ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ИМ. Г.Г. ДЕВЯТЫХ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

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

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Нижний Новгород - 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....6

Глава 1. Источники оптических потерь в высокочистых материалах волоконной и силовой оптики (литературный обзор).....19

1.1. Оптическая прозрачность материала.....19

1.1.1. Спектр собственных оптических потерь. Абсолютный минимум потерь 20

1.1.2. Гомогенные и гетерогенные источники несобственных оптических потерь 30

1.2. Высокочистые материалы волоконной оптики.....34

1.2.1. Оптические волокна на основе кварцевого стекла.....34

1.2.2. Материалы волоконной оптики ИК-диапазона.....37

1.2.2.1. Халькогенидные стёкла.....38

1.2.2.2. Теллуритные стёкла.....46

1.3. Роль химической чистоты и фазовой однородности в задаче минимизации оптических потерь в стёклах волоконной ИК оптики 51

1.3.1. Особенности технологии получения высокочистых халькогенидных и теллуритных стёкол для ИК-оптики.....53

1.3.2. Фазовое разделение в стёклах.....54

1.3.3. Собственная неоднородность и предельные оптические потери стеклообразных материалов (аналитический обзор).....59

1.4. Высокочистые поликристаллические халькогениды цинка для силовой ИК-оптики.....75

Актуальные направления исследований.....78

Глава 2. Влияние гетерофазных включений на оптические потери высокочистых ИК материалов (теоретический анализ).....80

2.1. Экстинкция на включениях…….....83

2.2. Границы чувствительности оптических потерь к присутствию гетерофазных включений. Требования к фазовой чистоте материалов волоконной оптики.....95

2.3. Требования к методам дисперсионного контроля включений в высокочистых оптических материалах.....100

2.4. Выбор оптимальных параметров дисперсной фазы при синтезе композитов «стекло-активные включения» как потенциальных материалов для волоконных применений.....105

Глава 3. Методы и аппаратура для исследования гетерофазных включений в высокочистых оптических материалах.....114

3.1. Дифференциальные методы светорассеяния (обзор).....115

3.2. Лазерная 3D ультрамикроскопия – метод неразрушающего контроля микро и нано-размерных включений в материалах волоконной и силовой оптики.....121

3.2.1. Установка и процедура анализа.....121

3.2.2. Теоретические основы 3D ЛУМ.....124

3.2.2.1. ФРТ идеальной оптической системы.....125

3.2.2.2. ФРТ при фокусировке через границу образец-воздух.....127

3.2.2.2.1. Сдвиг точки фокуса.....128

3.2.2.2.2. Допустимые глубины сканирования образца.....130

3.2.2.3. Z-сканирование, поиск фокальных пятен.....136

3.2.2.4. Связь сигналов светорассеяния с размерами включений.....138

3.2.3. Градуировка установки и тестирование методики.....142

3.2.4. Основные метрологические характеристики методики.....144

3.3. Обсуждение результатов. Место 3D ЛУМ среди микроскопических методов исследования твёрдых материалов…….....……....151

Глава 4. Исследование природы включений в высокочистых оптических материалах методом лазерной 3D ультрамикроскопии.....155

4.1. Идентификация показателя преломления включений в 3D ЛУМ.....156

4.1.1. Линейно поляризованное зондирующее излучение.....157

4.1.2. Исследование природы гетерофазных включений в высокочистых халькогенидных стёклах.....162

4.1.2.1. Смена поляризации зондирующего излучения.....163

4.1.2.2. Смена длины волны зондирующего излучения и угла сбора рассеянного излучения (апертуры объектива).....166
4.1.2.3. Карта сигналов.....168
4.2. Результаты 3D ЛУМ эксперимента.....171
4.3. Дальнейшее развитие метода 3D ЛУМ……...……..…173
4.3.1. Экстраполяция ЛУМ в средний ИК диапазон……....….....173
4.3. 2. Моделирование твёрдых стандартов размеров включений для ЛУМ ….....…...175
Глава 5. Гетерофазные включения как источники неселективных оптических потерь в высокочистых материалах волоконной и силовой оптики.....179
5.1. Неразрушающий контроль гетерофазных неоднородностей в стёклах, непрозрачных в видимом диапазоне……..... 180
5.1.1. Исследование микрооднородности стёкол Ge–Sb–Se–In–I, легированных ионами Pr^{3+}……...……....…184
5.1.2. Распределение примесных включений в расплаве селена при отстаивании.....186
5.2. Примесные включения диоксида кремния в стёклах Ge-Sb-S….....191
5.2.1. Исследование загрязняющего действия кварцевой аппаратуры при синтезе стёкол системы Ge-Sb-S.....192
5.2.2. Примесные включения диоксида кремния как центры гетерогенной кристаллизации в стёклах системы Ge-Sb-S.....199
5.2.3. Включения диоксида кремния как основной источник неселективных оптических потерь в световодах из стёкол Ge-Sb-S.....200
5.3. Загрязнение халькогенидных стёкол включениями SiO_2 при формовании заготовок для оптических элементов и волокон в кварцевой аппаратуре.…203
5.4. Влияние условий синтеза композитов As_2S_3/ZnS(ZnSe): Cr^{2+} на их дисперсные характеристики и оптические свойства.....207
5.5. Природа оптических потерь в поликристаллах сульфида цинка.....219
5.5.1. Причины ограниченного пропускания поликристаллической керамики (обзор литературы)…….....……..219

5.5.2. Источники неселективных оптических потерь в высокочистых поликристаллических ZnS-CVD и ZnS-HIP….....……...228

5.5.2.1. Асимметрия индикатрис рассеяния и деполяризация зондирующего излучения в ZnS-CVD и ZnS- HIP…...…….228

5.5.2.2. Исследование микрооднородности ZnS-CVD и ZnS-HIP методами ЛУМ и ОМ……...…233

Глава 6. Источники фонового рассеяния в высокочистых стёклах и достижимый минимум оптических потерь.....243

6.1. Наблюдение фонового рассеяния в высокочистых стёклах.....245

6.2. Интегральные измерения рассеяния на установке ЛУМ.....247

6.2.1. Отношение Релея.....248

6.2.2. Матрица рассеяния и деполяризации рассеянного излучения.....250

6.2.3. Показатель преломления образца.....252

6.2.4. Коэффициент асимметрии индикатрисы рассеяния при двух углах 253

6.3. Алгоритм исследования фонового рассеяния.....256

6.4. Рассеивающие неоднородности в высокочистых теллуритных стёклах для волоконной оптики.....260

6.4.1. Оценка размеров включений с помощью ЛУМ.....261

6.4.2. Результаты измерения интегрального рассеяния.....263

6.4.3. Корректировка теоретической оценки собственного рассеяния и достижимого минимума потерь в теллуритных стёклах.....270

6.4.4. КРР световодов и объёмных образцов теллуритных стёкол.....275

Заключение.....279

Выводы.....284

Благодарности……..……..288

Список литературы.....289

Введение

Актуальность темы исследования

Оптические материалы на основе высокочистых веществ востребованы в качестве функциональных при изготовлении оптоволоконных и оптоэлектронных устройств в фотонике, волоконной, силовой, нелинейной оптике. Непременным условием их применения в указанных областях является высокая оптическая прозрачность материала (низкие оптические потери). По сути, это базовое свойство для материалов волоконной оптики, когда требуется передача оптического излучения на большие расстояния, и одно из основных требований к материалам силовой оптики, где идёт работа с потоками излучения высокой мощности. Решение ряда задач в оптоэлектронике, аналитической инфракрасной спектроскопии, медицинской и технической диагностике, специальном приборостроении и других областях техники становится возможным при использовании материалов с низкими оптическими потерями. Оптическая прозрачность чрезвычайно чувствительна к химической чистоте и структурной однородности материала, что вносит свою специфику в технологию получения высокочистых оптических материалов и в методы их исследования.

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 (фторцирконатные, халькогенидные [1-11] и позднее теллуритные стекла [12,13]). Стимулом послужили теоретические оценки минимума фундаментальных (собственных) оптических потерь [13-27], которые составили $\sim 10^{-2}$-10^{-3} дБ/км, что на 1-2 порядка величины ниже, чем в кварцевом стекле [28-30]. Однако, несмотря на достигнутые за эти десятилетия успехи в технологии стёкол волоконной ИК оптики, оптические потери в них остаются выше, чем в кварцевом стекле и значительно превосходят прогнозируемый уровень собственных потерь.

Ключевой задачей при разработке физико-химических основ получения высокочистых материалов для волоконной и силовой оптики является поиск и минимизация источников несобственных оптических потерь материала. На сегодня в полном объёме она решена, пожалуй, только для кварцевых стёкол, для которых на практике достигнуты оптические потери, близкие к собственным [28-30]. По характеру влияния на оптические потери материала выделяются два типа несобственных источников потерь. Это гомогенные (растворённые) примеси, дающие селективные потери на поглощение, и гетерогенные (гетерофазные) неоднородности в виде примесных и фазовых включений, рассеяние и поглощение на которых в подавляющем большинстве случаев приводит к неселективным потерям во всей области прозрачности материала.

Идентификация гомогенных и гетерогенных источников и установление их вкладов в оптические потери материала - одна из центральных задач технологии получения материалов с высокой оптической прозрачностью. Особенно остро она стоит для перспективных материалов волоконной оптики среднего ИК-диапазона (теллуритные, халькогенидные стёкла). Наиболее исследовано влияние гомогенных примесей на оптические потери этих материалов. Разработка высокочувствительных аналитических методик определения примесного состава позволила идентифицировать большинство важных примесных полос поглощения в спектрах оптических потерь теллуритных и халькогенидных стёкол. По мере развития технологий синтеза и очистки в ряде этих материалов удалось снизить содержание растворённых примесей и ОН-групп до уровня, сопоставимого с их содержанием в кварцевом стекле. В спектрах оптических потерь световодов из наиболее чистых образцов теллуритных и халькогенидных стёкол имеются области, где отсутствуют либо слабо выражены полосы селективного поглощения, характерные для гомогенных примесей. В то же время уровень неселективных потерь остаётся довольно высоким, что становится препятствием для дальнейшего снижения оптических потерь в этих ИК материалах.

Сложившуюся ситуацию следует рассматривать с учётом неоднородного строения халькогенидных и теллуритных стёкол и особенностей технологии их

синтеза и очистки. Это сложные многокомпонентные стёкла, которые в отличие от кварцевого стекла проявляют заметную склонность к фазовому разделению: для них более характерно появление структурных (как результат кристаллизации) и химических (как результат ликвации) неоднородностей, присутствующих в материале в виде фазовых включений. Это обстоятельство не учитывают известные теоретические оценки минимума потерь в ИК стёклах волоконной оптики [13-27]. По аналогии с кварцевым стеклом они сделаны в предположении, что собственное рассеяние в этих материалах обусловлено лишь их флуктуационной неоднородностью - замороженными в стеклообразующем расплаве гомофазными (т.е. совместимыми с сохранением агрегатного состояния системы) флуктуациями плотности, концентрации и анизотропии. Для стёкол, проявляющих заметную тенденцию к фазовому разделению, это далеко не очевидно. Значительную роль в их рассеянии могут играть фазовые включения, которые всегда в большем или меньшем количестве присутствуют в стекле как материале, полученном в результате незавершенного из-за кинетических ограничений фазового перехода в переохлажденном или (и) пересыщенном расплаве. Повышенная вероятность появления в ИК стёклах фазовых включений может не только ограничить их максимальную прозрачность, но и стать причиной роста оптических потерь на рассеяние при переходе от стёкол к оптическим волокнам. В результате оптимистичные прогнозы [13-27] могут оказаться ненадёжными ориентирами для технологии этих материалов. *Актуальным направлением*, имеющим фундаментальное научное и прикладное значение, становится исследование роли фазовой неоднородности как фактора, который может определять достижимый минимум потерь в стёклах, склонных к фазовому разделению.

Современные способы получения халькогенидных и теллуритных стёкол для волоконных применений позволяют получать стёкла с низким содержанием гомогенных примесей, но не исключают их загрязнения примесными включениями материала аппаратуры. Примесные включения могут содержаться в исходных веществах для синтеза стёкол, фазовые включения и пузырьки

образовываться в стеклообразующем расплаве на любой технологической стадии. Гетерофазные включения как рассеивающие и поглощающие центры увеличивают оптические потери, снижают порог лазерной прочности материала. Как потенциальные центры гетерогенной нуклеации, - инициируют процессы кристаллизации и ликвации в стёклах. Как дефекты, - ухудшают механическую прочность материала.

Высокая чувствительность оптических потерь к присутствию гетерофазных включений в материале даёт основания рассматривать их как наиболее вероятный источник неселективных оптических потерь, лимитирующих дальнейшее снижение оптических потерь в высокочистых материалах волоконной и силовой оптики ИК-диапазона. *Актуальным направлением* исследований становится идентификация гетерофазных неоднородностей в этих материалах, определение их характеристик (концентрации, распределения по размерам), установления на базе 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.

Степень разработанности темы

Влияние гетерофазных включений на оптические потери высокочистых ИК материалов менее исследовано, чем примесей в гомогенной форме. Отчасти это связано с более сложным характером такого влияния: величина и спектр вносимых потерь зависят не только от природы и концентрации, как в случае гомогенных примесей, но и от размера и формы включений. Экспериментальные исследования гетерофазных включений как источников неселективных оптических потерь в высокочистых халькогенидных и теллуритных стёклах практически отсутствуют. Их проведение во многом сдерживается отсутствием необходимого набора инструментальных методов, позволяющего определять низкие содержания дисперсной фазы в твёрдых материалах на уровне потерь,

интересном для большинства применений высокочистых оптических материалов. Предпочтительными являются неразрушающие, не вносящие загрязнения методы, сочетающие низкие пределы обнаружения включений по размеру и концентрации. Чувствительности интегральных методов (рентгенофазовый анализ (РФА), порометрия и др.) недостаточно для обнаружения и контроля 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 (ОМ) не доступна область наноразмеров.

Наиболее привлекательны для решения поставленных задач дифференциальные методы светорассеяния, основанные на определении размеров отдельных частиц по рассеянному ими лазерному излучению и их поштучном счёте. Появление этих методов в 70-80-х годах прошлого века связано с запросами микроэлектроники - мониторинг частиц в воздухе чистых помещений и в жидких реагентах. Определение низких концентраций и малых размеров включений в твёрдых материалах стало актуальным с развитием технологии материалов волоконной оптики. Если для жидкостей и газов имеются количественные методики анализа и многочисленные конструкции лазерных счётчиков частиц, то аналогичные методики для твёрдых материалов единичны и носят качественный характер. Для непрозрачных в видимом диапазоне материалов они отсутствуют.

Гипотеза о доминирующем вкладе замороженных флуктуаций в собственное рассеяние кварцевого стекла получила экспериментальное подтверждение: теоретический прогноз согласуется с результатами измерения рассеяния не только в объёмных образцах этого стекла, но и в кварцевых световодах. Экспериментальные исследования собственного рассеяния и его источников в теллуритных и халькогенидных стёклах, подтверждающие (или нет) эту гипотезу, отсутствуют. Значительным стимулом к их проведению становится появление высокочистых и высокооднородных образцов этих стёкол, которые

могут стать уникальными объектами для исследования влияния фазовой неоднородности на предельные оптические потери, которые могут быть достигнуты в стёклах, склонных к фазовому разделению.

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 неоднородностей примесной и фазовой природы как источников неселективных оптических потерь в стеклообразных и поликристаллических материалах волоконной и силовой оптики ИК-диапазона. 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 уровне;
- ✓ создание экспериментальной установки, реализующей эти методики;
- ✓ идентификацию типичных гетерофазных 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 ПЗС-регистрацией 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 ($n\cdot(10\text{-}100)$ нм), широкий интервал определяемых концентраций (~1-10^{10} см$^{-3}$), 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 $n\cdot(10\text{-}100)$ нм в объёме твердых массивных образцов оптических материалов в настоящее время нет.
3. Разработаны оригинальные методики относительных измерений рассеяния при смене поляризации, длины волны зондирующего излучения и угла сбора рассеянного излучения, позволяющие в ряде случаев идентифицировать 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.

<u>Теоретическая и практическая значимость работы</u>

1. Рассчитанные в работе спектры оптических потерь на включениях различной природы и размера в халькогенидных и теллуритных стёклах и оценки размеров 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 (включений) в рамках установки возможны измерения рассеяния от их коллектива. Это позволяет определять характеристики интегрального рассеяния при одновременном контроле микрооднородности образцов, что, в частности, решает известную техническую проблему 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 включений 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 существенным фактором, обеспечившим получение высокочистых халькогенидных и теллуритных стёкол и световодов на их основе с более низкими оптическими потерями.

Методология и методы исследования

Объектами диссертационной работы являются материалы с высокой оптической прозрачностью, что накладывает определённые требования на методологию и инструментальные методы их исследования. Основными экспериментальными методами исследования являются разработанные методики 3D ЛУМ в сочетании с методиками 3D ОМ. В качестве дополнительной информации используются данные ЭМ, РФА, лазерной калориметрии 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. Работоспособность отдельных блоков программ проверена при сравнении с известными программами, находящимися в открытом доступе в Интернете (MiePlot, Mie Scattering Calculator на https://scattport.org, Lispix на https://www.nist.gov и другие). Методология исследования предполагает тесное взаимодействие 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.

6. Схема дифференциальной диагностики рассеяния на замороженных гомофазных флуктуациях и на высоких концентрациях включений в высокочистых оптических стёклах.
7. Результаты исследования рассеивающих неоднородностей в высокочистых и высокооднородных образцах теллуритных стёкол систем TeO_2-WO_3 и TeO_2-ZnO с добавками La_2O_3, Bi_2O_3, Na_2O и LaF_3.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается высоким уровнем научного оборудования, применявшегося в экспериментах, современными физико-химическими 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).

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

Личный вклад автора 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, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 320 страниц, включает 77 рисунков, 30 таблиц. Список литературы содержит 317 наименований.

Глава 1. Источники оптических потерь в высокочистых материалах волоконной и силовой оптики (литературный обзор)

1.1. Оптическая прозрачность материала

Базовым свойством материала, используемого в той или иной области оптики, является его прозрачность. Это свойство чрезвычайно чувствительно как к присутствию примесей в материале, так и к его неоднородности. Особенно высоки требования к прозрачности материалов волоконной оптики. Целевой задачей технологии получения таких материалов является достижение их предельно возможной прозрачности (предельно низких оптических потерь).

Прозрачность количественно характеризуется как ослабление потока монохроматического излучения при его прохождении через слой материала и описывается законом Бугера-Ламберта

$$F = F_0 e^{-\gamma L} \qquad (1.1)$$

где F и F_0 – прошедший и падающий поток; $\gamma = \gamma(\lambda)$ - коэффициент экстинкции, характеризующий оптические потери на поглощение и рассеяние в материале на длине волны λ; L - толщина слоя.

При разработке новых классов материалов в центре внимания оказывается исследование спектров их полных оптических потерь $\gamma = \gamma(\lambda)$. Установление физических причин, приводящих к оптическим потерям, представляет собой важную задачу как прикладной, так и фундаментальной оптики. В спектре полных потерь выделяют собственные (фундаментальные, внутренние) $\gamma_{\text{int}}(\lambda)$ и несобственные (избыточные, внешние) $\gamma_{\text{ext}}(\lambda)$ потери

$$\gamma(\lambda) = \gamma_{\text{int}}(\lambda) + \gamma_{\text{ext}}(\lambda) \qquad (1.2)$$

1.1.1. Спектр собственных оптических потерь. Абсолютный минимум потерь

Собственные потери являются минимальным для данного материала уровнем оптических потерь, к достижению которого стремятся при совершенствовании технологии его получения. В качестве основных фундаментальных механизмов, обусловливающих собственные потери материала, обычно рассматривают электронное поглощение $\gamma_e(\lambda)$, многофононное поглощение $\gamma_f(\lambda)$ и собственное рассеяние $\gamma_R(\lambda)$ [13-30]. Спектр собственных потерь аппроксимируют выражением

$$\gamma_{\text{int}}(\lambda) = \gamma_e(\lambda) + \gamma_f(\lambda) + \gamma_R(\lambda) = B_0 \exp\left(\frac{B_1}{\lambda}\right) + C_0 \exp\left(\frac{-C_1}{\lambda}\right) + \frac{A}{\lambda^4} \qquad (1.3)$$

где B_0, B_1, C_0, C_1, A - численные параметры, не зависящие от длины волны.

<u>*Электронное поглощение.*</u> Первое слагаемое в (1.3) учитывает потери на поглощение, обусловленное прямыми электронными переходами из валентной зоны в зону проводимости. Этот тип поглощения описывается экспоненциальной зависимостью Урбаха [31-33]. В случае стеклообразных аморфных полупроводников значимым может оказаться т.н. «хвост» слабого поглощения [34,35,24], связанный с дополнительными электронными состояниями в запрещённой зоне, с наличием различных дефектов в сетке стекла (оборванные связи, свободные валентные пары и.т.д.). Вклад в слабое поглощение могут давать и далёкие хвосты собственных и примесных полос в области оптического поглощения. Слабое поглощение описывается такой же спектральной зависимостью, что и поглощение Урбаха, но медленнее спадает с увеличением длины волны. Его уровень выше в материалах с малой энергией образования дефектов. Поэтому слабое поглощение играет большую роль в халькогенидных стёклах по сравнению с оксидными.

Электронные переходы определяют коротковолновую границу прозрачности материала λ_1, которую обычно относят к определённому уровню

потерь. Положение этой границы может зависеть не только от состава стекла, но и от точечных дефектов и примесей в нём, а, следовательно, от условий его синтеза. Электронное поглощение определяет оптические потери в кварцевых стёклах в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, в теллуритных и халькогенидных - в видимом и ближнем ИК диапазоне.

Многофононное поглощение. Составляющая $\gamma_f(\lambda)$ даёт вклад в собственные потери фононного поглощения, связанного с переходом энергии электромагнитного излучения в колебания сетки стекла. Его край так же, как и край электронного поглощения, описывается экспоненциальной зависимостью. Передача энергии фононам обусловливает длинноволновую границу прозрачности материала λ_2. Этот фундаментальный механизм определяется только составом стекла и сравнительно слабо зависит от условий его получения.

Параметры B_0, B_1, C_0, C_1, как правило, определяют из спектров пропускания высокочистых образцов материала. Строго говоря, для надёжной оценки этих параметров, необходимо выделение вкладов рассеяния и поглощения материала в спектре пропускания, особенно вблизи края электронного поглощения. В ряде случаев это оказывается принципиальным. Так, существование наряду с поглощением Урбаха хвостов слабого поглощения в ряде халькогенидных стёкол было обнаружено благодаря сопутствующим независимым измерениям рассеяния [34].

Собственное рассеяние. $\gamma_R(\lambda)$ определяет потери на рассеяние, обусловленные собственной неоднородностью материала. Источниками собственного (молекулярного) рассеяния в равновесных конденсированных средах являются статические и динамические («бегущие») флуктуации показателя преломления [36-39]. Статические флуктуации обусловлены изобарическими флуктуациями плотности, флуктуациями концентрации и анизотропии. Рассеяние света на них происходит без изменения частоты (упругое рассеяние). Вдали от критических точек масштабы флуктуаций малы по сравнению с длиной волны света, и рассеяние подчиняется закону Релея (интенсивность $\sim \lambda^{-4}$). К

динамическим флуктуациям относятся адиабатические флуктуации плотности (флуктуации давления), возникающие в результате интерференции тепловых акустических волн. Рассеяние сопровождается изменением частоты относительно частоты зондирующего излучения (рассеяние Мандельштам-Бриллюэна (МБ)). Спектр рассеянного света включает центральную не смещённую по частоте релеевскую компоненту (ω_0) и симметричные МБ компоненты в виде дуплетов стоксового и антистоксового спутников (ω_0-$\Delta\omega$ и ω_0+$\Delta\omega$).

Рассеяние Релея и Мандельштам-Бриллюэна (РМБР) является основным механизмом собственного рассеяния в жидкостях. Соотношение между интенсивностями релеевской (I_R) и МБ компоненты ($I_{МБ}$) в спектре характеризует отношение Ландау-Плачека $R_{LP} = I_R / 2I_{МБ}$. Основной вклад в рассеяние кристаллов дают неупругие МБ компоненты ($R_{LP} << 1$), для поликристаллических материалов к ним логично добавить рассеяние (преломление) на границах зёрен, которое следует рассматривать как собственный механизм оптических потерь в поликристалле. В этом случае интенсивность рассеяния будет зависеть от размера зерна.

К началу исследований собственного рассеяния света в стеклообразных материалах имелись хорошо разработанные и согласующиеся с экспериментом теории молекулярного рассеяния в жидкостях и кристаллах [36-39]. Впервые интенсивность молекулярного рассеяния в ряде оптических стёкол измерена Раманом [40]. Первые спектры РМБР зарегистрированы Кришнаном [41] для плавленого кварца. Эти и последующие эксперименты [42-44] показали, что интенсивность рассеяния в стёклах на один-три порядка выше, чем предсказывают теории рассеяния света в жидкостях и кристаллах. При этом практически весь рассеянный свет сосредоточен в релеевской компоненте спектра РМБР ($R_{LP} >> 1$). Для объяснения расхождения результатов теории и эксперимента Раман [29] предложил гипотезу замораживания флуктуаций концентрации в жидком расплаве стекла при его охлаждении ниже температуры стеклования, позднее она была обобщена на флуктуации плотности и

анизотропии. Эта гипотеза активно дискутировалась в литературе, т.к. неясной представлялась сама возможность замораживания флуктуаций в процессе стеклообразования.

Экстраполяция теории РМБР в равновесных жидкостях на стёкла в рамках модели замороженных флуктуаций подробно рассмотрена в [45,46]. Возможность замораживания флуктуаций определяется характерными временами их релаксации и временами охлаждения расплава. Наследовать флуктуационную неоднородность жидкого расплава (замораживаться), могут изобарические флуктуации плотности, флуктуации концентрации и анизотропии, т.е. релеевская компонента собственного рассеяния. Релаксационные процессы в стеклообразующем расплаве учитывают, вводя фиктивные температуры, при которых скорость релаксации флуктуаций данного типа становится ниже скорости охлаждения расплава. Релаксация изобарических флуктуаций плотности определяется процессом теплопроводности, они могут замораживаться при достижении расплавом вязкости ~10^{13} П, что соответствует фиктивной температуре T_f, близкой к температуре стеклования T_g. Более медленный процесс диффузии определяет релаксацию флуктуаций концентрации, которые замораживаются при более низких вязкостях расплава ~ 10^7 -10^8 П и, соответственно, при более высоких фиктивных температурах $T_f^{'} > T_f$. МБ компонента рассеяния на динамических флуктуациях давления (рассеяние света на гиперзвуке) не замораживается, непрерывно уменьшаясь по мере снижения температуры расплава и его отверждения в стекло. В результате растёт отношение Ландау-Плачека R_{LP}, и при температурах ниже температуры стеклования доминирующим механизмом рассеяния в стёклах становится релеевское рассеяние на замороженных изобарических флуктуациях плотности, флуктуациях концентрации и анизотропии. Таким образом, неравновесность стекла в модели замороженных флуктуаций учитывается через простую замену температур в выражениях теории рассеяния на статических флуктуациях в равновесных жидкостях на более высокие фиктивные температуры. Спектр

потерь имеет вид $\gamma_R(\lambda) = A/\lambda^4$. Параметр A - т.н. коэффициент рэлеевского рассеяния (КРР), характеризующий потери при $\lambda = 1$ мкм, в первом приближении считают независящим от длины волны. Величина A может быть определена экспериментально или оценена теоретически.

Экспериментальное определение собственного КРР проводится по результатам измерения полной (абсолютной) интенсивности рассеяния безотносительно к его спектральному составу либо по спектрам РМБР. Оба способа основаны на детектировании сигнала светорассеяния от коллектива рассеивающих центров, находящихся в некотором объёме образца (рассеивающий объём), т.е. относятся к интегральным методам светорассеяния. В обоих случаях необходим эталонный образец с известными характеристиками рассеяния. Обычно это бензол или плавленый кварц.

Существенным недостатком интегральных методик измерения собственного рассеяния является невозможность контроля посторонних рассеивающих центров (частиц пыли, примесных включений, свилей и т.п.), способных существенно искажать результаты измерений. Для регистрации собственного рассеяния требуются высокочистые и высокооднородные образцы. Влияние посторонних центров в жидкостях минимизируют, проводя их очистку от инородных частиц методами дистилляции или фильтрации. Такого рода манипуляции не подходят для твёрдых образцов, поэтому измерение собственного рассеяния в них представляет определённые трудности. Впервые измерить молекулярное рассеяние в кристаллах удалось благодаря предложенной Ландсбергом методике выделения собственной компоненты рассеяния путём измерения зависимости интенсивности рассеяния от температуры [36].

В случае стёкол ограничиваются измерениями интенсивности рассеяния в нескольких точках (5-10) исследуемого образца, исключая тем самым случайное попадание грубых рассеивающих центров в объём, из которого детектируется сигнал светорассеяния. Ясно, что одинаковая интенсивность рассеяния по объёму образца не служит основанием для отнесения измеряемого рассеяния к собственному: такая же ситуация может иметь место при наличии в образце

сравнительно высоких концентраций гетерофазных включений, равномерно распределённых по его объёму.

Необходимым является установление релеевского характера рассеяния, основными признаками которого являются симметричная индикатриса рассеяния и λ^{-4} - зависимость интенсивности от длины волны зондирующего излучения. Это особенно актуально при оценке собственных КРР в спектроскопии РМБР стёкол, где нередко ограничиваются спектрами, полученными при одном угле рассеяния и одной длине волны. Несмещённая компонента спектра может быть обусловлена любым упругим рассеянием, например, рассеянием Ми на включениях размерами порядка или выше длины волны. При измерениях полной интенсивности рассеяния его релеевский характер подтверждают либо прямым определением вида индикатрисы либо комплексом измерений рассеяния при различных длинах волн и поляризациях зондирующего излучения, а также определением коэффициента асимметрии индикатрисы (обычно под углами 45^0 и 135^0).

Строго говоря, релеевский тип рассеяния является необходимым, но недостаточным признаком рассеяния на флуктуациях в стёклах. Такой же характер носит рассеяние на релеевских включениях размерами намного меньшими длины волны. Поэтом далеко не всегда есть уверенность, что измеряется собственное рассеяние в стёклах. В этой связи особую важность приобретает теоретическая оценка собственных потерь на рассеяние $\gamma_R(\lambda)$.

Теоретическая оценка собственного КРР. Представление о замороженных флуктуациях позволяет проводить такую оценку на основе статистической теории рассеяния света на флуктуациях в равновесных жидкостях [36-38], замерзающих при фиктивных температурах [45,46]. Для статистически независимых флуктуаций справедливо суммирование потерь на рассеяние на флуктуациях различного типа [36-38,45,46]:

$$\gamma_R = \left(\gamma_\rho + \gamma_c\right) G(\Delta_u) f(\Delta_u) = \gamma_\rho + \gamma_c + \gamma_\Delta \qquad (1.4)$$

где γ_ρ, γ_c и $\gamma_\Delta = \left(\gamma_\rho + \gamma_c\right)\left[G(\Delta_u) f(\Delta_u) - 1\right]$ - потери на изотропных флуктуациях плотности, концентрации и на флуктуациях анизотропии, соответственно; $G(\Delta_u) = (6 + 6\Delta_u)/(6 - 7\Delta_u)$ - фактор Кабана [47,48], учитывающий анизотропию собственного рассеяния; Δ_u - деполяризация рассеянного излучения при неполяризованном зондирующем излучении; $f(\Delta_u) = (1 + 0.5\Delta_u)/(1 + \Delta_u)$. Для изотропного рассеяния $\Delta_u = 0$ и $G(\Delta_u) = 1$, $f(\Delta_u) = 1$.

Флуктуации плотности. Согласно модели замороженных флуктуаций потери на рассеяние на флуктуациях плотности в стёклах даются выражением [45,46]:

$$\gamma_\rho = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4}\left(\rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2_{T,c}\left[k_B T_g\left(\beta_T - \beta_S^\infty\right) + k_B T \beta_S^\infty\right] \qquad (1.5)$$

где $\varepsilon = n^2$ - диэлектрическая проницаемость; n и ρ - показатель преломления и плотность стекла; k_B - постоянная Больцмана, β_T - статическая изотермическая сжимаемость при фиктивной температуре $T_f \approx T_g$; β_S^∞ - адиабатическая сжимаемость при гиперзвуковой частоте; T - температура, при которой проводятся измерения рассеяния. Первое и второе слагаемое в квадратных скобках относится к релеевской и МБ компоненте, соответственно. Отношение Ландау-Плачека при рассеянии на флуктуациях плотности имеет вид:

$$R_{LP}^\rho = T_g / T\left(\beta_T / \beta_S^\infty - 1\right) \qquad (1.5а)$$

Во всех работах, посвящённых оценке достижимого минимума потерь в стёклах волоконной оптики [13-30], величина γ_ρ рассчитывалась по формуле Эйнштейна термодинамической теории рассеяния света [36-38] с корректировкой на фиктивные температуры

$$\gamma_\rho = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4}\left(\rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2_{T,c} k_B T_g \beta_T \quad , \qquad (1.6)$$

Соотношение (1.6), как и (1.5), учитывает обе компоненты рассеяния, но предполагает замораживание всех (изобарических и адиабатических) флуктуации

плотности (при $T = T_g$ (1.5) переходит в (1.6)). Поэтому приводит к несколько завышенным по сравнению с (1.5) величинам γ_ρ. С учётом (1.5а) «погрешность» расчёта при замене (1.5) на (1.6) $\delta\gamma = \left(1 - T / T_g\right) / (R_{LP} T / T_g + 1)$. В случае стёкол $R_{LP} >> 1$, так что она, как правило, мала. Наибольшие отклонения будут для стёкол с высокими T_g. Так для кварцевого стекла ($R_{LP} \sim 25$, $T \sim 300K$, $T_g \sim 1500K$) $\delta\gamma$ не превышает 15%.

Известны два способа расчёта производной $\left(\partial\varepsilon / \partial\rho\right)_{T,c}$ в (1.6). В первом - находят зависимость $\rho\left(\partial\varepsilon / \partial\rho\right)_{T,\text{c}} = \varphi(\varepsilon)$, используя различные приближения формулы для молекулярной рефракции $\varepsilon = \varepsilon(\rho)$ [49-50]. Чаще это приближения Лорентц-Лоренца $(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2)\rho = const$ или Ньютона-Друде $(\varepsilon - 1) / \rho = const$, откуда $\varphi(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)\left(\varepsilon + 2\right) / 3$ или $\varphi(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)$, соответственно. Формула Лорентц-Лоренца приводит к более высоким величинам γ_ρ, чем приближение Ньютона-Друде особенно в случае стёкол с высоким показателем преломления. Так, при $n = 2$ и $n = 3$ результаты расчёта отличаются в 4 и 13 раз, соответственно. В [49] показано, что для стёкол более подходящим, по-видимому, следует считать приближение Ньютона-Друде. В этом случае

$$\gamma_\rho = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4}\left(n^2 - 1\right)^2 \beta_T k_B T_g \qquad (1.7)$$

Во втором способе входным параметром для расчёта служит экспериментально измеряемая константа фотоупругости $p = \rho \frac{\partial}{\partial\rho}\left(-\frac{1}{n^2}\right)$, откуда $\rho\left(\partial\varepsilon / \partial\rho\right)_{T,c} = n^4 p$ и

$$\gamma_\rho = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} p^2 n^8 \beta_T k_B T_g \qquad (1.8)$$

Для изотропного твёрдого тела $p = \left(1/3\right)\left(p_{11} + 2p_{12}\right) = p_{12} + \left(2/3\right) p_{44}$, где p_{ij} - элементы матрицы фотоупругости (опто-упругие константы).

В [18-23] предлагается при оценке потерь на флуктуациях плотности в соотношение (1.7) ввести т.н. параметр поляризуемости связей Λ

$$\gamma_\rho = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4}\left(n^2-1\right)^2(1-\Lambda)^2\beta_T k_B T_g \qquad (1.9)$$

Учитывая, что его величина может быть найдена из соотношения $(1-\Lambda) = p\varepsilon^2/\left(\varepsilon-1\right)$ [18-23], выражения (1.8) и (1.9) следует считать эквивалентными.

Из (1.7) - (1.9) следует, что стекла с меньшими показателями преломления, температурами стеклования и сжимаемостью должны иметь более низкие потери на рассеяние на флуктуациях плотности.

Флуктуации концентрации. Априорный расчёт потерь на рассеяние на флуктуациях концентрации в многокомпонентных стёклах представляет значительные трудности, связанные, прежде всего, с недостатком входных данных для расчёта (например, коэффициентов активности компонент в расплаве стекла). Отчасти эта проблема решается построением упрощённых моделей с использованием приближений предельно разбавленных или идеальных растворов. Потери на флуктуациях концентрации в двухкомпонентном стекле, рассматриваемом как идеальный раствор, даются выражением [18-23, 29]

$$\gamma_c = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\right)^2_{T,P}\frac{\upsilon}{N_A}x(1-x) \qquad (1.10)$$

где $\rho = M/\upsilon$, M и υ - плотность, молекулярная масса и мольный объём раствора, соответственно; x - мольная доля растворенного вещества; N_A - число Авагадро.

Одна из известных моделей, где для расчёта $(\partial\varepsilon/dx)_{T,P}$ в (1.10) достаточно иметь данные о плотностях и показателях преломления чистых компонент стекла, предложена в [18,19]. В её основе лежит приближении аддитивности рефракции раствора в форме Ньютона-Друде: $\varepsilon - 1 = \sum_i X_i x_i/\upsilon$ (где $X_i = \upsilon_i^0(1-\varepsilon_i^0)$; x_i - мольные доли компонент; $\upsilon = \sum_i \upsilon_i^0 x_i$ - молярный объём раствора; υ_i^0 и ε_i^0 - молярные

объёмы и диэлектрические проницаемости чистых компонент стекла). Откуда $(\partial\varepsilon / dx)_{T,P} = (\varepsilon - 1) F_{12}$ и

$$\gamma_c = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4}(\varepsilon - 1)^2 F_{12}^2 \frac{\upsilon}{N_A} x(1-x) \qquad (1.11)$$

где $F_{12} = (X_1 - X_2)/X - (\upsilon_1^0 - \upsilon_2^0)/\upsilon$; $X = X_1(1-x) + X_2 x$.

В [45] для нахождения $(\partial\varepsilon / dx)_{T,P}$ предлагается использовать соотношение Лорентца-Лоренца для рефракции раствора, дифференцирование которого приводит к выражению [51]

$$(\partial\varepsilon / dx)_{T,P} = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 \rho\left[\frac{\alpha_1}{m_1} - \frac{\alpha_2}{m_2} - \frac{3}{4\pi}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right)\right] \qquad (1.12)$$

где m_1, m_2 и α_1, α_2 - молекулярные массы и поляризуемости молекул растворителя и растворённого вещества.

Нередко из-за сложности или, наоборот, слишком упрощённого характера теоретических моделей прибегают к определению γ_c из экспериментальных данных по рассеянию в стёклах. Такой способ оценки концентрационного рассеяния обсуждается в разделе 1.3.3. данной главы.

Флуктуации анизотропии. В отличие от флуктуаций плотности и концентрации априорный расчёт вклада флуктуаций анизотропии в собственное рассеяние стёкол в рамках термодинамической теории флуктуаций не представляется возможным. Измерение деполяризации Δ_u рассеянного излучения позволяет оценить относительный вклад флуктуации анизотропии $\gamma_\Delta / \gamma_R = 1 - G^{-1}(\Delta_u) f^{-1}(\Delta_u)$ в суммарное рассеяние (1.4). Строго говоря, это будет максимальная оценка, т.к. она предполагает, что измеренные величины Δ_u обусловлены только рассеянием на флуктуациях анизотропии.

Оценка минимума потерь. Начальным этапом при разработке любого нового класса материалов для волоконной оптики является теоретический прогноз минимальных оптических потерь, т.е. нахождение абсолютного минимума $\gamma_{\min}$ зависимости $\gamma_{\text{int}}(\lambda)$ и длины волны $\lambda_{\min}$, на которой он

реализуется. Диапазон высокой оптической прозрачности твердотельного материала находится между частотами электронных переходов и частотами колебаний решетки (между коротковолновой и длинноволновой границами прозрачности). Для многих стёкол можно пренебречь далекими крыльями электронных линий, тогда минимум потерь будут определяться фононным поглощением и рэлеевским рассеянием: $\gamma_{\text{int}}(\lambda) \approx \gamma_f(\lambda) + \gamma_R(\lambda)$. В этом случае минимизация (1.3) даёт [18]:

$$\gamma_{\min} = A / \lambda_{\min}^4 \left(1 + 4\lambda_{\min} / C_1\right) \quad \text{и} \quad \lambda_{\min}^3 \exp(-C_1 / \lambda_{\min}) = 4A / C_0 C_1$$

Величина и положение минимума собственных потерь материала является ориентиром для технологии его получения, позволяет правильно выбрать спектральную область, где наиболее целесообразно его использование в качестве материала для волоконных применений.

1.1.2. Гомогенные и гетерогенные источники несобственных оптических потерь

Минимизация источников несобственных оптических потерь -центральная задача технологии получения материалов с высокой химической чистотой и степенью однородности, а следовательно, с высокой оптической прозрачностью. Спектры оптических потерь материала дают исходную информацию для поиска несобственных источников потерь. По механизму и степени влияния на спектр можно выделить два типа таких источников - гомогенные и гетерогенные, и, соответственно, две составляющие потерь

$$\gamma(\lambda) \approx \gamma_{\text{ext}}(\lambda) = \gamma_{\text{homo}}(\lambda) + \gamma_{\text{hetero}}(\lambda) \qquad (1.13)$$

где $\gamma_{\text{homo}}(\lambda)$ - коэффициент экстинкции на гомогенных примесях, описывающий вклад в потери растворенных или встроенных в сетку стекла или кристалла

примесей; $\gamma_{\text{hetero}}(\lambda)$ - коэффициент экстинкции на гетерогенных оптических неоднородностях в материале.

Гетерогенная составляющая $\gamma_{\text{hetero}}(\lambda)$ обусловлена рассеянием, а нередко и сопутствующим ему поглощением на примесных инородных включениях, рассеянием на пузырьках в стёклах или порах в поликристалле, рассеянием на фазовых включениях. Под фазовыми имеются в виду включения, образовавшиеся в результате кристаллизации или ликвации в стёклах, либо включения различной полиморфной модификации в поликристаллическом материале. В случае световодов к $\gamma_{\text{hetero}}(\lambda)$ могут добавиться потери, связанные с несовершенством технологии их изготовления. Это рассеяние на неоднородностях границы сердцевина - оболочка, возникающих вследствие различной вязкости и коэффициентов линейного термического расширения стекол разного состава, рассеяние на появляющихся вновь или растущих в процессе вытяжки световода фазовых включениях, т.н. геометрические потери, связанные с вариациями диаметра сердцевины, отклонениями её положения относительно оси световода и т.п.

Существенный интерес для идентификации источников оптических потерь представляет установление вкладов $\gamma_{\text{homo}}(\lambda)$ и $\gamma_{\text{hetero}}(\lambda)$ в спектр потерь исследуемого материала. Решение этой задачи определяет стратегию выбора оптимальных условий его синтеза и очистки. На сегодня наиболее исследовано влияние на оптические потери гомогенных примесей, менее исследованной остаётся гетерогенная составляющая потерь.

Гомогенные примеси. Селективные потери на поглощение. Вклад в оптические потери примесей, присутствующих в материале в гомогенной форме, определяется их природой и концентрацией. При низких концентрациях примесей гомогенная составляющая потерь может быть оценена как

$$\gamma_{\text{homo}}(\lambda) = \sum_i \varepsilon_i(\lambda) x_i , \qquad (1.14)$$

где $\varepsilon_i(\lambda)$ и x_i - коэффициент поглощения (экстинкции) и концентрация i-ой примеси. Коэффициенты экстинкции обычно относят к единичной массовой доле примеси, концентрацию выражают в массовых долях.

В спектре оптических потерь $\gamma_{\text{homo}}(\lambda)$ проявляется в виде селективных полос поглощения, что значительно облегчает спектрометрическую идентификацию гомогенных примесей как источников оптических потерь. Спектры пропускания массивных образцов дают информацию о примесях, присутствующих в материале в сравнительно высоких концентрациях. В спектрах оптических потерь световодов обнаруживаются и полосы поглощения примесей с низкими концентрациями.

Влияние гомогенных примесей на оптические потери в перспективных материалах волоконной и силовой оптики изучено достаточно подробно (например, обзоры [6-8]). Коэффициенты поглощения примесей $\varepsilon_i(\lambda)$ определяют экспериментально, находя корреляцию между наблюдаемыми потерями и содержанием примеси в материале. Знание величин $\varepsilon_i(\lambda)$ даёт возможность оценить предельные содержания (концентрации) примесей x_i^*, соответствующие уровню собственных потерь материала, следовательно, сформулировать требование к чистоте материала по гомогенным примесям для тех или иных его применений, а также требования к методам аналитического контроля этих примесей.

В настоящее время имеются высокочувствительные методики определения микропримесей, позволяющие контролировать присутствие большинства практически важных примесей на уровне предельных содержаний. Для определения примесного состава высокочистых материалов и исходных веществ используются лазерная масс-спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с концентрированием примесей, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, ИК-спектроскопия, газовая и жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия. Комплекс этих методов позволяет охарактеризовать примесный

состав твердых веществ с пределом обнаружения по некоторым примесям до 10^{-9} % , летучих исходных веществ - до 10^{-8} %.

Гетерофазные включения. Неселективные потери на рассеяние и поглощение. Влияние гетерофазных включений на оптические потери материала носит более сложный характер: спектральная зависимость и величина потерь определяются не только природой и концентрацией включений, как в случае гомогенных примесей, но и их размером и формой. Появление «дополнительных» параметров размера и формы приводит к многообразию спектров вносимых потерь для включений одинаковой природы и делает практически невозможной их спектрометрическую идентификацию. Отличительной особенностью потерь на гетерофазных включениях $\gamma_{\text{hetero}}(\lambda)$ является в подавляющем большинстве случаев их неселективный характер во всей области прозрачности материала.

Гетерофазные примесные включения стали объектом исследования в химии высокочистых веществ при получении высокочистых летучих веществ для волоконной оптики и микроэлектроники с содержанием лимитируемых примесей менее 10^{-7}мас.%. Особого внимания потребовала группа малорастворимых примесей и примесей, образующих малорастворимые продукты реакции с основным веществом. Для оптических материалов переход примеси из растворённой формы в форму включений является нежелательным фактором. Он сопровождается переходом селективных потерь на поглощение в неселективные, появление межфазной границы добавляет к поглощению потери на рассеяние, которые с ростом размеров включений становятся доминирующими.

К присутствию примесных включений весьма чувствительны не только оптические потери, но и лазерная прочность диэлектрических оптических сред. Так, лучевая прочность стекла As_2S_3 существенно зависит от присутствия в нём углеродных включений [52]. Пороговая энергия разрушения этого стекла при действии импульсного излучения YAG-Er-лазера возрастает на порядок при снижении концентрации включений от 10^6 до 10^4 см$^{-3}$. Включения являются потенциальными центрами гетерогенной нуклеации, инициирующими процессы кристаллизации и ликвации в стёклах.

Основными методами исследования гетерофазных включений в высокочистых оптических материалах являются оптическая микроскопия и лазерная ультрамикроскопия (ЛУМ). Имеющиеся к началу выполнения данной работы установки и методики ЛУМ подробно обсуждаются в обзорной части Главы 3.

1.2. Высокочистые материалы волоконной оптики

Помимо низких оптических потерь материалы для изготовления оптических волокон должны отвечать ряду требований. К числу основных относятся устойчивость к кристаллизации и ликвации, возможность изготовления из материала однородной нити с высокой механической прочностью и гибкостью, совместимость вязкости и коэффициентов линейного термического расширения стекол сердцевины и оболочки в широком интервале температур, возможность варьирования показателями преломления стёкол. Для материалов волоконной оптики ИК диапазона дополнительные требования - широкий спектральный диапазон прозрачности, устойчивость к действию влаги, нетоксичность стекол. Наиболее удовлетворяют этим требованиям оксидные (видимая и ближняя ИК область спектра), халькогенидные и галогенидные (средняя и дальняя ИК область) стекла.

1.2.1. Оптические волокна на основе кварцевого стекла

Первым кандидатом в материалы для оптических волокон видимого и ближнего ИК диапазона стало кварцевое стекло. Первые кварцевые световоды (60-е годы прошлого столетия) имели затухание более 1000 дБ/км, что являлось основным препятствием в практическом применение их для целей оптической связи. В 1966 году Чарльз Као и Чарльз Хокхэм опубликовали известную работу [53], в которой отмечалось, что высокий уровень затухания не является

фундаментальным свойством волоконных световодов на основе кварцевого стекла, а обусловлен наличием в нём примесей. Речь шла о сильно поглощающих в видимом и ближнем ИК диапазоне примесях металлов (железа, меди, никеля и др.). На рисунок 1.1. показаны спектральные коэффициенты экстинкции ионов некоторых переходных металлов, лимитирующих прозрачность кварцевых стёкол в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра [54].

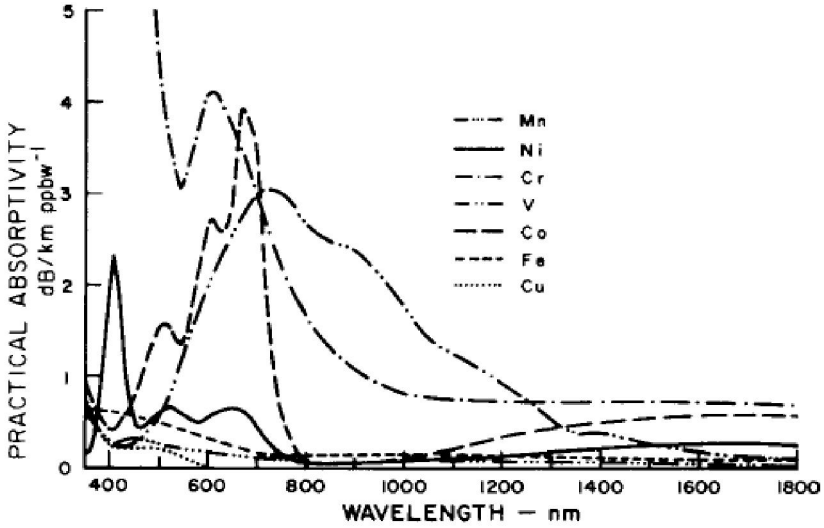


Рисунок 1.1. Спектральные коэффициенты экстинкции примесей переходных металлов в кварцевом стекле [45].

Было показано, что при очистке плавленого кварца можно достичь затухания менее 20 дБ/км, что уже достаточно для использования стекла в качестве оптической среды для передачи информации. Актуальной проблемой стала разработка технологии получения чистого диоксида кремния, решение которой и привело к появлению волоконно-оптической связи. Очистку материала световода от нежелательных (лимитируемых) примесей обеспечило использование метода химического осаждения из газовой фазы по реакциям окисления летучих галидов (хлориды кремния, германия, бора, оксихлорид фосфора и т.п.) кислородом. Особый интерес на этом этапе представляла оценка минимальных потерь, которые могут быть достигнуты в волокнах на основе кварцевого стекла. Параметры краев электронного и фононного поглощения в (1.3) определяли из УФ и ИК спектров пропускания особо чистых образцов

кварцевого стекла [28,26], КРР рассчитывался теоретически. Низкая деполяризация Δ_u рассеянного в этом стекле излучения [36] позволила пренебречь вкладом в собственное рассеяние флуктуаций анизотропии ($\gamma_R \approx \gamma_\rho$). Полученные оценки КРР кварцевого стекла составили от $A = 0.47$ дБ/км*мкм^4 [19] до $A = 0.7 - 0.75$ дБ/км*мкм^4 [28]. Последнее значение КРР довольно хорошо согласовывалось с экспериментальными данными по измерениям рассеяния в высокооднородных образцах кварцевого стекла [29] и стало общепринятым.

Из полученного спектра собственных потерь $\gamma_{\text{int}}(\lambda)$ (показан на рисунке 1.2.) следовало, что релеевское рассеяние является основным фактором, ограничивающим минимальные потери в волокнах на основе кварцевого стекла в ближней ИК области спектра, абсолютный минимум потерь составил величину ~ 0,15-0.2 дБ/км на длине волны 1,55 мкм.

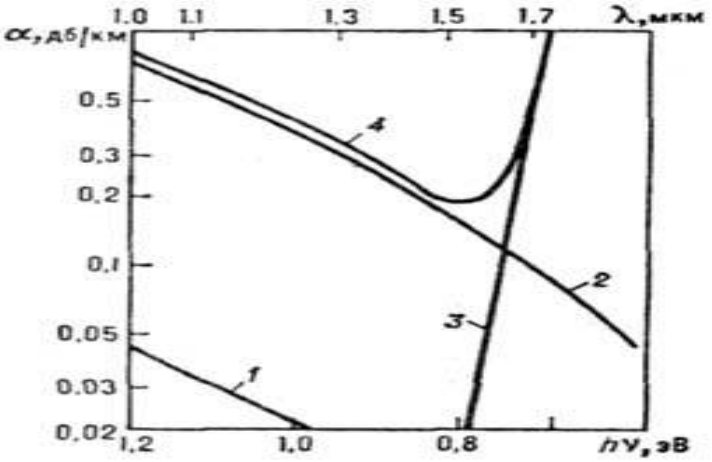


Рисунок 1.2. Спектральные зависимости фундаментальных оптических потерь в кварцевом стекле: УФ поглощения (1), релеевского рассеяния (2), ИК поглощения (3), суммарные (4).

Благодаря совершенствованию технологии в 1979 г. в световодах на основе кварцевого стекла впервые был достигнут уровень оптических потерь, близкий к собственному [30]. До сих пор кварцевые волокна имеют наименьшие оптические потери, на их использовании базируется центральное направление волоконной оптики - дальняя волоконно-оптическая связь. Основным материалом

сердцевины и оболочки является кварцевое стекло, легированное добавками GeO_2, P_2O_5, B_2O_3, фтор и др.

1.2.2. Материалы волоконной оптики ИК-диапазона

В 80-х годах были начаты активные поиски материалов с более низкими предельными оптическими потерями, чем кварцевое стекло. Особое внимание в этой связи привлекли материалы, прозрачные в ИК диапазоне спектра. Минимум фундаментальных потерь в кварцевых стёклах определяется точкой пересечения края фононного поглощения и кривой релеевского рассеяния, интенсивность которого падает с увеличением длины волны как $\sim\lambda^{-4}$ (рисунок 1.2). При переходе от кварцевого стекла к ИК материалам минимум смещается в длинноволновую область спектра, и его величина уменьшается, если:

1. релеевское рассеяние, как и в случае кварцевого стекла, является лимитирующим механизмом потерь в области высокой прозрачности этих материалов;
2. релеевские потери в них не слишком велики по сравнению с кварцевым стеклом, и длинноволновые границы прозрачности этих материалов лежат существенно дальше в ИК диапазоне, чем у кварцевого стекла.

В качестве наиболее перспективных ИК материалов волоконной оптики рассматривались галогенидные кристаллы, халькогенидные стекла и стекла на основе фторидов тяжелых металлов (фторцирконатные) [1-11]. Позднее в эту группу попали теллуритные стёкла [12-13]. Теоретические оценки [13-27] показали, что минимальные собственные оптические потери этих материалов в среднем ИК диапазоне (2-10 мкм) должны быть на 1-2 порядка величины ниже ($\sim10^{-2}$-10^{-3} дБ/км), чем в кварцевом стекле.

Разработка нового поколения материалов волоконной оптики для передачи излучения в среднем ИК диапазоне спектра первоначально связывалась с перспективой применения ИК световодов для дальней оптической связи. Позднее стало ясно, что даже если удастся достичь в них более низкий, чем в кварцевом

стекле, уровень потерь, по своим эксплуатационным свойствам и стоимости ИК световоды не смогут конкурировать с кварцевыми в линиях дальней волоконно-оптической связи. Вместе с тем стали очевидны перспективы использования этих материалов для передачи ИК излучения на короткие расстояния (~ 1 - 100 м), где предъявляются более низкие требования к оптическим потерям. Одними из таких материалов являются халькогенидные и теллуритные стёкла.

1.2.2.1. Халькогенидные стёкла

Халькогенидные стекла состоят из сульфидов, селенидов и теллуридов элементов главной подгруппы IV и V групп, их комбинаций друг с другом и галогенами. Традиционным способом получения объёмных образцов халькогенидных стёкол с низким содержанием оптически активных примесей (металлы, газообразующие примеси) является плавление шихты из высокочистых исходных компонент с последующим охлаждением расплава до стеклообразного состояния [6-9]. Методами очистки служат противоточная кристаллизация, вакуумная дистилляция, химико-дистилляционная очистка с добавлением геттеров - поглотителей примесей. Синтез и очистку исходных компонент и стёкол проводят в вакуумированной кварцевой аппаратуре. Температурные режимы плавления и скорости охлаждения специфичны для каждой стеклообразующей системы. Важен подбор составов стекла, наиболее устойчивых к кристаллизации, которую обычно оценивают по разнице между температурами начала кристаллизации T_x и стеклования T_g, определяемыми методами дифференциально-термического анализа (ДТА). Стеклообразующие халькогениды синтезируют при сравнительно низких температурах (700-900^{0}С), а стёкла имеют более низкие температуры стеклования (150-300^{0}С), чем кварцевые.

Стекла на основе сульфидов, селенидов и теллуридов мышьяка и германия - перспективные материалы для изготовления световодов для передачи излучения в диапазоне длин волн 1-12 мкм. Их достоинства – широкая область прозрачности,

возможность варьирования состава стекла для получения требуемых оптических характеристик, высокая химическая устойчивость, возможность получения волокон большой длины. Область пропускания стёкол систем As-Se, Ge-Se, As-Se-Te, As-Sb-Se, As-Sb-Se-Te, Ge-As-Se, Ge-Se-Te и Ge-As-Se-Te лежит в диапазоне ~ 2-12 мкм, стёкол систем As-S, As-S-Se, Ge-S, Ge-As-S, Ge-Ga-Sb-S- в диапазоне ~ 1-8 мкм. Эти материалы имеют более высокие показатели преломления, чем кварцевое стекло. Характеристики некоторых халькогенидных стёкол приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Оптические и термические характеристики халькогенидных стёкол.

Стекло	Диапазон прозрачности, мкм	$T_g, {}^0C$	$T_c - T_g, {}^0C$	n (λ, мкм)
As_2S_3	0.62-11.53	185	-	2.42 (3)
As_2Se_3	0.85-17.5	178	147	2.83 (3)
$As_{40}S_{30}Se_{30}$	0.75-12.5	180	-	2.61 (3)
$As_{40}Se_{40}Te_{20}$	1.23-18.52	140	-	2.9 (5)
$GeSe_4$	0.75-17	163	-	2.48 (1.55)
$Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$	0.65-11.0	315	>200	2.25 (1.55)
$Ge_{30}As_{10}Se_{30}Te_{30}$	1.2-17.0	260	225	2.8 (10.6)
$Ge_{21}Te_{76}Se_3$	2-20	160	123	-
$Ge_{15}Ga_{10}Te_{75}$	2-25	172	>113	3.415

Важной областью применения световодов из халькогенидных стекол является силовая волоконная оптика [55-58]: передача мощного лазерного излучения (CO- и CO2 – лазеров) для медицинских (лазерная хирургия), технологических (лазерная сварка и обработка материалов), военных и других применений. Востребованными применениями являются аналитическая спектроскопия удаленных объектов [58-61], создание бесконтактных температурных датчиков [62-64], систем дистанционной передачи ИК

изображений. Важное направление разработки высокочистых халькогенидных стёкол связано с использованием их в качестве матрицы для редкоземельных элементов (РЗЭ) с целью создания твердотельных источников ИК излучения, волоконно-оптических лазеров и усилителей излучения среднего ИК-диапазонов.

Теоретическая оценка собственных оптических потерь в стеклообразных халькогенидах мышьяка As_2S_3 и As_2Se_3 проведена в [17-19]. В [17] параметры, характеризующие спад поглощения со стороны коротковолнового и длинноволнового краев в область высокой прозрачности, находили из УФ и ИК спектров пропускания особо чистых стёкол As_2S_3 и As_2Se_3. Собственные потери на рассеяние рассчитывали с помощью (1.8), учитывая дисперсии показателей преломления As_2S_3 и As_2Se_3. Оценка минимальных оптических потерь в этих стёклах дала величины ~0.05 дБ/км в диапазоне длин волн 5-6 мкм [17]. В [18,19] расчёт собственного КРР привёл к величинам A = 47.0 и 104.0 дБ/км*мкм^4 для As_2S_3 и As_2Se_3, соответственно. Минимум потерь составил 0.08 дБ/км на длине волны 5 мкм для As_2S_3 и на 6.1 мкм для As_2Se_3. Спектр собственных потерь стеклообразного As_2S_3 в сравнении с кварцевым стеклом показан на рисунке 1.3., в таблице 1.2. указаны параметры его аппроксимации.

Таблица 1.2. Параметры краёв электронного, фононного поглощения и КРР трисульфида мышьяка [18,19] и теллуритного стекла $75TeO_2$-$20ZnO$-$5Na_2O$ (TZN) [13].

Стекло	Электронное поглощение		Фононное поглощение		Релеевское рассеяние
	B_0	B_1	C_0	C_1	A
As_2S_3	1.6×10^{-11}	23.0	9.0×10^{13}	185	47.0
$75TeO_2$-$20ZnO$-$5Na_2O$	6.47×10^{-6}	9.84	5.75×10^{15}	126.67	0.29

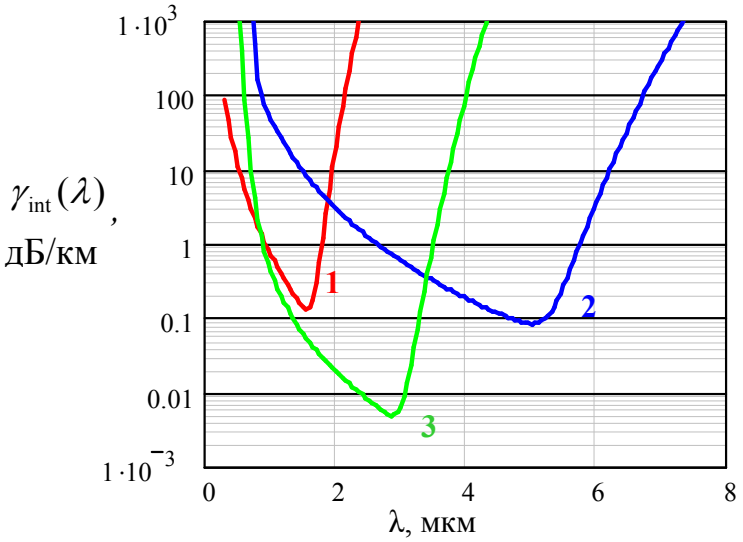


Рисунок 1.3. Спектры собственных потерь стёкол SiO_2 (1), As_2S_3 (2) и $75TeO_2$-$20ZnO$-$5Na_2O$ (3).

Более пессимистичный прогноз минимально достижимых потерь дан в работах [24,35], где полагалось, что слабое поглощение, а не релеевское рассеяние, лимитирует уровень фундаментальных потерь в халькогенидных стёклах. Так, с учётом «хвоста» слабого поглощения, минимум потерь для As_2S_3 оценивался как 20 дБ/км [35].

Научный и прикладной интерес к халькогенидным стёклам как к перспективным материалам волоконной оптики, оптоэлектроники, фотоники, возникший с начала 80-х годов, по-прежнему очень высок. В этой области работают исследовательские группы из США, Франции, Великобритании, Японии, ФРГ, России. За это время достигнуты существенные успехи в разработке методов получения высокочистых стекол и световодов на их основе и в изучении их свойств. Выработана общая схема метода получения халькогенидных стекол и вытяжки световодов. Лучшие результаты получены для стёкол на основе халькогенидов мышьяка. В Институте химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых РАН разработаны физико-химические основы и методики получения высокочистых стекол систем As-S, As-Se, As-S-Se, As-Se-Te, Ge-As-Se, Ge-Se-Te, Ge-Sb-S и волоконных световодов на их основе с малыми оптическими потерями [6-9, 65-71].

Основными причинами, ограничивающими оптическую прозрачность халькогенидных стёкол, считается: 1). Многофононное поглощение на связях As-Se, As-S, S-S; 2). Селективное поглощение на гомогенных примесях; 3). Экстинкция на примесных включениях; 4). Кристаллизация и ликвация стекла (рассеяние на фазовых включениях).

Влияние *гомогенных примесей* на оптические потери в стёклообразных халькогенидах мышьяка исследовалось в работах [72-81]. Элементный состав и химические формы примесей в стекле зависят от его макросостава, условий синтеза и очистки исходных компонент. Выделяются три основных источника примесей в халькогенидных стёклах: 1). примеси в исходных веществах для синтеза; 2). примеси поступающие из материала аппаратуры в процессе синтеза стекла и очистки исходных компонент; 3). примеси поступающие из окружающей атмосферы и остаточного газа вакуумных систем. Группы гомогенных примесей, обнаруженные в халькогенидных стёклах приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3. Группы примесей в халькогенидах мышьяка [6,7].

Группа примесей	Примесь в группе
Лёгкие элементы (газообразующие примеси)	водород, кислород, углерод, азот
Металлы	переходные и другие металлы, кремний
Аналоги элементам-макрокомпонентам	Фосфор, сурьма, сера, селен
Включенные в сетку стекла	водород, кислород, азот, галогены, OH-, SH-, SeH-, NH-, AsH-группы
Растворённые	CO_2, COS, H_2O, N_2

Основными лимитируемыми примесями являются водород, кислород, углерод и кремний, соединенные друг с другом и с макрокомпонентами стекла. Коэффициенты экстинкции некоторых примесей в халькогенидных стёклах приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4. Коэффициенты экстинкции гомогенных примесей в халькогенидных стёклах.

Примесные соединения или функциональные группы	Стекло	Максимум полосы поглощения, мкм	Коэффициент экстинкции, дБ/км/wt.ppb	Источник
H-S	As_2S_3	4.0	2.5 (ppm at)	[74]
H-Se	As_2Se_3	4.5	1.0 (ppm at)	[73]
CO_2	As_2S_3	4.33	0.14	[80]
COS	As_2S_3	4.95	1.27	[80]
CS_2	As_2S_3	6.68 6.62	7.37 5.2	[80] [81]
SO_2	As_2S_3	8.63	0.043	[7]
As_2O_3	Стеклообразный Se	12.6	17.4	[75]
Se-O	As_2Se_3	10.6	0.38	[7]
S	As_2Se_3	10.6	$5.2 \cdot 10^{-4}$ (ppm at)	[7]
S	$As_2Se_{1.5}Te_{1.5}$	14.5	0.032 (ppm at)	[7]

Разработка эффективных методов очистки исходных веществ и стёкол позволила существенно снизить содержание большинства оптически активных гомогенных примесей в халькогенидных стёклах. Содержание примесей в наиболее чистых образцах приведено в таблице 1.5.

Таблица 1.5. Содержание примесей в наиболее чистых образцах халькогенидных стёкол [7].

Примесь	Содержание примеси (ppm wt.) в стёклах				
	As_2S_3	$As_2S_{1.5}Se_{1.5}$	As_2Se_3	$As_{40}Se_{40}Te_{20}$	$Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$
водород	0.05	0.2	0.1	0.02	0.13
кислород	-	-	0.5	0.6	-
углерод	<0.2	<0.02	0.5	0.6	<5
кремний	0.1	<0.4	0.1	0.05	0.6
Al, Fe, Ni, Cr, Mg, Mn	10^{-3} - 0.1	<0.2-2	10^{-2} - 0.1	10^{-2} - 0.1	<0.1-1

Гетерофазные включения обнаруживаются в большем или меньшем количестве как в исходных веществах для синтеза халькогенидных стёкол, так и в самих стёклах [82-88]. Один из источников примесных включений в высокочистых халькогенидных стёклах - малорастворимые примеси в простых веществах (элементах), используемых для синтеза стекла. Углерод и его соединения относятся к таким примесям. Установлено, что он присутствует в стеклах как в гомогенной форме, так и виде примесных включений. Ряд соединений углерода (оксиды, сульфиды, оксисульфиды, селениды и оксиселениды) хорошо растворимы, в то время как элементарный углерод имеют низкую растворимость в расплаве халькогенидов мышьяка. Содержание примесных включений углерода в халькогенидном стекле определяется их содержанием в исходных веществах и эффективностью очистки. Их концентрацию удаётся значительно снизить при очистке простых веществ методом вакуумной дистилляции [89-91].

Кварцевое стекло - основной контейнерный материал в технологии высокочистых халькогенидных стёкол для волоконной оптики. С поступлением из стенок контейнера связывают присутствие в образцах включений диоксида кремния, малорастворимого в расплавах халькогенидных стёкол [7]. При высоких температурах халькогениды и некоторые примеси (CS_2, TeO_2) могут вступать в химические реакции с кварцевым стеклом, образуя слои новых компонентов на внутренней поверхности аппаратуры, которые в результате механического диспергирования и отрыва могут попадать в расплав. Возможно образование включений и из малорастворимых продуктов реакций, если концентрация последних превысит предел растворимости при охлаждении расплава. Загрязнение халькогенидных стёкол примесными включениями при контакте их расплавов с кварцевой аппаратурой изучено недостаточно. Отсутствует информация о влиянии температурно-временных условий синтеза и очистки халькогенидных стёкол на концентрацию и размеры включений, не оценен их вклад в оптические потери материала.

Несмотря на успехи технологии получения халькогенидных стёкол с низким содержанием гомогенных примесей, оптические потери в халькогенидных световодах, получаемых в различных исследовательских группах, остаются выше, чем в кварцевых, и значительно превосходят прогнозируемый уровень собственных потерь. Типичные потери составляют несколько тысяч дБ/км. Рекордно низкие среди халькогенидных световодов потери (12 дБ/км на 3 мкм) достигнуты в световодах из высокочистого As_2S_3 [7,8], спектр полных оптических потерь которых показан на рисунке 1.4. Интересно, что в диапазоне длин волн < 3.5 мкм потери в световоде заметно ниже, чем предполагаемый «хвост» слабого поглощения этого стекла [35] (пунктир на рисунке). Так что отнесение слабого поглощения к фундаментальным механизмам потерь, лимитирующим их абсолютный минимум в халькогенидных стёклах [24, 35], по-видимому, не оправдано, по крайней мере, в случае As_2S_3.

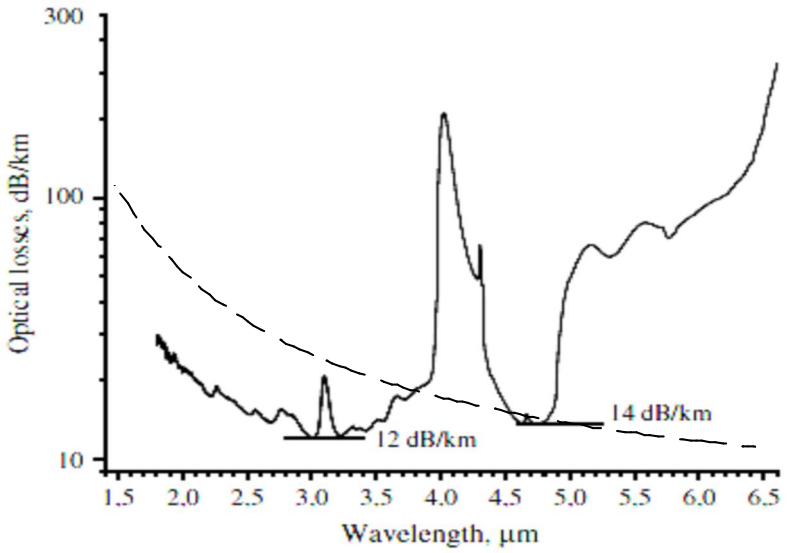


Рисунок. 1.4. Спектр полных оптических потерь многомодового световода на основе стекла $As_{40}S_{60}$ [7,8]. Пунктир – кривая слабого поглощения 5.9exp(4.4/λ) (дБ/км) [35].

1.2.2.2.Теллуритные стёкла

Диоксид теллура не является индивидуальным стеклообразователем, он переходит в стекло лишь при сверхскоростной закалке расплава в малых пробах. Сравнительно устойчивые к кристаллизации стекла образуются в двойных, тройных и более сложных оксидных системах при сочетании TeO_2 с рядом оксидов: ZnO, WO_3, TiO_2, P_2O_5, MoO_3, , Na_2O, MgO, $BaCl_2$, Tl_2O, BeO, BaO, PbO, B_2O_3, Al_2O_3, La_2O_3, GeO_2, SeO_2 и др. Температуры синтеза (650-850^{0}C) и температуры стеклования (300-400^{0}C) теллуритных стёкол заметно ниже, чем кварцевых.

Теллуритные стёкла являются привлекательными материалами для передачи и преобразования излучения ближнего и среднего ИК диапазона в оптоэлектронике, волоконной и нелинейной оптике [11-13]. Они имеют широкую полосу пропускания (0.4–5 мкм), высокие значения линейного (n = 1.98–2.2) и нелинейного (n_2 = (2.5–14.8)$\cdot 10^{-19}$ м^2/Вт) показателей преломления, обладают хорошей химической стойкостью, характеризуются высокой растворимостью в них ионов РЗЭ. На их основе возможно изготовление волоконных и планарных усилителей, лазеров, элементов преломляющей и преобразующей оптики.

<u>*Оценка собственных потерь в теллуритных стёклах.*</u> Интерес к стёклам на основе диоксида теллура как перспективным материалам для волоконной оптики ближнего ИК диапазона появился в 1990-е годы. Стартом их технологической разработки послужила публикация [13], где был дан довольно оптимистичный прогноз абсолютного минимума оптических потерь: $\gamma_{min} \sim 3.5\cdot 10^{-3}$ дБ/км на длине волны ~ 3 мкм, что на два порядка величины ниже, чем в кварцевом стекле. Эта величина до сих пор приводится в качестве ориентира практически во всех работах, посвящённых технологии теллуритных стёкол для волоконной оптики. Однако, несмотря на 20-ти летние усилия, рекордные оптические потери в этих световодах находятся на уровне десятков - сотен дБ/км [95-98], типичные – на уровне тысяч дБ/км [99-110], существенно ограничивая область их волоконных применений.

Оценка абсолютного минимума оптических потерь $\gamma_{\min}$ в [13] проводилась для стекла $75TeO_2$-$20ZnO$-$5Na_2O$. В качестве фундаментальных механизмов потерь рассматривались электронное, многофононное поглощение и рэлеевское рассеяние. Вопрос о вкладе слабого поглощения не обсуждался. Параметры краев поглощения находились из спектров пропускания объёмных образцов и плёнок теллуритного стекла. Оценивая собственные релеевские потери, авторы [13] ограничились учётом рассеяния на флуктуациях плотности, рассчитав КРР стеклообразного TeO_2 с помощью (1.7) и (1.8). Его величина составила $A = 0.29$ дБ/км*мкм^4, что заметно ниже КРР кварцевого стекла (0.75 дБ/км*мкм^4). В рамках модели замороженных флуктуаций последнее означает, что эффект снижения рассеяния за счёт уменьшения температуры стеклования при переходе от SiO_2 к TeO_2 превысил рост рассеяния за счёт увеличения показателя преломления. Полученная для диоксида теллура величина A экстраполировалась на многокомпонентное стекло $75TeO_2$-$20ZnO$-$5Na_2O$, что во многом обеспечило низкое значение $\gamma_{\min}$ (спектр собственных потерь этого стекла показан на рисунке 1.3).

В этой же работе впервые сообщалось об изготовлении теллуритного световода на основе стекла $75TeO_2$-$20ZnO$-$5Na_2O$ (TZN). Оптические потери в нём оказались довольно высоки ~ 900 дБ/км на длине волны 1.35 мкм, что связывалось с высоким содержанием примесей металлов и гидроксильных групп. Актуальной задачей стала разработка методов получения теллуритных стёкол с низкими оптическими потерями.

За рубежом в этой области работают исследовательские группы из Великобритании, Японии и США. Значительным успехом стало создание легированного эрбием волоконного усилителя и широкополосного волоконного рамановского усилителя на основе теллуритного стекла TZN [111-115]. Преимуществами этих устройств по сравнению с традиционными на основе кварцевого стекла являются более широкая полоса усиления и в десятки раз более высокая величина рамановского усиления. Для их создании использовались световоды из стекла $75TeO_2$-$20ZnO$-$5Na_2O$ с оптическими потерями ~ 20 дБ/км на

длине волны 1.56 мкм [95-96], что на сегодняшний день остаётся рекордным значением потерь среди теллуритных световодов. Такой результат достигнут благодаря замене коммерчески доступного TeO_2 на высокочистый оксид, полученный из Te чистоты 6N (99,9999%), а также снижению содержания OH-групп путём дегидратации исходных материалов для синтеза вакуумной дегазацией [95].

Центральным объектом исследований в большинстве зарубежных работ остаются теллуритные стёкла системы TeO_2-ZnO-Na_2O с различными добавками [101-110, 116-117]. Основные усилия направлены на снижение содержания OH – групп, полоса поглощения которых в этом стекле лежит в диапазоне длин волн 3-4 мкм [116]. Спектральные коэффициенты экстинкции примесей Ni^{2+}, Nd^{3+} и OH-групп в стекле состава 75TeO_2-20ZnO-5Na_2O определены в работах [116-117]. Показано, что введение в состав этого стекла галоген-содержащих компонент позволяет значительно снизить содержание гидроксильных групп. Получены бесструктурные волоконные световоды с содержанием гидроксильных групп 1 ppm wt. и потерями на уровне 10 дБ/м в диапазоне длин волн 3-4 мкм [117].

Ещё одним направлением исследований является оптимизация процесса вытяжки теллуритных световодов [105-110]. Высокие потери в одномодовых световодах на основе стёкол системы TeO_2-ZnO– Na_2O, допированных $KNbO_3$, связывают с появлением микрокристаллов на поверхности световода при вытяжке [105-110]. Проведение вытяжки в кислородной атмосфере и травление (шлифовка) поверхности заготовки позволяют минимизировать поверхностную кристаллизацию и до некоторой степени снизить оптические потери. Лучший результат 240-700 дБ/км получен для световодов на основе стекла 80TeO_2–10ZnO–10Na_2O [107-108].

В России разработка высокочистых теллуритных стёкол для волоконных применений ведётся с 2003 года исследовательскими группами ИХВВ им. Г. Г. Девятых РАН и ННГУ им. Н.И. Лобачевского. Разработаны физико-химические основы и методики получения высокочистых стекол систем TeO_2–WO_3, TeO_2–WO_3–La_2O_3, TeO_2–WO_3–La_2O_3–Bi_2O_3, TeO_2–ZnO, TeO_2–ZnO–Na_2O, TeO_2–ZnO–

$Na_2O–La_2O_3$, $TeO_2–ZnO–Na_2O–Bi_2O_3$ и др. и световодов на их основе. Основным способом получения высокочистых теллуритных стекол для волоконных применений является плавление шихты из высокочистых оксидов в тиглях из материалов, наиболее инертных к синтезируемому стеклу [97-100, 118-121]. В случае теллуритных стёкол это тигли из золота или платины. Синтез проводится в герметичной камере в потоке очищенного кислорода. Высокочистые исходные оксиды получают при дистилляционной очистке коммерчески доступных оксидов либо с использованием метода парофазного химического осаждения.

