и органические полупроводники, могут устранить ограничения применения двумерных материалов в различных устройствах. Почти все атомы на поверхность этих материалов обнажатся после отшелушивания таким образом, что значительно повышает их физическую и химическую реакционную способность и влияет на 2Д-волновую функцию через

эффекты квантового удержания. Следовательно, эти ультратонкие 2Д-структуры обладают уникальными электронными, фотонными, магнитными и каталитическими свойствами, которые отличаются от свойств их объемных аналогов, что наделяет их замечательными преимуществами в вышеупомянутых областях применения. Однако это не может быть универсально применено при изготовлении продвинутых цельных устройств. [44-46] Как правило, материалы можно разделить на ряд групп, от нульмерных (0Д) до трехмерных (3Д). Среди всех этих применений в работе будут рассмотрены только 2Д-материалы в оптоэлектронных устройствах. [44-46]

Большинство двумерных материалов могут претерпевать изменения в своих физических и химических свойствах, однако эти изменения недостижимы для самых популярных чистых 2Д-материалов. Например, при легировании графена невозможно заменить половину атомов углерода отличными атомами. Для создания разнообразных двумерных материалов смешение с другими двумерными материалами создает новые структуры материалов наряду с новыми свойствами. Эти разнообразные двумерные материалы с несколькими уложенными слоями распознаются как гетероструктуры. Для дальнейшего улучшения свойств атомарных тонких пленок была синтезирована многообещающая группа материалов, а именно двумерные гетероструктуры. Гетероструктурные/гибридные 2Д-материалы считаются новым классом материалов, которые способны заменять некоторые строительные блоки в структуре обозначенного семейства материалов и имеют массу потенциальных применений. Эти гетероструктуры очень эффективны для оптоэлектронных устройств благодаря своим сверхбыстрым электрическим токам, которые могут быть использованы в наносхемах, и они прочнее традиционных применяемых. Полупроводниковые материалы с подходящей запрещенной зоной могут быть использованы в электронике, оптоэлектронике и сенсорных приложениях. Таким образом, из-за их смешанных свойств использование гетероструктурных подходов в 2Д-материалах может расширить диапазон их применений. Двумерные гетероструктурные ионные полупроводники (например, гибридные

перовскиты, халькогениды) были добавлены к семейству ковалентных двумерных материалов (например, двумерные ксеноны). Как ионные материалы, эти гетероструктуры обладают особыми свойствами, которыми не обладают графен и другие 2Д-материалы.

2Д-материалы являются потенциальными преемниками популярного Si в электронных устройствах, включая солнечные панели, поскольку Si имеет ограничения. Разрабатываются альтернативные материалы для удовлетворения технологических потребностей для модифицирования Si. В отличие от других двумерных материалов, двумерные гетероструктурные слои подвергаются необычной структурной реконструкции в атомном масштабе. Структурное изменение в 2Д-материалах привело к заметному сдвигу в электронной запрещённой зоне. Этот сдвиг не происходит в объёмных (3Д) кристаллах материалов, что очень выгодно для их оптоэлектронных свойств. Они генерируют эффективную фотолюминесценцию, а излучаемый свет можно регулировать, изменяя толщину слоя и получая вертикальные расположения гетероатомов с желаемыми композициями.

Изолирование монослоя MoS₂ было впервые достигнуто с помощью механического отслаивания с помощью клейкой ленты в 1966 году и с помощью химического расслоения 20 лет спустя. [45,46] Позже были рассчитаны измерения, которые привели к теориям электрон–фононного рассеяния в WS₂ и MoS₂. [46,47] В 2010 году исследовательский интерес к дихалькогенидам переходных металлов (ДХПМ) был вызван монослоем MoS₂ с прямой запрещённой зоной [43]. Однако точность подвижности, получаемой от транзисторов MoS₂, сомнительна. Наиболее известными являются дихалькогениды на основе W и Mo, т.е. WS₂, WSe₂, WTe₂, MoS₂, MoSe₂ и MoTe₂. Для простоты ДХПМ могут быть представлены сокращёнными обозначениями, например, MX₂, где M — это переходной металл (например, Mo, W, Re или Ta), а X - элемент семейства халькогенов (например, O, S, Se или Te). Сообщалось о более чем 30 стабильных ДХПМ с использованием различных методов синтеза. [47,48] Зонные структуры в материалах 2Д-ДХПМ могут быть адаптированы

либо путем изменения времени жизни экситонов при радиоактивном распаде, либо путем укладки гетерослоев в двухслойные или многослойные слои, однако при вертикальной укладке выравнивание зон ограничено двумя или тремя слоями. В электронных устройствах эти материалы используются в логических элементах с высокими коэффициентами включения/выключения и низкой мощностью. Впервые MoS_2 использовался в анодных устройствах в качестве транзистора [49] и в логических элементах с изолятором HfO_2 с коэффициентами включения–выключения. Подвижность носителей в этом процессе была зарегистрирована на уровне Si. Также использовался монослой MoS_2 , нанесенный на подложку в логических элементах для усиления сигнала.[50]

Общее правило получения высокой подвижности носителей заключается в использовании диэлектриков с высоким k -затвором. Диэлектрики с высоким k -затвором получают при минимальном кулоновском и электронно-фононном рассеянии. При низкой температуре, т.е. до 200 К, доминирует кулоновское рассеяние, выше этой температуры происходит электрон–фононное рассеяние. Кулоновское рассеяние является самым доминирующим в монослоях, поскольку расстояние между носителями и примесями невелико. Увеличение количества слоев увеличивает диэлектрическую проницаемость, следовательно, рассеяние носителей уменьшается на границе раздела, и поверхностные носители страдают от меньшего кулоновского рассеяния. Меньшее рассеяние на поверхности может привести к более высокой подвижности электронов. В случае зависящего от температуры электрон–фононного рассеяния верхний предел подвижности связи описывается через большую эффективную массу и внеплоскостные полярные фононы. [51,52] Однако самые высокие подвижности получены на сегодняшний день для 10-ти нанометровых MoS_2 [51,52] и WSe_2 . С другой стороны, атомарно плоские ДХПМ демонстрируют незначительное поверхностное рассеяние, в отличие от экстремального поверхностного рассеяния, проиллюстрированного шероховатым ультратонким Si толщиной 5 нм. Примерно в то же время ДХПМ группы V, такие как TaS_2 и NbSe_2 , также были исследованы для оценки их сильно связанных электронных явлений, таких как волны зарядовой плотности.[53]

Типичные кристаллические структуры включают тригонально-призматические фазы 1Н (Рисунок 1).[54,55]

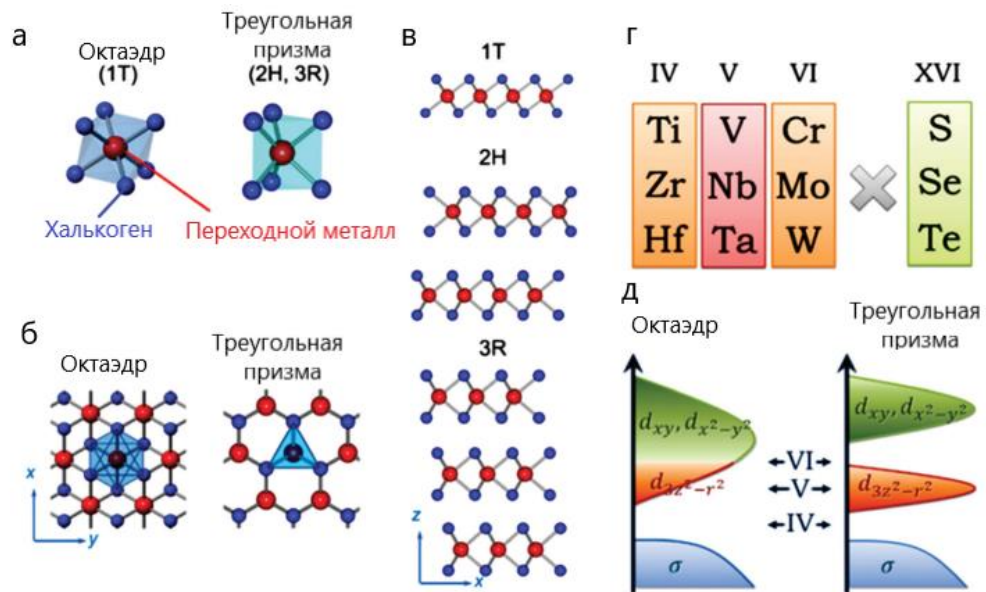


Рисунок. 1 Кристаллические и электронные структуры ДХПМ. (а) Октаэдрическая координация (слева) часто порождает структуры 1Т, в то время как тригональная призматическая координация (справа) образует структуры 2Н или 3R. (б) Вид сверху, собранного из тригональной призматической (справа) и октаэдрической (слева) координации. (в) Вид сбоку политипной структуры 1Т, 2Н и 3R. (г) Элементы – дихалькогениды переходных металлов, составляющие периодическую таблицу Менделеева. Один атом переходного металла (группы IV, V и VI) и два атома халькогена (группа XVI) образуют кристаллы ДХПМ.

Электронная структура ДХПМ чувствительно зависит от кристаллической фазы и обеспечивает ряд электронных характеристик, включая металлические, полуметаллические, полупроводниковые и сверхпроводящие (СП), для различных ДХПМ. [56,57] ДХПМ на основе металлов группы VB и VIB, как правило, наиболее тщательно изучены из-за их разнообразия стабильных соединений и электронного поведения.[58,59] Действительно, стабильные соединения существуют со всеми стехиометрическими соотношениями в металлах группы VB и VIB и халькогенах.[54,55] Слоистые сульфиды IVB группы (т.е. Ti, Hf и Zr) также обладают интересными полупроводниковыми характеристиками, однако они страдают от высокой тенденции к нестехиометрическим соотношениям из-за низких энергетических барьеров для интеркаляции атомов металла.[50,56] Металлические ДХПМ групп VB и VIB

изучались для волн зарядовой плотности и перестраиваемых затвором из-за линейной анизотропии их электрических и оптических свойств. [54,55,60-63] Галогениды и халькогениды группы VIII (А, В, С) переходных металлов (например, пирит) демонстрируют как слоистые, так и неслоистые структуры с одинаково разнообразными электронными структурами, включая полупроводники, такие как FeS_2 . [54,55] В области 2Д, полупроводниковые ДХПМ, в частности MoS_2 , WS_2 и WSe_2 , появились в качестве материалов для электронных устройств из-за их сравнительно высокой подвижности носителей заряда и заметной запрещённой зоны, которые обеспечивают большие коэффициенты переключения в полевых транзисторах. [58,59,64] Кроме того, их успешный рост в масштабе пластин и стабильность окружающей среды увеличивают их перспективы для практического применения. ДХПМ также представляют собой привлекательную платформу для элементарных исследований взаимодействия света с веществом, оптоэлектроники и нанофотоники. [62-64] Кроме того, поскольку объёмные ДХПМ [65] исторически анализировались как катализаторы для реакций десульфурзации, недавно возобновившийся интерес к 2Д-ДХПМ оживил изучение этого класса материалов для катализа в биологических и химических сенсорных устройствах. [40,60,66]

Слоистые халькогениды, такие как GaS , SnS , SnS_2 и InSe , также изучаются из-за их высокой подвижности, больших значений фотоотклика и анизотропии по плоскости. [67-70] Некоторые слоистые ДХПМ (например, Bi_2Se_3) уже давно изучаются как термоэлектрические материалы, и более поздние работы были сосредоточены на их потенциале в качестве топологических изоляторов (т.е. топологических материалов с проводящей поверхностью в то время как объём остается изолирующим). [70] Несмотря на растущее внимание, уделяемое материалам 2Д- ДХПМ, существует ряд проблем, которые препятствуют их разработке в дополнение к разработке ДХПМ с использованием современных полупроводниковых технологий. [71,72] Для большинства устройств на основе 2Д-ДХПМ на сегодняшний день это разрушающиеся поверхностные. [73] Кроме

того, из-за типов ДХПМ геометрия контакта и химическая связь играют важную роль. Поверхность свободного соединения 2Д- ДХПМ не должна образовывать никаких химических связей с металлами, чтобы избежать риска повреждения. С другой стороны, на способность переноса электронов/дырок, которой в основном препятствуют захваты электронов /дырок и центры рассеяния фононов, могут влиять примеси в каналах из-за высокого отношения поверхности к объему 2Д-ДХПМ, что обеспечивает подходящую основу для устройств с высокой мобильностью. [74,75] Низкая размерность 2Д-ДХПМ препятствуют инжекции электронов/дырок и вызывает отклонения от идеального переноса носителей с ограниченной фононами подвижностью из-за центров рассеяния и недостатков в практических устройствах с ограничением размеров.

Хотя эффект масштабирования толщины приводит к увеличению запрещённой зоны за счет уменьшения количества слоев из-за квантового удержания MoS_2 . [41,76] В качестве альтернативы, 2Д-ДХПМ демонстрируют эффект биполярного движение электронов/дырок из-за их огромных энергий конфигурации вакансий. [77] В MoS_2 n-типа была выполнена вычислительная работа для проектирования оптимального рассеяния между электронами и фононами. Сообщается, что наиболее вероятной причиной проводимости MoS_2 р-типа и n-типа являются примеси, захваченные на границе раздела с помощью затвора диэлектрика. Двумерные материалы с одиночными слоями намного тоньше, чем длина волны Дебая склонны демонстрировать эти эффекты из-за своих атомарно тонких слоев. Благодаря этому эффекту ленточная инженерия в значительной степени способствует настройке ширины запрещённой зоны в этих материалах для достижения высокой мобильности. В результате это имеет большое значение не только для тщательного изучения основных ограничений проводимости, но и для определения подходов к преодолению этих ограничений. Эти ограничения облегчают точное управление электронными свойствами 2Д-ДХПМ в направлении создания высокоэффективных электронных устройств за пределами физических ограничений.

В 1990-х годах слоистые титанаты были впервые отшелушены и это открыло новую область в материаловедении [78-80], включающей точное проектирование наноструктур путем послойной сборки для обеспечения значительных улучшений таких свойств, как проводимость, высокое разделение зарядов. [81-84] Слоистые ниобаты и титанаты, демонстрируют реакции интеркаляции, которые аналогичны реакциям слоистых силикатов. Полупроводниковые свойства и универсальность их состава для фотокатализа [85,86] первоначально послужили мотивом для их исследования. В настоящее время из объемного рутения получено много типов, таких как оксиды марганца, [78], рутения, [87] и тантала, [88]. Из-за легко поляризуемой природы O_2 , обладают нелинейным, неоднородным и крупномасштабным распределением заряда внутри их решеток, что приводит к электростатическому экранированию в диапазоне от 1 до 100 нм и обеспечивает превосходные поверхностные и межфазные свойства. Как следствие, на плоской поверхности оксидов переходных металлов (ОПМ) появляются специфические энергетические состояния, отличающиеся от объемных ОПМ и также предполагающие возможность кулоновских взаимодействий с соседними ионами. [89] Благодаря специфическим свойствам, обусловленным наличием кислорода, и другим характеристикам, такими как настройка запрещенной зоны, они находят много новых применений. Запрещенная зона структур колеблется в широком диапазоне (от 1,64 до 7,98 эВ на уровне теории). Следовательно, переходные металлы с большими значениями запрещенной зоны, такими как HfO_2 (7,98 эВ) и GeO_2 (7,07 эВ), могут проявлять потенциал в качестве материалов с высоким содержанием k , в то время как материалы с малыми величинами запрещенной зоны, такие как MoO_2 (2,20 эВ) и NiO_2 (2,15 эВ), могут быть потенциальными фотокатализаторами.

Интерфейсные потенциалы возникают, когда два материала переходных металлов находятся в контакте и поверхность изменяется. Поверхность электронно активируется из-за гибридизации ионных орбиталей. Когда d -орбитали выровнены перпендикулярно их плоскостям вращения, происходит

орбитальное упорядочение [90], вызывающее нетрадиционные полупроводниковые свойства. В кислороде наличие дырок в 2p-орбитали приводит к магнетизму.[90] Магнитное упорядочивание возникает, когда катионы находятся в плоской фазе, что приводит к сложным антиферромагнитным структурам и вызывает эффект Кондо.[90] Эти эффекты могут быть сведены к минимуму с помощью гетероструктурного подхода путем синтеза различных слоёв ОПМ в менее регулярном порядке. В дополнение к кислороду, фундаментальные свойства ОПМ также определяются катионами (металлами) и их гибкостью для изменения степеней окисления. Структуры ОПМ можно легко стабилизировать, просто выбрав катионы с различными вакансиями. [91] Различные металлические вакансии обеспечивают различные электронные свойства, таким образом, материалы в диапазоне от металлических до изоляционных могут быть получены для одного и того же металла с разной стехиометрией. Эти различные электронные свойства представляют разнообразие, открывающее перспективу электрической и оптической инженерии практически на любой желаемой длине волны. [92,93] В зависимости от температуры и давления (например, переходы Мотта) локализованные d-электронные состояния также управляют превращением металл–изолятор. Окислительно-восстановительные свойства переходных металлов обратимы [94] и демонстрируют превосходную термическую и химическую стабильность.[95] Перестраиваемость может быть достигнута с помощью хорошо зарекомендовавших себя методов изменения электронных состояний кислорода.[96] При уменьшении энергии состояние восстановления катионов увеличивается, обеспечивая резко отличающиеся свойства поверхности от их объемных аналогов. MoO_3 , [97] WO_3 , [98] Ga_2O_3 , [99] и V_2O_5 [100] существуют в природе в безводной или гидратной фазах. Это указывает на то, что эти двумерные оксиды могут быть легко отслоены до нанослоев и стабильны как в воде, так и на воздухе.

1.2. Насыщающиеся поглотители.

Волоконные лазеры - это инструменты, которые стали важными средствами, обеспечивающими широкий спектр научных, медицинских и промышленных приложений. Гибкость, надежность и компактность таких источников света позволяют им превосходить объемные лазеры во многих областях: предлагая конечным пользователям работу без юстировки [101]. Импульсный режим работы волоконных лазеров имеет особое значение, поскольку значительное увеличение мгновенной мощности, подходит для управления нелинейными оптическими процессами.

Хотя существует множество схем генерации импульсного лазерного излучения, пассивная синхронизация мод (Фазовая синхронизация многих продольных мод резонатора) или модуляция добротности (Модуляция добротности лазерного резонатора) с использованием насыщающегося поглотителя (НП) (материал, который демонстрирует пропускание, зависящее от интенсивности света) часто являются предпочтительными, поскольку они позволяют получить доступ к широкому спектру параметров импульса без использования дорогостоящих и сложных модуляторов с электрическим приводом, которые в конечном итоге накладывают предел длительности импульсов [102,103].

Насыщаемые поглотители можно в общих чертах разделить на две категории: реальные НП, материалы, которые демонстрируют собственное нелинейное уменьшение поглощения с увеличением интенсивности света и искусственные НП, устройства, которые используют нелинейные эффекты для имитации действия реального насыщающегося поглотителя, вызывая зависящее от интенсивности пропускание. Достижения в технологиях НП почти синонимичны эволюции самого лазера. Первые демонстрации генерации импульсов на основе НП в 1964 году с использованием «обратимо отбеливаемых» [104] красителей и цветных стеклянных фильтров [105] для модуляции добротности рубинового лазера появились всего через четыре года после успешной демонстрации Мейманом работы лазера [106]. На рисунке

показана историческая эволюция основных НП. После этих первоначальных демонстраций обратимо отбеленных поглатителей, красители стали широко применяться в лазерах с синхронизацией мод, где усиливающей средой также был краситель, что привело к первой демонстрации непрерывной синхронизации мод [107].

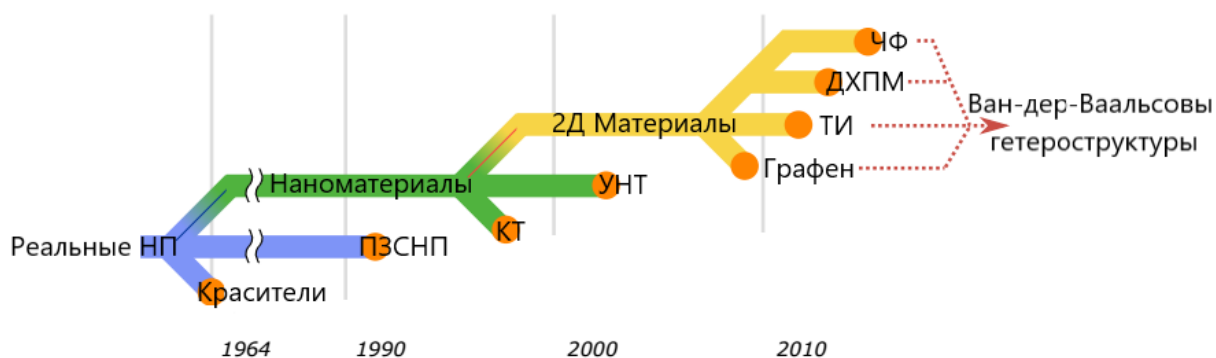


Рисунок 2. Развитие реальных технологий насыщающихся поглотителей. Оранжевые точки обозначают первое зарегистрированное применение каждой технологии в импульсном лазере.

По мере продолжения разработки оптического волокна с низкими потерями появились лазеры с синхронизацией мод на основе активно легированных волоконных усилителей, в том числе в начале 1983 г. было опубликовано сообщение о нестабильной синхронизации мод волоконного неодимового лазера с использованием красителя НП [108]. Однако пассивная генерация стабильных импульсов с синхронизацией мод с использованием НП в волоконных системах оставалась сложной задачей до тех пор, пока в начале 1990-х не было предложено полупроводниковое зеркало с насыщающимся поглотителем (ПЗСНП) [109,110]. ПЗСНП быстро стали и остаются очень успешной технологией для генерации сверхбыстрых импульсов с синхронизацией мод и высокоэнергетического излучения с модуляцией добротности волоконных лазеров. Однако они предлагают только узкую рабочую полосу пропускания, требуют дорогостоящего изготовления и упаковки, а скорость релаксации ограничивается пикосекундными временными масштабами (если не используются дорогостоящие методы постобработки) [103]. Эти ограничения стимулируют исследования новых материалов для

применения в сфере НП. Особый интерес представляют наноматериалы, где уменьшенная размерность приводит к сильному квантовому ограничению, новым физическим явлениям и замечательным оптоэлектронным свойствам [111,112]. Хотя можно утверждать, что в ранних докладах о насыщающемся поглощении с использованием цветных стеклянных фильтров использовались наноматериалы, поскольку стекла были легированы полупроводниковыми нанокристаллами (нульмерными квантовыми точками (КТ)), такими как селенид кадмия [105], для изменения их цвета. В 1997 году КТ были специально разработаны для генерации импульсов. После этой демонстрации область НП приобрела популярность, поскольку одномерные углеродные нанотрубки (УНТ) и двумерный графен стали перспективными материалами, демонстрирующими зависящее от интенсивности время поглощения и субпикосекундное время релаксации. Эффективные материалы - НП обладают сильными потерями, зависящими от интенсивности, которые можно описать двухуровневой моделью:

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_{sat}}{1+I/I_{sat}} + \alpha_{non-sat} \quad (1)$$

где α_{sat} - глубина модуляции (насыщаемые потери), $\alpha_{non-sat}$ - ненасыщаемые потери, а I_{sat} - интенсивность насыщения (необходимая интенсивность для уменьшения поглощения на $0,5\alpha_{sat}$).

Во многих исследованиях измерялось нелинейное поглощение многослойных материалов (например, с использованием Z-сканирования и сбалансированных двухдетекторных установок) [112]. Впервые насыщающееся поглощение было обнаружено с использованием многослойных дисперсий MoS_2 , содержащих в основном 6–7-слойные чешуйки: при интенсивном возбуждении 800 нм пропускание образца увеличилось на 75%, показывая более сильный нелинейный отклик, чем у графена. Было также показано, что время внутризонной релаксации составляет ~ 30 фс, что подтверждает, что многослойный MoS_2 может вести себя как сверхбыстрый насыщающийся

поглотитель. Эти жидкие дисперсии были непрактичными для применения в волоконных лазерах, но стимулировали дальнейшие нелинейные исследования совместимых с волокном схем интеграции.

Особое внимание привлекли многослойные композиты ДХПМ-полимер. С использованием MoS_2 такие устройства были изготовлены и охарактеризованы на ~ 1 мкм [113], $\sim 1,5$ мкм [113-127] и ~ 2 мкм [128] (что соответствует полосам усиления для основных активных ионов, используемых в волоконных лазерах: иттербии (Yb), эрбии (Er) и тулии (Tm), а также о широком диапазоне свойств НП. Сообщалось о значительных потерях от $\sim 1\%$ [119] до $\sim 11\%$ [116] при интенсивности насыщения, варьирующейся от ~ 1 МВт/см² до 130 МВт/см² [121]. Тем не менее, постоянное беспокойство вызывают высокие ненасыщаемые потери, которые демонстрируют НП на сегодняшний день (часто $> 10\%$) [109]. Хотя высокое усиление волоконных лазеров часто допускает такие потери, желательно уменьшить это значение, чтобы повысить эффективность устройства и эксплуатационные характеристики импульсных волоконных лазеров. Сильное насыщающееся поглощение также наблюдалось в других устройствах на основе MoS_2 , таких как наконечники волокна с покрытием из MoS_2 , где глубина модуляции достигает 35% и интенсивность насыщения составляет 0,35 МВт/см² хотя это сопровождалось очень высокими ненасыщаемыми потерями $\sim 35\%$ [113,114].

Небольшое, но растущее число исследований позволило получить и охарактеризовать НП с использованием других материалов, включая WS_2 [121,129-133], MoSe_2 [121,134,135] и WSe_2 [121] в которых сообщалось об аналогичных оптических свойствах MoS_2 , включая значения глубины модуляции и интенсивности насыщения. Линейный профиль поглощения выявляет характерные экситонные особенности, которые являются хорошо известной характеристикой и могут использоваться для идентификации таких материалов. Поглощение относительно ровное, но конечное во всем ближнем инфракрасном диапазоне.

Из-за различий в процедурах изготовления и концентраций наночастиц в устройствах НП, о которых сообщается на сегодняшний день, трудно напрямую сравнивать характеристики с литературными значениями; тем не менее, недавнее сравнительное исследование в контролируемых условиях производства, показало, что их MoSe_2 НП обладает более высокой глубиной модуляции (6,7%) по сравнению с MoS_2 (2,2%), WS_2 (2,5%) и WSe_2 (3,0%), в дополнение к более низким ненасыщаемым потерям [121]. Необходимы дальнейшие исследования для критической оценки многих появляющихся НП с волоконным лазером.

Удивительно, но многие из имеющихся на сегодняшний день отчетов о наблюдении насыщаемого поглощения в многослойных ДХПМ были продемонстрированы в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн, что соответствует энергии фотонов меньше, чем ожидаемая ширина запрещенной зоны материала для большинства ДХПМ. В идеальном кристаллическом полупроводнике падающие фотоны с энергией ниже ширины запрещенной зоны не будут поглощаться. Однако для объяснения этого явления были предложены кристаллографические дефекты, включая края и вакансии.

Большой объем работ, сообщающих о НП, основанных на чешуйках ДХПМ, размер чешуек часто находится в субволновом масштабе, и как таковые их нельзя рассматривать как бесконечные кристаллические структуры. Нарушенная симметрия на краях атомных плоскостей и связи атомов М и Х на краях могут изменять электронную структуру, приводя к созданию краевых состояний в запрещенной зоне. Учитывая большое отношение края к площади поверхности наночастиц вклад краев является значительным, что подтверждается измерениями субзонного поглощения с помощью спектроскопии фототермического отклонения [136]. Совсем недавно роль дефектов в ДХПМ была подтверждена теоретическими исследованиями зонной структуры, показавшими, что края приводят к конечной локальной плотности состояний в запрещенной зоне кристаллов MoS_2 [137]. Поглощение фотонов с субзонной энергией, таким образом, разрешается электронными переходами из

валентной зоны в эти срединно-запрещенные состояния, которые могут быть насыщены при высокой интенсивности блокированием Паули [111].

Распределение краевых состояний в запрещенной зоне могло бы объяснить недавние экспериментальные отчеты [137] о широкополосном насыщающемся поглощении, хотя не ожидается, что плотность состояний будет постоянной во всей запрещенной зоне. Дефекты могут также объяснить наблюдения НП при энергиях фотонов в субзоне в чешуйках ДХПМ, выращенных с использованием химического парофазного осаждения ХПФО [113], однако роль краёв может быть менее значительной из-за, как правило, больших размеров чешуек. Другие кристаллографические дефекты, такие как вакансии и границы зерен, могут вносить вклад в субзонное поглощение, что подтверждается численным моделированием как в MoS_2 [137,138], так и в WS_2 [132].

