

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Л. В. Жукова  
А. С. Корсаков  
А. Е. Львов  
Д. Д. Салимгареев

## **ВОЛОКОННЫЕ СВЕТОВОДЫ ДЛЯ СРЕДНЕГО ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА**

Учебник

*Издание рекомендовано Методическим советом Уральского  
федерального университета в качестве учебника для студентов вуза,  
обучающихся по направлениям подготовки 18.03.01, 18.04.01,  
18.06.01 «Химическая технология», 03.06.01 «Физика и астрономия»,  
04.06.01 «Химические науки»*

Под общей редакцией д-ра техн. наук, проф. Л. В. Жуковой

Екатеринбург  
Издательство УМЦ УПИ  
2016

УДК 681.7.068(075.8)  
ББК 32.843.232.4я73  
Ж86

Рецензенты:

кафедра общенаучных дисциплин Новороссийского политехнического института  
(филиал) ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический  
университет (зав. кафедрой проф., д-р физ.-мат. наук В. Г. Шеманин);

*В. И. Соломонов*, проф., д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник  
лаборатории Квантовой электроники Института электрофизики УрО РАН

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
Правительства Российской Федерации,  
Постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006.*

**Жукова, Л. В.**

Ж86 Волоконные световоды для среднего инфракрасного диапазона : учебник /  
Л. В. Жукова, А. С. Корсаков, А. Е. Львов, Д. Д. Салимгареев ; науч. ред. д-р техн. наук  
Л. В. Жукова. — Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ 2016. — 247 с.

ISBN 978-5-8295-0483-0

В книге описаны технологии синтеза и исследование свойств кристаллов и стекол, из которых изготавливают ИК-световоды. Основное внимание уделено фотонно-кристаллическим световодам для диапазона 2,0–50,0 мкм, получаемых методом экстрюзии из разработанных в Уральском федеральном университете модифицированных галогенид-серебряных кристаллов.

Изготавливаемые на их основе волоконно-оптические системы являются перспективной продукцией для базовых отраслей промышленности России – оптического приборостроения, химической, фармацевтической, медицинской, металлургической промышленности и атомной энергетики.

Учебник предназначен широкому кругу читателей, а также аспирантам, студентам, магистрам и бакалаврам, изучающим это новое развивающееся направление в химии и физике.

УДК 681.7.068(075.8)  
ББК 32.843.232.4я73

ISBN 978-5-8295-0483-0

© Л. В. Жукова, А. С. Корсаков,  
А. Е. Львов, Д. Д. Салимгареев, 2016  
© УрФУ, 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

РАСШИФРОВКА ИСПОЛЬЗУЕМЫХ АББРЕВИАТУР .....	7
ПРЕДИСЛОВИЕ .....	9
ВВЕДЕНИЕ .....	11
ГЛАВА 1. ВОЛОКОННАЯ ОПТИКА .....	14
1.1. История развития волоконной оптики .....	14
1.2. Принципиальное устройство оптических волокон .....	22
1.3. Классификация волокон .....	23
1.4. Понятие моды .....	26
1.4.1. Классы волн .....	28
1.4.2. Типы волн (моды) .....	29
1.4.3. Структура поля .....	31
1.4.4. Диаметр поля моды .....	31
1.4.5. Нормированная частота .....	32
1.4.6. Оптические параметры световода .....	32
1.5. Сравнение механизма распространения света в стандартном и РСF волокне .....	34
1.6. Оптические потери .....	37
1.7. Основные понятия, используемые в волоконной оптике ...	39
Задачи .....	44
Библиографический список .....	45
ГЛАВА 2. ИНФРАКРАСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ .....	47
2.1. Краткий обзор различных оптических материалов .....	47
2.2. Кварцевое стекло .....	51
2.2.1. Краткая характеристика .....	51
2.2.2. Основные методы получения кварцевого стекла и труб .....	52
2.2.3. Методы получения заготовок кварцевых оптических волокон .....	56
2.3. Халькогенидные стекла .....	84

2.3.1. Виды и свойства халькогенидных стекол.....	84
2.3.2. Факторы, влияющие на пропускание.....	87
2.3.3. Методы получения халькогенидных стекол.....	88
2.4. Фторидные стекла .....	92
2.4.1. Краткая характеристика фторидных стекол.....	92
2.4.2. Критерии образования фторидных стекол .....	93
2.4.3. Получение фторидных стекол .....	96
2.5. Твердые растворы галогенидов серебра и таллия .....	96
2.5.1. Физико-химические основы и методология получения модифицированных кристаллов галогенидов серебра для ИК-волоконной оптики .....	96
2.5.2. Гидрохимический синтез поликристаллической шихты .....	97
2.5.3. Фазовые диаграммы систем AgCl – AgBr, AgBr – AgI, AgBr – TlI и AgBr – (TlBr <sub>0.46</sub> I <sub>0.54</sub> ) .....	102
2.5.4. Выращивание кристаллов и их свойства .....	108
Задачи на описание и построение диаграмм фазовых равновесий «температура – состав» и проведение расчетов на их основе .....	113
Резюме .....	125
Библиографический список.....	127
<b>ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИК-СВЕТОВОДОВ.....</b>	<b>131</b>
3.1. Введение в моделирование.....	131
3.2. FDTD .....	132
3.2.1. Алгоритм Йи .....	134
3.2.2. Порядок расчета FDTD.....	135
3.2.3. Достоинства и недостатки FDTD .....	135
3.3. Пример использования SMTP для поиска мод.....	136
3.3.1. Создание геометрии.....	136
3.3.2. Работа с геометрией.....	137
3.3.3. Поиск мод .....	142



3.3.4. Построение поля моды .....	145
3.4. Моделирование ИК-световодов на основе кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I) .....	148
3.4.1. Моделирование двухслойных световодов со ступенчатым профилем показателя преломления .....	148
3.4.2. Моделирование двухслойных световодов с увеличенным диаметром поля моды .....	153
3.4.3. Моделирование и сравнение модового состава фотонно-кристаллических волокон с пустой и цельной сердцевинной и одним кольцом вставок для среднего ИК ....	158
Лабораторная работа .....	165
Резюме .....	166
Библиографический список .....	167
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ИК-СВЕТОВОДОВ ..	169
4.1. Монокристаллические и стеклянные ИК-световоды .....	169
4.2. Поликристаллические ИК-световоды .....	172
4.2.1. Экструзия световодов .....	172
4.2.2. Различные подходы к экструзии световодов .....	175
4.3. Влияние пластической деформации на текстурные изменения в кристаллах галогенидов серебра .....	176
4.4. Оптико-механические свойства ИК-световодов .....	179
Лабораторная работа № 1 .....	190
Лабораторная работа № 2 .....	196
Лабораторная работа № 3 .....	206
Лабораторная работа № 4 .....	216
Резюме .....	219
Библиографический список .....	220
ГЛАВА 5. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИК-СВЕТОВОДОВ .....	222
5.1. Возможные области применения ИК-световодов .....	222
5.2. Обнуляющая звездная интерферометрия .....	222
5.3. Зондовая ИК-Фурье спектрометрия .....	224
5.4. Регистрация ионизирующих излучений .....	232

5.5. Медицина .....	234
5.6. ИК-пирометрия.....	236
Библиографический список.....	238
ПРИЛОЖЕНИЕ.	
ПАТЕНТЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ.....	240

## РАСШИФРОВКА ИСПОЛЬЗУЕМЫХ АББРЕВИАТУР

АС – active core (активная сердцевина);  
BG – band gap (ширина запрещенной зоны);  
FDTD – finite difference time domain (метод конечных разностей во временной области);  
FIR – far-infrared (дальняя инфракрасная область);  
HC – hollow core (полая сердцевина);  
LMA – large-mode-area (увеличенный диаметр моды);  
LIC – low-index-core (сердцевина с меньшим показателем преломления);  
LHPG – laser heated pedestal growth (выращивание на пьедестале лазерным нагревом);  
MCVD – modified chemical vapor deposition (модифицированное химическое парофазное осаждение);  
MF – microstructured fibers (микроструктурированное волокно);  
MSF – микроструктурированные оптические волокна;  
MIR – mid-infrared (средняя инфракрасная область);  
NIR – near-infrared (ближняя инфракрасная область);  
OVD – outside vapor deposition (метод внешнего парофазного осаждения);  
PCF – фотонно-кристаллические волокна;  
SMTP – Source-Model Technique Package (методический пакет источниковой модели – бесплатный модульный пакет подключаемый к MathCad 7, 8 для моделирования структуры волокон);  
SIF – волокнами со ступенчато изменяющимся показателем преломления;  
VAD – vapor axial deposition (метод парофазного осевого осаждения);  
БИК – ближний инфракрасный диапазон;  
ВЧ – высокочистый или высокочастотный;  
ИВЦ «ЦИВТ» – Инновационно-внедренческий центр «Центр инфракрасной волоконной оптики»;  
ИК – инфракрасный;  
ИХВВ РАН – Институт химии высокочистых веществ РАН;  
КРС-5 – твердый раствор йодида-бромидов таллия  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ ;  
ММ – многомодовое;  
НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение;  
ОВ – оптическое волокно;  
ОМ – одномодовое;

ПГС – парогазовая смесь;  
ПП – показатель преломления;  
ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп;  
РЭМ – растровый электронный микроскоп;  
РСМА – рентгеноспектральный микроанализ;  
СМ – световой микроскоп;  
ТЗКС – термозонная кристаллизация-синтез;  
УФ – ультрафиолет;  
ФИРЭ РАН – Фрязинский филиал учреждения Российской академии наук Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН.

*Светлой памяти  
Георгия Авенировича Китаева  
посвящается*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Получение волоконных световодов на основе высокочистых твердых растворов модифицированных галогенидсеребряных кристаллов для среднего ИК диапазона (от 2,0 до 50,0 мкм) является важным фактором разработки и внедрения уникальной оптоволоконной продукции. Создание волоконных лазеров – одно из перспективных применений этих материалов. В случае легирования редкими элементами материалы световодов возможно применять в качестве активных лазерных сред. Кроме того, разработанные световоды являются и каналом доставки ИК излучения.

В настоящее время в центре инфракрасных волоконных технологий при химико-технологическом институте УрФУ (ИВЦ «ЦИВТ») разработана высокотехнологичная коммерциализуемая продукция на основе новой элементной базы фотоники (кристаллов, фотонно-кристаллических волокон):

- зонды для ИК-Фурье спектроскопии, предназначенные для online контроля жидких, твердых, газообразных веществ в химической, фармацевтической, металлургической промышленности и автоматизации технологических процессов, в том числе в условиях повышенного радиационного фона.

- оптический блок подключения ко всем типам ИК-Фурье спектрометров;

- оптический кабель доставки излучения СО<sub>2</sub>-лазера (медицина, промышленность);

- оптический кабель доставки теплового излучения в комплекте с тепловизором;

- оптоэлектронный волоконный тиристор, управляемый инфракрасным излучением.

При подготовке данной книги учитывалось, что неизбежно возникает потребность в области подготовки инженеров (специалистов), бакалавров и магистров по получению фотонно-кристаллических световодов и оптических систем для ИК-диапазона. В связи с этим для лучшего усвоения теоретического материала к разделам прикладываются практические и лабораторные задания для самостоятельной работы.

Книга рассчитана на научных работников и адресована аспирантам, магистрам и бакалаврам старших курсов по следующим направлениям.

Для аспирантов:

- 18.06.01 – Химические технологии;
- 04.06.01 – Химические науки;
- 03.06.01 – Физика и астрономия.

Для магистров:

- 18.04.01 – Химическая технология.

Модули:

1. Технология изготовления фотонных ИК световодов: структура, свойства, применение.

Дисциплины:

- Основы проектирования структуры ИК-световодов;
- Технология наноструктурированных ИК-световодов;
- Свойства и применение ИК-световодов.

2. Моделирование и разработка волоконно-оптических систем.

Дисциплины:

- Принципы построения ИК-волоконно-оптических систем;
- Эванесцентная спектроскопия для анализа электрохимических материалов.

Для бакалавров:

- 18.03.01 – Химическая технология.

Дисциплина – Технология монокристаллических материалов.

Авторы выражают глубокую благодарность своим коллегам, работающим в ИВЦ «ЦИВТ», канд. хим. наук, доценту Н. К. Булатову, младшим научным сотрудникам и аспирантам Д. С. Врублевскому, В. С. Корсакову, А. С. Шмыгалеву, В. Н. Фасхиеву, инженеру М. С. Корсакову за выращивание кристаллов, моделирование и изготовление ИК-световодов различной структуры, изучение их оптико-механических свойств и обсуждение результатов исследований.

*Авторы*

## ВВЕДЕНИЕ

Для современной ИК-техники актуален поиск волоконных материалов, прозрачных в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра (от 0,2 до 50,0 мкм).

В настоящее время перспективными оптическими материалами для изготовления волоконных световодов среднего ИК-диапазона являются халькогенидные и фторцирконатные – фторгафниевого (флюоридные) стекла, а из кристаллов – твердые растворы галогенидов серебра системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  и одновалентного таллия системы  $\text{TlBr} - \text{TlI}$  (КРС-5). Поэтому в данном учебнике обстоятельно изложены технологии их синтеза и свойства.

Представление материала начинается с развития волоконной оптики в мире. Дана классификация волокон на основе двух типов прохождения излучения – при полном внутреннем отражении и при существовании фотонных запрещенных зон. Описаны нормированная частота, понятие моды, связанное с процессом распределения электромагнитных волн в среде, которые подразделяются на классы и типы.

Особое внимание уделено фотонно-кристаллическим световодам, которые получают методом экструзии из кристаллов галогенидов серебра, в том числе модифицированных. В инновационном внедренческом центре инфракрасных волоконных технологий при химико-технологическом институте Уральского федерального университета разработан новый класс кристаллов  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$ ,  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ ,  $\text{Ag}_x\text{Tl}_x\text{Cl}_y\text{Br}_{1-y-z}$ ,  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-0,54x}\text{I}_{0,54x}$ . Изучены их фазовые диаграммы, используя которые выращивают кристаллы оптимальных составов методом Бриджмена. Разработана комплексная технология, включающая базовый способ синтеза высокочистой шихты сложного состава, рост кристаллов, их обработку, получение ИК-световодов и исследование физико-химических свойств на каждом технологическом этапе.

При получении волоконных световодов первоначально авторы книги провели моделирование с помощью программы SMTP (Source-Model Technique Package). Исходно программа была предназначена для моделирования структуры кварцевых световодов<sup>1</sup>. В связи с этим фактом в книге представлена технология изготовления  $\text{SiO}_2$  световодов. Следует отметить, что кварцевые световоды прозрачны для работы в диапазоне от 0,2 до 2,0 мкм, т. е. в среднем ИК-диапазоне они

---

<sup>1</sup> Hochman A. Analysis of strictly bound modes in photonic crystal fibers by use of a source-model technique / A. Hochman, Y. Leviatan // J. Opt. Soc. Am. A. — 2004. — Vol. 21, Issue 6. — P. 1073–1081.

не прозрачны. Далее приведена принятая в мире классификация структурированных волокон, ориентированных на кварцевые световоды.

Фотонные кристаллические волокна (PCF) или микроструктурированные оптические волокна (MSF) со структурой двумерного фотонного кристалла обладают рядом специальных преимуществ перед обычными волокнами со ступенчато изменяющимся показателем преломления (SIF)<sup>2</sup>. В частности, возможно реализовать одномодовый режим работы волокна при достаточно большом эффективном диаметре сердцевины, чего нельзя достичь для стандартных SIF-структур – волокна с большим поперечником можно легко состыковать. Однако для них существует лишь многомодовый режим работы, тогда как сердцевины одномодовых волокон не всегда можно согласовать. Кроме того, изменение количества вставок в оболочке MSF и различная их геометрия в зависимости от конкретного применения позволяют достичь бесконечно одномодового режима вне зависимости от длины волны<sup>3</sup>. В целом, такие волокна наименее зависимы от разницы химического состава деталей структуры и позволяют подстраиваться под конкретную задачу за счет изменения геометрии самой микроструктуры.

С помощью методики SMTP мы смоделировали модовый состав (точнее, определили количество мод  $N_{\text{modes}}$  и их класс) для нескольких видов MSF для дальнейшей экструзии и применения в качестве проводящей среды CO<sub>2</sub>-лазера ( $\lambda = 10,6$  мкм). В качестве материалов вставок (аналог воздушных отверстий в стандартных MSF) и матрицы-основы использовались модифицированные кристаллы галогенидов серебра, являющиеся идеальной оптической средой для данной длины волны<sup>4, 5</sup>, поэтому их показатели преломления и вошли в процесс моделирования как исходные параметры. Основными параметрами также были эффективный диаметр сердцевины волокна, зависящий от диаметра вставок, их количества и расстояния между ними. Наше внимание привлекли работы авторов<sup>6, 7</sup>, в которых одномодовый режим для

---

<sup>2</sup> Желтиков А. М. Дырчатые волноводы // Успехи физических наук. — 2000. — Т. 170. № 11. — С. 1203–1215.

<sup>3</sup> Akowuah E., Ademgil H., Haxha S. An endlessly single-mode photonic crystal fiber with low chromatic dispersion, and bend and rotational intensity / H. Ademgil, S. Haxha // J. of Lighthwave Tech. — 2009. — Vol. 27, Issue 17. — P. 3940–3946.

<sup>4</sup> Photonic crystalline IR fibers for the spectral range of 2–40  $\mu\text{m}$  / L.V. Zhukova [et. al.] // Appl. Opt. — 2012. — Vol. 51. — No. 13. — P. 2414–2418.

<sup>5</sup> Новые инфракрасные материалы: кристаллы и световоды / Л. В. Жукова, А. С. Корсаков, Д. С. Врублевский. — Екатеринбург : Изд-во Уральского университета, 2014. — 280 с.

<sup>6</sup> Silver halide photonic crystal fibers for the middle infrared / E. Rave [et. at.] // Appl. Opt. — 2004. — Vol. 43, Issue 11. — P. 2236–2241.

<sup>7</sup> Kuhlmei B. T. Modal cutoff in microstructured optical fibers / B. T. Kuhlmei, R. C. McPhedran, C. M. de Sterke // Opt. Lett. — 2002. — Vol. 27, Issue 19. — P. 1684–1686.



подобных волокон достигается в диапазоне отношения диаметра вставок к межвставочному расстоянию 0,40–0,45, поэтому в данном диапазоне этих величин мы рассмотрели модели волокон с твердой и поллой сердцевиной, при ее эффективном диаметре 100 мкм. Результаты моделирования приведены в главе 3.

Методом экструзии изготовлены фотонно-кристаллические световоды различной структуры (SIF, PCF) из новых кристаллов. Составы кристаллов, имеющих определенный показатель преломления, применяли исходя из большого количества смоделированных типов волокон.

Исследованы свойства волоконных световодов: диапазон пропускания, показатель преломления в зависимости от длины волны, оптические потери, механические свойства.

Следует обратить внимание, что все работы проводятся в центре инфракрасных волоконных технологий, который оснащен уникальными установками для синтеза сырья, роста кристаллов, промышленными прессами для экструзии и аналитическими приборами. В центре работают высококвалифицированные специалисты, в том числе ученые, аспиранты, студенты, обладающие необходимыми компетенциями для проведения фундаментальных исследований в области поиска и разработки элементной базы мировой новизны для фотоники, квантовой электроники, лазерной техники, ИК-волоконной оптики, оптоэлектроники и других областей науки и техники.

### ВОЛОКОННАЯ ОПТИКА

#### 1.1. История развития волоконной оптики

Еще в древности в качестве средства передачи информации люди использовали в основном акустические и электромагнитные волны – звук и свет. На расстоянии прямой видимости люди могли обмениваться сообщениями с помощью условных знаков; вне зоны видимости – с помощью звуков рога, боевой трубы и барабанов. С целью увеличения дальности и направленности передачи информации использовали свет: факелы, огни костров на вершинах гор и башен, на море – сигнальные лампы. Сведения о падении Трои были переданы в Грецию именно оптическим путем.

В начале 90-х гг. XVIII в. русский изобретатель И. П. Кулибин и французы братья Шапп независимо друг от друга разработали оптический телеграф, предназначенный главным образом для передачи военных и правительственных сообщений. Оптический телеграф братьев Шапп использовался в ходе войны Французской республики против Австрии (рис. 1.1). Более 20 станций связали Париж с Лиллем (230 км). Сообщения передавались из одного конца в другой за 15 мин. В России для военно-правительственных целей оптический телеграф связал Петербург со Шлиссельбургом (1824 г.), Кронштадтом, Царским Селом и Гатчиной. Самая длинная в мире (1200 км) линия оптического телеграфа была открыта в 1839 г. между Петербургом и Варшавой. В устройствах обоих изобретателей одинаковой была только конструкция семафора.

Английский физик Джон Тиндалл в 1870 г. продемонстрировал возможность управления светом на основе внутренних отражений. На собрании Королевского общества было показано, что свет, распространяющийся в струе очищенной воды, может огибать любой угол. В эксперименте вода протекала над горизонтальным дном одного желоба и падала по параболической траектории в другой желоб. Свет попадал в струю воды через прозрачное окно на дне первого желоба. Когда Тиндалл направлял свет по касательной к струе, аудитория могла наблюдать зигзагообразное распространение света внутри изогнутой части струи. Аналогичное зигзагообразное распространение света происходит и в оптическом волокне.

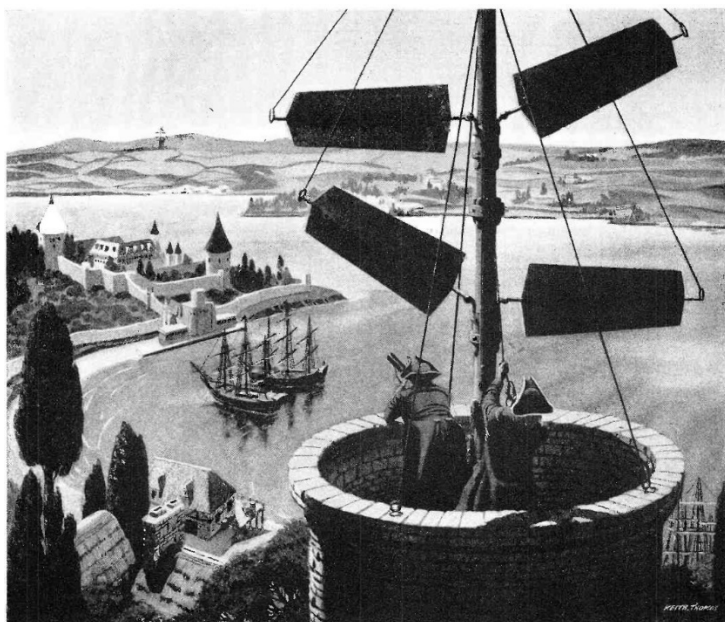


Рис. 1.1. Семафор братьев Шапп на службе армии Наполеона [1]

Десятилетием позднее Александр Грэхем Белл, американский инженер, изобретатель телефона, запатентовал фотофон, в котором направленный свет использовался для передачи голоса. В этом устройстве с помощью системы линз и зеркал свет направлялся на плоское зеркало, закрепленное на рупоре. Под воздействием звука зеркало колебалось, что приводило к модуляции отраженного света. В приемном устройстве использовался детектор на основе селена, электрическое сопротивление которого меняется в зависимости от интенсивности падающего света. Модулированный голосом солнечный свет, падающий на образец селена, изменял силу тока, протекающего через контур приемного устройства, и воспроизводил голос. Данное устройство (рис. 1.2) позволяло передавать речевой сигнал на расстояние более 200 м.

Изобретения И. П. Кулибина, братьев Шапп и А. Г. Белла основаны на прямолинейности распространения света, например, между ретрансляторами-станциями, проходящего через атмосферу.

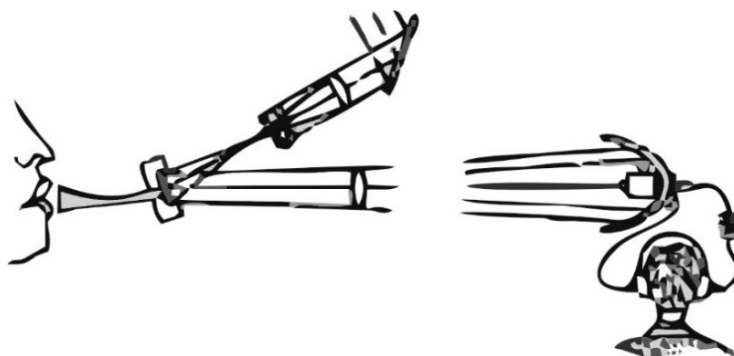


Рис. 1.2. Фотофон А. Г. Белла [2]

Возможность применения интенсивного слаборасходящегося лазерного луча для передачи информации пробудила интерес к оптическим методам передачи сигналов и стимулировала работы в этом направлении. В результате сразу же появились оптические системы передачи с открытым распространением сигналов, главное преимущество которых в огромной информационной емкости, обусловленной чрезвычайно высокой частотой оптической несущей (порядка  $10^{14}$  Гц).

Недостатки открытых оптических систем передачи, прежде всего сильное ослабление и искажение сигналов в среде распространения (кроме космоса), вызвали необходимость использования направляющей системы оптического волокна, в котором сигналы не подвержены действию внешних помех.

Использование света в качестве носителя информации позволяет передавать сверхогромные объемы информации со скоростью света в среде. Эти и другие достоинства поставили перед человеком задачу создания закрытых от внешней среды устройств передачи света на большие расстояния, причем по сложной искривленной в пространстве тракту.

Впервые возможность создания световодов была высказана русским инженером В. Н. Чиколевым в 60-х гг. XIX в. И уже в середине 70-х гг. XIX в. он осветил с помощью световодов пороховые погреба крупнейшего по тем временам Охтинского порохового завода. Источником света служила угольная дуга – свеча П. Н. Яблочкова. Световоды представляли собой полые металлические трубы, внутренняя поверхность которых была зеркальной [3].

В начале XX в. были проведены теоретические и экспериментальные исследования диэлектрических волноводов, в том числе гибких стеклянных стержней.

Новый этап начался в 1951 г., когда Ван Хиил в Голландии, Брайен О'Бриен, работавший в Американской оптической компании, и Нариндер Капани с коллегами в Императорском научно-технологическом колледже в Лондоне независимо друг от друга начали изучать проблему передачи изображения по жгуту из регулярно уложенных стеклянных волокон. Работа этих исследователей ограничивалась только гибким волоконным эндоскопом. Основным достижением Ван Хиила является принципиальная разработка стеклянных волокон в оболочке из пластика [4]. Н. С. Капани разработал технологию укладки волокон, которая в видоизмененной форме используется в промышленности как

стандартная. Он первый получил изображение без искажений с помощью жгута из регулярно уложенных стеклянных волокон диаметром 50 мкм без оболочки [5].

В 1956 г. Н. С. Капани впервые предложил термин «волоконная оптика». По его определению, волоконная оптика – это оптика на основе активных или пассивных волокон, применяемая для передачи света (ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областей спектра) по заданному пути. В 1973 г. доктор Н. С. Капани основал компанию Kaptron, специализирующуюся в области волоконно-оптических разветвителей и коммутаторов. В 1961 г. Снитцер получил лазерные волокна из стекол с добавкой неодима и исследовал их использование в качестве усилителей света [5].

Первые в мире исследования возможности создания линий связи на основе оптических диэлектрических волноводов – волоконных световодов – были начаты в СССР в 1957 г. О. Ф. Косминским, В. Н. Кузмичевым (специалисты по технике связи) и А. Г. Власовым, А. М. Ермалаевым, Д. М. Круп и другими (специалисты по оптике). Уже в 1961 г. в первой статье, посвященной части результатов этих коллективных и комплексных исследований, показана широкополосность оптических волноводов [6].

В 1958 г. советские специалисты В. В. Варгин и Т. И. Вейнберг показали, что «светопоглощение» стекол обуславливается примесями красящих металлов, вносимыми шихтой, и продуктами разъедания огнеупоров. Экспериментально показано, что светопоглощение идеально чистого стекла очень мало и лежит за пределами чувствительности измерительных приборов. В этой же работе впервые показана возможность дальнейшего существенного уменьшения ослабления света в стеклах с использованием значительно более чистых исходных химических реактивов и коренного совершенствования технологии синтеза стекол [5].

К выводам советских ученых В. В. Варгина и Т. И. Вейнберга через восемь лет (1966 г.) пришли сотрудники английской лаборатории телекоммуникационных стандартов фирмы STL – Чарльз Као и Чарльз Хокхэм. Первыми из зарубежных специалистов по технике связи они опубликовали статью о том, что оптические волокна могут использоваться как среда передачи при достижении прозрачности, обеспечивающей затухание менее 20 дБ/км (децибел на километр). Был также указан ими путь создания пригодных для телекоммуникации волокон, связанный с уменьшением уровня примесей в стекле [5].

В 1970 г. Роберт Маурер со своими коллегами из Corning Glass Work получил первое волокно с затуханием менее 20 дБ/км. К 1972 г. в лабораторных условиях был достигнут уровень в 4 дБ/км, что соответствовало критерию Као и Хокхэма. В настоящее время лучшие волокна имеют уровень потерь в 0,2 дБ/км.

В 1973 г. военно-морские силы США внедрили волоконно-оптическую линию на борту корабля Little Rock. В 1976 г. в рамках программы ALOFI военно-воздушные силы заменили кабельную оснастку самолета А-7 на волоконно-оптическую. При этом кабельная система из 302 медных кабелей, имевшая суммарную протяженность 1260 м и весившая 40 кг, была заменена 12 волокнами общей длиной 76 м и весом 1,7 кг. Военные были первыми и в деле внедрения волоконно-оптической линии. В 1977 г. была запущена двухкилометровая система со скоростью передачи информации 20 МГб/сек. (мегабит в секунду), связавшая наземную спутниковую станцию с центром управления [5].

В 1977 г. компании AT&T и GTE установили коммерческие телефонные системы на основе оптического волокна. Эти системы превзошли по своим характеристикам считавшиеся ранее незыблемыми стандарты производительности, что привело к их бурному распространению в конце 1970-х и начале 1980-х гг. [5]. В 1980-м AT&T объявила об амбициозном проекте волоконно-оптической системы, связывающей между собой Бостон и Ричмонд. Реализация проекта наглядно продемонстрировала скоростные качества новой технологии в серийных высокоскоростных системах, а не только в экспериментальных установках. После этого стало ясно, что в будущем ставку надо делать на волоконно-оптическую технологию, показавшую возможность широкого практического применения.

Несмотря на то, что компьютерная индустрия, технология компьютерных сетей и управление производством не столь быстро брали на вооружение волоконную оптику, как военные и телекоммуникационные компании, тем не менее и в этих областях также производились экспериментальные работы по исследованию и внедрению новой технологии. Наступление эры информации и возникавшая в связи с этим потребность в более производительных телекоммуникационных системах только подхлестнули дальнейшее развитие волоконно-оптической технологии, которая сегодня находит широкое применение и вне области телекоммуникаций. Например, компания IBM, лидер в производстве компьютеров, объявила в 1990 г. о выпуске нового быстродействующего компьютера, использующего контроллер канала связи с

дисковыми и ленточными внешними накопителями на основе волоконной оптики. Это стало первым применением волоконной оптики в серийном оборудовании [5].

В 1990 г. Линн Моллинар, сотрудник Bellcore, продемонстрировал возможность передачи сигнала без регенерации со скоростью 2,5 Гб/сек. на расстояние около 7500 км. Обычно волоконно-оптический сигнал необходимо усиливать и периодически восстанавливать его форму примерно через каждые 25 км. При передаче волоконно-оптический сигнал теряет мощность и искажается. В системе Моллинара лазер работал в солитонном режиме и использовалось самоусиливающее волокно с добавками эрбия. Солитонные (в очень узком диапазоне спектра) импульсы не рассеиваются и сохраняют свою первоначальную форму по мере распространения по волокну.

В то же самое время японской компанией Nippon Telephone & Telegraph была достигнута скорость 20 Гб/сек., правда, на существенно более короткое расстояние. Ценность солитонной технологии заключается в принципиальной возможности прокладки по дну Тихого или Атлантического океана волоконно-оптической телефонной системы, не требующей установки промежуточных усилителей.

Весь комплекс работ, выполненных под руководством академиков Ж. И. Алферова, М. Г. Басова, Ю. В. Гуляева, Г. Г. Девярых, В. А. Котельникова, А. М. Прохорова в институтах АН СССР при участии ряда отраслевых НИИ, привел к тому, что к настоящему времени ВОЛС из модных экзотических новинок стали рядовыми незаменимыми структурами в архитектуре многих тысяч информационных систем самого широкого и разнообразного назначения.

Оптическое волокно играет ту же роль, что и медный провод, используемый для передачи телефонных разговоров или компьютерных данных. Но в отличие от медного провода по волокну переносится свет, а не электрический сигнал. В связи с этим появляется множество преимуществ, что позволяет использовать оптическое волокно как несущую среду в различных областях техники – от телефонии до компьютеров и систем автоматизации.

Волоконно-оптическая система представляет собой линию, связывающую приемник и передатчик, который преобразует электрический сигнал в световой. Более точно данное преобразование выполняет источник, представляющий собой либо светоизлучающий, либо лазерный диод. Управляющее устройство преобразует входной сигнал в

сигнал определенной формы, необходимой для управления источником.

Волоконно-оптический кабель – среда, по которой распространяется световой сигнал. Кабель состоит из волокна и защитных оболочек.

Приемник предназначен для приема светового сигнала и его обратного преобразования в электрический сигнал. Двумя основными частями приемника являются детектор, непосредственно выполняющий функцию преобразования сигналов, и выходное устройство, которое при необходимости усиливает сигнал и изменяет его форму.

Соединители (коннекторы) предназначены для подключения волокон к источнику, детектору и для соединения волокон между собой.

Волоконная оптика влияет на жизнь каждого человека, порой практически незаметно. Приведем несколько примеров: трансляция голоса через всю страну, распространение телевизионного изображения в каждый дом по кабелю, управление производственным процессом в промышленности.

Волоконная оптика используется в различных областях, и на это имеются важные причины. Волоконно-оптические коммуникации имеют ряд преимуществ по сравнению с электронными системами, использующими передающие среды на металлической основе.

### ***Достоинства оптических волокон***

1. Широкая полоса пропускания обусловлена чрезвычайно высокой частотой оптической несущей – около  $10^{14}$  Гц, которая обеспечивает потенциальную возможность передачи по одному оптическому волокну потока информации в несколько Тбит/сек. Большая полоса пропускания – одно из наиболее важных преимуществ оптического волокна над медной или любой другой средой передачи информации.

2. Малое затухание светового сигнала в волокне. Выпускаемое в настоящее время отечественное и зарубежное оптическое волокно имеет затухание от 0,2 до 0,3 дБ на длине волны 1,55 мкм в расчете на один километр. Малое затухание и небольшая дисперсия позволяют строить участки линий без ретрансляции протяженностью более 100 км.

3. Высокая помехозащищенность. Поскольку волокно изготовлено из диэлектрического материала, то оно невосприимчиво к электромагнитным помехам со стороны окружающих медных кабельных систем и электрического оборудования, способного индуцировать электромагнитное излучение (линии электропередач, электродвигательные установки и т. д.). В многоволоконных оптических кабелях также не



возникает проблемы перекрестного влияния электромагнитного излучения, присущей многопарным медным кабелям.

4. Малый вес и объем. Волоконно-оптические кабели имеют меньший вес и объем по сравнению с медными кабелями в расчете на одну и ту же пропускную способность. Например, 900-парный телефонный кабель диаметром 7,5 см на металлической основе может быть заменен одним волокном с диаметром 1 мм.

5. Высокая защищенность от несанкционированного доступа. Поскольку волоконно-оптические линии передачи практически не излучают в радиодиапазоне, то передаваемую по нему информацию трудно подслушать, не нарушая приема-передачи. Системы мониторинга (непрерывного контроля) целостности оптической линии связи, используя свойства высокой чувствительности волокна, могут мгновенно отключить «взламываемый» канал связи и подать сигнал тревоги [7].

Столь бурное развитие волоконной оптики связано в основном с кварцевыми волокнами, однако недостатком кварца как материала является его малый диапазон пропускания – от 150–160 до 4350 нм, который едва захватывает инфракрасную (ИК) область спектра тогда, как в настоящее время большую информационную емкость имеет излучение с большей длиной волны, например излучение углекислотного лазера (10,6 мкм).

В 1979 г. в волоконных световодах из кварцевых стекол был достигнут максимально возможный для них предел прозрачности. В настоящее время известно второе поколение материалов для волоконной оптики, которые позволяют передавать излучение в более длинноволновой инфракрасной области спектра [8].

Имеется три класса таких материалов: галогенидные кристаллы, халькогенидные стекла и стекла на основе фторидов тяжелых металлов. Все эти материалы могут быть более прозрачными в инфракрасной области, чем световоды на основе кварцевых стекол.

Впервые об успешном изготовлении инфракрасных волоконных световодов сообщили в 1965 г. Капани и Симмс [9]. Методом двойного тигля они получили световоды из халькогенидного стекла AsS. Оптические потери в таких световодах превышали 10000 дБ/км, и они предназначались для передачи излучения на малые расстояния, в частности, для дистанционного ИК-контроля и передачи ИК-изображений. В середине 70-х гг. интерес к развитию эффективного и надежного ИК-волокна возрос в ответ на потребность в волокне для доставки ши-

рокополосного, длинноволнового излучения к отдаленным фотодетекторам в военных сенсорных системах. В добавок существовала всегда возрастающая потребность в гибкой волоконной системе доставки для передачи излучения СО<sub>2</sub> лазера в хирургии. К 1975 г. был разработан ряд ИК материалов и волокон, отвечающих этим требованиям. Они включали волокна из стекол фторидов тяжелых металлов и поликристаллические волокна, а также полые волноводы квадратного сечения. Несмотря на то, что ни одно из этих волокон не имело физических свойств, хотя бы приближавшихся к свойствам традиционных кварцевых волокон, они тем не менее были полезны при длине от 2 до 3 метров для ряда применений по доставке излучения и в ИК-сенсорах.

Пинноу [10], Ван Уитерт, Уэмпл [11] и Гудмен [12] в 1978 г. впервые показали возможность достижения сверхнизких оптических материальных потерь в инфракрасном диапазоне ( $< 0,1$  дБ/м), и это стало толчком к исследованию материалов, в состав которых не входят стекла на основе оксидов кремния.

Интерес к кристаллам на основе твердых растворов галогенидов серебра как к материалу для световодов обусловлен их физико-химическими свойствами – широким диапазоном прозрачности (от 0,4 до 30,0 мкм), устойчивостью к воздействию влаги, нелинейности оптических свойств, высоким показателем преломления, отсутствием спайности [13]. Световоды на основе таких кристаллов также обладают рядом привлекательных в плане применимости свойств, позволяющих широко их использовать: медицина (хирургия, диагностика [14]), промышленность (резка, сварка, гравировка), космические исследования, экология, системы анализа сред в любом агрегатном состоянии, различные контактные и бесконтактные методы анализа веществ [15], оптоэлектроника, акустоэлектроника, космические исследования и т. д. Волокна применяются в качестве среды для пропускания излучения, сцинтилляторов (кристаллы чувствительны к  $\gamma$ -излучению), волоконных источников сверхкоротких световых импульсов [16] и т. д., что по большей части обусловлено возникновению в волокнах нелинейных оптических эффектов.

## **1.2. Принципиальное устройство оптических волокон**

Условно оптическое волокно (ОВ) имеет два слоя – сердцевина, по которой распространяется излучение, и оболочка, препятствующая рассеиванию излучения. Окружающая его оболочка имеет отличный

от ядра показатель преломления и обеспечивает полное внутреннее отражение света в ядро. Показатель преломления оптической оболочки меньше показателя преломления сердцевины.

Часто волокна имеют дополнительную внешнюю защитную оболочку, представляющую собой один или несколько слоев полимера, который предохраняет сердцевину и оболочку от воздействий, которые могут повлиять на их оптические свойства. Защитная оболочка не влияет на процесс распространения света по волокну, а всего лишь предохраняет от различных механических повреждений.

Внутреннее отражение служит основой для распространения света вдоль обычного оптического волокна. На рис. 1.3 представлена схема распространения света по волокну, показаны только меридианные лучи, проходящие через центральную ось волокна после каждого отражения. Другие лучи, называемые асимметричными, движутся вдоль волокна, не проходя через его центральную ось. Траектория асимметричных лучей представляет собой спираль, накручивающуюся вокруг центральной оси. Асимметричные лучи, как правило, игнорируются в анализе большинства волоконно-оптических процессов.



Рис. 1.3. Полное внутреннее отражение в оптическом волокне [7]

Особенности распространения оптического излучения вдоль волокна зависят от множества факторов, в том числе от размера и состава волокна, от процесса введения излучения внутрь.

### 1.3. Классификация волокон

В настоящее время в области оптических волокон, отличающихся от стандартных волокон структурой оболочки, нет устоявшейся терминологии и однозначной классификации. На Западе наиболее популярным для обозначения практически всех новых видов нетрадиционных волокон стал термин Photonic Crystal Fibers (PCF), поэтому целе-

сообразно на русском языке использовать эквивалентный термин фотонно-кристаллическое волокно. Для краткого обозначения обычно применяется аббревиатура английского названия – PCF. Широко используется также термин «микроструктурированное волокно» (MF), являющийся синонимом PCF. По физическому механизму удержания света в сердцевине оптические волокна можно разделить на два больших класса. Первый класс образуют PCF, в которых удержание света в сердцевине происходит благодаря его зеркальному отражению от оболочки, обладающей фотонными запрещенными зонами [17]. Особенностью данного класса волокон является то, что они способны переносить с малым затуханием оптическое излучение только с длинами волн, лежащими в некоторой области, называемой фотонной запрещенной зоной (Band gap, BG). Фотонные запрещенные зоны существуют в оптических волокнах с двумя типами периодических структур: одномерных (1D) в виде соосных цилиндрических слоев и двумерных (2D) в виде полых трубок. 1D волокна с фотонными запрещенными зонами называются брэгговскими волокнами, а 2D – фотонно-кристаллическими волокнами с запрещенными зонами (PCF BG).

Механизм удержания света в PCF второго класса вполне традиционен для оптического волокна – полное внутреннее отражение. Однако в них используется новый принцип управления показателем преломления оболочки, основанный на его зависимости от структуры оболочки. Так, наличие полых трубок приводит к уменьшению эффективного показателя преломления оболочки, что и обеспечивает выполнение условий полного внутреннего отражения для световых пучков, распространяющихся в сердцевине PCF. Для сравнения структура стандартного волокна и PCF, а также ход световых лучей в них показаны на рис. 1.4. Подробная классификация волокон представлена на рис. 1.5.

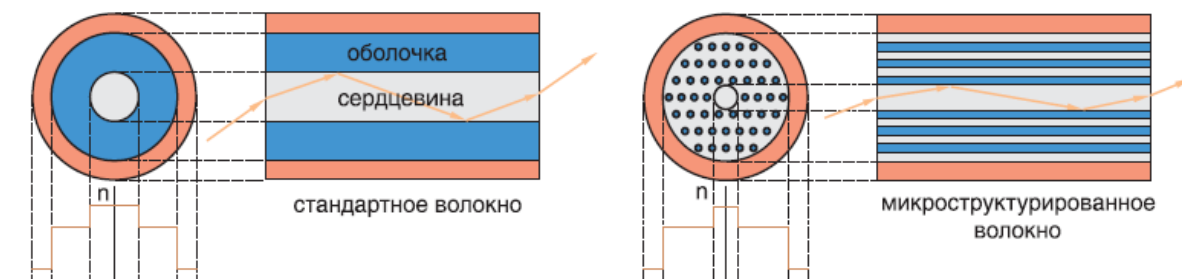


Рис. 1.4. Поперечное сечение, распределение показателя преломления и ход световых лучей

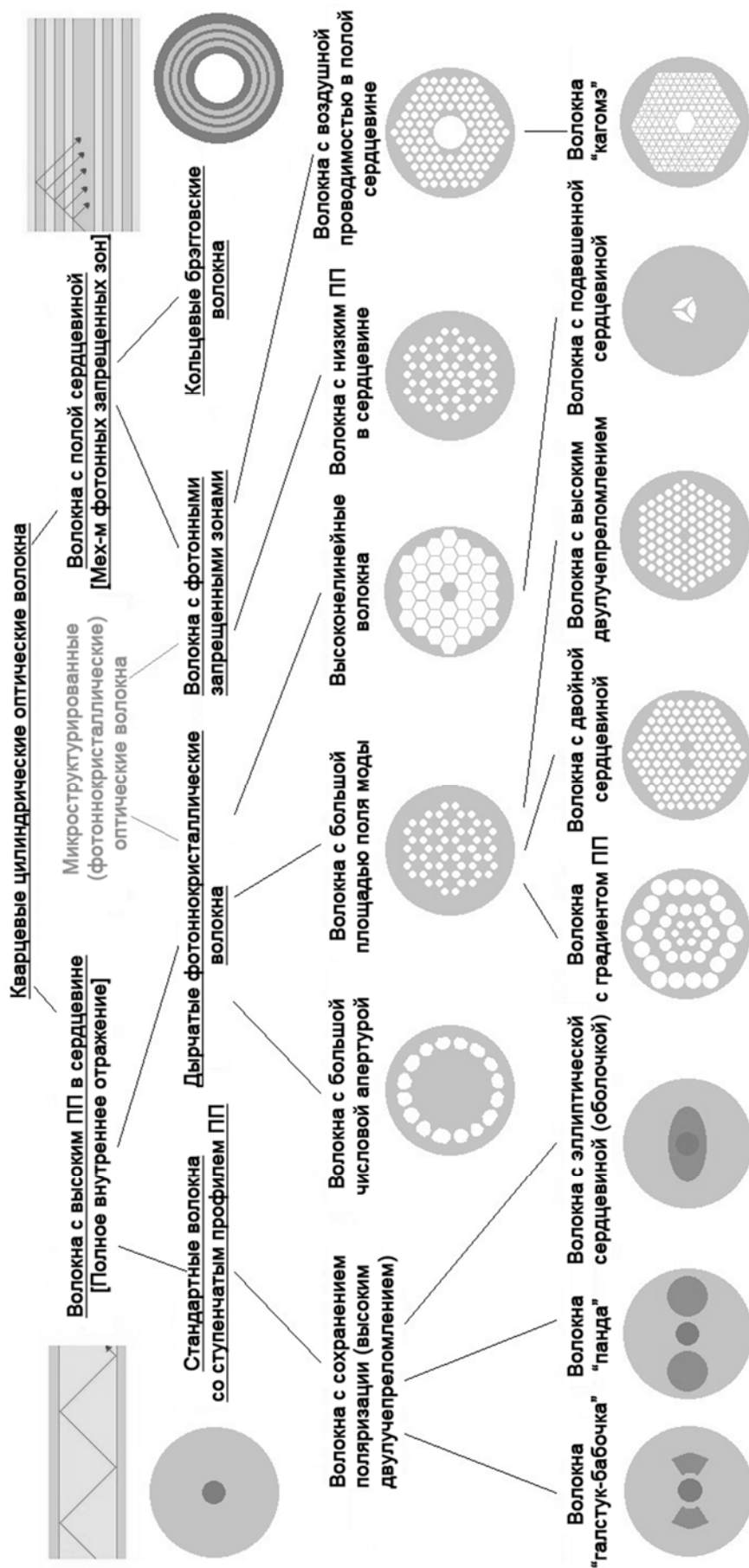


Рис. 1.5. Краткая классификация волокон на основе двух типов прохождения излучения: полное внутреннее отражение и фотонные запрещенные зоны. Темно-серый цвет – кварц, легированный германием; светло-серый – кварц; белый – воздух (либо замещающий его другой газ, либо жидкость); для волокон с высоким двулучепреломлением дополнительные темные вставки – оксид бора; ПП – показатель преломления

Следует сказать о том, что возможность управления показателем преломления при помощи воздушных трубок была продемонстрирована еще в 1974 г., но широкие исследования в этой области начались через 15 лет.

Управлять пространственными, дисперсионными и нелинейными свойствами волокна возможно с помощью изменения величины показателя преломления оболочки. Высокий контраст показателей преломления сердцевины и воздушных трубок позволяет использовать его для целого ряда применений РСФ с упрощенной структурой, представляющей собой световоды, сердцевина которых окружена всего одним слоем воздушных трубок [18].

#### **1.4. Понятие моды**

Мода представляет собой математическое и физическое понятие, связанное с процессом распространения электромагнитных волн в среде. В своей математической формулировке модовая теория возникает из уравнений Максвелла. Джеймс Клерк Максвелл первым получил математическое выражение для соотношения между электрической и магнитной энергией. Он показал, что они являются лишь различными формами одного вида электромагнитной энергии, а не различными видами энергии, как полагали ранее. Из его уравнений также следует, что распространение этого вида излучения подчиняется строгим правилам. Уравнения Максвелла являются основой электромагнитной теории.

Под модой достаточно понимать вид траектории, вдоль которой может распространяться свет. Число мод, допускаемых волокном, колеблется от 1 до  $10^4$ . Таким образом, волокно позволяет свету распространяться по множеству траекторий, число которых зависит от размера и свойств волокна.

Используя электромагнитную теорию, можно рассмотреть распространение монохроматического света в ступенчатых волокнах. Целью такого подхода является определение электрического и магнитного полей распространяющихся волн, удовлетворяющих уравнениям Максвелла, и граничных условий, налагаемых цилиндрической формой диэлектрической сердцевины и оболочки. Существуют определенные специальные решения, которые называются модами, каждая из кото-

рых имеет особую константу распространения, характерное распределение полей в поперечной плоскости и два независимых состояния поляризации.

Уравнение Гельмгольца в цилиндрической системе координат записывается

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + n^2 k_0^2 U = 0,$$

где  $U = U(r, \varphi, z)$  является комплексной амплитудой,  $n = n_1$  в сердцевине ( $r < a$ ) и  $n = n_2$  в оболочке ( $r > a$ ), а также  $k_0 = 2\pi / \lambda_0$ . Здесь и далее  $a$  – радиус сердцевины волокна,  $k_0$  – волновое число в вакууме,  $\lambda_0$  – длина волны в вакууме.

Подставляя в

$$U(r, \varphi, z) = u(r) e^{-j l \varphi} e^{-j \beta z}, \quad (1.1)$$

где  $\beta$  – константа распространения и  $l$  – целое число в уравнении (1.1),  $l = 0, \pm 1, \pm 2$  и т. д. Обыкновенное дифференциальное уравнение для  $u(r)$  запишется

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \left( n^2 k_0^2 - \beta^2 - \frac{l^2}{r^2} \right) u = 0. \quad (1.2)$$

Заменяя в уравнении

$$k_T^2 = n_1^2 k_0^2 - \beta^2 \quad (1.3)$$

и

$$\gamma^2 = \beta^2 - n_2^2 k_0^2, \quad (1.4)$$

получаем

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} + \left( k_T^2 - \frac{l^2}{r^2} \right) u = 0, \quad r < a \text{ (серцевина)} \quad (1.5)$$

и

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} - \left( \gamma^2 + \frac{l^2}{r^2} \right) u = 0, \quad r > a \text{ (оболочка)}. \quad (1.6)$$

Уравнения (1.5) и (1.6) являются известными дифференциальными уравнениями, решением которых является семейство функций Бесселя. Исключая функции, которые достигают  $\infty$  при  $r = 0$  в сердцевине или при  $r \rightarrow \infty$  в оболочке, мы получаем следующие пограничные решения:

$$u(r) \propto \begin{cases} J_l(k_T r), & r < a \text{ (серцевина)} \\ K_l(\gamma r), & r > a \text{ (оболочка)} \end{cases}, \quad (1.7)$$

где  $J_1(x)$  является функцией Бесселя первого рода и порядка 1 и  $K_1(x)$  является модифицированной функцией Бесселя второго рода и порядка 1.

Параметры  $k_T$  и  $\gamma$  определяют скорость изменения  $u(r)$  в сердцевине и оболочке соответственно. Большое значение  $k_T$  означает более быстрое колебание радиального распределения в сердцевине. Большое значение  $\gamma$  означает быстрое затухание и меньшее проникновение волны в оболочку. Как видно из уравнений (1.3) и (1.4), сумма квадратов  $k_T$  и  $\gamma$  параметров есть величина постоянная, т. е.

$$k_T^2 + \gamma^2 = (n_1^2 - n_2^2)k_0^2 = NA^2k_0^2, \quad (1.8)$$

где  $NA$  – числовая апертура (Numeric Aperture), способность волокна собирать только те лучи, которые инжектируются в волокно под углом больше критического и смогут распространяться вдоль него.

### 1.4.1. Классы волн

Волны подразделяются на классы и типы. На уровне электромагнитного взаимодействия с молекулами учитывается явление электрической поляризации, пространственные электрические  $E$  и магнитные  $H$  поля. Они допускают колебания соответствующих векторов ( $E$ ,  $H$ ) только в определенных плоскостях.

Волноведущую систему можно представить идеальным цилиндром с продольной осью  $z$ , а оси  $x$  и  $y$  образуют поперечную ( $xy$ ), горизонтальную ( $xz$ ) и вертикальную ( $yz$ ) плоскости. В этой системе выделяют 4 класса волн по признаку отсутствия либо наличия продольных составляющих  $E_z$  и  $H_z$  (рис. 1.6).

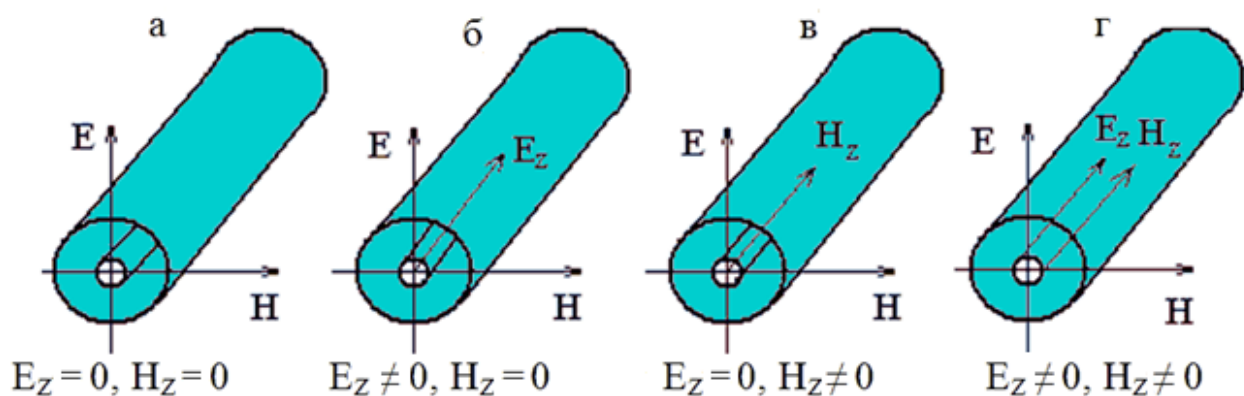


Рис. 1.6. Классы волн: а – поперечная; б – электрическая; в – магнитная; г – гибридная [7]



При  $E_z = 0$  и  $H_z \neq 0$  направляемую волну называют поперечной электромагнитной волной или Т-волной (Т – первая буква латинского слова transverses – поперечный). В поперечной электромагнитной волне векторы напряженности электрического и магнитных полей лежат в плоскости, перпендикулярной направлению распространения. В диэлектрическом волноводе поперечная электромагнитная волна распространяться не может.

При  $E_z \neq 0$  и  $H_z = 0$  направляемую волну называют электрической или Е-волной. *Электрическая волна* – это электромагнитная волна, вектор напряженности электрического поля которой имеет поперечную и продольную составляющие, а вектор напряженности магнитного поля лежит в плоскости, перпендикулярной направлению распространения.

При  $E_z = 0$  и  $H_z \neq 0$  направляемую волну называют магнитной или Н-волной. *Магнитная волна* – это электромагнитная волна, вектор напряженности магнитного поля которой имеет поперечную и продольную составляющие, а вектор напряженности электрического поля лежит в плоскости, перпендикулярной направлению распространения.

При  $E_z \neq 0$  и  $H_z \neq 0$  направляемую волну называют гибридной или смешанной. Гибридную волну называют также НЕ- или ЕН-волной. Первое обозначение используется, когда структуру поля определяет в основном составляющая  $H_z$  и направляемая волна ближе по структуре к Н-волне. Если определяющая  $E_z$ , то волну обозначают как ЕН-волна. В гибридной волне векторы электрического и магнитного полей имеют отличные от нуля поперечные и продольные составляющие.

Следует обратить внимание на то, что термин «электрическая волна» не означает, что существует лишь электрическое поле и лишь вектор напряженности электрического поля. В этой волне, как и во всех направляемых волнах, существует электромагнитное поле, т. е. обязательно электрический и магнитный векторы.

#### 1.4.2. Типы волн (моды)

В теории применяется дополнительная классификация волн для конкретных линий передачи. Эта классификация учитывает изменения структуры поля в поперечных координатах. Она реализуется введением в обозначение типов волн индексов  $n$  и  $m$  ( $n, m = 0, 1, 2$  и т. д.), часто вместо термина «тип волны» используется слово «мода».

Как уже говорилось, моды определяются решениями системы уравнений Максвелла, которые дают набор из  $n$ ,  $m$ -решений, т. е. различных типов волн (появляются целые индексы  $n$  для каждого целого  $m$ ). На основе такого анализа можно показать, что по одному световоду может распространяться только определенный дискретный набор электромагнитных волн (мод). В результате формируется набор мод, перебор которых основан на использовании двойных индексов. Индекс  $n$  характеризует азимутальные (угловые) свойства волн (число полных изменений поля по окружности), а  $m$  – радиальные (число полных изменений поля по диаметру) (рис. 1.7).

Оказывается, что в волоконном световоде существуют только два типа волн  $HE_{nm}$  и  $EH_{nm}$ . При  $n = 0$  имеем симметричные моды  $E_{0m}$  и  $H_{0m}$ . При  $n \geq 1$  имеем несимметричные (гибридные) моды  $HE_{nm}$  и  $EH_{nm}$ .

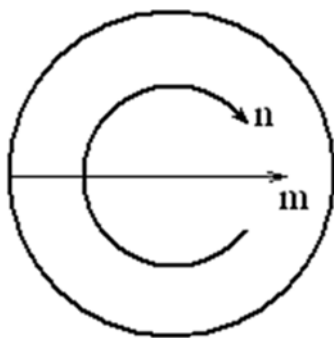


Рис. 1.7. Пояснение к понятию «тип волны» [7]

Часть внеапертурных лучей распространяется в оболочке, соответствующие им моды называют оболочечными. Они играют определенную роль в улучшении характеристик световодов. Чем меньше диаметр сердцевины  $d_c$ , тем меньше сечение светового потока, поступающего в оптическое волокно, тем меньше различных типов колебаний (обусловленных множеством решений уравнений Максвелла), или мод, возникающих в нем.

В ОМ (одномодовом) волокном световоде поддерживается только одна гибридная мода  $HE_{11}$ , называемая основной модой. В ММ (многомодовом) волоконном световоде поддерживаются различные как гибридные моды, так и  $E$ - и  $H$ -моды. Но не все моды указанных наборов можно реализовать. Для того чтобы понять, какие моды могут возникнуть, нужно провести достаточно сложный и кропотливый анализ. Сопоставляя волновую теорию с геометрической оптикой, следует отметить, что симметричные моды  $E_{0m}$  и  $H_{0m}$  соответствуют меридиональным лучам, несимметричные (смешанные) моды  $HE_{nm}$  и  $EH_{nm}$  – косым лучам.

### 1.4.3. Структура поля

Вдоль круглого неоднородного диэлектрического световода с осесимметричным распределением  $\epsilon$  в сердцевине возможно распространение дискретного числа различных по структуре поля типов колебаний – мод (рис. 1.8). Они отличаются кроме числа вариаций поля по азимуту и радиусу еще и соотношением между продольными компонентами  $E_z$  и  $H_z$ .

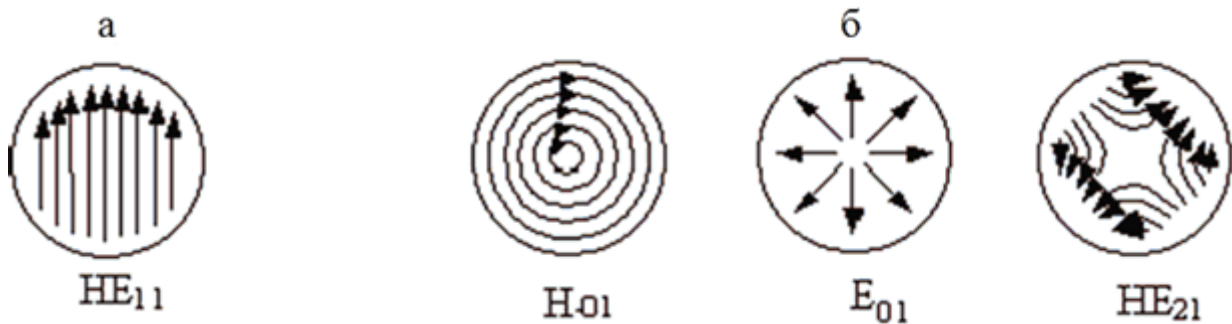


Рис. 1.8. Картины векторов поперечного электрического поля в поперечном сечении сердцевины ступенчатого волоконного световода для четырех мод самых низких порядков; а – мода самого низкого порядка; б – первый ряд мод более высоких порядков [7]

### 1.4.4. Диаметр поля моды

Ввиду сложности точных решений поперечное поле моды («пятно моды») аппроксимируется гауссовской кривой вида

$$F(x, y) = \exp \left[ -\frac{x^2 + y^2}{r_{nm}} \right], \quad (1.9)$$

где  $r_{nm}$  – фактический радиус поля (пятна) моды.

На практике размер, или диаметр, поля моды  $d_{pm}$  определяется по ширине указанной гауссовской кривой распределения поперечного поля на уровне  $1/e = 0,368$  от максимума. Он сравним с диаметром сердцевины  $d_c$  в ОМ световоде из-за наличия экспоненциально спадающего поля моды за границами сердцевины. Производители приводят измеренное значение диаметра поля моды  $d_{pm}$  в качестве нормируемого параметра ОМ световода, эквивалентного физическому диаметру сердцевины.

### 1.4.5. Нормированная частота

Нормированная (нормализованная) частота или V-параметр один из важнейших обобщающих параметров, используемых для оценки свойств оптических волокон, который связывает его структурные параметры и длину световой волны, распространяемой в волокне.

$$V = \frac{\pi \cdot d_{\text{core}} \cdot \sqrt{n_{\text{core}}^2 - n_{\text{clad}}^2}}{\lambda} = \frac{2\pi \cdot a \cdot \text{NA}}{\lambda}, \quad (1.10)$$

где  $a$  – радиус сердцевины волокна.

С увеличением радиуса сердцевины волокна величина  $V$  растет, а с увеличением длины волны уменьшается [19].

Для многомодовых ступенчатых волокон через  $V$ -параметр можно рассчитать количество возможных мод,  $M$ :

$$M \approx \frac{V^2}{2}. \quad (1.11)$$

### 1.4.6. Оптические параметры световода

Основными электродинамическими характеристиками регулярного световода при небольшом числе распространяющихся мод являются дисперсионные характеристики и характеристики распределения полей.

На рис. 1.9 представлены результаты расчетов зависимости  $c/v_{\text{ф}}$  ( $c$  – скорость света,  $v_{\text{ф}}$  – фазовая скорость световой волны) основной и нескольких высших мод от нормированной частоты,  $V$ .

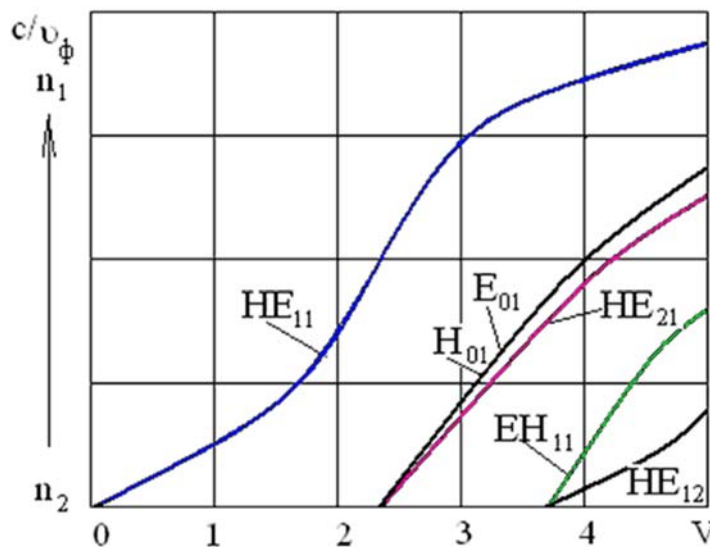


Рис. 1.9. Дисперсионные характеристики ступенчатого волоконного световода для нескольких первых мод [7]

Эти дисперсионные характеристики начинаются при  $c/v_{\phi} = n_2$ . С увеличением  $V$  фазовые скорости уменьшаются, но всегда находятся в пределах:  $n_2 \leq c/v_{\phi} \leq n_1$  или  $c/n_1 \leq v_{\phi} \leq c/n_2$ .

Равенство  $c/v_{\phi} = n_2$  представляет собой условие частоты отсечки  $V_{\text{отс}}$ . Частота отсечки – предельная частота, ниже которой невозможно возникновение моды с определенными индексами. Точки на оси абсцисс, в которых начинаются дисперсионные кривые, соответствуют критическим значениям нормированной частоты  $V$ .

Нормированную частоту отсечки  $V_{\text{отс}}$  также называют нормированной критической частотой  $V_{\text{кр}}$ . На частоте отсечки поле выходит из сердцевины в оболочку, и мода исчезает. Направляемую волну, имеющую наименьшую критическую частоту в данной среде распространения, называют основной волной.

В волоконном световоде для основной волны  $HE_{11}$   $V_{\text{кр}} = 0$ . Для основной волны может быть реализован одноволновый или одномодовый режим в пределах от критической частоты основного типа до критической частоты волны ближайшего типа.

Если на заданной рабочей частоте параметры световода выбрать так, чтобы следующие высшие моды  $E_{01}$ ,  $H_{01}$ ,  $HE_{21}$  с более высокими частотами отсечки не могли распространяться, то получим одномодовый световод, т. е. световод с одной только распространяющейся модой  $HE_{11}$ . В этом случае должно выполняться условие одномодовости для двухслойного световода.

Для кварцевых волокон расчет на основе уравнений Максвелла и рис. 1.10 позволяют найти простой критерий распространения одной наинизшей моды:  $0 < V < 2,405$ , т. е. для следующей высшей моды  $V_{\text{кр}} = 2,405$ .

Точное значение константы в правой части неравенства определяется первым нулем функции Бесселя  $J_1(g_1, a)$ , где  $g_1$  – поперечное волновое число для сердцевины с показателем преломления  $n_1$ ,  $a = d_c/2$ .

Если  $V > 2,405$ , то режим работы волоконного световода многомодовый. На этой стадии удобно перейти к рассмотрению ненормированных критических параметров. Для определения критической частоты и критической длины волны мод более высоких порядков можно воспользоваться следующими формулами:

$$v_{\text{кр}} = \frac{c \cdot P_{nm}}{\pi \cdot d_{\text{core}} \cdot \sqrt{n_{\text{core}}^2 - n_{\text{clad}}^2}}, \text{ ТГц} \quad (1.12)$$

$$\lambda_{\text{кр}} = \frac{\pi \cdot d_{\text{core}} \cdot \sqrt{n_{\text{core}}^2 - n_{\text{clad}}^2}}{P_{\text{nm}}}, \text{ мкм}, \quad (1.13)$$

где  $P_{\text{nm}}$  – нули функции Бесселя  $J_1(g_1, a)$ .

### 1.5. Сравнение механизма распространения света в стандартном и РСФ волокне

Сравним процесс распространения света в РСФ и в стандартном волокне. Стандартное волокно состоит из сердцевины, окруженной оболочкой. Показатель преломления  $n_0$  сердцевины больше, чем показатель преломления  $n_{\text{cl}}$  оболочки. В общем случае распространение света происходит под некоторым обычно малым углом к оси  $z$ , при этом угол падения  $\theta$  на границу раздела дополняет угол  $\alpha$  до  $90^\circ$ :  $\theta = 90^\circ - \alpha$ . При углах  $\theta > \theta_{\text{кр}}$  свет из сердцевины не проникает в оболочку, т. е. происходит полное внутреннее отражение и распространение света в волокне с малыми потерями [20]. Суть явления полного внутреннего отражения поясняет рис. 1.10.

На рис. 1.10а показано положение волновых фронтов падающей и преломленной волн в случае, когда скорость волны во второй среде больше, чем в первой, т. е.  $n_2 < n_1$ . Из уравнений Максвелла, а также из гораздо раньше сформулированного принципа Гюйгенса-Френеля следует условие непрерывности волны на границе раздела, которое может быть интерпретировано геометрически: волновые фронты не должны иметь разрывов. Как видно из рис. 1.10а, на границе раздела сред волновые фронты имеют излом, но не имеют разрывов [20].

Математически условие непрерывности приводит к двум равенствам:  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$  и  $\beta_{1\parallel} = \beta_{2\parallel} = \beta$ , т. е. частота  $\omega$  и проекция  $\beta$  волнового фронта на границу раздела сред сохраняются.

Следствием этого является закон преломления:

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{n_2}{n_1}. \quad (1.14)$$

Максимальное значение функции  $\sin(x)$  действительного аргумента – единица, поэтому при углах падения  $\theta_1 > \theta_{\text{кр}}$  преломленного луча не существует, а критический угол  $\theta_{\text{кр}}$  определяется следующим выражением:

$$\theta_{\text{кр}} = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right). \quad (1.15)$$

Удобно характеризовать световую волну точкой на диаграмме состояния, где горизонтальная координата определяет проекцию волнового вектора на границу раздела, а вертикальная координата – частоту (также можно интерпретировать оси как значения энергии и проекции импульса фотонов). Поскольку эти два параметра сохраняются (инвариантны) при пересечении светом границы раздела сред, то точка на диаграмме отвечает переходящим друг в друга волнам в разных средах. В свободном пространстве (вакууме) могут существовать волны, которым отвечают точки на диаграмме состояний, лежащие в секторе I. Все волны с такими параметрами существуют также и в среде с показателем преломления  $n_2 > 1$  и  $n_3 > n_2$ . Кроме того, на диаграмме состояний существует область (сектор II на рис. 1.10в), точки которой соответствуют световым волнам, существующим в среде с показателем преломления  $n_2$  и  $n_3$  и несуществующим в свободном пространстве ( $n = 1$ ). И, наконец, на диаграмме состояний существует область III, точки которой соответствуют световым волнам, существующим только в среде с показателем преломления  $n_3$ . Частота и проекция волнового вектора на границу раздела при пересечении волной границы раздела сохраняются.

Приведенный анализ позволяет дать новую трактовку явлению полного внутреннего отражения: от внешней среды отражаются волны, параметры которых лежат в запрещенной для этой среды области диаграммы состояний. Поскольку разрешенная область значений параметров световой волны в среде с показателем преломления  $n$  включает в себя все разрешенные в среде с меньшим  $n$  значения параметров, то при использовании однородных сред каналирование света возможно только в среде с показателем преломления большим, чем показатель преломления оболочки.

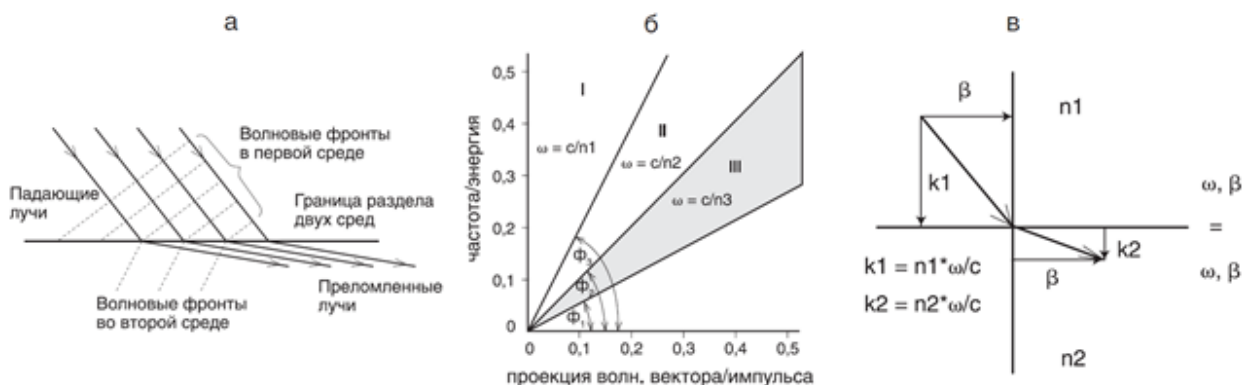


Рис. 1.10. Полное внутреннее отражение от границы раздела двух сред

В неоднородных периодических средах, состоящих из двух чередующихся слоев с разными показателями преломления, диаграмма состояний существенно изменяется. Пример диаграммы состояний двухслойной периодической среды приведен на рис. 1.11. На рисунке можно увидеть разрешенные зоны значений нормированной частоты и проекции волнового вектора на ось  $z$  (выделены темно-серым цветом) световой волны в среде, состоящей из плоских периодически чередующихся слоев прозрачных диэлектриков двух типов с показателями преломления  $n_{hi} = 4,6$  и  $n_{ci} = 1,6$  и толщинами  $0,33a$  и  $0,67a$  соответственно. Здесь  $a$  – период расположения слоев. Серым цветом выделена область световых волн свободного пространства, для которых в периодической среде не существует преломленных волн ни при каких углах падения. На нем горизонтальная и вертикальная координаты те же, что и на диаграмме рис. 1.10в. В отличие от однородной среды на диаграмме состояний двухслойной периодической среды появляются запрещенные зоны внутри области существования световых волн свободного пространства. Так как при падении световой волны с определенными частотой  $\omega$  и постоянной распространения  $\beta$  на границу раздела двух сред во вторую среду проникает преломленная бегущая волна только в том случае, если во второй среде существует волна с такими же значениями частоты  $\omega$  и постоянной распространения  $\beta$ , то световые волны из запрещенной для двухслойной среды зоны (но разрешенной для вакуума) отражаются от периодической структуры. Как и при ПВО, во второй среде будет возникать неоднородная экспоненциально убывающая («исчезающая») волна.

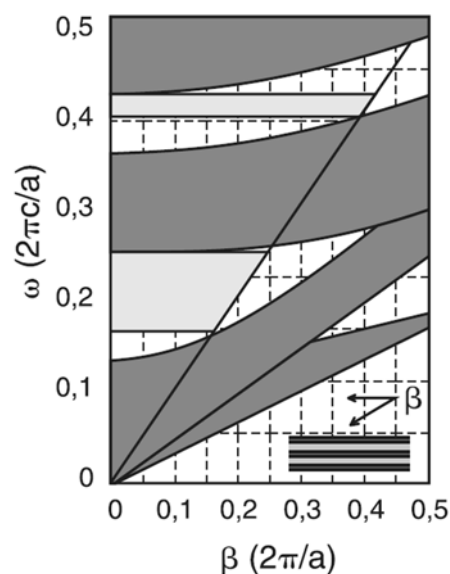


Рис. 1.11. Диаграмма состояний



Каков же механизм образования запрещенных зон или, что эквивалентно, отражение света от двухслойной периодической среды? Он состоит в интерференционном сложении парциальных волн, отраженных от периодически повторяющихся границ слоев. Как уже отмечалось выше, этот эффект называется брэгговским отражением от объемной периодической структуры. При нормальном падении света на границу раздела максимально эффективное отражение происходит при условии, что оптический период структуры удовлетворяет условию  $\Lambda_{\text{оп}} = \lambda/2$ . Для двухслойной среды при этом оптимальным является случай, когда оптическая толщина каждого слоя равна  $\lambda/4$  (четвертьволновое условие). В этом случае разность набегов фаз, отраженных от соседних слоев волн, равна 0 либо  $2\pi$ . Математически четвертьволновое условие записывается в виде:  $\beta_i \cdot d_i = \pi/2$ , где  $\beta_i$  – проекция волнового вектора в  $i$ -й среде на ось, перпендикулярную плоскости раздела слоев,  $d_i$  – толщина соответствующего слоя. В условиях нормального падения  $\beta_{i\perp} = k_i$ . Наиболее эффективное отражение от стенок почти аксиального луча происходит при аналогичном условии, но в этом случае определяется условием

$$\beta_{i\perp} = \beta \cdot \tan \left[ \sin \frac{1}{n} \right] = \frac{2\pi}{\lambda \sqrt{n^2 - 1}}. \quad (1.16)$$

Толщина слоя находится из условия

$$d = \frac{\pi}{2\beta_{i\perp}} = \frac{\lambda}{4\sqrt{n^2 - 1}}. \quad (1.17)$$

Таким образом, в волокнах с фотонной запрещенной зоной свет удерживается в сердцевине за счет интерференции отраженных от периодических слоев парциальных волн. Это позволяет надеяться на создание волокна с малыми потерями и нелинейностями.

## 1.6. Оптические потери

Оптические потери в волоконных световодах состоят из собственных и несобственных. Собственные оптические потери включают потери на поглощение и потери на рассеяние, несобственные – примесное поглощение и рассеяние на структурных несовершенствах материала световода (рис. 1.12).

Собственные потери на поглощение обусловлены электронными переходами. Потери, обусловленные колебаниями решетки, зависят от колебательных мод решетки материала, образованной атомами или молекулами.

Примесное поглощение обусловлено примесями, которые попадают в материал в процессе изготовления световодов. Их определяют по спектральным зависимостям поглощения на ионах и катионах. Наличие пор в световоде, микроизгибы и несовершенство границы раздела между сердцевинной и оболочкой вызваны различием физических и химических свойств материалов, таких как вязкость, температура размягчения.

Микроизгибные потери связаны с небольшими вариациями профиля границы ядро – оптическая оболочка. Данные вариации границы могут приводить к отражению мод высокого порядка под углами, не допускающими дальнейших отражений (рис. 1.13). При этом свет покидает волокно. Микронеоднородности границы могут возникнуть при производстве волокна. Развитие технологий производства направлено на уменьшение этих микронеоднородностей.

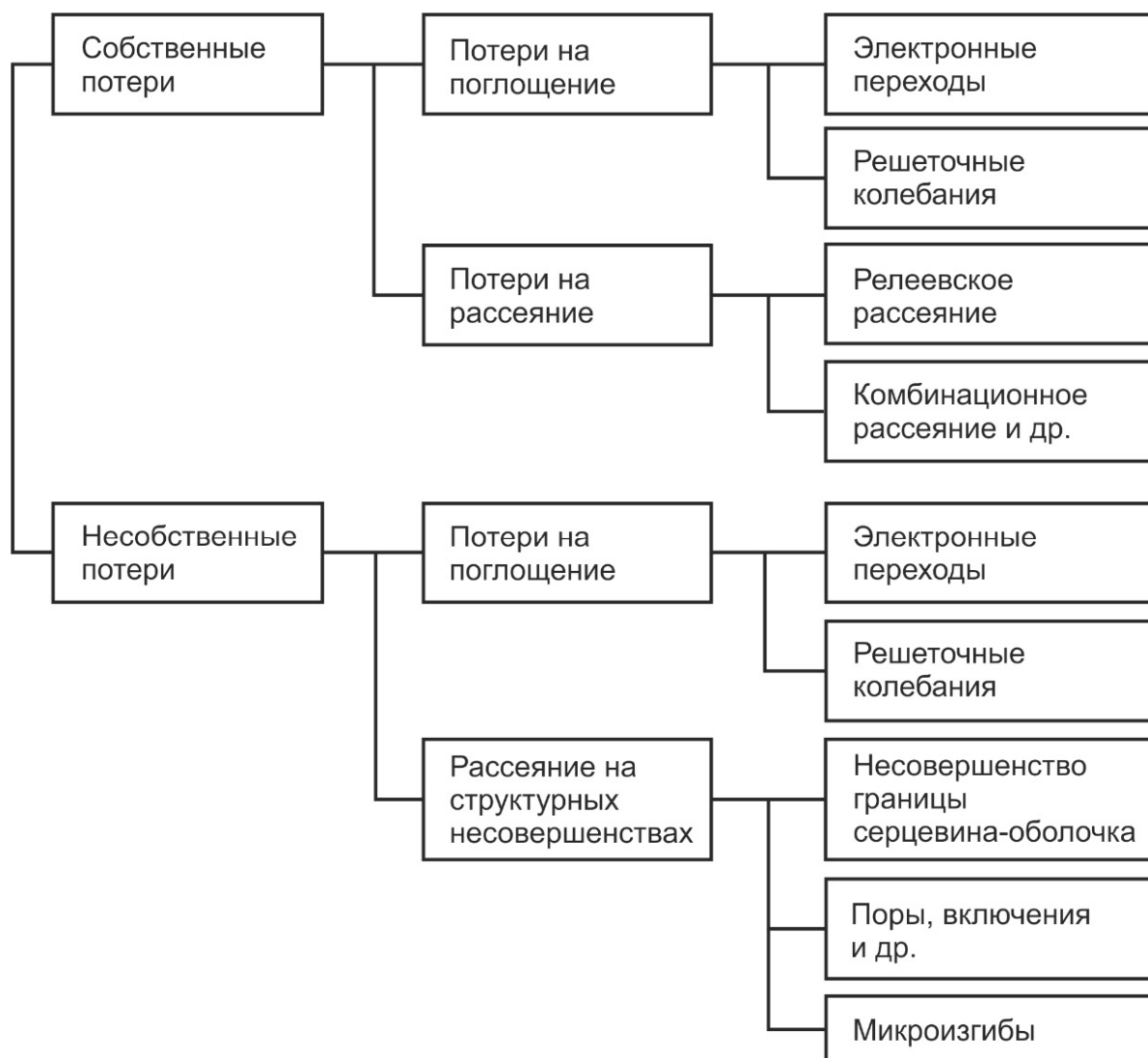


Рис. 1.12. Виды оптических потерь в волоконных световодах [8]

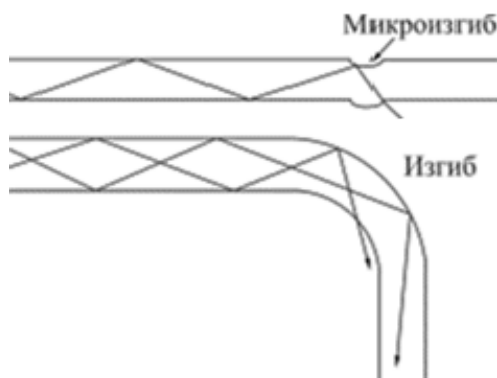


Рис. 1.13. Потери и изгибы волокон

Общие потери и потери в материале определяет коэффициент затухания. Общие потери в волоконном световоде определяются выражением

$$\alpha_1 = 10 \log \left( \frac{P_0}{P_2} \right) \text{ [дБ/м]}. \quad (1.19)$$

Потери в материале определяются выражением

$$\alpha_2 = \frac{10}{L_0 - L_1} \log \left( \frac{P_1}{P_2} \right) \text{ [дБ/м]}. \quad (1.20)$$

Помимо потерь в самих световодах, при прохождении через границу раздела сред (например, воздух – световод) свет частично преломляется и отражается в соответствии с формулами Френеля.