Примеси в исходных оксидах и синтезированных теллуритных стеклах исследовались в работах [97-99]. Установлено, что важным фактором, определяющим высокие оптические потери в теллуритных стёклах, является поглощение на примесях ионов 3d-переходных металлов (Fe, Cu, Ni, Co, Cr, V, Mn) в области 0.4-2 мкм, на РЗЭ в области 1-3.5 мкм и на ОН-группах, имеющих комплексную полосу поглощения с максимумом в диапазоне 3 мкм. Определены коэффициенты экстинкции примесей Ni^{2+} в стёкле $78TeO_2$-$22WO_3$, Co^{2+} и Cu^{2+} в $80TeO_2$-$20MoO_3$ [122-125] (таблица 1.6). Оценки показали, что для получения теллуритного стекла с потерями не более 100 дБ/км (в области ~ 2 мкм) суммарное содержание примесей переходных металлов и РЗЭ в стекле не должно превышать $2 \cdot 10^{-4}$ масс.% , а отдельных примесей < $(1\text{-}2) \cdot 10^{-5}$ масс.% [97].

Разработка способа получения высокочистого диоксида теллура методом вакуумной дистилляции позволила снизить содержание примесей металлов до уровня 10^{-5} - 10^{-7} масс. % [97]. На его основе синтезированы стекла систем TeO_2 – ZnO и TeO_2 – WO_3 с содержанием примесей переходных металлов на уровне 10^{-5}-10^{-6} масс.%. Проведение синтеза в потоке очищенного кислорода (содержание примесей углеводородов не выше 10^{-6} мол. % и водяных паров $\leq 10^{-5}$ мол. %) позволило получить образцы стёкол с рекордно низким содержанием ОН-групп: коэффициент экстинкции на уровне 0.003-0.005 $см^{-1}$ (1-2 дБ/м) на длине волны 3.3 мкм [97]. Примеси Pt и Au, появление которых связано с загрязняющим действием материала аппаратуры, присутствуют в теллуритном стекле в довольно высоких концентрациях (до 10^{-3}-10^{-2} масс.%). Лучшие результаты среди

вольфрамат-теллуритных световодов получены для световодов из высокочистых стёкол систем TeO_2–WO_3 и TeO_2–WO_3- La_2O_3, минимальные оптические потери в них составили 250 дБ/км (2 мкм) [97] и 60 дБ/км (1.65 мкм) [98,99], соответственно.

Таблица 1.6. Коэффициенты экстинкции гомогенных примесей в теллуритных стёклах.

Стекло	Примесь	Максимумы полос поглощения, мкм	Коэффициент экстинкции, дБ/км/ppb wt	Источник
$75TeO_2$-$20ZnO$-$5Na_2O$	OH	3.4	10	[116,117]
	Ni^{2+}	~0.4 ~0.8 ~1.3	2 0.5 0.5	[116,117]
$78TeO_2$-$22WO_3$	Ni^{2+}	0.4 ~0.8 ~1.3	4 0.8 0.8	[123]
$80TeO_2$-$20MoO_3$	Co^{2+}	0.6 1.38	5.5 0.8	[124]
$80TeO_2$-$20MoO_3$	Cu^{2+}	0.83	4.7	[125]
$65TeO_2$-$35ZnO$	Cu^{2+}	0.8	2.5	[125]

Систематические исследования гетерофазных включений в объёмных образцах теллуритных стёкол практически отсутствуют. Имеются единичные сообщения об обнаружении включений в стёклах системы TeO_2 – WO_3 [126-128]. В то же время в качестве возможной причины высоких оптических потерь в теллуритных световодах нередко упоминается загрязнение теллуритных стёкол включениями платины или золота.

Таким образом, содержание большинства лимитируемых растворённых примесей в теллуритных стёклах удалось снизить до величин сопоставимых с теми, что присутствуют в кварцевых стеклах. Тем не менее, оптические потери в теллуритных световодах остаются довольно высокими (даже вне диапазона поглощения ОН-групп). Рекордные значения оптических потерь превышают теоретическую оценку минимума потерь [13] на 3-4 порядка величины.

1.3. Роль химической чистоты и фазовой однородности в задаче минимизации оптических потерь в стёклах волоконной ИК оптики

В технологии получения высокочистых оптических материалов различают химическую чистоту материала по гомогенным примесям и по примесным включениям. Такое деление вполне оправдано, т.к. поведение этих форм примеси в процессах очистки, характер их влияния на оптические потери материала и требования к их предельному содержанию в значительной степени отличаются. Наличие примесных включений в материале одновременно характеризует его химическую чистоту и фазовую однородность. При исследовании оптической прозрачности примесные включения логично рассматривать, прежде всего, как один из источников фазовой неоднородности материала и гетерогенных потерь γ_{hetero}. В этом случае потери γ_{homo} определяются химической чистотой материала по гомогенным примесям.

В задаче минимизации оптических потерь роль химической чистоты и фазовой однородности может существенно отличатся для стёкол разных систем. На рисунке 1.5. схематично показано изменение спектра полных оптических потерь, отражающее вклад гомогенных и гетерогенных источников потерь, на различных этапах технологии получения материала (**1**→ **2** → **3**): $\gamma_{\text{homo}} >> \gamma_{\text{hetero}}$ (**1**), $\gamma_{\text{homo}} \sim \gamma_{\text{hetero}}$ или $\gamma_{\text{hom}o} << \gamma_{\text{hetero}}$ (**2**) и $\gamma_{\text{homo}} + \gamma_{\text{hetero}} << \gamma_{\text{int}}$ (**3**).

На начальном этапе разработки новых материалов волоконной оптики доминирующий вклад в оптические потери материала, как правило, дают гомогенные примеси (**1**). Основное внимание уделяют идентификации примесных полос поглощения и разработке эффективных методов очистки исходных компонент и стекла от примесей, ответственных за селективное поглощение в диапазоне прозрачности материала. На сегодня единственным материалом, где уже на этом этапе достигнут уровень собственных потерь (**1**→ **3**), является кварцевое стекло. Для стёкол волоконной ИК оптики (теллуритные, халькогенидные) даже при высокой степени химической чистоты этого сделать не

удаётся. По мере очистки от гомогенных примесей вид спектра меняется (**2**): явным становится некоторый пьедестальный уровень потерь, на котором находятся полосы примесного поглощения, в наиболее чистых образцах они могут отсутствовать. Наименьшие потери достигаются на участках спектра, свободных от примесных полос, их величину лимитируют неселективные (пьедестальные) потери. В настоящее время в наиболее чистых по гомогенным примесям образцах теллуритных и халькогенидных стёкол их уровень остаётся на несколько порядков величины выше прогнозируемого уровня собственных потерь этих материалов.

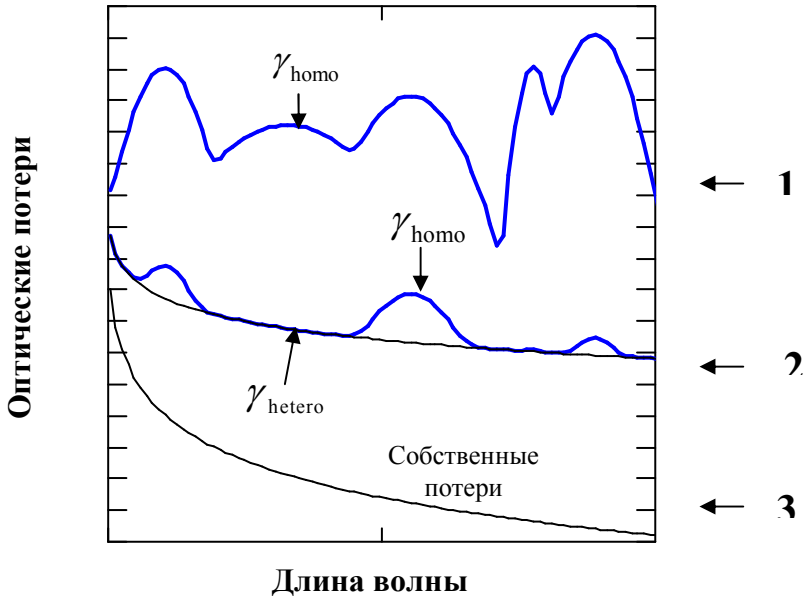


Рисунок 1.5. Изменение вида спектра полных оптических потерь материала по мере совершенствования технологии его получения.

Неселективные потери, в первую очередь, следует связать с неоднородностью (в предельном случае гетерогенностью) материала. Их минимально возможный уровень определяют потери на собственное рассеяние (**3**). Наиболее значимым источником несобственных потерь $\gamma_{hetero}(\lambda)$ являются примесные включения и пузырьки, показатели преломления которых значительно отличаются от показателя преломления материала. Поэтому даже в низких концентрациях они могут дать значительный вклад в $\gamma_{hetero}(\lambda)$. Второй источник -

фазовые включения, которые хотя и являются более слабыми рассеивающими центрами, но, как правило, присутствуют в материале в сравнительно высоких концентрациях.

Источником неселективных потерь, не связанным с гетерогенностью материала, могут стать гомогенные примеси, имеющие максимумы полос поглощения в области оптической непрозрачности материала. В этом случае определённый вклад в пьедестал потерь могут давать «хвосты» слабого поглощения, хотя для высокочистых материалов он вряд ли может быть значительным.

Таким образом, в отличие от кварцевого стекла для халькогенидных и теллуритных стёкол при достижении высокой степени чистоты по гомогенным примесям лимитирующим фактором дальнейшего снижения оптических потерь становится фазовая чистота материала и гетерогенная составляющая потерь $\gamma_{\text{hetero}}(\lambda)$. По сравнению с кварцевыми эти стёкла являются более сложными и менее изученными объектами не только как материалы волоконной оптики, но и традиционного оптического материаловедения. Основные отличия заключаются:

- в способах получения материала для волоконных применений, выбор которых довольно жёстко ограничен физико-химическими свойствами ИК стёкол;
- в большей склонности халькогенидных и теллуритных стёкол к фазовому разделению, т.е. в повышенной вероятности появления в них фазовых включений.

1.3.1. Особенности технологии получения высокочистых халькогенидных и теллуритных стёкол для ИК-оптики

Применение методов химического парофазного осаждения с использованием летучих прекурсоров позволило решить задачу получения кварцевых стёкол с низким содержанием примесей. Эти методы составляют основу современной технологии получения высокочистого кварцевого стекла для

изготовления оптических волокон. Предпринимаются попытки развить подобные методики и для халькогенидных [129-133] и теллуритных стёкол. Тонкие плёнки и аморфные слои халькогенидов получают методом химического парофазного осаждения с использованием гидридов и хлоридов р-элементов [129,130] . Затем осаждённые плёнки сплавляются в стекло. Использование гидридов приводит к высокому содержанию водорода (SH- и SeH-групп) в полученных халькогенидных стёклах. Известен способ получения высокочистых оксидов из газовой фазы применительно к синтезу теллуритных стекол [120,134].

Разработка методик осаждения из газовой фазы халькогенидных и теллуритных стёкол сталкивается с рядом технологических проблем: необходимость проведения синтеза в отсутствии следов кислорода и воздуха в случае халькогенидных стёкол и в избытке кислорода в случае теллуритных, сложность осаждения стеклообразных слоёв из-за того, что TeO_2 не является индивидуальным стеклообразователем, большая его летучесть по сравнению с SiO_2, большая склонность этих стёкол к кристаллизации и ликвации. Эти проблемы на сегодня не решены.

Основными методами получения высокочистых халькогенидных и теллуритных стёкол для волоконной оптики остаются сплавные методы синтеза стеклообразующего расплава в аппаратуре из другого материала (кварцевое стекло, платина, золото). Эти методы позволяют получать стёкла с рекордно низким содержанием примесей переходных металлов, OH-групп и газообразующих примесей. Осложняющим фактором является возможное загрязнение стекла материалом аппаратуры в процессах его синтеза и очистки исходных компонентов. Его результатом могут быть как гомогенные примеси, так и примесные включения диоксида кремния, платины, золота, а также трудно растворимых продуктов реакции стекла и материала аппаратуры.

1.3.2. Фазовое разделение в стёклах

Под фазовым разделением в стёклах подразумевают два процесса: 1). кристаллизация (фазовое разделение «жидкость – твёрдое») и 2). ликвация

(фазовое разделение «жидкость – жидкость» или аморфное фазовое разделение). Из-за высокой вязкости стеклообразующего расплава процессы фазового превращения не достигают полного завершения, в результате в материале присутствуют, как минимум, две фазы: кристаллическая и стеклообразная - при кристаллизации или две стеклообразные - при ликвации. Для стекол волоконной оптики фазовое разделение крайне нежелательное явление, приводящее к ухудшению прозрачности, механической прочности стекла, к нарушению технологических режимов вытяжки волокна.

Для многих халькогенидных и теллуритных систем имеются данные об областях стеклообразования [135-143]. Не все их участки подходят для синтеза стёкол волоконной оптики. Основным требованием при выборе составов стёкол, оптимальных для изготовления волокон, является их устойчивость к кристаллизации. Наряду с критической скоростью охлаждения расплава для оценки кристаллизационной устойчивости применяется ряд критериев [144-146], которые оценивают по характерным температурным точкам на ДТА/ДСК термограммах стекла. Наиболее простым и часто используемым критерием является разница температур начала кристаллизации T_x и температуры стеклования $K_{xg} = \left(T_x - T_g\right)$. Более сложный критерий Хруби [145] $K_H = \left(T_x - T_g\right) / \left(T_m - T_x\right)$ специально разработан для халькогенидных стёкол (где T_m - температура пика плавления). Чем выше значения этих параметров, тем менее склонно стекло к кристаллизации. В литературе широко представлены исследования кристаллизационной устойчивости и кинетики кристаллизации халькогенидных [142-148] и теллуритных [155-164] стёкол. Большинство из них ориентировано на традиционные области применения стёкол, где высокая степень химической чистоты не является критичной. Наличие высокочистых образцов позволяет внести коррективы в определяемые термические характеристики. Так, в [164] отмечается повышенная устойчивость к кристаллизации высокочистого вольфрамат–теллуритного стёкла: разность $\left(T_x - T_g\right)$ для него на ~50 К выше по

сравнению с литературными данными для стёкол аналогичного состава. Необходимым этапом является подтверждение стеклообразного состояния синтезируемого материала методом РФА.

Ликвация в стёклах, применяемых в волоконной оптике, менее исследована, чем кристаллизация. Иногда эти процессы взаимосвязаны. Так, ликвация может сопровождаться последующей кристаллизацией стекла на ликвационных включениях как центрах гетерогенной кристаллизации. Теоретическим основам и методам экспериментального исследования жидкого фазового разделения в стёклах посвящен ряд монографий [165-167] и обзорных работ [168-171]. Наиболее изучена ликвация в многокомпонентных кварцевых стёклах, что позволило исключить склонные к ликвации составы стёкол из списка материалов, пригодных для изготовления оптических волокон на основе кварцевого стекла. Ликвирующие составы бинарных щелочносиликатных стёкол стали модельными объектами для изучения механизмов жидкого фазового разделения. На рисунке 1.6. показан купол границ ликвации (расслаивания) стеклообразующей системы Na_2O-SiO_2, имеющей верхнюю критическую температуру несмешиваемости T_{cr}.

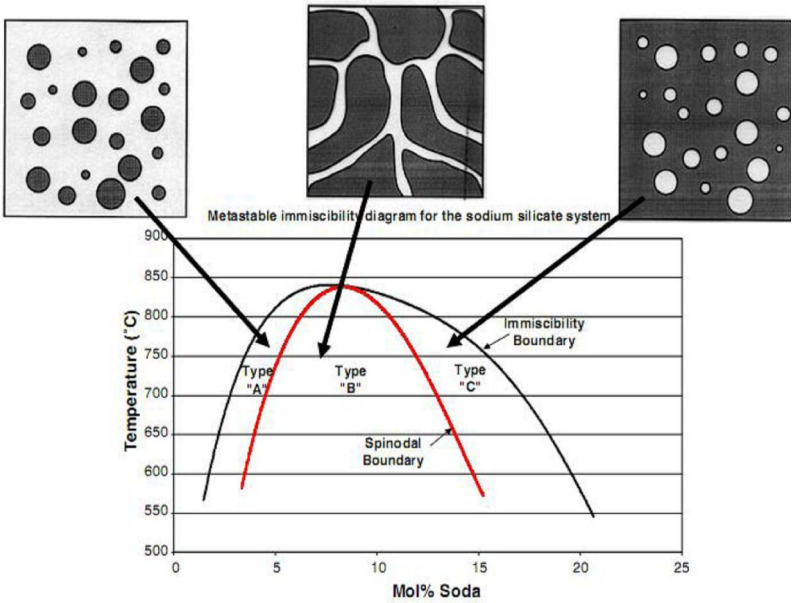
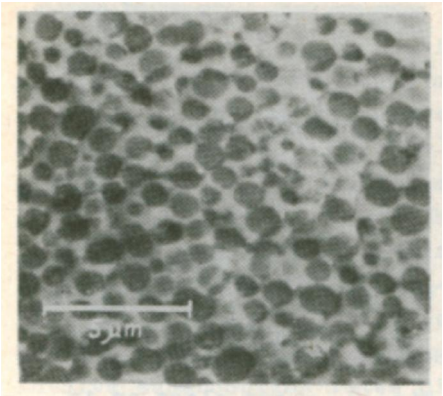


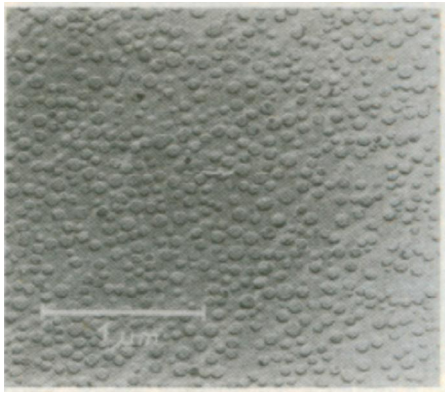
Рисунок 1.6. Схематическое изображение капельной и связной структур, возникающих в результате метастабильной ликвации стеклообразующей системы Na_2O-SiO_2.

Различают стабильную или надликвидусную ($T_{cr} > T_m$) и метастабильную или подликвидусную ($T_{cr} < T_m$) ликвацию (T_m- температура ликвидуса). Охлаждение стеклообразующей системы ниже T_{cr} приводит к образованию зародышей новой фазы – фазовых включений, состав которых отличается от исходного стекла. При спинодальном распаде фазовый переход проходит безбарьерно, в результате образуется связанная структура «стекло в стекле», при бинодальном - через барьер с образованием капельной структуры (рисунок 1.6).

Данные о ликвации в халькогенидных [136,172-178] и теллуритных [179-184] стёклах сравнительно малочисленны. В [168], отмечается, что эти стёкла относятся к системам, проявляющим заметную тенденцию к жидкостному фазовому разделению, приводятся примеры ЭМ фотографий ликвационных включений в них (рисунок 1.7., размеры и концентрации включений оценены по фото).



$d \sim 1 мкм$; $N \sim 10^{11} - 10^{12} см^{-3}$



$d \sim 0.1$мкм; $N \sim 10^{13} - 10^{14} см^{-3}$

Рисунок 1.7. ЭМ изображения фазового разделения в халькогенидном стекле Se-Ge-Pb (слева) и теллуритном стекле TeO_2 - B_2O_3 –K_2O (справа) [168].

Наиболее полный обзор работ по исследованию стабильной и метастабильной ликвации в халькогенидных стёклообразующих системах дан в монографии [136]. Микроликвация в высокочистых стеклах системы As-S-Se при изготовлении волоконных световодов методом двойного тигля наблюдалась в [178]. Протекание этого процесса приводило к росту оптических потерь по мере вытяжки волокна. Методом ЭМ исследовано фазовое разделение в двойных

стёклах на основе TeO_2 с добавками B_2O_3, GeO, Fe_2O_3, MnO, CoO, NiO и CdO, а также в тройной системе TeO_2-B_2O_3-M_2O_3 (M_2O_3 = Al_2O_3, Ga_2O_3, Sc_2O_3, La_2O_3, Bi_2O_3) [179-181]. Найдены составы теллуритных стёкол, для которых наблюдается ликвация и кристаллизация, а также оба эти процесса одновременно.

Основными инструментальными методами исследования ликвации в стёклах являются ЭМ, РМУ (малоугловое рентгеновское рассеяние) и методы светорассеяния. Известны работы, где наличие жидкого фазового разделения в стёклах детектируется с помощью акустических методов [например, 183-184] и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [например, 176-177].

Увеличение интенсивности рассеяния света служит одним из наиболее явных признаков протекания ликвации в стеклах. Закономерности рассеяния определяются глубиной протекания фазового разделения. При сравнительно невысоких концентрациях фазовых включений и их случайном расположении в стекле вклад многократного рассеяния мал, включения можно считать некогерентными рассеивающими центрами. Спектры потерь даются суперпозицией зависимостей вида λ^{-p}, где $p \leq 4$ в общем случае нецелое число, величина которого уменьшается с ростом размеров включений. Индикатрисы рассеяния меняются от симметричных релеевских (при $p = 4$) до сильно асимметричных с преимущественным рассеянием вперёд. С ростом концентрации включений в стекле начинает играть роль многократное рассеяние. Если результатом фазового разделения является упорядоченное расположение включений в матрице стекла, то существенной становится интерференция рассеянного света. Это приводит к аномальному характеру спектра потерь (λ^{-p}, где $4 < p < 8$) и вида индикатрисы (существенная асимметрия с преимущественным рассеянием назад). Такие особенности рассеяния наблюдаются, как правило, в сильно опалесцирующих стёклах и сопровождаются заметным падением их пропускания [165, 185, 186]. Единой теории, описывающей рассеяние в высококонцентрированных упорядоченных дисперсных системах, пока нет. Ведутся разработки моделей рассеяния света в конкретных ликвирующих системах с привлечением данных ЭМ [187, 188].

1.3.3. Собственная неоднородность и предельные оптические потери стеклообразных материалов (аналитический обзор)

Собственная неоднородность материала как источник принципиально неустранимых оптических потерь на рассеяние является одним из важнейших понятий в технологии материалов с предельно высокой оптической прозрачностью. Отнесение собственного рассеяния к фундаментальным механизмам оптических потерь подразумевает некую неизменность этой характеристики на всех последующих за синтезом этапах обработки материала, включая изготовление волокон. Для стекла как термодинамически неравновесной фазы такое представление далеко неочевидно. Известными примерами увеличения неоднородности стекла является рост интенсивности рассеяния при отжиге, обнаруженный уже в первых экспериментах по измерению собственного рассеяния в стёклах [36], увеличение КРР одномодовых многокомпонентных кварцевых световодов по сравнению с КРР объёмных образцов стекла и его зависимость от скорости и температуры вытяжки [189,190].

Новая волна интереса к исследованию фазового разделения в стёклах возникла в связи с использованием ликвирующих стёкол в технологии нанокомпозитов и с переходом технологии направленной кристаллизации на нанометровый уровень. Поиск новых объектов для создания наноматериалов на основе стёкол сопровождается активными исследованиями различных стёкол с помощью комплекса методов: РФА, РСА, РМУ, малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН), сканирующая и просвечивающая ЭМ (СЭМ, ПЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), сканирующая атомно-силовая и тунельная микроскопия (АСМ и СТМ) и др.

Результаты этих исследований показывают, что все стёкла в большей или меньшей степени обнаруживают неоднородность строения на нанометровом масштабе. Применительно к задачам волоконной оптики существование наноразмерных участков стекла с различной химической однородностью или степенью упорядоченности требует более подробного обсуждения представления

о собственной неоднородности стекла и о замороженных флуктуациях как единственном источнике фундаментальных потерь на рассеяние, которые лимитируют достижимый минимум потерь в стеклообразных материалах.

Все теоретические оценки минимума потерь в стёклах волоконной оптики [13-29] сделаны на основе модели гомофазных (т.е. совместимых с сохранением агрегатного состояния системы) флуктуациях [45,46]. Полагается, что собственная неоднородность стёкла обусловлена замораживанием таких флуктуаций в стеклообразующем расплаве. Эта модель является простой экстраполяцией теории рассеяния света на флуктуациях в равновесном жидком расплаве в область его переохлаждения (раздел 1.1.1.). Она не учитывает принципиального различия физико-химических процессов, происходящих при охлаждении жидкого расплава стекла вдали от точек фазового разделения (температуры плавления или расслоения) и при его охлаждении, осуществляемом по мере их прохождения. В результате она не содержит параметров, характеризующих различную склонность стёкол к фазовому разделению, и оперирует лишь фиктивной температурой замораживания гомофазных флуктуаций. Последние, строго говоря, полностью определяют неоднородность стеклообразующей системы лишь при температурах выше температуры плавления T_m, причём при условии, что в этой области температур она не подвержена ликвации.

С уменьшением температуры расплава интенсивность гомофазных флуктуаций снижается. Однако при приближении к точкам фазового разделения начинают проявляться флуктуации другого типа (гетерофазные флуктуации): в отдельных областях метастабильного расплава появляется новое расположение атомов, которое в отличие от гомофазных флуктуаций не случайно, а в большей или меньшей мере соответствует фазе с меньшей свободной энергией. Роль гетерофазных флуктуаций по мере внедрения расплава в метастабильную область возрастает.

При определении собственной неоднородности стекла как материала, полученного в результате незавершенного из-за кинетических ограничений

фазового разделения, принципиальным становится факт прохождения расплавом состояний переохлаждённой жидкости (или пересыщенного раствора), в которых гетерофазные флуктуации приводят к образованию и росту зародышей новой фазы (фазовых включений). В результате потери на рассеяние в стекле будет обусловлены не только замороженными в метастабильном расплаве флуктуациями, но и всеми фазовыми включениями, образовавшимися и растущими по мере его охлаждения и отверждения.

Граница между гетерофазными флуктуациями и зародышами новой фазы условна. В классической теории фазовых переходов первого рода [191-194] такие флуктуации изначально рассматриваются как зародыши новой фазы, имеющие межфазную границу. Их деление на подкритические и надкритические важно с точки зрения кинетики фазового превращения. В плане описания процессов светорассеяния в стекле принципиальной разницы между замороженными гетерофазными флуктуациями и включениями новой фазы нет, несмотря на то, что выраженность их межфазных границ и их показатели преломления могут несколько отличаться друг от друга и не обязательно совпадать с этими характеристикам для массивной фазы. Логичным в связи с этим представляется выделение «чисто» флуктуационных потерь на гомофазных флуктуациях (γ_{fluc}) как неоднородностях диффузного характера в стекле и фазовых потерь (γ_{ph}) на включениях в виде гетерофазных флуктуаций и зародышей новой фазы:

$$\gamma_{sca} = \gamma_{fluc} + \gamma_{ph} \qquad (1.15)$$

Потери γ_{fluc} зависят только от процессов релаксации флуктуаций вблизи температур T_f, в то время как γ_{ph} определяются кинетикой фазового разделения во всём интервале температур $T < T_m$, отвечающем неравновесному состоянию стеклообразующей системы.

Особенности кинетики кристаллизации в вязкой жидкости наглядно иллюстрируют показанные на рисунке 1.8 кривые Таммана [193] - зависимости

скоростей зародышеобразования и линейного роста зародышей от переохлаждения $\Delta T = T_m - T$ расплава.

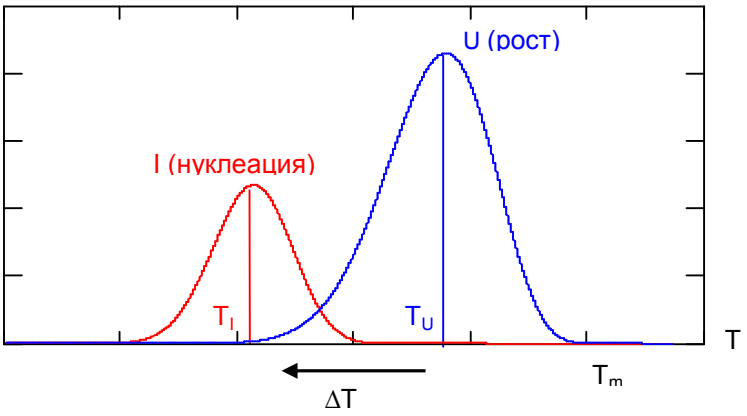


Рисунок 1.8. Зависимости линейной скорости роста кристаллов (U) и скорости образования центров кристаллизации (I) от степени переохлаждения.

Экстремальный вид кривых обусловлен, с одной стороны, уменьшением работы образования критических зародышей по мере внедрения в метастабильную область (рост ΔT), с другой - замедлением процессов переноса из-за увеличения вязкости расплава. Относительное расположение максимумов кривых ($T_I < T_U$) обусловлено более высокой работой образования трёхмерного зародыша в объёме стекла (нуклеация) по сравнению с двумерным (рост). В результате склонность стекла к фазовому разделению будет ниже при охлаждении из расплава (рост → нуклеация), чем при нагревании (нуклеация → рост). В связи с чем говорят о способности к стеклообразованию при охлаждении (синтез стекла) и об устойчивости к кристаллизации при нагревании.

Для стеклообразующих расплавов точки максимумов T_I и T_U заметно разнесены по оси температур. Температуры T_c, как правило, приходятся на купол скорости роста, температуры T_g - на купол нуклеации, не обязательно совпадая с их максимумами. Таким образом, именно в области температур T_g, где модель замороженных флуктуаций рассматривает только гомофазные флуктуации, высока вероятность образования способных к росту зародышей новой фазы.

Охлаждение многокомпонентного стёклообразующего расплава с верхней критической температурой расслоения T_{cr} может сопровождаться ликвацией. Закономерности кинетики метастабильной ($T_{cr} < T_m$) ликвации в вязком расплаве аналогичны рассмотренным выше [165]. Движущей силой фазового перехода является пересыщение, растущее по мере охлаждения расплава $\Delta T_{лик} = T_{лик} - T$. Скорость образования и роста ликвационных включений полностью определяет гетерогенность стекла в случае, когда этот механизм доминирует над кристаллизацией.

Фазовые потери γ_{ph} зависят от доли V и дисперсного состава новой фазы, образующейся в результате прохождения кривых нуклеации и роста при заданной скорости охлаждения расплава. Область перекрытия этих кривых наиболее неблагоприятна с точки зрения развития процесса фазового разделения. Чем меньше «расстояние» между максимумами кривых нуклеации и роста $T_U - T_I$ и больше их величины, тем более склонно стекло к фазовому разделению, больше величины V и фазовые потери γ_{ph}.

Представление о роли γ_{fluc} и γ_{ph} в рассеянии различных стёкол можно получить при сравнительном анализе их устойчивости к фазовому разделению. Широко применяемые на практике ДТА/ ДСК критерии кристаллизационной устойчивости могут оказаться малопригодными для этой цели. Во-первых, вполне объективную информацию они могут дать лишь для стёкол, принадлежащих к одной или близким стеклообразующим системам. Во-вторых, для ДТА/ ДСК исследования не всегда используются достаточно чистые образцы, свободные от посторонних центров гетерогенной кристаллизации, способных привести к снижению температуры начала кристаллизации T_x. Наконец, в ряде случаев чувствительности ДТА/ ДСК или доступного для них диапазона температур недостаточно для детектирования пиков кристаллизации (T_c) и плавления (T_m).

При сравнении кристаллизационной устойчивости разных стеклообразующих систем наиболее подходящим критерием представляется

отношение T_g / T_m (относительная температура стеклования [195-197]). Этот критерий включает два основных температурных параметра классической теории нуклеации в стёклах: температуру входа расплава в область переохлаждения (T_m) и температуру, при которой процессы перестройки в нём практически прекращаются (T_g). Известно, что для большинства стеклообразующих систем величина T_g / T_m близка к 2/3 (правило Кауцмана [195-197]). Чем больше отношение T_g / T_m, тем менее склонно стекло к кристаллизации. В ряде случаев величина T_g / T_m даёт информацию о механизме кристаллизации. Так, для оксидных стёкол установлено [198-200], что при $T_g / T_m < 0.58 - 0.60$ максимум кривой нуклеации T_I лежит выше T_g, поэтому более вероятна гомогенная кристаллизация в объёме расплава, при $T_g / T_m > 0.58 - 0.60$, наоборот, $T_I < T_g$ и доминирующим механизмом является поверхностная (гетерогенная) кристаллизация.

Вообще говоря, любые температурные критерии, в том числе и T_g / T_m, недостаточны для сравнительного анализа способности к стеклообразованию различных систем. Необходима информация о вязкости стеклообразующего расплава $\eta(T)$ в температурном интервале $T < T_m$, которая в значительной мере определяет скорость процессов фазового разделения. Ещё Тамманом было отмечено, что стеклообразующие системы, имеющие высокие вязкости при температуре плавления, менее склонны к кристаллизации [193]. С этой точки зрения кварцевое стекло является уникальным материалом: его расплав при температуре ликвидуса имеет самую высокую вязкость среди всех известных стёкол. В таблице 1.7 приведены величины T_g, T_g / T_m и $\eta(T_m)$ для кварцевого стекла и некоторых халькогенидных и теллуритных стёкол, включая стекла As_2S_3 и $75TeO_2$-$20ZnO$-$5Na_2O$, в световодах из которых достигнуты наименьшие среди халькогенидных и теллуритных систем оптические потери. Стеклообразный As_2S_3, кроме того, является одним из наиболее устойчивых к кристаллизации халькогенидных стёкол.

Если ограничиться случаями, когда $\gamma_{fluc} \approx \gamma_{\rho} \sim T_g$, то относительный вклад фазовых потерь γ_{ph} в (1.15) будет расти с уменьшением T_g, отношения T_g / T_m и вязкости расплава при температуре плавления $\eta(T_m)$. Как видно из таблицы 1.7, такая тенденция прослеживается при переходе от кварцевого стекла к халькогенидным и особенно теллуритным стёклам. В частности, эффект снижения потерь на флуктуациях плотности за счёт уменьшения температур стеклования могут компенсировать фазовые потери этих материалов.

Таблица 1.7. Температуры стеклования T_g, ликвидуса T_m, отношение T_g / T_m и величины вязкости $\eta(T_m)$ кварцевого стекла и некоторых халькогенидных и теллуритных стёкол.

Стеклообразующая система	T_g,K	T_m,K	T_g/ T_m	$\eta(T_m)$, П	Ссылки	Состояние расплава при вытяжке волокна
SiO_2	1500	1998	**0.75**	**~10^7-$10^{7.5}$**	[201,11]	*равновесное*
As_2S_3	448 444 460	589 572 589	**0.76** **0.78** **0.78**	**~10^5** **-** **$10^{6.5}$**	[202] [196] [11]	*равновесное/ переохлаждённое*
As_2Se_3	450	645	**0.70**	**~10^3**	[196,203]	*переохлаждённое*
Se (стекло)	300	494	**0.61**	**~$10^{1.3}$**	[201]	*переохлаждённое*
TeO_2 (стекло)	598	993	**0.60**	**-**	[204]	-
$80TeO_2$-$20MoO_3$	618	1013	**0.61**	**-**	[204]	-
$75TeO_2$–$20ZnO$–$5Na_2O$	572	843 [13]	**0.68**	**$10^{1.5}$**	[11,205]	*переохлаждённое*

Необходимо подчеркнуть, что проявление гетерогенности в большей или меньшей мере присуще для любого стекла как материала, полученного в

результате переохлаждения жидкого расплава. Поэтому фазовые потери γ_{ph} всегда в большей или меньшей степени будут определять оптические потери на рассеяние в стекле. Предельным случаем ($\gamma_{ph} >> \gamma_{fluc}$) являются наноматериалы на основе стёкол. Их применение в качестве оптических материалов предполагает целенаправленное управление размерами и концентрацией фазовых включений с целью минимизации γ_{ph}. Для традиционного оптического материаловедения появление фазовых потерь в процессе стеклообразования не существенно в отсутствие явного (например, регистрируемого РФА) фазового разделения. Для технологии стёкол волоконной оптики, работающей на уровне предельно низких оптических потерь, фазовые потери могут оказаться критичными даже при микросодержаниях включений новой фазы (Глава 2).

Принципиально важным для технологии этих стёкол может стать разное поведение фазовых включений и замороженных флуктуаций при дальнейшей переработке стёкла (отжиг, формование заготовок, вытяжка волокон). Маловероятно, что возвращение в температурный интервал $T_m > T > T_g$ существенным образом отразится на замораживании гомофазных флуктуаций. Очевидно, что оно может привести к возобновлению прерванного вследствие чисто кинетических ограничений фазового перехода - образованию новых включений и росту стабильной фазы на уже имеющихся в стекле.

Наиболее интересен для технологии стёкол волоконной оптики вопрос о сохранении уровня оптических потерь, достигнутом в объёмных стёклах, при их переходе к световодам. Наиболее подходящим для вытяжки оптических волокон считается диапазон вязкостей расплава 10^4 – 10^7 пуаз. Как следует из рисунка 1.9, взятого из обзора [11], соответствующие этому диапазону интервалы температур вытяжки для теллуритного, халькогенидного и фторцирконатного стёкол очень узки по сравнению с кварцевым стеклом. Это обстоятельство усложняет технологию вытяжки волокон из этих стёкол, что довольно подробно обсуждается авторами [11]. Но никак не обсуждается более принципиальное отличие ИК стёкол и кварцевого стекла. Его легко увидеть, если отметить на рисунке 1.9

температуры ликвидуса рассматриваемых стёкол или обратиться к величинам $\eta(T_m)$, приведённым в таблице 1.7.

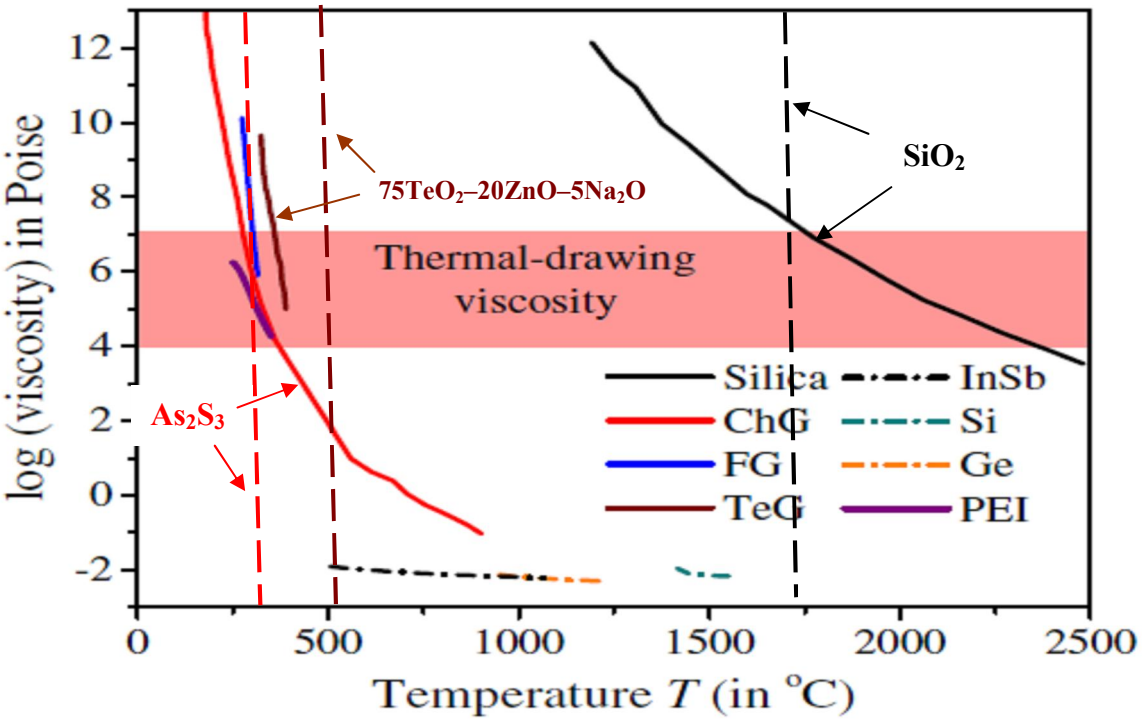


Рисунок 1.9. Зависимости вязкости кварцевого, халькогенидного (As_2S_3) и теллуритного ($75TeO_2$–$20ZnO$–$5Na_2O$) стекла от температуры [11]. Пунктиром отмечены температуры ликвидуса этих стёкол, определяющие области равновесного и переохлаждённого состояний их расплавов.

Видно, что по-прежнему кварцевое стекло находится в наиболее выгодном положении: интервал температур вытяжки лежит выше температуры плавления T_m. Т.е. высокие вязкости этого стекла позволяют проводить вытяжку волокон в области равновесного расплава, где любые кристаллические включения, если они имелись в стекле, будут расплавляться. С этой точки зрения условия вытяжки волокон из кварцевого стекла аналогичны условиям его синтеза, соответственно оптические потери на рассеяние в объёмных образцах стекла и световодах будут близки, что и подтверждает эксперимент. Несколько хуже обстоит дело с As_2S_3: диапазон требуемых для вытяжки волокон вязкостей соответствует температурам не только равновесного, но и переохлаждённого расплава. Вытяжка волокон из

теллуритных стёкол возможна только в области переохлаждённого расплава, где не исключена гетерогенная кристаллизация на фазовых включениях, образовавшихся при синтезе стекла. В результате потери на рассеяние в световодах могут стать заметно выше, чем в объёмных образцах этих стёкол.

Таким образом, сама физико-химическая природа большинства ИК стёкол волоконной оптики, по-видимому, не позволяет осуществить переход стекло-световод без роста оптических потерь на рассеяние. Наиболее благоприятны условия в отношении кристаллизации для As_2S_3, однако известна высокая чувствительность этого стекла к изменению стехиометрического состава, приводящему к аморфному фазовому разделению [136,177]. В случае теллуритных стёкол отрицательную роль в достижении низких оптических потерь на рассеяние может сыграть и их высокая по сравнению с кварцевым стеклом и стеклообразным As_2S_3 фрагильность [11,205]. Резкий рост вязкости при приближении к температурам стеклования способствует более быстрому замораживанию любых неоднородностей в расплавах этих стёкол, их повышенная хрупкость всегда требует дополнительной термической обработки.

Спектр фазовых потерь $\gamma_{ph}(\lambda)$ определяется дисперсным составом новой фазы. В зависимости от скорости охлаждения расплава и от соотношения между скоростями нуклеации и роста результатом фазового разделения могут быть включения любых размеров. Высокие скорости охлаждения и низкие скорости роста располагают к образованию включений релеевских, в т. ч. нанометровых размеров. В этом случае оба слагаемых $\gamma_{fluc}(\lambda)$ и $\gamma_{ph}(\lambda)$ в (1.15) спектрально не различимы. Эта ситуация уже упоминалась в связи с проблемой измерения собственного рассеяния в стёклах: однородность рассеяния по объёму образца и его релеевский характер являются необходимыми, но недостаточными признаками для отнесения измеряемого рассеяния к рассеянию на флуктуациях.

В данном случае, по-видимому, единственный способ дифференциации флуктуационных и фазовых потерь – это сопоставление результатов эксперимента с *максимальной* оценкой потерь на рассеяние, даваемой теорией замороженных гомофазных флуктуаций. Важным условием является проведение такой оценки в

полном объёме. Приводимые в литературе оценки γ_{fluc} в теллуритных стёклах [13] и стеклообразных As_2S_3 и As_2Se_3 [17-19] следует рассматривать как минимальные, т.к. в них учтён вклад в собственное рассеяние только флуктуаций плотности. В отличие от кварцевых стёкол правомерность пренебрежения рассеянием на флуктуациях анизотропии в этих стёклах не подтверждена экспериментально. Особенно это касается теллуритных стёкол, основной компонент которых TeO_2 является условным стеклообразователем и в кристаллическом состоянии обладает высокой оптической анизотропией. Не обоснована правомерность экстраполяции КРР для TeO_2 на многокомпонентные теллуритные стёкла при расчёте достижимого минимума потерь в [13].

Безусловно, речь должна идти о независимой от эксперимента априорной оценке потерь на флуктуациях. В этой связи отдельного обсуждения требует распространённый в спектроскопии РМБР полуэмпирический способ выделения вкладов в рассеяние стёкол флуктуаций различного типа [206-210]. Интерпретацию экспериментальных данных РМБР проводят в рамках модели замороженных флуктуаций, полагая, что они вносят основной вклад в рассеяние: $\gamma_{ph} << \gamma_{fluc}$ и $\gamma_{эксп} = \gamma_{fluc} = \gamma_{\rho} + \gamma_{c} + \gamma_{\Delta} = R_{LP}\alpha_{МБ} = (R_{LP}^{\rho} + R_{LP}^{c} + R_{LP}^{\Delta})\alpha_{МБ}$. Потери на релеевской компоненте $R_{LP}\alpha_{МБ}$ находят, измеряя отношение Ландау-Плачека R_{LP} и определяя потери на МБ компоненте $\alpha_{МБ}$ относительно эталона (кварцевое стекло). Потери на изобарических флуктуациях плотности $\gamma_{\rho} = R_{LP}^{\rho}\alpha_{МБ}$ рассчитывают с помощью (1.5). В случае кварцевых стёкол вкладом анизотропного рассеяния γ_{Δ} можно пренебречь [36]. В результате весь «избыток» потерь $\gamma_{эксп} - \gamma_{\rho}$ относят на флуктуации концентрации γ_{c}. Сборка полученных таким способом данных показана на рисунке 1.10. [207-210]. Видно, что нередко величины $\gamma_{эксп} - \gamma_{\rho}$ значительно превосходит γ_{ρ}, на основе чего делаются выводы о значительной роли флуктуаций концентрации в рассеянии многокомпонентных стёкол. Принципиальная невозможность при любых

измерениях рассеяния отличить релеевские фазовые включения и замороженные флуктуации требует осторожного отношения к таким выводам.

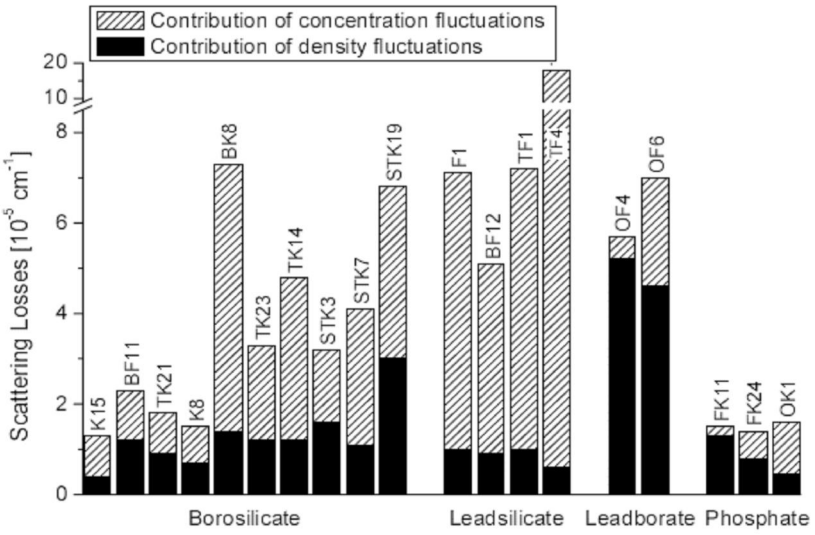


Рисунок 1.10. Вклады замороженных флуктуаций плотности и концентрации в релеевские потери на рассеяние (λ=546 нм) в ряде коммерческих стёкол российского производства (взято из [207-210]).

Следует отметить, что хотя разделение потерь на флуктуациях плотности γ_ρ и концентрации γ_c в [206-210] проводится в рамках модели замороженных флуктуаций, трактовка величины γ_c несколько отличается от принятой в этой модели. Под γ_c подразумеваются потери на флуктуациях концентрации группировок постоянного стехиометрии (ГПС) [211], которые предлагается считать «реальными» компонентами стекла [206-210].

Концентрационное рассеяние в стёклах в модели замороженных флуктуаций рассматривается с позиций термодинамической теории равновесных (гомофазных) флуктуаций концентрации в многокомпонентных растворах [36,45,46]. Понятие компонентов однозначно трактуется в термодинамическом смысле: как независимых составляющих раствора (индивидуальных химических веществ), которые необходимы и достаточны для его составления и допускают выделение из него в чистом виде. Согласно этому определению компонентами

оксидных стёкол считаются составляющие их простейшие оксиды, стеклообразные SiO_2, TeO_2 относятся к однокомпонентным стёклам, вклад в рассеяние которых могут давать только флуктуации плотности и анизотропии.

Концепция ГПС появилась на основе результатов обработки спектров КР ряда оксидных стёкол методами хемометрики [211]. Оказалось, что спектры КР концентрационной серии таких стёкол можно представить как сумму нескольких «принципиальных спектральных компонент», относящихся к устойчивым продуктам химического взаимодействия исходных оксидов, последние получили название ГПС. Так, в КР спектрах стёкол двухкомпонентной системы SiO_2- N_2O выделяются шесть ГПС. Авторы этой концепции рассматривают ГПС как наименьшие элементы структуры среднего порядка в оксидных стёклах [211]. Отмечается, что линейная зависимость концентрации ГПС от состава стекла может быть связана с присутствием в нём довольно крупных образований, включающих большое число структурных единиц ГПС. Стехиометрия ГПС всегда либо отвечает составам известных кристаллов, либо указывает на неизвестные соединения, существование которых позднее подтверждают другие методы структурного анализа.

Впервые интерпретация «избытка» релеевской компоненты в спектрах РМБР $R_{LP} - R_{LP}^{\rho} \sim \gamma_{эксп} - \gamma_{\rho}$ как рассеяния на флуктуациях концентрации ГПС предложена в [206]. Её обоснованием послужила корреляция между величиной $R_{LP} - R_{LP}^{\rho}$ и концентрацией ГПС различного типа в оксидных стёклах. Сами флуктуации концентрации ГПС рассматривались как гомофазные, т.е. как случайные неоднородности диффузного типа, не имеющие межфазных границ, определённого состава и замерзающие при некоторой фиктивной температуре [206].

Вообще говоря, рассмотрение структурной единицы ГПС как «реального» компонента стекла представляется неким способом перенесения принятого в термодинамике понятия компонента раствора на неравновесный расплав. Очевидно, что степень происходящих в расплаве структурных перестроек зависит

от температурно-временных условий синтеза стекла и его обработки и должна отражаться в спектрах КР, а значит, концентрации ГПС в стёкле одного и того же состава могут зависеть от его тепловой истории. Так, изменения спектров КР в стёклах систем Ge–Sb–S и As-S в зависимости от условий их получения наблюдались работах [176,177], ряд этих изменений идентифицировалось как фазовое разделение. В [212] отмечается, что спектры КР оксидных стёкол систем $PbO-GeO_2$ и $PbO-B_2O_3$, полученных закалкой с различных температур, зависят от скорости охлаждения расплава и даже от материала тигля, в котором проводится их синтез.

Проявление в спектрах КР структурных единиц ГПС со стехиометрией, совпадающей с составами новых фаз, указывает лишь на то, что перестройки в неравновесном расплаве идут в направлении фазового разделения. В явных случаях «избыток» потерь $\gamma_{эксп} - \gamma_{\rho}$ и его корреляция с содержанием ГПС легко объясняется появлением в стекле фазовых включений. При этом стехиометрия ГПС наряду со структурой замороженного расплава будет отражать структуры (составы) этих включений, а концентрации ГПС будут определяться их размерами и численной концентрацией. Одним из наглядных примеров является зависимость R_{LP} от состава стёкол SiO_2-Na_2O, показанная на рисунке 1.11, взятом из [206]. Область максимума R_{LP} и $R_{LP} - R_{LP}^{\rho}$ приходится на хорошо известные ликвирующие составы стёкол, в которых фазовые включения без труда детектирует ЭМ. В данном случае отнесение потерь к концентрационному рассеянию на гомофазных флуктуациях концентрации ГПС вносит явную путаницу.

Ещё одной причиной появления значительного «избытка» потерь на несмещённой компоненте спектров РМБР может стать недостаточная химическая чистота и однородность исследуемых стёкол. Описанный выше полуэмпирический способ применялся для оценки γ_c по спектрам РМБР стёкол систем Ge-As-S и Ge-Sb-S [213, 214]. Из данных этих работ следует, что огромная разница $\gamma_{эксп} - \gamma_{\rho}$ (в [213] она интерпретируется как концентрационное

рассеяние) обусловлена очень высоким уровнем потерь $\gamma_{эксп}$ в исследуемых стёклах. Так, для As_2S_3 измеренные потери составили 0.73 см$^{-1}$ =3.17·10^5 дБ/км на длине волны 0.6328 мкм, что в пересчёте на 2 мкм составляет ~2·10^3 дБ/км и на порядок превосходит полные оптические потери в световодах из высокочистого стекла As_2S_3 [7,8] (рисунок 1.4). Этот пример ещё раз указывает на недостаток интегральных методик измерения рассеяния (раздел 1.1.1), не предусматривающих предварительного или параллельного контроля микрооднородности образцов, используемых для регистрации собственного рассеяния.

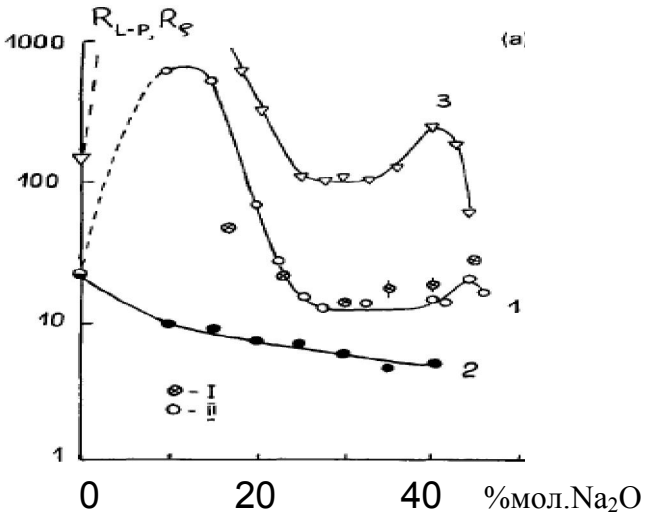


Рисунок 1.11. Зависимости отношения Ландау – Плачека R_{LP} (3), его составляющей R_{LP}^{ρ} (2) и их разности $R_{LP} - R_{LP}^{\rho}$ (1) от состава стёкол системы Na_2O-SiO_2.

Заканчивая данный параграф, по-видимому, нельзя не упомянуть результаты экспериментов по синтезу ИК стёкол и вытяжки волокон в условиях микрогравитации, которые в принципе подтверждают значительную роль фазовой неоднородности (фазовых потерь) в рассеянии этих стёкол. Получение стёкол и световодов с оптическими потерями намного ниже, чем в условиях Земли связывают с подавлением процессов кристаллизации и ликвации в стекле. Строгой теории, объясняющей механизм этого явления, до сих пор нет. Одну из

гипотез – т.н. «shear thinning» (сдвиговое «разжижение») иллюстрирует рисунок 1.12. [215]. Это замедление процессов фазового разделения за счёт роста вязкости расплава неньютоновской жидкости при уменьшении скорости сдвига (в рассматриваемом случае в результате подавления конвекционных токов в расплаве в условиях невесомости).

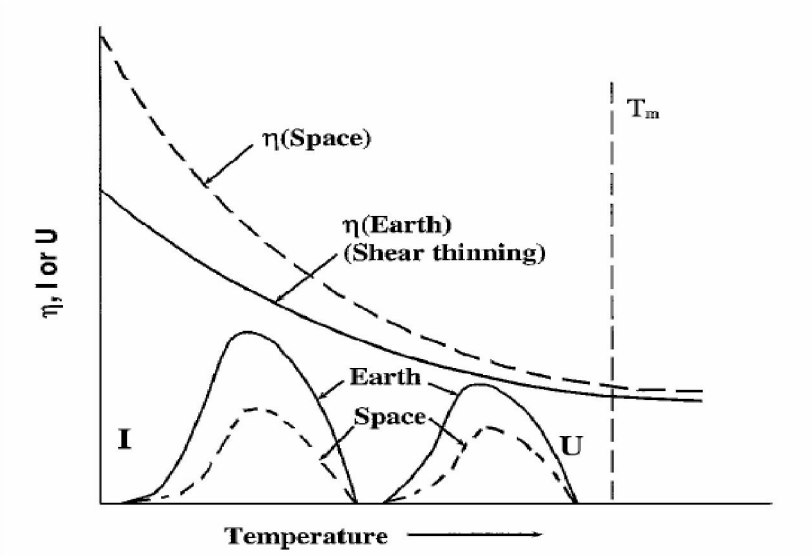


Рисунок 1.12. Вязкости стеклообразующих расплавов и кривые скорости зародышеобразования (I) роста зародышей (U) в земных условиях и в условиях микрогравитации (взято из [215]).

Эксперименты в условиях микрогравитации NASA и CSA (Канадское космическое агентство) начали ещё в конце 1990-х годов. Первыми и основными объектами исследования стали фторцирконатные стекла ZBLAN (ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF). Началу экспериментов предшествовал довольно большой поток открытых научных публикаций, чуть позже, он почти прекратился, возможно, из-за высокого коммерческого интереса к этим разработкам. Тем не менее, совсем недавно появился патент [216], где сообщается о возможности получения в условиях микрогравитации ИК световодов с рекордно низкими оптическими потерями, причём не только из стёкол ZBLAN. В частности, для халькогенидных стёкол указываются минимальные потери 0.1 -10 дБ/км на длине волны 2.7 мкм. Составы этих стёкол не приводятся, но обращает на себя внимание тот факт, что

заявленные потери в 0.1 дБ/км оказываются в несколько раз ниже собственных потерь на флуктуациях γ_{fluc} для As_2S_3 (рисунок 1.3). По-видимому, следует дождаться более конкретных данных об этих халькогенидных стёклах и световодах, а лучше - их реального появления на практике.

В заключение стоит коснуться вопроса о правомерности отнесения фазовых потерь γ_{ph} к собственным потерям на рассеяние. С одной стороны, эти потери выступают как технологически неустранимый фактор, поскольку возможность их минимизации ограничена уже на этапе синтеза, особенно для стёкол, склонных к фазовому разделению. С другой, - высока вероятность роста фазовых потерь вследствие необратимого увеличения гетерогенности стекла при его дальнейшей обработке. Если учесть, что теория замороженных гомофазных флуктуаций допускает изменение потерь γ_{fluc} через изменение фиктивной температуры (в зависимости от скорости охлаждения расплава), то отнесение фазовых потерь к собственным формально обосновано не в меньшей степени, чем флуктуационных. Тем не менее, в данной работе, во избежание путаницы, представляется целесообразным придерживаться традиционной терминологии, связывающей собственные потери в стекле только с рассеянием на замороженных гомофазных флуктуациях.

1.4. Высокочистые поликристаллические халькогениды цинка для силовой ИК-оптики

Волоконная оптика предъявляет экстремальные требования к прозрачности материала, к его примесной и фазовой чистоте. Достижение высокой прозрачности материала является актуальной задачей и для других областей оптики. Особенно это касается материалов лазерной техники, используемых для передачи и преобразования излучений высокой мощности. Одними из наиболее востребованных высокопрозрачных конструкционных материалов оптики ИК диапазона являются поликристаллические селенид и сульфид цинка [217].

Область пропускания ZnSe 0.4-16 мкм, ZnS - 0,6 - 20 мкм. Благодаря высоким механическим характеристикам, высокой химической и термической стойкости, эти материалы находят широкое применение для изготовления элементов оптических приборов и устройств в системах формирования изображения, обнаружения и радиометрии, в установках, использующих мощное лазерное излучение ИК диапазона для применений в металлообрабатывающей, машиностроительной, авиационной промышленности.

Поликристаллические халькогениды цинка могут быть получены различными способами [217,218]. Методы высокотемпературного прессования порошка, выращивания из расплава под давлением инертного газа и сублимации в высоком вакууме не позволяют получать однородный материал высокого оптического качества с необходимой стойкостью к воздействию лазерного излучения. Перспективным способом получения сульфида и селенида цинка с малыми оптическими потерями и высоким порогом лазерной прочности является метод химического газофазного осаждения по реакции паров цинка с селеноводородом и сероводородом (CVD). Поликристаллические ZnSe и ZnS, полученные этим методом, характеризуются низким содержанием примесей и высокой прозрачностью в ИК диапазоне. Однако в отличие от ZnSe-CVD образцы ZnS-CVD имеют низкое пропускание в видимой и ближней ИК области спектра, которое связывают с интенсивным рассеянием на остаточных структурных дефектах материала [218]. Непрозрачность ограничивает применения ZnS-CVD в качестве оптического материала. Для его просветления дополнительно прибегают к послеростовой обработке. Выдержка ZnS при высоких температурах и давлениях в газовой среде (HIP – high temperature isostatic pressure) приводит к существенному снижению оптических потерь [219].

Поры считаются одним из наиболее вероятных типов дефектов, определяющих оптические потери в поликристаллических материалах. Это основной тип рассеивающих дефектов в селениде цинка, что учитывается при разработке технологии получения ZnSe-CVD с максимально высоким пропусканием в диапазоне его прозрачности [220-222]. Основной задачей в

данном случае является оптимизация условий синтеза, обеспечивающих максимальную плотность материала. Что касается сульфида цинка, то не существует единого мнения о природе рассеивающих неоднородностей как в исходных CVD образцах, так и в образцах, прошедших HIP-обработку. Имеющаяся в литературе информация по этому вопросу довольно противоречива, её краткий аналитический обзор дан в пятой главе диссертации.

Актуальные направления исследований

Несмотря на достигнутые за последние десятилетия успехи в технологии перспективных материалов волоконной оптики ИК диапазона (халькогенидные, теллуритные стёкла), задача минимизации оптических потерь в них не решена. В отличие от кварцевого стекла высокая степень очистки от гомогенных примесей не привела к достижению предельной (максимальной) прозрачности этих материалов. Рекордные потери в халькогенидных и теллуритных световодах остаются на порядки величин выше предполагаемого уровня собственных потерь, типичные - в ряде случаев оказываются неприемлемыми для волоконных применений.

Лимитирующим фактором дальнейшего снижения оптических потерь в этих ИК материалах становится недостаточная степень их химической и фазовой однородности, обусловливающая высокий уровень неселективных оптических потерь. Основными потенциальными источниками этих потерь являются примесные и фазовые включения. Стёкла с низким содержанием гомогенных примесей получают методами синтеза стеклообразующего расплава в аппаратуре из другого материала, что не исключает попадания в расплав примесных включений этого материала или образования включений из малорастворимых продуктов реакции материала аппаратуры и расплава стекла при охлаждении последнего. Заметная склонность халькогенидных и теллуритных стёкол к фазовому разделению означает повышенную вероятность появления в них фазовых включений, что может не только увеличивать несобственные потери на рассеяние, но и принципиально ограничить предельную оптическую прозрачность этих материалов.

Особую актуальность приобретает задача поиска и идентификации гетерогенных источников неселективных оптических потерь в перспективных материалах волоконной и силовой оптики ИК диапазона - халькогенидных, теллуритных стёклах, халькогенидах цинка. Решение этой задачи определило основные направления исследований диссертационной работы. К началу её

выполнения систематические исследования гетерофазных включений как источников оптических потерь в высокочистых халькогенидных и теллуритных стёклах отсутствовали. Проблема достижения предельно низких оптических потерь в стёклах, склонных к фазовому разделению, не обсуждалась. Требовалось провести теоретическую оценку влияния включений на оптические потери рассматриваемых ИК материалов, разработать инструментальные методы, наиболее подходящие для их дисперсионного анализа, получить информацию о характеристиках включений и установить их вклад в оптические потери на различных технологических стадиях получения материала. Необходимо было идентифицировать источники рассеяния в наиболее чистых и высокооднородных образцах ИК стёкол с целью выяснения возможного влияния их фазовой неоднородности на оптические потери.

Глава 2. Влияние гетерофазных включений на оптические потери высокочистых ИК материалов (теоретический анализ)

Зависимость экстинкции на гетерофазных включениях от их размеров, концентрации, показателя преломления и формы значительно усложняет получение информации об этих источниках $\gamma_{\text{hetero}}(\lambda)$ из спектров оптических потерь материала. Даже в простейшем случае изотропных сферических включений одиной природы имеется многообразие спектральных зависимостей вносимых потерь: от селективного поглощения (малые поглощающие включения) и релеевских потерь на рассеяние до т.н. «серых» потерь, не зависящих от длины волны. Для многокомпонентных и полидисперсных систем спектрометрическая идентификация источников $\gamma_{\text{hetero}}(\lambda)$ и определение их характеристик становится невозможной (некорректная обратная задача светорассеяния).

Большое значение в этой связи приобретают имеющиеся возможности теоретического расчёта экстинкции на включениях и прогнозирование на их основе степени влияния включений на оптические потери материала. Речь идёт о моделировании оптических свойств дисперсной системы «материал – включения» на базе известных теорий светорассеяния. При невысоком содержании включений в высокочистом материале в его основу может быть положена теория однократного рассеяния Ми [223,224]. Она даёт строгое решение задачи рассеяния плоской электромагнитной волны на изотропной сферической частице с комплексным показателем преломления. Типичной особенностью рассеяния Ми является его резонансный характер - появление экстремумов в спектре рассеянного излучения, когда размер частицы становится соизмерим с длиной волны падающего излучения. Известны алгоритмы расчёта рассеяния на сферах в оболочках, телах вращения (эллипсоиды, цилиндры) и на частицах более сложной формы [225-230].

Впервые теоретический анализ влияния включений на оптические потери ИК материалов проведён в [231,232]. Из-за существовавших в то время

вычислительных трудностей авторы ограничивались рассмотрением предельных случаев теории Ми. В [231] рассчитывались сечения экстинкции металлических и диэлектрических включений в некоторых ИК материалах. В [232] - спектры оптических потерь на включениях различной природы в халькогенидном стекле As_2S_3. Предложенное в [232] выражение для $\gamma_{\text{hetero}}(\lambda)$ до сих пор используется для аппроксимации экспериментальных спектров потерь на включениях

$$\gamma_{\text{hetero}}(\lambda) = \frac{A}{\lambda^4} + \frac{B}{\lambda^2} + C \qquad (2.1)$$

где A, B, C - не зависящие от длины волны параметры.

Следует иметь в виду, что (2.1) представляет собой суперпозицию спектров рассеяния для трёх предельных случаев теории Ми (приближения Релея, Релея-Ганса и геометрической оптики) и довольно упрощённо описывает потери на рассеяние, не отражая все возможные спектральные зависимости. В общем случае оно не пригодно для описания экстинкции на поглощающих включениях.

С развитием вычислительной техники и разработкой надежных алгоритмов численные расчёты по теории Ми стали широко применяться для моделирования оптических свойств дисперсных систем [233-235]. Они признаны стандартами расчёта для методов дисперсионного анализа частиц по рассеянному свету. Немаловажно, что численные расчёты позволяют легко учесть дисперсии показателей преломления включений и материала, что особенно актуально в случае поглощающих включений. Практическая ценность таких расчётов состоит в нахождении характеристик рассеяния и поглощения для конкретной системы "включения - материал", которые могут быть использованы при разработке технологии получения данного материала и при выборе методов его дисперсионного анализа. Теоретический анализ позволяет решить следующие задачи:

1. При наличии экспериментальных данных о распределении по размерам, концентрациях и показателях преломления включений в исследуемом образце возможен расчёт их вклада в спектр оптических потерь материала во всей

области его прозрачности. Для оптического материала, представляющего собой в общем случае многокомпонентную полидисперсную систему, имеем

$$\gamma_{\text{hetero}}(\lambda) = \sum_k \frac{\pi}{4} N_k \int Q^k{}_{ext}(d, \lambda, n, n_{in}^k) d^2 f_k(d) dd \qquad (2.2)$$

N_k и $f_k(d)$ - численная концентрация (число включений в единице объёма) и функция распределения по размерам включений k-ого компонента; d – диаметр включений; $Q^k{}_{ext}(d, \lambda, n, n_{in}^k)$ - фактор эффективности экстинкции для включений k-ого компонента; n и n_{in}^k – показатели преломления материала и включений k-ого компонента.

2. В отсутствие информации о дисперсной системе возможна оценка границ влияния гетерофазных включений на оптические потери: установление объёмных долей и численных концентраций включений различной химической природы и размера, при которых их вклад в оптические потери будет ниже заданного уровня. Это может быть как уровень приемлемый для той или иной области применения оптического материала, так и уровень его собственных потерь. В последнем случае речь идёт об абсолютных границах чувствительности оптических потерь к присутствию в материале включений.
3. Определение характеристик гетерофазных включений по результатам измерения рассеянного ими излучения. Решение этой обратной задачи светорассеяния рассматривается в главах 3 и 4, посвящённых разработке методик определения размеров и показателей преломления включений в высокочистых оптических материалах.

Все численные расчёты в данной работе проводятся по выражениям теории Ми для изотропных включений сферической формы. В стёклах это могут быть пузырьки, примесные включения, образовавшиеся при распаде пересыщенного раствора, или фазовые включения в виде капелек стекла в стекле, появившиеся в результате ликвации. Расчёты для сферических включений качественно верно отражают основные оптические эффекты и для частиц изометрической формы [223].

2.1. Экстинкция на включениях

В зависимости от имеющейся информации о дисперсной системе или от интересующих процессов используются два способа описания экстинкции на включениях. Коэффициент экстинкции рассматривается либо как функция численной концентрации включений N либо как функция объёмной доли дисперсной фазы V [223]

$$\gamma_{\text{hetero}} = C_{ext} N \qquad (2.3\ \text{а})$$

$$\gamma_{\text{hetero}} = C_{extV} V \qquad (2.3\ \text{б})$$

где $C_{ext} = \pi d^2 Q_{ext}(d, \lambda, n, n_{in}) / 4$ - полное (интеграл по сфере) *сечение экстинкции* характеризует оптические потери на одном включении в единице объёма; $Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs}$; Q_{sca} и Q_{abs} - факторы эффективности рассеяния и поглощения, численно рассчитываемые по теории Ми; n и n_{in} – показатели преломления материала и включений; $C_{extV} = C_{ext} / v = 3Q_{ext}(d, \lambda, n, n_{in}) / 2d$ - сечение экстинкции, отнесённое к объёму включения $v = \pi d^3 / 6$ (объёмный коэффициент экстинкции) даёт потери на единицу объёмной доли дисперсной фазы $V = vN$. Способ (2.3 б) удобен при сравнении коэффициентов экстинкции на гомогенных примесях и включениях.

Как следует из (2.3), размерные зависимости коэффициента экстинкции в процессах, идущих при $N = const$ и $V = const$, отличаются ($\sim Q_{ext}(d) d^2$ и $\sim Q_{ext}(d) / d$) и, следовательно, несут разную информацию.

Оптические потери рассчитывались для включений различной природы в теллуритных, халькогенидных стёклах и поликристаллических халькогенидах цинка. В качестве типичных приведены результаты расчёта для стёкол систем TeO_2-WO_3, As-S, и поликристалла ZnS. Полученные оценки и выводы практически применимы для теллуритных, халькогенидных стекол других систем и других халькогенидов цинка. Границы окон прозрачности стекол на основе диоксида теллура в зависимости от их состава находятся в пределах от 0.3-0.4

мкм до 5-7 мкм, халькогенидных стёкол As-S - от 0.6 мкм до 7-8 мкм. Область пропускания сульфида цинка 0.4-16 мкм. Эти материалы имеют высокие показатели преломления в области прозрачности: 1.8-2.3 у теллуритных стекол [143], 2.3-2.6 у As_2S_3 [236] и 2.1-2.5 у ZnS [236].

В таблице 2.1 перечислены включения, присутствие которых в рассматриваемых классах ИК материалов наиболее вероятно. Их выбор проведён с учётом особенностей технологии получения материалов и с привлечением данных об их примесном составе. Возможность появления включений Pt в теллуритных и SiO_2 в халькогенидных стёклах связана со способом их получения - плавка в платиновом и кварцевом тигле. Примесь углерода обнаруживается в исходных веществах для синтеза халькогенидных стёкол и ограниченно растворима в их расплавах. Для CVD поликристаллов ZnS характерна кубическая структура сфалерита (β-ZnS), однако нельзя исключить присутствия в материале фазовых включений других политипных форм ZnS, в частности, гексагональной фазы вюртцита (α-ZnS).

Коэффициенты экстинкции рассчитывались в интервале размеров включений от 10 нм до 10 мкм. Выбор интервала связан с тем, что для включений размерами вплоть до 10 нм можно использовать данные о показателях преломления массивных образцов. Включения размерами > 10 мкм, как правило, не обнаруживаются в образцах высокочистых материалов.

На рисунках 2.1-2.5 приведены результаты расчёта оптических потерь на включениях в стеклах $80Te0_2$-$20W0_3$, As_2S_3 и сульфиде цинка. Спектры потерь рассчитывались в нескольких точках области прозрачности в диапазонах длин волн, указанных в таблице 2.1. При наличии данных учитывалась дисперсия показателей преломления материала и включений (ссылки даны в таблице 2.1). В отличие от β-ZnS данные для α-ZnS малочисленны и довольно противоречивы. Согласно [242,243] разность показателей преломления α-ZnS и β-ZnS в диапазоне длин волн <1.5 мкм может достигать Δn≈0.03, двулучепреломление α-ZnS составляет $\delta n = n_e - n_0$=0.022 и 0.024 на длинах волн 0.633 мкм [242] и 0.546 мкм [244], соответственно. Аппроксимации данных [245] для α-ZnS в диапазоне 0.36-

1.4 мкм, приведённые в [242], дают более низкие величины: 0.008<Δn< 0.015 и $\delta n(\lambda)\approx 0.004$. При расчётах учитывалась только дисперсия показателя преломления сфалерита β-ZnS, а для Δn бралось максимальное значение, так что $n_{in} = n + 0.03$.

Таблица 2.1. Характерные размеры включений d_1 и d_2, дающих спектры с максимальным и минимальным спадом потерь в окне прозрачности материала.

Материал (диапазон длин волн)	**Включения**	d_1, мкм ($\sim\lambda^{-p\pm0.2}$)	d_2, мкм «серые» потери ($\sim\lambda^{0\pm0.2}$)
$80TeO_2$-$20WO_3$ [237] (0.5-6 мкм)	Pt [236]	<0.04 ($\sim\lambda^{-2.8}$)*	>0.8
	пузырьки $n_{in} = 1$	<0.07 ($\sim\lambda^{-4}$)	>2.8
	парателлурит [238]	<0.12 ($\sim\lambda^{-4}$)	>20
As_2S_3 [239] (0.65-7.4 мкм)	C [240]	<0.05 ($\sim\lambda^{-0.75}$)*	>0.7
	SiO_2 [236]	<0.09 ($\sim\lambda^{-4}$)**	>2.4
	пузырьки $n_{in} = 1$	<0.08 ($\sim\lambda^{-4}$)	>2.5
	Фазовые $n_{in} = n + 0.1$	<0.11 ($\sim\lambda^{-4}$)	>25
β-ZnS [236] (0.5-10 мкм)	Zn [236, 241]	-	>1.1
	поры $n_p = 1$	<0.07 ($\sim\lambda^{-4}$)	>3.6
	α-ZnS $n_{in} = n + 0.03$ [242,243]	<0.1 ($\sim\lambda^{-4}$)	>85

*Аппроксимация спектра в целом без учёта его особенностей.
**При λ < 4 мкм.

Пузырьки и фазовые включения являются "чистыми" рассеивателями, включения платины и углерода наряду с рассеянием поглощают во всей области

прозрачности рассматриваемых материалов, включения диоксида кремния начинают заметно поглощать в среднем ИК диапазоне.

Степень влияния включений на оптические потери уменьшается в ряду поглощающие включения → рассеивающие → слабо рассеивающие («мягкие») с показателем преломления близким к показателю преломления материала (типично для фазовых включений). Соответственно, это ряд «платина → пузырьки → парателлурит» для теллуритного стекла, «углерод → диоксид кремния → пузырьки → фазовые включения» для халькогенидного, «цинк → поры → вюртцит» для сульфида цинка.

Спектры потерь существенно зависят от размеров включений и заметно отличаются для непоглощающих и поглощающих включений (рисунок 2.1.). Для ИК материалов как наиболее и наименее приемлемые интересны предельные спектральные зависимости, дающие максимальный и минимальный спад потерь с ростом длины волны в области пропускания материала $\lambda_1 \le \lambda \le \lambda_2$ (где λ_1 и λ_2 - коротковолновая и длинноволновая границы).

Предельные спектры на непоглощающих включениях (рисунок 2.1а) обусловлены рассеянием на сравнительно малых ($d << \lambda_1$) и крупных ($d >> \lambda_2$) включениях, приводящим, соответственно, к релеевским ($\sim \lambda^{-4}$ без учёта дисперсии показателей преломления) и «серым» ($\sim \lambda^0$) потерям во всём диапазоне прозрачности материала. Потери на релеевских включениях растут с увеличением их размеров как $C_{ext} \sim d^6$, на «серых» - как $C_{ext} \sim d^2$ (рисунок 2.2.). Разница вносимых потерь на релеевских и «серых» включениях очень велика. Так, на длине волны 1 мкм один пузырёк размерами 5 мкм даст такие же потери, как и ~ 10^{11} пузырьков размерами 0.01 мкм. Появление в ИК материалах даже ничтожной доли "серых" включений (вне зависимости от их природы) крайне нежелательно как в отношении спектра, так и величины вносимых потерь. В связи с чем особую важность приобретает детализация правого хвоста распределения включений по размерам, что нередко проблематично для методов анализа, имеющих нанометровые пределы обнаружения по размерам (ЭМ, СЗМ).

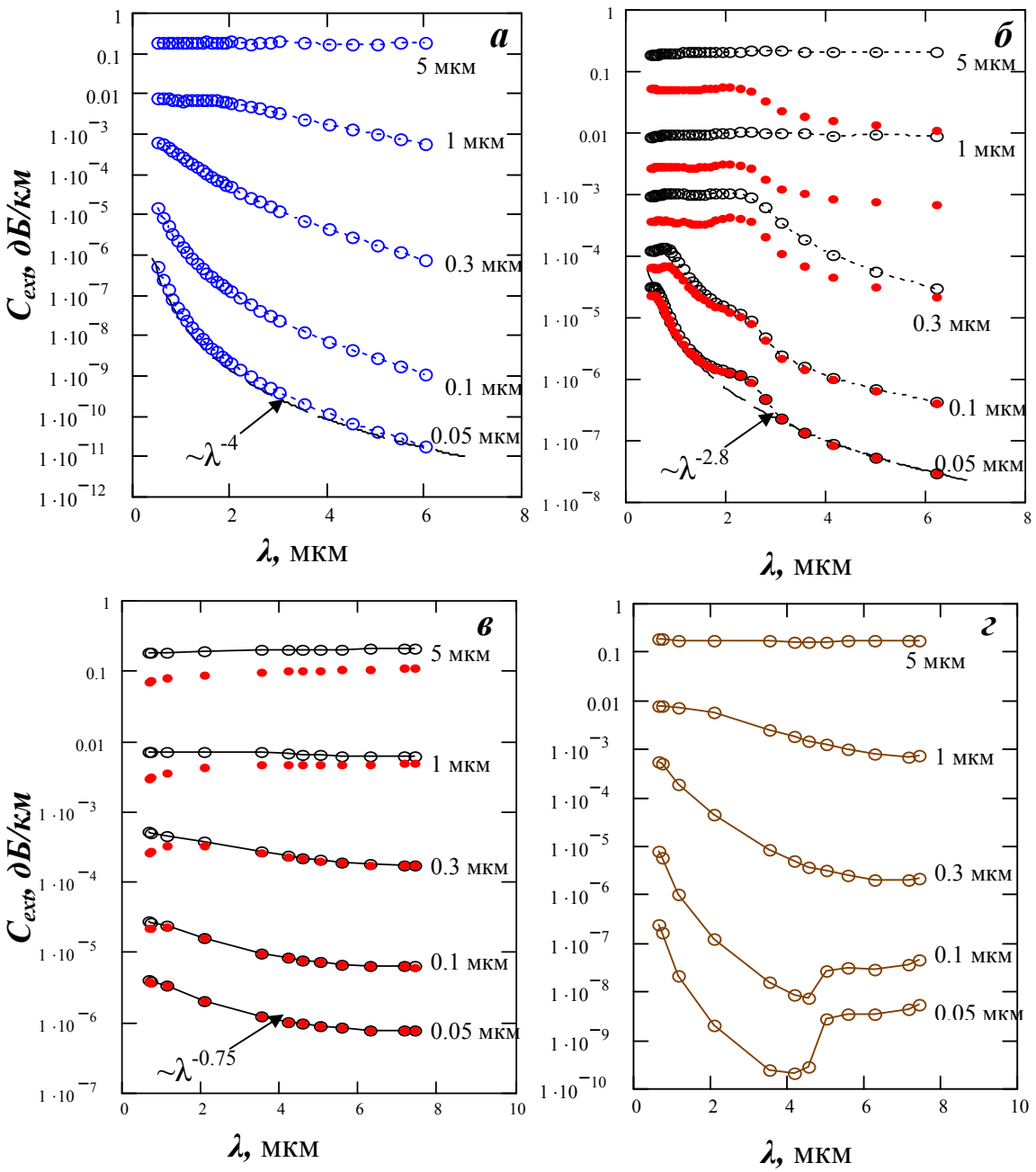


Рисунок 2.1. Спектры сечений экстинкции C_{ext} (λ) (оптические потери на одно включение в см $^{-3}$) для пузырьков (а), включений платины (б) в теллуритном стекле и включений углерода (в), диоксида кремния (г) в халькогенидном. Размеры включений указаны у кривых. Красные точки - потери на поглощение для включений углерода и платины.