Нелинейные оптические явления за пределами НП также наблюдались в двумерных ДХПМ. Действительно, для многих исследований нелинейного поглощения на материалах ДХПМ эффект не был монотонным.

При высокой интенсивности материал демонстрировал увеличение поглощения с увеличением интенсивности (т.е. обратное насыщаемое поглощение, РНП или оптическое ограничение) [112,121,133,135,139]. Этот эффект РНП был приписан двухфотонное поглощение (ДФП), при котором при интенсивном освещении два фотона могут передавать свою энергию для возбуждения одного электрона через запрещенную зону, что объясняет, почему этот эффект наблюдался для возбуждения длины волн, соответствующие энергии фотонов меньше ширины запрещенной зоны материала, но больше половины энергии запрещенной зоны. Для НП в волоконных лазерах этот переход от НП к РНП может влиять на импульс внутри резонатора и на переход между режимами модуляции добротности и синхронизации мод.

Исследования также продемонстрировали зависимость нелинейности от размеров чешуек. Если энергия падающего фотона находится между шириной запрещенной зоны объёмного кристалла и шириной запрещенной зоны для монослоя для данного ДХПМ толщина чешуйки будет определять, проявляет ли

образец поведение НП или РНП, поскольку количество слоев определяет энергию запрещенной зоны. Сравнивая хлопья размером > 100 нм с поперечным размером ~ 50 нм (постоянной толщины), показали, что поглощение в возбужденном состоянии происходит в более мелких хлопьях. Они предположили, что большее количество краевых состояний существует в запрещенной зоне для меньших чешуек, которые были закалены при высокой интенсивности падающего излучения. Отношение края к площади поверхности также приписывают насыщающемуся поглощению в субзонной области. Кроме того, было показано, что тепловые эффекты при возбуждении оптическими импульсами наносекундной или большей длительности могут приводить к эффектам, включая образование микропузырьков, которые вызывают нелинейное рассеяние. Нелинейное рассеяние проявляется как оптическое ограничение, подобное РНП [112,139].

1.3. Топологические изоляторы и Bi_2Te_3 .

В 1982 году концепции топологического описания были использованы Таулессом и его коллегами для объяснения квантования проводимости Холла в двумерных электронных газах, что привело к ключевой характеристике, известной как число Таулесса-Комото-Найтингейла-Ниджса). Под сильное внешнее магнитное поле, индуцируются квантование на уровне Ландау и квантовый эффект Холла (КЭХ), которые проявляются исчезающей продольной проводимостью, но отличной от нуля квантованной проводимостью Холла, что приводит к интригующему состоянию изолирующего объема, но металлического края. Амплитуда квантованной проводимости Холла выражена в единицах e^2/h и, как установлено, относится к числу, которое топологически инвариантно до тех пор, пока объемная запрещенная зона остается открытой, что отражает топологическую природу, т.е. проводимость Холла квантуется при постоянных значениях. В результате состояние металлической кромки устойчиво к слабому беспорядку, такому как немагнитные дефекты. Эти новаторские открытия ввели

новые физические принципы и заложили прочную основу для понимания нового типа топологически управляемых фазовых переходов в двумерных материалах.

Квантование на уровне Ландау могут быть достигнуты только в сильных магнитных полях, и это строгое условие, достижимое в специально оборудованных лабораторных условиях, накладывает серьезные ограничения на практическое применение устройств. Возможной альтернативой является поиск материалов с собственными сильными магнитными полями для индуцирования КЭХ. В 1988 году Холдейн теоретически предложил игрушечную модель в двумерной системе сотовой решетки в переменном магнитном поле с нулевым суммарным потоком. В то время эта модель рассматривалась как чисто теоретическое упражнение для концептуальной демонстрации без жизнеспособного пути к практической реализации. Существовало по крайней мере два серьезных препятствия. Одним из них является трудность создания требуемого переменного магнитного поля внутри материала, а другим является общепринятая нестабильность любого дальнего порядка в двумерных материалах, обусловленная длинноволновыми флуктуациями.

В последние десятилетия значительные достижения в области синтеза и характеристики двумерных материалов проложили путь для новых исследований, ведущих к открытию топологических состояний, которые подтверждают и расширяют область понимания новых физических явлений в этом увлекательном классе материалов.

Успешное изготовление графена, представляющего собой одноатомный слой ячеистой углеродной решетки, обеспечило идеальную платформу для демонстрации и изучения теоретической модели Холдейна, а это также вселило надежду на достижение КЭХ в двумерных материалах. Внутреннюю спин–орбитальную связь (СОС) в графене можно рассматривать как переменный магнитный поток, введенный в модель Холдейна, что делает графен первой реальной материальной системой, которая может реализовать теоретически предложенное новое топологическое состояние. Было обнаружено, что СОС открывает небольшую объемную щель в точке Дирака в электронной зонной

структуре графена, переводя систему из полуметалла без зазоров в состояние с зазором. Это состояние обладает электронной структурой с граничными состояниями без зазоров, которые распространяются вразрез на границах с противоположными спинами (рисунок 3), что приводит к нулевой проводимости Холла по заряду, но отличной от нуля квантовой проводимости Холла по спину. Это новое явление характеризуется топологическим порядком. Такое состояние металлического края со спиновой спиралью внутри объемной щели устойчиво к слабому беспорядку из-за защиты симметрии обращения времени. Все рассеяния электронов немагнитными примесями запрещены, что приводит к образованию краевых каналов переноса без рассеяния.

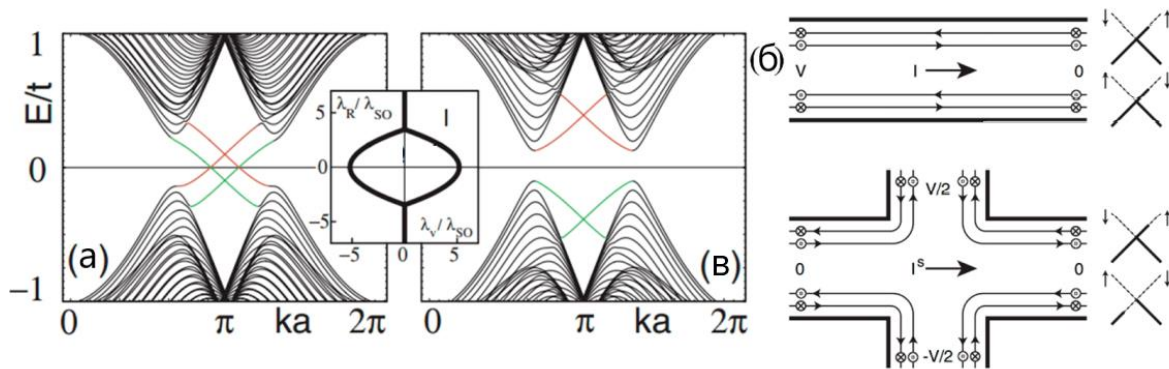


Рисунок 3. Энергетические полосы для одномерной зигзагообразной графеновой полосы в (а) фазе КЭХ $\lambda_v = 0,1t$ и (б) изолирующей фазе $\lambda_v = 0,4t$. В обоих случаях $\lambda_{SO} = 0,06t$ и $\lambda_R = 0,05t$. Граничные состояния на заданном пересечении ребер при $ka = \pi$. На вставке показана фазовая диаграмма в зависимости от λ_v и λ_R для $0 < \lambda_{SO} < t$. (с) Принципиальные схемы, показывающие геометрию измерений с двумя и четырьмя выводами.

Такие изоляторы, приводимые в действие топологическими фазовыми переходами, описываемыми механизмом Холдейна, называются топологическими изоляторами (ТИ). Графен - первый предсказанный ТИ, обладающий КЭХ, однако этот интригующий эффект ускользнул от прямого экспериментального обнаружения, поскольку объемная энергетическая щель графена чрезвычайно мала из-за его слабой СОС. Поэтому значительное увеличение эффекта СОС имеет решающее значение для фундаментальных исследований и потенциального применения изоляторов на основе графена.

М. (Γ), четность полосы в точке 0 для четырех материалов Sb_2Te_3 , Sb_2Se_3 , Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 .

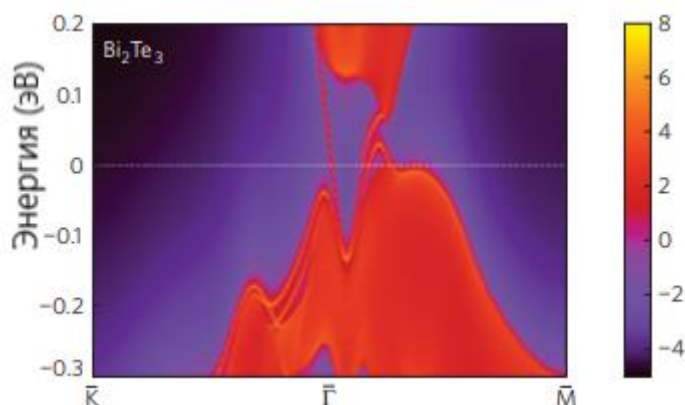


Рисунок 5. Поверхностные состояния зависимость энергии и импульса плотности поверхностных состояний для Bi_2Te_3 на плоскости $[111]$. Здесь более теплые цвета представляют более высокие значения локальной плотности состояний. Красные области указывают на объемные энергетические полосы, а синие области указывают на объемные энергетические промежутки. Поверхностные состояния можно четко увидеть вокруг точки 0 в виде красных линий, расходящихся в объемном зазоре Bi_2Te_3 .

1.4. Методы исследования нелинейных свойств в тонкоплёночных материалах.

Насыщаемое поглощение - это непараметрический нелинейно-оптический процесс, при котором поглощение оптической среды уменьшается с увеличением потока накачки сверх порогового значения. Это явление широко используется при генерации ультракоротких импульсов, когда непрерывная генерация лазера превращается в последовательность импульсов с высокой пиковой мощностью.

Эффективный насыщаемый поглощающий материал должен отвечать нескольким требованиям, таким как большая оптическая нелинейность, высокая глубина модуляции, низкие ненасыщаемые потери, широкое спектральное окно и высокий оптический порог повреждения. На рисунке 6 показаны фотовозбуждение, релаксация носителей, различные нелинейные поглощения и процессы смешения волн в графеноподобных материалах. Носители могут претерпевать межзонные переходы (Рисунок 6а) из валентной зоны в зону

проводимости путем резонансного возбуждения. Фотовозбужденные носители распадаются через несколько внутризонных и межзонных релаксаций и каналов электронно-дырочной рекомбинации (Рисунок 6б). Дальнейшее увеличение интенсивности входного излучения приводит к увеличению носителей, накопленных в зоне проводимости, и препятствует дальнейшему возбуждению носителей, так называемому Феномен блокировки Паули. Из-за блокировки Паули, при дальнейшем увеличении потока накачки коэффициент пропускания увеличивается, что приводит к эффекту насыщаемого поглощения (Рисунок 6в).

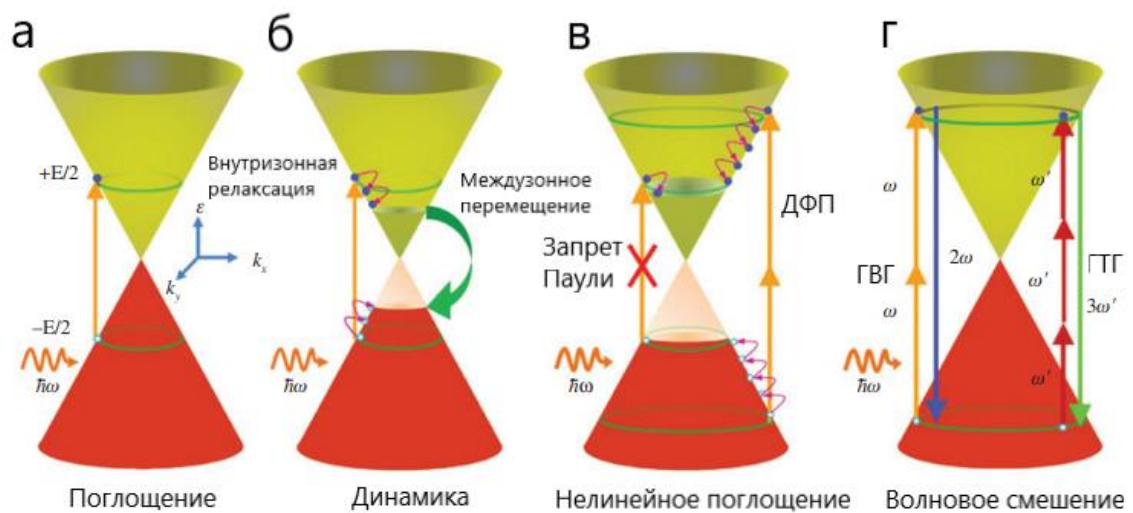


Рисунок 6. Описание уровня энергии для различных процессов в поглотителе. (а) Схема процесса фотовозбуждения, ответственного за поглощение света в графене. Стрелка указывает на оптический межзонный переход. (б) Релаксационная динамика фотогенерированных носителей. (в) Блокирование Паули. (г) Генерация гармоник (слева) и (справа) процесс в графене.

Z-скан - это чувствительный и простой экспериментальный метод, широко используемый для измерения третьего и более высоких порядков (нечетных) нелинейно-оптических процессов, такие как нелинейное поглощение [мнимая часть $\chi(3)$], нелинейное преломление [действительная часть $\chi(3)$] и термически индуцированная оптическая нелинейность образца. Это удобная альтернатива, который использовался в основном для измерения оптической нелинейности третьего порядка оптических материалов.

В дополнение к нелинейным оптическим константам, он также может обеспечить характерные особенности нелинейных взаимодействий. Основным принципом, используемым в методе Z-сканирования, является пространственное искажение проходящего луча (как по амплитуде, так и по фазе) на выходе образца. Он был изобретен в 1990 году Шейк-Бахаэ и др., и в соответствующей схеме образец возбуждался пучком с различной интенсивностью накачки и собирал проходящий свет от образца (Рисунок 6а). Проходящий свет от образца собирали в двух различных режимах, а именно в Z-сканировании с открытой апертурой и закрытой апертурой. При Z-сканировании с открытой диафрагмой весь свет был собран с помощью двойной выпуклой линзы и контролировал искажение интенсивности передаваемого луча. В Z-сканировании с закрытой апертурой небольшая апертура размещается перед детектором и обеспечивает фазовое искажение проходящего луча. Измерения проводились при сканировании (направление z) образца в фокальной плоскости объектива. Отношение измерений сигналов к опорным фотодиодам дает нелинейный профиль пропускания образца в зависимости от z . Далее полученные данные были проанализированы с целью количественно охарактеризовать нелинейно-оптические характеристики образца.

В исходную установку Z-скан были внесены многочисленные изменения для различных приложений. На рисунке 6б приведены профили Z-сканирования 17-слойного графена с химическим осаждением из паровой фазы, с красным для закрытой апертуры, зеленым для открытой апертуры и синим для коэффициента красной кривой, деленного на зеленую кривую. Кривая Z-сканирования с открытой диафрагмой показывает пик в фокусе, что соответствует насыщаемому поглощению, тогда как профиль закрытой апертуры/открытой апертуры (синий) показывает впадину, за которой следует пик, указывающий на наличие процессов самофокусировки в образце.

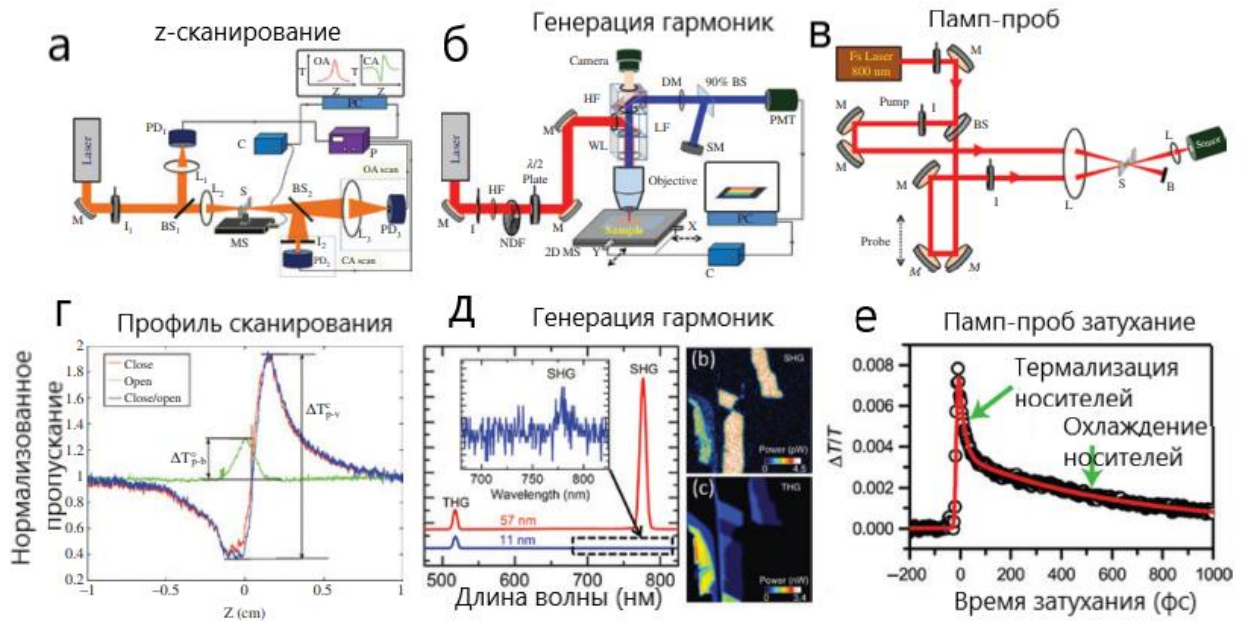


Рисунок 7 - Настройки для нелинейно-оптических измерений. (А–С) Оптические схемы типичных методов Z-сканирования, ГГ и др. (D) Типичные профили Z-сканирования с открытой апертурой и закрытой апертурой. ((E) Спектры излучения ГГ (ГВГ и ГТГ) и изображения пространственного отображения 2Д-пленок, полученные с помощью установки НГ. (F) Динамическая кривая фотовозбужденного носителя, измеренная с использованием метода РР.

1.5. Эванесцентное поле моды световода.

Оптическое волокно состоит из сердцевины и оболочки с различными показателями преломления. Показатель преломления сердцевины (n_{core}) выше, чем показатель преломления оболочки (n_{clad}). Закон Снеллиуса может описать распространение света в оптических волокнах по принципу полного внутреннего отражения. В оптических волокнах полное внутреннее отражение возникает, когда свет падает от сердцевины к оболочке под углом падения (θ_i), большим, чем критический угол (θ_c), который можно рассчитать по следующему уравнению;

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_{\text{clad}}}{n_{\text{core}}}\right) \quad (2)$$

Поскольку свет полностью отражается внутри сердцевины, никакое электромагнитное поле не распространяется по оболочке. Тем не менее, электромагнитное поле фактически проникает на небольшое расстояние в среду

с более низким показателем преломления, распространяясь параллельно границе раздела сердцевина-оболочка и экспоненциально затухая с расстоянием от границы раздела (Рисунок 8). Физическое объяснение этого явления заключается в том, что при применении уравнений Максвелла к границе раздела двух диэлектриков тангенциальные компоненты как электрического, так и магнитного полей должно быть непрерывным по всей границе раздела, то есть поле в менее плотной среде не может внезапно стать нулевым на границе раздела, и небольшая часть света проникает в отражающую среду. Это граничное условие может быть выполнено только в том случае, если электромагнитное поле пересекает границу раздела, создавая так называемую эванесцентную волну. Глубина проникновения (d_p) этой волны является ключевым параметром для целей зондирования. Это расстояние от границы раздела, на котором амплитуда электрического поля уменьшается в коэффициент, равный $1/e$, и, следуя аппроксимация геометрической оптики, она может быть выражена следующим уравнением:

$$d_p = \frac{\lambda_0}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{n_{core} \sin^2(\theta_i) - n_{clad}^2}} \quad (3)$$

где λ_0 - длина волны излучения. Глубина проникновения эванесцентного или затухающего поля варьируется от 50 нм до 1000 нм в зависимости от длины волны, показателей преломления и угла падения.

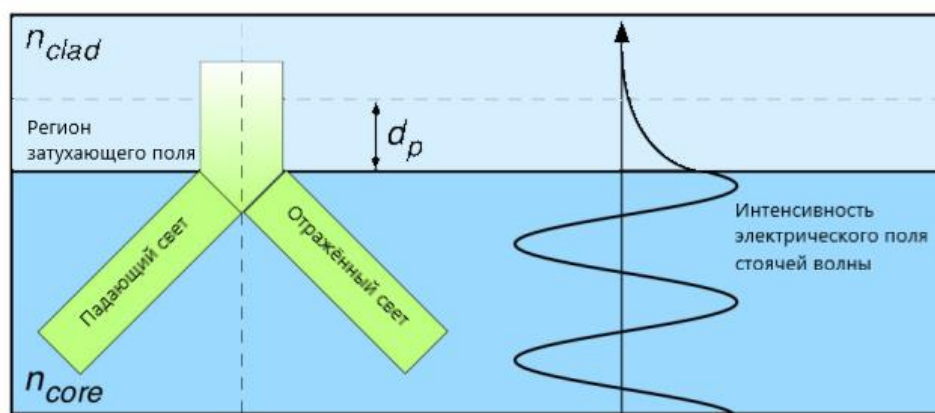


Рисунок 8. Затухающее поле на границе раздела сердцевина/оболочка оптического волокна.

Большинство волоконных рефрактометров и модуляторов основаны на взаимодействиях с эванесцентным полем. Однако изначально волокна были предназначены для оптической связи. Типичное одномодовое оптическое волокно имеет диаметр сердцевины от 8 до 10,5 мкм, диаметр оболочки 125 мкм, и свет распространяется только в сердцевине. Следовательно, глубина проникновения намного меньше толщины оболочки, и практически отсутствует взаимодействие между оптическим сигналом и внешней средой.

Как правило, эванесцентное поле может быть открыто путем частичного или полного удаления оболочки оптического волокна. Это может быть сделано с помощью химического травления, температурного сужения или боковой полировки. В качестве альтернативы можно использовать специальные инструменты, способные передавать энергию из световедущей сердцевины в оболочку. Примером таких устройств являются наклонные волоконные решетки. В таких случаях оптическое излучение может взаимодействовать с внешней средой благодаря эванесцентному полю, формируемому на границе раздела оболочка/внешняя среда. В этом случае глубина проникновения определяется:

$$d_p(m) = \frac{\lambda_0}{2\pi * n_{clad}} \frac{1}{\sqrt{\sin^2(\theta_{(m)}) - \sin^2(\theta'_c)}} \quad (4)$$

где $\theta_{(m)}$ - угол падения геометрического луча, связанного с m -м режимом оболочки, а θ'_c - критический угол на границе раздела между оболочкой волокна и внешней средой. Важно отметить, что (d_p) изменяется в зависимости от сопряженной оболочки, а также от внешнего показателя преломления. Зависимость (d_p) от внешнего показателя преломления неявно содержится в θ'_c , который может быть выражен как:

$$\theta'_c = \arcsin\left(\frac{n_{ext}}{n_{clad}}\right) \quad (5)$$

ГЛАВА 2

Утонение кварцевых световодов

В данном разделе будет описана методика прецизионного химического травления кварцевого одномодового волокна. Определены оптические характеристики получаемых образцов и описан механизм возникновения потерь при уменьшении диаметра волокна в локальной цилиндрической области.

2.1. Введение

Для увеличения взаимодействия эванесцентного поля с внешней средой необходимо уменьшить наружный диаметр волокна. Это может быть сделано с помощью боковой полировки, термического растягивания волокна и прецизионного химического травления оболочки. Полировка волокон применяется в основном в случае использования света с постоянной поляризацией. Его основным недостатком является малая площадь взаимодействия пленки с полем моды.

При использовании метода термического растягивания пропорции волокна сохраняются, но геометрия световедущей сердцевины нарушается. Кроме того, этот способ требует дорогостоящего оборудования для воспроизводимого производства тейперов (утонченных участков волокна) с низкими потерями. Использование химического травления позволяет сохранить диаметр сердцевины, его проще реализовать и не требуется специального дорогостоящего оборудования. Его главным недостатком является использование плавиковой кислоты, пары которой очень опасны для здоровья человека.

2.2. Методика химического утонения кварцевого стекла.

Известны два подхода к получению тейперов химическим травлением. В первом подходе используется раствор плавиковой кислоты. Метод перемещения микрокапель HF из основного объема травителя под действием сил поверхностного натяжения приводит к образованию гладких тейперов и, как следствие, низким потерям при конусности малого диаметра, вплоть до 1 мкм. Высокая токсичность плавиковой кислоты является серьезным ограничением

использования этого метода. Опасные уровни концентрации кислоты не имеют заметного запаха. Кроме того, в при таком подходе трудно решить проблему небольшой длины протравленного волокна.

Второй подход связан с использованием малотоксичного раствора NH_4F – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O . Длина области травления ограничена небольшой фторопластовой ванной. Отсутствие перемещения раствора вдоль оси волокна должно приводить к острым конусам и, как следствие, к высоким потерям в тейперах малого диаметра, которые в первую очередь необходимы для изготовления пассивных модуляторов добротности для импульсных волоконных лазеров.

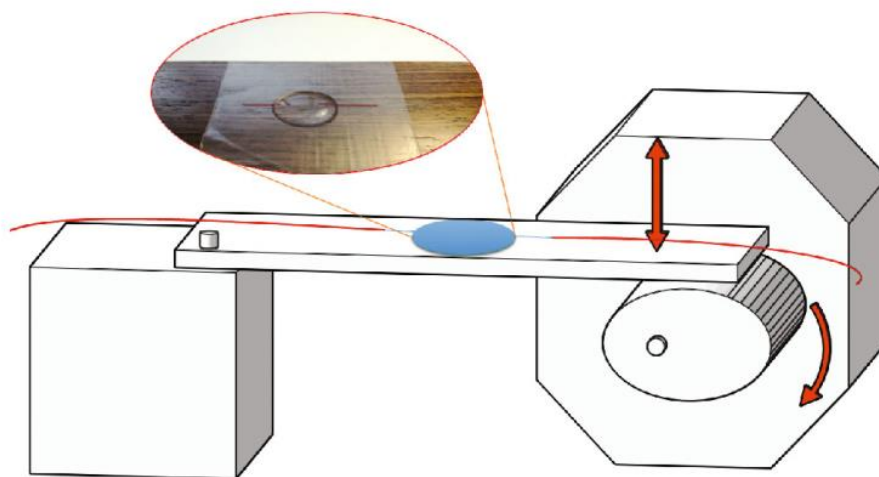


Рисунок 9. Принципиальная схема установки для травления волокон. На вставке показан моментальный снимок участка планки с пулом раствора при травлении одного волокна на первом этапе.

Длина тейперов регулируется размером удаляемого участка полимера, защищающего волокно. На первом этапе травления до 10 волокон одновременно закрепляются на планке фторопластовой лентой и заливают таким объемом раствора, чтобы он покрывал оголенные сегменты с большим запасом. После утончения волокон до диаметра ~ 50 мкм первая стадия травления завершается. Далее полимерная оболочка снимается на длину 7 см с обеих сторон и каждое волокно прикрепляется по одному к гидрофобной планке. Тейпер заливают раствором диаметром ~ 20 мм и, изменяя знак наклона планки с эксцентриком,

который закреплен на оси двигателя, лужа раствора перемещается на расстояние ± 2 мм от центра тейпера.