## 1.7. Основные понятия, используемые в волоконной оптике

*Дисперсия.* Расплывание светового импульса по мере его движения по оптическому волокну. Дисперсия ограничивает ширину полосы пропускания и информационную емкость кабеля. Скорость передачи битов должна быть при этом достаточно низкой, чтобы избежать перекрытия различных импульсов. Чем ниже скорость передачи сигналов, тем реже располагаются импульсы в цепочке и тем большая дисперсия допустима. Существует три вида дисперсии: модовая, молекулярная, волноводная.

*Модовая дисперсия.* Она свойственна только многомодовым волокнам и возникает из-за того, что лучи проходят различные пути. Следовательно, достигают противоположного конца волокна в различные моменты времени. Модовая дисперсия может быть уменьшена тремя способами.

1. Использование ядра с меньшим диаметром, поддерживающим меньшее количество мод. Ядро диаметром 100 мкм поддерживает меньшее число мод, чем ядро в 200 мкм.

2. Использование волокна со сглаженным индексом, чтобы световые лучи, прошедшие по более длинным траекториям, двигались со скоростью, превышающей среднюю, и достигали противоположного конца волокна в тот же момент, что и лучи, движущиеся по коротким траекториям.

3. Использование одномодового волокна, позволяющего избежать модовой дисперсии.

*Молекулярная дисперсия.* Лучи с различными длинами волн также движутся с различными скоростями по волокну, даже в одной и той же моде. Показатель преломления  $n = c/v$ , где  $c$  – скорость света в вакууме;  $v$  – скорость, соответствующая длине волны в веществе. Поскольку каждая длина волны движется с разной скоростью, то величина скорости  $v$  в этом уравнении изменяется для каждой длины волны. Таким образом, показатель преломления изменяется в зависимости от длины волны. Дисперсия, связанная с этим явлением, называется молекулярной дисперсией, поскольку зависит от физических свойств вещества волокна. Уровень дисперсии определяют два фактора:

1) диапазон длин волн света, инжектируемого в волокно; как правило, источник не может излучать одну длину волны, он излучает несколько;

2) центральная рабочая длина волны источника.

В области 850 нм более длинные волны (более красные) движутся быстрее по сравнению с более короткими (более голубыми) волнами. Волны длиной 860 нм движутся быстрее по стеклянному волокну, чем волны длиной 850 нм. В области 1550 нм ситуация меняется: более короткие волны движутся быстрее по сравнению с более длинными; волна длиной 1560 нм движется медленнее, чем волна длиной 1540 нм. В некоторой точке спектра происходит совпадение, при этом более голубые и более красные длины волн движутся с одной и той же скоростью. Это совпадение скоростей происходит в области 1300 нм, называемой длиной волны с нулевой дисперсией. Молекулярная дисперсия является основным видом дисперсии в одномодовых системах. Напротив, в многомодовых системах наиболее существенной является модовая дисперсия, так что молекулярной дисперсией можно пренебречь. Во многих случаях модовая дисперсия не играет никакой роли при

конструировании волоконных систем. Скорости слишком малы или расстояния слишком незначительны.

*Волноводная дисперсия.* Волноводная дисперсия (наиболее важный вид дисперсии в одномодовых волокнах) обусловлена тем, что оптическая энергия движется как по ядру, так и по оптической оболочке. А так как они имеют различные показатели преломления, то излучение движется со слегка различающимися скоростями в ядре и оптической оболочке. Изменение внутренней структуры волокна позволяет существенно влиять на волноводную дисперсию, тем самым изменяя специфицированную общую дисперсию волокна. Это является одним из перспективных направлений разработки одномодовых систем.

*Поглощение.* Поглощением называется процесс, при котором неоднородности волокна поглощают оптическую энергию и преобразуют ее в тепло. При этом свет становится более тусклым. Области существенного затухания сигнала волокна связаны с молекулами воды и большим поглощением света гидроксильными молекулами. К другим неоднородностям, обуславливающим поглощение, относятся ионы железа, меди, кобальта, ванадия и хрома. Для обеспечения низких потерь производители волокна должны поддерживать концентрацию этих ионов на уровне одной миллиардной. Современная технология производства волокна позволяет добиваться этого в контролируемых условиях особо чистого окружения, поэтому проблема поглощения света в волокне не столь важна, как несколько лет назад.

*Затухание.* Затуханием называется потеря оптической энергии по мере движения света по волокну, измеряемое в децибелах на километр. Затухание зависит от длины волны света. Существуют окна прозрачности, в которых свет распространяется вдоль волокна с малым затуханием. На заре своего развития оптические волокна работали в окне прозрачности от 820 до 850 нм. Второе окно относится к области нулевой дисперсии вблизи 1300 нм, третье окно – вблизи 1550 нм. Типичное волокно со структурой показателя преломления 50/125 имеет затухание 4 дБ/км при 850 нм и 2,5 дБ/км при 1300 нм, что соответствует увеличению эффективности передачи на 30 %. Области высокого затухания находятся вблизи 730, 950, 1250 и 1380 нм. Лучше избегать работы в этих диапазонах. Регулирование потерь в волокне может быть достигнуто выбором соответствующей длины волны для передачи. Снижение потерь в волокне требует, чтобы источник света работал в области длин волн с наименьшим затуханием. Затухание в волокне определяется двумя эффектами: рассеянием и поглощением.

*Рассеяние.* Потери, связанные с рассеянием оптической энергии, обусловлены неоднородностью волокна и его геометрической структурой. Рассеяние на неоднородностях происходит во всех направлениях, и свет перестает быть направленным (рис. 1.14).

Рэлеевское рассеяние обусловлено вариациями состава и плотностью волокна, неизбежными в процессе его производства. Поскольку интенсивность рассеяния обратно пропорциональна длине волны в четвертой степени, то она быстро уменьшается по мере роста длины волны. Рассеяние определяет минимальный теоретический предел затухания.

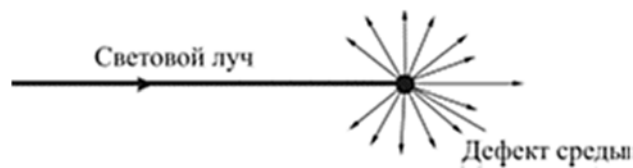


Рис. 1.14. Рассеяние на дефекте

*Числовая апертура.* Числовой апертурой (Numeric aperture – NA) называется способность волокна собирать лучи. Только лучи, которые инжектируются в волокно под углом больше критического, смогут распространяться вдоль него. NA зависит от свойств материалов волокна и определяется показателями преломления ядра и оптической оболочки, т. е.

$$NA = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}. \quad (1.21)$$

Таким образом, численная апертура является безразмерной величиной. Также можно определить величину углов, при которых свет распространяется вдоль волокна. Эти углы образуют конус, называемый входным конусом, угловой растр которого определяет максимальный угол ввода света в волокно. Входной конус связан с NA следующими соотношениями:

$$\theta = \arcsin NA, \quad (1.22)$$

$$NA = \theta \sin, \quad (1.23)$$

где  $\theta$  – половина угла ввода.

NA волокна является важной характеристикой, так как она указывает на то, как свет вводится в волокно и распространяется по нему. Волокно с большим значением NA хорошо принимает свет, в то время как в волокно с малым значением NA можно ввести только узконаправленный пучок света. Как правило, волокна с широкой полосой

пропускания имеют малые значения NA. Таким образом, они допускают существование малого числа мод, означающее малую дисперсию и более широкую рабочую полосу. Значения NA изменяются от 0,5 в пластиковом волокне до 0,2 в волокне со сглаженным профилем показателя преломления. Большое значение NA подразумевает большую модовую дисперсию и, как следствие, большее количество возможных световых траекторий (рис. 1.15).

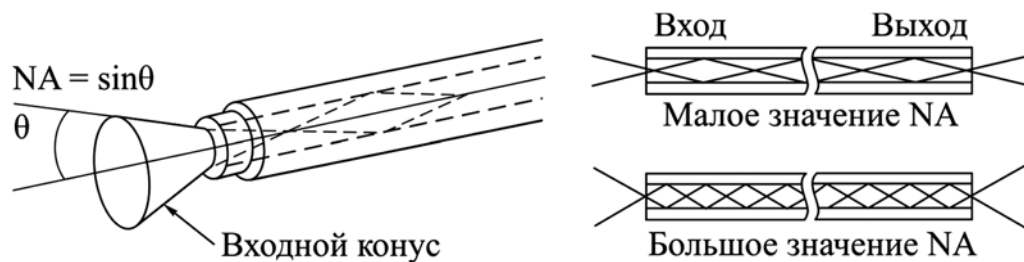


Рис. 1.15. Числовая апертура

Свет в одномодовом волокне не испытывает отражения или преломления, он не распространяется под углом к границе волокна. Аналогично в случае одномодового волокна: свет не заводится под углами внутри входного конуса до полного внутреннего отражения. Таким образом, в одномодовом волокне NA может быть определена чисто формально, особенного значения для практики она не имеет.

Источники и приемник также имеют свои апертуры. NA источника определяет угловую апертуру выходного света. NA детектора определяет рабочий диапазон углов для приемника. Для источника особенно важно иметь NA, согласованную с NA волокна, чтобы весь свет, излучаемый источником, проникал в волокно и распространялся по нему. Рассогласование NA приводит к дополнительным потерям при передаче света от устройства с меньшим значением NA к устройству с большим значением.

*Прочность.* Предел прочности характеризует способность волокна или провода противостоять натяжению или изгибу без повреждения. Основная причина, обуславливающая хрупкость волокна, – наличие микротрещин на поверхности и дефектов внутри волокна. При этом поверхностные трещины более существенны. Поверхностные дефекты могут возрасти под воздействием растягивающей нагрузки, возникающей во время прокладки кабеля. Температурные изменения, механические и химические воздействия, обычное старение также приводят к появлению дефектов.

*Влияние ионизирующего излучения.* Радиационная прочность определяет способность оборудования противостоять ядерным эффектам.

Волокна в отличие от проводников не накапливают статические заряды под воздействием радиации. Волокна противостоят росту затухания в условиях постоянного радиоактивного облучения высокой интенсивности. Радиационное облучение усиливает поглощение на неоднородностях волокна. Рост затухания зависит от величины накопленной дозы и интенсивности облучения.

### Задачи

1. Используя рис. 1.16, вычислить значения числовой апертуры NA углов  $\alpha_m$  и  $\varphi_m$ , а также сами эти углы для следующих волокон: а)  $n_1 = 1,470$ ,  $n_2 = 1,455$ ,  $n_a = 1$ ; б)  $n_1 = 1,46$ ,  $n_2 = 1,40$ ,  $n_a = 1$ ; в)  $n_1 = 1,46$ ,  $n_2 = n_a = 1$  (волокно без оболочки). При каких значениях диаметра сердцевин значения нормализованной частоты будут находиться в пределах  $0 < V < 2,405$  для длин волн, равных 0,8; 1; 2,4; 5; 10,6 мкм, при условии, что показатель преломления не зависит от длины волны.

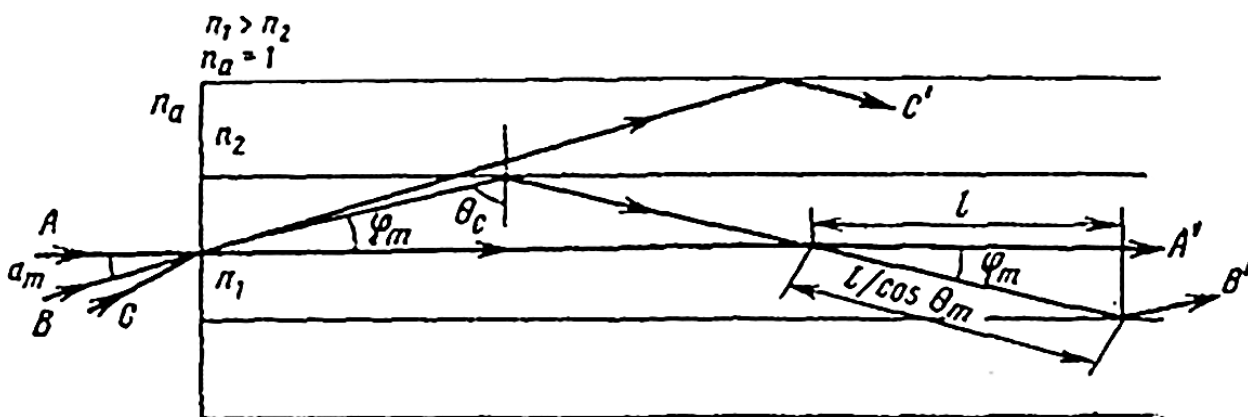


Рис. 1.16. Распространение света в ступенчатом волокне [7]

2. Диаметры сердцевин волокон равны 350, 500 и 750 мкм, показатели преломления для сердцевин и оболочки этих волокон равны 2,166 и 2,123 соответственно. Вычислить для каждого из волокон длины волны, соответствующие частотам отсечки мод самых низших порядков.

3. Объяснить разницу между процессами поглощения и рассеяния света, основные физические эффекты, обуславливающие их, а также как они влияют на потери оптической мощности.

4. При условии отсутствия потерь на рассеивание и поглощение вычислить, какую часть от введенного излучения можно получить на выходе из однослойного волокна с показателем преломления 1,46, 2,1, 2,3 и 2,4.



5. Вычислить количество возможных мод при условии, что V-параметр ступенчатого волокна равен 1; 2; 2,405; 3,14; 5.

### ***Библиографический список***

1. Wikipedia. The free encyclopedia. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [https://en.wikipedia.org/wiki/Semaphore\\_line](https://en.wikipedia.org/wiki/Semaphore_line).
2. Изображения и Фотографии. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://picpool.ru/fotofon\\_bella\\_731640/](http://picpool.ru/fotofon_bella_731640/).
3. Справочник по волоконно-оптическим линиям связи / Л. М. Андрушко, В. А. Вознесенский, Б. В. Каток [и др.] ; под ред. С. В. Свечникова и Л. М. Андрушко. — Киев : Техника, 1988. — 239 с.
4. Группа компаний «Столичные кабельные сети». [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://kabelnieseti.ru/russkijj-sled-v-istorii-razvitiya-vol/>.
5. Ефанов В. И. Введение в специальность. Физика и техника оптической связи: учебное пособие / В. И. Ефанов. — Томск : Издательство Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, 2006. — 166 с.
6. Кузьмичев В. Н. Зарождение и развитие оптической многоканальной связи в СССР / В. Н. Кузьмичев, В. И. Маккавеев, Ю. В. Светиков // Электросвязь. — 2013. — № 6. — С. 9–14.
7. Гауэр Д. Оптические системы связи / Д. Гауэр ; пер. с англ. / Под ред. А. И. Ларкина — М.: Радио и связь, 1989. — 504 с.
8. Кацуяма Т. Инфракрасные волоконные световоды / Т. Кацуяма, Х. Мацумура. — М.: Мир, 1992. — 272 с.
9. Kapany N. S. Chalcogenide fibers by double crucible method / N. S. Kapany, R. I. Simms // Infrared Phys. — 1965. — Vol. 5, Issue 69. — P. 315.
10. Polycrystalline fiber optical waveguides for infrared transmission / D. A. Pinnow, A. L. Gentile, A. G. Standlee, A. J. Timper, L. M. Hobrock // Applied Physics Letters. — 1987. — Vol. 33. — P. 28–29.
11. Van Uitert L. G. ZnCl<sub>2</sub> glass – A potential ultralow-loss optical fiber material / L. G. Van Uitert, S. H. Wemple // Applied Physics Letters. — 1978. — Vol. 33. — P. 57–59.
12. Goodman C. H. L. Devices and materials for 4 μm-band fibre-optical communication / C. H. L. Goodman // Solid state and Electron devices. — 1978. — Vol. 2. — P. 129–137.

13. Кристаллы для ИК-техники  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$  и  $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y}$  и световоды на их основе / Л. В. Жукова [и др.] // Неорганические материалы. — 2008. — Т. 44. № 12. — С. 1516–1521.
14. Epidermal in vivo and in vitro studies by attenuated total reflection mid-infrared spectroscopy using flexible silver halide fibre-probes / Н. М. Heise [et al.] // Journal of Molecular Structure. — 2003. — Vol. 651. — P. 127–132.
15. Волоконные спектральные сенсоры среднего ИК-диапазона для молекулярного анализа / Л. Н. Бутвина [и др.] // Фотон-экспресс. — 2011. — Т. 6. № 94. — С. 45–46.
16. Микроструктурированные световоды и новые горизонты оптических технологий / Д. А. Сидоров-Бирюков [и др.] // Фотон-экспресс. — 2009. — Т. 6. № 78. — С. 22–23.
17. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов ; под ред. С. В. Калюжного. — М.: Физматлит, 2010. — 528 с.
18. Kaiser P. V. Low-loss single-material fibers made from pure fused silica / P. V. Kaiser, H. W. Astle // The Bell System Technical Journal. — 1974. — Issue 53. — P. 1021–1039.
19. Иванов А. Б. Волоконная оптика: компоненты, системы передачи, измерения / А. Б. Иванов. — М.: Компания Сайрус системс, 1999. — 672 с.
20. Наний О. Е. Фотонно-кристаллические волокна / О. Е. Наний, Е. Г. Павлова // LIGHTWAVE russian edition. — 2004. — № 3. — С. 47–53.

### **ИНФРАКРАСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ**

#### **2.1. Краткий обзор различных оптических материалов**

В 1979 г. в волоконных световодах из кварцевых стекол был достигнут максимально возможный для них предел прозрачности. В настоящее время появляется второе поколение материалов для волоконной оптики, которые позволяют передавать излучение более длинноволновой инфракрасной области спектра. Имеется три вида таких материалов: галогенидные кристаллы, халькогенидные стекла и стекла на основе фторидов тяжелых металлов.

Все эти материалы могут быть более прозрачными в инфракрасной области, чем световоды на основе кварцевых стекол, поэтому их уже сейчас испытывают для многих новых применений в различных областях. Инфракрасные световоды могут передавать простые инфракрасные изображения предметов или информацию о температуре труднодоступных или сильно удаленных объектов. Такие световоды в виде гибкого оптического кабеля можно будет использовать для передачи мощного лазерного излучения, применяемого в промышленности для резки, сварки или сверления металлов. Их можно также использовать и в медицине для подведения лазерной энергии к закупоренному бляшками месту в артериях животных. Такая процедура скоро станет обычной в хирургии наряду с аортокоронарным шунтированием и балонно-катеторной ангиопластикой.

Особый интерес инфракрасные световоды представляют для оптической связи. Если в них удастся достичь максимально возможной прозрачности, то они будут иметь явное преимущество перед другими световодами, используемыми в более коротковолновой области спектра.

При прохождении излучения по световоду от источника к приемнику часть световой энергии теряется и сигнал может стать настолько слабым, что выйдет за пределы чувствительности приемника и окажется потерянным. В связи с этим передаваемые на большие расстояния сигналы должны периодически усиливаться. Но производство, эксплуатация и ремонт таких усилителей требуют немалых затрат. Оп-

тические сигналы, передаваемые по промышленным кварцевым световодам, должны усиливаться через каждые 10–50 км, а электрические сигналы, передаваемые по медным проводам, – через каждые 4–6 км. В системах же связи на основе инфракрасных световодов расстояние между усилителями-ретрансляторами может составлять сотни и даже тысячи километров.

Традиционно, материалы ИК-волоконной оптики делят на два класса: стеклянные и кристаллические. Наиболее активные исследования ведутся для таких материалов, как:

- стекла на основе фторидов тяжелых металлов (0,25–4,0 мкм);
- оксидные стекла на основе германия (2,0–4,0 мкм);
- халькогенидные стекла (4–11 мкм);
- кристаллы, такие как  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsI}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{ZnSe}$  и др., а также твердые растворы на основе  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$  (КРС-5) и  $\text{TlCl}_x\text{Br}_{1-x}$  (КРС-6).

В табл. 2.1 представлены основные свойства ИК-материалов по сравнению с кварцем, используемым для традиционной волоконной оптики. Из табл. 2.1 видно, что кварц, являющийся отличным материалом для изготовления световодов, работающих в видимой и ближней ИК-области спектра, в средней и дальней области спектрального диапазона не прозрачен.

Необходимость разработки новых монокристаллов, нано- и микрокристаллических ИК-световодов на их основе продиктована рядом перспективных применений в областях исследований в сфере химии и физики, таких как: лазерная техника, фотоника, наноэлектроника, акустоэлектроника, ИК-волоконная и сцинтилляционная оптика, космические исследования (поиск планет, подобных Земле), низкотемпературная ИК-пирометрия, лазерная медицина и экологический, в т. ч. радиационный мониторинг.

Кристаллические материалы образуют первый класс веществ, которые могут эффективно использоваться в инфракрасной волоконной оптике. Теоретически многие двухкомпонентные кристаллы: бромид серебра, селенид цинка и даже хлорид натрия имеют низкое собственное затухание. Однако на практике получение монокристаллических волоконных световодов большой длины связано с рядом серьезных проблем. Скорости роста монокристаллических волокон очень малы и часто составляют всего несколько сантиметров в минуту. Столь низкие скорости роста увеличивают вероятность того, что диаметр световода будет непостоянным.

Таблица 2.1

Свойства материалов, используемых для ИК-волоконной оптики [1]

Кристалл	Кварц плавленый	KPC-5	KCl	CsI	AgCl*	AgCl <sub>0,5</sub> Br <sub>0,5</sub> *	AgCl <sub>0,25</sub> Br <sub>0,75</sub> *	AgBr	ZnSe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Объемное поглощение на ( $\lambda = 10,6$ мкм), дБ/км	0,01 ( $\lambda =$ 1,55 мкм)	6,5	30	4	130	20	10	40	220	43 ( $\lambda =$ 4 мкм)
Показатель преломления ( $\lambda = 10,6$ мкм)	1,46 ( $\lambda =$ 0,70 мкм)	2,37	1,45	1,74	1,98	2,05	2,21	2,29	2,40,00	1,66 ( $\lambda =$ 4 мкм)
Температура плавления, °C	1700	414	776	621	457	418	412	430	1520	2040
Твердость по Кнупу, кг/мм <sup>2</sup>	461	40	80	–	9,5	18	15	–	120	2000
Растворимость г / 100 г воды	–	0,05 (20 °C)	34,7 (20 °C)	66 (14 °C)	0,15 · 10 <sup>-4</sup> (25 °C)	0,67 · 10 <sup>-4</sup> (25 °C)	0,34 · 10 <sup>-4</sup> (25 °C)	0,18 · 10 <sup>-4</sup> (25 °C)	–	0,98 · 10 <sup>-4</sup> (29 °C)
Токсичность	–	+	–	–	–	–	–	–	+	–
Хрупкость	+	–	+	–	–	–	–	–	+	–
Пластичность	–	–	–	+	+	–	–	+	–	–
УФ-чувстви- тельность	–	–	–	–	+	+	+	+	–	–
Спайность	–	не обладает	по -100	по -110	не обладает	не обладает	не обладает	не обладает	по (001) (111) (100)	по (101)

Примечание: \* данные российских авторов (Жукова Л. В., Китаев Г. А., Артюшенко В. Г. и др.)

Трудноосуществимой также представляется задача формирования в процессе роста правильной волоконно-оптической структуры с высоким показателем преломления сердцевины и низким – оболочки.

Значительно более перспективными являются поликристаллические ИК-световоды, главным образом на основе кристаллов галогенидов таллия и серебра. Были тщательно изучены световоды на основе кристаллов твердых растворов соединений бромидов и иодида таллия (КРС-5). Конечно, высокий показатель преломления кристаллов галогенидов таллия (около 2,7) предполагает высокий уровень рассеяния в них. Однако граница колебательного поглощения у них сдвинута в длинноволновую инфракрасную область, что позволяет передавать инфракрасное излучение в таких материалах с длинами волн, на которых рассеяние уже значительно меньше. Согласно теоретическим оценкам можно изготовить монокристаллы галогенидов таллия с коэффициентом затухания менее 0,01 дБ/км на длинах волн, близких к 7 мкм. Однако в процессе получения поликристаллических световодов в них создается зернистая микроструктура, которая сильно рассеивает свет.

Этот несобственный механизм рассеяния в совокупности с поглощением, обусловленным присутствием примесей, приводит к затуханию в поликристаллических световодах на основе галогенидов таллия в пределах от 150 до 400 дБ/км. Такой относительно небольшой уровень затухания, однако, сохраняется в широком диапазоне длин волн, охватывающем примерно от 6 до 15 мкм. Другим материалом для поликристаллических световодов являются кристаллы твердых растворов хлорид-бромидов серебра. Световоды как из галогенидов таллия, так и из галогенидов серебра могут передавать излучение лазера на диоксиде углерода с длиной волны 10,6 мкм. Поэтому эти материалы пригодны для передачи мощного лазерного излучения, например для лазерной хирургии.

Второй класс прозрачных в инфракрасной области спектра материалов для волоконной оптики образуют халькогенидные стекла. Их получают соединением металлов с более тяжелыми элементами кислородной группы – халькогенами, т. е. серой, селеном и теллуrom. Трисульфид мышьяка и триселенид мышьяка являются характерными представителями халькогенидных стекол. Электронное поглощение для трисульфида мышьяка лежит в середине видимой области спектра, для триселенида мышьяка – в ближней инфракрасной области. Поэтому первое стекло имеет красный цвет, а второе – черный.

Третий класс материалов для инфракрасных световодов включает стекла на основе фторидов тяжелых металлов. Первые составы этого нового семейства стеклообразных материалов открыл в 1974 г. Мишель Пуле из Университета Ренне во Франции. В соответствии с планом диссертационной работы он пытался получить кристаллические соединения из смеси фторидов циркония, бария, натрия и неодима. При охлаждении расплавленных образцов он заметил в них большие прозрачные включения. Хотя первоначально Пуле принял их за кристаллы, оказалось, что это было стекло. Мишель, его брат Марсель Пуле и Жак Лука затем открыли целое семейство новых стекол, которые теперь известны как стекла на основе фторидов тяжелых металлов. Фактически в эти стекла может быть введен любой металл периодической системы. Однако с точки зрения хорошей прозрачности в инфракрасной области и простоты изготовления только ограниченное число составов стекол заслуживает тщательных исследований, а именно фторцирконатные, фторгафнатные и бариево-ториевые стекла [2].

## **2.2. Кварцевое стекло**

### **2.2.1. Краткая характеристика**

Кварцевое стекло обладает широким набором полезнейших свойств: нечувствительность к термоудару, широкий диапазон прозрачности от ультрафиолетовой (УФ) до инфракрасной (ИК) областях спектра, химической стойкостью по отношению к агрессивным средам (кислота, соли, расплавы металлов). Поскольку кварцевое стекло однокомпонентно, многие из его важнейших свойств определяются наличием в нем примесей, а также условиями его синтеза. Неповторимое сочетание физико-технических свойств плавленого кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) вот уже более 200 лет привлекает внимание ученых и инженеров всех стран мира. В настоящее время широкое применение связано с высоким современным уровнем технологий получения и обработки твердых оптических материалов из кварца. Это делает его незаменимым в изготовлении оптических систем и элементов с широкими и новыми возможностями управлять электромагнитными излучениями. Способы производства кварцевого стекла резко отличаются от методов производства обычного стекла, что обусловлено высокой температурой плавления кварца [3].

Процессы обработки монокристаллов кварца обеспечивают перевод его в стекловидно-аморфное состояние с широким диапазоном оптических характеристик.

### 2.2.2. Основные методы получения кварцевого стекла и труб

Кварцевое стекло производят из природного кварца (горный хрусталь и его разновидности, жильный кварц и т. д.), искусственных кристаллов кварца, полученных с помощью гидротермального метода на автоклавах, тетраоксида кремния. При использовании природного кварца и искусственных кристаллов их дробят, промывают в смеси соляной и азотной кислот, в воде. Таким образом с поверхности удаляются неорганические загрязнения, а двуокись кремния не растворяется в данных кислотах. Полученную крупку перебирают, удаляя частицы, содержащие различные включения, после чего наплавляют в блоки.

В табл. 2.2 приведено содержание примесей переходных металлов и гидроксильных групп в кварцевом стекле опорных труб, полученных методами:

- 1) электротермического наплава крупки в атмосфере водорода;
- 2) газопламенного наплава в пламени  $O_2 - H_2$  горелки;
- 3) электротермического наплава крупки в вакууме;
- 4) парофазного гидролиза  $SiCl_4$  в пламени  $O_2 - H_2$  горелки;
- 5) окисления  $SiCl_4$  в кислородной ВЧ плазме.

Таблица 2.2

Содержание примесей переходных металлов и гидроксильных групп в трубах из кварцевого стекла, полученного вышеуказанными методами [4]

Метод получения	Содержание примесей, мас. %						
	Fe	Cr	Ni	Mn	Cu	Co	ОН
1	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$
2	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$
3	$8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-4}$
4	$1 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
5	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-4}$
6*	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$

Примечание: в строке \* приведены данные для труб «Suprasil F-300» фирмы «Heraeus», полученных из заготовок, произведенных методом OVD.



Из табл. 2.2 видно, что содержание примесей переходных металлов значительно выше в первых трех типах труб по сравнению со стеклом, полученным из  $\text{SiCl}_4$ , а концентрация гидроксильных групп ниже в стеклах, получаемых наплавом в вакууме или в ВЧ плазме. Как было показано в работах сотрудников ГОИ им. Вавилова, содержание гидроксильных групп в трубах можно уменьшить путем их отжига в печи. На рис. 2.1 приведен спектр поглощения стекла кварцевой трубки, полученной в водородной среде, до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) ее отжига в течение 1 ч при  $950^\circ\text{C}$ .

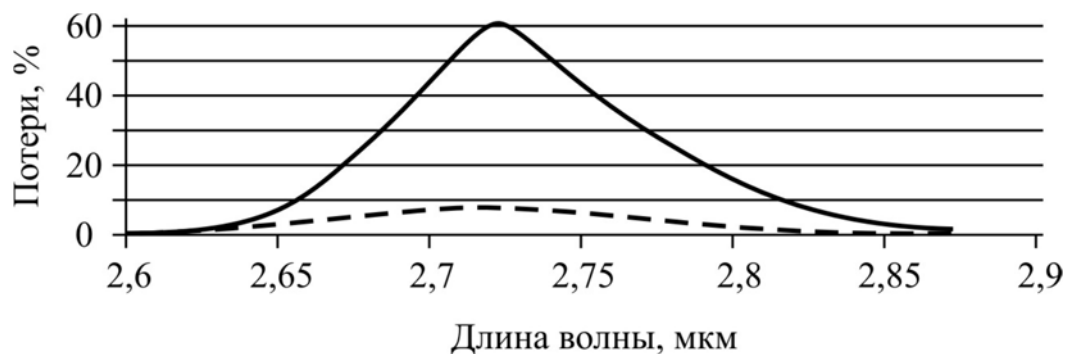


Рис. 2.1. Спектр относительного поглощения стекла кварцевой трубки, полученный до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) ее отжига при температуре  $950^\circ\text{C}$  [4]

На рис. 2.2 приведены типичные спектральные зависимости потерь в ОВ (оптических волокнах), при изготовлении которых (в ИХВВ РАН) германосиликатная сердцевина формировалась методом MCVD, а отражающей оболочкой служил материал кварцевых труб. Видно, что в образцах 1 и 3, характеризующихся большой концентрацией Fe, Cr, Mn, потери больше в ближнем ИК-диапазоне, а большие потери на  $\lambda = 1,38$  мкм характерны для стекол, при изготовлении которых применялся  $\text{H}_2$  (образцы 1, 2, 4). Особняком стоит стекло «Suprasil F-300», имеющее наименьшую концентрацию примесей переходных металлов и гидроксильных групп, поэтому эти трубы широко используются во всем мире для получения ОВ с минимальными потерями.

По данным сотрудников ФИРЭ РАН и ЦНВО РАН, источник загрязнения кварцевых труб – кислородно-водородная горелка, которую используют для нагрева труб в MCVD-методе получения заготовок ОВ. При этом увеличение концентрации гидроксильных групп на наружной поверхности трубы «Suprasil F-300» может возрасти примерно на 3 порядка по сравнению с концентрацией в объеме трубы ( $\leq 1$  ppm), при этом за реальное время получения заготовки глубина диффузии гидроксильных групп и водорода достигает до 1,5 см.

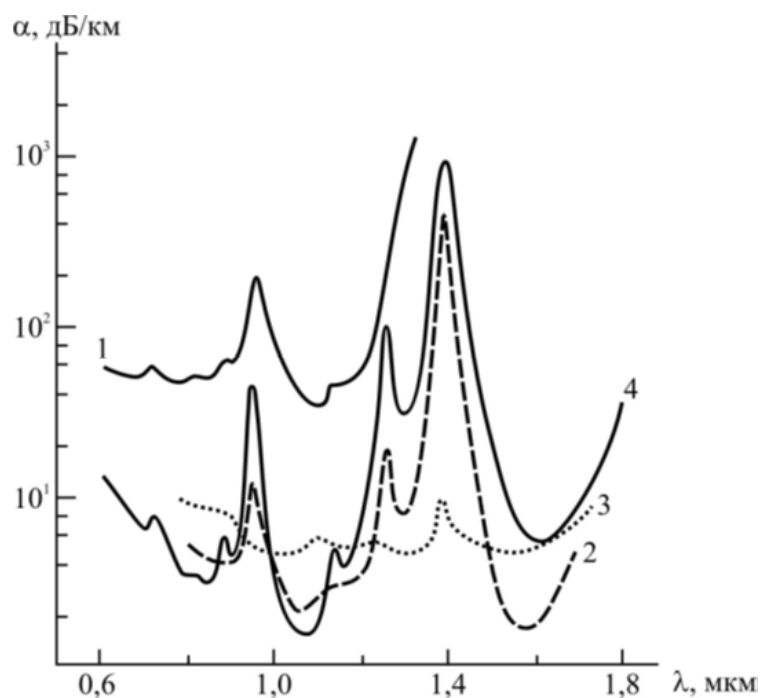


Рис. 2.2. Спектральные зависимости оптических потерь в ОВ с германосиликатной сердцевиной и светоотражающей оболочкой из кварцевого стекла, полученного различными технологиями:  
1 – электротермический наплав в  $H_2$ ; 2 – газопламенный наплав;  
3 – электротермический наплав в вакууме; 4 – парофазный гидролиз [4]

По светопропусканию кварцевые стекла делят на КУ, КВ, КИ, КУВИ, отличающиеся составом и концентрацией примесей. Стекла КУ предназначены для работы в УФ-диапазоне спектра и содержат большое количество гидроксильных групп (до  $\sim 0,1$  мас. %). Стекла КВ предназначены для работы в видимой области спектра, КИ – для инфракрасной области, и поэтому последние содержат малое количество гидроксильных ионов. Для примера на рис. 2.3 приведены спектральные зависимости коэффициента пропускания для стекол КУ и КИ.

В настоящее время используют два основных способа производства кварцевых труб: одностадийный и двухстадийный. В одностадийном производстве крупка или блок стекла сразу поступает в молибденовую печь, под которой установлены пуансон и дюза, определяющие наружный и внутренний диаметры трубки. В двухстадийном производстве предварительно наплавляют блок стекла, после чего он обрабатывается механически – протыкают блок и шлифуют внутреннюю и наружную поверхности, чтобы получить нужное соотношение внутреннего и наружного диаметров в трубке. После механической обработки блок перетягивают в трубы в графитовой печи методом подобию.

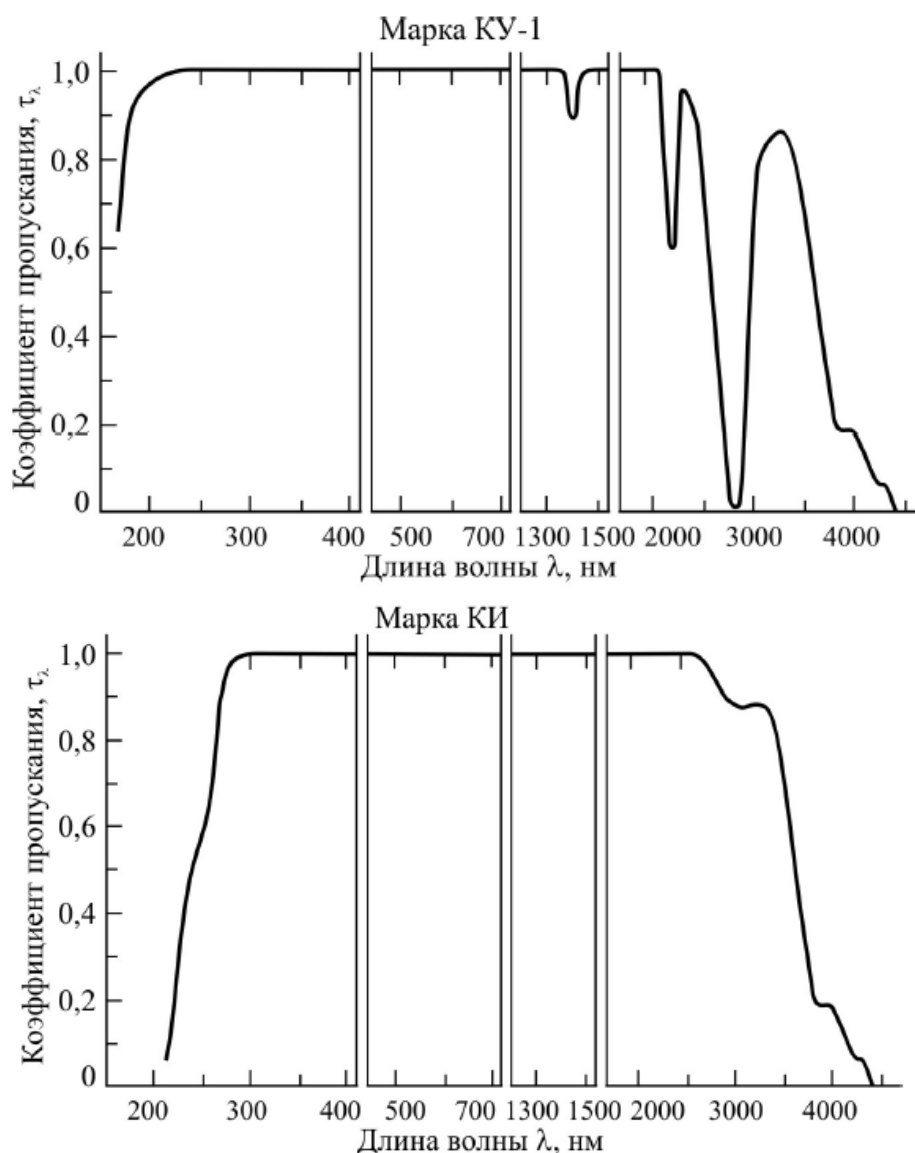


Рис. 2.3. Спектральные зависимости коэффициента пропускания кварцевых стекол КУ-1 и КИ [4]

Более простым является первый метод. Он способен обеспечить процесс непрерывной вытяжки труб, сохраняя довольно неплохую геометрию. Но он обладает существенным недостатком – загрязнение продукта молибденом, из-за этого прочность оптических волокон резко уменьшается, поэтому для производства заготовок ОВ не используются трубки, полученные этим способом.

Преимущество второго способа состоит в том, что блок стекла не контактирует с элементами печи и не подвергается загрязнению. Кроме того, этот способ позволяет получать трубы хорошей геометрии. Например, трубы фирмы «Heraeus»  $20 \times 2$  мм имеют среднестатистическое отклонение наружного диаметра не более 0,08 мм, толщину стенки – не более 0,02 мм, разнотолщинность и овальность – не более 0,01 мм и т. д.

### 2.2.3. Методы получения заготовок кварцевых оптических волокон

Процесс изготовления кварцевых ОВ состоит из двух стадий: получение заготовки-преформы (perform) и вытяжка из нее волокна. В настоящее время для получения кварцевых заготовок как многомодовых, так и одномодовых ОВ (ММ и ОМ) с предельно малыми потерями ( $\sim 0,2$  дБ/км на  $\lambda = 1,5$  мкм) и широкой полосой пропускания ( $> 1$  ГГц · км) во всех промышленно развитых странах мира наибольшее распространение получили парофазные методы, сущность которых заключается в окислении или гидролизе паров четыреххлористого кремния и галогенидов легирующих компонентов ( $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{VBr}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ). Преимущество данных методов состоит в возможности получения чистой или легированной двуокиси кремния, содержащей примеси «красящих» металлов (Fe, Cu, Mn, Co, Cr, Ni) на уровне  $< 10^{-7}$  мас. %, что практически исключает потери, связанные с поглощением света этими примесями в диапазоне 0,63–1,55 мкм. Получение столь чистых оксидов обусловлено в значительной степени как использованием особо чистых исходных галогенидов (в которых концентрация примесей указанных металлов находится на уровне  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  мас. %, а водородсодержащих соединений на уровне  $10^{-7}$ – $10^{-4}$  мас. %), так и дополнительной очисткой, происходящей при их испарении, поскольку галогениды «красящих» металлов имеют значительно более высокую температуру кипения, чем вышеуказанные галогениды и соответственно более низкое давление насыщенных паров при рабочей температуре барботеров. В табл. 2.3 приведены свойства исходных материалов, наиболее часто используемых для получения заготовок кварцевых ОВ.

Парофазные методы получения заготовок ОВ по характеру образования и осаждения оксидов кремния и легирующих компонентов подразделяются следующим образом:

- метод внутреннего парофазного осаждения (модифицированное химическое парофазное осаждение – MCVD – modified chemical vapor deposition);
- метод внешнего парофазного осаждения (OVD – outside vapor deposition);
- метод парофазного осевого осаждения (VAD – vapor axial deposition);
- плазмохимические методы (PMCVD, PCVD и т. д.).

Таблица 2.3

Свойства исходных материалов, используемых для получения заготовок кварцевых ОБ [4]

Веще- ство	Т <sub>кип</sub> , °С	Плот- ность, г/см <sup>3</sup>	Содержание примесей		
			Переход. металлы, мас. %	Н-содер. примеси, мас. %	Взвешен. частицы, см <sup>-3</sup>
SiCl <sub>4</sub>	57,00	1,48	$<1 \cdot 10^{-8}$	$<1,10^{-6}$	$<10^3$
GeCl <sub>4</sub>	83,10	1,87	$<2 \cdot 10^{-8}$	$3,10^{-6}$	$<10^3$
POCl <sub>3</sub>	75,20	1,56	$<3 \cdot 10^{-7}$	$3,10^{-7}$	$<10^3$
BBr <sub>3</sub>	90,90	2,65	$<5 \cdot 10^{-7}$	$3,10^{-7}$	$<10^3$
C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	47,60	1,51	$<4 \cdot 10^{-8}$	$<1,10^{-4}$	$<10^3$
SiF <sub>4</sub>	– 65,00	1,59	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,10^{-4}$	$<10^3$

***Метод модифицированного химического  
парофазного осаждения (MCVD)***

Схематично этот метод изображен на рис. 2.4. В опорную кварцевую трубку подают пары четыреххлористого кремния (SiCl<sub>4</sub>) и галогенидов легирующих компонентов (GeCl<sub>4</sub>, BBr<sub>3</sub>, POCl<sub>3</sub> и т. д.), а также очищенный и осушенный кислород. В зоне нагрева трубки кислородно-водородной горелкой, перемещающейся вдоль трубки с заданной скоростью, происходит окисление галогенидов с образованием оксидов кремния и легирующих компонентов.

Частицы оксидов за счет термофореза осаждаются на внутренней поверхности опорной трубки перед горелкой, после чего проплавляются ею, образуя стеклообразные прозрачные слои (рис. 2.4а). Путем последовательного изменения состава исходной парогазовой смеси (ПГС) можно осаждать слои различного состава, причем во время каждого прохода горелки вдоль трубки состав ПГС остается постоянным, а изменение его происходит во время возвращения горелки к началу трубки. После осаждения слоев светоотражающей оболочки и сердцевины температура нагрева трубки увеличивается (примерно до 2000 °С), и силами поверхностного натяжения трубка сжимается до меньшего диаметра (рис. 2.4б). Когда внутренний диаметр становится малым (обычно 2–5 мм в зависимости от состава стекол оболочки и сердцевины), трубка «схлопывается» в сплошной стержень-заготовку при медленном движении горелки от конца к началу (рис. 2.4в). В этой

заготовке осажденные слои формируют светоотражающую оболочку и сердцевину.

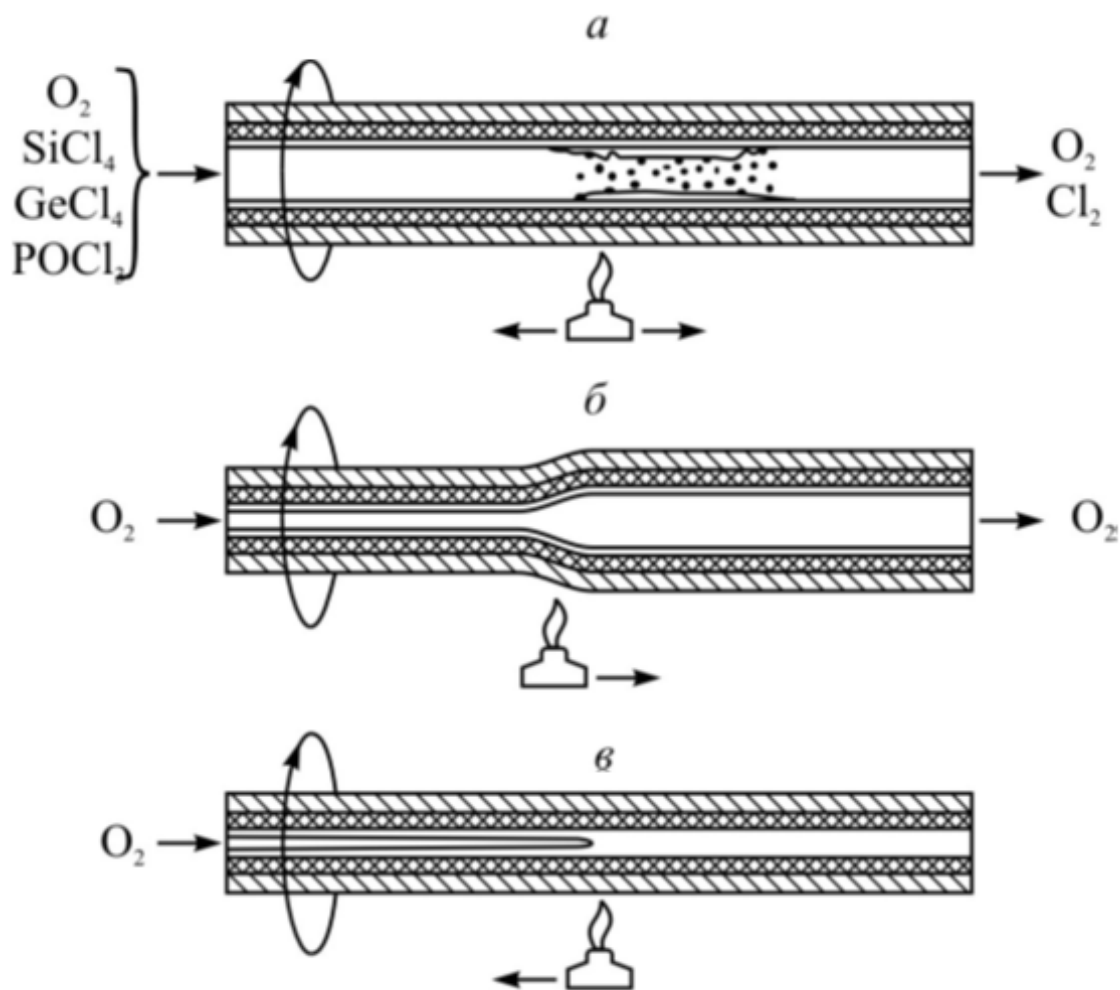


Рис. 2.4. Схема процесса получения заготовки методом MCVD:  
а – химическое образование и осаждение оксидов; б – сжатие трубки;  
в – «схлопывание» трубчатой заготовки в стержень [4]

Установка MCVD (рис. 2.5) состоит из блока очистки и осушки газа (кислорода), химического блока (в котором находятся регуляторы расхода кислорода и ванна с барботерами), в котором формируется исходная парогазовая смесь, тепломеханический станок (в нем закреплена опорная вращающаяся с регулируемой скоростью кварцевая трубка, горелка пирометр), скруббер (включает бак для сбора порошкообразных оксидов, не осевших внутри трубы, и колонну нейтрализации газообразных продуктов).

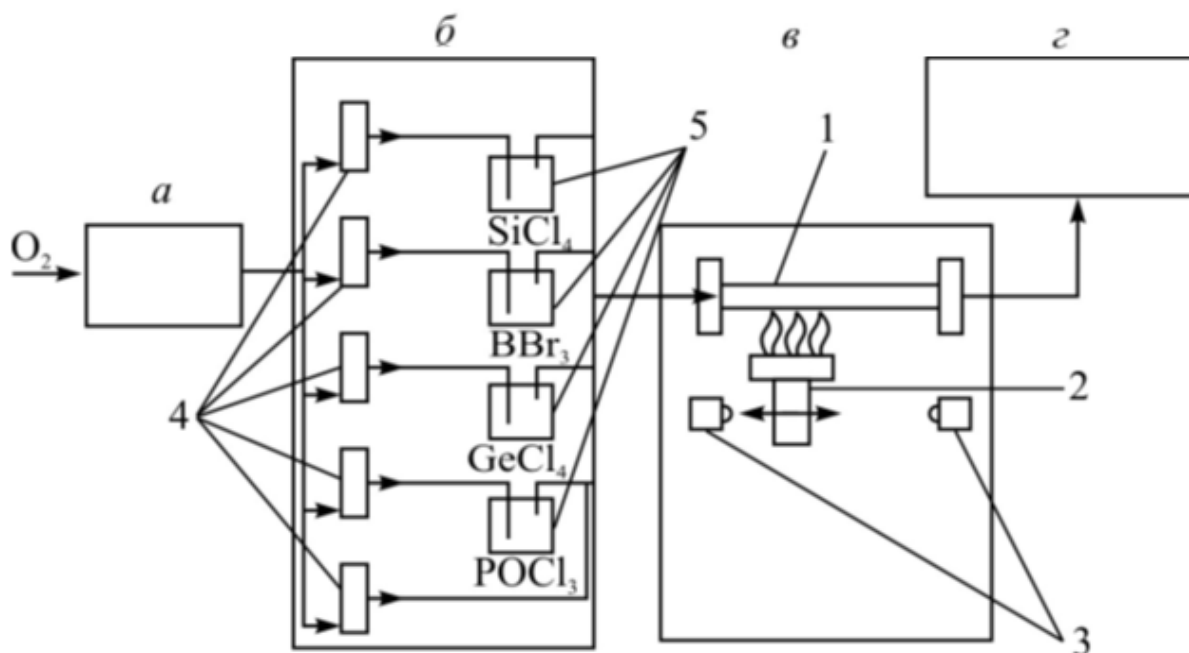
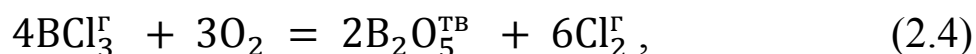
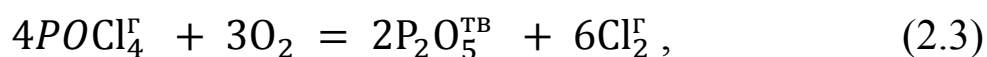
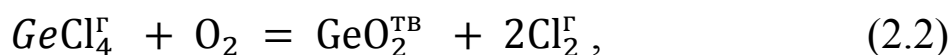
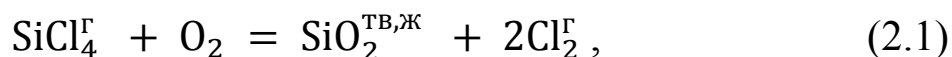


Рис. 2.5. Функциональная схема установки MCVD: а – система осушки; б – блок подготовки ПГС; в – тепломеханический станок; г – скруббер; 1 – опорная кварцевая труба; 2 – кислородно-водородная горелка; 3 – концевые переключатели; 4 – регуляторы расхода газа; 5 – дозаторы барботажного типа [4]

С физико-химической точки зрения во время MCVD происходит окисление галогенидов, перенос и осаждение оксидных веществ на стенки кварцевой трубки, сплавление осевших слоев, сжатие трубки в штабик (заготовку) и устранение возможности загрязнения осаждаемых слоев гидроксильными ионами, которые вызывают резкое увеличение потерь на длинах волн 0,95 и 1,38 мкм [4]. Рассмотрим эти процессы подробнее.

### ***Окисление паров галогенидов и образование оксидов***

В зоне высокотемпературного нагрева кварцевой трубки происходят реакции окисления галогенидов кремния и легирующих компонентов с образованием соответствующих оксидов. Эти реакции суммарно могут быть записаны следующим образом:



В настоящее время метод MCVD реализуют в условиях гомогенного образования  $\text{SiO}_2$ , которое характеризуется большей эффективностью и большей скоростью образования  $\text{SiO}_2$  (т. е. позволяет осаждать более толстые слои за то же время).

Изучение кинетики процессов окисления  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{VBr}_3$ ,  $\text{GeCl}_4$  показало, что при высоких температурах, характерных для процесса MCVD ( $> 1300^\circ\text{C} = 1573\text{ K}$ ), первые три галогенида окисляются практически полностью, в то время как  $\text{GeCl}_4$  только частично переходит в  $\text{GeO}_2$ . Это проиллюстрировано на рис. 2.6, где приведены зависимости давления паров выходящих галогенидов от температуры горячей зоны кварцевой трубки.

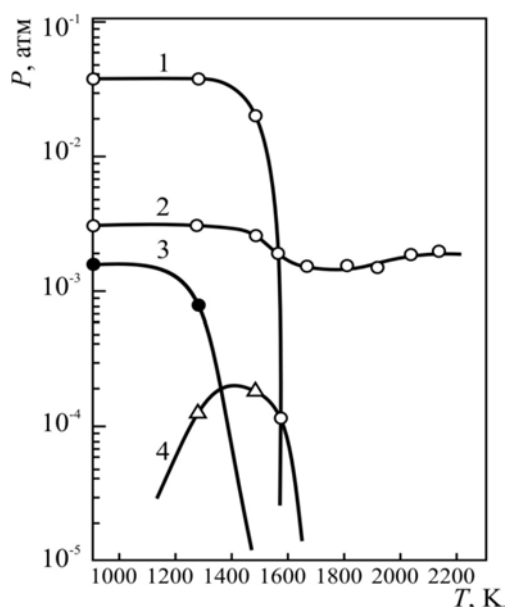


Рис. 2.6. Зависимость давления паров выходящих галогенидов в процессе MCVD от температуры горячей зоны трубки: 1 –  $\text{SiCl}_4$ , 2 –  $\text{GeCl}_4$ , 3 –  $\text{POCl}_3$ , 4 –  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ . Скорости поступления исходных реагентов:  $\text{SiCl}_4$  – 0,5 г/мин.,  $\text{GeCl}_4$  – 0,05 г/мин.,  $\text{POCl}_3$  – 0,016 г/мин.,  $\text{O}_2$  – 1540 см<sup>3</sup>/мин., кварцевая трубка с наружным диаметром 25 мм и толщиной стенки 3 мм [4]

Эти результаты находятся в хорошем соответствии с данными термодинамических расчетов констант равновесия ( $K_p$ ), которые являются отношением скоростей прямой и обратной реакций. Эти расчеты показывают, что в области рабочих температур MCVD (1400–1900 °C) реакции (2.1), (2.3) и (2.4) практически сдвинуты вправо, в сторону образования оксидов (например,  $K_{p\ 2.1}$  при  $T = 1800\text{ K}$  составляет около  $6 \cdot 10^4$ ).

$$K_{p\ 2.2} = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{GeCl}_4} \cdot P_{\text{O}_2}}. \quad (2.5)$$



Однако для реакции (2.2) константа равновесия  $K_{p2.2}$ , которая определяется по уравнению (2.5) и составляет 0,36 при  $T = 1600$  К и 0,24 при  $T = 1800$  К ( $P_{Cl_2}$ ,  $P_{GeCl_4}$ ,  $P_{O_2}$  – парциальные давления соответствующих компонентов). Это означает, что только часть  $GeCl_4$  превращается в  $GeO_2$  (рис. 2.7). Кроме того, при увеличении концентрации  $Cl_2$  реакция (2.2) будет смещаться влево. Этим объясняется тот факт, что при совместном окислении  $GeCl_4$  и  $SiCl_4$  концентрация  $GeO_2$  в  $SiO_2$  (соответственно разность ПП германосиликатного и кварцевого стекол  $\Delta n$ ) уменьшается по мере увеличения содержания  $SiCl_4$  в ПГС и увеличивается при росте концентрации кислорода в исходной ПГС, как это видно из рис. 2.7.

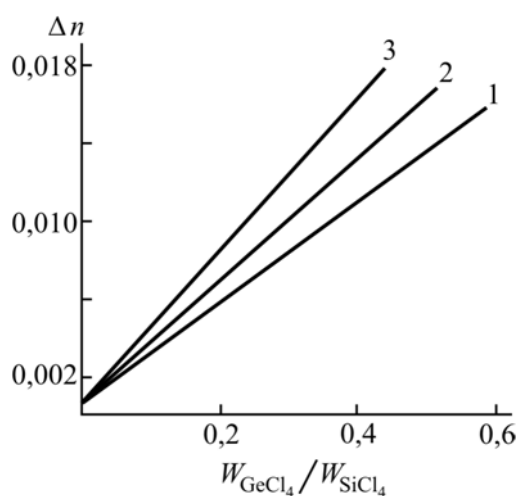


Рис. 2.7. Зависимости разности ПП германосиликатного и кварцевого стекол от отношения потоков  $GeCl_4$  и  $SiCl_4$  при различных концентрациях кислорода: 1 – 0,86; 2 – 0,90; 3 – 0,93 [4]

Легирование кварцевого стекла в методе MCVD осуществляется при одновременной подаче в исходную ПГС тетрахлорида кремния и галогенидов легирующих компонентов (обычно  $GeCl_4$ ,  $POCl_3$ ,  $BBr_3$ , фторагенты). При этом при увеличении концентрации легирующего компонента в ПГС растет и его концентрация в стекле. Однако содержание легирующего компонента зависит не только от его концентрации в ПГС, но и от многих других факторов, таких как температура нагрева трубки, толщина осаждаемого слоя, наличие других компонентов и т. д. Ориентировочно можно указать на следующие зависимости разности ПП легированного и кварцевого стекол, приводимых разными авторами:

– для германосиликатного стекла

$$\Delta n = 0,25 (1,25 - 1,36) C_{GeO_2}, \quad (2.6)$$

– для фосфоросиликатного стекла

$$\Delta n = (0,88 - 1,03) C_{P_2O_5}, \quad (2.7)$$

– для боросиликатного стекла

$$\Delta n = -0,5C_{B_2O_3} + 0,0611C_{B_2O_3}^2, \quad (2.8)$$

где  $C_{GeO_2}$ ,  $C_{P_2O_5}$  и  $C_{B_2O_3}$  – концентрации соответствующих оксидов при предположении 100 % выхода реакций (2.1) – (2.4). Однако результаты предварительных расчетов всегда корректируют постановкой экспериментов.

Несмотря на то, что метод MCVD используется более 35 лет, однозначного мнения нет в отношении структуры оксидов, образующихся при легировании кварцевого стекла: либо это механическая смесь оксида кремния и оксида легирующего компонента, либо это твердый раствор оксидов. Различие спектров оксидов, полученных разными авторами, может быть связано с местом отбора оксидов по длине опорной трубки. Об этом свидетельствуют результаты, полученные при легировании кварцевого стекла фосфором в случае неподвижной горелки и приведенные на рис. 2.8. Видно, что вблизи от горелки оксид фосфора осаждается в виде твердого раствора, а при удалении от горелки он осаждается в свободном состоянии, т. е. имеет место механическая смесь оксидов кремния и фосфора. Разделение оксида фосфора в свободном состоянии и в виде твердого раствора осуществлялось химически, поскольку свободная окись фосфора хорошо растворяется в воде, а твердый раствор только в смеси плавиковой и азотной кислот.

Несколько обособленно находится метод легирования кварцевого стекла фтором, широко используемый для формирования светоотражающей оболочки. Применение фтора связано с тем, что при длинах волн более 1,3 мкм возрастают дополнительные потери в случае легирования кварцевого стекла окисью бора из-за собственного поглощения, вызываемого связью В – О. Кроме того, фтор в отличие от бора является радиационно-стойкой примесью. В качестве исходных реагентов обычно используются фреон-12 ( $CCl_2F_2$ ), фреон-113 ( $C_2Cl_3F_3$ ), элегаз  $SF_6$  и  $SiF_4$ . Указанные фторные соединения в конечном счете приводят к образованию  $SiF_4$ , который взаимодействует с  $SiO_2$  по реакции



т. е. зависимость концентрации фтора в стекле от концентрации  $\text{SiF}_4$  в ПГС должна быть в степени 0,25. Действительно, из рис. 2.9 видно, что зависимость изменения ПП фторсиликатного стекла, который пропорционален содержанию фтора в стекле, от  $[\text{PSiF}_4]^{0,25}$  имеет линейный характер. Из этого рисунка также видно, что максимальная разность ПП кварцевого и фторсиликатного стекол, которая достигается в атмосфере чистого  $\text{SiF}_4$  ( $\text{PSiF}_4 = 1$ ), составляет около  $9 \cdot 10^{-3}$ . В работах, проведенных в ФИРЭ РАН и ИХВВ РАН, экспериментально достигнута максимальная разность ПП кварцевого и фторсиликатного стекол  $\Delta n \sim 10^{-2}$ .

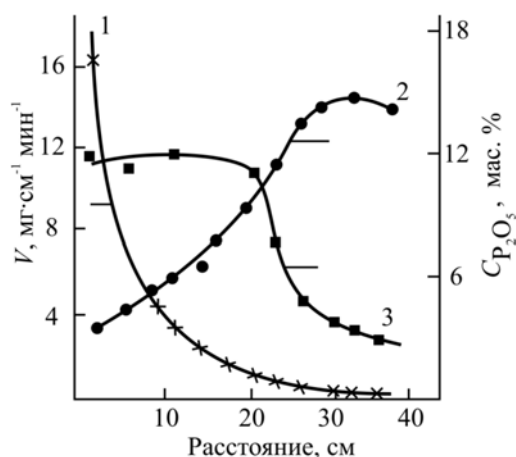


Рис. 2.8. Изменение характеристик при легировании кварцевого стекла фосфором:  
1 — скорость осаждения порошкообразных оксидов;  
2 — распределение оксида фосфора в свободном состоянии;  
3 — распределение оксида фосфора в виде твердого раствора  $(\text{SiO}_2)_x(\text{PO}_5)_y$  [4]

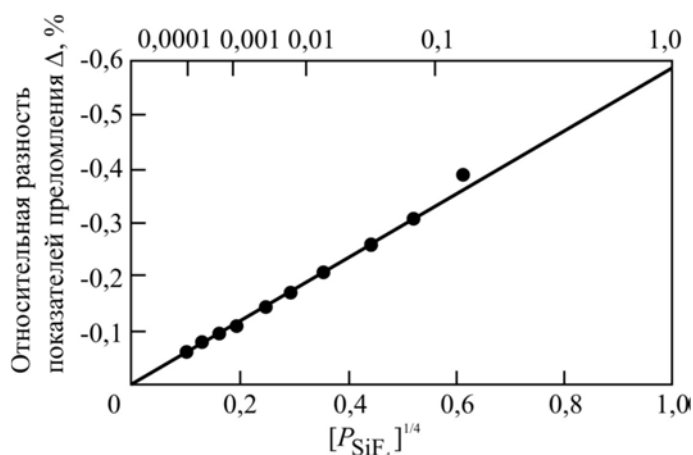


Рис. 2.9. Зависимость относительного изменения показателя преломления кварцевого стекла, легированного фтором, от парциального давления  $\text{SiF}_4$  в ПГС: прямая линия — теоретические данные; точки — экспериментальные результаты [4]

Недостатком первых трех фторагентов является тот факт, что на образование  $\text{SiF}_4$  (наиболее прочного газообразного химического соединения кремния, которое выносится из опорной трубки) тратится часть исходного тетрахлорида кремния. Это приводит к уменьшению скорости образования и осаждения  $\text{SiO}_2$ . Таким образом, увеличение концентрации фторагента в ПГС вызывает, с одной стороны, рост концентрации фтора в стекле (соответственно уменьшение ПП фторсиликатного стекла), с другой стороны, уменьшение скорости осаждения диоксида кремния вплоть до полного прекращения осаждения. Поэтому при использовании фреонов максимальное уменьшение ПП

кварцевого стекла, которое можно получить, составляет приблизительно  $- 3,5 \cdot 10^{-3}$ , а при использовании  $\text{SF}_6$  приблизительно  $- 5 \cdot 10^{-3}$ .

Казалось бы, что при использовании в качестве фторагента  $\text{SiF}_4$  уменьшение скорости осаждения слоев фторсиликатного стекла не должно происходить. Однако из рис. 2.10 видно, что с увеличением концентрации  $\text{SiF}_4$  в исходной ПГС скорость осаждения фторсиликатного стекла существенно снижается. Это обусловлено образованием других устойчивых газообразных соединений кремния (например,  $\text{SiF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SiFCl}_3$ ), которые выносятся из зоны реакции, уменьшая количество  $\text{SiCl}_4$  в реакции (2.1).

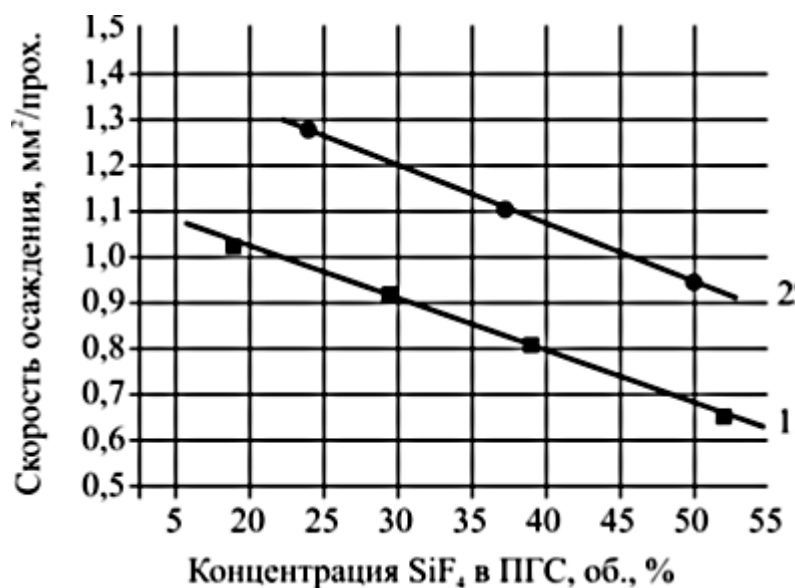


Рис. 2.10. Зависимости скорости осаждения фторсиликатного стекла в зависимости от концентрации  $\text{SiF}_4$  в исходной парогазовой смеси. Скорость поступления  $\text{SiCl}_4$ : 1 – 229 мл/мин., 2 – 288 мл/мин. [4]

### ***Осаждение оксидов***

Частицы оксидов, образующиеся в зоне нагрева трубки в результате гомогенных реакций окисления галогенидов, коагулируют во время прохождения через горячую зону за счет броуновского соударения, при этом размер частиц увеличивается от нескольких ангстрем до 0,2 мкм. Зависимость размера частиц (нм) от температуры и концентрации  $\text{SiCl}_4$  в ПГС показана в табл. 2.4.

Видно, что при малых концентрациях  $\text{SiCl}_4$  размер частиц слабо зависит от температуры, в то время как при больших концентрациях он значительно возрастает с ростом температуры.

Таблица 2.4

Зависимость размера частиц (нм) от температуры и концентрации  $\text{SiCl}_4$  [4]

Концентрация $\text{SiCl}_4$ , %	T, °C				
	1280	1340	1420	1550	1650
6	229	215	240	220	233
14	176	185	–	274	–
20	121	243	248	286	305
25	137	169	–	277	–

В дальнейшем частицы осаждаются на стенки трубки в результате термофореза. Сущность термофореза заключается в том, что в поле с температурным градиентом движущаяся частица подвергается соударению молекул, средняя скорость которых со стороны более высокой температуры выше, чем со стороны более низкой температуры. Под действием этих соударений частица движется в направлении уменьшения температуры. Температура стенок трубки в зоне нагрева выше, чем в центре, в связи с расположением горелки снаружи трубки. Поэтому первоначально частицы движутся к центру трубки (рис. 2.11). Однако в дальнейшем температура стенок уменьшается быстрее, чем температура в центре трубки, и частицы начинают двигаться в сторону стенок трубки и осаждаться на них. Траектории частиц в температурном поле трубки приведены на рис. 2.11.

Эффективность осаждения за счет термофореза описывается следующим уравнением:

$$E \approx 0,81 \cdot \left(1 - \frac{T_e}{T_{\text{реак}}}\right), \quad (2.10)$$

где  $T_e$  – температура приповерхностного потока, при которой внутренняя стенка и газ находятся в термическом равновесии, и  $T_{\text{реак}}$  – температура, при которой происходит химическая реакция образования частиц окислов. Значение  $T_e$  сильно зависит от длины зоны нагрева и скорости перемещения горелки, окружающей температуры и толщины стенки трубки и слабо зависит от скорости потока и радиуса трубки. Длина трубки, на которой происходит осаждение частиц, называется зоной осаждения (рис. 2.11); длина зоны осаждения пропорциональна отношению  $\frac{Q}{\alpha}$ , где  $Q$  – общий поток газа по трубке и  $\alpha$  – коэффициент теплопроводности газа.

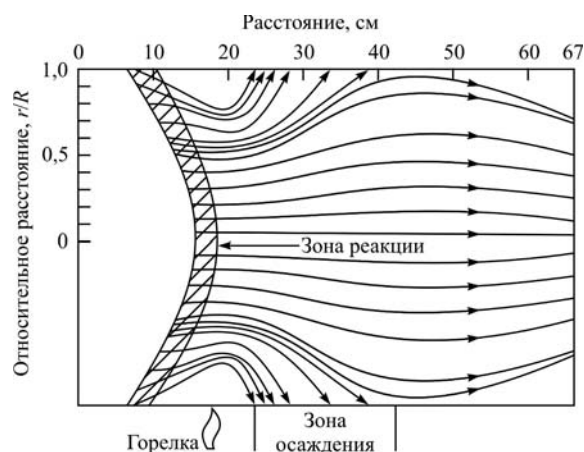


Рис. 2.11. Траектория частиц окислов под действием температурного поля в опорной трубке [4]

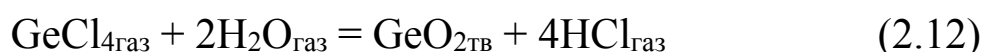
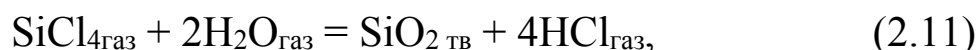
Повышению эффективности и уменьшению зоны осаждения способствуют:

- использование широкозонной горелки, обеспечивающей разогрев ПГС до большей температуры ( $T_{\text{реак}}$ );
- принудительное охлаждение зоны осаждения водой или воздухом, что приводит к уменьшению  $T_e$ ;
- повышение теплопроводности ПГС, например, заменой части кислорода на гелий, обладающий высоким  $\alpha$ ;
- уменьшение концентрации паров галогенидов в приосевой зоне, например, путем введения вдоль оси опорной трубки дополнительной трубки, по которой в зону нагрева подается инертный газ.

### ***Метод внешнего парофазного осаждения (OVD)***

Схема процесса OVD, который наиболее широко используется для получения заготовок фирмой «Corning glass» (США), приведена на рис. 2.12. Процесс включает в себя:

- образование частиц оксидов кремния и легирующих компонентов за счет гидролиза паров исходных галогенидов, поступающих в кислородно-водородную горелку, по реакциям:



и т. д.;

- осаждение частиц на затравку за счет термофореза и формирования пористой заготовки;
- сушку и остекловывание пористой заготовки.

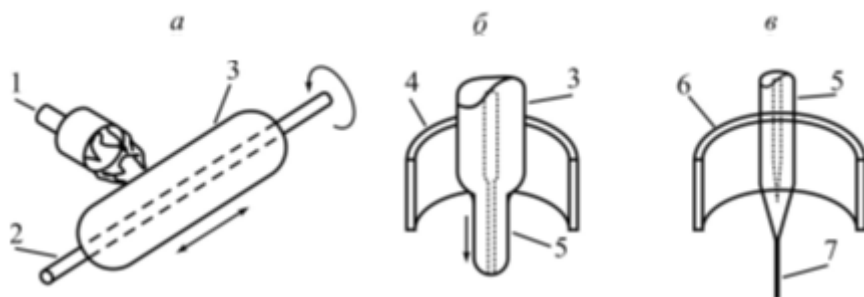


Рис. 2.12. Схема процесса OVD: а – образование и осаждение оксидов; б – остекловывание пористой заготовки; в – вытяжка волокна; 1 – кислородноводородная горелка; 2 – затравочный штабик; 3 – пористая заготовка; 4 – печь остекловывания; 5 – остеклованная заготовка; 6 – высокотемпературная печь; 7 – волокно [2]

Пары исходных галогенидов подают в центральную часть кольцевой многосопельной горелки и отделяют от водорода и кислорода потоком аргона, который препятствует преждевременному гидролизу галогенидов с осаждением оксидов на торце горелки. Поскольку скорость формирования заготовки методом OVD значительно больше, чем методом MCVD, разрабатывали различные методы подачи паров исходных галогенидов. Не вдаваясь в подробности, перечислим основные из этих методов: барботирование несущего газа через легколетучие жидкие галогениды (аналогично подаче  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  и т. д. в методе MCVD); использование дозирочных насосов для подачи жидких галогенидов в смеситель, откуда они поступают в горелку; высокотемпературная система испарения и непосредственного контроля скорости поступления паров галогенидов в горелку; подача труднолетучих жидкостей и порошкообразных твердых тел с помощью форсунок и т. д. В пламени горелки происходят: гидролиз галогенидов, зарождение и конденсационный рост частиц, их коалесценция (слияние) и коагуляция (слипание) до размеров 0,007–0,300 мкм в различных зонах факела горелки. Средний размер частиц аэрозоля, формирующегося в условиях свободномолекулярной коалесценции (когда число Кнудсена  $K_n \gg 1$  и частицы, можно рассматривать как большие газовые молекулы), определяется как

$$\delta \sim (\tau \cdot c_0 \cdot T^{0,5})^{0,4}, \quad (2.13)$$

где  $c_0$  – начальная концентрация конденсирующегося компонента,  $\tau$  – время, через которое происходит истощение мономера,  $T$  – температура, при которой происходит процесс. Из соотношения (2.13) следует, что основные факторы, определяющие размер частиц в пламени, следующие:

- концентрация оксида в пламени, которая определяется скоростями поступления исходного сырья и технологических газов;
- время пребывания частиц в факеле в области температур, обеспечивающих протекание процесса коалесценции;
- температура пламени, которая слабо влияет на дисперсный состав частиц.

Миграция частиц к поверхности затравочного штабика (или пористой заготовки) происходит под действием сил термофореза в поле градиента температур в пламени и на поверхности затравки. Главными из факторов, определяющих скорость осаждения, являются размер затравки и расход горючего газа. На рис. 2.13 приведена зависимость скорости осаждения  $\text{SiO}_2$  в методе OVD от диаметра затравки и потока горючего газа.

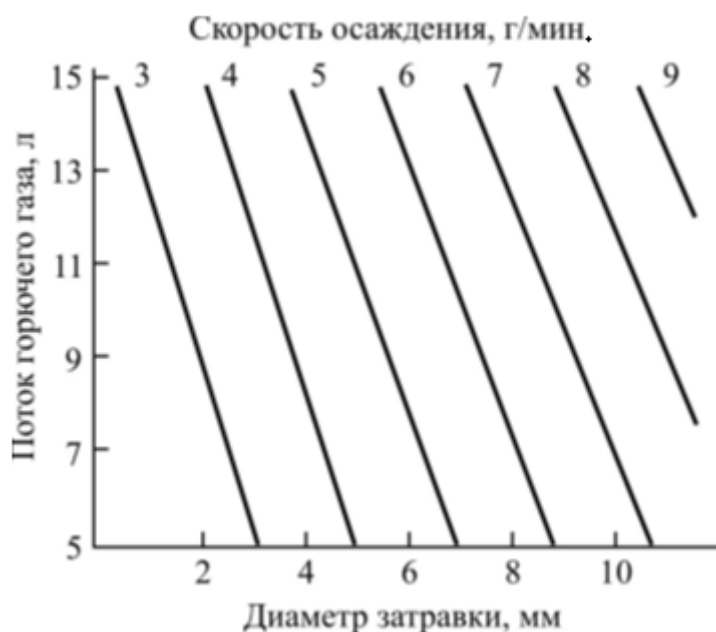


Рис. 2.13. Зависимость скорости осаждения в методе OVD от диаметра затравки и потока горючего газа [4]

Видно, что увеличение вышеуказанных параметров ведет к увеличению скорости осаждения. Эффективность осаждения в методе OVD составляет 50–70 %.

Горелка, перемещаясь вдоль затравочного штабика, последовательно осаждает пористые слои оксидов элементов, галогениды которых подают в горелку. Меняя состав галогенидов, можно менять состав осаждаемых слоев (т. е. их ПП) и формировать профиль ПП будущей заготовки и ОВ соответственно, причем, как в методе MCVD, состав остается постоянным при рабочем движении горелки и меняется



при ее возвращении к началу заготовки. После окончания процесса осаждения слоев затравочный штабик вынимают из пористой заготовки из-за разности КЛТР материалов затравки и пористой заготовки, КЛТР которой значительно меньше.

Пористая заготовка затем поступает на сушку, поскольку процесс гидролиза в пламени кислородно-водородной горелки приводит к высокому содержанию в заготовке адсорбированных паров  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}$ -групп (до 0,2 мас. %). Схема процесса приведена на рис. 2.14.

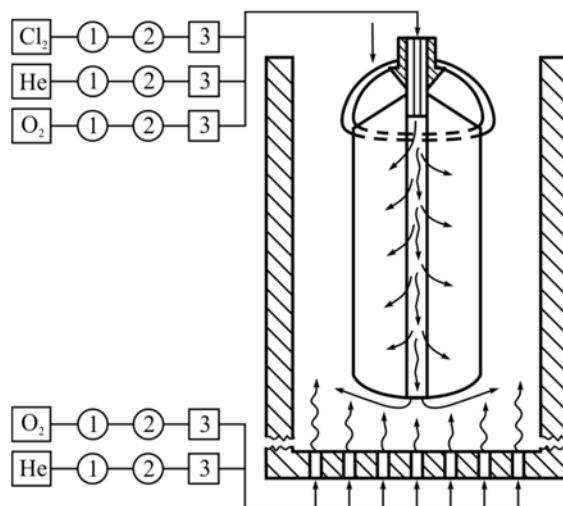
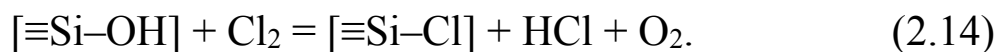


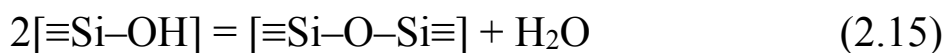
Рис. 2.14. Сушка в процессе OVD через центральное отверстие:

1 – вентиль; 2 – редуктор; 3 – регулятор расхода газа [4]

Пористая заготовка помещается в печь, через которую продувается смесь  $\text{O}_2$  и  $\text{He}$ . Через внутренний канал, оставшийся от вынутой затравки, в пористую заготовку подают  $\text{Cl}_2$  (или хлорагент),  $\text{He}$  и  $\text{O}_2$ . Хлор (или хлорагент) взаимодействует с  $\text{OH}$ -группами согласно уравнению (2.14) с образованием  $\text{HCl}$ , который удаляется из зоны реакции:



Содержание  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}$ -групп сильно зависит от температуры процесса. На рис. 2.15 приведена зависимость концентрации  $\text{OH}$ -групп от температуры. При температуре выше  $150^\circ\text{C}$  сначала удаляется физически адсорбированная вода. Расчеты показывают, что если число адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  составляет 1–2 на  $1\text{ нм}^2$  поверхности частиц диаметром  $0,1\text{ мкм}$ , то концентрация  $\text{OH}$ -групп в стекле будет примерно 30 ppm. Из рисунка видно, что вплоть до  $600^\circ\text{C}$  концентрация  $\text{OH}$ -групп (около 20 ppm) не изменяется. Затем, начиная с  $600^\circ\text{C}$ , содержание  $[\text{OH}]^-$  резко уменьшается до 0,4 ppm при увеличении температуры до  $800^\circ\text{C}$ , вероятно, по реакции:



и далее остается постоянным. Дальнейшее уменьшение концентрации ОН-групп наблюдается только при увеличении температуры выше 1000 °С.

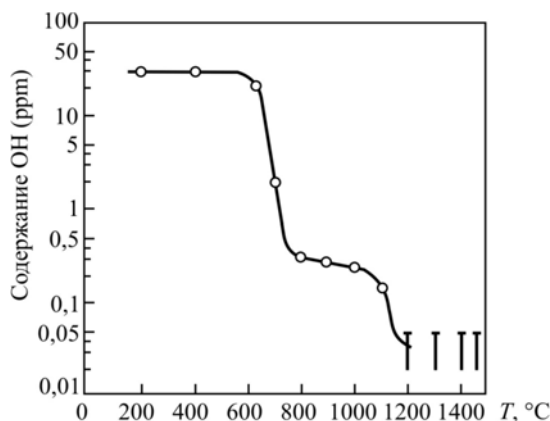


Рис. 2.15. Соотношение между температурой дегидратации и остаточным содержанием ионов ОН в кварцевом стекле [4]

И, наконец, последняя стадия в методе OVD – сплавление (остекловывание) пористой заготовки. Сплавление проводят в узкозонной печи с вращением заготовки и ее подачей в печь с постоянной скоростью. Температура в печи составляет от 1000 до 1600 °С в зависимости от состава стекла сердцевины и светоотражающей оболочки. Условия сплавления стекла (температура и скорость подачи заготовки) подбирают таким образом, чтобы получаемое стекло не содержало пузырей и других дефектов. При сплавлении возможны 2 варианта: когда центральное отверстие остается и ликвидируется лишь при вытяжке волокна или центральное отверстие «захлопывается» при сплавлении заготовки. В первом случае необходимо, чтобы КЛТР материалов сердцевины и оболочки были сбалансированы, ибо наличие центрального отверстия может приводить к растрескиванию заготовки. Преимуществом ОВ, полученных методом OVD, является то, что концентрация ОН-групп минимальна в центре сердцевины (где распространяется основная мощность оптического сигнала), поскольку хлор поступает в центральный канал, а внутренняя поверхность затравки формирует слои сердцевины.

Следует отметить, что метод OVD используется не только для получения заготовок ОВ, но и для «наращивания» технологической кварцевой оболочки на заготовках, полученных, например, методом MCVD, поскольку скорость осаждения оксидов в методе OVD значительно выше. В настоящее время метод OVD применяется также для получения блоков стекла, используемых при изготовлении труб «Suprasil F-300».

Обобщая вышеизложенное, можно отметить следующие преимущества метода OVD: высокая скорость осаждения оксидов (до 6 г/мин.); отсутствие необходимости использовать дорогостоящие опорные кварцевые трубки; возможность использования в качестве исходных веществ более широкого круга соединений (гидриды, галогениды, металлоорганические соединения, некоторые труднолетучие жидкости и твердые вещества). К недостаткам этого метода следует отнести: высокие требования, предъявляемые к чистоте рабочего помещения; необходимость перемещения пористой заготовки из объема камеры осаждения в печь сушки и остекловывания, что может привести к разрушению и загрязнению заготовки; наличие центрального отверстия в пористой заготовке, что обуславливает провал в центре профиля ПП (аналогично методу MCVD) и требует согласования КЛТР материалов сердцевины и оболочки.

### ***Метод парофазного осевого осаждения (VAD)***

Схема процесса VAD, разработанного японскими фирмами (среди которых NTT, «Sumitomo» и др.), приведена на рис. 2.16. В отличие от метода OVD в методе VAD пары исходных галогенидов подают в неподвижную кислородно-водородную горелку, а образующиеся в результате гидролиза частицы – оксиды осаждаются на торец затравочного штабика с образованием пористой заготовки, которая по мере роста поднимается таким образом, чтобы фронт роста оставался на одном и том же месте. Схема установки VAD показана на рис. 2.17. Видно, что эта установка является сложной в аппаратном оформлении, поскольку требуется автоматический контроль следующих основных параметров процесса:

- скорости поступления паров исходных галогенидов;
- местоположения торца пористой заготовки с точностью  $\pm 50$  мкм, ибо изменение местоположения роста ведет к вариациям диаметра пористой заготовки и профиля ПП;
- температуры пламени горелки, от которой зависит состав частиц;
- температуры нагрева торца пористой заготовки, что определяет степень пористости заготовки;
- давления внутри реактора, которое влияет на форму пламени и, следовательно, на вариации диаметра пористой заготовки и профиль ПП;

– температуры печи сушки и остекловывания пористой заготовки и т. д.

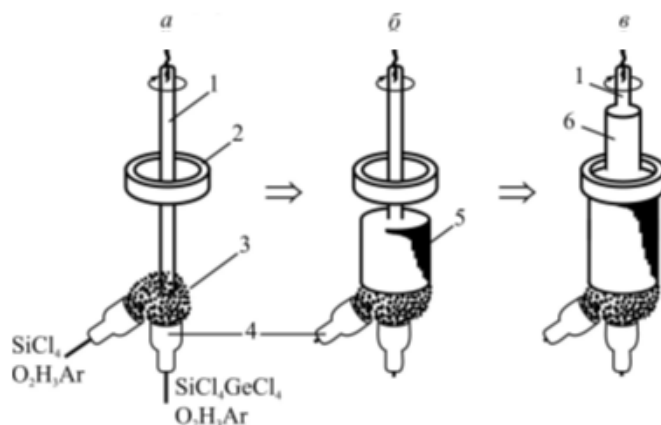


Рис. 2.16. Схема процесса VAD: 1 – затравочный штабик; 2 – графитовая печь; 3 – мелкие частицы  $\text{SiO}_2 \cdot \text{GeO}_2$ ; 4 – горелки, 5 – пористая заготовка; 6 – остеклованная заготовка [4]

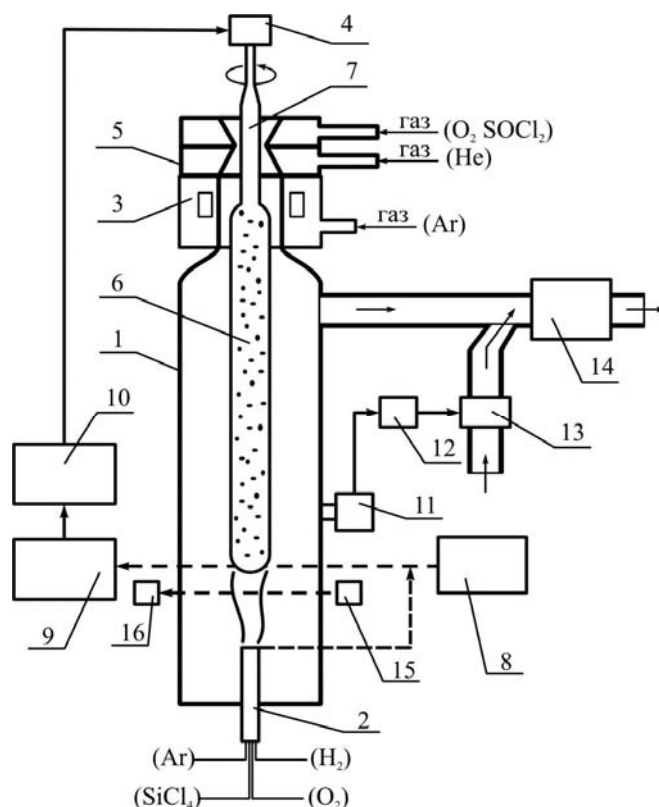


Рис. 2.17. Схема установки VAD-метода: 1 – реактор напыления; 2 – горелка; 3 – печь остекловывания; 4 – механизмы подъема и вращения; 5 – камера газовой защиты; 6 – пористая заготовка; 7 – прозрачная заготовка; 8 – блок лазерного сканирования; 9 – блок приема лазерного излучения; 10 – блок регулирования диаметра; 11 – датчик давления; 12 – блок управления; 13 – регулятор расхода газа; 14 – накопительная емкость; 15 – сканер; 16 – пироприемник; точность местоположения торца пористой заготовки  $\pm 50$  мкм, соосность элементов установки – менее  $\pm 50$  мкм [4]

Первоначально метод VAD использовался для формирования германосиликатной сердцевины заготовок многомодовых градиентных ОВ. Профиль ПП формировался путем пространственной диффузии оксидных частиц различного состава, образующихся при использовании либо двух горелок, либо одной многосопельной горелки, при этом в каждую горелку или сопло подают ПГС постоянного состава. Диаметр осаждающихся частиц составлял 0,05–0,2 мкм и зависел от концентрации легирующих компонентов, температуры пламени и торца пористой заготовки. Полученную заготовку из германосиликатного стекла затем вставляли в сухую, чистую кварцевую трубку, которая служила в качестве светоотражающей оболочки.

На процесс получения пористой заготовки оказывает влияние множество факторов, таких как расстояние от горелки до поверхности роста, угол наклона горелки к оси вращения заготовки, характер течения газа из горелки и т. д., величины которых определяли экспериментально. Так, установлено, что оптимальным является угол наклона горелки к оси заготовки  $40^\circ$ , при котором имеют место минимальные флуктуации диаметра пористой заготовки ( $\leq 5$  мм) и максимальная скорость ее роста (100 мм/ч).

Характер роста пористой заготовки зависит также от динамики газового потока, а именно от числа Рейнольдса (Re):

$$Re = \frac{W \cdot d \cdot \rho}{\eta}, \quad (2.16)$$

где  $W$  – скорость потока газа,  $d$  – диаметр трубопровода,  $\rho$  – плотность газа и  $\eta$  – вязкость газа. На рис. 2.18 приведены фотографии газового потока в процессе осаждения частиц при различных величинах числа Re. Видно, что при  $Re = 10$  поток имеет ламинарный характер, при  $Re = 30$  появляются элементы турбулентности, а при  $Re = 100$  поток носит турбулентный характер и невозможно ожидать равномерного осаждения частиц и соответственно получения заданного профиля ПП.

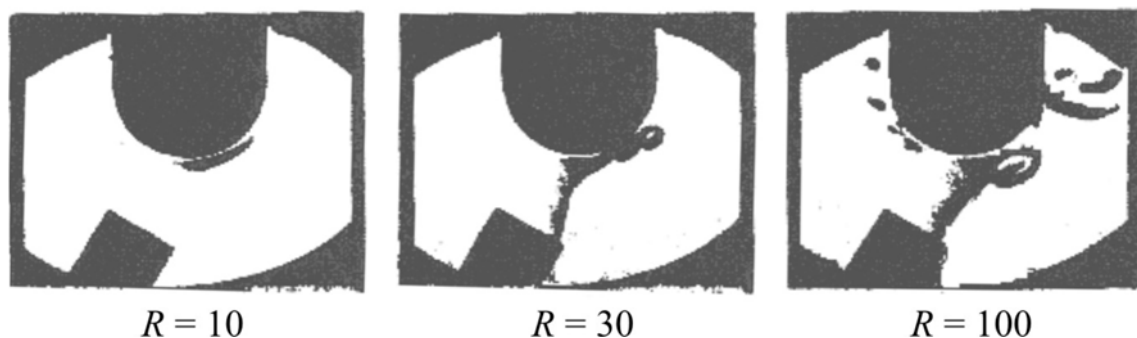


Рис. 2.18. Фотографии газового потока в процессе осаждения [4]

При переходе к получению заготовок одномодовых ОВ стали использовать одновременно 3 горелки, как это видно на рис. 2.19. Первая горелка формирует пористую заготовку для сердцевины, вторая – светоотражающую оболочку, а третья – технологическую кварцевую оболочку, которая обеспечивает диаметр волокна 125 мкм независимо от диаметра его сердцевины. Применение более высокопроизводительной технологии позволило увеличить скорость осаждения от 0,5–1 г/мин. (1980 г.) до 4,5 г/мин. (1982 г.) и диаметр остеклованной заготовки с 20–30 мм до 53 мм. Эффективность осаждения составляет 50–60 %.

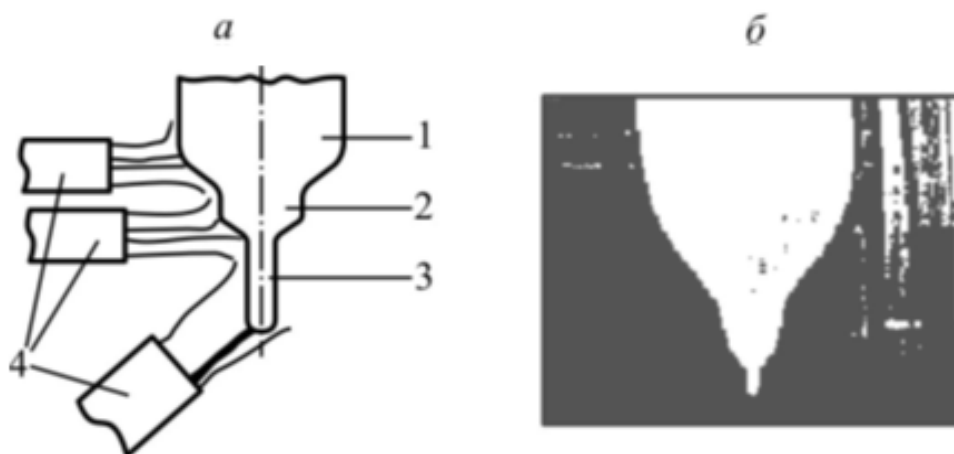


Рис. 2.19. Схема получения (а) и фотография (б) заготовки одномодового ОВ: 1, 2 – слой пористой оболочки; 3 – слой пористой сердцевины; 4 – горелки для нанесения соответствующих структур [2]

Процесс сушки пористой заготовки в методе VAD аналогичен процессу сушки в методе OVD, описанному ранее. Различие состоит только в том, что в методе OVD хлор (или хлорагент) подается в центральное отверстие заготовки, и она начинает как бы сохнуть изнутри, а в методе VAD дегидратация воды происходит с боковой поверхности заготовки, что приводит к тому, что концентрация гидроксильных групп в середине заготовки выше. Содержание гидроксильных групп в заготовке, обработанной во влажной атмосфере с хлорагентом  $\text{SOCl}_2$  и без него, в зависимости от парциального давления паров воды приведено на рис. 2.20а, а на рис. 2.20б показана зависимость содержания остаточных групп ОН от времени обработки в атмосфере хлорагента. Видно, что минимальное количество ОН-групп (примерно 0,4 ppm) достигается за 2 часа и далее практически не уменьшается.

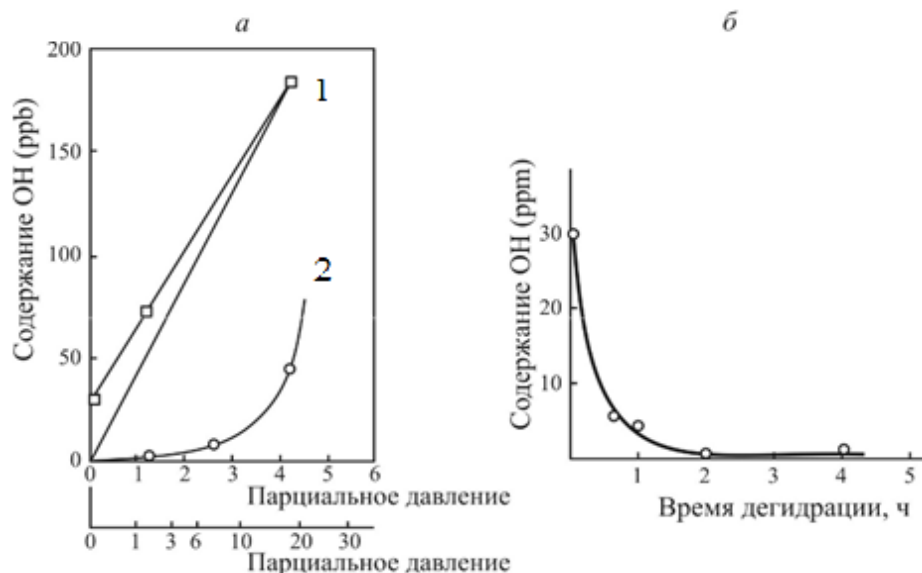


Рис. 2.20. Содержания ОН-ионов: а – в заготовке, остеклованной в атмосфере с  $\text{SOCl}_2$  (1) и без него (2) в зависимости от парциального давления паров воды; б – в зависимости от времени дегидратации при температуре  $770^\circ\text{C}$  и парциальном давлении  $\text{SOCl}_2$  около 10 мм Hg [4]

На рис. 2.21 приведена схема процесса остекловывания пористой заготовки. Видно, что при этом за счет сжатия пор происходит уменьшение ее размеров как в радиальном, так и в осевом направлении. Кроме того, при высокой температуре остекловывания (соответственно малой вязкости) имеет место вытягивание заготовки под действием собственного веса. В таком случае скорость подъема заготовки (затравочного штабика) выражается как

$$V = a \cdot (1 + b) \cdot V_0, \quad (2.17)$$

где  $V_0$  – скорость роста пористой заготовки,  $a$  – скорость сжатия заготовки в осевом направлении,  $b$  – скорость вытягивания заготовки под действием ее веса, при этом величина  $a$  определяется по формуле

$$a = \sqrt{\frac{d}{d_0}}, \quad (2.18)$$

где  $d_0$  – объемная плотность пористой заготовки и  $d$  – плотность остеклованной заготовки, а величина  $b$  определяется как

$$b = \frac{w}{\eta \cdot A} \cdot t, \quad (2.19)$$

где  $w$  – вес пористой заготовки,  $\eta$  – вязкость стекла при температуре остекловывания,  $A$  – площадь поперечного сечения остеклованной заготовки,  $t$  – время прохождения заготовки через горячую зону печи остекловывания.

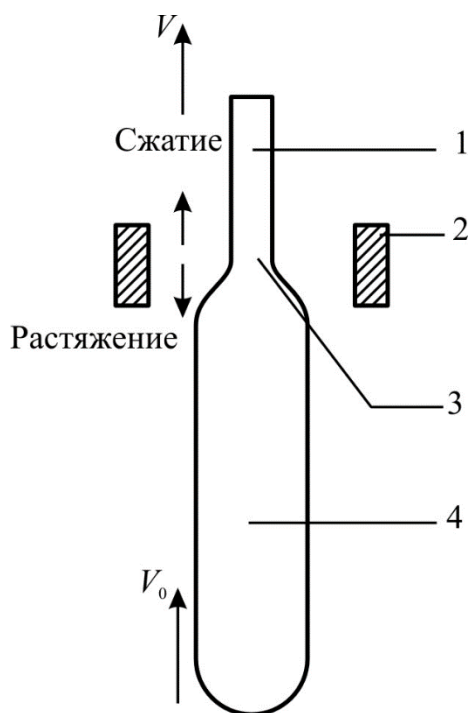


Рис. 2.21. Схема процесса остекловывания пористой заготовки в методе VAD:  
1 — остеклованная заготовка; 2 — нагреватель; 3 — зона размягченного стекла;  
4 — пористая заготовка [4]

Во время остекловывания заготовки в печь подают гелий (аналогично методу OVD) для того, чтобы избежать образования пузырей. Критический диаметр пузыря (больше которого он растет, а меньше которого сжимается) зависит от природы газа, находящегося в пузыре (а точнее, от его газопроницаемости). На рис. 2.22 приведена зависимость критического диаметра пузыря от газопроницаемости различных газов. Сопоставление газопроницаемости гелия и аргона ( $K_{\text{He}} = 8,32 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  и  $K_{\text{Ar}} = 2,27 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  соответственно) показывает, что первая более чем на 4 порядка больше. Это приводит к значительно большему критическому диаметру пузыря ( $d_{\text{с He}} = 500 \text{ мкм}$ ) для гелия по сравнению с аргоном ( $d_{\text{с Ar}} = 0,6 \text{ мкм}$ ), что означает растворение гелиевого пузыря при его диаметре  $< 500 \text{ мкм}$ , в то время как аргоновый пузырь будет расти, если его диаметр всего лишь  $> 0,6 \text{ мкм}$ .

В заключение отметим преимущества и недостатки метода VAD. Преимуществами являются: относительно высокая скорость осаждения (до 4,5 г/мин.), принципиальная возможность получения заготовок любой длины, отсутствие центрального провала в профиле ПП заготовок и ОВ. Недостатки обусловлены главным образом сложностью установки и необходимостью точного контроля большого числа технологических параметров, а также формированием профиля ПП за



счет пространственной диффузии оксидных частиц различного состава, а не путем послойного осаждения слоев разного состава.

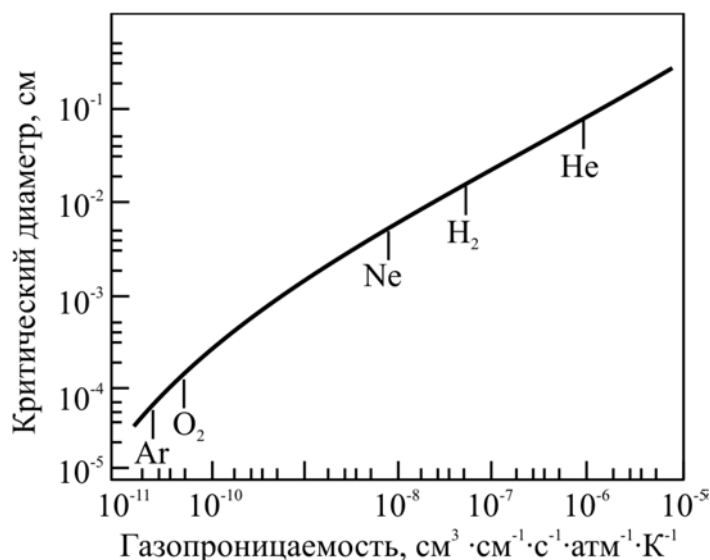


Рис. 2.22. Зависимость критического диаметра закрытой сферической поры от газопроницаемости различных газов [4]

### ***Плазмохимические варианты методов получения заготовок кварцевых ОВ***

Отличительной особенностью этих вариантов является замена горелки, используемой в методах MCV, OVD и VAD для нагрева исходных галогенидов и инициирования реакций их окисления или гидролиза, на плазмотрон или магнетрон. Различают два типа вариантов: с использованием ВЧ-плазмы (т. е. изотермической плазмы атмосферного давления) и СВЧ-плазмы (т. е. неизотермической плазмы низкого давления). В первом случае – это методы PMCVD (plasma modified chemical vapor deposition) и POD (plasma outside deposition), а во втором – PCVD (plasma chemical vapor deposition) и его разновидности.

#### ***PMCVD- и POD-методы***

В этих методах источником энергии является ВЧ-генератор с индуктивной связью. Мощность ВЧ-генератора обычно составляет около 20 кВт, а мощность в разряде до 12 кВт. Частота генератора лежит в диапазоне от 13 до 27 МГц (оптимальная частота 20 МГц). В методе PMCVD внутри индуктора располагается опорная кварцевая трубка диаметром до 40–50 мм, которая совершает возвратно-поступательные движения аналогично движению горелки в классическом методе

MCVD. В методе POD кварцевый штабик перемещается перед плазменной горелкой аналогично движению затравочного штабика в методе OVD, и на штабик осаждается слой фторсиликатного стекла, формирующий светоотражающую оболочку. На рис. 2.23 приведены схемы процессов PMCVD и POD.

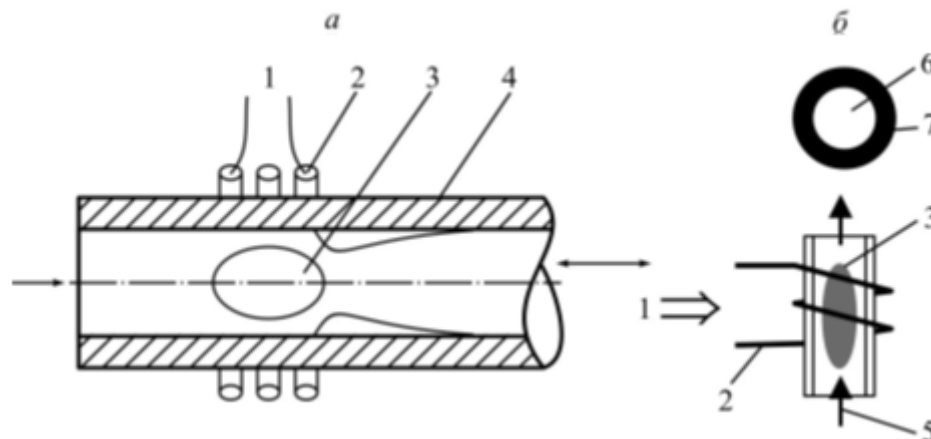


Рис. 2.23. Схема процессов получения заготовок кварцевых ОБ методами: а – PMCVD; б – POD; 1 – подача ВЧ-мощности; 2 – индуктор; 3 – плазма; 4 – опорная кварцевая трубка; 5 – подача реагентов ( $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 + \text{фреоны}$ ); 6 – кварцевый штабик; 7 – фторсиликатная оболочка [4]

Пары  $\text{SiCl}_4$  вместе с кислородом и парами галогенидов легирующих компонентов ( $\text{GeCl}_4$  или  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ ) поступают в опорную трубку (PMCVD) или в плазменную горелку (POD). При средней температуре плазмы 4000–5000 °С почти все молекулы диссоциируют на отдельные атомы, которые на выходе из плазмы соединяются в частицы оксидов, осаждающихся на стенках трубки или на поверхности кварцевого штабика. Из-за высокой разности температур на оси плазмы (примерно 10<sup>4</sup> °С) и стенке трубки или штабика имеет место очень сильный термофорез. Высокая температура плазмы в сочетании с сильным термофорезом повышает эффективность образования и осаждения оксидов до 90 % для  $\text{SiO}_2$  и до 85 % для  $\text{GeO}_2$  (вместо 25–40 % в методе MCVD), а также позволяет достигнуть высокого уровня легирования фтором (до 4–5 мас. % вместо 1,5–2 мас. % в методе MCVD), что обеспечивает числовую апертуру ОБ типа  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\cdot\text{F}$  до величин 0,22–0,25. В методе PMCVD после осаждения слоев опорная трубка «сжимается» в штабик-заготовку кислородно-водородной горелкой аналогично классическому методу MCVD.

Недостатком методов PMVD и POD является то, что параметры разряда (соответственно плазмы) значительно зависят от состава ПГС. Это делает затруднительным получение заготовок ОБ со сложным

профилем ПП, и указанные методы используются в основном для получения заготовок ОВ со ступенчатым профилем ПП, которые имеют в настоящее время ограниченное применение.

### ***PCVD-метод и его разновидности***

В PCVD-методе, впервые предложенном и наиболее интенсивно развиваемым фирмой «Philips», для активации процесса образования и осаждения используется неизотермическая плазма низкого давления 10–20 мбар (1 бар = 1,01 атм.), которая, по существу, является плазмой «тлеющего» СВЧ-разряда. Плазма образуется с помощью СВЧ-резонатора, который соединен с магнетроном мощностью 0,2–6 кВт, излучающего СВЧ на частоте примерно 2,5 ГГц. Смесь  $O_2$  и паров  $SiCl_4$  вместе с парами галогенидов легирующих компонентов ( $GeCl_4$ ,  $C_2F_6$  и т. д.) прокачивается через опорную трубку. Схема установки приведена на рис. 2.24. Образование и осаждение слоев чистой и легированной двуокиси кремния осуществляются в опорной кварцевой трубке с наружным диаметром 18 – 26 мм, вдоль которой перемещается резонатор, а сама трубка вместе с резонатором помещена в печь, нагреваемую до 1150–1200 °С.

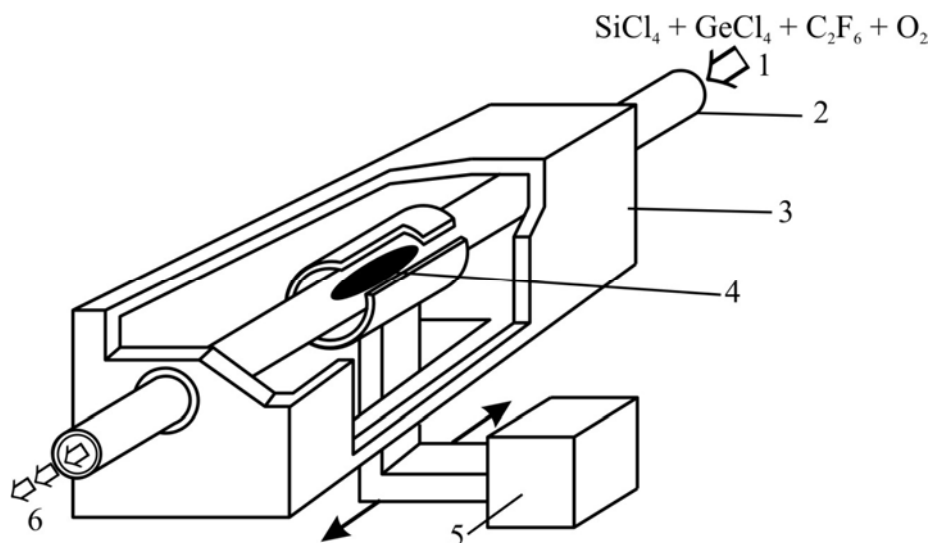


Рис. 2.24. Парофазное осаждение (PCVD), активированное микроволновой плазмой: 1 – ввод ПГС; 2 – опорная трубка; 3 – печь; 4 – плазма; 5 – магнетрон; 6 – откачка ПГС [4]

В неизотермической плазме температура электронов (примерно 10<sup>4</sup> °С) значительно превышает температуру ионов (примерно 1200 °С), которая близка к температуре опорной трубки в печи. При этом следует помнить, что температура электронов имеет условный смысл, поскольку обусловлена кинетической энергией электронов в

ускоряющем электрическом поле. Под действием электронов и ионов происходит преобразование  $\text{SiCl}_4$  в моноокись кремния, частицы которой вместе с атомарным кислородом и примесями легирующих компонентов диффундируют к стенке опорной трубки и осаждаются на ее поверхности сразу с образованием стеклообразного слоя чистой или легированной двуокиси кремния (т. е. имеет место гетерогенный процесс). Для протекания реакции окисления галогенидов достаточно энергии плазмы, а нагрев трубки в печи необходим для дегазации слоев от хлора, растворенного в стекле, поскольку в противном случае осажденные слои после охлаждения растрескиваются. Из-за высокой скорости осаждения скорость резонатора можно увеличить до 10–30 м/мин. (напомним, что в методе MCVD скорость горелки при осаждении слоев составляет обычно 10–20 см/мин.), за счет этого можно увеличить число осаждаемых слоев до 2000 и более с толщиной слоя 0,1–0,5 мкм, что позволяет с большой точностью формировать практически любой профиль ПП. Усовершенствование технологии позволило увеличить скорость осаждения слоев с 0,25 (1981 г.) до 3,0 г/мин. (1985 г.). Характерной особенностью метода PCVD является высокая эффективность осаждения, которая составляет около 100 % для  $\text{SiO}_2$ , 70–90 % для  $\text{GeO}_2$  и 50–100 % для F в зависимости от используемых фторагентов.

Помимо основного метода PCVD были предложены и реализованы другие разновидности СВЧ-методов. В частности, импульсный метод PICVD (plasma impulse chemical vapor deposition), в котором трубка сначала заполняется парами галогенидов с кислородом, затем дается импульс СВЧ-излучения, приводящий к возникновению плазменного столба в трубке, к прохождению реакций и осаждению слоев стекла на стенках трубки. Далее продукты реакции удаляются из трубки потоком газа, трубка вновь заполняется исходной ПГС, подается новый импульс и т. д. Число слоев, осаждаемых в этом методе, составляет  $10^5 - 10^6$  при толщине слоя приблизительно 10 Å.

Следующей модификацией СВЧ-плазменных методов является метод SPCVD (surface plasma chemical vapor deposition). Схема установки для получения заготовок этим методом приведена на рис. 2.25. В данном случае длинный плазменный столб тлеющего разряда возбуждается в опорной трубке при локальном подводе к ней высокочастотной электромагнитной энергии. Осаждение оксидов происходит на внутренней поверхности опорной трубки в результате реакций в по-

токе химических реагентов, прокачиваемых через трубку при давлении в несколько мегабар. Поддержание плазмы вдали от места приложения высокочастотного поля осуществляется за счет переноса электромагнитной энергии вдоль разряда поверхностными плазменными волнами. При прокачке газовой смеси  $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$  через плазменную колонну изначально нейтральная смесь попадает в разряд со стороны области отсечки плазменного волновода. Именно в окрестности этой области происходят основные плазменно-химические процессы, которые, как излагалось выше, приводят к наработке в газовой фазе молекул  $\text{SiO}$ , диффундирующих к стенкам трубки, осаждающихся на ней и доокисляющихся до  $\text{SiO}_2$ , формируя таким образом зону осаждения кварцевого стекла. Изменяя местоположение отсечки плазменного волновода за счет изменения подаваемой мощности, можно перемещать зону осаждения вдоль труб без перемещения самой трубки, что обеспечивает возможность послойного осаждения стекла периодическим изменением СВЧ-мощности, подводимой к плазме от внешнего источника.

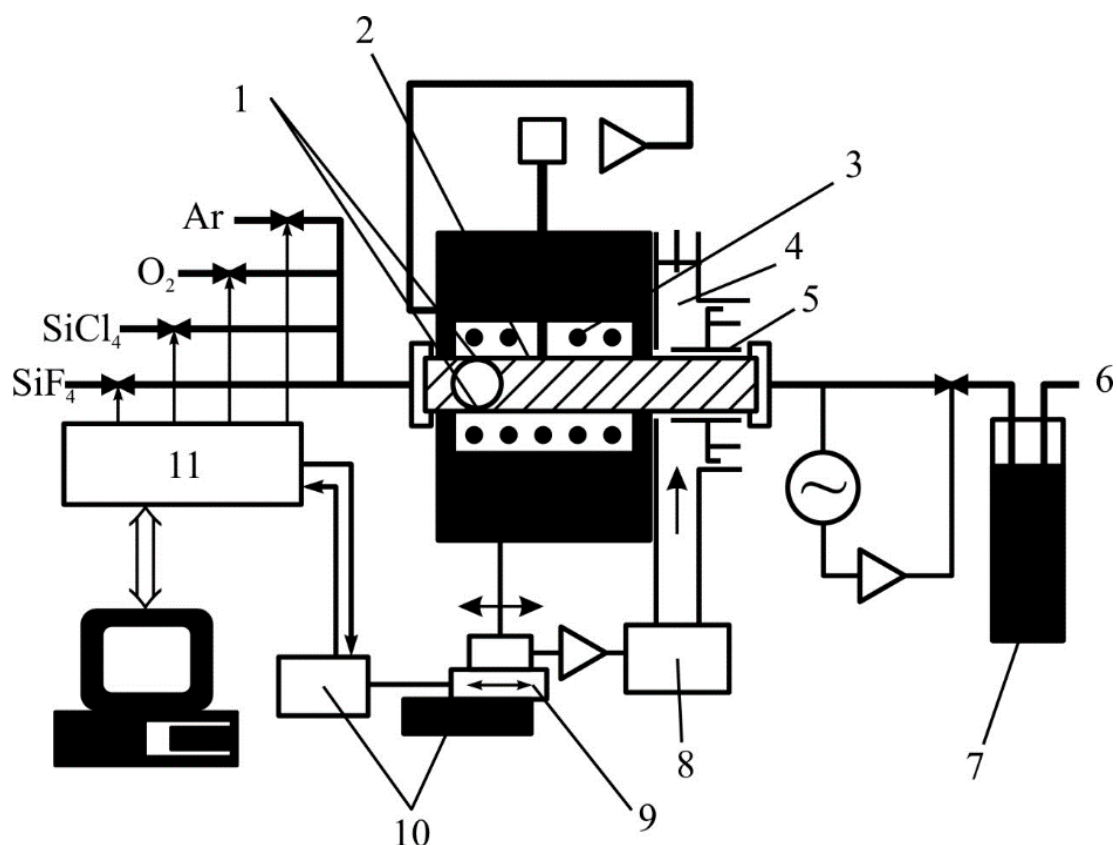


Рис. 2.25. Структура технологической схемы осаждения по методу SPCVD (Surface plasma chemical vapor deposition):

- 1 – зона осаждения; 2 – опорная трубка; 3 – печь; 4 – возбуждатель разряда;
- 5 – плазменная колонка; 6 – выход к насосу; 7 – азотная ловушка;
- 8 – магнетрон; 9 – фотодатчик; 10 – подвижка; 11 – интерфейс [4]

В данном методе при получении фторсиликатной оболочки применяли смесь  $\text{SiCl}_4 + \text{SiF}_4 + \text{O}_2$ , и на поверхности трубки имеет место адсорбция молекул  $\text{SiO}$  и  $\text{SiF}_4$ , которые формируют стекло. При увеличении температуры в печи от 1070 до 1210 °С величина разности ПП кварцевого и фторсиликатного стекол уменьшается от  $19 \cdot 10^{-3}$  до  $12 \cdot 10^{-3}$ , а с ростом концентрации  $\text{SiF}_4$  в ПГС  $\Delta n$  увеличивается, как это видно из рис. 2.26. Однако при этом не наблюдается уменьшения скорости осаждения фторсиликатного стекла, что характерно для метода MCVD. Различие в концентрации фтора, который можно ввести в кварцевое стекло методами MCVD и PCVD, объясняется тем, что процессы формирования фторсиликатного стекла в этих методах сильно отличаются: в методе MCVD реакция образования частиц оксидов носит преимущественно гомогенный характер и протекает в условиях, близких к химическому равновесию, а в PCVD-методе процесс неравновесный и носит гетерогенный характер, когда в объеме трубки образуется моноокись кремния, которая адсорбируется на стенке трубки, куда по ступают и молекулы, и атомы кислорода, фтора, и радикалов  $\text{SiF}_n$ , возникающих в плазме. При этом происходит образование  $\text{SiO}_2$ , в том числе легированного фтором. Кроме того, процессы осаждения фторсиликатного стекла методами MCVD и PCVD отличаются и температурными условиями, которые могут влиять на структуру стекла: в методе PCVD температура около 1250 °С, а в методе MCVD температура 1550–1800 °С в зависимости от состава стекла.

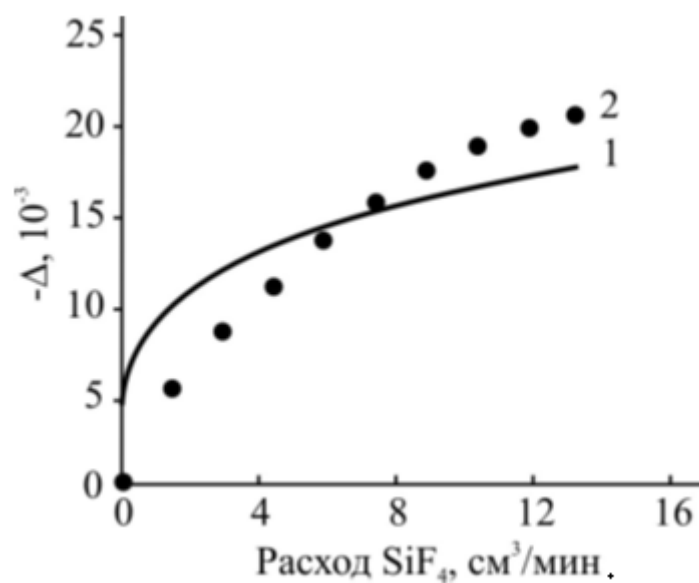


Рис. 2.26. Зависимости относительного изменения ПП фторсиликатного стекла от расхода  $\text{SiF}_4$ : 1 – теоретическая кривая, соответствующая равновесию в системе  $\text{SiF}_4(\text{газ}) - \text{SiO}_2 \cdot \text{F}_{(\text{тв.})}$ ; 2 – экспериментальные данные [4]

Представляет интерес еще одна особенность плазмохимических методов в отличие от MCVD – возможность легирования кварцевого стекла азотом. На рис. 2.27 приведены профили ПП в заготовках ОВ, сердцевина которых легирована азотом. Видно, что с ростом отношения  $N_2/O_2$  увеличивается разность ПП стекла, легированного азотом, и чистого кварцевого стекла.

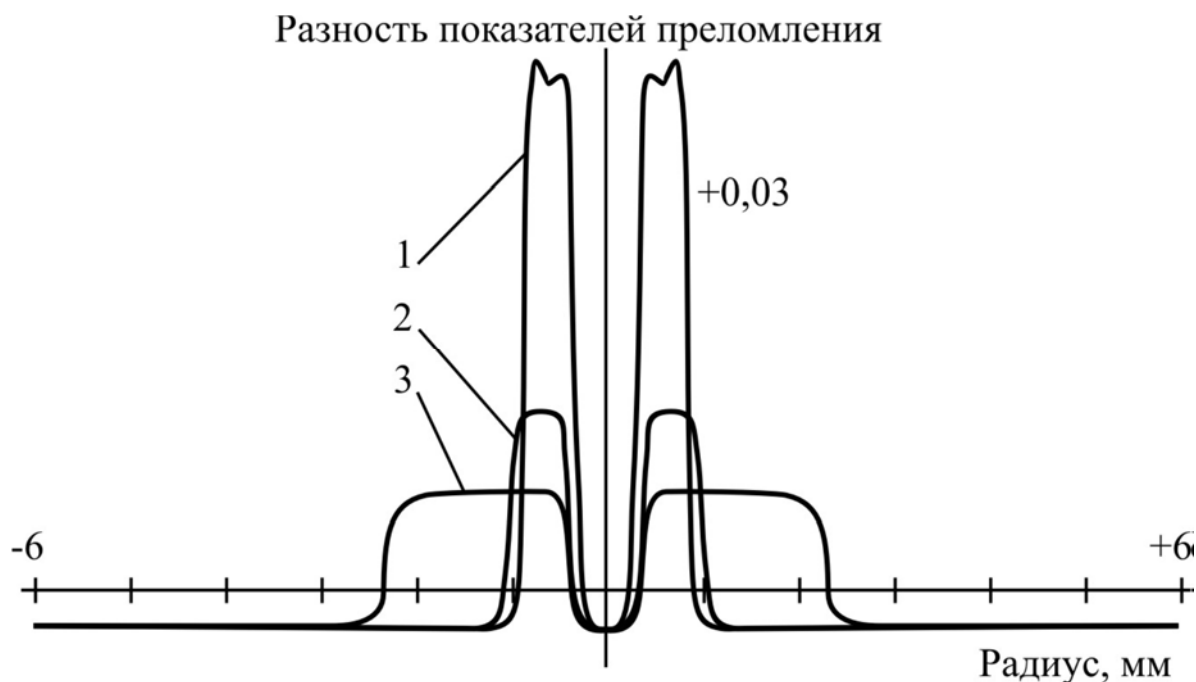


Рис. 2.27. Профили показателя преломления в заготовках световодов, сформированных методом SPCVD на основе кварцевого стекла, легированного азотом при: 1 –  $N_2/O_2 = 4,0$ , 2 –  $N_2/O_2 = 2,5$ , 3 –  $N_2/O_2 = 2,0$  [4]

Так, при соотношении  $N_2/O_2 = 4$  разность показателей преломления увеличивается до 0,03, а при легировании кварцевого стекла азотом в методе MCVD максимальная разность для азотосиликатного и кварцевого стекол не превышает  $1,5 \cdot 10^{-3}$ , что определяется термодинамикой последнего процесса. Однако при увеличении отношения  $N_2/O_2$  в методе PCVD растут и потери, обусловленные поглощением группами N – Н и ростом коэффициента рэлеевского рассеяния. Длина волны обертона, обусловленного ОН-группами в кварцевом стекле на  $\lambda = 1,38$  мкм, смещается на  $\lambda = 1,505$  мкм для NH-групп. Минимальные потери в ОВ, сердцевина которых легирована азотом, составляли 0,575 дБ/км в диапазоне длин волн 1,55–1,7 мкм, что значительно больше, чем в ОВ с германосиликатной или кварцевой сердцевиной.

В табл. 2.5 суммируются основные характеристики описанных ранее парофазных методов получения заготовок ОВ на основе высокочистого кварцевого стекла.

Таблица 2.5

**Основные парофазные методы получения заготовок кварцевых  
ОВ и их характеристики [4]**

Основные характеристики	Наименование метода				
	MCVD	PMCVD	PCVD	OVD	VAD
Тип хим. реакции	Окисление	Окисление	Окисление	Гидролиз	Гидролиз
Вид подачи энергии	O <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> -горелка	ВЧ-плазма, O <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> -горелка	СВЧ-плазма	O <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> -горелка	O <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> -горелка
Скорость осаждения, г/мин.	0,5–2,0	3,0–6,0	0,5–2,5	до 6,0	до 4,5
Эффективность осаждения SiCl <sub>4</sub>	50–60 %	70–90 %	100 %	50–70 %	50–70 %
Количество ОВ из заготовки, км	5–10	20–50	5–10	> 50	50–100
Контроль профиля ПП	Очень легко осуществим	Нелегко осуществим	Очень легко осуществим	Легко осуществим	Осуществим

Чаще всего с целью получить наилучшие характеристики прибегают к комбинации этих методов.

### **2.3. Халькогенидные стекла**

#### **2.3.1. Виды и свойства халькогенидных стекол**

Халькогенидные стекла состоят из сульфидов, селенидов и теллуридов элементов главных подгрупп IV и V групп периодической системы, их комбинаций друг с другом и с галогенами. Они отличаются высоким показателем преломления (от 2,1 до 3,0) и низкой температурой стеклования (от 380 до 600 К). Вследствие относительно больших атомных масс компонентов и низких силовых постоянных связей между атомами халькогенидные стекла имеют значительно более длинноволновую границу пропускания (достигающую от 12 до 16 мкм) по сравнению с фторидными стеклами (от 5 до 9 мкм).



Наиболее характерными представителями этого класса стекол являются трисульфид ( $\text{As}_2\text{S}_3$  или  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ ) и триселенид ( $\text{As}_2\text{Se}_3$  или  $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ ) мышьяка. Трисульфид мышьяка прозрачен до 10 мкм, тогда как стекла на основе селена, атомный вес которого в два раза выше, чем у серы, прозрачен уже до 14 мкм. На рис. 2.28 представлены возможный минимум оптических потерь в стекле  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . В отличие от моно- и поликристаллических материалов халькогенидные стекла можно использовать для изготовления многокилометровых световодов с необходимыми диаметрами сердцевины и оболочки. Среди лучших халькогенидных световодов можно выделить световоды из трисульфида мышьяка, полученные в Японии Т. Канамори из фирмы Nippon Telegraph and Telephone Corporation. Минимальное затухание в них составляет 35 дБ/км на длине волны 2,4 мкм, хотя теоретически предсказываемое минимальное значение собственных оптических потерь для световодов из этого стекла составляет 0,01 дБ/км на длине волны 5 мкм.

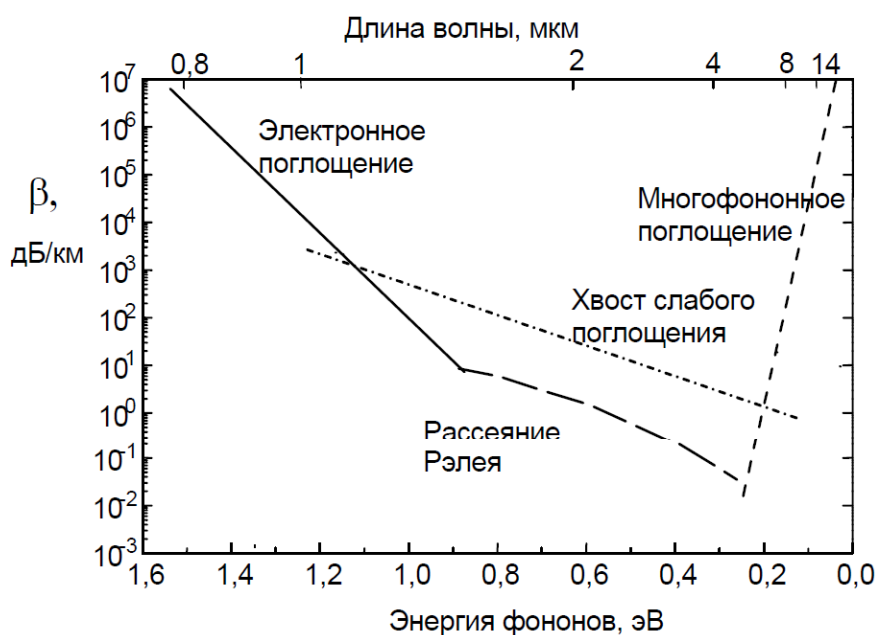


Рис. 2.28. Оценка минимума оптических потерь в стекле  $\text{As}_2\text{Se}_3$  [5, 6]

В России также занимались исследованиями халькогенидных материалов. Наиболее известны работы под руководством М. Ф. Чурбанова в Институте химии высокочистых веществ РАН (г. Нижний Новгород). За последние десятилетия удалось добиться большого прогресса по получению различных халькогенидных стекол и уменьшению их оптических потерь (рис. 2.29 и 2.30, табл. 2.6).

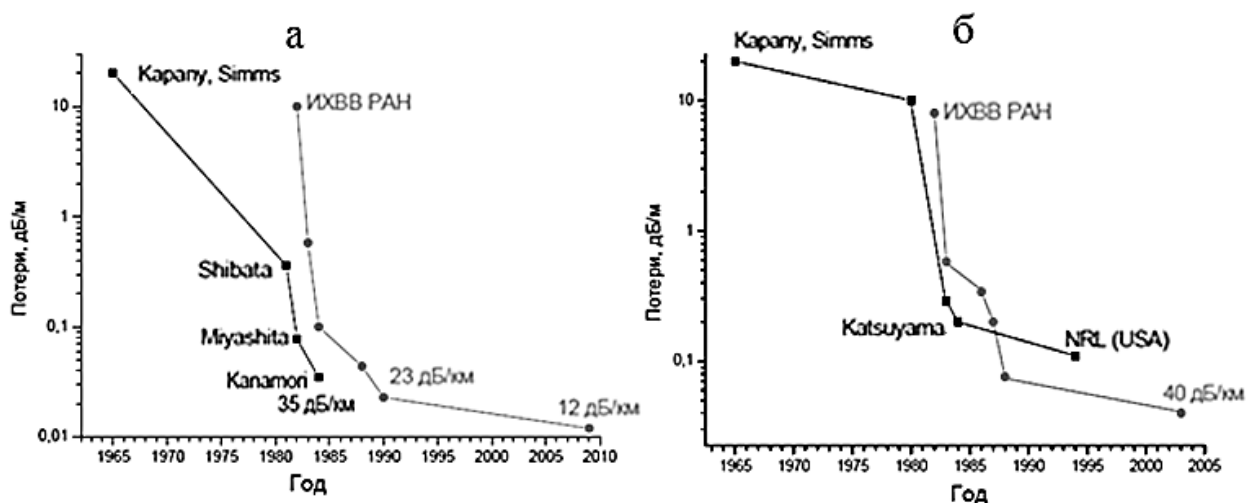


Рис. 2.29. Прогресс в снижении оптических потерь в халькогенидных световодах: а – световоды из сульфидных стекол; б – световоды из селенидных и селено-теллуридных стекол

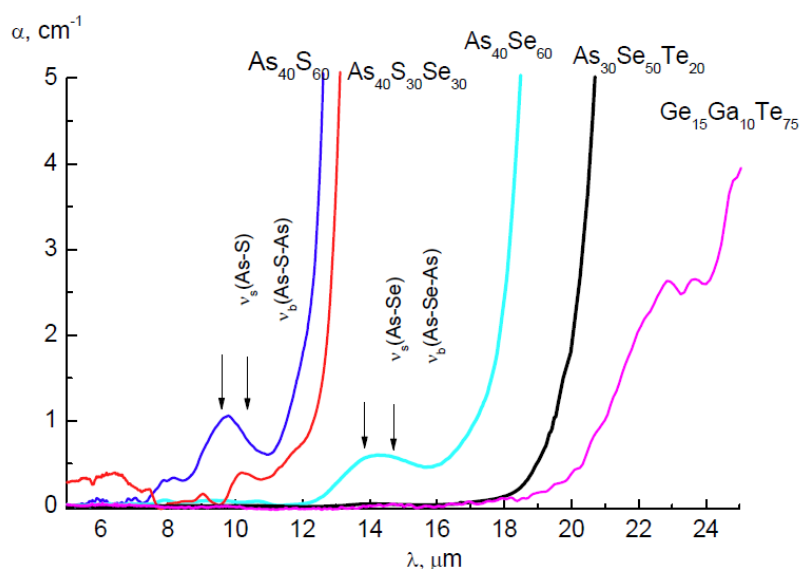


Рис. 2.30. Длинноволновая спектральная зависимость коэффициента поглощения для халькогенидных стекол

Таблица 2.6

### Виды халькогенидных стекол и их свойства

Стекло	Пропускание, мкм (при коэффициенте поглощения 1 см <sup>-1</sup> )	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>c</sub> – T <sub>g</sub> , °C	n, (λ, мкм)	n <sub>2</sub> · 10 <sup>-18</sup> , м <sup>2</sup> / Вт
1	2	3	4	5	6
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,62–11,53	185,00	–	2,42 (3)	4,00–6,00
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0,85–17,50	178,00	147,00	2,83 (3)	14,00–30,00
As <sub>40</sub> S <sub>30</sub> Se <sub>30</sub>	0,75–12,50	180,00	–	2,61 (3)	14.50

Продолжение табл. 2.6

1	2	3	4	5	6
As <sub>40</sub> Se <sub>40</sub> Te <sub>20</sub>	1,23–18,52	140,00	–	2,90 (5)	> 20,00
GeSe <sub>4</sub>	0,75–17,00	163,00	–	2,48 (1,55)	13,00
Ge <sub>25</sub> Sb <sub>10</sub> S <sub>65</sub>	0,65–11,00	315,00	>200,00	2,25 (1,55)	2,00–5,00
Ge – As – Se – Te Ge <sub>30</sub> As <sub>10</sub> Se <sub>30</sub> Te <sub>30</sub>	1,20–17,00	260,00	225,00	2,80 (10,6)	> 20,00
Ge <sub>21</sub> Te <sub>76</sub> Se <sub>3</sub>	2,00–20,00	160,00	123,00	–	–
Ge <sub>15</sub> Ga <sub>10</sub> Te <sub>75</sub>	2,00–25,00	172,00	≥ 113,00	–	–

### 2.3.2. Факторы, влияющие на пропускание

Существует несколько факторов, ограничивающих пропускание халькогенидных световодов.

1. Многофононное поглощение на связях As – Se, As – S, S – S. Возможный путь уменьшения влияния этого фактора – введение тяжелых элементов (Te, Ga, Ge, Sb, As, S, Bi, Sn) и галогенов (I, Br) для ослабления сил связей.

2. Кристаллизация и ликвация стекла. Единственно возможные пути избежать этого – использование составов с низкой склонностью к кристаллизации и ликвации, а также оптимизация температурно-временных режимов синтеза и отжига стекла и вытяжки световодов.

3. Поглощение на флуктуациях диаметра и поверхностных неоднородностях. Влияние этого фактора зависит от точности контроля параметров при вытяжке.

4. Селективное поглощение из-за примесей и рассеяние на включениях.

Состав лимитируемых примесей в халькогенидных стеклах существенно отличается от перечня лимитируемых примесей в кварцевом и силикатном стеклах. Это обусловлено различием рабочих спектральных диапазонов и более высокой температурой практически на всех стадиях получения кварцевого стекла и переработки его в волокно. Примеси, встроенные в сетку стекла или растворенные в нем, приводят к поглощению. К таким примесям относятся соединения кислорода, водорода, углерода друг с другом и элементами макрокомпонентов стекла.

В качестве метода очистки как отдельных компонентов, так и промышленных соединений (сульфидов или селенидов мышьяка) наибо-

лее часто используется метод вакуумной дистилляции, причем получение вакуума не хуже  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  мм рт. ст. способствует более эффективной очистке.

В Институте химии высокочистых веществ РАН смогли добиться хороших результатов по синтезу высокочистых халькогенидных стекол (табл. 2.7).

Таблица. 2.7

Содержание примесей (ppm wt.) в лучших образцах  
халькогенидных стекол

Примесь	Содержание примеси (ppm wt.) в				
	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>1,5</sub> Se <sub>1,5</sub>	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	As <sub>40</sub> Se <sub>40</sub> Te <sub>20</sub>	Ge <sub>25</sub> Sb <sub>10</sub> S <sub>65</sub>
Водород	0,050	0,200	0,100	0,020	0,130
Кислород	0,001	–	0,500	0,600	–
Углерод	< 0,200	< 0,020	0,500	0,600	< 5,000
Кремний	0,100	< 0,400	0,100	0,050	0,600
Al, Fe, Ni, Cr, Mg, Mn, Ni	10 <sup>-3</sup> –0,1	< 0,2–2,0	10 <sup>-2</sup> –0,1	10 <sup>-2</sup> –0,1	< 0,1–1,0

### 2.3.3. Методы получения халькогенидных стекол

Традиционный способ получения стекол на основе халькогенидов р-элементов заключается в совместном плавлении простых веществ (германий, галлий, сурьма и др.) и халькогенов в вакуумированных кварцевых ампулах при температурах 800–950 °С с последующим охлаждением расплава до стеклообразного состояния [7]. Продолжительность синтеза варьируется от 8–10 часов до нескольких суток в зависимости от состава стекла и его массы. Для снижения содержания в стеклах оптически активных примесей в шихту добавляют геттеры (Al, TeCu), химически связывающие примесные атомы, и проводят дистилляционную очистку стеклообразующего расплава [8]. Длительное пребывание стеклообразующего расплава при повышенных температурах способствует поступлению в него примесей из материала аппаратуры [9], который, наряду с исходными веществами, является основным источником кремния и водорода в халькогенидных стеклах.

Последовательность операций по получению стекол представлена на рис. 2.31.

1. Синтез исходного халькогенида из соответствующих элементов (в данном случае  $As_2S_3$  из особо чистых мышьяка и серы).
2. Глубокая очистка халькогенида вакуумной дистилляцией.
3. Анализ очищенного халькогенида на макросостав и расчет составов стекол.
4. Добавка к очищенному халькогениду расчетного количества серы для получения материалов различного состава, например для сердцевины и оболочки световода (часто состав сердцевины  $As_{40}S_{60}$ , а оболочки –  $As_{39}S_{61}$ ).
5. Синтез (варка) стекол.

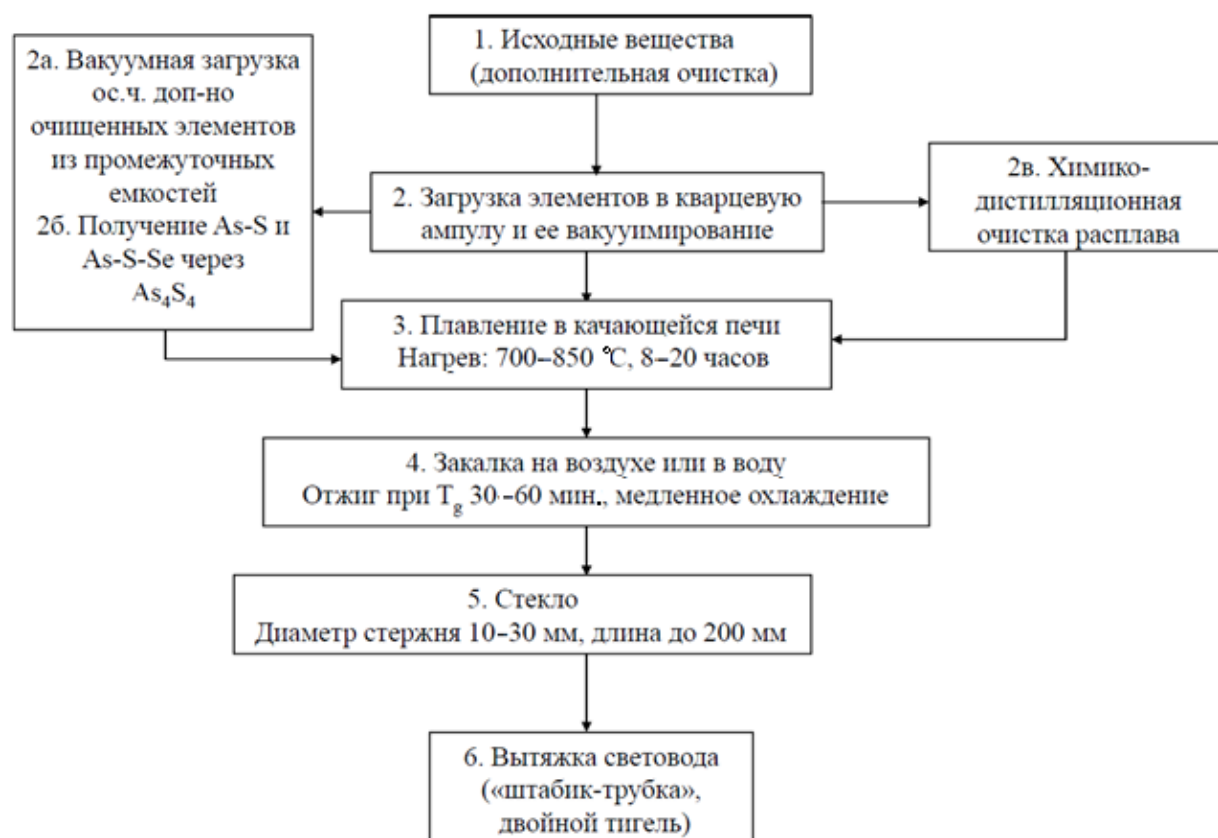


Рис. 2.31. Схема получения халькогенидных стекол и световодов

Низкая летучесть большинства простых веществ, применяемых для синтеза стекол, не позволяет проводить их загрузку в реактор методом вакуумного испарения, предпочтительным для получения особо чистых материалов. Значительные различия в температурах кипения простых веществ и халькогенов являются причиной взрывоопасности синтезов в запаянных ампулах. Перечисленные факторы затрудняют получение возможно более чистых халькогенидных стекол традиционным методом (рис. 2.32 и 2.33). В связи с этим актуальной исследовательской задачей является разработка новых методов получения особо

чистых халькогенидных стекол, характеризующихся использованием летучих исходных веществ и пониженными температурами синтеза.



Рис. 2.32. Установка для получения халькогенидных стекол методом прямого синтеза

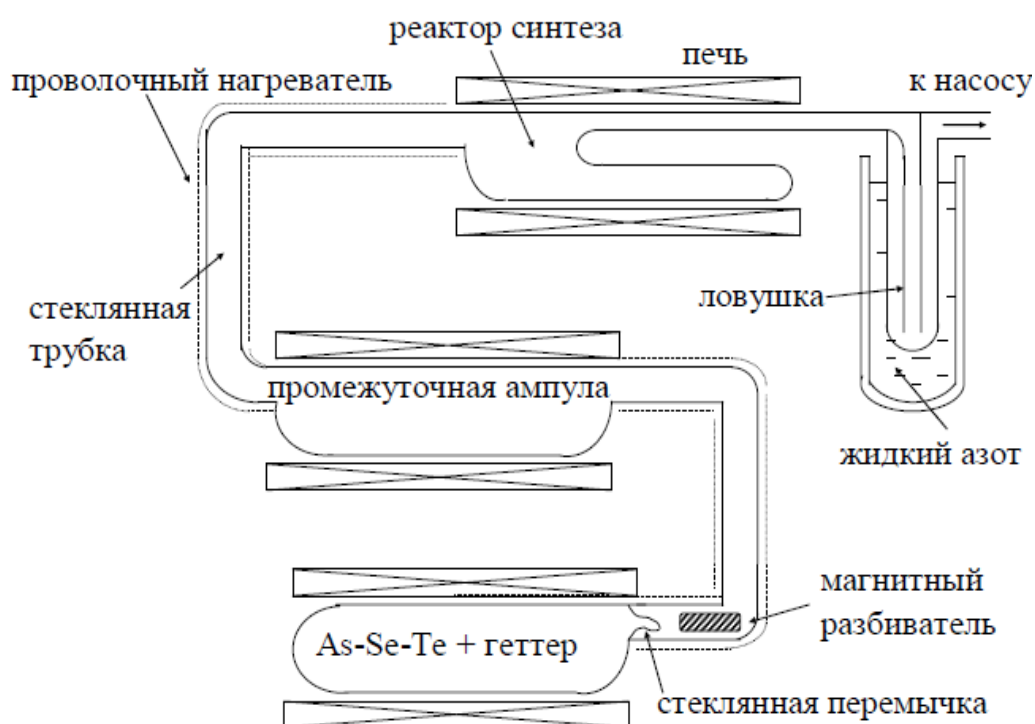


Рис. 2.33. Установка для получения высокочистых халькогенидных стекол с использованием геттера примесей (Al,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TeCl}_4$ )

В настоящее время в Институте химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН был предложен метод получения стекло-

образующего расплава, включающий химическое взаимодействие летучих йодидов макрокомпонентов стекол с серой и селеном (рис. 2.34). Применимость этого метода была подтверждена к. х. н. А. П. Вельмузовым, осуществлявшим работу под руководством академика М. Ф. Чурбанова. Метод позволяет получать стекла на основе халькогенидов германия, галлия, сурьмы и других элементов, имеющих летучие йодиды. Для изучения возможностей метода были выбраны системы  $\text{Ge} - \text{Sb} - \text{S}(\text{Se}) - \text{I}$ , интересные для ряда применений [9, 10]. Повышенная реакционная способность и невысокие значения температур плавления йодидов по сравнению с соответствующими простыми веществами ( $t_{\text{пл}}(\text{Ge}) = 938^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пл}}(\text{GeI}_4) = 146^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пл}}(\text{Sb}) = 631^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пл}}(\text{SbI}_3) = 171^\circ\text{C}$ ) позволяют снизить температуру и продолжительность синтеза стеклообразующего расплава. Высокая летучесть йодидов делает возможной их глубокую очистку от примесей дистилляционными и сублимационными методами и загрузку в реактор вакуумным испарением. Сопоставимые с халькогенами температуры кипения йодидов ( $t_{\text{кип}}(\text{GeI}_4) = 351^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}}(\text{SbI}_3) = 401^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}}(\text{S}) = 444,6^\circ\text{C}$ ) значительно снижают взрывоопасность синтезов.

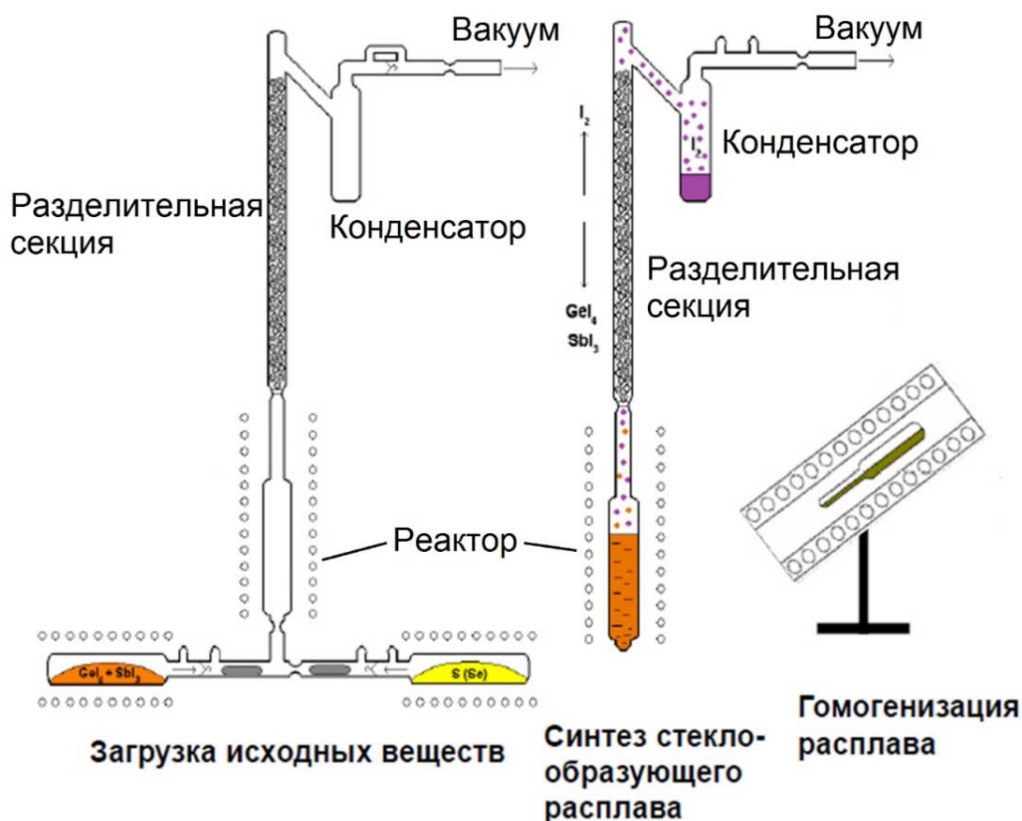


Рис. 2.34. Схема процесса получения халькогенидных и халькогалидных стекол через летучие йодиды и элементарные серу и селен [12]

Потенциальные преимущества йодидов как прекурсоров при синтезе халькогенидных стекол по сравнению с другими летучими и легкоплавкими соединениями р-элементов (гидридами, хлоридами, бромидами) заключаются в их, как правило, меньшей термической устойчивости. Это облегчает химическое взаимодействие йодидов с халькогенами. Отсутствие стабильных соединений йода с серой и селеном исключает унос халькогена из его расплава в виде летучего галогенида. Использование йодидов металлов делает возможным получение халькойодидных стекол, которые по сравнению с халькогенидными стеклами характеризуются более длинноволновым многофоновым краем пропускания и способны в большей степени растворять редкоземельные элементы [11, 12].

## **2.4. Фторидные стекла**

### **2.4.1. Краткая характеристика фторидных стекол**

Интерес к фторидным стеклам резко возрос с середины 70-х гг. Фторидные стекла – это класс неоксидных оптических стекол, образованных фторидами различных металлов. Высокочистые фторидные стекла (фтороцирконатные, фторалюминатные и др.) перспективны для изготовления оптических деталей и устройств, работающих в ультрафиолетовом, видимом, ближнем и среднем ИК-диапазонах.

В качестве основы фторосодержащих стекол используется фтористый бериллий  $\text{BeF}_2$  (структура ближнего порядка которого аналогична структуре  $\text{SiO}_2$ ) и многокомпонентные системы, содержащие  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{HfF}_4$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{GaF}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{NaF}$  и другие фториды, которые сами стекла не образуют [13].

Основными компонентами шихты для варки фторидных стекол могут быть фтороцирконаты, в частности  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{BaZrF}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{ZrF}_8$ , а также фтороалюминаты и аналогичные соединения лантана или (при необходимости) других металлов. Основное достоинство таких стекол – в их высокой прозрачности в ИК-диапазоне до 7 мкм.

С точки зрения хорошей прозрачности в инфракрасной области и простоты изготовления заслуживают тщательных исследований фтороцирконатные, фторгафнатные и бариево-ториевые стекла. Эти стекла имеют небольшие температуры стеклования (около 300 °С) и близкие к кварцевому стеклу значения показателя преломления (1,5).



Длинноволновая граница пропускания в инфракрасном диапазоне и низкий уровень рэлеевского рассеяния позволяют предположить, что в стеклах из фторидов тяжелых металлов собственное затухание может быть на уровне 0,01 дБ/км.

#### 2.4.2. Критерии образования фторидных стекол

Общепринятой количественной оценкой способности к стеклообразованию для различных соединений служит критерий Сана. Мерой склонности фторида к стеклообразованию служит значение средней энергии единичной связи  $M - F$  в координационном полиэдре. Согласно этому критерию фториды разделены на три группы, характеризующие их структурную функцию в стекле (табл. 2.8) [14].

Таблица 2.8

Краткая классификация фторидов металлов по критерию Сана [14]

Стеклообразователи	Модификаторы	Стабилизаторы
Tl, Sc, Be, Hf, Zr, Al, U, Th	Co, Ni, Mn, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Fe, Bi, Cr, Li, Pb, Mg, K, Cd, Rb, Cs, Ag, Tl, Hg	Cr, Sn, Y, B, Fe, Ga, Mg, In, Pb, Mg, Sb

Первую группу составляют стеклообразователи, имеющие достаточно высокую энергию единичной связи; они и формируют каркас структурной сетки стекла.

Вторая группа, или модификаторы, встраиваясь в пустоты стекольного каркаса, способствуют разупорядочению структуры, препятствуя образованию мостиковых связей  $M - F - M$  между цепями сетки, что затрудняет установление дальнего порядка. Ионы модификатора, как правило, характеризуются большим ионным радиусом, чем ионы стеклообразователя. Концентрация модификатора в стекле обычно достигает десятков процентов.

В третьей группе представлены фториды, выполняющие функцию стабилизатора сетки стекла. Встраиваясь в сетку стеклообразователя, они способствуют структурному беспорядку. Строение и координационное число этих полиэдров, как правило, отлично от таковых стеклообразователя. Количество стабилизатора в составе стекла обычно невелико, и в технологическом плане он способствует увеличению области стеклообразования, повышая устойчивость стекла к кристаллизации.

Наряду с катионами-стеклообразователями и модификаторами существует понятие промежуточных катионов (intermediates), соединения которых не образуют стекла сами по себе, но которые способны встраиваться в неупорядоченную сетку, не давая немостиковых анионов. Существуют соединения, которые образуют стекла только при добавлении модификаторов. Собственно говоря, известен только один фторид, который стеклует сам по себе при умеренных скоростях охлаждения, – фторид бериллия. Остальные фториды-стеклообразователи требуют добавок для получения стекла. В соответствии с этим можно проводить классификацию стеклообразователей и оценку их относительной силы по минимальному числу компонентов в стеклообразующих комбинациях с участием этого фторида. Таким образом, имеется один стеклообразователь первой степени –  $\text{BeF}_2$ . Стеклообразователями второй степени, образующими стекла в бинарных системах с добавкой одного модификатора, являются, например,  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{InF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ . С другой стороны, фториды скандия и марганца образуют стекла только с двумя добавками в тройных системах, т. е. могут быть классифицированы как стеклообразователи третьей степени.

С учетом обобщенной теории кислот и оснований Льюиса полностью сохраняет свой смысл для фторидных систем отнесение стеклообразователей к кислотам, а модификаторов – к основаниям. При этом очень большое значение приобретает понятие амфотерных фторидов, которые могут выступать или как модификаторы (в комбинации с сильными льюисовыми кислотами –  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{ZrF}_4$ ), или как слабые стеклообразователи, когда модификаторами являются  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{MF}$  ( $\text{M} = \text{Na} - \text{Cs}$ ). К амфотерным относятся фториды  $\text{Mg}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{PЗЭ}$ , особенно цериевой группы,  $\text{Sn}^{2+}$ , возможно,  $\text{Li}$  и т. д.

Имеющиеся критерии стеклообразования можно несколько условно подразделить на структурные, энергетические, кинетические и физико-химические. Некоторые из них в применении к фторидным стеклам приведены в табл. 2.9. Необходимость значительных вариаций длин и углов связей в полиэдрах стеклообразующей сетки привела к формулировке условия Смекала – наличия смешанных (ионно-ковалентных) связей. Это в свою очередь отражается в промежуточных значениях электроотрицательности  $X$  (критерий Стенворта). Типичные модификаторы характеризуются меньшей электроотрицательностью.

Таблица 2.9

## Критерии стеклообразования для фторидных систем [14]

Критерий	Примеры	Контрпримеры
Модифицированный критерий Стенворта: электроотрицательность катиона стеклообразователя $X = 1,2-1,8$	$\text{BeF}_2$ , $\text{ZrF}_4$ , $\text{AlF}_3$ , $\text{InF}_3$	$\text{SnF}_4$ , $\text{SbF}_5$ , $\text{PbF}_2$
Критерий Сана: энергия атомизации фторида, деленная на к. ч. катиона; для стеклообразователей $E = 410-348 \text{ кДж/моль}$	$\text{BeF}_2$ , $\text{ZrF}$ , $\text{AlF}_3$	$\text{GaF}_3$ , $\text{ZnF}_2$ , $\text{MnF}_2$
Критерий Паулена: обобщенный момент катиона $Z/r = 1,95-7,80 \text{ \AA}^{-1}$	$\text{BeF}_2$ , $\text{AlF}_3$ , $\text{ZrF}_4$ , $\text{ThF}_4$ , $\text{ZnF}_2$	$\text{SnF}_2$
Критерий Портье: отношение стандартной энтальпии образования фторида к ионному радиусу катиона; для стеклообразователей $A = \Delta H/r > 1630 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{K)}$	$\text{BeF}_2$ , $\text{AlF}_3$ , $\text{ZrF}_4$	$\text{ZnF}_2$ , $\text{MnF}_2$ , $\text{CdF}_2$
Критерий Гудмана	$\text{BeF}_2$ , $\text{BaZr(Hf)F}_6$ , $(\text{SiO}_2)$	$\text{KBiF}_4$ , $(\text{Al}_2\text{O}_3)$
Критерий Роусона: область стеклообразования соответствует составам с низкими температурами ликвидуса; для стеклообразователей $R = E/T = 0,21-0,55 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{K)}$	$\text{BaF}_2 - \text{LaF}_3 - \text{HrF} =$	$\text{LiF} - \text{NaF} - \text{YF}_3$
Критерий Чен Ньяни: способность к стеклообразованию коррелирует с наличием перитектического равновесия в системе	$\text{BaZrF}_6$ , $\text{BaInF}_5$ , $\text{PbGaF}_5$ , $\text{KBeDyF}_6$ , $\text{Ba}_2\text{CdF}_6$	$\text{KBe}_2\text{F}_5$

### **2.4.3. Получение фторидных стекол**

Основным путем получения фторидных стекол является синтез индивидуальных компонентов (простых фторидов металлов) и их смешение с последующей плавкой в защитной или активной атмосфере. Однако возможен и другой путь: смешение растворов солей-предшественников фторидов и осаждение из смешанного раствора шихты для плавки фторидных стекол. При этом в качестве индивидуальных компонентов вместо простых фторидов или наряду с простыми фторидами выступают комплексные фториды.

К достоинствам этого альтернативного пути относится прежде всего меньшая склонность комплексных фторидов к образованию кристаллогидратов, их меньшая гигроскопичность, что позволяет избежать многих трудностей при хранении и использовании. Этот путь может упростить очистку компонентов фторидных стекол благодаря ее унификации.

## **2.5. Твердые растворы галогенидов серебра и таллия**

### **2.5.1. Физико-химические основы и методология получения модифицированных кристаллов галогенидов серебра для ИК-волоконной оптики**

Разработанные научные основы управляемой технологии выращивания новых модифицированных кристаллов позволили получить твердые растворы галогенидов серебра, в состав которых входят иодиды и бромиды одновалентного таллия –  $TlI$  или  $TlBr_{0.46}I_{0.54}$  [15–19].

Кристаллы обладают большими коэффициентами преломления, повышенной радиационной стойкостью, твердостью и значительным спектральным диапазоном прозрачности от 0,4 до 45,0 мкм по сравнению с кристаллами на основе твердых растворов системы  $AgCl - AgBr$  (0,4–30,0 мкм) [20–21].

Разнообразие сфер предназначения кристаллов обусловлено сочетанием в них ряда ценных свойств: оптических (широкий диапазон передачи лазерного излучения, возможность изменять показатель преломления в зависимости от химического состава, что является важным фактором при изготовлении из них методом экструзии фотонных структурированных световодов), механических (пластичность, отсутствие эффекта спайности) и химических (негигроскопичность).

В основе этой технологии лежат общий термодинамический подход, процессы растворения индивидуальных галогенидов серебра и одновалентного таллия, а также твердых растворов на их основе в воде и неводных растворах галогенводородных кислот [22–26]. Технология одновременно включает в себя как процессы синтеза, так и очистки из водных сред высокочистых малорастворимых галогенидов металлов (шихты для выращивания кристаллов). Она получила название термозонной кристаллизацией – синтезом (ТЗКС) [27, 28]. В ее основе лежит изотермическое преобразование индивидуальных галогенидов металлов  $MeX$  ( $Me - Ag^+, Tl^+$ ,  $X - Cl^-, Br^-, I^-$ ) в растворах галогенводородных кислот и последующей кристаллизации твердых растворов. Все это позволяет получать твердые растворы с любым заданным содержанием компонентов, отличающихся высокой управляемостью и простотой в технической реализации.

Выращивание кристаллов является многоступенчатым, трудоемким и длительным во времени процессом. Он представляет собой сложную научно-техническую задачу не только из-за необходимости использования особо чистых веществ, но и чрезвычайной чувствительности кристаллов к малейшим изменениям условий роста: процессу зарождения кристаллов, распределению температур вблизи фронта кристаллизации, распределению компонентов в кристалле и т. д.

### **2.5.2. Гидрохимический синтез поликристаллической шихты**

Говоря о гидрохимическом способе получения твердых растворов, следует иметь в виду все многообразие его вариантов. Различие между ними определяется главным образом выбором исходных материалов, т. е. таких веществ, смешивание которых приводит к запуску процесса получения конечного продукта. В качестве исходных веществ могут быть индивидуальные галогениды металлов, а также водные растворы солей и бромистоводородной кислоты.