Приведенные на рисунке 2.1 кривые рассчитаны для отдельных длин волн и передают лишь общий характер спектральных зависимостей. Если не принимать во внимание резонансных особенностей рассеяния (не всегда заметных на

графиках в логарифмическом масштабе), то спектры (или отдельные их участки) хорошо аппроксимируются степенными зависимостями λ^{-p} (где p в общем случае нецелое число). Для полидисперсной системы, как правило, эти особенности сглаживаются.

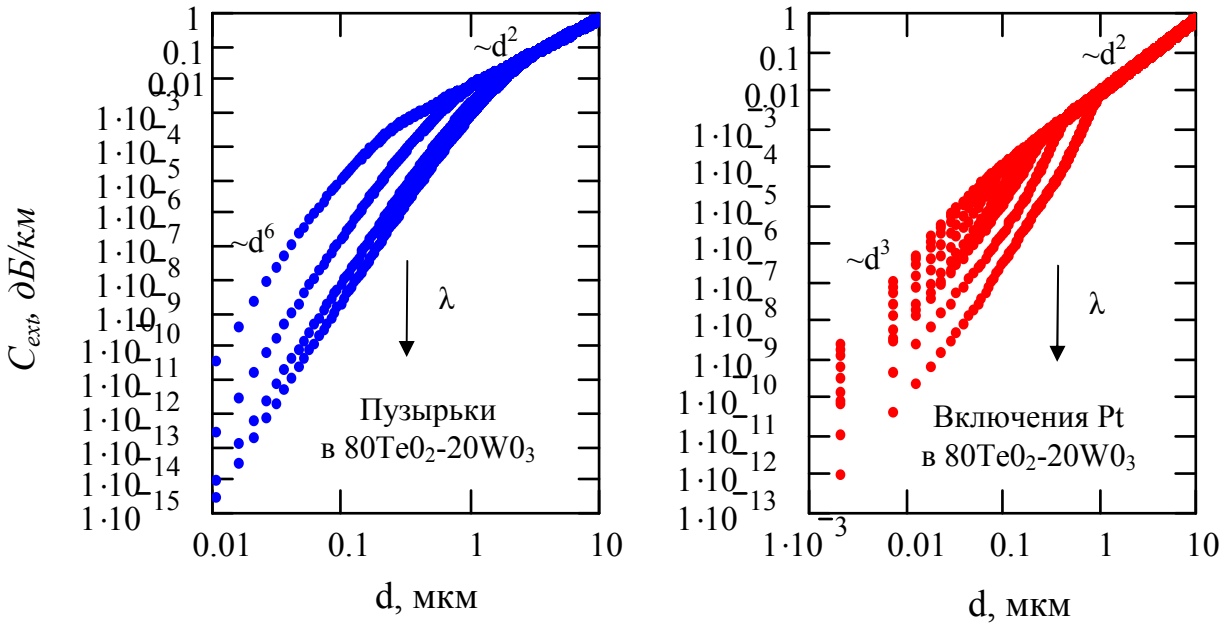


Рисунок 2.2. Зависимости сечений экстинкции от размеров пузырьков и включений Pt в стекле $80TeO_2$-$20WO_3$ при нескольких длинах волн в диапазоне прозрачности стёкла (направление роста длины волны показано стрелками)

Для поглощающих включений наряду с рассеянием значительную роль в формирование спектров потерь играет поглощение. Его вклад в полные потери растёт с уменьшением размеров включений и с увеличением длины волны и становится доминирующим для включений релеевских размеров $d << \lambda$ [223], полностью определяя их спектры потерь (рисунок 2.3.). Так, потери на поглощение на включениях углерода в As_2S_3 составляют не менее 90% от общих потерь для включений размерами $d < 0.06$ мкм при $\lambda = 0.65$ мкм, $d < 0.35$ мкм при $\lambda = 3.5$ мкм и $d < 0.65$ мкм при $\lambda = 7.4$ мкм (рисунок 2.3.).

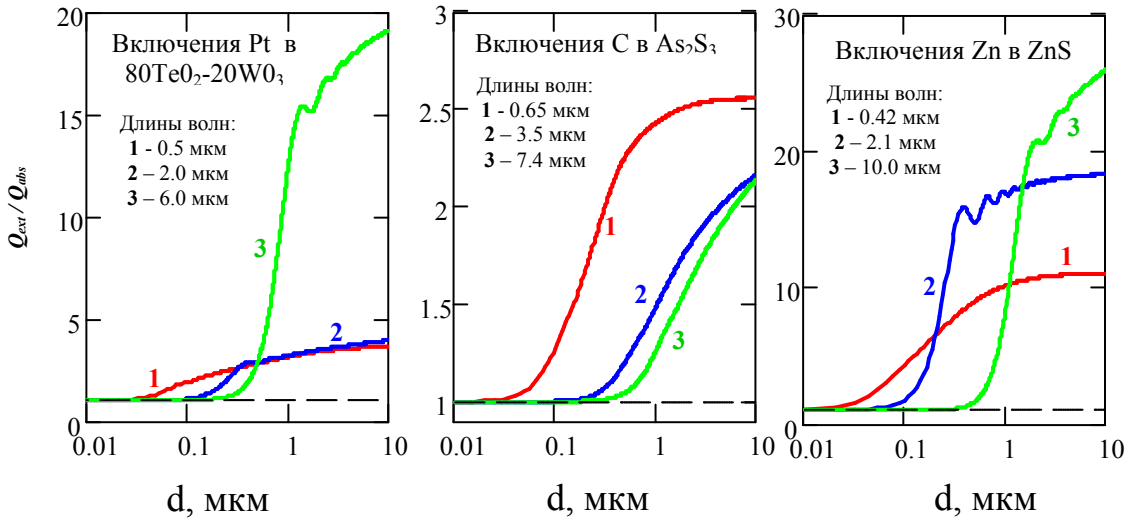


Рисунок 2.3. Отношения полных потерь к потерям на поглощение для поглощающих включений различных размеров при трёх длинах волн падающего излучения (указаны на рисунке).

Поглощение определяет предельный спектр с максимальным падением потерь в области прозрачности материала. Его вид в значительной степени зависит от дисперсии комплексного показателя преломления материала включений. Так, потери на включениях Pt размерами $d << \lambda_1$ в теллуритном стекле (рисунок 2.1б) в целом аппроксимируются зависимостью $\sim \lambda^{-2.8}$, имея особенность в области ~2-3 мкм. Крайне нежелательный пролонгированный по области прозрачности халькогенидного стекла предельный спектр дают включения углерода: $\gamma_{\text{hetero}} \sim \lambda^{-0.75}$ (рисунок 2.1в). Включения SiO_2 в этом стекле до длин волн ~ 4 мкм выступают как "чистые" рассеиватели, при λ > 4 мкм (область существенной непрозрачности диоксида кремния) становится заметным вклад в экстинкцию поглощения, что отчётливо проявляется в спектре потерь на малых включениях (рисунок 2.1 г). С увеличением размеров включений значимым механизмом потерь становится рассеяние, приводящее в итоге к «серому» спектру потерь для включений размерами $d >> \lambda_2$ (рисунок 2.1). Потери на поглощающих включениях релеевских и «серых» размеров растут как $C_{ext} \sim d^3$ и $C_{ext} \sim d^2$, соответственно (рисунок 2.2). Оценки размеров

включений, дающих предельные спектры с максимальным и минимальным спадом потерь в окне прозрачности рассматриваемых ИК материалов, приведены в таблице 2.1.

В отличие от монотонных зависимостей $C_{ext}(d)$ размерные зависимости объёмных коэффициентов экстинкции $C_{extV}(d)$ носят экстремальный характер (рисунок 2.4): для каждой длины волны существует характерный размер включений $d_*(\lambda)$, экстинкция на которых даёт максимальный вклад в оптические потери материала. Для поглощающих включений это может быть целый диапазон размеров. Появление максимума связано, с одной стороны, с ростом потерь с увеличением размеров включений, с другой - с уменьшением их концентрации (при $V = const$ как $N \sim d^{-3}$).

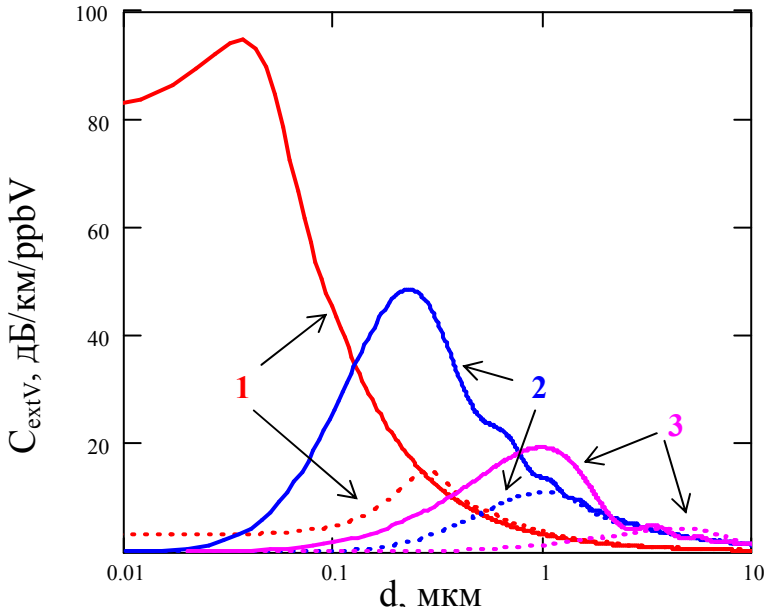


Рисунок 2.4. Зависимость объёмного сечения экстинкции (потери на 1 ppbv) от размера включений различной природы в стекле $80TeO_2$-$20WO_3$: 1 - Pt (значение уменьшено в 5 раз); 2 - пузырьки; 3 - кристаллы TeO_2. Сплошные линии - λ = 0,5 мкм; пунктир - λ = 2 мкм.

Рисунок 2.5. даёт представление о влиянии природы включений на характерный размер $d_*(\lambda)$ и о его зависимости от длины волны. Так, в видимом

диапазоне для поглощающих включений платины в теллуритном стекле величина d_* составляет десятки нанометров, для рассеивающих пузырьков d_*~0,3–0,5 мкм, для «мягкого» парателлурита d_* лежит в области микрометров.

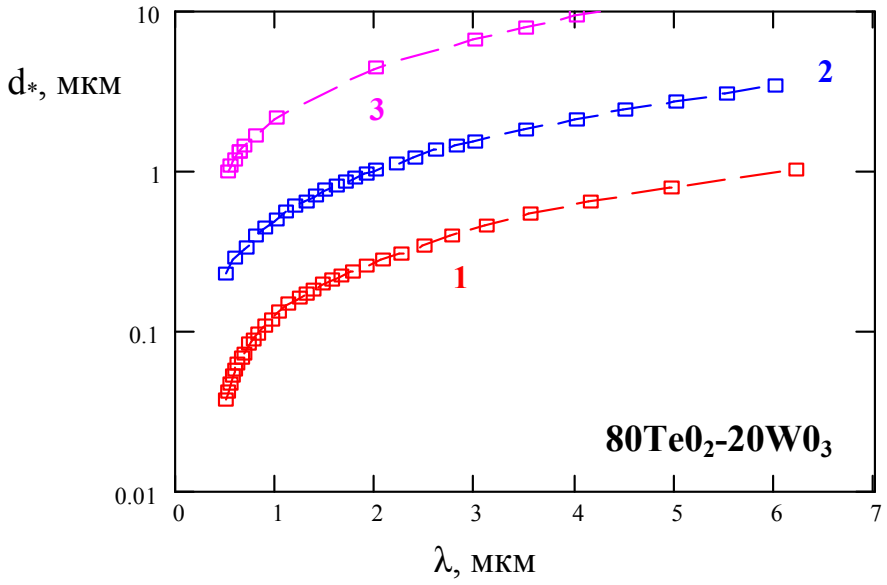


Рисунок 2.5. Зависимость критического размера d_* от длины волны. Стекло состава $80TeO_2$-$20WO_3$: 1 - включения платины; 2 - пузырьки; 3 - кристаллы парателлурита.

Из проведённых расчётов следуют некоторые общие выводы. Определённый интерес представляет возможность оценки оптического качества материала на основе ограниченных данных о дисперсной системе. Обычно минимум данных для высокочистого оптического материала - это его примесный состав (интегральное содержание отдельных примесей) и объёмное (массовое) содержание дисперсной фазы (пористость, степень кристалличности). Из (2.3б) следует, что в отличие от гомогенных примесей для включений однозначной связи между вносимыми оптическими потерями и этими характеристиками нет. Сравнение оптической прозрачности образцов без привлечения данных об их дисперсном составе в общем случае не корректно: при одной и той же пористости или степени кристалличности оптические потери в зависимости от размера включений могут отличаться на порядки (например, рисунок 2.4). Оценка

оптического качества образцов по их примесному составу (имеются в виду малорастворимые примеси, которые могут образовывать включения) также не обоснована, тем более, что часть примеси может находиться в гомогенной форме.

Синтез, дополнительная обработка материала и вытяжка волокна включают отдельные стадии, которые могут идти при $V = const$ или $N = const$. Проведённый анализ полезен в качестве общего ориентира при подборе температурно-временных условий проведения этих стадий с целью минимизации гетерогенных потерь.

Для процессов, идущих при $V = const$, наиболее критичным в отношении величины вносимых потерь на длине волны λ является образование включений размерами $\sim d_*(\lambda)$. Влияние непоглощающих включений на оптические потери на этой длине волны может быть снижено как при уменьшении, так и при увеличении их размеров относительно $d_*(\lambda)$ (рисунок 2.4). В частности, одинаковые потери могут давать включения релеевских ($d << d_*(\lambda)$) и «серых» ($d >> d_*(\lambda)$) размеров. Ясно, что в случае ИК материалов более предпочтительны условия синтеза, приводящие к релеевским включениям. В то же время, если технология этих материалов предполагает дополнительные стадии дегазации или дистилляционной очистки, то оптимальным становится рост включений до максимально возможных размеров. Минимизация гетерогенных потерь на поглощающих включениях Pt в $80Te0_2$-$20W0_3$ при $V = const$ возможна только при увеличении их размеров относительно $d_*(\lambda)$ (рисунок 2.4), тоже касается и включений C в As_2S_3.

Примерами процессов, идущих с ростом размеров включений при постоянной объёмной доле дисперсной фазы ($V = const$), являются коагуляция (слипание) и коалесценция (рост крупных за счёт мелких) примесных включений и пузырьков в расплаве стёкол, коалесценция пор в поликристаллическом материале при его высокотемпературной обработке. Уменьшение размеров возможно при диспергировании (в пределе растворении) включений.

На стадиях, идущих при $N = const$ (начальные стадии распада пересыщенного раствора, кристаллизации и метастабильной ликвации, отжиг стекла) потери растут с ростом размеров включений. В данном случае наиболее критично присутствие включений, дающих потери, близкие к «серым» во всей области прозрачности ИК материала.

Представление о величине потерь на включениях в сравнении с потерями на гомогенных примесях дают объёмные коэффициенты экстинкции C_{extV}, при пересчёте на весовые доли дисперсной фазы (C_{extWt}) они полностью аналогичны коэффициентам экстинкции гомогенных примесей ε. Величины ε примесных ионов металлов в кварцевых и теллуритных стёклах приведены на рисунке 1.1. и в таблице 1.6. Коэффициенты экстинкции углеродсодержащих примесей (CO_2, COS, CS_2) в стекле As_2S_3 даны в таблице 1.4. Результаты расчёта C_{extWt} на включениях Pt, Zn и углерода (плотности $\rho_{Pt} = 21.1$, $\rho_{Zn} = 7.13$, $\rho_C = 2.25$ г/см^3) размерами $d_*(\lambda)$ в рассматриваемых ИК материалах ($\rho_{TeO2-WO3} = 6.0$, $\rho_{ZnS} = 4.09$, $\rho_{As2S3} = 3.43$ г/см^3) на нескольких длинах волн приведены в таблице 2.2.

Видно, что вклад в потери примесей в гетерогенной форме может быть существенно выше, чем в гомогенной при одинаковом их содержании. Так, максимальные потери в видимой и ближней ИК области спектра на примесных ионах металлов в кварцевых и теллуритных стёклах не превышают 5-6 дБ/км/ppb wt. Присутствие металлов Pt и Zn в виде включений приводит к уровню потерь в этой области спектра на порядки выше: ~10^2-10^3 дБ/км/ppb wt. Потери на включениях углерода размерами $d_*(\lambda)$ в диапазоне длин волн 4-6 мкм также заметно превосходят потери на углеродсодержащих примесях CO_2, COS. Хотя в случае CS_2 они сравнимы по величине, но их медленный спад с увеличением длины волны "закрывает" не только этот диапазон спектра, но и все длины волн окна прозрачности халькогенидного стекла.

Таблица 2.2. Коэффициенты экстинкции на поглощающих включениях в теллуритных и халькогенидных стёклах.

Включения/ материал	**Pt/TeO2-WO3**		**Zn/ZnS**		**C/As2S3**	
Длина волны, мкм	C_{extWt}, дБ/км/ppb wt	d_*, мкм	C_{extWt}, дБ/км/ppb wt	d_*, мкм	C_{extWt}, дБ/км/ppb wt	d_*, мкм
0.5	**1700**	0.04	**2800**	0.01	**-**	-
0.65	**1140**	0.07	**429**	0.07	**43.7**	0.01
0.8	**841**	0.09	**389**	0.08	**38.9**	0.01
1	**617**	0.13	**305**	0.09	**35.2**	0.01
2	**268**	0.27	**153**	0.26	**20.9**	0.06
3	**166**	0.43	**79.7**	0.41	**13.8**	0.21
4	**105**	0.61	**53.4**	0.57	**11.2**	0.38
5	**76..9**	0.78	**40.3**	0.72	**9.7**	0.46
6	**59..9**	0.97	**32.4**	0.87	**8.7**	0.55
7	-	-	**27.2**	1.0	**8.3**	0.60
8	-	-	**23.3**	1.2	**-**	-
9	-	-	**20.4**	1.3	**-**	-
10	-	-	**18.1**	1.5	**-**	-

2.2. Границы чувствительности оптических потерь к присутствию гетерофазных включений. Требования к фазовой чистоте материалов волоконной оптики

Вопрос о чувствительности оптических потерь к присутствию примесей в гомогенной и гетерогенной форме относится к числу ключевых при выборе методов получения, анализа и области применения высокочистого оптического материала. Установление границ влияния гетерогенной составляющей на оптические потери представляет собой обратную задачу по отношению к рассмотренной выше. В качестве величин, определяющих границы выступают предельное объёмное содержание $V_{\max}(d)$ либо численная концентрация $N_{\max}(d)$ включений данного размера. Границы влияния можно относить как ко всему диапазону прозрачности материала $\lambda_1 \le \lambda \le \lambda_2$, так и к определённым его участкам или отдельным длинам волн.

Величины $V_{\max}(d)$, при которых в высокочистом материале достигается допустимый (заданный) уровень потерь $\overline{\gamma}(\lambda)$ хотя бы на одной из длин волн диапазона его прозрачности, находятся при решении системы неравенств:

$$V_{\max}(d) \le \frac{2d\overline{\gamma}(\lambda_i)}{3Q_{ext}(d,\lambda_i)}; \qquad (2.4),$$

где $\lambda_1 \le \lambda_i \le \lambda_2$. Соответственно, численная концентрация включений $N_{\max}(d) = V_{\max}(d)/v$. При $V < V_{\max}(d)$ и $N < N_{\max}(d)$ вклад включений размера d в оптические потери будет ниже $\overline{\gamma}(\lambda)$ на любом участке спектрального диапазона $\lambda_1 \le \lambda \le \lambda_2$.

Допустимый уровень оптических потерь диктуется областью практического применения материала. Для сульфида цинка, используемого для изготовления оптических элементов, достаточно требования $\overline{\gamma}(\lambda) = 10^{-3}$ см$^{-1}$. Для теллуритных и халькогенидных стёкол как материалов волоконной оптики, за приемлемый

уровень можно принять $\overline{\gamma}(\lambda) = 4.6 \cdot 10^{-5}$ см$^{-1}$ (20 дБ/км), для ряда применений (активные волокна) допустимы и более высокие потери $\overline{\gamma}(\lambda) \sim 10^3$ дБ/км.

Пример решения (2.4) для включений SiO_2 в стекле $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$ показан на рисунке 2.6. Приведены объёмные доли $V_{\max}(d)$ и концентрации $N_{\max}(d)$ включений различных размеров, когда их вклад в оптические потери на определённых длинах волн (перечислены в подписи к рисунку) и на любом участке области прозрачности этого стекла (1-7 мкм) не превысит 1 дБ/м.

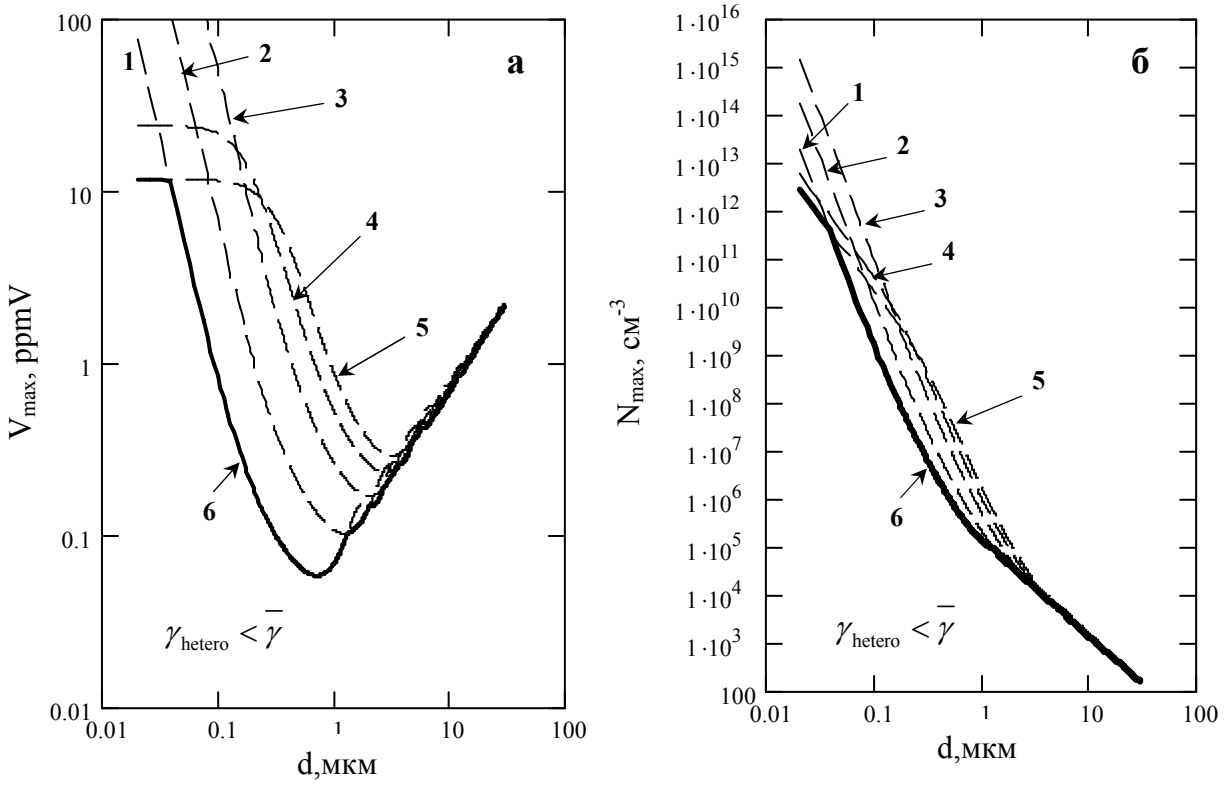


Рисунок 2.6. Предельные объёмные доли и численные концентрации включений диоксида кремния различных размеров в стекле $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$, рассчитанные для уровня оптических потерь $\overline{\gamma}$ = 1 дБ/ м. Пунктир – для потерь на длинах волн 1.1 мкм (1); 2.0 мкм (2); 3.5 мкм (3); 5.0 мкм (4); 7.4 мкм (5). Сплошная – относительно потерь в диапазоне длин волн от 1.13 до 7.41 мкм (6).

По сути это требования к допустимому содержанию включений диоксида кремния в стекле $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$ для указанного уровня оптических потерь. Так,

объёмная доля включений размерами ~ 0.3 – 2 мкм (область вблизи минимума кривой $V_{\max}(d)$) не должна превышать ~ 0.1 ppmv, а их концентрация -~ 10^5 см$^{-3}$. Присутствие включений размерами 0.1 мкм и 10 мкм допустимо на уровне 1 ppmv, в концентрациях ~ 10^9 и 10^3 см$^{-3}$, соответственно.

Зависимости $V_{\max}(d)$ и $N_{\max}(d)$ для включений различной природы в теллуритном стекле и сульфиде цинка при постоянном уровне потерь во всем окне прозрачности материала показаны на рисунке 2.7. Видно, что объёмное содержание включений $V_{\max}$ в зависимости от их размера и химической природы меняется в пределах трех-четырех порядков и носит экстремальный характер. Так, при допустимом уровне потерь 20 дБ/км объёмное содержание включений платины размерами 10 нм – 10 мкм в теллуритном стекле не должно превышать ~ $n\cdot10^{-2}$-10 ppbv, пузырьков - ~ $n\cdot10^{-1}$-10^2 ppbv, включений парателлурита - ~ 1-10^4 ppbv. В сульфиде цинка при $\overline{\gamma}(\lambda)=10^{-3}\,см^{-1}$ для включений из соответствующей группы (Zn, поры и вюртцит) значения $V_{\max}$ на один-два порядка выше.

Для стёкол волоконной оптики безусловный интерес представляет оценка *абсолютных* границ чувствительности оптических потерь к присутствию включений. На рисунке 2.8 приведены величины $V_{\max}(d)$ и $N_{\max}(d)$ для теллуритного и халькогенидного стёкол, при которых вклад включений в оптические потери сопоставим с предполагаемым уровнем собственных потерь этих материалов $\overline{\gamma}(\lambda)=\gamma_{\text{int}}(\lambda)$. Спектры $\gamma_{\text{int}}(\lambda)$ показаны на рисунке 1.3, параметры A_0, B_0, B_1, C_0, C_1 в (1.3) взяты из [13,18,19] и приведены в таблице 1.2. Как следует из рисунка, чувствительность оптических потерь к присутствию включений в материале чрезвычайно высока. Особенно сильно влияние поглощающих включений. Так, присутствие коллоидной формы Pt в теллуритном стекле уже на pptv-уровне начинает оказывать влияние на оптические потери.

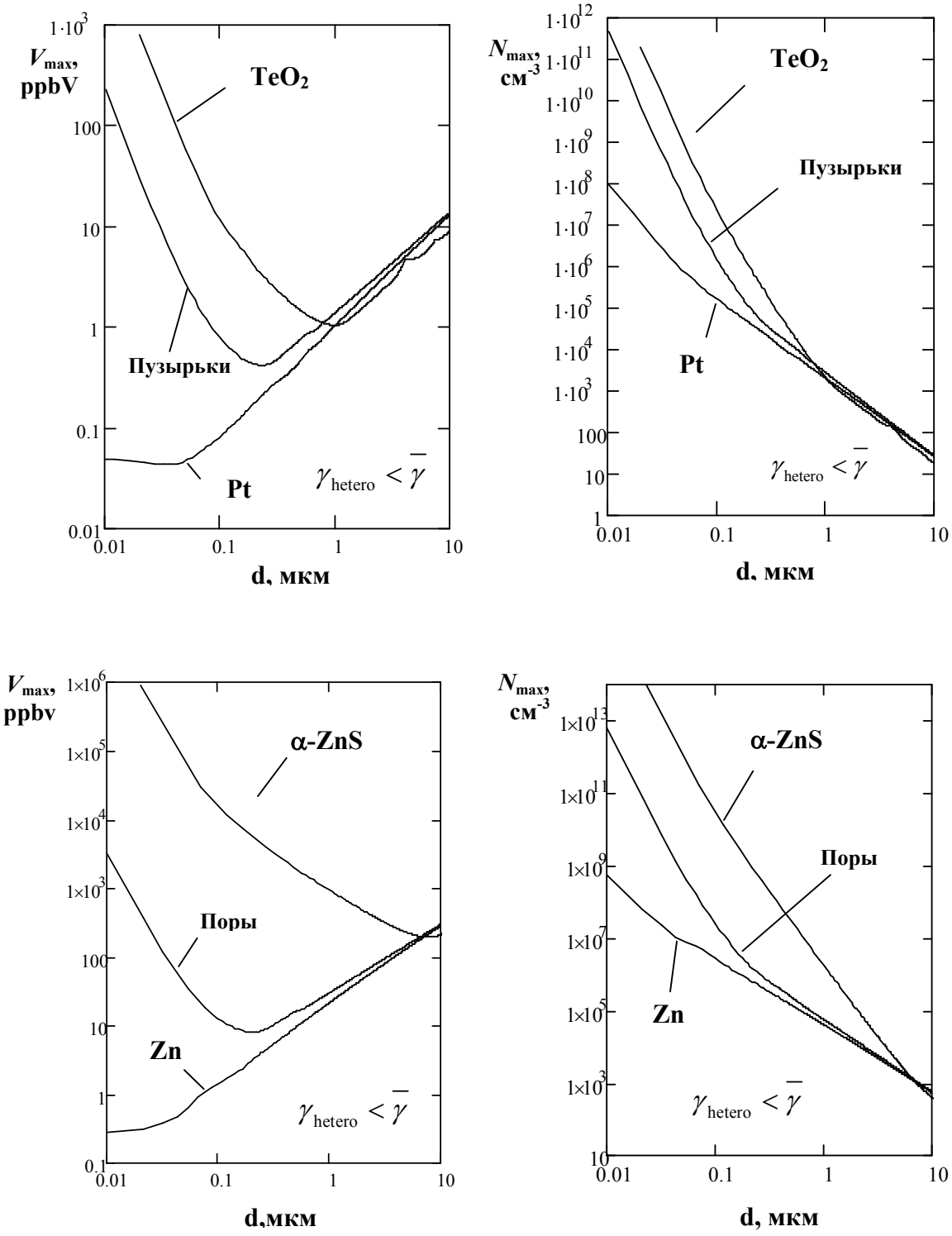


Рисунок 2.7. Предельно допустимые значения объёмного содержания и численной концентрации включений в теллуритном стекле (вверху) и в сульфиде цинка (внизу), рассчитанные для постоянного уровня потерь во всей области прозрачности, равного 20 дБ/км (стекло) и 10^{-3}см$^{-1}$ (ZnS).

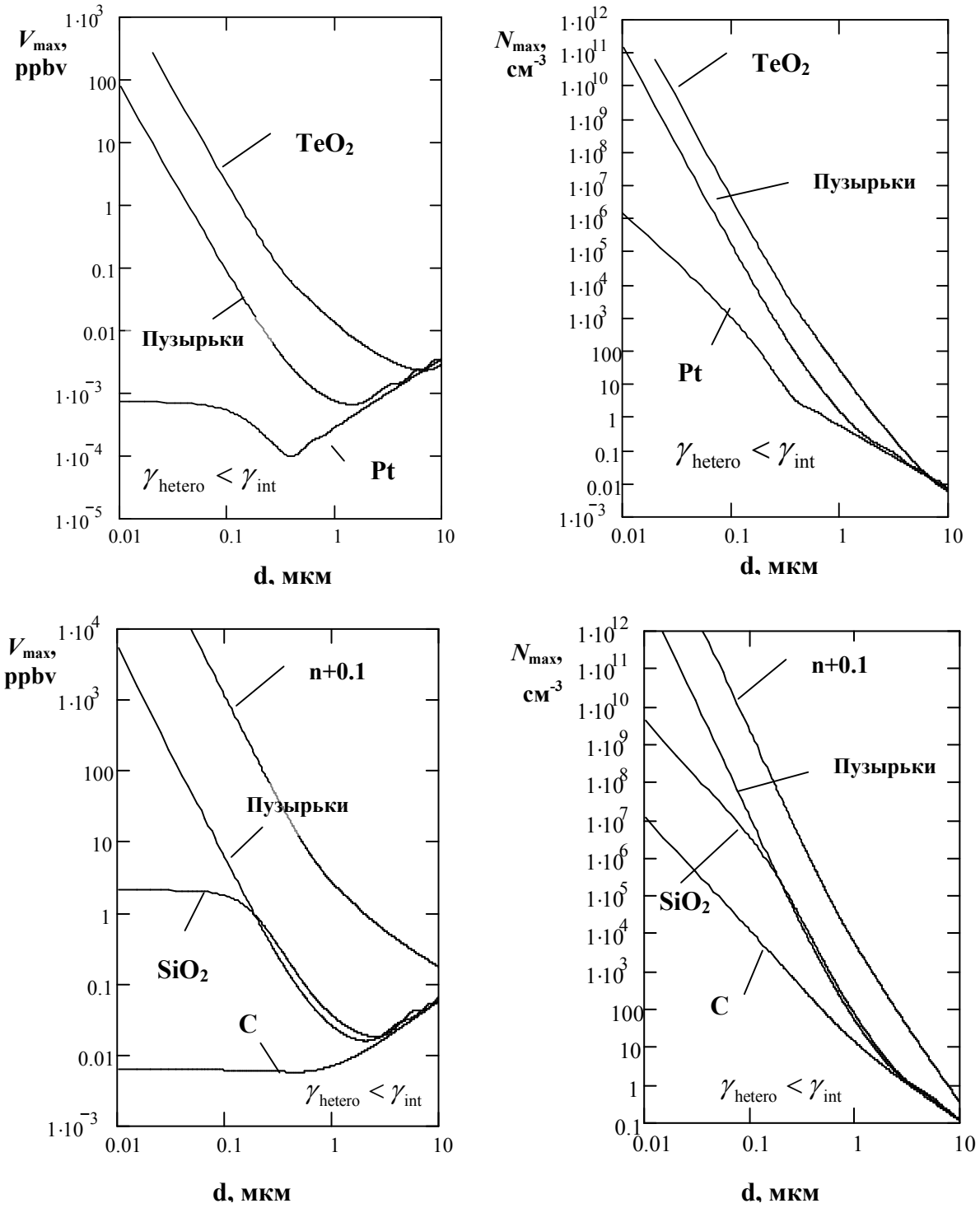


Рисунок 2.8. Предельно допустимые значения объёмного содержания и численной концентрации включений в теллуритном (вверху) и в халькогенидном (внизу) стекле, рассчитанные по уровню фундаментальных потерь [13,18,19].

2.3. Требования к методам дисперсионного контроля включений в высокочистых оптических материалах

Найденные для заданного уровня оптических потерь значения $V_{\max}(d)$ и $N_{\max}(d)$ полезны не только при формулировке требований к чистоте материала по гетерофазным включениям, но и как ориентир для аналитических методов их контроля. Имеются две группы таких методов: интегральные и дифференциальные (счётные, микроскопические). Интегральные методы основаны на измерении отклика (сигнала) от коллектива частиц. Чаще с их помощью возможно определение лишь общего содержания дисперсной фазы (порометрия, РФА, ДСК и др.), некоторые из них могут дать информацию и о дисперсном составе (например, ММУР, лазерная дифракция). Применение интегральных методов контроля частиц в газах, жидкостях и твёрдых телах ограничено тем, что для их реализации требуется сравнительно высокие содержания дисперсной фазы. Для работы в области низких содержаний пригодны дифференциальные методы (ОМ, ЕМ, СЗМ, дифференциальные методы светорассеяния), в основе которых лежит регистрация сигнала от отдельных частиц и их поштучный счёт.

Кривые $V_{\max}(d)$ и $N_{\max}(d)$ на рисунках 2.7-2.8 отображают области необходимого контроля для интегральных и дифференциальных методов анализа рассматриваемых ИК материалов. Интервалы концентраций и объёмных содержаний включений, подлежащие контролю, определяются

- допустимым уровнем потерь, лимитирующим применение материала в той или иной области оптики;
- чувствительностью оптических потерь к присутствию в материале включений.

Наиболее высоки требования к методам исследования перспективных материалов для волоконно-оптической связи, где необходим контроль включений на уровне собственных потерь материала. Чувствительность оптических потерь к присутствию включений в материале в значительной мере определяется их природой: при прочих равных условиях она тем выше, чем больше отличие

показателей преломления включений и материала. В результате требования к контролю примесных включений и пузырьков более высоки, чем к контролю фазовых включений.

Интегральные методы. Из проведённых расчётов следует, что при требованиях к уровню потерь в десятки дБ/км, приемлемому для волоконных применений ИК материалов, интегральные методы должны обеспечить контроль примесных включений размерами 10 нм – 10 мкм на уровне ~ $n \cdot 10^{-2}$-10^{2} ppbv, фазовых - на уровне ~ 1-10^{4} ppbv. Для интегральных методов, не дающих информации о дисперсном составе включений, необходима более жёсткая оценка границ влияния, соответствующая ситуации, когда включения *любого размера* дадут потери ниже допустимого уровня: $V < V_0$ (где V_0 - минимум кривой $V_{\max}(d)$). С увеличением длины волны влияние включений на оптические потери в целом падает. Поэтому при использовании материала только в ИК диапазоне требования к содержанию дисперсной фазы и методам контроля несколько смягчаются.

В таблице 2.3 приведены величины V_0 для теллуритного, халькогенидного стёкол и сульфида цинка при их применении во всем окне прозрачности и в ИК диапазоне (λ > 2 мкм), перечислены методы, которые обычно являются источником информации о включениях в этих материалах, указаны их пределы обнаружения. Видно, что величины V_0 при требуемом уровне потерь существенно ниже предела обнаружения указанных методов анализа, что не позволяет исключить влияния ни одной из групп включений на оптические потери рассматриваемых ИК материалов.

Необходимо отметить, что чувствительность любых интегральных методов, как правило, не превышает 0.01-1% (10^{5}-10^{7} ppb), что недостаточно для обнаружения дисперсной фазы в материалах волоконной оптики. Ориентация на отрицательные данные этих методов, может привести к неверным выводам при поиске источников гетерогенных потерь в таких материалах. В частности, методы РФА и ДСК, с помощью которых обычно устанавливаются границы областей

стеклообразования, подтверждается аморфность синтезированных образцов стекла, проводится выбор наименее склонных к кристаллизации составов, не могут служить индикаторами отсутствия кристаллической фазы на уровне оптических потерь, интересном для волоконных применений стекла. Отсутствие пиков кристаллической фазы на РФА - диаграмме или пиков кристаллизации и плавления на ДСК - кривой может соответствовать неприемлемому уровню потерь. Образцы стекла, успешно протестированные РФА и ДСК, могут проявлять различную кристаллизационную устойчивость в процессах дальнейшей обработки стекла (отжиг, вытяжка волокон).

Таблица 2.3. Величина предельно допустимого объемного содержания включений V_0 (ppbv), соответствующая уровню оптических потерь 20 дБ/км (стёкла) и 10^{-3}см$^{-1}$ (сульфид цинка).

Включения	**Теллуритное стекло $80Te0_2$-$20W0_3$**		
	λ>0.5 мкм	λ>2 мкм	Метод определения примеси или фазы (предел обнаружения, ppbv)
Pt	**0.04**	**0.3**	Атомно- эмиссионный с концентрированием (~5) Масс-спектральный (~100)
Te	**0.06**	**0.1**	-
Пузырьки	**0.4**	**2**	Порометрия (~ n.10^5)
Парателлурит	**1-3**	**5-13**	Рентгенофазный (~ n.10^6)
	Халькогенидное стекло As2S3		
$Si0_2$	**0.5**	**2**	Si - прямой атомно-эмиссионный (~10^3); Si - масс-спектральный (~n.100)
C	**0.3**	**0.6**	Газовая хромотография (~100)
	Сульфид цинка α-ZnS		
Zn	**0.3**	**5**	-
Поры	**8**	**40**	Порометрия (~ n.10^5)
n+0.1	**60**	**250**	-
Вюртцит	**190**	**780**	Рентгенофазный (~ n.10^6)

Типичные потери в ряде ИК материалов на сегодняшний день значительно превосходят допустимые. Для конкретных образцов этих материалов наряду со спектрами полных оптических потерь (или спектрами пропускания) $\gamma(\lambda)$ нередко имеются данные об объёмном содержании дисперсной фазы V_{in} или интегральном содержании примесей V_{Σ}. Интересна возможность их использования для получения некоторой информации о включениях. В данном случае речь не идёт о строгом решении обратной задачи светорассеяния – определении распределений по размерам включений различной природы, их показателей преломления и концентраций из спектров потерь материала. Для многокомпонентной полидисперсной системы эта задача имеет множество решений.

Полагая, что система близка к монодисперсной, из спектра оптических потерь образца $\gamma(\lambda)$, можно оценить максимальное содержание включений $V_{\max}(d)$ данного размера и природы, которые могут в нём присутствовать. Величина $V_{\max}(d)$ находится при решении системы (2.4), где $\bar{\gamma}(\lambda) = \gamma(\lambda)$. Сравнение $V_{\max}(d)$ с данными об объёмной доле дисперсной фазы в образце позволит исключить (в случае $V_{in} < V_0$) или нет (во всех остальных случаях) все включения или хотя бы отдельные их группы из списка значимых источников потерь материала. Сравнение $V_{\max}(d)$ с интегральным содержанием примеси V_{Σ} может дать информации об её доле, находящейся в гомогенной или гетерогенной форме.

Как правило, при поиске гетерогенных источников оптических потерь постулируется доминирующий вклад в потери включений одной природы. Так, в [233] основной причиной существенной непрозрачности поликристаллического ZnS считают наличие в нём пор. Возможным влиянием гексагональной фазы пренебрегают, поскольку её присутствие не обнаруживает РФА. На рисунке 2.9. показаны рассчитанные по типичному спектру пропускания образцов ZnS-CVD величины $V_{\max}(d)$ для включений в виде пор и вюрцита. Минимальные объёмные

доли, которые могут обусловить наблюдаемые потери, составляют ~10^{-3}% (поры) и ~ 10^{-1}% (гексагональная фаза). Видно, что эти потери вполне могут быть связаны с рассеянием на включениях вюрцита размерами > 1 мкм, $V_{max}(d)$ которых лежит ниже предела обнаружения РФА. Так как типичные размеры зёрен в поликристаллах ZnS-CVD составляют ~ 1-5 мкм, то речь может идти об отдельных зёрнах гексагональной фазы. Таким образом, не только поры, но и не детектируемые РФА включения второй фазы нельзя исключить как потенциальные источники потерь в ZnS-CVD.

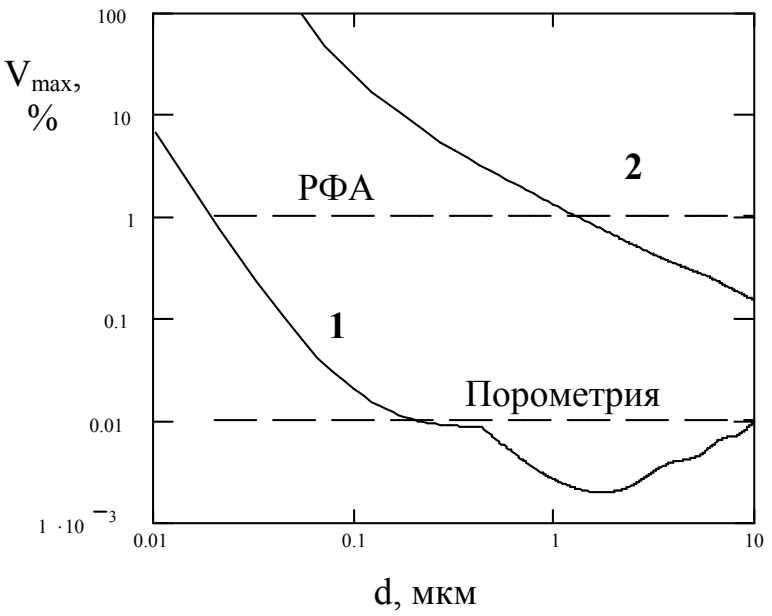


Рисунок 2.9. Максимальная объемная доля (V_{max}) пор (1) и включений вюрцита (2), которые могут приводить к типичным потерям, наблюдаемым в ZnS-CVD образцах. Пунктир- пределы обнаружения интегральных методов анализа.

Содержание примеси платины в теллуритных стеклах по данным атомно-эмиссионного анализа составляет ~ n.10 ppm [97]. Механизм её поступления из стенок тигля в расплав стекла (коллоидное или химическое растворение) неизвестен, отсутствуют данные о растворимости платины в теллуритном стекле. Имеющая место прозрачность образцов теллуритных стёкол в видимой области ($\gamma(\lambda) \sim 10^{-3}$ см$^{-3}$) косвенно указывает на то, что основная часть этой примеси

должна находиться в гомогенной форме. При указанном выше содержании платины в форме включений коэффициент экстинкции составлял бы величины ~ 1-10^2 $см^{-1}$.

Дифференциальные методы. Зависимости $N_{max}(d)$ (рисунки 2.7-2.8) дают ориентиры в требованиях к дифференциальным методам дисперсионного контроля. Так, в случае теллуритного стекла для исключения вклада экстинкции на включениях в оптические потери на уровне собственных потерь требуется определение размеров и численных концентраций включений в интервалах 10 нм - 10 мкм и $10^{12}$$см^{-3}$ - 10 $л^{-1}$, соответственно Микроскопических методов анализа твердых материалов, способных осуществлять дисперсионный контроль во всей указанной области размеров и концентраций включений, нет. Для методов, дающих информацию только о концентрации включений интересна оценка предельных концентраций N_0 (где N_0 - абсолютный минимум $N_{max}(d)$), когда включения любого размера и природы дадут потери ниже допустимого уровня. Из рисунков 2.7-2.8 следует, что $N_0 < 10$ $см^{-3}$ для уровня потерь ~ 20 дБ/км и $N_0 < 10^{-2}$ $см^{-3}$ для уровня собственных потерь материала. Подробно возможности современных микроскопических методов анализа твёрдых материалов обсуждаются в обзорной части следующей главы.

2.4. Выбор оптимальных параметров дисперсной фазы при синтезе композитов «стекло-активные включения» как потенциальных материалов для волоконных применений

Сравнительно новый круг задач волоконной оптики – разработка активных сред на основе композиционных материалов «стекло – нановключения» для создания волоконных лазеров и усилителей. Имеются два типа таких сред. В первом - сами включения вследствие эффекта размерного квантования являются источниками люминесценции в стеклообразной матрице. Размеры включений в этом случае ограничены нанообластью, где проявляется данный эффект. Так,

кристаллические включения кремния размером < 10 нм в кварцевом стекле проявляют люминесценцию в области длин волн 600 - 900 нм. Во втором случае включения выступают в качестве среды для атомов или ионов, в которой проявляются люминесцентные свойства последних. Примером могут служить композиты на основе халькогенидных стекол с включениями кристаллических компонент $A^{II}B^{VI}$, легированных переходными металлами. Их получение в виде волоконных структур представляет интерес для создания волоконных лазеров и усилителей спектрального диапазона 1.8-5 мкм [246]. Одним из условий применения композиционных материалов такого типа в волоконной оптике является разумная минимизация оптических потерь, обусловленных рассеянием на включениях вводимой дисперсной фазы. Первым шагом является выбор стеклообразных матриц с показателями преломления близкими к показателю преломления включений активного материала. Само по себе требование малости потерь на рассеяние не приводит к принципиальному ограничению на размеры включений в композите, однако задачи минимизации этих потерь и достижения максимальной интенсивности люминесценции оказываются связанными, что в итоге довольно жёстко ограничивает размеры включений. С учётом того, что кристаллические включения активного материала могут инициировать кристаллизацию стеклообразной матрицы, дополнительным условием выступает минимизация численной концентрации включений в композите (числа потенциальных центров гетерогенной кристаллизации в единице объёма стекла).

Контролируемыми параметрами при синтезе композита служат объёмная доля V вводимой в стекло дисперсной фазы, концентрация c_{in} её легирования ионами люминофора и размер включений d. Оценка оптимальных значений этих параметров, при которых одновременно достигаются приемлемые для волоконных применений оптические потери и интенсивность люминесценции в композите, сравнимая с монокристаллом, выполнены на примере стекла As_2S_3 с кристаллическими включениями ZnS и ZnSe, легированными ионами Cr^{2+}. Полагалось, что при переходе от монокристалла к композиту с включениями

размерами $d > 10$ нм не меняются длины волн возбуждения и эмиссии (λ_{abs} и λ_{em} в максимумах); сечение поглощения люминофора $k \sim 10^{-18} см^2$ [246]; квантовый выход люминесценции при бесконечном разбавлении φ_0; пороговая концентрация люминофора $c^* \sim 10^{19} см^{-3}$ [246, 247]; параметр концентрационного тушения ϑ, оценка которого из данных [247] даёт $\vartheta \sim (0.6 - 0.7) c^{*-1} см^3$. Показатели преломления стекла и включений приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Показатели преломления стекла и включений на длинах волн возбуждения и эмиссии.

λ_{abs} и λ_{em}, мкм	**n (As_2S_3)**	**n (ZnS)**
1.68	2.433	2.270
2.35	2.421	2.262
	n (As_2S_3)	**n (ZnSe)**
1.78	2.430	2.450
2.45	2.421	2.441

Снижение интенсивности люминесценции в композите по сравнению с монокристаллом обусловлено, в первую очередь, потерей доли возбуждающего излучения из-за рассеяния на включениях (эффект экранирования на длинах волн $\sim \lambda_{abs}$), влияние рассеяния фотонов люминесценции на более длинных волнах эмиссии $\sim \lambda_{em}$ полагалось менее значимым. Из-за малого отличия показателей преломления стекла и включений френелевские потери на отражение для композита и монокристалла близки, и ниже в соответствующих выражениях они опускаются. Интенсивность люминесценции в композите, приходящаяся на единицу интенсивности возбуждающего излучения, с учётом концентрационного тушения и эффекта экранирования даётся выражением

$$I = \varphi(x_{in}) Y \qquad (2.5)$$

где $\varphi(x) = \varphi_0$ при $x \le 1$ и $\varphi(x) = \varphi_0 e^{\vartheta^*(1-x)}$ при $x > 1$; $\vartheta^* = \vartheta c^*$; $x_{in} = c_{in} / c^*$; $Y = (1-\alpha)(1-e^{-\gamma h})$ - доля возбуждающего излучения, поглощаемая

люминофором; $\alpha = \gamma_{sca} / \gamma$; γ_{sca} - коэффициент рассеяния на включениях на длине волны λ_{abs}; $\gamma = xkc^* + \gamma_{sca}$; $x = c / c^*$; c - средняя концентрация люминофора в композите; h - длина (толщина) образца.

Поскольку длины активных волокон сравнительно малы ($h \sim 1-10$ м), требования к допустимому уровню оптических потерь в них довольно демократичны. При затухании возбуждающего излучения в волокне в 10^m раз приемлемые потери $\overline{\gamma} = m\ln(10)/h$ составляют единицы - десятки дБ/м. При заданном уровне потерь $\gamma = \overline{\gamma}$ имеем ограничение на среднюю концентрацию люминофора в композите: $x = (1-\alpha)x_0$, где $x_0 = \overline{\gamma} / kc^* = m\ln(10)/kc^*h$ - концентрация люминофора в монокристалле (при $h \sim 1-10$ м величины $x_0 << 1$, так что $\varphi(x_0) = 1$). Концентрация легирования включений дисперсной фазы в этом случае $x_{in} = x / V = (1-\alpha)x_0 / V$, и для отношения интенсивностей люминесценции в композите и монокристалле можно записать

$$\frac{I}{I_0} = \varphi(x_{in})(1-\alpha) = \varphi\left[(1-\alpha)x_0 / V\right](1-\alpha) \qquad (2.6)$$

Выражая α как функцию d и V:

$$\alpha = 3Q^{sca}(d)V / 2d\overline{\gamma}$$

или как функцию d и x_{in}:

$$\alpha = \left(\frac{2d\overline{\gamma}}{3Q^{sca}(d)}\frac{x_{in}}{x_0} + 1\right)^{-1},$$

имеем зависимости $I / I_0 = f_1(d, V)$ или $I / I_0 = f_2(d, x_{in})$, любая из которых может служить для нахождения оптимальных размеров, объёмной доли включений и степени их легирования ионами люминофора (здесь $Q^{sca}(d)$ - фактор эффективности рассеяния на длине волны λ_{abs}).

Результаты расчётов для композитов As_2S_3/ZnS(ZnSe):Cr^{2+} показаны на рисунках 2.10 - 2.12. Увеличение полезной доли возбуждающего излучения за счёт снижения потерь на рассеяние $\gamma_{sca} \le \overline{\gamma_{sca}} = \alpha\overline{\gamma}$ достигается в результате

ограничения объёмной доли вводимой в стекло дисперсной фазы $V \le V_{\max} = 2\alpha\overline{\gamma}d / 3Q^{sca}$ и не накладывает принципиального ограничения на размеры включений (рисунок 2.10). Причём, чем больше размеры, тем меньшую объёмную долю и концентрацию включений можно ввести в стекло, что привлекательно в плане снижения вероятности кристаллизации композита. Однако, начиная с некоторого размера включений $d > d'$ (точка пересечения $V_{\max}(d)$ и $V_{x_{in}=1}$ на рисунке 2.10), обеспечить среднюю концентрацию люминофора в композите удастся только при степенях легирования дисперсной фазы выше пороговой $x_{in} > 1$, когда значительную роль начинает играть концентрационное тушение люминесценции. В результате имеем ограничение на максимальные размеры включений d_{opt}, на рисунке 2.11 им соответствуют максимумы кривых уровня в плоскости (d, V) на 3D графиках I / I_0. Для рассматриваемых систем концентрационное тушение настолько сильно, что $d' \approx d_{opt}$.

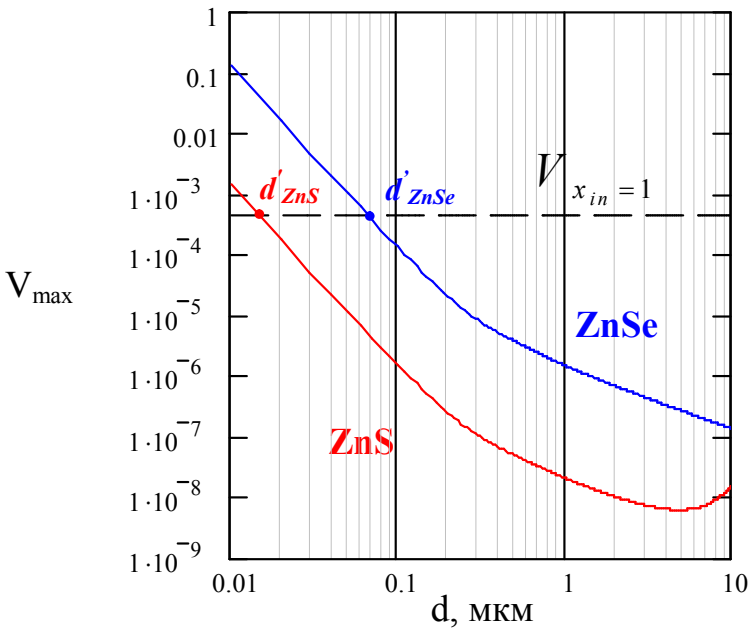


Рисунок 2.10. Максимальная объёмная доля включений ZnS и ZnSe в стекле As_2S_3 при уровне потерь на рассеяние $\overline{\gamma_{sca}} = \alpha\overline{\gamma} = 20$ дБ/км; $\alpha = 0.01$; $\overline{\gamma} = 2 \cdot 10^3$ дБ/км; $x_0 = \overline{\gamma} / kc^* = 4.6 \cdot 10^{-4}$. Пунктир - объёмная доля дисперсной фазы $V_{x_{in}=1}$ при пороговой концентрации её легирования.

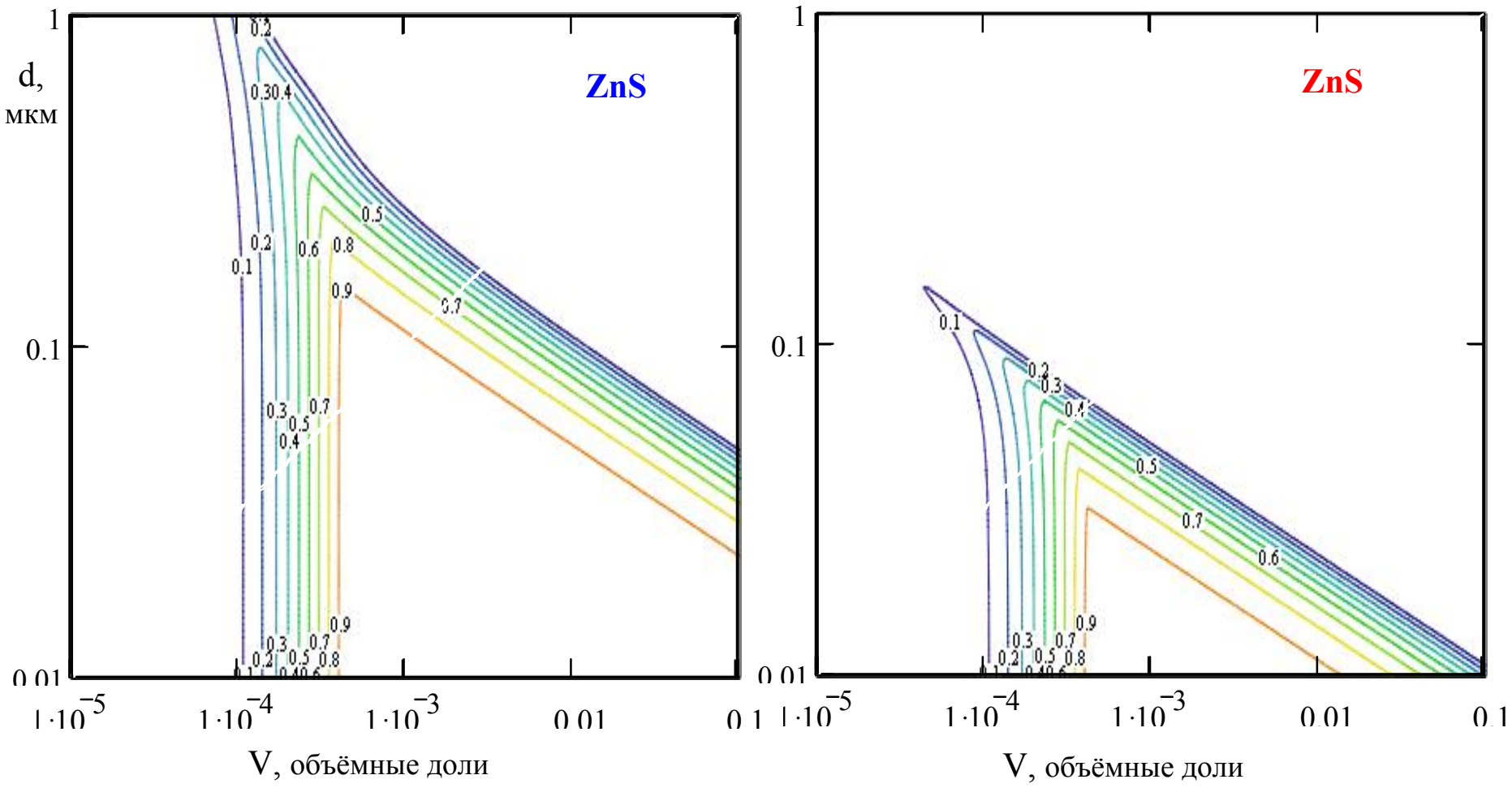


Рисунок 2.11. Зависимость отношения интенсивностей люминесценции I / I_0 от размера и объёмной доли кристаллов ZnSe и ZnS в стекле As_2S_3. Расчёт при $k = 10^{-18}$ см$^{-3}$, $c^* = 10^{19}$ см$^{-3}$, $\vartheta^* = 0.7$ для случая $\overline{\gamma} = 2 \cdot 10^3$ дБ/км ($m = 2$, $h = 10$ м).

Как следует из рисунка 2.11, в области $d < d_{opt}$ для данного I / I_0 имеются два решения (2.6). Правые ветви кривых иллюстрируют тривиальное решение: необходимая концентрация люминофора в композите достигается при содержаниях дисперсной фазы $V_{\max} > V_{x_{in}=1}$ и концентрациях её легирования $x_{in} < 1$. Левым ветвям этих кривых соответствуют значительно более низкие объёмные доли дисперсной фазы $V < V_{\max}$ (более низкие потери на рассеяние) и концентрации её легирования выше пороговых. В этом случае эффект увеличения доли возбуждающего излучения, поглощаемой люминофором, за счёт уменьшения вклада рассеяния компенсируется эффектом концентрационного тушения. Объёмные доли таких малых высоколегированных включений мало отличаются от этих величин для более крупных включений размерами d_{opt} (рисунок 2.11), но их численные концентрации значительно выше ($N \sim V / d^3$).

В результате оптимальным решением рассматриваемой задачи будет введение в стекло включений размерами d_{opt} при пороговой концентрации их легирования, что позволит *одновременно* обеспечить достаточно низкие потери на рассеяние, необходимую среднюю концентрацию люминофора в композите и наименьшую численную концентрацию кристаллических включений в стекле.

Размеры d_{opt} включений ZnS и ZnSe в стекле As_2S_3 для различных отношений I / I_0 приведены на рисунке 2.12. Они не зависят от ограничения на полные потери в композите $\overline{\gamma}$, тогда как объёмные доли и концентрации включений $\sim \overline{\gamma}$. Концентрации N_{opt} для случая $\overline{\gamma} = 2 \cdot 10^3$ дБ/км показаны на этом же рисунке. Видно, что для ZnSe возможно введение в стекло более крупных включений и в значительно более низких концентрациях, чем в случае ZnS, что обусловлено меньшим отличием их показателей преломления от показателя преломления стекла. Например, 50%-ому снижению интенсивности люминесценции в композите по сравнению с монокристаллом соответствуют включения ZnS размерами $d_{opt} = 70$ нм в концентрациях $N_{opt} = 1 \cdot 10^{12}$ см$^{-3}$ и включения ZnSe размерами $d_{opt} = 430$ нм в концентрациях $N_{opt} = 5 \cdot 10^9$ см$^{-3}$.

Концентрация ионов Cr^{2+} в включениях $c_{in} = 10^{19}$ см$^{-3}$, объёмная доля дисперсной фазы V_{opt} в данном случае составляет $2.3 \cdot 10^{-4}$. Практическая реализация полученного решения будет во многом будет зависеть от возможности избежать протекания процессов гетерогенной кристаллизации на включениях на стадиях синтеза композита и вытяжки из него активного волокна.

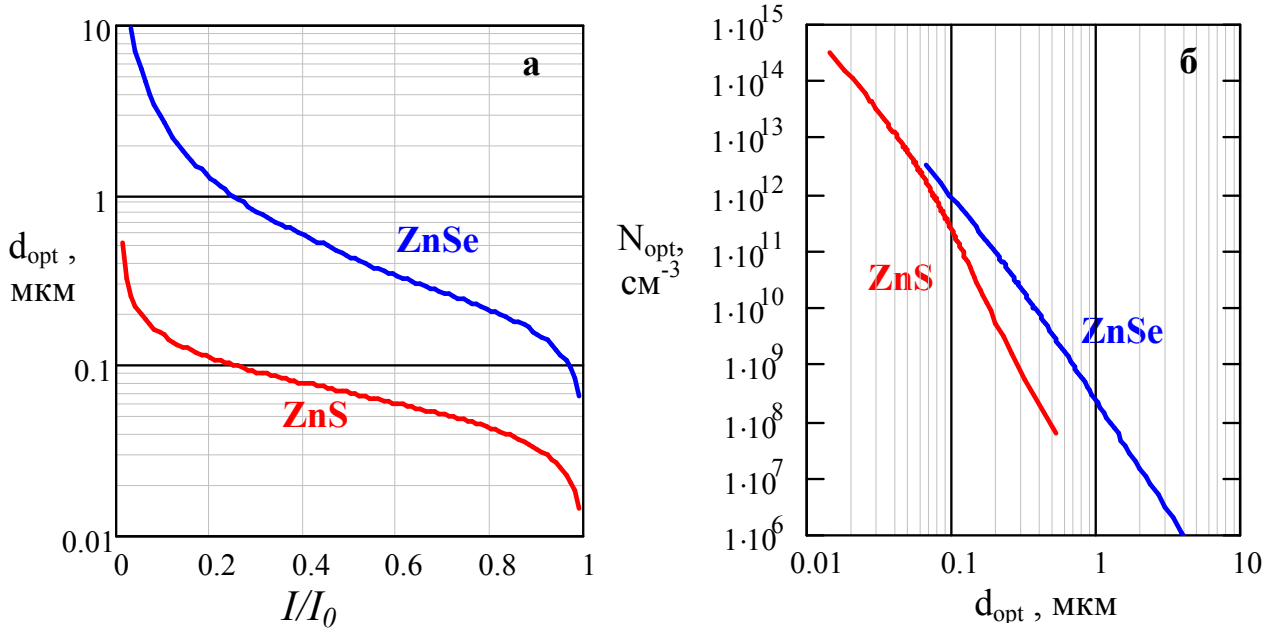


Рисунок 2.12. а - оптимальные размеры включений ZnS и ZnSe в стекле As_2S_3 для различных отношений I / I_0; б - их численные концентрации для случая $\overline{\gamma} = 2 \cdot 10^3$ дБ/км. Концентрация ионов Cr^{2+} в включениях 10^{19} см$^{-3}$.

Проведённый в настоящей главе теоретический анализ влияния гетерофазных включений на оптические потери в халькогенидных, теллуритных стёклах и халькогенидах цинка указывает на чрезвычайно высокую чувствительность оптических потерь к присутствию включений в материале. Это накладывает жёсткие требования к чистоте материалов по включениям и к аналитическим методам их дисперсионного контроля. Влияние примесных включений на оптические потери халькогенидных и теллуритных стёкол становится заметным уже при pptv (10^{-10} %) содержаниях дисперсной фазы. Это уровень ppbv (10^{-7} %), если речь идёт об оптических потерях приемлемых для волоконных применений этих материалов (~n·10 дБ/км). Пределы обнаружения интегральных методов анализа дисперсной фазы и методов определения примесного состава высокочистых материалов находятся значительно выше указанных содержаний. Концентрация включений любого размера (из диапазона 10 нм-10 мкм) и природы в этих материалах не должна превышать 10 $см^{-3}$ и 10^{-2} $см^{-3}$ для уровня допустимых и собственных потерь, соответственно. Крайне нежелательный для рассматриваемых ИК материалов диапазон размеров включений ~ n·0.1 мкм и выше. Менее критично присутствие в них включений размерами ~ n·0.01 мкм, вклад которых, как правило, значителен лишь вблизи коротковолновой границы прозрачности этих материалов, в данном случае это видимая область спектра. Однако при применении указанных материалов в качестве активной среды с длиной волны накачки, лежащей в этой области, отрицательная роль таких включений в экранировании возбуждающего излучения может стать весьма заметной.

Глава 3. Методы и аппаратура для исследования гетерофазных включений в высокочистых оптических материалах

Для установления вклада гетерогенной составляющей в оптические потери материала требуется информация о концентрациях, размерах и природе (показателях преломления) гетерофазных включений. На её основе возможен прогноз спектра оптических потерь, обусловленных экстинкцией на включениях, во всей области прозрачности исследуемого материала. Результаты предыдущей главы показывают, что чувствительности интегральных методов дисперсионного анализа оказывается недостаточно для диагностики источников гетерогенных потерь в высокочистых ИК материалах волоконной оптики. Большую роль в этой связи приобретает подбор и разработка дифференциальных (микроскопических) методов контроля, наиболее подходящих для исследования гетерофазных неоднородностей в этих материалах. Речь идёт о высокочувствительных методах анализа, имеющих низкие пределы обнаружения по численной концентрации и размеру включений, а, следовательно, и по объёмному (массовому) содержанию дисперсной фазы. Приоритетными являются неразрушающие и не вносящие загрязнения методы. Важна возможность контроля объёмных образцов материала, что связано как с необходимостью определения предельно низких концентраций включений, так и с контролем однородности их распределения по объёму образца.

При требованиях к уровню потерь в ИК материалах волоконной оптики ~ $n \cdot 10$ дБ/км необходим контроль включений размерами 10 нм – 10 мкм при их численных концентрациях ~ 10^8-10 см$^{-3}$ для поглощающих, ~ 10^{11}-10 см$^{-3}$ для рассеивающих, ~ 10^{13}-10 см$^{-3}$ для слабо рассеивающих включений (рисунок 2.7). Для ряда этих материалов на сегодняшний день стоит задача диагностики неселективных потерь на более высоком уровне ~n(100-1000) дБ/км, что требует контроля концентраций на один-два порядка выше указанных. Установление вклада гетерогенной составляющей в оптические потери сдерживается

отсутствием необходимого набора методов, способных осуществлять контроль в указанных областях концентраций и размеров включений.

Методики ЭМ и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), имеющие нанометровые пределы обнаружения включений по размерам, оказываются малопригодными из-за невозможности исследования объёмных образцов материала, для них затруднена или практически нереальна работа в области низких концентраций включений. Так, для ЭМ и СЗМ обнаружение единичного включения субмикронного размера при их объёмной концентрации ~ 10^3 см$^{-3}$ (среднее расстояние между объектами на поверхности $l = N^{-1/3} \sim 1000$ мкм) требует ~ 10^4 сканов при площади сканирования 10×10 мкм^2. С учётом трудоёмкости процедуры приготовления образцов (сколов) для анализа практическим ограничением становится ~ 10 сканов, соответственно это концентрации ~ 10^6 см$^{-3}$ ($l \sim 100$ мкм). При этом открытым остаётся вопрос о представительности проб для дисперсионного анализа. Набор минимальной статистики (~100 включений) для построения распределения включений по размерам ограничивает минимальные определяемые методами ЭМ и СЗМ концентрации включений на уровне ~ 10^8 см$^{-3}$ ($l \sim 20$ мкм). Определение низких концентраций включений в объёмных образцах доступно для оптической микроскопии (ОМ) при использовании объективов с малыми апертурами, большими полями зрения и рабочими расстояниями. Однако в этом случае предел обнаружения включений по размеру составляет ~ нескольких мкм.

3.1. Дифференциальные методы светорассеяния (обзор)

Наиболее привлекательны для дисперсионного контроля высокочистых оптических материалов дифференциальные методы светорассеяния. Они широко применяются для анализа высокочистых жидкостей и газов и сочетают низкие пределы обнаружения частиц по размеру и концентрации. В основе этих методов лежит определение размеров отдельных частиц по рассеянному ими свету и

нахождение их численной концентрации при поштучном счёте. Становление методов светорассеяния как косвенных методов определения размеров частиц связано с развитием теории рассеяния излучения на частицах [223-230]. Вычислительные трудности расчёта характеристик рассеяния для частиц различного размера, формы, структуры в настоящее время преодолены благодаря разработке надёжных алгоритмов расчёта и самой вычислительной техники. Уход от аппроксимаций при нахождении связи характеристик светорассеяния с размером частиц поставил методы светорассеяния в ряд количественных методов дисперсионного анализа.

Одним из таких методов является лазерная ультрамикроскопиия (ЛУМ) - детектирование сигналов светорассеяния от отдельных частиц в направлении 90^0 к освещающему их лазерному лучу. История метода ведёт отсчёт с 1903 года, когда Зигмонди и Зидентопф [248], впервые применив освещение образца, ортогональное оптической оси микроскопа, открыли новый метод контраста в оптической микроскопии - «тёмное поле». В настоящее время этот способ освещения используется в флуоресцентной микроскопии для получения 3D-изображений сравнительно крупных биологических объектов. Методики носят названия ультрамикроскопии [249] и послойной лазерной микроскопии (Thin Light Sheet Microscopy –TLSM; Single Plane Illumination Microscopy - SPIM) [250-252].

Помимо увеличения контраста ОМ важным следствием темнопольного освещения стала возможность наблюдать рассеивающие объекты размерами намного меньшими предела разрешения оптического микроскопа в виде дифракционных пятен разной яркости, что в итоге привело к созданию ультрамикроскопических методик определения размеров частиц. Со времен щелевого ультрамикроскопа Зигмонди существенно изменилась техника ультрамикроскопии, пройдя путь от ламповых до лазерных источников освещения, от глаза наблюдателя до современных высокочувствительных фотодетекторов, позволяющих регистрировать частицы нанометровых размеров. Заметным этапом в развитии этого метода применительно к дисперсному анализу

жидкостей стало создание поточного ультрамикроскопа Дерягина, Власенко [253,254].

Традиционно дифференциальные методы светорассеяния ориентированы на дисперсионный анализ частиц в высокочистых жидких и газообразных средах. Их довольно стремительное и успешное развитие, ознаменовавшееся появлением количественных методик и приборов, было связано с необходимостью аэрозольного мониторинга чистых помещений и технологических жидкостей для нужд микроэлектроники. В настоящее время промышленно выпускаются различные конструкции лазерных счетчиков частиц в жидкостях и газах, детектирование сигналов светорассеяния обычно проводится в направлении 90^0 (аналог ЛУМ) или 0^0 к падающему лазерному лучу.

Стартом для разработки методик определения низких концентраций и малых размеров включений в твёрдых материалах стали запросы технологии высокочистых оптических материалов, прежде всего, для волоконной оптики. Обращение к дифференциальным методам светорассеяния для решения задач, связанных с получением материалов с предельно низкими оптическими потерями, связано не только с возможностью достижения низких пределов обнаружения включений по размерам и концентрациям, но и с тем обстоятельством, что эти методы сами по себе уже несут некоторую информацию об оптических потерях.

В отличие от многообразия приборов, реализующих методики светорассеяния в жидкостях и газах, для дисперсионного анализа твердых образцов оптических материалов известны лишь отдельные исследовательские установки ЛУМ [82,84, 255-259]. В самых первых из них фотодетектором служила фотографическая плёнка [255-257], сам образец оставался неподвижным. Позднее по аналогии с принципом работы лазерных счётчиков частиц в газах и жидкостях были созданы установки ЛУМ с ФЭУ регистрацией рассеянного света [258-259]. «Поток» включений организовывался в результате перемещения образца в плоскости перпендикулярной направлению наблюдения (направление на детектор). Таким образом, в обоих типах установок образец не сканировался по глубине, и рабочий объём (область анализа) представлял собой тонкий слой

материала (~n·10 мкм) внутри образца, находящийся вблизи фокальной плоскости собирающего объектива. Имела место некоторая неоднозначность при определении толщины этого слоя (глубины рабочего объёма) и, как следствие, концентрации включений: при фото регистрации за его толщину принимали глубину резкости объектива [256], при ФЭУ - диаметр лазерного луча [258-259]. В обоих случаях не учитывалась зависимость величины рабочего объёма от показателя преломления исследуемого образца.

Для реализации поштучного счёта включений с помощью ФЭУ величину рабочего объёма приходилось ограничивать. При высоких концентрациях включений это необходимо для минимизации т.н. ошибок совпадения (попадание двух и более включений в рабочий объём) [260-262], при низких - для увеличения отношения сигнал-шум [259]. Следствием ограничения рабочего объёма стало сужение интервала определяемых концентраций включений: снизу - из-за увеличения времени измерений, сверху – из-за ограниченной возможности в уменьшении величины рабочего объёма. При измерениях высоких концентраций частиц в жидкостях или газах прибегают к аэродинамической фокусировке струи или к разбавлению анализируемой пробы очищенными от частиц газом или жидкостью [260-262]. В случае твёрдых образцов единственным способом формирования рабочего объёма является диафрагмирование поля наблюдения, по этой причине интервал определяемых концентраций включений на ФЭУ установках ЛУМ для твердых образцов был довольно узким - 10^4 – 10^6 см$^{-3}$ [258-259]. Процедура анализа осложнялась тем, что для каждого образца в зависимости от концентрации включений приходилось подбирать диафрагму.

Используемые в [256-259] методики определения размеров включений носят качественный характер. Градуировка установок с помощью стандартных систем размера частиц не проводилась. Вместо этого привязка измеряемого сигнала светорассеяния к размеру включений осуществлялась путём моделирования размера т.н. тестовой «частицы» - регистрации сигнала молекулярного рассеяния от бензола из некоторого малого рабочего объёма. При этом постулировалась релеевская зависимость тестового сигнала от размера этой

«частицы» (сигнал ~ d^6) и вводились некие эффективные размеры включений. Первоначально градуировочные зависимости также брались в виде закона Релея, что могло привести к занижению действительных размеров включений даже на порядки величин. Позднее градуировки рассчитывать по общей теории Ми. Однако предположение о релеевском размере тестовой «частицы» изначально означало привязку тестового сигнала к релеевскому участку градуировочной зависимости, что также не исключало занижения действительных размеров включений. При расчёте градуировок не учитывались отличия в углах сбора рассеянного излучения, в отражениях зондирующего и рассеянного излучения от границ раздела воздух-образец и образец-воздух для образцов с различными показателями преломления.

При измерении сигналов светорассеяния не принималась во внимание расфокусировка дифракционных пятен от включений, находящихся в различных по глубине участках рабочего объёма. При обоих типах регистрации не учёт этого фактора приводит к занижению размеров включений, находящихся вне фокальной плоскости объектива. В случае ФЭУ регистрации расфокусировка проявляется в росте т.н. ошибок виньетирования, когда в рабочий объём попадает лишь часть дифракционного пятна от включения, так что детектируемый сигнал автоматически относят к включению меньшего размера [260-263]. Известным техническим приёмом снижения ошибок виньетирования является движение анализируемого образца в направлении на фотодетектор [263, 253, 254]. Однако в ФЭУ установках [258-259], как отмечалось выше, движение образца осуществлялось в плоскости, перпендикулярной этому направлению.

В описанных выше установках ЛУМ использовались лазерные источники зондирующего излучения и детекторы рассеянного излучения видимого диапазона, что ограничивало круг объектов анализа материалами, прозрачными в видимой области спектра. Ряд материалов волоконной и нелинейной оптики среднего ИК-диапазона не прозрачен в видимом диапазоне, например, стёкла на основе сульфидов, селенидов и теллуридов мышьяка, сурьмы и германия. Возможности инфракрасной микроскопии для дисперсионного анализа

включений ограничены разрешающей способностью микроскопов, составляющей несколько микрон и выше. Для оценки концентрации и размеров примесных включений в непрозрачных селене, мышьяке и стекле As_2Se_3 в [82,86,87] было предложено растворять твёрдые образцы в кислотах с последующим анализом раствора с помощью методик ЛУМ в видимом диапазоне. Необходимость контроля полноты растворения образца стекла и учёта возможности частичного растворения включений существенно усложняет методику. Кроме того, вне поля зрения анализа остаются фазовые включения и пузырьки.

Таким образом, имеющиеся к началу выполнения данной работы методики ЛУМ носили качественный или полуколичественный характер: для их тестирования и градуировки не использовались стандарты размеров включений, положенные в их основу теоретические предположения могли приводить к занижению действительных размеров включений. Некоторая неясность имелась и относительно точности определения их концентрации. Методики и установки ЛУМ для неразрушающего контроля включений в непрозрачных в видимом диапазоне материалах отсутствовали.

В то же время имелся новый технический потенциал для дальнейшего развития метода ЛУМ твердых материалов: применение ПЗС – фотодетектора, возможностей цифрового анализа изображений и моторизованных оптических микроскопов. (ПЗС — прибор с зарядовой связью; англ. CCD — Charge Coupled Device). Матричная ПЗС-регистрация имеет ряд преимуществ перед фотоэмульсией и ФЭУ при анализе твёрдых «неподвижных» образцов: высокая квантовая эффективность и широкий линейный диапазон ПЗС по сравнению с фотоплёнкой, панорамность (многоканальность), возможность накопления сигнала и широкий спектральный диапазон кремниевых ПЗС по сравнению с ФЭУ. Заметная чувствительность ПЗС в ближнем ИК диапазоне (вплоть до 1 мкм) даёт возможность расширить круг объектов анализа от материалов прозрачных в видимом диапазоне до материалов прозрачных в ближней ИК области спектра.

Актуальной задачей стала разработка количественных методик ЛУМ для неразрушающего дисперсионного контроля высокочистых оптических

материалов, в том числе непрозрачных в видимом диапазоне. В данной главе описывается базовая методика и современная установка лазерной 3D-ультрамикроскопии (3D ЛУМ) с ПЗС регистрацией рассеянного излучения для определения численной концентрации и распределения по размерам микро- и наноразмерных включений в объёмных образцах материалов, коротковолновый край поглощения которых лежит в диапазоне длин волн λ_1 <1 мкм.

3.2. Лазерная 3D ультрамикроскопия – метод неразрушающего контроля микро и нано-размерных включений в высокочистых материалах волоконной и силовой оптики

3.2.1. Установка и процедура анализа

Принципиальная схема установки 3D ЛУМ показана на рисунке 3.1. Установка создана на базе моторизованного оптического микроскопа Axio Imager.M2m фирмы Карл Цейс с блоком дополнительного оптического увеличения изображения (до 4x). Минимальный шаг Z-сканирования предметного столика микроскопа $\delta z_{\min}$=25 нм. Процедура анализа состоит в микрофотографировании включений в лазерном луче, падающем ортогонально оптической оси микроскопа и сфокусированном в объёме исследуемого образца, имеющем форму прямоугольного параллелепипеда. Образец находится на предметном столике и перемещается вдоль оптической оси микроскопа.

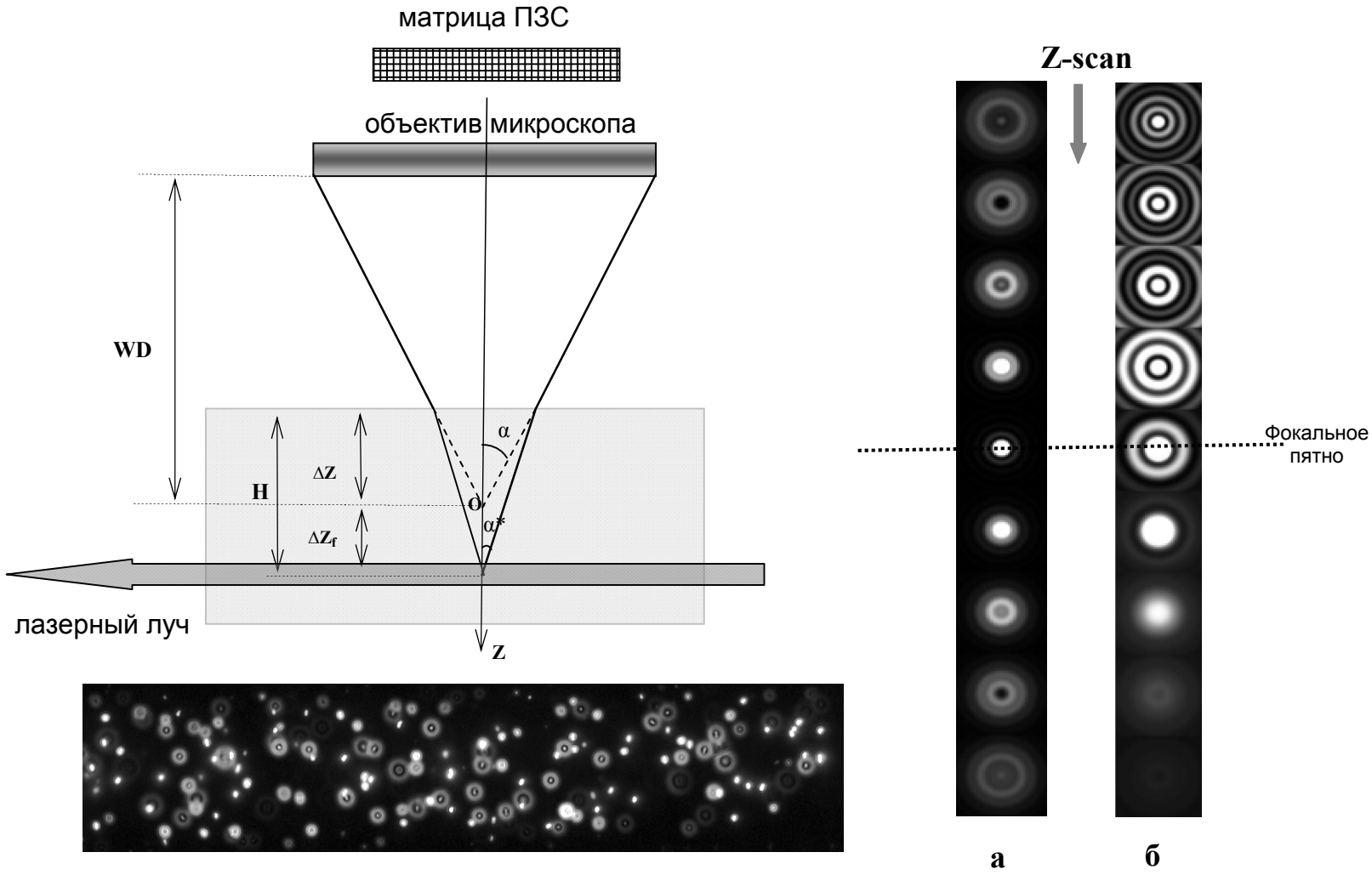


Рисунок 3.1. Принципиальная схема установки лазерной 3D-ультрамикроскопии. Дифракционная расфокусировка фокального пятна при Z-сканировании в области $H < H_*$ (а) и $H > H_*$ (б).

Источниками зондирующего излучения для материалов прозрачных в видимом диапазоне служит He-Ne лазер (длина волны λ = 633 нм, мощность 25 мВт; излучение неполяризовано). Для материалов непрозрачных в видимом, но прозрачных в ближнем ИК диапазоне - полупроводниковые лазерные диоды (длины волн 810 нм, 915 нм и 980 нм, выходная оптическая мощность варьируется до 1 Вт, 2.5 Вт и 3 Вт, соответственно; излучение частично поляризовано). Для поляризации зондирующего излучения используются плёночные поляризаторы микроскопа и призмы Глана.

Фокусировка излучения в объём образцов осуществляется с помощью оптических блоков с объективами и цилиндрическими линзами малой числовой апертуры (<0.1), что позволяет создавать освещённые области (лазерный лист) под объективом микроскопа толщиной от 50 до 100 мкм в зависимости от длины волны зондирующего излучения. Перемещения образца вдоль оптической оси микроскопа (Z-сканирование) и лазерного луча по глубине образца осуществляются независимо друг от друга.

Детектором рассеянного излучения служит охлаждаемая ПЗС матрица монохромной фотокамеры Axiocam HRm микроскопа с опцией микросканирования. Оцифровка изображения по яркости (глубина пикселя) 8 и 14 bit. Квантовая эффективность матрицы ~ 70% и ~ 10% на длинах волн 635 нм и 980 нм, соответственно. Времена экспозиции от 1 мс до 20 минут.

Для сбора рассеянного излучения используется набор объективов микроскопа с различной числовой апертурой ($0.06 \div 0.55$), что позволяет оптимально подбирать объектив в зависимости от концентрации включений в образце.

Объектами исследования 3D ЛУМ являются гетерофазные включения в высокочистых материалах для волоконной оптики видимого и ИК диапазона (кварцевые, халькогенидные, теллуритные стёкла и др.). Эти материалы, как правило, имеют высокие показатели преломления ($n = 2 \div 4$), коротковолновая граница прозрачности многих из них лежит в области $\lambda <$ 1 мкм.

3.2.2. Теоретические основы 3D ЛУМ

Особенности ЛУМ твёрдых образцов. Традиционно разработка методик определения размеров частиц по рассеянному ими излучению включает: выбор фотометрического параметра, градуировка установки с помощью стандартных систем размеров частиц, определение размеров частиц в исследуемой системе при решении обратной задачи светорассеяния на базе теории Ми. Однако в отличие от методик для лазерных счётчиков частиц с 90^0 геометрией в жидкостях и газах, методика для твёрдых образцов требует более подробного рассмотрения основ ЛУМ как метода микроскопии. Это диктуется следующими обстоятельствами.

В случае подвижных сред анализ сравнительно больших объёмов пробы, необходимый для определения низких концентраций частиц, обеспечивается при прокачке потока жидкости или газа вблизи фокальной плоскости собирающего объектива, т.е. регистрируются рассеивающие центры, находящиеся практически в одном и том же месте относительно этой плоскости. Переход от стандартных к другим дисперсным системам, как правило, не вызывает сложностей. Так, для аэрозолей достаточно учесть отличие показателя преломления исследуемых частиц и частиц стандарта при пересчёте градуировочной зависимости по теории Ми.

Для твёрдых образцов единственным способом увеличения объёма исследуемой пробы является сканирование образца по глубине (вдоль оптической оси микроскопа). Оно необходимо и для контроля однородности распределения включений по объёму образца. Микрофотографирование включений в объёме образца проводится с помощью «сухих» объективов, скорректированных на воздух, что диктуется не столько требованиями не загрязняющего контроля, сколько отсутствием иммерсионных объективов, скорректированных на среду с любым показателем преломления. Таким образом, сбор рассеянного излучения происходит через плоскую границу раздела сред «образец – воздух» с существенно отличающимися показателями преломления. Наличие скачка показателя преломления приводит к ряду известных в микроскопии эффектов

[264-270], зависящих от глубины сканирования и показателя преломления образца. Их следствия, вносящие существенные ограничения для ЛУМ твёрдых образцов, рассматриваются ниже. Кроме того, наличие границы раздела «образец – воздух» требует учёта изменения потока рассеянного излучения, собираемого объективом, по сравнению с изотропным случаем, что важно для корректного перехода от стандартных систем к системам с другими показателями преломления.

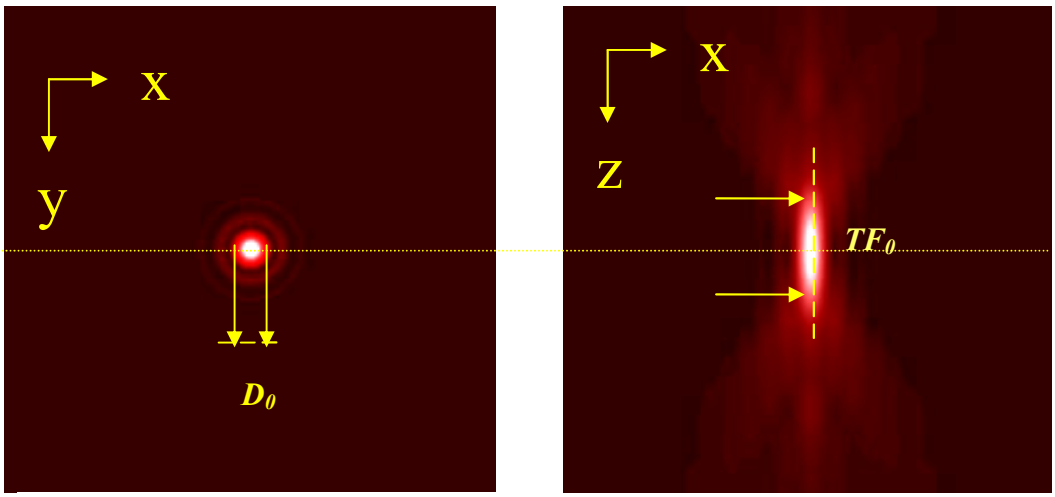
3.2.2.1. ФРТ идеальной оптической системы

Объекты ЛУМ - включения размерами намного меньшими предела разрешения объектива микроскопа $d << \delta_r$, которые можно рассматривать как точечные рассеивающие (самосветящиеся) центры. Из-за дифракции на входной апертуре объектива изображения таких точечных источников на матрице представляют собой дифракционные пятна, распределение освещённости в которых даётся функцией рассеяния точки (ФРТ), зависящей не только от координаты в плоскости изображения, но и от координаты вдоль оптической оси микроскопа [271-273]

$$\Phi = \Phi(z, r)$$

где z - координата включения, отсчитываемая от фокальной плоскости объектива; r - координата в плоскости изображения.

Выражения для ФРТ идеальной дифракционно-ограниченной оптической системы в изотропной среде получены в классических работах Ричардса и Вульфа [271-273]. ФРТ идеальной системы зависит только от числовой апертуры объектива (NA) и длины волны рассеянного излучения, равной в предположении упругого рассеяния длине волны зондирующего излучения (λ). ФРТ симметрична в латеральном и аксиальном направлении (рисунок 3.2.).



Центральное сечение ФРТ - пятно Эйри ***Вид ФРТ вдоль оптической оси***

Рисунок 3.2. ФРТ идеальной оптической системы в изотропной среде.

На рисунке 3.1 а показано несколько сечений $\Phi(z_k, r)$, перпендикулярных оптической оси микроскопа, иллюстрирующих дифракционную расфокусировку пятна в зависимости от координаты включения z_k относительно фокальной плоскости объектива ($z = 0$). Фокальное пятно – сечение проходящее через абсолютный максимум ФРТ, распределение освещённости в котором даётся функцией $\Phi(0, r)$.

В параксиальном приближении (низкие апертуры) основные параметры ФРТ даются выражениями

$$D_0 = 1.22\lambda / NA \qquad \text{и} \qquad TF_0 = 4\lambda / NA^2 \qquad (3.1)$$

где D_0 - диаметр фокального пятна (центрального максимума), которое в этом случае носит название пятна Эйри; TF_0 - глубина центрального максимума вдоль оптической оси микроскопа; $NA = \sin\alpha$; α - половина апертурного угла объектива. Величины $\delta_r = D_0 / 2$ и $\delta_z = TF_0 / 2$ характеризуют соответственно латеральное и аксиальное разрешения объектива, лимитирующие максимальные определяемые в данной методике концентрации включений.

Для ультрамикроскопии как метода определения размера включений по рассеянному свету принципиальны следующие положения:

- Вид ФРТ одинаков для неразрешимых включений любого размера;
- Суммарная освещённость дифракционного пятна одинакова в любом сечении ФРТ (постоянство потока энергии) и определяется потоком P рассеянного включением излучения, попадающим в апертуру объектива, а, следовательно, зависит от размера включения

$$\int_0^\infty \Phi(z,r) r dr = const = P$$

и не зависит ни от положения включения относительно фокальной плоскости объектива (расфокусировки дифракционного пятна), ни от вида ФРТ. Однако на практике суммарная освещённость дифракционного пятна не может служить фотометрическим параметром, т.к. для её измерения потребуется бесконечно большой и сверхчувствительный детектор.

В качестве параметра, связывающего размер включения с яркостью дифракционного пятна, удобно выбрать любую яркостную характеристику в изображении центрального максимума ФРТ (фокального пятна). Имея в виду достижение низкого предела обнаружения включений по размеру, в качестве фотометрического параметра методики принята максимальная яркость S в изображении фокального пятна, соответствующая абсолютному максимуму ФРТ (Φ_{max}). При условии неизменного вида ФРТ, а также в одинаковых условиях освещения и детектирования, величина S будет определяться только размером включения. Условие неизменности вида ФРТ выполняется при фокусировке идеальным (без аберраций) объективом в изотропной среде, но может нарушаться при наличии границы раздела сред между объективом и включением.

3.2.2.2. ФРТ при фокусировке через границу образец-воздух

Фокусировка излучения через плоскую поверхность раздела диэлектриков с разными показателями преломления рассматривалась в работах [264-270] в связи с описанием ФРТ конфокальной и конфокальной флуоресцентной микроскопии, а

также с задачами фокусировки лазерного излучения из одной среды в другую. В этом случае ФРТ для включений в образце будет зависеть не только от апертуры объектива и длины волны зондирующего излучения, но и от глубины сканирования образца и его показателя преломления.

3.2.2.2.1. Сдвиг точки фокуса

Наиболее очевидные следствия наличия плоской поверхности между объективом и точечным источником – это уменьшение угла сбора рассеянного излучения по сравнению с апертурным углом объектива и сдвиг точки фокуса (ΔZ_f) относительно точки фокуса на воздухе (рисунок 3.1.). Оба эффекта в первом приближении описываются законами геометрической оптики и обусловлены преломлением рассеянного излучения на границе образец-воздух. С учётом закона Снеллиуса [273] несложно получить следующие соотношения

$$\alpha_* = \arcsin(n^{-1}\sin\alpha); \qquad (3.2)$$

$$\Delta Z_f = K\Delta Z \quad \text{и} \quad H = (K+1)\Delta Z, \qquad (3.3)$$

где $K = \sqrt{\left(n^2 - NA^2\right)/\left(1 - NA^2\right)} - 1$; α_* - половина угла сбора рассеянного излучения; n - показатель преломления материала образца; ΔZ - расстояние поверхности образца до номинального фокуса объектива на воздухе (сдвиг образца в направлении объектива); $H = \Delta Z + \Delta Z_f$ - расстояние поверхности образца до точки фокуса в образце (глубина сканирования образца). Все обозначения показаны на рисунке 3.1. В изотропном случае (фокусировка на воздухе) $n = 1$ и $\Delta Z_f = 0$, $H = \Delta Z$.

Максимальная глубина сканирования ограничена рабочим расстоянием объектива (WD): $H_{\max} = (K+1)WD$. В таблице 3.1 приведены характеристики некоторых используемых объективов микроскопа и величины $H_{\max}$ для них.

Видно, что технически возможно сканирование образцов с высокими показателями преломления на глубины порядка нескольких сантиметров.

Таблица 3.1. Характеристики объективов и параметры ФРТ для $\lambda = 0.63$ мкм.

NA	0.06	0.13	0.25
WD, мм	15.1	14.5	9.0
H_{max}, мм (n=2)	30.2	29.2	18.4
H_*, мм (n=2)	30.2	29.2	2.0
D, мкм	12.8	5.9	3.1
TF, мкм (n=1)	700	149	40
TF_f, мкм (n=1)	87	18	5

Согласно (3.3) при фокусировке через границу раздела глубина сканирования не совпадает со сдвигом образца (предметного столика). Отличие $H / \Delta Z = K + 1$ растёт с увеличением показателя преломления образца и числовой апертуры объектива (3.3). Поэтому, если перемещение лазерного луча по глубине образца происходит только за счёт сдвига образца (луч неподвижен относительно лабораторной системы координат), то рано или поздно точка фокуса выйдет из освещённой зоны. Чтобы этого избежать, требуется независимое сканирование самого лазерного луча по глубине образца. Из (3.3) следует, что шаги сканирования луча δZ_L и образца δZ должны быть связаны соотношением $\delta Z_L = K \delta Z$ и выбираться с учётом показателя преломления исследуемого образца и апертуры объектива. При самом простом варианте сканирования луча сдвиг образца на расстояние $\delta Z = L / K$ по направлению к объективу (где L - толщина лазерного луча) требует перемещения лазерного луча в противоположном направлении на расстояние L, иначе фокусируемая область образца выйдет из освещённой зоны. При более сложных вариантах сканирования можно добиться того, что точка фокуса всегда будет находиться на одной и той же глубине

лазерного луча, тем самым нивелируя неоднородность освещённости в луче по координате z.

Другим важным следствием сдвига точки фокуса является тот факт, что реальный просканированный объём образца (V_z) больше объёма ($V_z^{'}$), рассчитанного по его сдвигу $V_z / V_z^{'} = H / \Delta Z = (K+1) > 1$. Для образцов с высокими показателями преломления эти объёмы могут отличаться в несколько раз, при низких апертурах $V_z / V_z^{'} \approx n$. Это обстоятельство необходимо учитывать при определении концентрации включений.

3.2.2.2.2. Допустимые глубины сканирования образца

Достижение максимальных глубин сканирования при фокусировке через поверхность образец – воздух ограничивают критичные для методики ЛУМ изменения ФРТ, связанные с возникновением сферической аберрации даже при фокусировке идеальным объективом [264-270]. Это падение интенсивности абсолютного максимума ФРТ с увеличением глубины сканирования образца и ухудшение латерального и аксиального разрешения (рост D и TF). Эти эффекты становятся более значимыми с ростом показателя преломления образца и числовой апертуры объектива. Для рассматриваемой методики следствием первого эффекта будет занижение действительных размеров регистрируемых включений, второго - ограничение максимальных определяемых методикой концентраций включений. Зависимость ФРТ от показателя преломления образца существенно осложняет переход от стандартных систем размера частиц, используемых для градуировки установки, к образцам с другим показателем преломления дисперсионной среды. Проблема тем более актуальна, что твёрдых монодисперсных стандартных образцов размера с любым показателем преломления в настоящее время не имеется.

Оценка влияния перечисленных эффектов для объективов с различными апертурами может быть проведена с помощью выражений для ФРТ, полученных в [266]. Для рассматриваемого случая они имеют вид

$$\Phi(u,v) = \left|I_0(u,v)\right|^2 + 2\left|I_1(u,v)\right|^2 + \left|I_2(u,v)\right|^2, \qquad (3.4)$$

здесь

$$I_0(u,v) = \int_0^{\alpha} (\tau_s + \tau_p \cos\phi_2) J_0(v \sin\phi_1 / \sin\alpha) \vartheta(\phi_1,\phi_2) d\phi_1;$$

$$I_1(u,v) = \int_0^{\alpha} \tau_p \sin\phi_2 J_1(v \sin\phi_1 / \sin\alpha) \vartheta(\phi_1,\phi_2) d\phi_1;$$

$$I_2(u,v) = \int_0^{\alpha} (\tau_s - \tau_p \cos\phi_2) J_2(v \sin\phi_1 / \sin\alpha) \vartheta(\phi_1,\phi_2) d\phi_1,$$

где $u = knz \sin^2\alpha$ и $v = kr \sin\alpha$ - безразмерные оптические координаты; $k = 2\pi/\lambda$ - волновое число; $\tau_s = 2\sin\phi_2 \cos\phi_1 / \sin(\phi_1 + \phi_2)$ и $\tau_p = 2\sin\phi_2 \cos\phi_1 / \sin(\phi_1 + \phi_2)\cos(\phi_1 - \phi_2)$ - коэффициенты прохождения Френеля [223,273]; $\sin\phi_2 = n^{-1}\sin\phi_1$; $J_k(x)$ - функции Бесселя первого рода к-ого порядка; $\psi(\phi_1,\phi_2,\Delta Z) = -\Delta Z(\cos\phi_1 - n\cos\phi_2)$ - аберрационная функция; $\vartheta(\phi_1,\phi_2) = \sqrt{\cos\phi_1}\sin\phi_1 \exp\left[iu\cos\phi_2 / \sin^2\alpha + ik\psi(\phi_1,\phi_2,\Delta Z)\right]$. При $n = 1$ соотношения (3) переходят в известные выражения для ФРТ идеального объектива на воздухе [271,272].

Результаты расчёта аксиального и латерального сечений ФРТ в зависимости от глубины сканирования образца, а также смещения точки фокуса в зависимости от сдвига образца приведены на рисунках 3.3-3.5. Расчёты выполнены для образцов с различными показателями преломления (указаны в подписях к рисункам).

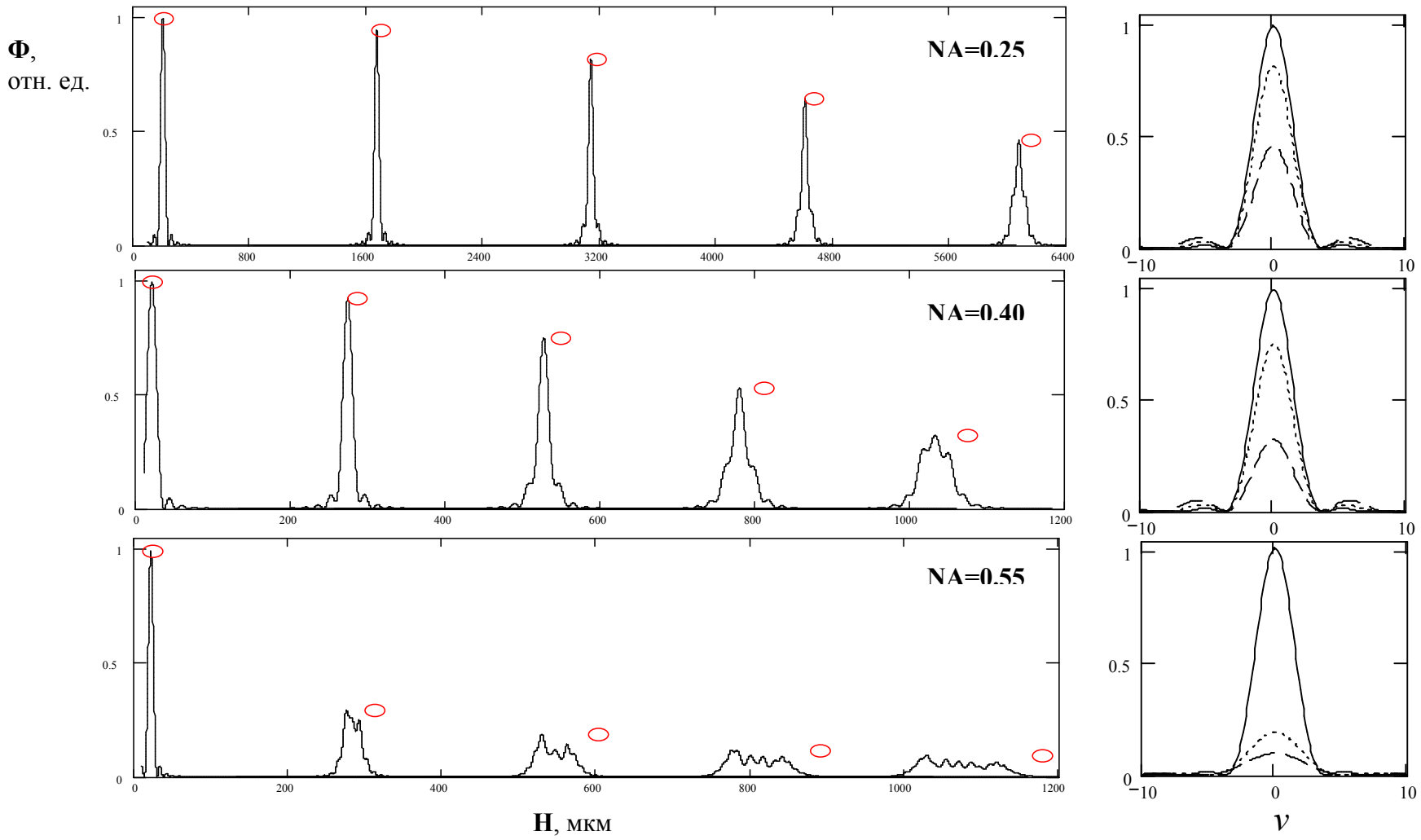


Рисунок 3.3. Аксиальные (слева) и латеральные (справа) сечения ФРТ в зависимости от глубины сканирования образца ($n = 2$, $\lambda = 0.63$ мкм) для объективов с различными числовыми апертурами. Кружками обозначены положения точки фокуса, рассчитанные по (2).

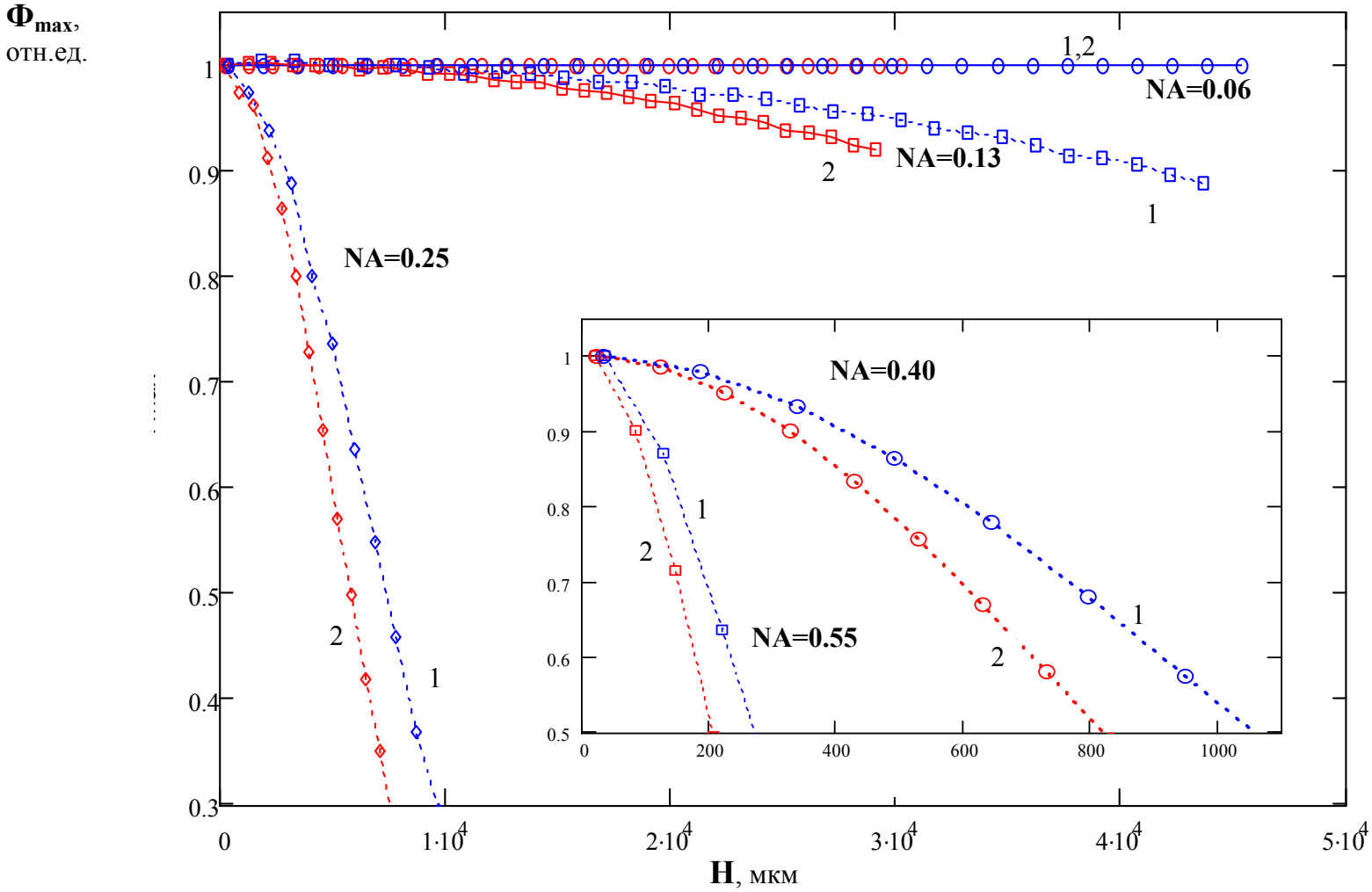


Рисунок 3.4. Зависимость абсолютного максимума ФРТ от глубины сканирования образцов с $n = 2$ (2, красные точки) и $n = 3$ (1, синие точки) для объективов с различными апертурами.

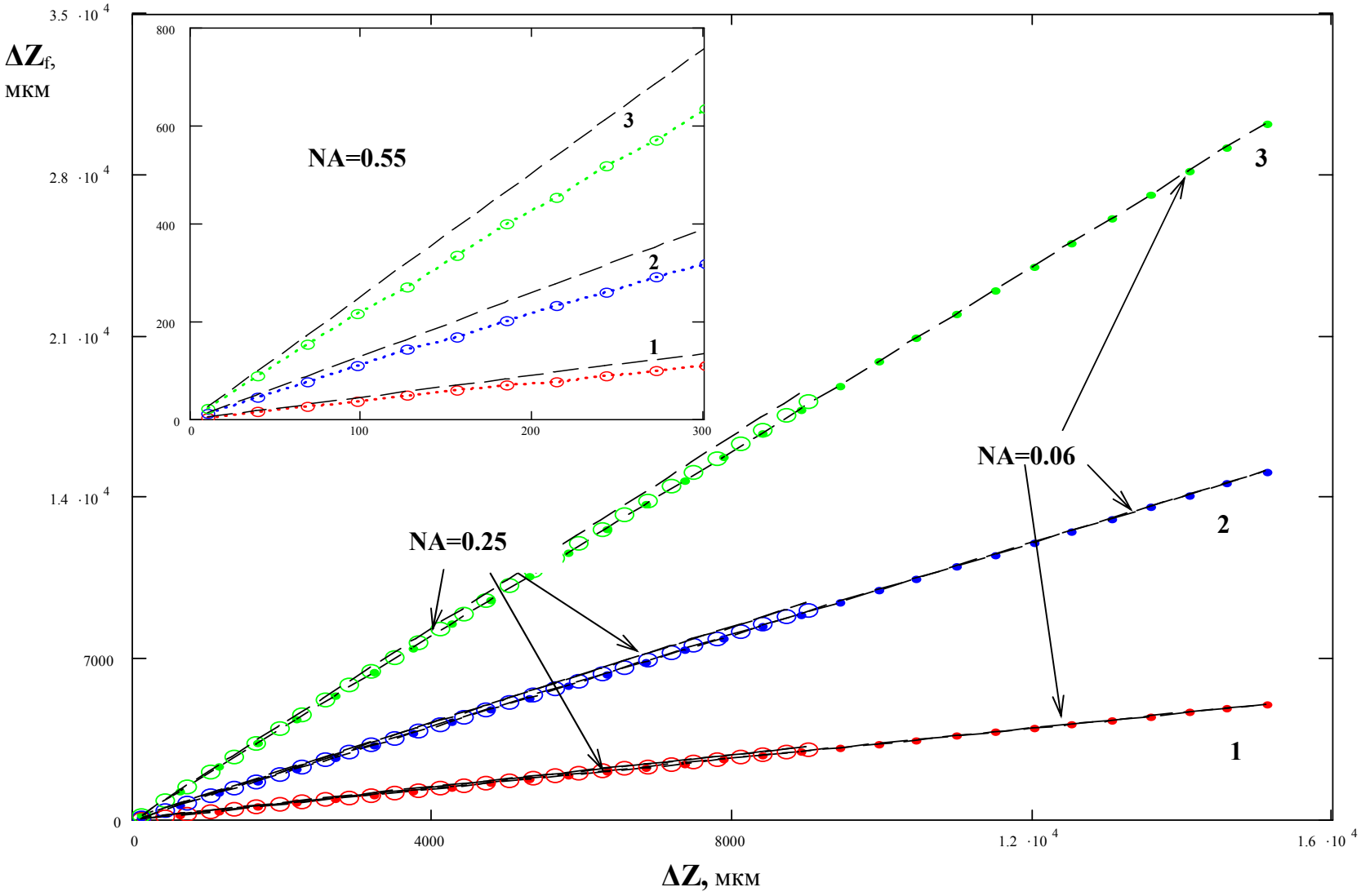


Рисунок 3.5. Зависимость сдвига точки фокуса от сдвига образца при различных апертурах объективов и показателях преломления образца: 1 - $n = 1.33$; 2 - $n = 2$; 3 - $n = 3$. Точки – расчёт по (3); пунктир – по (2).

Из рисунков следует, что для объектива с апертурой $NA = 0.06$ параметры ФРТ не меняются по всей технически возможной глубине сканирования образца $H_{\max}$, а сдвиг фокуса практически совпадает с рассчитанным по (3.3). Это справедливо даже для образцов с очень высокими показателями преломления (вплоть до $n = 5$). Для объективов с NA = 0.13 и 0.25 изменения ФРТ становятся заметными, хотя отклонение величин ΔZ_f от рассчитанных в приближении геометрической оптики (3.3) незначительно. При NA = 0.4 и 0.55 проявление сферической аберрации становится катастрофическим: существенное падение $\Phi_{\max}$ имеет место уже на глубинах ~ 100 мкм при технически возможных $H_{\max}$ ~ см. Возникает аксиальная асимметрия ФРТ, что отчётливо наблюдается в изменении характера расфокусировки дифракционных пятен (рисунки 3.3 и 3.1б). Смещение фокуса ΔZ_f становится заметно меньшим рассчитанного в геометрическом приближении (3.3).

Использование объективов с повышенными апертурами в данной методике связано со стремлением расширить интервал определяемых концентраций включений в сторону высоких концентраций. Поэтому имеет смысл ограничиться глубинами сканирования H_*, когда для данного объектива изменения ФРТ будут пренебрежимо малы. Из рисунка 3.4 следует, что при этом величины H_* будут различны для образцов с разными показателями преломления. В таблице 3.1 приведены оценки допустимых глубин сканирования для образцов с $n = 2$, рассчитанные из условия, что относительное падение интенсивности $\Phi_{\max}$ при $H \le H_*$ не превысит 10%.

В области допустимых глубин сканирования ($H \le H_*$) сдвиг точки фокуса с хорошей точностью совпадает с рассчитанным в геометрическом приближении (3.3), а для диаметра фокального пятна и глубины центрального максимума справедливы приближения:

$$D \approx D_0 \quad \text{и} \quad TF \approx nTF_0 .$$

Величины D и TF приведены в таблице 3.1. Сохранение латерального разрешения следует и из более простых соображений: снижение эффективной апертуры объектива по сравнению с воздухом компенсируется уменьшением длины волны излучения в образце (замена $NA \to n^{-1}NA$ и $\lambda \to n^{-1}\lambda$ в (3.1)).

Таким образом, принципиальным для ЛУМ твёрдых образцов становится учёт изменений ФРТ при наличии границы образец-воздух. Возникающая при наличии скачка показателя преломления зависимость ФРТ от глубины сканирования и показателя преломления образца приводит в данной методике к ограничению допустимых глубин сканирования образца, к корректировке величины рабочего объёма и к необходимости независимого сканирования лазерной подсветкой.

3.2.2.3. Z-сканирование, поиск фокальных пятен

Корректное фотометрирование абсолютного максимума трёхмерной ФРТ по двумерному изображению на ПЗС матрице возможно лишь при условии

$$L << TF_f \ , \qquad (3.5)$$

где L - толщина лазерного луча; $TF_f = TF / 8$ - глубина дифракционной резкости объектива микроскопа [273].

Для используемых объективов (таблица 3.1) это предполагает жёсткую фокусировку лазерного луча в объёме твёрдого образца до толщин в несколько мкм. Для объективов с апертурами > 0.25 это практически не достижимо (дифракционный предел), в других случаях требует использования для фокусировки лазерного луча линз с высокой числовой апертурой (высокие апертуры осветителя). Последнее в данной методике нецелесообразно по следующим причинам.

1. Короткая сильно расходящаяся перетяжка лазерного луча приводит к значительной неравномерности освещенности в луче.

2. При жёсткой фокусировке луча возможно изменение поляризация зондирующего излучения при прохождении границы воздух-образец (нарушение приближения нормального падения).
3. Возникает необходимость учёта влияния $ФРТ_{il}$ осветителя на ФРТ точечных включений в образце. Выше полагалось, что ФРТ не зависит от условий освещения и определяется только характеристиками детектора (апертурой собирающего объектива микроскопа): ФРТ = $ФРТ_{det}$. Это справедливо только в случае сравнительно низкой апертуры осветителя.
4. Все рассмотренные выше аберрационные эффекты имеют место и для $ФРТ_{il}$ осветителя при фокусировке зондирующего излучения в объём образца через границу воздух-образец. Они будут существенны для высоких апертур и практически не значимы для низких апертур осветителя.

Поэтому для фокусировки лазерного излучения предпочтительно использование линз и объективов низкой апертуры (NA < 0.1). На данной установке это даёт возможность получать протяжённые перетяжки лазерного луча толщинами ~50 -100 мкм. Как следует из таблицы 3.1, условие (3.5) в этом случае не выполняется: вид дифракционного пятна существенно меняется в зависимости от координаты включения по глубине лазерного луча (расфокусировка в пределах освещённой зоны). При наличии моторизованного микроскопа простым техническим решением является нахождение фокальных пятен при дискретной съёмке образца в режиме Z-сканирования (варьирования фокуса).

При получении серии Z-кадров необходимо обеспечить достаточное аксиальное разрешение - число кадров, приходящихся на глубину центрального максимума $N_{TF} = TF / \delta z$. Необходимый шаг сканирования δz выбирается в зависимости от апертуры объектива, длины волны лазерного излучения и показателя преломления исследуемого образца. Здесь не возникает никаких сложностей, т.к. для всех используемых объективов $\delta z >> \delta z_{\min}$.

Для корректного фотометрирования фокальных пятен необходимо обеспечить достаточное разрешение и в плоскости изображения - число пикселей

$N_D = D_M / l_{px}$, приходящихся на изображение диаметра фокального пятна (здесь $D_M = MD$; где M - увеличение проекции на матрицу; l_{px} - размер фотодетектора-пикселя). Для используемых объективов при базовом разрешении матрицы величины N_D составляют всего 3 - 4 px. Увеличение латерального разрешения изображения возможно при съёмке в режиме микросканирования матрицы или при использовании блока дополнительного увеличения микроскопа.

Как правило, для оптимального разрешения достаточно $N_{TF} \sim N_D \sim 10$. При меньших значениях N_{TF} и N_D разброс яркостей S слишком велик и затруднена идентификация дифракционных пятен, при больших - увеличивается время съёмки за счёт увеличения кадров Z-сканирования, времени микросканирования или времени экспозиции при дополнительном оптическом увеличении изображения.

Результатом 3D ЛУМ съёмки является серия кадров Z-сканирования, которая служит для нахождения величин S. Анализ цифровых изображений дифракционных пятен проводится с помощью оригинальных программ обработки, позволяющих находить и подсчитывать количество фокальных пятен, определять их характеристики, строить гистограммы распределения пятен по максимальной яркости и соответствующие им гистограммы распределения включений по размеру.

3.2.2.4. Связь сигналов светорассеяния с размерами включений

В области допустимых глубин сканирования образца можно записать $J_{\max} = c_1 P(d)$, где $J_{\max}$ - максимальная освещённость изображения фокального пятна на матрице; $P(d)$ - поток рассеянного включением излучения, попадающий в апертуру объектива; d - размер включения; $c_1 = 4\Phi_{\max} b\varsigma / \pi D_{im}{}^2$ - коэффициент пропорциональности; $\Phi_{\max} = 1$ при нормировке абсолютного максимума ФРТ на единицу; b - доля потока излучения, приходящаяся на

фокальное пятно; для пятна Эйри $b = 0.8$ [273]; ς - коэффициент светопропускания оптической системы.

При нахождении потока P от включения в образце необходим учёт конечного угла сбора рассеянного излучения и его зависимости от показателя преломления образца (3.2), а также ослабления интенсивности зондирующего и рассеянного излучения из-за отражения от границ воздух-образец и образец-воздух. Если ограничиться отражением зондирующего излучения от передней (вход лазерного луча в образец) и задней (выход) граней, то в приближении нормального падения лазерного луча (фокусировка лазера линзами малой апертуры) интенсивность падающего на включение излучения $I = I_0 T$ (где I_0 - интенсивность зондирующего излучения; $T = 1 - R^2$; $R = (n-1)^2 / (n+1)^2$ - коэффициент отражения Френеля при нормальном падении [223,273]).

Вводя сечение рассеяния $\Sigma_{\alpha_*}(d) = P(d)/I$ в телесный угол $2\alpha_*$, имеем

$$J_{\max} = c_1 I_0 T \Sigma_{\alpha_*}(d) \qquad (3.6)$$

Интегрирование интенсивности рассеянного излучения по круговой площадке на поверхности образца, обращённой к объективу микроскопа, приводит в случае неполяризованного зондирующего излучения к следующему выражению

$$\Sigma_{\alpha_*}(d) = \int_0^{\alpha_*} \left\{ T_{\perp_R}(\phi) F_{\perp_R}(\phi, d) + T_{\|_R}(\phi) F_{\|_R}(\phi, d) \right\} tg\phi d\phi \ , \qquad (3.7)$$

здесь $F_{\perp_R, \|_R}(\phi, d) = \int_0^{\pi} \left[\Sigma_{\perp,\|}(\theta, d) \cos^2\varphi + \Sigma_{\|,\perp}(\theta, d) \sin^2\varphi \right] d\varphi$; $\Sigma_{\perp,\|}(\theta, d)$ - дифференциальные сечения рассеяния, отнесенные к бесконечно малому телесному углу; $\theta = \arccos(\sin\phi \cos\varphi)$ - угол рассеяния; $T_{\perp_R, \|_R}(\phi) = 1 - R_{\perp_R, \|_R}(\phi)$ - коэффициент прохождения при однократном отражении рассеянного излучения от обращённой к объективу грани образца; ϕ - угол падения; индексы $\perp$, $\|$ и $\perp_R$, $\|_R$ обозначают линейную поляризацию рассеянного излучения ортогонально или параллельно плоскости рассеяния и плоскости падения, соответственно;

$R_{\perp_R}(\phi) = \left(\beta - n\cos\phi\right)^2 / \left(\beta + n\cos\phi\right)^2$ и $R_{\|_R}(\phi) = \left(n\beta - \cos\phi\right)^2 / \left(n\beta + \cos\phi\right)^2$ - коэффициенты отражения Френеля при наклонном падении [223,273]; $\beta = \sqrt{1 - \left(n\sin\phi\right)^2}$.

При выводе (3.7) полагалось, что дифференциальные сечения рассеяния зависят только от угла рассеяния и симметричны относительно направления зондирующего излучения, что справедливо, по крайней мере, для сферических включений. В стёклах это могут быть примесные или фазовые включения, образовавшиеся в результате распада пересыщенного раствора или фазового расслоения. Зависимости $\Sigma_{\perp,\|}\left(\theta, d\right)$ в этом случае численно рассчитываются по алгоритмам теории Ми [223].

На линейном участке динамического диапазона ПЗС-матрицы скорость накопления сигнала на пикселе максимальной яркости

$$dS / d\tau = c_2 J_{\max} = c_1 c_2 I_0 T \Sigma_{\alpha_*}(d) , \qquad (3.8)$$

где τ - время экспозиции; $c_2 = A_{px} QE / Q_{fot} ADU$; A_{px} - площадь детектора (пикселя); QE -квантовая эффективность матрицы на длине волны λ ; $Q_{fot} = hc / \lambda$; h - постоянная Планка; c - скорость света в вакууме; ADU (analog-digital unit) - число электронов, соответствующих одному дискрету преобразования.

Вводя градуировочный коэффициент $C = c_1 c_2 I_0$, зависящий только от параметров установки и съёмки, для градуировочной зависимости окончательно имеем

$$dS / d\tau = CT\Sigma_{\alpha_*}(d) \qquad (3.9)$$

Типичные зависимости $\Sigma_{\alpha_*} = \Sigma_{\alpha_*}(d)$ для включений различной природы в теллуритных и халькогенидных стёклах показаны на рисунке 3.6. Вид кривых в значительной степени зависит от показателя преломления включений. Для слабо рассеивающих включений это осциллирующие функции размера (резонансы Ми), которые заметно сглаживаются с увеличением апертуры объектива и длины волны зондирующего излучения.

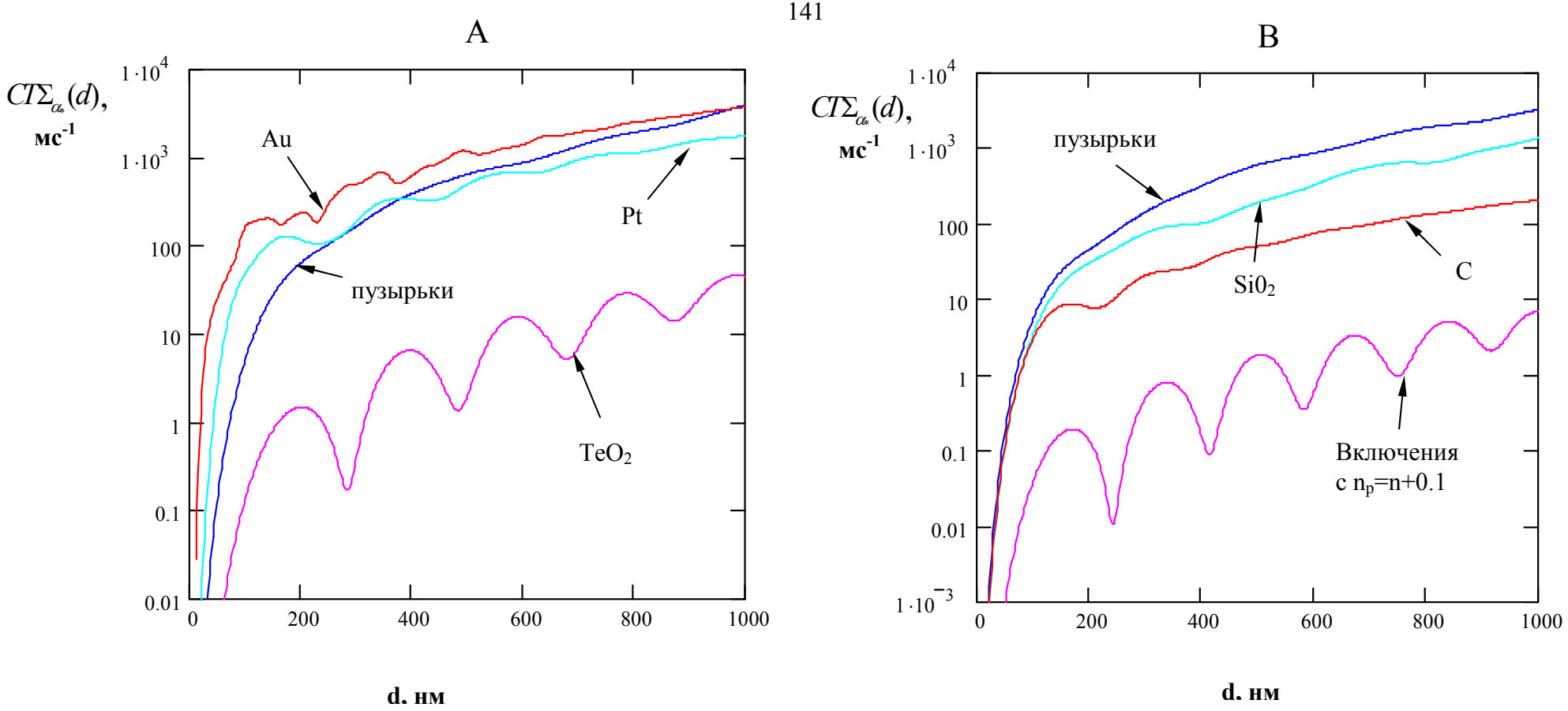


Рисунок 3.6. Зависимости сечения рассеяния от размера включений. А - для стекла состава 80%TeO_2+20%WO_3 ($n = 2.18$) с включениями в виде пузырьков ($n_p = 1$), золота ($n_p = 0.13 + 3.16i$), платины ($n_p = 2.30 + 4.07i$), парателлурита ($n_p = 2.34$); В – для стекла As_2S_3 ($n = 2.6$) с включениями в виде пузырьков ($n_p = 1$), диоксида кремния ($n_p = 1.46$), углерода ($n_p = 2.5 + 0.9i$) и слабо рассеивающих фазовых включений с $n_p = n_m + 0.1$. Рассчитано для $NA = 0.13$ и $\lambda = 0.63$ мкм.

Учёт уменьшения угла сбора по сравнению с апертурным углом объектива, френелевских отражений зондирующего и рассеянного излучения особенно важен при расчёте градуировок $\Sigma_{\alpha_*}(d)$ для материалов с высокими показателями преломления. Пренебрежение этими эффектами приводит к занижению размеров регистрируемых включений. В пределе низких апертур $\theta \to \pi/2$; $tg\phi \to \phi$; $\alpha_* \to \alpha n^{-1}$; $T_\perp(0) = T_\parallel(0) = 1 - R$, и интегрирование (3.7) даёт $T\Sigma_{\alpha_*} \to \chi\pi\alpha^2\Sigma_0$, где $\chi = (1 - R(n)^2)(1 - R(n))/n^2$ - суммарная поправка. Для кварцевого стекла ($n = 1.46$) $\chi = 0.45$, для материалов с $n = 2 \div 3$ величина $\chi = 0.22 \div 0.08$.

Гистограмма распределения включений по размеру находится на основе гистограммы распределения дифракционных пятен по максимальной яркости S при решении обратной задачи светорассеяния (3.9). Полагается, что все включения в образце имеют одинаковый показатель преломления. Шаг гистограммы по оси размеров для областей неоднозначности градуировочной зависимости выбирается равным интервалу этих областей.

Численная концентрация включений определяется по формуле $N = N_s / V$, где N_s - число обнаруженных фокальных пятен; $V = l_x l_y (K+1)\delta z NF$ - просканированный объём; l_x, l_y - длина и ширина перетяжки лазерного луча, проецируемая на матрицу; NF - число кадров Z-сканирования.

3.2.3. Градуировка установки и тестирование методики

Наиболее подходящим стандартом для градуировки установки и тестирования методики является набор твёрдых объёмных образцов, содержащих монодисперсные включения размерами n·(10-100) нм в достаточно низких концентрациях (~ 10^5-10^7 см$^{-3}$). Концентрированные стандарты размеров СЗМ и ЭМ, представляющие собой частицы на подложке или в тонкой плёнке, не пригодны для этой цели. Для проверки работоспособности методики и

определения градуировочного коэффициента используются монодисперсные системы на основе частиц полистирольного латекса в воде, являющиеся признанными стандартами размеров в методах светорассеяния. Диапазон размеров частиц от 180 нм до 2 мкм. Путём разбавления концентрацию частиц можно изменять в широких пределах. Градуировочные зависимости для стандартной системы, рассчитанные для различных апертур собирающего объектива, показаны на рисунке 3.7.

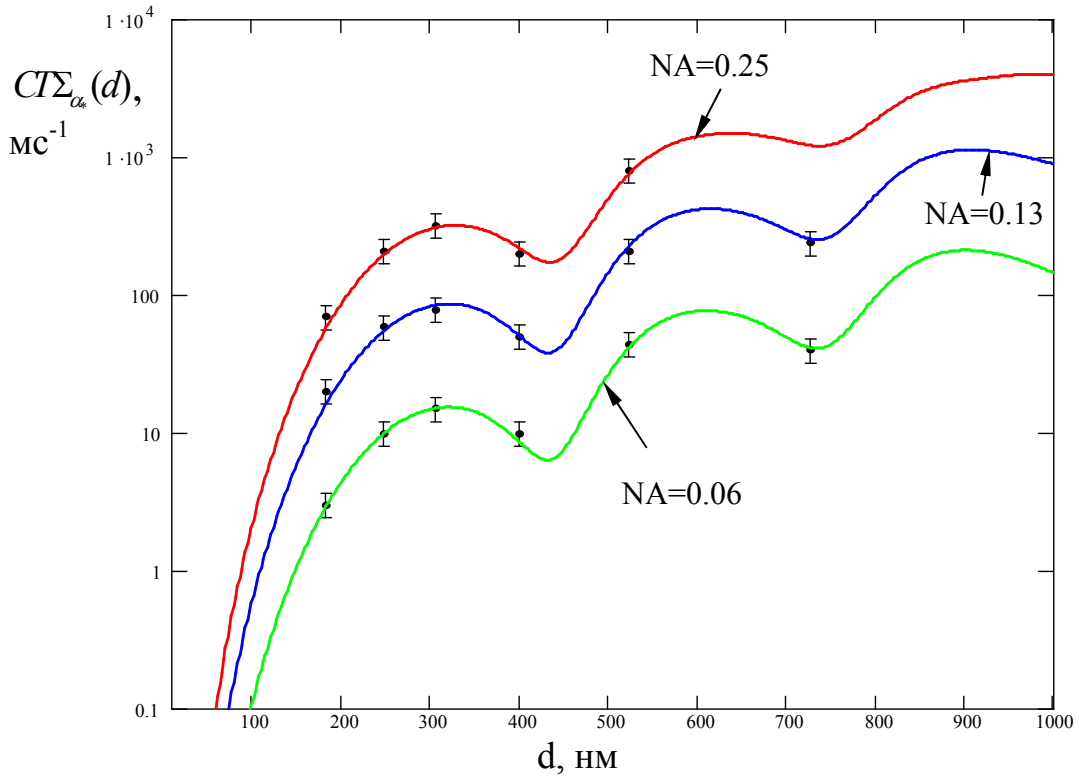


Рисунок 3.7. Градуировочные зависимости (3.9) для стандартной системы латекс-вода ($n = 1.33$; $n_p = 1.58$) при $\lambda = 0.63$ мкм. Кривые – расчёт по теории Ми для различных объективов; точки – результат эксперимента.

Для получения точек на этих кривых проводится съёмка монодисперсных систем при различных временах экспозиции. Из-за конвективной и диффузионной подвижности частиц латекса съёмка жидкого стандарта в режиме Z-сканирования затруднена. Фокальные пятна находятся с помощью программ обработки с функцией распознавания дифракционной структуры пятна. Съёмка частиц проводится многократно для набора достаточной статистики кадров.

Градуировочные точки для каждой из монодисперсных систем отмечены на рисунке 3.7. Видно, что, несмотря на довольно сложный характер градуировочной зависимости, имеется удовлетворительное согласие теории и эксперимента, что свидетельствует о работоспособности методики.

3.2.4. Основные метрологические характеристики методики

Диапазон определяемых размеров. Различие в яркости дифракционных пятен от включений с размерами, отличающимися на порядок, может составлять от 10^6 (область Релея) до 10^2 (область геометрической оптики) [223,224]. Динамический диапазон матрицы фотокамеры $DD \approx 2.2*10^3$, поэтому съёмки при одном времени экспозиции может оказаться недостаточно при анализе полидисперсных систем. Максимальный диапазон различимых яркостей достаточно велик $DD\tau_{\max} / \tau_{\min} \approx 2 \bullet 10^9$ (где $\tau_{\min} = 1$ мс и $\tau_{\max} = 10^6$ мс – минимальное и максимальное время экспозиции).

<u>*Минимальный размер.*</u> Предел обнаружения включений по размеру ($d^*_{\min}$) в данной методике зависит от показателей преломления включений и материала. Его величину можно оценить, используя градуировочные зависимости (3.9) и экспериментальные данные о фоновом рассеянии материала. Согласно результатам тестирования и паспортным данным фотокамеры, её собственными шумами (темновой, считывания и т.п.) можно пренебречь вплоть до времен экспозиции $\tau_c = 10^5$ мс. Полагая, что флуктуации фотонного сигнала описываются статистикой Пуассона, при $\tau < \tau_c$ для отношения сигнал/шум можно записать

$$B = S_p / \sqrt{S_p + S_m}$$

где $S_p = CT\Sigma_{\alpha_*}(d_{\min})\tau$ - предельно малый сигнал от включения размера $d_{\min}$, который может быть зарегистрирован при времени экспозиции τ; $S_m = A_m\tau$ - фоновый сигнал; A_m - скорость накопления фонового сигнала; B - минимальное отношение сигнал/шум, позволяющее надёжно выделить полезный сигнал. Отсюда следует уравнение для оценки $d_{\min}$

$$CT\Sigma_{\alpha_*}(d_{\min}) = \frac{B^2}{2\tau}\left(1+\sqrt{1+\frac{4A_m\tau}{B^2}}\right) \qquad (3.10)$$

Согласно (3.10) $\Sigma_{\alpha_*}(d_{\min})$ уменьшается с увеличением τ. При малых временах или низком фоновом рассеянии материала ($4A_m\tau / B^2 << 1$) $CT\Sigma_{\alpha_*}(d_{\min}) \approx B^2/\tau$, что соответствует случаю выделения сигнала из его собственного фотонного шума. При больших временах или в случае сильно рассеивающих материалов ($4A_m\tau / B^2 >> 1$) выделение полезного сигнала лимитируется флуктуациями фонового рассеяния материала, и $CT\Sigma_{\alpha_*}(d_{\min}) \approx B\sqrt{A_m/\tau}$. Как правило, для оптических материалов с высокими показателями преломления реализуется последняя ситуация. Минимальный регистрируемый размер включений $d^*_{\min} = d_{\min}(\tau_c)$.

В качестве фонового выступает сигнал, обусловленный рассеянием на любых неоднородностях в материале, когда их концентрация заметно превышает максимальную определяемую данной методикой. Например, это может быть собственное рассеяние на замороженных флуктуациях показателя преломления в стекле. Вопрос о природе фонового рассеяния подробно обсуждается в последней главе диссертации. Скорость накопления фонового сигнала A_m находится при съёмке лазерного луча в образце, свободном от включений, регистрируемых ЛУМ. Измеренные величины A_m для теллуритных и халькогенидных стёкол на 2 порядка выше, чем для воды (стандартная система).

Найденные при решении (3.10) зависимости $d_{\min} = d_{\min}(\tau)$ для стандартной системы и для включений различной природы в вольфрам-теллуритном стекле показаны на рисунках 3.8 и 3.9. Более низкие значения $d^*_{\min}$ достигаются для объективов с более высокой апертурой (углами сбора). Для твердых образцов корректирующую роль в оценке $d^*_{\min}$ может играть учёт вибраций штатива микроскопа. Для жидкостей максимальные времена экспозиции существенно ограничены из-за конвективной и диффузионной подвижности частиц.

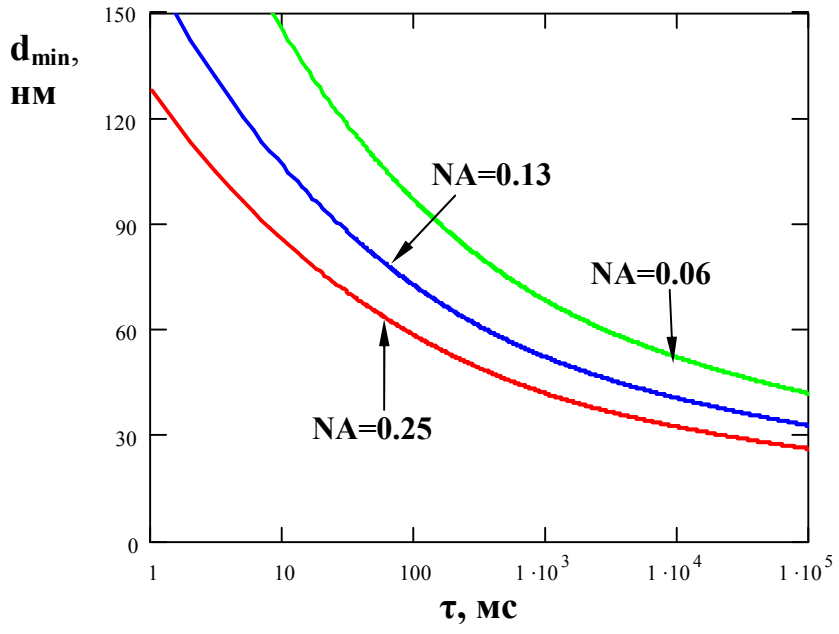


Рисунок 3.8. Зависимость минимального определяемого размера $d_{\min}$ от времени экспозиции для стандартной системы латекс-вода при различных числовых апертурах собирающего объектива и $\lambda = 0.63$ мкм. Отношение сигнал/шум B=3.

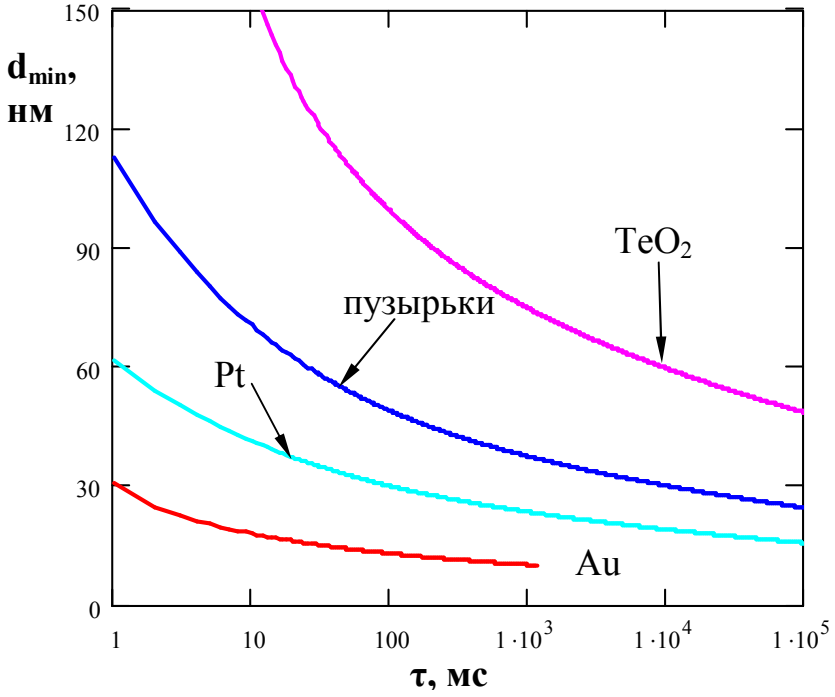


Рисунок 3.9. Зависимость минимального определяемого размера $d_{\min}$ от времени экспозиции для включений различной природы в вольфрам-теллуритном стекле для $NA = 0.25$ и $\lambda = 0.63$ мкм. Отношение сигнал/шум B=3.

Значения пределов обнаружения по размеру $d^*_{\min}$ для включений различной природы в вольфрам-теллуритном стекле и стекле As_2S_3 приведены в таблице 3.2. Минимальный определяемый размер включений составляет n·10 нм и зависит от отношения показателя преломления включений и материала, а также уровня фонового рассеяния материала.

Таблица 3.2. Основные метрологические характеристики методики ЛУМ для $\lambda = 0.63$ мкм.

NA	0.06	0.13	0.25
d_{min}, нм в стекле $80TeO_2$-$20WO_3$	25 (пузырьки) 50 (TeO_2) 15 (платина) <10 (золото)		
d_{min}, нм в стекле As_2 S_3	25 (пузырьки) 70 (кристаллиты) 30 (диоксид кремния) 30 (углерод)		
d_{max}, мкм	4.1	1.9	1.0
N_{min}, см$^{-3}$ (n=2)	2	20	$2 \cdot 10^3$
N_{max}, см$^{-3}$	$3 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{10}$

Максимальный размер. *«Промежуточные» объекты ЛУМ и ОМ.* Говоря о верхней границе диапазона определяемых размеров $d_{\max}$, стоит подробнее коснуться вопроса о разграничении объектов ЛУМ и ОМ. Эти методы дисперсионного анализа, вообще говоря, принципиально отличаются по своим основам. Условной границей между ними выступает предел разрешения объектива микроскопа δ_r или размер фокального пятна $D = 2\delta_r$. ОМ – прямой метод определения размеров включений, их формы и структуры, что, строго говоря, возможно при условии $d >> D$. ЛУМ – косвенный метод определения

размеров неразрешимых ОМ включений по рассеянному ими свету, информации об их форме и структуре он не даёт. Вопрос о максимальных определяемых ЛУМ размерах $d_{\max}$ непосредственно связан с вопросом о границах применимости ЛУМ как косвенного метода дисперсионного анализа. Соотношения, лежащие в основе ЛУМ, справедливы, строго говоря, для включений размерами $d << D$. Более конкретную оценку $d_{\max}$ можно получить, пользуясь приближённым соотношением [274-277]

$$D_{im} = \sqrt{M^2 d^2 + D_M{}^2}$$

где D_{im} - диаметр изображения включения. Оно справедливо при отсутствии аберраций, т.е. на допустимых глубинах сканирования образца. Ограничиваясь по-прежнему относительным падением интенсивности $\Phi_{\max}$ из-за увеличения площади изображения фокального пятна не превышающим 10%, имеем $(d_{\max} / D)^2 = 0.1$. Для объективов, имеющих значительные допустимые глубины сканирования, $d_{\max} \approx 1-4$ мкм при $\lambda = 0.63$ мкм (таблица 3.2).

Таким образом, выделение ультра и микрообъектов в ЛУМ эксперименте возможно при сравнении размера изображения объекта D_{im} с размером фокального пятна. При $D_{im} \approx D_M$ объект можно отнести к ЛУМ, при $D_{im} >> D_M$ - к ОМ. Однако при этом включения промежуточного размера остаются вне количественного описания обоими методами. Простым решением проблемы «промежуточных» объектов в ЛУМ является целенаправленное ухудшение разрешения установки (переход к объективам с меньшей апертурой), которое переводит эти объекты в область работы ЛУМ.

Интервал определяемых концентраций. Определение низких концентраций включений предполагает сканирование достаточно больших объёмов образца и обработку полученных кадров за не слишком большое время. Наиболее подходят для этой цели объективы малой апертуры и увеличения, имеющие большие поля зрения (проекции) и допускающие большой шаг Z – сканирования.

Минимальная определяемая концентрация $N_{\min}$ лимитируется временем съёмки и обработки необходимого количества кадров, что при современных возможностях вычислительной техники и наличии моторизованного микроскопа не представляет большой проблемы. Её величина оценивается по формуле

$$N_{\min} \sim 1/V = 1/l_x l_y (K+1)\delta z NF$$

При $NA = 0.06$; $l_x \approx 6000$ мкм; $l_y \approx 300$ мкм; $\lambda = 0.63$ мкм и ограничении $NF = 10^3$ для образцов с $n = 2 \div 4$ величина $N_{\min} \sim 2 \div 0.5$ см$^{-3}$.

Максимальная определяемая концентрация $N_{\max}$ лимитируется латеральным и аксиальным разрешением объектива микроскопа:

$$N_{\max} \sim 1/\delta_r^{\,2}\delta_z = 8/D^2TF$$

Её величина зависит от длины волны и показателя преломления образца. Так, при $NA = 0.25$ и $n = 2$ величина $N_{\max} \sim 10^{10}$ см$^{-3}$. Оценки $N_{\min}$ и $N_{\max}$ приведены в таблице3.2.

Погрешности определения размеров и концентрации включений. В качестве иллюстрации разрешающей способности установки по размеру на рисунке 3.10 показаны гистограмма распределения фокальных пятен по максимальной яркости и соответствующая ей гистограмма распределения включений по размеру для одной из стандартных монодисперсных систем. Видно, что разброс пятен по яркости значительно превышает пуассоновские флуктуации фотонного шума, а стандартное отклонение измеренных размеров частиц латекса выше паспортного. Анализ показывает, что погрешность определения размеров включений в данном методе лимитирует погрешность определения градуировочного коэффициента C, которая составляет ±20%. Наблюдаемый для монодисперсной системы разброс пятен по яркости связан, в первую очередь, с неравномерной освещённостью в лазерном луче, определённый вклад может вносить неполный контроль за расфокусировкой дифракционных пятен с помощью программ обработки. В зависимости от диапазона измеряемых размеров и вида градуировочной кривой в

областях её однозначности величины относительного стандартного отклонения $\Delta d / d = 10 \div 30\%$.

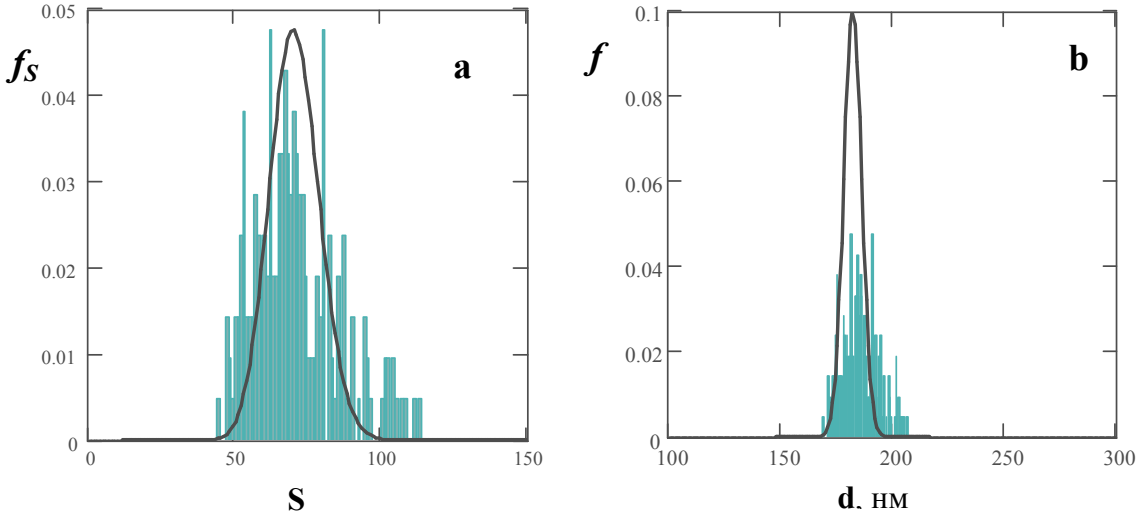


Рисунок 3.10. Результаты анализа частиц латекса размерами 180 нм в воде ($NA = 0.13$; $\lambda = 0.635$ мкм). а - Гистограмма распределения фокальных пятен по яркости и распределение Пуассона регистрируемого сигнала (кривая); б - Гистограмма распределения частиц по размерам и паспортные данные стандарта (кривая). f_S - доля пятен различной яркости; f - доля включений различного размера.

Основной вклад в погрешность определения численной концентрации вносят статистические флуктуации числа зарегистрированных включений (фокальных пятен) N_S, подчиняющиеся статистике Пуассона. Относительная погрешность определения концентрации $\Delta N / N = 2 / \sqrt{N_S}$ (с доверительной вероятностью 0.95) может быть минимизирована при увеличении числа зарегистрированных включений.

3.3. Обсуждение результатов. Место 3D ЛУМ среди микроскопических методов исследования твёрдых материалов

3D ЛУМ заполняет существующий пробел в количественных методах дисперсионного анализа твёрдых материалов дифференциальными методами светорассеяния. Необходимым шагом стало проведение процедур тестирования методики и градуировки установки с помощью стандартов размера частиц. Результаты тестирования подтвердили работоспособность метода (рисунки 3.7 и 4.2). Наряду с этим потребовалось дополнительно рассмотреть и решить ряд задач, связанных со спецификой анализа твёрдых образцов.

1. Показана необходимость 3D фотометрирования ФРТ при дискретной съёмке образца в режиме Z-сканирования. Это позволило минимизировать погрешность определения размеров включений, находящихся на различных по глубине участках освещённой зоны.
2. Получены соотношения между сигналами светорассеяния и размерами включений (формулы (3.7), (3.9) и (4.3), (4.4)), учитывающие конечный угол сбора рассеянного излучения, его зависимость от показателя преломления материала, 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, которые имеют высокие показатели преломления. Их учёт важен при переходе от стандартных систем размера частиц к материалам с другими показателями преломления.
3. Учёт эффектов, возникающих при фокусировке рассеянного излучения через границу раздела сред со скачком показателя преломления. Наличие границы раздела между объективом микроскопа и точечным источником (включением) способствует возникновению сферической аберрации даже при фокусировке идеальным объёктивом. Это приводит к важным следствиям для ЛУМ твёрдых образцов.

- *Изменение вида ФРТ (дифракционных пятен).* Критичным для ЛУМ становится падение интенсивности абсолютного максимума ФРТ и ухудшение латерального и аксиального разрешения объектива с увеличением глубины сканирования образца. Первое приводит к занижению действительных размеров включений, второе – к снижению максимальной определяемой данным методом концентрации. Эти эффекты усиливаются с ростом показателя преломления образца и апертуры объектива. Практическим выходом является ограничение допустимых глубин сканирования образца глубинами, где аберрационные эффекты пренебрежимо малы. Расчёты показали, что для материалов с высокими показателями преломления ($n = 2 \div 4$) допустимые глубины сканирования ~ 1см и более достигаются при использовании объективов с апертурами не выше $NA \leq 0.25 \div 0.3$.
- *Сдвиг точки фокуса в образце относительно номинальной точки фокуса объектива на воздухе* приводит к необходимости независимого сканирования лазерной подсветки и образца. При определении численной концентрации включений важным становится отличие реально просканированного объёма образца (рабочий объём) от объёма, определённого по его сдвигу. Для образцов с высокими показателями преломления они могут отличаться в разы.

Основные метрологические характеристики 3D ЛУМ в сравнении с другими микроскопическими методами дисперсионного анализа твердых образцов иллюстрирует таблица 3.3. Несмотря на многообразие современных методик исследования наноразмерных объектов в твёрдых образцах (ЭМ, СЗМ, конфокальная микроскопия и т.д.), 3D ЛУМ является незаменимым методом дисперсионного контроля высокочистых оптических материалов.

1. Метод имеет низкие пределы обнаружения включений по размеру $d_{min} \sim n \cdot 10$ нм, недостижимые для ОМ, и одновременно позволяет определять низкие концентрации, практически недоступные для СЗМ и ЭМ.
2. 3D ЛУМ 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 видимой области спектра, что до последнего времени оставалось нерешённой задачей.

3. Существенным достоинством 3D ЛУМ является возможность сканирования образца на глубины ~ сантиметров, тогда как СЗМ и ЭМ позволяют исследовать поверхность или микронные слои твердого образца (ПЭМ).

В настоящее время нет другого альтернативного неразрушающего метода дисперсионного анализа, позволяющего определять низкие концентрации включений размерами ~ n·10 нм в объёме массивных твердых образцов.

Таблица 3.3. Основные метрологические характеристики микроскопических методов дисперсионного анализа твёрдых образцов.

	ОМ	**3D-ЛУМ**	**ЭМ и СЗМ**
Предел обнаружения по размеру*	n·1000 нм	n·10 нм	1-10 нм
-«-«-« для кристаллитов («мягких» включений)	n·1000 нм	n·100 нм	1-10 нм
Интервал определяемых концентраций**	10^2-10^{10}см$^{-3}$	10^2-10^{10} см$^{-3}$	>10^8 см$^{-3}$
Объёмная доля дисперсной фазы (минимальная)	10^{-11}%	10^{-14}%	10^{-11}%
-«-«-« для кристаллитов	10^{-8}%	10^{-11}%	10^{-11}%
Максимальная глубина сканирования	~ см	~ см	Поверхность или слой < мкм (ПЭМ)

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

** - минимальная концентрация дана при наборе статистики ~ 10^2 зарегистрированных включений;

Для задач получения материалов с предельно низкими оптическими потерями, немаловажно, что 3D ЛУМ непосредственно несёт некоторую информацию о потерях, обусловленных присутствием гетерофазных неоднородностей в материале. Метод не требует трудоёмкой подготовки образца и несложен в аппаратурном оформлении.

Таким образом, основным результатом исследований, проведённых в данной главе, стала разработка метода 3D ЛУМ для дисперсионного контроля высокочистых оптических материалов, прозрачных в видимом и ближнем ИК диапазоне (вплоть до 1 мкм). Метод имеет низкие пределы обнаружения включений по размеру n·(10-100) нм, широкий интервал определяемых численных концентраций ($1\text{-}10^{10}$ $см^{-3}$), допускает сканирование образца на глубины ~ 1 см и выше. Он пригоден для исследования гетерофазных неоднородностей в широком классе материалов, представляющем интерес для волоконной, силовой, нелинейной оптики - кварцевые, фторцирконатные, теллуритные стёкла, большинство халькогенидных стёкол, халькогениды цинка и др. Возможной областью применения 3D ЛУМ помимо технологии высокочистых оптических материалов может стать технология низколегированных нанокомпозитов.

Глава 4. Исследование природы включений в высокочистых оптических материалах методом лазерной 3D ультрамикроскопии

Метод 3D ЛУМ полностью решает задачу дисперсионного анализа и оценки вклада зарегистрированных включений в спектр оптических потерь материала при условии, что все включения в образце имеют одинаковую природу и известен их показатель преломления. Необходимым становится получение «внешней» информации о возможной природе включений, а также обоснование предположения об их однотипности в исследуемом образце.

Задача идентификации природы гетерофазных включений в высокочистых оптических материалах нетривиальна и далеко не всегда может быть решена с помощью известных методов элементного и структурного анализа. Применение зондового микроанализа ЭМ и СЗМ для определения химического состава примесных включений затруднено или практически невозможно из-за их низкой концентрации в высокочистом материале. Использование традиционных методов исследования фазовых включений в стёклах, таких как РФА и РМУ, проблематично из-за их невысокой чувствительности применительно к стёклам волоконной оптики. Как правило, ориентиром для ЛУМ служат данные электронно-зондового микроанализа нелетучих остатков после вакуумной дистилляции стёкол (концентрирование дисперсной фазы). Они дают интегральную информацию о возможной химической природе примесных включений в образце. При этом вне зоны анализа остаются фазовые включения и пузырьки. В ряде случаев подтвердить или исключить значимость последних позволяет сравнение рассчитанных и измеренных спектров потерь.

Результатом ЛУМ анализа является набор гистограмм распределения и соответствующих им спектров вносимых оптических потерь, полученный при различных предположениях о природе включений. Это даёт интервал максимально и минимально возможных вкладов гетерогенной составляющей в оптические потери. При этом величины потерь могут отличаться на порядки, что

снижает прогностическую ценность анализа, основанную на постулировании однотипной природы включений в исследуемом образце.

В связи с этим существенный интерес представляет задача локальной (адресной) идентификации природы регистрируемых методом ЛУМ включений. Проблема идентификации стоит особенно остро, когда данные микроанализа указывают на присутствие в материале смеси различных типов включений, каждый из которых оказывает существенное влияние на оптические потери. Её решение возможно при разработке на базе 3D ЛУМ методик измерений рассеяния при варьировании условий освещения и детектирования. Безусловно, находясь в рамках методов светорассеяния, возможно получение информации только о показателях преломления регистрируемых включений, а не об их химическом составе. Тем не менее, именно эта информация необходима для оценки вносимых оптических потерь и представляет самостоятельный интерес для разработки технологии получения материалов с высокой оптической прозрачностью.

Целью исследования, проводимого в данной главе, является расширение возможностей метода 3D ЛУМ в отношении идентификации природы отдельных регистрируемых включений (определения их показателя преломления). Представлены методики относительных измерений рассеянного включениями излучения при варьировании поляризации, длины волны зондирующего излучения и угла сбора рассеянного излучения. Обсуждается возможность определения показателя преломления включений при проведении этих измерений.

4.1. Идентификация показателя преломления включений в 3D ЛУМ

Если в материале содержатся включения различной природы, то вследствие зависимости сигналов светорассеяния от показателя преломления включений встаёт проблема однозначного определения их размеров с помощью 3D ЛУМ. При неизвестном показателе преломления n_{in} обратная задача светорассеяния (3.9) становится некорректной: регистрируемый сигнал соответствует

включениям различного размера в зависимости от их природы. Такая же ситуация может иметь место и при известном n_{in} при попадании сигнала в области неоднозначности (окрестности резонансов Ми) градуировочных зависимостей.

В методах светорассеяния имеются приёмы, позволяющие в ряде случаев решить эти проблемы. Для определения показателя преломления включений и разрешения областей неоднозначности прибегают к измерениям сигнала светорассеяния в различных условиях. Так, в лазерных счётчиках частиц в жидкостях и газах измеряют интенсивности рассеяния при двух и более углах рассеяния [278-280] либо индикатрисы рассеяния [281-282].

В рамках ЛУМ технически доступно измерение интенсивности рассеяния при различных поляризациях, длинах волн зондирующего излучения и углах сбора рассеянного излучения (апертурах объектива). В отличие от подвижных частиц в жидкостях и газах для включений в твёрдых образцах имеется возможность детектирования сигналов светорассеяния индивидуально от одного и того же включения при изменении параметров зондирующего излучения. 3D-установка обеспечивает высокую степень позиционирования по объёму образца, что облегчает проведение таких адресных измерений.

4.1.1. Линейно поляризованное зондирующее излучение

В разделе 3.2.2.4. получено выражение (3.7) для сечения рассеяния в апертуру объектива $\Sigma_{\alpha_*}(d)$ при освещении включения неполяризованным лазерным излучением. При регистрации рассеяния в направлении 90^0 особый интерес представляют случаи, когда зондирующее излучение линейно поляризовано в плоскости параллельной и ортогональной направлению наблюдения (оптической оси микроскопа OZ). Соответствующая оптическая схема показана на рисунке 4.1.

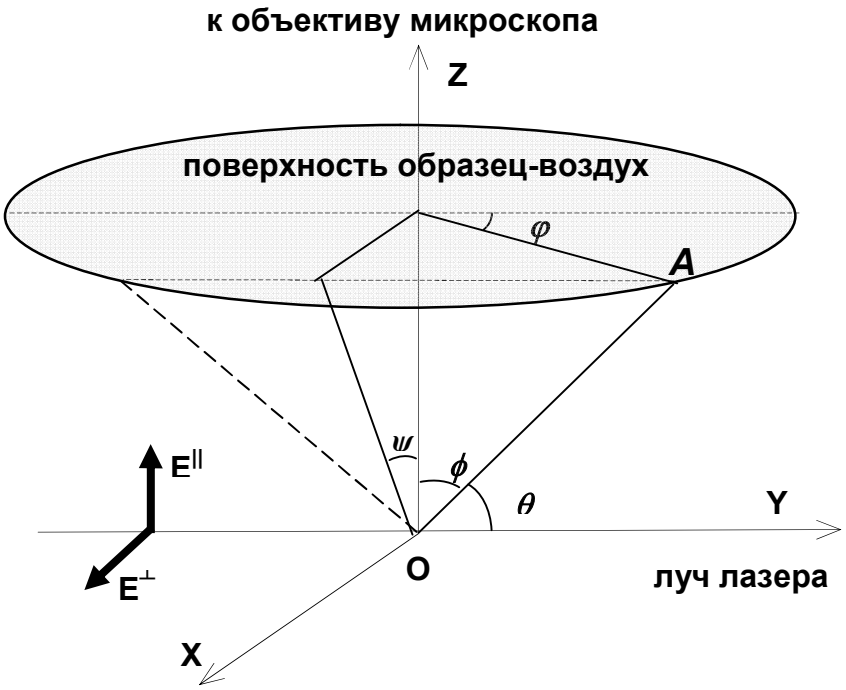


Рисунок 4.1. Оптическая схема для расчёта сечения рассеяния в апертуру объектива в случае линейно поляризованного зондирующего излучения.

Интенсивности $i^{\parallel}$ и $i^{\perp}$ прошедшего через поверхность образец-воздух рассеянного включением излучения удобно найти, используя формализм матриц рассеяния, Мюллера и векторов Стокса. Для векторов Стокса $\mathbf{V}^{\parallel}$ и $\mathbf{V}^{\perp}$ рассеянного излучения в произвольной точке A можно записать

$$\mathbf{V}^{\parallel,\perp} = \mathbf{M}_{\mathbf{T}}\mathbf{M}_{\boldsymbol{\varphi}}\mathbf{M}_{\mathbf{s}}\mathbf{M}_{\boldsymbol{\psi}}\mathbf{V}_0^{\parallel,\perp} \qquad (4.1)$$

где $\mathbf{V}_0^{\parallel}$ и $\mathbf{V}_0^{\perp}$- вектора Стокса падающего на включение излучения; $\mathbf{M}_{\mathbf{s}}$ - матрица рассеяния [223]; $\mathbf{M}_{\psi}$ и $\mathbf{M}_{\varphi}$ - матрицы поворота [223,273] на углы ψ и φ, соответственно; ψ - угол между плоскостью рассеяния AOY и оптической осью микроскопа (плоскостью ZOY); φ - угол между плоскостью рассеяния AOY и плоскостью падения ZOA на поверхность образец-воздух; $\mathbf{M}_{\mathbf{T}}$ - матрица Мюллера пропускания при отражении рассеянного излучения от поверхности образец-воздух [273]. Индексы $\parallel$ и $\perp$ здесь и ниже указывают на поляризации зондирующего излучения в плоскости параллельной и ортогональной оптической оси микроскопа. При записи (4.1) полагается, что фокусировка лазерного

излучения в объём образца не изменяет его поляризацию, что справедливо при фокусировке линзами малой апертуры.

Выражения для матриц и векторов имеют вид [223,273]:

$$\mathbf{V}_0^{\|} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \; ; \quad \mathbf{V}_0^{\perp} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \; ; \quad \mathbf{M}_{\mathbf{s}} = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} & S_{34} \\ 0 & 0 & -S_{34} & S_{33} \end{pmatrix} ;$$

$$\mathbf{M}_{\boldsymbol{\varphi}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\varphi & \sin 2\varphi & 0 \\ 0 & -\sin 2\varphi & \cos 2\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; \mathbf{M}_{\boldsymbol{\psi}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\psi & \sin 2\psi & 0 \\ 0 & -\sin 2\psi & \cos 2\psi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ;$$

$$\mathbf{M}_{\mathbf{T}} = \begin{pmatrix} (T_{\|} + T_{\perp})/2 & (T_{\|} - T_{\perp})/2 & 0 & 0 \\ (T_{\|} - T_{\perp})/2 & (T_{\|} + T_{\perp})/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{T_{\|} T_{\perp}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{T_{\|} T_{\perp}} \end{pmatrix}$$

Перемножение матриц в (4.1) приводит к следующим выражениям для интенсивностей прошедшего через поверхность образца рассеянного излучения

$$i^{\|,\perp} = V_1^{\|,\perp} = f^{\|,\perp} / 2k^2 r^2 \qquad (4.2)$$

где $f^{\|,\perp} = (S_{11} \pm S_{12} \cos 2\psi)(T_{\|_R} + T_{\perp_R}) + \left[(S_{12} \pm S_{11} \cos 2\psi) \cos 2\varphi \mp S_{33} \sin 2\psi \sin 2\varphi\right](T_{\|_R} - T_{\perp_R})$; $V_1^{\|,\perp}$ - первые элементы векторов Стокса $\mathbf{V}^{\|,\perp}$; $i^{\|}$ и $i^{\perp}$ отнесены к единичной интенсивности падающего излучения; $k = 2\pi n / \lambda$ - волновое число; λ - длина волны зондирующего излучения; r - расстояние включения до точки A; S_{11}, S_{12}, S_{33} - элементы матрицы рассеяния, зависимость которых от угла рассеяния θ численно рассчитывается по теории Ми [223]; $T_{\perp_R,\|_R} = 1 - R_{\perp_R,\|_R}$ - коэффициенты

пропускания при отражении рассеянного излучения от поверхности образец - воздух; $R_{\perp_R}$ и $R_{\|_R}$ - коэффициенты отражения Френеля при наклонном падении [223,273]; ϕ - угол падения. Индексы $\|_R$ и $\perp_R$ обозначают поляризацию рассеянного излучения в плоскости параллельной и ортогональной плоскости падения.

Сечения рассеяния $\Sigma_{\alpha_*}^{\|,\perp}$ находятся при интегрировании величин $i^{\|,\perp}$ по круговой площадке на поверхности образца, откуда рассеянное излучение полностью собирается объективом микроскопа (рисунок 4.1). Используя в качестве переменных интегрирования углы ϕ и φ, и учитывая, что $\theta = \arccos\left(\sin\phi\cos\varphi\right)$ и $\psi = \mathrm{arctg}\left(\mathrm{tg}\,\phi\sin\varphi\right)$, имеем

$$\Sigma_{\alpha_*}^{\|,\perp}(d) = \int_0^{\alpha_*}\int_0^{2\pi} f^{\|,\perp}(\phi,\varphi)\,\mathrm{tg}\,\phi d\phi d\varphi \quad (4.3)$$

Для неполяризованного зондирующего излучения $\Sigma_{\alpha_*} = (\Sigma_{\alpha_*}^{\|} + \Sigma_{\alpha_*}^{\perp})/2$, и выражение (4.3) совпадает с (3.7).

Градуировочные зависимости при освещении образца линейно поляризованным лазерным излучением имеют вид

$$S'_{\|,\perp} = C^{\|,\perp} T \Sigma^{\|,\perp}{}_{\alpha_*}(d) \qquad (4.4)$$

где $C^{\|}$ и $C^{\perp}$ - градуировочные коэффициенты; коэффициент $T = 1 - R^2$ при нормальном падении зондирующего излучения на образец не зависит от поляризации.

Для проведения измерений в поляризованном свете установка 3D ЛУМ дополняется поляризаторами зондирующего излучения в виде круговых плёночных поляроидов или призм Глана. Результаты тестирования методики измерений с помощью набора монодисперсных частиц полистирольного латекса в воде (диаметры частиц от 180 нм до 2 мкм) показаны на рисунке 4.2. Видно, что полученные при съёмке монодисперсных систем экспериментальные точки хорошо ложатся на рассчитанные для стандартной системы теоретические зависимости.

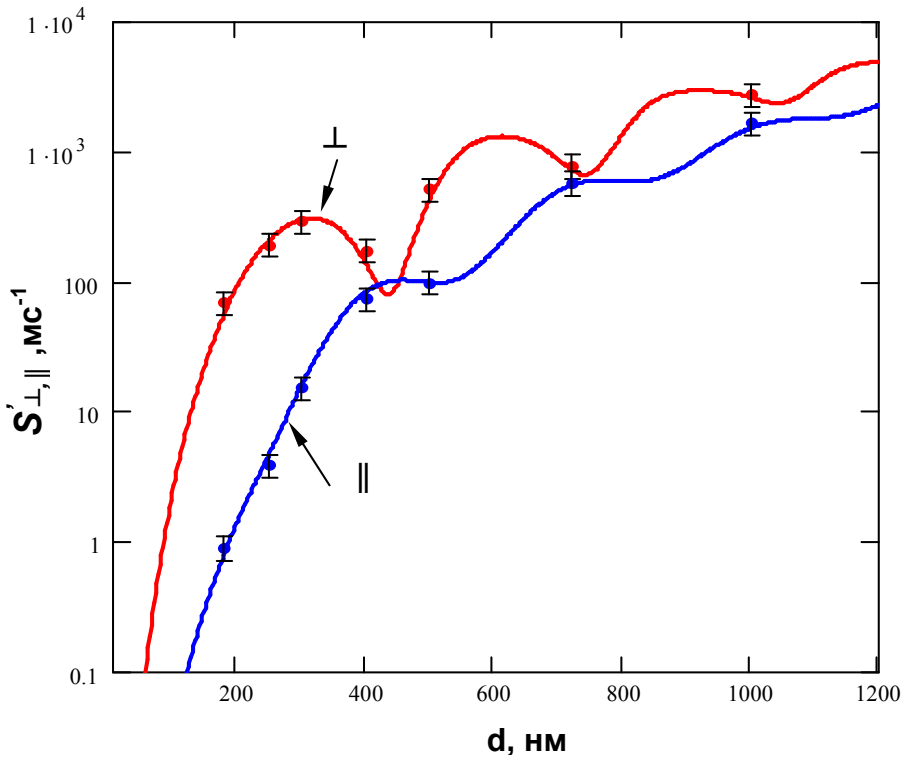


Рисунок 4.2. Градуировочные кривые для частиц латекса в воде (n = 1.33, n_{in} = 1.58) при λ = 0.63 мкм и NA=0.25. Сплошные линии – результаты расчёта для случаев поляризаций зондирующего излучения параллельной (∥) и ортогональной (⊥) оптической оси микроскопа. Точки – результаты эксперимента.

В случае поляризации полностью неполяризованного лазерного излучения $C^{\parallel} = C^{\perp} = CT_{pol}/2$ (где T_{pol} - пропускание поляризатора), и отношение сигналов светорассеяния при смене поляризации равно отношению сечений рассеяния

$$P_p = \frac{S'_{\perp}}{S'_{\parallel}} = \frac{\Sigma^{\perp}_{\alpha*}(d)}{\Sigma^{\parallel}_{\alpha*}(d)} \qquad (4.5)$$

Важность учёта конечного угла сбора (апертуры фотоприёмника) при поляризационных измерениях иллюстрирует рисунок 4.3, где показаны зависимости $P_p(d)$ для стандартной системы при различных апертурах объектива, пунктир – отношение дифференциальных сечений рассеяния $P_p^{\,0}(d) = \Sigma^{\perp}_0(d)/\Sigma^{\parallel}_0(d)$ ($\alpha_* = 0, NA = 0$). Видно, что отличие $P_p(d)$ от $P_p^{\,0}(d)$ растёт

с увеличением α_* (с ростом апертуры и уменьшением показателя преломления образца) и особенно значимо проявляется для включений релеевских размеров.

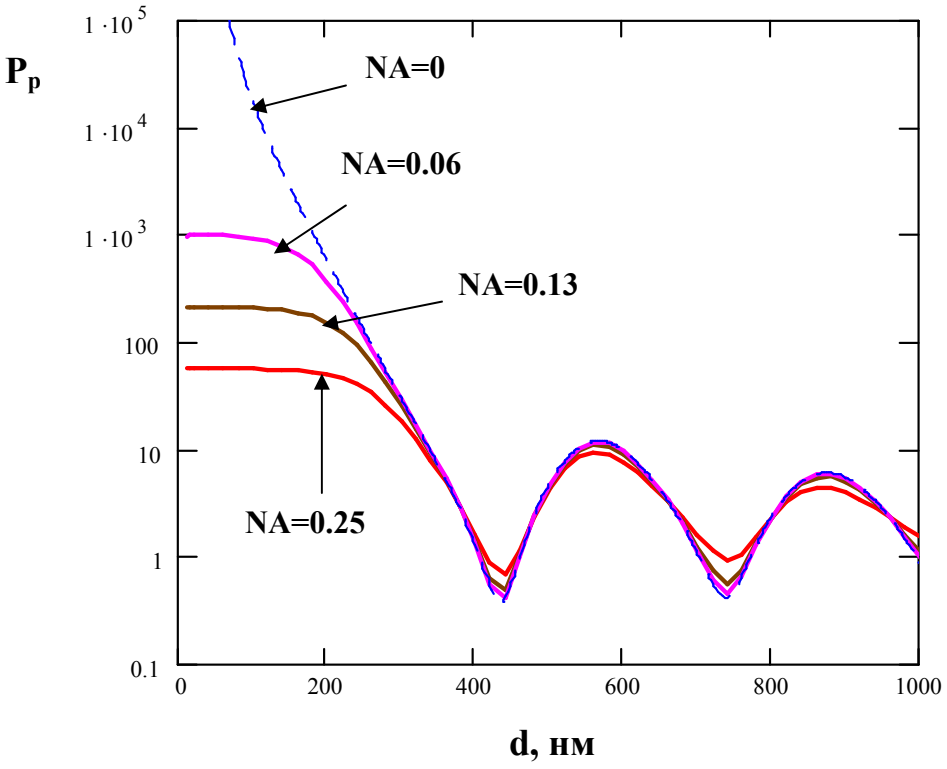


Рисунок 4.3. Отношения $P_p(d)$ для частиц полистирольного латекса в воде, рассчитанные для различных апертур собирающего объектива (показаны на рисунке), пунктирная кривая – расчёт без учёта апертуры.

4.1.2. Исследование природы гетерофазных включений в высокочистых халькогенидных стёклах

Как и прежде, удобно выделить три группы включений в исследуемом материале: поглощающие на длине волны зондирующего излучения, рассеивающие и слабо рассеивающие «мягкие» включения с показателем преломления, близким к показателю преломления материала (типично для фазовых включений). В основу идентификации природы включений может быть

положено различие в поведении этих групп при смене условий освещения или детектирования.

Вопрос о возможности идентификации и об оптимальном выборе измерений для её проведения решается индивидуально для конкретного материала и включений. Ниже возможности методик 3D ЛУМ иллюстрируются на примере исследования природы гетерофазных включений в высокочистых халькогенидных стеклах. Расчёты сечений рассеяния приводятся для халькогенидного стекла As_2S_3, однако, полученные на их основе выводы практически применимы и для халькогенидных стекол других систем и составов.

Первым этапом является экспертная оценка возможных источников включений в материале, учитывающая особенности технологии его получения, данные электронно-зондового микроанализа нелетучих остатков после дистилляции исходных компонент и стёкол и данные о примесном составе. Наиболее вероятными источниками примесных включений в высокочистых халькогенидных стёклах, получаемых методом прямого синтеза из простых веществ, являются малорастворимые в стеклообразующем расплаве диоксид кремния (материал контейнера для синтеза и очистки стекла) и элементарный углерод (примесь, содержащаяся в исходных простых веществах). Список дополняют традиционные для стёкол фазовые включения и пузырьки.

4.1.2.1. Смена поляризации зондирующего излучения

Измерение отношения сигналов светорассеяния при смене поляризации зондирующего излучения P_p (4.5) может служить основой методики определения размеров включений с известным n_{in}, не требующей градуировки с помощью стандартных систем размера. В отсутствие данных о n_{in} такие измерения полезны в качестве простой экспрессной методики контроля в образце сравнительно крупных рассеивающих и поглощающих включений.

На рисунке 4.4 приведены зависимости $P_p(d)$, рассчитанные для включений с различными показателями преломления в халькогенидном стекле As_2S_3 при $NA = 0.13$ и $\lambda = 0.63$ мкм.

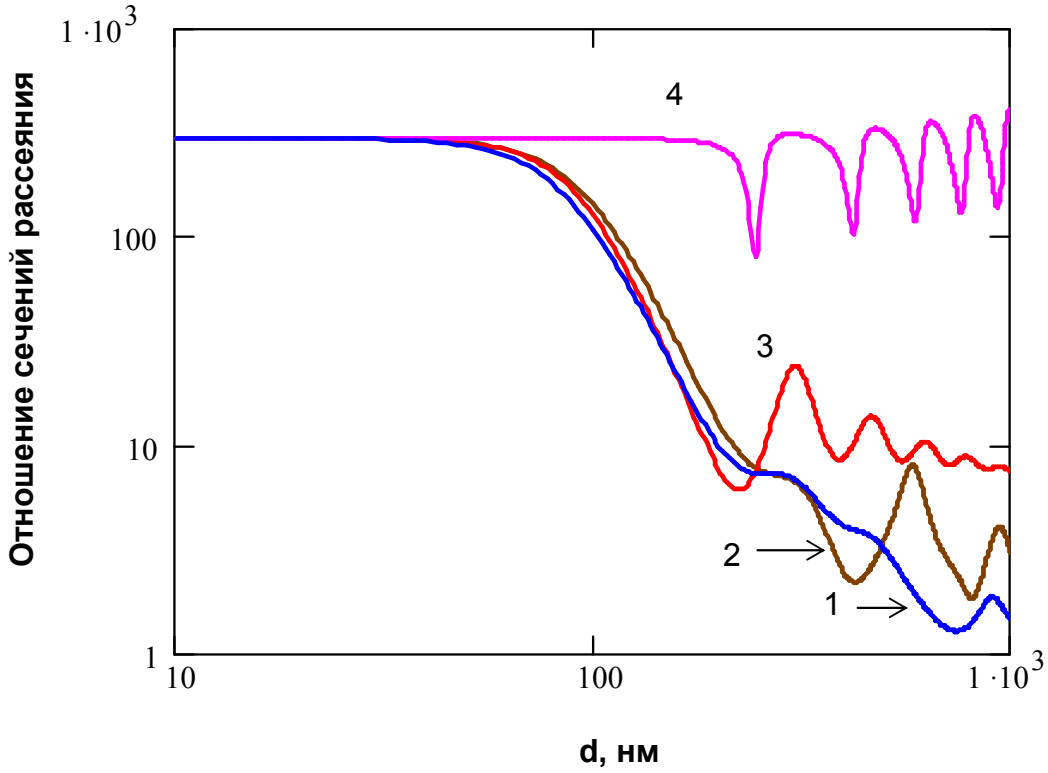


Рисунок 4.4. Отношения сечений рассеяния P_p как функции размера включений при смене поляризации зондирующего излучения ($NA = 0.25$ и $\lambda = 0.63$ мкм). Расчёт для стекла As_2S_3 ($n = 2.6$) и включений с различными показателями преломления [236,239,240]: 1 - $n_{in} = 1$ (пузырьки); 2 - $n_{in} = 1.46$ (диоксид кремния); 3 - $n_{in} = 1.88 + 0.74i$ (углерод); 4 - $n_{in} = n + 0.01$ (“мягкие” включения).

Видно, что привлекательность измерений без использования стандартов компенсируется узкой областью однозначности при определении размеров включений с помощью (4.5): к интервалам неоднозначности добавляется релеевская область ($d << \lambda$), где отношение $P_p >> 1$ и практически не зависит от размера и показателя преломления включений. В этой области величины P_p растут с уменьшением угла сбора. В предельном случае $\alpha_* \to 0$ имеет место

полная поляризация рассеянного в направлении 90^0 излучения, характерная для релеевских включений [223]. Отношение P_p велико не только для них, но и для слабо рассеивающих включений любого размера, если их показатель преломления очень близок к показателю преломления материала (в данном примере $|n-n_{in}|<0.01$).

Признаком присутствия в образце сравнительно крупных (нерелеевских) рассеивающих и поглощающих включений являются невысокие величины $P_p(d)\sim 1-10$. Для ИК материалов именно такие включения наиболее критичны как в отношении величины, так и спектра вносимых потерь (Глава 2). Простой способ их выявления в стекле демонстрирует рисунок 4.5, на котором показаны отдельные участки микрофотографий включений в халькогенидном стекле при смене поляризации зондирующего излучения. Значки ⊥ и || указывают на поляризацию перпендикулярную и параллельную оптической оси микроскопа. Время экспозиции для каждой пары снимков одинаково. Поворот поляризатора на 90^0 приводит к практически полному подавлению сигналов светорассеяния для включений релеевских размеров и мало меняет картину для нерелеевских.

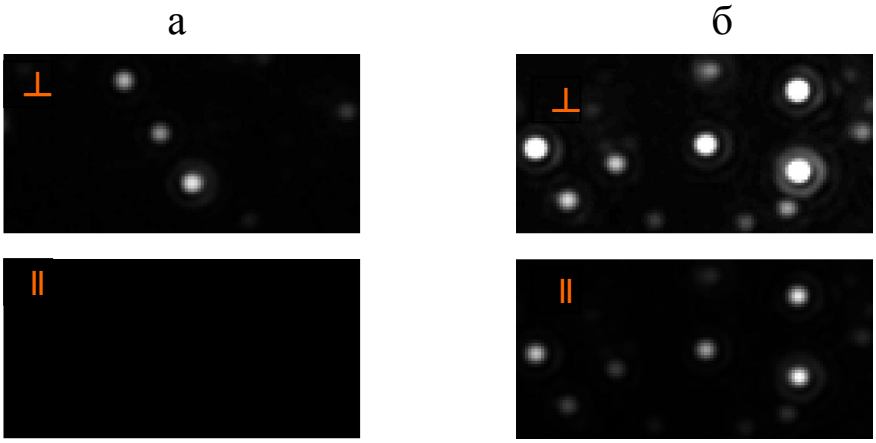


Рисунок 4.5. Экспресс-контроль релеевских (а) и нерелеевских (б) включений при смене поляризации зондирующего излучения.

4.1.2.2. Смена длины волны зондирующего излучения и угла сбора рассеянного излучения (апертуры объектива)

На рисунке 4.6 а показаны отношения сечений рассеяния при двух длинах волн зондирующего излучения $P_\lambda(d) = \sum_{\alpha*}^{\lambda_1}(d) / \sum_{\alpha*}^{\lambda_2}(d)$ как функции размеров включений с различными n_{in} в стекле As_2S_3.

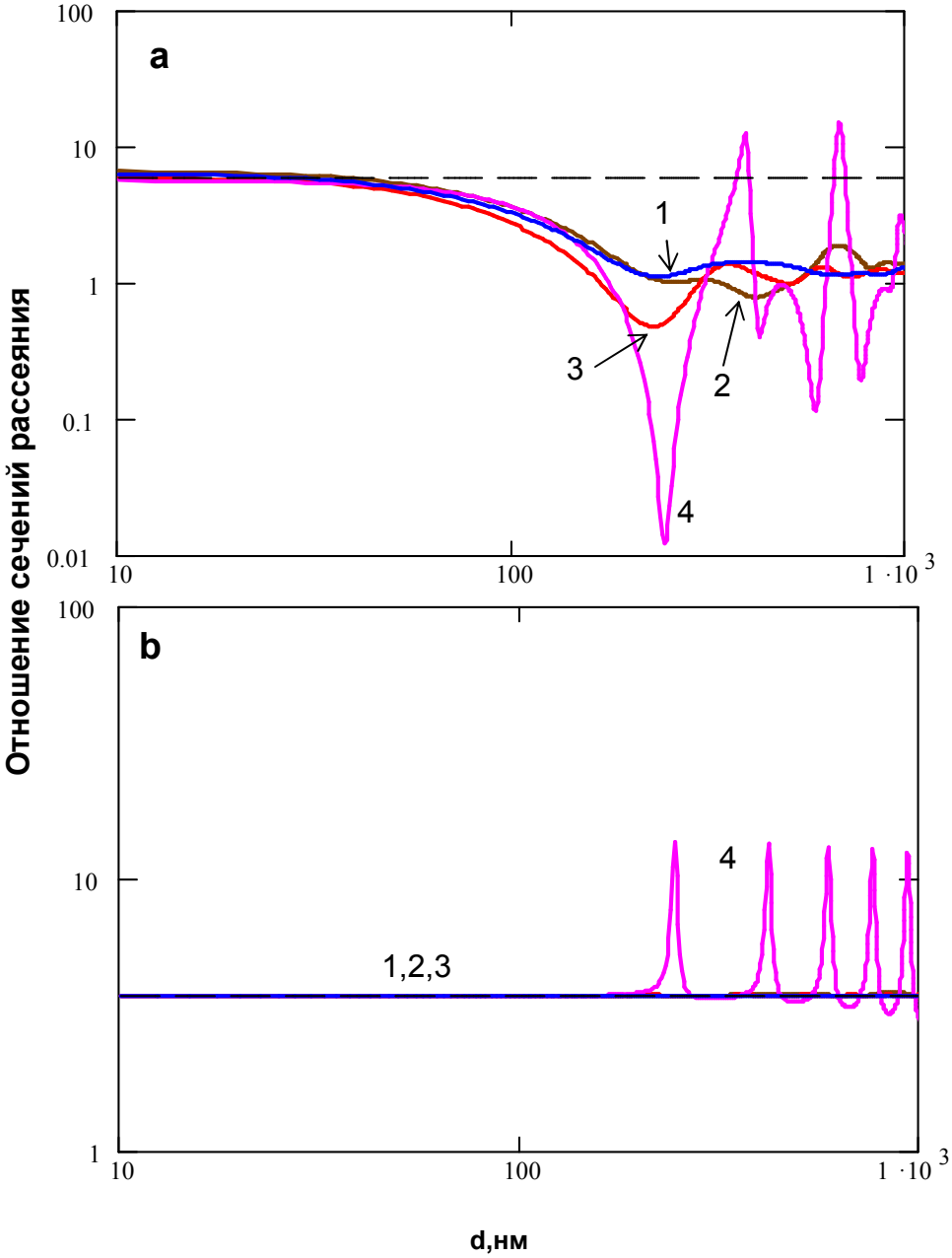


Рисунок 4.6. Отношения сечений рассеяния как функции размера включений: **a** - при двух длинах волн ($\lambda_1 = 0.63$ мкм, $\lambda_2 = 0.98$ мкм, $NA = 0.25$) и **b** – при двух апертурах объектива ($NA_1 = 0.25$, $NA_2 = 0.13$ для $\lambda = 0.63$ мкм). Расчёт для стекла As_2S_3 ($n = 2.6$) и включений: 1 - $n_{in} = 1$ (пузырьки); 2 - $n_{in} = 1.46$ (SiO_2); 3 - $n_{in} = 1.88 + 0.74i$ (углерод); 4 - $n_{in} = n + 0.01$ (“мягкие” включения).

Видно, что релеевская область по-прежнему входит в интервалы неоднозначности при определении размеров включений. Однако в отличие от P_p в этой области имеется зависимость величин P_λ от показателя преломления включений, обусловленная дисперсией показателей преломления включений и материала в рассматриваемом диапазоне длин волн. В данном примере дисперсия незначительна, так что отношение P_λ для релеевских включений близки к $\left(\lambda_2 / \lambda_1\right)^4$, в то время как для нерелеевских рассеивающих и поглощающих включений эти величины заметно ниже, что может служить прогностическим признаком присутствия таких включений в образце.

Относительные измерения при съёмке объективами с различной числовой апертурой, как правило, менее информативны, т.к. интервал варьирования угла сбора рассеянного излучения в ЛУМ невелик, особенно в случае материалов с высокими показателями преломления. Максимальные углы сбора ограничены требованием использования при ЛУМ измерениях объективов микроскопа с сравнительно невысокими апертурами из-за влияния аберраций при сканировании объёмных образцов: для материалов с высокими показателями преломления $NA \le 0.25 \div 0.3$ (Глава 3). На рисунке 4.6 б приведены зависимости $P_{NA}(d) = \sum_{\alpha_*}^{NA_1}(d) / \sum_{\alpha_*}^{NA_2}(d)$ для включений различной природы в стекле As_2S_3 при $\lambda = 0.63$ мкм, $NA_1 = 0.13$ и $NA_2 = 0.25$. В релеевской области $P_{NA}(d) = \left(NA_2 / NA_1\right)^2$ для всех групп включений. Для нерелеевских включений существенные отклонения $P_{NA}(d)$ от этой величины имеют место лишь для «мягких» включений, что в принципе может быть положено в основу их идентификации в образце.

Относительные измерения рассеяния при смене длины волны зондирующего излучения и апертуры объектива технически более сложны, чем измерения при смене поляризации зондирующего излучения. Они требуют двукратной градуировки с помощью стандартных систем размера, что

существенно снижает их точность. Градуировочный коэффициент зависит от длины волны и числовой апертуры объектива

$$\frac{S'_{\lambda_1}}{S'_{\lambda_2}} = \frac{C(\lambda_1)}{C(\lambda_2)} P_\lambda \qquad \text{и} \qquad \frac{S'_{NA_1}}{S'_{NA_2}} = \frac{C(NA_1)}{C(NA_2)} P_{NA} \qquad (4.6)$$

где $C(\lambda) \sim I_0(\lambda) QE(\lambda) / \lambda$ и $C(NA) \sim \left(M / NA\right)^2$ (Глава 3). Откуда следует, что только при условии с $M / NA \approx const$, что нередко выполняется при изготовлении объективов микроскопа, коэффициент C можно считать практически независящим от апертуры.

Кроме того, адресные измерения отношений $P_\lambda(d)$ и $P_{NA}(d)$ осложняются тем фактом, что смена длины волны и апертуры приводит к сдвигу точки фокуса при фокусировке рассеянного излучения объективом микроскопа. При смене длины волны меняются условия фокусировки зондирующего излучения в объёме образца: происходит смещение перетяжки лазерного луча. Наиболее просты адресные измерения рассеянного излучения при смене поляризации лазерного излучения. Они требуют однократной градуировки и достаточно информативны при выбранных плоскостях поляризации.

4.1.2.3. Карта сигналов

Минимальная информация, необходимая для определения показателя преломления включения, – уровень сигнала светорассеяния и его изменение при смене условий освещения (поляризации, длины волны зондирующего излучения) или детектирования (угла сбора). Удобно построение карты сигналов, на которой строятся графики зависимостей в координатах $\left[S'_1, S'_2\right]$ или $\left[S'_1, P\right]$, рассчитанные при различных предположениях о природе включений. Здесь же отмечаются точки зарегистрированных сигналов. Каждая точка на графиках соответствует определённому размеру d и показателю преломления включения n_{in}. Близость измеряемых и рассчитанных сигналов служит критерием идентификации.

Попадание экспериментальных точек в ту или иную область карты в ряде случаев позволяет сразу определить природу включений и в первом приближении решить задачу идентификации. Если точки в пределах погрешностей измерения не ложатся на теоретическую кривую с данным n_{in}, строится сетка кривых при показателях преломления, близких к нему. Величины n_{in} и d подбираются так, чтобы обеспечить наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных теоретическими зависимостями.

На рисунке 4.7 приведена карта расчётных графиков в координатах $\left[S'_{\perp}, P_p\right]$ для стекла As_2S_3 с включениями углерода, диоксида кремния, пузырьками и «мягкими» включениями с различными $\Delta n = \left|n - n_p\right|$. Расчёты выполнены при $NA = 0.25$ и $\lambda = 0.63$ мкм для включений размером от 10 нм до $d_{\max} \approx 1$ мкм (где $d_{\max}$ - верхняя граница диапазона определяемых ЛУМ размеров при указанной апертуре и длине волны). Стрелками ориентировочно указаны направления роста диаметра включений. Величины показателей преломления включений и стекла взяты из [236,239,240], результаты существенно не изменятся при использовании данных из других источников.

На карте отмечены области, где измерения при двух поляризациях зондирующего излучения сравнительно легко решают задачу идентификации природы включений. В области ***A*** не представляет труда идентификация включений диоксида кремния и пузырьков размерами 200 нм – 1000 нм. В области ***B*** дифференцируются поглощающие включения углерода с d =100 - 300 нм; в ***C*** - «мягкие» включения размерами 200-1000 нм. В точках пересечения расчётных графиков идентификация неоднозначна. При попадании сигналов в релеевскую область (отмечена пунктиром) идентификация не представляется возможной.

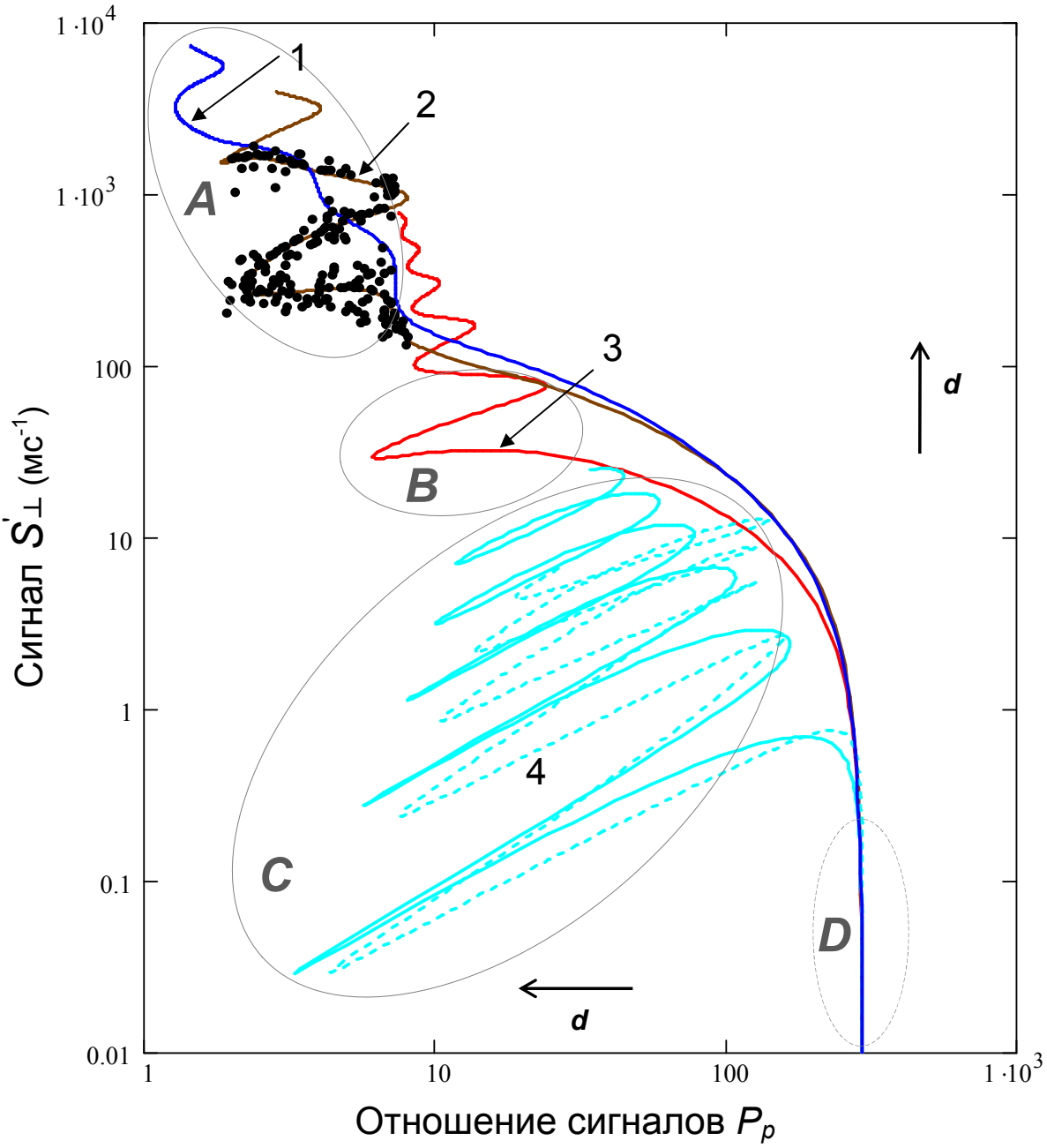


Рисунок 4.7. Карта сигналов при $\lambda = 0.63$ мкм, $NA = 0.25$ для стекла As_2S_3 с пузырьками (1), включениями SiO_2 (2), углерода (3), и «мягкими» включениями с $n_{in} = n \pm 0.1$ (4). A, B, C – области сравнительно лёгкой идентификации природы включений, D – релеевская область. Точки – результаты эксперимента.

4.2. Результаты 3D ЛУМ эксперимента

С целью подбора условий синтеза, минимизирующих загрязнение расплава гетерофазными включениями, исследовалась серия образцов стеклообразного трисульфида мышьяка, полученных плавлением шихты из высокочистых исходных компонент в вакуумированной кварцевой аппаратуре при температурах 700^0 – 950^0. Результаты экспериментов показали, что оптимальными являются температуры ~ 700-750^0C. В образцах синтезированных при этих температурах методом ЛУМ не были обнаружены отдельные рассеивающие центры, детектировалось только изображение лазерного луча (фон). С повышением температуры синтеза (750^0 – 800^0C) в образцах стекла начинают появляться включения, сигналы светорассеяния от которых попадают в недоступную для идентификации релеевскую область *D* (рисунок 4.7), оценка их размеров даёт величины ~ n·10 нм. Наибольший интерес для 3D ЛУМ идентификации представляют образцы As_2S_3, полученные при повышенных температурах (850^0 – 950^0 C), они и стали объектами дальнейшего исследования. Измерения рассеяния проводились при двух поляризациях зондирующего излучения с длиной волны $\lambda = 0.635$ мкм. Рассеянное излучение собиралось объективом микроскопа с числовой апертурой $NA = 0.25$. Размеры всех обнаруженных включений в исследуемых образцах оказались ниже разрешающей способности данного объектива.

Типичные результаты измерений рассеяния при двух поляризациях зондирующего излучения показаны на рисунках 4.7 и 4.8. Практически все зарегистрированные сигналы для образцов, синтезированных при повышенных температурах, попадают в область ***A*** (рисунок 4.7). Большая их часть соответствует включениям размерами 200-900 нм с показателем преломления близким к показателю преломления диоксида кремния. Численная концентрация этих включений составляет 10^6-10^7 см$^{-3}$ в зависимости от температуры синтеза. Незначительная часть сигналов идентифицируется как пузырьки размерами 200-600 нм.

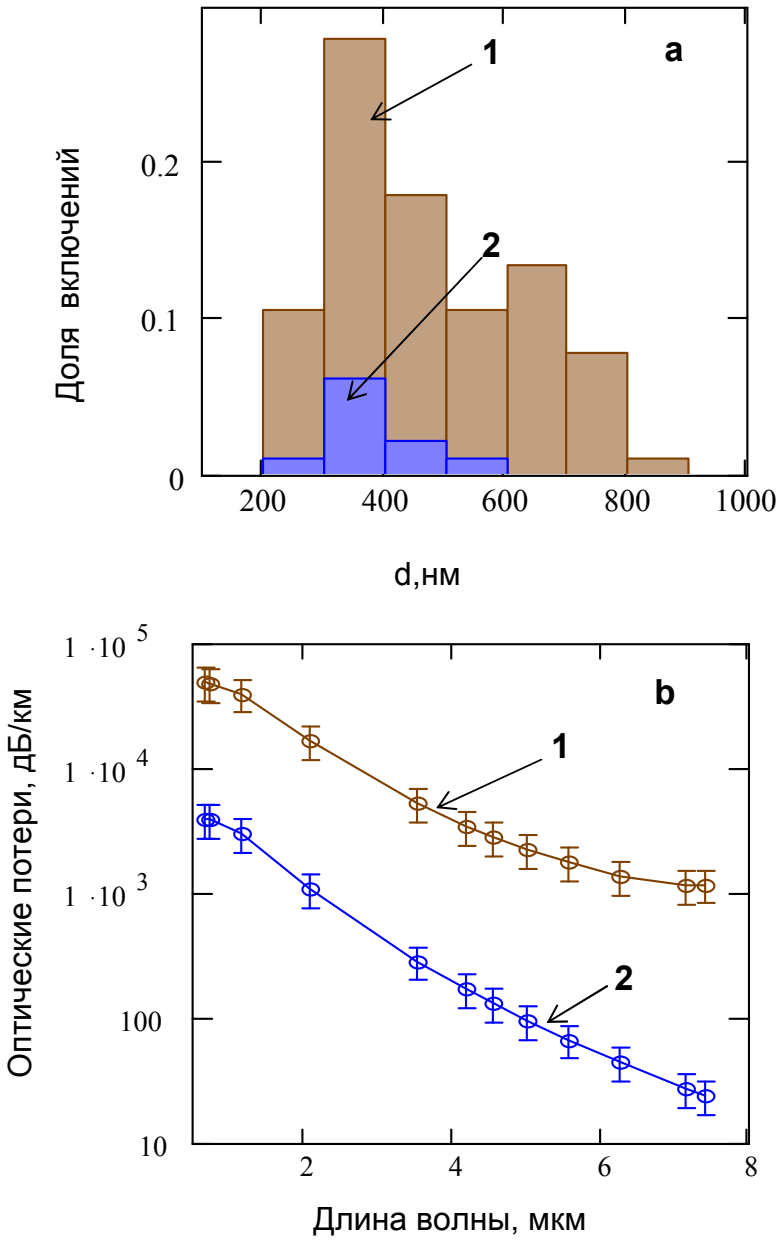


Рисунок 4.8. a – Гистограммы распределения по размерам включений диоксида кремния (1) и пузырьков (2) в образце стекла As_2S_3, синтезированном при температуре 900°C в кварцевом контейнере. Концентрации включений SiO_2 и пузырьков составляют $3{\cdot}10^7$ и $3{\cdot}10^6$ см$^{-3}$, соответственно. **b** – Рассчитанные оптические потери на зарегистрированных включениях.

С увеличением температуры синтеза концентрация включений заметно увеличивается, что косвенно указывает на загрязнение стекла материалом аппаратуры и подтверждает правильность идентификации. Электронно-зондовый микроанализ нелетучих остатков после вакуумной дистилляции образцов стекла,

полученных при повышенных температурах, также указывает на кремний содержащую природу включений. Гистограммы распределения включений диоксида кремния и пузырьков по размерам и их численные концентрации в образцах, синтезированных при 900^0 С показаны на рисунке 4.8 а. Рассчитанные на основе этих данных спектры вносимых оптических потерь $\gamma_{in}(\lambda)$ приведены на рисунке 4.8 б. Расчеты проводились с учётом дисперсии показателей преломления диоксида кремния и стекла As_2S_3 [236,239] в нескольких точках области прозрачности As_2S_3. Видно, что основной вклад в потери даёт экстинкция на включениях диоксида кремния, определяя уровень потерь $\sim 10^3$ -10^4 дБ/км в диапазоне длин волн 2 -7 мкм.

Таким образом, на примере гетерофазных включений в халькогенидных стёклах показана возможность идентификации природы отдельных регистрируемых 3D ЛУМ включений при смене поляризации, длины волны зондирующего излучения и угла сбора рассеянного излучения. Результаты исследования гетерофазных включений в образцах стекла As_2S_3, синтезированных при повышенных температурах в кварцевой аппаратуре, показывают, что большая часть обнаруженных 3D ЛУМ включений идентифицируется как включения с показателем преломления близким к показателю преломления диоксида кремния. Правильность идентификации подтверждает электронно-зондовый микроанализ нелетучих остатков после вакуумной дистилляции образцов. Загрязнение As_2S_3 включениями SiO_2 в процессе синтеза при повышенных температурах приводит к неселективным потерям $\sim 10^3$ -10^4 дБ/км в диапазоне длин волн 2 -7 мкм.

4.3. Дальнейшее развитие метода 3D ЛУМ

4.3.1. Экстраполяция ЛУМ в средний ИК- диапазон

Установка 3D ЛУМ предназначена для исследования гетерофазных включений в материалах, прозрачных в видимом и ближнем ИК диапазоне ($\lambda_1 < 1$

мкм). Достичь низких пределов обнаружения включений по размеру и широкого интервала определяемых концентраций удалось во многом благодаря использованию имеющегося технического потенциала для работы в этой области спектра. Прежде всего, это удачный подбор тройки «источник - собирающая оптика – приемник»: мощные и легко фокусируемые источники лазерного излучения, кварцевая малоаберрационная собирающая оптика светового микроскопа, кремниевая ПЗС-матрица – уникальный фотодетектор, на сегодня не превзойдённый ни одним другим многоэлементным фотоприёмником ни по чувствительности, ни по разрешению, ни по ширине спектрального диапазона.

Актуальной задачей остаётся исследование микрооднородности материалов, коротковолновая граница пропускания которых лежит в среднем ИК диапазоне. В концептуальном плане разработанная методика 3D ЛУМ полностью пригодна для проведения таких исследований. Её практическая реализация потребует подбора новой тройки «источник - собирающая оптика – приемник». С увеличением длины волны зондирующего излучения интенсивность рассеянного включениями излучения в целом падает, поэтому наиболее оптимальна реализация 3D ЛУМ на длинах волн, близких к коротковолновой границе λ_1 прозрачности исследуемого материала. Максимальные величины λ_1 для материалов, представляющих на сегодня интерес для волоконной оптики ИК диапазона, не превосходят 2-2.5 мкм. Это некоторые составы халькогенидных стёкол, содержащие германий и теллур (таблица 1.1). Пропускание оптических элементов на основе кварцевого стекла на длинах волн ~ 2 мкм остаётся довольно высоким, что позволяет по-прежнему использовать собирающую оптику и возможности светового микроскопа. Это особенно важно, т. к. в настоящее время подобные по классу приборы и оптика для среднего ИК диапазона спектра отсутствуют. Таким образом, для технической реализации 3D ЛУМ на длинах волн ~ 2-3 мкм необходимо заменить только источник зондирующего и детектор рассеянного излучения.

Увеличение диаметра фокальных пятен с увеличением длины волны (3.1), с одной стороны, снижает требования к разрешению матрицы фотодетектора, с другой - ИК камер с матрицами со столь высоким разрешением как у ПЗС на

сегодня нет. Поэтому проблемы, связанные с точностью фотометрирования дифракционных пятен при сохранении достаточно широкого поля зрения камеры, по-видимому, будут достаточно остры. Увеличение глубины центрального максимума ФРТ (дифракционной резкости объектива) с увеличением длины волны, напротив, приведёт к менее жёстким требованиям к точности позиционирования микроскопа.

Интересна тенденция изменения основных метрологических характеристик 3D ЛУМ при переходе в средний ИК диапазон. С увеличением длины волны освещенность в фокальном пятне падает как из-за уменьшения интенсивности рассеяния на включениях, так и из-за роста его диаметра, ухудшается латеральное и аксиальное разрешение установки. При прочих равных условиях это приведёт к ухудшению предела обнаружения по размеру и ограничит возможность определения сравнительно высоких концентраций включений. Поэтому достичь пределов обнаружения в десятки нанометров, скорее всего, не удастся. Последнее, как уже отмечалось, не столь критично в случае материалов среднего и дальнего ИК-диапазона. Нанометровые включения (при условии не слишком высоких концентраций) не представляют особой опасности в плане вносимых потерь на этих диапазонах длин волн, в круг подконтрольных, прежде всего, должны попадать включения размерами несколько сотен и тысяч нм (Глава 2). На необходимость обнаружения таких включений следует ориентироваться при технической реализации ЛУМ в среднем ИК-диапазоне.

4.3.2. Моделирование твёрдых стандартов размера включений для ЛУМ

Для градуировки установки ЛУМ используются принятые для методов светорассеяния стандарты - монодисперсные частицы полистирольного латекса в воде. В случае ЛУМ твёрдых образцов они имеют, по крайней мере, два недостатка. Подвижность частиц латекса в воде затрудняет или делает невозможным применение Z-сканирования для контроля за расфокусировкой дифракционных пятен, что становится одним из источников погрешности

определения градуировочного коэффициента и размеров включений в 3D ЛУМ. На результаты измерений существенно влияет качество лазерного луча и его фокусировка: неравномерная освещённость поля съёмки (рабочего объёма) лимитирует точность определения размеров включений данным методом. Анализ образцов с показателями преломления, значительно отличающимися от стандарта, требует введения соответствующих поправок, в том числе учитывающих различие в уровнях освещённости их рабочих объёмов. Сложнее учесть локальную неоднородность освещённости в лазерном луче и особенно её трансформацию при фокусировке излучения в объёмы исследуемых образцов и стандарта. К примеру, протяжённость лазерной перетяжки (зона повышенной освещённости) в объёме образца будет зависеть от его показателя преломления. Установление карты освещённости рабочего объёма с целью корректировки ЛУМ измерений может существенно повысить точность определения размеров включений этим методом. Стандартные образцы, имеющие показатели преломления, значительно отличающиеся от исследуемых образцов, не подходят для этой цели.

Практически идеальными стандартами размеров для 3D ЛУМ, решающими обе указанные проблемы, является набор образцов исследуемого материала с монодисперсными субмикронными включениями известной природы. Учитывая сложность создания монодисперсных стандартов на практике, интересна возможность моделирования своего рода внутреннего стандарта размеров для 3D ЛУМ на основе методики относительных измерений рассеяния при смене поляризации зондирующего излучения. Ниже обсуждаются подходы к созданию таких стандартов, а также результаты предварительных экспериментов, указывающих на их работоспособность.

Идея основана на возможности определения размеров (пусть даже в очень узком диапазоне) включений известной природы без привлечения внешних стандартов размера (параграф 4.1.2.1) и на независимости результатов такого определения от локальной освещённости в лазерном луче. Для моделирования достаточно иметь твёрдый образец исследуемого материала с включениями

различного размера с известным показателем преломления. В нём выбираются (находятся) включения, размеры которых могут быть однозначно определены с помощью (4.5). Сигналы светорассеяния от них дают точки на градуировочных кривых (4.4) или (3.9). Таким способом, имея один образец, можно «создать» набор идеальных (в плане нулевой дисперсии размера регистрируемых включений) монодисперсных твёрдых стандартов размеров включений, принадлежащих области однозначного определения (4.5). Такие стандарты решают проблему Z-сканирования при градуировке установки, но не проблему неравномерной освещённости в луче, т.к. в отличие от отношений P_p сами сигналы светорассеяния по-прежнему зависят от его качества. Минимизировать вклад этого фактора можно, построив карту освещённости при съёмке выбранных или, вообще говоря, любых других включений в различных участках лазерного луча и использовать её для корректировки результатов текущих измерений.

В качестве модельных выбраны образцы ПММА (полиметилметакрилат) с включениями золота. На рисунке 4.9 приведены зависимости $P_p(d)$ для этой системы и отмечены размеры включений, которые использовались как реперные точки на градуировочных кривых. Здесь же показаны результаты градуировки установки с помощью модельного образца и жидкого стандарта частиц латекса в воде. Обращает на себя внимание согласованность экспериментальных данных: градуировочные коэффициенты в обоих случаях совпадают в пределах погрешностей их определения. Это не только подтверждает правильность пересчёта градуировочных зависимостей для систем с различными показателями преломления включений и дисперсионной среды, но и указывает на принципиальную возможность использования модельных образцов в качестве твёрдых стандартов размера включений для градуировки установки 3D ЛУМ.

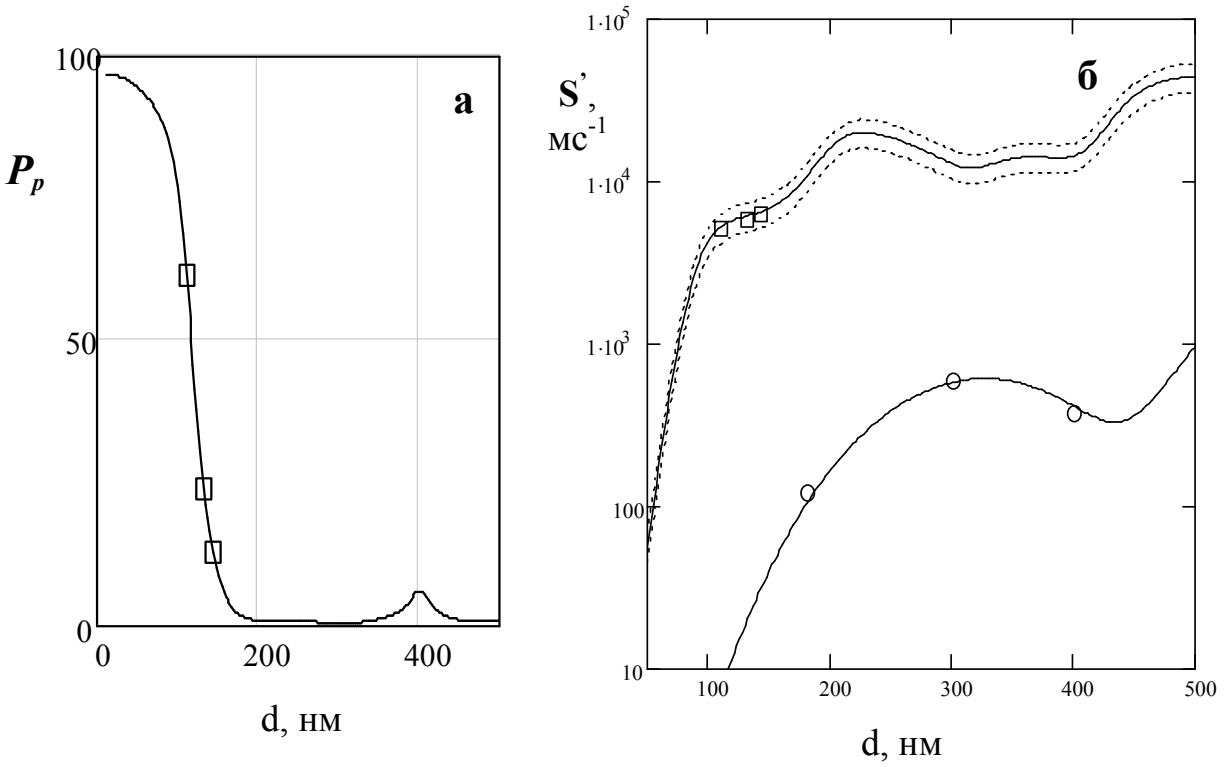


Рисунок 4.9. а - Зависимости отношения сигналов светорассеяния при смене поляризации зондирующего излучения для включений золота ($n_{in} = 0.13 + 3.16i$) в ПММА ($n_{in} = 1.49$); б - Градуировочные зависимости для модельной системы «золото-ПММА» и стандарта «латекс-вода». Кривые – расчёт для $\lambda = 0.63$ мкм и $NA = 0.25$, точки – эксперимент.

Глава 5. Гетерофазные включения как источники неселективных оптических потерь в высокочистых материалах волоконной и силовой оптики

Основная область приложения 3D ЛУМ - технология высокочистых материалов для волоконной и силовой оптики. Центральная задача – исследование источников неселективных потерь, лимитирующих на сегодняшний день дальнейшее снижение оптических потерь в этих материалах. Методики 3D ЛУМ и оптической 3D микроскопии (3D ОМ) охватывают практически всю область размеров и концентраций гетерофазных включений, подлежащую контролю при дисперсионном анализе высокочистых оптических материалов. Имеющаяся установка позволяет проводить исследование обоими методами, объединяя их возможности. Разработанные методики и аппаратура применяются для неразрушающего контроля микро и наноразмерных включений в поликристаллических халькогенидах цинка, теллуритных стёклах, халькогенидных стёклах на основе сульфидов и селенидов мышьяка, сурьмы и германия, входящих в круг перспективных материалов для волоконной, силовой и нелинейной оптики среднего ИК диапазона. В данной главе приводятся примеры исследования гетерофазных неоднородностей в этих материалах, которые не только иллюстрируют возможности разработанных методик, но и дают новую информацию о содержаниях и размерах включений, их эволюции на различных стадиях получения высокочистого материала, их роли как источников неселективных оптических потерь. Общее представление о типичных концентрациях включений субмикронных размеров в высокочистых стёклах волоконной ИК оптики дают данные таблицы 5.1. Указанные в ней размеры для единообразия отнесены к включениям в виде пузырьков.

Таблица 5.1. Численные концентрации и размеры включений в халькогенидных и теллуритных стёклах для волоконной оптики ИК диапазона.

Стёкла систем	Концентрация, $см^{-3}$	Размеры*, нм
As –S- Se	$n \cdot 10^6$	100-300
As –S	$n \cdot 10^4$	50-100
Ge-Sb-S	$n \cdot 10^7$	100-500
Ge-S	$n \cdot 10^7$	100-300
Ge-Se	$n \cdot 10^6$	100-200
TeO_2-WO_3	$\sim 10^{10}$	30
TeO_2-ZnO	$\sim 10^{10}$	30

* Размеры относятся к включениям в виде пузырьков.

5.1. Неразрушающий контроль гетерофазных неоднородностей в стёклах, непрозрачных в видимом диапазоне

Задача неразрушающего дисперсионного контроля непрозрачных в видимом диапазоне стёкол актуальна с самого начала их использования в волоконной оптике. Наиболее полная информация о рассеивающих и поглощающих неоднородностях в таких стёклах может быть получена при оптических измерениях на длинах волн не слишком далеких от коротковолновой границы их пропускания. У большинства стёкол, представляющих практический интерес для волоконных применений, она лежит в диапазоне длин волн < 1 мкм.

При анализе таких стёкол нет необходимости в применении ИК микроскопов, более того, это может оказаться нецелесообразным, т.к. увеличение длины волны влечёт за собой падение пределов обнаружения по размерам ОМ и ЛУМ. Замена традиционной RGB камеры микроскопа на монохромную с заметной чувствительностью в ближнем ИК-диапазоне и использование лазерной подсветки этого диапазона позволили впервые реализовать 3D ЛУМ для непрозрачных материалов и проводить наблюдение микрообъектов в них с

помощью обычного светового микроскопа. Микрофотографии субмикронных и микрометровых неоднородностей, а также свили в таких материалах показаны на рисунке 5.1.

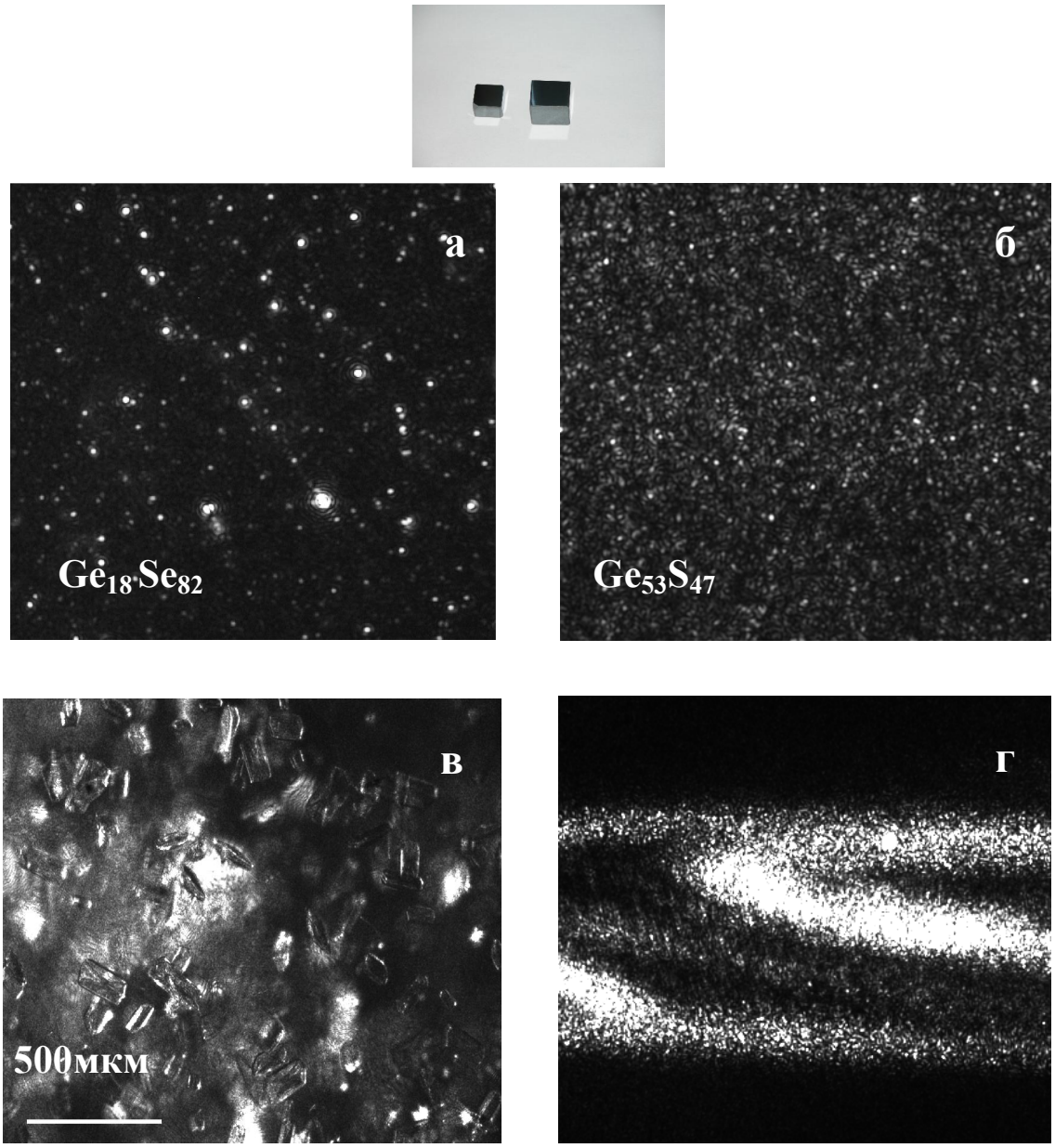


Рисунок 5.1. Микрофотографии включений, полученные при освещении непрозрачных образцов стёкол лазерным лучом с $\lambda = 0.98$ мкм: **а** и **б** – дифракционные пятна от субмикронных включений в стеклах $Ge_{18}Se_{82}$ и $Ge_{53}S_{47}$; **в** - микрокристаллы в объёме стекла $Ge_{40}S_{60}$; **г** – визуализация свилей в стекле $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$.

Результаты дисперсионного анализа методом 3D ЛУМ образцов стёкол систем As–S–Se, Ge-S, Ge-Se и стеклообразного селена приведены в таблице 5.2 (указанные в таблице размеры относятся к включениям в виде пузырьков). Исследуемые образцы непрозрачны в видимом диапазоне, но прозрачны на длине волны зондирующего излучения (λ=0.98 мкм).

Гистограммы распределения включений по размерам в стеклах As–S–Se и Ge-Se при различных предположениях об их природе приведены на рисунке 5.2. Широкие интервалы гистограмм по оси размеров соответствуют попаданию сигналов светорассеяния в области неоднозначности градуировочных кривых.

Таблица 5.2. Численная концентрация N (см$^{-3}$) включений в образцах селена и стёклах систем As-S-Se, Ge-S и Ge-Se.

Материал	Коротковолновый край поглощения λ_1 , мкм	Численная концентрация N (см$^{-3}$) включений размерами (d_1-d_2)
$As_{40}S_{20}Se_{40}$	0.76	$5 \cdot 10^6$ (100-300 нм)
$As_{40}S_{40}Se_{20}$	0.69	$3 \cdot 10^6$ (60-80 нм)
$Ge_{43}S_{57}$	0.75	$5 \cdot 10^7$ (140-250 нм)
$Ge_{18}Se_{82}$	0.75	$3 \cdot 10^6$ (80-150 нм)
Se	0.81	$4 \cdot 10^6$ (>150 нм)

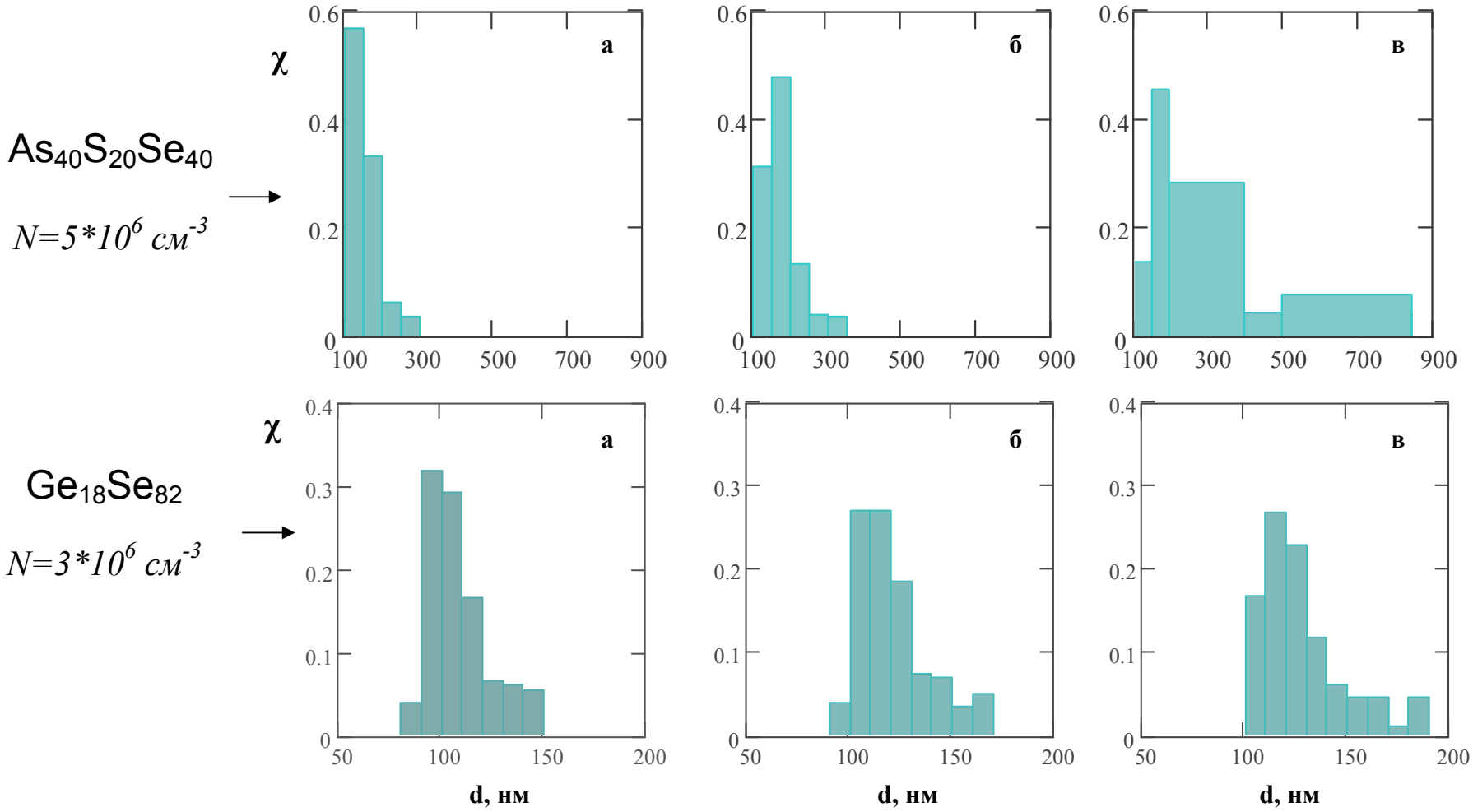


Рисунок 5.2. Доля (χ) включений различных размеров в стёклах $As_{40}S_{20}Se_{40}$ и $Ge_{18}Se_{82}$ в предположении, что регистрируемые включения пузырьки (а), диоксид кремния (б), углерод (в). Численные концентрации включений даны на рисунке.

5.1.1. Исследование микрооднородности стёкол Ge–Sb–Se–In–I, легированных ионами Pr^{3+}

В последние годы ведутся активные разработки халькогенидных стёкол, легированных ионами редкоземельных элементов, для создания волоконных лазеров среднего ИК диапазона [283]. В круг перспективных попадают непрозрачные в видимом диапазоне стёкла систем Ge-As-Ga-Se, Ge-Sb-Ga-Se, Ge–As–Se–In–I, Ge–Sb–Se–In–I с ионами Dy^{3+}, Pr^{3+} и Tb^{3+}, демонстрирующие люминесценцию в диапазоне длин волн 3-7 мкм (длины волн возбуждения 2- 3 мкм). Согласно [283] уровень оптических потерь в активных халькогенидных волокнах не должен превышать 1 дБ/м. Наряду с контролем кислород- и водородсодержащих примесей, полосы поглощения которых лежат в указанной области спектра, необходим контроль гетерофазных включений как потенциальных источников неселективных оптических потерь. Особенно это касается стадии легирования материала, так как редкоземельные элементы вводятся в стекло в форме порошков сульфидов или селенидов этих элементов, которые могут не полностью растворяться в стеклообразующем расплаве. Ниже в качестве примера приведены результаты исследования микрооднородности стёкол Ge–Sb–Se–In–I, легированных ионами Pr^{3+}.

Анализ объемных образцов исходных и легированных стёкол методом ЛУМ на длине волны 0.98 мкм выявил присутствие в них включений размерами 0.05-0.2 мкм в практически одинаковой концентрации ~ 10^4 $см^{-3}$, что указывает на отсутствие заметного загрязнения стёкол субмикронными включениями на этапе легирования. Вклад таких включений в оптические потери материала незначителен: ~ 10^{-3} дБ/м на коротковолновом участке и ниже в длинноволновой области его прозрачности. Более критичным является присутствие в исследуемых стёклах включений микронных размеров, рассеяние на которых приводит к независящим от длины волны оптическим потерям во всем диапазоне прозрачности материала. Такие включения в заметных количествах были обнаружены как в исходных, так и в легированных образцах стёкол. На рисунке

5.3 приведены гистограммы распределения микровключений по размерам (эквивалентные диаметры), их численные концентрации, а также оценки объёмных долей дисперсной фазы в исследуемых образцах.

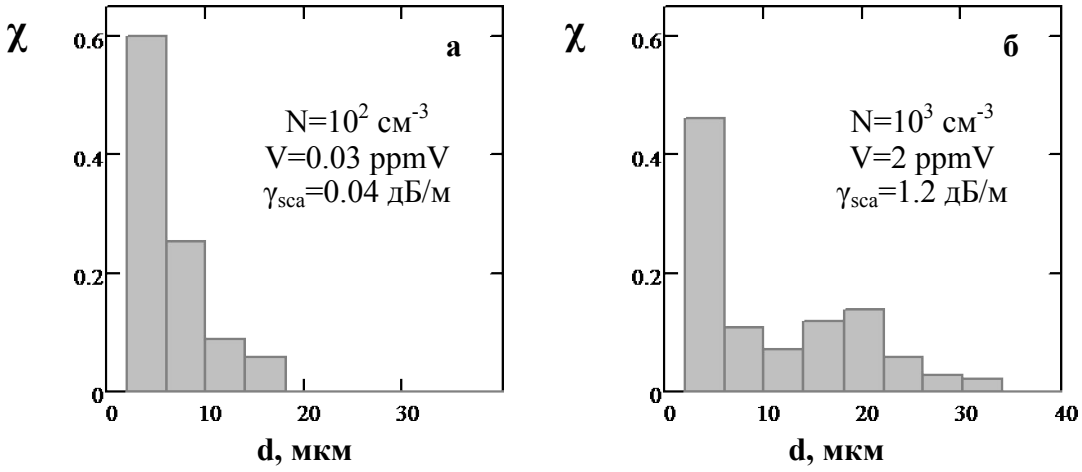


Рисунок 5.3. Гистограммы распределения микровключений по размерам в стекле $Ge_{17.5}Sb_{10}Se_{66}In_{2.5}I_4$: а – исходном, б - легированном (1300 ppmWt Pr^{3+}); χ – доля включений данного размера *d*; *N* и *V* – суммарная концентрация и объёмная доля включений; γ_{sca} – оценка уровня серых потерь, обусловленных рассеянием на включениях.

Видно, что имеет место заметное увеличение концентрации (от 10^2 до 10^3 $см^{-3}$), объёмной доли (от 0.03 до 2 ppmV) и размеров микровключений в легированных образцах по сравнению с исходными. Причиной этого может быть как неполное растворение порошка активатора Pr_2S_3, так и загрязнение стекла материалом аппаратуры на стадии легирования. Пересчёт объёмной доли микровключений, обнаруженных в легированных образцах, на массовую долю Pr приводит к величинам ~ 1.7 ppmWt, что почти в 10^3 раз ниже введённой доли порошка активатора. Это свидетельствует о высокой растворимости празеодима в форме Pr_2S_3 в исследуемых стёклах и, следовательно, об отсутствии заметного снижения концентрации активных ионов Pr^{3+} в стекле за счёт неполного растворения порошка активатора. Однако увеличение содержания микровключений (независимо от их природы) на этапе легирования образцов может приводить к критичному для волоконных применений материала росту серых потерь на рассеяние. Оценка потерь на обнаруженных микровключениях

приведена на рисунке 5.3. Видно, что в результате легирования стекла уровень серых потерь возрастает более чем на порядок, достигая границы нежелательных значений ~ дБ/м [283].

5.1.2. Распределение примесных включений в расплаве селена при отстаивании

Большой интерес для технологии высокочистых оптических материалов представляет исследование поведения примесных включений в процессах очистки материала и исходных компонент для его синтеза. В данном разделе приводится пример приложения 3D ЛУМ и 3D ОМ непрозрачных материалов к задаче построения математической модели очистки селена от гетерофазных включений методом медленной дистилляции. Результаты дисперсионного анализа служат экспериментальными данными при апробации теоретических представлений, заложенных в основу численного моделирования отдельных стадий этого процесса.

Высокочистый селен - исходное вещество для синтеза материалов для волоконной и силовой оптики. Согласно данным [89] содержание включений в промышленных образцах селена составляет ~10^7 -10^8 см$^{-3}$ (таблица 5.3).

Таблица 5.3. Содержание гетерофазных примесных включений и углерода (по данным газовой хроматографии) в образцах селена [89].

Марка образца или способ очистки	Содержание	
	включений, $\times 10^7$ см$^{-3}$	углерода, ppm
Se “ос.ч.22-4”	(8±4)	100
Se “ос.ч.17-4”	(20±10)	100
То же после двукратной вакуумной дистилляции	(4±2)	20
То же после трехкратной вакуумной дистилляции	(1±0,5)	10
То же после химико-дистилляционной очистки	(0,4±0,2)	2

Дистилляция расплава селена с малой скоростью испарения позволяет существенно снизить содержание включений, но не обеспечивает полную очистку от них. Электронно-зондовый микроанализ нелетучих остатков после вакуумной дистилляции образцов селена указывает на углеродную природу включений. Это косвенно подтверждает и корреляция между концентрацией включений и содержанием примеси углерода в различных образцах селена (таблица 5.3). На микрофотографиях включений в объёме образцов исходного и прошедшего дистилляционную очистку селена в значительном количестве обнаруживаются включения микронных размеров (рисунок 5.4).