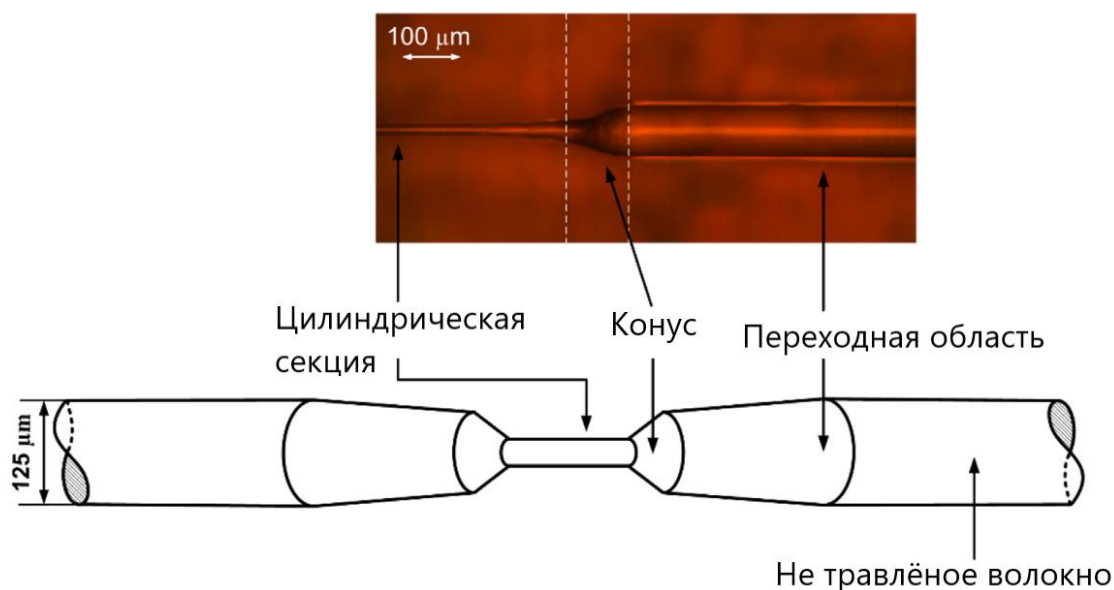


Рисунок 10. Схематическое изображение вытравленного участка оптического волокна. Вставка – фотография конической части.

За счет перемещения раствора, осуществляется плавный переход от цилиндрической части тейпера к основному диаметру волокна. На заключительном этапе формирования тейпера его диаметр неоднократно измеряется на оптическом микроскопе, для чего волокно освобождается от раствора и тщательно промывается бидистиллированной водой.

По завершению процесса травления производился замер окончательного диаметра тейпера, и под микроскопом оценивались оптическое качество цилиндрической поверхности и адиабатичность конусов. Пропускание утонённого волокна в диапазоне длин волн 1150 – 1650 нм определялось с помощью волоконного спектрометра NIRQuest – 512 фирмы OceanOptics. Источником излучения служила галогенная лампа накаливания с волоконным выходом LS – 1 также от OceanOptics.

В таблице 1 сведены результаты определения оптических потерь на длине волны 1.56 мкм в серии тейперов различной длины и диаметром от 5.7 мкм до 24.1 мкм. В тейперах диаметром выше 11 мкм потери оказались ниже порога их

обнаружения, равного 0.1 дБ. В тейперах меньшего диаметра потери существенны, в тейпере № 18 диаметром 5.7 мкм они равняются 1.9 дБ.

Таблица. 1 «Серые» потери реализованных тейперов на длине волны 1.56 мкм.

Тейпер, №	Длина, мм	Диаметр, мкм	Потери, дБ
1	4.1	24.1	< 0.1
2	12	20.4	< 0.1
3	5.0	15.5	< 0.1
4	8.2	12.7	< 0.1
5	5.4	11.2	< 0.1
6	4.5	10.9	0.15
7	6.1	10.4	< 0.1
8	8.1	10.0	0.35
9	~3.0	9.7	0.4
10	9.1	9.5	0.55
11	9.0	9.5	0.7
12	2.6	9.1	0.4
13	2.4	8.4	0.85
14	9.5	7.3	1.5
15	2.3	7.3	0.5
16	3.0	6.8	1.3
17	2.0	6.4	0.7
18	8.7	5.7	1.9

Рассмотрим причины возникновения оптические потерь в тейперах диаметром менее 10 мкм. Изготовленный тейпер схематично можно разбить на несколько частей (Рисунок 10). Из-за процедурной специфики многоэтапного процесса травления с каждой стороны от цилиндрической области тейпера есть две области градиентного уменьшения диаметра: переходная область с 125 до ~ 50 мкм и далее конус до цилиндрической части. Неоднородности на поверхности конической части является одной из главных причин потерь, поскольку именно здесь расположена граница, за которой крылья исчезающего поля моды начинают высвечиваться в окружающую среду.

Очевидно, что на вывод излучения оказывают влияние гофрированная поверхность, неоднородность диаметра цилиндрической части, отсутствие плавности и симметрии в конусной части. В этом случае, на первом этапе

изготовления тейперов, конуса формируются в основном под полимерной оболочкой, где ограничено движение пузырьков газа образующихся в процессе травления. В результате задержки травления на пути их движения вдоль поверхности конуса образуются выступы. Движение раствора травителя в схеме с покачивающейся платформой (Рисунок 9) позволило ускорить удаление пузырьков из-под оболочки и улучшить оптическое качество конусов. Следует отметить, что поверхность заметно сглаживается на втором этапе травления после удаления полимерной оболочки, поэтому первый этап травления заканчивали при относительно больших диаметрах тейперов 50-60 мкм, когда уже определена их конечная длина. С другой стороны, на втором этапе травления за конусами в местах смещения лужицы раствора на волокне образуется панцирные участки (типа апельсиновой корки) протяженностью около 0.2 см.

Раствор травителя с течением времени увеличивает скорость уменьшения диаметра из-за ускорения отвода продуктов травления. Причём начальная скорость и дальнейшее её изменение зависит от температуры окружающей среды. Зависимость скорости травления от времени от момента намешивания раствора показана на рисунке 11.

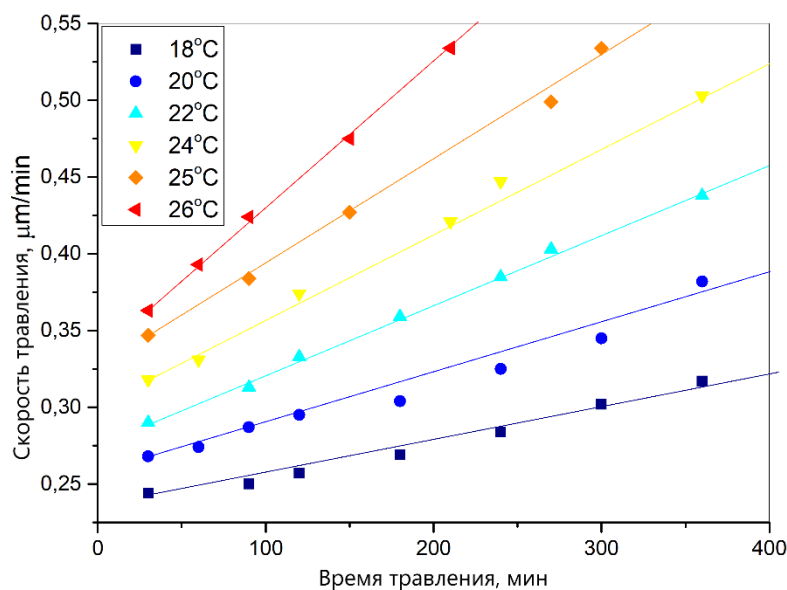


Рисунок 11. Зависимость скорости травления от времени от момента намешивания раствора.

2.3. Возникающие потери в процессе травления.

После фиксирования уровня потерь в интересующем нас спектральном диапазоне, один конец волокна приваривался к волоконному выходу рефлектометра OBR Model 4400 от LUNA Тес. работающего в диапазоне длин волн 1530-1570 нм, а второй конец помещался в иммерсионную жидкость с показателем преломления близким к кварцу ($\sim 1,46$). Измерения на рефлектометре позволяли определять с точностью порядка 10 мкм положение, а также величину потерь в утонённом волокне.

Для определения порога и пространственного положения источников потерь на рефлектометре проведено сканирование образца № 19 длиной 4.1 мм при последовательном уменьшении диаметра тейпера показали. Пороговый диаметр, после которого следует резкое увеличение потерь составил около 11.4 мкм (Рисунок 12).

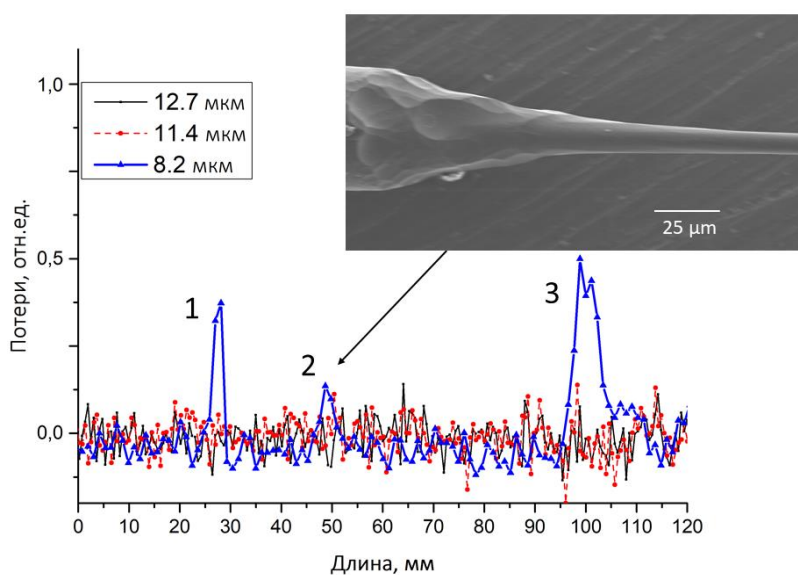


Рисунок 12. Зависимость величины потерь в волокне от места на тейпере.

На вставке Рисунка 12 представлено электронное изображение тейпера, на котором хорошо видны выступы и канавки, образовавшиеся на его поверхности вследствие неоднородной скорости травления в пространстве под защитной оболочкой. На рефлектометрической кривой для тейпера диаметром 8.2 мкм стрелкой обозначен всплеск потерь на конусе – пик «2». Пик «1» соответствует по положению панцирной поверхности, образовавшейся на границе раствор-

воздух, а пик «3» находится в месте окончания оголённой части волокна, а его высокая интенсивность свидетельствует о том, что здесь существенная часть излучения, распространяющегося в оболочке, выводится в окружающую среду. Замеры диаметра цилиндрической части этого тейпера показали, что разброс значений (0.1 мкм) не превышает точность его измерения на оптическом микроскопе.

Специально был подготовлен тейпер длиной 11.1 мм с плавной 2-х микронной неоднородностью диаметра цилиндрической части при среднем его значении 8.1 мкм. Он не представлен в таблице 1, а результаты его исследования на рефлектометре приведены на Рисунке 13.

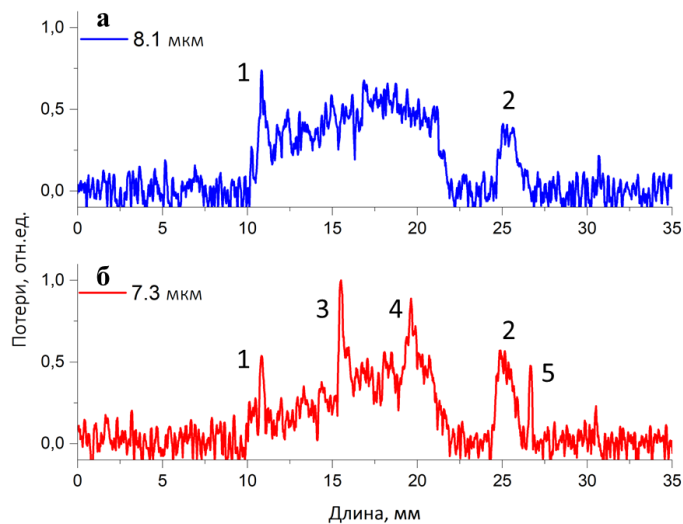


Рисунок 13. Зависимость величины и положения потерь в неоднородном тейпере при среднем диаметре: а) – 8.1 мкм, б – 7.3 мкм.

Пик под номером «1» на обоих графиках, как и в прошлом случае, следствие высвечивания на конусе, а пик «2» (Рисунок 13а и 13б) соответствует дефекту поверхности, образовавшемуся на границе лужицы травителя. При дальнейшем уменьшении диаметра перетяжки возникший пик «5» (Рисунок 13б) следствие увеличения размера этого дефекта. В данном случае по всей длине тейпера (11.1 мм) наблюдается высокий уровень высвечивания, особенно после достижения сердцевины. Пики «3» и «4» на рисунке 13б, вызваны неоднородностями на конусах тейпера.

На рисунке 14 показана картина возникновения потерь при травлении в реальном времени сегмента волокна.

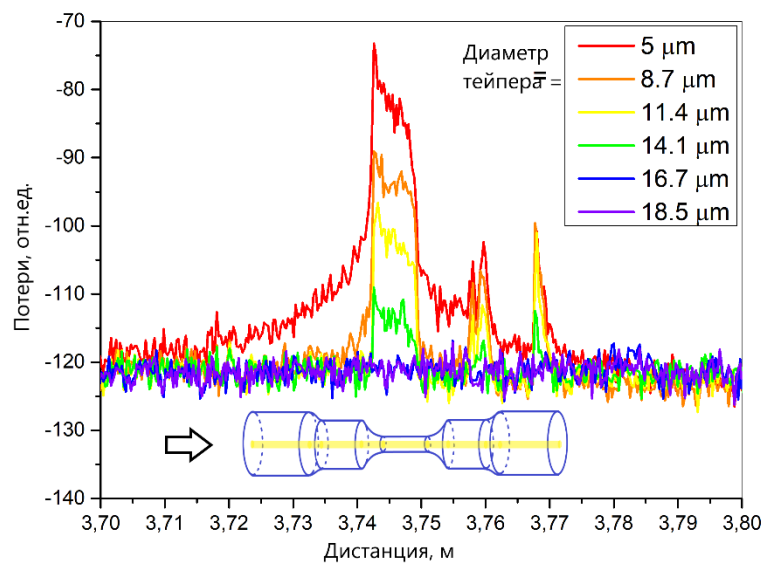


Рисунок 14. Зависимость величины потерь в волокне от диаметра тейпера.

При достижении диаметра около 14 мкм наблюдается увеличение пика в области тейпера, однако более интенсивное высвечивание связано с тем фактом, что утоняемая часть находится в среде с оптической плотностью большей чем воздух – в травителе. На воздухе, предельный диаметр после которого наблюдается рост потерь равняется 11.5 микрон.

2.4. Выводы.

Демонстрируется способ формирования цилиндрических утонённых секций (тейперов) методом безопасного химического травления волоконных световодов для применений в сенсорике и лазерной технике [A1]. Разработанная методика обладает очевидной простотой реализации, по сравнению с аналогами и низкой токсичностью применяемых реагентов. Измерения показали, что в тейперах с диаметром цилиндрической области более 11 мкм потери не превосходят 0.1 дБ. Увеличение потерь в волоконных тейперах происходит при уменьшении их диаметра и достигают величины 2 дБ при его значении 5.7 мкм. На рефлектометре определено пространственное положение источников потерь в спектральном диапазоне 1530-1570 нм, которые возникают в местах с

поверхностными дефектами травления, главным образом на конусах тейпера и границах лужицы травителя с атмосферой. В большинстве опытов наблюдалось отсутствие потерь в цилиндрической области тейпера.

ГЛАВА 3.

Синтез тонкоплёночных покрытий на боковую поверхность кварцевого оптического волокна.

Далее демонстрируется метод нанесения тонкоплёночных покрытий на поверхность подготовленных утонённых волокон при помощи химического парофазного осаждения из металлоорганических соединений.

3.1. Методика химического парофазного осаждения из металлоорганических соединений.

В методе химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений (MOCVD) газы-реагенты объединяются при повышенных температурах в реакторе, вызывая химическое взаимодействие, что приводит к осаждению материалов на подложку.

Реактор представляет собой камеру, изготовленную из материала, не вступающего в реакцию с используемыми химическими веществами. Также он должен выдерживать высокие температуры. Эта камера состоит из стенок реактора, вкладыша, блоков ввода газа и блоков контроля температуры. Обычно стенки реактора изготавливают из нержавеющей стали или кварца. Керамические или специальные стекла, например, кварцевые, часто используются в качестве прослойки в камере реактора между стенкой реактора и токоприемником. Для предотвращения перегрева охлаждающая вода должна протекать по каналам в стенках реактора. Подложка находится на токоприемнике, который находится при контролируемой температуре. Подложка изготавливается из материала, стойкого к температуре и применяемым металлоорганическим соединениям, чаще всего его вытравливают

из графита. Для выращивания нитридов и родственных материалов необходимо специальное покрытие, обычно из нитрида кремния или карбида тантала, на графитовом токоприемнике для предотвращения коррозии газообразным аммиаком (NH_3).

Одним из типов реакторов, используемых для проведения MOCVD, является реактор с холодными стенками. В реакторе с холодными стенками подложка поддерживается пьедесталом, который также действует как токоприемник. Пьедестал/токоприемник является основным источником тепловой энергии в реакционной камере. Нагревается только токоприемник, поэтому газы не вступают в реакцию до того, как достигнут горячей поверхности пластины. Подставка/токоприемник изготовлена из материала, поглощающего излучение, такого как углерод. Напротив, стенки реакционной камеры в реакторе с холодными стенками обычно изготавливаются из кварца, который в значительной степени прозрачен для электромагнитного излучения. Однако стенки реакционной камеры в реакторе с холодными стенками могут косвенно нагреваться за счет тепла, исходящего от горячего пьедестала/токоприемника, но они будут оставаться более холодными, чем пьедестал/токоприемник и подложка, которую поддерживает пьедестал/токоприемник.

3.2. Синтез покрытий на боковую поверхность кварцевого стекла с обратной связью в реальном времени.

Монолитные кристаллические пленки теллурида висмута могут быть нанесены на поверхность различных диэлектриков, включая диоксид кремния, с помощью металлоорганического химического осаждения из паровой фазы (MOCVD), хотя и не сразу, а скорее после нанесения буферного слоя, такого как ZnTe , в качестве примера. Важность буферного слоя заключается в пассивации оборванных химических связей на поверхности подложки, блокирующих осаждение пленки Bi_2Te_3 , которая кристаллизуется в виде нанометровых слоёв Te-Bi-Te-Bi-Te со слабой связью ван-дер-Ваальса между соседними слоями.

Для получения тейперов покрытых пленкой, обеспечивающих желаемое значение пропускания в пределах необходимой полосы спектра, важно иметь возможность прямого мониторинга спектров пропускания во время процесса осаждения пленки.

Покрывание тейпера тонкоплёночным материалом проводилось в два этапа. На первом этапе отрезок одномодового кремнеземного волокна длиной 3-10 мм освобождался от полимерного защитного покрытия и устанавливался в ванну с травителем. Скорость травления при температуре 30 °С составляла 0,5 мкм/мин. Мы регулярно вынимали конус из ванны, чтобы посмотреть диаметр, и останавливали процесс травления, как только был достигнут желаемый диаметр (10-20 мкм). Затем зачищался отрезок волокна защитного покрытия длиной примерно 150 мм, предварительно вытравив коническую часть в центре. Затем волокно размещалось вдоль оси внутри трубчатого реактора MOCVD, герметично запечатав его, оставив снаружи волоконные хвосты для ввода и вывода света, чтобы "в реальном времени" записывать спектры пропускания, как это схематично показано на Рисунке 15.

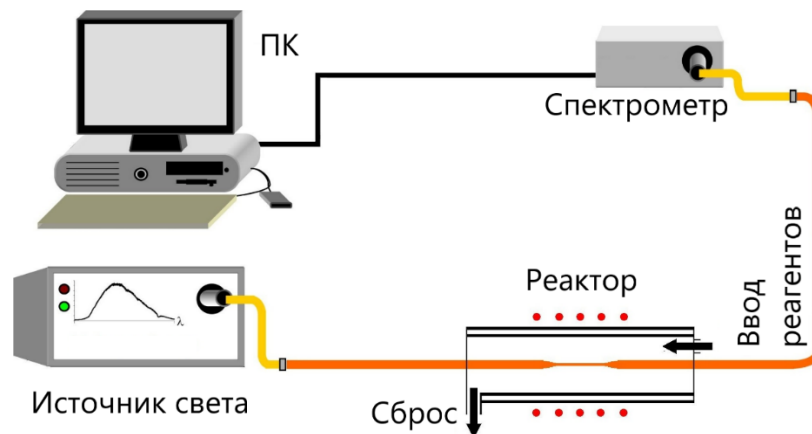


Рисунок 15. Схема измерения спектров пропускания при покрытии поверхности конического волокна гетероструктурой $ZnTe/Bi_2Te_3$.

Во время нанесения пленки спектры проходящего через конус света регистрировались в диапазоне длин волн 1-1,6 мкм через равные промежутки времени с помощью спектрометра NIRQUEST-512, управляемого с помощью программного обеспечения OceanOpticsView. Во время этих экспериментов источником света служила галогенная лампа. Коэффициент пропускания

определялся на основе нормализации спектра пропускающего света к спектру, записанному с помощью конусности без покрытия (до любого нанесения пленки). Пленки ZnTe и Bi_2Te_3 были сформированы на поверхности конического участка кварцевого волокна, подвергнутого воздействию потока водорода, несущего пары металлоорганических соединений цинка, висмута и теллура (ZnEt_2 , BiMe_3 , Et_2Te) при температурах 400-430°C. Сначала был нанесен буферный слой ZnTe, который позже привел к гомогенному росту однородной кристаллической пленки Bi_2Te_3 на поверхности тейпера. Чтобы определить толщину покрытия, нанесли царапину. С помощью записи профиля царапин определялась толщина нанесенного слоя с точностью 10-15%. Использовали полученные таким образом значения толщины для последующей имитационной оценке структуры модового поля тейпера и пропускания.

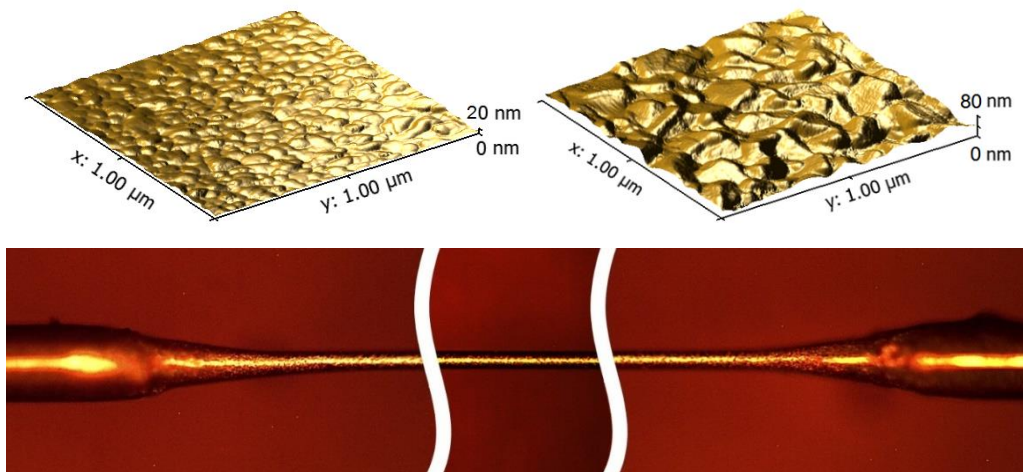


Рисунок 16. Атомно-силовая микрофотография (АСМ) -фотография поверхности нанесённых буферных слоев ZnTe (верхние вставки) и увеличенный вид волоконного тейпера, покрытого гетероструктурой ZnTe/ Bi_2Te_3 .

Верхние вставки на рисунок 16 иллюстрируют изображения поверхности при атомно-силовой микроскопии (АСМ) отложений ZnTe толщиной 35 нм (слева) и 260 нм (справа). Среднеквадратичная (среднеквадратичная) шероховатость этих покрытий на площади 1 $\mu\text{м}^2$ составляет 2,5 нм и 11,5 нм соответственно. Увеличенный вид тейпера, покрытого гетероструктурой ZnTe (16нм)/ Bi_2Te_3 (260нм), показан в нижней части рисунок 16. Среднеквадратичная шероховатость этой гетероструктуры, оцененная по изображению АСМ,

составляет около 31,6 нм. Согласно энергодисперсионному рентгеновскому анализу, состав внешнего слоя соответствует стехиометрии Bi_2Te_3 . Фотографирование поверхности волокна с покрытием методом АСМ и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) вблизи конического сечения показало множество кристаллов с гексагональной огранкой.

3.3. Пассивация кварцевой поверхности.

Нанесение пленки с более высоким показателем преломления на поверхность конического волокна приводит к существенному изменению спектра пропускания даже в случае небольшого коэффициента поглощения пленки, как в случае ZnTe . В качестве примера, на рисунке 17 показаны изменения в пропускании утонённого сегмента волокна в зависимости от толщины буферного слоя ZnTe , зарегистрированные во время эксперимента на трех разных длинах волн.

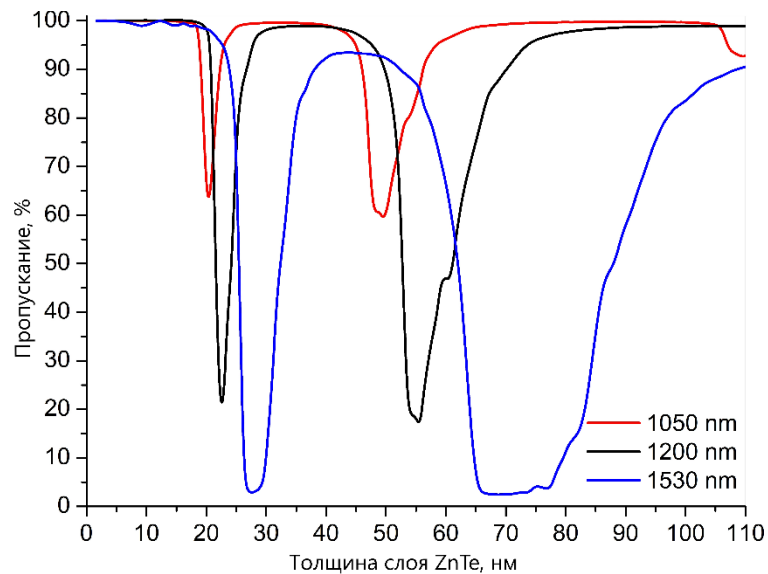


Рисунок 17. Зависимости оптического пропускания конуса на трех различных длинах волн от толщины нанесенного слоя ZnTe .

Эти изменения вызваны возбуждением резонанса затухающей моды (РЗМ) в тейпере, покрытом пленкой, имеющей действительную часть показателя преломления, большую по сравнению с объемным кварцем. Возбуждение РЗМ происходит через эванесцентное поле фундаментальной моды, распространяющееся по волокну. Спектральное положение и глубина РЗМ

зависят от комплексного показателя преломления и толщины пленки, а также от оптических констант окружающей среды.

При вычислении характеристик таких оптических волноводов основной проблемой является большая разница между толщиной сердцевины, оболочки и нанесенной пленки. Это приводит к невозможности применения стандартных методов конечных разностей или конечных элементов для расчета модовых полей этих волноводов. Эту проблему можно преодолеть, заменив слои толщиной в нанометр поверхностями с определенными граничными условиями, такими как поверхностный импеданс, или применив простые аналитические выражения для полей в однородных слоях, соединяющих их на границе. При вычислениях использовался простой метод, который при заданной комплексной электрической и магнитной проницаемости слоев позволяет определять параметры любого модового поля в волокне с произвольно заданной точностью. Последовательно был протестирован метод расчёта и применён к задачам, которые уже были решены с помощью альтернативных методов вычислений [140].

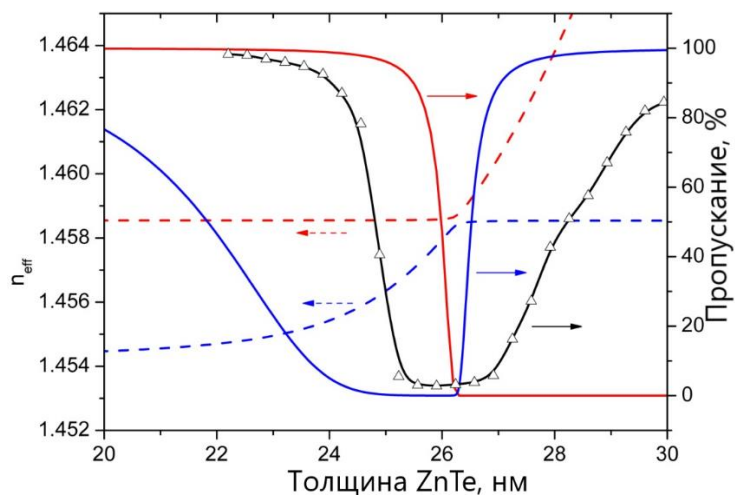


Рисунок 18. Изменения коэффициента пропускания (вычисленный - сплошные линии; измеренный - точечный график) и действительной части эффективного показателя преломления (только вычисленный, пунктирные линии) при покрытии пленкой ZnTe сужающегося участка волокна в диапазоне толщин пленки, соответствующих возбуждению РЗМ.

На рисунке 18 показаны зависимости эффективного показателя преломления и коэффициента пропускания, рассчитанные для конического участка волокна, вытравленного до диаметра 17,3 мкм по толщине пленки,

покрытой ZnTe, для длины волны света, поступающего в волокно, 1530 нм. Установлено, что показатель преломления n для ZnTe равным 2,723, что соотносится с значениями указанными в литературе для объемных образцов. Однако использование этого значения индекса в расчетах приводит к смещению первого провала спектра пропускания в область пленки ZnTe толщиной приблизительно 35-40 нм. Чтобы лучше соответствовать экспериментальному значению толщины пленки, пришлось увеличить показатель преломления. В ходе расчетов был установлен коэффициент экстинкции равным 0,005, а длину утонённого участка волокна - 7 мм.

Как показано на рисунке 18, при толщине пленки ZnTe около 26,3 нм коэффициент пропускания уменьшается до нуля как для основного, так и для первого порядков резонансов. Кроме того, оба этих режима имеют практически идентичные эффективные показатели преломления и диаграммы направленности в поперечном сечении конической секции волокна. С увеличением толщины пленки эффективный показатель преломления (замедление волны) основной моды резко возрастает и становится полностью затухающим и замещается первой модой покрытия. Более того, его эффективный показатель преломления и распределение поля практически совпадают с экстраполяцией основной моды при отсутствии демпфирования. Именно эта мода возбуждается в сужающемся участке через основную однородную часть одномодового волокна, что, по-видимому, является механизмом, создающим провалы в спектре пропускания.

На рисунке 18 также показано изменение коэффициента пропускания измеренного тейпера, наблюдаемое в диапазоне толщин 22-30 нм в пленке покрытия ZnTe. Однонаправленные (слева) и двунаправленные (справа) распределения квадрата модуля электрического поля, соответствующие основной моде в критической точке при толщине покрывающей пленки, равной 26,3 нм. При такой толщине слоя покрытия ZnTe обе моды имеют практически одинаковое распределение поля и очень похожие эффективные показатели преломления (фазовые скорости) и, как следствие, сильно связаны. Очевидно,

что, независимо от малой толщины, слой ZnTe может вызывать значительное увеличение электрического поля вблизи поверхности конуса, делая коэффициент пропускания более чувствительным к изменениям показателя преломления окружающей среды.

3.4. Импульсный режим генерации волоконного лазера с тонкоплёночным модулятором добротности.

Рисунок 19 иллюстрируют изменения коэффициентов пропускания для двух тейперов, покрытых буферными слоями ZnTe разной толщины, при нанесении пленки Bi_2Te_3 сверху.

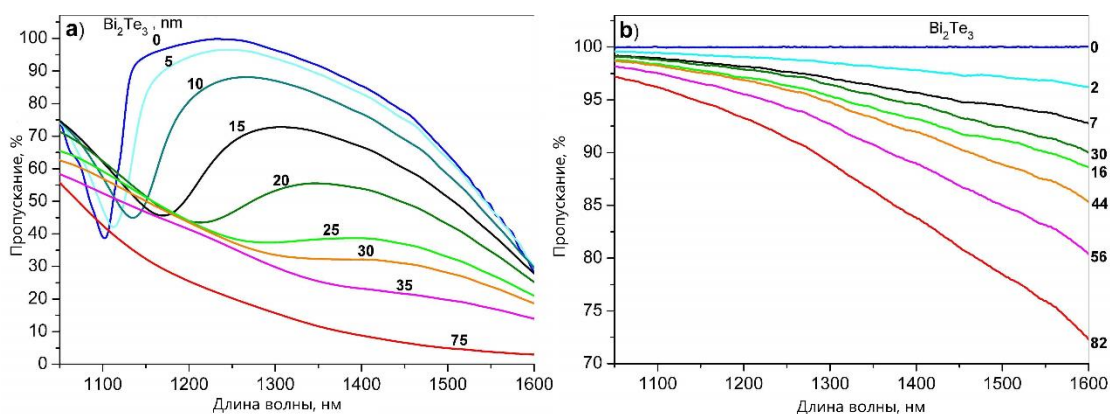


Рисунок 19. Изменение пропускания конусов волокон, покрытых (а) толстыми (60 нм) и (б) тонкими (~ 1 нм) буферными слоями ZnTe при последующем нанесении пленки Bi_2Te_3 .

Как показано на рисунке 19а, когда покрытие Bi_2Te_3 является тонким, потеря света происходит главным образом в довольно толстом слое ZnTe из-за эффекта резонансной связи между основной и оболочечной модами, описанными выше, независимо от малого коэффициента поглощения ZnTe. С увеличением толщины пленки покрытия Bi_2Te_3 резонансная связь, возникшая между вышеупомянутыми модами, прекращается, и в тейпере остается только одна мода, несущая заметную часть электрического поля в сильно поглощающем слое Bi_2Te_3 . В случае более тонкого буферного слоя ZnTe слабые резонансы наблюдаются в пределах толщины покрытия Bi_2Te_3 25-27 нм (рисунок 19б).

Например, коэффициент пропускания при толщине слоя Bi_2Te_3 30 нм больше, чем при 16 нм во всей исследуемой области спектра.

Изготовленные тейперы вваривались в кольцо резонатора лазера, схематично представленного на Рисунке 20. Спектр генерации лазера с поглотителем показан на Рисунке 20б, нормирован на максимум сигнала и выражен в единицах dBm. Для накачки использовался лазерный диод с длиной волны генерации 975 нм и мощностью до 300 мВт. Диапазон мощностей накачки, дающих стабильную генерацию лазера в экспериментах, составлял от 26 мВт до 120 мВт. В качестве активной среды в данной кольцевой лазерной схеме использовалось волокно, легированное ионами эрбия, специально изготовленное для этих экспериментов. Длина отрезка активного волокна составила 120 см, коэффициент поглощения на длине волны 975 нм - 23 дБ/км, а полная длина кольцевого резонатора составляла 8 м.

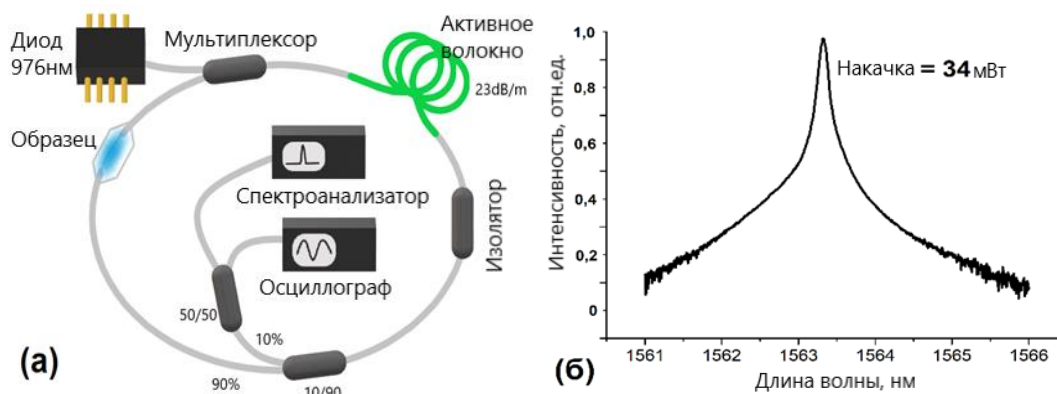


Рисунок 20. (а) схема эрбиевого волоконного лазера, используемого в экспериментах, (б) спектр генерации лазера с осаджённой на тейпере с пленкой.

При применении поглотителя на основе Bi_2Te_3 непрерывная генерация лазера начиналась при мощности накачки 26 мВт, а импульсный режим наблюдался в диапазоне мощностей накачки от 34 мВт до 73 мВт. С течением времени порог генерации лазера в непрерывном режиме возрастал до 50 мВт, а эффект пассивной модуляции добротности пропал во всём диапазоне мощностей накачки.

Режим генерации лазера с тейпером, покрытым пленкой, осадженной методом МOCVD, иллюстрирует Рисунок 21. Порог непрерывной генерации для

этого лазера составил 30 мВт. В промежутке между 34 мВт и 40 мВт появляются килогерцовые импульсы, свидетельствующие о работе лазера в импульсном режиме и работе осаждённого слоя насыщающегося поглотителя. Импульсы полученные во втором эксперименте показаны на Рисунке 21.

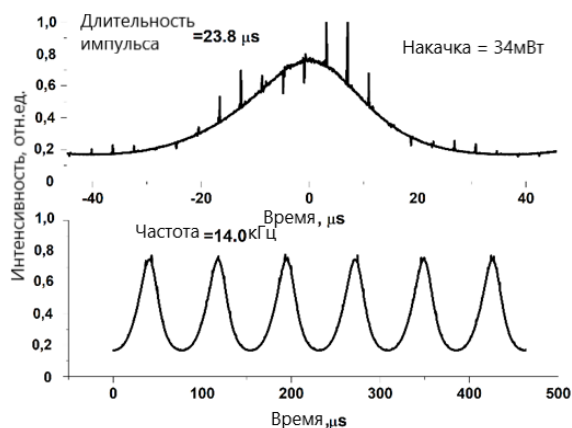


Рисунок 21. Режим импульсной генерации и форма одиночного импульса в схеме лазера со слоем насыщающегося поглотителя, осаждённым на тейпере методом MOCVD.

3.5. Выводы.

Экспериментальные и теоретические результаты, показывают, что в волоконных тейперах, покрытых ультратонкими (толщиной <100 нм) пленками с достаточно высоким показателем преломления, при определенных условиях может возникать резонансная связь между основной модой с оптическим полем, расположенным в основном в световодной сердцевине, и оболочкой режим с полем, сфокусированным в основном на границе с пленкой покрытия [A2]. Как показывают измерения коэффициента потерь, в пределах толщины ZnTe 25,5–26,5 нм упомянутая выше связь мод приводит к возбуждению исключительно режима покрытия с такой чрезвычайно высокой концентрацией оптического поля в покрывающей пленке, что практически вся световая мощность рассеивается в пленке, независимо от ее сверхмалой толщины и низкого уровня поглощения [A3, A4].

При помощи кольцевой схемы эрбиевого волоконного лазера проведено экспериментальное сравнение двух методов изготовления покрытия волоконного тейпера насыщающимся поглотителем на основе теллурида

висмута. Лучшие и более стабильные результаты показали модуляторы добротности с плёночной гетероструктурой $\text{ZnTe}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$, нанесенной методом MOCVD [A4, A5].

Экспериментально определен максимальный (10,5 мкм) диаметр для тейпера на волокне, при котором, нелинейное поглощение осаждённой пленки теллурида висмута переводит эрбиевый волоконный лазер в режим генерации с модуляцией добротности [A6, A7]. Полученные данные позволяют в дальнейшем оптимизировать методику изготовления пассивных волоконных модуляторов добротности тейперного типа для работы в различных схемах импульсных волоконных лазеров [A8, A9, A10].

ГЛАВА 4

Эффект связанных волноводов с осаждённым покрытием

4.1. Феномен резонанса затухающей моды

Часть энергии, распространяющейся за пределами сердцевины оптического волокна, называется эванесцентным полем. Размер этого поля, зависит от соотношений показателей преломления оболочки и сердцевины, а также их толщин. При локальном уменьшении размера светотражающей оболочки существенная часть энергии выходит за пределы световода, что облегчает взаимодействие с распространяющимся по сердцевине светом. Величина рассеяния выходящего излучения из утонённой секции волокна зависит от показателя преломления окружающей среды и влияет на общий уровень «серых потерь» в оптическом тракте. Если на боковую поверхность утонённого на некоторой длине волокна (тейпера) нанести оптически прозрачный материал, то под влиянием фундаментальной моды световода в покрывающем слое будут возбуждаться собственные моды планарного световода. Благодаря эффекту связи мод часть энергии из сердцевины будет передаваться в покрывающую плёнку и рассеиваться. На практике это выглядит в виде провала в спектре пропускания на некотором интервале длин волн с чётко определяющимся экстремумом (резонансом). Положение и глубина резонанса

зависит от показателей преломления слоёв световода, окружающей среды, а также материала покрытия и его толщины. Следовательно, изменение показателя преломления среды в которую помещено утонённое волокно с покрытием приведёт к эквивалентному изменению спектрального положения резонанса. На этом принципе основаны волоконные сенсоры, регистрирующие изменение показателя преломления различных сред, а значит состава, влажности, температуры и так далее. Это явление в литературе широко известно, как резонанс затухающей моды (LMR).

4.2. Характеристики покрытий необходимые для существования резонанса

Для формирования резонанса необходимо чтобы покрытие, нанесённое на волоконный световод, удовлетворяло некоторым требованиям. Действительная часть показателя преломления этого покрытия должна быть больше того же параметра для диэлектрического волновода и окружающей среды. Так же действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости материала покрытия должна превышать её мнимую часть по абсолютной величине. В случае положительной диэлектрической проницаемости эффект будет называться – LMR (РЗМ), а отрицательной – поверхностным плазмонным резонансом (ППР). Чем больше величина показателя преломления, тем выше чувствительность резонанса к изменению оптической плотности внешней среды.

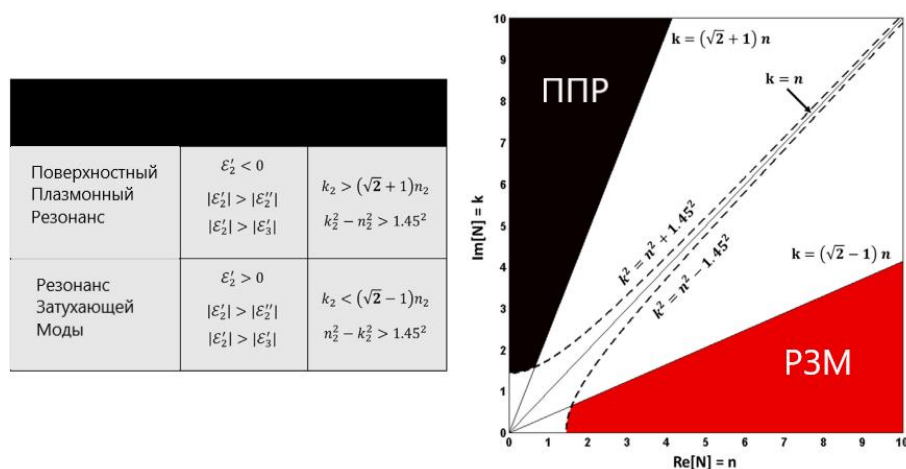


Рисунок 22. (Слева) Генерация LMR(РЗМ) и ППР с оптической призмой с нанопокрывтием и оптическим волокном Д-образной формы с нанопокрывтием. (Справа) Условия для генерации РЗМ и ППР в обеих конфигурациях.

Применяемых для сенсорики оптически прозрачных материалов существенно больше и у них разнообразнее характеристики, влияющие на параметры резонанса. Некоторые материалы активнее взаимодействуют с определёнными исследуемыми средами благодаря своим абсорбционным свойствам или химической стойкости. Помимо области применения, важнейшим критерием является показатель качества конечного сенсора, который зависит от величины чувствительности и ширины резонанса. На эти параметры влияют состав покрытия, его стехиометрия и оптическое качество поверхности. Часто используемые в волоконных рефрактометрах оксиды различных материалов как правило обладают относительно низким показателем преломления. Кроме того, в процессах синтеза тонкоплёночных оксидов на поверхности кварцевого стекла возможно образование промежуточных соединений разной стехиометрии. Всё это негативно скажется на воспроизводимости параметров сенсоров. Следовательно, в качестве покрытия лучше выбирать материал с высоким показателем преломления и повторяемостью стехиометрии от процесса к процессу.

4.3. Влияние условий осаждения на конечную форму резонанса

Среди оптически прозрачных сред теллурид цинка ($ZnTe$) имеет высокий показатель преломления и может быть легко химически удалён без повреждения кварцевого световода. Более того, при соблюдении необходимых условий может образоваться только соединение со стехиометрией $ZnTe$. Возможность без разрушения волокна удалить нанесённую плёнку, позволяет исследовать синтезированные при разных условиях покрытия используя один и тот же тейпер в качестве основы. Как упоминалось ранее, на РЗМ влияют оптические константы покрывающего материала, которые можно в некотором интервале контролировать. В уже показавшей свою эффективность технологии химического парофазного осаждения из металлоорганических соединений (MOCVD), можно получать плёнки $ZnTe$ с разной кристалличностью меняя температуру или соотношение реагентов.

Волокно, с утонённой секцией, размещалось в специальном трубчатом кварцевом реакторе с внутренним диаметром 5 мм и герметизировалось с обоих концов. Процесс нанесения покрытий методом МOCVD проводили при атмосферном давлении водорода с точкой росы более $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Осаждение осуществляли в цилиндрической резистивной печи при температурах от 230 до $320\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве исходных реагентов использовали диэтилцинк (ZnEt_2) и диэтилтеллурид (Et_2Te). Они находились в контейнерах из нержавеющей стали и термостатировались при 15 и $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно. Используемые в работе электронные регуляторы расхода газа и тепловые датчики концентрации позволяли прецизионно изменять соотношение масс реагентов в процессах осаждения. Расход водорода через испаритель с ZnEt_2 был постоянен и составлял $7.5\text{ см}^3/\text{мин}$, в то время как поток водорода через испаритель с Et_2Te варьировали для достижения нужного соотношения $\text{Et}_2\text{Te}/\text{ZnEt}_2$. Линейную скорость водорода в реакторе поддерживали от 15 до 25 см/с . Печь нагревалась при помощи программного регулятора температуры с интервалом ЭДС на задающей платино-платинородиевой термопаре от $1.2 - 1.6\text{ мВ}$. Профиль распределения температуры внутри реактора в потоке водорода предварительно был определён с помощью аналогичной термопары перемещаемой вдоль оси реактора.

Во время процесса осаждения проводили *in-situ* контроль оптического пропускания волокна в диапазоне длин волн $900-1700\text{ нм}$. Схематически процесс нанесения покрытия с оптическим контролем пропускания показан на рисунке 23.

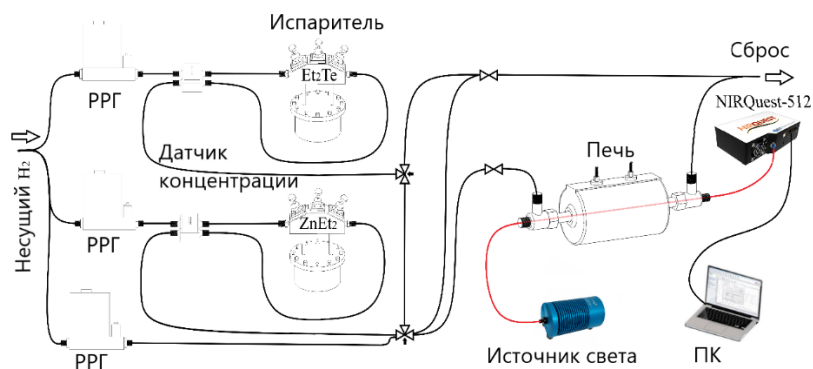


Рисунок 23. Схема нанесения покрытия ZnTe и контроля оптического пропускания.

Источником излучения служила галогеновая лампа HL-2000 (OceanOptics Inc., Rochester, NY, USA). Для контроля спектра пропускания использовали спектрометр NIRQuest-512, так же от OceanOptics.

После завершения процесса осаждения волокно с покрытием вынималось из реактора и выдерживалось на воздухе при комнатной температуре. Образцы сенсоров находились на воздухе порядка 12 часов перед их тестированием в водных растворах соли NaCl, концентрация которой варьировалась от 1 до 10 массовых процентов. Все покрытия ZnTe изучались на оптическом микроскопе на предмет оптического качества и шероховатости поверхности, наличия трещин, включений второй фазы (металлический Zn) и других дефектов. Фотографии волокон с покрытиями снимались цифровой камерой и в отдельных случаях на JSM-6480LV (Jeol Ltd., Tokyo, Japan). Элементный анализ для подтверждения стехиометрии покрытия проводился на РЭД спектрометре, встроенном в СЭМ.

Образцы подготовленные для измерения чувствительности предварительно, после выдержки на воздухе, заливались дистиллированной водой несколько раз до стабилизации положения резонанса. Для наилучшей повторяемости результатов в большинстве циклов измерений использовалась одна и та же волоконная заготовка с утонённой секцией. Это было возможно благодаря удалению изученного покрытия в смеси соляной кислоты (HCl) и перекиси водорода (H₂O₂). В этом же растворе, после каждого процесса осаждения отмывался кварцевый реактор.

Используемая в экспериментах цилиндрическая резистивная печь, внутри которой помещался кварцевый реактор с травлёным волокном, имеет некоторую область, в которой температурное поле максимально и относительно равномерно. На рисунке 24 показано распределение температуры вдоль оси внутри кварцевого реактора в зависимости от заданных значений на терморегуляторе.

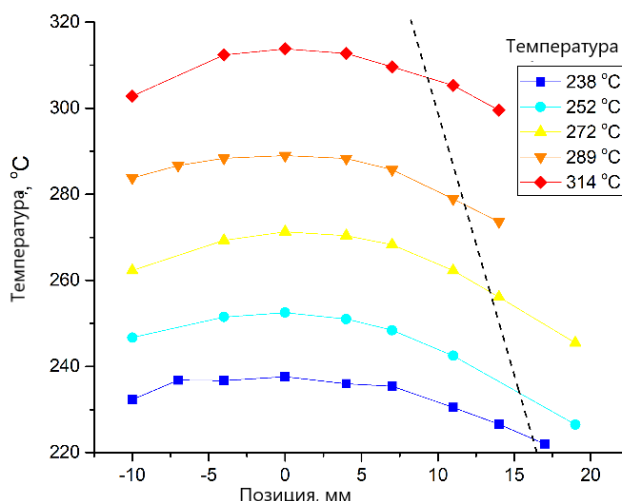


Рисунок 24. Градиент температурного поля в трубчатом кварцевом реакторе при разных заданиях на терморегуляторе и расположении центра зоны осаждения.

На графике за ноль обозначено положение центра печи, при этом отрицательные значения соответствуют смещению в сторону ввода реагентов. При калибровке в реактор подавался поток водорода с линейной скоростью 18 см/с. Как видно из представленного рисунка, зона вблизи центра печи длиной ~8 мм имеет разброс по температуре не более 2°C. После подачи реагентов в реактор определили центр зоны осаждения во всём температурном интервале. Пересекающая линия отображает расположение центра зоны осаждения, и смещена дальше по потоку, относительно максимальной температуры без реагентов. По предварительным экспериментам осаждения теллурида цинка нижней граничной температурой является 238°C ниже которой, реакция практически не происходит. При малых температурах наряду с реакцией образования ZnTe идёт параллельная реакция разложения ZnEt₂ до элементарного цинка, который осел в виде отдельных частиц на поверхности плёнки. При заданиях более 314°C получение однородных покрытий невозможно из-за имеющего место процесса разложения образовавшегося материала водородом. Совмещение центров зоны осаждения и температурного поля возможно несколькими методами, например, поднятием температуры, уменьшением скорости потока несущего газа-носителя, или увеличения

диаметра кварцевого реактора, что также уменьшает скорость. Поднятие температуры приведёт к изменению кристалличности покрытия и блокировки поверхности. Уменьшение скорости потока газа приведёт к существенному уменьшению длины зоны равномерного осаждения и невозможности получить на всей длине тейпера однородного покрытия.

В первой серии экспериментов исследовалось влияние положения тейпера относительно центра печи на качество LMR резонансов. Следует отметить, что при перемещении тейпера вдоль оси реактора одновременно происходит изменение температуры и соотношения концентраций взаимодействующих реагентов. Это приводит к разной скорости осаждения, а также к изменению оптического качества поверхности. В таблице 1 показаны данные по длительным процессам осаждения покрытий ZnTe при температуре в центре печи 272 °С. Процесс останавливали при достижении ТМ-составляющей РЗМ четвёртого порядка положения 1700 нм. Положение тейпера №1 длиной 2.0 мм и диаметром 25.5 мкм при этом менялось от 0 до (+20мм). При размещении образца до центра печи наблюдалось плохое оптическое качество поверхности из-за низкой однородности толщины покрытия. Стехиометричность всех осаждённых на поверхность кварцевого волокна плёнок ZnTe была подтверждена посредством анализа на ЕДС спектрометре. Зависимость полуширины резонанса от положения в реакторе показано на рисунке 25.

Таблица 1. Характеристики процессов осаждения ZnTe-покрытий и резонансов, основанных на них для разного положения тейпера в реакторе.

Положение центра тейпера относительно печи, мм	Время осаждения 4-х РЗМ, сек	ПШПВ 1 st ТМ, nm	ПШПВ 2 nd ТМ, nm	ПШПВ 3 rd ТМ, nm	ПШПВ 4 th ТМ, nm	Максимальная глубина резонанса, dB	Центр Осаждения на стенках реактора, мм
0	800	95.1	76.1	60.2	57.1	2.3	+15
+4	630	67.9	39.4	36.1	34.9	3.1	+15
+6	550	49.4	36.9	30.7	32.9	4.2	+15
+10	480	41.1	30.7	27.6	26.8	5.2	+14
+13	450	31.2	18.7	21.3	18.8	7.6	+14
+14	435	29.8	15.2	19.4	21.6	8.5	+14
+15	465	36.3	23.2	22.5	22.9	5.5	+14
+17	495	47.8	30	24.4	23.8	5.7	+14
+20	545	52.1	49.8	52.3	54.3	5.2	+14

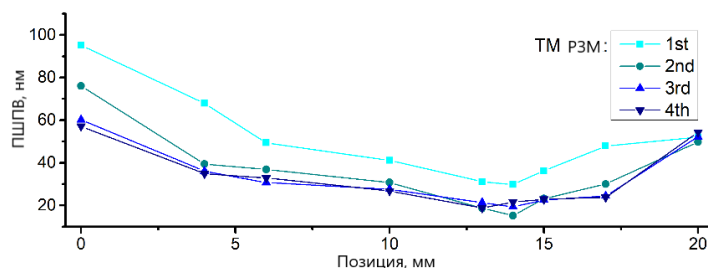


Рисунок 25. Зависимость ширины первых четырёх порядков резонансов на полувысоте для ТМ-составляющих LMR от положения в реакторе.

С точки зрения глубины резонансов в наблюдаемом диапазоне длин волн наилучшим месторасположением тейпера является позиция (+14мм), которая также совпадает с центром зоны осаждения. Этот центр определялся по интерференционной картине на стенке кварцевого реактора, после окончания эксперимента. В данной позиции зафиксировано минимальное время осаждения пленки с 4-мя порядками LMR. На рисунке 26 (слева) показана спектральная развёртка первых четырёх порядков резонанса для образцов, соответствующих положениям (0), (+14 мм) и (+20 мм). Соответствующее сечение на длине волны 1450 нм для этих образцов приведено справа для наглядности разницы формы резонансов первых 3х порядков.

Так как показатель качества сенсора зависит от его полуширины то, чем более глубокий и узкий резонанс, тем он более предпочтителен для практического использования. Изрезанность и размазанность формы провала, зависит от величины коэффициента экстинкции покрытия и оптического качества поверхности. По представленным группам резонансов видно, что наилучшей формой и глубиной обладают графики соответствующие положению (+14 мм).

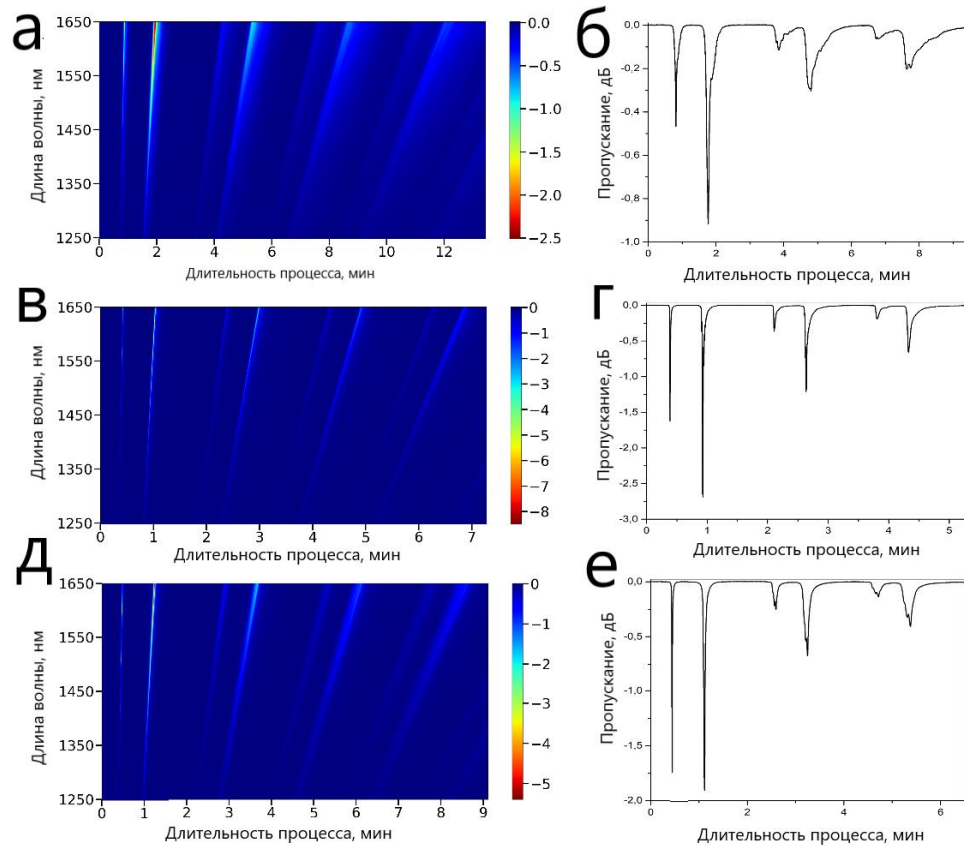


Рисунок 26. Спектральные развёртки (слева) пропускания тейпера и соответствующие им сечения (справа) в процессах осаждения ZnTe при различных положениях в реакторе: а,б – (0 мм), в,г – (+14 мм), д,е – (+20 мм).

Резонансы, полученные при расположении до зоны осаждения, имеют негладкий задний фронт, а при расположении за зоной – передний. В обоих случаях на форму влияет морфология поверхности и состав плёнки. В позиции (0 мм) осаждение происходит при избытке реагентов у поверхности в зоне высокой температуры. Из-за этого частично происходит реакция в газовой фазе и наблюдается пролёт молекул дальше по потоку и неравномерный рост плёнки по длине тейпера. В случае помещения за зоной осаждения наблюдается избыток цинка за счёт неполного его взаимодействия в зоне роста. Так как температура уже достаточно мала, по сравнению с центром печи, чистый цинк прилипает к поверхности в виде отдельных частиц, чем портит морфологию покрытия. Это приводит к ухудшению переднего фронта резонанса. Следовательно, наилучшие сенсоры получают на однородных по толщине плёнках по всей длине утонённой части. Сходная картина наблюдается при увеличении температуры осаждения до 314°C. Следует отметить, что всегда наилучшие характеристики

демонстрирует тейпер с нанесённой плёнкой в центре зоны осаждения или непосредственной близости от неё.

Следующая серия экспериментов на том же волоконном тейпере №1 произвели исследование зависимости формы резонансов от соотношения исходных реагентов в реакторе. При положении тейпера в центре печи при температуре 272°C изменяли отношение $\text{Et}_2\text{Te} / \text{ZnEt}_2$ в интервале от 1.1 до 2.4. На рисунке 27 продемонстрированы процессы осаждения при различных соотношениях реагентов.

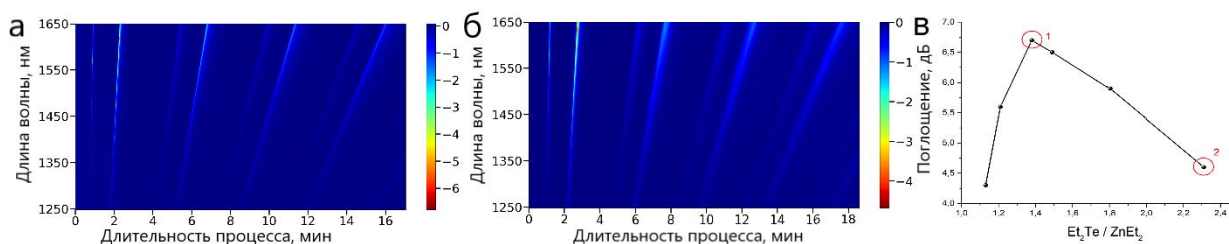


Рисунок 27. Спектральные развёртки пропускания тейпера в процессе осаждения при отношении $\text{Et}_2\text{Te}/\text{ZnEt}_2$ равных: а – 1.38, б – 2.31, с – максимальная глубина резонанса для всех проведённых экспериментов.

Из полученной зависимости (рисунок 27в) хорошо видно, что существует оптимальное соотношение реагентов вблизи значения 1.4, при котором резонансы наиболее чёткие и глубокие. В то же время при заметном превышении значения 1.5 форма начинает портиться. Использование значений более 2.4 приводит к прекращению роста плёнки из-за блокировки поверхности кварца диэтилтеллуридом. Гетерогенная реакция на поверхности световода не происходит из-за практически полного заполнения свободной поверхности молекулами Et_2Te .

Используя оптимальное соотношение $\text{Et}_2\text{Te}/\text{ZnEt}_2$ равное 1.45 при линейной скорости газа-носителя 18см/с изменяли температуру осаждения на в интервале от 272 до 305°C. По-прежнему использовался тейпер №1. При его положении внутри печи (+14 мм) в этом интервале температур центр зоны осаждения смещается на расстояние менее 5мм, и фактически, он находится в границах зоны равномерного осаждения. Отметим, что резонансы демонстрируют отсутствие какого-либо изменения в форме и глубине от

процесса к процессу, однако при этом время осаждения 4-х порядков LMR меняется от 300 сек до 120 сек с увеличением температуры. Сходная картина повторяется и при последовательном увеличении линейной скорости газа носителя от 16 см/с до 24 см/с. В этом интервале центр зоны осаждения смещался вперёд по направлению потока всего на 5 мм.

До тех пор, пока образец с травлёной секцией находится в непосредственной близости от центра зоны равномерного осаждения то никакого существенного изменения характеристик резонанса не наблюдается.

Из-за разности в коэффициентах температурного расширения между оптоволоконном и покрытием из теллурида цинка после осаждения большинство сенсоров содержат характерный дефект. Покрытие имеет эквидистантные по всей длине наклонные трещины под углом ($45^\circ - 60^\circ$) по отношению к оси волокна. Фотография подобных трещин показана на СЭМ-изображении на рисунке 28.

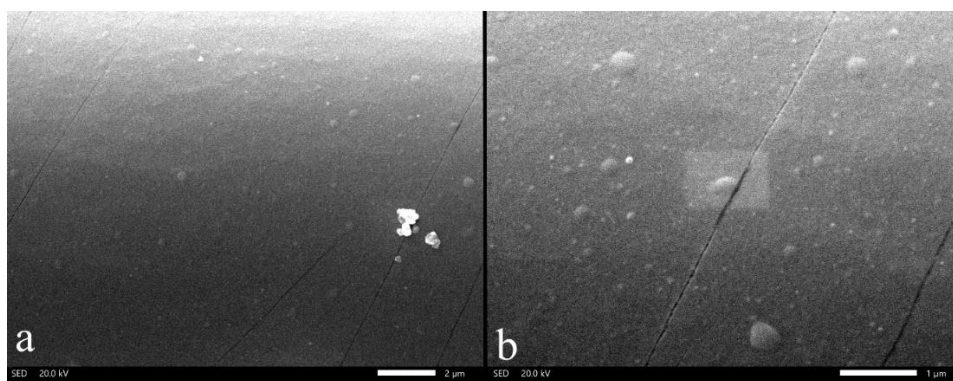


Рисунок 28. СЭМ-изображения тонкоплёночного покрытия ZnTe на поверхности волоконного световода: а – нерегулярные трещины, б – регулярные.

Иногда растрескивание хаотично и не имеет выраженного направления. При температурах осаждения более 272°C чаще наблюдаются регулярные, при температурах менее – не регулярные трещины. Связать это можно со степенью кристалличности покрытия, которая увеличивается с ростом температуры. Осаждённая при низких (около 238°C) температурах плёнка имеет большую эластичность вследствие большей аморфности и трескается на местах локальных изгибов в процессе извлечения образца из реактора. Стоит отдельно отметить,

что трещины возникают только на тех плёнках, толщина которых позволяет наблюдать в ближней ИК области ТМ-составляющую 1-го порядка резонанса и более старших порядков. Более тонкие плёнки, соответствующие ТЕ-составляющей, не имеют трещин.

С практической точки зрения трещины в покрытии сенсора приводят к тому, что используемый жидкостный раствор просачивается под поверхность плёнки. Из-за этого остатки внешней среды будут долго находиться под поверхностью и влиять на точность результатов тестирования других сред. Более того, механическое перемещение объёма жидкости при её удалении с поверхности сенсора приводит к разрушению плёнки.

Следовательно, для сравнения устойчивости волоконного рефрактометра и его характеристик к влиянию внешней среды были подготовлены сравнительные эксперименты. В качестве основы использовался волоконный тейпер №2 длиной 2.0 мм и диаметром цилиндрической части 25.5 мкм. Температура осаждения составляла 278°C при соотношении компонентов 1.45 и расположении тейпера в центре зоны осаждения. Исследовалась ТМ-составляющая первого порядка LMR, так как форма резонансов в этом случае лучше, чем в ТЕ из-за сильного влияния не стационарности процесса в первые моменты времени осаждения на морфологию плёнки. Так же очень тонкая плёнка подвержена механическому отслаиванию в процессе удаления исследуемой среды с поверхности.

Известно, что для уменьшения растрескивания плёнок используется приём прерывания процесса осаждения. Проверка этой концепции для нашего покрытия ZnTe на кварцевом волокне доказала свою применимость и была использована для создания сенсора без трещин. Процесс осаждения был разбит на два этапа. Сначала была выращена плёнка до толщины, соответствующей расположению 1-го ТЕ LMR около 1000 нм, после чего остановили подачу реагентов при температуре роста на несколько минут. Затем продолжили синтез до тех пор, пока ТМ составляющая не будет также около 1000 нм. Фотографии тейперов с трещинами и без в оптический микроскоп показаны на рисунке 29.

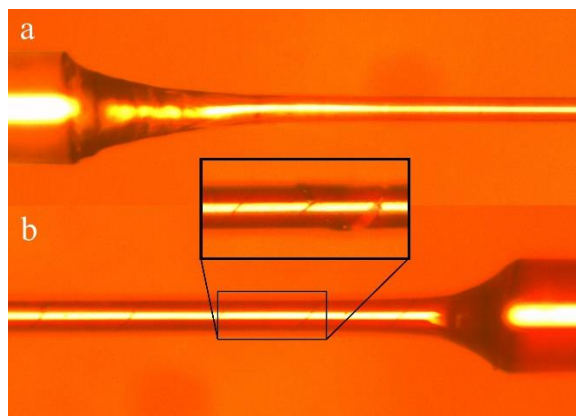


Рисунок 29. Фотография конуса и цилиндрической части тейперов для образцов с плёнками ZnTe: а – без трещин, б – с трещинами. На вставке показана секция волокна при большем увеличении.

Отсутствие трещин достигается за счёт снятия упругих напряжений плёнки в следствие приостановки процесса роста. При поддержании температуры островки ZnTe перестраиваются в более равномерное расположение и уменьшают количество точек деформации (дислокаций). Оба образца после синтеза предварительно выдерживали на воздухе при комнатной температуре около 12 часов. Затем заливали дистиллированной водой и следили за положением и формой резонанса в течение нескольких часов, после чего тестировали на чувствительность к показателю преломления аналита. В качестве тестовой среды использовали водные растворы соли NaCl.

В случае образца с трещинами заливка водой привела к медленному смещению положения резонанса в коротковолновую область спектра, а также изменению формы провала. Образец без трещин изменил своё положение на 20 нм в первые секунды после заливки водой и в дальнейшем оставался стабильным. Смещение мы связываем с остаточными процессами окисления плёнки.

Графики пропускания обоих образцов в зависимости от используемого раствора показаны на рисунке 30.

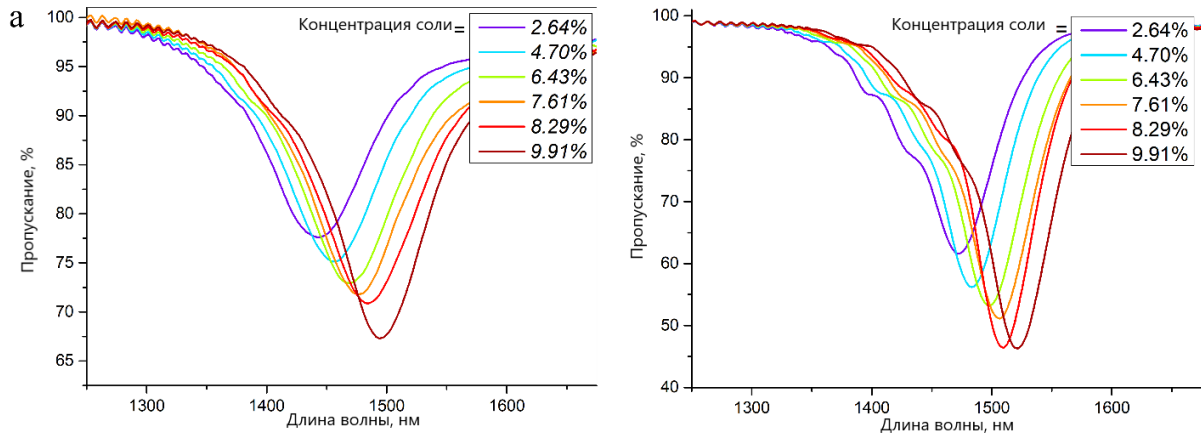


Рисунок 30. Спектры пропускания в водных растворах соли для образцов с покрытием ZnTe: а – сплошным, б – с трещинами.

Из представленных графиков видно, что независимо от состояния покрытия чувствительность обоих сенсоров одинакова и составляет около 4070 нм/RIU. Трещины во втором образце оказали влияние на ступенчатое изменение формы левого крыла резонанса и глубины в процессе последовательной заливки растворами. Мы считаем, что за счёт проникновения в трещины раствора увеличивается площадь контакта аналита с плёнкой, поэтому глубина резонанса во втором случае больше. Температурное смещение резонанса составило 1 нм на 10 °С в диапазоне от 25 до 450 °С.

4.4. Выводы

На основе плёнок ZnTe изготовлены полностью волоконные рефрактометры, работа которых основана на феномене резонанса затухающей моды. В качестве основы выступала химически утонённая секция кварцевого одномодового волокна с нанесённым по технологии MOCVD тонкоплёночным покрытием. Исследовано влияние условий осаждения, таких как: температура, скорость потока несущих газов, соотношение реагентов в зоне реакции, на форму РЗМ, вплоть до четвёртого порядка. Обнаружено, что из-за разности в КТР часто происходит растрескивание осаждённых покрытий. Найдены условия, при которых тонкий слой ZnTe, после осаждения не имеет трещин и стабилен при длительном тестировании в воде. Произведено сравнение чувствительностей между сенсорами с трещинами и без, в дистиллированной воде и водных

растворах поваренной соли NaCl. Чувствительность сенсора к изменению показателя преломления среды в пределах от 1.332 до 1.352 для первого порядка TE- и TM-компонент LMR составила 6900 нм/ИПП и 6200 нм/ИПП соответственно. Помимо покрытий из теллурида цинка для применений в области сенсорики так же подходят и оксиды [A12] и оксинитриды [A13], которые проявляют удивительно стабильные свойства при контакте с различными агрессивными средами [A14].

ГЛАВА 5

Влияние температуры на модулятор добротности типа Bi_2Te_3 – полимер

Для ультратонких монослоев НП даже поглощение за счет взаимодействия с эванесцентным полем направленной световой волны в конце концов может оказаться недостаточным для получения параметров модуляции добротности, наиболее подходящих для генерации лазерных импульсов. В этом случае НП наносится на тейпер в виде суспензий микрокристаллов и/или хлопьев в различных аморфных средах, в частности, полимерах. Это позволяет увеличить поглощение затухающего оптического поля за счет двумерных хлопьев поглощающего материала.

В текущем исследовании мы представляем и обсуждаем результаты экспериментального исследования оптических характеристик пассивных переключателей добротности для волоконных лазеров, изготовленных на основе насыщаемых поглотителей в виде тонких (нанометровой толщины) пленок Bi_2Te_3 и Bi с полимерным покрытием, нанесенных на конус волокна методом MOCVD. Также обсуждаются практические результаты применения разработанных переключателей к волоконным лазерам с пассивной модуляцией добротности на эрбиевом кольце.

5.1. Нагрев пассивных модуляторов добротности на основе Bi_2Te_3

Волоконные модуляторы добротности, используемые в настоящей работе, были изготовлены в три этапа. На первом этапе изготовили утонённые волокна

длиной от 5 до 8 мм, диаметром от 10 до 15 мкм на стандартном одномодовом волокне методом химического травления. Участок волокна с начальным диаметром 125 мкм был утончен путем изотропного травления с пошаговым контролем диаметра однородной части конуса на оптическом микроскопе.

На следующем этапе нанесли насыщаемый поглотитель Vi или Vi_2Te_3 на поверхность конической части волокна методом металлоорганического химического осаждения из паровой фазы. С этой целью помещался тейпер и участок волокна со снятым полимерным покрытием в трубчатый кварцевый реактор МOCVD и герметично запечатывались. Необходимые прекурсоры (диметилвисмут или его смесь с диизопропилселенидом) подавались потоком водорода высокой чистоты через реактор, где они разлагались при нагревании в печи сопротивления, и Vi или Vi_2Te_3 осаждались на поверхности оптического волокна. Температура в реакторе вблизи конуса поддерживалась на уровне 420 °C при осаждении Vi_2Te_3 и 270 °C при осаждении Vi .

Было обнаружено, что пленки Vi_2Te_3 и Vi имеют островковидную структуру и покрывают не более 15% конусообразной поверхности.

На последней, третьей стадии формирования НП, пленки Vi_2Te_3 и Vi были покрыты полимерами. Полимерное покрытие служило для следующих целей: упрочнения тейперов, защиты нанесенного НП от воздействия окружающей среды и увеличения поглощения нанесенной пленки НП эффектом связимод за счет увеличения показателя преломления окружающей среды (полимера). Чтобы определить влияние показателя преломления окружающей среды на пропускание образцов, применялись два типа полимеров с показателем преломления меньше и больше, чем у плавленого кварца. При температуре 20 °C показатели преломления PDMSе («SIEL 159-305») и ПВА равны $1,40 \approx 1,47$ соответственно.

Изготовленные модуляторы добротности были установлены в схему кольцевого волоконного лазера, изображенную на рисунке 31. В качестве источника накачки использовался одномодовый волоконный лазерный диод с длиной волны 980 нм и выходной мощностью до 300 мВт. В качестве активной

среды в этой схеме – самодельное одномодовое оптическое волокно с алюмосиликатным сердечником и кварцевой оболочкой, легированное Er^{3+} , с поглощением около 10 дБ/м на длине волны 980 нм. Длина активной секции волокна, установленной в кольцевой полости волокна, составляла 2,4 м.

Спектр и средняя выходная мощность кольцевого волоконного лазера были измерены с помощью анализатора спектра Keysight Agilent 86140В. Амплитуда и форма лазерных импульсов измерялись с помощью фотоприемника Picometrix-AP-300; сигнал с фотоприемника обрабатывался и регистрировался осциллографом Keysight MSOX3102Т с полосой пропускания 1 ГГц.

Особенностью схемы является наличие дополнительной волоконно-оптической линии, которая позволяет измерять спектр пропускания НП во время лазерных колебаний. С этой целью свет от галогенной лампы Ocean Optics LS-1 попадал через модулятор добротности на вход спектрометра NIRQuest-512 с помощью волокна, выделенного желтым цветом на рисунок 31.

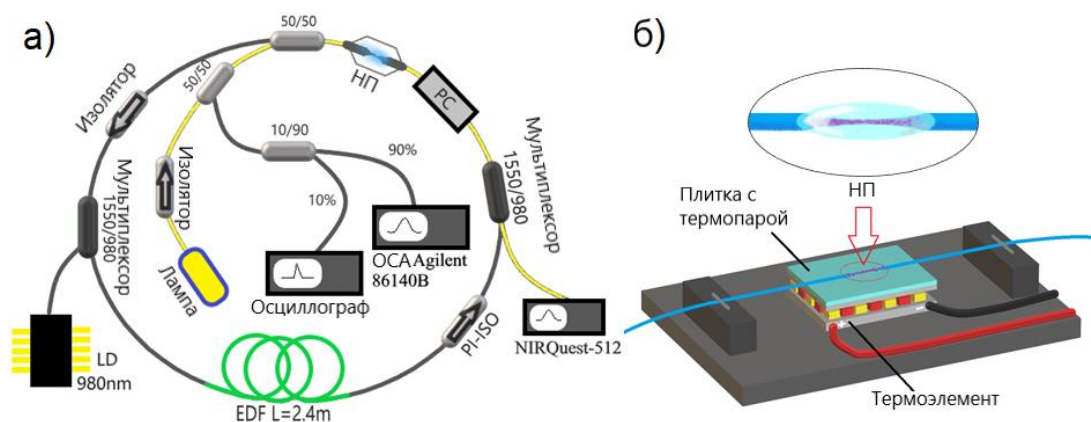


Рисунок 31. (а) Схема кольцевого волоконного лазера, построенного для экспериментов. Волоконная линия, по которой свет от галогенной лампы проходит через модулятор добротности и поступает на спектрометр, отмечена желтым цветом; (б) схематический вид регулятора температуры на основе элемента Пельтье с установленным на нем тейпером, покрытым композитом НП/полимер.

Для изменения температуры композита SA/полимер использовался элемент Пельтье (рисунок 31б). Волокно с тейпером закреплялось на деревянном стержне (не показано на рисунке) и размещали на расстоянии ~ 1 мм над нагретой плоскостью. Температура в зазоре между медной пластиной и деревянным

стержнем с закрепленным на нем волокном измерялась с помощью термопары и контролировалась током через элемент Пельтье.

Спектры пропускания волоконных тейперов, покрытых пленками Bi_2Te_3 или Bi и покрытых полимерами, показаны на рисунках 32а и 33а, соответственно. Видно, что полимерное покрытие приводит к многократному снижению светопропускания образцов. При длине волны 1550 нм покрытие PDMSе уменьшило пропускание в 5 раз, а покрытие ПВА - в 68 раз. Этот эффект связан с увеличением напряженности поля в режиме затухания в пленке НП, которая больше в случае покрытия ПВА, показатель преломления которого ($\sim 1,47$) при 20 °С превосходит показатель преломления плавленого кварца и намного больше, чем у PDMSе. Как следствие, увеличивается рассеивание света в тейпере с покрытием. Поскольку в обоих случаях нанесение полимера на пленку НП привело к снижению коэффициента пропускания и, следовательно, к увеличению потерь в резонаторе лазера и порогов лазерных колебаний, была проанализирована возможность достижения оптимального пропускания тейпера при изменении температуры полимерного покрытия.

Вызванные нагреванием вариации спектров пропускания тейперов $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PDMSе}$ и $\text{Bi}/\text{ПВА}$ иллюстрируют рисунки 32а и 33б соответственно. Нагрев образцов приводит к увеличению пропускания во всем диапазоне длин волн. Этот эффект объясняется уменьшением показателя преломления полимеров с повышением температуры. Последнее приводит к уменьшению интенсивности эванесцентного поля в пленке и, как следствие, к увеличению коэффициента пропускания конуса, покрытого пленкой НП и покрытого полимером. Однако, в то время как в случае тейпера $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PDMSе}$ увеличение пропускания происходит довольно равномерно во всем диапазоне длин волн, образец $\text{Bi}/\text{ПВА}$ при нагревании демонстрирует более быстрый рост пропускания в коротковолновой части спектра. Спектральное изменение пропускания в случае защитного покрытия пленки НП из ПВА можно объяснить близкими значениями показателей преломления плавленого кварца и ПВА в более коротковолновой части спектра по сравнению с показателями в более длинноволновой части.

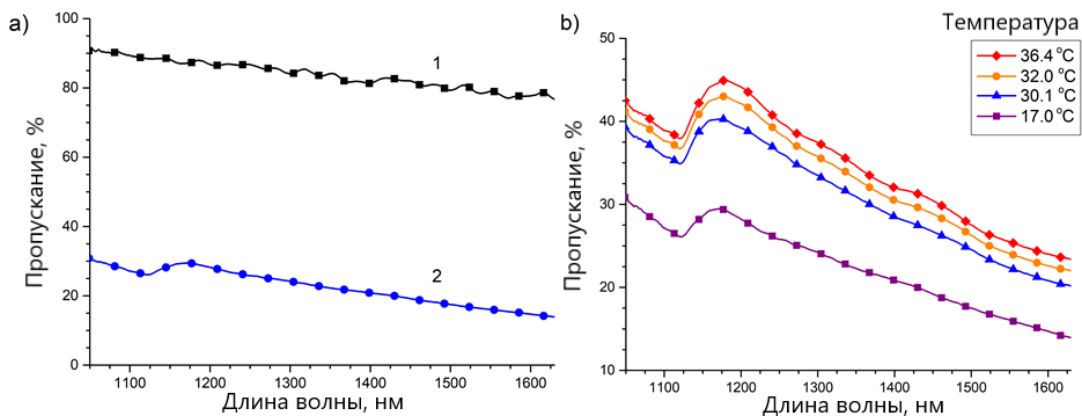


Рисунок 32. (а) Спектры пропускания конуса, покрытого пленкой Bi_2Te_3 , до и после покрытия PDMSe при температуре 17 °С; (б) спектры пропускания конуса, покрытого Bi_2Te_3 / PDMSe при разных температурах.

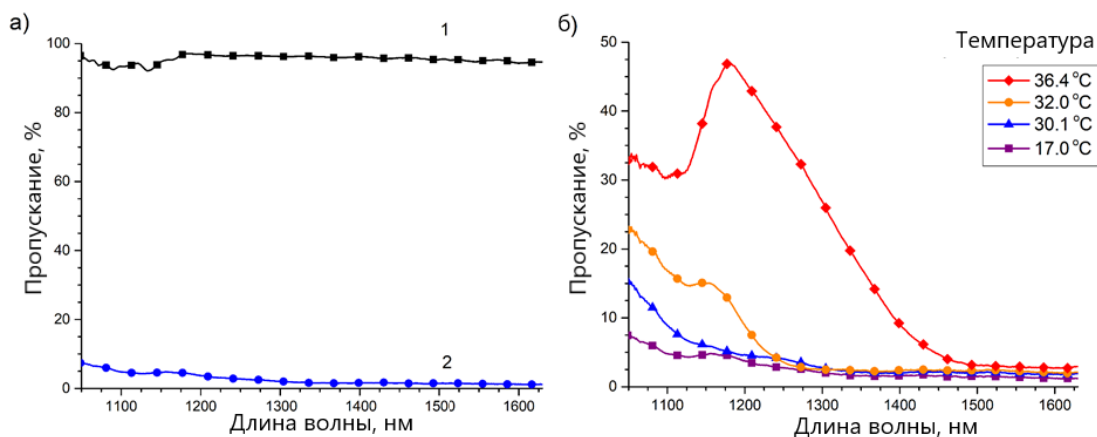


Рисунок 33. (а) Спектры пропускания конуса с пленкой Bi до и после покрытия ПВА при температуре 17 °С; (б) спектры пропускания конуса с покрытием Bi/ПВА при разных температурах.

После нанесения полимерного покрытия модуляторы добротности были установлены в кольцевом резонаторе волоконного лазера. Чтобы увеличить начальную пропускную способность переключателей, повысили температуру окружающей среды до 23 °С. Тейпера с покрытиями дополнительно нагревались термоэлектрическим устройством для дальнейшего уменьшения начальных потерь в кольцевой полости резонатора. Рисунок 34 демонстрирует спектры пропускания тейперов в диапазоне длин волн 1250-1450 нм при температурах 23 °С и 42,8 °С, а также при температуре 42,8 °С и мощности накачки 238 мВт. Эти цифры указывают на то, что коэффициент пропускания волокна увеличивается не только из-за нагрева элементом Пельтье, но также из-за нагрева покрытого

полимером НП, вызванного частичным поглощением лазерного света, циркулирующего в резонансной полости.

Тейпера без полимерного покрытия и с относительно толстыми пленками НП, имеющими коэффициент пропускания около 40%, дополнительный нагрев, вызванный присутствием лазерного излучения внутри резонансной полости, приводит лишь к незначительному (~1-2%) увеличению пропускания. Этот результат свидетельствует о том, что основной причиной изменения коэффициента пропускания конусов, покрытых тонкими пленками НП, является изменение показателя преломления окружающей среды.

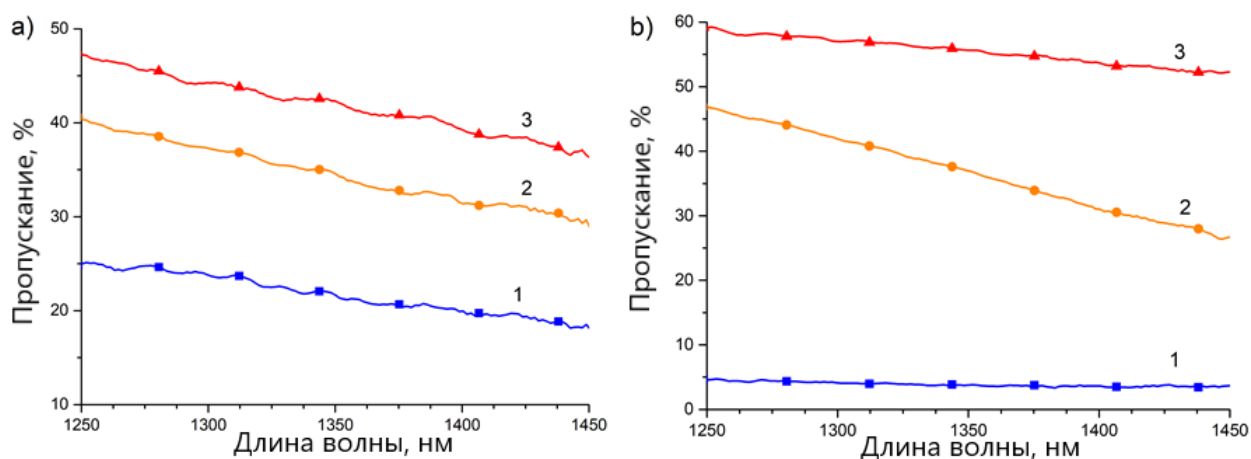


Рисунок 34. Спектры пропускания конусов волокон: (a) $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PDMS}$; (b) Bi/PVA при температуре 23 °С (кривая 1), после нагрева элементом Пельтье до 42,8 °С (кривая 2) и после комбинированного нагрева элементом Пельтье и лазерным излучением, циркулирующим в волокне резонансной полости (кривая 3).

На рисунках 35-37 показано функционирование двух кольцевых эрбиевых волоконных лазеров с пассивной модуляцией добротности с помощью тейперов, покрытых островкообразными Bi_2Te_3 и Bi -нанопленками, покрытыми соответствующими полимерами. Средняя выходная мощность и энергия импульса в зависимости от мощности накачки для лазеров, использующих конусы с покрытием $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PDMS}$ и Bi/PVA в качестве пассивных модуляторов добротности, показаны на рисунках 35-37. иллюстрируют типичную зависимость формы импульса, длительности импульса и частоты повторения от мощности накачки для конусов $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PDMS}$ и Bi/PVA в качестве лазерных модуляторов добротности соответственно.

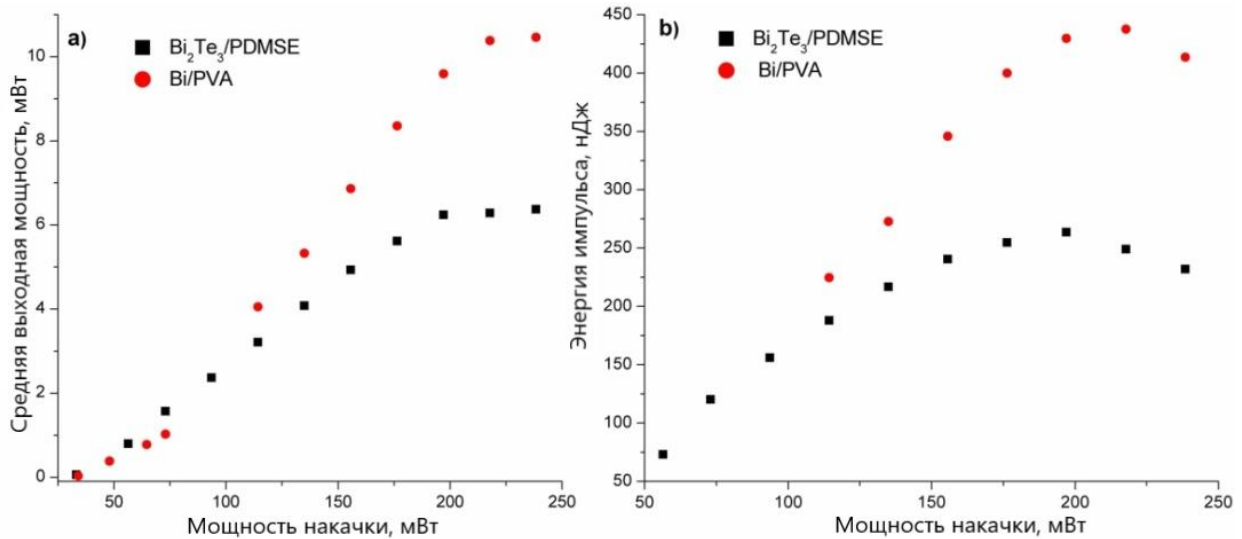


Рисунок 35. Средняя выходная мощность и энергия импульса в зависимости от мощности накачки для двух примеров кольцевых эрбиевых волоконных лазеров с пассивной модуляцией добротности.

Для обоих лазеров порог непрерывной генерации составил 34 мВт. Однако для тейперов с Bi₂Te₃/PDMSe переключение лазерных колебаний в импульсный режим произошло при мощности накачки в 50 мВт, что меньше по сравнению с переходом в режим добротности для Bi/PVA (73 мВт). Такое поведение в основном связано с более резким уменьшением коэффициента пропускания с увеличением длины волны для НП, покрытого PVA, по сравнению с НП, покрытым PDMSe (рисунок 33). При малых мощностях накачки колебания в лазере с переключателем добротности Bi/PVA происходили на более короткой длине волны (1532 нм) по сравнению с Bi₂Te₃/PDMSe (1557 нм). С увеличением мощности накачки и ростом теплового коэффициента пропускания покрытого полимером НП средняя мощность импульсных лазерных колебаний снизилась, а длина волны колебаний переместилась до 1558 нм. В лазере с модуляцией добротности Bi₂Te₃/PDMSe спектральное положение лазерной линии не менялось с увеличением мощности накачки.

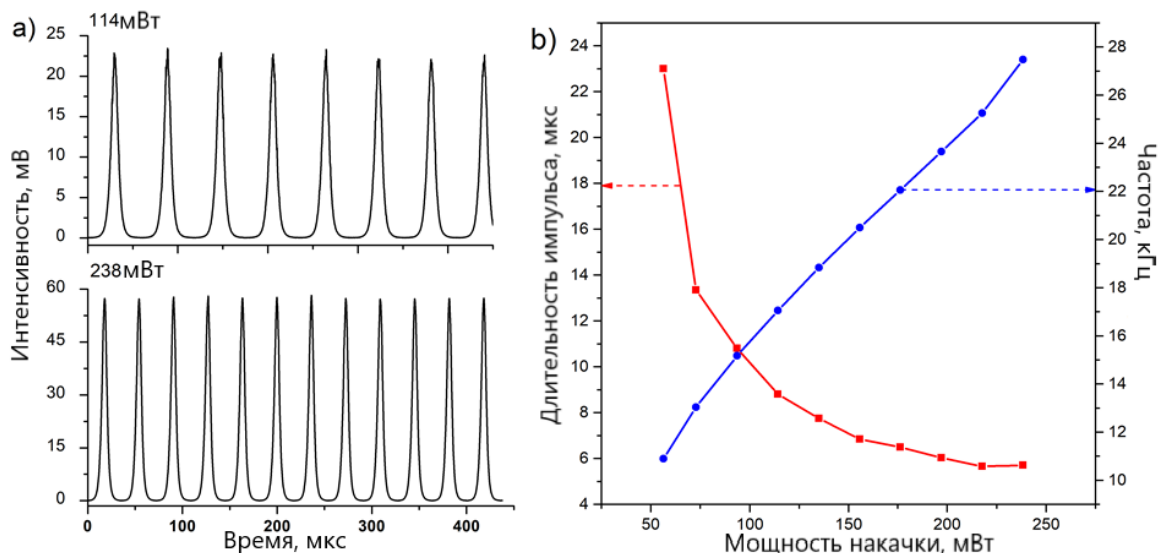


Рисунок 36. Импульсные колебания волоконного лазера с переключателем добротности $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PDMSe}$: (а) последовательность импульсов при различных мощностях накачки (обозначена в верхних левых углах); (б) длительность импульса и частота повторения в зависимости от мощности накачки.

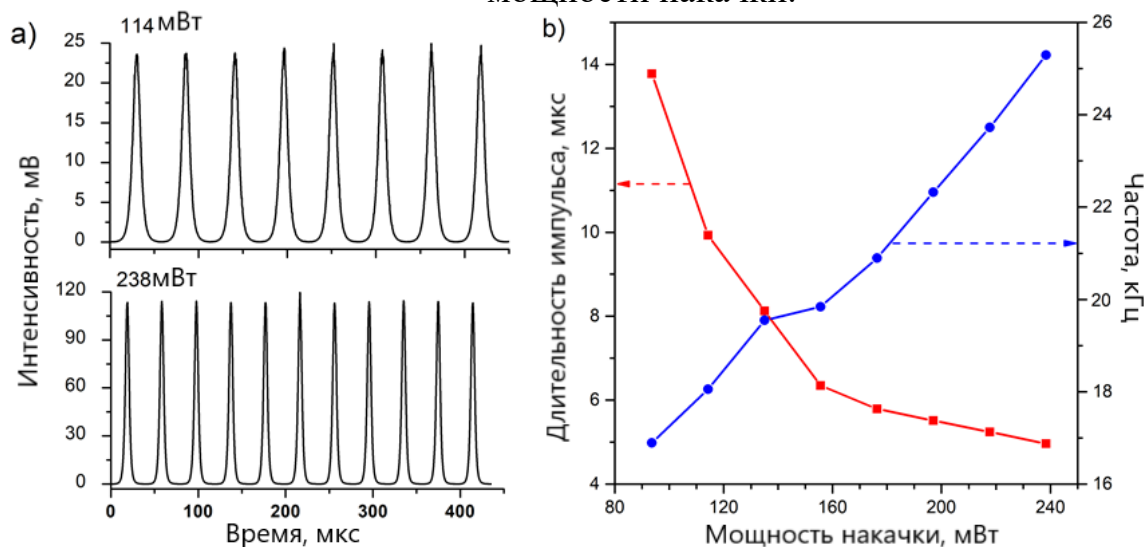


Рисунок 37. Импульсные колебания волоконного лазера с переключателем добротности Bi/PVA : (а) последовательность импульсов при различных мощностях накачки (указана в верхних левых углах); (б) длительность импульса и частота повторения в зависимости от мощности накачки.

Несмотря на более высокий порог колебаний для лазера с конусом Bi/PVA по сравнению с лазером с конусом $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PDMSe}$, при больших мощностях накачки средняя выходная мощность этого лазера больше, и насыщение происходит при больших мощностях накачки, чем в лазере с конусом $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PDMSe}$. Это связано с более резким изменением пропускания конуса, покрытого

ПВА, с увеличением мощности накачки и, как следствие, увеличением потерь в резонаторе лазера. Серия кривых, изображенных на рисунках 36а и 37б демонстрируют типичное для лазеров с переключателем добротности увеличение частоты следования и уменьшение длительности импульса с увеличением мощности накачки.

Зависимость энергии импульса от мощности накачки (рисунок 35б) имеет максимумы, достигнутые при мощности насоса 197 мВт и 218 мВт для тейперов $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PDMS}$ и Bi/PVA соответственно. Соответствующие энергии импульсов составляют 264 нДж и 438 нДж. Наличие максимума в зависимости энергии импульса от мощности накачки с насыщением средней выходной мощности (рисунок 36а), сопровождающимся продолжающимся ростом частоты следования импульсов (рисунок 36б и 37б).

5.2. Охлаждение модуляторов добротности на основе Bi_2Te_3 .

При использовании Bi_2Te_3 в сочетании с аморфной средой в виде полимера можно ожидать сильной зависимости свойств полученной смеси от температуры окружающей среды. При охлаждении равновесная концентрация термически возбужденных электронов в зоне проводимости уменьшается. В предельном случае все электроны будут находиться в основном состоянии в валентной зоне.

Поскольку ширина запрещенной зоны теллурида висмута относительно мала, можно ожидать значительного влияния изменений температуры на его свойства. С понижением температуры большая часть энергии, переносимой через свет, оказывается за пределами световодной сердцевины из-за увеличения показателя преломления полимера, применяемого для подготовки образца. В результате более интенсивный свет взаимодействует с насыщаемым поглотителем. Тонкая пленка НП сильнее взаимодействует с мимолетным полем света по сравнению с покрытием смесью с наночастицами за счет большей площади покрытия однородного покрытия волокна. Насколько нам известно, непосредственное сравнение влияния температуры на повторяющиеся

импульсные лазерные колебания, управляемые с помощью рассматриваемых пассивных переключателей добротности, не проводится.

Первым из двух методов, использованных в этой части работы для изготовления пассивных волоконных модуляторов добротности, было нанесение композиции нанопорошка НП с полимером на поверхность вытравленной волоконной секции. Для этой цели Bi_2Te_3 тщательно растирали в ступке в течение часа. Затем полученный нанопорошок смешивали с полидиметилсилоксановым эластомером (PDMSe) марки “SIEL”, имеющим показатель преломления $\sim 1,40$ при температуре $24\text{ }^\circ\text{C}$. После завершения перемешивания полученную суспензию наносили на тейпер с помощью небольшой стеклянной палочки. Изготовленный пассивный модулятор добротности выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение недели до полного затвердевания. После этого образец становится достаточно прочным, чтобы его можно было использовать в лазерных схемах, в том числе в процессе охлаждения, без дополнительных опасений его повреждения. За это время оптическое пропускание образца изменилось до значения в диапазоне от 45 до 5% при длине волны 1560 нм. При комнатной температуре это значение для образца №1 составило 28% для тейпера, имеющего диаметр 9 мкм и длину 6,2 мм. Концентрация порошка теллурида висмута в двухкомпонентном силиконе составляла 0,6 мас. %.

Вторая серия пассивных модуляторов добротности была изготовлена путем нанесения тонкой пленки Bi_2Te_3 на утонённую поверхность с помощью ХПОМО. Для этой цели кусок волокна со снятой защитной оболочкой и вытравленным конусообразным участком помещали в кремнеземный трубчатый реактор, который равномерно нагревали в печи сопротивления. Процесс проводился в атмосфере водорода при температуре $390\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении, близком к атмосферному, с использованием триметилбисмута и диэтилтеллурида в качестве исходных реагентов. Для обеспечения стехиометрии осажденной пленки Bi_2Te_3 был задан 10-кратный избыток диэтилтеллурида в паровой фазе. Эта технология позволила наносить равномерные покрытия на цилиндрическую

поверхность оптических волокон. Во время процесса осаждения оптическое пропускание волокна непрерывно контролировалось в диапазоне длин волн 900-1700 нм с помощью спектрометра NIRQuest-512. Источником света служила галогенная лампа LS-1 Ocean Optics. С помощью этой технологии был изготовлен образец №2. Для этого на поверхность волокна диаметром 10 мкм и конусностью 5 мм была нанесена тонкая пленка Bi_2Te_3 . Оптическое пропускание этого образца на длине волны 1560 нм составило 84%. После извлечения из реактора участок с пленкой покрывали чистым силиконом и выдерживали в течение недели при комнатной температуре на воздухе для затвердевания, аналогичного образцу № 1. В результате затвердевания защитного покрытия оптическое пропускание образца снизилось до 19%. Покрытие, нанесенное на коническую поверхность, представляет собой прерывистую пленку, занимающую около 10-15% площади. Толщина островков составляла от 1 до 10 нм.

В процессе создания образцов было обнаружено, что при диаметрах тейперов более 14 мкм практически невозможно добиться импульсного режима с использованием обоих методов нанесения материала на поверхность в широком диапазоне пропускания конечного образца (от 1 до 95% при длине волны 1560 нм). Дальнейшее уменьшение диаметра волокна означало, что для создания определенного пропускания приходилось использовать меньше абсорбирующего материала. Это относится к обоим типам пассивных модуляторов добротности. Кроме того, при той же толщине пленки и концентрации порошка пропускание для более тонкой конусности было бы ниже, и, следовательно, плотность мощности была бы выше. Однако это также приводит к тому, что труднее попасть в требуемый диапазон пропускания, нанося тонкую пленку, время роста которой ограничено секундами.

Изготовленные образцы модуляторов добротности были встроены в кольцо схемы волоконного лазера, как показано на рисунке 38. Все волоконные компоненты и соединители в схеме были изготовлены с использованием одномодового волокна. Длина волны 980 нм в экспериментах источником

накачки служил одномодовый волоконный лазерный диод с выходной мощностью до 300 мВт. В качестве активной среды использовалось самодельное оптическое волокно с алюмосиликатным сердечником, легированное эрбием. Его потери в активном волокне на длинах волн 980 (при которых накачивается кольцевой лазер), 1530 и 1560 нм (при которых кольцевой лазер излучает свет) составляют 10, 14,6 и 5,4 дБ/м соответственно. Длина активного участка волокна в лазерной схеме составляла 2,4 метра и была выбрана таким образом, чтобы обеспечить лазерный пик на длине волны около 1560 нм. Поляризационно-независимые изоляторы с окном пропускания в районе длины волны 1550 нм (изолятор 1550) создали условия для однонаправленной циркуляции света в кольце. Спектр и среднюю мощность лазерного излучения регистрировали с помощью анализатора спектра Keysight Agilent 86140B, а форму, амплитуду и частоту следования импульсов – с помощью фотоприемника Picometrix-AP-300, подключенного к осциллографу Keysight MSOX3102T. Верхние частоты записи для этих устройств составляют 1,5 и 1 ГГц соответственно.

Для выполнения измерений при различных температурах применялась самодельная холодильная установка (холодильник) для охлаждения волоконных модуляторов добротности, встроенных в волоконное кольцо лазера (рисунок 38 (б)). Участок волокна с модулятором помещали внутрь трубчатой камеры из нержавеющей стали и герметизировали с обеих сторон вакуумными резиновыми кольцами. Внутренний объем камеры был заполнен газообразным гелием для улучшения теплопередачи и большей стабильности поддержания температуры. Гелиевая атмосфера внутри холодильника также предотвращала конденсацию влаги из окружающей среды на поверхности волокна. Охлаждение происходило путем прокачки жидкого азота через медную трубку, намотанную вокруг камеры и заполненную скотканной медной проволокой. Температуру внутри камеры с гелием измеряли с помощью медно-константановой термопары. Вся конструкция была помещена в теплоизолирующий кожух. Текущая конфигурация позволила холодильнику снизить температуру до 200 К менее чем за 20 минут и вернуться к комнатной температуре через 60 минут.

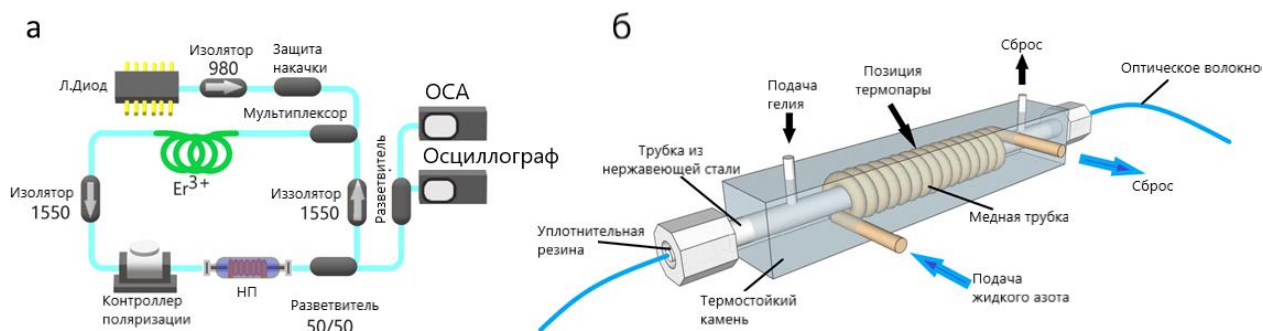


Рисунок 38. (а) Схема кольцевого импульсного волоконного лазера, (б) холодильник для охлаждения волоконных модуляторов добротности.

С помощью описанной выше холодильной установки были получены температурные зависимости энергии, длительности и частоты следования лазерных импульсов, а также средней выходной мощности света, температурного сдвига длины волны пика генерации и эффективности преобразования мощности оптической накачки. Также со временем образцы с использованием полимера незначительно меняли свои характеристики, поэтому измерения проводились после затвердевания полимера, через три месяца и через год. Данные, представленные в этой главе работы, были получены через год после изготовления образцов.

Начальным этапом тестирования изготовленных модуляторов добротности является определение нижнего температурного предела, при котором их все еще можно применять в лазерной схеме. Вызванное охлаждением увеличение показателя преломления силикона, используемого в модуляторе добротности, приводит к тому, что пропускание тейпера с полимерным покрытием падает до нуля на длине волны лазера. Это может привести к разрушению материала НП, поскольку оптическая мощность, рассеиваемая в переключателе добротности во время работы лазера, приводит к выделению тепла в материале НП.

На рисунке 39 показаны спектры пропускания модуляторов при различных температурах: (а) – нанопорошок Vi_2Te_3 в силиконе (образец №1), (б) – тонкая пленка Vi_2Te_3 , покрытая силиконом (образец №2).

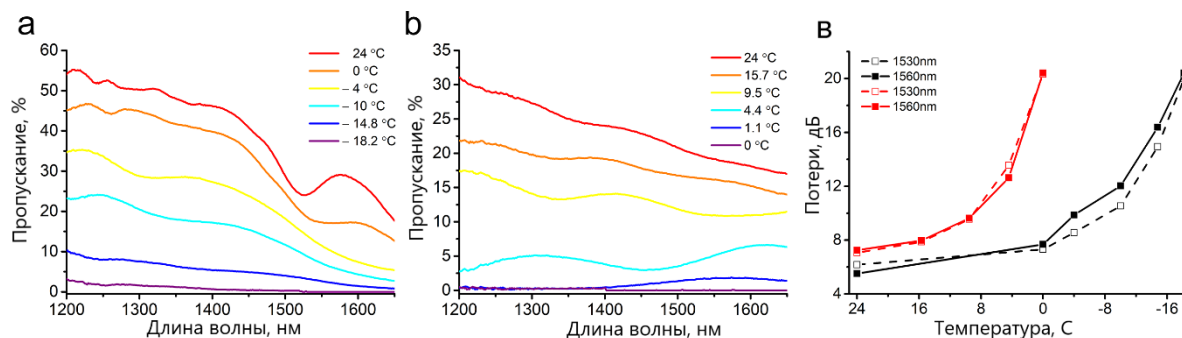


Рисунок 39. Спектры пропускания конусов волокон, покрытых: (а) – композицией полимер-нанопорошок Bi_2Te_3 , (б) – тонкой пленкой Bi_2Te_3 и полимера при разных температурах; (в) – температурная зависимость потерь при длинах волн 1530 нм и 1560 нм: черная линия – образец №1 (нанопорошок), красный – образец №2 (пленка).

Как видно из графиков на рисунке 39(а) и 39 (б), минимальные температурные пределы, при которых пропускание на длине волны 1560 нм становится менее 1%, различны для образцов №1 и №2 и составляют $-18,5\text{ °C}$ и 0 °C соответственно. Полимер, который использовался, обладает свойством увеличивать показатель преломления на границе раздела полимер/волокно. Поскольку вся масса тонкой пленки сосредоточена на этой границе, в отличие от порошка, рассеянного по объему полимера, изменение пропускания с понижением температуры будет происходить быстрее для образца № 2 (рисунок 39 (в)). Провал в спектре пропускания образца №1 при комнатной температуре обусловлен локальным напряжением в конической части оптического волокна из-за неоднородно затвердевшего полимера. При таких диаметрах утонченной детали любые микроизгибы или давление на поверхность вызывают отклик в спектре пропускания. Хорошо известно, что PDMSe в ближнем инфракрасном диапазоне имеет нормальную дисперсию, то есть его показатель преломления увеличивается с уменьшением длины волны. Очевидно, что с увеличением показателя преломления полимера доля эванесцентного поля увеличивается. Это приводит к тому, что при охлаждении спектр пропускания волоконно-оптического тейпера становится более чувствительным к изменениям показателя преломления и, следовательно, температуры в коротковолновой части спектра. В результате наклон спектра пропускания изменяется с понижением

температуры. Это объясняет наличие перегиба в спектре пропускания при охлаждении образца полимера/пленки, который отсутствует в образце с нанесенной смесью полимера/порошка.

Включение полученных образцов в волоконную схему кольцевого лазера (рисунок 38) позволило зафиксировать изменение параметров генерации, вызванное охлаждением пассивного переключателя добротности при постоянной мощности накачки 150 мВт. При такой мощности при всех температурах имел место стабильный импульсный режим. Рисунок 40 иллюстрирует изменение лазерных характеристик, вызванное охлаждением образцов №1 и №2.

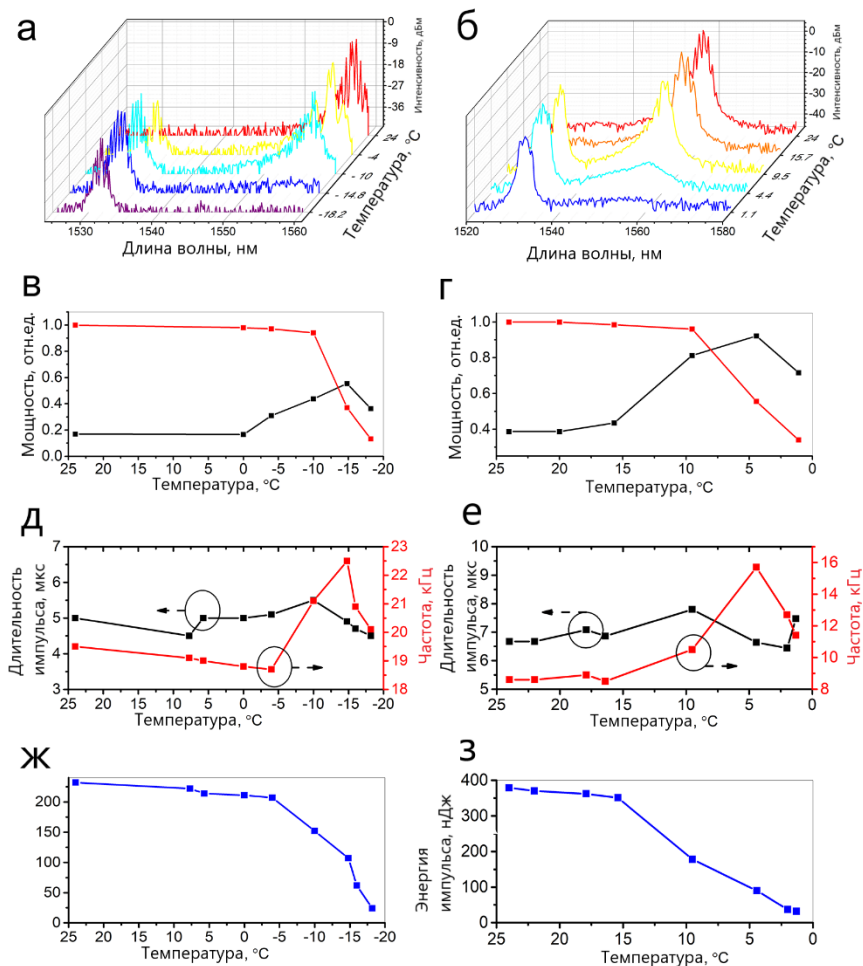


Рисунок 40. Температурные зависимости: (а), (б) – спектров излучения; (в), (г) – пиковая интенсивность излучения 1530 нм (черный) и 1560 нм (красный); (д), (е) – длительность импульса и частота повторения; (ж), (з) – энергия импульса в зависимости от температуры пассивного переключателя добротности для образца №1 (левые графики) и №2 (правые графики).

Увеличение потерь в волокне резонаторного кольца из-за падения пропускания пассивного модулятора добротности, вызванного охлаждением, привело к снижению энергии лазерных импульсов для обоих образцов. Длительность импульсов оставалась неизменной с точностью до 6-7%. При температурах $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ для нанопорошка (№ 1) и $9,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ для тонкопленочных (№ 2) добротности становится отчетливо виден дополнительный пик излучения в спектре лазерного излучения в районе длины волны 1530 нм. Для образца №1 ПШПВ пиков генерации при 1560 нм и 1530 нм равен 3,4 нм и 2,1 нм соответственно. Охлаждение приводит к уширению пиков на 0,2 нм. А для образца №2 пики генерации ПШПВ на тех же волнах составляли 6,5 и 4 нм. Для этого образца уширение пиков генерации при охлаждении больше и равно 0,5 нм. В то же время частота следования импульсов начинает резко увеличиваться и достигает максимального значения при температурах $-14,8$ и $4,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ для образцов №1 и 2 соответственно, превышая значения комнатной температуры более чем на 20% и 40% в обоих случаях. Одновременно мощность лазерного излучения на длине волны 1530 нм начинает значительно превышать это значение на длине волны 1560 нм. Дальнейшее охлаждение приводит к уменьшению частоты следования импульсов. Появление второго пика излучения с увеличением потерь в резонаторе характерно для волоконных схем, содержащих в качестве активной среды волокно, легированное эрбием, коэффициент усиления которого больше в области с более короткой длиной волны спектра усиления. Увеличение потерь в лазерном кольце при охлаждении переключателя добротности приводит к тому, что запускаемая мощность накачки становится недостаточной для возбуждения по всей длине активного волокна и, следовательно, для поддержания колебаний лазера на длине волны 1560 нм. Однако оставшаяся длина волокна с “накачкой” достаточна для поддержки генерации при 1530 нм, поскольку оптимальная длина активного волокна, необходимая для достижения максимального усиления при длине волны 1530 нм, короче, чем в случае 1560 нм. Длительность и частоту следования импульсов можно рассчитать следующим образом:

$$\tau_p^{PQ} \propto \frac{T_R}{\Delta R}, \quad (6)$$

$$f_{rep} \propto \frac{g_0}{\Delta R * \tau_L}, \quad (7)$$

τ_p^{PQ} – длительность импульса, T_R – время обхода резонатора, ΔR – глубина модуляции, f_{rep} – частота следования импульсов, g_0 – гейн по слабому сигналу, τ_L – время жизни активных ионов среды усиления при верхней энергии уровень. Длительность импульсов показана на рисунке 40 (д) и (е) практически не изменяется с понижением температуры, следовательно, согласно уравнению (6) можно сделать вывод, что охлаждение не влияет на глубину модуляции НП. В то время как мощность излучения, поглощаемая НП, очевидно, увеличивается (рисунок 39), следовательно, при заданной мощности насоса НП работает в пределах плато насыщения. Увеличение частоты следования импульсов вызвано появлением пика излучения с более короткой длиной волны и наложением последовательностей импульсов от двух линий излучения. Поскольку эрбиевое активное волокно имеет коэффициент усиления при 1530 нм выше, чем при 1560 нм, импульсы, возникающие из этого пика, имеют более высокую частоту повторения. Последовательность этих импульсов, при наложении на начальный на длине волны около 1560 нм, приводит к увеличению результирующей частоты повторения. Его максимум достигается, когда остается только лазерная линия с более короткой длиной волны. Дальнейшее охлаждение приводит к увеличению потерь и уменьшению пиковой интенсивности при 1530 нм, что вызывает уменьшение общей частоты следования лазерных импульсов. Такое поведение частоты повторения применимо к обоим тестовым образцам. Определив температурный диапазон, в котором пропускание пассивных добротностей не падает ниже 1%, были исследованы изменения характеристик выходного излучения изготовленных лазерных схем при фиксированной температуре, ниже комнатной, в широком диапазоне мощностей накачки.

Для обоих образцов эта температура соответствует снижению пропускания на 5-10% при длине волны 1560 нм и составляет 0 и 15 °С для образцов №1 и 2

соответственно. Полученные данные были сопоставлены с характеристиками лазерных колебаний, измеренными при комнатной температуре. Результаты сравнения представлены на рисунке 41.

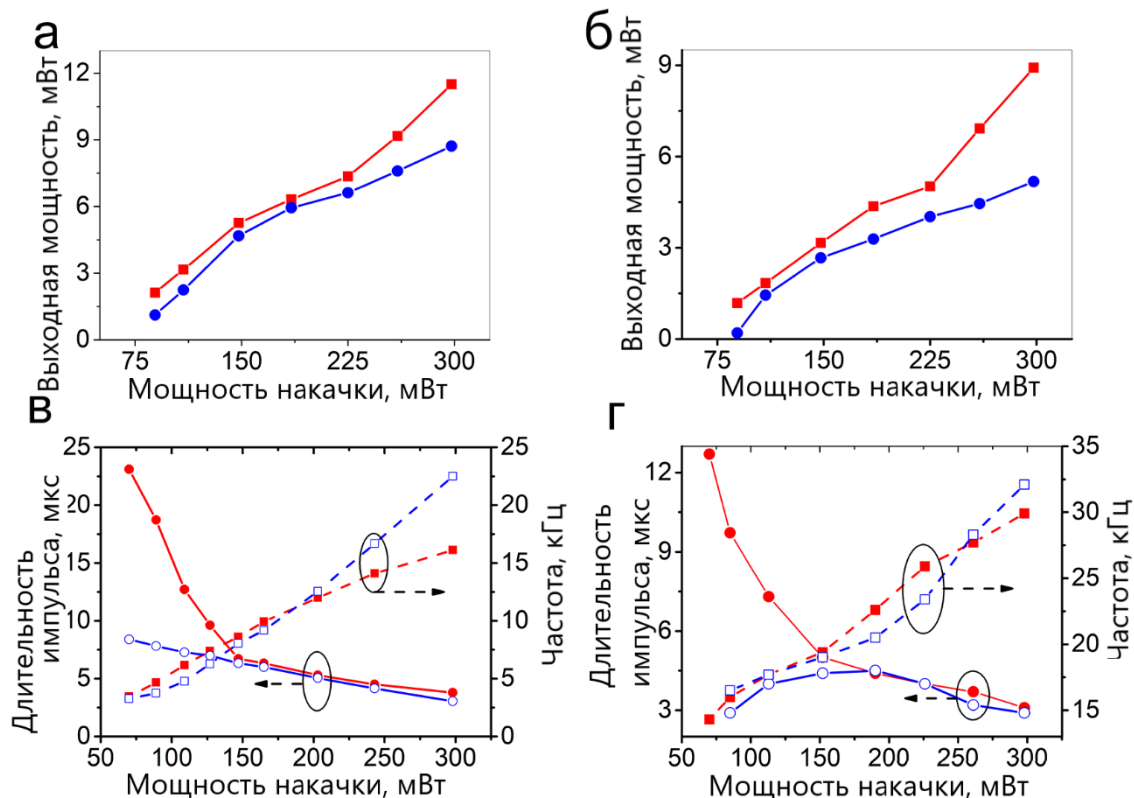


Рисунок 41. Выходная мощность (а, б), длительность импульсов и частота повторения (в, г) для кольцевого эрбиего лазера при различных температурах пассивного модулятора добротности №1 (слева) и №2 (справа). Красные графики соответствуют температуре 24 °С, синие - 0 °С слева и 15 °С справа.

Наблюдается очевидное снижение эффективности преобразования энергии из-за увеличения потерь в лазерной цепи. Пониженная температура образца №1 привела к более высокому порогу мощности накачки для начала импульсного режима: 64 мВт против 54 мВт при комнатной температуре, но привела к сокращению лазерных импульсов в 2,75 раза при мощности накачки до 100 мВт и более высокой частоте повторения при мощности, превышающей 295 мВт, чем при комнатной температуре. Охлаждение привело к увеличению частоты следования импульсов на 45% при мощности насоса 295 мВт. Охлаждение пассивного модулятора добротности с тонкой пленкой Vt_2Te_3 с полимерным покрытием также увеличило порог для начала режима импульсных

колебаний с 68 мВт при комнатной температуре до 82 мВт; однако импульсы при мощности накачки до 100 мВт в 3,5 раза уже, чем при комнатной температуре.

Поскольку длительность импульсов и частота их повторения изменяются с течением времени, режим колебаний нестабилен. С увеличением мощности насоса до 150 мВт режим колебаний становится стабильным. При комнатной температуре увеличение мощности накачки приводит к увеличению частоты повторения и уменьшению длительности импульсов. Такое поведение типично для режима пассивной модуляции добротности.

Охлаждаемый насыщаемый поглотитель в виде тонкой пленки Bi_2Te_3 , покрытой полимером, демонстрирует увеличение длительности лазерных импульсов с увеличением мощности накачки. Кроме того, семикратное уменьшение длительности импульса в лазерной схеме, вызванное охлаждением НП по сравнению с комнатной температурой, может указывать на увеличение глубины модуляции, вызванное насыщением поглощения в нанесенной пленке. Это снижение связано с понижением температуры пленки и вымораживанию носителей из зоны проводимости. Далее из-за теплового влияния при увеличенной мощности накачки приводит к увеличению концентрации равновесных носителей, термически активированных в зоне проводимости. Это, в свою очередь, снижает концентрацию фотоиндуцированных носителей заряда в полосах, необходимых для проявления эффекта поглощения насыщения, и приводит к наступлению насыщения поглощения при более низкой интенсивности света и, следовательно, к уменьшению глубины модуляции.

Максимальная длительность импульса появляется при мощности насоса 190 мВт и начинает уменьшаться с дальнейшим увеличением мощности насоса.

С увеличением мощности накачки, сопровождающимся увеличением частоты следования импульсов, потери добротности в виде тепловыделения также увеличиваются, что приводит к уменьшению энергии, запасенной в кольцевом резонаторе.

Добротность резонатора может быть выражена уравнением:

$$Q = 2\pi * \frac{E_{stored}}{E_{loss}}, \quad (8)$$

где Q – коэффициент качества, E_{stored} – это запасенная энергия, E_{loss} – это энергия, потерянная за один оборот резонатора. При мощности накачки более 225 мВт количество накопленной энергии становится достаточным для увеличения добротности и уменьшения импульсов.

5.3. Выводы.

Пленки Vi_2Te_3 и Vi_{2n} нанометровой толщины в качестве насыщаемых поглотителей оптического излучения наносятся на поверхность тейперов кварцевых оптических волокон с помощью технологии ХПОМО. Используя эти волоконные тейперы с пленочным покрытием, проектируются и исследуются пассивные переключатели добротности для волоконных лазеров. Показано, что показатель преломления окружающей среды, в частности показатель преломления защитного полимерного покрытия, нанесенного на нанесенную пленку, имеет большое значение при работе этих модуляторов [A15]. В случае ПВА, показатель преломления которого при комнатной температуре больше, чем у плавленого кремнезема, импульсные колебания пассивно переключаемого эрбиевого кольцевого волоконного лазера возникали только при повышенной температуре сужающейся области волокна с полимерной пленкой НП. Обнаружено, что даже небольшие изменения температуры окружающей среды или мощности лазерного излучения, распространяющегося в сердцевине волокна, существенно влияют на тонкость кольцевой полости. Это явление связано с изменением конфигурации поля затухающей моды в сужающейся части оптического волокна из-за изменения показателя преломления покрывающего полимера и, следовательно, из-за изменения поглощения затухающего оптического поля нанесенной тонкой пленкой НП. Эксперименты показали, что наиболее стабильное колебание лазера с переключателем добротности можно получить, применяя защитное полимерное покрытие, имеющее показатель преломления меньше, чем у плавленого кремнезема.

Получена максимальная энергия импульса ~ 438 нДж в кольцевом эрбиевом волоконном лазере с пассивной модуляцией добротности с волоконным тейпером, покрытым пленкой чистого висмута нанометровой толщины, что превосходит параметры аналогичных лазеров, изготовленных с помощью НП на основе пленки Bi_2Te_3 .

Исследованы импульсные колебания кольцевого волоконного лазера, легированного эрбием, при различных температурах конусности волокна, покрытого насыщаемым поглотительным слоем в качестве переключателя добротности [A16]. Обнаружено, что снижение температуры насыщаемых поглотителей в виде нанопорошково-полимерной композиции Bi_2Te_3 и в виде покрытой полимером тонкой пленки Bi_2Te_3 позволяет увеличить частоту следования импульсов на 20% и 40% при той же мощности накачки. Волоконный лазер с обоими типами добротности показал наличие максимума в зависимости частоты следования импульсов от температуры [A17]. В процессе охлаждения пиковая длина волны лазерных колебаний изменяется с 1560 до 1530 нм. Это происходит из-за роста потерь в волоконном кольце резонатора, вызванного охлаждением, так что запускаемая мощность накачки становится недостаточной для полной накачки по всей длине активного волокна и, следовательно, для поддержания колебаний лазера на длине волны 1560 нм. Пониженная установившаяся температура (0 °C) пассивного переключателя добротности в виде нанопорошка Bi_2Te_3 в полимере приводит к тому, что импульсы в начале лазерных колебаний в 2,75 раза короче, а частота повторения на 50% выше, чем при комнатной температуре при максимальной мощности накачки 295 мВт. Незначительное стационарное охлаждение (до 15 °C) пассивного переключателя добротности с покрытой полимером тонкой пленкой Bi_2Te_3 привело к уменьшению длительности импульса в 3,25 раза по сравнению с комнатной температурой при мощности накачки, обеспечивающей переход лазера от непрерывного к повторяющемуся -режим импульсных колебаний. Насыщаемый поглотитель в виде тонкой пленки теллурида висмута в пассивном переключателе добротности демонстрирует более высокие частоты импульсной

генерации и более короткие импульсы по сравнению с нанопорошковой реализацией. Это также увеличивает частоту повторения импульсов при охлаждении. Принимая все это во внимание, тонкая пленка Bi_2Te_3 более предпочтительна в качестве насыщаемого поглотителя. Кроме того, путем изменения температуры пассивного переключателя добротности можно реализовать повторяющиеся импульсные колебания в цепи, которая не поддерживала этот режим колебаний при комнатной температуре [A18]. Охлаждаемый насыщаемый поглотитель в виде тонкой пленки Bi_2Te_3 , покрытой полимером, демонстрирует уменьшение длительности лазерных импульсов с увеличением мощности накачки.

Заключение

Демонстрируется способ формирования цилиндрических утонённых волокон (тейперов) методом безопасного химического травления волоконных световодов для применений в сенсорике и лазерной технике [A1]. Разработанная методика обладает очевидной простотой реализации, по сравнению с аналогами и низкой токсичностью применяемых реагентов. Измерения показали, что в тейперах с диаметром цилиндрической области более 11 мкм потери не превосходят 0.1 дБ. Увеличение потерь в волоконных тейперах происходит при уменьшении их диаметра и достигают величины 2 дБ при его значении 5.7 мкм. На рефлектометре определено пространственное положение источников потерь в спектральном диапазоне 1530-1570 нм, которые возникают в местах с поверхностными дефектами травления, главным образом на конусах тейпера и границах лужицы травителя с атмосферой. В большинстве опытов наблюдалось отсутствие потерь в цилиндрической области тейпера.

Экспериментальные и теоретические результаты, показывают, что в волоконных тейперах, покрытых ультратонкими (толщиной <100 нм) пленками с достаточно высоким показателем преломления, при определенных условиях может возникать резонансная связь между основной модой с оптическим полем, расположенным в основном в световодной сердцевине, и оболочкой режим с

полем, сфокусированным в основном на границе с пленкой покрытия [A2]. Как показывают измерения коэффициента потерь, в пределах толщины ZnTe 25,5–26,5 нм упомянутая выше связь мод приводит к возбуждению исключительно режима покрытия с такой чрезвычайно высокой концентрацией оптического поля в покрывающей пленке, что практически вся световая мощность рассеивается в пленке, независимо от ее сверхмалой толщины и низкого уровня поглощения [A3, A4].

При помощи кольцевой схемы эрбиевого волоконного лазера проведено экспериментальное сравнение двух методов изготовления покрытия волоконного тейпера насыщающимся поглотителем на основе теллурида висмута. Лучшие и более стабильные результаты показали модуляторы добротности с плёночной гетероструктурой ZnTe/Vi₂Te₃, нанесенной методом MOCVD [A4, A5].

Экспериментально определен максимальный (10,5 мкм) диаметр для тейпера на волокне, при котором, нелинейное поглощение осаждённой пленки теллурида висмута переводит эрбиевый волоконный лазер в режим генерации с модуляцией добротности [A6, A7]. Полученные данные позволяют в дальнейшем оптимизировать методику изготовления пассивных волоконных модуляторов добротности тейперного типа для работы в различных схемах импульсных волоконных лазеров [A8, A9, A10].

На основе плёнок ZnTe изготовлены полностью волоконные рефрактометры, работа которых основана на феномене резонанса затухающей моды. В качестве основы выступала химически утонённая секция кварцевого одномодового волокна с нанесённым по технологии MOCVD тонкоплёночным покрытием. Исследовано влияние условий осаждения, таких как: температура, скорость потока несущих газов, соотношение реагентов в зоне реакции, на форму LMR, вплоть до четвёртого порядка. Обнаружено, что из-за разности в КТР часто происходит растрескивание осаждённых покрытий. Найдены условия, при которых тонкий слой ZnTe, после осаждения не имеет трещин и стабилен при длительном тестировании в воде. Произведено сравнение чувствительностей

между сенсорами с трещинами и без, в дистиллированной воде и водных растворах поваренной соли NaCl. Чувствительность сенсора к изменению показателя преломления среды в пределах от 1.332 до 1.352 для первого порядка ТЕ- и ТМ-компонент LMR составила 6900 нм/ИПП и 6200 нм/ИПП соответственно. Помимо покрытий из теллурида цинка для применений в области сенсорики так же подходят и оксиды [A12] и оксинитриды [A13], которые проявляют удивительно стабильные свойства при контакте с различными агрессивными средами [A14].

Пленки Vi_2Te_3 и Vi_{2n} нанометровой толщины в качестве насыщаемых поглотителей оптического излучения наносятся на поверхность тейперов кварцевых оптических волокон с помощью технологии MOCVD. Используя эти волоконные тейперы с пленочным покрытием, проектируются и исследуются пассивные переключатели добротности для волоконных лазеров. Показано, что показатель преломления окружающей среды, в частности показатель преломления защитного полимерного покрытия, нанесенного на нанесенную пленку, имеет большое значение при работе этих модуляторов [A15]. В случае ПВА, показатель преломления которого при комнатной температуре больше, чем у плавленого кремнезема, импульсные колебания пассивно переключаемого эрбиевого кольцевого волоконного лазера возникали только при повышенной температуре сужающейся области волокна с полимерной пленкой НП. Обнаружено, что даже небольшие изменения температуры окружающей среды или мощности лазерного излучения, распространяющегося в сердцевине волокна, существенно влияют на тонкость кольцевой полости. Это явление связано с изменением конфигурации поля затухающей моды в сужающейся части оптического волокна из-за изменения показателя преломления покрывающего полимера и, следовательно, из-за изменения поглощения затухающего оптического поля нанесенной тонкой пленкой НП. Эксперименты показали, что наиболее стабильное колебание лазера с переключателем добротности можно получить, применяя защитное полимерное покрытие, имеющее показатель преломления меньше, чем у плавленого кремнезема.

Получена максимальная энергия импульса ~ 438 нДж в кольцевом эрбиевом волоконном лазере с пассивной модуляцией добротности с волоконным тейпером, покрытым пленкой чистого висмута нанометровой толщины, что превосходит параметры аналогичных лазеров, изготовленных с помощью НП на основе пленки Bi_2Te_3 .

Исследованы импульсные колебания кольцевого волоконного лазера, легированного эрбием, при различных температурах конусности волокна, покрытого насыщаемым поглотительным слоем в качестве переключателя добротности [A16]. Обнаружено, что снижение температуры насыщаемых поглотителей в виде нанопорошково-полимерной композиции Bi_2Te_3 и в виде покрытой полимером тонкой пленки Bi_2Te_3 позволяет увеличить частоту следования импульсов на 20% и 40% при той же мощности накачки. Волоконный лазер с обоими типами добротности показал наличие максимума в зависимости частоты следования импульсов от температуры [A17]. В процессе охлаждения пиковая длина волны лазерных колебаний изменяется с 1560 до 1530 нм. Это происходит из-за роста потерь в волоконном кольце резонатора, вызванного охлаждением, так что запускаемая мощность накачки становится недостаточной для полной накачки по всей длине активного волокна и, следовательно, для поддержания колебаний лазера на длине волны 1560 нм. Пониженная установившаяся температура (0 °C) пассивного переключателя добротности в виде нанопорошка Bi_2Te_3 в полимере приводит к тому, что импульсы в начале лазерных колебаний в 2,75 раза короче, а частота повторения на 50% выше, чем при комнатной температуре при максимальной мощности накачки 295 мВт. Незначительное стационарное охлаждение (до 15 °C) пассивного переключателя добротности с покрытой полимером тонкой пленкой Bi_2Te_3 привело к уменьшению длительности импульса в 3,25 раза по сравнению с комнатной температурой при мощности накачки, обеспечивающей переход лазера от непрерывного к повторяющемуся -режим импульсных колебаний. Насыщаемый поглотитель в виде тонкой пленки теллурида висмута в пассивном переключателе добротности демонстрирует более высокие частоты импульсной

генерации и более короткие импульсы по сравнению с нанопорошковой реализацией. Это также увеличивает частоту повторения импульсов при охлаждении. Принимая все это во внимание, тонкая пленка Vi_2Te_3 более предпочтительна в качестве насыщаемого поглотителя. Кроме того, путем изменения температуры пассивного переключателя добротности можно реализовать повторяющиеся импульсные колебания в цепи, которая не поддерживала этот режим колебаний при комнатной температуре [A18]. Охлаждаемый насыщаемый поглотитель в виде тонкой пленки Vi_2Te_3 , покрытой полимером, демонстрирует уменьшение длительности лазерных импульсов с увеличением мощности накачки.

Измерения на балансной двухплечевой схеме показали, что интенсивность насыщения для обоих типов модуляторов от источника длиной волны 1548 нм при комнатной температуре составила 61-75 МВт/см².

Список сокращений

- 2Д-материалы – Двумерные материалы
- МОСVD – химическое парофазное осаждение из металлоорганических соединений
- PDMS_e – Полидиметилсилоксановый эластомер
- LMR (РЗМ) – Резонанс затухающей моды
- ГПМ – Галогениды переходных металлов
- ДХПМ – Дихалькогениды переходных металлов
- ОПМ – Оксиды переходных металлов
- НП – Насыщающиеся поглотители
- ПЗСНП – Полупроводниковое зеркало с насыщением поглощения
- КТ – Квантовые точки
- УНТ – Углеродные нанотрубки
- ХПО – Химическое парофазное осаждение
- РНП – Реверсивное насыщение поглощения
- ДФП – Двухфотонное поглощение
- КЭХ – Квантовый эффект Холла
- СОС – Спин-орбитальная связь
- ТИ – Топологические изоляторы
- ГГ – Генерация гармоник
- ГВГ – Генерация второй гармоник
- ГТГ – Генерация третьей гармоник
- АСМ – Атомно силовая микроскопия
- СЭМ – Сканирующая электронная микроскопия
- ППР – Поверхностный плазмонный резонанс
- ПШПВ – Полная ширина на половине высоты
- ИПП – Индекс показателя преломления

СПИСОК РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Kuznetsov, P.I. Formation of Fiber Tapers by Chemical Etching for Application in Fiber Sensors and Lasers / P.I. Kuznetsov, D.P. Sudas, E.A. Savel'ev // *Instrum Exp Tech.* – 2020. – N. 63. – P 516–521.
- A2. Savelyev, E. A. Using lossy mode resonance for in situ measurement of the refractive index of a layer deposited on an optical fiber lateral surface / E. A. Savelyev, D. P. Sudas, P. I. Kuznetsov // *Opt. Lett.* – 2022. – N. 47. – P 361-364.
- A3. Kuznetsov, P.I. Transmission spectrum alteration of a silica fiber taper while covering lateral surface with heterostructure of ZnTe/Bi₂Te₃ thin film / P.I. Kuznetsov, V.A. Jitov, E.I. Golant, E.A. Savelyev, D.P. Sudas, G.G. Yakushcheva, K.M. Golant // *Physica Scripta.* – 2019. – V. 94. – N. 2. – A. 025802.
- A4. Kuznetsov, P. MOCVD deposition of zinc and bismuth chalcogenides films on the surface of silica optical fibers / P. G. Kuznetsov, Yakushcheva, E. Savelyev, V. Yapaskurt, V.Sherbakov, L. Zakharov, V. Jitov, D. Sudas, K. Golant // *Lithuanian Journal of Physics.* – 2019. – V. 59. – N. 4.
- A5. Kuznetsov, P. MOCVD deposition of zinc and bismuth chalcogenides films on the surface of silica optical fibers / P. Kuznetsov, G. Yakushcheva, E. Savelyev, V. Yapaskurt, V.Sherbakov, L. Zakharov, V. Jitov, D. Sudas, K. Golant // *EW-MOVPE 18th 16 June - 19 June 2019 Vilnius, Lithuania Book of Abstracts.* – 2019. – A. P-B9.
- A6. Судас, Д.П. Эрбиевый волоконный лазер с пассивной модуляцией добротности на основе насыщающихся поглотителей в виде кристаллических тонких пленок Bi₂Te₃ / Д.П. Судас, Савельев Е.А., Кузнецов П.И., Житов В.А., Голант К.М. // *Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника: тезисы докладов 20-й Всерос. молодежн. конф. 26–30 ноября* – СПб. ПОЛИТЕХПРЕСС. – 2018. – С. 112.
- A7. Sudas, D.P. Passively Q-switched erbium fiber laser with a thin crystalline film of bismuth telluride used as a saturable absorber / D.P. Sudas, P.I. Kuznetsov, V.A. Jitov, E.A. Savelyev, K.M. Golant // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2019. – V. 1199. – A. 1.

- A8. Kuznetsov, P. MOCVD synthesis of 2D saturable absorbers for pulsed fiber lasers / P. Kuznetsov, G. Yakushcheva, E. Savelyev, D. Sudas, V. Yapaskyrt, V. Sherbakov // IEEE 14th Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC). – 2019. – P. 1 – 4.
- A9. Судас, Д.П. Эрбиевый волоконный лазер с пассивной модуляцией добротности с насыщающимся поглотителем в виде различных фаз Ni-S / Д.П. Судас, П.И.Кузнецов, Е.А.Савельев, Г.Г.Якушева // Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника: тезисы докладов Всерос. науч. молодежн. конф.– СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС. – 2020. – P. 111.
- A10. P. I. Kuznetsov, E. A. Savelyev, D. P. Sudas, and G. G. Yakushcheva // J. Phys.: Conf. Ser. – 2021. –N. 1851. – A. 012018.
- A11. Судас, Д.П. Волоконно-оптические сенсоры на основе резонанса затухающей моды для агрессивных жидкостей / Д.П. Судас, П.И. Кузнецов, Г.Г. Якушева, Е.А. Савельев // ФОТОН-ЭКСПРЕСС. – 2021. – V. 6. – N. 174. – P. 286 – 287.
- A12. Kuznetsov, P.I. Fiber optic Lossy Mode Resonance based sensor for aggressive liquids / P.I. Kuznetsov, D.P. Sudas, E.A. Savelyev // Sensors and Actuators A: Physical. – 2021. – A. 112576.
- A13. Sudas, D.P. Silicon Oxynitride Thin Film Coating to Lossy Mode Resonance Fiber-Optic Refractometer / D.P. Sudas, L.Y. Zakharov, V.A. Jitov, K.M. Golant // Sensors. – 2022. N. 22. – P. 3665.
- A14. Судас, Д.П. Оптоволоконный рефрактометр с покрытием из диоксида олова для измерения параметров концентрированных кислот / Д.П. Судас, Е.А. Савельев, Г.Г. Якушева, П.И. Кузнецов // XI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ФОТОНИКЕ И ИНФОРМАЦИОННОЙ ОПТИКЕ: Сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ. – 2022. – С. 175.
- A15. Savelyev, E. A. Bismuth and bismuth telluride thin films deposited by MOCVD upon tapered fiber sections as Q-switches for fiber lasers / E. A. Savelyev, P. I. Kuznetsov, D. P. Sudas, L. Y. Zakharov, K. M. Golant // Photonics &

Electromagnetics Research Symposium Abstracts, Rome, Italy, 17–20 June, PIERS 2019 Rome Abstracts. – 2019. –P. 1428.

A16. Sudas, D. P. Features of repetitively-pulsed oscillation of an erbium fiber laser with a saturable absorber Bi₂Te₃ covered by silicone at various temperatures / D. P. Sudas, E.A. Savelyev, P.I. Kuznetsov, K.M. Golant // *Phys. Scr.* – 2021. – N. 96. – A. 045501.

A17. Судас, Д.П. Охлаждение пассивных модуляторов добротности на основе покрытого силиконом теллурида висмута в волоконных эрбиевых лазерах / Д.П. Судас, Е.А. Савельев, К.М. Голант // *Нелинейный Мир.* – 2022. – Т.20, N.2. – С. 38 – 42.

A18. Судас, Д.П. Влияние температуры на модулятор добротности на основе Bi₂Te₃ с полимерным покрытием в кольцевом волоконном лазере / Д.П. Судас, Е.А. Савельев, П.И. Кузнецов, К.М. Голант // XI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ФОТОНИКЕ И ИНФОРМАЦИОННОЙ ОПТИКЕ: Сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ. – 2022. – С. 379.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., and Firsov A. A// *Science.* –2004. N 306. C. 666
2. Kroemer H.//*Rev. Mod. Phys.* – 2001. N 73. C. 783
3. Feynman R. P.//*Eng. Sci.* –1960. N 23 C. 22
4. Wallace P. R.//*Phys. Rev.* –1947. N 71. C. 622
5. Boehm H. P., Clauss A., Fischer G. O., and Hofmann U.//*Z.Naturforsch.* –1962. N 17. C. 150
6. Shelton J. C., Patil H. R. and Blakely J. M.//*Surf. Sci.* – 1974. N 43. C. 493
7. Van Bommel A. J., Crombeen J. E. and Van Tooren A.//*Surf. Sci.* –1975. N 48. C. 463
8. Lu X., Yu M., Huang H. and Ruoff R. S.//*Nanotechnology.* – 1999. N 10. C. 269
9. Fitzer E., Kochling K. H., Boehm H. P. and Marsh H.//*Pure Appl. Chem.* –1995. N 67. C. 473

10. Avouris P., Chen Z. and Perebeinos V.//*Nat. Nanotechnol.* – 2007. N 2. C. 605
11. Jariwala D., Sangwan V. K., Lauhon L. J., Marks T. J. and Hersam M. C.//*Chem. Soc. Rev.* – 2013. N 42. C. 2824
12. Li X. M., Lv Z. and Zhu H. W.//*Adv. Mater.* – 2015. N 27. C. 6549
13. Geim A. K. and Grigorieva I. V.//*Nature.* – 2013. N 499. C. 419
14. Liu Y., Weiss N. O., Duan X., Cheng H., Huang Y. and Duan X.//*Nat. Rev. Mater.* – 2016. N 1. C. 16042
15. Jariwala D., Marks T. J. and Hersam M. C.//*Nat. Mater.* – 2017. N 16. C. 170
16. Novoselov K. S., Mishchenko A., Carvalho A. and Castro Neto A. H.//*Science.* – 2016. N 353. C. 9439
17. Ajayan P., Kim P. and Banerjee K.//*Phys. Today.* – 2016. N 69(9). C. 38
18. Li X. and Zhu H.//*Phys. Today.* – 2016. N 69(9). C. 46
19. Xie C., Mak C., Tao X. and Yan F. Photodetectors Based on Two-Dimensional Layered Materials Beyond Graphene//*Adv. Funct. Mater.* – 2017. N 27. C. 1603886
20. Wan P. Flexible Transparent Films Based on Nanocomposite Networks of Polyaniline and Carbon Nanotubes for High-Performance Gas Sensing//*Small.* – 2015. N 11. C. 5409–5415
21. Dhanabalan S. C. Emerging trends in phosphorene fabrication towards next generation devices//*Adv. Sci.* – 2017. N 4. C. 1600305
22. Wang T. Flexible transparent electronic gas sensors//*Small.* – 2016. N 12. C. 3748–3756
23. Ren X. Environmentally Robust Black Phosphorus Nanosheets in Solution: Application for Self-Powered Photodetector//*Adv. Funct. Mater.* – 2017. N 27. C. 1606834
24. Wang R., Li X., Wang Z. and Zhang H. Electrochemical analysis graphite/electrolyte interface in lithium-ion batteries: p-Toluenesulfonyl isocyanate as electrolyte additive//*Nano Energy.* – 2017. N 34. C. 131–140
25. Khan K., Tareen A. K., Elshahat S., Yadav A. K., Khan U., Yang M., Bibbo L. and Ouyang Z. Facile synthesis of cationic doped composite via rapid citrate sol–gel method//*Dalton Trans.* – 2018. N 47(11). C. 3819–3830

26. Khan K., Tareen A. K., Li J., Khan U., Nairan A., Yuan Y., Zhang X., Yang M. and Ouyang Z. Facile synthesis of tin-doped mayenite electride composites as a non-noble metal, durable electrocatalysts for oxygen reduction reaction (ORR)//*Dalton Trans.* – 2018. N 47(38). C. 13498–13506
27. Chen S., Duan J., Ran J., Jaroniec M. and Qiao S. Z. N-doped graphene film-confined nickel nanoparticles as a highly efficient three-dimensional oxygen evolution electrocatalyst//*Energy Environ. Sci.* – 2013. N 6. C. 3693–3699
28. Mu H. Graphene–Bi₂Te₃ heterostructure as saturable absorber for short pulse generation//*ACS Photonics.* – 2015. N 2. C. 832–841
29. Torrisi F. and Coleman J. N. Electrifying inks with 2D materials//*Nat. Nanotechnol.* – 2014. N 9. C. 738
30. Bao X. Band Structure Engineering in 2D Materials for Optoelectronic Applications//*Adv. Mater. Technol.* – 2018. N 3. C. 1800072
31. Khan K., Tareen A. K., Aslam M., Thebo K. H., Khan U., Wang R., Shams S. S., Han Z. and Ouyang Z. A comprehensive review on synthesis of pristine and doped inorganic room temperature stable mayenite electride and its applications as a catalyst//*Prog. Solid State Chem.* – 2018. N 54. C. 1–19
32. Li J. Black phosphorus: a two-dimension saturable absorption material for mid-infrared Q-switched and mode-locked fiber lasers//*Sci. Rep.* – 2016. N 6. C. 30361
33. Li L. Black phosphorus field-effect transistors//*Nat. Nanotechnol.* – 2014. N 9. C. 372
34. Zhu Z., Guan J., Liu D. and Tomanek D. Designing isoelectronic counterparts to layered group V semiconductors//*ACS Nano.* – 2015. N 9. C. 8284–8290
35. Coleman C., Goldwhite H. and Tikkanen W. A review of intercalation in heavy metal iodides//*Chem. Mater.* – 1998. N 10. C. 2794–2800
36. Sun Z. Generalized self-assembly of scalable two-dimensional transition metal oxide nanosheets//*Nat. Commun.* – 2014. N 5. C. 3813
37. Ida S. Photoluminescence of perovskite nanosheets prepared by exfoliation of layered oxides//*J. Am. Chem. Soc.* – 2008. N 130. C. 7052–7059

38. Liu L. Heteroepitaxial growth of two-dimensional hexagonal boron nitride templated by graphene edges//*Science*. – 2014. N 343. C. 163–167
39. Liu J., Wang H. and Antonietti M. Graphitic carbon nitride “reloaded”: emerging applications beyond (photo) catalysis//*Chem. Soc. Rev.* – 2016. N 45. C. 2308–2326
40. Boott C. E., Nazemi A. and Manners I. Synthetic Covalent and Non-Covalent 2D Materials//*Angew. Chem., Int. Ed.* – 2015. N 54. C. 13876–13894
41. Naguib M., Mochalin V. N., Barsoum M. W. and Gogotsi Y. MXenes: a new family of twodimensional materials//*Adv. Mater.* – 2014. N 26. C. 992–1005
42. Qiu M., Ren W. X., Jeong T., Won M., Park G. Y., Sang D. K., Liu L.-P., Zhang H. and Kim J. S. Omnipotent phosphorene: a next-generation, two-dimensional nanoplatform for multidisciplinary biomedical applications//*Chem. Soc. Rev.* – 2018. N 47(15). C. 5588–5601
43. Bao Q. Broadband graphene polarizer//*Nat. Photonics*. – 2011. N 5. C. 411–415
44. Tao W. Emerging two-dimensional monoelemental materials (Xenes) for biomedical applications//*Chem. Soc. Rev.* – 2019. N 48. C. 2891–2912
45. Khan K., Tareen A. K., Aslam M., Zhang Y., Wang R., Ouyang Z., Guo Z. and Zhang H. Recent advances in two-dimensional materials and their nanocomposites in sustainable energy conversion applications//*Nanoscale*. – 2019. N 11(45). C. 21622–21678
46. Khan K., Tareen A. K., Aslam M., Mahmood A., Khan Q., Zhang Y., Ouyang Z., Guo Z. and Zhang H. Going green with batteries and supercapacitor: Two dimensional materials and their nanocomposites based energy storage applications//*Prog. Solid State Chem.* – 2019. N 100254
47. Khan K., Tareen A. K., Aslam M., Khan Q., Khan S. A., Khan Q. U., Saleemi A. S., Wang R., Zhang Y., Guo Z., Zhang H. and Ouyang Z. Novel Two-Dimensional Carbon–Chromium Nitride-Based Composite as an Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction//*Front. Chem.* – 2019. N 7. C. 738

48. Wu Q. and Song Y. J. The environmental stability of largesize and single-crystalline antimony flakes grown by chemical vapor deposition on SiO₂ substrates//Chem. Commun. – 2018. N 54. C. 9671–9674
49. Bagheri S., Mansouri N. and Aghaie E. Phosphorene: a new competitor for graphene//Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. N 41. C. 4085–4095
50. Liu H., Gao J. and Zhao J.//J. Phys.: Conf. Ser. – 2007. N 012007
51. Wang G., Pandey R. and Karna S. P. Atomically thin group V elemental films: theoretical investigations of antimonene allotropes//ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. N 7. C. 11490–11496
52. Nourbakhsh A. Beyond-CMOS Technologies for Next Generation Computer Design//Springer. – 2019. C. 43–84
53. Frindt R. Single crystals of MoS₂ several molecular layers thick//J. Appl. Phys. – 1966. N 37. C. 1928–1929
54. Radisavljevic B., Whitwick M. B. and Kis A. Integrated circuits and logic operations based on single-layer MoS₂//ACS Nano. – 2011. N 5. C. 9934–9938
55. Fivaz R. and Mooser E. Electron–phonon interaction in semiconducting layer structures//Phys. Rev. – 1964. N 136. C. 833
56. Fivaz R. and Mooser E. Mobility of charge carriers in semiconducting layer structures//Phys. Rev. – 1967. N 163. C. 743
57. Wang Q. H., Kalantar-Zadeh K., Kis A., Coleman J. N. and Strano M. S. Electronics and optoelectronics of twodimensional transition metal dichalcogenides//Nat. Nanotechnol. – 2012. N 7. C. 699
58. Butler S. Z. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene//ACS Nano. – 2013. N 7. C. 2898–2926
59. Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V. and Kis A. Single-layer MoS₂ transistors//Nat. Nanotechnol. – 2011. N 6. C. 147
60. Kappera R. Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS₂ transistors//Nat. Mater. – 2014. N 13. C. 1128
61. Zhang Y., Yoshida M., Suzuki R. and Iwasa Y. 2D crystals of transition metal dichalcogenide and their iontronic functionalities//2D Mater. – 2015. N 2. C. 44004

62. Bernardi M., Ataca C., Palumbo M. and Grossman J. C. Optical and electronic properties of two-dimensional layered materials//*Nanophotonics*. – 2017. N 6. C. 479–493
63. Kaasbjerg K., Thygesen K. S. and Jacobsen K. W. Phononlimited mobility in n-type single-layer MoS₂ from first principles//*Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 2012. N 85. C. 115317
64. Yu Z. Realization of Room-Temperature PhononLimited Carrier Transport in Monolayer MoS₂ by Dielectric and Carrier Screening//*Adv. Mater.* – 2016. N 28. C. 547–552
65. Das S., Chen H.-Y., Penumatcha A. V. and Appenzeller J. High performance multilayer MoS₂ transistors with scandium contacts//*Nano Lett.* – 2012. N 13. C. 100–105
66. Retamal J. R. D., Periyangounder D., Ke J.-J., Tsai M.-L. and He J.-H., Charge carrier injection and transport engineering in two-dimensional transition metal dichalcogenides//*Chem. Sci.* – 2018. N 9. C. 7727–7745
67. Wilson J. A., Di Salvo F. and Mahajan S. Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides//*Adv. Phys.* – 1975. N 24. C. 117–201
68. Wilson J. A. and Yoffe A. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties//*Adv. Phys.* – 1969. N 18. C. 193–335
69. Xu M., Liang T., Shi M. and Chen H. Graphene-like twodimensional materials//*Chem. Rev.* – 2013. N 113. C. 3766–3798
70. Wilson J., Di Salvo F. and Mahajan S. Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides//*Adv. Phys.* – 2001. N 50. C. 1171–1248
71. Mohite A. D. and Chhowalla M. Phase-engineered lowresistance contacts for ultrathin MoS₂ transistors// *Nat. Mat.* – 2014. N 4080

72. Jariwala D., Sangwan V. K., Lauhon L. J., Marks T. J. and Hersam M. C. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides//ACS Nano. – 2014. N 8. C. 1102–1120
73. Fiori G. Electronics based on two-dimensional materials//Nat. Nanotechnol. – 2014. N 9. C. 768
74. Komsa H.-P. Two-dimensional transition metal dichalcogenides under electron irradiation: defect production and doping//Phys. Rev. Lett. – 2012. N 109. C. 35503
75. Tongay S. Monolayer behaviour in bulk ReS₂ due to electronic and vibrational decoupling//Nat. Commun. – 2014. N 5. C. 3252
76. Yin Z. Single-layer MoS₂ phototransistors//ACS Nano. – 2011. N 6. C. 74–80
77. Guo Y., Liu D. and Robertson J. Chalcogen vacancies in monolayer transition metal dichalcogenides and Fermi level pinning at contacts//Appl. Phys. Lett. – 2015. N 106. C. 173106
78. Omomo Y., Sasaki T., Wang L. and Watanabe M. Redoxable nanosheet crystallites of MnO₂ derived via delamination of a layered manganese oxide//J. Am. Chem. Soc. – 2003. N 125. C. 3568–3575
79. Sasaki T. and Watanabe M. Osmotic swelling to exfoliation. Exceptionally high degrees of hydration of a layered titanate//J. Am. Chem. Soc. – 1998. N 120. C. 4682–4689
80. Sasaki T., Watanabe M., Hashizume H., Yamada H. and Nakazawa H. Macromolecule-like aspects for a colloidal suspension of an exfoliated titanate//J. Am. Chem. Soc. – 1996. N 118. C. 8329–8335
81. Osada M. and Sasaki T. Two-dimensional dielectric nanosheets: novel nanoelectronics from nanocrystal building blocks//Adv. Mater. – 2012. N 24. C. 210–228
82. Kim I. Y., Jo Y. K., Lee J. M., Wang L. and Hwang S.-J. Unique advantages of exfoliated 2D nanosheets for tailoring the functionalities of nanocomposites//J. Phys. Chem. Lett. – 2014. N 5, 4149–4161.

83. Sennu P., Kim H. S., An J. Y., Aravindan V. and Lee Y. S. Synthesis of 2D/2D Structured Mesoporous Co₃O₄ Nanosheet/N-Doped Reduced Graphene Oxide Composites as a Highly Stable Negative Electrode for Lithium Battery Applications//Chem. – Asian J. – 2015. N 10. C. 1776–1783
84. Ida S., Okamoto Y., Matsuka M., Hagiwara H. and Ishihara T. Preparation of Tantalum-Based Oxynitride Nanosheets by Exfoliation of a Layered Oxynitride, CsCa₂-Ta₃O₁₀xNy, and Their Photocatalytic Activity//J. Am. Chem. Soc. – 2012. N 134. C. 15773–15782
85. Reid A., Mumme W. and Wadsley A. A new class of compound M_x + A_x³⁺Ti₂xO₄ typified by Rb_xMn_xTi₂xO₄//Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. – 1968. N 24. C. 1228–1233
86. Kim Y. I., Salim S., Huq M. J. and Mallouk T. E. Visiblelight photolysis of hydrogen iodide using sensitized layered semiconductor particles//J. Am. Chem. Soc. – 1991. N 113. C. 9561–9563
87. Patake V. and Lokhande C. Chemical synthesis of nanoporous ruthenium oxide (RuO₂) thin films for supercapacitor application//Appl. Surf. Sci. – 2008. N 254. C. 2820–2824
88. Fukuda K., Nakai I., Ebina Y., Ma R. and Sasaki T. Colloidal unilamellar layers of tantalum oxide with open channels//Inorg. Chem. – 2007. N 46. C. 4787–4789
89. Xiao X. Scalable salt-templated synthesis of twodimensional transition metal oxides//Nat. Commun. – 2016. N 7. C. 11296
90. Rostami H., Moghaddam A. G. and Asgari R. Spin relaxation and the Kondo effect in transition metal dichalcogenide monolayers//J. Phys.: Condens. Matter. – 2016. N 28. C. 505002
91. Kalantar-zadeh K. Two dimensional and layered transition metal oxides//Appl. Mater. Today. – 2016. N 5. C. 73–89
92. Osada M. and Sasaki T. Exfoliated oxide nanosheets: new solution to nanoelectronics//J. Mater. Chem. – 2009. N 19. C. 2503–2511

93. Sasaki T. and Watanabe M. Semiconductor nanosheet crystallites of quasi-TiO₂ and their optical properties//J. Phys. Chem. B. – 1997. N 101. C. 10159–10161
94. Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L. and Tarascon J. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries//Nature. – 2000. N 407. C. 496
95. Walia S. Transition metal oxides-Thermoelectric properties//Prog. Mater. Sci. – 2013. N 58. C. 1443–1489
96. Ganduglia-Pirovano M. V., Hofmann A. and Sauer J. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges//Surf. Sci. Rep. – 2007. N 62. C. 219–270
97. Kalantar-Zadeh K. Synthesis of nanometre-thick MoO₃ sheets//Nanoscale. – 2010. N 2. C. 429–433
98. Kalantar-zadeh K. Synthesis of atomically thin WO₃ sheets from hydrated tungsten trioxide//Chem. Mater. – 2010. N 22. C. 5660–5666
99. Feng W. Synthesis of two-dimensional b-Ga₂O₃ nanosheets for high-performance solar blind photodetectors//J. Mater. Chem. C. – 2014. N 2. C. 3254–3259
100. Teran-Escobar G., Pampel J., Caicedo J. M. and LiraCantu M. Low-temperature, solution-processed, layered V₂O₅ hydrate as the hole-transport layer for stable organic solar cells//Energy Environ. Sci. – 2013. N 6. C. 3088–3098
101. Okhotnikov, O.G. Fibre Lasers/ O.G. Okhotnikov. – Berlin: Wiley, 2012. – 231 c.
102. Keller, U. Recent developments in compact ultrafast lasers//Nature. – 2003. N 424. C. 831–838
103. Soffer, B.H. Giant pulse laser operation by a passive, reversibly bleachable absorber//J. Appl. Phys. – 1964. N 35. C. 2551
104. Bret G., Gires F. Giant-pulse laser and light amplifier using variable transmission coefficient glasses as light switches//Appl. Phys. Lett. – 1964. N 4. C. 175–176

105. Maiman T.H. Stimulated optical radiation in ruby//Nature. – 1960. N 187. C. 493–494
106. Ippen E.P., Shank C.V., Dienes A. Passive mode locking of the cw dye laser//Appl. Phys. Lett. – 1972. N 21.C. 348–350
107. Dzhibladze M.I., Esiashvili Z.G., Teplitskit E.S., Isaev S.K., Sagaradze V.R. Mode locking in a fibre laser//Sov. J. Quantum Electron. – 1983. N 13. C. 245–247
108. Zirngibl M., Stulz L.W., Stone J., Hugi J., DiGiovanni D.J., Hansen P.B. 1.2 ps pulses from passively mode-locked laser diode pumped Er-doped fibre ring laser//Electron. Lett. –1991. N 27. C. 1734–1735
109. Keller U., Miller D.A.B., Boyd G.D., Chiu T.H., Ferguson J.F., Asom M.T. Solid-state low-loss intracavity saturable absorber for Nd:YLF lasers: An antiresonant semiconductor Fabry-Perot saturable absorber//Opt. Lett. – 1992. N 17. C. 505–507
110. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K. Two-dimensional atomic crystals//Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2005. N 102. C. 10451–10453
111. Wang Q.H., Kalantar-Zadeh K., Kis A., Coleman J.N., Strano M.S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides//Nat. Nanotechnol. – 2012. N 7. C. 699–712
112. Woodward R.I., Howe R.C.T., Hu G., Torrisi F., Zhang M., Hasan T., Kelleher E.J.R. Few-layer MoS₂ saturable absorbers for short-pulse laser technology: current status and future perspectives//Photonics Res. – 2015. N 3. C. 30–42
113. Xia H., Li H., Lan C., Li C., Zhang X., Zhang S., Liu Y. Ultrafast erbium-doped fibre laser mode-locked by a CVD-grown molybdenum disulfide (MoS₂) saturable absorber//Opt. Express. – 2014. N 22. C. 17341–17348
114. Li H., Xia H., Lan C., Li C., Zhang X., Li J., Li. Y. Passively Q-switched erbium-doped fibre laser based on few-layer MoS₂ saturable absorber//IEEE Photonics Technol. Lett. – 2015. N 27. C. 69–72
115. Khazaeinezhad R., Kassani S.H., Nazari T., Jeong H., Kim J., Choi K., Lee J.U., Kim J.H., Cheong H., Yeom D.I. Saturable optical absorption in MoS₂ nano-sheet

- optically deposited on the optical fibre facet//Opt. Commun. – 2015. N 335. C. 224–230
116. Zhang M., Howe R.C.T., Woodward R.I., Kelleher E.J.R., Torrisi F., Hu G., Popov S.V., Taylor J.R., Hasan T. Solution processed MoS₂-PVA composite for sub-bandgap mode-locking of a wideband tunable ultrafast Er:fibre laser//Nano Res. – 2015. N 8. C. 1522–1534
117. Woodward R.I., Kelleher E.J.R., Runcorn T.H., Popov S.V., Torrisi F., Howe R.C.T., Hasan T. Q-switched fibre laser with MoS₂ saturable absorber. In CLEO:2014, OSA Technical Digest//Optical Society of America: San Jose, CA, USA. – 2014. N SM3H.6
118. Liu H., Luo A.P., Wang F.Z., Tang R., Liu M., Luo Z.C., Xu W.C., Zhao C.J., Zhang H. Femtosecond pulse erbium-doped fibre laser by a few-layer MoS₂ saturable absorber//Opt. Lett. – 2014. N 39. C. 4591–4594
119. Luo Z., Huang Y., Zhong M., Li Y., Wu J., Xu B., Xu H., Cai Z., Peng J., Weng J. 1-, 1.5-, and 2- μ m fibre lasers Q-switched by a broadband few-layer MoS₂ saturable absorber//J. Lightwave Technol. – 2014. N 32. C. 4679–4686
120. Huang Y., Luo Z., Li Y., Zhong M., Xu B., Che K., Xu H., Cai Z., Peng J., Weng J. Widely-tunable, passively Q-switched erbium-doped fibre laser with few-layer MoS₂ saturable absorber//Opt. Express. – 2014. N 22. C. 25258–25266
121. Chen B., Zhang X., Wu K., Wang H., Wang J., Che J. Q-switched fibre laser based on transition metal dichalcogenides MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂//Opt. Express. – 2015. N 23. C. 26723–26737
122. Howe, R.C.T. Surfactant-aided exfoliation of molybdenum disulphide for ultrafast pulse generation through edge-state saturable absorption[Электронный ресурс]/R.C.T. Howe//Режим доступа: <http://arxiv.org/abs/1508.01631>
123. Du J., Wang Q., Jiang G., Xu C., Zhao C., Xiang Y., Chen Y., Wen S., Zhang H. Ytterbium-doped fibre laser passively mode locked by few-layer molybdenum disulfide (MoS₂) saturable absorber functioned with evanescent field interaction//Sci. Rep. – 2014. N 4. C. 6346

124. Khazaeizhad R., Kassani S.H., Jeong H., Yeom D.I., Oh K. Mode-locking of Er-doped fibre laser using a multilayer MoS₂ thin film as a saturable absorber in both anomalous and normal dispersion regimes//Opt. Express. – 2014. N 22. C. 23732–23742
125. Liu M., Zheng X.W., Qi Y.L., Liu H., Luo A.P., Luo Z.C., Xu W.C., Zhao C.J., Zhang H. Microfibre-based few-layer MoS₂ saturable absorber for 2.5 GHz passively harmonic mode-locked fibre laser//Opt. Express. – 2014. N 22. C. 22841–22846
126. Wang K., Wang J., Fan J., Lotya M., O'Neill A., Fox D., Feng Y., Zhan X., Jiang B., Zhao Q. Ultrafast saturable absorption of two-dimensional MoS₂ nanosheets//ACS Nano. – 2013. N 7. C. 9260–9267
127. Ren J., Wang S., Cheng Z., Yu H., Zhang H., Mei L., Wang P. Passively Q-switched nanosecond erbium-doped fibre laser with MoS₂ saturable absorber//Opt. Express. – 2015. N 23. C. 29516–29522
128. Tian Z., Wu K., Kong L., Yang N., Wang Y., Chen R., Hu W., Xu J., Tang Y. Mode-locked thulium fibre laser with MoS₂//Laser Physics Lett. – 2015. N 12. C. 65104
129. Zhang M., Hu G., Hu G., Howe R.C.T., Chen L., Zheng Z., Hasan T. Yb- and Er-doped fibre laser Q-Switched with an optically uniform, broadband WS₂ saturable absorber[Электронный ресурс]/ M. Zhang//Режим доступа: <http://arxiv.org/abs/1507.03188>
130. Jung M., Lee J., Park J., Koo J., Jhon Y.M., Lee H. Mode-locked, 1.94- μm , all-fibreized laser using WS₂-based evanescent field interaction//Opt. Express. – 2015. N 23. C. 241–243
131. Mao D., Wang Y., Ma C., Han L., Jiang B., Gan X., Hua S., Zhang W., Mei T., Zhao J. WS₂ mode-locked ultrafast fibre laser//Sci. Rep. – 2015. N 5. C. 7965
132. Mao D., Zhang S., Wang Y., Gan X., Zhang W., Mei T., Wang Y., Wang Y., Zeng H., Zhao J. WS₂ saturable absorber for dissipative soliton mode locking at 1.06 and 1.55 μm //Opt. Express. – 2015. N 23. C. 27509–27519

133. Yan P., Liu A., Chen Y., Chen H., Ruan S., Chen S., Li I.L., Yang H., Hu J., Cao G. Microfibre-based WS₂-film saturable absorber for ultra-fast photonics//*Opt. Mater. Express.* – 2015. N 5. C. 479–489
134. Woodward R.I., Howe R.C.T., Runcorn T.H., Hu G., Torrisi F., Kelleher E.J.R., Hasan T. Wideband saturable absorption in few-layer molybdenum diselenide (MoSe₂) for Q-switching Yb-, Er- and Tm-doped fibre lasers//*Opt. Express.* – 2015. N 23. C. 1–11
135. Luo Z., Li Y., Zhong M., Huang Y., Wan X., Peng J., Weng J. Nonlinear optical absorption of few-layer molybdenum diselenide (MoSe₂) for passively mode-locked soliton fibre laser//*Photonics Res.* – 2015. N 3. C. 79–86
136. Roxlo C.B., Daage M., Rupper A.F., Chianelli R.R. Optical absorption and catalytic activity of molybdenum sulfide edge surfaces//*J. Catal.* – 1986. N 100. C. 176–184
137. Zhou W., Zou X., Najmaei S., Liu Z., Shi Y., Kong J., Lou J., Ajayan P.M., Yakobson B.I., Idrobo J.C. Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide//*Nano Lett.* – 2013. N 13. C. 2615–2622
138. Wang S., Yu H., Zhang H., Wang A., Zhao M., Chen Y., Mei L., Wang J. Broadband few-layer MoS₂ saturable absorbers//*Adv. Mater.* – 2014. N 26. C. 3538–3544
139. Zhou K.G., Zhao M., Chang M.J., Wang Q., Wu X.Z., Song Y., Zhang H.L. Size-dependent nonlinear optical properties of atomically thin transition metal dichalcogenide nanosheets//*Small.* – 2015. N 11. C. 694–701
140. Golant E. I., Pashkovskii A. B., and Golant K. M. Lossy mode resonance in an etched-out optical fiber taper covered by a thin ITO layer// *Appl. Opt.* – 2020. N 59. C. 9254-9258