#### ***Термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование условий синтеза системы $AgCl - AgBr$***

Процесс гидрохимического синтеза можно представить в виде следующей фазово-компонентной модели  $ph, ch$  в ее агрегатно молекулярном выражении, т. е.

$$\left\{ \begin{array}{l} \{AgX\}_T \quad (X = Cl, Br) \\ \{H_2O, \{HX\}\}_{ж} \quad (X = Cl, Br) \end{array} \right\}_0 \xrightarrow{\downarrow ph, ch} \left\{ \begin{array}{l} \{AgX\}_T \quad (X = Cl, Br) \\ \{H_2O, \{HX\}, \{AgX\}, \{AgX(HX)_{g^x} \quad (g^x = 1, \dots, G^x)\} \}_{ж} \quad (X = Cl, Br) \end{array} \right\}_{рав} \quad (2.20)$$

где  $T'$  и  $ж'$ ,  $T$  и  $ж$  – указатели агрегатных форм фаз соответственно в начальном (0) и равновесном (рав) состояниях гидрохимической системы (ГХС);  $ph$  и  $ch$  – символы фазовых и химических преобразований;  $AgX(HX)_{g^x}$  – комплексные соединения  $AgX$  с  $HX$  ( $X = Cl, Br$ ).

Выбор условий синтеза твердого раствора  $\{AgCl, AgBr\}_T$  по модели (2.20) производится с помощью термодинамических уравнений связи между мольной долей бромида серебра ( $N_{AgBr, рав}^{(T)}$ ) в твердом растворе, концентрациями ионов брома и хлора в жидкой фазе при температуре  $T$  в равновесном состоянии ГХС ( $c_{Br^-}^{(ж)}, рав$  и  $c_{Cl^-}^{(ж)}, рав$ ):

$$c_{Br^-}^{(ж)}, рав = c_{Cl^-}^{(ж)}, рав \left( A \cdot c_{Cl^-}^{(ж)}, рав + B \right) \cdot F \left( T, N_{AgBr, рав}^{(T)} \right), \quad (2.21)$$

где

$$F \left( T, N_{AgBr, рав}^{(T)} \right) = \frac{N_{AgBr, рав}^{(T)} \cdot \exp \left( \left[ \beta_0 + T \cdot \beta_1 + \frac{\beta_2}{T} \right] \cdot \left[ \frac{\varepsilon^T}{RT} \cdot (1 - 2 \cdot N_{AgBr, рав}^{(T)}) \right] \right)}{1 - N_{AgBr, рав}^{(T)}}. \quad (2.22)$$

Величины  $A$ ,  $B$ ,  $\beta$ ,  $\varepsilon$ ,  $R$  выступают в роли известных числовых параметров. Вывод уравнения (2.22) сделан на основе законов фазовых и химических равновесий с привлечением модельных представлений о составах и структурах твердой и жидкой фаз [29–32].

В каждом эксперименте по гидрохимическому синтезу твердых растворов  $\{AgCl, AgBr\}_T$  для заданной мольной доли ( $N_{AgBr, рав}^{(T)}$ ) сначала делается расчет  $c_{Br^-}^{(ж)}, рав$  с помощью уравнений (2.21–2.22) при выбранных  $c_{Cl^-}^{(ж)}, рав \in [4000; 8000]$  моль/м<sup>3</sup> и  $T \in [298; 353]$  К. Затем рассчитываются количественные характеристики исходных веществ для проведения синтеза, а именно: масса индивидуального галогенида серебра ( $m_{исх}^{игс}$ ) с мольной массой  $M_{AgX}$ , объемы хлористоводо-

родной и бромистоводородной кислоты ( $V_{исх}^{HCl}$  и  $V_{исх}^{HBr}$ ) с концентрациями  $c_{HCl, рав}^{(ж)}$  и  $c_{HBr, рав}^{(ж)}$ , объемом воды ( $V_{исх}^{H_2O}$ ), по заданным мольным долям  $N_{AgBr, рав}^{(т)}$  и  $N_{AgCl, рав}^{(т)}$ , концентрациям  $c_{Br^-, рав}^{(ж)}$  и  $c_{Cl^-, рав}^{(ж)}$ , объему жидкой фазы ( $V^{(ж)}$ ), начальному числу молей индивидуальных галогенидов серебра  $n_{AgX, 0}^{(т')}$ . Соответствующие расчетные уравнения, полученные на основе модели (2.20), приведены ниже:

$$m_{исх}^{игс} = m_{AgX, 0}^{(т')} = M_{AgX} \cdot n_{AgX, 0}^{(т)}, \quad (2.23)$$

$$V_{исх}^{HCl} = \frac{V^{(ж)} \cdot c_{Cl^-, рав}^{(ж)} - n_{AgCl, 0}^{(т')} + N_{AgCl, рав}^{(т)} \cdot n_{AgX, 0}^{(т')}}{c_{HCl, рав}^{(ж)}}, \quad (2.24)$$

$$V_{исх}^{HBr} = \frac{V^{(ж)} \cdot c_{Br^-, рав}^{(ж)} - n_{AgBr, 0}^{(т')} + N_{AgBr, рав}^{(т)} \cdot n_{AgX, 0}^{(т')}}{c_{HBr, рав}^{(ж)}}, \quad (2.25)$$

$$V_{исх}^{H_2O} = V^{(ж)} - V_{исх}^{HCl} - V_{исх}^{HBr}, \quad (2.26)$$

где  $n_{AgCl, 0}^{(т')} = n_{AgX, 0}^{(т')}$  при  $X = Cl$ , и  $n_{AgCl, 0}^{(т')} = 0$  при  $X \neq Cl$ ; аналогично для  $n_{AgBr, 0}^{(т')}$ .

Модели фазово-компонентного синтеза показывают, что твердые растворы различного состава являются продуктом фазового и химических превращений в гидрохимической системе. Полученные композиционные балансовые уравнения связывают важнейшие параметры синтеза, такие как начальные и равновесные концентрации ( $MeX$ ) галогенводородных кислот и получаемых твердых растворов. Балансовые уравнения дают возможность упорядочить материальные расчеты по синтезу шихты для выращивания кристаллов и служат одним из исходных уравнений при математическом моделировании.

### **Дискретно-структурная модель гидрохимической системы $AgBr - (TlBr_{0.46}I_{0.54})$**

$$\alpha - \text{Comp} = \{\alpha\} = \{1 - \tau_1^\circ; 2 - \tau_2^\circ; 3 - \tau_3^\circ; 4 - ж; 5 - \tau\}_{пол}, \quad (2.27)$$

$$k - \text{Comp} = \{k\} = \left\{ \begin{array}{l} 1 - \text{H}_2\text{O}; 2 - \text{HBr}; 3 - \text{AgBr}; \\ 4 - \text{TlBr}; 5 - \text{TlI}; 6 - \text{HI}; 7 - \text{H}^+; \\ 8 - \text{Ag}^+; 9 - \text{Tl}^+; 10 - \text{OH}^-; \\ 11 - \text{Br}^-; 12 - \text{I}^-; 13 - \text{AgBr}_2^-; \\ 14 - \text{AgBr}_3^{2-}; 15 - \text{AgBr}_4^{3-}; \\ 16 - \text{TlBr}_2^-; 17 - \text{TlBr}_3^{2-}; 18 - \text{TlBr}_4^{3-} \end{array} \right\}_{\text{пол}} \quad (2.28)$$

$$s' - \text{Comp} = \{s'\} = \left\{ \begin{array}{l} 1' - \text{H}; 2' - \text{O}; 3' - \text{Br}; 4' - \text{I}; \\ 5' - \text{Ag}; 6' - \text{Tl}; 7' - \text{e} \end{array} \right\}_{\text{пол}} \quad (2.28)$$

Стадии химического превращения:

$$\{s^{\text{ж}}\} = \left\{ \begin{array}{l} 1. \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^- \\ 2. \text{HBr} = \text{H}^+ + \text{Br}^- \\ 3. \text{AgBr} = \text{Ag}^+ + \text{Br}^- \\ 4. \text{TlI} = \text{Tl}^+ + \text{I}^- \\ 5. \text{H}^+ + \text{I}^- = \text{HI} \\ 6. \text{Tl}^+ + \text{Br}^- = \text{TlBr} \\ 7. \text{AgBr} + \text{Br}^- = \text{AgBr}_2^- \\ 8. \text{AgBr}_2^- + \text{Br}^- = \text{AgBr}_3^{2-} \\ 9. \text{AgBr}_3^{2-} + \text{Br}^- = \text{AgBr}_4^{3-} \\ 10. \text{TlBr} + \text{Br}^- = \text{TlBr}_2^- \\ 11. \text{TlBr}_2^- + \text{Br}^- = \text{TlBr}_3^- \\ 12. \text{TlBr}_3^- + \text{Br}^- = \text{TlBr}_4^- \end{array} \right\} \quad (2.29)$$

Множество смешанных стадий  $\{\overset{\wedge}{S}\}$  на первом этапе синтеза:

$$\{\overset{\wedge}{S}\} = \left\{ \begin{array}{l} 1. \text{HBr}^{(\text{ж})} = \text{H}^{+(\text{ж})} + \text{Br}^{-(\text{ж})} \\ 2. \text{TlI}^{(\text{T}_1^\circ)} = \text{TlI}^{(\text{ж})} \\ 3. \text{TlI}^{(\text{ж})} = \text{Tl}^{+(\text{ж})} + \text{I}^{-(\text{ж})} \\ 4. \text{Tl}^{+(\text{ж})} + \text{Br}^{-(\text{ж})} = \text{TlBr}^{(\text{ж})} \\ 5. \text{TlBr}^{(\text{ж})} = \text{TlI}^{(\text{T}_2^\circ)} \end{array} \right\} \quad (2.30)$$

Множество маршрутных реакций  $\{p\}$  на первом этапе синтеза:

$$\{p\} = \left\{ \begin{array}{l} 1. \text{HBr}^{(\text{ж})} = \text{H}^{+(\text{ж})} + \text{Br}^{-(\text{ж})} \\ 2. \text{TlI}^{(\text{T}_1^\circ)} + \text{Br}^{-(\text{ж})} = \text{I}^{-(\text{ж})} + \text{TlBr}^{(\text{ж})} \\ 3. \text{TlBr}^{(\text{ж})} = \text{TlBr}^{(\text{T}_2^\circ)} \end{array} \right\} \quad (2.31)$$



Сродство маршрутных реакций на первом этапе синтеза:

$$\{A_p(t)\} = \left\{ \begin{array}{l} 1. A_1(t) = A_{\wedge}(t) = 0 \\ 2. A_2(t) = A_{\wedge}(t) + A_{\overset{1}{\wedge}}(t) + A_{\overset{4}{\wedge}}(t) = 0 \\ 3.1. A_3(t) = A_{\overset{5}{\wedge}}(t) > 0 \end{array} \right\} \quad (2.32)$$

Множество маршрутных реакций  $\{p^{\circ}\}$  на втором этапе синтеза:

$$\{p^{\circ}\} = \left\{ \begin{array}{l} 1. HBr^{(ж)} = H^{+(ж)} + Br^{-(ж)} \\ 2. AgBr^{(T_1)} = AgBr^{(T)} \\ 3. TlI^{(T_2)} = TlI^{(T)} \\ 3. TlBr^{(T_2)} = TlBr^{(T)} \end{array} \right\} \quad (2.33)$$

Сродство маршрутных реакций на втором этапе синтеза:

$$\{A_{p^{\circ}}(t)\} = \left\{ \begin{array}{l} 1. A_1^{\circ}(t) = 0 \\ 2. A_2^{\circ}(t) > 0 \\ 3. A_3^{\circ}(t) > 0 \\ 4. A_4^{\circ}(t) > 0 \end{array} \right\} \quad (2.34)$$

Множество смешанных стадий  $\{\wedge_S\}$  на втором этапе синтеза:

$$\{\wedge_S\} = \left\{ \begin{array}{l} 1. HBr^{(ж)} = H^{+(ж)} + Br^{-(ж)} \\ 2. TlI^{(T_2)} = TlI^{(ж)} \\ 3. TlI^{(ж)} = Tl^{+(ж)} + I^{-(ж)} \\ 4. Tl^{+(ж)} + Br^{-(ж)} = TlBr^{(ж)} \\ 5. TlBr^{(ж)} = TlI^{(T_2)} \\ 6. AgBr^{(T_1)} = AgBr^{(ж)} \\ 7. TlI^{(ж)} = TlI^{(T)} \\ 8. TlBr^{(ж)} = TlBr^{(T)} \\ 9. AgBr^{(ж)} = AgBr^{(T)} \end{array} \right\} \quad (2.35)$$

Таким образом проведено структурное моделирование гидрохимического синтеза твердых растворов  $AgBr - (TlBr_{0,46}I_{0,54})$ , где показано, что образование твердого раствора является результатом развития на двумерном множестве фазовых компонентов внутрифазного химического превращения и межфазных обменных процессов. Выполнен термодинамический анализ гидрохимического синтеза твердых растворов  $AgBr - (TlBr_{0,46}I_{0,54})$ . Установлено что синтез можно условно

разделить на два этапа, один из которых связан с частичным преобразованием фазы индивидуального ТII в твердую фазу TlBr, а второй – непосредственно с формированием твердого раствора.

### 2.5.3. Фазовые диаграммы систем AgCl – AgBr, AgBr – AgI, AgBr – TII и AgBr – (TlBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub>)

Информация о термодинамических свойствах равновесных фаз представляет собой научный фундамент, который служит основанием для разработки технологии различных оптических элементов, электронных приборов и устройств. Эти данные используют для условий и режима получения поли- и монокристаллических материалов, оценки стабильности синтезируемых веществ в условиях эксплуатации, прогноза физико-химических свойств материалов.

Термодинамические данные о свойствах равновесных фаз представляют в виде термодинамических уравнений или в табличной форме, но более наглядным и общепринятым способом их описания является графический – в виде диаграмм состояния.

Качественный анализ диаграмм состояний основывается на анализе условий равновесия и устойчивости фаз гетерогенной системы. Процесс называется квазистатическим при условии бесконечно медленного и непрерывного его осуществления, т. е. в каждый момент времени фаза находится в равновесном состоянии. Он описывается уравнением Гиббса-Дюгема, которое является следствием первого и второго законов термодинамики:

$$SdT - vdP + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0. \quad (2.36)$$

В дифференциальном уравнении (2.36) кроме температуры (T), давления (P) и химических потенциалов компонентов ( $\mu_i$ ) входят как коэффициенты, следующие параметры: энтропия (S), объем (V) и число молей ( $n_i$ ) компонентов фазы. Уравнение Гиббса-Дюгема описывает все состояния фазы в квазистатическом процессе. Под возможными понимаются такие изменения термодинамических параметров фазы, которые происходят непрерывно, без скачков.

К интенсивным параметрам относятся те, которые не зависят от количества фазы (массы или количество молей). Это T, P и  $\mu_i$ . В гетерогенной системе при достижении равновесия каждый из интенсивных параметров приобретает одно и то же значение во всех фазах.

Экстенсивные параметры –  $S$ ,  $V$  и  $n_i$  зависят от количества фазы и растут пропорционально ей. Энтропия, объем, число молей компонента  $i$ -й гетерогенной системы равны сумме величин этих же параметров всех фаз систем. Наконец, соответствующие экстенсивные параметры в каждой из фаз систем в общем случае различны по величине.

В уравнение Гиббса-Дюгема интенсивные и экстенсивные параметры входят связанными парами, которые называются сопряженными параметрами:  $T - S$ ;  $(-P) - V$ ;  $\mu_i - n_i$ .

Возможное состояние фаз гетерогенной системы изображают в координатах:  $P - V$ ;  $P - S$ ;  $P - x_i$ ;  $T - V$ ;  $T - S$ ;  $T - x_i$ ;  $\mu_i - V$ ;  $\mu_i - S$ ;  $\mu_i - x_i$ . Среди перечисленных диаграмм обычно рассматривается только  $T - x_i$  [33, 34].

### ***Твердые растворы систем $AgCl - AgBr$ и $AgBr - AgI$***

Структурно-чувствительные свойства кристаллов обусловлены дефектностью их структуры. Твердые растворы замещения хлорид-бромид серебра являются дефектными кристаллами. По сравнению с кристаллами  $AgCl$  и  $AgBr$  они имеют низкий коэффициент объемного поглощения, устойчивы к видимому и ИК-излучениям, пропускают от видимой до средней ИК-области спектра, обладают повышенной твердостью.

Следует отметить, что получение кристаллов на основе твердых растворов галогенидов серебра с одинаковым показателем преломления по высоте и диаметру зависит прежде всего от состава, соответствующего точке минимума на диаграмме плавкости данной системы. С этой целью методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализов была уточнена точка минимума на диаграмме системы  $AgCl - AgBr$ . Исследования проводили на приборе STA 449 немецкой фирмы Netzsch. Точке минимума соответствуют следующие координаты:  $T^{\min} = 685 \text{ K}$ ,  $N^{\min} = 75,4 \text{ мол. \%}$ . На основании законов изобарического смещения фазовых равновесий и применении модели регулярных растворов для описания равновесных состояний фаз нами был проведен так же теоретический расчет положения точки минимума на уточненной диаграмме системы  $AgCl - AgBr$ .

Применение модели регулярных растворов для описания равновесных состояний фаз в исследуемых системах дает уравнение, связывающее между собой координаты точки минимума  $N_2^{\min}$  и  $T^{\min}$ :

$$\frac{N_2^{\min}}{1-N_2^{\min}} = \left[ \frac{\Delta^{\text{пл}}h_1^0(T_1^{\text{о,пл}})T_2^{\text{о,пл}}(T_1^{\text{о,пл}}-T^{\min})}{\Delta^{\text{пл}}h_2^0(T_2^{\text{о,пл}})T_1^{\text{о,пл}}(T_2^{\text{о,пл}}-T^{\min})} \right]^{1/2}, \quad (2.37)$$

где  $\Delta^{\text{пл}}h_1^0$ ,  $\Delta^{\text{пл}}h_2^0$  – теплоты плавления первого компонента (AgCl) и второго (AgBr) соответственно;  $T_1^{\text{о,пл}}$ ,  $T_2^{\text{о,пл}}$  – температуры плавления чистого AgCl и чистого AgBr соответственно. Оно позволяет по  $T^{\min}$  вычислить  $N_2^{\min}$  и наоборот. Поскольку  $T^{\min}$  определяется экспериментально с более высокой точностью по сравнению с  $N_2^{\min}$ , имеет смысл производить вычисления  $N_2^{\min}$  по  $T^{\min}$ . Для этого решим уравнение (2.37) относительно  $N_2^{\min}$ :  $N_2^{\min} = A/(1 - A)$ , где

$$A = \left[ \frac{\Delta^{\text{пл}}h_1^0(T_1^{\text{о,пл}})T_2^{\text{о,пл}}(T_1^{\text{о,пл}}-T^{\min})}{\Delta^{\text{пл}}h_2^0(T_2^{\text{о,пл}})T_1^{\text{о,пл}}(T_2^{\text{о,пл}}-T^{\min})} \right]^{1/2}. \quad (2.38)$$

Используя данные по температурам плавления, теплотам плавления AgCl и AgBr,  $T^{\min} = 685$  К находим

$$A = \left[ \frac{13190 \cdot 692 \cdot (728 - 686)}{9112 \cdot 728 \cdot (692 - 686)} \right]^{1/2} = 3,105, \quad (2.39)$$

$$N_{2, \text{ расч}}^{\min} = \frac{3,105}{1+3,105} = 0,756. \quad (2.40)$$

Получена хорошая сходимость расчетного значения  $N_{2, \text{ расч}}^{\min} = 0,756$  с экспериментальным  $N_{2, \text{ эксп}}^{\min} = 0,754$ . Это дает основание заключить, что модель регулярных растворов вполне применима для описания состояний жидкой и твердой фаз в исследуемых сереброгалогенидных гетерогенных системах.

Прозрачность кристаллов на основе твердых растворов галогенидов серебра в широком спектральном диапазоне (0,4–30,0 мкм), нетоксичность, негигроскопичность, высокая пластичность и отсутствие эффекта спайности являются большим преимуществом перед другими оптическими материалами, т.к. из них методом экструзии получают ИК-световоды различных структур, в том числе фотонной [35].

Для кристаллов гетерогенной системы AgBr – AgI существуют твердые растворы замещения при комнатной температуре в концентрационном интервале до 10 мас. % AgI в AgI (см. пункт 2.5.5, рис. 2.48) [36].

### ***Термодинамическое исследование фазовых равновесий систем AgBr – TlI и AgBr – (TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>)***

К термодинамическим методам анализа относят динамические методы исследования зависимостей свойств материалов от температуры.

При этом могут исследоваться как процессы сопровождающиеся тепловыми эффектами (фазовые превращения, химические реакции), так и происходящие в одной фазе (тепловое расширение, изменение вязкости и т. д.). В сочетании с другими методами термические являются наиболее эффективными для исследования фазовых равновесий. Можно выделить несколько методов термического анализа в зависимости от регистрируемого параметра: термический анализ (ТА):  $T = f(\tau)$  – зависимость температуры от времени; дифференциально термический (ДТА):  $\Delta T = f(\tau)$  – скорость изменения температуры образца от времени; термогравиметрический (ТГ):  $\Delta m = f(T)$  – зависимость массы образца от  $T$  при нагревании (охлаждении) и другие.

Мы исследовали новые диаграммы на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия методами ДТА (рис. 2.35) и рентгеноструктурного анализа (РСА). При исследовании диаграммы  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  (рис. 2.36) получены сведения, что максимальная растворимость  $\text{TlI}$  в  $\text{AgBr}$  составляет 25 мас. %. Эвтектика системы плавится при  $160^\circ\text{C}$  и содержит 60 мас. %  $\text{TlI}$  и 40 мас. %  $\text{AgBr}$ . Положение точки эвтектики подтверждается также построением треугольника Таммана при использовании высоты пиков, характеризующих термические эффекты для твердых растворов исследуемой системы.

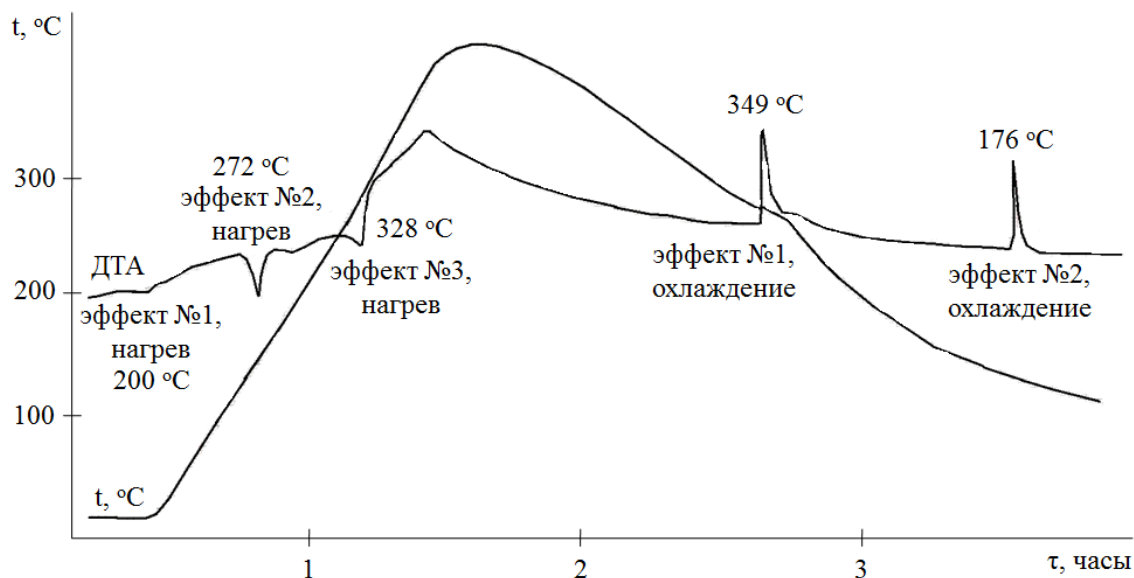


Рис. 2.35. Термические эффекты для твердого раствора  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  состава в мас. %:  $\text{AgBr} = 88,11$ ;  $\text{TlI} = 11,89$

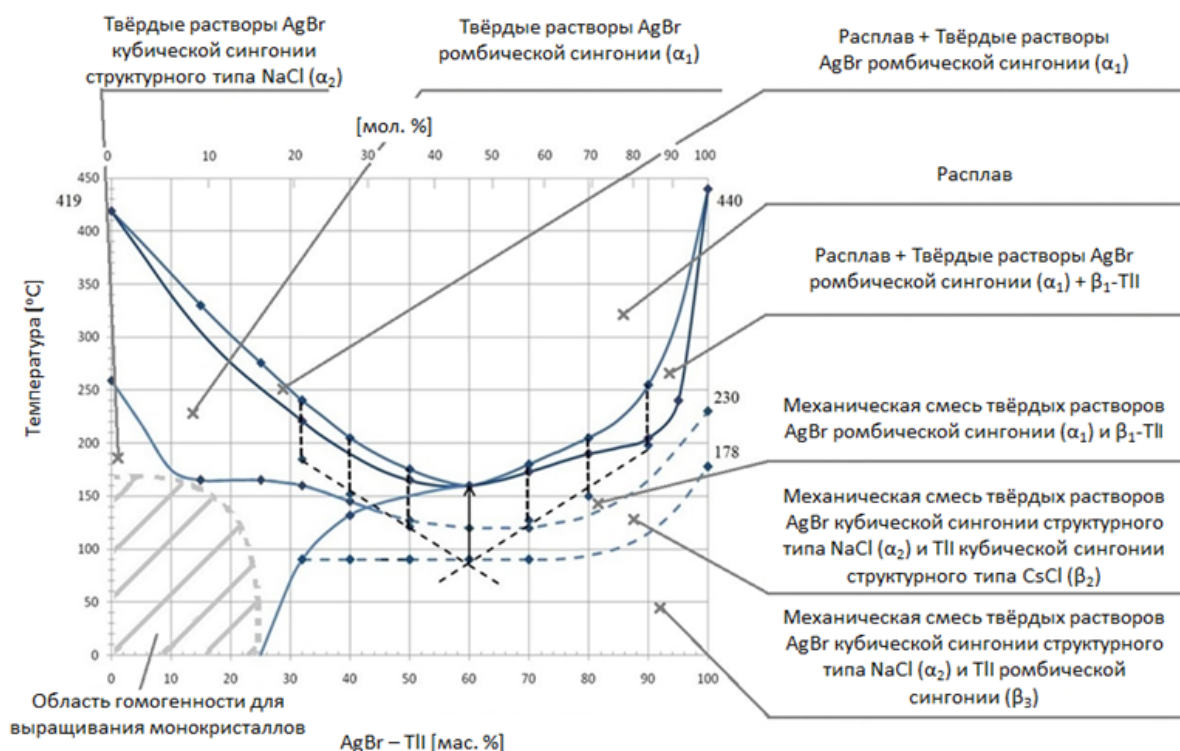


Рис. 2.36. Диаграмма состояния системы AgBr – TlI. Область гомогенности системы и предполагаемая схема полиморфных переходов

Наибольший интерес представляет участок диаграммы AgBr – TlI (рис. 2.36) с содержанием до 25 мас % TlI, поскольку в нем имеется область существования устойчивых при комнатной температуре гомогенных твердых растворов, структурный тип NaCl. Именно из твердых растворов таких составов мы выращиваем монокристаллы, предназначенные в основном для изготовления из них методом экструзии ИК-световодов, а также оптических элементов (окон, линз).

Следующей новой диаграммой, изученной и построенной авторами, является диаграмма фазового состояния AgBr – (TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>), в которой имеется широкая область гомогенности (рис. 2.37 и 2.38). Установлено, что по мере роста концентрации йодида и бромидов одновалентного таллия в кристаллах на основе AgBr повышается фотостойкость, твердость, показатель преломления, расширяется в длинноволновую область диапазон спектрального пропускания (от 0,4 до 40–45 мкм, в зависимости от состава) [17]. В связи с этим для изучения выбрана диаграмма фазового состава AgBr – (TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>), в которой обнаружено существование области твердых растворов замещения, ограниченной 50 мас. % (38 мол. %) TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub> в AgBr в интервале температур 298–408 К. Для подтверждения существования твердых растворов замещения в данном концентрационном интервале проведены тео-

ретические расчеты и моделирование кристаллических расчетов решеток, что позволило сократить затраты на проведение эксперимента по выращиванию кристаллов требуемых составов [29]. Для новой диаграммы характерно варьирование типов решеток между гране- и объемно-центрированной. Экспериментальным путем доказана правомочность использования фазовой диаграммы для нахождения по ней оптимальных режимов выращивания монокристаллов в динамическом режиме при конгруэнтно растворяющихся новых фазах  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-0,54x}\text{I}_{0,54x}$  в концентрационном интервале  $0 < x < 0,38$ .

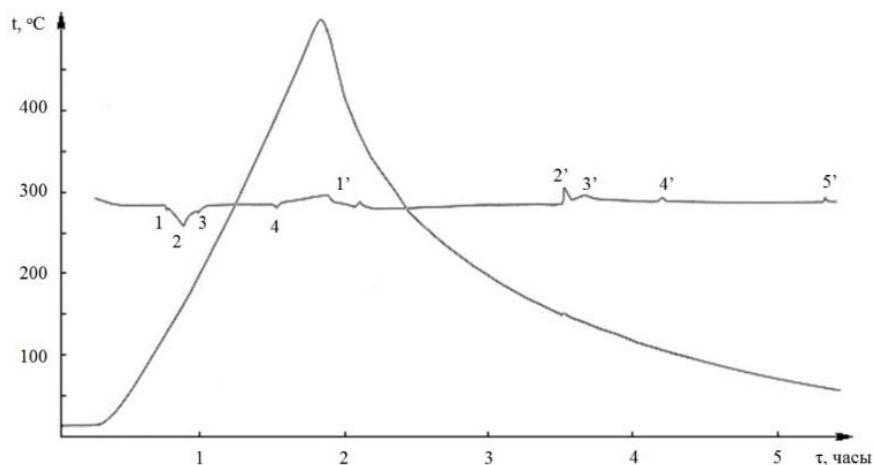


Рис. 2.37. Термические эффекты для твердого раствора  $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$  состава в мас. %:  $\text{AgBr} = 50$ ;  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54} = 50$ ; эндотермические эффекты: 1, 2, 3, 4; экзотермические эффекты: 1', 2', 3', 4', 5'

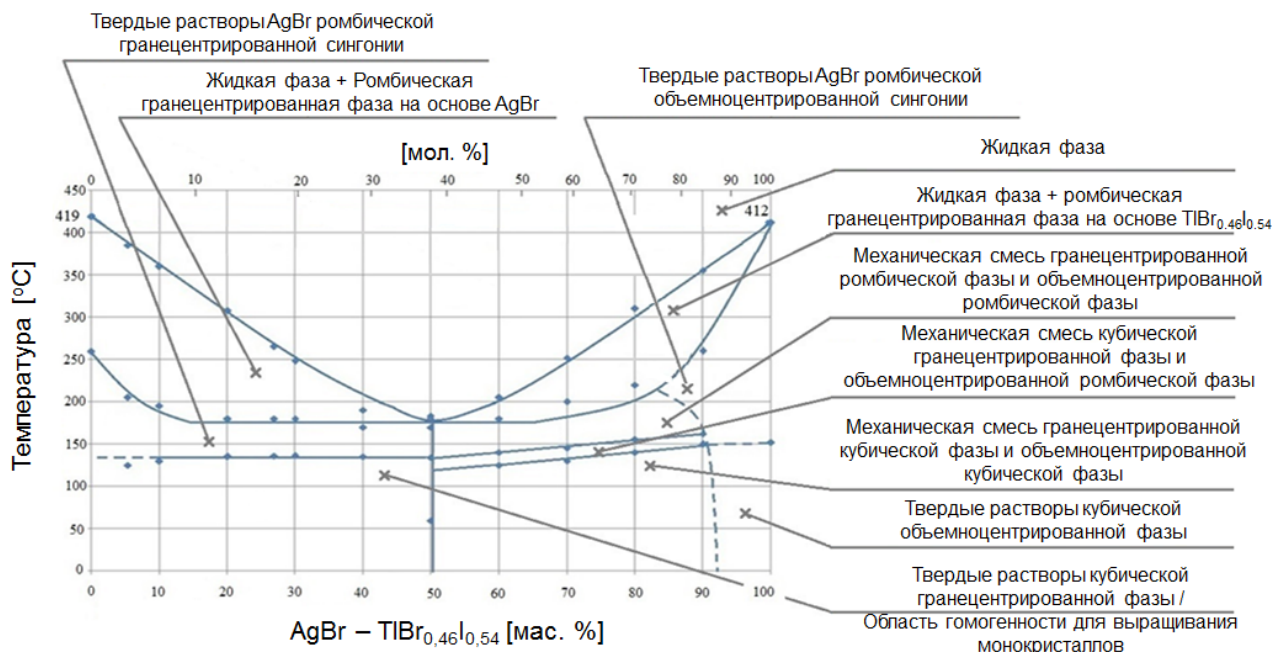


Рис. 2.38. Фазовая диаграмма системы  $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$ . Область гомогенности системы  $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$  с предполагаемой схемой высокотемпературных полиморфных переходов

## 2.5.4. Выращивание кристаллов и их свойства

Метод Бриджмена и Бриджмена-Стокбаргера реализует процесс направленной кристаллизации из расплава при постоянном градиенте температур и сопровождается рядом химических и физических процессов, среди которых можно выделить четыре основные группы [29].

1. Процессы, влияющие на состав расплава: термическая диссоциация исходного вещества, его химическое взаимодействие с окружающей средой и испарение продуктов диссоциации и примесей.

2. Процессы на фронте кристаллизации, определяющие кинетику фазового перехода.

3. Процессы теплопереноса, определяющие распределение температуры в кристалле и расплаве.

4. Процесс массопереноса, и в особенности перенос примесей, обусловленных конвекцией и диффузией в расплаве.

В настоящее время нами изготовлена новая установка КПЧ-02, преимущества которой заключаются в следующем:

1) наличие четырех зон нагрева позволяет задавать и контролировать стабильный температурный градиент, в установке КПЧ-01 существует две зоны нагрева;

2) за счет увеличения хода перемещающего механизма можно выращивать кристаллы высотой до 180 мм против 30–70 мм в установке КПЧ-01;

3) перемещение ампулы управляется с компьютера, осуществляется плавно и бесступенчато с помощью шагового двигателя со скоростью перемещения от 0,47 до 281,25 мм/ч, а в установке КПЧ-01 изменение скоростей перемещения ампулы происходит ступенчато, т. е. имеются четыре скорости перемещения в диапазоне от 0,6 до 9,0 мм/час.

Все вышеперечисленные преимущества установки КПЧ-02 позволяют подбирать в ней стабильные режимы роста кристаллов. Температурные режимы выращивания кристаллов на установке КПЧ-02 для различных составов указаны в табл. 2.10 и 2.11.

Кристаллы составов  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$  ( $0,01 \leq x \leq 0,08$ ),  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Cl}_y\text{I}_z\text{Br}_{1-y-z}$  ( $0,003 \leq x \leq 0,040$ ;  $0,066 \leq y \leq 0,246$ ;  $0,004 \leq z \leq 0,048$ ),  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), выращенные на установке КПЧ-02 с использованием данных режимов, подтверждают правильность выбора температур верхних и нижних зон печи для каждого состава твердого раствора. Полученные монокристаллы имеют плоский



или слегка выпуклый фронт кристаллизации, а также характеризуются отсутствием блоков и свилей.

Таблица 2.10

Температурные режимы выращивания кристаллов на основе твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I) в установке КПЧ-02

№ п/п	Состав кри- сталлов	Температура, °С			
		начало кри- сталли- зации	конец кри- сталли- зации	для двух верхних зон	для двух нижних зон
1	$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$	412	412	460	360
2	$\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$	470	432	495	390
3	$\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}$ $\text{Cl}_{0,10}\text{Br}_{0,84}\text{I}_{0,06}$	335	296	385	280

Таблица 2.11

Режимы выращивания кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlI}$   
в установке КПЧ-02

№ п/п	Состав кристаллов	Температура, °С			
		начало кристалли- зации	конец кри- сталли- зации	для двух верх- них зон	для двух ниж- них зон
1	$\text{Ag}_{0,99}\text{Tl}_{0,01}\text{Br}_{0,99}\text{I}_{0,01}$	410	395	455	355
2	$\text{Ag}_{0,98}\text{Tl}_{0,02}\text{Br}_{0,98}\text{I}_{0,02}$	395	375	445	350
3	$\text{Ag}_{0,97}\text{Tl}_{0,03}\text{Br}_{0,97}\text{I}_{0,03}$	370	325	420	300
4	$\text{Ag}_{0,96}\text{Tl}_{0,04}\text{Br}_{0,96}\text{I}_{0,04}$	350	300	395	282
5	$\text{Ag}_{0,94}\text{Tl}_{0,06}\text{Br}_{0,94}\text{I}_{0,06}$	340	288	390	280
6	$\text{Ag}_{0,92}\text{Tl}_{0,08}\text{Br}_{0,92}\text{I}_{0,08}$	328	273	380	265

### ***Физико-химические свойства кристаллов***

Важнейшими оптическими свойствами кристаллов являются показатель преломления ( $n$ ) и спектральное пропускание, которые зависят от состава кристаллов. Показатель преломления определяли двумя ме-

тодами: Майкельсона и с помощью ИК-Фурье спектрометра на поликристаллических плоскопараллельных пластинках толщиной  $d_{\text{exp}}$ , полученных из монокристаллов методом горячего прессования. Этим же методом, т. е. экструзией, получают ИК-световоды. Исследования проводили на образцах: 1 –  $\text{AgCl}$ ,  $\langle d_{\text{exp}} \rangle = 511,4 \pm 1,3 \text{ }\mu\text{m}$ ; 2 –  $\text{AgCl}_{0,86}\text{Br}_{0,14}$ ,  $\langle d_{\text{exp}} \rangle = 505,0 \pm 2,2 \text{ }\mu\text{m}$ ; 3 –  $\text{AgCl}_{0,60}\text{Br}_{0,40}$ ,  $\langle d_{\text{exp}} \rangle = 527,8 \pm 2,6 \text{ }\mu\text{m}$ ; 4 –  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ ,  $\langle d_{\text{exp}} \rangle = 513,9 \pm 5,9 \text{ }\mu\text{m}$ ; 5 –  $\text{AgCl}_{0,18}\text{Br}_{0,82}$ ,  $\langle d_{\text{exp}} \rangle = 522,6 \pm 1,6 \text{ }\mu\text{m}$ ; 6 –  $\text{AgCl}_{0,16}\text{Br}_{0,84}$ ,  $\langle d_{\text{exp}} \rangle = 525,0 \pm 1,5 \text{ }\mu\text{m}$ ; 7 –  $\text{AgBr}$ ,  $\langle d_{\text{exp}} \rangle = 508,0 \pm 1,7 \text{ }\mu\text{m}$ ; 8 –  $\text{AgBr}$ ,  $\langle d_{\text{exp}} \rangle = 317,0 \pm 1,7 \text{ }\mu\text{m}$ ; 9 –  $\text{AgBr}_{0,985}\text{I}_{0,015}$ ,  $\langle d_{\text{exp}} \rangle = 303 \pm 1,7 \text{ }\mu\text{m}$ ; 10 –  $\text{Ag}_{0,990}\text{Tl}_{0,010}\text{Br}_{0,995}\text{I}_{0,005}$ ,  $\langle d_{\text{exp}} \rangle = 295 \pm 1,7 \text{ }\mu\text{m}$ ; 11 –  $\text{Ag}_{0,970}\text{Tl}_{0,030}\text{Br}_{0,984}\text{I}_{0,016}$ ,  $\langle d_{\text{exp}} \rangle = 377 \pm 1,7 \text{ }\mu\text{m}$ ; 12 –  $\text{Ag}_{0,950}\text{Tl}_{0,050}\text{Br}_{0,973}\text{I}_{0,027}$ ,  $\langle d_{\text{exp}} \rangle = 361 \pm 1,7 \text{ }\mu\text{m}$ ; 13 –  $\text{Ag}_{0,900}\text{Tl}_{0,100}\text{Br}_{0,946}\text{I}_{0,054}$ ,  $\langle d_{\text{exp}} \rangle = 287 \pm 1,7 \text{ }\mu\text{m}$ .

Легирование галогенидсеребряных кристаллов галогенидами одновалентного таллия позволяет еще дальше расширить диапазон пропускания, снизить оптические потери, увеличить прочность материала в поликристаллической форме, а также понизить его фоточувствительность [36].

На рис. 2.39 приведены показатели преломления образцов (1–7), измеренные с помощью интерферометра Майкельсона, собранным Д. С. Врублевским [36]. В качестве источника излучения использовался He-Ne лазер *CVI Melles Griot 25-LHP-121-230* с рабочей длиной волны 632,8 нм.

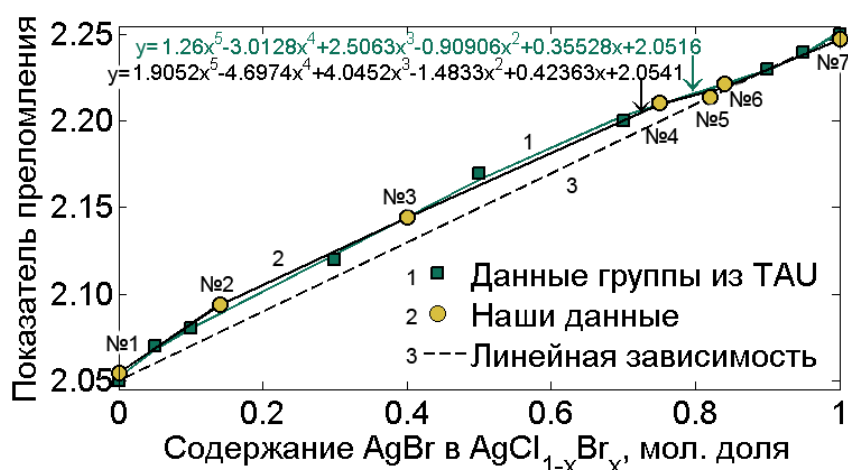


Рис. 2.39. Показатели преломления образцов 1–7 на длине волны 0,632 мкм (круглые отметки) [37], в сравнении с данными других авторов [38] (квадратные отметки)

Для определения диапазона пропускания и показателя преломления  $n$  спектроскопическим методом использовали методику

авторов [39]. Для этого были сняты спектры пропускания в диапазоне от 0,19 до 1,1 мкм при однократном сканировании с шагом 0,05 нм (спектрофотометр Shimadzu UV-1800) и при использовании ИК-Фурье спектрометра (Shimadzu IRPrestige-21) в диапазоне от 1,28 до 41,6 мкм. На рис. 2.40 представлены полученные результаты определения показателей преломления образцов 8–10, а на рис. 2.41 – их спектры пропускания в диапазоне от 0,19 до 41,6 мкм. Область между 1,10 до 1,28 мкм выходит за допустимый диапазон съемки обоих приборов, поэтому на рис. 2.41 она выделена пунктиром.

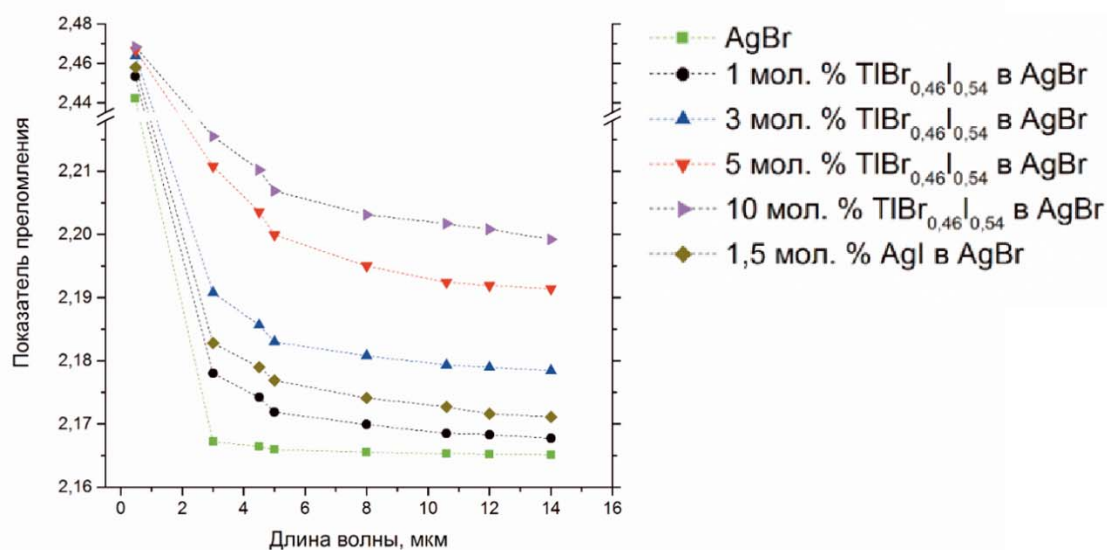


Рис. 2.40. Дисперсия показателя преломления образцов кристаллов 8–13

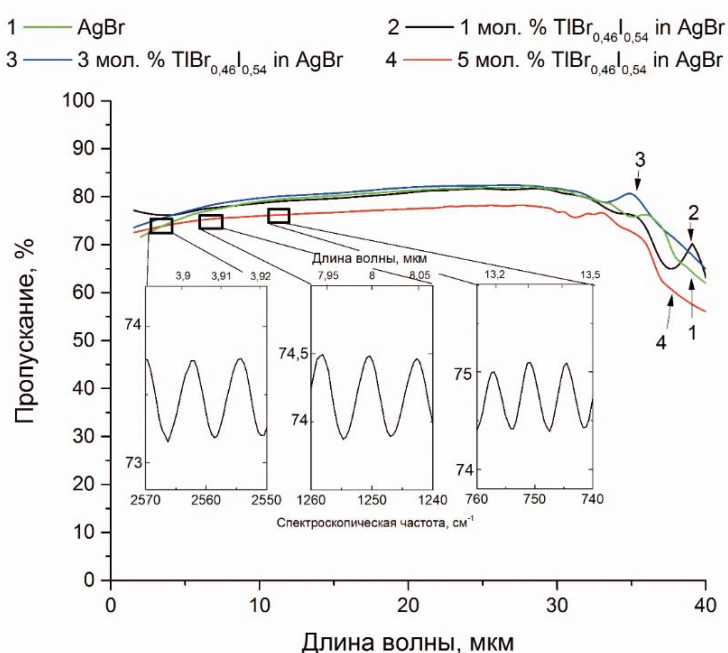


Рис. 2.41. Спектры пропускания образцов кристаллов 8–10 и пример интерференции на длине волны 10,6 мкм, по которой определялся показатель преломления

Практический интерес представляет использование ИК-световодов в спектральных диапазонах 3,0–5,0 и 8,0–14,0 мкм, в том числе на длине волны 10,6 мкм (СО<sub>2</sub> лазер). На рис. 2.41 изображены ИК-спектры для пластин различного состава, а также выделены несколько интерференционных пиков на длине волны 10,6 мкм (вставка на рис. 2.41). Каждому из пиков соответствует отражение от одной из граней образца. При перпендикулярном падении излучения на образец авторы работы [39] предлагают для расчета  $n$  следующую формулу:

$$n + \nu \frac{dn}{d\nu} = \frac{N \cdot 10^4}{2d(\nu_2 - \nu_1)}, \quad (2.41)$$

где  $\nu_1, \nu_2$  – спектроскопические частоты краев рассматриваемого диапазона, см<sup>-1</sup>,  $N$  – количество пиков в выбранном диапазоне спектроскопических частот,  $d$  – толщина образца в месте просвечивания, мкм. Коэффициент  $10^4$  в числителе согласует единицы измерения  $\nu$  и  $d$ . Поскольку на выделенном участке спектра (вставка на рис. 2.41) относительное пропускание (ордината) остается примерно постоянным при изменении волнового числа, то можно пренебречь вторым слагаемым в левой части уравнения (2,41) для десяти пиков, выбранных таким образом, чтобы середина диапазона  $\nu$  соответствовала интересующей длине волны (в данном случае – 10,6 мкм), и рассчитать показатели преломления образцов обеих систем.

Ошибки спектроскопического метода  $\Delta n_{\Delta\nu}$  были рассчитаны по следующему уравнению:

$$\Delta n_{\Delta\nu} = \frac{N \Delta\nu \cdot 10^4}{d[(\nu_1 - \nu_2)^2 - \Delta\nu^2]}, \quad (2.42)$$

где  $\Delta\nu$  – разрешение, см<sup>-1</sup>. При разрешении в 0,5 см<sup>-1</sup> точность определения  $n$  составляет от 99,1 %. Ошибка определения  $n$ , вносимая микрометром –  $\Delta n_{\Delta d}$ , составляет не более 0,3 % в соответствии с уравнением:

$$\Delta n_{\Delta d} = \frac{N |\Delta d| \cdot 10^4}{(d^2 - \Delta d^2) \cdot (\nu_1 - \nu_2)}. \quad (2.43)$$

Видно, что каждая ошибка ( $\Delta n_{\Delta\nu}$  и  $\Delta n_{\Delta d}$ ) была рассмотрена как разница между крайними значениями показателя преломления при максимально неточном определении волновых чисел и толщин образцов.

## ***Задачи на описание и построение диаграмм фазовых равновесий «температура – состав» и проведение расчетов на их основе***

Проблема получения высокочистых кристаллов на основе галогенидов серебра и одновалентного таллия является весьма актуальной. Одним из этапов решения этой проблемы является изучение фазовых диаграмм двух- и трехкомпонентных систем. Естественно, что специалисты в области получения материалов и монокристаллов должны владеть методами анализа этих диаграмм состояния.

В предлагаемых задачах объектами исследования являются двухкомпонентные гетерогенные системы твердое – жидкость, состоящие из галогенидов одновалентных металлов. Задачи предусматривают широкое использование изобарических диаграмм фазовых равновесий и требуют определения числа и вида фаз, их состава, вариантности систем в разных точках и областях диаграммы, расчета чисел молей или масс сосуществующих фаз и отдельных компонентов в каждой фазе. Для некоторых систем требуется выполнить расчет коэффициентов активности компонентов в приближении совершенных растворов и сравнить их результаты с опытными данными.

Диаграммы состояний взяты из методических и научных материалов [40, 41]. Необходимые для расчетов значения мольной теплоты плавления галогенидов металлов можно найти в справочнике [42].

### ***Задача № 1***

Используя изобарическую диаграмму состояния  $T - N_2$  или  $T - \varphi_2$  системы, указанной в табл. 2.12, выполните представленные ниже задания.

1. Охарактеризуйте взаимную растворимость компонентов, составляющих систему, в жидком и твердом состояниях.
2. Опишите влияние на температуру начала кристаллизации и температуру плавления концентрации 2-го компонента в системе.
3. Отметьте особые точки на диаграмме, определите число фаз и их состав, рассчитайте вариантность системы в этих точках.
4. Укажите число фаз и их состав в системе с концентрацией 2-го компонента, равной  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .
5. Схематично изобразите кривые охлаждения для системы с концентрациями 2-го компонента, равными  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Рассчитайте вариантность системы на разных участках кривых охлаждения.

6. Для расплава, содержащего  $m_1$  кг 1-го компонента и  $m_2$  кг 2-го компонента, найдите температуру начала и конца кристаллизации. Рассчитайте массы равновесных фаз в этой системе при температуре  $T_2$ .

### **Задача № 2**

На рис. 2.42–2.52 приведены изобарические диаграммы состояния двухкомпонентных систем.

1. Проанализируйте изобарическую диаграмму состояния  $T - N_2$  системы, указанной в табл. 2.13. Охарактеризуйте взаимную растворимость компонентов в жидком и твердом состоянии, ее зависимость от  $N_2$ . Опишите отдельные области на этой диаграмме (сколько фаз, какие), линии (название, какую зависимость выражают) и характерные точки.

2. Проследите за изменением состояния системы с  $N_2 = a$  и  $N_2 = b$  от  $T_1$  до  $T_2$ . Какие фазы находятся в равновесии, какова вариантность при  $T = T_1$ ? Как изменится число фаз, их состав и вариантности системы при изменении температуры до  $T_2$ ?

3. Определите, сколько фаз имеет система с  $N_2 = d$ , при  $T = T_2$ . При какой температуре начинается ее плавление? Каков состав первых капель жидкости? При какой температуре система расплавится полностью?

4. Рассчитайте массы фаз, находящихся в равновесии в системе с  $N_2 = a$  при  $T = T_3$ , при общей массе системы 1 кг. Рассчитайте также массу 2-го компонента в каждой фазе.

### **Задача № 3**

Используя изобарическую диаграмму состояния  $T - N_2$  или  $T - \varphi_2$  (рис. 2.42–2.52) двухкомпонентной системы, указанной в табл. 2.14, выполните представленные ниже задания.

1. Охарактеризуйте взаимную растворимость компонентов в твердом и жидком состояниях.

2. Укажите, какую зависимость выражают линии диаграммы. Как они называются?

3. Опишите состояние системы в различных областях и характерных точках диаграммы.

4. Схематично изобразите кривые охлаждения расплавов с концентрациями 2-го компонента, равными  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (табл. 2.14, вид концентрационной шкалы указан на соответствующей диаграмме). Рассчитайте вариантность системы на разных участках этих кривых.

5. Рассчитайте массу жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесной системе с массой  $m$  кг и концентрацией 2-го компонента, равной  $b$  при температуре  $T$ . Рассчитайте также массу 2-го компонента в каждой фазе.

6. Определите, сколько и какого компонента надо добавить к системе, указанной в пункте 5, чтобы получить расплав, кристаллизующийся при минимальной температуре.

#### ***Задача № 4***

Используя данные о температурах начала кристаллизации расплавов разного состава в системах, диаграммы  $T - N_2$  которых даны на рис. 2.42 или рис. 2.51, выполните представленные ниже задания.

1. Рассчитайте коэффициент активности одного из компонентов в расплавах с  $N_2$ , равными  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  (табл. 2.15).

2. Изобразите зависимость  $\gamma_k^{\text{ж}}(N_k^{\text{ж}})$  графически.

3. Для заданных значений  $N_2$  рассчитайте температуру начала кристаллизации компонента из расплавов в предположении, что жидкая фаза представляет собой совершенный раствор. Используя полученные значения, вычислите понижение температуры кристаллизации компонента из заданных расплавов  $\Delta T_{\text{кр}}$  и сравните их с опытными значениями, определив последние по диаграмме.

#### ***Задача № 5***

По диаграммам состояния  $T - N_2$  (рис. 2.42 и рис. 2.51) выполните представленные ниже задание.

1. Определите состав расплавов (концентрации компонентов в них), кристаллизующихся при заданных температурах  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  (табл. 2.16).

2. Используя эти данные, рассчитайте коэффициент активности одного из компонентов в расплавах.

3. Для указанных расплавов определите по диаграмме опытные значения понижения температуры кристаллизации компонента, кото-

рый присутствует в твердой и жидкой фазах. Рассчитайте эти же значения теоретически в предположении, что раствор идеальный разбавленный.

### **Задача № 6**

Используя данные о температурах кристаллизации расплавов разного состава в системах, изобарические диаграммы которых приведены на рис. 2.42–2.52, выполните представленные ниже задания.

1. Рассчитайте отношение коэффициентов активностей  $\frac{\gamma_k^{\text{ж}}}{\gamma_k^{\text{тв}}}$  одного из компонентов в жидкой и твердой фазах (вид системы и вид компонента указаны в табл. 2.17) в интервале  $N_k$  от 0 до 1 с шагом 0,1.

2. Исходя из интегральной формы закона смещения фазового равновесия при постоянном давлении

$$\ln \frac{N_k^{\text{ж}} \cdot \gamma_k^{\text{ж}}}{N_k^{\text{тв}} \cdot \gamma_k^{\text{тв}}} = - \frac{\Delta h_k^{o \text{ ж}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_k^o} \right), \quad (2.44)$$

получите уравнение кривых ликвидуса и солидуса в форме  $N_2^{\text{ж}}(T)$  и  $N_2^{\text{тв}}(T)$ .

3. Рассчитайте по полученным уравнениям зависимости  $N_2^{\text{ж}}(T)$  и  $N_2^{\text{тв}}(T)$ , допустив, что жидкая и твердая фазы являются совершенными растворами (значение температур взять из соответствующих диаграмм).

4. Изобразите полученные зависимости в виде графиков  $T - N_k^{\text{ж}}$ ,  $T - N_k^{\text{тв}}$  и сравните их с реальными.

### **Задача № 7**

Используя диаграмму состояния двухкомпонентной системы (табл. 2.18 и рис. 2.42–2.45), рассчитайте графически теплоту плавления компонента, указанного в табл. 2.18, предполагая раствор совершенным.



### *Исходные данные для решения задач*

Таблица 2.12

Значения концентраций 2-го компонента, температур  
и масс компонентов для решения задачи № 1

№ п/п	Система	a, %	b, %	c, %	T <sub>1</sub> , °C	T <sub>2</sub> , °C	m <sub>1</sub> , кг	m <sub>2</sub> , кг
1	KCl – AgCl	10,0	40	70	650	400	1,0	1,30
2	NaCl – AgCl	10,0	40	80	900	600	0,5	0,82
3	KCl – TlCl	10,0	30	60	650	550	0,3	1,50
4	AgCl – AgBr	55,0	70	97	500	415	0,5	0,61
5	TlCl – TlBr	10,0	60	25	440	425	1,0	1,50
6	TlBr – TlI	25,0	50	90	450	430	0,2	1,80
7	AgCl – AgI	25,0	50	75	400	275	0,4	0,22
8	AgBr – AgI	12,5	25	70	350	450	1,0	2,90
9	LiCl – AgCl	10,0	30	70	600	460	0,5	3,90
10	AgCl – TlCl	20,0	50	70	450	300	2,0	0,84
11	LiCl – NaCl	20,0	50	70	700	600	1,0	1,40
12	KCl – AgCl	20,0	50	90	700	350	0,5	8,70
13	TlBr – TlI	15,0	40	90	450	435	1,0	0,18
14	AgCl – AgI	20,0	40	75	400	225	0,3	0,33
15	AgBr – AgI	10,0	25	75	400	300	0,5	0,21
16	LiCl – AgCl	5,0	40	80	550	475	2,0	4,50
17	AgCl – TlCl	10,0	50	80	350	175	1,0	6,70
18	LiCl – NaCl	10,0	60	75	700	625	0,5	1,00

Таблица 2.13

Значения концентраций 2-го компонента и температур системы  
для решения задачи № 2

№ п/п	Система	a, %	b, %	d, %	T <sub>1</sub> , °C	T <sub>2</sub> , °C	T <sub>3</sub> , °C
1	AgCl – AgI	5,0	75	25	500	200	375
2	AgCl – AgI	75,0	40	60	475	175	350
3	AgCl – AgI	25,0	55	80	400	200	325
4	AgCl – AgI	37,5	90	75	550	175	175
5	AgBr – AgI	10,0	50	25	450	200	400
6	AgBr – AgI	12,5	60	75	475	300	380
7	AgBr – AgI	50,0	75	40	500	250	200
8	AgBr – AgI	70,0	15	50	475	200	450
9	LiCl – AgCl	10,0	40	30	625	450	575
10	LiCl – AgCl	30,0	80	10	600	425	500
11	LiCl – AgCl	40,0	10	70	625	425	525
12	LiCl – AgCl	20,0	60	80	600	425	425
13	AgCl – TlCl	10,0	40	55	500	150	300
14	AgCl – TlCl	20,0	50	80	500	150	250
15	AgCl – TlCl	80,0	30	40	500	150	300
16	AgCl – TlCl	50,0	90	20	500	150	225

Таблица 2.14

Значение концентраций 2-го компонента, температуры  
и массы системы для решения задачи № 3

№ п/п	Система	a, %	b, %	c, %	T, °C	m, кг
1	AgCl – AgBr	0	10	90	445	1,0
2	AgCl – AgBr	20	50	100	420	0,5
3	AgCl – AgBr	30	90	75	415	0,2
4	AgCl – AgBr	10	40	75	425	2,0
5	TlCl – TlBr	10	60	30	425	1,5
6	TlCl – TlBr	20	80	100	437	2,0
7	TlCl – TlBr	0	70	90	430	0,5
8	TlCl – TlBr	30	50	100	423	1,0
9	TlBr – TlI	0	15	80	435	0,2
10	TlBr – TlI	10	30	58	423	0,5
11	TlBr – TlI	20	80	100	420	1,5
12	TlBr – TlI	58	25	80	425	2,0
13	LiCl – NaCl	0	50	90	600	0,5
14	LiCl – NaCl	10	60	100	625	1,0
15	LiCl – NaCl	25	10	80	575	1,5
16	LiCl – NaCl	40	70	100	675	0,5

Таблица 2.15

Значения мольных долей 2-го компонента для решения задачи № 4

№ п/п	Система	a	b	c	d
1	KCl – AgCl	0,75	0,80	0,85	0,90
2	KCl – AgCl	0,10	0,25	0,40	0,55
3	KCl – AgCl	0,15	0,30	0,50	0,60
4	AgCl – TlCl	0,10	0,20	0,30	0,35
5	AgCl – TlCl	0,65	0,75	0,85	0,95
6	AgCl – TlCl	0,60	0,70	0,80	0,90
7	AgCl – TlCl	0,05	0,15	0,25	0,35

Таблица 2.16

Значения температур, °C, для решения задачи № 5

№ п/п	Система	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
1	KCl – AgCl	700	600	500
2	KCl – AgCl	500	400	–
3	KCl – AgCl	650	550	475
4	AgCl – TlCl	400	300	–
5	AgCl – TlCl	375	280	–
6	KCl – AgCl	–	550	350
7	AgCl – TlCl	–	350	300

Таблица 2.17

Вид систем и вид компонентов для решения задачи № 6

№ п/п	Система	Компонент	№ п/п	Система	Компонент
1	NaCl – AgCl	AgCl	8	NaCl – AgCl	NaCl
2	KCl – TlCl	TlCl	9	AgCl – AgBr	AgBr
3	AgBr – AgI	AgI	10	TlCl – TlBr	TlBr
4	LiCl – NaCl	NaCl	11	TlBr – TlI	TlI
5	LiCl – NaCl	LiCl	12	AgCl – AgBr	AgCl
6	AgBr – AgI	AgBr	13	TlCl – TlBr	TlCl
7	KCl – TlCl	KCl	14	TlBr – TlI	TlI

Таблица 2.18

Вид систем и вид компонентов для решения задачи № 7

№ п/п	Система	Компонент
1	KCl – AgCl	AgCl
2	KCl – AgCl	KCl
3	NaCl – AgCl	AgCl
4	NaCl – AgCl	NaCl
5	KCl – TlCl	TlCl
6	KCl – TlCl	KCl
7	AgCl – TlCl	AgCl
8	AgCl – TlCl	TlCl

**Изобарические диаграммы состояния  $T, ^\circ\text{C} - N_2, \%$  (мол. %) или  $T, ^\circ\text{C} - \varphi_2, \%$  (мас. %) двухкомпонентных систем (галогенидов металлов)**

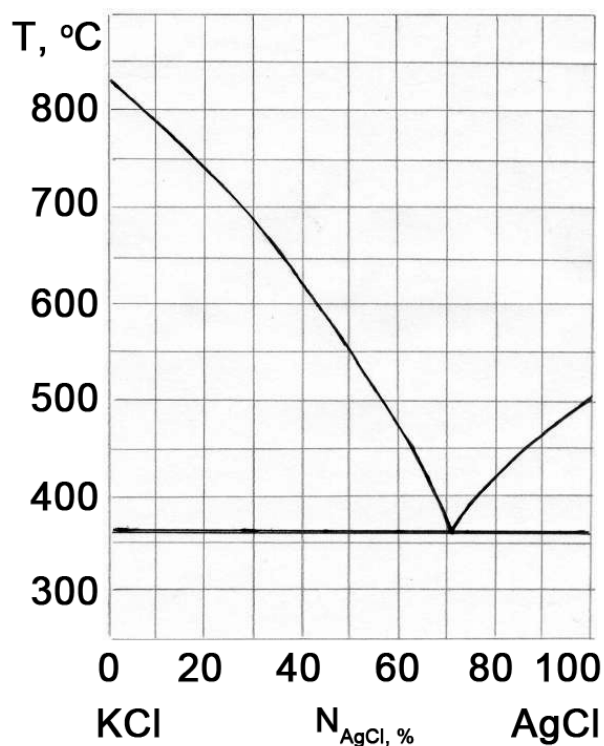


Рис. 2.42. Система KCl – AgCl

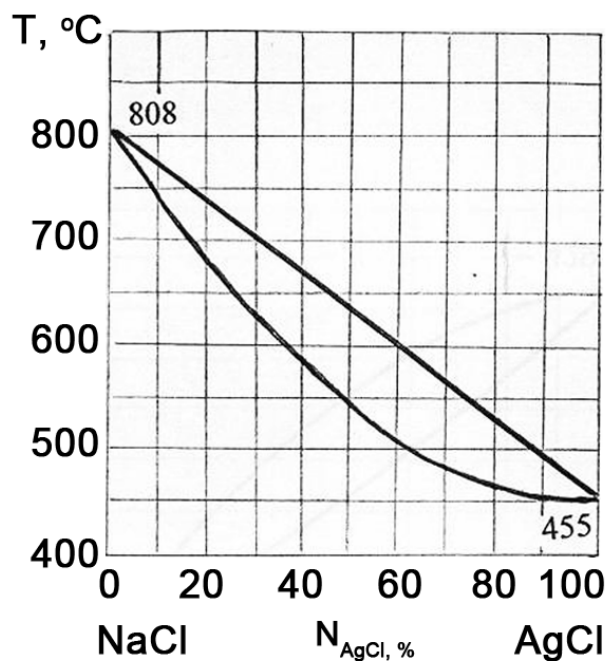


Рис. 2.43. Система NaCl – AgCl

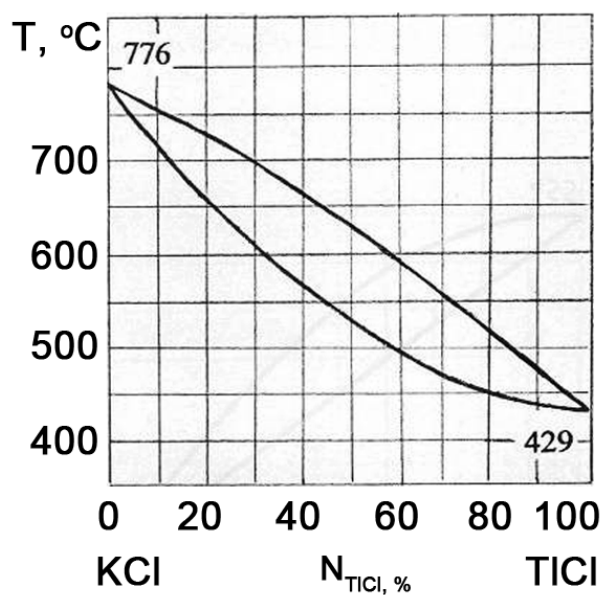


Рис. 2.44. Система KCl – TlCl

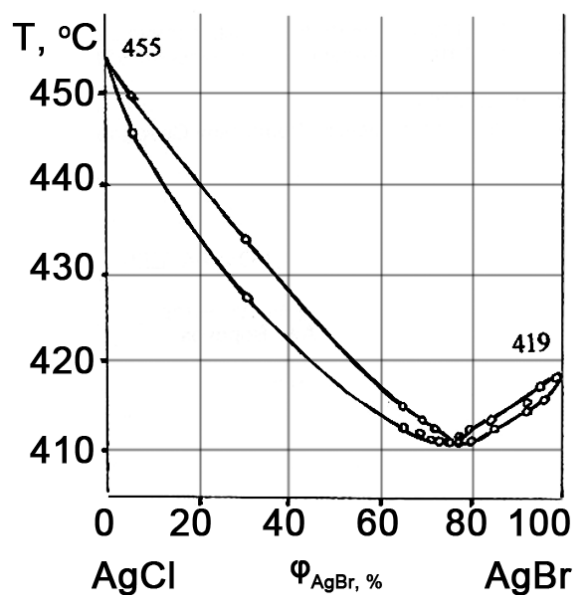


Рис. 2.45. Система AgCl – AgBr

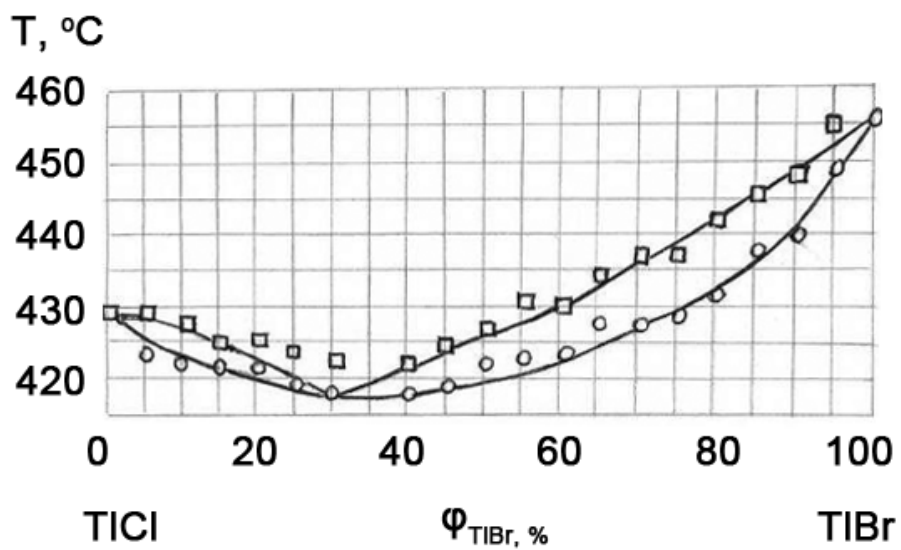


Рис. 2.46. Система TlCl – TlBr

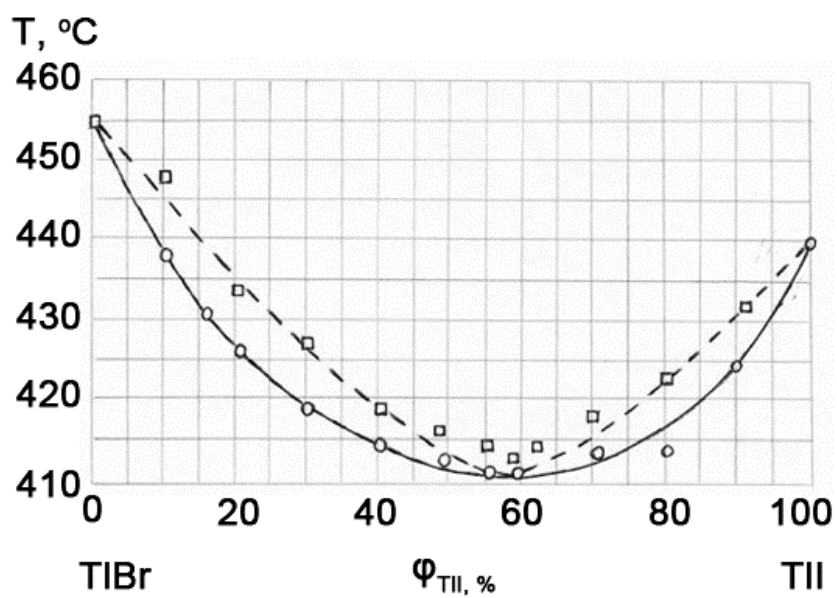


Рис. 2.47. Система TlBr – TlI

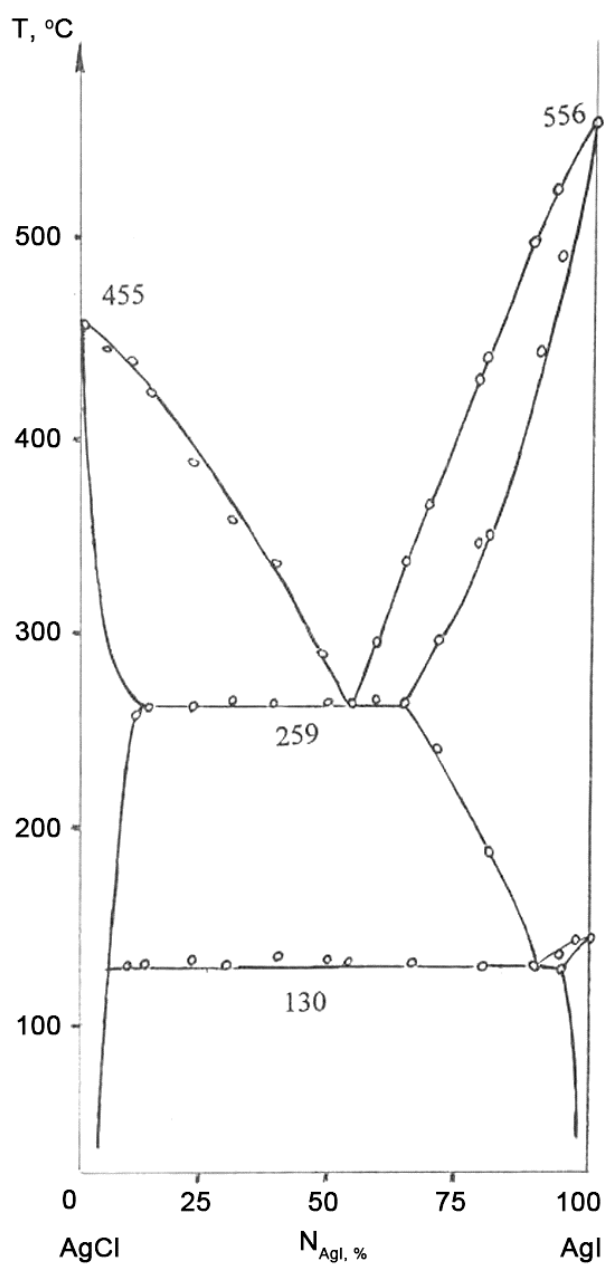


Рис. 2.48. Система AgCl – AgI

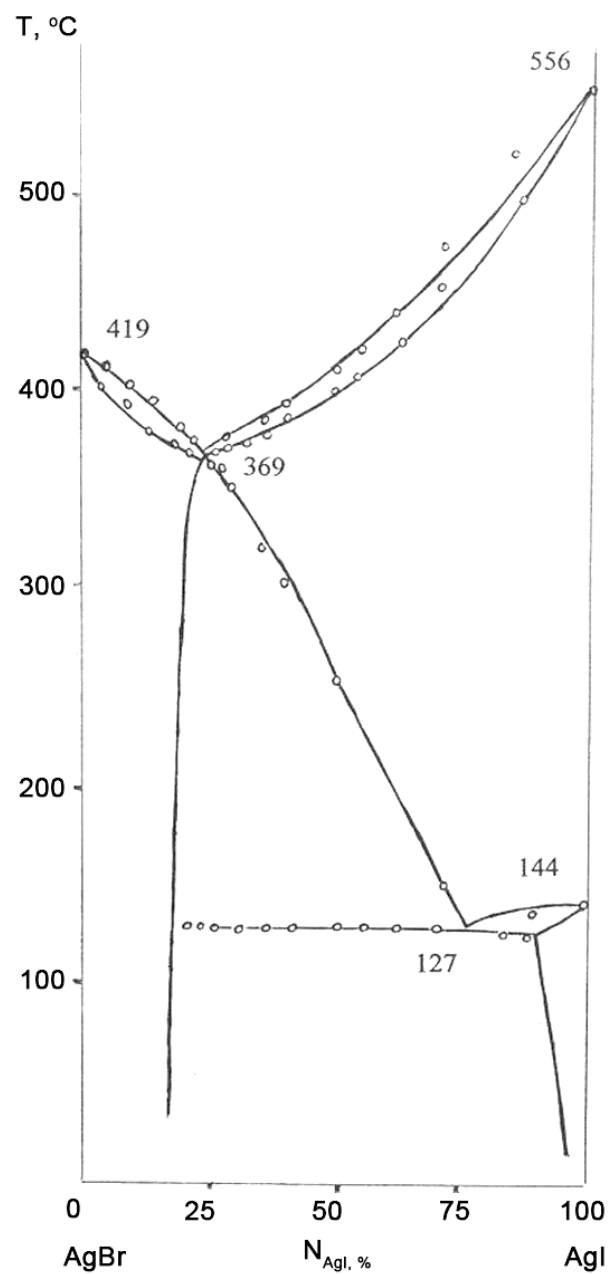


Рис. 2.49. Система AgBr – AgI

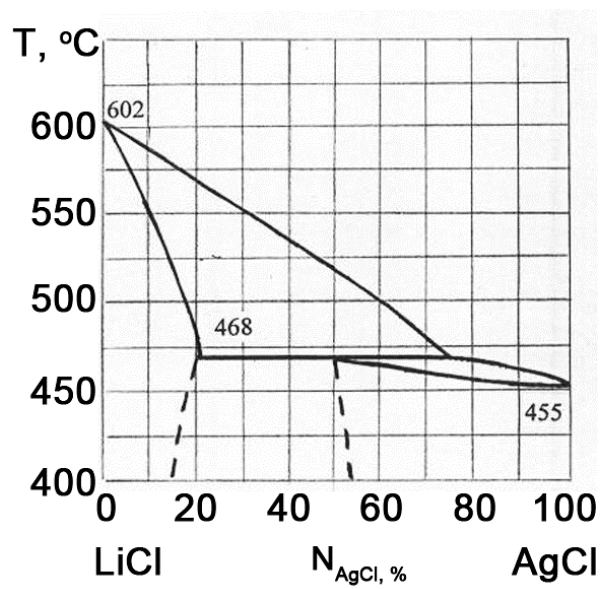


Рис. 2.50. Система LiCl – AgCl

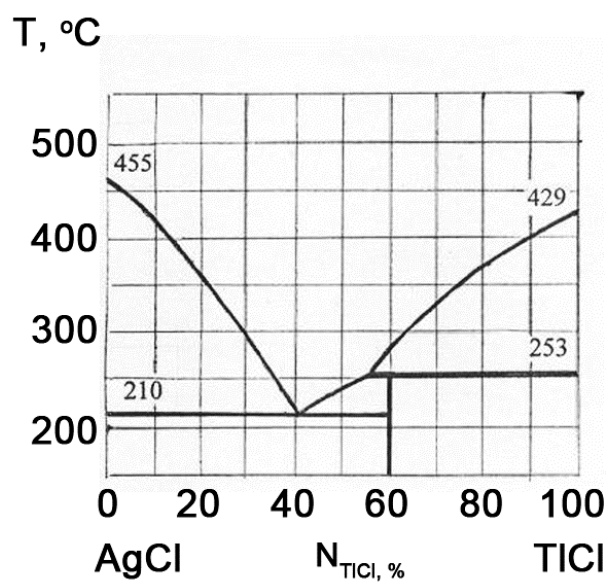


Рис. 2.51. Система AgCl – TlCl

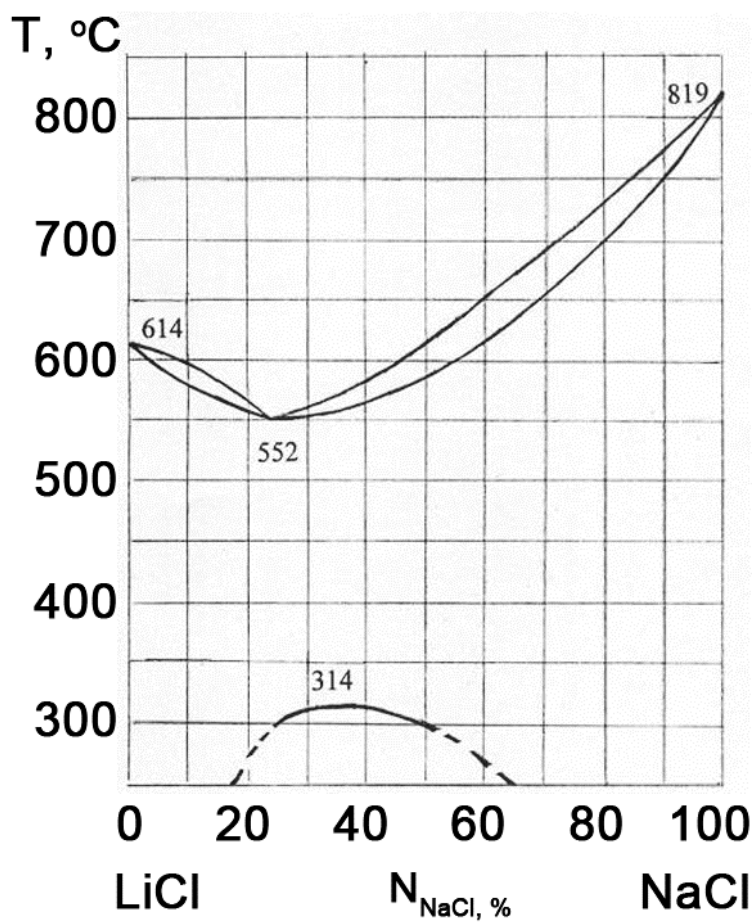


Рис. 2.52. Система LiCl – NaCl



## Резюме

Для среднего спектрального диапазона спектра (2,0–50 мкм), где кварцевые световоды непрозрачны, разрабатываются два типа волокон – на основе халькогенидных, а также фторцирконатных (флюоридных) стекол и на основе кристаллов галогенидов серебра и одновалентного таллия (КРС-5). Для практического применения стеклянные волокна имеют приемлемые оптические потери в диапазоне от 2,0 до 7,0 мкм. Поликристаллические световоды на основе кристаллов КРС-5 разрушаются вследствие рекристаллизации зерен, поэтому наилучшими свойствами обладают ИК-световоды, получаемые из разработанных проф. Л. В. Жуковой и ее научным коллективом на базе Уральского федерального университета из модифицированных кристаллов галогенидов серебра, прозрачных без окон поглощения в диапазоне от 0,4 до 45,0 мкм в зависимости от состава. Изучены диаграммы этих систем  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{AgI} - \text{TlBr} - \text{TlI}$ .

На рис. 2.53 и 2.54 приведены диаграммы системы  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$  в одной трехмерной координационной сетке с диаграммами индивидуальных иодида таллия и бромида серебра. Данный вид, на наш взгляд, является самым показательным. Бромид серебра при температуре ниже 259 °С находится в кубической модификации типа NaCl и претерпевает полиморфное превращение, приобретая при температуре выше 259 °С ромбическую модификацию, плавящуюся при 419 °С [43]. Согласно диаграмме состояния системы  $\text{Tl} - \text{I}$  [44] существует низкотемпературная ромбическая модификация  $\alpha\text{-TlI}$ , которая при температуре выше 178 °С переходит в  $\beta\text{-TlI}$  кубической сингонии, структурный тип CsCl.

Опираясь на фазовые диаграммы, методом Бриджмена на базе Уральского федерального университета выращивают кристаллы вышеуказанных составов, что подтверждает правомочность использования диаграмм.

Таким образом разработан новый класс галогенид серебряных кристаллов в том числе легированные галогенидами одновалентного таллия, прозрачных в широком спектральном диапазоне, негигроскопичных, не обладающих эффектом спайности, из которых изготавливают различные структуры, фотонно-кристаллические световоды для диапазона 2,0–25,0 мкм и далее.

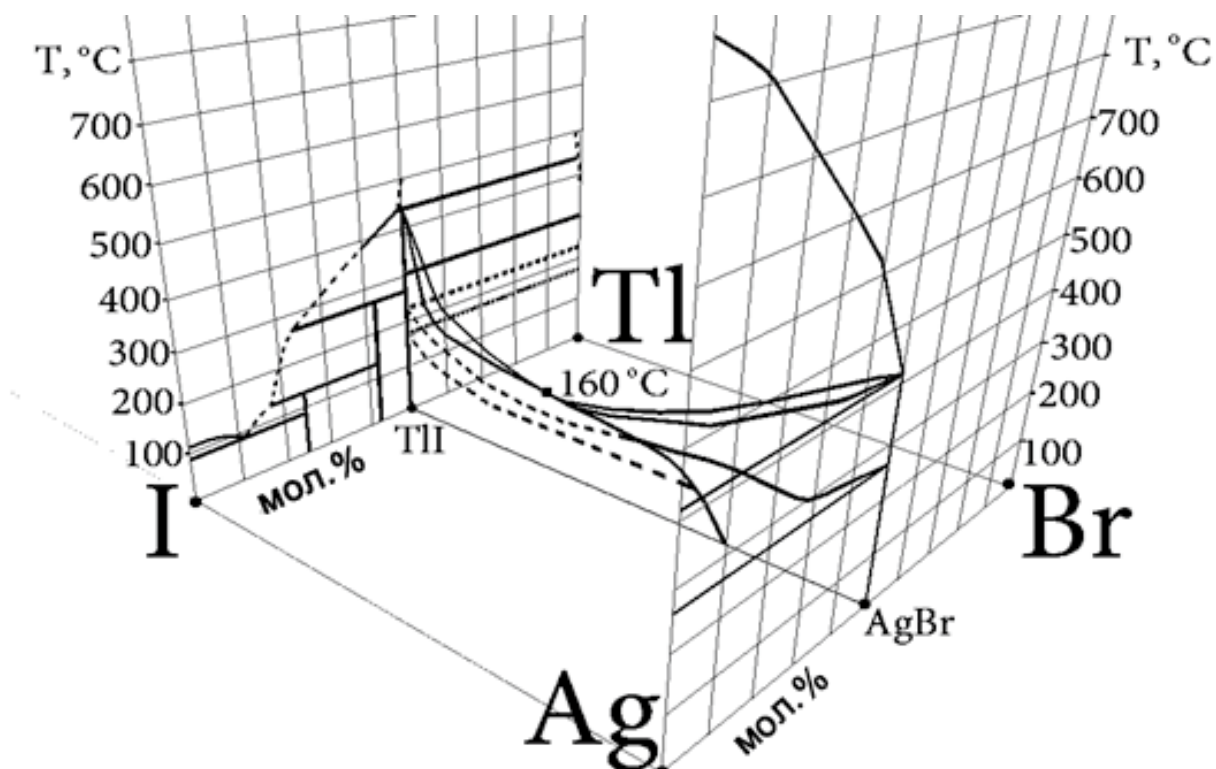


Рис. 2.53. Фазовая диаграмма AgBr – TlI  
совместно с диаграммами Ag – Br и Tl – I

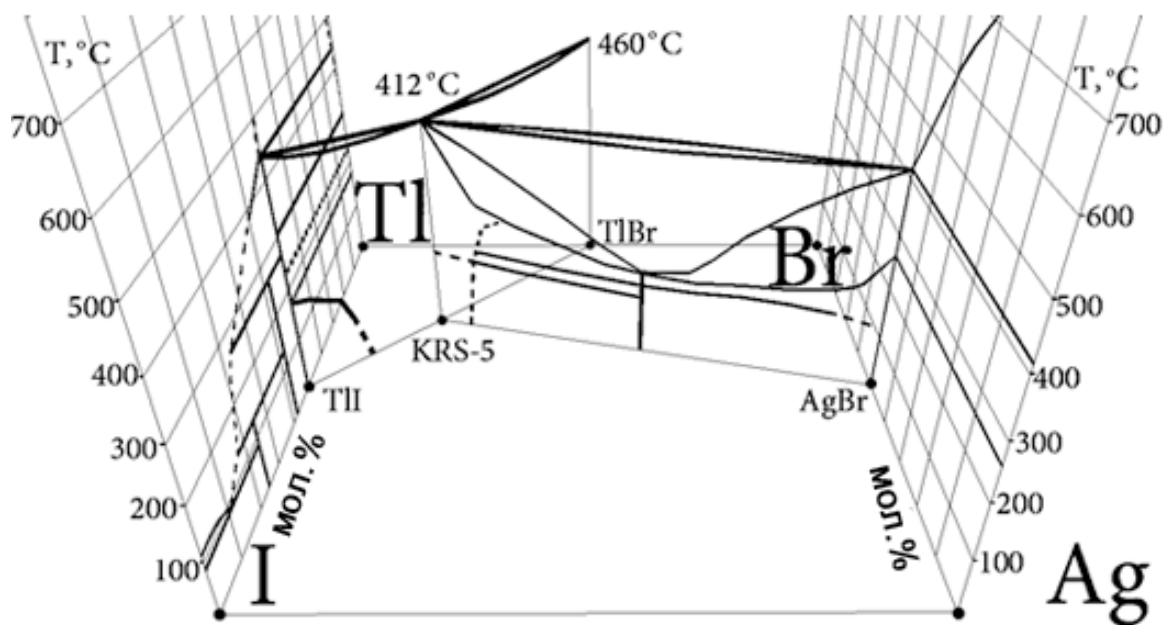


Рис. 2.54. Фазовая диаграмма AgBr – (TlBr<sub>0,46</sub>I<sub>0,54</sub>)  
совместно с диаграммами TlBr – TlI (KRS-5), Tl – I, and Ag – Br

### ***Библиографический список***

1. Оптические материалы для инфракрасной техники: справочное издание / Е. М. Воронкова [и др.]. — М.: Наука, 1965. — 335 с.
2. Дрексгейдж М. Г. Инфракрасные волоконные световоды / М. Г. Дрексгейдж, К. Т. Мойнихэн // В мире науки. — 1989. — № 44. — С. 56–62.
3. Иванов Г. А. Технология производства и свойства кварцевых оптических волокон: учеб. пособие / Г. А. Иванов, В. П. Первадчук. — Пермь : Издательство национального исследовательского политехнического университета, 2011. — 171 с.
4. Оценка минимальных оптических потерь в халькогенидных стеклах / Е. М. Дианов [и др.] // Квантовая электроника. — 1982. — Т. 9. № 4. — С. 798–800.
5. Lines M. E. Scattering losses in optic fiber materials. II. Numerical estimates / M. E. Lines // J. Appl. Phys. — 1984. — Vol. 55. — № 11. — P. 4058.
6. Виноградова Г. З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах / Г. З. Виноградова. — М.: Наука, 1984. — 174 с.
7. Кацуяма Т. Инфракрасные волоконные световоды / Т. Кацуяма, Х. Мацумура. — М.: Мир, 1992. — 272 с.
8. Поступление водорода в расплав селена из стенок кварцевого контейнера / В. Г. Борисевич [и др.] // Высокоочищенные вещества. — 1991. — № 3. — С. 82.
9. Получение высокочистых халькогенидных стекол систем Ge – Sb – S(Se) – I / А. П. Вельмузов [и др.] // Тез. докл. XIV конференции «Высокоочищенные вещества и материалы: получение, анализ, применение». — 2011. — С. 21–22.
10. Получение и исследование высокочистых стекол на основе селенида и теллурида германия / В. С. Ширяев [и др.] // Тез. докл. XIV конференции «Высокоочищенные вещества и материалы: получение, анализ, применение». — 2011. — С. 26.
11. Применение модели ассоциированных растворов для анализа термодинамических и калориметрических данных в системе Ge – S – I / А. Д. Плехович [и др.] // Тез. докл. XIV конференции «Высокоочищенные вещества и материалы: получение, анализ, применение». — 2011. — С. 139

12. Способ получения особо чистых тугоплавких халькогенидных стекол / М. Ф. Чурбанов [и др.] // Патент РФ №2467962. Заявл. 28.04.2011. Оpubл. 28.04.2011. Бюл. № 33.
13. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы / Г. Роусон. — М.: Мир, 1970. — 312 с.
14. Федоров П. П. Критерии образования фторидных стекол / П. П. Федоров // Неорганические Материалы. — 1997. — Т. 33. № 12. — С. 1415–1424.
15. Синтез новых наноструктурированных кристаллов  $\text{AgBr} - \text{Tl}$ ,  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , в том числе легированных  $\text{Tl}$  / А. С. Корсаков [и др.] // Цветные металлы. — 2010. — № 1. — С. 69–72.
16. Термодинамическое исследование кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{Tl}$  и получение ИК-световодов нанокристаллической структуры на их основе / А. С. Корсаков [и др.] // Цветные металлы. — 2013. — № 4. — С. 62–66.
17. Исследование фазовых равновесий и моделирование структуры системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  / А. С. Корсаков [и др.] // Цветные металлы. — 2014. — № 8. — С. 50–54.
18. Корсаков А. С. Кристаллы для ИК-волоконной оптики. Физико-химические основы получения твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I) для ИК-волоконной оптики / А. С. Корсаков, Л. В. Жукова. — LAP Lambert academic publishing, 2011. — 146 с.
19. Photonic crystalline IR fibers for the spectral range of 2,0 – 40,0  $\mu\text{m}$  / L. V. Zhukova [et al.] // Applied Optics. — 2012. — Vol. 51, Issue 13. — P. 2414–2418.
20. Кристаллы для ИК-техники  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$  и  $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y}$  и световоды на их основе / Л. В. Жукова [и др.] // Неорганические материалы. — 2008. — Т. 44. № 12. — С. 1516–1521.
21. Жукова Л. В. Растворимость  $\text{TlBr}$ ,  $\text{TlI}$  и их твердых растворов в воде / Л. В. Жукова, Г. А. Китаев, Ф. Н. Козлов // Журнал физической химии. — 1978. — Т. 52. № 7. — С. 1692–1695.
22. Китаев Г. А. Растворимость галогенидов таллия (I) и их твердых изоморфных смесей в полярных растворителях / Г. А. Китаев, Л. В. Жукова, Ф. Н. Козлов // Журнал физической химии. — 1980. — Т. 54. № 88. — С. 2032–2036.
23. Жукова Л. В. Растворимость галогенидов таллия (I) в воде и неводных растворителях / Л. В. Жукова, Г. А. Китаев, Ф. Н. Козлов. — В справочнике Кумок В. Н., Кулешова О. М., Каробан Л. А. Производство растворимости. — Новосибирск : Наука, 1983. — С. 191.

24. Козлов Ф. Н. Растворимость и кристаллизация галогенидов таллия (I) из водных растворов / Ф. Н. Козлов, Г. А. Китаев, Л. В. Жукова // Журнал неорганической химии. — 1983. — Т. 28, В. № 2. — С. 482–486.
25. Термодинамические функции процессов растворения галогенидов одновалентного таллия и серебра в воде и галогенводородных кислотах / А. С. Корсаков [и др.] // Бутлеровские сообщения. — 2014. — Т. 37. № 3. — С. 27–36.
26. Жукова Л. В. Базовый способ в производстве оптических материалов / Л. В. Жукова, Г. А. Китаев, В. В. Жуков // Высокочистые вещества и материалы для ИК-оптики. — Нижний Новгород. — 1997. — С. 66–68.
27. Жукова Л. В., Жуков В. В., Китаев Г. А. Способ получения высокочистых веществ // Патент РФ № 2160795. Заявл. 07.07.1999. Опубл. 20.12.2000. Бюл. № 33.
28. Зломанов В. П. Фазовые равновесия. Химия дефектов в кристалле: учебное пособие / В. П. Зломанов. — М.: МГУ, 2011. — 114 с.
29. Жукова Л. В. Инфракрасные кристаллы. Теория и практика: учебник / Л. В. Жукова, А. С. Корсаков, Д. Д. Салимгареев. — Екатеринбург : УМЦ УПИ. — 2015. — 215 с.
30. Гребнева А. А. Гидрохимический синтез твердых растворов  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$  / А. А. Гребнева, Н. К. Булатов, Л. В. Жукова // Неорганические материалы. — 2010. — Т. 46. № 6. — С 751–756.
31. Булатов Н. К. Применение модели регулярных растворов для описания расчета равновесия кристаллы-расплав в системе  $\text{AgCl-AgBr}$  / Н. К. Булатов, А. А. Гребнева, Л. В. Жукова // Расплавы. — 2009. — № 6. — С. 86–93.
32. Гребнева А. А. Гидрохимический синтез твердых растворов  $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}_{(T)}$  / А. А. Гребнева, Н. К. Булатов, Л. В. Жукова. — LaV LAMBERT Academic published, 2013. — 175 с.
33. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Креггер. — М.: Мир, 1969. — 654с.
34. Расчет диаграмм состояния с применением модели квазиидеальных растворов / под ред. А. А. Майера. — М.: Металлургия, 1988. — 86 с.
35. Жукова Л. В. Новые инфракрасные материалы: кристаллы и световоды / Л. В. Жукова, А. С. Корсаков, Д. С. Врублевский. Екатеринбург : Изд. Уральского университета. — 2014. — 256 с.

36. Термоаналитическое исследование систем  $\text{AgCl} - \text{AgI}$  и  $\text{AgBr} - \text{AgI}$  / В. В. Грознецкий [и др.] // Журнал неорганической химии. — 1988. — Т. 33. № 3. — С. 711–713.
37. Korsakov A. S. Investigating the optical properties of polycrystalline  $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) and  $\text{Ag}_{0.95}\text{Tl}_{0.05}\text{Br}_{0.95}\text{I}_{0.05}$  for IR engineering / A. S. Korsakov [et. al.] // Applied Optics. — 2015. — Vol. 54. — P. 8004–8009.
38. Bunimovich D. Dielectric properties of silver halide and potassium halide crystals / D. Bunimovich, A. Katzir // Applied Optics. — 1993. — Vol. 32. — P. 2045–2048.
39. Rogers J. R. Conversion of group refractive index to phase refractive index / J. R. Rogers, M. D. Hopler // Optical Society of America. — 1988. — Vol. 5. — P. 1595–1600.
40. Термодинамическое исследование систем  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgBr} - \text{AgI}$ ,  $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI}$ : методические указания к практическим занятиям / Л.В. Жукова [и др.]. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003. — 28 с.
41. Пономарева А. М. Фазовые равновесия в бинарных и тройных системах: Методические указания к практическим занятиям по физической химии / А. М. Пономарева. — Ленинград : Изд. Ленинградского технологического института им. Ленсовета, 1978. — 41 с.
42. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского и О. Н. Григорьева. — М.: Химия, 1964. — 1070 с., Т. 1.
43. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 5: Триптофан-Ятрохимия / Под ред. Н. С. Зефирова. — М.: Большая Российская энцикл., 1998. — 782 с.
44. Cubicciotti D. The thallium-iodine phase diagram / D. Cubicciotti // Journal of the Less Common Metals. — Vol. 24, Issue 2. — P. 201–209.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИК-СВЕТОВОДОВ

#### 3.1. Введение в моделирование

В целях сокращения материальных и временных затрат при производстве оптических волокон удобно использовать компьютерное моделирование поля моды. Это помогает не только уменьшить расходы, связанные с эксплуатацией дорогостоящего оборудования при реализации дорогой технологии получения волокон и со стоимостью самого материала (кристалла), но и визуализировать распределение интенсивности излучения по структуре самого световода, построить поле его мод, определить режим работы волокна, проанализировать дисперсионные характеристики, т. е. сделать вывод о пригодности такого волокна еще до того, как началось его производство.

С тех пор как в 1995 г. появились сообщения о первом фотонно-кристаллическом волокне (PCF) с твердой сердцевиной, стали появляться предложения о вариации не только самой вставочной структуры и материалах сердцевины, но и оболочки с фотонными запрещенными зонами, а также начал разрабатываться ряд аналитических методов для описания световодов. Надо отметить, что различные методы анализа для структур различной сложности отличаются, кроме прочего, представлениями о том, что именно считать оболочкой и какие моды будут учитываться при анализе волокна. Первое связано с тем, что сами аналитические методы, как уже было сказано, затрагивают те структуры, которые сейчас можно назвать PCF со структурой двумерного фотонного кристалла, т. е. с показателем преломления, периодически изменяющимся в двух измерениях. Это связано с наличием фотонных запрещенных зон, формируемых вставочной структурой такого световода. Вставки (жилы) могут быть как кварцевыми, так и воздушными, как и сама сердцевина волокна. Сегодня термин PCF применяют и к световодам, имеющим одномерную структуру, т. е. показатель преломления варьируется лишь в одном измерении. Это многослойные световоды, ярким примером которых является так называемый брэгговский световод (см. гл. 1.3).

Если перейти от хорошо изученных кварцевых световодов (0,2–2,0 мкм) к кристаллическим световодам (2,0–45,0 мкм) на основе

новых разработанных в Уральском федеральном университете твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I), то диапазон возможных структур резко сокращается, т. е. технологически сложно получить световод с большим количеством вставок или слоев. Таким образом, в качестве простейших PCF волокон можно рассматривать двухслойное волокно (одномерная структура фотонного кристалла) и волокно с одним рядом вставок иного состава (двумерная структура).

Среди самих методов моделирования можно выделить метод супер-ячеек, многополюсной метод, метод источник-модель и некоторые другие. Данная работа посвящена источниковой модели, или Source-model technique package, разработанной представителями технологического института Израиля А. Хохманом и И. Левиатаном [1].

Метод основан на строгой полноволновой частотной области Source-model technique (SMT), позволяет эффективно определять комплексные постоянные распространения и тип поверхностно-плазмонных модальных полей. В основе метода лежит метод конечных разностей во временной области (англ. Finite difference time domain, FDTD).

### 3.2. FDTD

Метод конечных разностей во временной области (англ. Finite difference time domain, FDTD) – один из наиболее популярных методов численной электродинамики, основанный на дискретизации уравнений Максвелла, записанных в дифференциальной форме. FDTD приобрел популярность в численной электродинамике (СЕМ) за последнее десятилетие из-за его относительной простоты математической формулировки и высокой эффективности применения. FDTD относится к общему классу сеточных методов решения дифференциальных уравнений. Базовый алгоритм метода был впервые предложен Кейном Йи (Калифорнийский университет) в 1966 г. в статье «Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media» журнала «IEEE Transactions on Antennas and Propagation» [2]. Однако название «Finite-difference time-domain» и аббревиатура FDTD были даны методу Алленом Тафловом (Северо-западный университет, штат Иллинойс).

Электрические и магнитные поля вычисляются на двух офсетных прямолинейных сетках, моделируемых во времени. Этот подход позволяет использовать центральную разность для аппроксимации уравнений Максвелла, обеспечивая второй порядок точности, применяя



численное дифференцирование первого порядка. FDTD использует технологию разбиения вычислительного объема на воксели (рис. 3.1) для точного представления вычислительного пространства. Воксели рассчитываются по неравномерно прямоугольной сетке: сетка может локально уплотняться непосредственно на геометрии модели или в местах, где, как ожидается, электромагнитное поле претерпевает резкие изменения. Метод относительно устойчив, для того чтобы обеспечить высокую стабильность, шаг по времени должен быть рассчитан по самой маленькой ячейке сетки. Включение в моделирование геометрически маленьких элементов уменьшит временной шаг, что приведет к неизбежному увеличению общего времени моделирования. Неравномерная структура сетки или криволинейные поверхности в модели также могут привести к грубой дискретизации воксельной модели, точность которой может быть увеличена за счет локального уточнения или (когда это возможно) ротации геометрии, чтобы сетка приближенно соответствовала конформной. FDTD достаточно просто поддается различным методам распараллеливания.

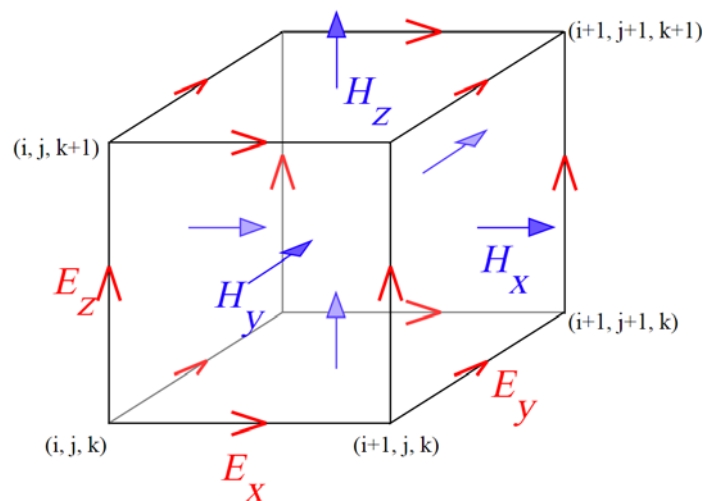


Рис. 3.1. Поля в ячейке сетки FDTD. Из таких ячеек (вокселей) составляется пространственная трехмерная сетка Йи

В первоначальном узком смысле под FDTD подразумевалось использование базового алгоритма Йи для численного решения уравнений Максвелла. В современном более широком смысле FDTD включает в себя множество самых разнообразных возможностей: моделирование сред с дисперсными и нелинейными свойствами, применение различных типов сеток (помимо первично предложенной прямоугольной сетки Йи), использование методов постпроцессорной обработки результатов и т. д.

Примерно с 1990 г. метод конечных разностей стал основным для моделирования самых разных оптических приложений. Он может быть с успехом применен для решения широкого спектра задач: от моделирования сверхдлинных электромагнитных волн в геофизике (включая процессы в ионосфере) и микроволн (например, для изучения сигнатурной радиолокации, расчета характеристик антенн, разработки беспроводных устройств связи, в том числе цифровых) до решения задач в оптическом диапазоне (фотонные кристаллы, наноплазмоника, солитоны и биофотоника). К 2006 г. число публикаций, посвященных FDTD, достигло двух тысяч.

В настоящее время существует порядка 30 коммерческих программ FDTD, а также проекты с открытым исходным кодом (в числе которых несколько русских).

### 3.2.1. Алгоритм Йи

В уравнениях Максвелла изменение электрического поля  $E$  (частная производная) зависит от распределения в пространстве магнитного поля  $H$  (ротор). Аналогично изменение поля  $H$  зависит от распределения в пространстве поля  $E$ .

На этом наблюдении основан алгоритм Йи. Сетки для полей  $E$  и  $H$  смещены по отношению друг к другу на половину шага дискретизации времени и по каждой из пространственных переменных. Конечно-разностные уравнения позволяют определить поля  $E$  и  $H$  на данном временном шаге на основании известных значений полей на предыдущем.

При заданных начальных условиях алгоритм Йи дает эволюционное решение во времени от начала отсчета с заданным временным шагом. Аналогичная (разделенная) сетка используется при решении задач гидродинамики (для давления и поля скорости).

Как и в любом другом разностном методе, в FDTD существует проблема неточного отображения границы тела на вычислительную сетку. Любая кривая поверхность, разделяющая соседние среды и геометрически не согласованная с сеткой, будет искажаться эффектом лестничного приближения. Для решения данной проблемы можно использовать дополнительную сетку с большим разрешением в тех областях пространства, где расположены тела со сложной геометрической структурой [3]. Также можно видоизменять разностные уравнения в узлах сетки, находящихся вблизи границы между соседними телами [4]. Менее затратным методом является введение эффективной

диэлектрической проницаемости вблизи границы между телами (subpixel smoothing) [5–6].

Численная схема FDTD не предполагает возможности табличного задания зависимости диэлектрической проницаемости от частоты. Однако ее можно представить в виде аппроксимации (фитинга) членами Дебая, Друде, Лоренца или Лоренца с поглощением. Такая аппроксимация необязательно имеет физический смысл и может быть получена численно, например с помощью различных программ.

### **3.2.2. Порядок расчета FDTD**

Ход расчета FDTD выглядит следующим образом.

1. Задается счетная область, разрешение сетки и граничные условия. Граничные условия могут быть поглощающими или периодическими. Последние применяются для моделирования нормального падения плоской волны на периодическую структуру.

2. Внутри счетной области помещаются материальные тела с заданными оптическими свойствами (диэлектрическая проницаемость и магнитная проводимость).

3. Задается источник. Для генерации плоской волны более удобен другой тип источника, реализуемый с помощью метода полного и рассеянного поля (Total field/ Scattered field). Источник генерирует конечную во времени электромагнитную волну, спектральный состав которой должен покрывать интересующий диапазон частот. Далее волна падает на тела, перерассеивается на них и при наличии поглощающих граничных условий через какое-то время уходит из счетной области. История распространения волны сохраняется.

4. С помощью преобразования Фурье записанные значения полей переводятся в частотное представление. Далее, обрабатывая их (например, интегрируя поток энергии поля через какую-либо поверхность), можно получить оптические характеристики рассматриваемой структуры тел. Используя метод преобразования ближнего поля в дальнее (Near to far transformation), можно получить значения полей за пределами счетной области на основании эволюции поля внутри счетной области.

### **3.2.3. Достоинства и недостатки FDTD**

Как и любой другой численный метод, FDTD имеет свои достоинства и недостатки.

### *Достоинства*

1. FDTD – это простой и интуитивно понятный метод.
2. Поскольку FDTD работает во временной области, он позволяет получить результат для широкого спектра длин волн за один расчет. Это может быть полезно при решении задач, в которых не известны резонансные частоты или в случае моделирования широкополосных сигналов.
3. FDTD позволяет создавать анимированные изображения распространения волны в моделируемом объеме.
4. FDTD удобен при задании анизотропных, дисперсных и нелинейных сред.
5. Метод позволяет непосредственно моделировать краевые эффекты и эффекты экранирования, причем поля внутри и вне экрана могут быть рассчитаны как напрямую, так и нет.

### *Недостатки*

1. Величина шага дискретизации по пространству должна быть значительно меньше исследуемых длин волн и типичных размеров исследуемой структуры. В некоторых случаях (инверсные опалы с маленькими перегородками между шариками) это может потребовать сеток с маленьким шагом, что означает большие затраты памяти и большое время расчета.
2. FDTD рассчитывает поля внутри счетной области. Если требуется найти поле на большом расстоянии от источника, то необходимо увеличение счетной области и времени расчета. Существуют модификации метода для нахождения поля на удалении, но они требуют последующей обработки.

## **3.3. Пример использования SMTP для поиска мод**

### **3.3.1. Создание геометрии**

Структуру профиля исследуемого световода изначально создают в графическом редакторе. Рассмотрим сечение световода простейшей структуры, независимое от продольной оси  $z$  и времени. В простейшем случае оно представляет собой окружность, внутренней частью которой будет являться сердцевина, а снаружи будет оболочка (если волокно двухслойное) либо воздушное пространство (если волокно однослойное). Более сложные структуры с рядами колец вставок либо с сегментной структурой, а также структуры неидеальной формы в рам-

ках данной работы не рассматриваются. Каждая область является однородной средой, характеризующейся только одним значением показателя преломления и прочими физико-оптическими характеристиками, т. е. областью одного состава. Таким образом, окружность играет роль границы раздела фаз.

Линия окружности должна быть умеренной толщины, т. к. в случае слишком толстой границы при дальнейшей аппроксимации в SMTP она может быть принята за отдельную область, а слишком тонкая граница может отобразиться не полностью, что заставит SMTP аппроксимировать ее таким образом, что части окружности могут пересечься в нескольких местах (что также приводит к лишним областям).

В простейшем случае граница создается в редакторе Paint. В нем необходимо самостоятельно расположить окружность по центру рабочего листа (рис. 3.2). Пунктирные линии отсутствуют (на рисунке показано, как оценить центровку окружности). Также следует отметить, что окружность должна быть закрашена и не иметь отдельной границы, поскольку ее могут воспринимать при расчетах как отдельную вставку. Рисунок необходимо сохранить в папке с геометриями для SMTP в удобном формате – jpg или bmp.

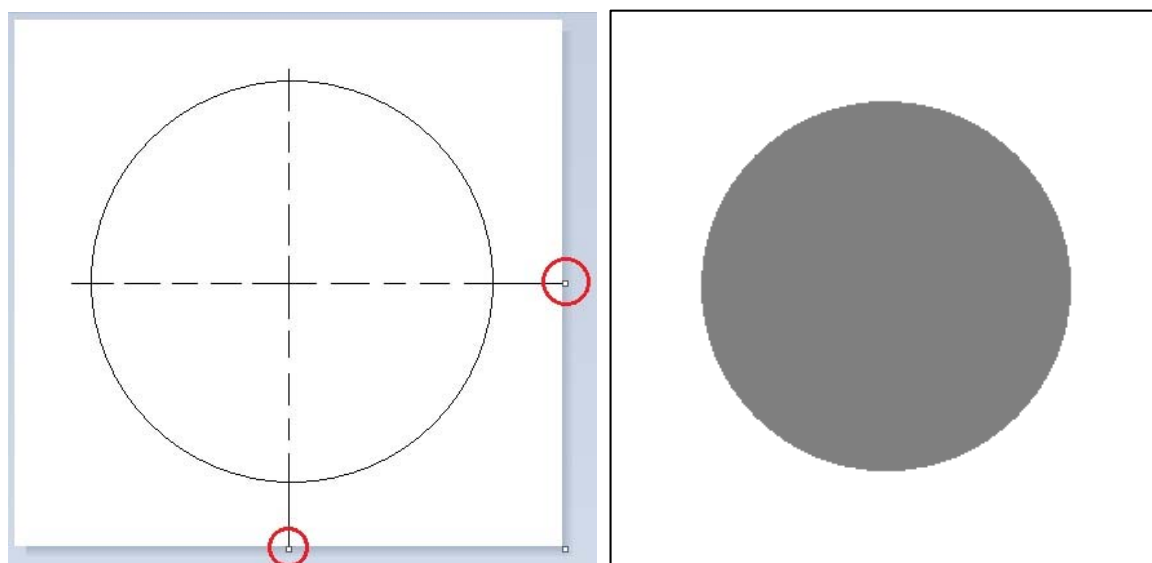


Рис. 3.2. Создание границы световода в графическом редакторе

### 3.3.2. Работа с геометрией

Надо отметить, что математический алгоритм программы и ее физическая подоплека в рамках данной работы не рассматриваются. Применение алгоритма SMT для поиска мод и определения дисперсных

характеристик, а также описание лежащих в основе физических законов и уравнений можно найти в работе [1].

Так как пакет SMT интегрирован с Matlab, запуск пакета осуществляется через Matlab (R2009a). К самому пакету SMTP можно перейти следующим образом: в окне «Current Directory» выбрать следующую директорию (рис. 3.3).

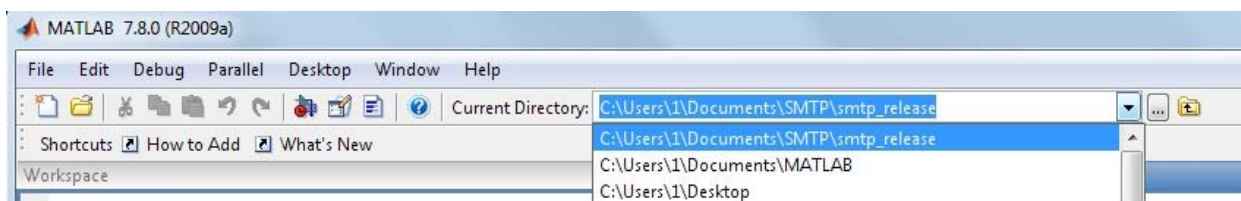


Рис. 3.3. Запуск SMTP:

*C:\Users\\*текущий пользователь\*\Documents\SMTPsmtp\_release*

Далее в пространстве Workspace ввести функцию `smtgui` и нажать Enter. Выплывшее окно будет являться окном SMTP (рис. 3.4).



Рис. 3.4. Интерфейс SMTP: 1 – новая сессия; 2 – открыть сессию; 3 – сохранить сессию; 4 – считать геометрию с изображения; 5 – настройка параметров материала; 6 – настройка параметров источников; 7 – выбрать симметрию; 8 – найти моды; 9 – построить поле моды; 10 – показать/скрыть источники; 11 – показать/скрыть результаты

### ***Импорт геометрии***

В окне SMTP импорту соответствует кнопка 4 или команда File – Import Geometry From Image. Необходимо найти сохраненный в п. 3.3.1 файл и открыть его. Далее в открывшемся окне (рис. 3.5) необходимо провести несколько операций.

1. В окошках X- и Y-axis, отвечающих масштабу структуры по двум осям, необходимо поставить такие числа, чтобы диаметр окружности соответствовал желаемому.

2. В окошке Fraction of Points Used следует поставить число точек, необходимое для адекватной аппроксимации границы окружности. Нужно, чтобы линия аппроксимации (синяя) максимально совпала с границей окружности (черная). С этой аппроксимирующей кривой

SMTP и будет работать дальше. На этом этапе снова необходимо прийти к консенсусу: большое количество точек адекватно опишет окружность, но слишком большое может привести к выявлению «паразитных» областей.

Нажать Find Curves. Если линия аппроксимации построена удовлетворительно, нажать Next>>. Если нет, повторить шаги (1) и (2).

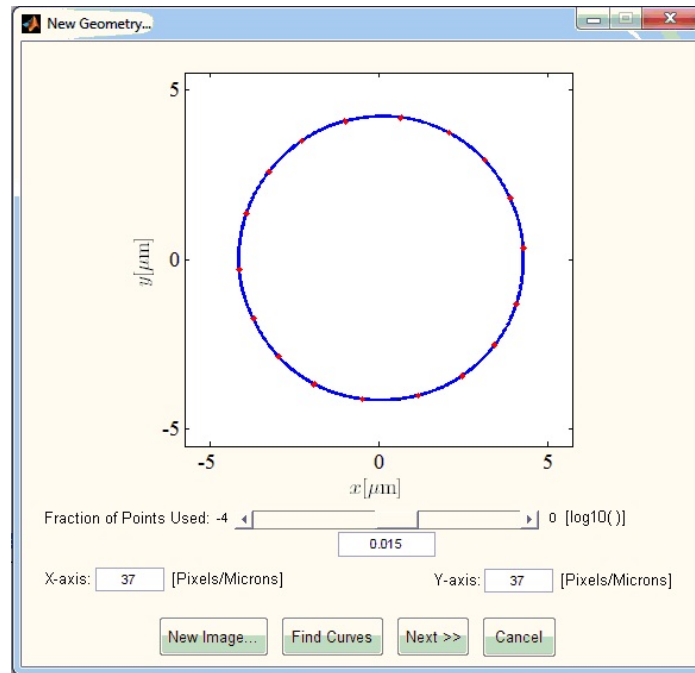


Рис. 3.5. Импорт геометрии SMTP

### ***Установка параметров материала (кнопка 5)***

Соответствующее окно (рис. 3.6) появляется автоматически. Нарисованная в п.1 и аппроксимированная на предыдущем этапе кривая является, по сути, границей раздела фаз.

Внутри находится сердцевина, которая должна обладать большим показателем преломления, чем оболочка, находящаяся снаружи. Это необходимо для осуществления принципа полного внутреннего отражения, по которому внутри световода распространяется излучение. Относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  (relative permittivity) связана с показателем преломления среды  $n$  и относительной магнитной проницаемостью  $\mu$  следующим соотношением:

$$\epsilon = \frac{n^2}{\mu}. \quad (3.1)$$

Во всех рассматриваемых случаях можно принимать приближительное значение магнитной проницаемости, равное 0,999 (значение,



типичное для диамагнетиков). Путем выделения соответствующей области в окошки для  $\epsilon$  подставляются значения диэлектрической проницаемости, рассчитанные по формуле 3.1. Далее нажимаем кнопку Ok.

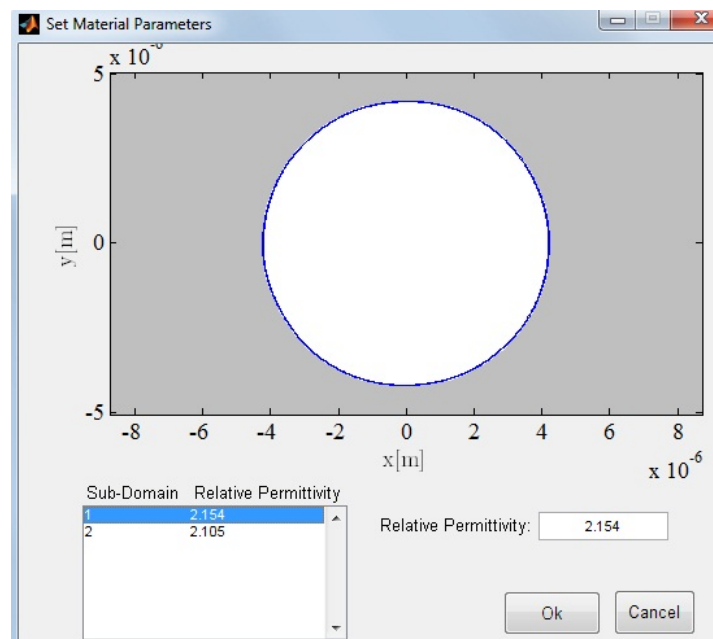


Рис. 3.6. Настройка параметров материала

В ряде случаев кроме областей сердцевины и оболочки может возникнуть дополнительная паразитная область между ними, обусловленная некорректной прорисовкой границы в п. 3.3.1. В таком случае следует либо начать заново, либо присвоить этой области значение  $\epsilon$ , равное одному из двух основных значений (очевидно, что второй вариант менее предпочтителен).

### ***Настройка параметров источников***

Настройка вызывается кнопкой 6. Соответствующее окно (рис. 3.7) появляется автоматически. Из теории метода SMT: в задаче пронизанного цилиндра, которым и является световод, для аппроксимации электромагнитных полей проходящего излучения используются две группы фиктивных точек-источников излучения. Одна группа помещается снаружи цилиндра (мы наблюдаем его сечение). Воображаемое поле, создаваемое этой группой точек, аппроксимирует поле внутри цилиндра. Другая группа помещается внутри, а их поле аппроксимирует поле снаружи. При этом свойства среды, в которой и в которую излучают точки, совпадают. Поля самих точек являются одним типом составляющих результирующего излучения (магнитным или электрическим полем), тогда как аппроксимируемые поля являются



вторыми компонентами. Точки являются сечениями модели токов накала и «движутся вместе» с излучением. Все это должно обеспечить выполнение на границе раздела фаз условий непрерывности, вытекающих из максвелловских волновых уравнений, проверка которых осуществляется группами тестовых точек. Последние в данном случае расположены на границе сердцевины.

Следует напомнить, что четыре исходных закона Максвелла сводятся к следующему:

- 1) точечный электрический заряд является источником электрической индукции;
- 2) точечных источников магнитной индукции не существует;
- 3) изменение магнитной индукции порождает вихревое электрическое поле;
- 4) изменение электрической индукции и электрический ток порождают вихревое магнитное поле.

Из последних двух уравнений и вытекает условие непрерывности, т. е. взаимное порождение электрических и магнитных полей друг другом. Поэтому поле излучения, распространяющееся по световоду, может быть представлено как суперпозиция (геометрическое сложение) поперечно электрическому и поперечно магнитному полей. Таким образом, электрические токи накала моделируют магнитную составляющую, а магнитные токи накала – электрическую. Сами источники – токи накала – располагаются на воображаемой кривой, повторяющей форму границы раздела фаз, т. е. полученной конформным (с сохранением пропорций) сжатием или растяжением исходной окружности для источников внутри и снаружи соответственно.

В окошках No. of Sources and Testing Points выбирается число источников и тестовых точек. Точность аппроксимации повышается с увеличением числа точек. В окошке Distances from the Boundaries выбирается расстояние до границы межфазного раздела источников и тестовых точек соответственно. В рамках данной работы эти числа выбираются интуитивно.

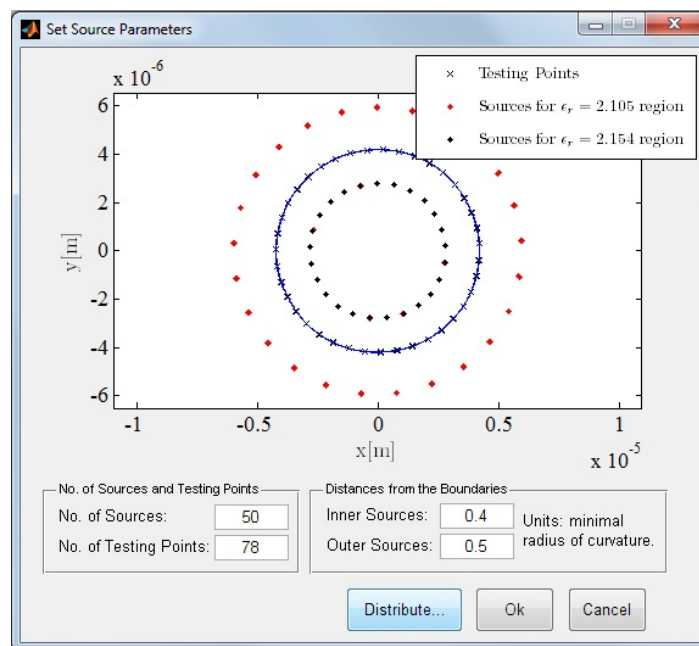


Рис. 3.7. Настройка параметров источников и тестовых точек

Нажать **Distribute...** и затем **Ok**, если расположение представляется адекватным. Если нет, то изменить число источников и тестовых точек или их расстояние до границы межфазного раздела.

После этого этапа автоматическое появление окон команд заканчивается. Автоматически всплывает лишь окно сохранения текущей сессии. Сессию следует сохранить в предложенной папке `smtp_release` во внутреннем формате `gd`. После сохранения сессия не закрывается.

### 3.3.3. Поиск мод

Меню вызывается кнопкой 8. Интерфейс представлен на рис. 3.8. По классификации, обозначенной авторами программы, существуют два основных типа мод – жестко связанные и вытекающие. Волновое поле первых эванесцирует (исчезает) в воздушной оболочке световода, что означает распространение моды по самому световоду. Волновое поле вторых распространяется в воздухе, приводя к затуханию мод при распространении. Для них показатель преломления является комплексным числом.

Сам поиск заключается в выполнении условий непрерывности на изучаемой границе раздела. Волноводной моде будет соответствовать минимальная ошибка в выполнении этого условия  $\Delta E$ . Результатом будет являться набор пар  $(n_{\text{eff}}, \Delta E)$ , каждая из которых однозначно описывает одну моду. Эффективный показатель преломления  $n_{\text{eff}}$ , записываемый через отношение константы распространения  $\beta$  и волнового

числа в свободном пространстве  $k_0$ , зависит от свойств материала, типа моды и дизайна световода.

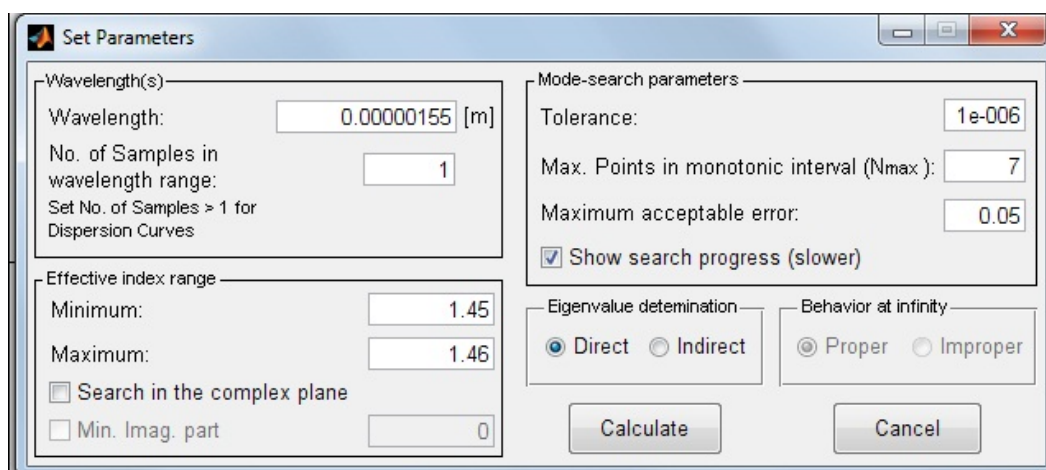


Рис. 3.8. Настройка параметров поиска мод

Далее представлено описание параметров, которые будут использоваться в данной работе при поиске мод.

1. В окно Wavelength(s) заводится длина волны моделируемого излучения в метрах.

2. В рамку Effective index range вводятся значения показателей преломления оболочки и сердцевины, задающие диапазон значений показателя преломления, в котором идет поиск мод.

3. Галочка в окошке Search in the complex plane позволяет искать моды в плоскости мнимых значений показателя преломления. Выполняется исходя из задания.

4. Значение допустимого отклонения (Tolerance) в данной работе не меняется. Эта величина говорит о максимально допустимой разности между выходным и истинным значением эффективного показателя преломления.

6. В окошке Maximum acceptable error задается значение максимальной допустимой ошибки при определении мод. Это означает, что не должно быть мод, ошибка определения которых больше заданной. Значение 0,05 в данной работе стоит по умолчанию и не меняется.

7. Значение  $N_{\max}$ , определяющее число точек, исследующих интервал поиска мод на выполнение условия непрерывности, задается исходя из задания. Большее значение говорит о меньшей вероятности пропуска моды при поиске, но слишком большое значение может привлечь к нахождению лишних мод. В данной работе  $N_{\max}$  будет приниматься равным 7 или 10.

8. Галочка в окошке Show Progress позволяет наблюдать за алгоритмом поиска мод (рис. 3.9).

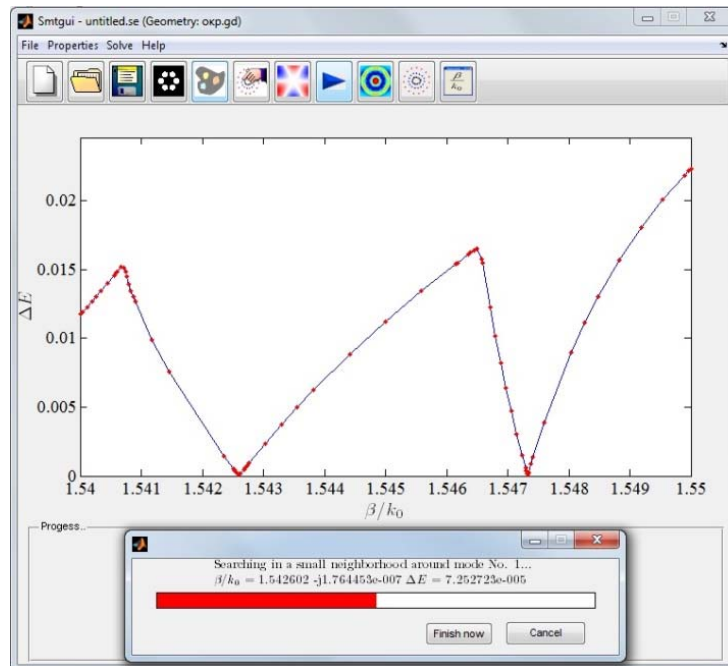


Рис. 3.9. Процесс поиска мод

В результате процесса поиска мод программа выводит таблицу (рис. 3.10), которую также можно вызвать кнопкой 11 (рис. 3.4). В таблице представлены все найденные моды в виде соответствующей пары эффективного показателя преломления и ошибки определения моды.

The screenshot shows the 'Effective Indices' dialog box. It contains a table with the following data:

Mode #	Eff. Index	CC Error
Wavelength = 1.55e-006 [m]		
(1)	1.542602	7.3e-005
(2)	1.547329	7.5e-005

Below the table are three buttons: 'Save to Workspace', 'Save to File', and 'Clear'.

Рис. 3.10. Результаты поиска мод

Эти результаты следует сохранить в формате .xls. Расширение .xls устанавливается по умолчанию. Другие кнопки в этом окне пока нажимать не надо.

### 3.3.4. Построение поля моды

Меню вызывается кнопкой 9 (рис. 3.4). Выводимое окно представлено на рис. 3.11. В выпадающем списке Select from recent results перечисляются, по сути, найденные моды, которые уже сохранены в виде документа Excel по итогам предыдущего пункта. Первые два окошка – Wavelength (длина волны) и Effective Index (эффективный показатель преломления) меняются в соответствии с выпадающим списком (в рамках данной работы длина волны в ходе выполнения задания не меняется, а эффективный показатель преломления будет меняться в случае многомодового режима работы световода). Во втором выпадающем списке – Component – указывается необходимая компонента поля и ось, вдоль которой она распространяется. Компонента (или несколько) изначально указывается в задании. Здесь E – электрическая составляющая, H – магнитная составляющая, а S – результирующий поток излучения. Одна картина поля моды будет соответствовать одной моде; необходимое количество построений указано в задании. Картина строится путем нажатия кнопки Plot. В итоге получается изображение, как на рис. 3.12.

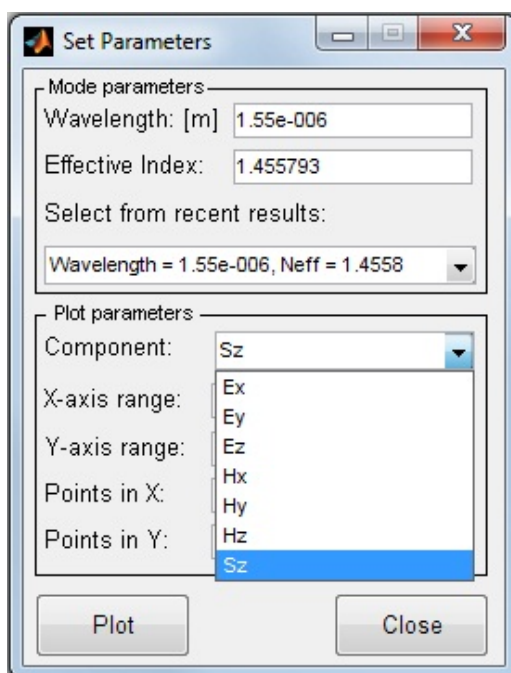


Рис. 3.11. Окно построения поля моды

В данном случае на рис. 3.12 изображена фундаментальная мода (низшего порядка)  $LP_{01}$ , характеризующаяся скоплением интенсивности излучения ближе к центру световода и разрежением ее на перифе-

рии – типичное гауссово распределение. Номенклатура наиболее канонических мод представлена на рис. 3.13. Электрические и магнитные составляющие выделены разным цветом в том числе и для того, чтобы способствовать пониманию симметрии моды при ее классификации.

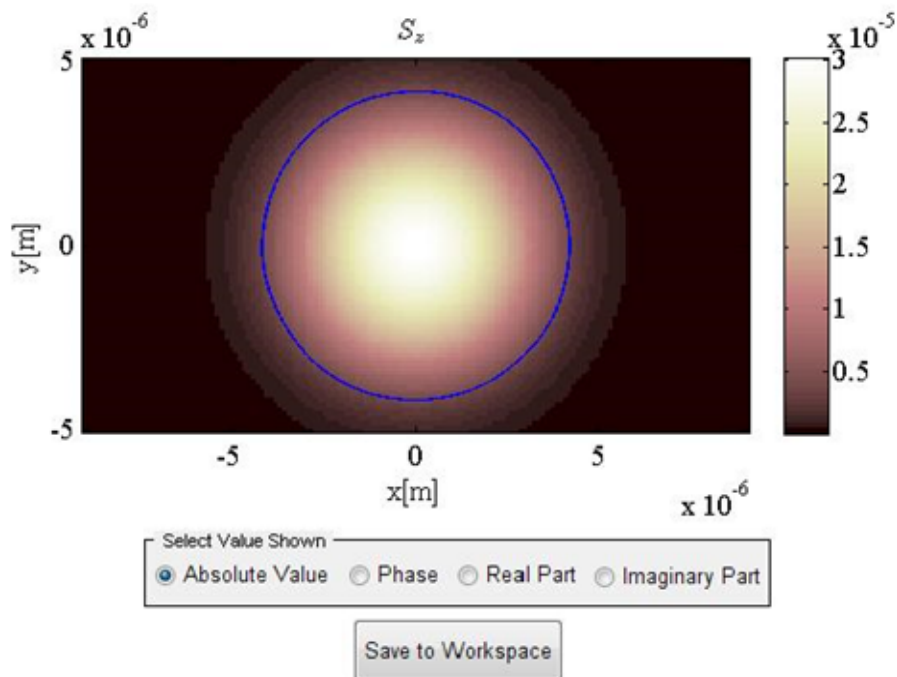


Рис. 3.12. Картина поля фундаментальной моды  $LP_{01}$

Каждая полученная картина поля моды сохраняется в той же папке, что и набор мод в формате .jpg с указанием  $n_{eff}$  и составляющей (H, E или S). После сохранения каждого изображения его окошко можно закрыть. Также после выполнения всех необходимых построений в окне, вызываемом кнопкой 11, нажимается кнопка Clear, очищающая результаты поиска мод. Если их не очистить, они отобразятся при любых следующих построениях поля моды и будут вводить в заблуждение. Прочие кнопки главного меню SMTP в рамках данной работы не рассматриваются. После очищения истории все окна Matlab следует закрыть.

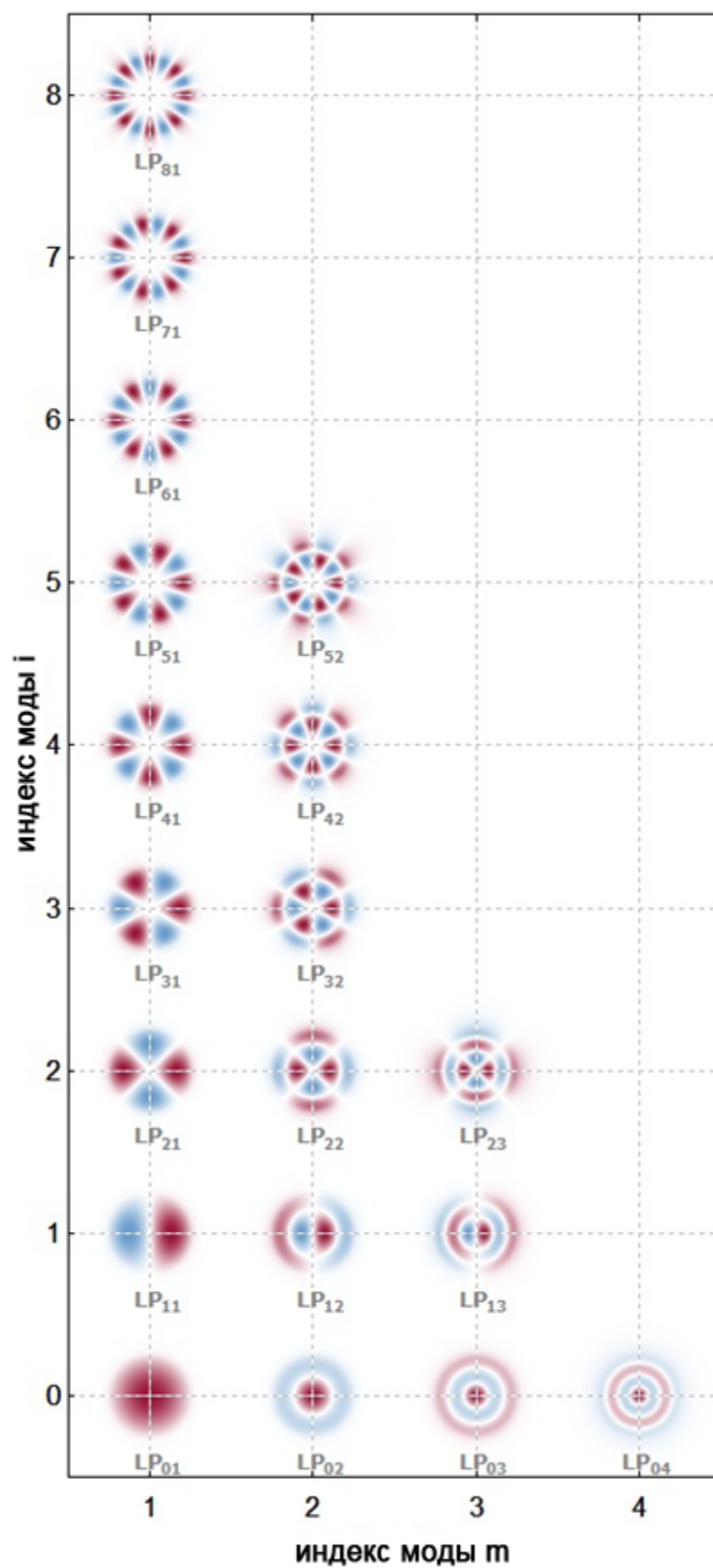


Рис. 3.13.  $l$ -классификация основных мод для световода цилиндрической формы



### 3.4. Моделирование ИК-световодов на основе кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I)

#### 3.4.1. Моделирование двухслойных световодов со ступенчатым профилем показателя преломления

Данные световоды служат для работы в диапазоне длин волн 2–40 мкм, в частности для 10,6 мкм, что соответствует излучению углекислотного лазера и излучению большинства реальных тел. Показатель преломления этих волокон превышает показатель преломления кварца и находится в диапазоне 2,2–2,4.

Для волокон из кристаллов указанной системы были построены модели распределения электромагнитного излучения по сечению в 31, 450 и 900 мкм, а также рассчитаны основные параметры световодов – относительная разность показателей преломления, критический угол ввода излучения, числовая апертура, нормализованная частота. При движении из многомодового режима работы в одномодовый были рассмотрены несколько вариантов сердцевин, которые реально можно изготовить с помощью имеющихся в наличии фильер и прочей оснастки (табл. 3.1), и лишь при 31 мкм одномодовость была достигнута. Для ступенчатых волокон показатель преломления составил 2,22 (2 мол. % TII) для сердцевины и изменялся для оболочки.

Таблица 3.1

Расчет основных характеристик волокон переменного диаметра на основе кристаллов системы AgBr – TII на длине волны 10,6 мкм

$d_{\text{core}}$ , МКМ	$\lambda$ , МКМ	$n_{\text{core}}$	$n_{\text{clad}}$	$\Delta n$	$\Delta$	$2\theta'_c$ , рад	$2\theta'_c$ , град	NA	V
<b>31</b>	<b>10,6</b>	2,22	2,21	0,0100	0,0045	0,4241	24,3004	0,2105	<b>1,9338</b>
<b>50</b>	<b>10,6</b>	2,22	2,21	0,0100	0,0045	0,4241	24,3004	0,2105	<b>3,1190</b>
<b>80</b>	<b>10,6</b>	2,22	2,21	0,0100	0,0045	0,4241	24,3004	0,2105	<b>4,9904</b>
<b>100</b>	<b>10,6</b>	2,22	2,21	0,0100	0,0045	0,4241	24,3004	0,2105	<b>6,2380</b>
<b>450</b>	<b>10,6</b>	2,22	2,21	0,0100	0,0045	0,4241	24,3004	0,2105	<b>28,0711</b>
<b>900</b>	<b>10,6</b>	2,22	2,21	0,0100	0,0045	0,4241	24,3004	0,2105	<b>56,1422</b>

Видно, что при диаметре 31 мкм существует одномодовый режим. Моды высших порядков появляются с увеличением диаметра сердцевины. Характеристики некоторых смоделированных световодов представлены в табл. 3.2.



Таблица 3.2

Расчет основных характеристик смоделированных волокон  
переменного диаметра и показателя преломления оболочки  
( $n_{\text{core}} = 2,22$ ) на основе кристаллов системы AgBr – ТП  
на длине волны 10,6 мкм

$d_{\text{core}}$ , МКМ	$\lambda$ , МКМ	$n_{\text{clad}}$	$\Delta n$	$\Delta$	$2\theta'_c$ , рад	$2\theta'_c$ , град	NA	V
450	10,6	2,2000	0,0200	0,0090	0,6038	34,5935	0,2973	39,6537
450	10,6	2,2050	0,0150	0,0067	0,5211	29,8593	0,2576	34,3605
450	10,6	2,2100	0,0100	0,0045	0,4241	24,3004	0,2105	28,0711
450	10,6	2,2150	0,0050	0,0022	0,2989	17,1278	0,1489	19,8605
450	10,6	2,2155	0,0045	0,0020	0,2835	16,2437	0,1413	18,8424
450	10,6	2,2160	0,0040	0,0018	0,2672	15,3098	0,1332	17,7657
450	10,6	2,2170	0,0030	0,0014	0,2313	13,2503	0,1154	15,3873
450	10,6	2,2185	0,0015	0,0007	0,1634	9,3605	0,0816	10,8823
450	10,6	2,2190	0,0010	0,0005	0,1334	7,6404	0,0666	8,8859
900	10,6	2,2000	0,0200	0,0090	0,6038	34,5935	0,2973	79,3074
31	10,6	2,2182	0,0018	0,0008	0,1790	10,2558	0,0894	0,8212
31	10,6	2,2186	0,0014	0,0006	0,1578	9,0425	0,0788	0,7243
31	10,6	2,2189	0,0011	0,0005	0,1399	8,0138	0,0699	0,6420
31	10,6	2,2192	0,0008	0,0004	0,1193	6,8329	0,0596	0,5475

Результаты моделирования рассчитанных выше световодов  
представлены на рис. 3.14–3.16.

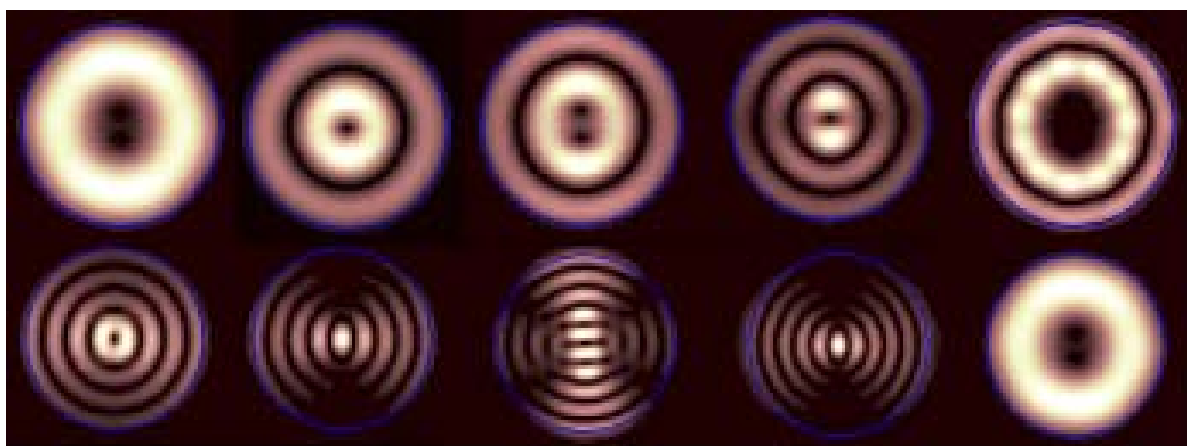


Рис. 3.14. Визуализация части модового состава для волокна на основе кристаллов системы AgBr – ТП:  $d_{\text{core}} = 450$  мкм;  $n_{\text{core}} = 2,22$ ;  $n_{\text{clad}} = 2,21$ ;  $\lambda = 10,6$  мкм. Всего 62 моды

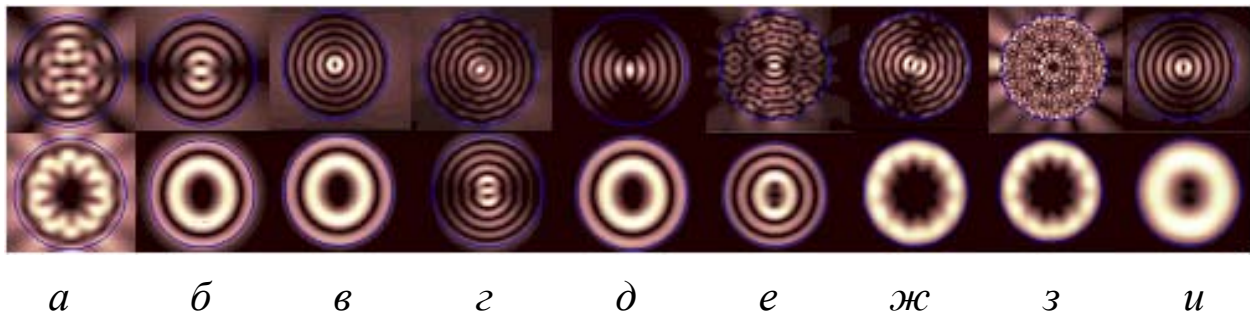


Рис. 3.15. Визуализация части модового состава для волокна с переменным составом оболочки на основе кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlI}$ ,  $d_{\text{core}} = 450$  мкм;  $n_{\text{core}} = 2,22$ ;  $\lambda = 10,6$  мкм: а –  $\Delta n = 0,001$ , 6 мод; б –  $\Delta n = 0,0015$ , 21 мода; в –  $\Delta n = 0,003$ , 44 моды; г –  $\Delta n = 0,004$ , 56 мод; д –  $\Delta n = 0,0045$ , 33 моды; е –  $\Delta n = 0,005$ , 42 моды; ж –  $\Delta n = 0,01$ , 67 мод; з –  $\Delta n = 0,015$ , 65 мод; и –  $\Delta n = 0,02$ , 62 моды

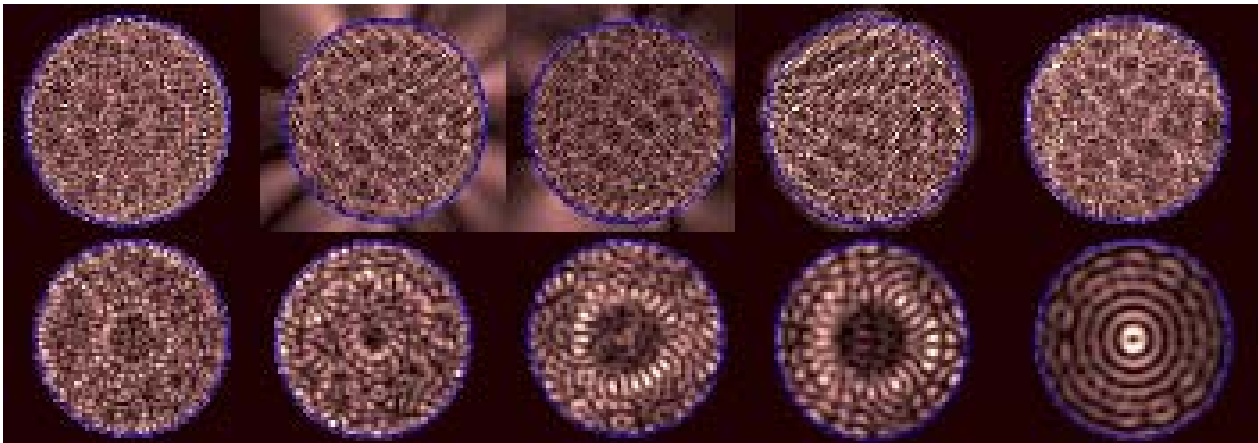


Рис. 3.16. Визуализация части модового состава для волокна на основе кристаллов системы  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  с  $d_{\text{core}} = 900$  мкм;  $n_{\text{core}} = 2,22$ ,  $n_{\text{clad}} = 2,21$ ;  $\lambda = 10,6$  мкм. Всего 103 моды

Для некоторых случаев построены трехмерные изображения картины распределения излучения (рис. 3.17).

На примере этого волокна было проведено исследование зависимости числа волноводных мод от показателя преломления оболочки при фиксированном показателе преломления сердцевины (рис. 3.18). Для этого в SMTP моделировались световоды с небывалой маленькой разницей показателей преломления (рис. 3.15). На практике такую разность показателей получить невероятно сложно либо просто невозможно.

Экстремумы на кривой (рис. 3.18) могли появиться вследствие неточностей математической обработки модели в SMTP.

На рис. 3.19 представлена зависимость показателя преломления оболочки от диаметра сердцевины при определенном показателе преломления сердцевины.

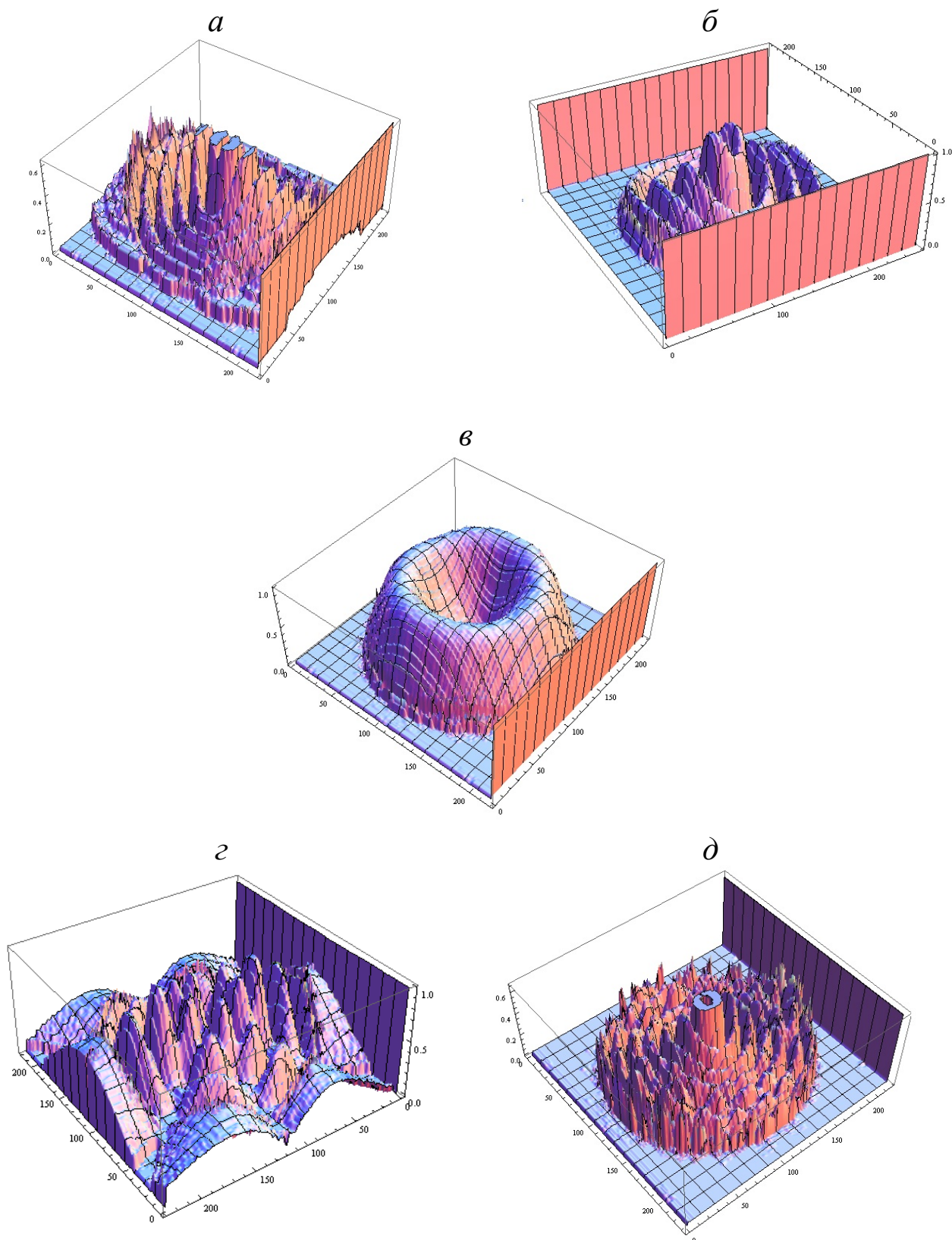


Рис. 3.17. Трехмерное изображение распределения электромагнитного излучения по поперечному сечению световода, результаты моделирования поля моды которого представлены на рис. 3.14 (для а – в), 3.15 (для г), 3.16 (для д):  
а –  $n_{\text{eff}} = 2,201275$ , б –  $n_{\text{eff}} = 2,211803$ , в –  $n_{\text{eff}} = 2,219763$ ; г –  $n_{\text{eff}} = 2,219981$ ;  
д –  $n_{\text{eff}} = 2,219078$

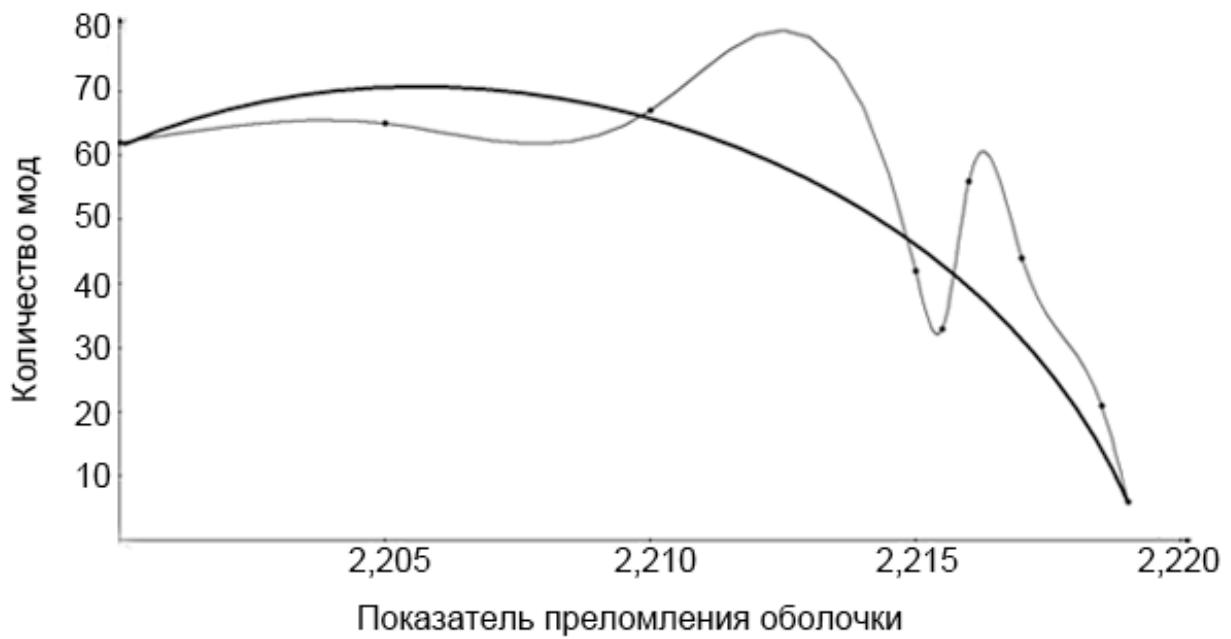


Рис. 3.18. Зависимость числа мод от показателя преломления оболочки световода ( $d_{\text{core}} = 2,22$ ). Тонкая линия – экспериментальные данные, толстая – усредненные

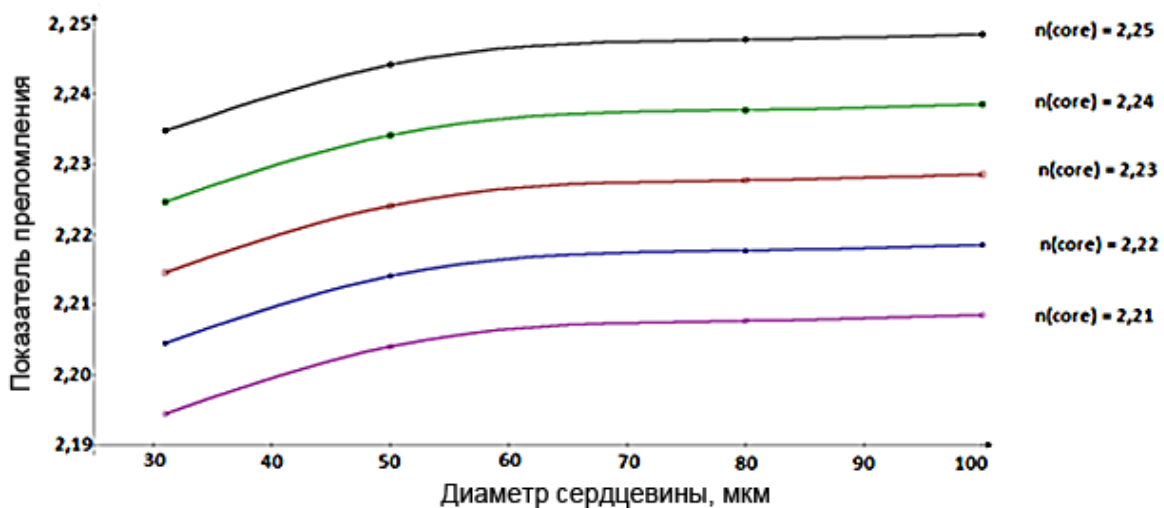


Рис. 3.19. Изменение ПП оболочки с ростом диаметра сердцевины при заданном ПП сердцевины

При получении одномодового режима важным пунктом является подбор оптимального соотношения составов сердцевины и оболочки, т. е. их показателей преломления. Для данных диаметров эти величины, а также основные свойства световодов сведены в табл. 3.3, в которой представлены данные для граничных условий работы световода, т. е. при значении нормализованной частоты  $V = 2,405$ .

Таблица 3.3

Расчет основных характеристик смоделированных волокон переменного диаметра на основе кристаллов системы AgBr – TII на длине волны 10,6 мкм при граничном значении нормализованной частоты 2,405

$d_{\text{core}},$ мкм	$\lambda,$ мкм	$n_{\text{core}}$	$n_{\text{clad}}$	$\Delta n$	$\Delta$	$2\theta'_c,$ рад	$2\theta'_c,$ град	NA
31	10,6	2,2200	2,2045	0,0155	0,0070	0,5299	30,3629	0,2619
450	10,6	2,2200	2,2199	0,0001	0,0000	0,0361	2,0665	0,0180
900	10,6	2,2200	2,2200	0,0000	0,0000	0,0180	1,0332	0,0090

Из табл. 3.3 видно, что одномодовый режим работы на длине волны 10,6 мкм невозможен для диаметров 450 и 900 мкм из-за стремящейся к нулю разности показателей преломления. А световод с диаметром сердцевины 31 мкм может работать в одномодовом режиме, начиная с разности показателей преломления  $\Delta n = 0,0155$ . Для разницы показателей преломления 0,01 смоделирован световод, поле моды которого изображено на рис. 3.20.

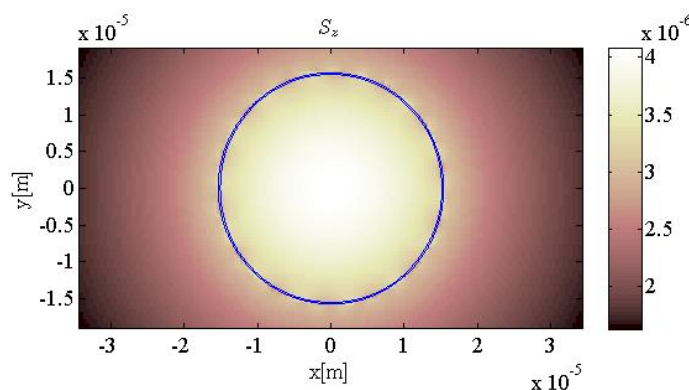


Рис. 3.20. Графическое изображение распределения излучения по волокну с длиной волны 10,6 мкм при  $d_{\text{core}} = 31$  мкм;  $n_{\text{core}} = 2,22$ ,  $n_{\text{clad}} = 2,21$ ;  $n_{\text{eff}} = 2,219712$ , 1 мода

### 3.4.2. Моделирование двухслойных световодов с увеличенным диаметром поля моды

Более сложным является моделирование двумерных фотонных структур, т. е. PCF в оригинальной номенклатуре. Именно для таких структур и предназначен пакет SMTP.

Первая серия моделирования была проведена для световодов со следующими показателями преломления матрицы ( $n_{\text{mat}}$ ) и вставок ( $n_i$ )



$n_{\text{mat}} = 2,205$ ,  $n_i = 2,195$ . Были выбраны несколько геометрий, характеристики некоторых из которых – диаметры вставок  $d_i$ , диаметры сердцевины  $d_{\text{core}}$  и межвставочные расстояния  $\Lambda_i$  – сведены в табл. 3.4. За диаметр сердцевины здесь принимается диаметр эффективной площади внутри границы колец вставок, который в случае колец из  $Z$  вставок записывается так:

$$d_{\text{core}} = \Lambda_i \cdot 2^{1/2} \cdot (1 - \cos \frac{360}{Z})^{-1/2} - d_i. \quad (3.2)$$

В данном случае  $Z = 6$ , т. е.  $d_{\text{core}} = 2\Lambda_i - d_i$ . Результаты первой части моделирования представлены на рис. 3.21, 3.22, второй – на рис. 3.23, 3.24.

Таблица 3.4

Модели геометрий 2D-световодов

Примеры	$\Lambda_i$	$d_i$	$d_{\text{core}}$
1	50	35	65
2	60	45	75
3	80	60	100
4	100	75	125

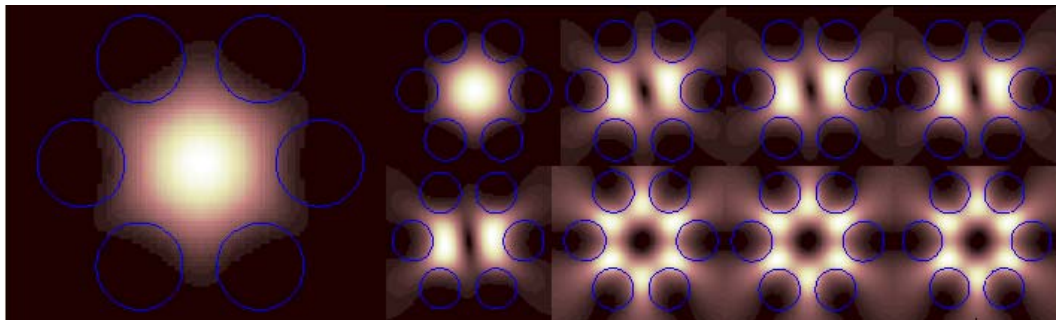


Рис. 3.21. Модовый состав для световода с увеличенным диаметром поля моды (пример 1, табл. 3.4); 9 мод

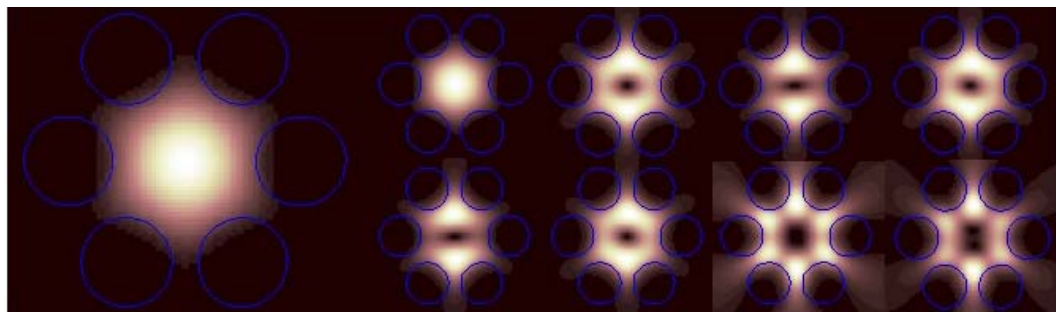


Рис. 3.22. Модовый состав для световода с увеличенным диаметром поля моды (пример 2, табл. 3.4); 15 мод

Трехмерные изображения  $LP_{01}$ -моды для случаев 1 и 2, полученные с помощью WolframMathematica, представлены на рис. 3.23. Эта

мода соответствует минимальной разнице эффективного и матричного показателей преломления.

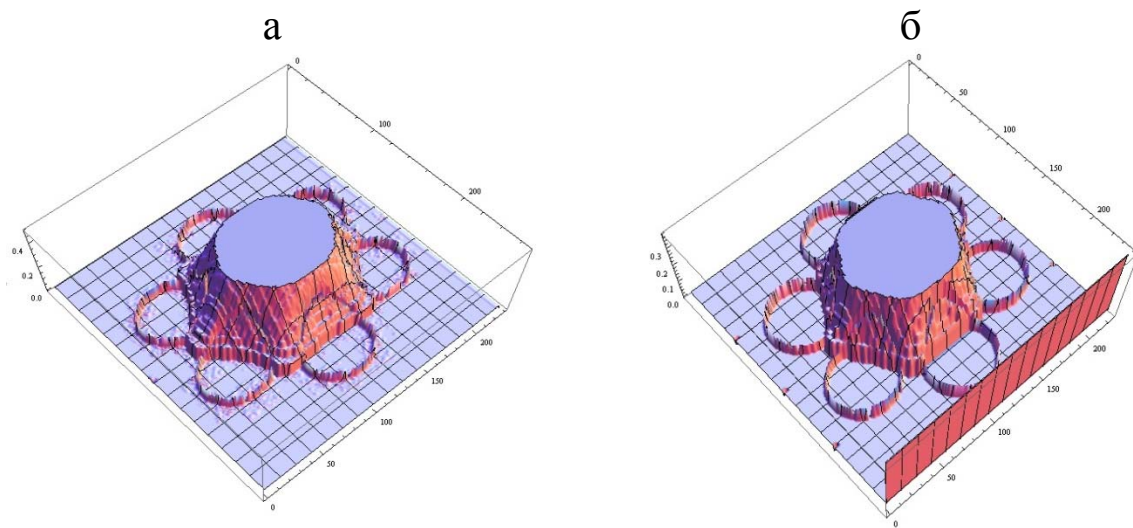


Рис. 3.23. Трехмерная модель поля  $LP_{01}$ -моды для световодов с расширенным диаметром поля моды. Структура раскрыта в табл. 3.4: а – пример 1; б – пример 2

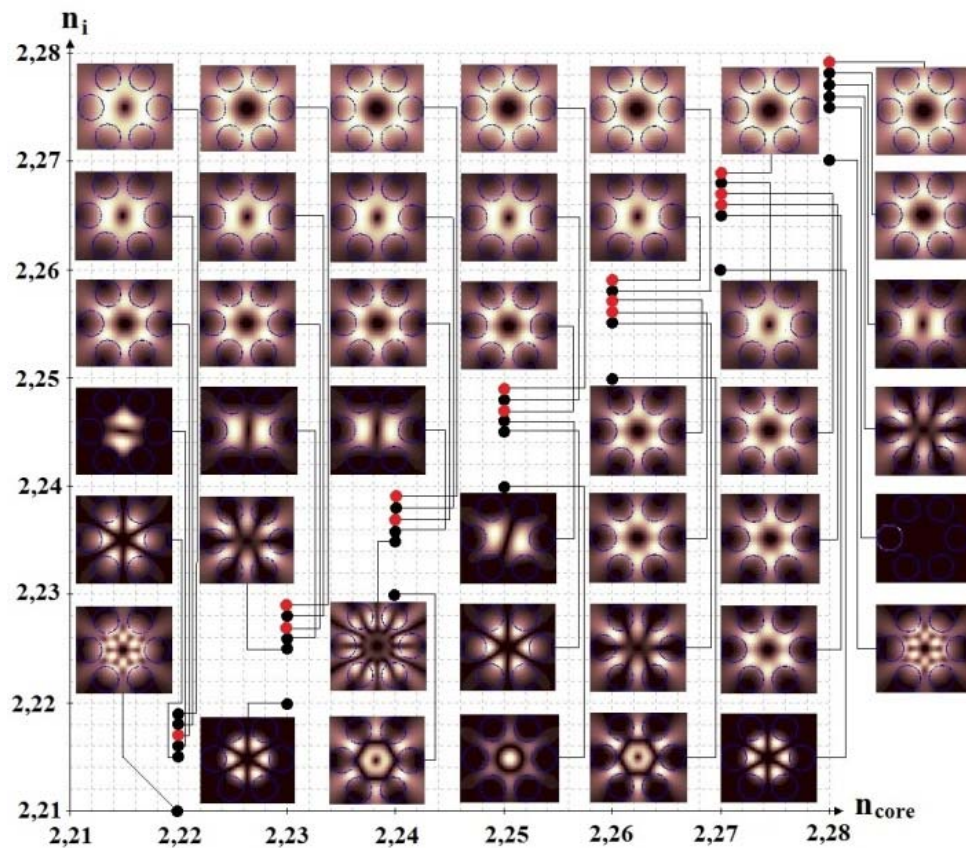


Рис. 3.24. Результаты SMTP-моделирования 2D-структур,  $\lambda = 10,6$  мкм. Геометрия указана в табл. 3.4 (пример 3). Красные точки соответствуют одномодовому режиму (с кольцевой  $LP_{31}$ -модой), черные – многомодовому режиму

Вторая серия моделирования была проведена для световодов со значениями показателя преломления в диапазоне от 2,21 до 2,28 с разницей между показателями матрицы и вставок от 0,001 до 0,005, а также 0,01.

Для каждой геометрии из этой серии произведено свыше 40 актов моделирования. Замечено, что для разницы показателей преломления в 0,002 почти всегда получается четко выраженная мода в терминах программы SMTP, но на самой картине поля моды интенсивность излучения мала и сконцентрирована на границе вставка-матрица. Для структуры с наименьшей оптической плотностью для указанной разницы показателей преломления не было найдено мод. Большинство актов моделирования не привело к выявлению одномодового режима, однако при минимальной разнице показателей преломления в одну (изредка две или три) тысячную все же была получена одна невытекающая мода (отмечена красной точкой на рис. 3.24 и 3.25).

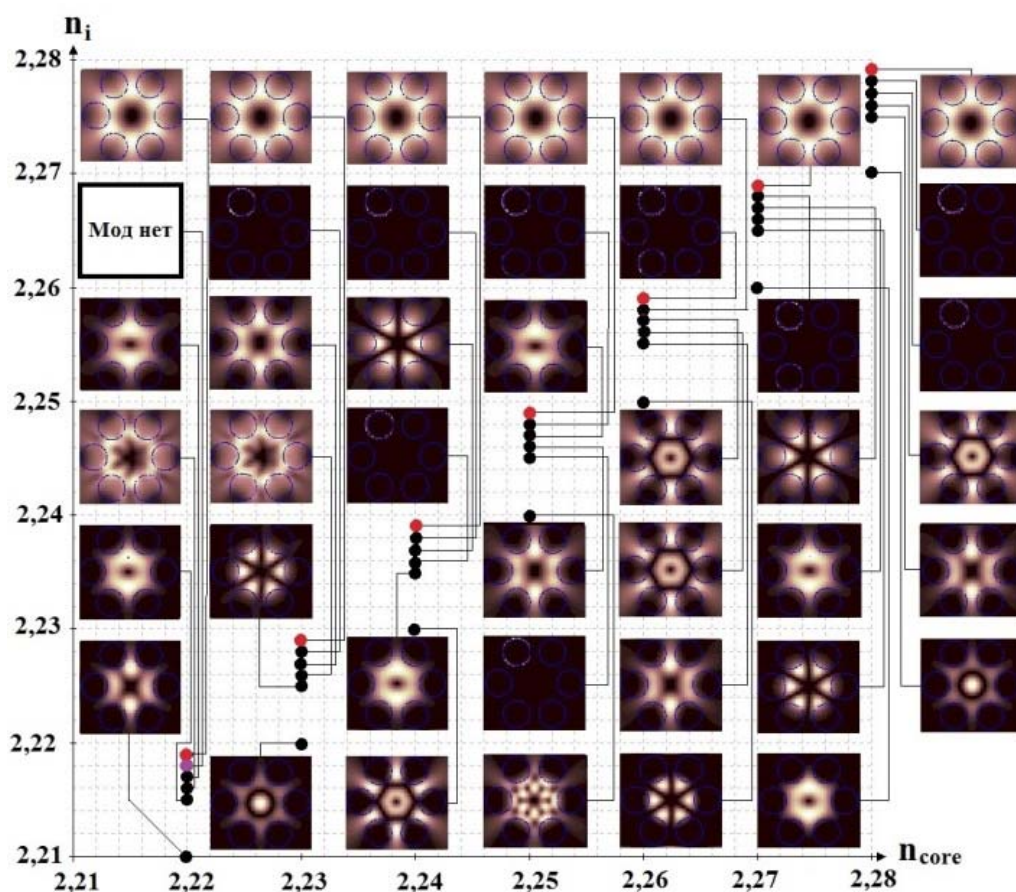


Рис. 3.25. Результаты SMTP-моделирования 2D-структур,  $\lambda = 10,6$  мкм. Геометрия указана в табл. 3.4 (пример 4). Красные точки соответствуют формально одномодовому режиму (с кольцевой  $LP_{31}$ -модой), черные – многомодовому режиму, фиолетовая точка – отсутствие мод



Однако данная мода (изображена отдельно на рис. 3.26) имеет ось симметрии третьего порядка (с учетом магнитной и электрической составляющих световой волны). Она изображена на рис. 3.27 вместе с примерами некоторых других трехмерных интерпретаций найденных мод для первого случая.

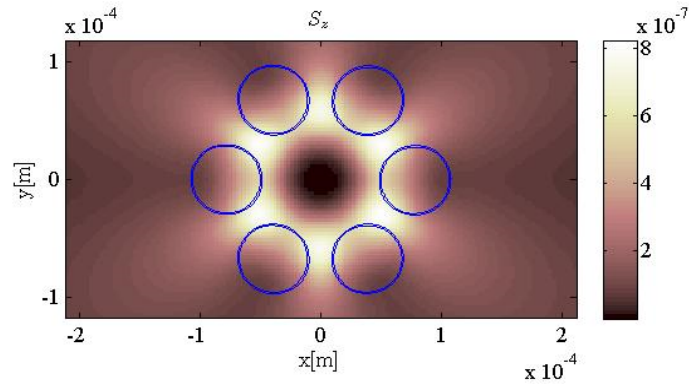


Рис. 3.26. Мода  $LP_{31}$ , свойственная волокнам смоделированных структур

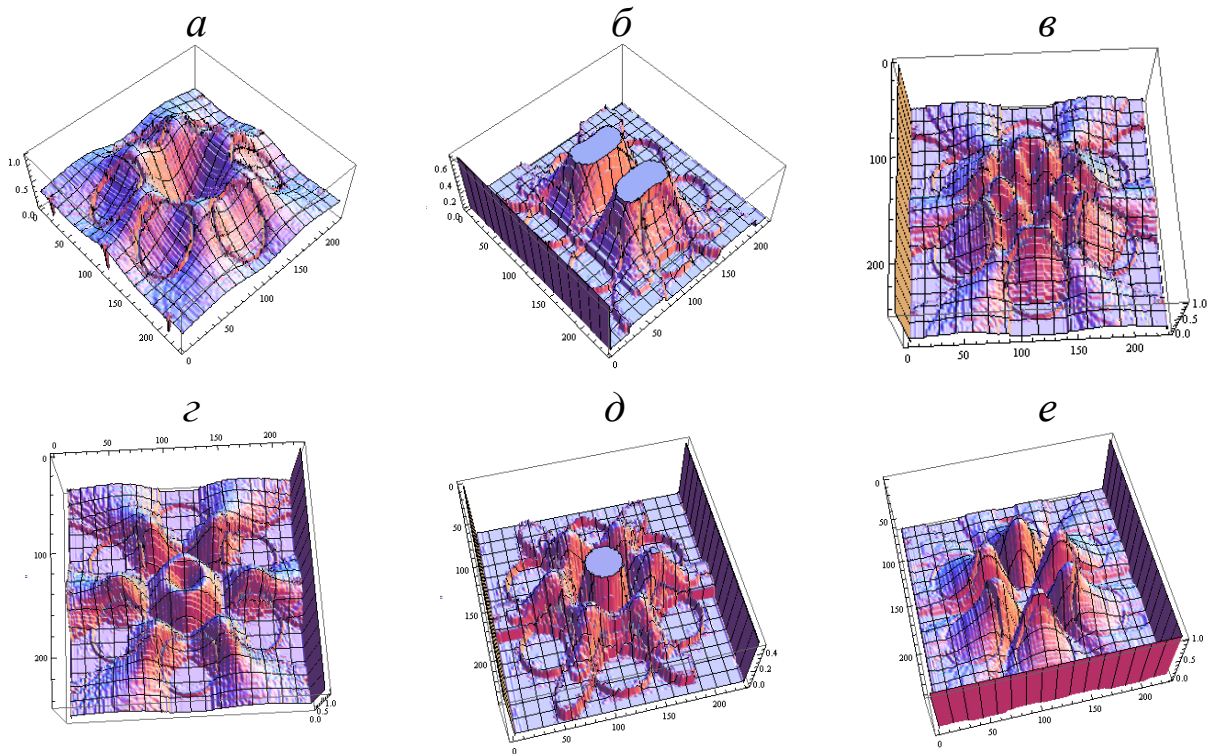


Рис. 3.27. Трехмерная интерпретация некоторых результатов моделирования

2D-структуры для третьего примера в табл. 3.4:

$a - LP_{31}$ :  $n_{mat} = 2,2300$ ;  $n_i = 2,2290$ ;  $n_{eff} = 2,2291$ ;

$б - LP_{11}$ :  $n_{mat} = 2,2300$ ;  $n_i = 2,2260$ ;  $n_{eff} = 2,2292$ ;

$в - LP_{32}$ :  $n_{mat} = 2,2200$ ;  $n_i = 2,2100$ ;  $n_{eff} = 2,2106$ ;

$г -$  неканоничная мода, напоминающая переход от  $LP_{02}$  к  $LP_{32}$ :

$n_{mat} = 2,220$ ;  $n_i = 2,210$ ;  $n_{eff} = 2,215$ ;

$д -$  аналогично:  $n_{mat} = 2,2500$ ;  $n_i = 2,2400$ ;  $n_{eff} = 2,2467$ ;

$е -$  четко выраженная  $LP_{31}$ :  $n_{mat} = 2,2700$ ;  $n_i = 2,2650$ ;  $n_{eff} = 2,2653$

Так как фундаментальная мода не получена в данных примерах, нужно учесть два аспекта.

1. Выбранная геометрия, очевидно, не является искомой. Необходимо произвести моделирования прочих вариантов структур с другим соотношением  $d_i/\Lambda_i$ , что является предметом будущих исследований.

2. Алгоритм SMTP не учитывает длину световода, время и нелинейные эффекты. В самом деле, благодаря самофокусировке на определенной длине световода лазерное излучение способно «занять» сердцевину, избавившись от вытекающих через оболочку мод и сконцентрировав максимум своей энергии на продольной оси волокна. Поэтому можно полагать, что на практике уже смоделированные 2D-световоды гипотетически могут работать в одномодовом режиме с модовым составом  $LP_{01}$ , хотя моделирование показывает  $LP_{06}$ -моду. Но это требует как определенной длины световода (искомые волокна априори не обладают большой длиной относительно кварцевых), так и подкрепляющих опытов, поэтому предпочтительнее все же продолжить моделирование до выявления фундаментальной моды  $LP_{01}$ .

### **3.4.3. Моделирование и сравнение модового состава фотонно-кристаллических волокон с пустой и цельной сердцевиной и одним кольцом вставок для среднего ИК**

Рассматриваются три вида структур фотонно-кристаллических волокон с одним кольцом из шести и восьми вставок, оси которых расположены на одном расстоянии от продольной оси волокна. Первая структура (рис. 3.28а, вверху) – простейший случай так называемого волокна с большим диаметром поля моды (LMA – large-mode-area fiber), где показатель преломления матрицы, в том числе эффективной сердцевины, является наибольшим. В таком волокне, обозначенном как SC PCF, для распространения мод реализуется принцип полного внутреннего отражения, как и в стандартном волокне. Вторая структура – простейший случай волокон с низким показателем преломления сердцевины (LIC – low-index-core fiber), обозначенный здесь как HC PCF (рис. 3.28а, посередине). Как сказано выше, такой тип волокон поддерживает моды, распространяемые за счет принципа фотонных запрещенных зон. Третий рассматриваемый нами тип мы обозначили как AC PCF (от active core – активная, действующая сердцевина). Это волокно представляет собой HC PCF, где центральная вставка имеет

больший показатель преломления, чем остальные вставки и даже матрица (рис. 3.28а, внизу). Таким образом, механизм полного внутреннего отражения должен превалировать над механизмом фотонных запрещенных зон, несмотря на то, что сугубо практически АС РСФ должно получаться по той же схеме, что и НС РСФ. Каждая из этих структур в нашем случае имеет только одно кольцо периферических вставок для наиболее комфортного моделирования модового состава с помощью пакета SMTP для Matlab (рис. 3.28).

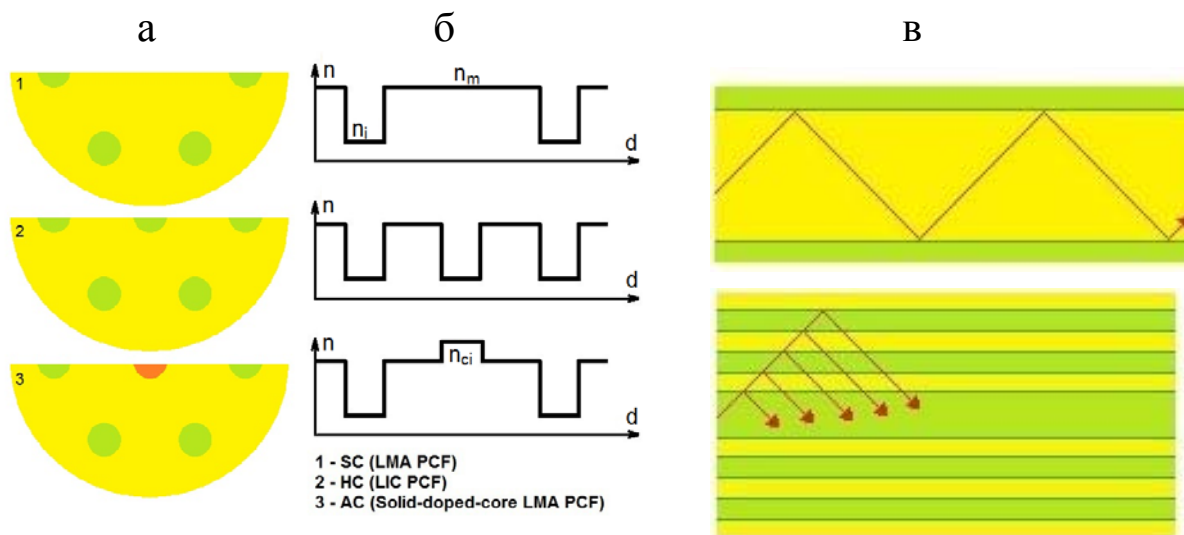


Рис. 3.28. К характеристикам рассматриваемых структур: а – внешний вид полусечения SC, НС и АС РСФ; б – профиль показателя преломления, где  $n_i$ ,  $n_m$  и  $n_{ci}$  – показатели преломления вставок, матрицы и центральной вставки в АС РСФ соответственно,  $d$  – диаметр сечения; в – два механизма распространения мод в волокне: полное внутреннее отражение на примере стандартного волокна (выше) и создание фотонных запрещенных зон на примере LCP РСФ (ниже)

### *Общее описание геометрии*

Для каждой из структур мы рассматривали лишь эффективный диаметр  $d_{\text{core,eff}} = 100$  мкм и варьировали диаметр вставки  $d_i$  и расстояние между осями соседних вставок (шаг)  $\Lambda_i$  так, чтобы так называемый коэффициент заполнения, равный отношению последних, принимал некоторые фиксированные значения. Так, авторы [7] рассчитали, что для поддержания одномодового режима (в предельном случае – бесконечно одномодового) в фотонно-кристаллическом волокне фактор  $d_i/\Lambda_i$  должен быть меньше 0,15. Авторы [8] получили одномодовый режим при вдвое большем значении  $d_i/\Lambda_i$ . Авторы же [9] получили галогенидосеребряное волокно, которое поддерживает фундаментальную

моду, со значением коэффициента около 0,4, такое же значение оговаривается и в работе [10]. Глубокое исследование зависимости режима работы волокна от этого отношения и геометрии фотонной структуры проведено авторами [11–13]. На основании этих материалов для моделирования мы выбрали довольно широкий диапазон коэффициентов заполнения 0,10–0,45 с шагом 0,05, внутри которого мы выделили более узкий диапазон 0,40–0,45 с шагом 0,01.

### ***Гексагональная структура***

Из свойств правильного шестиугольника, в углах которого расположены вставки с меньшим показателем преломления, следует, что расстояние ( $\Lambda_i$ ) между центрами соседних вставок вдвое меньше расстояния между центрами диаметрально противоположных вставок, которое представляет собой не что иное, как  $d_{core, eff} + d_i$ , откуда  $d_{core, eff(6)} = 2\Lambda_i - d_i$ . Для выбранного нами эффективного диаметра в 100 мкм и обозначенных выше значений коэффициента заполнения мы определили значения шага и диаметра вставок для каждого случая.

### ***Октагональная структура***

В случае правильного восьмиугольника диаметр эффективной сердцевинки равен

$$d_{core, eff(8)} = 2 \frac{\Lambda_i}{\sin \beta} - 2 \frac{d_i}{2}, \quad (3.3)$$

где  $\beta$  – внутренний центральный угол между двумя соседними радиусами описанной вокруг восьмиугольника окружности. В результате  $d_{core, eff(8)} \approx 2,8285\Lambda_i - d_i$ . При диаметре эффективной сердцевинки в 100 мкм и выбранных значениях коэффициента заполнения мы нашли значения шага и диаметра вставок, необходимых для дальнейшего моделирования.

### ***Моделирование модового состава***

Основными интересующими нас входными данными при моделировании в SMTP являлись шаг структуры ( $\Lambda_i$ ), диаметр вставок ( $d_i$ ), диэлектрические проницаемости и связанные с ними показатели преломления, а также длина волны. Шаг и диаметры вставок менялись в зави-

симости от коэффициента заполнения, указанного выше. Диэлектрические проницаемости были априори выбраны в том числе в расчете на приблизительно взятое значение магнитной проницаемости в 0,999. В результате для каждой из найденных поддерживаемых мод был получен набор эффективных показателей преломления, для каждого из которых для визуализации мод были восстановлены профили светового вектора  $S_z$ . Результаты моделирования модового состава приведены в следующей главе.

На рис. 3.29 и 3.30 представлены результаты определения модового состава SC-, HC- и AC-волокон для коэффициента заполнения от 0,10 до 0,45 с шагом 0,05 и от 0,40 до 0,45 с шагом 0,01 соответственно. Для простейшей ортогональной фотонной структуры моды поддерживаются только начиная с  $d_i/\Lambda_i = 0,15$ . Очевидно, что из трех видов волокон фундаментальные моды поддерживаются в основном волокнами с активированной сердцевинной. При этом режим с количеством мод  $N_m = 1$ , где низшей модой была бы  $LP_{01}$ , не выявлен.

В целом не каждая мода низшего порядка формально является  $LP_{01}$ . Возможно, это связано в том числе с тем, что у методики SMT есть свои погрешности интерпретации геометрии волокна, которые, как мы считаем, и отразились на том, что интенсивность фундаментальных мод не всегда подчинялась нормальному распределению.

В терминах пакета SMT моде соответствует минимум ошибки выполнения условия Максвелла на границе раздела вставки и матрицы [14]. С учетом этой ошибки на рис. 3.31 представлена зависимость эффективного показателя преломления фундаментальной моды и моды первого порядка от коэффициента заполнения для AC-волокон гекса- и октагональной структуры, в которых налицо поддержание  $LP_{01}$  моды. Очевидно, что вставка из оптически более плотного материала (в нашем случае предполагается  $AgCl_{0.16}Br_{0.84}$ ) способствует удерживанию излучения в этих волокнах. Хотя количество мод мало отличается во всех случаях (рис. 3.29, 3.30), видимо, в поддержание мод в AC-волокне делает свой вклад не только полное внутреннее отражение, но и механизм фотонных запрещенных зон, так как первое в отдельности на примере SC-волокна не привело к такому обширному появлению  $LP_{01}$  мод, как в AC-волокне.

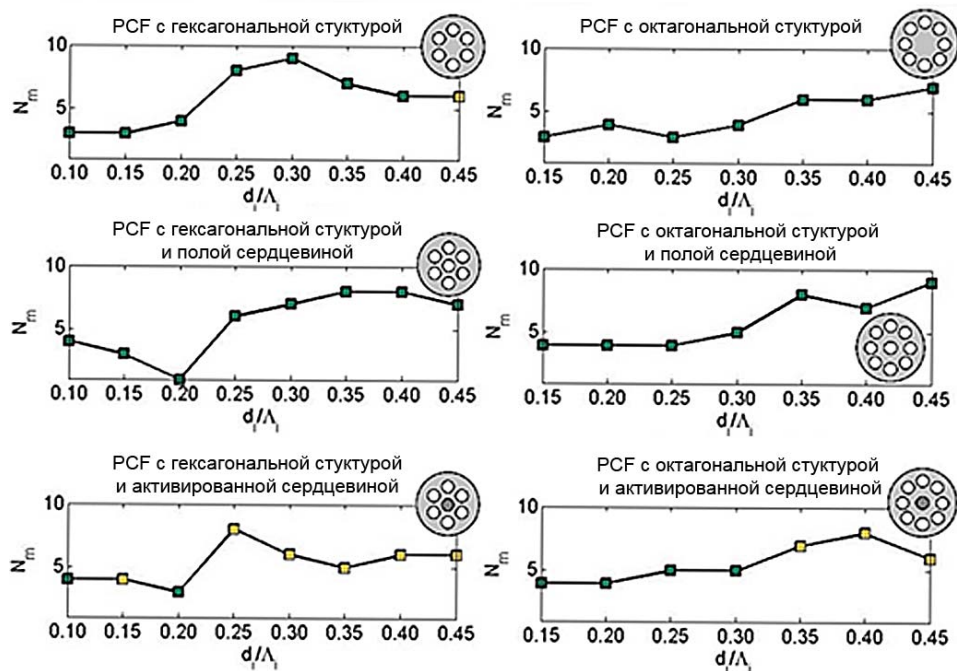


Рис. 3.29. Результаты поиска мод для простейших SC-, HC- и AC-волокон с гекса- и октагональным расположением вставок в расчете на фактор заполнения  $d_i/\Lambda_i = 0,10 - 0,45$  с шагом 0,05. Диаметр эффективной сердцевины  $d_{\text{core,eff}} = 100$  мкм. Длина волны  $\lambda = 10,6$  мкм. Показатели преломления вставок, матрицы и центральной вставки для AC:  $n_i = 2,089$  ( $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ ),  $n_m = 2,114$  ( $\text{AgCl}_{0,18}\text{Br}_{0,82}$ ),  $n_{ci} = 2,128$  ( $\text{AgCl}_{0,16}\text{Br}_{0,84}$ ). Желтым (светлым) маркером отмечено присутствие четко выраженной моды  $\text{LP}_{01}$ .

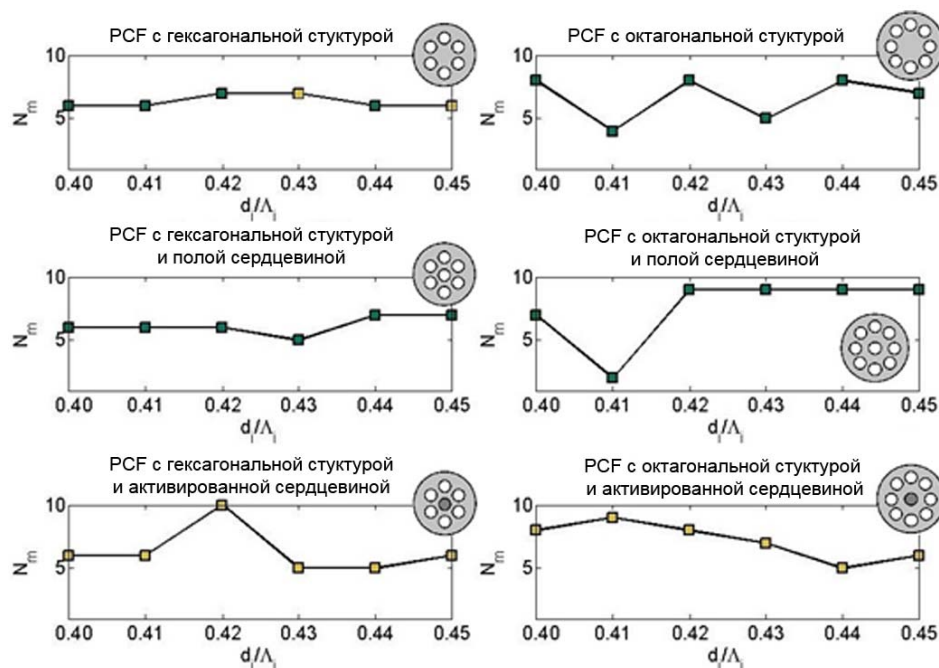


Рис. 3.30. Результаты более подробного поиска мод в диапазоне  $d_i/\Lambda_i = 0,40 - 0,45$  с шагом 0,01 для простейших SC-, HC- и AC-волокон с гекса- и октагональным расположением вставок. Параметры моделирования – см. подпись к рис. 3.29.



Несмотря на то, что в указанном диапазоне коэффициентов заполнения для кварцевых волокон был предсказан одномодовый режим работы, моделирование модового состава в расчете на показатель преломления оптически более плотных галогенидов серебра и средний ИК-диапазон дает несколько мод. Соответственно мы связываем это с большими значениями  $n$  и  $\lambda$ , что требует также больших габаритов волокна. Однако смоделированные варианты представляют для нас не меньший интерес, чем одномодовые. Например, вариант АС РСF с  $d_i/\Lambda_i = 0,44$ , поддерживающий моду  $LP_{01}$ , удовлетворяет нашим требованиям к фотонно-кристаллическому волокну (большая передаваемая мощность и более удобная стыковка, см. ниже).

Согласно расчетам диаметр вставок и шаг этой структуры составляют примерно 28,0 и 64,0 мкм. Всего в этом волокне поддерживаются пять мод (рис. 3.31, слева). Для стандартного же двухслойного волокна (SIF – step-index fiber) с диаметром сердцевины, равным диаметру вставки выбранного АС РСF, аналогичное моделирование выявило две моды (рис. 3.31, справа). По значениям эффективных показателей преломления  $n_{eff}$  можно заметить, что обе моды SIF поддерживаются в диапазоне показателей преломления 2,089 (82 мол. % AgBr) – 2,114 (84 мол. %), тогда как в выбранном АС РСF в этом диапазоне существует лишь одна мода – фундаментальная. Поле моды при этом оказывается примерно равным по площади в обоих случаях, а соответствующие эффективные показатели преломления также оказываются равными. Однако для стыковки двух РСF не требуется точного выравнивания сердцевины, как при стыковке стандартных волокон, что делает волокно с фотонной структурой более неприхотливым в эксплуатации.

Кроме того, из внешнего вида трехмерных моделей распределения  $z$ -компоненты вектора Пойнтинга  $S_z$  на рис. 3.32 можно предположить, что суммарная интенсивность излучения, выходящего из торца РСF, хотя бы в ближнем поле будет превышать интенсивность излучения из торца стандартного двухслойного световода, позволяя первому гипотетически передавать больше мощности.

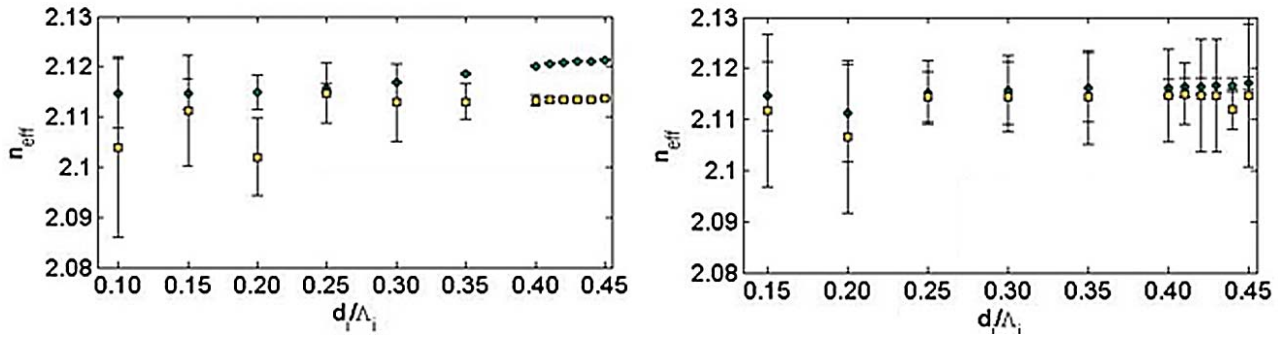


Рис. 3.31. Зависимость эффективного показателя преломления мод низшего (fundamental) и первого (first-order) порядков от коэффициента заполнения  $d_i/\Lambda_i$  для волокон с активированной сердцевинной и одним кольцом вставок гексагональной (слева) и октагональной (справа) структуры. Параметры моделирования – см. подпись к рис. 3.29

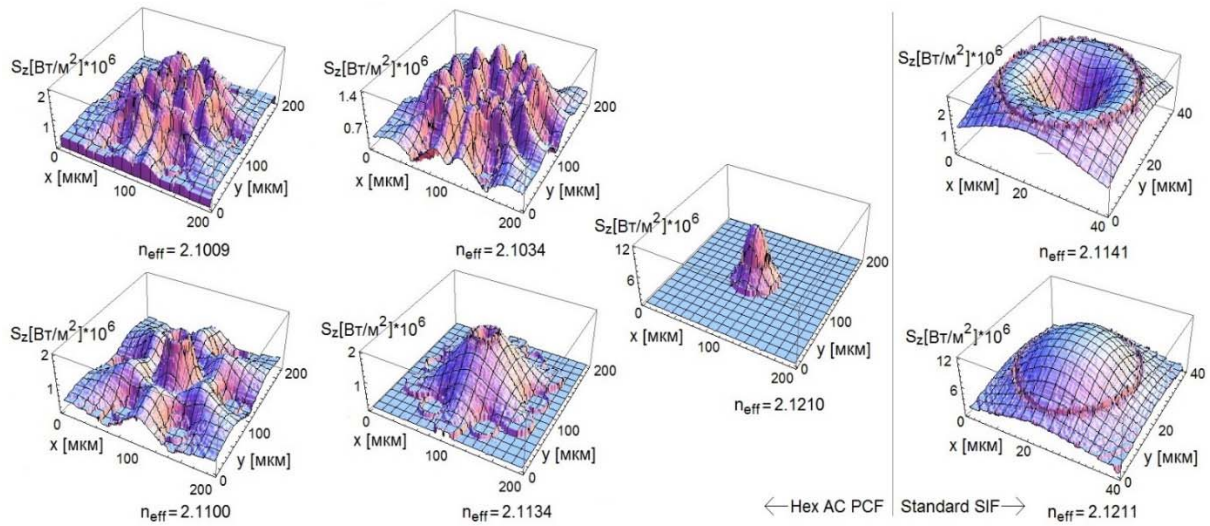


Рис. 3.32. Модовые составы выбранного нами Hex AC PCF с  $d_i/\Lambda_i = 0,44$  и  $d_i = 28,2$  мкм (5 мод, слева) и стандартного двухслойного SIF с  $d_{\text{core}} = 28,2$  мкм (две моды, справа),  $\lambda = 10,6$  мкм. Модель подразумевает содержание бромида серебра в  $\text{AgCl}_{1-x}\text{Br}_x$ , мол. %: 75,0 для матрицы AC PCF; 82,0 для вставок AC PCF и оболочки SIF; 84,0 для центральной вставки AC PCF и сердцевин SIF

Сравнение набора мод показало, что, хоть одномодовый режим при данных параметрах и недостижим и центральный дефект почти никак не отражается на количестве поддерживаемых мод, фундаментальная мода все же присутствует и превалирует лишь в случае AC PCF, чаще для гексагональной структуры.

Сравнение набора мод конкретного случая фотонно-кристаллического волокна с активной сердцевинной с  $d_i/\Lambda_i = 0,44$  с модами стандартного двухслойного волокна с диаметром сердцевинной, равным диаметру центральной вставки выбранного фотонно-кристаллического



волокна, показало, что при равенстве поля фундаментальной моды первое волокно все же способно передавать больше мощности примерно в шесть раз при фокальном пятне на принимающем торце волокна в 100 мкм и стыковаться почти в пять раз эффективнее с точки зрения площади моды, поэтому ощутим вклад фотонной структуры.

### *Лабораторная работа*

Цель работы: освоить на практике моделирование распространения излучения в световоде FDTD методом (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Исходные параметры моделирования

№ вар.	Материал	$d_{\text{core}}$ , мкм	$n_{\text{core}}$	$n_{\text{clad}}$	$\lambda$ , мкм	$N_{\text{точек}}$	Учет мнимой части	Необходимые поля
1	Оболочка (cladding):	9	1,55	1,54	1,550	10	+	$E_z, H_z, S_z$
2	SiO <sub>2</sub>	9			0,555	7	—	$S_z$
3	Сердцевина (core): SiO <sub>2</sub> :Ge	50			1,550	7	—	$S_z$
4	Оболочка (cladding):	31	2,22	2,21	5,300	10	—	$E_z$ (или $H_z$ ), $S_z$
5	Ag <sub>0,99</sub> Tl <sub>0,01</sub> Br <sub>0,99</sub> I <sub>0,01</sub>	31		2,21	10,600	10	+	$E_z, H_z, S_z$
6	Сердцевина (core): Ag <sub>0,98</sub> Tl <sub>0,02</sub> Br <sub>0,98</sub> I <sub>0,02</sub>	450		2,21	10,600	7	—	$S_z$
7	Ag <sub>0,98</sub> Tl <sub>0,02</sub> Br <sub>0,98</sub> I <sub>0,02</sub> (однослойный световод)	700		1,00	10,600	7	—	$S_z$

#### *Порядок работы*

1. Построить картины поля моды с использованием SMTP для Matlab.

2. В отчете по лабораторной работе привести все необходимые изображения полей мод с указанием соответствующего эффективного показателя преломления ( $n_{\text{eff}}$ ) для каждой моды и обозначения моделируемого поля ( $E_z, H_z, S_z$ ). (Можно указать лишь несколько изображений на выбор, если режим многомодовый, но обязательно включить изображения для двух крайних значений показателей преломления.)

3. Привести числовые результаты моделирования полей в том виде, в котором они появляются на рис. 3.9.

4. Сделать вывод о количестве мод.

Если мода одна, по изображению поля  $S_x$  определить, является ли мода фундаментальной  $LP_{01}$ . Сделать вывод о том, в какой части сечения сосредотачивается максимальная интенсивность излучения.

Если количество мод превышает единицу:

а) дать классификацию ( $LP_{lm}$ ) для найденных мод (по рис. 3.12);

б) предположить, какие параметры моделирования нужно изменить для достижения одномодового режима. Для этого мысленно фиксируется любой параметр в формуле (3.1) для расчета нормализованной частоты и наблюдается изменение какой-либо величины при варьировании другой.

$$V = \frac{\pi \cdot d_{core} \cdot \sqrt{n_{core}^2 - n_{clad}^2}}{\lambda},$$

где  $d_{core}$  – диаметр сердцевины, мкм;  $\lambda$  – рабочая длина волны, мкм;  $n_{core}$  и  $n_{clad}$  – показатели преломления сердцевины и оболочки, соответственно. Величина  $V$  характеризует режим работы световода. Граничное значение в 2,405 разделяет одно- и многомодовый режим работы световода.

### *Резюме*

Моделирование помогает не только уменьшить расходы, связанные с эксплуатацией дорогостоящего оборудования при реализации дорогой технологии получения волокон и со стоимостью самого материала (кристалла), но и визуализировать распределение интенсивности излучения по структуре самого световода, построить поле его мод, определить режим работы волокна, проанализировать дисперсионные характеристики, т. е. сделать вывод о пригодности такого волокна еще до того, как началось его производство.

Несмотря на то, что моделирование и позволяет уменьшить затраты ресурсов, расчеты различных вариантов новых структур световодов с необходимыми свойствами тратятся многие месяцы, а то и годы, даже для достаточно простых на первый взгляд структур.

Смоделированные ИК-световоды с рассчитанными фундаментальными характеристиками, получаемые из кристаллов твердых растворов систем  $AgCl - AgBr$ ,  $AgBr - AgI$ ,  $AgBr - TlI$ ,  $AgBr - TlBr - TlI$  методом экструзии, обладают уникальными оптическими свойствами, позволяющими использовать новые световоды в широком спектральном диапазоне.

*Области применения волоконных световодов представлены ниже:*

- 1) онлайн ИК-спектроскопия;
- 2) нано- и микроэлектроника;
- 3) низкотемпературная ИК-пирометрия
- 4) системы анализа жидких, газообразных и твердых веществ;
- 5) медицина (хирургия, диагностика);
- 6) военная техника;
- 7) волоконные лазеры;
- 8) резка, сварка, гравировка;
- 9) космические исследования.

### ***Библиографический список***

1. Hochman A. Analysis of strictly bound modes in photonic crystal fibers by use of a source-model technique / A. Hochman, Y. Leviatan // J. Opt. Soc. Am. A. — 2004. — Vol. 21, Issue 6. — P. 1073–1081.
2. Yee K. S. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media / K. S. Yee // IEEE Transactions on Antennas and Propagation. — 1966. — Vol. 14, Issue 3. — P. 302–307.
3. Zivanovic S. S. A subgridding method for the Time Domain Finite-Difference Method to solve Maxwell's equations / S. S. Zivanovic, K. S. Yee, K. K. Mei // IEEE Trans. Microwave Theory Tech. — 1991. — Vol. 38. — P. 471.
4. Finite-difference time-domain modeling of curved surfaces / T. G. Jurgens [et. al.] // IEEE Trans. Antennas Propag. — 1992. — Vol. 40. — P. 357.
5. Nadobny J. A 3-D tensor FDTD-formulation for treatment of sloped interfaces in electrically inhomogeneous media / J. Nadobny // IEEE Trans. Antennas Propag. — 2003. — Vol. 51. — P. 1760.
6. Deinega A. Subpixel smoothing for conductive and dispersive media in the FDTD method / A. Deinega, I. Valuev // Opt. Lett. — 2007. — Vol. 32. — P. 3429.
7. Akowuah E. K. An endlessly single-mode photonic crystal fiber with low chromatic dispersion, and bend and rotational insensitivity / E.K. Akowuah [et. al.] // J. Lightwave Tech. — 2009. — Vol. 27, Issue 17. — P. 3940–3947.

8. Birks T. A. Endlessly single-mode photonic crystal fiber / T. A. Birks, J. C. Knight, P. St. J. Russell // Opt. Lett. — 1997. — Vol. 22, Issue 13. — P. 961–963.
9. Silver halide photonic crystal fibers for the middle infrared / E. Rave [et. al.] // Appl. Opt. — 2004. — Vol. 43, Issue 11. — P. 2236–2241.
10. Modal cut-off and the V-parameter in photonic crystal fibers / N.A. Mortensen [et. al.] // Opt. Lett. — 2003. — Vol. 28, Issue 20. — P. 1879–1881.
11. Knight J. C. Properties of photonic crystal fiber and the effective index model / J. C. Knight, T. A. Birks, P. St. J. Russell // J. Opt. Soc. Am. A. — 1998. — Vol. 15, Issue 3. — P. 748–752.
12. Kuhlmei B. T. Modal cutoff in microstructured optical fibers / B. T. Kuhlmei, R. C. McPhedran, C. M. de Sterke // Opt. Lett. — 2002. — Vol. 27, Issue 19. — P. 1684–1686.
13. Optimum values of air-filling fraction for photonic crystal fibers with different configurations and fixed number of air rings / A. Zendehnam [et. al.] // Appl. Opt. — 2014. — Vol. 53, Issue 6. — P. 1075–1082.
14. Photonic crystalline IR fibers for the spectral range of 2-40  $\mu\text{m}$  / L. Zhukova [et. al.] // Appl. Opt. — 2012. — Vol. 51, Issue 13. — P. 2414–2418.

### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ИК-СВЕТОВОДОВ

#### 4.1. Монокристаллические и стеклянные ИК-световоды

Исходные материалы для моно- и поликристаллических световодов одни и те же. Исследовались главным образом кристаллы КРС-5, AgBr-AgCl, KCl, CsI, CsBr, для которых предложены способы изготовления световодов, основанные на различных методах выращивания кристаллов.

##### *Метод капиллярного формообразования*

Метод капиллярного формообразования (EFG – метод) был разработан для изготовления нитевидных кристаллов сапфира [1], но оказался пригодным и для изготовления инфракрасных волоконных световодов.

В этом методе используется краевое капиллярное давление, за счет которого и удается выращивать кристаллы в виде волокон. Кристалл вытягивают из мениска жидкости в верхней части капилляра. Мениск непрерывно подпитывается расплавом из молибденового тигля за счет капиллярного давления. Полученные таким способом монокристаллические сапфировые волокна имели обычно диаметр около 250 мкм, а скорость их роста составляла от 2,5 до 7,5 см/мин.

##### *Метод микровытягивания ( $\mu$ -PD)*

Метод  $\mu$ -PD представляет собой перевернутый метод EFG [2]. При использовании метода микровытягивания материал шихты, предварительно разогретый в тигле до температуры, едва превышающей температуру плавления, вытягивается через специальное отверстие в этом тигле (капилляр), проходя которое остывает и кристаллизуется, принимая форму волокна (рис. 4.1).

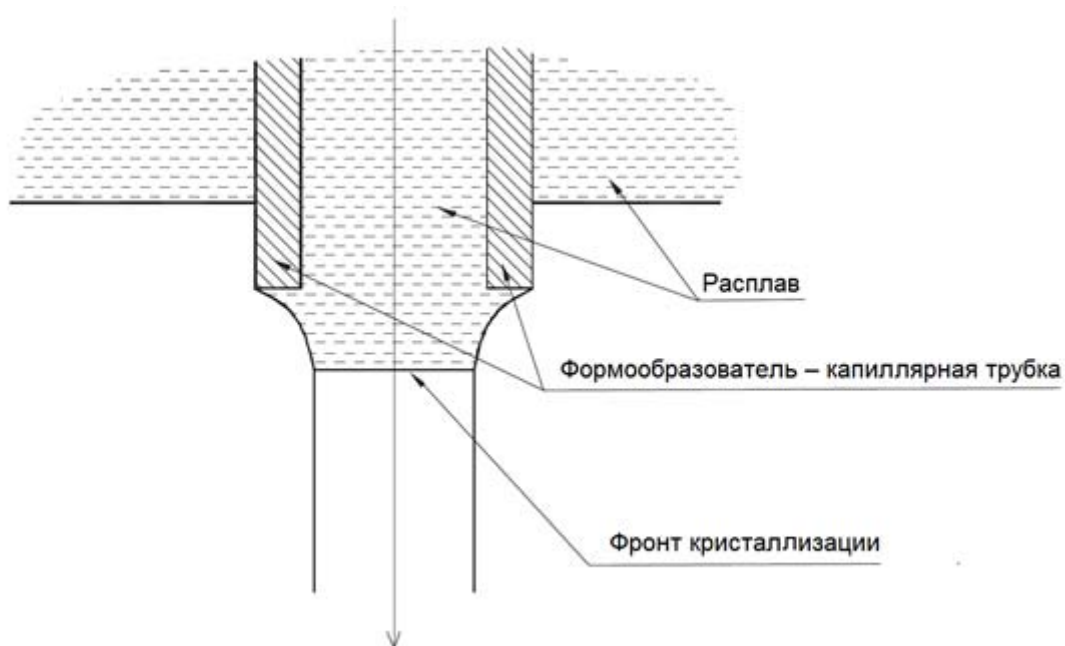


Рис. 4.1. Принципиальное изображение метода микровытягивания

### ***Метод лазерного разогрева (LHPG)***

В методе лазерного разогрева предварительно заготовленный в виде стержня монокристалл (или прессованный поликристалл) подвергается локальному разогреву лазерным лучом при одновременном растягивающем воздействии, что приводит к формированию волокна (рис. 4.2) [1].

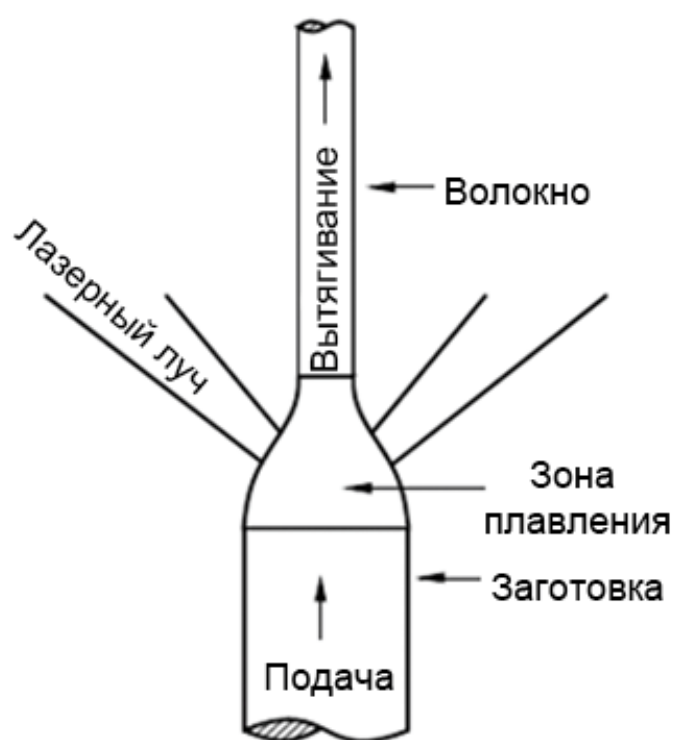


Рис. 4.2. Принципиальное изображение метода лазерного разогрева

## *Метод подачи расплава под давлением*

Бриджс в 1980 г. разработал метод роста монокристаллических волокон AgBr под давлением [3]. При таком методе выращивания расплав кристалла подается не за счет капиллярного давления, а под действием давления извне.

Рост волокна происходит вблизи выходного отверстия фильеры, которое и определяет размеры поперечного сечения волокна. Фильера находится в верхней части одного из плеч U-образной трубки, содержащей расплав, поддерживаемый в жидком состоянии за счет нагрева печью. Скорость подачи расплава к фильере легко регулируется изменением давления газообразного азота в другом плече трубки. Небольшой нагреватель с независимой регулировкой температуры, окружающий верхушку фильеры, и холодильник, который можно перемещать по мере необходимости, позволяют точно устанавливать положение границы кристаллизации. Это дает возможность выращивания монокристаллических волокон, диаметр которых определяется как внешним, так и внутренним диаметрами фильеры.

На описанной установке со скоростью до 2 см/мин. выращивались гладкие, прозрачные волокна диаметром от 0,35 до 0,75 мм. Утверждалось, что возможно более быстрое выращивание волокон меньшего диаметра, поскольку допустимая скорость роста обратно пропорциональна площади поперечного сечения кристалла. Стабильный рост волокон наблюдается при ориентации кристаллографической оси [100] вдоль оси волокна. Это направление ориентации растущего волокна оказывается наиболее предпочтительным и не зависит от ориентации затравки. Потери в полученных таким методом световодах составили  $2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ .

Преимущество монокристаллических световодов заключается в их широкой области прозрачности, простирающейся от видимой до дальней инфракрасной. Это позволяет пропускать по ним одновременно видимое и инфракрасное излучение, поэтому такие световоды могут использоваться в лазерных скальпелях, управляемых с помощью видимого излучения. Недостатком монокристаллических световодов является значительное увеличение оптических потерь в них из-за пластической деформации, вызываемой многократными изгибами в процессе их использования.

## 4.2. Поликристаллические ИК-световоды

### 4.2.1. Экструзия световодов

Наиболее характерными материалами, которые изучались до настоящего времени благодаря их относительно низким оптическим потерям, низкой температуре плавления и высокой прочности на растяжение, являются твердые растворы галогенидов серебра, а также твердые растворы  $\text{TlBr}$  –  $\text{TlI}$  (КРС-5). На сегодня оптические потери на длине волны 10,6 мкм, например, для ИК-волокон на основе твердых растворов галогенидов серебра могут достигать 0,1 дБ/м. Кроме того, через поликристаллический световод удалось передать излучение  $\text{CO}_2$ -лазера мощностью более 130 Вт, что используется в лазерной хирургии и лазерной сварке [4, 5].

Первыми в 1978 г. были получены поликристаллические инфракрасные оптические волокна из кристаллов галогенидов таллия – КРС-5 [1]. Однако вследствие рекристаллизации зерен, световоды на основе кристаллов галогенидов таллия со временем разрушаются. Поэтому на сегодняшний день ИК-световоды на основе галогенидов серебра являются единственными кристаллическими волокнами для среднего ИК-диапазона спектра.

Наиболее распространенным методом получения поликристаллических волокон для среднего и дальнего диапазона является метод экструзии. Данный способ был научно обоснован (конечно же, пока еще не в плане применения к инфракрасным материалам, а для использования в металлургии) еще в 1813 г. русским академиком Курнаковым.

При прямом прессовании движение пуансона и истечение материала через отверстие матрицы происходят в одном направлении (рис. 4.3). При этом требуется прикладывать большое усилие, поскольку значительная его часть затрачивается на преодоление трения при перемещении материала заготовки внутри контейнера. Пресс-остаток составляет 18–20% от массы заготовки, но процесс характеризуется достаточно высоким качеством поверхности полученного волокна.



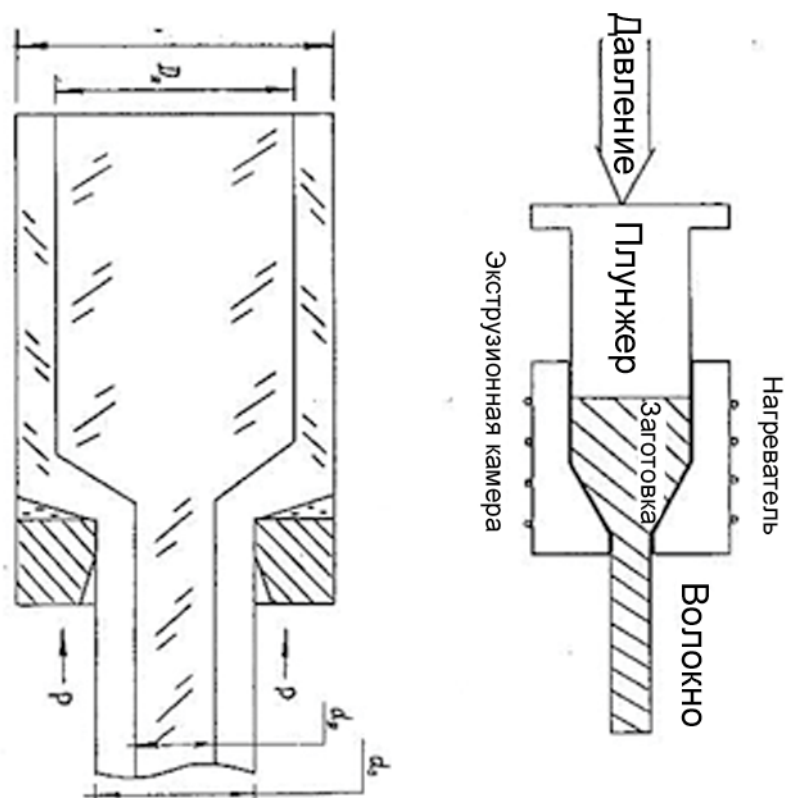


Рис. 4.3. Получение оптического волокна прямым прессованием

При обратном прессовании заготовку закладывают в глухой контейнер, и она при прессовании остается неподвижной, а истечение материала из отверстия матрицы, которая крепится на конце полого пуансона, происходит в направлении, обратном движению пуансона с матрицей (рис. 4.4). Обратное прессование требует меньших усилий, пресс-остаток составляет 5–7%.

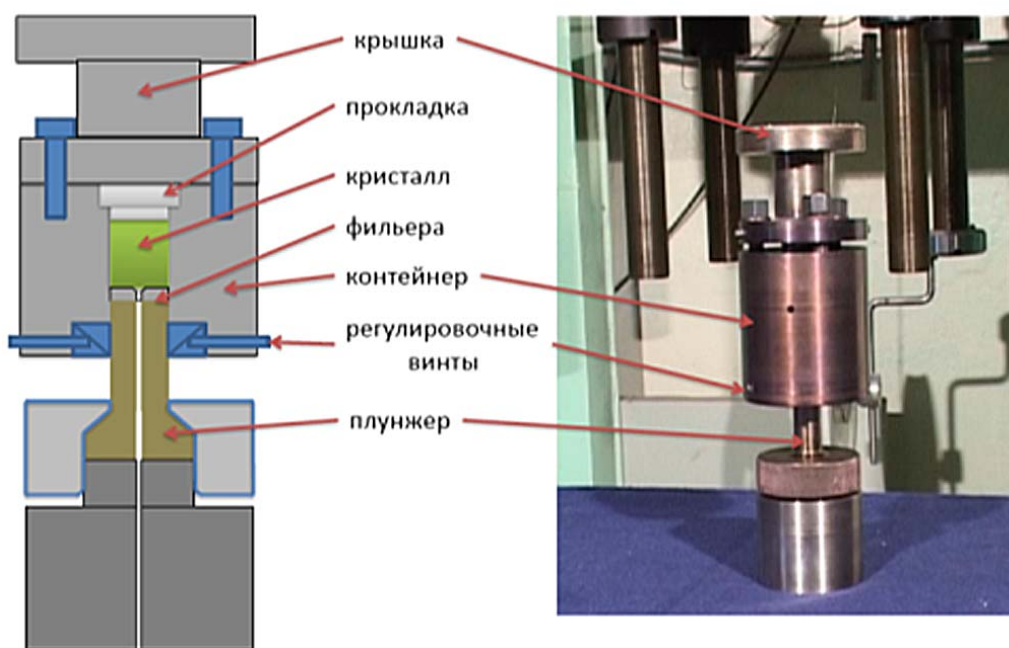


Рис. 4.4. Получение оптического волокна обратным прессованием

Процесс экструзии характеризуется такими параметрами, как коэффициент вытяжки ( $\lambda$ ), степень деформации ( $\varepsilon$ ), скорость истечения материала из отверстия матрицы ( $V_u$ ) и рассчитывается согласно формулам:

$$\lambda = \frac{F_k}{F_m},$$

где  $F_k$  – площадь сечения контейнера,  $m^2$ ;  $F_m$  – площадь сечения фильеры,  $m^2$ ;  $\varepsilon = (1 - \frac{F_m}{F_k}) \cdot 100 \%$ ;

$$V_u = \frac{V_k \cdot V_n}{V_m} = \lambda \cdot V_n \cdot V_u,$$

где  $V_n$  – скорость прессования (движения пуансона),  $m/c$ .

Кристаллы на основе твердых растворов галогенидов серебра обладают кубической сингонией и имеют структурный тип NaCl. Для представления о процессе экструзии таких кристаллов рассмотрим действие давления на эту кристаллическую решетку по трем кристаллографическим плоскостям:  $[100]$ ,  $[110]$  и  $[111]$  (рис. 4.5). При воздействии давления на плоскость  $[110]$  происходит скольжение элементарных ячеек вдоль плоскости  $[100]$ . При воздействии усилия на плоскость  $[111]$  происходит аналогичное скольжение. Таким образом, можно сделать вывод, что не следует использовать для экструзии заготовки, ориентированные по плоскостям  $[110]$  и  $[111]$  в связи с получаемой «шероховатой» боковой поверхностью световода. Для экструзии необходимо применять заготовки с ориентацией  $[100]$ . В этом случае под воздействием давления происходит скольжение вдоль плоскости  $[110]$ , а боковая поверхность и торцы световода получаются гладкими.

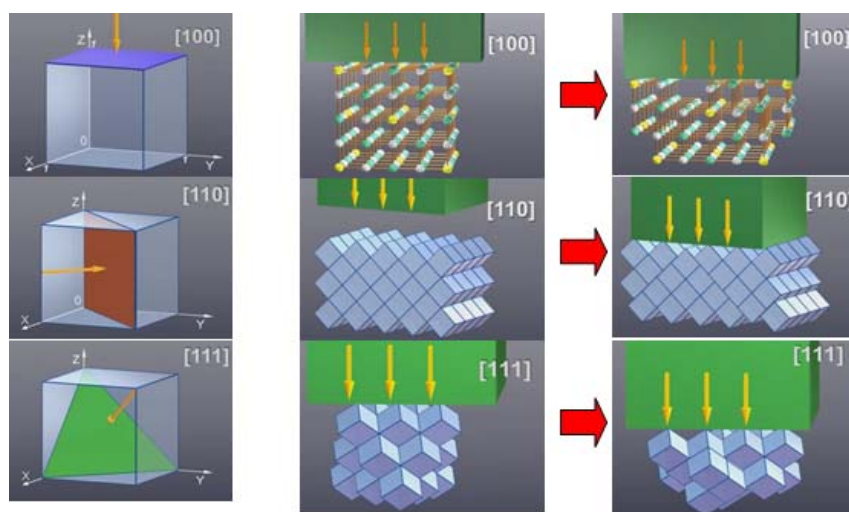


Рис. 4.5. Моделирование процесса пластической деформации кристаллической решетки типа NaCl при различной ориентации плоскостей [6]

#### 4.2.2. Различные подходы к экструзии световодов

Вид и форма монокристаллических заготовок для производства оптического волокна зависит от выбранного для экструзии подхода. Используют два основных подхода.

В первом подходе требуемое волокно изготавливается отдельно: сердцевина формируется своей матрицей, оболочка – своей, и затем в едином процессе формируется оптическое волокно со ступенчатым показателем преломления. Достоинство этого метода в том, что получается хорошая поверхность раздела сердцевина-оболочка. Она обладает безупречной геометрией и имеет малую шероховатость. Недостатком метода является сложность как в изготовлении оснастки, так и в ее эксплуатации.

Во втором подходе двухслойное волокно получают из исходной двухслойной заготовки. Достоинство этой технологии – сравнительная простота конструкции. Недостаток – зависимость качества поверхности раздела оболочка-серцевина от качества заготовок и особенностей проведения процесса экструзии. Нужно отметить, что в этом подходе используются следующие способы формирования заготовок: для сердцевины исходный кристалл обрабатывают на токарном станке до получения необходимого диаметра, а кристалл под оболочку либо высверливают, что в дальнейшем сильно сказывается на качестве поверхности раздела, либо получают его выпрессовыванием, т. е. пуансоном в нагретом кристалле выдавливается отверстие под кристалл сердцевины. Во втором случае поверхность раздела имеет хорошее качество, а данный способ в настоящее время более распространен.

Для получения двухслойных одно- и многомодовых световодов, так и для изготовления фотонно-кристаллических ИК-световодов гексагональной и октагональной структуры, пользуются вторым подходом. В этом случае при вытяжке волокна в качестве «штабика» используется готовое однослойное волокно, а в кристалле высверливали соответствующего диаметра отверстие, в которое вставлялся световод (рис. 4.6). Таким образом, материал сердцевины претерпевает двойную перетяжку.

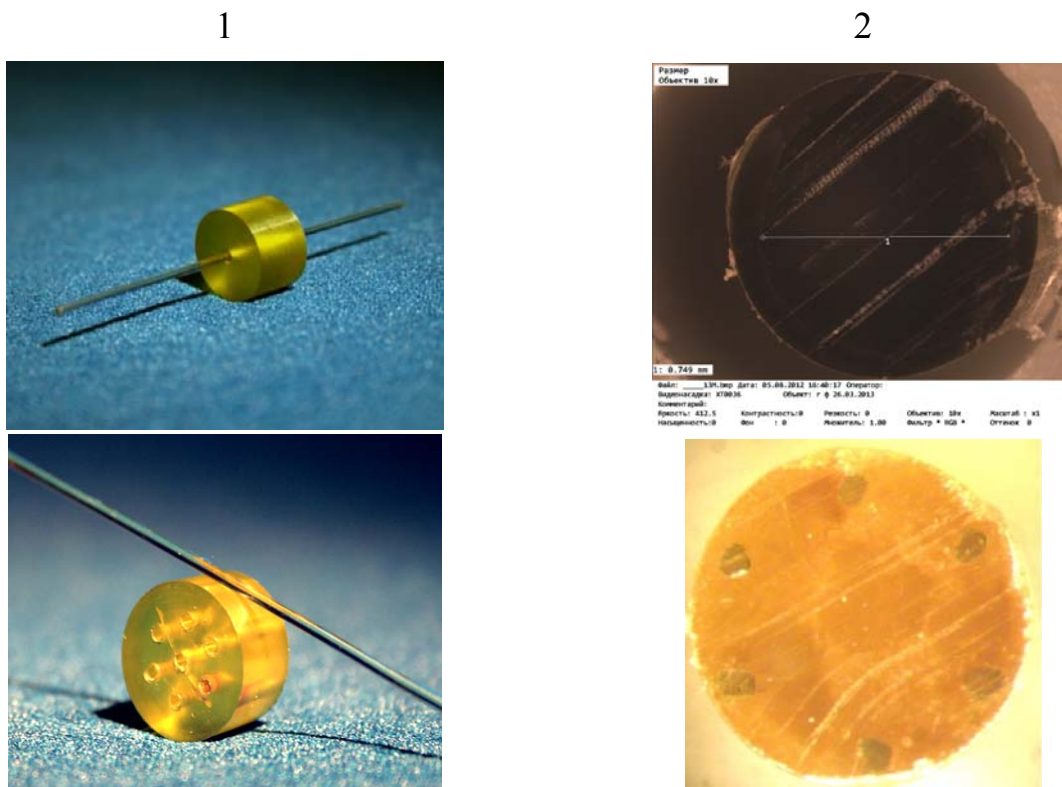


Рис. 4.6. Заготовки для экструзии световодов (1); торцы фотонно-кристаллических ИК-световодов (2)

### 4.3. Влияние пластической деформации на текстурные изменения в кристаллах галогенидов серебра

Для изучения текстуры твердых растворов галогенидов серебра при деформации в результате экструзии было проведено исследование влияния гидростатического давления и пластической деформации в стесненных условиях на дефектность структуры и текстурные изменения в кристаллах. При деформации под давлением происходит изменение структурного и текстурного состояния материалов, что сказывается на их механических и физических свойствах. Свойство высокого давления повышать пластичность материалов [7] часто используется в различных технологических процессах формования оптических и сцинтилляционных изделий и, в частности, выпрессовывания световодов через фильеры, формования линз, полос датчиков и т. д.

Пластическая деформация кристаллов с решеткой NaCl, какую имеют кристаллы галогенидов серебра, в основном осуществляется дислокациями с векторами Бюргерса  $\langle 110 \rangle$  по одной из следующих систем скольжения:  $\{110\}\langle 110 \rangle$ ;  $\{100\}\langle 110 \rangle$ ;  $\{111\}\langle 110 \rangle$ ;

$\{112\}\langle 110\rangle$  [8]. Действие той или иной системы скольжения определяется условиями деформирования: ориентировкой монокристалла, температурой деформирования, гидростатическим давлением, химическим составом, технологическими режимами роста кристаллов и т. д. Этими же условиями определяется и вид кривой упрочнения монокристаллов с решеткой хлористого натрия.

Деформационная обработка кристаллов проводилась методом сдвига под давлением и путем экструдирования через фильеру с нагревом. Гидростатическое давление создавалось в контейнере высокого давления от мультипликатора, максимальное значение составляло 1,5 МПа. Измерение гидростатического давления проводилось по мanganinovому датчику-катушке путем определения ее электросопротивления. Степень деформации через фильеру составляла около  $\varepsilon = 4$  единиц истинной шкалы деформации. При сдвиге под давлением полный поворот составлял  $360^\circ$  относительного вращения наковален Бриджмена, максимальная деформация при этом была близка к  $\varepsilon = 4$ . Текстуру деформированных сдвигом под давлением и выпрессованных через фильеру твердых растворов галогенидов серебра и измельчение в них кристаллитов определяли дифрактометрической съемкой в синхротронном излучении на просвет  $\lambda = 0,368 \text{ \AA}$  на детекторе Mar Research 345 в Центре синхротронного излучения Института Ядерной Физики СО РАН.

Исследования деформированных сдвигом под давлением образцов AgCl и твердых растворов на основе галогенидов серебра на предмет формирования текстуры показали, что в них формируется полная текстура кручения.

На рис. 4.7 представлена лауэграмма кристалла AgCl, деформированного поворотом наковален на  $90^\circ$ , при этом особо заметной текстуры еще не наблюдается, но кристалл разбился на множество кристаллитов. Увеличение деформации поворотом до  $360^\circ$  приводит к появлению состояния с выраженной текстурой кручения, что наиболее проявляется на 2-м и 3-м кольце (рис. 4.8). На образцах твердых растворов галогенидов серебра состава  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  в исходном состоянии имелаась текстура роста материала (рис. 4.9), после деформации сдвигом на  $360^\circ$  при давлении 4 МПа формируется текстура кручения (рис. 4.10). Это проявляется в изменении радиальной интенсивности на всех рефлексах. Деформация по степени близка к той, которая наводится при формировании волокна в фильере.

Таким образом, текстуры роста не наблюдаются в кристаллах индивидуальных галогенидов серебра, например в кристалле  $\text{AgCl}$ , по сравнению с кристаллами твердых растворов  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$  (рис. 4.9). Заметная текстура проявляется в кристаллах  $\text{AgCl}$  (рис. 4.7) только после высокой деформации, а в кристаллах  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  при тех же деформациях образуется острая текстура на всех рефлексах (рис. 4.10), т. е. значительно усиливается после экструзии кристаллов.

Можно отметить, что прочность и твердость световодов на основе твердых растворов галогенидов серебра повышаются по сравнению с прочностью и твердостью в световодах на основе индивидуальных галогенидов серебра.

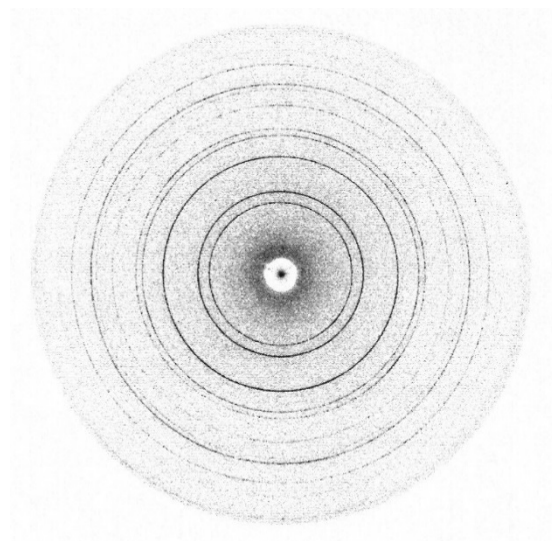
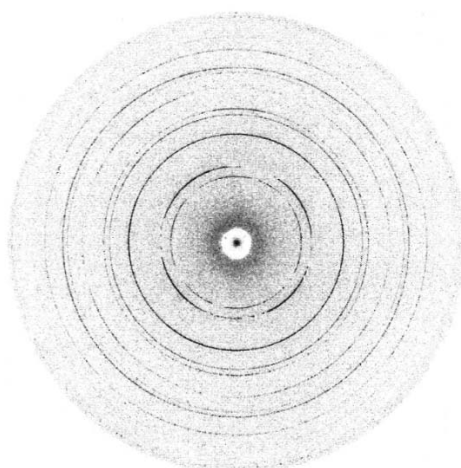


Рис 4.7.  $\text{AgCl}$ . Деформация на угол  $90^\circ$  под давлением 4 ГПа.  
Структура без видимой текстуры



$\text{AgCl}$

Рис. 4.8. Деформация на угол  $360^\circ$  под давлением 4 ГПа.  
На втором и третьем кольце заметная текстура



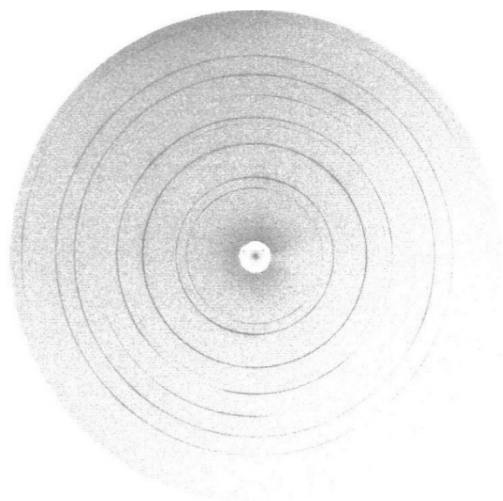


Рис. 4.9. Исходное состояние  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ . Текстура роста

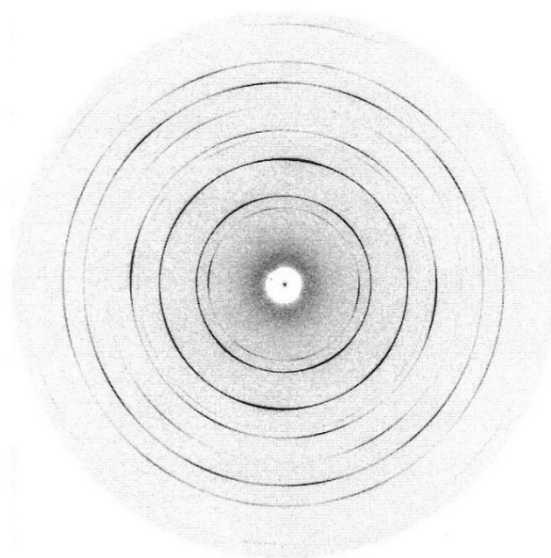


Рис. 4.10. Деформация  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  на угол  $360^\circ$  под давлением 4 ГПа.  
Острая текстура на всех рефлексах

#### 4.4. Оптико-механические свойства ИК-световодов

В высокопрозрачных твердых материалах затухание света обуславливается тремя независимыми процессами: электронным поглощением, Рэлеевским рассеянием света и колебательным поглощением [1]. Рассеяние Рэля определяет затухание излучения в более длинноволновом диапазоне. Оно возникает из-за непостоянства показателя преломления вещества, обусловленного флуктуациями его плотности, а также составом, и быстро падает с увеличением длины волны излучения, кроме того также зависит от качества поверхности световодов. Существует определенная зависимость поглощения электромагнитного излучения от размера зерен и состава поликристаллического материала.

Спектральное пропускание однослойных световодов длиной 0,5 м с диаметром 550 мкм, отполированных и оконцованных с двух сторон, представлены на рис 4.11. Среднее значение оптических потерь для ИК-световода длиной 1,2 м составило 72 %. Спектры получали на ИК-Фурье спектрометре IRPrestige-21.

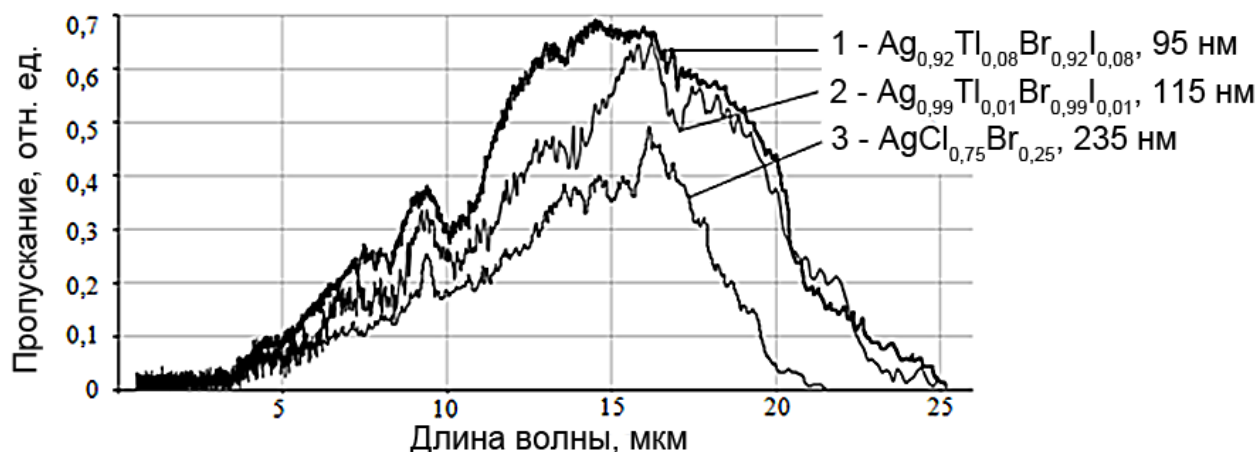


Рис. 4.11. Спектры пропускания трех образцов ИК-световодов длиной 0,5 м с различным составом и размером зерен при прямом включении в оптический тракт ИК-Фурье спектрометра

ИК-световоды  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  и  $\text{Ag}_{0,95}\text{Br}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{I}_{0,05}$  имели диаметр 1,12 мм и длину 200 мм. Их спектры представлены на рис. 4.12. Из рисунка видно, что спектральный диапазон работы световодов состава  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  лежит в области от 2,5 до 20 мкм, а световода состава  $\text{Ag}_{0,95}\text{Br}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{I}_{0,05}$  в области от 3,5 до 25 мкм. Спектры получали на ИК-Фурье спектрометре IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония) с использованием DLATGS детектора, делителя KBr, диапазон работы от 1,28 до 28,6 мкм, 20 сканов, разрешение  $4\text{ см}^{-1}$ . Для ввода ИК-излучения в исследуемый световод использовалась специальная приставка с параболическими внеосевыми зеркалами и возможностью юстировки торцов световода. При съемке фона (BKG) необходимо использовать фоновый световод для замыкания оптического канала прибора. В качестве фоновых световодов использовались световоды соответствующих составов  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  и  $\text{Ag}_{0,95}\text{Br}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{I}_{0,05}$ .



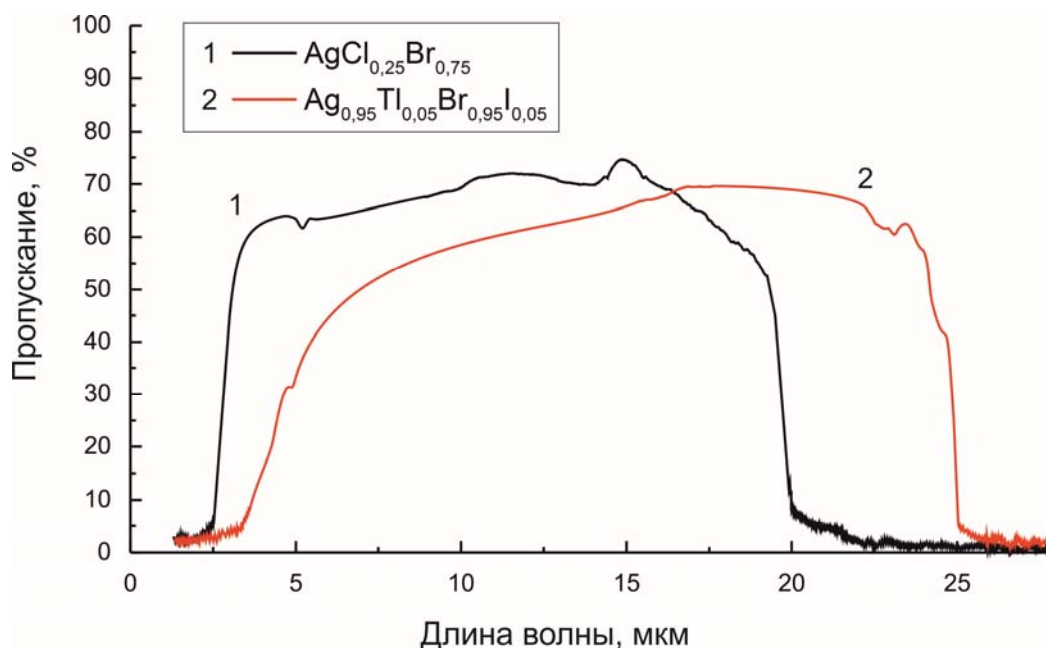


Рис. 4.12. Спектры пропускания световодов  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  и  $\text{Ag}_{0,95}\text{Br}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{I}_{0,05}$  при включении с использованием фонового световода

Измерение оптических потерь на один метр волокна проводили на специальном стенде с использованием  $\text{CO}_2$  лазера Synrad 10 Вт и термоэлектрического приемника Ophir на длине волны 10,6 мкм [9, 10]. Расчет производили методом отрезков по формуле

$$\alpha = \frac{10 \lg(P_2/P_1)}{(l_2 - l_1)}, \quad (4)$$

где  $p_2$  и  $p_1$  – мощности излучения (мВт) на выходе из образца световода длиной  $l_2$  (причем  $l_2 > l_1$ ) и отрезанного от него световода длиной  $l_1$  соответственно. Оптические потери измеряли во всех получаемых ИК-световодах указанным выше способом. Они имеют значение в диапазоне от 0,1 и менее до 0,4 дБ/м в зависимости от составов световодов.

### ***Распределение выходящих мод в различных типах волокон***

Первый тип одномодового ИК-световода для работы на длине волны 10,6 мкм был изготовлен на основе твердых растворов  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ . Сердцевина световода имеет состав точки минимума на диаграмме плавкости системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ , т. е.  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ . Оболочка выполнена из кристаллов состава  $\text{AgCl}_{0,30}\text{Br}_{0,70}$  (рис. 4.13).

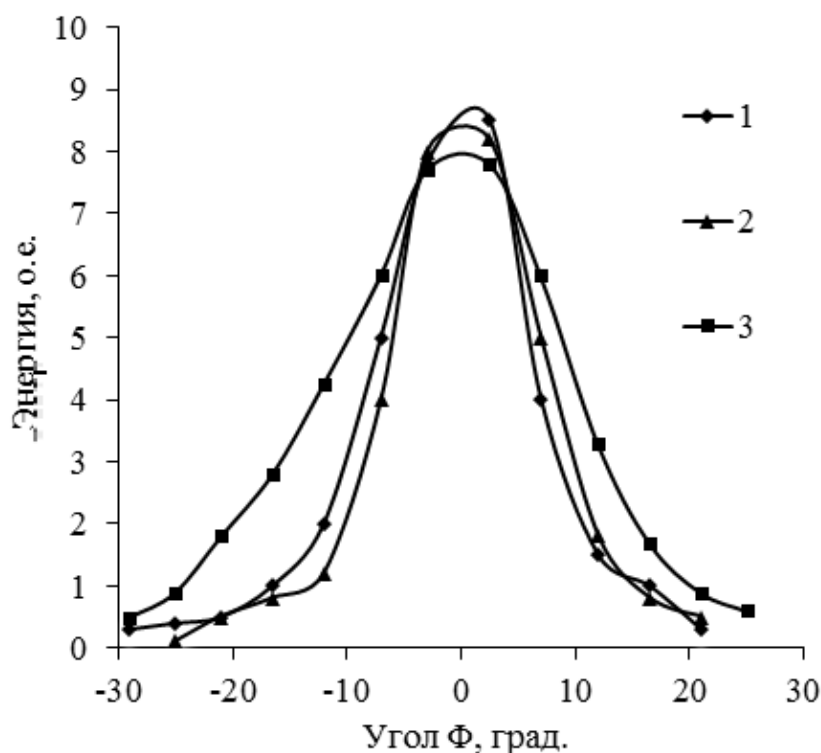


Рис. 4.13. Нормальное распределение энергии в дальнем поле моды для трех образцов ИК-световодов: 1 – сердцевина  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ , оболочка  $\text{AgCl}_{0,3}\text{Br}_{0,7}$ ; 2 – сердцевина  $\text{Ag}_{0,98}\text{Tl}_{0,02}\text{Cl}_{0,20}\text{Br}_{0,77}\text{I}_{0,03}$ , оболочка  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ ; 3 – оболочка  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Cl}_{0,22}\text{Br}_{0,73}\text{I}_{0,05}$ , вставки –  $\text{Ag}_{0,99}\text{Tl}_{0,01}\text{Cl}_{0,25}\text{Br}_{0,74}\text{I}_{0,01}$

Второй тип одномодового ИК-световода был изготовлен из кристаллов состава  $\text{Ag}_{0,98}\text{Tl}_{0,02}\text{Cl}_{0,20}\text{Br}_{0,77}\text{I}_{0,03}$  (сердцевина) и  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  (оболочка) (рис. 4.13).

Третий образец представляет собой световод, в котором расположены в гексагональном порядке шесть вставок. Расстояние между осью световода и осью вставки составляет 75 мкм, диаметр вставки – 50 мкм. Состав оболочки –  $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Cl}_{0,22}\text{Br}_{0,73}\text{I}_{0,05}$ , состав вставок –  $\text{Ag}_{0,99}\text{Tl}_{0,01}\text{Cl}_{0,25}\text{Br}_{0,74}\text{I}_{0,01}$  (рис. 4.13). Рабочая длина волны 10,6 мкм. ИК-световод работает в одномодовом режиме. Диаметр поля моды составляет 100 мкм, что более чем в 3 раза превышает диаметры первого и второго образцов. Таким образом, по волокну с увеличенным полем моды можно передавать в четыре раза больше мощности излучения, чем по одномодовому двухслойному волокну с диаметром сердцевины 27 мкм.

На рис. 4.14 приведены изображения распределения энергии излучения на выходе из многомодового и одномодового ИК-световодов, полученные с помощью CCD-камеры SPIRICON.

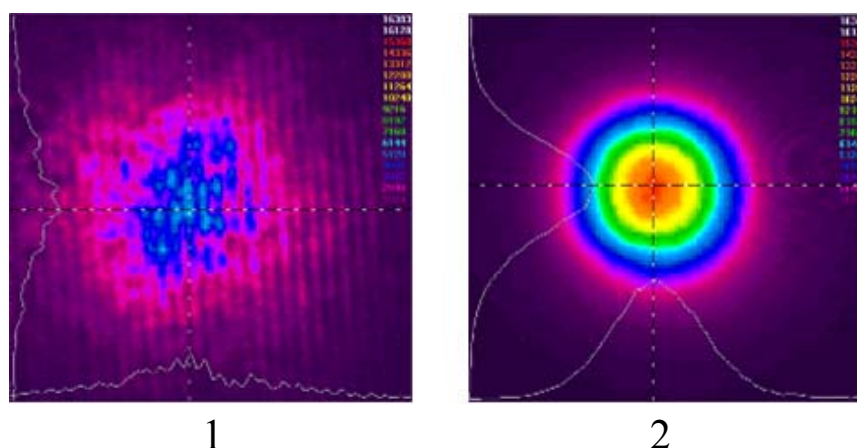


Рис. 4.14. Распределение энергии излучения 1 – многомодового ИК-световода  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  (сердцевина, диаметр 450 мкм),  $\text{AgCl}_{0,30}\text{Br}_{0,70}$  (оболочка) на расстоянии 15 мм от выходного торца; 2 – одномодового ИК-световода  $\text{Ag}_{0,98}\text{Tl}_{0,02}\text{Cl}_{0,20}\text{Br}_{0,77}\text{I}_{0,03}$  (сердцевина, диаметр 27 мкм),  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$  (оболочка) на расстоянии 38 мм от выходного торца

### *Модификация световодов*

Одним из вариантов модификации волокон для создания специфических свойств является изменение геометрии их торцевой поверхности [11]. Создание выпуклой (скругленной) поверхности на торце световода позволяет изменить фокус светового пучка, как показано на рис. 4.15. Диаметр пучка из световода со скругленным торцом при радиусе кривизны 1,27 мм составляет 0,26 мм на расстоянии 1 мм от выходного торца. Для сравнения, диаметр луча из плоского торца однослойного волокна с диаметром 1,12 мм составляет 0,82 мм, на аналогичном расстоянии от торца световода.

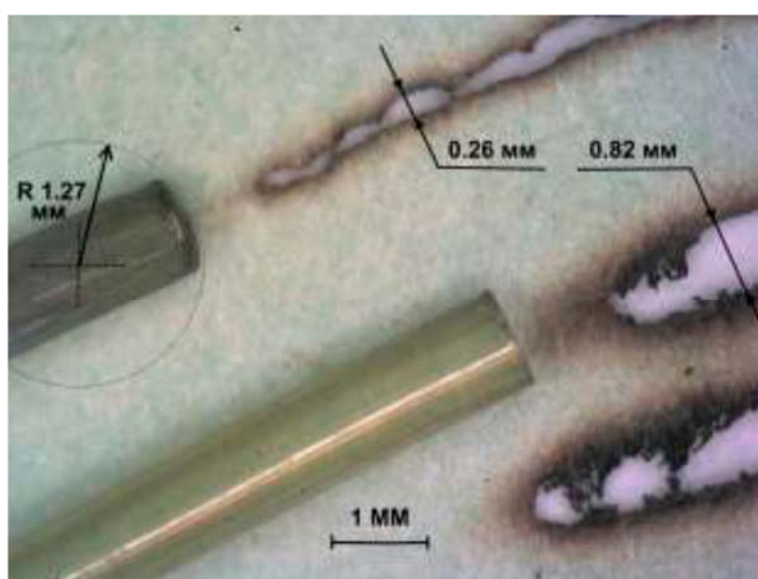


Рис. 4.15. Результат облучения бумаги из световодов с различной формой торцов

Другой способ модификации поверхности заключается в нанесении или создании на поверхности материала специальных слоев или структур, так во многих практических задачах возникает необходимость уменьшения оптических потерь за счет отражения на границе между воздухом и оптическим материалом, например на поверхности линз, торцов световодов и т. д. Одним из методов уменьшения отражения является создание плавно изменяющегося показателя преломления, которого можно добиться либо с помощью множества слоев с постепенно изменяющимся показателем преломления, либо с помощью текстурирования поверхности.

В процессе изучения фотостойкости кристаллов при УФ облучении системы AgBr – TII существует интересный эффект. При облучении пластин AgBr – TII с содержанием 0, 1, 2, 5 мол. % TII на поверхности образуется видимая глазом пленка, которая увеличивает пропускание в среднем ИК-диапазоне. На рис. 4.16 приведены спектры относительного пропускания поликристаллов в зависимости от времени облучения для образца системы AgBr – TII с содержанием последнего 5 мол. %. В спектральном диапазоне от 1250 до 350  $\text{см}^{-1}$  (от 8 до 27 мкм) происходит увеличение пропускания кристаллов, но в диапазоне от 6500 до 1500  $\text{см}^{-1}$  с увеличением времени облучения происходит падение пропускания.

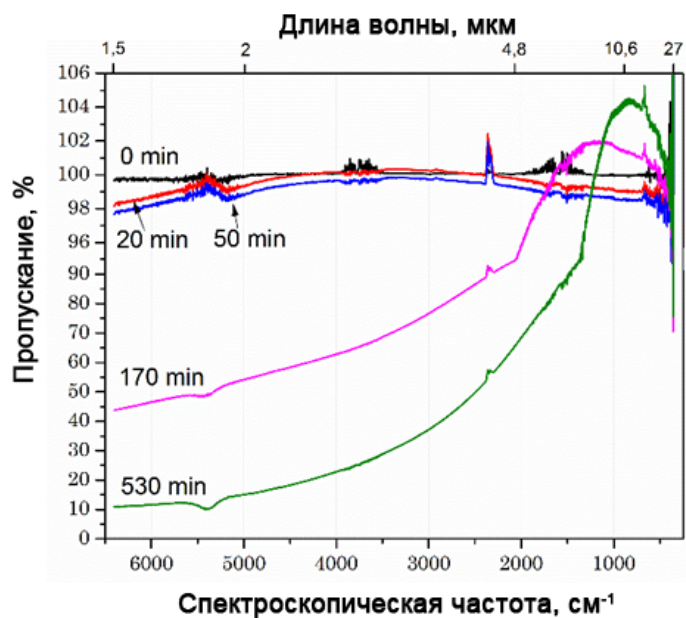


Рис. 4.16. Спектры относительного пропускания системы AgBr – TII с содержанием TII 5 мол. % в зависимости от времени облучения

Подобный эффект не наблюдался для кристаллов системы  $\text{AgCl} - \text{AgBr}$  [12]. Это объясняется введением более тяжелого по молекулярной массе таллия в кристаллическую решетку  $\text{AgBr}$ , поэтому она становится более дефектной [13].

В системе  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  также наблюдается аналогичное просветление. Спектры пропускания от времени облучения для системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  с содержанием 5 мол. %  $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  в  $\text{AgBr}$  представлены на рис. 4.17.

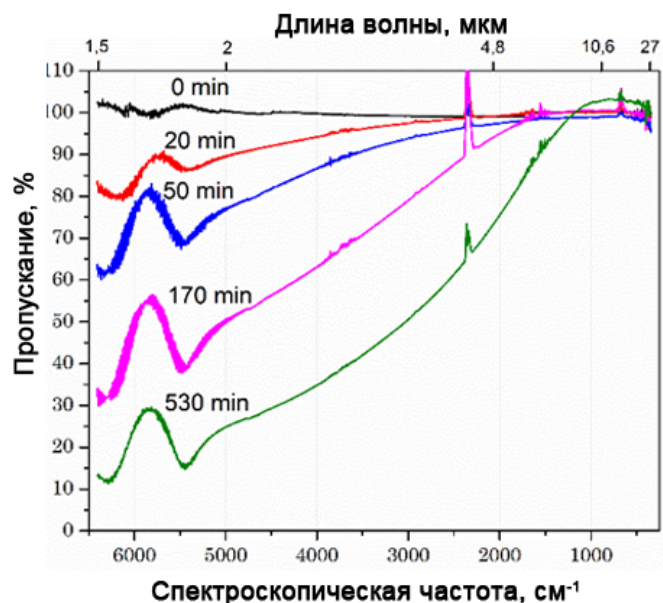


Рис. 4.17. Спектры относительного пропускания системы  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  с содержанием 5 мол. %  $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  в зависимости от времени облучения [14]

На рис. 4.17 приведены оптические потери для кристаллов систем  $\text{AgBr} - \text{TlI}$  и  $\text{AgBr} - \text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  при времени облучения 530 мин., которые получены на основании спектров пропускания. Как видно из этого рисунка, интенсивность просветляющего эффекта увеличивается с увеличением содержания галогенидов таллия в образцах. Поэтому наибольший интерес представляют образцы с содержанием 5 мол. %  $\text{TlI}$  или 5 мол. %  $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  в  $\text{AgBr}$ , поскольку у них наблюдается наибольший эффект просветления в области работы  $\text{CO}_2$ -лазера (10,6 мкм) – примерно 4 и 3 % соответственно на одну границу раздела оптических сред.

Сравнивая графики на рис. 4.18, можно сделать вывод, что системы имеют схожий характер поведения. Однако изменение оптических потерь при введении  $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  в  $\text{AgBr}$  (по сравнению с  $\text{TlI}$ ) происходит более резко. С увеличением мольной доли  $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$  также



наблюдаются просветления в длинноволновом спектральном диапазоне. Но в отличие от системы AgBr – TII в AgBr-TlBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub> с увеличением мольной TlBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub> первоначально наблюдается резкое увеличение оптических потерь в коротковолновом спектральном диапазоне, после чего наблюдается их стабилизация. В системе AgBr – TlBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub> просветляющий эффект наблюдается уже при введении 1 мол. % TlBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub>, а в системе AgBr – TII при 2 мол. % TII.

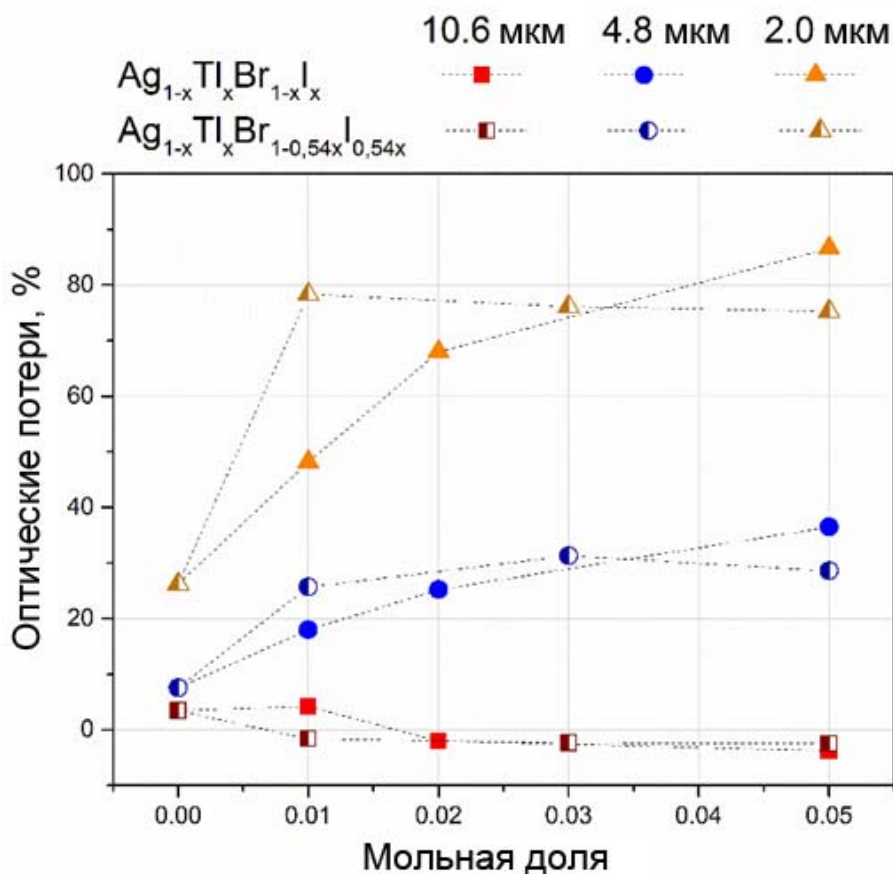


Рис. 4.18. Зависимость оптических потерь от состава для систем AgBr – TII и AgBr – TlBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub> при времени облучения 530 мин.

Такое поведение связано с образованием просветляющей пленки на поверхности пластинок, которая представляет собой сферические частицы, равномерно расположенные на поверхности пластин (рис. 4.19). При визуальном осмотре поверхности с помощью микроскопа частицы имеют сероватый оттенок (при цвете пластинки от желтого до оранжевого в зависимости от состава кристаллов).

Кинетика процесса, т. е. зависимости среднего размера зерен и их среднего количества на единицу площади от времени, для образца с содержанием TII 5 % в AgBr представлена на рис. 4.20. Как видно из этой зависимости, на первом этапе облучения наблюдается достаточно

быстрый рост размеров частиц (черные квадраты), при этом их среднее количество на единицу площади (синие треугольники) не велико. Это можно объяснить образованием частиц у поверхностных дефектов (мелких царапин, канавок и т. д.). Затем происходит достаточно быстрое увеличение количества частиц при постепенном снижении скорости роста, поскольку образование частиц новой фазы происходит уже на всей облучаемой поверхности образца. К концу облучения образование новых частиц практически не происходит, при этом частицы продолжают свой рост, но с достаточно медленной скоростью.

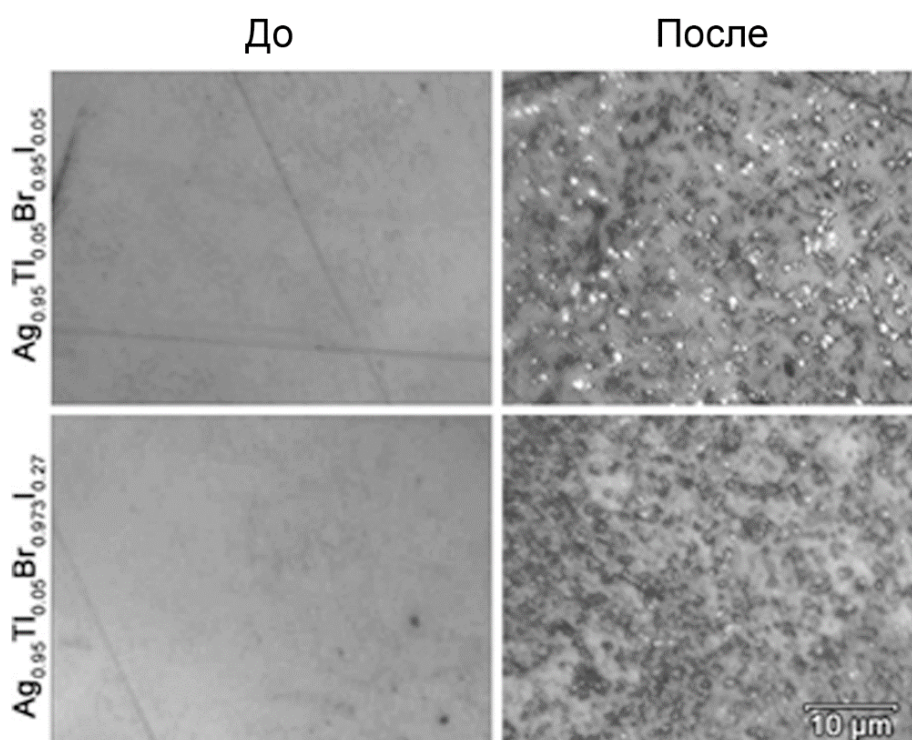


Рис. 4.19. Поверхность до и после облучения ( $\tau_{\text{exp}} = 530$  мин.) образцов с содержанием 5 мол. % галогенидов таллия в AgBr

В системе AgBr – TlBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub> более резкое изменение оптических потерь связано с большей скоростью роста и образования зерен новой фазы (в 2,5–3,0 раза выше по сравнению с системой AgBr – Tl), что иллюстрирует рис. 4.21. Это связано с тем, что твердый раствор КРС-5 имеет меньшее значение постоянной решетки, чем Tl, и встраиваясь в решетку AgBr, делает более дефектной. Как видно рисунка, рост среднего размера и количества зерен на единицу площади уже после 180 мин. практически не происходит.

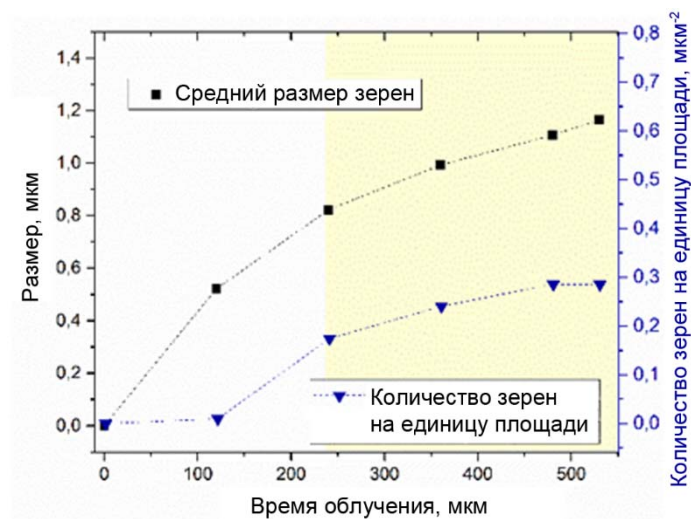


Рис. 4.20. Зависимость среднего размера зерен и их количества на единицу площади от времени облучения для образца с содержанием ТlI 5 % в AgBr

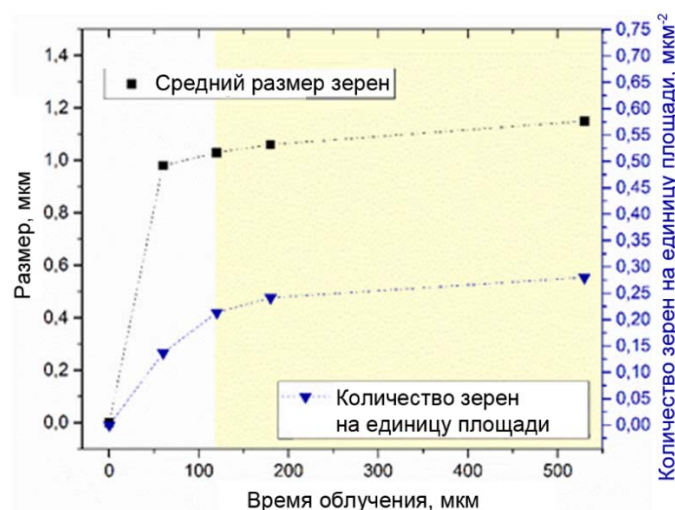


Рис. 4.21. Зависимость среднего размера зерен и их количества на единицу площади от времени облучения для образца с содержанием 5 % TlBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub> в AgBr

На рис. 4.22 представлено сравнение зависимости среднего размера зерен и их среднего количества на единицу площади от состава для образцов систем AgBr – TlI и AgBr – TlBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub> с временем облучения 530 мин. В подкрашенных областях на графиках находятся образцы, в которых наблюдается эффект просветления. Из графика видно, что с увеличением мольной доли TlI в системе AgBr – TlI средний размер зерен заметно увеличивается, в то время как с увеличением TlBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub> в системе AgBr – TlBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub> средний размер зерен увеличивается незначительно. Аналогичная картина наблюдается и для среднего количества зерен на единицу площади.



В случае, когда длина волны на порядок больше размера зерен, составляющих текстуру, оптические свойства текстурированной поверхности могут описываться в приближении эффективной среды. В рамках этого приближения свет распространяется через текстурированную поверхность так, как если бы он распространялся через пленку с непрерывно меняющейся эффективной диэлектрической проницаемостью. Это в свою очередь приводит к уменьшению коэффициента отражения и увеличению пропускания [15], что мы в итоге и наблюдаем. При этом интенсивность такого эффекта напрямую зависит от геометрических параметров рассеивателей и их общего объема на поверхности. Рис. 4.20, 4.21 и 4.22 хорошо иллюстрируют эти параметры, т. е. показывают условия просветления. Таким образом по графикам можно сделать вывод: чтобы получить минимальное просветление, средний размер зерен и их количество на единицу площади должны быть больше 0,8 мкм и 0,175 мкм<sup>-2</sup> соответственно.

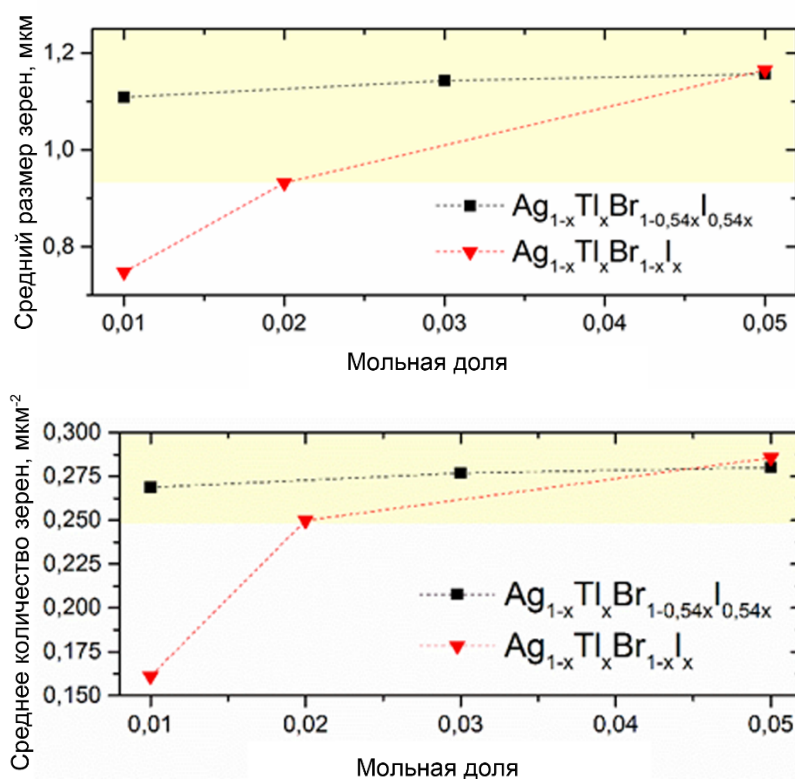


Рис. 4.22. Зависимость среднего размера зерен и их среднего количества на единицу площади от состава для образцов с временем облучения 530 мин.

### *Механические свойства*

Коэффициент Пуассона – величина отношения относительного поперечного сжатия к относительному продольному растяжению.

Этот коэффициент характеризует упругие свойства материала и зависит не от размеров тела, а от природы материала.

Модуль упругости характеризует сопротивление материала растяжению/сжатию при упругой деформации, или свойство объекта деформироваться вдоль оси при воздействии силы вдоль этой оси; определяется как отношение напряжения к удлинению. Часто модуль Юнга называют просто модулем упругости.

Измерение коэффициента Пуассона и модуля упругости проводили на испытательной машине Shimadzu AGS-10kNX по ГОСТ 24452-80 [16] на цилиндрических образцах кристаллов диаметром 20 мм и высотой 10 мм, а предел прочности определяли на световодах диаметром 1,15 мм и длиной 100 мм при нагрузке 10 кН при перемещении траверсы со скоростью 20 мм/мин. В табл. 4.1 приведены в качестве примера механические свойства для кристаллов системы AgBr – TlI.

Полученные закономерности позволяют сделать вывод, что увеличение содержания TlI в кристаллах и световодах приводит к повышению их прочности. Это можно объяснить механизмом твердорастворного упрочнения.

Таблица 4.1

Механические свойства кристаллов и ИК-световодов системы AgBr – TlI

Содержание TlI в образце, мас. %	0,50	3,00	5,00	7,00
Коэффициент Пуассона	0,33	0,34	0,34	0,34
Модуль упругости, МПа	26,00	33,00	37,00	39,00
Предел прочности световодов на разрыв, МПа	180,00	209,00	211,00	230,00

### Лабораторная работа № 1

#### Экструзия поликристаллических однослойных инфракрасных световодов

Процессы пластической деформации и разупрочнения при рекристаллизации были определены и детально исследованы на металлах и сплавах. Однако показано, что во многих неметаллических материалах структура и свойства определяются такими же процессами.

Уникальные свойства нанокристаллических материалов определяются их структурным состоянием и высоким уровнем дефектности. В свою очередь, эти характеристики зависят от способа получения материала. Особенностью способа получения наноматериалов является сочетание в едином технологическом процессе создание наноструктуры и уплотнение материалов. Общим свойством всех твердых тел является их способность упрочняться в результате деформации. Под действием деформационных напряжений в кристаллах идут процессы атомной перестройки, которая приводит к необратимому изменению размеров и формы образцов.

### ***Цели работы***

Получение кристаллических световодов на основе галогенидов серебра методом экструзии; исследование влияния на качество световодов режимов и условий экструзии: температуры, давления, создания в контейнере реактивной атмосферы (различные приемы, в том числе конструкционные), подготовка заготовок. Настоящая работа призвана дать студентам теоретические и практические навыки при получении волоконных световодов; ознакомить их с методами аттестации световодов, областями применения, исследованиями по изучению оптических, механических, радиационных и других характеристик.

### ***Методика и аппаратура***

Внешний вид пресса ПОИ-500 для вытягивания поликристаллических световодов представлен на рис. 4.23. Устройство пресса и его составных частей – на рис. 4.24. Пресс размещен в бронесейфе (5), имеющем вытяжную вентиляцию. Пресс состоит из двух опорных плит (4, 8), скрепленных четырьмя колоннами (6). На верхней плите (4) размещен цилиндр (1) с поршнем (7), имеющим ход 100 мм. На нижней плите (8) располагается оснастка для прессования и нагревательная печь. Рабочее усилие пресса 500 кН обеспечивается гидравлическим регулируемым насосом УНГР-2000 (9) при давлении до 600 кг/см<sup>2</sup>. Пресс подвешивается к плите (3) и удерживается с помощью четырех гаек (2).

Типичные усилия при экструзии поликристаллических световодов составляют 3–15 т, диаметры заготовок – 8–16 мм, а диаметры фильер – 0,35–1,75 мм

Пуск пресса разрешается только после тщательной проверки качества сборки и монтажа пресса. Перед пуском необходимо заземлить пресс и все его механизмы, имеющие электрооборудование. Особое внимание при проверке уделить затяжке крепежных деталей в соединениях трубопроводов высокого давления. Проверить работу блокировки гидронасоса УНГР-2000 и систему нагрева. Подключить пресс к электросети, залить масло в бак насоса. Перед пуском пресса ознакомиться с назначением рукояток вентилей и рукояток механизма регулировки давления. Включить электродвигатель и проверить правильность вращения насоса, сняв предварительно ремни.

При наладке пресса рекомендуется ставить между поверхностями плунжера пресса и нижней плитой соответствующие по размерам инструмента плиты.

Совершить 5–10 пробных ходов всеми механизмами пресса с тем, чтобы вытеснить воздух из системы. После осмотра пресса и вытеснения воздуха из гидросистемы необходимо опробовать его в работе на холостых ходах и при рабочем давлении.

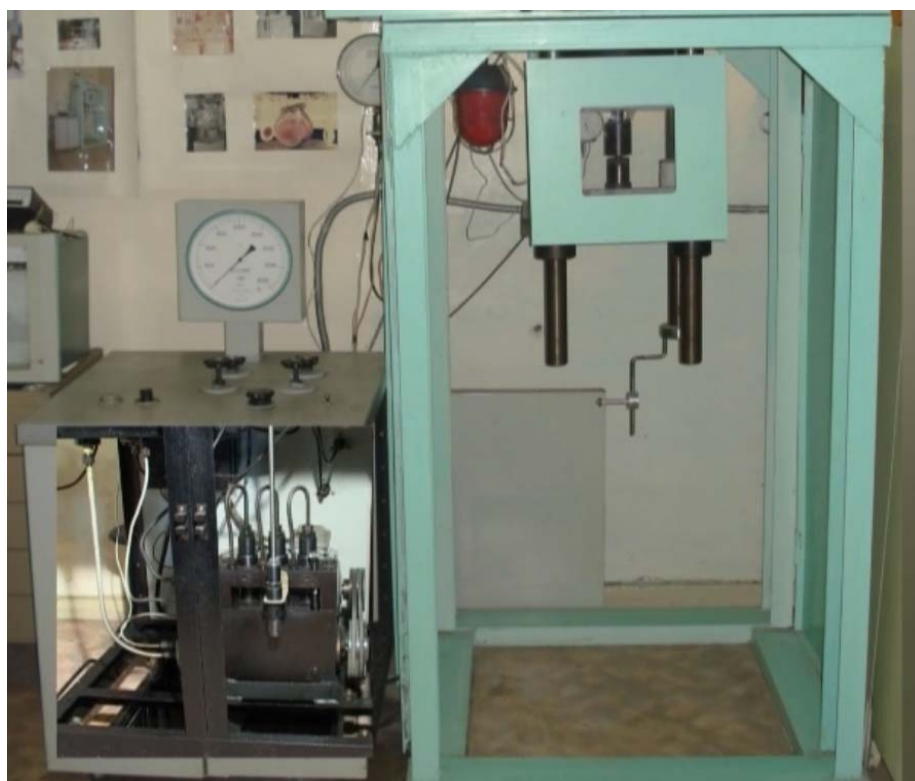


Рис. 4.23. Пресс для вытягивания поликристаллических световодов

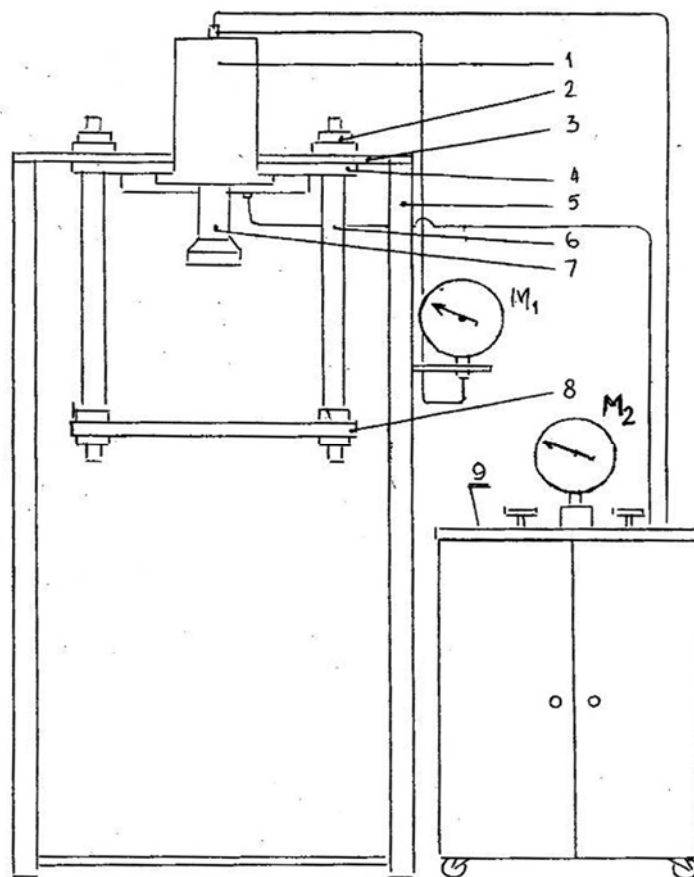


Рис. 4.24. Общий вид пресса ПОИ-500

### ***Порядок проведения работы***

Из кристалла  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$  вытачивается цилиндр (диаметр и высота задаются преподавателем). При простом пересчете по формуле (4.1) размеров заготовки ( $H$  и  $R_3$ ) для волокна радиусом  $R_c$ , получаем определенную длину световода. Сразу приняв в расчет 7 % пресс-остатка, получаем теоретический выход волокна, т. е.

$$l = H \left( \frac{R_3}{R_c} \right)^2. \quad (4.1)$$

Для изготовления двухслойного волокна необходимо высверлить отверстие по всей длине заготовки. В получившееся отверстие вставляется предварительно выточенный цилиндр состава  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Cl}_y\text{I}_z\text{Br}_{1-y-z}$ . Получившаяся конструкция представляет собой завершенную заготовку для изготовления двухслойного волокна.

Заготовку помещают в контейнер для экструзии, который установили в пресс. На контейнер надевается нагревательная печь. Заготовка выдерживается при температуре  $175^\circ\text{C}$  в течение часа, после чего

начинается непосредственно процесс экструзии. За скоростью перемещения плунжера пресса и соответственно заготовки в контейнере следят по вертикальному микрометру часового типа. Давление пресса поддерживается около  $69\text{--}73\text{ кг/см}^3$ .

Скорость вытягивания волокна через фильеру составляет порядка  $0,50\text{ м/ч}$ , однако из-за флуктуаций давления в гидросистеме она несколько изменяется. После появления волокна из отверстия его конец загибается, и на него вешается груз для прямолинейного движения волокна. Когда длина световода становится достаточной, то конец его закрепляется в одно из отверстий бобины, находящейся ниже. Бобина имеет привод вращения под тяжестью подвешиваемого грузика, что обеспечивает равномерное наматывание на нее вытягиваемого волокна.

### ***Принципы работы на гидравлическом прессе ПОИ-500***

При прямом ходе плунжера (поршень движется сверху вниз) вентили  $V_1$  и  $V_2$  – закрыты,  $V_3$  –  $V_4$  – открыты (рис. 4.25). Рукояткой регулировки подачи 5, вращением ее по часовой стрелке, создать и поддерживать такое давление, при котором начинается равномерный выход волоконного световода. За давлением следить по манометру  $M_1$ .

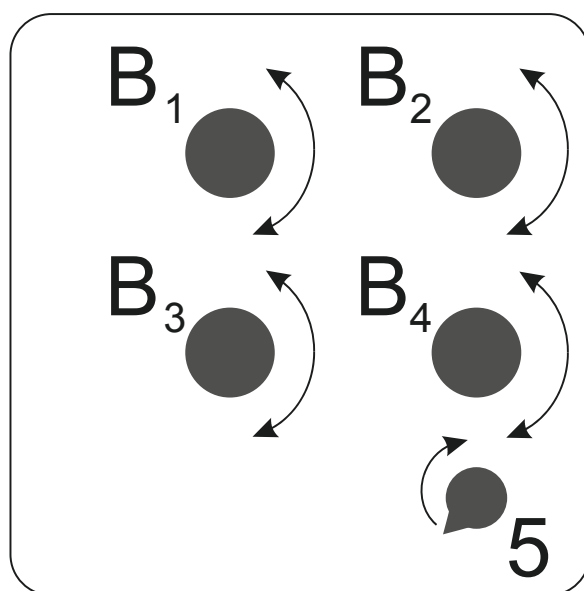


Рис. 4.25. Расположение ручек на пульте управления

Для сброса давления необходимо повернуть рукоятку (5) против часовой стрелки до упора, выключить гидроагрегат из электросети. Открыть вентили  $V_1$  и  $V_2$ . При обратном ходе поршня (снизу вверх) вентили  $V_3$  –  $V_4$  закрыты, а  $V_1$  и  $V_2$  открыты. За давлением следить по

манометру М<sub>2</sub>. Открыть двери бронесейфа. Выключить печь, которая осуществляет нагрев оснастки.

**Внимание!** Во время работы на прессе необходимо следить за давлением в системе пресса по установленным приборам – М<sub>1</sub>. Максимальное рабочее давление в цилиндре пресса не должно превышать 600 кг/см<sup>2</sup>. В случае возникновения неисправностей табл. 4.2.

После окончания работы необходимо механизмы пресса поставить в исходное положение. Выключить общий рубильник. Произвести уборку на рабочем месте!

Таблица 4.2

Характеристика возможных неисправностей,  
причины и способы устранения

Наименование неисправностей	Метод устранения
Течь масла в системе	Подтянуть соединения трубопроводов
Не поддерживается постоянное давление в статическом режиме работы	Подтянуть уплотнения на поршне цилиндра
Гидронасос не включается	Проверить: – включен ли автомат внутри корпуса насоса? – есть ли напряжение в сети?
Насос не создает давление	– Проверить уровень масла в баке и в случае необходимости долить до нормы. – Проверить последовательность подключения фаз к двигателю, при необходимости изменить

**Оформление отчета**

В отчете представить обычно применяемую технологию получения оптических изделий и последующую их экструзию. Описать установку и принцип работы на ней. Дать краткое описание волоконных световодов и технологии его получения. Рассчитать выход световода и привести режим его получения, т. е. зависимости температуры, давления и хода плунжера от времени.

## ***Техника безопасности***

Выполняя работу, следует соблюдать правила техники безопасности при работе в химической лаборатории кафедры физической и коллоидной химии и ИВЦ «ЦИВТ», при работе с кислотами и щелочами, при работе на установке выращивания солевых монокристаллов ОКБ-8120, при работе на гидравлическом прессе ПОИ-500, токарном и сверлильном станках.

### **Лабораторная работа № 2**

#### **Определение среднего размера нанозерна галогенидов металлов**

Определение среднего размера нанозерна галогенидов металлов можно выполнить с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), который широко используется в научно-исследовательских лабораториях. По своим техническим возможностям он сочетает в себе качества как светового (СМ), так и просвечивающего электронного (ПЭМ) микроскопов, но является более многофункциональным. В основе РЭМ лежит сканирование поверхности образца электронным зондом и детектирование (распознавание) возникающего при этом широкого спектра излучений. Сигналами для получения изображения в РЭМ служат вторичные, отраженные и поглощенные электроны. Другие эффекты, в частности рентгеновское излучение, используется для получения дополнительной информации о химическом составе материала исследуемого образца (РСМА – рентгеноспектральный микроанализ). Все это определяет методические особенности использования РЭМ и создает целый ряд новых дополнительных аналитических возможностей в области электронной микроскопии. Высокая информативность, простота изготовления объектов для исследования, высокая степень автоматизации количественного анализа изображения и обработки результатов измерений и др. делают РЭМ наиболее универсальным прибором для исследования структуры материалов и топографии поверхности.



## ***Цель работы***

Целью работы является ознакомление с устройством и принципом работы растрового электронного микроскопа, пакетом прикладных программ для обработки электронного изображения.

## ***Сущность метода***

Принципиально новая идея построения электронного микроскопа была сформулирована в 1935 г. М. Кнолем. Согласно этой идее изображение объекта формируется последовательно по точкам и является результатом взаимодействия электронного пучка (зонда) с поверхностью образца. Каждая точка образца последовательно облучается сфокусированным электронным пучком, который перемещается по исследуемой поверхности подобно сканированию электронного луча в телевизионных системах. При взаимодействии электронов зонда с веществом возникают ответные сигналы различной физической природы (отраженные и вторичные электроны, оже-электроны, рентгеновское излучение, свет, поглощенный ток и пр.), которые используются для синхронного построения изображения на экране монитора. На рис. 4.26 представлена схема образования вторичных сигналов под влиянием электронного зонда. Для формирования изображения не используется электронно-оптическая система. Изменение масштабов изображения осуществляется радиотехническими средствами.

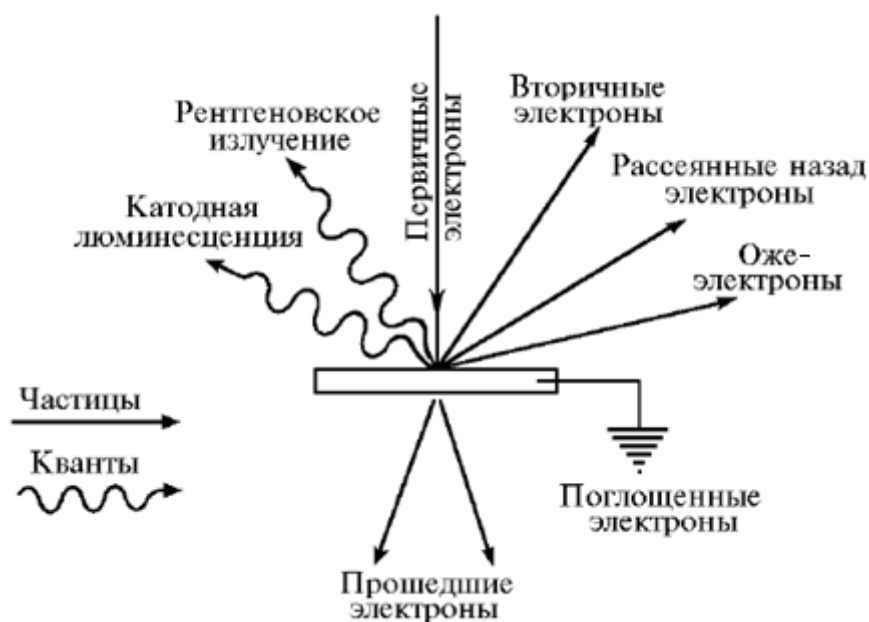


Рис. 4.26. Схема образования вторичных сигналов при взаимодействии электронов зонда с веществом мишени

В связи с этим растровые электронные микроскопы (РЭМ) принципиально отличаются от микроскопов как дифракционных приборов, в обычном понимании этого термина. По существу, РЭМ – это телевизионный микроскоп.

Несмотря на кажущуюся простоту идеи, высказанной М. Кнолем, осуществить ее в виде надежного прибора с достаточным для практической работы разрешением оказалось очень сложно из-за весьма ограниченных технических возможностей того времени. Первые действующие приборы были созданы в 1939 г. (Арденне) и в 1942 г. (Зворыкин). Однако широкое использование РЭМ в науке и технике стало возможно лишь в 70-е гг., когда появились высоко надежные приборы, созданные на основе достижений микроэлектроники и вычислительной техники.

### *Устройство и принцип работы РЭМ*

Растровый электронный микроскоп является вакуумным прибором, так как при нормальном атмосферном давлении электронный пучок сильно рассеивается и поглощается, что делает невозможным его фокусировку. Схема основных узлов растрового микроскопа приведена на рис. 4.27. Электронный пучок от источника электронов специальной конденсаторной системой формируется в виде хорошо сфокусированного зонда и проходит через систему управляющих электродов или электромагнитов, которые перемещают пучок по поверхности образца по траектории, образующей растр, аналогичный телевизионному растру.

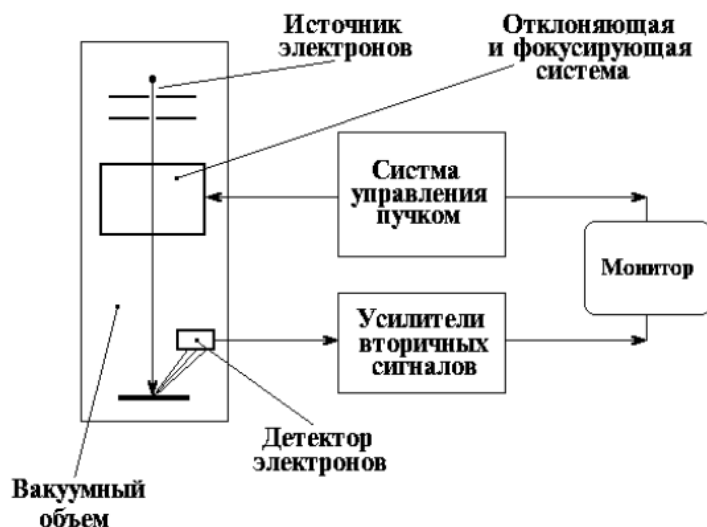


Рис. 4.27. Упрощенная схема, иллюстрирующая работу РЭМ

Перемещение зонда по поверхности образца должно происходить с очень высокой точностью и будет, в конечном счете, наряду с размером зонда, определять величину разрешения прибора. В результате взаимодействия пучка электронов с поверхностью образца возникает ответная реакция, которая регистрируется соответствующими датчиками. Регистрируемый датчиками сигнал используется в дальнейшем для модуляции яркости электронного пучка в электронно-лучевой трубке монитора. Величина этого вторичного сигнала будет зависеть от физических свойств поверхности образца и может меняться от точки к точке. В результате на экране монитора образуется изображение поверхности образца, отображающее топографию соответствующего физического свойства исследуемого образца. Таким образом можно исследовать топографию неоднородностей дефектов и состояния поверхности: например, топологию поверхности (границы зерен, поры, трещины, неоднородности состава и др.) – в отраженных или вторичных электронах; распределение элементного состава по поверхности образца – в характеристическом рентгеновском излучении; распределение донорных или акцепторных центров – по величине поглощенного тока; топографию магнитной доменной структуры – во вторичных электронах и пр.

Коэффициент увеличения ( $M$ ) изображения в РЭМ определяется отношением линейных размеров раstra, освещаемого зондом, на поверхности образца  $d$  и на экране монитора  $D$ :

$$M = \frac{D}{d}.$$

Разрешение, достигаемое в РЭМ, ограничено эффективным размером элемента изображения, или, другими словами, размером области в образце, возбуждаемой электронным зондом, имеющим диаметр  $d_z$ . С другой стороны, величина тока сфокусированного электронного пучка, взаимодействующего с поверхностью образца, определяет интенсивность вторичных сигналов. Поэтому электронная система, формирующая зонд, должна обеспечивать получение максимально возможного тока при минимально возможном размере зонда.

### ***Формирование электронного зонда***

Электронная пушка состоит из источника электронов (вольфрамовый катод; катод из гексаборида лантана  $LaB_6$ ; автоэмиссионный катод), модулятора (цилиндра Венельта) и анода. Модулятор обычно

находится под более отрицательным (на несколько сотен вольт) потенциалом по отношению к катоду, что позволяет сфокусировать электронный пучок в области, расположенной за модулятором, с диаметром  $d_0$  и расходимостью  $\alpha_0$  и называемой кроссовером. На рис. 4.28 показана схема обычной электронной пушки.

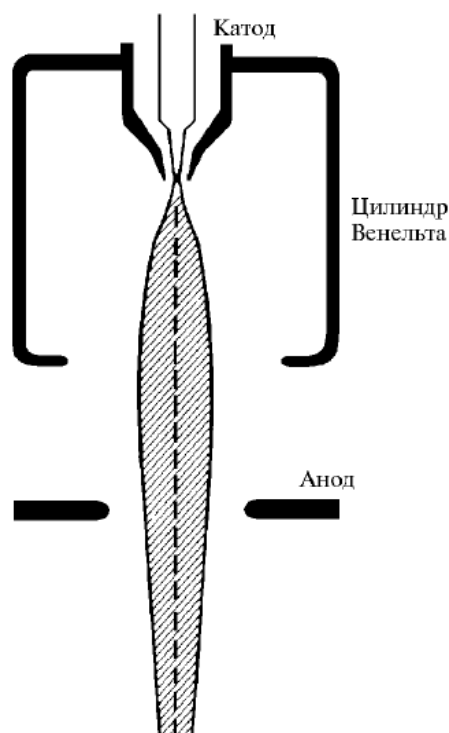


Рис. 4.28. Схема устройства электронной пушки

### ***Основные механизмы формирования изображения в РЭМ***

Механизмы формирования изображения в РЭМ отличаются от формирования изображения в оптическом или просвечивающем электронных микроскопах. В оптическом и просвечивающем ЭМ изображение формируется при помощи линз и носит, таким образом, дифракционный характер. Изображение в РЭМ – это результат отображения изменений от точки к точке в характере взаимодействия электронов зонда с поверхностью мишени. Контраст между двумя точками на изображении может различаться вследствие различия во взаимодействии электронов зонда с материалом мишени.

### ***Контраст, определяемый атомным составом мишени***

Рассмотрим, например, формирование контраста на образце, имеющем области, различающиеся по атомному составу. Ранее отмечалось, что коэффициент отражения электронов  $\eta$  зависит от атомного

номера и растет с ростом последнего. Поэтому на экране монитора РЭМ области, содержащие элементы с высоким атомным номером, будут иметь более светлый контраст по сравнению с более легкими элементами. Таким образом можно проводить качественный анализ атомного состава поверхности, используя полированные и даже не травленные образцы. Следует подчеркнуть, что коэффициент истинно вторичной эмиссии слабо зависит от атомного номера и, следовательно, во вторичных электронах такой контраст наблюдаться не будет.

### ***Топографический контраст***

Наибольшее применение методы РЭМ получили для изучения топографии поверхности. Этот тип контраста возникает за счет влияния рельефа поверхности на отраженные и вторичные электроны и имеет большое сходство с изображением, формируемым в световом микроскопе, и поэтому интерпретация его во многом аналогична описанию контраста в оптическом микроскопе. Выше отмечалось, что коэффициент вторичной эмиссии существенно зависит от ориентации образца по отношению к падающему пучку, причем с ростом угла падения растет и коэффициент вторичной эмиссии. С другой стороны, в рассеянии электронов присутствует ориентационный эффект – наибольшее число отраженных электронов лежит в плоскости падения и направлено в сторону движения первичных электронов (угол падения приблизительно равен углу отражения). Следует подчеркнуть, что при формировании топографического контраста в отраженных электронах преимущественную роль играет ориентационный эффект, в то время как контраст во вторичных электронах обусловлен в основном зависимостью  $\eta(\theta)$ . Интерпретация изображений рельефа поверхности, получаемых с помощью РЭМ, относительно проста и может быть основана на обычных приемах, используемых при анализе оптических микрофотографий. Однако качество изображений, получаемых с помощью РЭМ, всегда выше, чем на оптических фотографиях, так как в РЭМ значительно выше глубина резкости. Этот факт является очень важной отличительной особенностью растрового микроскопа.

### ***Контраст каналирования электронов***

Как уже отмечалось выше, количество покинувших мишень электронов (отраженных и вторичных) быстро уменьшается с увеличением глубины, на которой произошел последний перед выходом электрона

акт взаимодействия. С другой стороны, известно, что электроны при определенных углах падения могут захватываться каналами, которые образуются системами кристаллографических плоскостей. Для простоты рассуждений будем рассматривать только системы кристаллографических плоскостей, перпендикулярные поверхности кристалла. Понятно, что угол входа электронов определяется отклонением пучка от оси прибора и в процессе сканирования изменяется. Из теории дифракции известно, что электроны падают на кристалл под точным Брегговским углом для данной системы плоскостей и происходит резкое увеличение глубины проникновения электронов в материал мишени (эффект Бормана). Поэтому в этой точке поверхности кристалла происходит резкое уменьшение выхода электронов, что соответствует уменьшению ее контраста на изображении. Следовательно, если электронный зонд в процессе сканирования проходит угловой интервал от  $\theta < \theta_B$  через  $\theta = \theta_B$  до  $\theta > \theta_B$ , на экране монитора в месте соответствующем условию  $\theta = \theta_B$  возникнет узкая темная полоса, параллельная данной системе кристаллографических плоскостей. При малых увеличениях прибора (от 10 до 20 раз) максимальный угол отклонения пучка от оптической оси при сканировании составляет приблизительно  $\pm 10^\circ$ .

### ***Магнитный контраст***

Так как на траектории движения электронов влияют магнитные поля, имеющиеся в образце или вблизи его поверхности, растровая микроскопия позволяет исследовать распределение магнитных полей на поверхности магнитных материалов.

### ***Потенциальный (вольтовый) контраст***

Совершенно очевидно, что аналогичные эффекты должны возникать и под действием неоднородностей электростатических полей на поверхности образца. Следует однако отметить, что заметный эффект возможен только для низкоэнергетических электронов с энергией порядка нескольких десятков эВ. Механизм такого контраста связан с изменением числа вторичных электронов, попадающих в детектор из различных точек образца за счет изменения их траекторий под действием распределенного потенциала на поверхности. Этот тип контраста особенно эффективно используется для наблюдения интегральных схем разной степени сложности в процессе их работы и позволяет

наблюдать за изменениями потенциального рельефа, происходящими при разнообразных переключениях в схеме.

### *Методика и аппаратура*

С помощью растрового электронного микроскопа FEICM 30 (рис. 4.29) был сделан снимок структур световода. Для определения среднего размера зерна каждого состава можно воспользоваться программой CellSensStandard. Фотография и пример распределения размеров зерен  $\text{Ag}_{0.92}\text{Tl}_{0.08}\text{Br}_{0.92}\text{I}_{0.08}$  представлены на рис. 4.30, 4.31.



Рис. 4.29. Растровый электронный микроскоп FEICM

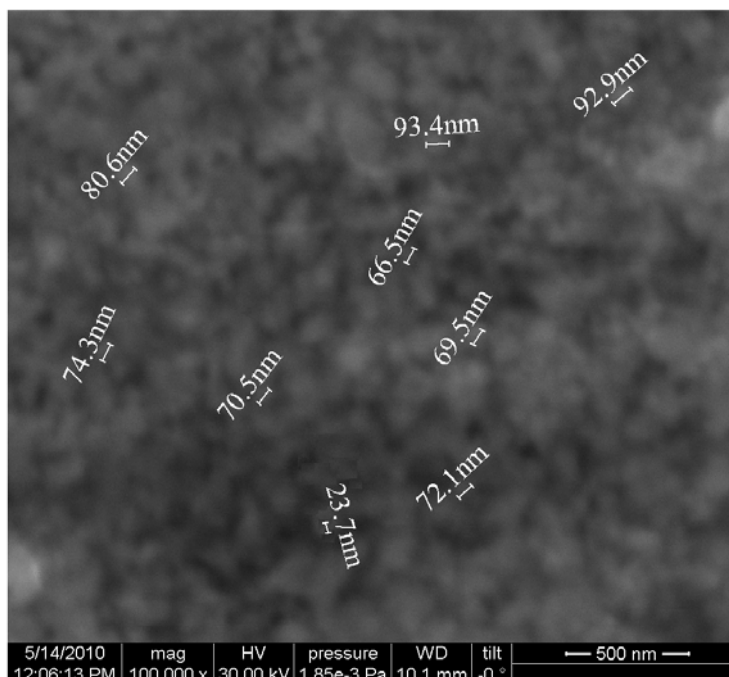


Рис. 4.30. Структура световода  $\text{Ag}_{0.92}\text{Tl}_{0.08}\text{Br}_{0.92}\text{I}_{0.08}$



Рис. 4.31. Гистограмма распределения размеров зерен

Необходимо обработать снятые на растровом электронном микроскопе изображения (рис. 4.32–4.34), результаты занести в табл. 4.3.

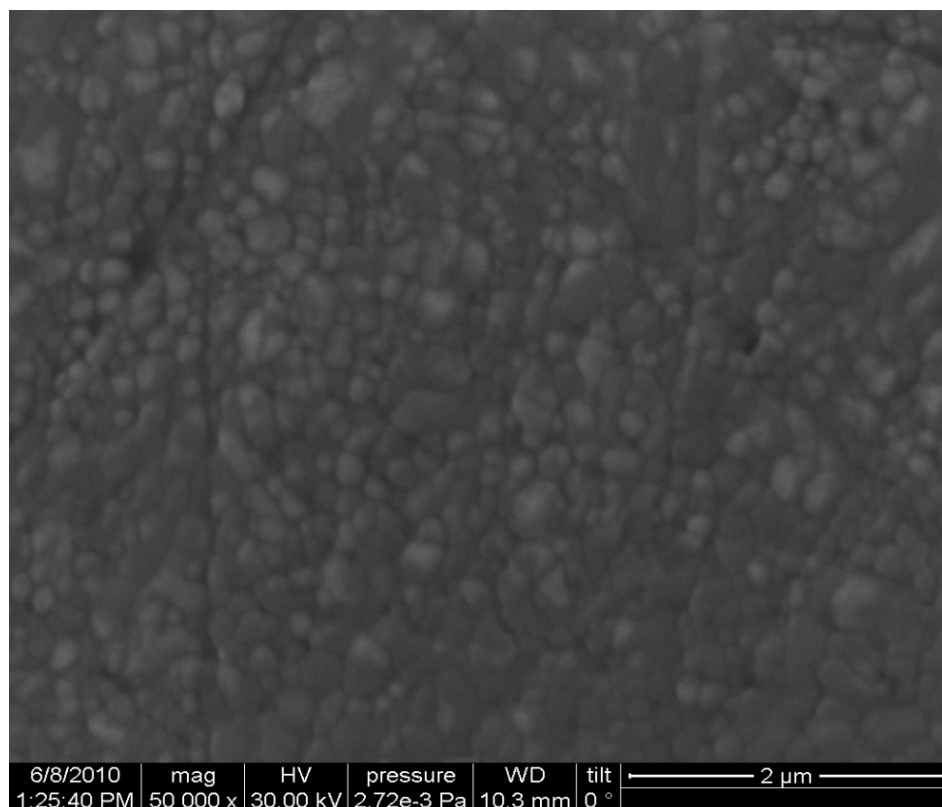


Рис. 4.32. Структура световода  $\text{Ag}_{0.98}\text{Tl}_{0.02}\text{Cl}_{0.20}\text{Br}_{0.78}\text{I}_{0.02}$



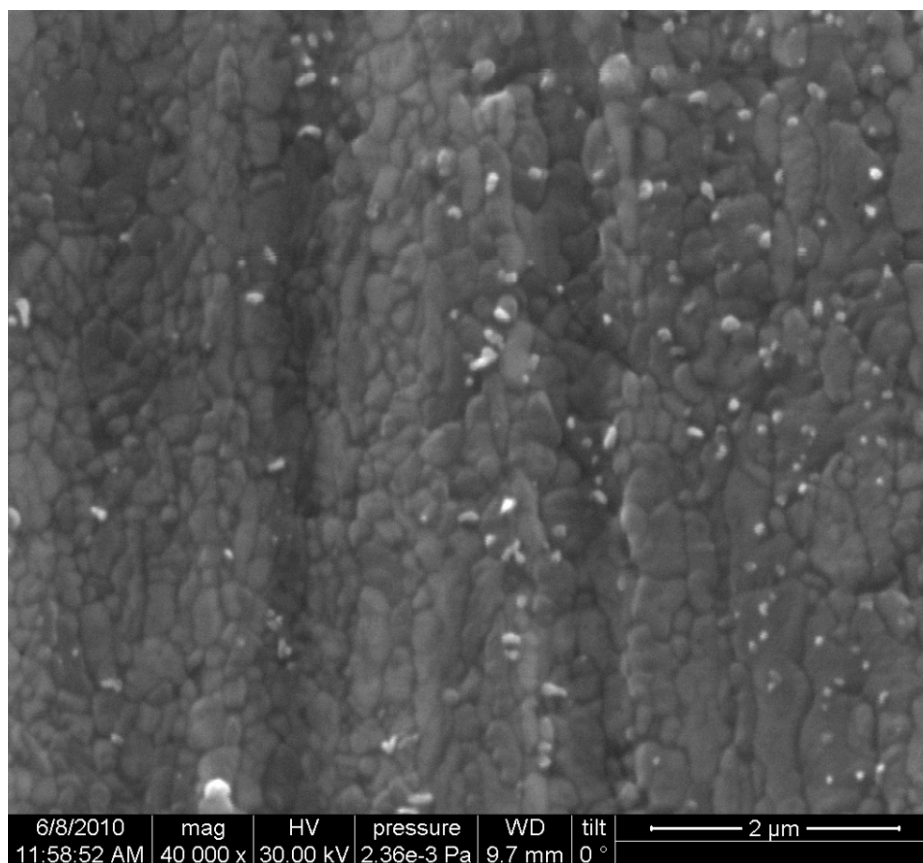


Рис. 4.33. Структура световода  $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$

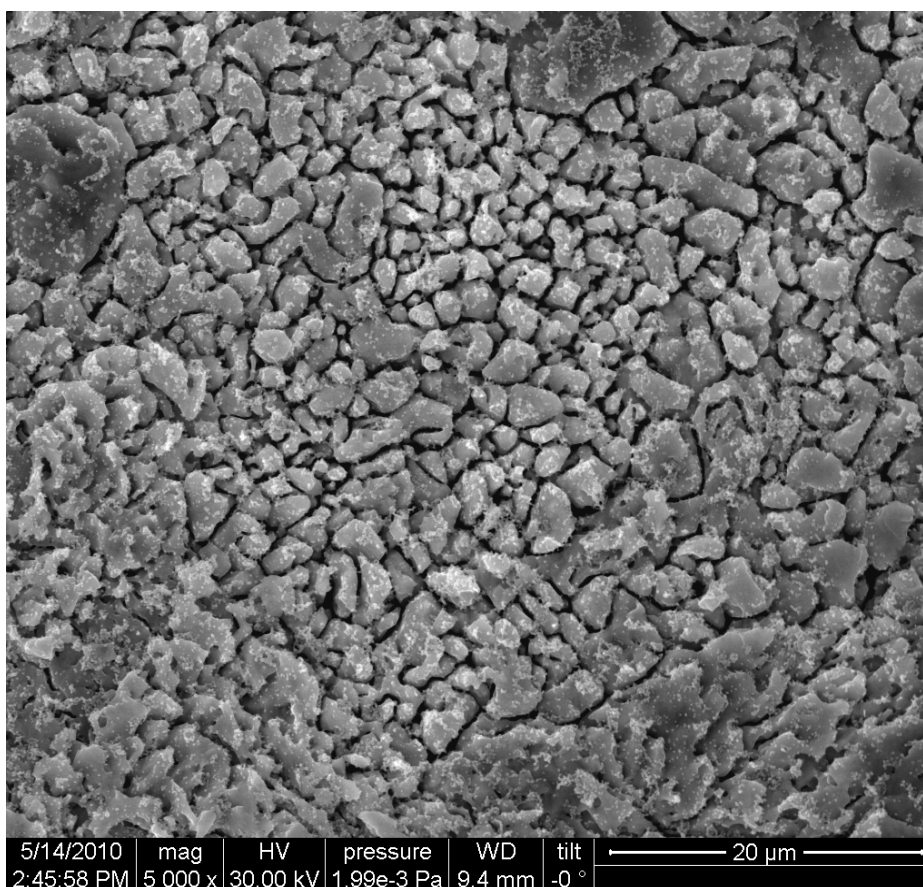


Рис. 4.34. Структура световода  $\text{AgCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$

## Результаты измерений среднего размера зерна световодов

Средний размер зерна, нм			
90–110			
Состав световода			
$\text{Ag}_{0.92}\text{Tl}_{0.08}\text{Br}_{0.92}\text{I}_{0.08}$	$\text{Ag}_{0.98}\text{Tl}_{0.02}\text{Cl}_{0.20}\text{Br}_{0.78}\text{I}_{0.02}$	$\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$	$\text{AgCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$

**Оформление отчета**

В отчете о проведенной работе следует указать средний размер зерна, вычисленный из снятых на растровом электронном микроскопе изображений, построить гистограммы распределения размера зерен.

**Лабораторная работа № 3**

**Математическая обработка спектров пропускания  
галогенидов металлов**

ИК Фурье спектроскопия (ФС) является одним из методов оптической спектроскопии и отличается от классического метода отсутствием диспергирующего элемента. Получение спектра происходит в два этапа: сначала регистрируется интерферограмма исследуемого излучения, затем путем ее Фурье преобразования вычисляется спектр. Началом Фурье спектроскопии считается 1880 г., когда Майкельсон изобрел свой интерферометр. Однако отсутствие в то время средств автоматизации и электронных приемников излучения не позволило Майкельсону сколько-нибудь значительно развить Фурье спектроскопию. Майкельсон пытался исследовать спектральный состав, но он измерял интенсивность визуально и поэтому мог сделать только грубые оценки. Таким образом, из-за отсутствия экспериментальной техники развитие Фурье спектроскопии задержалось до 1950-х гг. В настоящее время благодаря значительным преимуществам ИК-Фурье спектроскопия является наиболее широко применяемым методом в спектроскопии в средней и дальней инфракрасной области спектра.

## ***Цель работы***

Целью данной работы является ознакомление с принципом работы ИК-Фурье спектрометра и ознакомление с его устройством и техническим оснащением. В ходе лабораторной работы необходимо освоить методику подготовки ИК-световодов для снятия спектров пропускания.

## ***Сущность метода***

ИК-Фурье спектрометр отличается от других спектрометров возможностью одновременной регистрации всего исследуемого спектра. В ФС изменение разности хода интерферирующих пучков приводит к модуляции интенсивности монохроматических составляющих излучения, причем частота модуляции однозначно определяется длиной волны. Возникающий при этом на приемнике сигнал представляет собой Фурье-преобразование от функции распределения энергии по частотам, т. е. от спектра исследуемого излучения. Для получения обычного спектра необходимо произвести обратное Фурье-преобразование, которое выполняется на ЭВМ. В ФС как правило входят: двухлучевой интерферометр, осветитель, приемник излучения, система отсчета разности хода, усилитель, аналогово-цифровой преобразователь и ЭВМ.

## ***Оптическая схема интерферометра***

Оптическая схема типичного интерферометра приведена на рис. 4.35. Фурье-спектрометр – это интерферометр Майкельсона, который освещается исследуемым излучением, одно из зеркал совершает возвратно поступательные движения для создания разности хода оптических лучей, а получившаяся на выходе кривая зависимости отсчета фотоприемного устройства от разности хода лучей в плечах интерферометра подвергается Фурье-анализу и тем самым преобразуется в распределение интенсивности по частотам (длинам волн). В некоторых случаях такая сложная методика оказывается более эффективной, чем прямой анализ спектра.

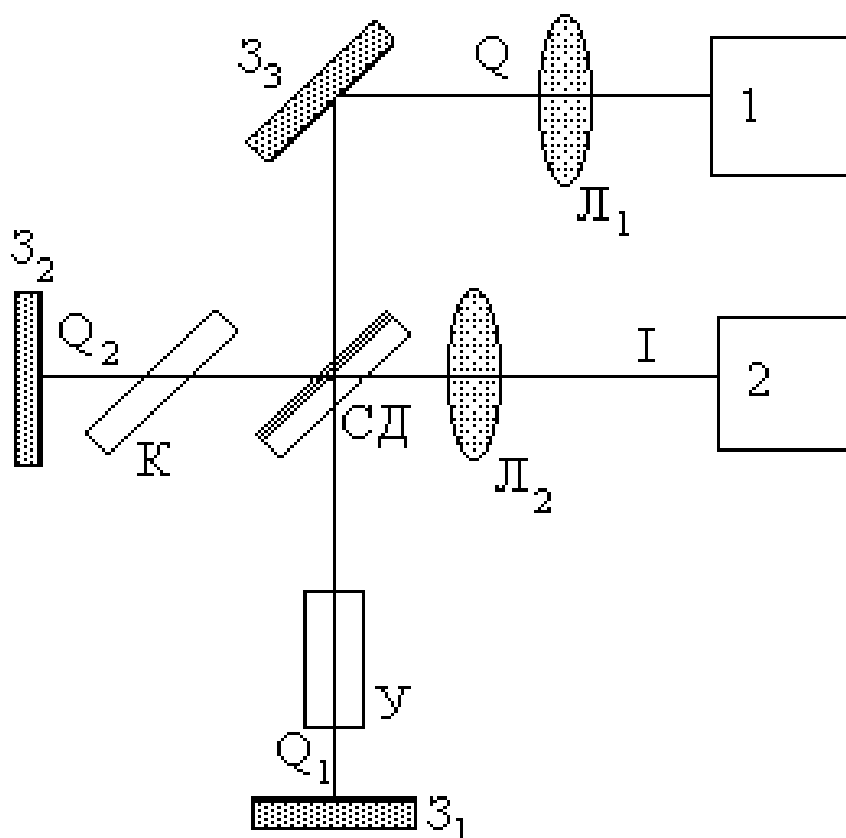


Рис. 4.35. Оптическая схема интерферометра: 1 – источник света; 2 – фотоприемник; 3 – зеркала; С и Д – светоделители; К – компенсатор; У – устройство изменения разности хода; Л – линзы (не обязательны)

Два луча, отразившись от зеркал, накладываются после светоделителя и при определенной разности хода между ними интерферируют. Результат интерференции (кольца равного наклона), а также положение плоскости локализации интерференционной картины будут зависеть от условий освещения светоделителя, взаимного расположения зеркал, наличия рисующей оптики и других факторов.

### ***Регистрация измерений***

Для регистрации интенсивности интерференционной картины сигнал направляется на фотоприемник, связанный через усилитель с аналогово-цифровым преобразователем. АЦП преобразует электрический сигнал в цифровой код. Полученный таким образом массив является интерферограммой источника. Он вводится в память ЭВМ, которая с помощью Фурье-преобразования вычисляет спектр. Наличие ЭВМ в эксперименте позволяет кроме вычисления спектра производить другие операции по обработке полученного экспериментального материала, а также осуществлять управление и контроль за работой ФС.

## ***Сканирование спектра***

Сканирование осуществляется как путем перемещения одного из зеркал, так и путем изменения показателя преломления среды, через которую проходит луч. Для второго способа на пути луча помещается стеклянная кювета, соединенная с насосом (рис. 4.36). Так как показатель преломления воздуха зависит от давления, то при откачке изменяется разность хода между интерферирующими лучами. Дополнительные окна кюветы устанавливаются в другом плече интерферометра для компенсации добавочного изменения разности хода, появляющегося при прохождении луча через окна кюветы. Сканирование для видимого диапазона можно осуществить несколькими способами, один из наиболее простых – сканирование давлением. Для этого используется кювета, в которую непрерывно напускается воздух через капилляр. Для того чтобы связать зарегистрированный отсчет с определенной величиной разности хода в интерферограмме одновременно снимается излучение He-Ne лазера (опорная интерферограмма).

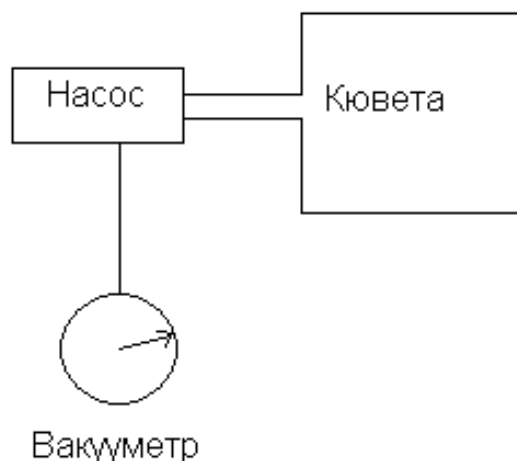


Рис. 4.36. Схема сканирования путем изменения показателя преломления среды

## ***Преимущества ИК-Фурье спектрометра***

Сложность получения спектров на ФС перекрывается его преимуществами над другими спектральными приборами.

1. Выигрыш Фелжета (мультиплекс фактор). В ФС за каждый определенный момент времени получается информация сразу обо всем спектральном интервале, поэтому ФС имеет величину отношения сигнал/шум более высокую, чем дифракционные или призмные приборы.

2. Выигрыш Жакино (геометрический фактор).

В ФС можно использовать большие телесные углы у источника и у приемника, тем самым пропускать большое количество энергии при высоком разрешении.

3. Высокая точность определения волновых чисел в спектре.

4. Постоянное во всем исследуемом спектральном диапазоне разрешение.

5. Широкий диапазон исследуемого спектра. Возможность изучения пространственно-неоднородных объектов обеспечивается применением интерферометра в качестве диспергирующего элемента и фотоприемной матрицы на выходе прибора.

### *Интерференционный спектр*

Возможность использования интерферометра для измерения спектра основана на однозначной связи спектра и функции временной корреляции оптического сигнала. Можно также описать действие интерферометра на излучение как на совокупность монохроматических волн.

Поток исследуемого излучения делится светоделителем на две волны, которые после прохождения разных оптических путей интерферируют и попадают на фотоприемник. Результат интерференции для монохроматического излучения есть волна с интенсивностью, т. е.

$$I = Q_1 + Q_2 + 2\sqrt{Q_1 Q_2} \cos\left(\frac{2\pi\Delta}{\lambda}\right),$$

где  $Q$  – интенсивность волны в плече интерферометра;  $\lambda$  – длина волны излучения;  $\Delta$  – разность хода лучей. Предположим, что исходная волна делится на равновеликие части, т. е.

$$Q_1 = Q_2 = 0,5Q.$$

Тогда

$$I = Q \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi\Delta}{\lambda}\right)\right).$$

Если на фотоприемный элемент попадает свет, имеющий спектральное распределение  $Q(\lambda)$ , то отсчет фотоприемника  $F(\Delta)$  соответствует сумме отсчетов, вызываемых каждой монохроматической составляющей спектра.

$$F(\Delta) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} Q(\lambda) P(\lambda) \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi\Delta}{\lambda}\right)\right) d\lambda.$$

$P(\lambda)$  коэффициент пропорциональности между отсчетом и потоком, падающим на приемник, называемый чувствительностью фотоприемника. Разобьем это выражение на сумму двух интегралов.

Обратим внимание, что второе слагаемое  $F''(\Delta)$  равно первому в случае  $\Delta = (0)$ .

$$F''(\Delta) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} Q(\lambda)P(\lambda) \cos\left(\frac{2\pi\Delta}{\lambda}\right) d\lambda,$$

тогда

$$F(\Delta) = F'(\Delta) + F''(\Delta)$$

$$F(\Delta) = F''(\Delta) - 0,5F(0)$$

поскольку

$$F(0) = 2F'(0).$$

Кривую  $F(\Delta)$  называют интерферограммой. Интерферограмма это сигнал, регистрируемый в зависимости от изменения оптической разности хода. Воспользовавшись математическим понятием косинусного преобразования Фурье, видим, что интерферограмма есть косинусный Фурье-образ функции  $Q(\lambda) P(\lambda)$  (ограничение пределов интегрирования в конечных величинах возможно, поскольку функция  $P(\lambda)$  отлична от нуля лишь в некотором диапазоне длин волн  $\lambda_{\max} - \lambda_{\min}$ ). Проведя операцию обратного Фурье-преобразования  $\Phi^{-1}$  интерферограммы и зная кривую чувствительности приемника, можно вычислить спектр:

$$Q(\lambda) = \frac{1}{P(\lambda)} \Phi^{-1}\{F'(\Delta)\}.$$

Таким образом, процесс получения спектра методом Фурье спектрометра сводится к следующим этапам:

1) измерение  $F(\Delta)$  путем регистрации сигнала как функции изменения оптической разности хода;

2) экспериментальное определение значения  $F(0)$ , т. е. регистрация сигнала в точке нулевой разности хода (разность хода в интерферометре будет равна нулю, если оптические длины пути лучей светоделитель – зеркало обоих плеч будут равны). Этой точке соответствует абсолютный максимум отсчетов  $F(\Delta)$ ;

3) вычисление обратного преобразования Фурье – выражения  $F(\Delta) - 0,5 F(0)$ . В дальнейшем для простоты положим, что

$P(\lambda) = \text{const}$ , будем искать только относительное распределение в спектре  $J(\lambda)$  (так что значение этой константы несущественно), а также для удобства введем новую переменную  $\sigma = 1/\lambda$  – волновое число.

### *Методика и аппаратура*

ИК-Фурье спектрометре IRPrestige-21 (Shimadzu) (рис. 4.37, табл. 4.4) – новый высокочувствительный прибор, специально разработанный для решения широкого круга исследовательских и прикладных задач. Высокая чувствительность обеспечивается за счет керамического источника излучения высокой яркости, интерферометра с позолоченными зеркалами и термостабилизированного детектора DLATGS. Существенным является возможность расширения спектрального диапазона: при установке дополнительного оборудования можно работать не только в классической средней ИК-области (MIR), но и в ближней (NIR) и дальней (FIR).



Рис. 4.37. ИК-Фурье спектрометр IRPrestige-21 (Shimadzu)

Таблица 4.4

#### Технические характеристики

Интерферометр	Типа Майкельсона с углом падения $30^\circ$ , электромагнитным приводом и динамической юстировкой; герметизированный (с индикацией влажности)
Оптическая система	Однолучевая
Светоделитель	Пластина KBr с германиевым покрытием для MIR (стандарт) Пластина CsI с германиевым покрытием для MIR и FIR (доп.) Пластина $\text{CaF}_2$ с кремниевым покрытием для NIR (доп.)



Источник излучения	Керамический для MIR и FIR (стандарт) Галогенная лампа для MIR (доп.)
Детектор	Термостабилизированный DLATGS для MIR и FIR (стандарт) МСТ (HgCdTe), охлаждаемый жидким азотом, для MIR (доп.) InGaAs для NIR (доп.)
Спектральный диапазон	7800–350 см <sup>-1</sup> (стандарт), 12500–240 см <sup>-1</sup> (доп.)
Разрешение	0,5; 1; 2; 4; 8; 16 см <sup>-1</sup> для MIR и FIR 2; 4; 8; 16 см <sup>-1</sup> для NIR
Скорость перемещения зеркала	3-х ступенчатая: 2,8 мм/сек.; 5 мм/сек.; 9 мм/сек.
Соотношение сигнал/шум	> 40 000 : 1 ( 4 см <sup>-1</sup> , 1 мин., 2100 см <sup>-1</sup> , Р – Р)
Размеры кюветного отделения	200 x 230 x 170 мм
Размеры прибора	600 x 680 x 290 мм
Вес	54 кг

Кроме обычного набора жидкостных кювет и комплекта для изготовления таблеток KBr фирма Шимадзу поставляет специализированные приставки, которые значительно расширяют аналитические возможности IRPrestige-21.

1. Приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Выпускается серия приставок с призмами из различных материалов (KPC-5, ZnSe, синтетический алмаз), с горизонтальным или вертикальным расположением призмы, приставок для анализа микрообразцов. Приставки НПВО позволяют анализировать жидкие и твердые образцы, пленки, резины без специальной подготовки образца.

2. Приставки зеркального отражения для анализа тонких пленок на металле или резине. Полученный спектр отражения с помощью программного обеспечения преобразуется в спектр пропускания.

3. Приставки диффузного отражения для анализа порошков. Можно анализировать порошкообразные образцы без прессования таблеток KBr.

4. Устройства автоматической смены образцов для регистрации спектров пропускания (18 образцов) или диффузного отражения (24 образца).

5. Многоходовые (до 20 м) газовые кюветы, в том числе прогреваемые и коррозионностойкие, позволяющие определять примеси на уровне 1 ppm.

6. Приставка для измерения пропускания микрообразцов (около 200 мкм).

7. Приставка для подключения волоконных зондов.

8. Дополнительные возможности дает наличие устройства для вывода внешнего луча, позволяющего подключение к прибору ИК-микроскопа AIM-8800 с высокочувствительным детектором МСТ для анализов микрообразцов.

### ***Выполнение работы***

В ходе выполнения лабораторной работы необходимо выполнить следующие задания:

1) изучить принцип работы ИК-Фурье спектрометра;

2) ознакомиться с устройством, техническими характеристиками и порядком работы ИК-Фурье спектрометра IRPrestige-21 (Shimadzu) и приставки для подключения волокна;

3) подготовить ИК-кристаллы световода для снятия спектров пропускания;

4) снять спектры пропускания опытных образцов, предложенных преподавателем;

5) вычислить необходимые параметры (диапазон прозрачности, показатель преломления на определенной длине волны, пропускание).

### ***Оформление отчета***

В отчете о проведенной работе следует указать оптическую схему интерферометра; основные технические и оптические характеристики ИК-Фурье спектрометра, спектры пропускания опытных образцов (пример на рис. 4.38, 4.39, 4.40), расчеты необходимых параметров (заданные преподавателем).

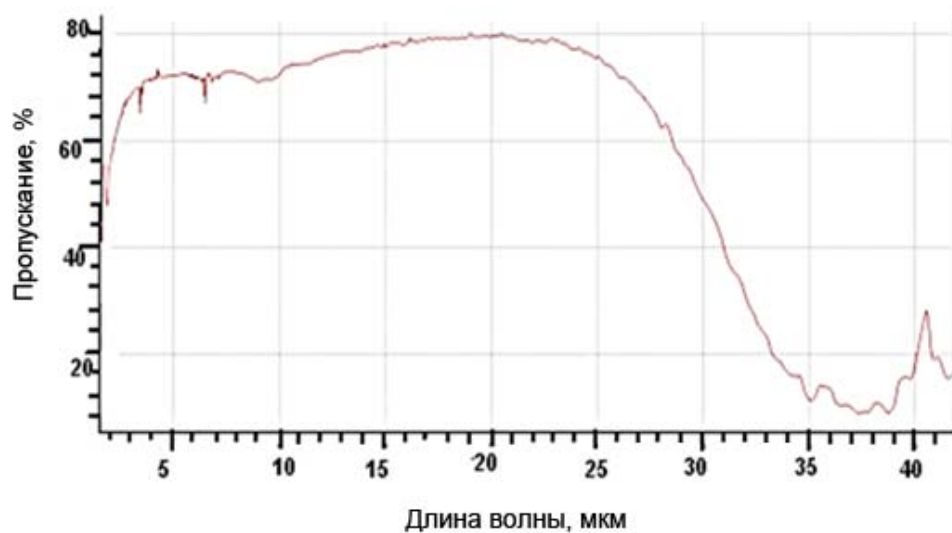


Рис. 4.38. Спектр пропускания  $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$

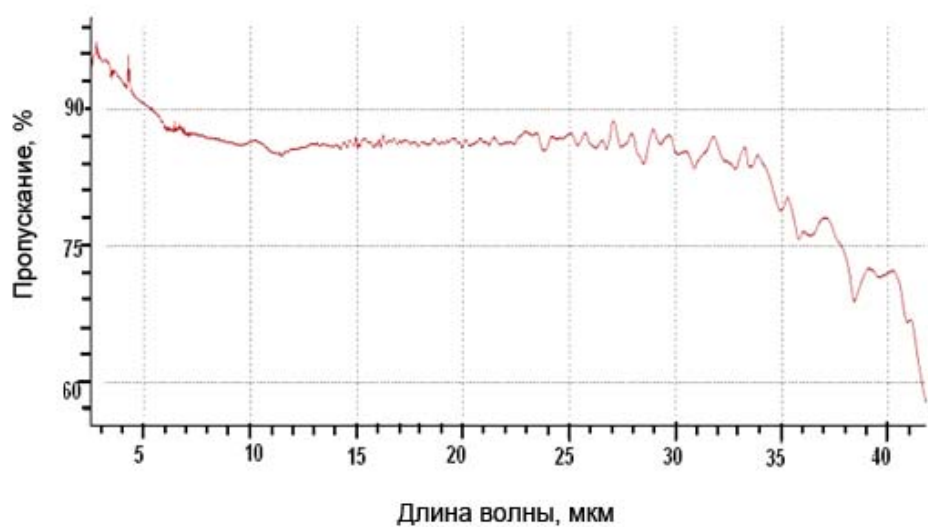


Рис. 4.39. Спектральное пропускание кристаллов  $\text{Ag}_{0,97}\text{Tl}_{0,03}\text{Br}_{0,97}\text{I}_{0,03}$

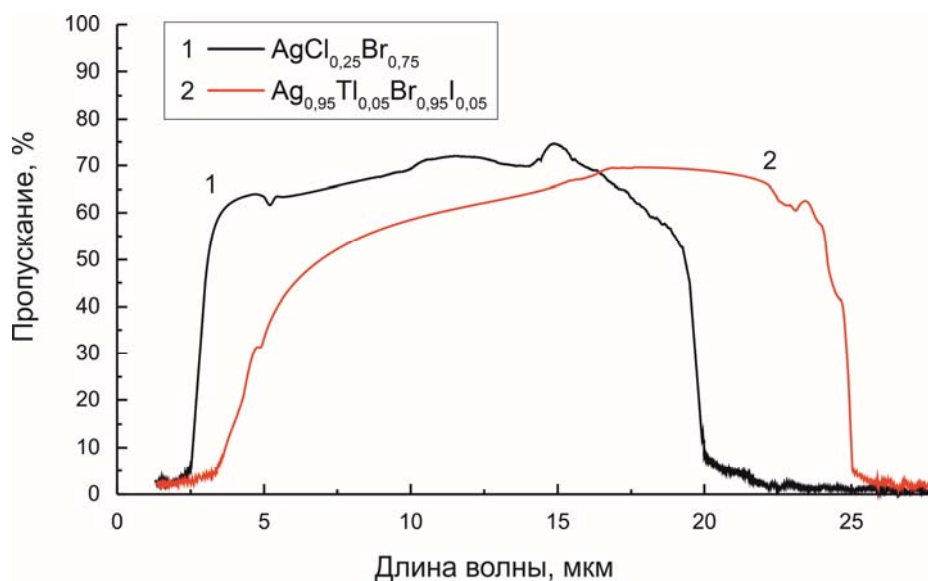


Рис. 4.40. Спектральное пропускание световодов

## **Лабораторная работа № 4**

### **Аттестация нанокристаллических инфракрасных и сцинтилляционных световодов**

Особый интерес инфракрасные световоды представляют для дальней оптической связи. Если в них удастся достичь максимально возможной прозрачности, то они будут иметь явное преимущество перед другими световодами, используемыми в более коротковолновой области спектра.

При прохождении излучения по световоду от источника к приемнику часть световой энергии теряется и сигнал может стать настолько слабым, что выйдет за пределы чувствительности приемника и окажется потерянным. Поэтому передаваемые на большие расстояния сигналы должны периодически усиливаться. Но производство, эксплуатация и ремонт таких усилителей требуют немалых затрат. Оптические сигналы, передаваемые по промышленным кварцевым световодам, должны усиливаться через каждые 10–50 км, а электрические сигналы, передаваемые по медным проводам, – через каждые 4–6 км. В системах же связи на основе инфракрасных световодов расстояние между усилителями-ретрансляторами может составлять сотни и даже тысячи километров.

#### ***Цель работы***

Целью данной лабораторной работы является ознакомление методов аттестации нанокристаллических инфракрасных и сцинтилляционных световодов. Измерение оптических потерь осуществляется на стенде, состоящим из CO<sub>2</sub>-лазера, линзы ZnSe, световода и детектора.

#### ***Методика и аппаратура***

Измерение оптических потерь проводится на стенде, состоящим из CO<sub>2</sub>-лазера, линзы ZnSe, световода и детектора (рис. 4.41).

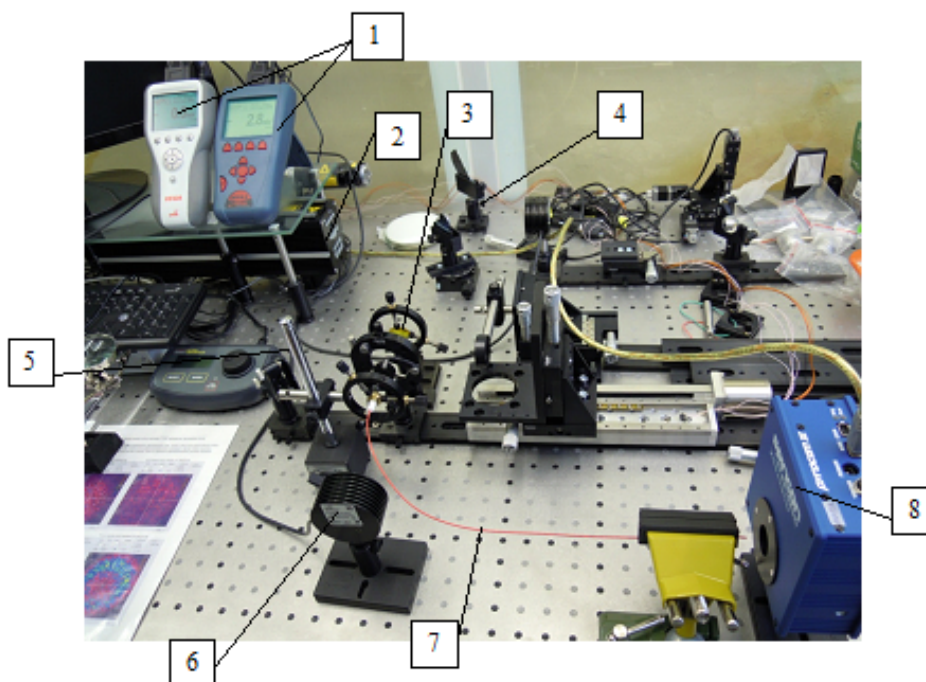


Рис. 4.41. Стенд для измерения оптических потерь: 1 – дисплеи термоголовок; 2 – CO<sub>2</sub>-лазер (рис. 5.5); 3 – ZnSe линза; 4 – Si окно; 5 – держатель ИК-волокна; 6 – термоголовка; 7 – ИК-световод; 8 – CCD камера SpiriconPIII

### ***Порядок работы***

В ходе проведения лабораторной работы измеряются оптические потери в световодах различного состава (задается преподавателем), а также теоретически рассчитываются общие потери и потери в материале оптоволоконного кабеля.

Общие потери в ВС определяются выражением

$$\alpha_1 = -10 \lg \left( \frac{P_0}{P_2} \right).$$

Потери в материале ВС определяются выражением

$$\alpha_2 = -\frac{10}{L_0 - L_1} \lg \left( \frac{P_1}{P_2} \right).$$

где  $P_0$  – мощность источника излучения, фокусируемая линзой,  $P_1$  – мощность светового пучка, выходящего из ВС длиной  $L_1$ ,  $P_2$  – мощность светового пучка, выходящего из ВС,  $L_0$  и  $L_1$  – начальная длина световода и его отрезка соответственно.

Измерение мощности  $P_0$  и  $P_2$  проводится одним и тем же фотоприемником. Измерения проводятся несколько раз. Каждый раз необходимо добиваться максимального показания фотоприемника. После этого определяется среднее значение  $P_2$  и вычисляются потери.

Все данные для наглядности оформляем в таблицы. Например, в табл. 4.5 и 4.6 приведены результаты измерения оптических потерь в световодах состава  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ .

Таблица 4.5

Измерение оптических потерь  
в волокне  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$  длиной 1,2 м

Мощность $\text{CO}_2$ лазера, %	Мощность из- лучения на входе в во- локно, mW	Мощность из- лучения на вы- ходе из во- локна, mW	Пропускание волокна, %
5	240	150	63
5	235	135	60
5	275	171	64
5	222	136	61
5	287	178	59
5	308	189	62
5	276	171	62
5	219	143	65

Среднее пропускание волокна 62 %.

Таблица 4.6

Измерение оптических потерь  
в волокне  $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$  длиной 0,2 м

Мощность $\text{CO}_2$ лазера, %	Мощность из- лучения на входе в во- локно, mW	Мощность из- лучения на вы- ходе из во- локна, mW	Пропускание волокна, %
5	270	187	66
5	261	185	70
5	286	198	69
5	292	208	71
5	313	211	67
5	309	215	70
5	311	213	68
5	302	210	70
5	291	202	69

Среднее пропускание волокна 69 %.

Расчет общих потерь  $\alpha$  на 1 метр волокна:

$$\alpha = -10 \cdot \lg \frac{p_2}{p_1} = 10 \cdot \lg \frac{270}{190} \approx 1,5 \text{ dB/м}$$

Расчет потерь в материале световода:

$$\alpha = -\frac{1}{l_2 - l_1} \cdot 10 \cdot \lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{1,2 - 0,2} \cdot 10 \cdot \lg \frac{168,36}{190,45} = 0,53 \text{ dB/м}$$

### ***Оформление отчета***

В отчете по лабораторной работе необходимо дать краткое описание методики аттестации световодов. Описать схему установки, рассчитать общие потери и потери в материале световода и привести таблицу измерения оптических потерь в волокне.

### ***Резюме***

Свойства световодов сильно зависят от их геометрии и выбранного метода получения. Для получения световодов требуются глубокие знания о свойствах материала и нюансах того или иного метода. Но даже при этом сразу получить ранее смоделированную структуру световода получается далеко не всегда.

Для галогенидов серебра и одновалентного таллия традиционно используют методы экструзии. Некоторые подходы к экструзии хоть и являются относительно простыми методами получения однослойных световодов из галогенидов серебра и одновалентного таллия, сильно усложняются при получении многослойных или РСФ структур. Различные режимы экструзии также сильно влияют на конечное пропускание волокон. И зачастую могут вносить гораздо более существенный вклад, чем изначальная чистота материала, поскольку от них зависит сохранение структуры по поперечному сечению световода и размеры поликристаллов, из которых состоит волокно.

В состав разработанных новых высокочистых кристаллов и световодов на их основе входят галогениды одновалентного таллия, которые придают структуре кристаллов и световодов высокую нанодфектность [16], а дефектность, в свою очередь, обеспечивает фотостойкость, увеличение показателя преломления и прочность микроструктурированных ИК-световодов [11, 13, 16–21]. Кроме того, нали-

чие в световодах более тяжелого по молекулярной массе бромида и иодида таллия расширяет спектральный диапазон пропускания волоконных световодов [11]. Установлено, что оптимальным сочетанием свойств – диапазоном пропускания, показателем преломления, фотостойкостью и твердостью – характеризуются монокристаллы следующих составов:  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$  ( $0 < x \leq 0,14$ ),  $\text{Ag}_x\text{Tl}_x\text{Cl}_y\text{Br}_{1-y-z}$  ( $0,003 \leq x \leq 0,040$ ;  $0,066 \leq y \leq 0,246$ ;  $0,004 \leq z \leq 0,048$ ),  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-0,54x}\text{I}_{0,54x}$  ( $0 \leq x \leq 0,38$ ).

Впервые изготовлены ИК-световоды с увеличенным диаметром поля моды 100 мкм, имеющие одномодовый режим работы. Увеличение содержания бромида и иодида одновалентного таллия в составе световодов приводит к повышению коэффициента Пуассона, модуля Юнга и к повышению предела прочности ИК-световодов.

### *Библиографический список*

1. Кацуяма Т. Инфракрасные волоконные световоды / Т. Кацуяма, Х. Мацумура. — М.: Мир, 1992. — 272 с.
2. Фукуда Ц. Выращивание кристаллов из расплавов / Ц. Фукуда, П. Рудольф, С Уда. — М.: ФИЗМАТЛИТ. — 2009. — 267 с.
3. Bridges T. L., Hasiak J. S., Stand A. R. Opt. Lett. — 1980. — Vol. 5, Issue 85.
4. Лазерные кабели на основе кристаллических ИК-световодов / В. Г. Артющенко [и др.] // Труды междунаро- д. конф. «Лазеры и медицина». — 1989. — Т. 2. — С. 5–6.
5. Лазерные кабели на основе кристаллических световодов / В. Г. Артющенко [и др.] // Известия АН СССР. Серия физическая. — 1990. — Т. 54. — № 8. — С. 1574–1588.
6. AgBr – TlI, AgBr – (KRS-5) photonic crystals and fibers based on them for Middle and Far infrared / A. S. Korsakov [et. al.] // Nonlinear Photonics conference paper. — 2012.
7. Медицинские хирургические CO<sub>2</sub>-лазеры семейства «Ультра-L» с гибким «Урал-световодом» / А. В. Зелянский [и др.] // Уральские выставки. — 1999. — С. 42–43.
8. Оптические материалы для инфракрасной техники / Е. М. Воронкова [и др.] // М.: Наука, 1965. — 335 с.
9. Артющенко В. Г. Поликристаллические световоды для среднего ИК-диапазона / В. Г. Артющенко // Труды ИОФАН. — 1988. — Т. 15. — С. 3–17.



10. Жукова Л. В. Новые инфракрасные материалы: кристаллы и световоды / Л. В. Жукова, А. С. Корсаков, Д. С. Врублевский. — Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. — 280 с.
11. Improved fiber-detector coupling for MIR spectroscopy employing shaped silver halide fibers / J. Frank [et. al.] // Appl. Spectrosc. — 2000. — Vol. 54, Issue 10. — P. 1417–1422.
12. Investigating the light stability of solid-solution-based AgCl – AgBr and AgBr – TlI crystals / A. S. Korsakov [et. al.] // Chinese Optics Letters. — 2015. — Vol. 14, Issue 2. — P. 020603–020607.
13. Structure modeling and growing  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ , and  $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Cl}_y\text{I}_z\text{Br}_{1-y-z}$  crystals for infrared fiber optics / A. S. Korsakov [et. al.] // Journal of Crystal Growth. — 2014. — Vol. 386. — P. 94–99.
14. Antireflective coating for AgBr-TlI and AgBr-TlBr<sub>0.46</sub>I<sub>0.54</sub> solid solution crystals / A. Korsakov, D. Salimgareev, A. Lvov, L. Zhukova // Optical Materials. — 2016.
15. Böer K.W. Handbook of the physics of thin-film solar cells / K.W. Böer. — Springer. — 2013. — 882 p.
16. Кристаллы для ИК-техники  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y}$  и световоды на их основе / Л. В. Жукова [и др.] // Неорганические материалы. — 2008. — Т. 44. № 12. — С. 1516–1521.
17. Синтез новых наноструктурированных кристаллов AgBr – TlI,  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , в том числе легированных TlI / А. С. Корсаков [и др.] // Цветные металлы. — 2010. — № 1. — С. 69–72.
18. Корсаков А. С. Кристаллы для ИК-волоконной оптики. Физико-химические основы получения твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I) для ИК-волоконной оптики / А. С. Корсаков, Л. В. Жукова. — LAP Lambert academic publishing. — 2011. — 146 с.
19. Tel Aviv University. Веб-узел исследовательской группы «The applied physics group» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.tau.ac.il/~applphys/>.
20. Жукова Л. В. Моделирование и выращивание новых нанодефектных ИК-кристаллов на основе твердых растворов галогенидов серебра / Л. В. Жукова [и др.] // Сборник трудов IX Межд. конф. «Прикладная оптика 2010». — 2010. — Т. 2. — С. 99–104.
21. Photonic crystalline IR fibers for the spectral range of 2–40  $\mu\text{m}$  / L. V. Zhukova [et. al.] // Applied Optics. — 2012. — Vol. 51, Issue 13. — P. 2414–2418.

### ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИК СВЕТОВОДОВ

#### 5.1. Возможные области применения ИК-световодов

Как говорилось, ввиду изученности коротковолнового диапазона спектра, где применяются кварцевые световоды, прозрачные от 0,2 до 2,0 мкм, логичным шагом является развитие среднего ИК-диапазона спектра от 2,0 до 50,0 мкм, в котором существует потребность в передаче электромагнитного излучения для различных областей, таких как: лазерная оптика, системы контроля, в том числе ИК-спектроскопия (для дистанционного анализа жидких, газообразных и твердых объектов), радиометрия, низкотемпературная ИК-пирометрия, звездная интерферометрия, передача излучения СО-, СО<sub>2</sub>- и других видов лазеров применительно к медицине, экологии, промышленности и т. д. Рассмотрим несколько подробнее некоторые из этих областей.

#### 5.2. Обнуляющая звездная интерферометрия

Существует множество методов поиска землеподобных планет, из которых в основном используют косвенные, такие как: метод Доплера (спектрометрическое измерение радиальной скорости звезды, определяющее амплитуду колебаний радиальной скорости пары звезда-планета и некоторые другие параметры), транзитный метод (определение размеров планеты через уменьшение светимости звезды при прохождении планеты на ее фоне), метод гравитационного микролинзирования (определение планеты по изменениям на кривой блеска с использованием «дополнительной» звезды, фокусирующей своим гравитационным полем свет наблюдаемой звезды), астрометрический метод (определение массы планеты при изменении собственного движения звезды под гравитационным воздействием планеты) и некоторые другие.

Метод же обнуляющей интерферометрии позволяет напрямую определить состав атмосферы, температуру и другие характеристики, связанные с длиной волны излучения планеты. Обнуляющая интерферометрия позволяет за счет особой комбинации сигналов нескольких телескопов убрать сильные источники света, например излучение

звезд, и оставить близлежащие слабые сигналы от планет, подобных Земле.

Средней температуре Земли, равной 300 К, соответствует длина волны излучения 10,6 мкм, характерная и для землеподобных планет вследствие их сходства с Землей с точки зрения состава и наличия атмосферы (полоса поглощения для молекул диоксида углерода соответствует значению около 16 мкм; водяного пара, озона и аммиака – 10 мкм; метана и диоксида азота – 8 мкм), альбедо, теплового эффекта внутренних химических реакций и тепла, вырабатываемого в ходе жизнедеятельности гипотетической биомассы.

Эта длина волны способна проходить с малыми потерями не более 0,1–0,4 дБ/м – через разработанные проф. Л. В. Жуковой и ее научным коллективом в Уральском федеральном университете ИК-кристаллы и световоды на основе галогенидов серебра, являющиеся, по сути, идеальным фильтром пространственных частот. Основным рабочим элементом модового фильтра является отрезок волокна, работающего в одномодовом режиме [1].

Метод обнуляющей интерферометрии может реализоваться за счет определенного расположения системы пассивно охлаждаемых телескопов, запущенных в космос, в идеале – во вторую точку либрации (точка Лагранжа  $L_2$ ), находящихся на расстоянии порядка 1,5 млн километров от Земли на прямой Земля – Солнце в направлении от Солнца. Это положение, вследствие равенства орбитальных периодов Земли и объекта в точке  $L_2$ , позволяет легко производить экранирование и калибровку такого объекта, при этом солнечная радиация частично блокируется.

Тем не менее излучение звезды все же присутствует, поэтому для осуществления исследований необходимо подбирать материалы, нечувствительные либо в малой степени чувствительные к широкому диапазону излучения, особенно к коротковолновым, т. е. высокочастотным его видам.

Схематически на примере двухслойного световода работу фильтра можно представить следующим образом: система из диафрагмы, фокусирующей линзы и отрезка световода заданной структуры, выстраивает входящее электромагнитное поле таким образом, что его фронт приобретает форму профиля Гауссова распределения вне зависимости от кривизны фронта исходного поля [2].

Подобная система, реализующая фильтрацию пространственных частот, предусмотрена обнуляющим интерферометром Брейсуэлла,

принцип работы которого представлен на рис. 5.1. Фазовращатель создает сдвиг по фазе для излучения от звезды и планеты, пришедшего на один из двух телескопов.

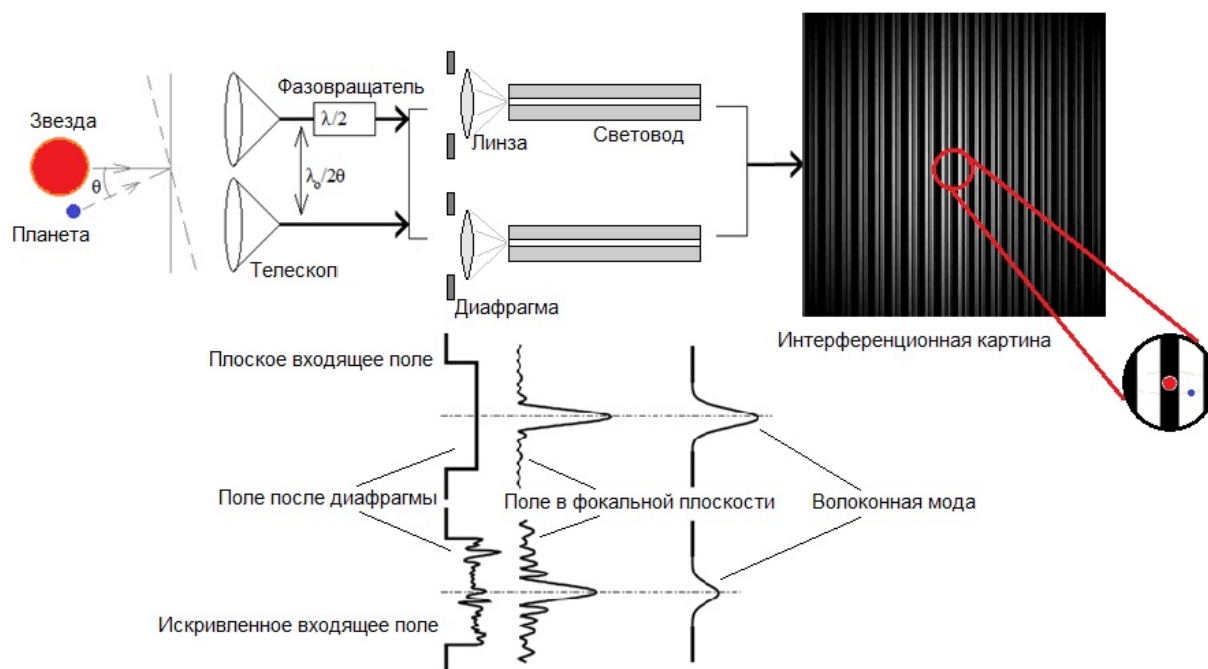


Рис. 5.1. Схема и принцип работы обнуляющего интерферометра Брейсуэлла с использованием модового фильтра [4]

Вследствие этого сдвига, а также из-за задержки детектирования излучения планеты, по сравнению с детектированием излучения звезды, что обусловлено неперпендикулярным падением излучения планеты на приемную поверхность датчиков телескопов, создается интерференционная картина, на которой излучение звезды соответствует ослабляющей интерференции, а излучение планеты – усиливающей. Таким образом, сигнал от звезды становится минимальным и не мешает обработке сигнала от планеты.

Подобные системы привлекаются для таких проектов, как Darwin (ESA) или Terrestrial planet finder (NASA), которые реализуют метод обнуляющей интерферометрии для определения положения, анализа и картографирования планет, подобных Земле [3].

### 5.3. Зондовая ИК-Фурье спектрометрия

Основная задача каждого исследователя аналитика – это наблюдение и обработка различных эффектов, получаемых от объекта исследования. Существует широкая линейка детекторов, регистрирующих различные сигналы: электромагнитные, тепловые, акустические и т. д.

Все они работают с разной чувствительностью и в различных диапазонах: от широко спектральных до узких (специальных). Такой плюрализм методов объясняется необходимостью изучения всех оттенков процесса с целью познания моделирования и управления им. Безусловно, многие из ключевых процессов, оказывающих решающую роль на свойства материи (материалов), являются скоротечными и сложно наблюдаемыми. В связи с этим одно из ключевых мест в аналитических науках занимают экспресс-методы, позволяющие в короткое время регистрировать эффект, «запомнить» его и предоставить в дальнейшем возможность для изучения. Помимо задачи быстро реагирующих детекторов, в свете online контроля (анализа) актуальной является проблема каналов доставки аналитических сигналов на детектор от исследуемой области.

Решение такой задачи выдвинет метод, ее решивший, в авангард технических приемов online контроля in-situ анализа. Ключевыми факторами доставки сигнала являются две взаимосвязанные величины – это скорость доставки (скорость распространения сигнала по транслятору/проводнику) и потери, возникающие при транспортировке. Наиболее быстрым является конечно свет (электромагнитная волна), поиск материалов для его передачи – одна из наиболее актуальных задач современности. Передача ультрафиолетового, видимого и ближнего инфракрасного излучения решается при помощи кварцевых волокон. Появление кварцевых волокон с низкими оптическими потерями в ближней инфракрасной области спектра обусловило широкое распространение оптоволоконных датчиков, реализующих методы отражения пропускания и диффузионного рассеяния. Оптоволоконная технология позволяет проводить анализы на расстоянии при помощи оптоволоконных датчиков, обеспечивая доступ к труднодоступным участкам, позволяет контролировать кинетику реакции, сокращает время пробоподготовки или практически исключает ее.

Оптоволоконная технология online анализа, ближней инфракрасной области спектра (БИК), нашла свое применение в следующих областях: анализ химического состава (гидроксильное число, кислотное число, йодное число), фармацевтическая промышленность (входной контроль качества поступивших материалов, реакционный контроль, процессы перемешивания и высушивания), нефтехимия (октановое и цетановое число, температура перегонки), химия полимеров (плотность, вязкость, анализ концевых групп), бумажная промышленность (содержание целлюлозы, наполнители, клеи и влагопрочные смолы).

Исследуемые образцы могут быть твердыми, жидкими, порошко- или пастообразными и анализироваться без предварительной подготовки.

Ключевым преимуществом оптоволоконных технологий является возможность использования оптического волокна не только в качестве транслятора аналитического сигнала, но и как датчик для получения этого сигнала от исследуемой области. Новые технические приемы анализа веществ, образовавшиеся в результате синтеза ИК-Фурье спектроскопии и оптоволоконных технологий, еще нуждаются в апробации своих возможностей для специальных областей: скоротечные процессы, кинетика реакции, анализ агрессивных сред.

Использование пластичных оптических материалов прозрачных в среднем инфракрасном диапазоне спектра позволило создать инфракрасный волоконно-оптический зонд для ИК-Фурье спектрометра (рис. 5.2).



Рис. 5.2. ИК-Фурье спектрометр с волоконно-оптическим зондом

Волоконно-оптический зонд соединяется с любым типом спектрометров посредством универсальной оптической приставки, размещаемой в кюветное отделение, и может проводить измерение на расстоянии от прибора. В зависимости от предмета исследования могут быть использованы различные типы рабочих элементов: волоконно-оптический датчик многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) тип *петля* (для жидких и пастообразных неагрессивных сред), МНПВО датчик тип *призма* (для твердых и жидких агрессивных сред) (рис. 5.3).

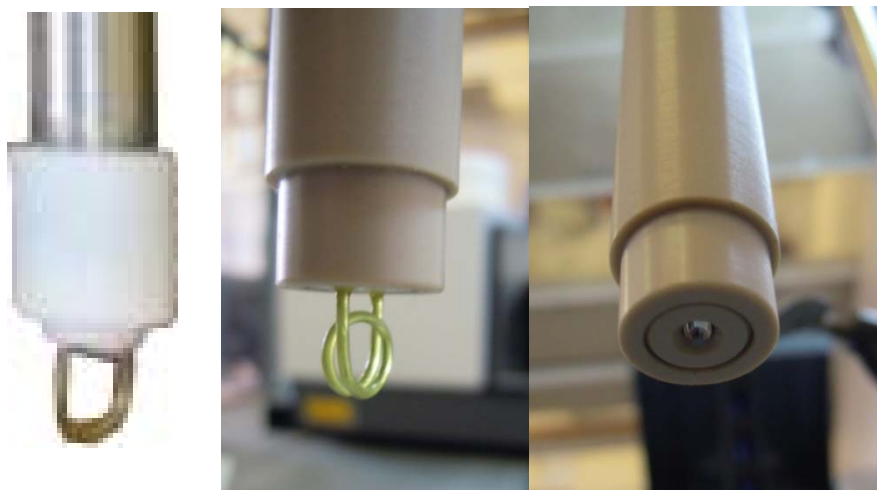


Рис. 5.3. Зонды для ИК-Фурье спектроскопии с рабочими элементами типа *петля*, *двойная петля* (для жидких сред), *призма* НПВО (материал CWD алмаз), созданные в Уральском федеральном университете [5]

Поскольку действие зонда-петли основано на эффекте эванесценции – частичного вытекания мод за пределы материала световода и их последующего возвращения – в той части датчика, которая имеет искривление, логичным является предположение, что увеличение площади поверхности петли должно привести к увеличению интенсивности получаемого аналитического сигнала. Эксперименты с двойной петлей показали усиление интенсивности на пике  $C=O$  группы в 2,5 раза по сравнению с одной петлей (рис. 5.4). При этом минимальная детектируемая концентрация снизилась с  $4,1 \cdot 10^{-4}$  до  $1,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

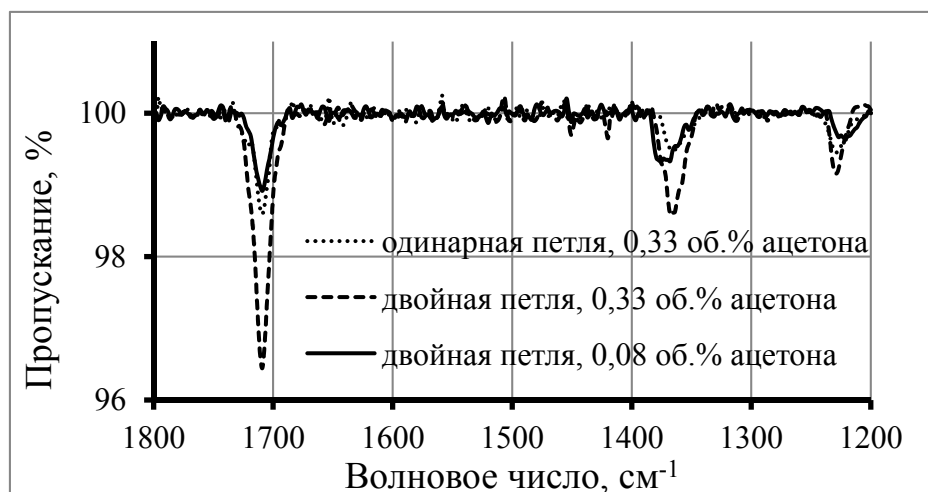


Рис. 5.4. Сравнение интенсивности полос поглощения зондов с одинарной и двойной *петлей* в системе ацетон – этиловый спирт при определении 0,33 об. % ацетона.

Принципиальная возможность использования волоконно-оптических систем для контроля промышленных процессов был доказана на примере исследования химического состава и



концентрации растворов электролитов в реальном времени, с использованием спектральных методов анализа при использовании ИК-Фурье спектрометра фирмы ShimadzuIR-Prestige 21 совместно с волоконно-оптическим зондом, с рабочим элементом типа *призма* НПВО (алмаз), разработанным в ИВЦ «ЦИВТ» на базе Уральского федерального университета. Материал погружной части зонда - РЕЕК (полиэфирэфиркетон – стойкий к агрессивным средам полимер), материал оптического датчика – CVD (синтетический алмаз); режим съемки: 64 скана, разрешение  $8\text{ см}^{-1}$ , для ввода аналитического сигнала от спектрометра использован блок подключения оптоволоконного зонда. Результаты испытаний показали возможность использования всех типов зондов для работы с жидкими, газообразными и твердыми образцами в спектральном диапазоне от 3,0–4,0 до 15,0 мкм. Верхняя и нижняя границы диапазона в данном случае занижены по сравнению с максимально возможными режимами работы спектрометра, поскольку наибольшая чувствительность при количественном определении содержания веществ методом ИК-спектроскопии достигается при использовании в спектрометре КРТ-детектора, рабочий диапазон которого – 3,0–15,0 мкм. В результате измерений были получены спектры, представленные на рис. 5.5. Обнаружено различие между пиками поглощения растворов с различной концентрацией.



Рис. 5.5. ИК-спектры электролитических растворов, измеренные зондом методом ИК-Фурье спектроскопии: 1 – концентрация 1 г/л (по Au); 2 – концентрация – 4,7 г/л (по Au)

В процессе промышленного золочения обычно контролируются следующие параметры: время проведения гальванического процесса,



температура нагрева рабочего электролита, сила тока. Все они непосредственно влияют на качество получаемого покрытия, а также оказывают свое воздействие на расход и распределение золота в ванне. При этом измерение концентрации золота в рабочем растворе – электролите не может производиться постоянно. Большой интервал между проводимыми анализами приводит к неоптимальному выбору режима покрытия (режим покрытия напрямую зависит от концентрации золота в электролите), вследствие чего возможно появление брака.

Постоянный контроль химического состава ванны золочения с использованием волоконно-оптических датчиков и ИК-Фурье спектрометра позволит устранить указанные сложности и повысит качество выпускаемой продукции.

Когда речь идет о задаче определения порядка нанесения чернил шариковой ручки и чернил печати, также можно использовать ИК-Фурье спектрометрию. Волоконно-оптический датчик с рабочим элементом в форме призмы (материал – алмаз) позиционировался на документе, как показано на рис. 5.6, микровизор был использован для точности позиционирования призмы на различных областях исследуемого документа.

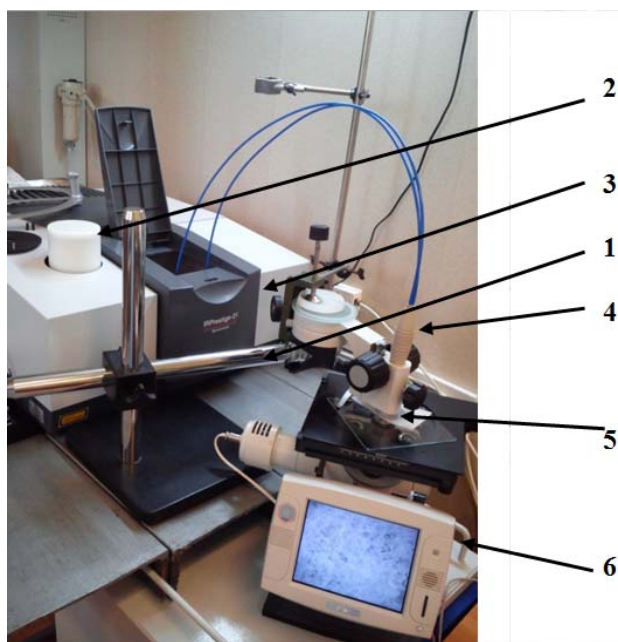


Рис. 5.6. Установка для проверки подлинности документов при помощи волоконно-оптического зонда: 1 – штатив; 2 – охлаждаемый детектор; 3 – ИК-Фурье спектрометр IR-prestige 21; 4 – волоконно-оптический зонд; 5 – рабочий элемент типа *призма* НПВО (алмаз); 6 – микровизор

Как видно на рис. 5.7 чернила разных принтеров могут иметь различные спектры, по которым они легко идентифицируются, в данном случае исследованы спектры черного тонера двух офисных принтеров.

С помощью функции Background (фонового снятия спектра) предварительно был снят спектр бумаги, для того чтобы при идентификации образцов данный спектр не влиял на анализ.

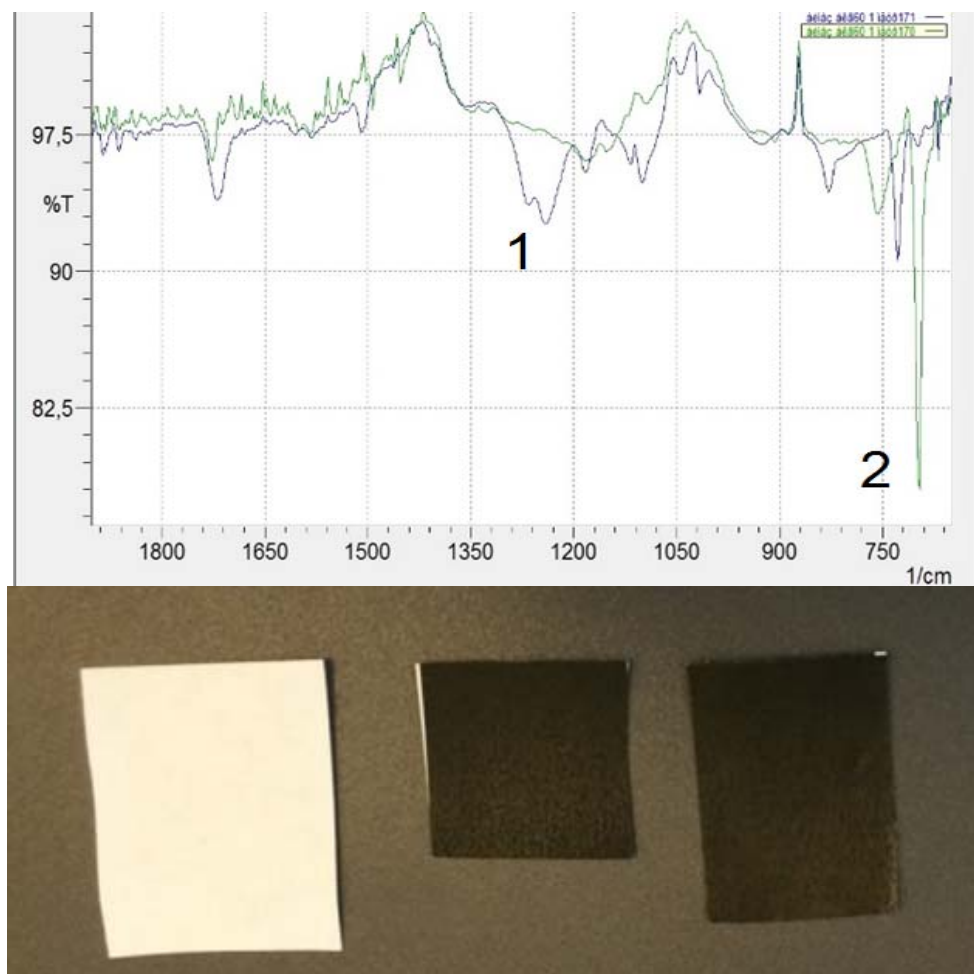


Рис. 5.7. Спектры тонера принтера Samsung (1) и тонера принтера HP (2)

Для определения последовательности нанесения чернил достаточно произвести три измерения и затем сравнить их: первое – спектр чернил печати; второе – спектр чернил шариковой ручки; третье – точка пересечения.

Так как толщина слоя чернил шариковой ручки превышает глубину проникновения аналитического сигнала, в случае нанесения чернил шариковой ручки поверх печати будет виден спектр только от чернил ручки, в обратном случае (печать нанесена поверх ручки) спектр будет менее интенсивным, чем в сравнении со спектром (шариковой ручки) вне пересечения (рис. 5.8).

Полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность применения данной системы для задач криминалистики и изучения исторических документов. Этот метод позволяет идентифицировать различные типы чернил принтера, чернил ручки и

печати. К тому же он позволяет определить последовательность пересечения штрихов чернил ручки и печати путем снятия спектра поверхностного слоя. Это измерение не разрушает документ и не требует подготовки образца, метод прост в применении.

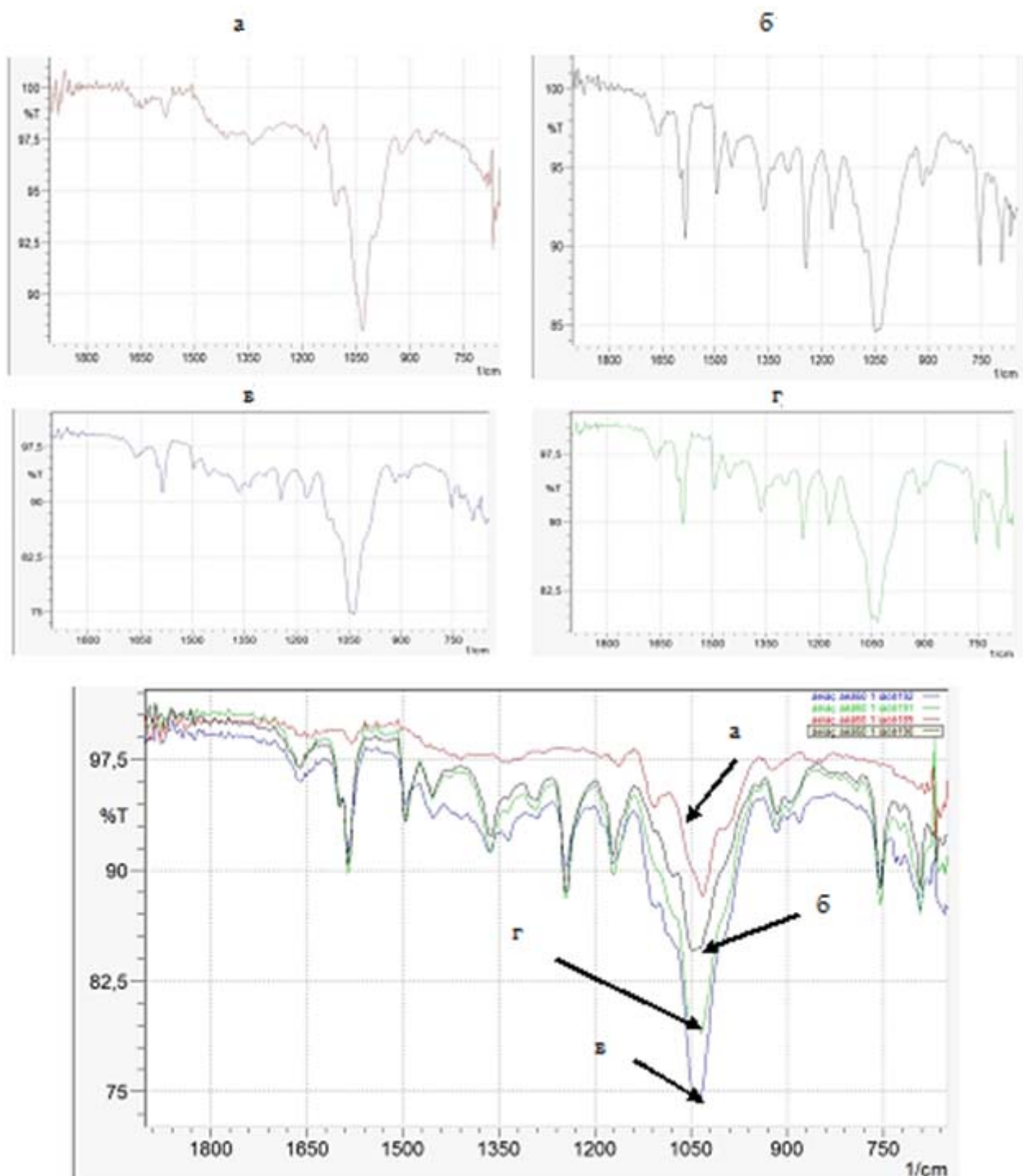


Рис. 5.8. Спектры чернил печати и шариковой ручки: а – печать; б – шариковая ручка; в – печать поверх ручки; г – ручка поверх печати

## 5.4. Регистрация ионизирующих излучений

Широкое развитие сцинтилляционных методов регистрации различных типов ионизирующего излучения обусловлено преимуществами сцинтилляционных детекторов над другими счетчиками излучения. В качестве сцинтилляторов наибольшее распространение получили неорганические кристаллы. Их применение основывается на следующем комплексе свойств: высокая чувствительность, особенно к  $\gamma$ -излучению, высокая температура плавления по сравнению с органическими сцинтилляторами, высокая скорость счета и временная разрешающая способность, возможность использования счетчиков различных геометрических форм и размеров, обусловленных специальными условиями изготовления.

Однако одним из перспективных направлений является использование вместо сцинтилляционных кристаллов – волокна, поскольку длина поликристаллического световода может достигать десятков метров. Сердцевину и оболочку волоконных сцинтилляторов изготавливают методом экструзии (выдавливания) из новых монокристаллических заготовок на основе твердых растворов галогенидов серебра  $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y}$ , легированных йодидом одновалентного таллия (Tl). Состав сердцевины имеет больший, по сравнению с оболочкой, показатель преломления ввиду повышенного содержания Tl, поэтому сцинтилляционное излучение преломляется на границе раздела сердцевина-оболочка и распространяется по сердцевине практически без потерь. Определенное содержание Tl в волокне обеспечивает наличие полосы люминесценции в диапазоне длин волн от 550 нм до 850 нм с максимумами свечения на 630 нм и 760 нм. На основе таких поликристаллических неорганических волокон было разработано три типа сцинтилляционных датчиков, представленных в табл. 5.1.

Кристаллический сцинтиллятор «Лия-1» [6] имеет максимум спектра люминесценции в районе 400 нм, полуширина 90 нм. В кристаллическом неорганическом сцинтилляторе «Лия-2» таллий находится в кристаллах на основе твердых растворов галогенидов серебра как примесь, поэтому он может присутствовать в виде любого галогенида. Такой состав обеспечивает максимум спектра свечения 400 нм и время высвечивания 20 нс. Световыход  $\alpha$ -сцинтилляций (плутоний – 229) ~ 40 % относительно световыхода стильбена, при эффективном атомном номере 42,7 и плотности 6,4 г/см<sup>3</sup> [7]. Сцинтиллятор «Лия-3» чув-

ствителен к пучкам рентгеновского и электронного излучения и применяется для визуализации излучений в системах радиационного мониторинга, таможенного контроля, в системах томографии и неразрушающего контроля, использующих фотоприемные устройства, чувствительные в красном диапазоне спектра, в том числе компактные устройства на базе PIN-фотодиодов. Спектр свечения сцинтиллятора сосредоточен в основном в красной и ближней ИК-области спектра от 575 до 820 нм (по полувысоте полосы свечения) с максимумом спектра свечения 740 нм. Время высвечивания 15 нс на длине волны около 570 нм; диапазон пропускания от 0,4 до 40 мкм; эффективный атомный номер 45,7–45,75; плотность 6,6 г/см<sup>3</sup>. Световыход находится на уровне 6–10% относительно световыхода сцинтиллятора CsI(Tl), используемого в голландской разработке сцинтилляционного детектора с фотодиодной регистрацией. Тем не менее амплитуда сцинтилляционной вспышки сцинтиллятора более чем достаточна для надежной регистрации PIN-фотодиодом, и предлагаемый сцинтиллятор более эффективен в фотодиодных сборках, нежели CsI(Tl). Он превышает грузочную способность последнего более чем в 10 раз [8].

Таблица 5.1

Кристаллические неорганические сцинтилляторы  
на основе твердых растворов галогенидов серебра [6–9]

Кристаллический неорганический сцинтиллятор	Содержание, мас. %				
	AgCl	AgBr	активирующая добавка		
			AgI	Tl	Eu, Ce, Tl
ЛИЯ-1	23,95	76,00	0,05	—	—
ЛИЯ-2	23,94	76,00	0,05	—	Один из указанных галогенидов метал- лов в количестве 0,01
Сцинтилляционный световод	20,00	79,49	0,50	—	
ЛИЯ-3	18,00	74,00	1,00	7,00	—

Помимо вышеупомянутых запатентованных составов сцинтилляторов, разрабатываются новые на основе твердых растворов галогенидов серебра. Их сцинтилляционные свойства измеряются по схеме, представленной на рис. 5.9. Образец помещается в кюветное отделение рентгеновской установки (УРС-01) и подвергается воздействию излучения энергией 150 кэВ, длительность импульса 1 нс. Сцинтилляционное излучение попадает в световод (материал SiO<sub>2</sub> либо AgCl – AgBr),

далее излучение фокусируется линзой (материал  $\text{SiO}_2$  либо  $\text{ZnSe}$ ) на призму (материал  $\text{SO}_2$  либо  $\text{KBr}$ ) и затем регистрируется КРТ приемником,двигающимся по радиусу (диапазон работы 0,5–16 мкм; соотношение сигнал/шум 1 : 100 000). В качестве эталонных сцинтилляционных материалов можно использовать  $\text{Er} : \text{YAG}$  и  $\text{Yb} : \text{YAG}$ . При использовании такой схемы можно наблюдать за кинетикой процесса сцинтилляции.

Новый состав с 5 мол. % КРС-5 в  $\text{AgBr}$ , снятый с использованием  $\text{SiO}_2$  световода, прозрачного от 200 до 1200 нм, сцинтиллирует в диапазоне от 500 до 800 нм.

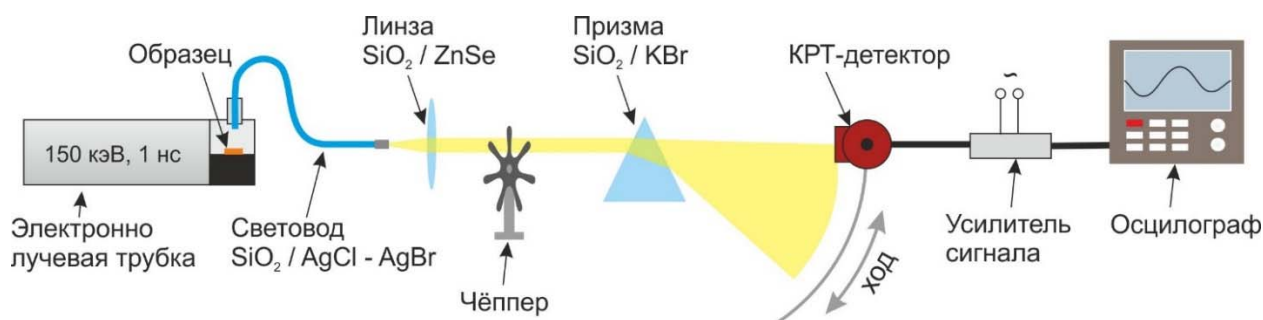


Рис. 5.9. Схема исследования сцинтилляционных свойств материалов  $\text{AgBr}$  – (КРС-5), в т. ч. легированных редкими элементами

## 5.5. Медицина

В синтезе с современными достижениями технология волокон на основе галогенидов серебра открывает перспективы для создания методик полностью автоматических медицинских операций, примером чему могут являться реализуемые в настоящее время методики по лечению варикозного расширения вен (рис. 5.10). При воздействии лазерного излучения на органические ткани важными параметрами являются: плотность мощности лазерного излучения, глубина его проникновения, числовая апертура (NA) при одномодовом режиме работы. Особую значимость эти параметры приобретают при выполнении инвазивных операций. Щадящий режим воздействия на ткани излучения углекислотного лазера, глубина проникновения которого составляет от 20 до 50 мкм [10], делает его использование предпочтительным при выполнении сложных хирургических операций по сравнению с другими лазерами, работающими в видимой и ближней инфракрасной области спектра. Излучение этих лазеров передается по кварцевому волокну и значительно глубже проникает в органическую ткань, в том числе здоровую, травмируя ее. Например, глубина проникновения в



органические ткани излучения гольмиевого ИАГ-лазера с длиной волны 2,09 мкм составляет 0,5 м, излучение диодных лазеров с длиной волны 0,81 мкм проникает на глубину от 4 до 6 мм [11].

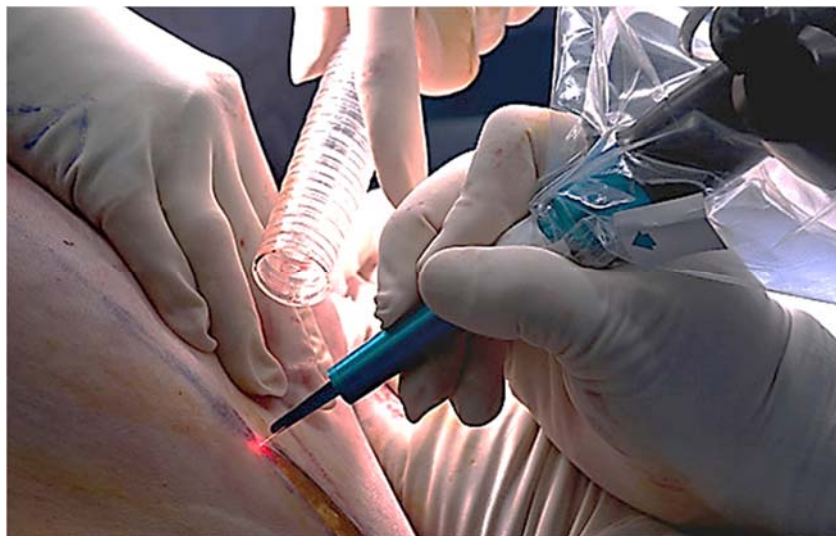


Рис. 5.10. Хирурги выполняют операцию с помощью специального CO<sub>2</sub>-лазера [12]

В настоящее время для медицины разрабатываются лазеры с длинами волн в диапазоне 3–5 мкм, CO<sub>2</sub>-лазер также не имеет надежного волоконного канала доставки лазерного излучения. Помимо возможности передавать лазерное излучение требуемой мощности и определенного диапазона оптическое волокно для успешного применения в области лазерной медицины должно обладать и возможностью подвергаться стерилизации и дезинфекции, при этом сохраняя свои оптические и механические свойства.

В связи с тем, что разница в составах волокон на основе галогенидов серебра незначительна, для оценки влияния режимов стерилизации и дезинфекции на оптические свойства использовались однослойные волокна состава AgCl<sub>0,18</sub>Br<sub>0,82</sub>. Оптические волокна как составные части медицинских изделий в зависимости от вида выполняемых манипуляций могут подвергаться дезинфекции, предстерилизационной очистке и стерилизации [13, 14]. Существующие на сегодняшний день медицинские установки ZnSe:Fe и CO<sub>2</sub> лазеров могут использоваться для проведения открытых поверхностных или лапароскопических эндоскопических хирургических операций. Торцы разрабатываемых инфракрасных волокон для таких медицинских лазеров могут соприкасаться с поврежденной слизистой оболочкой, контактировать с кровью и инфекционными препаратами, а значит, они подлежат обязательной стерилизации. Перед стерилизацией инфракрасных волокон после

проведения каких-либо манипуляций при хирургических операциях они должны быть подвергнуты: первичной очистке (механической и очистке водой или моющими растворами с последующим их смыванием), дезинфекции, предстерилизационной очистке. Среди широкого ассортимента методов предварительной очистки и дезинфекции наиболее предпочтительным представляется химический метод дезинфекции с использованием этилового спирта, так как растворимость галогенидов серебра в нем крайне мала [14]. В соответствии с ОСТ 42-21-2-85 [13] стерилизация может проводиться методами паровой стерилизации (водяной насыщенный пар под избыточным давлением) при температуре 132 °С; воздушный метод стерилизации (сухой горячий воздух) при температуре 180 °С; химический метод стерилизации (растворы химических препаратов). Кроме того, возможна стерилизация химическими газовыми методами смесью паров воды и формальдегида или смесью ОБ (окись этилена с бромистым метилом) и окисью этилена. Однако они трудоемки в проведении и требуют специального дорогостоящего оборудования.

Исследования показали, что оптимальным путем для стерилизации волокон на основе галогенидов серебра является химическая стерилизация, поскольку даже десятикратная стерилизация в растворе 6 % перекиси водорода и выдержки в течение 360 мин. не оказывает влияния на оптические свойства волокна в отличие от других видов стерилизации.

Использование данного волокна как канала доставки лазерного излучения позволит вывести на новый уровень целый класс медицинских лазеров, работающих в диапазоне от 3 мкм до 10,6 мкм.

## **5.6. ИК-пирометрия**

Следующим перспективным применением инфракрасных оптических волокон является решение задачи по визуализации распределения теплового поля от удаленного изолированного объекта в диапазоне температур от – 150 до + 900 °С. Развитие технологий изготовления сборок с высоким разрешением позволит расширить возможности для контроля распределения температурных полей на ответственных технологических этапах в металлургической промышленности – сварка, кузнечно-прессовое производство, энергетике – контроль прогрева турбинных лопаток при запуске, измерение температуры теплоносителя в атомной промышленности. Волоконно-оптические сборки из



материалов прозрачных в спектральном диапазоне 2–30 мкм получают значительное преимущество перед широко известными кварцевыми волокнами в области низкотемпературной пирометрии (рис. 5.11).



Рис. 5.11. Пересчет температуры образца на длину волны, согласно закону Вина [15]

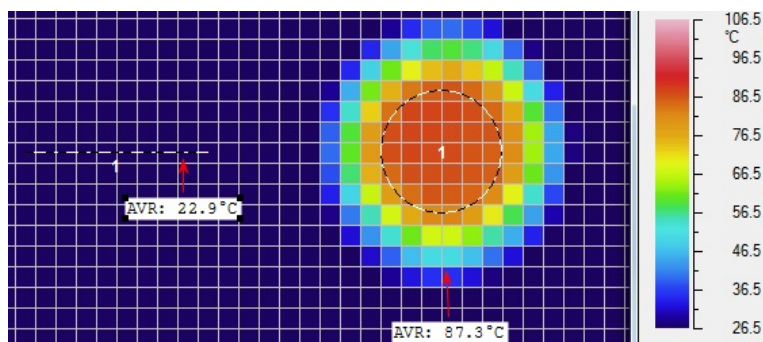


Рис. 5.12. Изображение торца световода, полученное с помощью тепловизора при температуре источника теплового излучения 127,7 °C [16]

Волоконно-оптический пирометр можно использовать в качестве средства дополнительной визуализации. Данное устройство может с успехом заменить эндоскопы, используемые для подтверждения диагнозов заболеваний ЖКТ. Помимо этого данное оборудование может быть использовано для проведения тепловой дефектоскопии, контроля качества сварных швов, измерения и анализа тепловых параметров внутри трубопроводов и множества других применений.

Одной из основных проблем авиации является скапливание скрытой воды во внутренних стенках фюзеляжа и крыльев самолетов в связи с использованием сотовых конструкций. При полете на больших высотах скрытая вода, расширяясь, ломает переборки, вызывая пробой обшивки. С помощью волоконно-оптического пирометра возможно своевременно обнаружить скрытую воду.

### *Библиографический список*

1. ИК-световоды нано- и микрокристаллической структуры для обнуляющей интерферометрии / А. С. Корсаков [и др.] // Бутлеровские сообщения. — 2013. — Т. 34. — № 6. — С. 118–123.
2. Wallner O. Design of spatial and modal filters for nulling interferometers / O. Wallner, W.R. Leeb, R. Flatscher // SPIE Proc. — 2003. — Vol. 4838. — P. 668–679.
3. Modal filtering for midinfrared nulling interferometry using single mode silver halide fibers / A. Ksendzov [et. al.] // Applied Optics. — 2008. — Vol. 47, Issue 21. — P. 5728–5735.
4. A microstructured wavefront filter for the Darwin nulling interferometer / J.C. Flanagan [et. al.] // Proc. 6th Internat. Conf. on Space Optics. — 2006. — 8 pp.
5. Fiber probe for the spectral range of 2-45  $\mu\text{m}$  for IR-Fourier spectrometer / A.S. Korsakov [et. al.] // Optics InfoBase Conference Papers. — 2013.
6. Zhukova L. V., Zhukov V. V., Shulgin B. V. Crystal scintillator Liya-1, Patent 2065614 RF // BI 1996.
7. Патент РФ № 2065614. Жукова Л. В. [и др.] Кристаллический сцинтиллятор Лия-1 / Заявл. 31.05.1994. Оpubл. 10.09.1996. Бюл. № 7.
8. Патент РФ № 2066464. Жукова Л. В. [и др.] Кристаллический сцинтиллятор Лия-2 / Заявл. 31.05.1994. Оpubл. 10.09.1996. Бюл. № 7.
9. Патент РФ № 2154290. Жукова Л. В., Жуков В. В., Шульгин Б. В. Сцинтилляционный световод / Заявл. 11.05.1999. Оpubл. 10.08.2000. Бюл. № 22.
10. Патент РФ № 2284044. Жукова Л. В., Шульгин Б. В., Жуков В. В. [и др.]. Кристаллический сцинтиллятор Лия-3 / Заявл. 13.05.2005. Оpubл. 20.09.2006. Бюл. № 26.
11. Эндоскопическая торакальная хирургия / А. М. Шулутко [и др.] // М.: Медицина, 2006. — 392 с.
12. Rochester Institute of Technology. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.rit.edu/news/story.php?id=47201>
13. ОСТ 42-21-2-85. Стерилизация и дезинфекция изделий медицинского назначения. Методы, средства и режимы // Введен 1985–06–10. — М.: Издательство стандартов, 1986. — 19 с.
14. МУ 287-113. Методические указания по дезинфекции, предстерилизационной очистке и стерилизации изделий медицинского назначения // Введен 1988–12–30. — М.: Издательство стандартов, 1989. — 28 с.

15. Исаченко В.П. Теплопередача: учебник для вузов / В. П. Исаченко, В. А. Осипова, А. С. Сукомел. — М.: Энергия, 1975.
16. Шмыгалева А. С. Исследование и применение возможности передачи тепловой энергии кристаллическими световодами (2–40 мкм) / А. С. Шмыгалева, С.В. Фатянов // ФОТОН-ЭКСПРЕСС. — 2015. — Т. 6. — № 126. — С. 109–110.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### ПАТЕНТЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

#### Патент 2154290 РФ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ СВЕТОВОД G02B6/02, G02B6/16

Код(ы) МПК

Библиографи-  
ческая  
ссылка

Пат. 2154290 РФ. Сцинтилляционный световод / Жукова Л. В., Жуков В. В., Шульгин Б. В., Макурин Ю. Н. Заявл. 11.05.1999; опубл. 10.08.2000. Бюл. № 8

#### Реферат

Световод используют для обнаружения и измерения ионизирующего излучения (рентгеновского, гамма, альфа и электронного). Состав сцинтилляционного световода – твердые растворы на основе галогенидов серебра, мас. %: AgCl 17,980–27,000; AgBr 82,000–72,499; AgI 0,010–0,500, которые активированы добавками либо таллия, либо хрома, либо европия, либо церия в количестве 0,01–0.001 мас. %. Световоды получают длиной до 50 м и более. Они негигроскопичны, высоко пластичны, нетоксичны, имеют высокую плотность – 6,4 г/см<sup>3</sup> и эффективный атомный номер  $Z_{эфф} = 42,7–42,8$ ; обладают малым временем высвечивания – 20 нс и имеют удобный для регистрации спектр свечения с максимумом при 400 нм. Рабочий температурный диапазон от – 60 до + 200 °С.

#### Патент 2173867 РФ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ G02B6/16, C03B37/018

Код(ы) МПК

Библиографиче-  
ская  
ссылка

Пат. 2173867 РФ. Способ получения волоконных световодов / Зелянский А. В., Копытов С. М., Жукова Л. В., Жуков В. В. Заявл. 10.05.2000.; опубл. 20.09.2001 Бюл. № 36

#### Реферат

На заготовки из галогенидов серебра либо галогенидов одновалентного таллия, либо галогенидов цезия осаждают плотный диспер-

сионный слой, соответствующий составу световода, из растворов, которые содержат в равных соотношениях галогенводородную кислоту, например HCl либо HBr и аммиак. Технический результат: при экструзии такой заготовки в контейнере создается реактивная галогенводородная атмосфера, которая способствует устранению процесса окисления галогенидов металлов.

**Патент 2174247 РФ**

**СВЕТОВОД ДЛЯ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА**

Код(ы) МПК

**G02B6/16**

Библиографическая  
ссылка

Пат. 2174247 РФ. Световод для инфракрасной области спектра / Жукова Л. В., Зелянский А. В., Жуков В. В., Китаев Г. А. Заявл. 28.02.2000; опубл. 27.09.2001. Бюл. № 25

**Реферат**

Использование в качестве прозрачного в среднем и дальнем ИК-диапазоне гибкого волоконно-оптического световода. Сердцевина световода выполнена из твердых растворов хлорид-бромид-иодида серебра, мас. %: AgCl 17,99–20,95; AgBr 82,00–79,00; AgI 0,01–0,05, а отражающая оболочка световода имеет показатель преломления меньше, чем в его сердцевине, на величину 0,01–0,05. Световод прозрачен в широкой области спектра – от 2 до 40 мкм. Это свойство позволяет передавать не только лазерное излучение, но и является волоконным сенсором. Полные оптические потери составляют 0,1 дБ/м, прочность на разрыв 200–250 МПа, радиус упругого изгиба 5–6 мм. Повышена фотостойкость световода вследствие оптимального состава и введения иодида серебра.

**Патент 2340920 РФ**

**ОДНОМОДОВЫЙ ДВУХСЛОЙНЫЙ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ИНФРАКРАСНЫЙ СВЕТОВОД**

Код(ы) МПК

**G02B6/02**

Библиографическая  
ссылка

Пат. 2340920 РФ. Одномодовый двухслойный кристаллический инфракрасный световод / Жукова Л. В., Чазов А. И., Примеров Н. В., Корсаков А. С., Жуков В. В. Заявл. 23.08.2007; опубл. 10.12.2008.

## Реферат

Изобретение относится к волоконно-оптическим системам связи, а именно к одномодовым двухслойным кристаллическим инфракрасным световодам для диапазона спектра от 5 до 30 мкм. Световод включает сердцевину и оболочку. Сердцевина диаметром 15–45 мкм выполнена из твердых растворов хлорид-бромид серебра, легированных йодидом одновалентного таллия, при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: хлорид серебра 19,5–15,0; бромид серебра 80,0–82,0; йодид одновалентного таллия 0,5–3,0. Оболочка диаметром 0,7–1,0 мм выполнена из твердых растворов хлорид-бромид серебра при следующем соотношении в мас. %: хлорид серебра 19,0–21,0; бромид серебра 81,0–79,0. Технический результат – получение одномодового двухслойного кристаллического световода для пропускания электромагнитного излучения в средней и дальней инфракрасной области спектра (5–30 мкм).

### Патент 2340921 РФ ОДНОМОДОВЫЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ИНФРАКРАСНЫЙ СВЕТОВОД

Код(ы) МПК

G02B6/02

Библиографическая  
ссылка

Пат. 2340921 РФ. Одномодовый кристаллический инфракрасный световод / Жукова Л. В., Жуков В. В., Примеров Н. В., Чазов А. И., Корсаков А. С. Заявл. 28.08.2007; опубл. 10.12.2008.

## Реферат

Изобретение относится к волоконно-оптическим системам связи и предназначено для передачи информации по одномодовым кристаллическим инфракрасным световодам в широком спектральном диапазоне. Одномодовый кристаллический инфракрасный световод включает сердцевину и оболочку. Световод выполнен на основе твердых растворов хлорид-бромид серебра. Сердцевина имеет диаметр 20–110 мкм и содержит ингредиенты при следующем соотношении в мас. %: хлорид серебра 19,0–21,0; бромид серебра 81,0–79,0. Оболочка содержит те же ингредиенты при следующем соотношении в мас. %:

хлорид серебра 25,0–35,0; бромид серебра 75,0–65,0. Технический результат – получение световодов, предназначенных для работы в широком спектральном диапазоне (3–30 мкм).

**Патент 2361239 РФ**

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОННЫХ СЦИНТИЛЛЯТО-  
РОВ**

Код(ы) МПК

**G01T1/00**

Библиографиче-  
ская  
ссылка

Пат. 2361239 РФ. Способ получения волоконных сцинтилляторов / Жукова Л. В., Черепанов А. Н., Примеров Н. В., Корсаков А. С., Шульгин Б. В., Чазов А. И., Жуков В. В. Заявл. 07.04.2008; опубл. 10.07.2009.

**Реферат**

Изобретение относится к сцинтилляционным материалам, конкретно к волоконным сцинтилляторам, предназначенным для измерения ионизирующих излучений. Способ получения волоконных сцинтилляторов, включающий разогрев материала сцинтиллятора с последующим формированием структуры волокна, характеризуется тем, что разогрев материала сцинтиллятора осуществляют при температуре 170–180 °С, давлении 120–140 кг/см<sup>2</sup>, при этом формирование волокна проводят методом экструзии со скоростью 1,5–2,0 м/час, а в качестве материала сцинтиллятора используют галогениды металлов при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: хлорид серебра 18,0–20,0, бромид серебра 79,4–80,5, иодид серебра 0,1–0,5, иодид одновалентного таллия 0,5–1,0.

Технический результат – получение методом экструзии из кристаллов на основе твердых растворов галогенидов серебра, легированных Тl, гибких и длинных волоконных сцинтилляторов, обладающих максимумом спектра свечения на длине волны 550 нм.

**Патент 2173867 РФ**

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ**

**G02B6/16, C03B37/018**

Код(ы) МПК

Библиографическая  
ссылка

Пат. 2173867 РФ. Способ получения волоконных световодов / Зелянский А. В., Копытов С. М., Жукова Л. В., Жуков В. В. Заявл. 10.05.2000; опубл. 20.09.2001. Бюл. № 36.

**Реферат**

На заготовки из галогенидов серебра либо галогенидов одновалентного таллия, либо галогенидов цезия осаждают плотный дисперсионный слой, соответствующий составу световода, из растворов, которые содержат в равных соотношениях галогенводородную кислоту, например HCl либо HBr и аммиак. Технический результат: при экструзии такой заготовки в контейнере создается реактивная галогенводородная атмосфера, которая способствует устранению процесса окисления галогенидов металлов.

**Патент 2598093 РФ**

**СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ  
И СТАБИЛИЗАЦИИ СВЕТОПРОПУСКАНИЯ ГЕРМАНО-СИ-  
ЛИКАТНЫХ СТЕКЛОВОЛОКОН**

**C03C25/62**

Код(ы) МПК

Библиографическая  
ссылка

Пат. 2598093 РФ. Способ повышения радиационной стойкости и стабилизации светопропускания германо-силикатных стекловолокон / Шульгин Б. В., Ищенко А. В., Бажуков С. И., Шонохова А. А., Штыков А. Н., Шалимов Л. Н., Манько Н. Г., Шестаков Г. В., Иванов В. Ю., Клинов Ф. М., Жукова Л. В., Корсаков А. С., Андреев В. С., Петров В. Л. Заявл. 10.05.2000; опубл. 20.09.2001. Бюл. № 36.



## Реферат

Изобретение относится к германо-силикатным стекловолокнам. Технический результат изобретения заключается в снижении уровня радиационно-наведенного поглощения, повышении трансмиссионных свойств и надежности Ge – SiO<sub>2</sub> стекловолокон, работающих в радиационных полях. Германо-силикатные стекловолокна облучают на воздухе пучком электронов с энергией 10 МэВ, при токе 1000 мкА в несколько этапов, доводя дозовую нагрузку до 20, 30, 40 и 50 кГр с промежуточными отжигами стекловолокон при комнатной температуре в течение 2–3 часов после каждого этапа облучения.

Изобретение относится к области технологий, улучшающих/стабилизирующих трансмиссионные характеристики стекловолокон, относится к области технологий, повышающих радиационную стойкость и стабилизирующих светопропускание германо-силикатных стекловолокон, используемых в волоконно-оптических линиях связи и в других устройствах волоконной оптики: в волоконно-оптических гироскопах, датчиках вибрации и других волоконно-оптических датчиках внешних физических воздействий.

## Патент 2190240 РФ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ ДЕТЕКТОР G01T1/20

Код(ы) МПК

Библиографическая  
ссылка

Пат. 2190240 РФ. Сцинтилляционный детектор / Шульгин Б. В., Королева Т. С., Петров В. Л., Райков Д. В., Жукова Л. В., Жуков В. В., Шульгин Д. Б. Заявл. 13.11.2000; опубл. 27.09.2002 Бюл. № 24

## Реферат

Использование: в комплексах и системах радиационного мониторинга для обнаружения делящихся материалов и радиоактивных веществ в недоступных для обычных детекторов каналах, щелях, лабиринтах, трубах; изобретение пригодно также для регистрации нейтрино при глубоководных измерениях. Сущность: сцинтиллятор датчика выполнен в виде сцинтилляционного волоконно-оптического кабеля, состоящего из чехла-оболочки и витой пары или набора не-

скольких витых пар из волоконно-оптических нитеподобных сцинтилляторов-световодов, один из которых, неорганический сцинтиллятор, изготовленный из галогенидов серебра ( $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ ) с активирующими добавками, чувствителен к гамма-излучению и замедленным нейтронам, второй, органический сцинтиллятор, выполнен из пластика  $(\text{CH})_n$ , чувствителен к быстрым нейтронам. Выносной конец сцинтилляционного кабеля снабжен отражателем света, а другой конец оптически соединен с фотоэлектронным умножителем. Технический результат – возможность обнаружения радиационного излучения в труднодоступных местах, повышение эффективности регистрации нейтрино.

**Патент 2248011 РФ**

**СВЕТОВОЛОКОННЫЙ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ  
ДЕТЕКТОР РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Код(ы) МПК

**G01T1/20, G02B6/00**

Библиографическая  
ссылка

Пат. 2248011 РФ. Световолоконный сцинтилляционный детектор рентгеновского излучения / Шульгин Б. В., Жукова Л. В., Петров В. Л., Райков Д. В., Черепанов А. Н. Заявл. 07.07.2003

**Реферат**

Использование: в системах радиационного мониторинга. Сущность: детектор содержит блок регистрации рентгеновского излучения в виде набора волоконно-оптических сцинтилляторов; содержит передающий блок волоконно-оптической связи, выполненные в виде единого волоконно-оптического модуля; фотоприемное устройство с блоком электронной обработки сигналов в виде оптической системы пикселей. Единый волоконно-оптический модуль выполнен в виде цельных волокон на основе галогенидов серебра  $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI}$ , причем регистрирующая часть содержит активирующую добавку, а передающая часть выполнена без активирующих добавок. Технический результат – повышение эффективности регистрации.

*Учебное издание*

**Жукова** Лия Васильевна  
**Корсаков** Александр Сергеевич  
**Львов** Александр Евгеньевич  
**Салимгареев** Дмитрий Дарисович

**ВОЛОКОННЫЕ СВЕТОВОДЫ ДЛЯ СРЕДНЕГО  
ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА**

Редактор *Н. В. Рощина*  
Верстка *Д. Д. Салимгареева, А. Е. Львова*

Подписано в печать 14.12.2016. Формат 60х84/16  
Бумага писчая. Ризография. Усл. печ. л. 14 Уч.изд. 12  
Тираж 51 экз. Заказ № 269

Издательство УМЦ УПИ  
620078, Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф.2

Отпечатано в типографии  
Ризография НИЧ УрФУ  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19