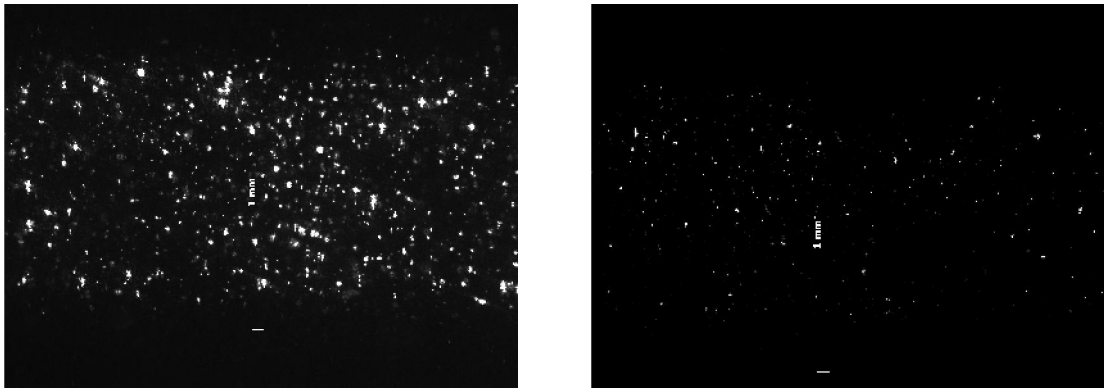
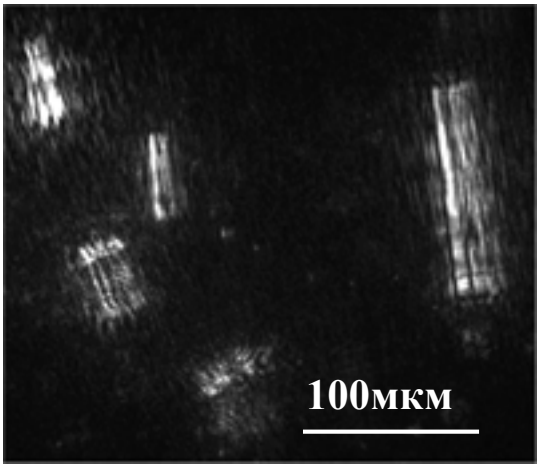


Рисунок.5.4. Микрофотографии включений в промышленном селене (слева) и селене, прошедшем дистилляционную очистку (справа).

При дистилляции высоковязкого расплава селена примесные включения могут концентрироваться в приповерхностном слое, что приводит к снижению эффекта разделения. К дополнительному концентрированию включений у поверхности испаряющегося расплава может приводить и их обратная седиментация – всплывание к поверхности испарения из-за различия плотности расплава (3,8 г/см^3) и включений (плотность углерода 2,25 г/см^3). При малых скоростях испарения продолжительность процесса дистилляции велика, так что наряду с седиментацией значимой может оказаться и агломерация всплывающих включений в объёме расплава и у поверхности испарения. Для разработки высокоэффективного метода дистилляционной очистки селена представляется актуальным изучение поведения примесных включений в расплаве при изотермических условиях.

Для исследований использовался промышленный селен марки «ос.ч. 22-4». Ампулы с навесками селена вакуумировались с нагревом до температуры 330-350^{0}С для удаления оксидов, затем помещались в вертикальную муфельную печь. Термическая обработка расплава проводилась в неподвижной кварцевой ампуле при температуре 600^{0}С в течение нескольких часов. После охлаждения печи до 220 -250^{0}С проводилась закалка селена в воду. Контрольные образцы не отстаивались, а при тех же температурных режимах проводилось их непрерывное перемешивание в режиме качания с последующей закалкой в воду.

Осложняющими факторами при проведении данного исследования стала выраженная склонность селена к кристаллизации, что потребовало проведения серии дополнительных экспериментов по подбору температур начала закалки образцов, исключающих процессы образования кристаллитов в селене. В образцах, прошедших закалку при начальной температуре 220^{0}С, были обнаружены микрокристаллы селена размерами 10-100 мкм (рисунок 5.5).



Концентрация кристаллов в образцах, полученных при различных временах термической обработки расплава:

~10^3см$^{-3}$ (8 часов)

~10^4см$^{-3}$ (16 часов)

~10^5см$^{-3}$ (24 часа)

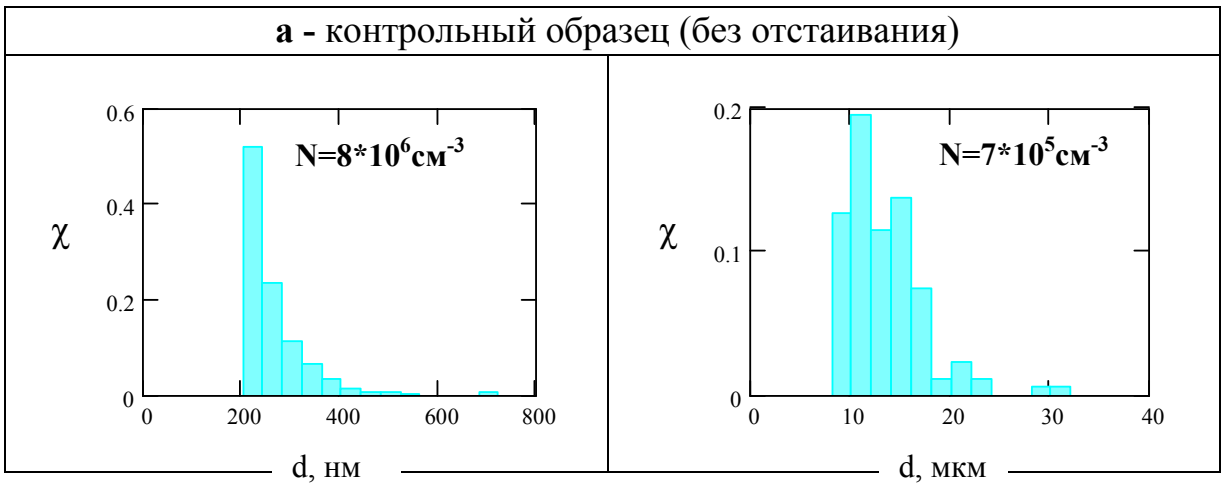
Рисунок 5.5. Микрофотография кристаллов в образцах селена марки «ос.ч. 22-4», прошедших закалку при начальной температуре 220^{0}С.

Наблюдалось увеличение количества таких кристаллов в образце с увеличением времени термической обработки расплава. В течении нескольких дней кристаллизация в этих образцах продолжалась и при комнатной температуре. Наблюдаемая корреляция «кристаллизация - время термообработки

расплава селена» может объясняться загрязнением расплава включениями кварцевой аппаратуры при термической обработке селена, которые становятся центрами гетерогенной кристаллизации при охлаждении расплава. В этом случае значительная кристаллизация служит неким индикатором загрязнения расплава селена при его термической обработке. Кристаллизация селена в образцах, прошедших закалку от температур выше 250^0С, практически не наблюдалась, поэтому для исследования кинетики седиментации включений использовались только такие образцы.

Результаты дисперсионного анализа образцов методами ЛУМ и ОМ показаны на рисунке 5.6. В контрольных образцах обнаружены включения размерами 10-30 мкм в концентрациях ~10^5см$^{-3}$ и субмикронные включения в концентрациях ~10^7см$^{-3}$ (рисунок 5.6 а). Концентрация и дисперсный состав включений одинаковы по высоте контрольных образцов. При отстаивании имеет место существенное изменение дисперсного состава и концентрации включений по высоте образца, свидетельствующее о седиментации включений в расплаве селена (рисунки 5.6 б, в, г). Наблюдаемая эволюция концентрации и функции распределения включений по размерам в различных по высоте участках расплава селена и при различных временах отстаивания хорошо объясняется в рамках математической модели кинетики седиментации включений, учитывающей их диффузию и агломерацию.

а - контрольный образец (без отстаивания)



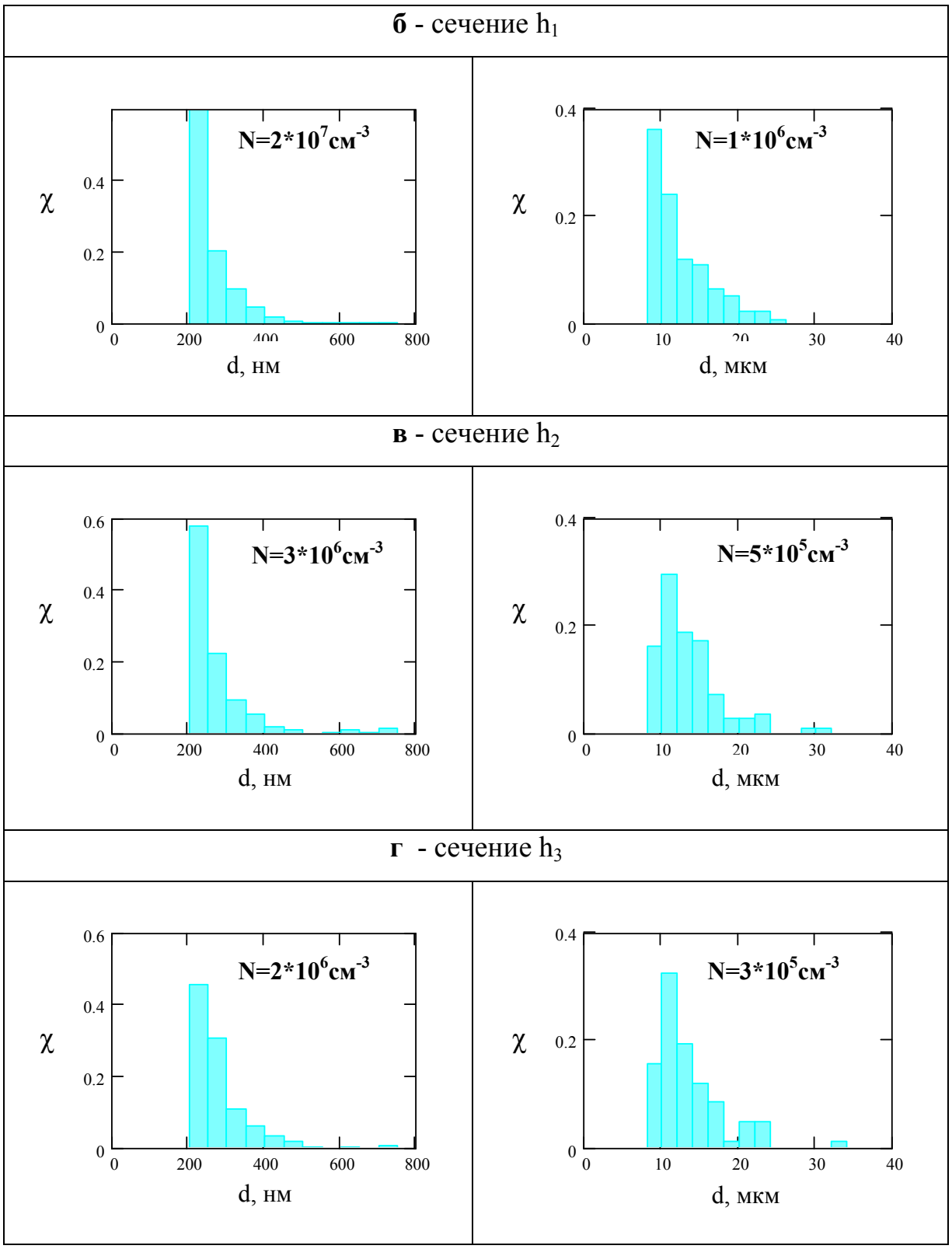


Рисунок 5.6. Гистограммы распределения по размерам включений для различных по высоте сечений образца селена $h_1 > h_2 > h_3$. Температура термообработки 600^0C; время выдержки – 24 часа; температура начала закалки 250^0C.

5.2. Примесные включения диоксида кремния в стёклах Ge-Sb-S

Стекла системы Ge-Sb-S не содержат токсичных элементов, прозрачны в широком спектральном диапазоне (0,6 - 8 мкм), имеют высокую температуру стеклования (более 300 ^{0}C), низкую энергию фононов, высокие нелинейные оптические характеристики, хорошую растворимость редкоземельных элементов (при введении в матрицу до 5% Ga). Они перспективны для изготовления световодов для медицинских применений, рамановских и волоконно-оптических лазеров и усилителей ближнего и среднего ИК-диапазона, световодных сенсорных систем, устройств для систем нелинейной оптики и телекоммуникации.

Стекла Ge-Sb-S получают охлаждением расплава, образующегося при сплавлении исходных простых веществ в вакуумированной кварцевой ампуле [284-289]. Наиболее устойчивы к кристаллизации стекла с составами, близкими к составу $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$, лежащему в центре области стеклообразования системы Ge-Sb-S [284]. При отклонении от этого состава происходит кристаллизация стекла с выделением кристаллических фаз α-GeS_2 и/или Sb_2S_3. Минимальные оптические потери в волоконных световодах из стекол этой системы довольно высоки (0,5-1 дБ/м) [285], что связано с примесным поглощением и экстинкцией на гетерофазных включениях.

К началу выполнения настоящей работы в литературе отсутствовали данные о химической природе, содержании и размерах гетерофазных включений в стеклах системы Ge-Sb-S, не было сведений о влиянии включений на устойчивость стёкол к кристаллизации, не был оценен вклад включений в оптические потери световодов из этих стёкол. Актуальной задачей являлось изучение влияния условий получения стекол Ge-Sb-S на содержание гетерофазных примесных включений и установление корреляция между уровнем оптических потерь в световодах и концентрацией и размерами включений в синтезированных стёклах.

5.2.1 Исследование загрязняющего действия кварцевой аппаратуры при синтезе стёкол системы Ge-Sb-S

Образцы для анализа. Исследовалась микрооднородность серии образцов стёкол состава $Ge_{25-x}Sb_{10+x}S_{65}$ (x=0-5). Информация о способах получения и температурно - временных режимах синтеза образцов приведена в таблице 5.4.

Таблица 5.4. Экспериментальные режимы получения образцов стекол системы Ge-Sb-S.

Образец	Состав стекла	Метод синтеза	Дополнительная очистка серы	Температура плавления, ^{0}C	Время синтеза, час
1	$Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$	Синтез из элементов	Химико-термическая очистка	800±3	8
2	$Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$			800±3	24
3	$Ge_{20}Sb_{15}S_{65}$	Синтез из особо чистых веществ с дистилляцией в закрытой системе	Вакуумная дистилляция	850±3	10
4	$Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$		-«-«-«	900±3	12
5	$Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$		-«-«-«	900±3	12
6	$Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$		-«-«-«	900±3	12
7	$Ge_{25}Sb_{10.5}S_{64.5}$	Химико-дистилляционная очистка	Химико-термическая очистка	900±3	10
8	$Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$	Синтез из элементов		950±3	24
9	$Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$			950±3	72

Стеклообразующие расплавы получены плавлением шихты из смеси элементов в вакуумированных кварцевых ампулах при температурах 800-950^{0}C (образцы в таблице расположены в порядке возрастания температуры синтеза). Имелись отличия в степени чистоты исходных компонент. Для синтеза первой партии образцов (1,2,8,9) использовались гранулированный германий чистотой

99,9999, сурьма чистотой 99,999 и сера, очищенная химико-термическим методом [290]. Образцы второй партии (3-7) получены из этих же элементов, подвергнутых дополнительной очистке. Сера была очищена методом вакуумной дистилляции и химико-термическим методом, сурьма - методом вакуумной дистилляции.

Образцы 1,2,8,9 получены при охлаждении стеклообразующего расплава непосредственно после плавления шихты, образцы 3-6 и 7 – при охлаждении расплавов, подвергнутых дистилляции в закрытой системе и химико-дистилляционной очистке [291], соответственно. В последнем случае в шихту добавлялись геттеры (поглотители примесей), переводящие примеси кислорода в труднолетучую форму, а водородсодержащих веществ – в легколетучую форму. Расплав шихты с добавкой геттера подвергался двойной дистилляции в открытой и закрытой вакуумной системе. Температуры расплавов перед закалкой на воздухе составляли 650-700 ^{0}C. Отжиг образцов стекла проводился при температуре 320-350^{0}C в течении 30 минут с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Примесный состав образцов. Согласно данным лазерной масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии типичное содержание примесей в образцах составляет (ppm wt): водород – 0.2-0.4; COS, CS_2 – 0.07; Si - 2; Al – 0.06; K, Ca – 0.2-0.4; Na и переходные металлы – 0.2-0.5. Стекла, полученные прямым синтезом, характеризуются повышенным содержанием газообразующих примесей. В стёклах из расплава, подвергнутого химико-дистилляционной очистке, их содержание существенно ниже, но выше содержание Si, Al и Cl. Увеличение температуры синтеза стеклообразующего расплава приводит к возрастанию содержания примесей Si, H, Na, Al, K, Ca и переходных металлов во всех получаемых стеклах, что характерно для загрязнения материалом кварцевой аппаратуры. Наиболее высоко содержание кремния в стекле, полученном в результате химико-дистилляционной очистки, которая помимо синтеза включает двукратную дистилляцию стекла, т.е. предполагает максимальное число

контактов с кварцевой аппаратурой. По данным лазерной масс-спектрометрии содержание кремния в этих стёклах достигает 12 ppm wt.

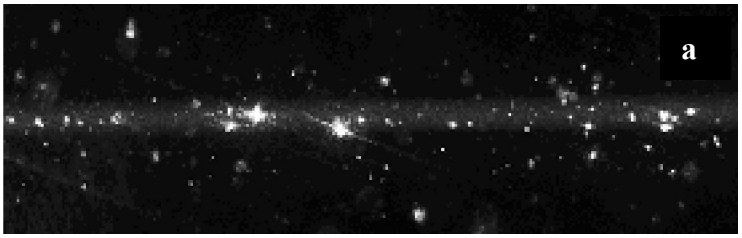
Результаты ЛУМ и ОМ. Микрооднородность стёкол исследовалась методами 3D ЛУМ (неполяризованное излучение, длина волны 0,63 мкм) и ОМ (контраст тёмное поле). В таблице 5.5 приведены результаты дисперсионного анализа. На рисунке 5.7 показаны микрофотографии гетерофазных включений в образцах стёкол, синтезированных при различных температурах, а также гистограммы распределения включений по размерам.

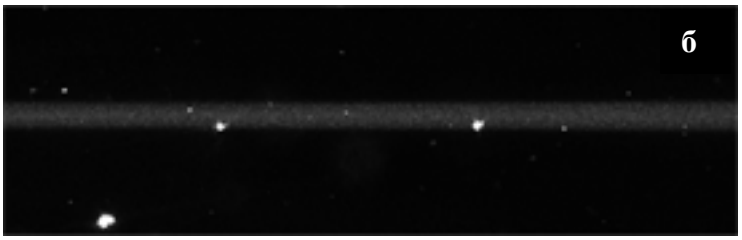
Таблица 5.5. Результаты дисперсионного анализа образцов стекол системы Ge-Sb-S.

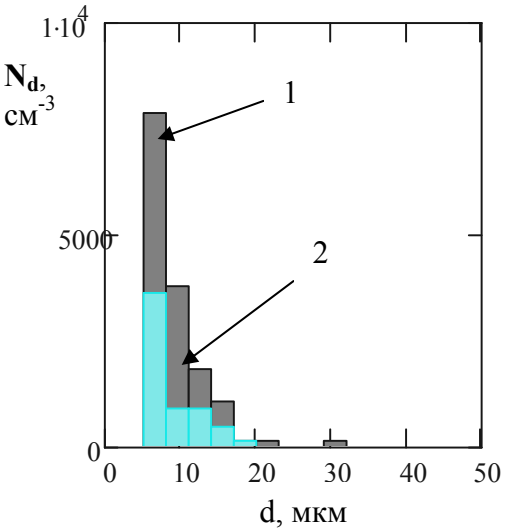
Образец	Концентрация включений, $см^{-3}$	Диапазон размеров, мкм	Средний размер, мкм
1	$1.5 \cdot 10^5$	5-50	9
2	$6 \cdot 10^3$	5-20	8.5
3	$8 \cdot 10^4$	1-3	1.5
4	$1 \cdot 10^5$	1-2.5	1.4
5	$2 \cdot 10^8$	0.09-0.6	0.17
6	$2 \cdot 10^7$	0.09-0.5	0.15
7	$2.5 \cdot 10^9$	0.07-0.17	0.09
8	$1 \cdot 10^{10}$	0.1-0.15	0.11
9	$9 \cdot 10^8$	0.11-0.53	0.16

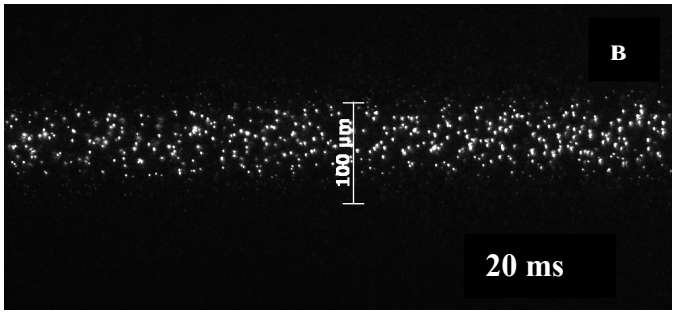
Согласно данным эмиссионного спектрального анализа и рентгеновского микроанализа нелетучие остатки после вакуумной отгонки стёкол содержат около

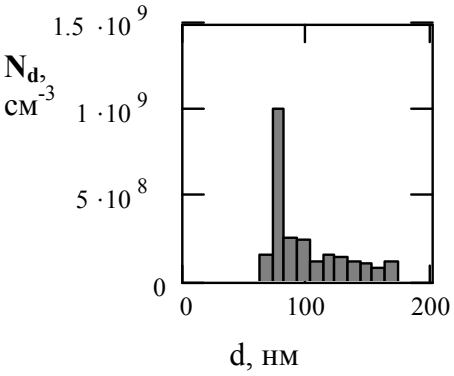
80% кремния, из остальных элементов присутствуют Al, Ge, Sb, Fe, Ca. Поэтому полагалось, что гетерофазные включения в исследуемых образцах состоят преимущественно из диоксида кремния, а их источником является кварцевая аппаратура, где проводится плавление стекла.

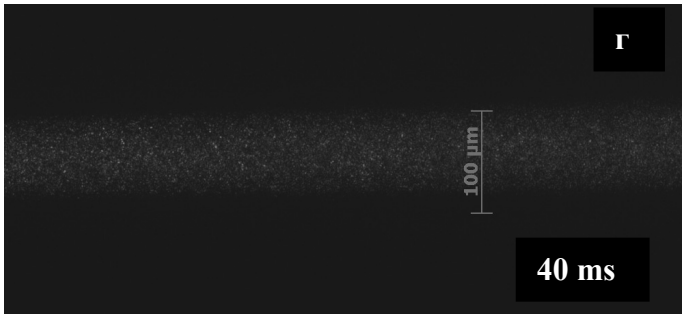












Концентрация включений размерами >100 нм $<10^2$ см$^{-3}$.

Рисунок 5.7. Микрофотографии и гистограммы распределения включений по размерам: **а** и **б** - в образцах стёкол 1 и 2, синтезированных при 800^0C; **в** - в образце 5, синтезированном при 950^0C; **г** - фотография лазерного луча в образце 2 после вакуумной дистилляции. (N_d – концентрация включений данного размера).

На возможность загрязнения халькогенидных стекол микровключениями SiO_2 при плавлении стёкол систем Ge-Se и Ge-S в аппаратуре из кварцевого стекла указывалось в [292]. При температурах синтеза 800^0C наблюдалось загрязнение расплава Ge-Se хлопьевидными (флоккульными) включениями размерами 10-60 мкм в концентрациях 500-2000 $см^{-3}$. Полагалось, что источником загрязнения является аморфный слой SiO_2 на внутренней поверхности кварцевых труб, который механически удаляется расплавом халькогенидного стекла в виде включений. Наблюдалась значительная коррозия стенки кварцевой трубки в расплаве стекла GeS_2. В [293] сообщалось, что травление кварцевого стекла в парах раствора плавиковой кислоты обнаруживает «глобулярное» (ячеистое) строение его поверхности с размером ячеек (глобул) 5-20 мкм.

Данные о дисперсном составе и концентрации гетерофазных примесных включений в стеклах системы Ge-Sb-S получены впервые. Установлено существенное влияние на дисперсный состав и концентрацию включений температурно-временных режимов синтеза стекла (таблица 5.5, рисунок 5.7). Размеры включений могут меняться от нескольких десятков микрометров до десятков нм, их суммарные концентрации - от 10^2 до 10^9 $см^{-3}$.

В образцах, полученных при температуре 800^0C, присутствуют микроскопические включения размерами 5-50 мкм, концентрация которых с увеличением времени синтеза падает более чем на порядок от ~10^5 $см^{-3}$ до ~10^4 $см^{-3}$. Снижение концентрации может быть обусловлено обратной седиментацией (всплыванием) включений. Оценки показывают, что скорости всплывания включений размерами в десятки микрометров достаточно высоки, чтобы привести к уходу значительной их части из объёма расплава на его поверхность за время синтеза.

В стёклах, синтезированных при температуре $900\text{-}950^0$, крупные микроскопические включения отсутствуют, однако с помощью ЛУМ регистрируются субмикронные включения размерами 70-600 нм в довольно высоких концентрациях 10^8-10^9 $см^{-3}$. Наиболее чистые по включениям стекла получены при плавлении шихты при температуре 800^0C с последующей

вакуумной дистилляцией в замкнутой системе и гомогенизация при температуре 750^0C. Содержание включений размером более 80 нм в таких образцах составило $< 10^2$ см$^{-3}$.

Кремниевая природа нелетучего остатка после дистилляции стёкол, полученных при высоких и низких температурах синтеза, даёт основание предположить, что и в том и в другом случае регистрируемые включения состоят преимущественно из диоксида кремния. Косвенно о загрязнении расплава включениями кварцевого стекла свидетельствует и тот факт, что содержание и размер включений в образцах, полученных прямым синтезом и прошедших химико-дистилляционную очистку в ампулах из кварцевого стекла отличаются незначительно.

Взаимодействие расплава стекла $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$ со стенками кварцевой аппаратуры при температурах 800^0C проявляется в загрязнении объёма расплава микроскопическими агрегатами (включениями) диоксида кремния, по-видимому, за счет отслаивания аморфной пленки SiO_2 с внутренней поверхности кварцевой ампулы. С повышением температуры синтеза до 950^0C может происходить распад микроскопических агрегатов на более мелкие включения субмикронных размеров, которые из-за низкой скорости осаждения остаются взвешенными в объёме расплава.

Присутствие в стеклах Ge-Sb-S германия требует высоких температур синтеза (800-950^0C). Это увеличивает вероятность загрязнения примесными включениями не только в результате механического диспергирования аморфной плёнки диоксида кремния на внутренней поверхности кварцевой аппаратуры, но и вероятность протекания химических реакций взаимодействия компонентов шихты, микропримесей и геттеров с кварцевым стеклом, результатом которых могут быть гетерофазные примесные включения.

Так, близкое к монодисперсному распределение включений по размерам в образцах, синтезированных при 950^0C, косвенно указывает на возможность протекания процессов гомогенного зародышеобразования. Термодинамический анализ показывает, что химическое взаимодействие макрокомпонентов стекла с

кварцевой аппаратурой наиболее вероятно в случае германия и в меньшей мере в случае сурьмы. При температурах выше 800^0C германий восстанавливает диоксид кремния до монооксида (SiO_2+Ge →GeO+SiO). Образующиеся монооксиды могут растворяться в расплаве и при его охлаждении выделяться в виде гетерофазных включений в результате распада пересыщенного раствора.

Интересно сопоставление данных лазерной масс-спектрометрии о содержании кремния в образцах стекла с его содержанием, оцененным по результатам дисперсионного анализа. Результаты пересчёта объёмной доли включений на массовое содержание кремния в них в предположении, что большая часть зарегистрированных включений состоит из диоксида кремния, приведены в Таблице 5.6 как Si (включения).

Таблица 5.6. Содержание примеси кремния (ppm wt) в исследуемых образцах по данным методов лазерной масс – спектрометрии, ИК- спектрометрии и ЛУМ. Номера образцов соответствуют номерам в таблице 5.4.

образец / **примесь**	**Метод анализа**	**1**	**2**	**7**	**8**	**9**
Si	Лазерная масс – спектрометрия	1.3	0.6	12	2.0	2.0
Si в форме Si-O	ИК - спектрометрия	<1	<1	5	2	2
Si (включения)	ЛУМ	41	1	0.5	2.2	1.6

Повышенные значения содержания кремния, оцененные по содержанию микровключений (образцы 1 и 2), могут быть связаны, с одной стороны, с рыхлостью (хлопьевидным характером) последних, о которой упоминалось в [292-294], и которая была обнаружена в данной работе при микроскопии нелетучего осадка после вакуумной отгонки этих образцов. С другой стороны,

следует иметь в виду, что при концентрациях микровключений ~ 10^3-10^5 $см^{-3}$ в образцах 1 и 2 (расстояния между включениями ~ 1000 и 200 мкм) лазерная масс-спектрометрия (площадь анализируемой поверхности образца 50x50 мкм) может выступать только как локальный метод анализа. Поэтому данные о содержании кремния, полученные этим методом, могут не отражать интегрального содержания кремния в образцах, а лишь его часть, присутствующую в растворённом или кластерном виде.

Массовая доля кремния в виде дисперсной фазы в образце 7, полученном с использованием химико-дистилляционной очистки, ниже, чем определенная лазерной масс-спектрометрией. Это может быть связано с присутствием кремния в растворённой форме, либо в форме кластерных включений с размерами ниже предела обнаружения по размеру метода ЛУМ.

5.2.2. Примесные включения диоксида кремния как центры гетерогенной кристаллизации в стёклах Ge-Sb-S

Одно из нежелательных последствий загрязнения стёкол примесными включениями – снижение их кристаллизационной устойчивости. Включения как потенциальные центры зародышеобразования могут инициировать гетерогенную кристаллизацию стекла. О такой возможности в случае рассматриваемых стёкол говорят результаты дисперсионного анализа, показанные на рисунке 5.8. Наблюдается изменение гистограмм распределения включений по размерам в результате изотермической обработки стекла $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$ вблизи температуры стеклования. Рост доли крупных включений при отжиге при незначительном изменении их численной концентрации косвенно указывает на протекание процесса кристаллизации стекла на гетерофазных включениях.

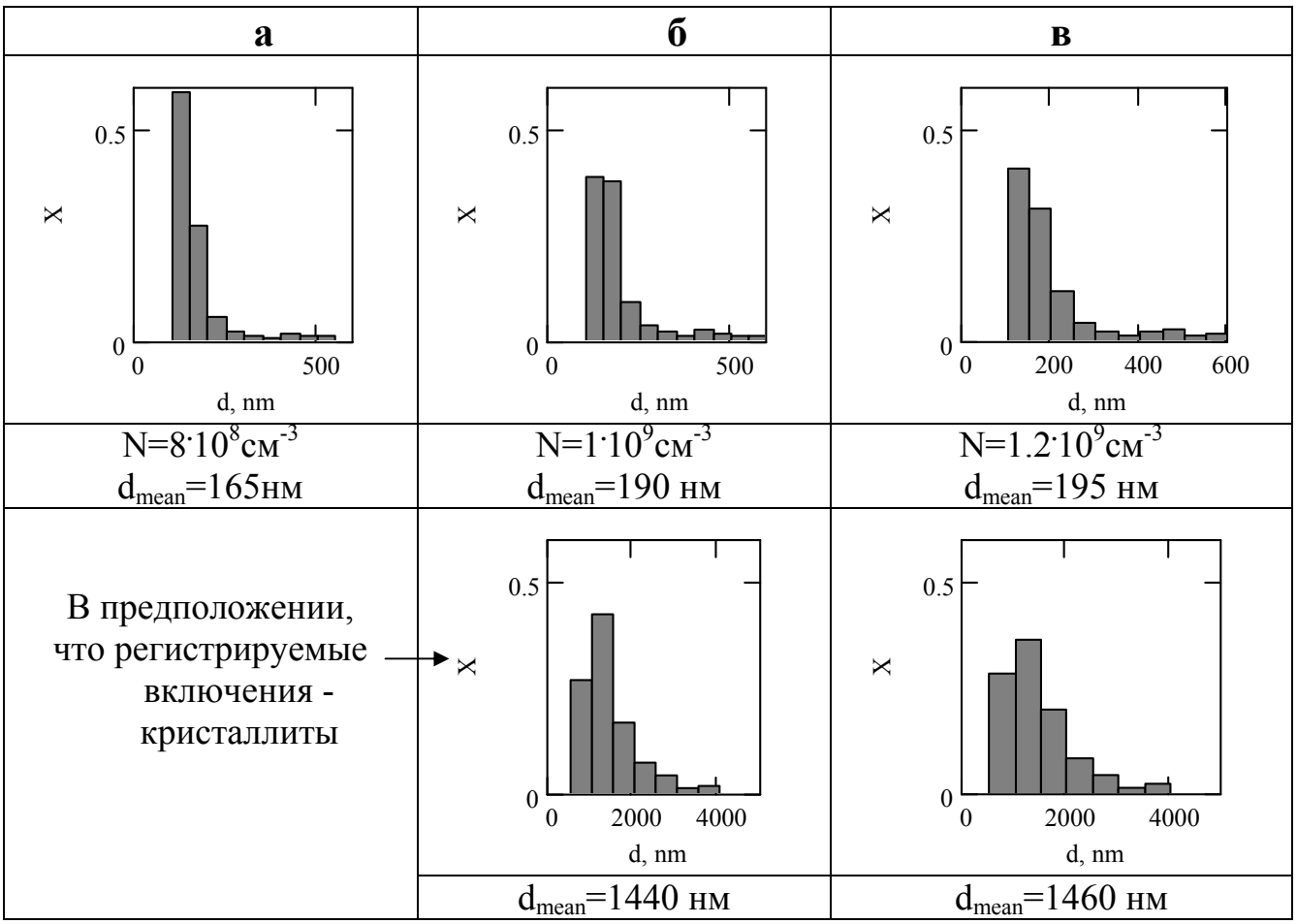


Рисунок 5.8. Изменение гистограммы распределения включений по размерам в образце 4 стекла $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$ при его отжиге при температуре 350^0C: а) исходное распределение, б) и в) после 3 и 5 часов отжига, соответственно. X – доля включений данного размера, d_{mean} – средний размер. Верхний ряд гистограмм – размеры отнесены к включениям SiO_2; нижний ряд - размеры определены в предположении, что рассеивающие центры – кристаллиты.

5.2.3. Включения диоксида кремния как основной источник неселективных оптических потерь в световодах из стёкол Ge-Sb-S

Присутствие гетерофазных включений в стеклах системы Ge-Sb-S и световодах на их основе приводит к дополнительным оптическим потерям за счет рассеяния и поглощения на них излучения. Спектральные зависимости фактора эффективности экстинкции на включениях диоксида кремния различного размера

в стекле $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$ приведены на рисунке 5.9. Видно, что включения размерами > 2 мкм дают потери, близкие к серым. В диапазоне длин волн > 4 мкм становятся значимы потери на поглощение. Для включений размерами < 200 нм они доминируют над рассеянием, что приводит к появлению в спектре потерь минимума в области 4-5 мкм. Из оценок предельных концентраций включений диоксида кремния в стекле $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$ (рисунок 2.6 параграфа 2.1.2) следует, что потери на уровне в 1 дБ/м могут «обеспечить» включения размерами ~ 1 мкм при их концентрациях ~ 10^5см$^{-3}$, размерами 0.1 мкм и 10 мкм - при концентрациях ~ 10^9 и 10^3 см$^{-3}$, соответственно.

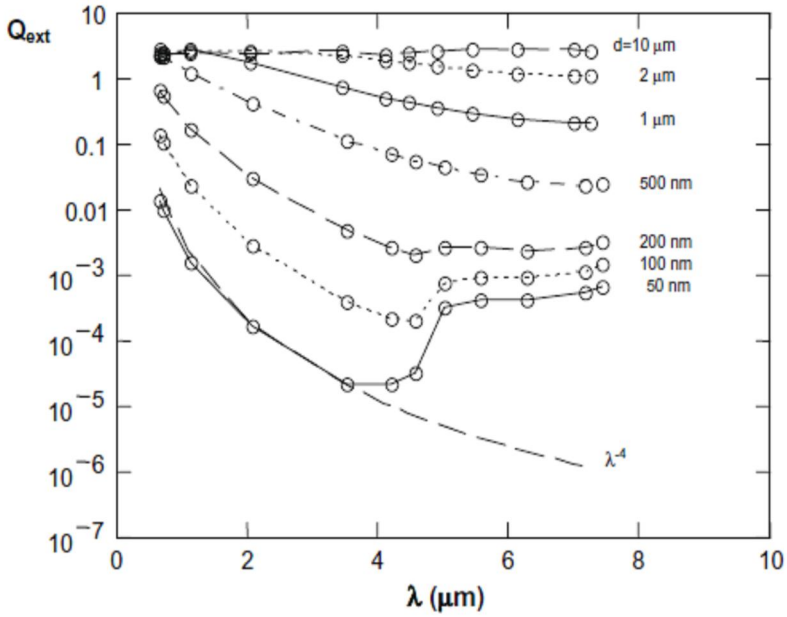


Рисунок 5.9. Зависимости фактора эффективности экстинкции от длины волны для включений диоксида кремния различных размеров в стекле $Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$.

Полученные выше данные показывают, что размеры и концентрации включений в исследуемых образцах существенно зависят от температурно-временных условий их синтеза и качества кварцевой аппаратуры. Следовательно, существенно будут отличаться и вклады включений в спектры оптических потерь этих образцов. В качестве примера на рисунке 5.10 показаны гистограммы распределения включений по размерам в двух образцах стёкол (образцы 4 и 5 в таблице 5.4), синтезированных при одинаковых условиях (температура синтеза

900^0C, время 12 часов, вакуумная дистилляция серы) в кварцевых ампулах различного качества (Silica quality A и C).

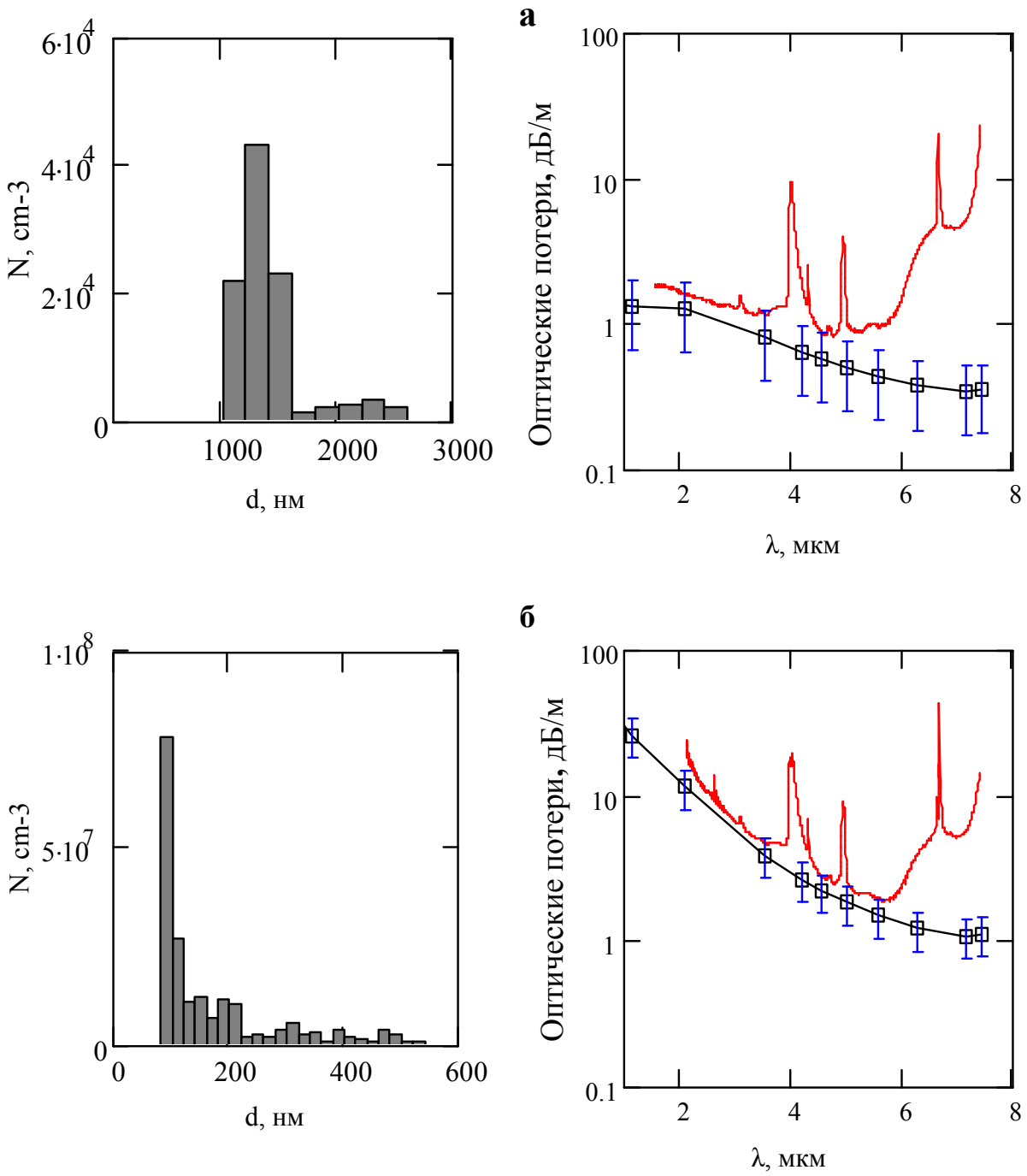


Рисунок 5.10. Гистограммы распределения включений диоксида кремния по размерам в образцах стёкол 4 (а) и 5 (б) (слева), измеренные спектры оптических потерь в световодах из этих стекол и рассчитанные потери на обнаруженных включениях (точки) (справа).

Видно, что общая концентрация включений в образце 4 на три порядка ниже, чем в образце 5, однако в нём присутствуют более крупные включения, в том числе и «нежелательного» размера ~ 1 мкм (рисунок 2.6). На этом же рисунке приведены измеренные спектры оптических потерь световодов из стёкол 4 и 5 и потери, рассчитанные на основе экспериментальных данных о концентрации и распределении по размерам включений в этих образцах. Видно, что экстинкция на примесях в форме гетерофазных включений полностью определяет уровень неселективных потерь в интервале длин волн 1-5 мкм.

5.3. Загрязнение халькогенидных стёкол включениями SiO_2 при формовании заготовок для оптических элементов и волокон в кварцевой аппаратуре

Акцент на исследовании процессов загрязнения халькогенидных стёкол включениями диоксида кремния в данной работе закономерен: кварцевое стекло используется в качестве контейнерного материала на всех этапах технологии этих стёкол – от синтеза и очистки до формования заготовок для волокон и оптических элементов. Так, потенциально высокую эффективность очистки от включений методом дистилляции может в значительной мере компенсировать их поступление из материала аппаратуры, в которой она проводится.

Заключительной стадией получения высокочистых халькогенидных стёкол для волоконной оптики является формование заготовок для вытяжки световодов методом «стержень-трубка», которое проводят методом литья из расплава в кварцевой аппаратуре. Обычно эта стадия предполагает проведение многократных циклов плавления-отверждения халькогенидного слитка при его контакте с поверхностью кварцевого стекла. С одной стороны, температуры таких обработок (400^0-600^0 С) существенно ниже температур синтеза и очистки халькогенидных стёкол (700^0-900^0 С). С другой - известно, что высокая адгезия ряда стеклообразных халькогенидов мышьяка к кварцевому стеклу и значительное различие коэффициентов их термического расширения может стать причиной загрязнения поверхности формуемых образцов включениями SiO_2 [92-

94]. Это происходит в результате механического отрыва частиц кварцевого контейнера отвердевшим халькогенидным слитком при его охлаждении до комнатной температуры. Особенно актуальна эта проблема для стекол системы As-S.

Безусловно, что наибольшую опасность в плане ухудшения оптических и механических свойств конечных изделий представляет переход включений SiO_2 с поверхности халькогенидного слитка в его объём при дальнейшей обработке стекла. В этой связи актуальной является экспериментальная проверка возможности загрязнения объёма халькогенидных стёкол включениями SiO_2 при формовании монолитных образцов в кварцевой аппаратуре, интерес представляет и оценка влияния этого механизма загрязнения на оптические потери материала.

Объектами исследования служили образцы стеклообразного As_2S_3, полученные по традиционной методике получения халькогенидных образцов оптического качества путем охлаждения стеклообразующего расплава [6-8]. Халькогенидное стекло массой 5 г в виде стержней загружалось в кварцевые ампулы с внутренним диаметром 10 мм. Стекло плавилось при температуре 450ºС, выдерживалось при этой же температуре 30 минут, затем охлаждалось в режиме выключенной печи в течение 2 часов до температуры 250ºС, отделялось воздушной струёй и отжигалось 2 часа при температуре 180ºС. Аналогичный температурно-временной режим используется при получении халькогенидных заготовок методом литья из расплава [94]. Данный цикл повторялся несколько раз без извлечения халькогенидного слитка из кварцевого контейнера. Затем стекло плавилось в качающейся муфельной печи при температуре 600ºС в течение 3 часов. Контрольными служили образцы стекла, не подвергавшиеся обработке.

Исследование образцов методами ЛУМ и ОМ показало отсутствие заметного загрязнения субмикронными включениями и существенное загрязнение объёма стёкол включениями микронного размера на стадии формования. Во всех образцах, прошедших обработку, обнаружены включения размерами ~n·(1-10) мкм неизометрической формы, в то время как в контрольных образцах они отсутствуют. Типичные концентрации включений в образцах, прошедших

различное число циклов плавление-отверждение, и оценка их массовых долей в предположении, что включения состоят из диоксида кремния, приведены в таблице 5.7. На рисунке 5.11 показаны гистограммы счётного и объёмного распределения включений по размерам (эквивалентные диаметры) в этих образцах.

Таблица 5.7. Содержание микровключений в объеме образцов стекла As_2S_3, прошедших различное число циклов плавление-отверждение.

№ образца	Количество переплавок	Концентрация включений, $см^{-3}$	Массовая доля дисперсной фазы, ppm wt	Оптические потери на включениях, дБ/м
1	1	$8.0 \cdot 10^3$	7	2.5
2	3	$4.7 \cdot 10^3$	10	6
3	5	$7.9 \cdot 10^3$	14	9
4	7	$2.2 \cdot 10^4$	163	48

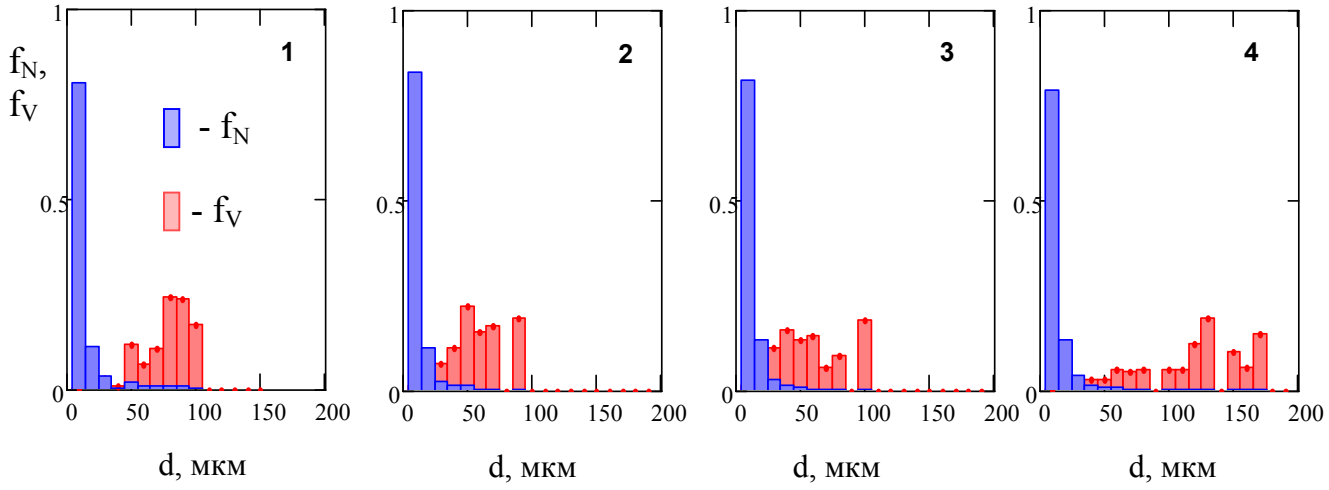


Рисунок 5.11. Гистограммы счетного (f_N) и объемного (f_V) распределения включений по эквивалентным диаметрам в образцах стекла As_2S_3. Нумерация рисунков совпадает с нумерацией образцов в таблице. f_N и f_V – счётная и объёмная доли включений данного размера.

Высокая кристаллизационная устойчивость стекла As_2S_3 позволяет считать микровключения в образцах, подвергнутых многократному плавлению-отверждению, результатом загрязняющего действия кварцевой аппаратуры. Это подтверждает и отсутствие кристаллической огранки включений, форма которых, скорее, напоминает хлопьевидные агрегаты и фрагменты.

В [93] сообщалось об обнаружении включений SiO_2 размерами до нескольких миллиметров на поверхности халькогенидного слитка после его отделения от кварцевой поверхности. При этом контакт между стёклами формировался в температурно-временных условиях, когда величина адгезионной прочности превышала предел прочности кварцевого стекла (≈ 10 МПа). Согласно данных [92] в условиях обсуждаемого эксперимента адгезионная прочность границы твердых фаз As_2S_3-SiO_2 несколько ниже (≈ 7 МПа), однако она может быть достаточной для отрыва выступающих дефектов на поверхности кварцевого контейнера и кварцевых чешуек в области микротрещин, образующихся под действием термических и механических напряжений в процессах формования заготовки.

Согласно полученным данным содержание включений в объёме халькогенидного стекла растёт с ростом числа циклов обработки, что указывает на значительный загрязняющий эффект кварцевой аппаратуры. Обращает внимание тот факт, что максимум счётного распределения включений по размерам приходится на включения размерами ~ n·10 мкм, которые по порядку величины соотносятся с латеральными размерами областей неоднородностей поверхности кварцевого стекла [93]. Наряду с ростом концентрации включений значительно увеличивается объёмная доля дисперсной фазы, прежде всего, из-за появления в образцах сравнительно крупных включений (~100 мкм). Увеличение размеров включений и, соответственно, скорости поступления дисперсной фазы в объем халькогенидного стекла при увеличении числа циклов плавления-отверждения указывает на прогрессирующую деградацию поверхности кварцевой аппаратуры в результате механического воздействия при отверждении и отделении слитка.

Таким образом, в отличие от процесса синтеза халькогенидных стёкол, который проводится при сравнительно высоких температурах (700^0-900^0 С) и сопровождается, как правило, загрязнением субмикронными включениями, на низкотемпературной стадии формования заготовок (400-600^0С) в объём стекла могут попадать включения микронного размера. Экстинкция на таких включениях является источником неселективных оптических потерь в стекле, не зависящих от длины волны. Как следует из оценок, приведённых в таблице 5.7, в области прозрачности халькогенидного стекла уровень серых потерь может достигать n(1-10) дБ/км.

5.4. Влияние условий синтеза композитов As_2S_3/ZnS(ZnSe):Cr^{2+} на их дисперсные характеристики и оптические свойства

Информация 3D ЛУМ и 3D ОМ оказывается необходимой не только для технологии традиционных материалов волоконной оптики, но и при разработке композиционных наноматериалов на основе стекол с активными включениями для изготовления волокон и оптических элементов (параграф 2.1.4). Безусловно, что контроль высоких концентраций нановключений является прерогативой ЭМ и СЗМ, однако в случае композитов волоконной оптики его недостаточно. Речь идёт о выпадении из поля зрения данных методов правого хвоста распределения включений по размерам, который с большой вероятностью может определять общий уровень оптических потерь в композите.

Постановка задачи синтеза композитов для волоконной оптики требует подбора параметров активной фазы с целью минимизации потерь на рассеяние до уровня, приемлемого для волоконных применений материала (параграф 2.1.4). Этот уровень оптических потерь выступает как своего рода собственный, так как является предельно низким в композиционном материале. Применение волокон из такого материала будут лимитировать несобственные потери, в том числе на включениях, не составляющих структуру композита. Таким образом, разработка технологии композитов для волоконной оптики наряду с контролем

наноструктуры материала методами ЭМ и СЗМ по-прежнему требует информации ЛУМ и ОМ. Особенно актуально это для композитов со стеклообразными матрицами, так как введение в них активных включений увеличивает вероятность кристаллизации стекла.

Оценка параметров активной фазы для композиционных материалов на основе стекла As_2S_3 с кристаллическими включениями ZnS и ZnSe, легированными ионами Cr^{2+}, дана в параграфе 2.1.4. Возможность *одновременно* обеспечить достаточно низкие потери на рассеяние и высокие интенсивности люминесценции в композите имеется при ограничении размеров включений до десятков нм (ZnS) и сотен нм (ZnSe) (рисунок 2.12). Численные концентрации таких включений в композите должны быть довольно высокими: $\sim10^{14}$-10^{12} см$^{-3}$ (ZnS) и $\sim10^{12}$-10^{9}см$^{-3}$ (ZnSe), поэтому осложняющим фактором при синтезе композита может стать неустойчивость стекла к кристаллизации в присутствии кристаллических включений активного материала. Информация о вероятности гетерогенной кристаллизации стекла As_2S_3 на включениях ZnS и ZnSe в литературе отсутствует.

В настоящем параграфе приведены результаты изучения зависимости дисперсных характеристик композиционных материалов As_2S_3/ZnS(ZnSe):Cr^{2+} и их оптических свойств от основных параметров процесса получения - температуры, времени синтеза и концентрации активных компонентов. Данные исследований важны для оптимизации технологии этих материалов и представляют интерес с точки зрения получения новых фундаментальных сведений о ранее не изученных системах.

Общая блок-схема получения объемных образцов As_2S_3/ZnS(ZnSe): Cr^{2+} показана на рисунке 5.12. Традиционный способ синтеза композитов на основе стекол с включениями активной фазы заключается в растворении вводимого материала в расплаве стекла с последующим распадом пересыщенного раствора при охлаждении расплава. В случае композитов для волоконных применений принципиальной становится необходимость практически полного растворения

материала-лигатуры, по этой причине диспергированная форма вводимого активного соединения представлялась предпочтительной.

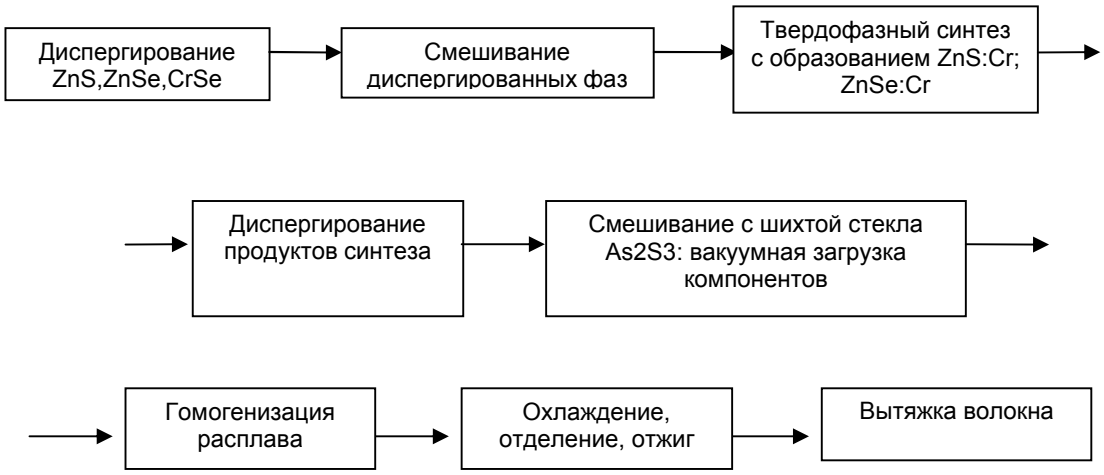


Рисунок 5.12. Блок-схема процесса получения объемных образцов и световодов из композиционных материалов состава As2S3/ZnS(ZnSe): Cr^{2+}.

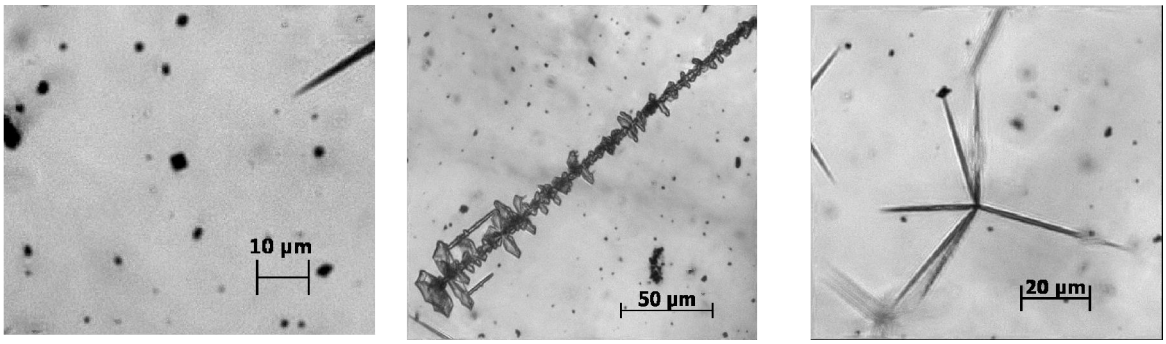
При получении композита As_2S_3/ZnS(ZnSe):Cr^{2+} использовались поликристаллические материалы ZnS:Cr^{2+} и ZnSe:Cr^{2+}, измельченные на шаровой мельнице (Fritsch-Pulverizette-7). По данным ОМ и АСМ основная фракция полученного порошка соответствует микронной области: средний размер частиц ~ 1-2 мкм. Также имеются отдельные агрегаты размерами в несколько десятков микрон и наноразмерные частицы.

Для оптимизации условий получения композитов исследовалось влияние температуры, концентрации вводимых диспергированных фаз и времени их выдержки в расплаве на дисперсный состав и концентрацию включений в объеме композитов и, как следствие, на его оптические характеристики: пропускание, рассеяние излучения и люминесцентные свойства.

Для выбора оптимальной температуры синтеза изучалось растворение халькогенидов цинка в расплаве As_2S_3 при различных температурах. Объемные образцы $A^{II}B^{VI}$ выдерживались в расплаве стекла фиксированное время. Данные атомно-эмиссионного спектрального анализа показали, что в интервале 550–850°C концентрация Zn в стекле возрастала от 0.01 до 0.12 мас. % (концентрация Zn исходном As_2S_3 $<10^{-4}$ мас.%), при этом все образцы As_2S_3 оставались

оптически прозрачными. На основе этих данных была выбрана температура 750°С, оптимальная с точки зрения условий растворения и условий получения As_2S_3 в высокочистом состоянии [7,8]. Концентрация вводимых диспергированных фаз и время выдержки в расплаве в серии экспериментов варьировались в интервалах, соответственно, 0.08-0.8 мас. % и 1-16 часов. После введения $ZnS:Cr^{2+}$ и $ZnSe:Cr^{2+}$ в стекло образцы композитов анализировались с помощью ОМ, ЛУМ и спектроскопии. Исследования проводились для серий образцов композитов, каждая из которых содержала 3-4 образца, полученных в одинаковых условиях. В качестве контрольных образцов выступали образцы As_2S_3 без добавок $A^{II}B^{VI}:Cr^{2+}$ - компонентов.

Во всех исследованных образцах обнаружены включения микронных размеров. Их типы показаны на рисунке 5.13. Можно выделить сравнительно мелкие включения изометрической формы в виде кристаллов неправильной огранки либо их агрегатов размерами ~ n мкм (рисунок 5.13 а). Другой тип представлен довольно крупными включениями неизометрической формы в виде кристаллов тригональной структуры, характерной для кристаллической фазы сульфид и селенид-мышьяковых соединений, с размерами ~ n(10-100) мкм (рисунки 5.13 б, в). В контрольных образцах As_2S_3 микровключения не обнаружены (<10 $см^{-3}$), зарегистрированы субмикронные включения в концентрациях 10^6-10^8 $см^{-3}$.



(а) **(б)** **(в)**

Рисунок 5.13. Микрофотографии типичных видов включений в образцах композита; а – изометрические включения (частицы порошка $A^{II}B^{VI}$); б и в – неизометрические включения (кристаллы As_2S_3).

Микрофотографии на рисунке 5.14 дают представление об относительном содержании включений указанных типов в образцах в зависимости от условий их синтеза (таблица 5.8) Все образцы ограниченно прозрачны в видимой области спектра, 2 и 5 – практически непрозрачны. Причём именно в этих образцах сравнительно крупные неизометрические кристаллы практически отсутствуют. По этой причине для них вместо панорамных приведены микрофотографии с большим разрешением. В ряде образцов удалось достаточно надёжно определить характеристики изометрических включений, они приведены в таблице 5.8. Видно, что размеры таких включений соотносятся со средним размером частиц поликристаллических халькогенидов цинка после размола, а их массовые доли коррелируют с концентрациями вводимых компонентов $A^{II}B^{VI}:Cr^{2+}$. Это дает основание предположить, что они являются частицами введенного порошка-активатора, не полностью растворившимися в расплаве стекла. На рисунке 5.15 показаны гистограммы счётного и объёмного распределения изометрических включений по размерам для образцов, полученных при различных временах выдержки компонентов $A^{II}B^{VI}:Cr^{2+}$ в расплаве стекла и с различным исходным их содержанием.

Таблица 5.8. Условия синтеза образцов $As_2S_3/ZnS(ZnSe):Cr^{2+}$.

№ образца*	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Концентрация A_2B_6, % мас.	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
Время синтеза, час.	4	8	16	4	8	16
Характеристики изометрических включений						
Концентрация, $см^{-3}$	$4 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^7$	-**	$1 \cdot 10^8$	-	-**
Средний размер, мкм	1.8	1.1	-**	1.5	-	-**
Массовая доля, мас.%	0.035	0.01	-**	0.05	-	-**

* - образцы 1,4 и 2,3,5,6 принадлежат к разным сериям.

** - выделение изометрических включений затруднено из-за высокой концентрации крупных неизометрических кристаллов.

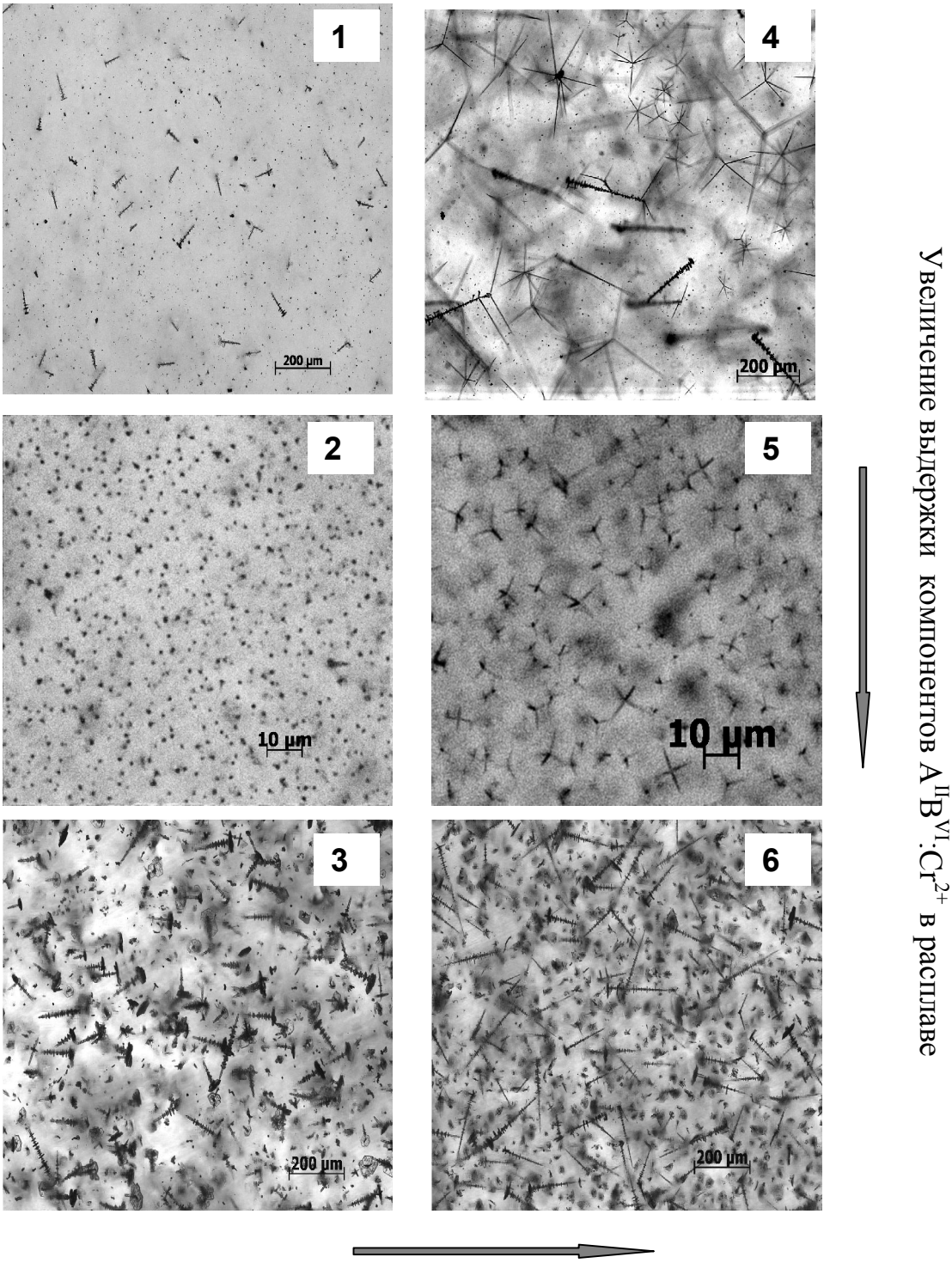


Рисунок 5.14. Микрофотографии включений в образцах с различным содержанием компонентов $A^{II}B^{VI}:Cr^{2+}$ и при различных временах их выдержки в расплаве As_2S_3. Номера на фото соответствуют номерам образцов в таблице 5.8.

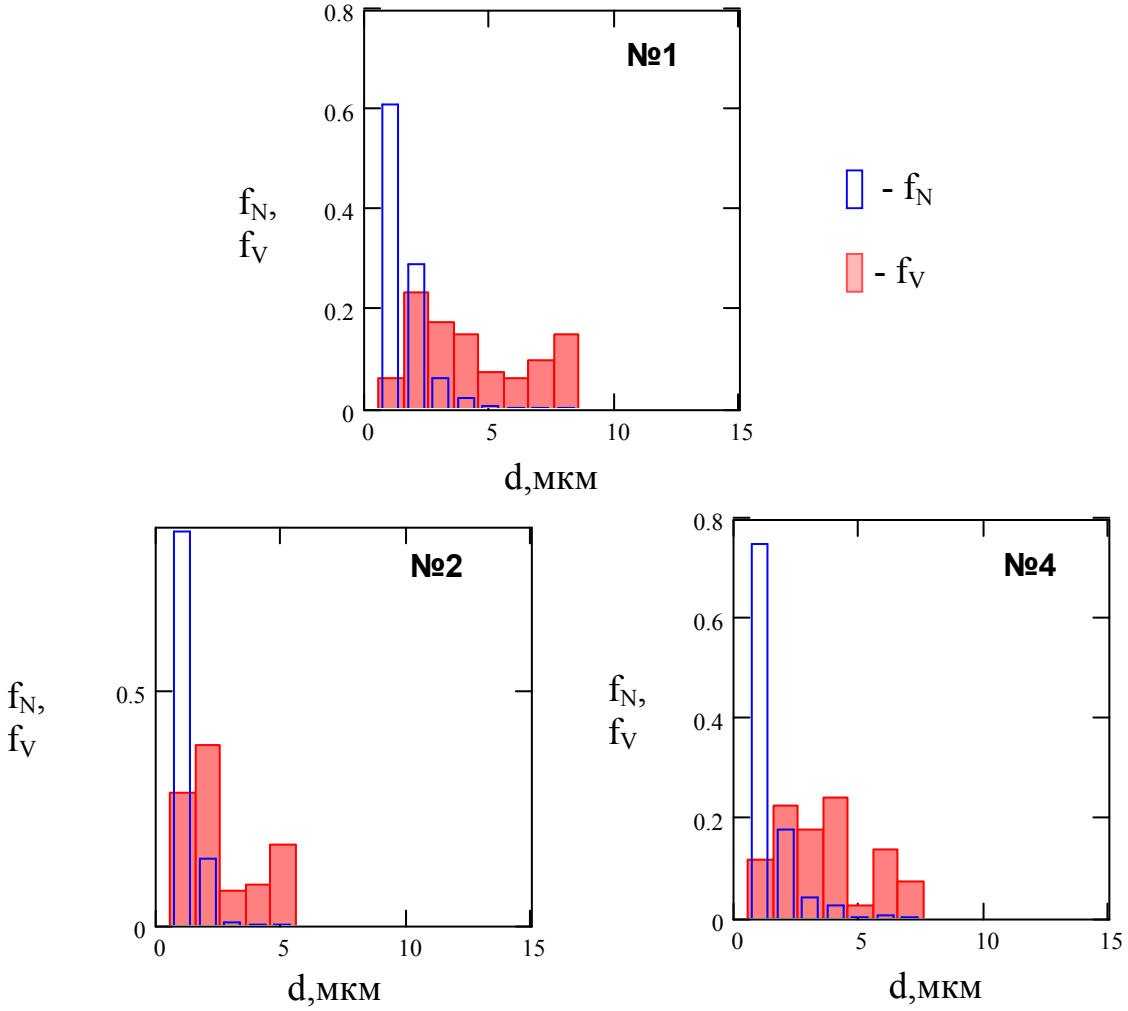


Рисунок 5.15. Гистограммы счётного (f_N) и объёмного (f_V) распределения по размерам изометрических включений в образцах $As_2S_3/ZnS:Cr^{2+}$. Номера рисунков соответствуют номерам образцов в таблице 5.8. Концентрации включений, их средний размер и массовые доли приведены в таблице 5.8.

На рисунке 5.16 показаны спектры пропускания образцов и рассчитанные на их основе коэффициенты экстинкции $\gamma_э = \ln(T_0/T)/h - \ln(T_0/T_к)/h_к$ (где T, h и $T_к$, $h_к$ - пропускание и толщина исследуемого и контрольного образцов; $T_0 = (1-R)^2$ - предельное пропускание, которое из-за малого отличия показателей преломления стекла и включений полагалось одинаковым для исследуемых и контрольных образцов). Величины $\gamma_э$ характеризуют избыточные оптические потери, возникшие в результате введения в стекло дисперсной фазы, в первом

приближении их можно рассматривать как экспериментальные коэффициенты экстинкции на включениях.

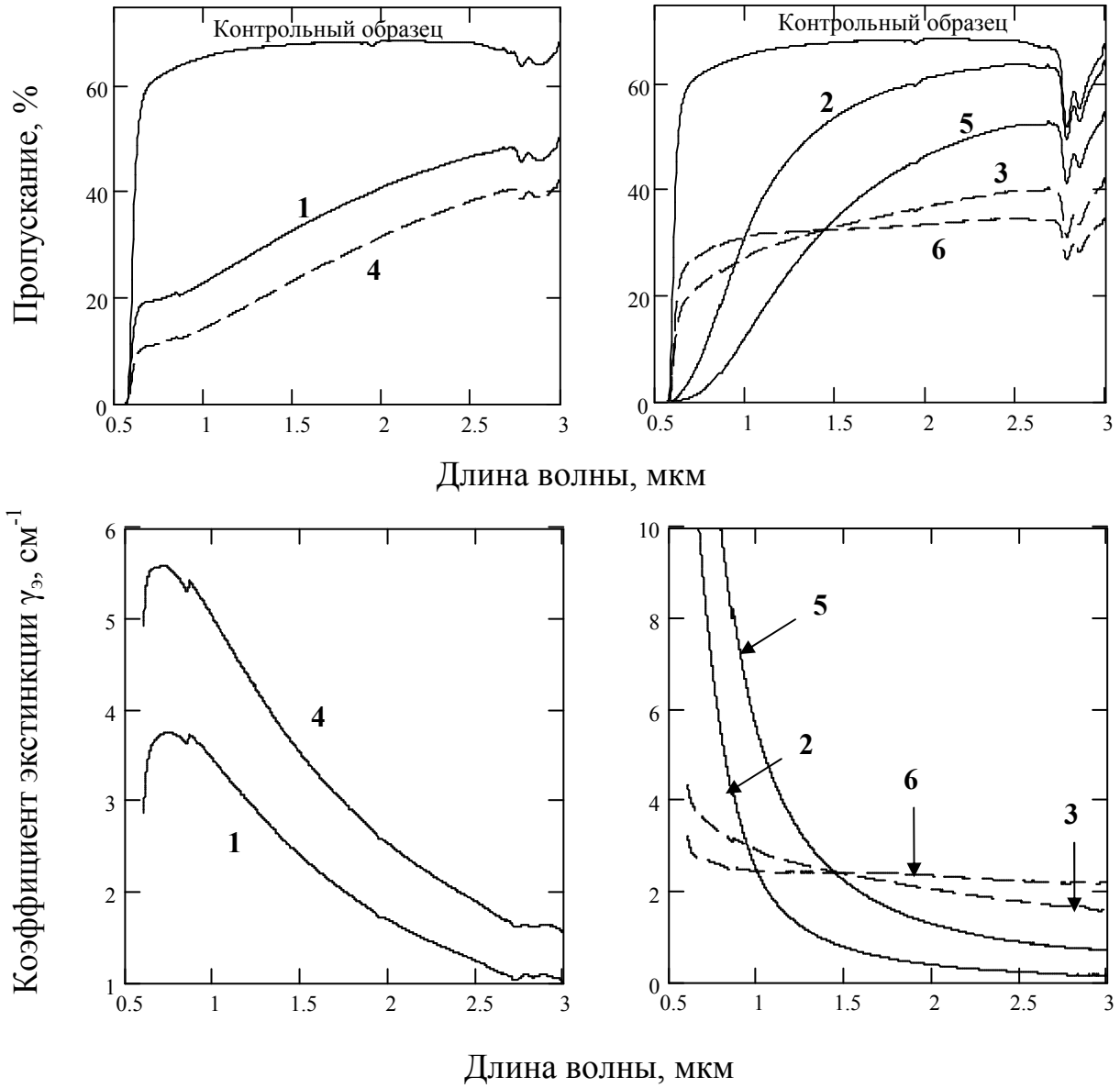


Рисунок 5.16. Спектры пропускания образцов (вверху) и избыточные оптические потери $\gamma_э$ (внизу) в зависимости от времени выдержки (кривые 2,3 и 5,6) и концентрации $A^{II}B^{VI}$ (кривые 1,4 и 2,5) компонентов в стекле. Номера кривых на рисунках соответствуют номерам образцов в таблице 5.8.

Данные о концентрации и распределении по размерам изометрических включений (таблица 5.8 и рисунок 5.15) позволяют оценить обусловленные ими потери на рассеяние γ_{in} с помощью теории Ми для сферических частиц [223]. На

рисунке 5.17 приведены найденные из спектров пропускания коэффициенты экстинкции $\gamma_э(\lambda)$ и рассчитанные коэффициенты рассеяния на изометрических включениях $\gamma_{in}(\lambda)$.

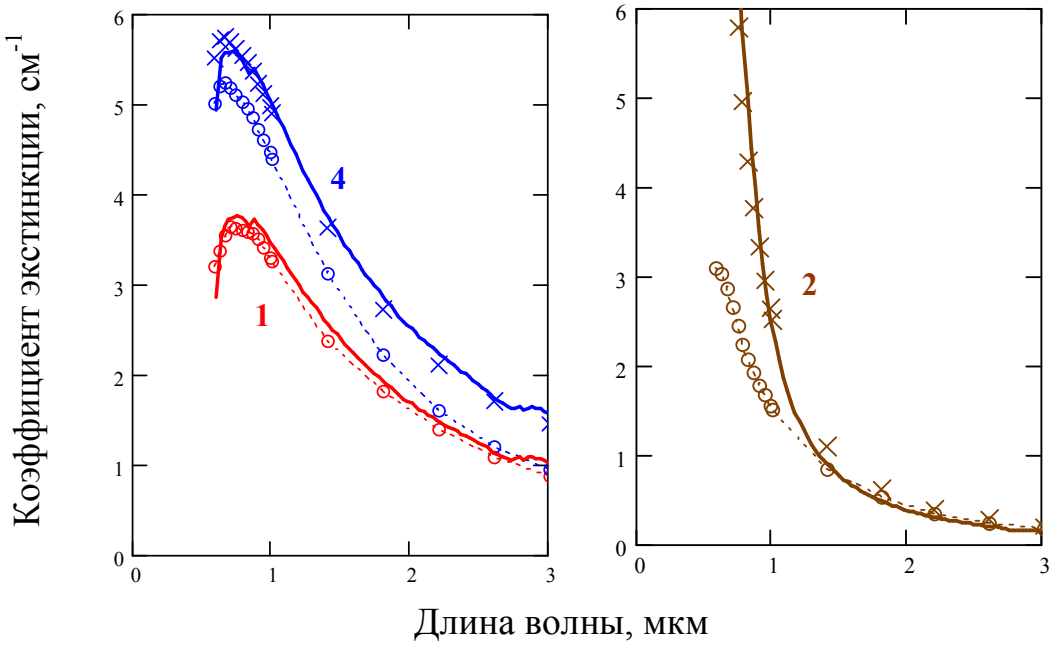


Рисунок 5.17. Спектры оптических потерь образцов $As_2S_3/ZnS:Cr^{2+}$: сплошные линии - найденные из спектров пропускания; кружки - рассчитанные с использованием данных дисперсионного анализа; крестики – результат «корректировки» спектров аддитивной добавкой серых ($0.5\lambda^0$) и реллевских ($0.9\lambda^{-4}$) потерь к спектрам 4 и 2, соответственно. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 5.8.

Видно, что для образцов, в которых не обнаружено значительного количества неизометрических кристаллов, имеет место довольно хорошее согласие не только характера спектральных зависимостей $\gamma_{in}(\lambda)$ и $\gamma_э(\lambda)$, но и уровня вносимых потерь. В этом случае наблюдаемые оптические потери в интервале длин волн 1-3 мкм связаны с экстинкцией на нерастворившихся частицах порошка $A^{II}B^{VI}$: Cr^{2+}, а их высокий уровень, превышающий допустимый для волоконных применений, обусловлен присутствием в этих образцах включений $A^{II}B^{VI}$: Cr^{2+} микронных размеров.

Количественное несоответствие рассчитанных и измеренных потерь $\gamma_э / \gamma_{in} > 1$ в области длин волн меньше ~1 мкм для образцов типа 2, в которых крупные включения As_2S_3 отсутствуют (рисунок 5.14), может быть связано с рассеянием на нановключениях, образовавшихся в результате распада пересыщенного раствора $A^{II}B^{VI}$ в As_2S_3. Действительно, добавление релеевской компоненты в спектр потерь $\gamma_{in}(\lambda)$ данных образцов практически полностью устраняет это несоответствие (рисунок 5.17).

Повышенные значения $\gamma_э / \gamma_{in} > 1$ для образцов типа 4 следует связать с рассеянием на крупных кристаллах As_2S_3, присутствующих в этих образцах в заметном количестве (рисунок 5.14). Теоретическая оценка экстинкции на кристаллах столь сложной формы в настоящее время не представляется возможной. Однако, учитывая значительные размеры таких кристаллов (>100 мкм), можно предположить, что вносимые ими потери носят серый характер. Действительно, аддитивная добавка серых потерь к спектру 4 приводит к хорошему соответствию измеренных и рассчитанных потерь (рисунок 5.17). Крупные неизометрические включения As_2S_3 становятся доминирующим источником потерь в образцах типа 3 и 6 (рисунок 5.14), о чём свидетельствует высокий уровень и близкий к серому спектр потерь в диапазоне длин волн 1-3 мкм (рисунок 5.16).

Таким образом, наблюдаемые изменения дисперсного состава и концентрации включений в образцах композитов подтверждаются изменениями в спектрах пропускания. Наиболее выраженные изменения характера спектральных зависимостей потерь, свидетельствующие о значительном изменении дисперсного состава композита, имеют место для образцов с разным временем выдержки $A^{II}B^{VI}$ в расплаве (рисунок 5.16). При этом с увеличением времени выдержки потери в области длин волн ~ 2 мкм могут сначала падать (по-видимому, вследствие частичного растворения порошка), затем начинают расти (гетерогенная кристаллизация стекла As_2S_3). Высокий уровень потерь в образцах,

полученных при временах выдержки в расплаве 16 часов и более, связан с существенной кристаллизацией стекла.

В целом, для серии образцов композиционных материалов, в указанных выше интервалах значений времени выдержки и концентрации активной фазы в стекле, наблюдается общая закономерность для систем с участием ZnS: Cr^{2+} и ZnSe: Cr^{2+} - с увеличением значений данных параметров растет вероятность образования протяженных включений в объеме композитов и включений тригональной структуры как результат кристаллизации стекла, и, как следствие, растут оптические потери материалов.

В спектральном диапазоне, близком к области возбуждения и люминесценции рассматриваемых композиционных материалов, наряду с потерями излучения на включениях, принципиально и влияние гомогенных примесей, обусловливающих селективное поглощение в этой области. Наиболее интенсивные полосы поглощения в интервале 2.7-3.1 мкм (рисунок 5.18) дают примеси молекулярной воды, OH-, SH- групп, типичные для сульфид-мышьяковых стекол.

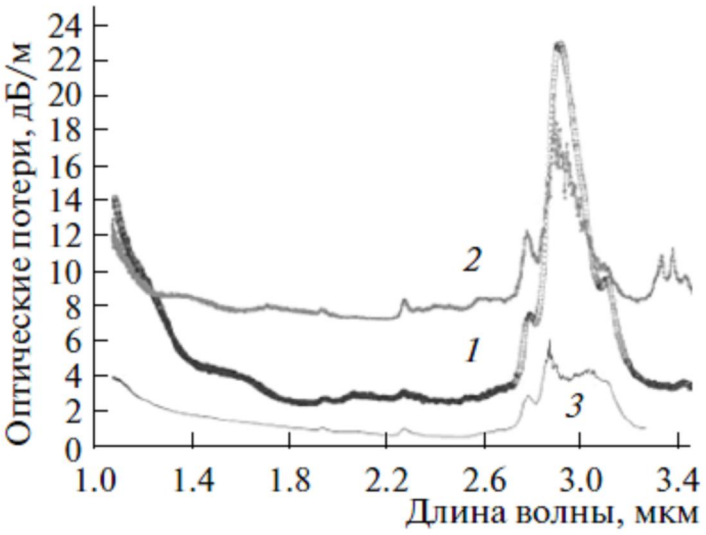


Рисунок 5.17. Спектры оптических потерь в световодах из композита As_2S_3/ZnS:Cr^{2+}(1,2) (условия получения одинаковые) и в световодах из стекла As_2S_3 (3).

Оценка вклада селективных потерь в общие потери композиционных материалов на длине волны 2 мкм, полученная при анализе спектров потерь

методами оптимизации, приведена в таблице 5.9. Видно, что основной вклад в потери материалов дают неселективные потери, обусловленные рассеянием на включениях, описанным выше. Различие уровней селективных и общих потерь композитов, полученных в одинаковых условиях, является результатом неконтролируемого содержания примеси воды, ОН-групп и сильного влияния дисперсного состава исходного порошка $A^{II}B^{VI}$: Cr^{2+}.

Таблица 5.9. Оценки вкладов селективных и неселективных потерь на длине волны 2 мкм.

Состав композита (№ образца*)	Оптические потери · 10^{-3}, $см^{-1}$		
	Полные	Селективные	Неселективные
As_2S_3 – ZnS: Cr^{2+} (1)	6.6	1.3	5.3
As_2S_3 –ZnS: Cr^{2+} (2)	17.4	4.7	12.7
As_2S_3 (3)	1.2	0.7	0.5

*- образцы те же, что и на рисунке 5.17.

Таким образом, введение кристаллических включений ZnS или ZnSe в одно из наиболее устойчивых к кристаллизации халькогенидных стёкол As_2S_3 инициирует его кристаллизацию. Это основное препятствие для создания композитов As_2S_3/ZnS(ZnSe):Cr^{2+}, пригодных для волоконных применений. Уменьшение концентрации $A^{II}B^{VI}$: Cr^{2+} компонентов и, особенно, времени их выдержки в расплаве до некоторой степени замедляет кристаллизацию стеклообразной матрицы. В этих случаях удаётся получить композиционные материалы с более низким уровнем оптических потерь, световоды из которых демонстрируют заметную люминесценцию в области длин волн 2 мкм. Немалую роль играет исходная дисперсность вводимого порошка-активатора: на начальных этапах синтеза, когда кристаллизация стекла проявляется незначительно, размеры частиц порошка лимитируют оптические потери в композите. С одной стороны, ввод более высокодисперсных компонентов $A^{II}B^{VI}$:Cr^{2+} должен улучшить ситуацию. С другой - в случае полного

растворения частиц порошка $A^{II}B^{VI}:Cr^{2+}$ в расплаве As_2S_3 (или растворения массивных образцов) неясно будут ли образовавшиеся в результате распада пересыщенного раствора включения $A^{II}B^{VI}$ содержать ионы Cr^{2+}, или последние останутся в стекле. Последнее принципиально, так как люминесцентные свойства Cr^{2+} в среднем ИК диапазоне проявляются именно в кристаллической решётке $A^{II}B^{VI}$. В любом случае вероятность избежать кристаллизации стекла представляется довольно низкой: образовавшиеся в результате распада пересыщенного раствора включения $A^{II}B^{VI}$ не в меньшей степени, чем не полностью растворившиеся частицы порошка, будут инициировать этот процесс.

Таким образом, разработка рассматриваемого типа композиционных материалов для волоконных применений проблематична. Тем не менее, полученные в работе данные о влиянии условий синтеза на оптическую прозрачность этих материалов могут быть полезны при разработке технологии их получения для традиционной оптики (изготовление оптических элементов), где интерес к подобным композитам в настоящее время довольно высок.

5.5. Природа оптических потерь в поликристаллах сульфида цинка

5.5.1. Причины ограниченного пропускания поликристаллической керамики (обзор литературы)

Одной из интересных задач в технологии лазерной керамики на основе халькогенидов цинка является установление источников оптических потерь в поликристаллах сульфида цинка. В отличие от селенида цинка этот материал не удаётся получить прозрачным в видимой области спектра практически любым способом, включая CVD (раздел 1.4). Интерпретации наблюдаемого явления, даваемые разными авторами, отличаются и носят дискуссионный характер. В качестве основных причин ограниченного пропускания поликристаллической керамики обычно рассматривают: 1). рассеяние на порах; 2). рассеяние на

включениях различной полиморфной модификации; 3). рассеяние на зернах поликристалла, имеющих анизотропный показатель преломления.

1. Рассеяние на порах. В [233] основным механизмом оптических потерь в поликристаллическом сульфиде цинка, полученном методом спекания порошка, считается рассеяние на порах. Располагая спектрами пропускания образцов, прошедших HIP обработку при различных условиях, и данными об их пористости, авторы находят распределение пор по размерам, решая обратную задачу светорассеяния методом подгонки. Расчёты проводятся на основе теории Ми для сферических включений. Соответствие расчётных и экспериментальных спектров удаётся получить при вводе дополнительных предположений о логнормальном виде функции распределении пор по размерам и о бимодальности распределения. Пористость исследуемых образцов ~n·0.1%, средние размеры пор в модах ~0.1 мкм и нескольких микрон, соответственно.

Метод CVD позволяет выращивать поликристаллы с более высокой плотностью в сравнении с методом спекания порошка, тем не менее, пористость на уровне n·0.01% и ниже может обусловить довольно интенсивное рассеяние излучения (параграф 2.1.3).

2. Рассеяние на включениях второй фазы. Для оптических применений ZnS наиболее предпочтительной кристаллической структурой материала является сфалерит β-ZnS (кубическая решётка, изотропный показатель преломления). Известна и другая устойчивая структура - вюрцит α-ZnS (гексагональная решётка, анизотропный показатель преломления). В отличие от селенида для сульфида цинка характерно образование целого ряда промежуточных между кубической и гексагональной модификациями политипных форм. Рассеяние на дефектах структуры, обусловленных наличием гексагональных искажений в кубической решетке сфалерита, рассматривается как возможная причина ограниченной прозрачности ZnS в работах [295-298].

Экспериментальные исследования влияния гексагональной фазы вюрцита на ИК пропускание поликристаллического ZnS в диапазоне длин волн 2-10 мкм проведены в [295]. Образцы получены методом горячего спекания порошков при

температурах вблизи и выше температуры фазового перехода сфалерит-вюрцит (1020^0C). Методом РФА в них детектировались довольно высокие объёмные доли вюрцита, с помощью СЭМ наблюдались отдельные зёрна вюрцита микрометровых размеров. Показано, что увеличение температуры спекания приводит к росту объёмной доли гексагональной фазы и увеличению среднего размера зерна, что сопровождается значительным падением пропускания образцов в ИК диапазоне (рисунок 5.18).

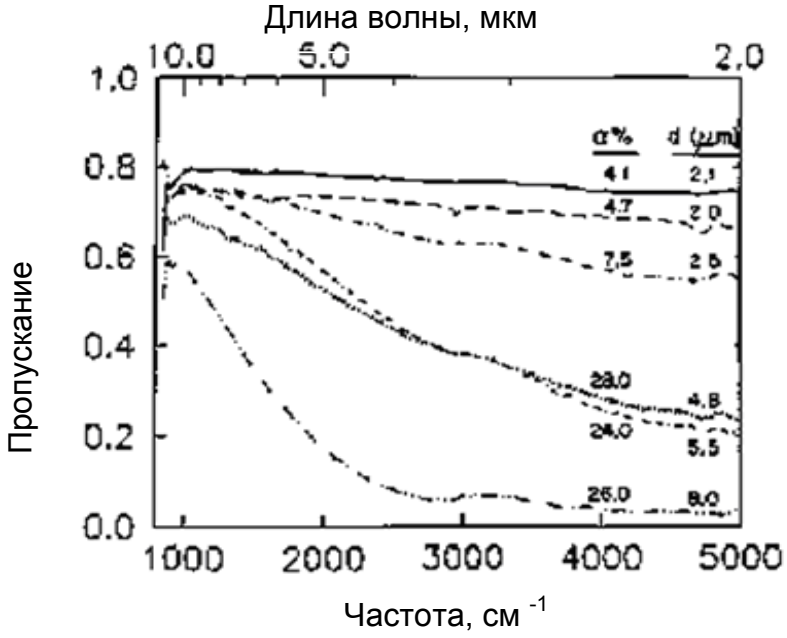


Рисунок 5.18. Влияние содержания второй фазы (вюрцита) и размера зерна на ИК-спектр ZnS; α – процентное содержание вюрцита, d - размер зерна.

Значительные оптические потери в поликристаллах ZnS-CVD имеют место только в видимой и ближней ИК области спектра. Это указывает на более высокий уровень их оптической однородности по сравнению с материалом, полученным методом спекания порошков. С позиции связи «структура материала – оптические свойства» проводится сравнение сульфида и селенида цинка в [296]. В частности, с различием в структуре этих халькогенидов цинка связывается сложность получения поликристаллического ZnS с высоким пропусканием во всей области прозрачности. Отмечается особенность ZnS-CVD - линейчатая структура зёрен поликристалла, обусловливающая текстуру материала, отчётливо

видную на фотографиях ОМ и ЭМ (рисунки 5.19, 5.20). В пределах каждого зерна имеет место чередование протяжённых слоёв материала (ламели) с различной степенью гексагональных искажений (предельный случай – слои сфалерита и вюрцита). Ориентация слоев в соседних зернах различна, но сохраняется внутри каждого отдельного зерна. По мере воздействия высоких давлений и температур линейчатая структура зёрен становится менее выраженной, что сопровождается снижением оптических потерь.

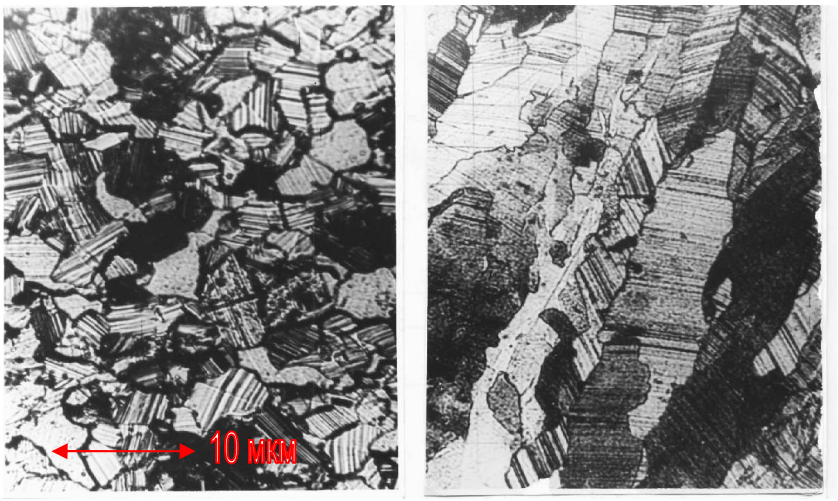


Рисунок 5.19. Фотографии шлифов ZnS-CVD: а) поперечный, б) продольный [296].

Попытка описания влияния слоистой структуры зёрен ZnS на его оптическое пропускание предпринята в [297]. В основу положена известная модель рассеяния на слоях с различными показателями преломления (рисунок 5.20). Коэффициент рассеяния даётся выражением

$$\gamma_{sca} = 4\pi\sigma^2\left(\Delta n^2\right)/\, n^2 l_{lam}\lambda^2 \qquad (5.1)$$

где l_{lam} и σ - толщина и шероховатость слоёв.

Одним из мотивов выбора этой модели послужила λ^{-2} - спектральная зависимость потерь, которая неплохо аппроксимирует спектры пропускания ZnS-CVD. Имеются три входных параметра модели: толщина слоёв l_{lam} и их шероховатость σ определяются по микрофотографиям ПЭМ, разность показателей преломления слоёв Δn является подгоночным параметром при сопоставлении расчётных и экспериментальных спектров пропускания.

Объектами верификации предложенной модели служили производимые фирмой IRTRAN «стандартный» ZnS-CVD (осаждение по реакции паров Zn и H_2S), «мультиспектральный» msZnS (результат HIP обработки «стандартного» ZnS-CVD) и «элементарный» eZnS (осаждение из паров водорода, серы и цинка). Их спектры пропускания и используемые параметры модели (5.1) показаны на рисунке 5.20. В качестве характерных величин $\Delta n_{политип} = n_{ZnS_{политип}} - n_{\beta-ZnS}$ для политипных форм ZnS рассматривается интервал $\Delta n_{политип} = 0.002 - 0.03$ [242-245], максимальное значение соответствует гексагональной фазе α-ZnS.

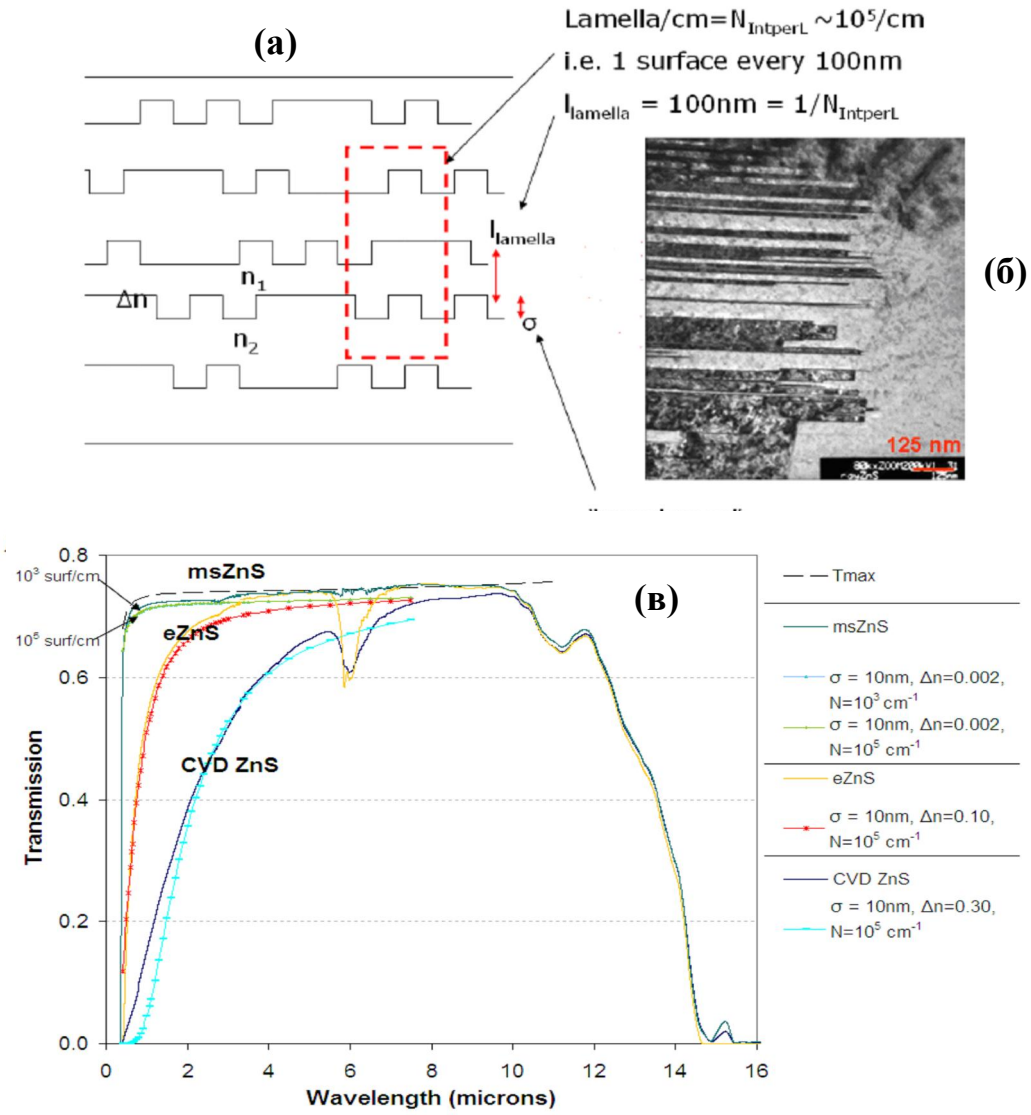


Рисунок 5.20. Полуэмпирическая модель светорассеяния в ZnS-CVD, предложенная в [297]: а – схема модели, б - микрофотография ПЭМ слоистой структуры зёрен ZnS-CVD, в – экспериментальные и расчетные спектры пропускания поликристаллов ZnS.

Из рисунка видно, что расчёт γ_{sca} при типичных значениях параметров $l_{lam} = 1/N$ и σ и $\Delta n_{политип} = 0.002 - 0.03$ приводит к согласию с экспериментом лишь в случае прошедших HIP обработку msZnS образцов. Чтобы объяснить высокие потери в исходных eZnS и ZnS-CVD приходится прибегать к более высоким значениям Δn: 0.1 и 0.3, соответственно. В последнем случае величина $\Delta n = 0.3$ оказывается близкой к разности показателей преломления ZnS и ZnO. Именно на этом автор [297] заостряет своё внимание, хотя разности $\Delta n = 0.3$ в интересной для данной задачи видимой области спектра может соответствовать не только ZnS и ZnO, но и ZnS и S. Связь Δn с фазой ZnO в рамках модели (5.1) означает, что прослойки в зёрнах ZnS-CVD представляют собой включения ZnO. В [297] это обстоятельство не обсуждается, а выдвигается довольно спорная гипотеза о роли примеси кислорода и фазы ZnO в образовании ламелей в зёрнах ZnS-CVD.

Примесь кислорода по термохимическим данным родственна решетке соединений $A^{II}B^{VI}$ и может присутствовать в халькогенидах цинка в довольно высоких концентрациях (>10^{18} см$^{-3}$) [296]. Тем не менее полученные при аналогичных условиях синтеза и очистки исходных реагентов кристаллиты ZnSe в отличие от ZnS остаются вполне изотропными. Исключить возможную роль этой примеси в образовании включений ZnO в халькогенидах цинка нельзя. Однако примечательно, что исследования ZnS методом катодолюминесценции (КЛ) [296] показывают, что полоса 730 нм, обусловленная выделением ZnO в ZnS, отсутствует в спектрах КЛ именно исходных образцов ZnS-CVD, низкое пропускание которых в [297] удаётся объяснить только присутствием фазы ZnO (высокими значениями $\Delta n = 0.3$). В то же время эта полоса появляется в спектрах КЛ образцов, прошедших HIP обработку, что указывает на вероятность образования в них ZnO, возможно, в результате поступления примеси кислорода из инертного газа, используемого в газостате. Однако как раз при интерпретации спектров пропускания HIP образцов в [297] уходят от гипотезы о фазе ZnO, так как в этом случае оптические потери легко объясняются низкими значениями подгоночного параметра $\Delta n = 0.002$ из интервала $\Delta n_{политип} = 0.002 - 0.03$.

Представление о причинах возникновения слоистой структуры поликристаллов ZnS безотносительно к присутствию примеси кислорода в этом материале хорошо известно в литературе. Оно подробно обсуждается в [296]. Структурные дефекты типа «ошибок» наложения плотнейшей упаковки характерны для ZnS и считаются наиболее вероятной причиной формирования слоистой структуры его кристаллов. Энергия образования этих дефектов в ZnS по сравнению с другими полупроводниковыми соединениями (включая ZnSe) очень мала, что, в частности, обусловливает многообразие политипных форм этого материала. Дефекты упаковки продуцируют эффект ламели - структуры с кристаллической ориентацией, имеющие линейчатый вид. При этом 3-х слойная упаковка сфалерита периодически может переходить в 2-х слойную, характерную для вюрцита или политипных форм ZnS. Малость энергетических барьеров таких переходов приводит к чередованию слоёв бездефектных кристаллов основной фазы сфалерита с прослойками вюрцита или политипных форм ZnS. Отмечается, что обусловленные явлениями полиморфизма и политипизма особенности структуры ZnS являются основным препятствием получения совершенных кристаллов этого материала не только CVD, но и любым другим методом.

Следует отметить, что в другой работе [298] автор [297] всё же допускает объяснение низкого пропускания ZnS-CVD, не привлекая гипотезу о роли кислорода и фазы ZnO. Правда для этого ему приходится использовать в качестве подгоночных уже не один, а два из трёх параметров модели (5.1). Увеличение σ в пять раз (от 10 нм до 50 нм) приводит к $\Delta n = 0.05$, что уже приближает эту величину к максимальному значению $\Delta n_{политип} = 0.03$. Однако принятое значение параметра шероховатости слоёв σ в этом случае явно не соответствует приводимым фото ПЭМ (рисунок 5.20).

<u>3. Рассеяние при наличии анизотропии показателя преломления зерна.</u> Этот фактор как возможная причина ограниченной прозрачности высокочистой поликристаллической керамики рассматривается в [234] на примере поликристаллов Al_20_3, зёрна которого вследствие гексагональной структуры демонстрируют двулучепреломление ($\delta n = n_e - n_0 = 0.008$). Показано, что

потерями за счёт отражения и преломления на границах зёрен высокочистого материала можно пренебречь. На основе теории Релея-Ганса предложена простая модель светорассеяния в поликристалле с анизотропными зёрнами. Коэффициент рассеяния имеет вид [223,224]

$$\gamma_{sca} = \frac{\pi^3 d_{зерна}^4 \Delta n^2}{2\lambda^2} N = \frac{3\pi^2 d_{зерна} \Delta n^2}{\lambda^2} V \quad (5.2)$$

где $d_{зерна}$ - средний диаметр зерна; N и V - концентрация и объёмная доля зёрен, показатель преломления которых отличается от среднего в поликристалле. Приближение Релея-Ганса (5.2) справедливо при условии

$$d_{зерна} \Delta n << 2\pi\lambda / n \quad (5.2а)$$

Для анизотропных зёрен с одинаковой кристаллической структурой в [234] принимают $\Delta n = 2/3\, \delta n$ и $V = 1/2$.

Модель (5.2), как и (5.1), даёт λ^{-2} спектр оптических потерь, однако размерными параметрами в ней служат не нанометровые l_{lam} и σ, а микрометровые размеры зёрен. В результате она не только хорошо передаёт спектральную зависимость потерь в исследуемых образцах Al_20_3, но даже при имеющемся очень малом значении $\Delta n \approx 0.005$ приводит к потерям, близким к наблюдаемым в эксперименте. Наиболее интересный результат этой работы - объяснение высоких потерь на рассеяние в поликристалле, все зёрна которого имеют одинаковый, но анизотропный показатель преломления. Отмечается, что модель (5.2) применима для описания рассеяния в любых поликристаллических материалах с двулучепреломлением.

Результаты [234] представляют значительный интерес в плане понимания возможных причин непрозрачности ZnS-CVD. Двулучепреломление в кристаллах вюрцита и известных политипах ZnS исследовалось в [244]. В видимой области (λ=546 нм) величины $\delta n = n_e - n_0$ довольно высоки для вюрцита (0.024) и ниже для других политипных форм (от 0.012 до 0.002). Интервал анизотропии показателя преломления практически совпадает с интервалом $\Delta n_{политип}$. Все зёрна в ZnS-CVD имеют слоистую структуру, хотя параметры слоёв (природа, линейные

размеры) в них могут несколько отличаться. Важно, что линейчатое строение зёрен, возникающее из-за гексагональных искажений решётки сфалерита, предполагает наличие анизотропии показателя преломления не только прослоек, но и самого зерна в целом: выделяются направления вдоль и поперёк слоёв. В результате в зависимости от размера анизотропных зёрен ZnS даже сравнительно малые величины Δn вполне могут вполне обеспечить существенную непрозрачность этого материала (параграф 2.1.3).

Таким образом, в работах, посвящённых установлению причин ограниченного пропускания ZnS в видимой области, априори постулируется доминирующий вклад в оптические потери включений одной природы (поры или включения второй фазы). Их характеристики находятся при сравнении экспериментальных и рассчитанных в рамках определённой теоретической модели спектров пропускания. Исходными данными для расчёта служат значения пористости в [233] или параметры слоистой структуры зёрен в [297]. Так как их недостаточно для решения обратной задачи, то вводятся дополнительные предположения и подгоночные параметры: в [233] – это вид функции распределения пор по размерам и её бимодальность, в [297] - разница показателей преломления слоёв. Неудивительно, что в обоих случаях удаётся объяснить потери в ZnS, найдя подходящие подгоночные параметры для аппроксимации спектров пропускания. Корректность решения обратной задачи при недостатке исходных данных требует экспериментального подтверждения принятых допущений, что не сделано в упомянутых работах. Поэтому вопрос об источниках рассеяния в поликристаллическом ZnS, лимитирующих его пропускание в видимом диапазоне, остаётся открытым.

С научной и практической точек зрения наиболее интересно решение данной задачи для ZnS, полученного CVD методом, так как в этом случае удаётся синтезировать материал с минимальной пористостью, максимальным пропусканием в ИК диапазоне и в достаточно чистом состоянии по основным лимитируемым примесям [296]. К началу выполнения настоящей работы информация о природе, размерах и концентрации рассеивающих

неоднородностей в высокочистых ZnS-CVD и ZnS-CVD-HIP отсутствовала. Не была изучена динамика их изменения при воздействии высоких давлений и температур на этот материал.

5.5.2. Источники неселективных оптических потерь в высокочистых поликристаллических ZnS-CVD и ZnS-HIP

Образцы поликристаллов ZnS были получены методом химического газофазного осаждения по методике, описанной в [299]. HIP обработка осуществлялась в атмосфере аргона в интервалах температур 810-1100° C и давлений 89-200 МПа. Методом РФА гексагональная фаза в полученных образцах не обнаружена. Тем не менее, при выборе вероятных источников потерь в ZnS принимались во внимание теоретические оценки (параграф 2.1.3.), согласно которым включения α-ZnS даже при отрицательных данных РФА нельзя исключить как значимый источник потерь в этом материале. Исследования проводились в два этапа: измерение некоторых интегральных характеристик рассеяния в ZnS-CVD и ZnS-HIP образцах и их анализ методами ОМ и ЛУМ.

5.5.2.1. Асимметрия индикатрис рассеяния и деполяризация зондирующего излучения в ZnS-CVD и ZnS-HIP

Индикатрисы рассеяния (ИР) измерялись на длине волны 0.63 мкм на установке, описанной в [221]. Использовалась схема измерений в диапазоне углов 10° – 25° и 155° – 170° при перпендикулярной поляризации зондирующего излучения. *Степень деполяризации* зондирующего излучения D определялась по изменению интенсивности линейно-поляризованного излучения при его прохождении через образец: $D = I_{//}/ I_{\perp}$, где $I_{\perp}$ и $I_{//}$ - интенсивности прошедшего излучения в исходной и перпендикулярной поляризации. Пористость образцов определялась методом гидростатического взвешивания.

Результаты измерения ИР в области малых и больших углов рассеяния показали, что ИР образцов, прошедших HIP – обработку, как правило, более симметричны, чем исходных образцов ZnS-CVD: отношение интенсивностей рассеянного под углами 10^0 и 170^0 ($I_{10/170}$) излучения снижается от ~ 30 до 2. При прохождении через образцы ZnS линейно-поляризованного излучения наблюдалась его деполяризация. Характерные степени деполяризации D для образцов ZnS-CVD и ZnS-HIP приведены в таблице 5.10. Видна корреляция между деполяризацией и пропусканием: чем меньше пропускание, тем выше деполяризация. Потери на рассеяние могут зависеть от поляризации зондирующего излучения при отклонении формы рассеивающих неоднородностей от сферической либо при наличии анизотропии их показателя преломления [223].

Таблица. 5.10. Величины пропускания $T_{0.63}$ на λ=0.63 мкм в телесном угле лазерного излучения (~10^{-3} рад) (без френелевского отражения).

Образцы	$T_{0.63}$	$D_{эксп.}$
ZnS-HIP	0.84	0.01
	0.36	0.06
ZnS-CVD	0.18	0.41
	0.14	0.34

Предварительный ЛУМ анализ показал значительный разброс в концентрациях и размерах рассеивающих неоднородностей в сериях образцов, полученных при различных условиях CVD синтеза и HIP обработки. При этом в отличие от исходных ZnS-CVD в ряде ZnS-HIP образцах наблюдалось резко неравномерное распределение рассеивающих центров по объёму образца: участки с их высокой концентрацией чередовались с участками, где они практически отсутствовали. В качестве характерных и достаточных для решения поставленной задачи были выбраны четыре типа образцов: ZnS-CVD (1) – непрозрачные в видимом диапазоне, ZnS-HIP (2) и ZnS-HIP (3,4) с равномерным объёмным

распределением рассеивающих центров, соответствующие промежуточной и заключительным стадиям HIP и отличающиеся по прозрачности.

Типичные спектры пропускания этих образцов и найденные на их основе спектральные зависимости коэффициентов экстинкции $\gamma_э = \ln(T_0 / T)h^{-1}$ (где h - толщина образца; $T_0 = (1-R)^2$ - предельное пропускание) показаны на рисунке 5.21.

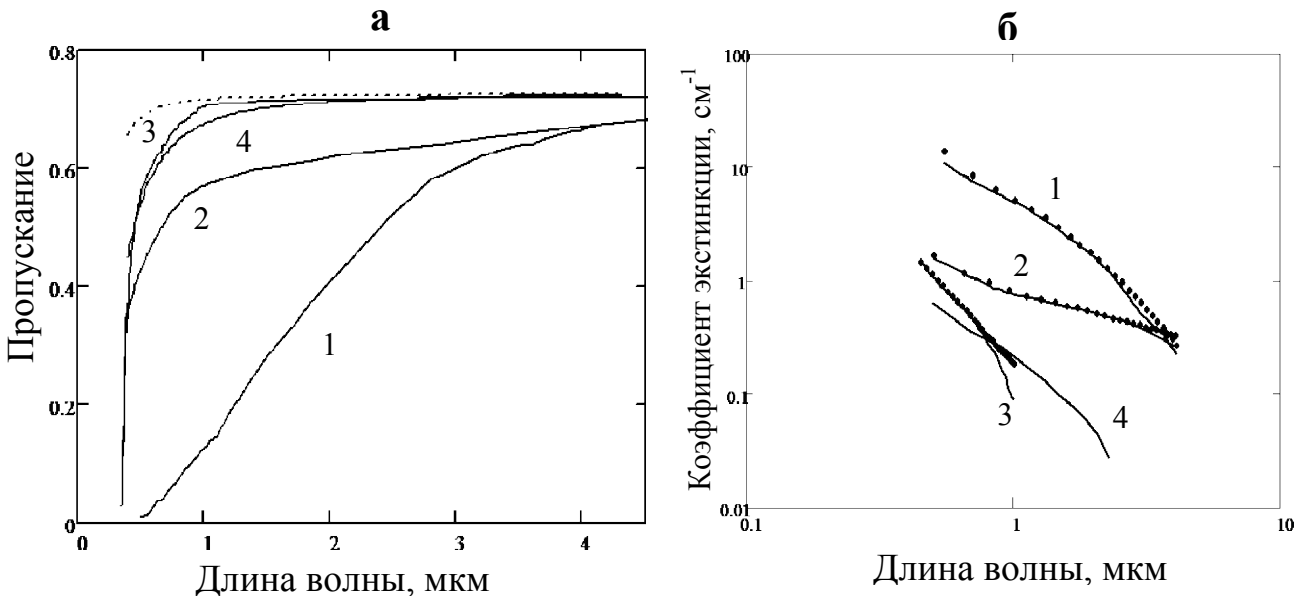


Рисунок 5.21. а - Спектры пропускания образцов: 1- ZnS-CVD, 2 - ZnS-HIP (2), 3 - ZnS-HIP (3), 4 - ZnS-HIP (4) толщиной 3.5 мм (1), 3 мм (2) 2 мм (3), 4 мм (4). Пунктир - предельное пропускание T_0. б - Зависимости коэффициента экстинкции $\gamma_э$ от длины волны: кривые 1-4 соответствуют спектрам пропускания 1-4. Точки – расчетные значения для найденных при решении системы (5.3)-(5.4) распределений пор по размерам в образцах 1,2,3.

Определённый интерес представляла оценка изменения дисперсного состава включений в CVD и HIP образцах по спектрам $\gamma_э(\lambda)$. Минимальная информация, необходимая для её проведения, имелась для включений в виде пор: в отличие от гексагональной фазы для них были определены объёмные доли дисперсной фазы (пористость). Как и в [233] расчёты проводились в приближении сферических пор в предположении, что они вносят основной вклад в оптические потери. Однако каких-либо допущений о виде распределения пор по размерам не вводилось и

кроме значений пористости дополнительными исходными данными служили измеренные отношения $I_{10/170}$. На рисунке 5.22 приведены зависимости $I_{10/170}$ от размера пор, рассчитанные по теории Ми, здесь же отмечены интервалы регистрируемых значений $I_{10/170}$ для образцов ZnS-CVD и ZnS-CVD-HIP. Видно, что наблюдаемое в эксперименте снижение величин $I_{10/170}$ при HIP-обработке может быть связано не только с уменьшением размера пор, но и с их увеличением.

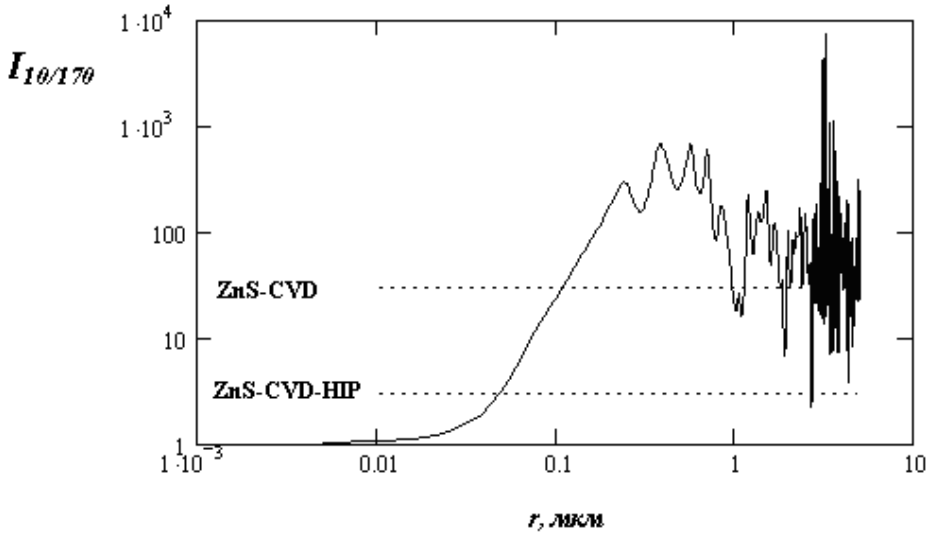


Рисунок 5.22. Отношение интенсивности рассеяния под углами 10^0 и 170^0 для пор различных размеров (расчёт). Пунктиром отмечена область экспериментальных значений $I_{10/170}$.

Для полидисперсной системы материал - поры можно записать

$$\gamma(\lambda) = \frac{3}{4} V \int_{r1}^{r2} Q_{ext}(d,\lambda) r^{-1} f_v(d) dr \qquad (5.3)$$

$$I_{10/170} = \int_{r1}^{r2} r^{-3} f_v(d) I(r,\theta_1) dr \Big/ \int_{r1}^{r2} r^{-3} f_v(d) I(r,\theta_2) dr \qquad (5.4)$$

где $f_v(r) = 4\pi r^3 N(r)/3V$ функция объёмного распределения пор по размерам, нормированная на единицу; $N(r)$ - функция счётного распределения пор по размерам; $N_0 = \int_{r1}^{r2} N(r) dr$ - суммарная концентрация пор различных размеров;

$I(r,\theta)$- интенсивность рассеянного под углом θ излучения; $r1$ и $r2$ - границы интервала размеров; θ_1=10^0 и θ_2=170^0 –минимальный и максимальный углы рассеяния при измерении ИР.

Распределение пор по размерам находилось при решении системы интегральных уравнений (5.3) и (5.4) численным методом, предложенным в [300]. Решение искалось для 24 модальных радиусов пор, лежащих в интервале r=0.005-5 мкм. Примеры найденных объёмных распределений пор по размерам в образцах ZnS до и после HIP обработки показаны на рисунке 5.23. Видно, что при HIP обработке может иметь место снижение концентрации и уширение объёмного (и счётного) распределения пор по размерам по сравнению с исходным ZnS-CVD. При этом наблюдаются признаки протекания процесса коалесценции в системе: средний размер «мелких» пор уменьшается, «крупных» – растёт.

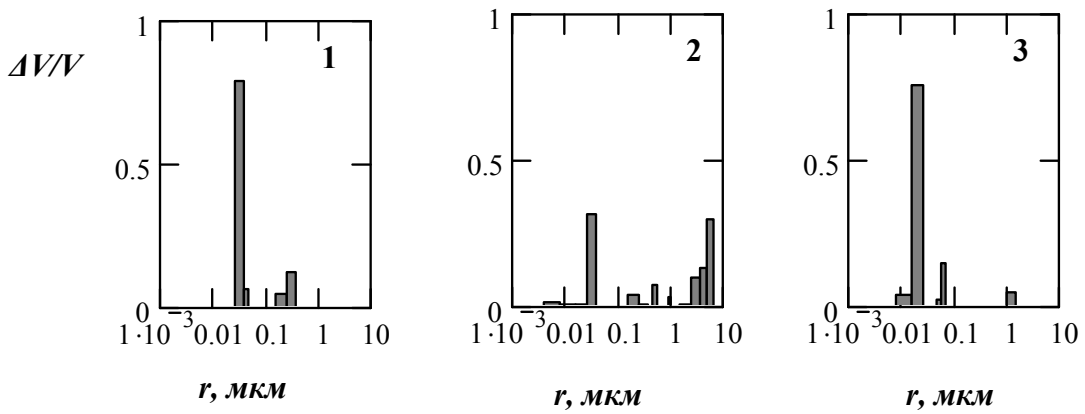


Рисунок 5.23. Распределение объёмной доли пор ($\Delta V/V$) по размерам в образцах: 1 - ZnS-CVD (1) (V=$5\cdot10^{-4}$ и $I_{10/170}$ =10), 2 - ZnS-HIP (2) (V=10^{-4} и $I_{10/170}$ =20), 3 - ZnS-HIP (3) (V=$5\cdot10^{-5}$ и $I_{10/170}$ =3). Суммарная концентрация пор N_0= $3.6\cdot10^9$ мм$^{-3}$ (1); N_0= $2.4\cdot10^9$ мм$^{-3}$ (2) и N_0= $1.6\cdot10^9$ мм$^{-3}$ (3).

Из-за принятого допущения об отнесении регистрируемых потерь только к рассеянию на порах, а также неустойчивости решения (5.3)-(5.4) относительно точности экспериментальных данных (пористости, спектров пропускания, ИР) найденные значения концентрации и размеров пор следует рассматривать не более как ориентировочные.

5.5.2.2. Исследование микрооднородности ZnS-CVD и ZnS-HIP методами ЛУМ и ОМ

Применение методик ЛУМ в модели сферических включений имеет ограничения при анализе поликристаллов, для которых характерна огранённая форма рассеивающих неоднородностей. Уже отмечалось, что эта модель является неплохим приближением для включений изометрической формы. В поликристалле ими могут быть огранённые поры или отдельные зёрна, рассматриваемые в целом безотносительно к их слоистой структуре. Так, в [234] теория Ми для сфер вполне удовлетворительно описывает рассеяние в поликристаллических материалах с анизотропными зёрнами. Для включений неизометрической формы (протяжённые поры или слои в зернах) результаты ЛУМ следует рассматривать как качественные.

Ещё одно замечание касается возможности наблюдения в ЛУМ рассеяния на включениях второй фазы. Такие включения (как и любые другие) будут детектироваться как отдельные рассеивающие центры только в случае, если их концентрации не превышают максимальную определяемую данным методом. Т.е. они должны находиться либо внутри отдельных достаточно удалённых друг от друга зёрен либо полностью составлять эти зёрна. Если все зёрна поликристалла имеют слоистую структуру, то рассеяние будет детектироваться как фоновое (подробно фоновое рассеяние обсуждается в Главе 5). Однако и в этом случае возможно обнаружение отдельных зёрен, структура или размер которых достаточно заметно отличаются от окружающих («верхушка» фона).

Прозрачность образцов ZnS-HIP позволяет проводить ЛУМ анализ на длинах волн 0.63 и 0.98 мкм, исследование ZnS-CVD возможно только на 0.98 мкм. В качестве источников оптических потерь рассматривались поры, «мягкие» включения с показателями преломления близкими к показателю преломления кубической фазы сфалерита ZnS (вюрцит и промежуточные политипы ZnS с $\Delta n_{политип} = 0.002 \div 0.03$). Не исключалась возможность появления в материале

включений избыточных компонент Zn и S вследствие отклонения от стехиометрии состава кристаллов ZnS, а также включений ZnO.

Общее представление об изменении микрооднородности образцов при переходе от ZnS-CVD к ZnS-HIP дают микрофотографии на рисунке 5.24, сделанные при освещении образцов излучением с длиной волны 0.98 мкм.

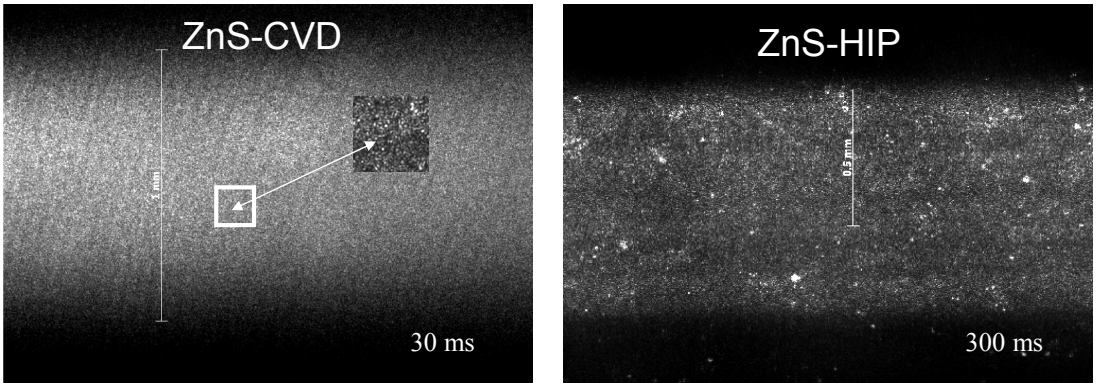


Рисунок 5.24. Микрофотографии луча ИК лазера (0.98 мкм) в объёме образцов ZnS-CVD и ZnS-CVD-HIP.

В исходных ZnS-CVD образцах наблюдается интенсивное рассеяние «фонового» характера. Гистограммы распределения включений по размерам при различных гипотезах об их природе, показаны на рисунке 2.25. Они получены при фотометрировании дифракционных пятен, яркость которых несколько превышает уровень фона («верхушка» фона). Концентрация включений оценивалась как $N \sim l^{-3}$, где l - среднее расстояние между пятнами на однократном (без Z сканирования) снимке. Рассчитанные на основе полученных данных спектры потерь и наблюдаемые потери $\gamma_э = \gamma_э(\lambda)$ в ZnS-CVD(1) приведены на этом же рисунке.

Видно, что ЛУМ сигналу соответствуют поры, включения ZnO, S и Zn размерами ~ n·10 нм, а также «мягкие» включения со средними размерами ~ 2 и 5 мкм при $\Delta n = 0.03$ и 0.01, соответственно. Рассеяние на порах, включениях ZnO и S даёт близкие к релеевским λ^{-4} - спектры потерь, на «мягких» включениях приводит к λ^{-2} – спектру (рассеяние Релея-Ганса (5.2)). Потери на нановключениях Zn полностью обусловлены поглощением.

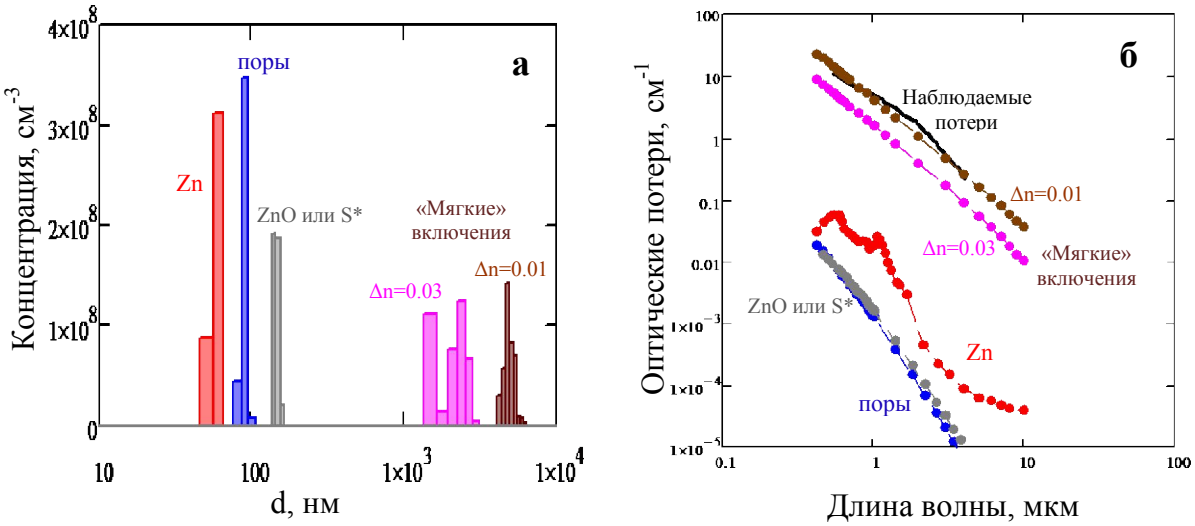


Рисунок 5.25. а - Гистограммы распределения включений по размерам в образце ZnS-CVD(1) при различных предположениях об их природе; концентрация включений $4 \cdot 10^8$см$^{-3}$; б – Спектры оптических потерь, рассчитанные по данным дисперсионного анализа.

Сравнение наблюдаемых и рассчитанных оптических потерь (рисунок 5.25 б) показывает, что наиболее близкое соответствие не только спектральной зависимости, но и величины потерь имеет место для «мягких» включений (наилучшее совпадение в случае $\Delta n = 0.015$). Это даёт основание считать их основным источником оптических потерь в исходных ZnS-CVD образцах. Некоторое отклонение спектра $\gamma_э(\lambda)$ от λ^{-2}, по-видимому, обусловлено несферической формой включений. Учитывая, что размеры «мягких» включений сопоставимы с размерами зерен ZnS-CVD (таблица 5.11), вероятно, это отдельные зёрна поликристалла с повышенным содержанием вюрцита или политипов ZnS, в результате чего их показатель преломления заметно отличается от соседних. Примечательно, что объёмная доля таких «дефектных» зёрен в случае, если они полностью состоят из вюрцита, составляет всего 0.25%, что ниже предела обнаружения этой кристаллической модификации ZnS методом РФА.

Таким образом, ЛУМ анализ ZnS-CVD не подтверждает принятой при решении обратной задачи (5.3)-(5.4) гипотезы о порах как доминирующем источнике потерь этого материала. Из рисунка 5.25 следует, что нанометровые

поры и включения S и ZnO в принципе могут присутствовать в ZnS-CVD вплоть до концентраций ~10^{12} см$^{-3}$ (в этом случае их объёмная доля близка к пористости ZnS-CVD по данным гидростатического взвешивания), однако их вклад в фоновое рассеяние на стадии CVD синтеза будет пренебрежимо мал по сравнению с «мягкими» включениями.

При HIP-обработке уровень фонового рассеяния заметно снижается. Рекристаллизация приводит к увеличению размеров зерен поликристалла, при этом размер, концентрация и объёмная доля «дефектных» зёрен, образовавшихся на стадии CVD, не меняется: срастаясь с соседними более изотропными зёрнами, они становятся «дефектными» участками новых зёрен. По мере сглаживания слоистой текстуры материала Δn этих участков уменьшается, так что условие (5.2а) заведомо выполняется, и λ^{-2} – спектр вносимых потерь сохраняется. Если основной вклад в фоновые потери HIP образцов по-прежнему даёт рассеяние на «мягких» включениях, то можно записать:

$$\gamma_{fon}^{HIP}(\lambda) = x_{(1)}^{0.98}\gamma_{fon}^{CVD}(\lambda) \qquad (5.3)$$

где $x_{(1)}^{0.98} = F^{0.98} / F_{(1)}^{0.98}$ - отношение среднего уровня фона в HIP образцах и образце ZnS-CVD(1) на длине волны 0.98 мкм; здесь и ниже верхний и нижний индекс относятся к длине волны и номеру «реперного» образца, соответственно; $\gamma_{fon}^{HIP}(\lambda)$ и $\gamma_{fon}^{CVD}(\lambda)$ - фоновые потери в HIP образцах и в ZnS-CVD(1); $\gamma_{fon}^{CVD}(\lambda) = 3.5\lambda^{-2}$ см$^{-1}$ (где $\lambda = [\text{мкм}]$) при $\Delta n_{CVD} = \Delta n = 0.015$ (рисунок 5.25 б). Согласно (5.2) и (5.3) величины Δn «дефектных» участков зёрен ZnS-HIP можно оценить как $\Delta n_{HIP} = \sqrt{x_{(1)}^{0.98}}\Delta n_{CVD}$.

В отличие от CVD измерение фона в HIP образцах доступно на обеих длинах волн зондирующего излучения (0.63 и 0.98 мкм). В таблице 5.11 наряду с величинами $x_{(1)}^{0.98}$ приведены измеренные отношения среднего уровня фона в исследуемых образцах по отношению к ZnS-HIP(2): $x_{(2)}^{0.98} = F^{0.98} / F_{(2)}^{0.98}$ и $x_{(2)}^{0.63} = F^{0.63} / F_{(2)}^{0.63}$. Видно, что в ZnS-HIP(4) и ZnS-HIP(2) снижение фона с

увеличением длины волны практически одинаково, в то время как для ZnS-HIP(3) оно значительнее. Причём для него $x_{(2)}^{0.63} / x_{(2)}^{0.98} \approx (0.98/0.63)^2$. Это означает, что спектральные зависимости и источники фона в ZnS-HIP(2 и 4) и ZnS-HIP(3) различны. Для первых двух это λ^{-2} – спектр рассеяния на «мягких» включениях, потери рассчитываются по (5.3). Для ZnS-HIP(3) - λ^{-4} – спектр, обусловленный рассеянием на нанопорах либо включениях ZnO или S. В этом случае фоновые потери рассчитываются как $\gamma_{fon}^{HIP}(\lambda) = \gamma_{fon}^{CVD}(\lambda = 0.98) x_{(1)}^{0.98} (0.98)^4 \lambda^{-4}$. В таблице 5.11 приведены потери на фоновое рассеяние в исследуемых образцах, оцененные по данным о среднем уровне фона в HIP образцах и дисперсионном анализе ZnS-CVD. Составляющие потерь, связанных с фоновым рассеянием в HIP образцах, показаны пунктиром на рисунках 5.27.

Таблица 5.11. Результаты измерения среднего уровня фона в исследуемых образцах и оценка составляющей оптических потерь, обусловленных фоновым рассеянием.

Тип образца	Средние размеры зерна, мкм	$x_{(1)}^{0.98}$	$x_{(2)}^{0.63}$	$x_{(2)}^{0.98}$	Потери на фоновое рассеяние $\gamma_{fon}(\lambda)^*$, см$^{-1}$ (его источники)	Δn^{**}
Zn-CVD(1)	3-5	1	-	16.7	$3.5\lambda^{-2}$ («мягкие» включения)	0.015
Zn-HIP(2)	10-100	0.06	1	1	$0.2\lambda^{-2}$ («мягкие» включения)	0.004
Zn-HIP(3)		0.014	0.60	0.23	$0.05\lambda^{-2}$ (поры)	-
Zn-HIP(4)		0.044	0.75	0.73	$0.15\lambda^{-2}$ («мягкие» включения)	0.003

* - λ в мкм;

** - для «мягких» включений.

Наряду со снижением уровня фона переход от ZnS-CVD к ZnS-HIP сопровождается появлением в HIP образцах отдельных довольно ярких рассеивающих центров (рисунок 5.24), часть из которых это вполне разрешимые ОМ и по размеру и по контрасту включения микронных размеров. Для идентификации природы рассеивающих центров образцы ZnS-HIP исследовались с помощью относительных методик ЛУМ на длине волны 0.63 мкм. Отношения сигналов светорассеяния при смене поляризации зондирующего излучения как функция размеров включений различной природы и соответствующая им карта сигналов показаны рисунке 5.26 .Для «мягких» включений брался весь интервал $\Delta n = 0.002 \div 0.03$, во избежание громоздкости на рисунке приведены только три кривые из этого интервала.

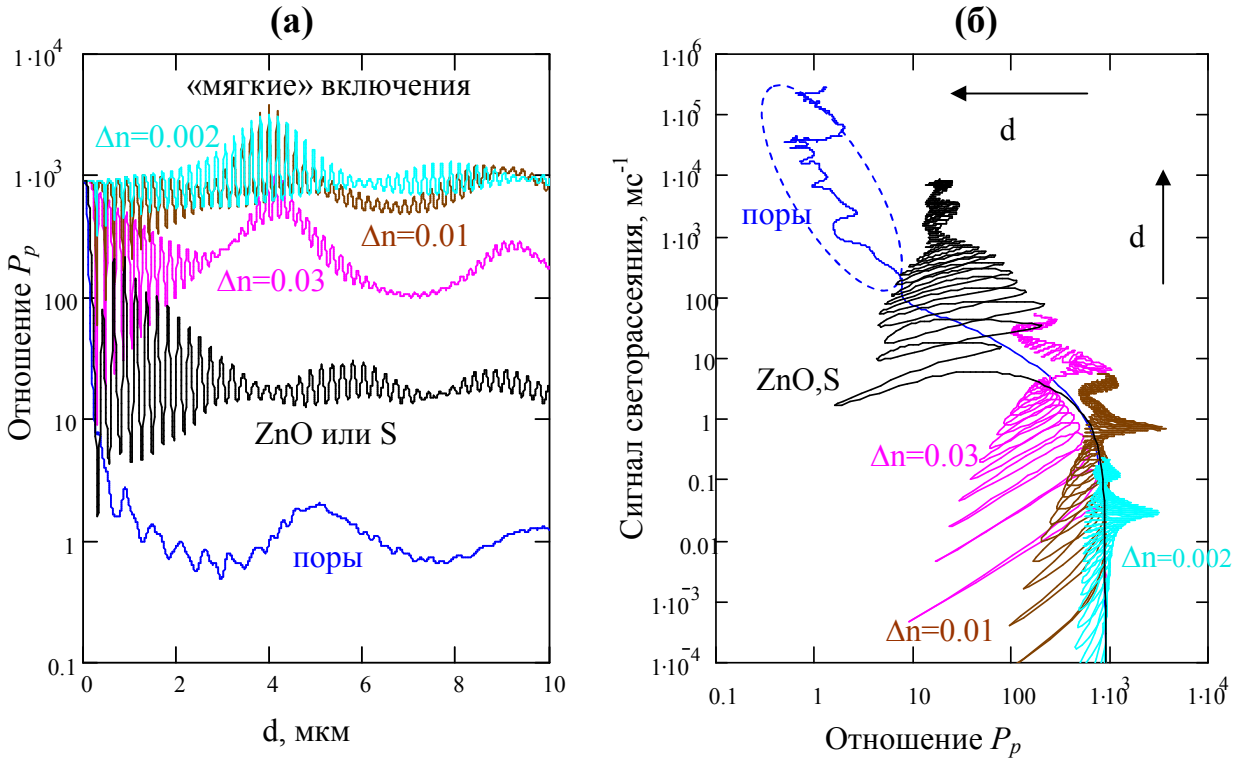


Рисунок 5.26. а - отношения сигналов светорассеяния при смене поляризации зондирующего излучения P_p; б - карта сигналов для $NA = 0.13$ и $\lambda = 0.63$ мкм в интервале размеров 10 нм – 10 мкм. Стрелками ориентировочно указаны направления роста размеров включений. Пунктиром отмечена область, куда попадают сигналы от рассеивающих центров в HIP образцах.

Видно, что смена поляризации лазерного излучения позволяет отличить сильно рассеивающие поры от «мягких» включений второй фазы, включений S и ZnO. Учитывая, что высокие деполяризации рассеянного излучения (низкие величины P_p) в поликристаллах могут быть следствием несферической формы оптических неоднородностей, основным репером при идентификации природы включений в ZnS-HIP служила величина регистрируемого сигнала (ось ординат на карте). Результаты измерений показали, что все яркие неразрешимые рассеивающие центры, детектируемые ЛУМ в образцах ZnS-HIP, и все микровключения, обнаруженные ОМ в этих образцах, являются порами. Их распределения по размерам в ZnS-HIP, спектры вносимых потерь и наблюдаемые потери $\gamma_э = \gamma_э(\lambda)$ показаны на рисунках 5.27.

Видно, что имеет место изменение дисперсного состава и концентрации пор в процессе HIP. В HIP образцах выделяются заметно отличающиеся по размерам фракции (моды): микропоры размерами n·мкм в концентрациях ~10^4-10^5 и субмикронные поры размерами n·100 нм в концентрациях ~10^6-10^7 см$^{-3}$. Появление бимодальности распеределения по размерам качественно подтверждает решения (5.3)-(5.4) для образцов этого типа (рисунок 5.23). Результаты расчёта оптических потерь по данным ЛУМ и ОМ показаны точками на рисунках 5.27. Видно, что рассеяние на порах значительно ограничивает прозрачность образцов на начальных этапах HIP (ZnS-HIP(2)). Причём суммарные потери на порах и «мягких» включениях (фоне) хорошо согласуются с наблюдаемыми потерями в образцах этого типа.

На заключительных стадиях HIP концентрация субмикронных и микронных пор снижается, их вклад в пропускание становится мал по сравнению с вкладом фонового рассеяния, которое в итоге определяет конечный результат HIP. Его источником в образцах типа ZnS-HIP(3) являются «остаточные» нановключения (наиболее, вероятно, нанопоры), в образцах ZnS-HIP(4) - «мягкие» включения.

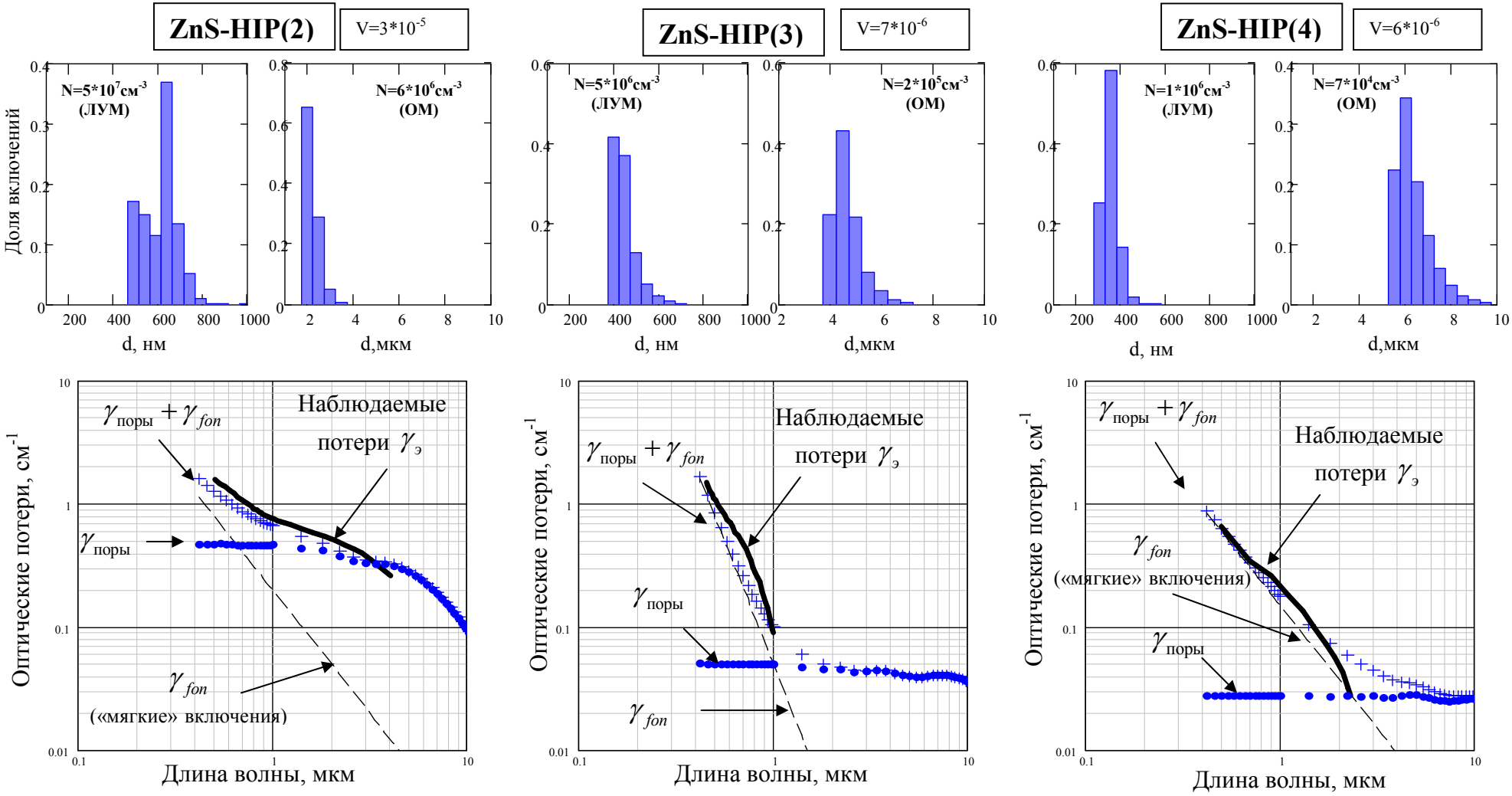


Рисунок 5.27. Счётные гистограммы распределения пор по размерам в образцах ZnS-HIP (верхний ряд) и обусловленные ими оптические потери (нижний ряд).

Наблюдаемая эволюция размеров и концентрации пор согласуется с представлениями о диффузионной природе происходящих изменений при воздействии на материал высоких температур и давлений [301]. Имеет место как коалесценция пор в системе (рост микропор за счёт нанопор), о чём свидетельствует появление бимодального распределения пор по размерам в ZnS-HIP(2), так и «залечивание» отдельных пор или их выход за пределы образца, сопровождающиеся увеличением его плотности. В конкретном образце (или его части) один из этих процессов может доминировать в зависимости от существующего распределения стоков вакансий.

Таким образом, в силу структурных особенностей поликристаллов ZnS поиск источников оптических потерь в этом материале оказывается многофакторной задачей. Прямые исследования микрооднородности ZnS-CVD и ZnS-HIP указывают, как минимум, на два значимых источника потерь - это «мягкие» включения, содержащие полиморфные модификации ZnS, и сильно рассеивающие поры. Характеристики каждого из этих типов включений зависят от условий синтеза и HIP- обработки. При переходе от CVD к HIP уменьшается отличие показателей преломления «мягких» включений и поликристалла, изменяются размеры, концентрации и объёмная доля пор. Заметного влияния включений избыточных компонент S и Zn, а также ZnO на пропускание высокочистых образцов ZnS-CVD и ZnS-HIP не выявлено.

Оптические потери в коротковолновой области прозрачности ZnS-CVD обусловливает рассеяние на «мягких» включениях, разность показателей преломления которых $\Delta n = n_{in} - n \sim 0.01 \div 0.03$ близка к Δn вюрцита α-ZnS (или политипов ZnS) и сфалерита β-ZnS. Их размеры (3-5 мкм) сопоставимы с размерами зёрен CVD поликристалла, концентрация > ~10^8 см$^{-3}$, объёмная доля ниже предела обнаружения РФА. Определяющую роль «мягких» включений в оптических потерях ZnS- CVD косвенно подтверждает корреляция между уровнем фона в ЛУМ, деполяризацией зондирующего излучения и оптической анизотропией зёрен. Сглаживание текстуры зёрен при HIP обработке приводит к падению фонового рассеяния, деполяризации и росту пропускания материала. На

начальных этапах HIP крайне не желательным процессом становится коалесценция нанопор, приводящая к появлению в материале микропор и, как следствие, к значительному росту их вклада в оптические потери материала (образцы типа ZnS-HIP (2)). Снижение размеров и концентрации микропор на конечных стадиях газостатической обработки за счёт «залечивания» отдельных пор или стока вакансий к поверхности образца приводит к уменьшению их роли как источника оптических потерь.

Наблюдаемое изменение характеристик рассеивающих центров и уровня фонового рассеяния указывает на то, что воздействие на материал на стадиях HIP заключается в *одновременном* уменьшении влияния «мягких» включений путём достижения изотропности показателя преломления внутри зерна и росте вклада в потери пор (ZnS-HIP (2)), прежде всего, из-за их укрупнения в результате коалесценции. Конечный результат HIP – обработки зависит от полноты протекания этих процессов: оптические потери будут определяться либо «остаточной» пористостью (ZnS-HIP (3)) либо «остаточной» анизотропией зёрен поликристалла (ZnS-HIP (4)), возможно, обоими этими факторами.

Глава 6. Источники фонового рассеяния в высокочистых стёклах и достижимый минимум оптических потерь

Исследования, проведённые в данной главе, непосредственно касаются обозначенной в разделе 1.3.3 проблемы фазовой неоднородности как фактора, лимитирующего достижение теоретического минимума оптических потерь в стеклах, склонных к фазовому разделению. Выделение флуктуационных и фазовых потерь (1.15) в рассеянии таких стёкол имеет важное значение для технологии волоконной оптики, так как в отличие от гомофазных флуктуаций фазовые включения более предпочтительны как центры ликвации и кристаллизации в стёклах, а, следовательно, являются потенциальными источниками роста оптических потерь при переходе стекло-световод.

3D ЛУМ - подходящий инструмент диагностики неселективных потерь, обусловленных экстинкцией на примесных включениях, концентрация которых в высокочистых оптических материалах, как правило, значительно ниже максимальной, определяемой этим методом (~ 10^9-10^{10} см$^{-3}$). Не всегда такая же ситуация имеет место в случае фазовых включений. По мере совершенствования технологии синтеза и очистки для ряда материалов волоконной оптики удалось добиться существенного снижения содержания не только гомогенных примесей и ОН групп, но и примесных включений. На сегодня имеются образцы теллуритных и халькогенидных стёкол, в которых с помощью 3D ЛУМ не обнаруживаются отдельные сравнительно яркие рассеивающие центры. Детектируется только изображение лазерного луча, обусловленное менее интенсивным рассеянием, которое в ЛУМ рассматривается как фон (с.145). Более детальный анализ показывает, что фоновое рассеяние можно интерпретировать как рассеяние на оптических неоднородностях в концентрациях выше максимальной определяемой 3D ЛУМ.

На первый взгляд, появление образцов, в которых ЛУМ детектирует только фон, можно связать с достижением предела оптической однородности материала,

считая наблюдаемое рассеяние собственным рассеянием на замороженных флуктуациях плотности, концентрации и анизотропии в стекле. В то же время сравнительно низкая интенсивность рассеяния и высокие концентрации рассеивающих центров могут говорить о присутствии в стёклах фазовых включений, т.к. результатом кристаллизации и ликвации, как правило, являются высокие концентрации включений. Таким образом, высокочистые стёкла с фоновым рассеянием представляют собой интересные объекты для исследования влияния флуктуационной и фазовой неоднородности стекла на предельные оптические потери.

Располагая спектрами оптических потерь световодов из высокочистых стёкол с фоновым рассеянием, можно достаточно надёжно установить уровень неселективных потерь. Так, в случае теллуритных стёкол он значительно превышает приводимые в литературе теоретические оценки собственных потерь на рассеяние. Объяснение высоких неселективных потерь в световодах погрешностями в технологии их вытяжки представляется необоснованным до тех пор, пока нет ясности насчёт источников фонового рассеяния в самом материале, используемом для их изготовления.

В связи с этим актуальной становится дифференциальная диагностика рассеяния на замороженных флуктуациях показателя преломления в стекле и на высоких концентрациях включений (строго говоря, любой природы, необязательно фазовых). Первостепенной задачей является определение оптических потерь, связанных с фоновым рассеянием, что даст возможность оценить значимость этого фактора. Их сравнение с максимальными теоретическими оценками релеевского рассеяния на замороженных флуктуациях позволит (или нет) отнести фоновое рассеяние к собственному (раздел 1.3.3.). Сравнение с потерями в световодах даст ответ на вопрос, происходит или нет рост неселективных потерь на этапе вытяжки волокна. В случаях, когда потери на фоновое рассеяние существенно превышают максимальные оценки собственных потерь, актуальной становится задача установления его источников и исследование их характеристик.

Для решения первой задачи по-прежнему наиболее подходят методы светорассеяния, тем более, что они являются основными методами исследования собственного (молекулярного) рассеяния в газах, жидкостях и стёклах. Эти методы могут дать первичную информацию об источниках фонового рассеяния и их характеристиках. Установления химического состава, детализация формы и структуры обнаруженных оптических неоднородностей требует привлечения прямых микроскопических методов ЭМ и СЗМ.

В первой части данной главы предлагается общий подход к исследованию стёкол с фоновым рассеянием с помощью дифференциальных и интегральных измерений светорассеяния под углом 90^0. Возможности счётных методик 3D ЛУМ в этом случае ограничены, дополнительную информацию дают измерения интегрального (от коллектива рассеивающих центров) рассеяния, которые несложно провести в рамках имеющейся аппаратуры 3D ЛУМ. Описываются методики измерений отношения Релея, определения типа матрицы рассеяния, величин деполяризации рассеянного излучения, а также асимметрии индикатрисы рассеяния при двух углах. Даётся общий алгоритм дифференциальной диагностики рассеивающих центров на основе экспериментальных данных по рассеянию. Во второй части приводятся результаты исследования рассеивающих неоднородностей как источников фонового рассеяния в высокочистых и высокооднородных образцах теллуритных стёкол для волоконной оптики.

6.1. Наблюдение фонового рассеяния в высокочистых стёклах

Типичное ЛУМ изображение - это отдельные сравнительно яркие дифракционные пятна на фоне менее интенсивного изображения лазерного луча. При фотометрировании пятен на линейном участке диапазона CCD фоновое рассеяние может не детектироваться, но с увеличением времени экспозиции проявляется в любых стёклах. В кварцевом стекле, в большинстве высокочистых

теллуритных стёкол и в некоторых халькогенидных стёклах (As_2S_3) детектируется только оно.

На рисунке 6.1 а показана микрофотография лазерного луча в объёме образца теллуритного стекла, полученная при максимально допустимом для ЛУМ разрешении объектива ($NA = 0.3$; $\lambda = 0.63$ мкм). Видна хорошо выраженная спекл-структура изображения, которая сохраняется при освещении образца лазерными пучками различного качества, и, следовательно, отражает локальные неоднородности показателя преломления материала, а не неоднородность освещённости в луче. Размеры отдельных объектов на фото сопоставимы с диаметрами фокальных пятен используемого объектива. Однако их фотометрирование и определение концентрации затруднено вследствие неэффективности Z-сканирования из-за недостаточного латерального и особенно аксиального разрешения объектива, которое ухудшается с ростом показателя преломления образца ($\delta_z = 2\lambda n / NA^2$). Использование объективов с более высокими разрешениями (апертурами) при ЛУМ анализе объёмных образцов не только не допустимо, но и нецелесообразно, поскольку аберрации при фокусировке через границу образец воздух приводят к ухудшению латерального и аксиального разрешения по глубине образца.

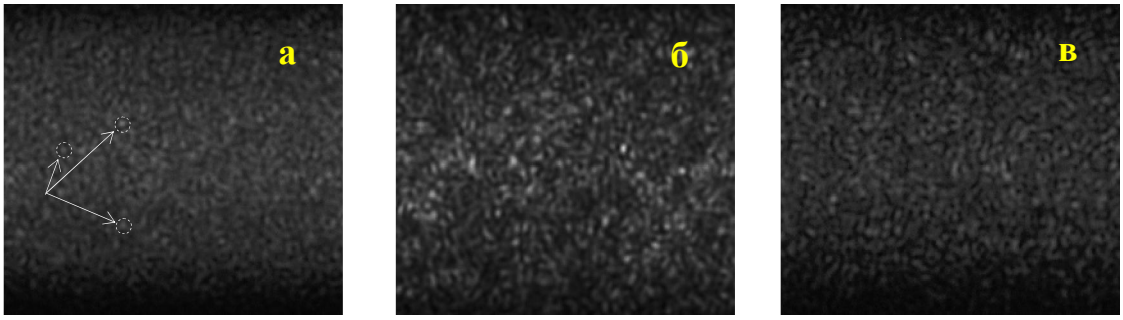


Рисунок 6.1. Темнопольное изображение лазерного луча в объёме теллуритного стекла (а), в коллоидном растворе частиц латекса размерами 180 нм в концентрациях 10^{12}см$^{-3}$ (б) и в высокочистом кварцевом стекле (в). Времена экспозиции $\tau_б \ll \tau_а \ll \tau_в$.

Таким образом, фоновое рассеяние можно отнести к рассеянию на неразрешимых оптическим микроскопом рассеивающих неоднородностях, присутствующих в стекле в концентрациях выше максимальной определяемой 3D ЛУМ. Такими неоднородностями могут быть гетерофазные включения субмикронных размеров в высоких концентрациях. Появление подобных изображений с увеличением концентрации включений иллюстрирует рисунок 6.1 б, на котором приведено ЛУМ изображение лазерного луча в стандартной системе монодисперсных частиц латекса размерами 180 нм в концентрациях ~10^{12} $см^{-3}$. Образец получен при разбавлении концентрированного золя латекса в воде, концентрация оценена по паспорту стандарта. В то же время наблюдаемое рассеяние может быть собственным рассеянием на замороженных в расплаве стекла флуктуациях плотности, концентрации и анизотропии, а спекл являться простой визуализацией этих флуктуаций. В пользу этого говорит тот факт, что подобная картина обнаруживается в высокочистом кварцевом стекле (рисунок 6.1 в), для которого оптические потери на рассеяние близки к собственным.

Возможности 3D ЛУМ в данном случае ограничены, прежде всего, в отношении определения точной концентрации рассеивающих центров. В то же время сигналы светорассеяния от них детектируемы и не сильно отличаются по яркости (рисунок 6.1а). Поэтому, считая систему близкой к монодисперсной, можно оценить размеры включений, выделяя на однократном (без Z сканирования) фото хотя бы некоторые отдельные дифракционные пятна (пример на рисунке 6.1 а).

6.2. Интегральные измерения рассеяния на установке ЛУМ

При концентрациях рассеивающих центров выше максимальной определяемой 3D ЛУМ актуальны измерения интегрального рассеяния от коллектива центров. Проведение таких измерений предполагает работу в условиях пониженной разрешающей способности установки ЛУМ (малые

апертуры, увеличения, базовое разрешение CCD), когда $\delta_r, \delta_z >> N^{-1/3}$, и на каждый пиксель изображения луча приходится сигнал светорассеяния от всех рассеивающих центров, находящихся в некотором рассеивающем объёме V. На установке доступно определение

- отношения Релея под углом 90^0 и его спектральной зависимости в диапазоне длин волн 0.63-0.98 мкм;
- соотношений между элементами матрицы рассеяния для установления её типа;
- деполяризаций рассеянного излучения при различных поляризациях зондирующего;
- коэффициента асимметрии индикатрисы рассеяния при двух углах;
- показателя преломления образца.

6.2.1. Отношение Релея

Отношение Релея $R(\theta)$ представляет собой дифференциальный коэффициент рассеяния в бесконечно малый телесный угол в направлении θ и характеризует потери на рассеяние, приходящиеся на единицу объёма среды. По определению [36,37]

$$R(\theta) = I(\theta, r) r^2 / I_i V = R_{90} i(\theta) = \left[м^{-1} \right] \qquad (6.1)$$

где $I(\theta, r)$ - интенсивность рассеянного из объёма V излучения на расстоянии r в направлении угла θ; I_i - интенсивность зондирующего излучения; $i(\theta) = R(\theta) / R_{90}$ - индикатриса рассеяния, нормированная на единицу при угле рассеяния 90^0.

Полные потери на рассеяние даются выражением

$$\gamma_{sca} = R_{90} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} i(\theta) \sin(\theta) d\theta \qquad (6.2)$$

где γ_{sca} - коэффициент рассеяния в законе Бугера-Ламберта.

Измерение величины R_{90} стекла заключается в сравнении яркости изображения лазерного луча в исследуемом и эталонном образце при их

освещении неполяризованным излучением. Надёжно установлены и наиболее часто используются в качестве эталона отношения Релея R_{90} для бензола и кварцевого стекла, на длине волны λ_0 =632.8 нм они составляют $8.35 \cdot 10^{-6}$ см$^{-1}$ [302] и $7 \cdot 10^{-7}$ см$^{-3}$ [29], соответственно. В качестве детектируемого сигнала выбрана величина $E = d\overline{S}/d\tau$ (где $\overline{S}$ - средняя яркость изображения одинаковых участков лазерного луча в районе его перетяжки в исследуемом образце и эталоне).

При малых углах сбора α (низких апертурах) доля рассеянного излучения, попадающая в объектив, ~ $\alpha^2 R_{90}$, и для отношения Релея стекла можно записать

$$R_{90} = \left(\frac{T_1^{st}}{T_1}\right)\left(\frac{T_2^{st}}{T_2}\right)\left(\frac{\alpha_{st}}{\alpha}\right)^2\left(\frac{V_{st}}{V}\right) B R_{90}^{st} \qquad (6.3)$$

где $B = E / E_{st}$; индекс «st» относится к эталону.

Два первых сомножителя в (6.3) учитывают разную степень ослабления зондирующего (индекс 1) и рассеянного (индекс 2) излучения при прохождении через образец стекла и эталона, возникающую из-за различий в их отражательной способности и объёмной экстинкции. Если ограничиться однократными отражениями лазерного луча от передней (вход в образец) и задней граней образца и рассеянного излучения от верхней (обращённой к объективу) грани, то в отсутствие заметной экстинкции полная поправка на отражение имеет вид:

$$T(n, n_{st}) \equiv \left(T_1^{st} / T_1\right)\left(T_2^{st} / T_2\right) = (1 - R_F^{st})^2 (1 + R_F^{st}) / (1 - R_F)^2 (1 + R_F) ,$$

где $R_F = (n-1)^2/(n+1)^2$ - коэффициент отражения Френеля [273]. Третий сомножитель в (6.3) – поправка на преломление, учитывающая отличие углов сбора рассеянного излучения в образце стекла и эталона $\alpha_{st} / \alpha = n / n_{st}$.

Из-за разных глубин резкости $TF_f = \lambda n / 2NA^2$ при фокусировке объективом микроскопа лазерного луча в образце стекла и эталоне их рассеивающие объёмы в общем случае могут отличаться. При условии $L << TF_f, TF_f^{st}$ (*для* $L \approx 40 - 50$ мкм оно выполняется при $NA < 0.1$ (таблица

3.1.) сигнал светорассеяния поступает из одинаковых объёмов образца и эталона: $V_{st}/V=1$. С учётом этого условия и оговоренных выше приближений для отношения Релея образца окончательно имеем

$$R_{90}=T(n,n_{st})\left(\frac{n}{n_{st}}\right)^2 BR_{90}^{st} \qquad (6.4)$$

Учёт факторов, связанных с отличием показателей преломления образца и эталона, особенно важен при измерениях R_{90} материалов с высокими показателями преломления. При $n>n_{st}$ (для бензола и кварцевого стекла при $\lambda=$ 0.63 мкм $n_{st}=1.46$ и 1.5, соответственно) поправки на отражение и преломление > 1. Так, для теллуритного стекла с $n=2$ величины T и $\left(n/n_{st}\right)^2$ составляют 1.1 и 1.9, для халькогенидного с $n=3$ - 1.37 и 4.2, соответственно.

На установке доступно измерение отношения Релея R_{90} на пяти длинах волн лазерного источника: 630, 660, 810, 915, 975 нм. Для эталонных образцов бензола и кварцевого стекла в этом диапазоне длин волн имеет место релеевская спектральная зависимость рассеяния λ^{-4}.

При известной индикатрисе рассеяния $i(\theta)$ результаты измерения R_{90} на длине волны λ_0 служат для расчёта вклада фонового рассеяния в оптические потери материала на этой длине волны (формула (6.2)). В некоторых случаях информацию о виде индикатрисы удаётся получить, определяя тип матрицы рассеяния при поляризационных измерениях под углом 90^0.

6.2.2. Матрица рассеяния и деполяризации рассеянного излучения

Вся информация о рассеянии любой средой содержится в матрице рассеяния $\mathbf{M_s}$ размерностью 4x4. С её помощью единообразно описывается рассеяние как на отдельных частицах (включениях) или их совокупности, так и собственное рассеяние на случайных флуктуациях показателя преломления

среды. По общему виду матрицы можно судить о характеристиках рассеивающих центров даже в случае, когда не установлена явная зависимость её элементов от угла рассеяния $S_{ij}(\theta)$ [223,224].

Поляризационные измерения для определения элементов матрицы рассеяния $S_{ij}(90)$ проводятся с помощью комбинаций линейных и круговых поляризаторов зондирующего и анализаторов рассеянного излучения по известной схеме [223]. Результатами измерений является установление вида матрицы рассеяния, нахождение коэффициента перекрёстной поляризация $\Delta_x = E_{HV} / E_{UU}$ и деполяризаций $\Delta_u = E_{UH} / E_{UV}$, $\Delta_v = E_{VH} / E_{VV}$ и $\Delta_h = E_{HH} / E_{HV}$ при освещении образца неполяризованным зондирующим излучением, поляризованным ортогонально и параллельно плоскости рассеяния, соответственно. Здесь и ниже индексы $H, V, +, -$ и U обозначают поляризации параллельно (горизонтально), ортогонально (вертикально), под углами $+45^0$, -45^0 к плоскости рассеяния и отсутствие поляризатора или анализатора. Первый и второй индекс относятся к зондирующему и рассеянному излучению, соответственно.

Основными факторами, определяющими точность измерения отношения Релея и деполяризаций, являются случайные погрешности в установке образца, в фокусировке лазерного луча, в выборе участков его изображения для фотометрирования, временная нестабильность лазерных источников, фотонный шум CCD. Погрешность фокусировки изображения лазерного луча объективом микроскопа минимизируется программным способом. Проблема посторонней засветки и темнового шума CCD при измерении малых сигналов решается вычитанием «паразитного» и темнового кадров.

При измерении низких величин деполяризаций возрастает систематическая погрешность, связанная с неполной степенью поляризации излучения с помощью поляризаторов (анализаторов). Её минимизация достигается внесением поправок на неидеальность поляризаторов при определении величин Δ_x, Δ_u, Δ_h и Δ_v.

Степени поляризации используемых поляризаторов определяются при их тестировании на длине волны зондирующего излучения. Суммарная относительная погрешность определения отношения Релея и величин деполяризаций при данных измерениях не превышает 5% и 10%, соответственно. Результаты измерения ($\lambda = 0.63$ мкм, NA = 0.06, эталон – бензол) отношения Релея R_{90} и деполяризаций для плавленого кварца в пределах погрешностей измерений хорошо согласуются с известными литературными данными.

6.2.3. Показатель преломления образца

Показатель преломления образца - один из входных параметров в расчётах 3D ЛУМ и при определении отношения Релея. С достаточной для этих расчётов точностью он может быть определён с помощью микроскопа. В основе лежит зависимость сдвига точки фокуса объектива в образце относительно его точки фокуса на воздухе от показателя преломления образца. В геометрическом приближении она даётся соотношением (3.3), из которого следует

$$n = \sqrt{\left(\mathrm{H} / \mathrm{H}_{opt}\right)^2 (1 - NA^2) + NA^2}\ , \qquad (6.5)$$

где $\mathrm{H}_{opt} \equiv \Delta Z_{\mathrm{H}}$ и H - т.н. оптическая и действительная толщины образца, равные сдвигам предметного столика при фокусировке объектива от верхней до нижней поверхности образца и от верхней поверхности образца до предметного столика, соответственно. Фокусировка проводится по меткам или по следам полировки на этих поверхностях. Обычно используют более простое выражение: $n = \mathrm{H} / \mathrm{H}_{opt}$, являющееся предельным ($NA << 1$) случаем (6.5). Для $NA = 0.25$ оно даёт завышение величин n на 2-3%.

Возможно измерение показателей преломления на нескольких длинах волн в диапазоне 0.63-0.98 мкм. Наличие моторизованного предметного столика значительно облегчает измерения. Высокая точность его позиционирования (до 25 нм по оси Z и до мкм по осям X,Y) позволяет пренебречь погрешностью

измерения толщин H_{opt} и H, связанной с приборной шкалой, снизить требования к плоскопараллельности образца, минимизировать случайные погрешности измерения. Точность определения показателя преломления лимитирует глубина резкости объектива: $\Delta\mathrm{H}_{opt} = \lambda n / 2NA^2$ и $\Delta\mathrm{H} = \lambda / 2NA^2$. Относительная погрешность измерения $\delta n = \Delta n / n = \dfrac{\lambda}{2NA^2 H}\sqrt{n^2\left(\dfrac{n^2 - NA^2}{1 - NA^2}\right) + 1}$ зависит от показателя преломления образца, уменьшается с уменьшением длины волны и с увеличением апертуры объектива и толщины образца. Минимизация δn за счёт двух последних параметров ограничена применимостью геометрического приближения (раздел 3.2.2.2.). Так, при толщине образца H=10 мм могут быть использованы объективы с апертурами не выше 0.25. С ростом показателя преломления точность его определения падает. При $\lambda = 0.63$ мкм, H=10 мм, $NA = 0.13$ величина Δn составляет ±0.006 (0.4%), ±0.02 (0.9%) и ±0.05 (1.5%) для кварцевого, теллуритного ($n = 2$) и халькогенидного ($n = 3$) стекла, соответственно. Результаты измерений с помощью микроскопа ($\lambda = 0.63$ мкм, NA=0.13) величин n кварцевого стекла и ряда теллуритных стёкол в пределах погрешности измерения хорошо согласуются с известными данными.

6.2.4. Коэффициент асимметрии индикатрисы рассеяния при двух углах

Коэффициент асимметрии индикатрисы рассеяния, определяемый как отношение интенсивностей рассеяния вперёд и назад $\mu = \mu_{0,180} = I(0) / I(180)$, является одной из важных характеристик рассеяния. Его отличие от единицы указывает на асимметрию индикатрисы. В случае т.н. «гладких» индикатрис, у которых отсутствуют сильно выраженные экстремумы, информацию об асимметрии можно получить, измеряя относительную интенсивность рассеяния $\mu_{\theta_1\theta_2} = I(\theta_2) / I(\theta_1)$ под двумя углами $\theta_1 = \pi / 2 - \Delta\theta$ и $\theta_2 = \pi / 2 + \Delta\theta$.

Для определения коэффициента $\mu_{\theta_1\theta_2}$ на установке ЛУМ достаточно изменить форму исследуемого образца. В качестве простого примера на рисунке 6.2 дана схема измерения $\mu_{\theta_1\theta_2}$ с использованием образца в форме прямоугольного параллелепипеда со срезанной под углом ω гранью. Суть измерения заключается в сравнении яркостей изображений преломлённого лазерного луча при повороте образца на 180^0 вокруг оси OY: $\mu = \overline{S}(\theta_2)/\overline{S}(\theta_1)$ (где $\theta_{1,2} = \pi/2 \pm \Delta\theta$; $\Delta\theta = \alpha - \phi = \pi/2 - \mathrm{asin}\left(\cos\omega/n\right)$ - разница между углами падения (α) и преломления (ϕ) луча на скошенной грани образца). Чем выше показатель преломления образца и меньше угол призмы ω, тем значительней отличие углов θ_1 и θ_2 от 90^0. Так, при $\omega = 30^0$ для кварцевого стекла ($n = 1.46$) доступны углы $\theta_1 \approx 66^0$ и $\theta_2 \approx 114^0$ ($\Delta\theta \approx 24^0$), для теллуритных ($n = 2$) - $\theta_1 \approx 56^0$ и $\theta_2 \approx 124^0$ ($\Delta\theta \approx 34^0$), для халькогенидных ($n = 3$) - $\theta_1 \approx 47^0$ и $\theta_2 \approx 133^0$ ($\Delta\theta \approx 43^0$).

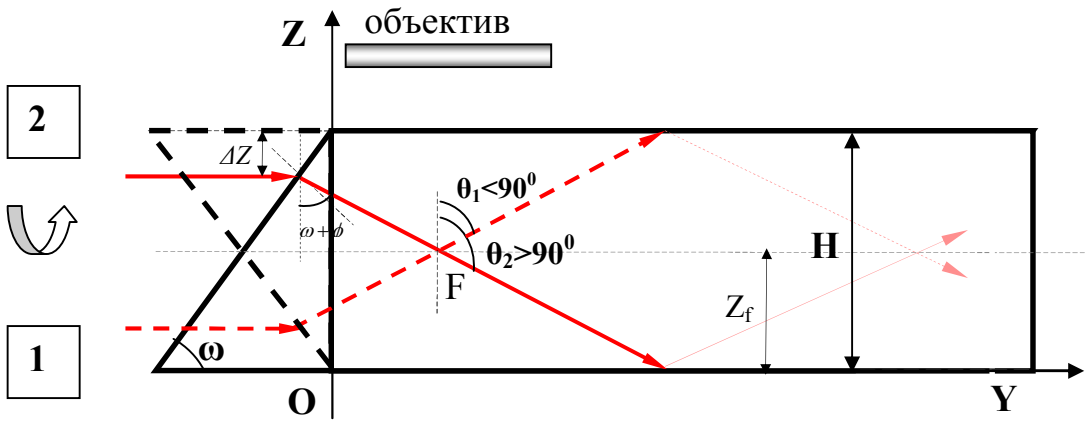


Рисунок 6.2. Схема измерения асимметрии индикатрисы рассеянии при двух углах.

Один из вариантов съёмки преломлённых лучей - Z-сканирование образца (предметного столика) при неподвижном лазерном луче. При этом в положении 1 объектив исходно сфокусирован на верхнюю поверхность образца, луч находится вблизи её, образец движется вверх, в положении 2 (перевёрнутый образец) –

фокусировка объектива и луч на нижней поверхности, движение образца вниз. Ясно, что не все участки преломлённого луча попадают в фокальную плоскость объектива. В системе координат, связанной с образцом, координаты преломленного луча (y, z) и фокальной плоскости (Z_f) даются выражениями

$$z_1 = z_{01} + a(y_1 - y_{01}) \quad \text{и} \quad Z_{f1} = \text{H} - n\Delta Z_1$$

$$z_2 = z_{02} - a(y_2 - y_{02}) \quad \text{и} \quad Z_{f2} = n\Delta Z_2$$

где $z_{01} = \text{H} - \Delta Z_1$; $y_{01} = -\Delta Z_1 ctg\omega$; $z_{02} = \Delta Z_2$; $y_{02} = -\Delta Z_2 ctg\omega$; $a = -ctg(\omega + \phi)$; ΔZ_1 и ΔZ_2 - координаты точки входа луча в образец; полагается, что $K + 1 \approx n$ (низкие апертуры).

Откуда для координат (y_f, z_f) сфокусированных участков луча при сканировании образца в положении 1 и 2 можно записать

$$\begin{cases} y_{1*} = \rho(n,\omega)\Delta Z_{*1} \\ z_{1*} = 1 - n\Delta Z_{*1} \end{cases} \quad \text{и} \quad \begin{cases} y_{*2} = \rho(n,\omega)\Delta Z_{*2} \\ z_{*2} = n\Delta Z_{*2} \end{cases} \qquad (6.6)$$

здесь $\rho(n,\omega) = (n-1)tg(\omega + \phi) - ctg\omega$, $y_* = y_f / \text{H}$, $z_* = z_f / \text{H}$ и $\Delta Z_* = \Delta Z / \text{H}$.

При $\Delta Z_{*1} = \Delta Z_{*2}$ эти участки при обоих сканированиях совпадают. Условия их освещения лазерным лучом (интенсивность, поляризация) одинаковы. Отличаются только углы рассеяния и расстояния до верхней поверхности образца. Последнее не существенно, если объёмная экстинкция в образце на длине волны зондирующего излучения отсутствует. Имея серии кадров Z-сканирования образца в положении 1 и 2, и сравнивая яркости изображений лазерных лучей на кадрах, соответствующих любым сопряжённым участкам ($\Delta Z_{*1} = \Delta Z_{*2}$), можно определить коэффициент $\mu_{\theta_1\theta_2}$.

При заметной экстинкции лазерного луча величина $\mu_{\theta_1\theta_2}$ определяется только по кадрам сопряжённых лазерных лучей, одинаково удалённых от объектива (точка F на рисунке 6.2). Для их координат из (6.6) имеем

$$z_* = z_{*1} = z_{*2} = 1/2 \quad \text{и} \quad y_* = y_{*1} = y_{*2} = \rho(n,\omega)/2n \qquad (6.7)$$

Определение $\mu_{\theta_1\theta_2}$ в этом случае удобнее проводить при сканировании лазерного луча в объёме неподвижного образца в окрестности точки с координатами (6.7). Образец позиционирован так, чтобы фокальная плоскость находилась на его середине (сдвиг образца $\Delta Z_* = 1/2n$), а центр поля зрения камеры - в области с координатой y_*. Факт попадания лазерного луча в заданную точку (6.7) фиксируется по максимуму детектируемого сигнала рассеяния.

6.3. Алгоритм исследования фонового рассеяния

На имеющейся установке доступны два уровня исследования фонового рассеяния: дифференциальные измерения рассеяния при максимальных для метода ЛУМ апертурах собирающего объектива (NA_{max}=0.25-0.3) и интегральные измерения при низких апертурах (NA_{min}=0.06-0.1). В рамках методики ЛУМ рассеивающие неоднородности рассматриваются как включения, их размеры оцениваются при различном предположении об их показателе преломления. Привязка к сигналу светорассеяния от стандартных частиц позволяет установить, относятся (или нет) регистрируемые ЛУМ сигналы к релеевской области размеров. Признаки, которые могут лечь в основу дифференциальной диагностики собственного рассеяния и рассеяния на включениях при интегральных измерениях, собраны в таблице 6.1.

В модели рассеяния света на замороженных флуктуациях в стёклах флуктуации рассматривают как некогерентные рассеивающие центры, что позволяет пренебречь интерференцией рассеянного излучения и суммировать интенсивности рассеяния от всех центров, содержащихся в единице объёма стекла. Предполагаемая малость масштабов флуктуаций по сравнению с длиной волны приводит к релеевскому спектру потерь на собственное рассеяние. В случае включений приближение некогерентного рассеяния справедливо при их случайном расположении и ориентации в объёме стекла. Ещё одним условием суммирования интенсивностей является пренебрежение многократным

рассеянием, которое справедливо при $l \sim N^{-1/3} > \lambda_0$ (где l - среднее расстояние между центрами), т.е. в случае не слишком высоких концентраций рассеивающих центров $N < \lambda_0^{-3}$. В частности, для отношения Релея монодисперсных включений можно записать: $R_{90} = \Sigma_{90}(d)N$.

Матрица рассеяния на скоплении некогерентных рассеивающих центров равна сумме матриц рассеяния на одиночных центрах [223,224]. В общем случае она содержит 16 отличных от нуля независимых элементов. Их число может уменьшаться в зависимости от симметрии системы. В таблице 6.1 приведены три хорошо известных типа матриц рассеяния, которые могут быть идентифицированы по результатам интегральных измерений, доступных на имеющейся установке.

Таблица 6.1. Некоторые типы матриц рассеяния и соответствующие им спектры потерь, асимметрия индикатрис рассеяния и деполяризации.

Матрица рассеяния	Спектр потерь	μ	Деполяризации под углом 90^0		
			Δ_u	Δ_h	Δ_x
M1= $\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{33} \end{pmatrix}$	λ^{-4}	1	0	1	0
M2= $\begin{pmatrix} \langle S_{11} \rangle & \langle S_{12} \rangle & 0 & 0 \\ \langle S_{12} \rangle & \langle S_{22} \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle S_{33} \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle S_{44} \rangle \end{pmatrix}$	λ^{-4}	1	есть	1	есть
M3= $\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} & S_{34} \\ 0 & 0 & -S_{34} & S_{33} \end{pmatrix}$	λ^{-p} $(0 < p < 4)$	есть	есть	$\neq 1$	0

Матрицы **M1** и **M2** характерны для релеевского рассеяния на скоплении изотропных и анизотропных неоднородностей с размерами намного меньшими длины волны зондирующего излучения (рассеяние на диполях). Скобки < > у элементов матрицы **M2** означают усреднение по случайным ориентациям анизотропных диполей. В обоих случаях спектральная зависимость отношения Релея и полных потерь на рассеяние имеет релеевский вид: $R_{90}^{рел} \sim \lambda^{-4}$ и $\gamma_{sca}(\lambda) \sim \lambda^{-4}$. Индикатрисы рассеяния симметричны, но их вид отличается для изотропных и анизотропных диполей [223,224]

$$i_{рел}(\theta) = (1 + \cos^2\theta) \quad (6.8)$$

$$i_{рел}(\theta) = (1 + p(\Delta_u)\cos^2\theta) \quad (6.9)$$

где $p(\Delta_u) = (1 - \Delta_u)/(1 + \Delta_u)$ - степень линейной поляризации рассеянного излучения.

M1 описывает рассеяние на изотропных флуктуациях плотности и концентрации и на релеевских изотропных включениях сферической формы, **M2** – на анизотропных флуктуациях и на случайным образом ориентированных релеевских включениях несферической формы или (и) на включениях из материала с анизотропным показателем преломления. **M3** – матрица рассеяния на нерелеевских включениях сферической формы. В этом случае спектр потерь и вид индикатрисы зависят от размеров включений. Рассеяние приводит к потерям, спадающим с увеличением длины волны медленнее, чем релеевские. Спектральная зависимость коэффициента R_{90} может иметь особенности (резонансы Ми для включений с $d \sim \lambda$), которые могут не проявляться на спектре потерь $\gamma_{sca}(\lambda)$, т.к. сглаживаются при интегрировании по углам. Индикатрисы рассеяния ассиметричны с преимущественным рассеянием вперёд.

Недиагональные элементы матриц **M1**, **M2**, **M3** симметричны. В частности, равенство $S_{12} = S_{21}$ отражает выполнение т.н. соотношения взаимности $E_{UH} = E_{HU}$,

$E_{UV} = E_{VU}$, $E_{VH} = E_{HV}$. В этом случае связь между величинами Δ_u, Δ_v, Δ_h и Δ_x и матричными элементами имеет вид [223]:

$$\Delta_x = 1 - S_{22} / S_{11}$$

$$\Delta_u = \left(S_{11} + S_{12}\right) / \left(S_{11} - S_{12}\right) \qquad (6.10)$$

$$\Delta_v = \left(S_{11} - S_{22}\right) / \left(S_{11} - 2S_{12} + S_{22}\right)$$

$$\Delta_h = \left(S_{11} + 2S_{12} + S_{22}\right) / \left(S_{11} - S_{22}\right)$$

и деполяризации связаны известным соотношением

$$\Delta_u = \left(1 + \frac{1}{\Delta_h}\right) / \left(1 + \frac{1}{\Delta_v}\right) \qquad (6.11)$$

Коэффициент перекрестной деполяризации $\Delta_x = 1 - S_{22} / S_{11}$ несёт информацию об отклонении формы рассеивающих неоднородностей от сферической [223]. При рассеянии на сферических включениях и изотропных флуктуациях (матрицы **M1** и **M3**) $S_{22} / S_{11} = 1$ при любых углах рассеяния, и перекрестная деполяризация отсутствует $\Delta_x = 0$. При релеевском рассеянии под углом 90^0 для матричных элементов **M1** и **M2** выполняются соотношения [223]: $S_{12}(90) = -S_{11}(90)$, $S_{33}(90) = 0$ (**M1**) и $S_{12}(90) = -S_{22}(90)$, $S_{33}(90) = S_{44}(90) = 0$ (**M2**). Их подстановка в (6.10) даёт характерные для этих типов рассеяния значения деполяризаций под углом 90^0, которые приведены в таблице 6.1.

Из таблицы видно, что основным признаком релеевского рассеяния является равенство единице деполяризации Δ_h. В этом случае из (6.11) следует: $\Delta_u = 2\Delta_v / \left(1 + \Delta_v\right)$. Деполяризации Δ_u и Δ_v отсутствуют при рассеянии на изотропных флуктуациях плотности и концентрации в стекле и на сферических изотропных включениях релеевских размеров (**M1**). Они существенны при наличии флуктуаций анизотропии и при рассеянии на несферических или (и) на анизотропных включениях релеевских размеров (**M2**). Заметные деполяризации Δ_u и Δ_v рассеянного под углом 90^0 излучения характерны также для рассеяния на любых нерелеевских включениях (сферических и нет, изотропных и нет) (**M3**).

6.4. Рассеивающие неоднородности в высокочистых теллуритных стёклах для волоконной оптики

Выбор теллуритных стёкол в качестве объектов для исследования фонового рассеяния не случаен.

1. На сегодняшний день достигнуты определённые успехи в технологии получения этих стёкол в высокочистом состоянии. Метод синтеза теллуритных стёкол из высокочистых оксидов позволил получить стёкла с рекордно низким содержанием ОН-групп, добиться снижения содержания примесей 3d-переходных металлов до уровня, сопоставимого с их содержанием в высокочистых кварцевых стёклах.
2. В спектрах полных оптических потерь теллуритных световодов из наиболее чистых образцов стёкол имеются области, где отсутствуют полосы селективного поглощения гомогенных примесей (исключение - ОН-группы), тем не менее, уровень потерь высок, и, есть основания полагать, что он в значительной степени обусловлен рассеянием. Так, полные оптические потери в многомодовых световодах на основе высокочистых вольфрамат-теллуритных стёкол составляют от 1000 до 250 дБ/км в диапазоне длин волн от 0.9 до 2 мкм, соответственно [97]. Из них, в указанном диапазоне длин волн на поглощение приходится не более 100 дБ/км (данные лазерной калориметрии объёмных образцов стёкол).
3. Высокочистые стёкла на основе диоксида теллура являются типичными представителями стёкол с фоновым рассеянием. Начиная с 2005 года, параллельно с разработкой технологии получения высокочистых теллуритных стёкол для волоконных применений в ИХВВ РАН проводились исследования их микронеоднородности методами ОМ и ЛУМ. Если в первых сериях стёкол обнаруживались микрокристаллы и отдельные сильно рассеивающие центры (примесные включения, пузырьки, свили и т.д.), то в настоящее время в получаемых образцах стабильно детектируется только фоновое рассеяние.

4. Рекордные потери в световодах из высокочистых теллуритных стёкол значительно превосходят теоретическую оценку собственных потерь [13], согласно которой собственное рассеяние в теллуритных стёклах должно быть ниже, чем в кварцевых. Такая же ситуация имеет место и для самих стёкол: повышенная интенсивность рассеяния лазерного луча в образцах теллуритных стёкол по сравнению с кварцевыми видна даже визуально.

Цель данной части работы - исследование рассеивающих неоднородностей как источников фонового рассеяния в теллуритных стёклах, используемых для изготовления волокон, и установление их вклада в оптические потери материала. Объектами исследования являются стёкла систем TeO_2–WO_3 (TW), TeO_2–WO_3–La_2O_3 (TWL), TeO_2–WO_3–La_2O_3–Bi_2O_3 (TWLB), TeO_2–ZnO (TZ), TeO_2–ZnO–Na_2O (TZN), TeO_2–ZnO–Na_2O–La_2O_3 (TZNL), TeO_2–ZnO–Na_2O–La_2O_3–LaF_3 (TZNLF), TeO_2–ZnO–Na_2O–Bi_2O_3 (TZNB), полученные по методике [97,118,119] плавлением смеси высокочистых оксидов в платиновых тиглях в атмосфере очищенного кислорода. Содержание примесей Cu, Mn, Fe, Co and Ni в них не превышает 0.1–0.5 ppm wt, коэффициенты поглощения OH-групп в максимуме полосы поглощения (λ~3 μm) составляют 0.01-0.001 см$^{-1}$. В качестве дополнительной информации используются данные лазерной калориметрии объёмных образцов стёкол на длинах волн 1.06, 1.56 и 1.97 мкм и спектры полных оптических потерь световодов в диапазоне 0.9 – 2 мкм.

6.4.1. Оценка размеров включений с помощью ЛУМ

Во всех исследуемых теллуритных стёклах ЛУМ детектирует только фоновое рассеяние на неразрешимых микроскопом оптических неоднородностях. Ниже оценка размеров включений по яркости отдельных дифракционных пятен в изображении лазерного луча (рисунок 6.1 а) дана на примере стекла TZ, её результаты практически не отличаются и для других теллуритных стекол. Наряду

с фазовыми включениями с показателем преломления близким к показателю преломления стекла не исключено появления в теллуритных стёклах включений платины (результат загрязнения материалом тигля), теллура (из-за склонности оксида теллура к восстановлению при недостатке кислорода) и пузырьков. На рисунке 6.3 показаны зависимости сигнала светорассеяния от размера включений с различными показателями преломления n_{in}. Для фазовых включений в качестве предельных взяты показатели преломления кристаллов парателлурита TeO_2 и ZnO, так что максимальные отличия показателей преломления $\Delta n = n - n_{in}$ составляют 0.2 и –0.1, соответственно. Пунктиром показана релеевская зависимость $\sim d^6$, а также отмечен уровень (интервал) детектируемых сигналов светорассеяния.

Видно, что в случае включений Pt, Te, пузырьков, TeO_2 и ZnO эти сигналы однозначно приходятся на релеевскую область и соответствуют размерам включений ~ 20, 25, 35, 60 и 85 нм, соответственно. Разброс сигналов светорассеяния невелик, так что распределение каждого типа включений по размерам можно считать близким к монодисперсному. Для слабо рассеивающих фазовых включений с $\sim 0.03 < |\Delta n| <\sim 0.1$ ЛУМ сигналы соответствуют как релеевским включениям, размеры которых в зависимости от разности показателей преломления включений и стекла составляют ~ 90-100 нм, так и более крупным нерелеевским включениям. В случае $|\Delta n| <\sim 0.03$ детектируемый сигнал отвечает только включениям нерелеевских размеров, в том числе микронных размеров. Присутствие последних особенно нежелательно: при одинаковой интенсивности рассеяния под углом 90^0, полные потери на рассеяние для них будут выше, чем для релеевских, а спад этих потерь с увеличением длины волны более медленным.

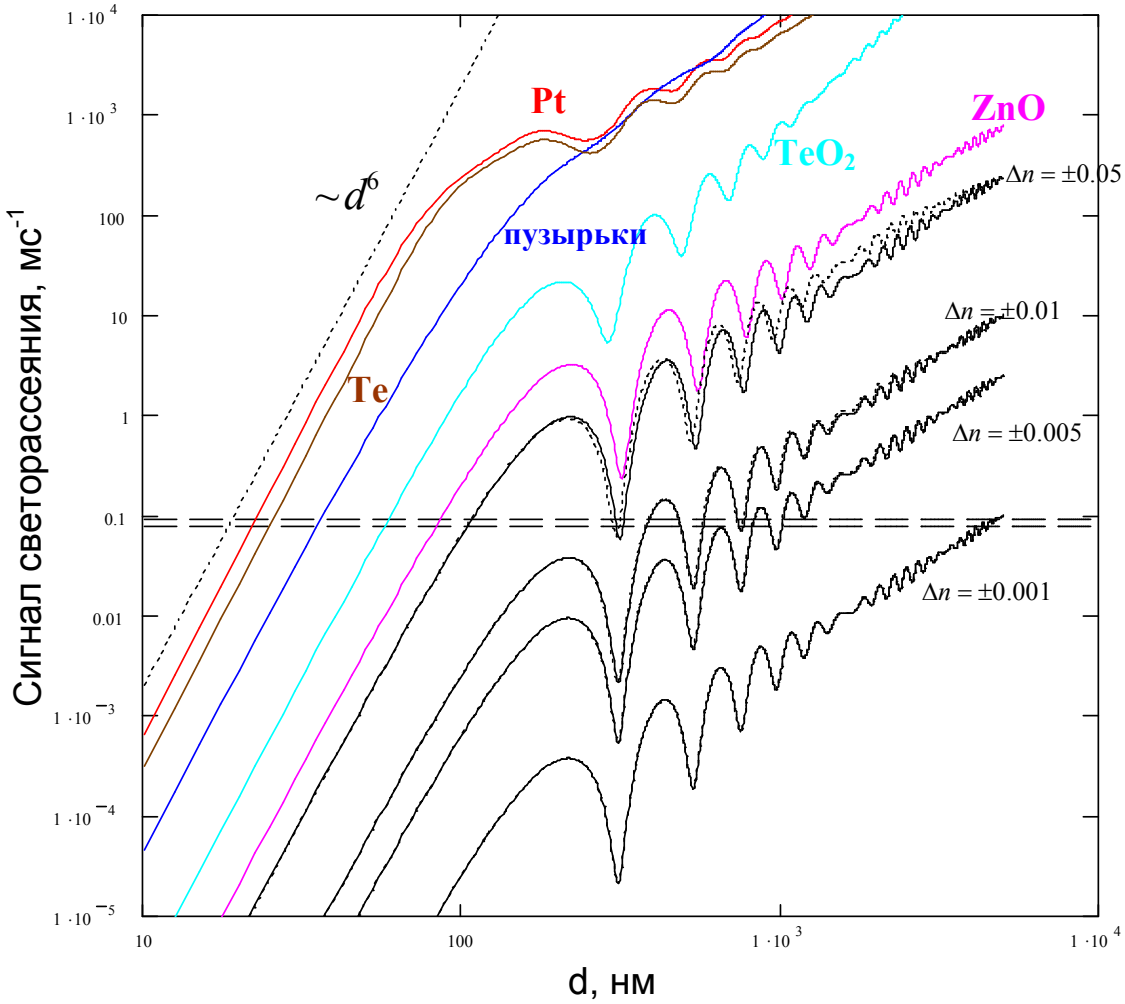


Рисунок 6.3. Зависимость сигнала светорассеяния от диаметра d для включений платины ($n_{in} = 2.30 + 4.07i$ [236]), теллура ($n_{in} = 5.31 + 3.68i$ [236]), пузырьков ($n_{in} = 1$), парателлурита ($n_{in} = 2.335$ [238]), оксида цинка ($n_{in} = 1.9896$ [305]), фазовых включений с $\Delta n = \pm 0.05; \pm 0.01; \pm 0.005; \pm 0.001$ в теллуритном стекле ($n = 2.08$ [143,163]) для $NA = 0.25$ и $\lambda = 0.63$ мкм.

6.4.2. Результаты измерения интегрального рассеяния

В таблице 6.2 приведены результаты измерений отношения Релея и величин Δ_X, Δ_u и Δ_v для кварцевого стекла и теллуритных стёкол. Обращают на себя внимание высокие интенсивности рассеяния и деполяризации Δ_u рассеянного излучения в теллуритных стёклах: отношения Релея R_{90} более чем на порядок, а деполяризации Δ_u в 4-7 раз превосходят эти величины для кварцевого стекла.

Уровень рассеяния значимо отличается для теллуритных стёкол различного состава и практически одинаков по объёму стекла.

Таблица 6.2. Отношения Релея, величины деполяризаций Δ_u, Δ_v и перекрестная поляризация Δ_X в кварцевом стекле и теллуритных стёклах различных составов.

Системы	Δ_u	Δ_v	Δ_x	$R_{90}10^6$, см$^{-1}$	A, дБ/км*мкм^4
SiO_2	0.08±0.01	0.04±0.01	0.15±0.01	0.71±0.03	0.79
TW	0.55±0.01	0.38±0.01	0.71±0.03	37.5±0.5	36.0
TWL-1 4% мол.La_2O_3	0.49±0.02	0.32±0.02	0.66±0.03	25.8±0.1	25.2
TWL-2 8% мол. La_2O_3	0.48±0.02	0.32±0.01	0.66±0.01	20.4±0.1	20.0
TZ	0.50±0.01	0.34±0.01	0.67±0.01	31.9±0.1	31.1
TZNB	0.38±0.01	0.24±0.02	0.55±0.02	39.0±0.2	39.3
TZLN-1 10 % мол. ZnO	0.48±0.01	0.32±0.01	0.65±0.03	35.8±0.2	35.0
TZLN-2 14 % мол. ZnO	0.47±0.02	0.31±0.02	0.64±0.02	32.0±0.1	31.4
TZLN-3 17 % мол. ZnO	0.44±0.02	0.28±0.01	0.61±0.01	28.0±0.1	27.8
TZLN-4 19 % мол. ZnO	0.44±0.02	0.28±0.03	0.61±0.01	25.1±0.3	24.8
TZLN-5 20 % мол. ZnO	0.42±0.01	0.26±0.01	0.59±0.03	25.5±0.1	25.4
TZLNF-1 2% мол.LaF_3	0.59±0.01	0.42±0.01	0.74±0.01	43.5±0.1	41.4
TZLNF-2 4% мол.LaF_3	0.57±0.01	0.40±0.01	0.73±0.03	45.1±0.2	43.1
TZLNF-3 6% мол.LaF_3	0.53±0.01	0.37±0.02	0.70±0.03	48.3±0.3	46.6

Как следует из таблицы 6.1 , деполяризация Δ_u рассеянного на включениях неполяризованного излучения может быть обусловлена их размерами

(нерелеевские включения), формой (несферические включения) или анизотропией показателя преломления материала включений, которой в случае стёкол, как правило, сопутствует кристаллическая (несферическая) форма. Значительная деполяризация Δ_u собственного рассеяния указывает на существенный вклад в рассеяние флуктуаций анизотропии [36-38].

Результаты исследования деполяризации рассеянного под углом 90^0 излучения с помощью комбинаций поляризатор-анализатор значительно сужают перечень возможных причин появления деполяризации в исследуемых стёклах. Для всех стёкол в пределах погрешности измерений $E_{UH} = E_{HU}$, $E_{UV} = E_{VU}$, $E_{U+} = E_{+U} = E_{U-} = E_{-U}$, $E_{H+} = E_{H-} = E_{V+} = E_{V-} = E_{+H} = E_{+V} = E_{-H} = E_{-V}$, $E_{VH} = E_{HV} \neq 0$, $E_{HH} = E_{HV} = E_{VH} \neq 0$ и $E_{++} = E_{+-} = E_{-+} = E_{--}$, что приводит к соотношениям между элементами матрицы рассеяния вида: $S_{12} = S_{21}$, $S_{13} = S_{31} = 0$, $S_{23} = S_{32} = 0$, $S_{33} = 0$, $S_{11} \neq S_{22}$ и $S_{12} = -S_{22}$. В частности, деполяризации Δ_h при освещении поляризованным параллельно плоскости рассеяния зондирующим излучением в пределах точности измерения не отличаются от единицы. Во всех стёклах обнаруживается заметная перекрестная поляризация $\Delta_X \neq 0$.

Найденные соотношения между элементами матрицы рассеяния и деполяризациями характерны для матрицы **M2** релеевского рассеяния на скоплении случайно расположенных анизотропных неоднородностей с размерами $d << \lambda$ (таблица 6.1). Рассеяние характеризуется симметричной индикатрисой вида (6.9) и λ^{-4}- спектром. Тип рассеяния, близкий к релеевскому, дополнительно подтверждают измерения коэффициента $\mu_{\theta_1\theta_2}$ (для всех образцов он близок к единице), а также отношений Релея в диапазоне длин волн 0.63 - 0.98 мкм: $R_{90} \sim \lambda^{-p}$, где $p = 4.1 \div 4.3$ (отличие p от 4 может быть обусловлено дисперсией показателя преломления стекла в указанном диапазоне длин волн).

Таким образом, результаты измерений интегрального рассеяния свидетельствуют об отсутствии в исследуемых теллуритных стёклах заметного количества фазовых включений нерелеевских размеров. Значительная

перекрестная поляризация ($\Delta_x \neq 0$) указывает на несферическую форму оптических неоднородностей, что позволяет исключить из значимых источников фонового рассеяния пузырьки и фазовые включения в виде сферических капелек «стекло в стекле».

Отдельного обсуждения требует вопрос о возможном присутствии в образцах включений платины и теллура, которые не только рассеивают, но и поглощают излучение (Pt - во всём диапазоне прозрачности теллуритных стёкол [236], Te – до ~ 2-3 мкм [236]). Содержание примеси Pt в исследуемых стеклах составляет ~ n.10 ppm и выше [97-100]. Согласно расчетам (Глава 2) высокая прозрачность образцов теллуритных стекол в видимой области при содержании примеси Pt на таком уровне указывает на то, что подавляющая её часть должна находиться в растворенной форме. В то же время гомогенные формы платины (Pt^{4+}, Pt^{2+}) не идентифицируются, т.к. их полосы поглощения, по-видимому, лежат вне диапазона прозрачности теллуритных стекол [97].

Имея данные о величинах R_{90} и оценки характерных размеров включений, можно оценить их концентрацию N, которая одинакова для любых релеевских включений «сопряжённых» (отвечающих ЛУМ сигналу) размеров: $N \approx R_{90} / \Sigma_{90}^{sca}(d) \approx \gamma_{sca} / d^2 Q^{sca}(d)$ ~ n·10^{10} см$^{-3}$ (где $\Sigma_{90}^{sca}(d)$ - сечение рассеяния под углом 90^0; и $Q^{sca}(d)$ - фактор эффективности рассеяния). Легко показать, что поглощающие включения платины и теллура нанометровых размеров, для которых поглощение доминирует над рассеянием $Q^{abs}(d)/Q^{sca}(d) >> 1$ ($Q^{abs}(d)$ - фактор эффективности поглощения), не могут присутствовать в исследуемых стёклах в столь высоких концентрациях. Сказанное иллюстрирует рисунок 6.4 , на котором приведены спектры потерь на поглощение ($Q^{abs}(d)d^2N$), рассчитанные для 20 нм включений платины и для 25 нм включений теллура в концентрациях 10^{10} см$^{-3}$ в вольфрамат-теллуритном стекле, а также спектр оптических потерь световода из этого стекла.

Квадратными точками отмечены потери на поглощение в объёмном образце стекла (γ^{abs}), измеренные методом лазерной калориметрии.

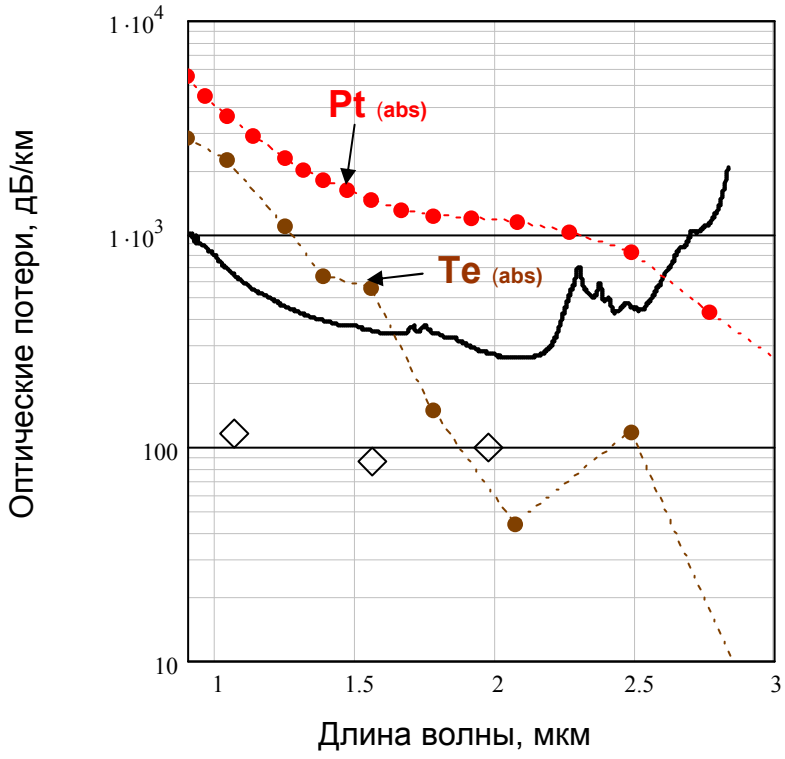


Рисунок 6.4. Кружки - спектры потерь на поглощение для 20 нм включений Pt и 25 нм включений Te в вольфрамат - теллуритном стекле (N=10^{10} см$^{-3}$) (расчёт с учётом дисперсий показателей преломления Pt и Te в нескольких точках области прозрачности теллуритного стекла); сплошная линия – спектр световода [97]; квадраты – данные лазерной калориметрии [97].

Видно, что в диапазоне длин волн 1-2 мкм поглощение на включениях платины и теллура значительно превышает не только объёмное поглощение в стекле, но и полные оптические потери в световоде. Максимальные концентрации включений платины и теллура, которые в принципе могут находиться в стекле, оцениваются как $N_{\max} \sim \gamma^{abs} / Q^{abs}(d) d^2$, что приводит к величинам $N_{\max}^{Pt} \sim 3*10^8 см^{-3} << N$ и $N_{\max}^{Te} \sim 5*10^8 см^{-3} << N$, а, следовательно, позволяет пренебречь вкладом этих включений в фоновое рассеяние.

Вопрос о природе поглощения в высокочистых теллуритных стёклах в диапазоне длин волн $0.9<\lambda<2$ мкм, лежащем вне интенсивных полос поглощения ОН – групп, требует отдельного исследования. По аналогии с халькогенидными стёклами это могут быть т.н. «хвосты» слабого поглощения растворенных примесей, максимумы полос поглощения которых лежат вне области прозрачности стекла, например, тех же растворенных форм Pt^{4+}, Pt^{2+}. В данном случае отнесение регистрируемых лазерной калориметрией потерь на поглощение к включениям платины или теллура имело целью лишь показать, что их можно исключить из значимых источников оптических потерь на рассеяние в исследуемых образцах теллуритных стёкол.

Таким образом, исследование характеристик рассеивающих центров с помощью дифференциальных и интегральных методик ЛУМ показывает, что наряду с флуктуациями неисключенными источниками фонового рассеяния в высокочистых теллуритных стёклах остаются фазовые включения несферической формы размерами менее 100 нм. Это могут быть отдельные участки стекла с относительно упорядоченной сеткой или уже сформировавшиеся кристаллиты, несферические капли стекло в стекле или протяженные области стекла с измененным составом типа свилей. Отсутствие характерных пиков кристаллической фазы на рентгенограммах РФА исследуемых стёкол объясняется очень низким содержанием дисперсной фазы. Оценки показывают, что объёмные доли фазовых включений, которые могут находиться в этих стёклах и обусловливать наблюдаемое рассеяние, не превышают $d^3N \sim 10^{-3}$% (10 ppmV).

Релеевский характер рассеивающих центров в высокочистых теллуритных стёклах делает проблематичным выделение вкладов в фоновое рассеяние замороженных флуктуаций и фазовых включений. В этой связи особый интерес приобретает сравнение оптических потерь на рассеяние в исследуемых стёклах с теоретической оценкой собственного рассеяния на флуктуациях.

Интегрирование (6.2) по полному телесному углу с индикатрисой вида (6.9) приводит к следующему выражению для коэффициента рассеяния на длине волны зондирующего излучения

$$\gamma_{sca}\left(\lambda_0\right) = 16\pi R_{90} f(\Delta_u)/3$$

где $f(\Delta_u) = (1+0.5\Delta_u)/(1+\Delta_u)$. Соответственно, для величины КРР (коэффициент релеевского рассеяния, с.24) имеем: $A = \gamma_{sca}\left(\lambda_0\right)\lambda_0^4$.

КРР кварцевого стекла и некоторых теллуритных стёкол приведены в таблице 6.2. Потери на фоновое рассеяние в целом растут в ряду TWL→TWLB→TZLN→TZ→TW→TZN→TZLNF. Имеется корреляция величин КРР с данными ДСК исследуемых стёкол. Так, пик кристаллизации на термограмме стекла TW [97] исчезает при добавке La_2O_3 в стёклах TWL-1 и TWL-2 [98,99]. Измерение рассеяния, являясь более чувствительным индикатором присутствия гетерофазных неоднородностей в стекле, показывает не только значительное снижение величины КРР при переходе TW → TWL, но и значимое отличие КРР образцов TWL-1 и TWL-2. Введение фторсодержащих компонент в состав теллуритных стёкол продиктовано возможностью более эффективного снижения в них содержания ОН групп [11]. Следует иметь в виду, что этому может сопутствовать существенный рост КРР (пример, переход TZLN → TZLNF).

Как следует из таблицы 6.2, КРР кварцевого стекла, найденный по измерениям рассеяния ($A_{SiO_2} = 0.79$ дБ/км*мкм^4), хорошо согласуется с теоретическим расчётом, а также с известными экспериментальными данными для объёмных образцов и кварцевых световодов [28,29]. КРР теллуритных стёкол составляют 20-50 дБ/км*мкм^4, что более чем на порядок выше КРР кварцевого стекла и более чем на два порядка выше теоретической оценки для стеклообразного диоксида теллура ($A_{TeO_2} = 0.29$ дБ/км*мкм^4) [13]. Столь значительноё расхождение теории и эксперимента указывает на доминирующую роль несобственных источников рассеяния - релеевских фазовых включений. В то же время следует иметь в виду возможное занижение теоретической оценки собственного КРР в [13] из-за пренебрежения рассеянием на флуктуациях концентрации и анизотропии в телуритных стёклах. Составить представление, насколько такое пренебрежение критично, можно, рассчитав КРР для бинарных

стёкол TW ($80TeO_2$-$20WO_3$) и TZ ($75TeO_2$-25ZnO). При этом принципиальный интерес для идентификации несобственного рассеяния представляет оценка максимально возможных значений собственного КРР на замороженных гомофазных флуктуациях в этих стёклах (параграф 1.3.3.).

6.4.3. Корректировка теоретической оценки собственного рассеяния и достижимого минимума потерь в теллуритных стёклах

Согласно (1.4) выражение для КРР имеет вид

$$A = \left(A_\rho + A_c\right) G(\Delta_u) f(\Delta_u) = A_\rho + A_c + A_\Delta$$

где A_ρ, A_x и A_Δ - аддитивные составляющие КРР на флуктуациях плотности, концентрации и анизотропии, соответственно.

В [13] величина A_ρ для диоксида теллура оценивается по формулам (1.7) и (1.8), входные параметры p и β_T, которые были использованы при расчётах, не приводятся. Результаты расчёта КРР на флуктуациях плотности в бинарных стёклах TW и TZ приведены в таблице 6.3. Данные о коэффициентах изотермической сжимаемости β_T при температурах стеклования для теллуритных стёкол и, вообще говоря, для TeO_2 найти не удалось. Для них определены адиабатические модули объёмной упругости K_S при температуре 293 К [303]. Полагалось, что $\beta_T \approx \beta_S = 1/K_S$. Опто-упругие константы известны только для кристалла парателлурита [236] и стеклообразного TeO_2 [143]. Последние использованы для оценки констант фотоупругости p теллуритных стёкол: $p_{11} = 0.257$ и $p_{12} = 0.241$ [143], откуда $p = 0.246$. Из таблицы видно, что рассчитанные по формулам (1.7) и (1.8) величины A_ρ для стёкол TW и TZ отличаются и заметно превосходят оцененную в [13] величину A_ρ для диоксида теллура, составляя ~ 1 и 2 дБ/км*мкм^4.

Таблица 6.3. Исходные данные и результаты расчёта КРР на флуктуациях плотности A_ρ (дБ/км*мкм^4) для стёкол TZ и TW.

стекло	n (λ=1 мкм)	K_s, гПа	$\beta_T\,10^{12}$, дин/см^2	T_g, ^{0}C	p	A_ρ 1.7)	A_ρ (1.8)
TW	2.132 [237]	37.0* [303]	2.70	340 [143]	0.246 [143]	**1.0**	**2.1**
TZ	2.045 [237]	28.9 [303]	3.46	320 [143]		**1.0**	**1.9**

* для $21WO_3$–$79TeO_2$.

В таблице 6.4 приведены оценки КРР на флуктуациях концентрации в стёклах TW и TZ. Расчёт проведён на основе модели [18,19] в приближении идеального раствора по формуле (1.11). В [19] отмечается, что это приближение даёт, по-видимому, максимальную оценку потерь на концентрационное рассеяние в стёклах, индивидуальные компоненты которых не являются истинными стеклообразователями.

Исходными данными служат плотности и показатели преломления объёмных образцов стеклообразного или кристаллического TeO_2 и кристаллов ZnO и WO_3 (для кристаллов взяты средние величины n) . Расчёт A_x для стёкол TZ с учётом дисперсии показателей преломления TeO_2 и ZnO [304,238,305] приводит к незначительным отличиям величин A_x для различных длин волн (в таблице приведены для 643.8 нм). В случае WO_3 большинство опубликованных данных относится к плёнкам, для объёмного WO_3 имеется, по-видимому, единственное измерение показателя преломления при освещении немонохроматическим источником [306]. Поэтому A_x для стекла TW рассчитывались для длины волны 550 нм. Из таблицы 6.4 видно, что результаты расчёта довольно чувствительны к выбору исходных данных. Минимальные и максимальные значения A_x для стёкла TW (x=20) составляют ~ 0.5 и 4 дБ/км*мкм^4, для TZ (x=25) - 0.7 и 2.7 дБ/км*мкм^4.

Таблица 6.4. Исходные данные и результаты расчёта концентрационной составляющей собственного рассеяния A_x (дБ/км*мкм^4) для стёкол TZ и TW.

	WO_3	**ZnO**	**TeO_2 (стекло)**	**TeO_2 (кристалл)***
M , г/моль	231.8	81.4	159.6	
ρ , г/см^3	7.2 [236]	5.6 [236]	5.1 [143]	5.99 [143]
n (C' 643.8 нм)	2.454 [306]	1.994 [305]	2.181 [304]	2.333 [238]
(100-x)TeO_2xWO_3			**(100-x)TeO_2x ZnO**	
A_x при x				
10	2.27	0.32*	0.26	1.05*
15	3.21	0.44*	0.40	1.60*
20	**4.01**	**0.53***	0.55	2.16*
25	4.68	0.60*	**0.71**	**2.73***
30	5.22	0.66*	0.87	3.31*

* Результаты расчёта при использовании данных для кристаллического диоксида теллура.

Разделить вклады в деполяризацию Δ_u рассеяния на флуктуациях анизотропии и на несферических анизотропных фазовых включениях не представляется возможным. Полагая, что наблюдаемая деполяризация Δ_u полностью обусловлена анизотропией собственного рассеяния, имеем максимальную оценку вклада флуктуаций анизотропии в собственный КРР: $A_\Delta = \left(A_\rho + A_x\right)\left[G(\Delta_u) f(\Delta_u) - 1\right]$. С учётом высоких величин деполяризации рассеяния в исследуемых стёклах ($\Delta_u \approx 0.4 - 0.6$), вклад A_Δ в полный КРР будет практически определяющим $A_\Delta / A = 1 - G^{-1}(\Delta_u) f^{-1}(\Delta_u) \approx 55 - 77\%$.

Минимальные и максимальные оценки собственного КРР и его составляющих для стёкол TW и TZ собраны в таблице 6.5. Видно, что значительно сократить разрыв между теоретическими и экспериментальными КРР

удаётся только за счёт принятого предположения о чисто флуктуационной природе деполяризации в исследуемых стёклах. Но даже и в этом случае рассчитанные КРР остаются ниже найденных из измерений рассеяния, что по-прежнему указывает на значительную роль релеевских фазовых включений в рассеянии высокочистых теллуритных стёкол.

Таблица 6.5. Теоретические оценки максимальных и минимальных собственных КРР (A) теллуритных стёкол и данные эксперимента.

Стекло	Оценка КРР	A_ρ	A_x	A_Δ	A	$A_{эксперимент}$
TW ($\Delta_u = 0.55$)	минимальная	1.0	0.5	3.8	**5.3**	**36.0**
	максимальная	2.1	4.0	15.6	**21.7**	
TZ ($\Delta_u = 0.50$)	минимальная	1.0	0.7	3.4	**4.9**	**31.1**
	максимальная	1.9	2.7	9.2	**13.3**	

Высокие деполяризации Δ_u указывают на анизотропию показателя преломления таких включений и (или) на их несферическую форму, последнее подтверждает значительное отклонение перекрёстной деполяризации Δ_X от нуля. Размеры включений по данным ЛУМ не превышают 100 нм. Более детальное определение характеристик (структуры, формы, химического состава) обнаруженных нанонеоднородностей требует дальнейшего исследования с привлечением методик ЭМ и СЗМ. Тем не менее, уже сегодня несомненный интерес представляет оценка минимума потерь γ_{min}, которые можно достичь в теллуритных стёклах при имеющемся уровне их химической чистоты и оптической однородности. Такая оценка представляется особенно актуальной, если учесть, что в случае склонных к кристаллизации теллуритных стёкол отнесение фазовых потерь к несобственному рассеянию может оказаться довольно условным (параграф 1.3.3). На длине волны 3 мкм измеренные КРР приводят к оптическим потерям 0.25-0.6 дБ/км. Для расчёта γ_{min} конкретных

стёкол требуются параметры аппроксимации краёв их электронного и фононного поглощения. Для стёкол TZN спектр собственных потерь (1.3) показан на рисунке 6.5, параметры B_0, B_1, C_0, C_1 из [13] даны в таблице 1.2. Минимальные потери составляют γ_{min} ~ 0.3 дБ/км на длине волны 3.2 мкм вместо известной оценки γ_{min} ~ $3.5 \cdot 10^{-3}$ дБ/км на 3.02 мкм [13].

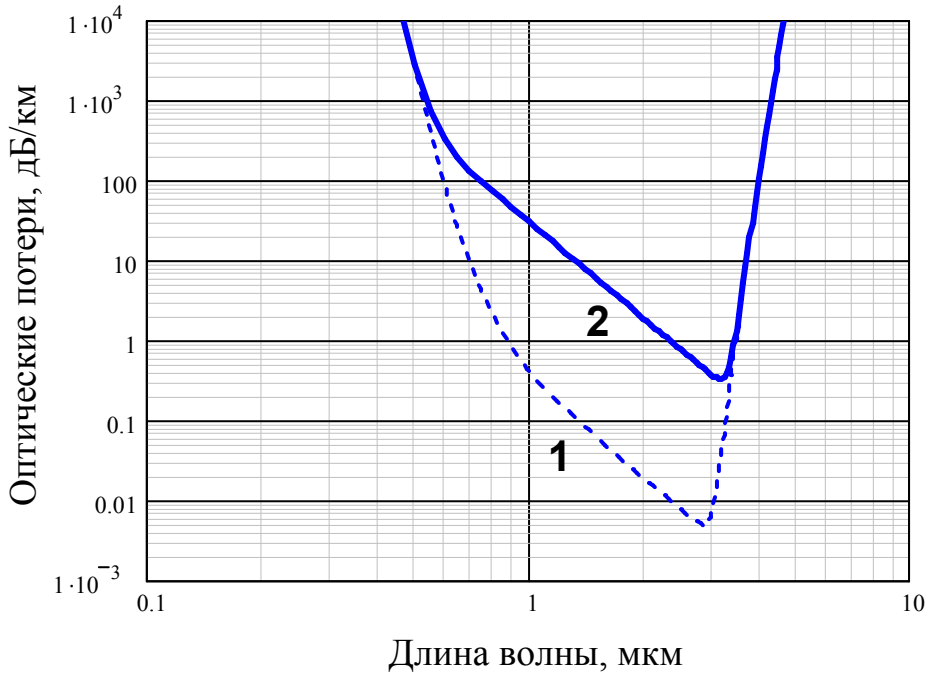


Рисунок 6.5. Спектр собственных оптических потерь (V кривая) для теллуритного стекла $75TeO_2$-$20ZnO$-$5Na_2O$:1 – A=0.29 дБ/км*мкм^4 (теоретический расчёт в [13]); 2 - $A_{эксп}$=30 дБ/км*мкм^4 (измерения рассеяния в высокочистых и высокооднородных образцах стекла).

6.4.4. КРР световодов и объёмных образцов теллуритных стёкол

Релеевские размеры рассеивающих неоднородностей в высокочистых теллуритных стёклах свидетельствуют об определённом успехе технологии их получения как достаточно высокооднородных материалов для волоконной оптики ИК-диапазона. Уровень потерь на рассеяние (<20-50 дБ/км на длинах волн > 1 мкм) вполне удовлетворяет требованиям к допустимому уровню потерь в таких

материалах. Однако отрицательным предиктором его сохранения при переходе к световодам становится присутствие в исследуемых стёклах фазовых включений, тем более что интервал температур вытяжки волокон из теллуритных стёкол лежит в области переохлаждённого расплава. Последнее иллюстрирует рисунок 1.9 и, более детально, - данные [205] (рисунок 6.6).

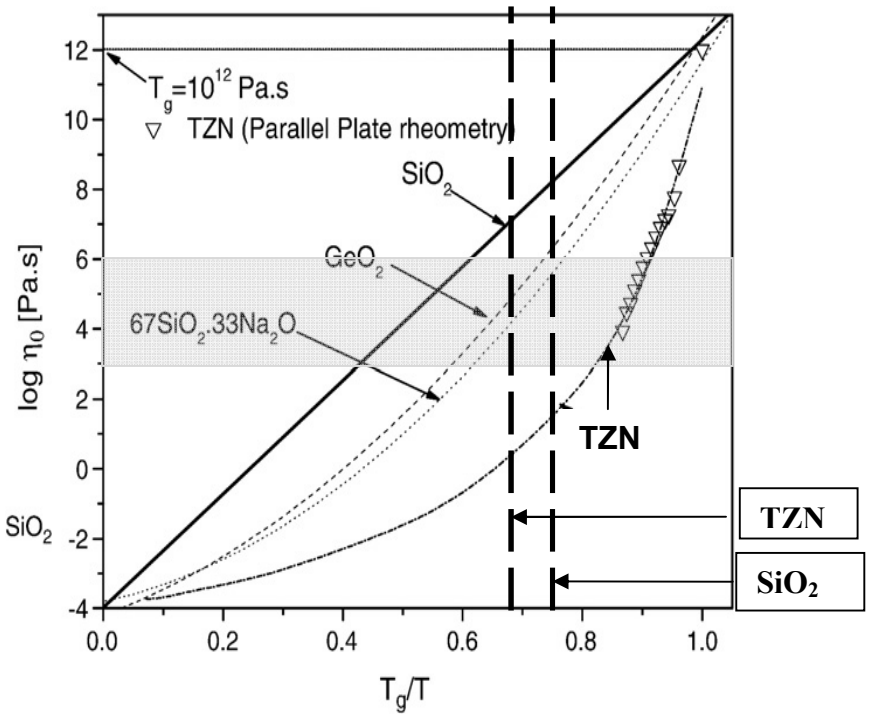


Рисунок 6.6. Зависимости вязкости кварцевого и теллуритного (TZN) стёкол от относительной температуры [205]. Пунктиром отмечены отношения T_g / T_m для этих стёкол (таблица 1.7). Заштрихован диапазон вязкостей расплава 10^3-10^6 Па·с, наиболее подходящий для вытяжки оптических волокон [11].

Действительно, значительный рост оптических потерь на рассеяние при вытяжке световодов из исследуемых теллуритных стёкол наблюдается на практике. На рисунке 6.7 приведены спектры полных оптических потерь многомодовых световодов из высокочистых стёкол TeO_2–WO_3 и TeO_2–La_2O_3-WO_3, имеющих рекордно низкие потери среди вольфрамат-теллуритных световодов такого типа [97-100].

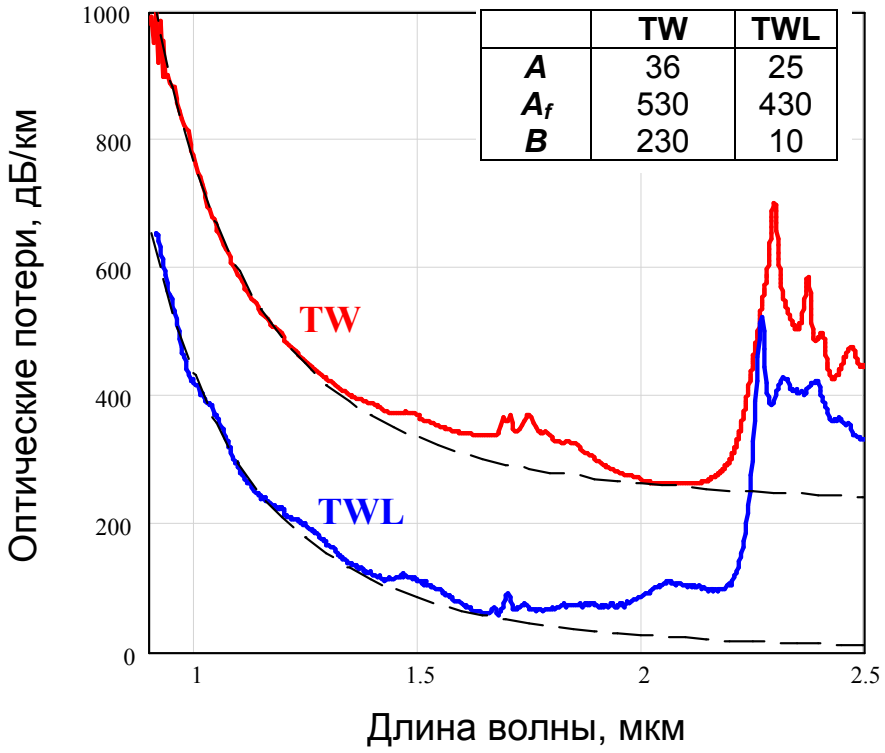


Рисунок 6.7. Спектры полных оптических потерь световодов γ_f из высокочистых стёкол TW и TWL [97,98]. Пунктир – аппроксимация зависимостью $\gamma_f = A_f / \lambda^4 + B$.

В диапазоне длин волн 0.9-2 мкм пьедесталы спектров хорошо аппроксимируются зависимостью $\gamma_f = A_f / \lambda^4 + B$. Параметры A_f (КРР световода), B (серые потери), а также A (КРР объёмных образцов исследуемых стёкол) приведены на рисунке. Заметный вклад (~ 100 дБ/км) в общий уровень потерь TW световода в диапазоне 1-2 мкм вносит поглощение (рисунок 6.4).

В контексте данной работы наиболее интересен факт существенного роста релеевской компоненты оптических потерь на рассеяние при переходе от объёмного стекла к световоду. Причины отличия КРР объёмных образцов стекла и световодов активно обсуждались применительно к кварцевым стёклам [189,190,307-311]. Плавленый кварц является одним из немногих стёкол, для которых потери на рассеяние в объёмных образцах не только близки к теоретической оценке собственного рассеяния, но и не увеличиваются при

вытяжке стекла в световод. Последнее ожидаемо: температуры вытяжки кварцевых волокон лежат в области равновесного расплава (раздел 1.3.3., рисунки 1.9 и 6.6).

Для многокомпонентных кварцевых стёкол ситуация несколько меняется. Так, КРР многомодовых световодов из фосфоросиликатных и германосиликатных стёкол, найденные из спектров полных оптических потерь, как правило, хорошо согласуются с результатами измерений КРР в объемных образцах, в то время как КРР одномодовых световодов заметно выше КРР стекла [312-314]. Для низколегированных превышение составляет десятки процентов, что удаётся объяснить в рамках модели замороженных флуктуаций ростом фиктивной температуры из-за более быстрого охлаждения волокна по сравнению с массивным расплавом стекла [189,190]. КРР высоколегированных фосфоросиликатных и германосиликатных одномодовых световодов превышает КРР объёмных образцов в разы. Причиной этого считается т.н. аномальное рассеяние на возникающих в процессе вытяжки световода флуктуациях границы сердцевина-оболочка и флуктуациях поперечного сечения и положения центрального провала в профиле показателя преломления сердцевины [312-317].

Как следует из рисунка 6.7, в отличие от кварцевых стёкол значительное превышение КРР теллуритных световодов по сравнению с КРР объёмных образцов имеет место уже для многомодовых световодов: отношение $A_f / A \sim 15$ и 17 для TW и TWL стёкол, соответственно. С учётом результатов данной работы столь сильный рост релеевской компоненты потерь при переходе образец - световод легко объяснить гетерогенной кристаллизацией, инициированной включениями дисперсной фазы, которые изначально уже имелись в объёме материала сердцевины. При этом в случае высокочистого стекла рост кристаллов, по-видимому, ограничен релеевской областью, где потери на рассеяние $\sim d^6$, так что даже сравнительно малое увеличение размеров включений приводит к существенному росту потерь.

Микровключения, обусловливающие серые потери, в исходных стёклах TW и TWL не обнаружены. Однако если учесть, что для теллуритных стёкол поверхностная кристаллизация преобладает над объёмной, то возникновение составляющей потерь B в световодах (в случае TW – значительной части этих потерь) также может быть следствием гетерогенной кристаллизации при вытяжке: на поверхности световода кристаллы вполне могут дорастать и до микронных размеров. Так, микрокристаллы на поверхности световодов из стекла TZN обнаружены в [105-109]. Для одномодовых световодов значительно возрастает роль границ раздела сердцевина-оболочка или сердцевина-воздух, поэтому для них следует ожидать ещё более существенного, чем для многомодовых, роста потерь на рассеяние по сравнению объёмными стеклами.

Таким образом, проведённые исследования показывают, что значительный вклад в рассеяние высокочистых теллуритных стёкол вносят фазовые потери (фазовая неоднородность стекла). Их источником являются анизотропные несферические фазовые включения (кристаллиты), размер которых в зависимости от разности показателей преломления включений и стекла может составлять ~ 50-100 нм. Минимальные потери, которые могут быть достигнуты в высокочистых и высокооднородных образцах теллуритных стёкол на два порядка величины выше известной теоретической оценки [13], сделанной в предположении определяющей роли замороженных флуктуаций плотности в собственном рассеянии теллуритных стёкол. Косвенно присутствие фазовых включений в исследуемых стёклах подтверждает значительный рост потерь на рассеяние при переходе от объёмных стёкол к световодам.

Заключение

Основным результатом диссертационной работы является разработка теоретических подходов и экспериментальных методов исследования микро- и наноразмерных гетерофазных неоднородностей в высокочистых оптических материалах, учитывающих специфику этих материалов как объектов дисперсионного анализа. Полученные результаты существенно расширяют знания о влиянии гетерофазных неоднородностей примесной и фазовой природы на оптическую прозрачность высокочистых стеклообразных и поликристаллических материалов волоконной и силовой оптики ИК-диапазона.

Центральное внимание в методологическом плане уделено материалам волоконной оптики, для которых фундаментальное значение имеет вопрос о собственных (принципиально неустранимых) оптических потерях, и к их прозрачности предъявляются наиболее высокие требования. Успехи применения кварцевых стёкол в волоконной оптике и прогнозы теории замороженных флуктуаций о возможности достижения в ИК стёклах более низких, чем в кварцевом стекле оптических потерь, стали стимулом для их разработки как перспективных материалов волоконной оптики ИК-диапазона. По аналогии с кварцевым стеклом полагалось, что для достижения минимальных оптических потерь достаточно значительно снизить содержание гомогенных примесей. Для ряда ИК стёкол эта задача была решена, однако уровень неселективных потерь в них оказался довольно высоким, что стало серьёзным препятствием для дальнейшего снижения оптических потерь этих материалов. Нередким в публикациях стало списание всех «неясных» неселективных потерь на погрешности в изготовлении световодов (геометрические потери) или на трудно оцениваемое теоретически рассеяние на флуктуациях концентрации в многокомпонентных стёклах (концентрационное рассеяние).

В диссертационной работе в качестве наиболее вероятных источников неселективных потерь в высокочистых халькогенидных и теллуритных стёклах для волоконной оптики рассматривались примесные и фазовые включения. Обоснованием этому послужил теоретический анализ влияния включений на оптическую прозрачность этих материалов, указывающий на чрезвычайно высокую чувствительность оптических потерь к присутствию включений. В этом плане важными представлялись отличия ИК стёкол и кварцевого стекла: 1). в способах получения материала для волоконных применений, не исключающих в случае ИК стёкол загрязнения включениями материала аппаратуры, 2). в большей склонности ИК стёкол к кристаллизации и ликвации.

Теоретические оценки границ влияния включений на оптические потери позволили сформулировать требования к их предельным содержаниям в ИК материалах волоконной оптики и к инструментальным методам их исследования. Оказалось, что этим требованиям в полной мере не отвечает ни один из известных методов дисперсионного анализа твёрдых материалов. Значительным шагом в решении этой проблемы стала разработка в диссертационной работе методик и аппаратуры 3D ЛУМ для определения размеров, концентрации, показателя преломления гетерофазных включений в высокочистых оптических материалах, в том числе непрозрачных в видимом диапазоне. Это позволило провести идентификацию гетерофазных источников неселективных оптических потерь в ряде перспективных ИК материалов волоконной и силовой оптики, определить их характеристики, оценить обусловленные ими оптические потери, тем самым подтвердить определяющую роль гетерофазных включений в неселективных оптических потерях этих материалов.

Полученные с помощью 3D ЛУМ и 3D ОМ результаты имеют важную научную и практическую значимость. Впервые без разрушения образцов получены данные о концентрации и размерах субмикронных включений в оптических материалах, непрозрачных в видимом диапазоне. Исследования загрязняющего действия кварцевой аппаратуры в технологии получения высокочистых халькогенидных стёкол показали, что загрязнение включениями

диоксида кремния может иметь место на любой технологической стадии получения этих материалов и в значительной степени зависит от температурно-временных условий её проведения и от качества кварцевой аппаратуры. Полученная информация позволила оптимизировать условия получения халькогенидных стёкол и значительно снизить уровень неселективных оптических потерь. Установлено, что основным препятствием для создания пригодных для волоконных применений композиционных материалов As_2S_3/ZnS(ZnSe):Cr^{2+} является гетерогенная кристаллизация стеклообразной матрицы As_2S_3 в присутствие кристаллических включений ZnS или ZnSe. Получена новая информация, касающаяся дискуссионного вопроса о причинах ограниченного пропускания поликристаллов ZnS в видимой области спектра. Прямые исследования микрооднородности ZnS-CVD и ZnS-HIP позволили выявить два значимых источника потерь в этих материалах – «мягкие» включения, содержащие полиморфные модификации ZnS, и сильно рассеивающие поры. Изменение их характеристик (размеры и концентрации пор, показатель преломления «мягких» включений) в процессе газостатической обработки определяет итоговую прозрачность материала.

По мере совершенствования технологии синтеза и очистки стали появляться стёкла, в которых 3D ЛУМ не обнаруживает отдельных сравнительно ярких рассеивающих центров, детектируется только т.н. фоновое рассеяние на неразрешимых оптических неоднородностях в концентрациях выше определяемой данным методом. Оказалось, что его интенсивность в ряде халькогенидных стёкол и во всех теллуритных значительно выше известных оценок релеевского рассеяния на замороженных флуктуациях показателя преломления в этих стёклах. Появление стёкол с высоким фоновым рассеянием стало поводом обратить пристальное внимание на более серьёзное различие между кварцевым стеклом и ИК стёклами – повышенную вероятность образования в последних фазовых включений кристаллической или ликвационной природы. Соображения автора данной работы о необходимости введения для таких стёкол наряду с потерями на замороженных гомофазных флуктуациях

плотности, концентрации и анизотропии потерь на фазовых включениях изложены в параграфе 1.3.3. Это позволяет расширить традиционное представление о собственном рассеянии в стёклах как рассеянии на замороженных флуктуациях и связать предельно низкие потери на рассеяние со склонностью стёкол к фазовому разделению.

Актуальной стала задача исследования роли флуктуационной и фазовой неоднородности как источников рассеяния в стёклах, проявляющих заметную тенденцию к фазовому разделению. Её решение потребовало несколько иных подходов и новых экспериментальных исследований. В качестве объектов были выбраны высокочистые и высокооднородные образцы теллуритных стёкол. Исходными стали две гипотезы об источниках фонового рассеяния: замороженные флуктуации и фазовые включения в концентрациях выше определяемой 3D ЛУМ. Экспериментальное решение данной задачи было реализовано в рамках имеющейся ЛУМ установки, что обеспечило возможность одновременного исследования рассеивающих центров в стекле на микро- и макро-уровне. В частности, это сняло известную проблему посторонних рассеивающих центров при интегральных измерениях собственного рассеяния в твёрдых образцах. Схема дифференциальной диагностики рассеяния на флуктуациях и на высоких концентрациях включений с помощью дифференциальных и интегральных методик рассеяния позволила экспериментально подтвердить значительную роль фазовых потерь в рассеянии высокочистых теллуритных стёкол. Корректировка оценки достижимого минимума оптических потерь в этих стёклах с учётом данных эксперимента привела к величинам на два порядка выше хорошо известной оценки рассеяния на замороженных флуктуациях в теллуритных стёклах.

Представленные в данной работе результаты демонстрируют возможности разработанных методик 3D ЛУМ в сочетании с известными методиками 3D ОМ. Ближайшие направления развития 3D ЛУМ твёрдых образцов - экстраполяция метода в средний ИК-диапазон и повышение точности определения размеров включений - изложены в тексте диссертации (параграф 4.2). В перспективе

техническое совершенствование имеющейся ЛУМ установки (реализация методики относительных измерений рассеяния при смене поляризации зондирующего излучения в непрозрачных в видимом диапазоне материалах, автоматизация сканирования лазерной подсветкой), разработка методик и аппаратуры для исследования субмикронных включений непосредственно в оптических волокнах. Что касается проведения новых исследований, то круг объектов анализа непрерывно расширяется. Разработанные методики применяются для исследования субмикронных включений в высокочистых халькогенидах цинка, стёклах на основе сульфидов, селенидов и теллуридов мышьяка, сурьмы и германия и других перспективных материалах волоконной и силовой оптики ИК- диапазона.

Безусловно, дальнейших теоретических и экспериментальных исследований требует обозначенная в работе и имеющая фундаментальное значение проблема фазовой неоднородности стекла как фактора, лимитирующего достижение теоретического минимума оптических потерь в стеклообразных материалах, склонных к фазовому разделению. По-видимому, необходима разработка новых теоретических моделей расчёта принципиально неустранимых оптических потерь на рассеяние в стёклах, учитывающих не только флуктуации, но и фазовую неоднородность этих материалов. Требуется привлечение прямых микроскопических методов ЭМ и СЗМ для установления химического состава, детализации формы и структуры, обнаруженных ЛУМ наноразмерных включений в стёклах с высоким уровнем фона. Необходимо изучение кинетики кристаллизации этих стёкол: установление температурных зависимостей скоростей нуклеации и роста кристаллов. Для материалов волоконной оптики критичным может оказаться пересечение даже далёких «хвостов» кривых нуклеации и роста, где брутто измерения содержания кристаллической фазы с помощью ДСК дают отрицательные результаты. Поэтому центральное место в исследованиях кинетики кристаллизации этих материалов должно принадлежать микроскопическим методам, в том числе разработанным методикам ЛУМ.

Выводы

1. Теоретический анализ влияния гетерофазных включений на оптическую прозрачность высокочистых халькогенидных и теллуритных стёкол указывает 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^{-7} %) содержаниях. Наиболее критичный для рассматриваемых ИК материалов диапазон размеров включений > n·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 лазерному лучу. Размеры неразрешимых оптическим микроскопом включений находятся по яркости изображений 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^{10} $см^{-3}$). Метод допускает сканирование образцов на глубины ~1см и выше, пригоден для исследования гетерофазных неоднородностей в высокочистых оптических материалах, прозрачных видимом и ближнем ИК-диапазоне 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 оптические потери в значительной степени зависят от температурно-временных условий контакта халькогенидного расплава с кварцевой аппаратурой и от её качества. Установлено, что высокий уровень неселективных потерь в халькогенидных 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: «мягкие» включения вюрцита или политипов ZnS с 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 фазовых включений в таких стёклах, включающая дифференциальные и интегральные измерения рассеяния и деполяризации под углом 90^0 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.

Список литературы

1. Дианов, Е.М. Лазеры и волоконная оптика/ Е.М. Дианов, А.М. Прохоров //УФН – 1986. - Т.148. - №.2. - С. 289-311.
2. Van Uitert, L. G. $ZnCI_2$ glass: A potential ultralow-Ioss optical fiber material/ L. G. Van Uitert, S. H. Wemple // Appl. Phys. Lett.- 1978. –V.33.- P. 57-59.
3. Lucas, J. Fluoride glasses /J. Lucas // J. Mater. