На правах рукописи

Kennete

## КЕТКОВА ЛЮДМИЛА АЛЕКСАНДРОВНА

# ГЕТЕРОФАЗНЫЕ НЕОДНОРОДНОСТИ КАК ИСТОЧНИК НЕСЕЛЕКТИВНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В ВЫСОКОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ И СИЛОВОЙ ОПТИКИ ИК-ДИАПАЗОНА

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

Нижний Новгород - 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук (ИХВВ РАН)

Официальные	член-корреспондент РАН,					
оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор					
	Буфетов Игорь Алексеевич,					
	зам. директора по научной работе ФГБУН					
	«Научный центр волоконной оптики» РАН					
	доктор химических наук, профессор					
	Тверьянович Юрий Станиславович,					
	заведующий кафедрой лазерной химии и лазерного					
	материаловедения ФГБОУ ВО «Санкт-					
	Петербургский государственный университет»					
	доктор химических наук, профессор					
	Михайлов Михаил Дмитриевич,					
	зам. генерального директора по научной работе и					
	развитию АО «Научно-производственное					
	объединение Государственный оптический					
	институт им. С.И. Вавилова»					

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

Защита состоится «\_24\_» \_\_мая \_\_\_ 2018 г. в \_10\_ часов \_00\_ минут на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте https://diss.unn.ru и в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета Д 212.166.08 кандидат химических наук

Cho

Буланов Е.Н.

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы. Оптические материалы на основе высокочистых веществ широко востребованы в фотонике, волоконной, силовой, нелинейной оптике. Непременным условием ИХ применения в указанных областях является высокая оптическая прозрачность материала (низкие оптические потери). Это свойство чрезвычайно чувствительно к химической чистоте и структурной однородности материала, что вносит определённую специфику в технологию получения высокочистых оптических материалов и методы их исследования. Центральной задачей при разработке физико-химических основ процессов получения материалов с высокой оптической прозрачностью является идентификация и минимизация источников оптических потерь. Наибольший интерес в научном и наибольшую сложность в технологическом плане представляют материалы волоконной оптики. Фундаментальное значение для них имеет вопрос о собственных принципиально неустранимых оптических потерях, к их прозрачности предъявляются наиболее жёсткие требования.

Почти 40 лет не прекращается поиск альтернативных материалов для волоконной оптики, которые обеспечили бы более низкий, чем кварцевое стекло, уровень оптических потерь. Ещё в 80-х годах начались активные разработки материалов для передачи излучения в среднем ИК-диапазоне халькогенидные, теллуритные стекла). (фторцирконатные, Стимулом послужили теоретические оценки минимума собственных оптических потерь в этих материалах, которые давали величины на 1-2 порядка ниже, чем в кварцевом стекле. Несмотря на достигнутые за эти десятилетия успехи задача минимизации оптических потерь в ИК стёклах не решена. В отличие от кварцевого стекла, высокая степень очистки от гомогенных (растворённых) примесей не привела к достижению максимальной прозрачности этих материалов. Рекордные оптические потери в халькогенидных и теллуритных световодах остаются выше, чем В кварцевых, И значительно выше предполагаемого уровня собственных потерь. Лимитирующим фактором дальнейшего снижения оптических потерь в этих ИК материалах становится высокий неселективных оптических уровень потерь, актуальным направлением исследований - поиск и идентификация их источников.

Неселективные потери следует связать, прежде всего, с присутствием в материале гетерофазных неоднородностей в виде примесных и фазовых включений, рассеяние и поглощение на которых в подавляющем большинстве случаев приводит к неселективному характеру потерь во всём диапазоне

прозрачности материала. Важным представляется отличие ИК стёкол и кварцевого стекла в способах получения материала для волоконных применений. Методы синтеза стеклообразующего расплава в аппаратуре из другого материала позволяют получать стёкла с низким содержанием гомогенных примесей, но не исключают загрязнения включениями материала аппаратуры. Примесные включения могут содержаться в исходных веществах для синтеза стёкол, фазовые включения и пузырьки -образовываться в расплаве на любой технологической стадии. Высокая чувствительность оптических потерь к присутствию гетерофазных включений в материале даёт основания рассматривать их как наиболее вероятный источник неселективных потерь в перспективных ИК материалах волоконной и силовой оптики. Актуальным становится определение основных характеристик (природа, концентрация, распределение по размерам) включений в этих материалах, установление на основе полученной информации их вклада в спектр полных оптических потерь материала на различных этапах его получения с целью оптимизации технологии, обеспечивающей минимальный уровень неселективных потерь, в пределе - уровень собственных потерь. Решение указанных задач во многом сдерживается отсутствием необходимого набора инструментальных методов дисперсионного анализа твёрдых материалов, позволяющих определять содержания дисперсной фазы на уровне потерь, представляющем интерес для большинства применений высокочистых оптических материалов.

Более принципиальным отличием ИК стёкол от кварцевого стекла является их заметная склонность к фазовому разделению: для них более появление структурных (как результат характерно кристаллизации) И химических (как результат ликвации) неоднородностей, присутствующих в материале в виде фазовых включений. Это обстоятельство не учитывают известные оценки минимума собственных потерь в ИК стёклах волоконной оптики. По аналогии с кварцевым стеклом они сделаны в предположении, что собственная неоднородность этих материалов (собственные потери на рассеяние) обусловлена лишь замороженными в расплаве стекла гомофазными (т.е. совместимыми С сохранением агрегатного состояния системы) флуктуациями плотности, концентрации и анизотропии. В случае ИК стёкол это далеко не очевидно: повышенная вероятность появления в них фазовых включений может не только принципиально ограничить их максимальную прозрачность, но и стать причиной роста оптических потерь на рассеяние при переходе от стёкол к оптическим волокнам. Актуальным направлением, имеющим фундаментальное и прикладное значение, становится исследование

роли фазовой неоднородности стекла как фактора, который может определять достижимый минимум оптических потерь в стёклах, склонных к фазовому разделению. Гипотеза о доминирующем вкладе замороженных флуктуаций в собственное рассеяние кварцевого стекла получила экспериментальное подтверждение: теоретический прогноз хорошо согласуется с результатами измерения рассеяния не только в объёмных образцах этого стекла, но и в кварцевых световодах. Исследования, подтверждающие (или нет) эту гипотезу для теллуритных и халькогенидных стёкол, отсутствуют. Значительным проведению становится стимулом к ИХ появление высокочистых И высокооднородных образцов этих стёкол, которые могут стать уникальными объектами для подобного рода исследований.

Цели и задачи. Целью диссертационной работы является решение важной научно- практической задачи - разработка физико-химических основ методов и подходов для исследования микро- и наноразмерных гетерофазных примесной неоднородностей И фазовой природы как источников неселективных оптических потерь в стеклообразных и поликристаллических силовой оптики ИК-диапазона. материалах волоконной И Объекты исследования высокочистые халькогенидные, теллуритные стёкла И поликристаллы халькогенидов цинка. Достижение поставленной цели предполагает решение следующих задач: теоретический анализ влияния гетерофазных включений на оптическую прозрачность исследуемых ИК материалов; разработку дифференциальных методик светорассеяния для определения концентрации, распределения по размерам и природы включений в высокочистых оптических материалах, в том числе непрозрачных в видимом диапазоне; разработку методик измерения интегрального рассеяния в твёрдых материалах при одновременном контроле их оптической однородности на микроскопическом экспериментальной уровне; создание установки, идентификацию реализующей методики; типичных гетерофазных ЭТИ источников неселективных потерь в исследуемых ИК материалах, определение их характеристик и вклада в оптические потери на различных технологических стадиях получения этих материалов; исследование природы рассеивающих неоднородностей в высокочистых и высокооднородных образцах стёкол для волоконной ИК оптики, склонных к кристаллизации, с целью оценки влияния фазовой неоднородности на предельные оптические потери таких материалов.

#### Научная новизна.

1. Предложена методология оценки границ чувствительности оптических потерь к присутствию гетерофазных включений в материале, позволяющая

рассчитать предельные объёмные доли и численные концентрации включений различной природы и размера, при которых их вклад в оптические потери будет ниже заданного уровня. Сформулированы требования к чистоте ряда перспективных ИК материалов волоконной и силовой оптики (халькогенидные, теллуритные стёкла, халькогениды цинка) по гетерофазным включениям и к методам их исследования.

- 2. Разработан метод лазерной 3D ультрамикроскопии (3D ЛУМ) с ПЗСрегистрацией рассеянного отдельными включениями лазерного излучения (диапазон длин волн 0.63-0.98 мкм) для определения концентрации и распределения по размерам примесных и фазовых включений в объёмных образцах высокочистых оптических материалов. Метод имеет низкие пределы обнаружения включений по размеру (n·(10-100) нм), широкий интервал определяемых концентраций (~1-10<sup>10</sup>см<sup>-3</sup>), допускает сканирование образца на глубины ~ 1 см и выше, пригоден для анализа материалов прозрачных не только в видимом, но и ближнем ИК-диапазоне спектра (вплоть до длин волн ~ 1 мкм). 3D ЛУМ заполняет существующий пробел в количественных методиках дисперсионного анализа твёрдых материалов дифференциальными методами светорассеяния. Альтернативного неразрушающего метода контроля включений размерами п'(10-100) нм в объёме твердых массивных образцов оптических материалов в настоящее время нет.
- Разработаны оригинальные методики относительных измерений рассеяния при смене поляризации, длины волны зондирующего излучения и угла сбора рассеянного излучения, позволяющие в ряде случаев определить показатель преломления отдельных регистрируемых 3D ЛУМ включений.
- 4. Разработанные методики и аппаратура впервые позволили контролировать без разрушения образцов субмикронные гетерофазные неоднородности в оптических средах, непрозрачных в видимом диапазоне.
- 5. Получена новая информация о гетерофазных включениях как основных источниках неселективных оптических потерь в ряде высокочистых халькогенидных, теллуритных стёкол и поликристаллическом сульфиде цинка.
- 6. Разработана схема дифференциальной диагностики собственного рассеяния на замороженных флуктуациях и на высоких концентрациях фазовых включений в высокочистых стёклах, предполагающая их двухуровневое исследование с помощью дифференциальных и интегральных методик светорассеяния и сравнение результатов эксперимента с максимальной

теоретической оценкой релеевского рассеяния на замороженных флуктуациях.

7. Впервые проведено исследование рассеивающих неоднородностей в высокочистых и высокооднородных образцах теллуритных стёкол для волоконной оптики. Установлено, что значимым источником рассеяния являются анизотропные включения несферической формы с показателем преломления, близким к показателю преломления стекла (кристаллиты), размерами < 100 нм. Оценка минимальных оптических потерь в теллуритных стёклах, учитывающая этот фактор, оказалась на два порядка величины выше известной теоретической оценки, основанной на модели замороженных флуктуаций.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** 1). Рассчитанные в работе спектры оптических потерь на включениях различной природы и теллуритных стёклах и оценки размеров размера в халькогенидных и включений, присутствие которых наиболее критично в указанных ИК материалах, служат практическим ориентиром для технологии их получения и методов дисперсионного анализа. 2). Создана современная лабораторная установка 3D ЛУМ для неразрушающего контроля микро- и наноразмерных включений в объёмных образцах высокочистых оптических материалов, в том числе непрозрачных в видимом диапазоне. Наряду с измерениями рассеяния от отдельных рассеивающих центров, на установке возможны измерения рассеяния от их коллектива. Это позволяет определять характеристики интегрального рассеяния при одновременном контроле микрооднородности что, в частности, решает известную техническую проблему образцов, посторонних рассеивающих центров при измерениях собственного рассеяния в твёрдых материалах. 3). Разработанные методы и аппаратура позволяют определять содержание и размеры гетерофазных включений в высокочистых оптических материалах, коротковолновая граница прозрачности которых < 1 мкм. Это широкий класс материалов, представляющих практический интерес для фотоники, волоконной, нелинейной и силовой оптики. 4). С помощью разработанных методик определены характеристики гетерофазных неоднородностей в ряде высокочистых теллуритных стёкол, стёкол на основе сульфидов и селенидов мышьяка, сурьмы и германия, установлен их вклад в оптические потери. Полученная информация позволяет значительно расширить практический аспект представлений о влиянии включений на оптическую прозрачность высокочистых ИК материалов. Её использование уже стало фактором, обеспечившим существенным получение высокочистых

халькогенидных и теллуритных стёкол и световодов на их основе с более низкими оптическими потерями.

Методология и методы исследования. Объектами диссертационной работы являются высокочистые оптические материалы, что накладывает определённые требования на методологию и инструментальные методы их исследования. Основными методами являются разработанные методики 3D ЛУМ в сочетании с методиками 3D ОМ. В качестве дополнительной используются данные ЭМ, РФА, лазерной калориметрии информации объёмных образцов материала, спектры пропускания и спектры полных оптических потерь световодов. Расчёт характеристик рассеяния проводится на основе теории Ми однократного рассеяния электромагнитного излучения на изотропных частицах сферической формы. Обработка экспериментальных данных (цифровых изображений кадров Z-сканирования и решение обратной задачи светорассеяния) проводится при помощи оригинальных программ. Методология предполагает взаимодействие исследования тесное с разработчиками оптических материалов, позволяющее установить роль технологических факторов в формировании оптических свойств исследуемых материалов и разработать рекомендации по оптимизации процессов их получения.

#### Положения, выносимые на защиту:

- 1. Результаты теоретического анализа влияния включений различного размера и природы на оптические потери высокочистых халькогенидных, теллуритных стёкол и халькогенидов цинка.
- 2. Теоретические основы, методика измерений и основные метрологические характеристики метода 3D ЛУМ.
- 3. Методики измерения рассеяния при смене поляризации, длины волны зондирующего излучения и угла сбора рассеянного излучения как способ определения показателей преломления отдельных включений, регистрируемых 3D ЛУМ.
- 4. Данные о концентрации и распределении по размерам включений в непрозрачных в видимом диапазоне халькогенидных стёклах (системы As-S-Se, Ge-S, Ge-Se, Ge–Sb–Se–In–I).
- 5. Результаты исследования гетерофазных включений как основных источников неселективных оптических потерь в перспективных материалах волоконной и силовой оптики ИК-диапазона:

- в халькогенидных стёклах (системы As-S и Ge-Sb-S), получаемых прямым синтезом из простых веществ в кварцевой аппаратуре;

- в композиционных материалах  $As_2S_3/ZnS(ZnSe):Cr^{2+}$ для создания активных оптических сред среднего ИК-диапазона;

- в исходных и прошедших высокотемпературную газостатическую обработку поликристаллах ZnS, получаемых CVD методом.

Закономерности эволюции распределения включений по размерам, их концентрации и вносимых оптических потерь на различных этапах получения указанных материалов.

- Схема дифференциальной диагностики рассеяния на замороженных гомофазных флуктуациях и на высоких концентрациях включений в высокочистых оптических стёклах.
- Результаты исследования рассеивающих неоднородностей в высокочистых и высокооднородных образцах теллуритных стёкол систем TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> и TeO<sub>2</sub>-ZnO с добавками La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O и LaF<sub>3</sub>.

<u>Степень достоверности и апробация результатов.</u> Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается высоким уровнем научного оборудования, применявшегося в экспериментах, современными физикохимическими методами исследования и автоматизированными методиками обработки данных, использованием для расчётов теории Ми как признанного стандарта расчётов в методах светорассеяния. Достоверность подтверждается успешным тестированием дифференциальных методик 3D ЛУМ с помощью стандартов размера частиц, апробацией интегральных методик рассеяния на материалах, для которых характеристики интегрального рассеяния хорошо известны и приведены в литературе.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на XII Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2006); XIII, XIV, XV Всероссийских конференциях «Высокочистые вещества И материалы. Получение, анализ, применение» (Нижний Новгород, 2007, 2011, 2015); V Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины» (Иваново, 2008); Симпозиуме «Новые высокочистые материалы», посвященном 90-летию академика Г.Г. Девятых и 20-летию Института химии высокочистых веществ (Нижний Новгород, 2008); XVI International Symposium on non-oxide and new optical glasses (Монпелье, Франция, 2008); XXIII-я научная конференция стран СНГ «Дисперсные системы» (Одесса, Украина, 2008); IV International Conference on Amorphous and nanostructured chalcogenides. Fundamentals and Application (Констанца, Румыния, 2009); XII Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids (Фос-ду-Игуасу, Бразилия, 2009); XVII International

Symposium on non-oxide and new optical glasses (Нинбо, Китай, 2010); XI International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (Париж, Франция, 2010); XXII International Congress on Glass (Салвадор, Бразилия, 2010); V International Conference on Amorphous and nanostructured chalcogenides. Fundamentals and Application (Магуреле-Бухарест, Румыния, 2011); XVIII International Symposium on non-oxide and new optical glasses (Сен-Мало, Франция, 2012); XX International Symposium on non-oxide and new optical glasses (Нижний Новгород, 2016); 46th World Chemistry Congress and IUPAC 49th General Assembly (Сан-Паулу, Бразилия, 2017).

**<u>Публикации.</u>** По теме диссертации опубликовано 44 печатные работы, из них 20 статей в международных и российских рецензируемых журналах.

<u>Личный вклад автора</u> состоял в постановке задач исследования, разработке экспериментальных и теоретических методов их решения, в создании и реализации в ИХВВ РАН экспериментальной установки 3D ЛУМ, в проведении большей части работ по получению экспериментальных данных, в их обработке, интерпретации и обобщении результатов исследований.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и выводов. Её объем составляет 320 страниц, включает 77 рисунков, 30 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 317 наименований.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 представляет собой краткий обзор литературы по проблеме получения материалов с предельно низкими оптическими потерями. Даётся информация о современном состоянии дел с её решением для перспективных материалов волоконной и силовой оптики ИК-диапазона – халькогенидных, теллуритных стёкол и поликристаллических халькогенидов цинка. Отмечается, что дальнейшему снижению оптических потерь в этих ИК материалах препятствует ИХ фазовой недостаточная степень однородности, обусловливающая высокий уровень неселективных оптических потерь. Важной 1.3.3 обозначенная разделе проблема представляется В достижения теоретического минимума оптических потерь в стёклах, проявляющих заметную тенденцию к фазовому разделению, в частности, в ИК стёклах волоконной оптики. Ориентиром для технологии этих материалов служат оценки минимума потерь, сделанные на основе модели замороженных гомофазных флуктуаций, которая является простой экстраполяцией теории рассеяния в равновесном расплаве стекла в область его переохлаждения. Она не содержит параметров, характеризующих различную склонность стёкол к

фазовому разделению, и оперирует лишь фиктивными температурами замораживания гомофазных флуктуаций. С уменьшением температуры расплава интенсивность таких флуктуаций падает, в то же время по мере внедрения расплава в область переохлаждения значительную роль начинают играть гетерофазные флуктуации, приводящие к образованию и росту стабильных зародышей новой фазы (фазовых включений). В результате потери на рассеяние в стекле будут обусловлены не только замороженными флуктуациями, но и всеми фазовыми включениями, образовавшимися и растущими по мере охлаждения стеклообразующего расплава:  $\gamma_{sca} = \gamma_{fluc} + \gamma_{ph}$ .

Фазовые потери  $\gamma_{ph}$  всегда в большей или меньшей степени будут определять предельную (максимальную) прозрачность стекла как материала, полученного в результате незавершенного из-за кинетических ограничений фазового перехода в переохлажденном расплаве. Показано, что их относительный вклад растёт при переходе от кварцевого стекла к халькогенидным и особенно теллуритным стёклам. Отмечается, что присутствие в стекле фазовых включений как потенциальных центров гетерогенной кристаллизации может стать причиной роста потерь при вытяжке оптических волокон. Ситуация усугубляется тем, что интервал температур вытяжки халькогенидных волокон может лежать, а теллуритных лежит в области переохлаждённого расплава.

Глава 2 содержит результаты теоретического анализа влияния гетерофазных включений на оптические потери высокочистых халькогенидных, теллуритных стёкол и поликристаллов сульфида цинка. Расчёты характеристик рассеяния и поглощения на включениях выполнены на основе теории Ми. Основные группы включений, для которых проводились расчёты, выбраны с учётом особенностей технологии получения указанных ИК материалов и с привлечением данных об их примесном составе (таблица 1).

	Включения				
материал	Поглощающие	Непоглощающие			
		рассеивающие	«мягкие»		
Теллуритные стёкла	Pt, Te	<b>siO</b> ₂ <sup>*</sup> , пузырьки	фазовые		
Халькогенидные стёкла	С	<b>SiO</b> <sub>2</sub> <sup>*</sup> , пузырьки			
<b>β-ZnS</b> (сфалерит)	Zn	поры	<b>α-ZnS</b> (вюрцит)		

Таблица 1. Основные группы включений в рассматриваемых ИК материалах.

\*На длинах волн >4 мкм значимым становится поглощение.

Влияние включений на оптические потери растёт в ряду слабо рассеивающие («мягкие») включения с показателем преломления, близким к

показателю преломления материала (типично для фазовых включений),  $\rightarrow$  рассеивающие  $\rightarrow$  поглощающие включения. Влияние последних на оптические потери может быть значительно выше, чем примесей в гомогенной форме. Так, потери в видимой и ближней ИК области спектра на примесных ионах металлов в кварцевых и теллуритных стёклах не превышают нескольких дБ/км/ppb wt. Присутствие металлических включений Pt в теллуритном стекле и Zn в сульфиде цинка может приводить к потерям в этой области спектра на порядки выше (~10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> дБ/км/ppb wt).

Спектры потерь на включениях существенно зависят от их размеров и отличаются для непоглощающих и поглощающих включений (примеры на



**Рисунок 1** - Спектры оптических потерь (на 1 включение в см<sup>-3</sup>) для пузырьков (а), включений Pt (б) в стекле  $80\text{TeO}_2$ -20WO<sub>3</sub> и включений углерода (в), SiO<sub>2</sub> (г) в стекле  $As_2S_3$ . Точки - потери на поглощение для включений углерода и Pt.

рис.1). Для ИК материалов как наиболее И наименее приемлемые выделены спектры, дающие максимальный и минимальный спад потерь с ростом длины всей области волны BO материала. B прозрачности случае непоглощающих включений ЭТО релеевские  $(\sim \lambda^{-4})$ И независящие ОТ длины волны «серые» потери  $(\sim \lambda^0)$ на рассеяние. Для поглощающих включений наряду С рассеянием значительную роль В формировании спектров играет поглощение. Его вклад В полные потери растёт С уменьшением размеров включений и с ростом длины волны И становится

доминирующим для включений релеевских размеров, полностью определяя их спектры потерь. Оценки характерных размеров включений, дающих предельные спектры, показывают, что крайне нежелательный для ИК материалов диапазон размеров включений п'100 нм и выше (нерелеевские включения). Менее критично присутствие включений размерами п'10 нм, их

вклад в оптические потери, как правило, значителен лишь вблизи коротковолновой границы прозрачности этих материалов.

границы Оценены влияния ИК рассматриваемых материалов: рассчитаны предельные объёмные И численные концентрации доли включений различной природы И при которых их вклад в размера, потери будет оптические ниже заданного уровня во всём диапазоне материала либо прозрачности на отдельных его участках (примеры приведены на рис. 2). Показано, что чувствительность оптических потерь к присутствию включений чрезвычайно высока: на уровне собственных потерь включений влияние поглощающих становится заметным уже при pptv  $(10^{-10} \%)$ содержаниях дисперсной фазы, на уровне потерь, приемлемом волоконных применений ДЛЯ материала (~n<sup>·</sup>10 дБ/км), - при ppbv (10<sup>-7</sup> %) содержаниях. Полученные границ влияния оценки служат ориентиром в требованиях к чистоте рассматриваемых ИК материалов по гетерофазным включениям И К методам их исследования.



Рисунок 2 - Предельные объёмные доли и концентрации включений в стекле 80TeO<sub>2</sub>-20WO<sub>3</sub>, рассчитанные для уровня собственных потерь (вверху) и постоянного уровня потерь во всей области прозрачности, равного 20 дБ/км (внизу).

Главы 3 и 4 посвящены разработке методов и аппаратуры для исследования гетерофазных неоднородностей в высокочистых оптических материалах. Формулируются требования к интегральным и дифференциальным методам контроля включений в таких материалах. Отмечается, что этим требованиям в полной мере не отвечает ни один из известных методов дисперсионного анализа твёрдых материалов. Чувствительность интегральных методов (РФА, РМУ, ДСК, порометрия и др.) составляет ~ 0.01-1%, что недостаточно для обнаружения дисперсной фазы на требуемом уровне. Низкая концентрация примесных включений в высокочистом материале при

невозможности сканирования его объёма делает малопригодными методы электронной (ЭМ) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Для оптической микроскопии (OM)не область доступна наноразмеров. Предпочтительными являются неразрушающие и не вносящие загрязнения методы, сочетающие низкие пределы обнаружения включений по размеру и концентрации. Наиболее привлекательны дифференциальные методы светорассеяния, основанные на определении размеров отдельных частиц по рассеянному ими лазерному излучению и их поштучном счёте. Краткий обзор литературы по истории и развитию этих методов дан в *разделе 3.1*. Их появление в 70-80-х годах связано с запросами микроэлектроники - мониторинг частиц в чистых помещениях и жидких реагентах. Результатом стали количественные методики анализа и многочисленные конструкции лазерных счётчиков частиц в чистых газах и жидкостях. Аналогичные методики для твёрдых материалов, имеющиеся к началу выполнения данной работы, носили качественный характер. Методики и установки для неразрушающего контроля включений в непрозрачных в видимом диапазоне материалах отсутствовали. Актуальной задачей стала разработка количественных дифференциальных методик светорассеяния в твёрдых материалах. Для её решения имелся новый технический потенциал: применение ПЗС – фотодетекторов, возможностей цифрового анализа изображений и моторизованных оптических микроскопов.

В разделе 3.2 описываются теоретические основы, методика измерений и современная установка 3D ЛУМ для исследования гетерофазных включений в объёмных образцах высокочистых оптических материалов, в том числе непрозрачных в видимом диапазоне (схема анализа показана на рис. 3). В основе метода лежит ПЗС регистрация рассеянного отдельными включениями лазерного излучения в направлении, ортогональном зондирующему лучу. Установка создана на базе моторизованного оптического микроскопа Axio Imager.M2m. Источником зондирующего излучения для материалов, прозрачных в видимом диапазоне, служит He-Ne лазер (длина волны 633 нм). Для материалов, непрозрачных в видимом диапазоне, модуль ИЗ полупроводниковых лазерных диодов (длины волн 810 нм, 915 нм, 980 нм). Для сбора рассеянного излучения используется набор объективов микроскопа с различной числовой апертурой (0.06-0.3). Детектором рассеянного излучения служит монохромная ПЗС матрица фотокамеры микроскопа, имеющая заметную чувствительность в ближнем ИК-диапазоне вплоть до длин волн ~ 1 мкм. Времена экспозиции от 1 мс до 20 минут. Процедура анализа состоит в микрофотографировании включений в лазерном луче, сфокусированном в

объёме образца, имеющим форму прямоугольного параллелепипеда, в режиме Z-сканирования вдоль оптической оси микроскопа.



Рисунок 3 - Принципиальная схема 3D ЛУМ анализа.

Объекты 3D ЛУМ - включения размерами, намного меньшими предела разрешения объектива микроскопа (точечные рассеивающие центры). Их изображения на матрице представляют собой дифракционные пятна. распределение освещённости в которых даётся трёхмерной функцией рассеяния точки (ФРТ). Размеры включений определяются по яркости дифракционных пятен, фотометрическим параметром служат максимальные яркости (S) в изображении фокальных пятен (абсолютный максимум ФРТ). Поиск, подсчёт и фотометрирование фокальных пятен проводится с помощью оригинальных программ обработки кадров Z-сканирования. Концентрация включений отношение числа фокальных определяется как пятен к величине просканированного объёма образца. Гистограммы распределения включений по размерам находятся из гистограмм распределения фокальных пятен по максимальной яркости при решении обратной задачи светорассеяния на базе теории Ми. В случае неполяризованного зондирующего излучения связь регистрируемого сигнала и размера включения на линейном участке динамического диапазона ПЗС даётся соотношением

$$dS / d\tau = CT\Sigma_{\alpha_*}(d), \qquad (1)$$

здесь  $\tau$  - время экспозиции; C - градуировочный коэффициент;  $T = 1 - R^2$ ; R - коэффициент отражения Френеля зондирующего излучения при нормальном падении на образец;  $\alpha_*$  - угол сбора рассеянного излучения; d - диаметр включения;  $\Sigma_{\alpha_*}(d)$  - сечение рассеяния в апертуру объектива, величина которого находится как:

$$\Sigma_{\alpha_*}(d) = \int_0^{\alpha_*} \left\{ T_{\perp_R}(\phi) F_{\perp_R}(\phi, d) + T_{\parallel_R}(\phi) F_{\parallel_R}(\phi, d) \right\} tg\phi d\phi$$
$$F_{\perp_R, \parallel_R}(\phi, d) = \int_0^{\pi} \left[ \Sigma_{\perp, \parallel}(\theta, d) \cos^2 \varphi + \Sigma_{\parallel, \perp}(\theta, d) \sin^2 \varphi \right] d\varphi$$

где  $\Sigma_{\perp,\parallel}(\theta,d)$  - дифференциальные сечения рассеяния в бесконечно малый телесный угол в направлении  $\theta = \arccos(\sin\phi\cos\phi)$  (угол рассеяния), зависимость которых от размера включения (*d*), длины волны зондирующего излучения ( $\lambda$ ) и показателей преломления включений ( $n_{in}$ ) и материала (*n*) численно рассчитывается по алгоритмам теории Ми;  $T_{\perp_R,\parallel_R}(\phi) = 1 - R_{\perp_R,\parallel_R}(\phi)$ ;  $\phi$  угол падения рассеянного излучения на поверхность образца, обращённую к объективу микроскопа;  $R_{\perp_R}(\phi)$  и  $R_{\parallel_R}(\phi)$ - коэффициенты отражения Френеля при наклонном падении. Индексы  $\perp$ ,  $\parallel$  и  $\perp_R$ ,  $\parallel_R$  обозначают поляризацию рассеянного излучения ортогонально или параллельно плоскости рассеяния и плоскости падения, соответственно.



Рисунок 4 - Градуировочные зависимости для стандартной системы частицы латексавода при  $\lambda = 0.63$  мкм. Кривые – расчёт по теории Ми для объективов с различной апертурой (NA); точки – результат эксперимента.

Необходимым шагом при разработке количественной методики 3D ЛУМ стало проведение процедур градуировки установки И помощью метода тестирования С стандартных систем размера частиц, принятых в методах светорассеяния. Использовались монодисперсные частицы полистирольного латекса различного размера (180 нм-2 мкм) в Результаты воде. тестирования работоспособность подтвердили (рис. **4**). Кроме метода того, потребовалось рассмотреть и решить ряд задач, связанных со спецификой анализа твёрдых материалов.

 Решение обратной задачи светорассеяния проводится на

основе *полученного в работе соотношения (1)*, в котором учитывается конечный угол сбора рассеянного излучения, его зависимость от показателя преломления образца, а также ослабление зондирующего и рассеянного

излучения из-за отражения от границ «образец-воздух». Влияние этих факторов на правильность определения размеров включений особенно существенно для ИК материалов, имеющих, как правило, высокие показатели преломления. Их учёт принципиален при переходе от стандартных систем размера частиц к материалам с другими показателями преломления.

- Показана необходимость 3D фотометрирования ФРТ (съёмка в режиме Zсканирования) при определении размеров включений. Это позволяет контролировать расфокусировку дифракционных пятен от включений, находящихся на различных по глубине участках освещённой зоны, и тем самым минимизировать погрешность определения их размеров.
- Учтены эффекты при фокусировке рассеянного излучения через границу раздела сред со скачком показателя преломления. В отличие от подвижных сред, где анализ сравнительно больших объёмов пробы (необходимый для определения низких концентраций частиц) обеспечивается при прокачке потока жидкости или газа вблизи фокальной плоскости объектива, для твёрдых образцов единственным способом увеличения объёма пробы является сканирование образца по глубине. Фокусировка рассеянного излучения через границу раздела «образец – воздух» приводит к ряду эффектов, зависящих от глубины сканирования и показателя преломления образца. Критичным для ЛУМ твёрдых образцов становится возникновение сферической аберрации (изменение вида ФРТ) с увеличением глубины сканирования образца. Оно сопровождается: 1). падением интенсивности абсолютного максимума ФРТ, что в данном методе может привести к действительных размеров включений; 2). занижению ухудшением латерального и аксиального разрешения объектива. Явным внешним аберрации появление выраженной аксиальной признаком является асимметрии ФРТ. Указанные эффекты усиливаются с ростом показателя преломления образца и числовой апертуры объектива. Практическим выходом становится ограничение допустимых глубин сканирования образца глубинами, где аберрационные эффекты будут малы. В работе проведены расчёты ФРТ в оптической системе с плоской границей раздела сред "образец-воздух". Показано, что для ИК материалов с высокими показателями преломления допустимые глубины сканирования ~ 1 см и более достигаются при использовании объективов с апертурами не выше  $NA \le 0.25 \div 0.3$ . Ещё одно следствие наличия границы раздела между объективом и точечным рассеивающим центром – сдвиг точки фокуса в

образце относительно номинальной точки фокуса объектива на воздухе. Это, во-первых, приводит к необходимости независимого сканирования лазерной подсветки и образца. Во-вторых, - важным при определении численной концентрации включений становится учёт различия между реально просканированным объёмом образца и объёмом, определённым по его сдвигу. В случае ИК материалов с высокими показателями преломления они могут отличаться в разы.

В *разделе 3.3.* приводятся основные метрологические характеристики 3D ЛУМ в сравнении с другими микроскопическими методами дисперсионного анализа твердых материалов (**таблица 2**).

Таблица 2. Основные метрологические характеристики микроскопических

-			
	ОМ	3D-ЛУМ	ЭМ и СЗМ
Предел обнаружения по	n <sup>-</sup> 1000 нм	n <sup>.</sup> 10 нм	1-10 нм
размеру*			
Интервал			
определяемых	$10^2 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$10^2  10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$>10^{8} \text{ cm}^{-3}$
концентраций**			
Минимальная объёмная			
доля дисперсной фазы	10 <sup>-11</sup> %	10 <sup>-14</sup> %	10 <sup>-11</sup> %
Глубина			
сканирования	$\sim$ CM	$\sim$ CM	Поверхность
		1	

методов дисперсионного анализа твёрдых образцов.

\* - предел обнаружения по размеру ОМ указан при глубине сканирования ~ см;

\*\* - минимальная концентрация дана при наборе статистики ~ 10<sup>2</sup> зарегистрированных включений;

Отмечается, что 3D ЛУМ является наиболее подходящим методом для анализа высокочистых оптических материалов. Он одновременно обеспечивает низкие пределы обнаружения включений по размеру, недостижимые для ОМ, и концентрации включений, позволяет определять низкие практически недоступные для СЗМ и ЭМ. Метод чувствителен к присутствию в образце не только примесных, но и фазовых включений, причем на уровне объёмного содержания второй фазы, недоступном для лучших установок РФА. Это делает его пригодным для исследования ранних стадий кристаллизации стёкол, в том числе непрозрачных в видимом диапазоне, что до последнего времени оставалось нерешённой задачей. Существенным достоинством 3D ЛУМ является возможность сканирования образца на глубины ~ сантиметров, тогда как СЗМ и ЭМ позволяют исследовать поверхность или микронные слои твердого образца. В настоящее время нет другого неразрушающего метода дисперсионного анализа, позволяющего определять включения размерами n'(10-100) нм в объёме массивных твердых образцов. Для задач получения материалов с предельно низкими оптическими потерями немаловажно, что 3D ЛУМ непосредственно несёт некоторую информацию об оптических потерях, обусловленных присутствием включений в материале. Метод пригоден для исследования субмикронных гетерофазных неоднородностей в широком классе оптических материалов: кварцевые, фторцирконатные, теллуритные стёкла, значительная часть халькогенидных стёкол, лазерные материалы на основе халькогенидов цинка и другие.

Главе 4 рассматривается проблема идентификации природы В (показателя преломления) включений в высокочистых оптических материалах. Отмечается, что она далеко не всегда может быть решена с помощью известных методов элементного и структурного анализа. Существенный интерес в этой связи представляет задача локальной (адресной) идентификации показателя преломления отдельных включений, регистрируемых 3D ЛУМ. В её основе лежит отличие в поведении поглощающих, рассеивающих и «мягких» включений при смене условий освещения и детектирования. В разделе 4.1. получено более общее, чем (1), выражение для сечения рассеяния в апертуру собирающего объектива при освещении включения сферической формы линейно зондирующим излучением, поляризованным в плоскости параллельной и ортогональной оптической оси микроскопа. Описаны методики относительных измерений рассеянного включениями излучения при смене поляризации, длины волны зондирующего излучения и угла сбора рассеянного излучения (апертуры объектива). На примере включений в высокочистых халькогенидных стеклах показано, что с их помощью возможна идентификация нерелеевских включений в материале (что особенно актуально при анализе ИК определение ИХ показателей преломления. Признаком материалов) И присутствия сравнительно крупных рассеивающих и поглощающих включений служит отличие отношения сигналов светорассеяния от его величины в релеевской области, где оно практически не зависит от размера и показателя преломления включений (рис. 5). Указанное отличие наиболее велико в случае относительных измерений рассеяния при смене поляризации лазерного излучения. Учитывая, что такие измерения не требуют градуировки с помощью стандартов размера включений и достаточно информативны при выбранных плоскостях поляризации, они могут использоваться в качестве простой экспрессной методики контроля нерелеевских рассеивающих и поглощающих центров в материале (вставка-фото на рис. 5). Адресные измерения рассеяния



Рисунок 5 - Отношения сечений рассеяния как функции размера включений при смене поляризации зондирующего излучения (NA = 0.25 и  $\lambda = 0.63$  мкм). Расчёт для стекла As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и включений: 1 - пузырьки; 2 - диоксид кремния; 3 - углерод; 4 -  $n_{in} = n + 0.01$  ("мягкие" включения). Вставка- фото - дифракционные пятна от релеевских (а) и нерелеевских (б) включений.

Минимальная информация, необходимая для определения показателя преломления включения, - это уровень сигнала светорассеяния и его изменение условий смене освещения при или детектирования. Удобно построение карты сигналов, где приводятся графики в координатах «сигнал - отношение сигналов», рассчитанные при различных предположениях о природе включений (рис.6). Каждая точка на графиках соответствует определённому размеру и преломления показателю включения. Близость измеряемых и рассчитанных критерием сигналов служит

при смене длины волны зондирующего излучения И апертуры объектива технически более сложны, они требуют двукратной градуировки, что существенно снижает их ценность. Методика при смене угла сбора рассеянного излучения к тому же информативна менее из-за ограничения на применяемые в 3D ЛУМ апертуры объективов.



Рисунок 6 - Карта сигналов при смене поляризации зондирующего излучения  $(\lambda = 0.63 \text{ мкм}, NA = 0.25)$  для стекла As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с пузырьками (1), включениями  $SiO_2$  (2), углерода (3), и «мягкими» включениями с  $n_{in} = n \pm 0.1$ (4). **A**, **B**. С \_ области сравнительно лёгкой идентификации природы включений, **D** – релеевская область. Точки – результаты эксперимента.

идентификации. В *разделе 4.2* приводятся результаты экспериментального исследования природы включений в образцах халькогенидного стёкла As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, полученных прямым синтезом из простых веществ в кварцевом контейнере при

повышенных температурах (850<sup>°</sup> – 950<sup>°</sup> С). В данном случае большинство сигналов соответствует включениям регистрируемых С показателем близким показателю преломления преломления, К диоксида кремния. Незначительная их часть идентифицируется как пузырьки. С увеличением температуры синтеза концентрация включений заметно увеличивается, что косвенно указывает на загрязнение стекла материалом аппаратуры. Правильность идентификации подтверждают данные электронно-зондового микроанализа нелетучих остатков после вакуумной дистилляции образцов. Расчёт оптических потерь на основе данных 3D ЛУМ (рис. 7) показывает, что основной вклад в оптические потери даёт экстинкция на включениях диоксида  $\sim 10^3$  -10<sup>4</sup> дБ/км в кремния, определяя уровень неселективных потерь диапазоне длин волн 2 -7 мкм.



**Рисунок 7 - а** – Гистограммы распределения по размерам включений диоксида кремния (1) и пузырьков (2) в образце стекла  $As_2S_3$ , синтезированном при температуре 900°C в кварцевом контейнере. Концентрации включений  $SiO_2$  и пузырьков составляют  $3.10^7$  и  $3.10^6$  см<sup>-3</sup>, соответственно. **b** – Рассчитанные потери на зарегистрированных включениях.

В *разделе 4.3* обсуждаются направления дальнейшего развитие 3D ЛУМ твёрдых материалов: 1). экстраполяция метода в средний ИК-диапазон; 2). повышение точности определения размеров включений путём моделирования твёрдых стандартов размера на основе методики измерений рассеяния при смене поляризации зондирующего излучения.

В Главе 5 приведены полученные с помощью 3D ЛУМ и 3D ОМ результаты исследований гетерофазных включений как источников неселективных оптических потерь В ряде высокочистых материалов волоконной и силовой оптики ИК-диапазона. Разработанные методики 3D ЛУМ совместно с 3D OM охватывают практически всю область размеров и концентраций включений, подлежащую контролю при анализе таких

материалов. Имеющаяся установка позволяет проводить исследование обоими методами, объединяя их возможности.

Задача неразрушающего субмикронных гетерофазных контроля неоднородностей в непрозрачных в видимом диапазоне материалах актуальна С самого начала ИХ применения В волоконной оптике. Коротковолновая граница пропускания большинства непрозрачных ИК стёкол, представляющих практический интерес, лежит в диапазоне ~0.8-1 мкм. Замена RGB камеры микроскопа на монохромную с заметной традиционной чувствительностью в этом диапазоне и использование соответствующей лазерной подсветки позволили впервые реализовать 3D ЛУМ для таких материалов, а также проводить наблюдение микрообъектов в них (рис. 8). В разделе 5.1. приводятся результаты дисперсионного анализа включений в халькогенидных стёклах систем As-S-Se, Ge-S, Ge-Se и стеклообразном селене.



**Рисунок 8** - Микрофотографии субмикронных включений и микрокристаллов в непрозрачных в видимом диапазоне стёклах. Гистограммы распределения включений по размерам в стёкле Ge<sub>18</sub>Se<sub>82</sub> в предположении, что регистрируемые включения пузырьки (1), диоксид кремния (2), углерод (3). Численная концентрация включений 3<sup>-106</sup> см<sup>-3</sup>.

Непрозрачные стёкла Ge-As-Ga-Se, Ge-Sb-Ga-Se, Ge-As-Se-In-I, Ge-Sb-Se-In-I, легированные  $Dy^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  - перспективные материалы для создания волоконных лазеров среднего ИК-диапазона. Актуальность контроля включений в таких материалах связана, прежде всего, с тем, что РЗЭ вводятся в стекло в форме порошков сульфидов или селенидов этих элементов. Результаты исследования микрооднородности стёкол Ge-Sb-Se-In-I, легированных ионами  $Pr^{3+}$  (*раздел 5.1.1*) указывают, с одной стороны, на практически полную

растворимость Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в стеклообразующем расплаве, с другой - на возможность загрязнения расплава микровключениями на этапе легирования. Отмечается, что рост «серых» потерь, обусловленных рассеянием на таких включениях, может достигать границы критичных для активных волоконных применений материала значений (~ 1 дБ/м).

Интерес к процессам загрязнения халькогенидных стёкол включениями кварцевой аппаратуры закономерен: кварцевое стекло – основной контейнерный материал на всех этапах технологии получения халькогенидных стёкол с низким содержанием гомогенных примесей. Исследовано влияние условий синтеза и очистки стекол системы Ge-Sb-S на содержание в них включений диоксида кремния (*раздел 5.2*), показана роль включений как центров гетерогенной кристаллизации, установлена корреляция между уровнем оптических потерь в световодах и концентрацией и размерами включений в



Рисунок 9 - Гистограммы распределения включений SiO<sub>2</sub> по размерам в образцах стёкла  $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$ , полученных при различных условиях (слева), измеренные спектры оптических потерь в световодах ИЗ стекол И рассчитанные потери этих на обнаруженных включениях (точки) (справа).

исходных стёклах (рис. 9). Обнаружено существенное влияние дисперсный на состав И концентрацию включений температурновременных режимов синтеза стекла и качества кварцевой аппаратуры. Размеры И концентрации включений В Ge-Sb-S стёклах В зависимости от температуры меняются синтеза ОТ десятков мкм (температуры  $800-850^{\circ}$ синтеза C) до нм (900-950<sup>°</sup>C), десятков концентрации - от  $10^2$  до  $10^9$ см<sup>-3</sup>. Вероятным механизмом загрязнения расплава стекла микровключениями при низких температурах синтеза является диспергирование и

отрыв аморфной плёнки SiO<sub>2</sub> с внутренней поверхности кварцевой аппаратуры. При высоких температурах более вероятен конденсационный механизм образования включений из малорастворимых продуктов реакции халькогенидов

с кварцевым стеклом, на что указывают сравнительно малые размеры и близкие к монодисперсным распределения включений по размерам в стёклах, синтезированных при этих температурах. Сравнение измеренных спектров оптических потерь световодов и спектров, рассчитанных на основе данных ЛУМ (рис.9), показывает, что экстинкция на включениях диоксида кремния полностью определяет уровень неселективных оптических потерь в диапазоне длин волн 1-5 мкм. Полученная информация позволила оптимизировать стёкол Ge-Sb-S И условия получения значительно снизить уровень неселективных потерь.

Крайне нежелательный характер загрязнения объёма халькогенидного стёкла As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> микровключениями SiO<sub>2</sub> обнаружен на стадии формования заготовок для оптических волокон методом литья из расплава (*раздел 5.3*), который предполагает проведение многократных циклов плавленияотверждения халькогенидного слитка в кварцевой аппаратуре. Известно, что высокая адгезия стекол As-S к кварцевому стеклу и значительное различие коэффициентов их термического расширения является причиной загрязнения поверхности формуемых образцов включениями SiO<sub>2</sub> в результате их механического отрыва от стенок кварцевого контейнера отвердевшим халькогенидным слитком. Экспериментально подтверждена возможность перехода включений SiO<sub>2</sub> с поверхности слитка в его объём. Установлено, что объёмная доля и средний размер включений в объёме формуемого стекла растёт с увеличением числа циклов плавления-отверждения, что указывает на прогрессирующую деградацию поверхности кварцевой аппаратуры. Оценка влияния этого специфического механизма загрязнения на оптические потери материала показывает, что экстинкция на микровключениях SiO<sub>2</sub> приводит к не зависящим от длины волны оптическим потерям, уровень которых может достигать n(1-10) дБ/км.

Раздел 5.4 посвяшён исследованию влияния условий синтеза композитов  $As_2S_3/ZnS(ZnSe):Cr^{2+}$  на их дисперсные характеристики и оптические свойства. Композиты на основе халькогенидных стекол с включениями A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, легированных переходными металлами, рассматриваются как перспективные материалы для создания активных оптических сред среднего ИК-диапазона. Их получение как потенциальных материалов для изготовления активных волокон требует решения двух взаимосвязанных задач – минимизации оптических потерь, обусловленных рассеянием на включениях вводимой дисперсной фазы, и достижения максимальной интенсивности люминесценции в материале. Согласно проведённым в работе теоретическим

оценкам (*раздел 2.4*) при определённом подборе параметров дисперсной фазы (размер включений и степень их легирования активными ионами) в композите можно достичь интенсивности люминесценции, сравнимой с монокристаллом  $ZnS(ZnSe):Cr^{2+}$ . Анализ композитов, синтезированных при введении порошков  $ZnS(ZnSe):Cr^{2+}$  в расплав стекла  $As_2S_3$ , показывает, что основным препятствием к этому становится кристаллизация стеклообразной матрицы в присутствии кристаллических включений  $A^{II}B^{VI}$  (**рис. 10**), приводящая к неприемлемому, по крайней мере, для волоконных применений этих материалов, росту оптических потерь на рассеяние.



**Рисунок 10** - Микрофотографии типичных видов включений в образцах композита; а – изометрические включения (частицы порошка A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>); б и в – неизометрические включения (кристаллы).

Установлено, что вероятность кристаллизации растёт с увеличением содержания вводимых активных компонент и времени их выдержки в расплаве. Определены условия синтеза, когда процессы кристаллизации и потери на рассеяние минимальны. Дисперсионный анализ композитов, полученных в этих условиях, показывает, что основным источником оптических потерь в них становятся недостаточно растворившиеся частицы порошка активатора, а их сравнительно высокая величина обусловлена присутствием частиц микронных размеров. Таким образом, разработка композиционных материалов рассматриваемого типа для волоконной оптики довольно проблематична. Тем не менее, результаты проведённого исследования могут быть полезными при разработке этих материалов ДЛЯ традиционной оптики (изготовление оптических элементов).

В разделе 5.5. рассматривается одна из интересных задач в технологии лазерной керамики на основе халькогенидов цинка – идентификация источников оптических потерь в поликристаллах ZnS. В отличие от ZnSe, этот материал не удаётся получить прозрачным в видимой области спектра практически любым способом, включая CVD. Особенностью поликристаллов ZnS является анизотропная линейчатая структура их зёрен - чередование протяжённых слоёв материала с различной степенью гексагональных искажений (слои сфалерита и политипов ZnS или вюрцита). Интерпретации

причин ограниченного пропускания ZnS, даваемые разными авторами, дискуссионный характер. Обычно отличаются И носят постулируется доминирующий вклад в оптические потери включений одной природы - либо пор либо включений второй фазы. Их характеристики находятся при сравнении экспериментальных спектров пропускания и рассчитанных В рамках определённой теоретической модели рассеяния. Так как входных данных для расчёта оказывается недостаточно для решения обратной задачи, то вводятся дополнительные предположения о виде функции распределения пор по размерам или о разнице показателей преломления слоёв. Неудивительно, что в обоих случаях удаётся объяснить наблюдаемые оптические потери в ZnS, найдя подходящие подгоночные параметры для аппроксимации экспериментальных спектров пропускания.

В диссертационной работе впервые проведены прямые исследования прошедших микрооднородности исходных И высокотемпературную газостатическую обработку (HIP) объёмных поликристаллов ZnS, полученных методом CVD. В качестве возможных источников рассеяния рассматриваются поры, включения Zn, S, ZnO и "мягкие" включения с  $\Delta n = 0.002 - 0.03$  (где  $\Delta n$  разность показателей преломления гексагональной фазы вюрцита (или кубической фазы сфалерита). Образцы ZnS-CVD политипов ZnS) И в видимом диапазоне, поэтому общее представление об непрозрачны CVD изменении микрооднородности при переходе от К HIP дают микрофотографии в луче ИК лазера (рис. 11). В исходных ZnS-CVD наблюдается довольно интенсивное рассеяние «фонового» характера. НІР обработка сопровождается одновременным снижением общего уровня такого сравнительно рассеяния и появлением в материале отдельных ярких рассеивающих центров и микровключений.



Рисунок 11 -Микрофотографии луча ИК лазера (0.98 мкм) в объёме поликристаллов ZnS-CVD и ZnS-CVD-HIP.

Данные ЛУМ анализа CVD образцов при различных предположениях о природе рассеивающих центров позволяют рассчитать вносимые ими оптические потери (**рис. 12**). Их сравнение с наблюдаемыми потерями

(спектрами пропускания) показывает, что наиболее близкое соответствие спектральной зависимости и величины потерь имеет место для «мягких» включений с  $\Delta n \approx 0.01 \div 0.03$ . что даёт основание считать их основным источником оптических потерь в ZnS-CVD. Размеры таких включений сопоставимы со средним размером зёрен CVD поликристалла, вероятно, это отдельные зёрна с повышенным содержанием вюрцита или политипов ZnS, в преломления результате чего ИХ показатель заметно отличается ОТ окружающих. Примечательно, что объёмная доля таких "дефектных" зёрен в случае, если они полностью состоят из вюрцита, оказывается ниже предела кристаллической модификации обнаружения этой ZnS методом PΦA.



**Рисунок 12** - а - Гистограммы распределения включений по размерам в образце ZnS-CVD при различных предположениях об их природе; концентрация включений =4<sup>·</sup>10<sup>8</sup> см<sup>-3</sup>; б – Спектры оптических потерь, рассчитанные по данным дисперсионного анализа.

Идентификация природы отдельных рассеивающих центров в НІР образцах с помощью относительных методик 3D ЛУМ в видимом диапазоне показывает, что это сильно рассеивающие поры. Распределение пор по размерам носит бимодальный характер, что косвенно указывает на протекание процесса коалесценции пор в материале. «Мягкие включения» и поры являются основными источниками потерь на начальных стадиях НІР, причём последние в значительной мере ограничивают прозрачность материала (**рис.13**). На заключительных стадиях НІР их концентрация и вклад в оптические потери падает. В результате итоговая прозрачность поликристаллов ZnS-HIP будет определяться либо «остаточной» анизотропией зёрен поликристалла либо «остаточной» пористостью.



Рисунок 13 - Гистограммы распределения пор по размерам в образцах ZnS-HIP (начальные стадии HIP) и обусловленные ими оптические потери.



Длина волны, мкм

Глава 6 посвящена исследованию наиболее чистых по гетерофазным включениям стёкол и непосредственно касается проблемы достижения теоретического минимума оптических потерь в стеклах, склонных к фазовому разделению. По мере совершенствования технологии синтеза и очистки стали появляться ИК стёкла, в которых 3D ЛУМ не обнаруживает отдельных ярких рассеивающих центров, сравнительно детектируется только менее изображение лазерного интенсивное луча, которое В этом методе рассматривалось как фон. Более детальный анализ показывает, ЧТО его источником являются неразрешимые микроскопом оптические неоднородности в концентрациях порядка и выше максимальной определяемой 3D ЛУМ. На микрофотографии лазерного луча в объёме высокочистого теллуритного стекла видна хорошо выраженная спекл-структура изображения, причём размеры отдельных объектов на фото сопоставимы с размерами фокальных пятен (рис. 14.1). На первый взгляд, появление стёкол с фоновым рассеянием можно связать с достижением предела оптической прозрачности материала, полагая, что это собственное рассеяние на замороженных изобарических флуктуациях плотности, флуктуациях концентрации и анизотропии в стекле, а спекл является их простой визуализацией. В пользу этого говорит тот факт, что подобная картина обнаруживается в высокочистом кварцевом стекле, для которого оптические потери на рассеяние близки к собственным (рис. 14.3). В то же время не исключено, что это субмикронные включения в высоких концентрациях. Появление подобных изображений увеличением С концентрации включений иллюстрирует рис. 14.2. Сравнительно низкая интенсивность рассеяния и высокие концентрации рассеивающих центров фазовую природу включений, могут указывать на Т.К. результатом

кристаллизации и ликвации, как правило, являются высокие концентрации включений. Таким образом, высокочистые стёкла с фоновым рассеянием являются интересным объектом для исследования роли фазовой неоднородности как фактора, определяющего достижимый минимум потерь в стёклах, склонных к фазовому разделению.



**Рисунок 14** - Темнопольное изображение лазерного луча в объёме теллуритного стекла (а), в коллоидном растворе частиц латекса размерами 180 нм в концентрациях  $10^{12}$  см<sup>-3</sup> (б) и в высокочистом кварцевом стекле (в). Времена экспозиции  $\tau_2 << \tau_1 << \tau_3$ .

В первой части главы (разделы 6.1-6.3) обсуждается общий подход к исследованию таких стёкол, анализируется минимальный набор признаков, которые могут лечь в основу дифференциальной диагностики собственного рассеяния на замороженных флуктуациях и на высоких концентрациях включений (строго говоря, любой природы). Предложена схема такой диагностики, включающая одновременное исследование стекла с помощью дифференциальных и интегральных методик светорассеяния под углом 90° при нескольких длинах волн и сравнение результатов эксперимента с максимальной теоретической оценкой релеевского рассеяния на замороженных флуктуациях. дифференциальных методик 3D ЛУМ Возможности В данном случае отношении определения точной концентрации ограничены лишь В рассеивающих центров, в то же время сигналы светорассеяния от них вполне детектируемы, поэтому возможна оценка размеров включений по яркости отдельных дифракционных пятен на фото. Измерения интегрального рассеяния (от коллектива рассеивающих центров) реализовано в рамках установки ЛУМ, для этого достаточно было снизить её разрешающую способность (малые разрешение ПЗC). Такое апертуры, увеличения, решение позволило контролировать на микро-уровне индивидуальные рассеивающие центры, обусловливающие интегральный сигнал светорассеяния, что актуально при измерениях собственного рассеяния в твёрдых материалах. Разработаны и протестированы на эталонных образцах методики измерений: 1). отношения Релея R<sub>90</sub> под углом 90<sup>0</sup> и его спектральной зависимости в диапазоне длин волн 0.63-0.98 мкм; 2). соотношений между элементами матрицы рассеяния для

установления её типа; в частности, измерений деполяризаций рассеянного излучения при различных поляризациях зондирующего; 3). коэффициента асимметрии индикатрисы рассеяния при двух углах.

Во второй части главы (*раздел 6.4*) приводятся результаты исследования характеристик рассеивающих неоднородностей В высокочистых И высокооднородных образцах теллуритных стёкол для волоконной оптики (системы TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> и TeO<sub>2</sub>-ZnO с добавками La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub>), полученных плавлением смеси высокочистых оксидов в платиновых тиглях в атмосфере очищенного кислорода. В качестве возможных источников фонового рассеяния рассматриваются включения Pt, Te, пузырьки, фазовые включения с различным показателем преломления, а также собственное рассеяние на замороженных флуктуациях показателя преломления в стекле. Оценки размеров включений с помощью ЛУМ при различных предположениях об их природе (рис. 15) показывают, что в большинстве случаев регистрируемые сигналы светорассеяния приходятся на релеевскую область и отвечают включениям размерами < 100 нм. Исключение - слабо рассеивающих фазовые включения с очень близкими к стеклу показателями преломления, сигналам от которых соответствуют более крупные нерелеевские включения, в том числе микронных размеров.



Pt	Te	n <sub>in</sub> =1	TeO <sub>2</sub>	ZnO	0.03<∆n<0.1		∆n<0.03
20 нм	25 нм	35 нм	60 нм	85 нм	90-100 нм	~n100 нм	~мкм

✓ релеевские

нерелеевские

Рисунок 15 \_ Зависимость сигнала светорассеяния от размера включений Pt, Te, пузырьков, фазовых включений с различными  $\Delta n = n_{in} - n$ : кристаллы TeO<sub>2</sub> ( $\Delta n = 0.2$ ), ZnO  $(\Delta n = -0.1)$  и включения с более близкими к стеклу показателями преломления  $\Delta n = \pm 0.05; \pm 0.01; \pm 0.005; \pm 0.001$  (стекло 75TeO<sub>2</sub>-25ZnO, NA = 0.25 и  $\lambda = 0.63$  мкм). Пунктиром показана релеевская зависимость  $\sim d^6$  и отмечен интервал детектируемых сигналов.

Измерения интегрального рассеяния показывают, что интенсивность рассеяния в исследуемых теллуритных стёклах более чем на порядок, а деполяризации рассеянного излучения в 4-7 раз превосходят эти величины для кварцевого стекла (типичные результаты приведены в **таблице 3**). Из результатов исследования деполяризации рассеянного под углом 90<sup>0</sup> излучения с помощью различных комбинаций поляризатор-анализатор следует вывод, что

соотношения между элементами матрицы рассеяния и деполяризациями соответствуют релеевскому рассеянию на скоплении случайно расположенных анизотропных неоднородностей размерами  $d << \lambda$ . Релеевский тип рассеяния подтверждают измерения отношений Релея в диапазоне длин волн 0.63 - 0.98 мкм. Это позволяет исключить нерелеевские фазовые включения как значимый источник фонового рассеяния и определить обусловленные этим рассеянием оптические потери:  $\gamma_{sca} = A\lambda^{-4}$ , где A - коэффициент релеевского рассеяния (КРР), равный оптическим потерям на длине волны 1 мкм (таблица 3).

Таблица 3. Деполяризации рассеянного излучения при неполяризованном (Δ),

поляризованном перпендикулярно ( $\Delta_v$ ) и параллельно ( $\Delta_h$ )<sup>\*</sup> плоскости рассеяния зондирующем излучении, перекрёстная поляризация ( $\Delta_v$ ), отношения

Стекло	$\Delta_{_{_{\scriptstyle u}}}$	$\Delta_{_{_{\mathbf{v}}}}$	$\Delta_{_{\mathbf{X}}}$	$R_{90}^{-1}10^6$ , cm <sup>-1</sup>	А, дБ/км*мкм4
SiO <sub>2</sub>	0.08±0.01	0.04±0.01	0.15±0.01	0.71±0.03	0.79
TeO <sub>2</sub> –WO <sub>3</sub>	$0.55 \pm 0.01$	0.38±0.01	0.71±0.03	37.5±0.5	36.0
TeO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$0.48 \pm 0.02$	0.32±0.01	0.66±0.01	20.4±0.1	20.0
TeO <sub>2</sub> –ZnO	0.50±0.01	0.34±0.01	$0.67 \pm 0.01$	31.9±0.1	31.1
TeO <sub>2</sub> -ZnO-Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38±0.01	0.24±0.02	0.55±0.02	39.0±0.2	39.3

Релея (R<sub>90</sub>) и КРР (A) для кварцевого стекла и теллуритных стёкол.

\* Для всех стёкол  $\Delta_{\rm h} = 1.00 \pm 0.02$ .

Наличие значительной перекрестной поляризации рассеяния В исследуемых стёклах указывает на несферическую форму оптических неоднородностей, что даёт основание для исключения из потенциальных источников наблюдаемого рассеяния пузырьков и фазовых включений в виде сферических капелек «стекло в стекле». Интересным представляется вопрос о возможном присутствии В исследуемых образцах поглощающих нановключений Te и Pt, тем более что последние нередко приводятся в литературе как возможная причина высоких оптических потерь в теллуритных световодах. Расчёты показывают, что нановключения Pt и Te также не могут быть значимым источником рассеяния в исследуемых стёклах: в противном случае потери на поглощение превосходили бы не только объёмное поглощение этих стёкол, но и полные оптические потери в световодах из них (рис. 16). В результате единственным не исключенным источником фонового рассеяния (помимо замороженных флуктуаций) остаются релеевские анизотропные фазовые включения несферической формы. Сравнение потерь на фоновое рассеяние (А<sub>эксп</sub>=20-50 дБ/км\*мкм<sup>4</sup>) с известной теоретической оценкой релеевских потерь на замороженных флуктуациях (Ameon = 0.29 дБ/км\*

мкм<sup>4</sup>) [\*] приводит к однозначному выводу о доминирующем вкладе таких включений в Однако рассеяние теллуритных стёкол. В оценке А<sub>теор.</sub> [\*] не учтены составляющие рассеяния на флуктуациях концентрации и анизотропии. В диссертации проведён расчёт всех составляющих собственного КРР на 80TeO<sub>2</sub>-20WO<sub>3</sub> и примере бинарных стёкол 75TeO<sub>2</sub>-25ZnO. Показано, что заметно сократить теорией разрыв между И экспериментом удаётся только за счёт предположения, что высокая деполяризация рассеяния в исследуемых стёклах полностью обусловлена рассеянием флуктуациях на анизотропии. Ho В этом случае даже рассчитанные КРР остаются существенно ниже найденных из измерений рассеяния.



Рисунок 17 - Спектр собственных оптических потерь теллуритного стекла: 1 – теоретический расчёт [\*]; 2 - с учётом измерения рассеяния в высокочистых и высокооднородных образцах стекла.



Рисунок 16 - Точки рассчитанные спектры потерь на поглощение для 20 нм включений Pt и 25 нм включений Те в вольфрамат - теллуритном стекле (N=10<sup>10</sup> см<sup>-3</sup>); сплошная линия – спектр потерь в световоде; ромбы – данные лазерной калориметрии объёмных образцов стекла.

образом, Таким значительную роль рассеянии высокочистых В теллуритных стёкол играют анизотропные фазовые включения несферической формы с показателем преломления близким к показателю преломления стекла (кристаллиты) размерами ~ 50-100 нм. Оценка их концентраций приводит к величинам  $\sim n^{-}10^{10}$  см<sup>-3</sup>, их объёмные доли не превышают 10<sup>-3</sup>% (10 ppmV). Оценка минимума потерь достижимого В теллуритных стёклах С учётом результатов измерения рассеяния (рис.

17) даёт величину 0.3 дБ/км на длине волны 3.2 мкм, что на два порядка выше известной теоретической оценки [\*], основанной на модели замороженных гомофазных флуктуаций.

<sup>[\*]</sup> Wang, J.S. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices/ J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer //Optical Materials - 1994. - № 3. -P. 187-203.

В Заключении отмечаются основные результаты диссертационной работы: 1). разработка теоретических подходов и экспериментальных методов исследования микро- и наноразмерных гетерофазных неоднородностей в высокочистых оптических материалах, учитывающих их специфику как объектов анализа; 2). новая информация о природе, концентрациях и размерах гетерофазных включений в ряде перспективных ИК материалов волоконной и силовой оптики, об их роли как основного источника неселективных оптических потерь в этих материалах. Полученные результаты существенно представления о влиянии гетерофазных неоднородностей расширяют примесной и фазовой природы на оптическую прозрачность высокочистых стеклообразных поликристаллических И материалов. Обсуждается необходимость дальнейших исследований по данной тематике и расширения круга объектов анализа.

#### Выводы

- 1. Теоретический анализ влияния гетерофазных включений на оптическую прозрачность высокочистых халькогенидных и теллуритных стёкол указывает на чрезвычайно высокую чувствительность оптических потерь к присутствию включений в материале: влияние примесных включений на уровне собственных потерь этих материалов становится заметным уже при pptv ( $10^{-10}$  %) содержаниях дисперсной фазы, на уровне потерь, приемлемых для волоконных применений (~n 10 дБ/км),- при ppbv (10<sup>-7</sup>%) содержаниях. Наиболее критичный для рассматриваемых ИК материалов диапазон размеров включений > n<sup>·</sup>100 нм. Сформулированы требования к предельным содержаниям и концентрациям включений в этих материалах И К инструментальным методам ИХ исследования. Показано, что ЭТИМ требованиям в полной мере не отвечает ни один из известных методов дисперсионного анализа твёрдых материалов.
- 2. Разработан метод лазерной 3D ультрамикроскопии для неразрушающего контроля гетерофазных включений в объёмных образцах высокочистых оптических материалов. Метод основан на ПЗС регистрации рассеянного отдельными включениями излучения в направлении, ортогональном падающему ЛУЧУ. Размеры неразрешимых лазерному оптическим микроскопом включений находятся по изображений яркости дифракционных пятен при решении обратной задачи светорассеяния на базе теории Ми. Их концентрация определяется при поштучном счёте. Предел обнаружения включений по размерам n (10-100) нм, интервал определяемых численных концентраций 1-10<sup>10</sup> см<sup>-3</sup>, глубина сканирования образца ~1см и

выше. Метод пригоден для исследования гетерофазных неоднородностей в высокочистых оптических материалах, прозрачных видимом и ближнем ИКдиапазоне вплоть до длин волн 1 мкм.

- 3. С целью идентификации природы отдельных включений, регистрируемых 3D ЛУМ, разработаны оригинальные методики относительных измерений рассеянного излучения при смене поляризации, длины волны зондирующего излучения и угла сбора рассеянного излучения. На примере включений в высокочистых халькогенидных стёклах показана возможность получения информации об их показателях преломления. Установлено, что большая часть включений в халькогенидных стёклах, синтезированных при повышенных температурах в кварцевой аппаратуре, имеет показатель преломления, близкий к показателю преломления диоксида кремния.
- 4. С помощью разработанных методов и аппаратуры впервые проведена идентификация гетерофазных источников оптических потерь в ряде перспективных материалов волоконной и силовой оптики ИК-диапазона. Получены данные о содержании и размерах гетерофазных включений, подтверждена их доминирующая роль в неселективных оптических потерях исследуемых ИК материалов.

- Впервые проведён неразрушающий дисперсионный контроль субмикронных гетерофазных неоднородностей в стёклах, непрозрачных в видимом диапазоне (As-S-Se, Ge-S, Ge-Se, Ge-Sb–Se–In–I и др.).

- Установлено, что загрязнение халькогенидных стёкол (As-S и Ge-Sb-S) включениями материала кварцевой аппаратуры имеет место на всех технологических стадиях их получения - от синтеза и очистки до формования заготовок для оптических волокон и элементов. Дисперсный состав и концентрация включений, и, как следствие, вносимые ими потери в значительной степени зависят от температурнооптические временных условий контакта халькогенидного расплава с кварцевой аппаратурой и от её качества. Установлено, что высокий уровень халькогенидных неселективных потерь В световодах обусловлен экстинкцией на примесных включениях диоксида кремния.

- Исследовано влияние условий синтеза композиционных материалов  $As_2S_3/ZnS(ZnSe):Cr^{2+}$  на их оптические свойства. Показано, что к неприемлемому для волоконных применений росту оптических потерь ведёт гетерогенная кристаллизация  $As_2S_3$  на кристаллических включениях  $A^{II}B^{VI}$ . Определены параметры синтеза композитов с наиболее низким уровнем

оптических потерь. На их основе изготовлены световоды, демонстрирующие люминесценцию в области длин волн 2 мкм.

- Впервые проведены прямые исследования микрооднородности объёмных поликристаллов ZnS-CVD и ZnS-HIP, которые выявили два значимых источника оптических потерь в коротковолновой области прозрачности этих материалов: включения вюрцита или политипов ZnS С «мягкие» анизотропным показателем преломления и сильно рассеивающие поры. Установлено, что оптические потери в ZnS-CVD полностью обусловлены рассеянием на «мягких» включениях, размеры которых сопоставимы с размерами зёрен CVD поликристалла. Воздействие на материал высоких температур и давлений (HIP-обработка) заключается в одновременном уменьшении влияния «мягких» включений за счёт уменьшения анизотропии их показателя преломления и росте вклада в потери пор, прежде всего, из-за их укрупнения в результате коалесценции. В зависимости от полноты протекания этих процессов итоговая прозрачность материала определяется либо «остаточной» пористостью либо «остаточной» анизотропией зёрен поликристалла.

- 5. Обозначена проблема достижения теоретического минимума потерь в стёклах, склонных к фазовому разделению. Предложена схема дифференциальной диагностики рассеяния на замороженных флуктуациях и на высоких концентрациях включений в таких стёклах, включающая дифференциальные и интегральные измерения рассеяния и деполяризации под углом 90<sup>0</sup> при нескольких длинах волн и сравнение результатов эксперимента с максимальной теоретической оценкой релеевского рассеяния на флуктуациях.
- 6. Впервые проведены измерения интенсивности и деполяризации рассеянного излучения в высокочистых и высокооднородных образцах теллуритных стёкол для волоконной оптики. Установлено, что значимым источником рассеяния в них являются анизотропные фазовые включения несферической формы с показателем преломления близким к показателю преломления стекла (кристаллиты) размерами < 100 нм. Их присутствие в стекле как потенциальных центров гетерогенной кристаллизации является отрицательным предиктором сохранения уровня потерь на рассеяние при переходе от объёмных стёкол к оптическим волокнам. Корректировка достижимого минимума потерь в теллуритных стёклах с учётом результатов измерения рассеяния даёт величины на два порядка выше известной оценки, полученной на основе модели замороженных флуктуаций.

#### Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность академику М.Ф. Чурбанову за непрерывный интерес к тематике проводимых исследований и за многолетнюю поддержку в работе. Автор благодарна сотрудникам ИХВВ РАН им. Г.Г. Девятых: д.х.н. О.П. Лазукиной, д.х.н. А.Н. Моисееву и д.х.н. Е.М. Гаврищуку за конструктивное обсуждение методов и результатов исследования ИК материалов, д.х.н. В.С. Ширяеву, д.х.н. Э.В. Караксиной, д.х.н. Г.Е. Снопатину, к.х.н. В.Б. Иконникову, к.х.н. В.В. Дорофееву за плодотворное сотрудничество и предоставленные образцы материалов для анализа, ведущему инженеру А.В. Курилину за помощь в проведении измерений.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях** в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в международные научные базы данных:

- Гаврищук, Е.М. Границы влияния гетерофазных включений на оптические потери в высокочистых материалах для ИК-оптики/ Е.М. Гаврищук, Л.А. Кеткова, О.П. Лазукина, М.Ф. Чурбанов //Неорганические материалы. -2007.
  - Т. 43. - №3. - С.275-280.
- 2. Кеткова, Л.А. Определение гетерофазных включений в стёклах, не прозрачных в видимом диапазоне/ Л.А. Кеткова, А.В. Курилин, М.Ф. Чурбанов // Неорганические материалы.- 2008. –Т. 44.- №6.- С.1-5.
- Shiryaev, V.S. Heterophase inclusions and dissolved impurities in Ge<sub>25</sub>Sb<sub>10</sub>S<sub>65</sub> glass/ V.S. Shiryaev, L.A. Ketkova, M.F. Churbanov, A.M. Potapov, J. Troles, P. Houizot, J.-L. Adam, A.A. Sibirkin //Journal of Non-Crystalline Solids.-2009.-V. 355.- P. 2640–2646.
- Shiryaev, V.S. Preparation of optical fibers based on Ge–Sb–S glass system/ V.S. Shiryaev, J. Troles, P. Houizot, L.A. Ketkova, M.F. Churbanov, J.-L. Adam, A.A. Sibirkin //Optical Materials.- 2009.-V. 32.- P. 362–367.
- 5. Бредихин, В.И. Оптические потери в поликристаллическом ZnS, полученном CVD-методом/ В.И. Бредихин, Е.М. Гаврищук, В.Б. Иконников, Э.В. Караксина, Л.А. Кеткова, С.П. Кузнецов, О.А. Мальшакова// Неорганические материалы.- 2009. -Т. 45.- № 2.-С. 1-7.
- Кириллов, Ю.П. Кинетика седиментации ансамбля полидисперсных гетерофазных включений в расплаве селена при отстаивании/ Ю.П. Кириллов, Г.А. Воронин, В.С. Ширяев, Л.А. Кеткова, А.В. Курилин, М.Ф. Чурбанов // Неорганические материалы. -2011.- Т. 47.- № 4.- С. 506-512.

- Моисеев, А.Н. Высокочистое стекло состава (TeO<sub>2</sub>)<sub>0.75</sub>(WO<sub>3</sub>)<sub>0.25</sub> с низкими оптическими потерями/ А.Н. Моисеев, В.В. Дорофеев, А.В. Чилясов, В.Г. Пименов, Т.В. Котерева, И.А. Краев, Л.А. Кеткова, А.Ф. Косолапов, В.Г. Плотниченко, В.В. Колташев// Неорганические материалы. -2011.- Т. 47.- № 6.- С.743-747.
- Borofeev, V.V. Production and properties of high purity TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses/ V.V. Dorofeev, A.N. Moiseev, M.F. Churbanov, T.V. Kotereva, A.V. Chilyasov, I.A. Kraev, V.G. Pimenov, L.A. Ketkova, E.M. Dianov, V.G. Plotnichenko, A.F. Kosolapov, V.V. Koltashev// Journal of Non-Crystalline Solids.- 2011.-V. 357.-P. 2366-2370.
- Dorofeev, V.V. High purity TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) glasses for fiber-optics/ V.V. Dorofeev, A.N. Moiseev, M.F. Churbanov, G.E. Snopatin, A.V. Chilyasov, I.A. Kraev, A.S. Lobanov, T.V. Kotereva, L.A. Ketkova, A.A. Pushkin, V.V. Gerasimenko, V.G. Plotnichenko, A.F. Kosolapov, E.M. Dianov// Optical Materials. - 2011.-V. 33.- P. 1911–1915.
- Колесников, А.Н. Особенности распределения примесей в нанодисперсных высокочистых материалах/ А.Н. Колесников, Л.А. Кеткова, С.М. Киреев, И.В. Мелихов, М.Ф. Чурбанов // Российские нанотехнологии. -2011.- Т.6.-№5-6. - С.85-88.
- Karaksina, E.V. The composite materials on the basis of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glass containing crystals ZnS and ZnS doped with Cr(2+)/ E.V. Karaksina, R.M. Shaposhnikov, L.A. Ketkova, R.A. Mironov // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2011. V.13.- № 11-12.- P.1433-1436.
- 12. Караксина, Э.В. Получение композитов As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnS(ZnSe):Cr<sup>2+</sup>, активных в среднем ИК-диапазоне/ Э.В. Караксина, Л.А. Кеткова, М.Ф. Чурбанов, Е.М. Дианов// Неорганические материалы. 2013.- Т. 49. -№3. -С. 223-229.
- Karaksina, E. Preparation of composite materials for fiber optics based on chalcogenide glasses containing ZnS(ZnSe):Cr(2+) crystals/ E. Karaksina, V. Shiryaev, L. Ketkova// Journal of Non-Crystalline Solids.-2013.-V.337.- P.220-224.
- Ketkova, L.A. 3D Laser Ultramicroscopy: A Method for Nondestructive Characterization of Micro and Nanoinclusions in High\_Purity Materials for Fiber and Power Optics/ L.A. Ketkova, M. F. Churbanov // Inorganic Materials.- 2014.-V. 50.-No. 12.- P. 1301–1316.
- Ketkova, L.A. Nature of heterophase inclusions in high-purity optical fiber materials as studied with 3D laser ultramicroscopy/ L.A. Ketkova// Optical Materials.-2015.-V. 47.-P.251–255.

- Karaksina, E.V. Preparationofhigh-purityPr<sup>3+</sup> doped Ge–As–Se–In–I glasses for active mid-infrared optics/ E.V. Karaksina, V.S. Shiryaev, T.V. Kotereva, A.P. Velmuzhov, L.A. Ketkova, G.E. Snopatin //Journal of Luminescence. -2016.- V. 177.-P. 275–279.
- Shiryaev, V.S. Preparation and investigation of Pr<sup>3+</sup>-doped Ge-Sb-Se-In-I glasses as promising material for active mid-infrared optics/ V.S. Shiryaev, E.V. Karaksina, T.V. Kotereva, M.F. Churbanov, A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, L.A. Ketkova, N.S. Zernova, V.G. Plotnichenko, V.V. Koltashev //Journal of Luminescence. – 2017.-V.183.-P.129-134.
- Бубнов, М.М. Влияние фтора на оптические потери MCVD-световодов на основе высоколегированного германо-силикатного стекла/ М.М. Бубнов, А.Н. Гурьянов, Е.М. Дианов, Л.А. Кеткова, М.Е. Лихачев, М.Ю. Салганский, В.Ф. Хопин// Неорганические материалы.- 2010.-Т.46.-№5.-С.626-632.
- Ketkova, L.A. Heterophase inclusions as a source of non-selective optical losses in highpurity chalcogenide and tellurite glasses for fiber optics/ L.A. Ketkova, M.F. Churbanov// Journal of Non-Crystalline Solids. -2018. -V.480. -P. 18-22.
- Churbanov, M.F. Contamination of glassy arsenic sulfide by SiO<sub>2</sub> particles during melt solidification in silica glassware/ M.F. Churbanov, S.V. Mishinov, V.S. Shiryaev, L.A. Ketkova// Journal of Non-Crystalline Solids.-2018.-V.480.- P.3-7.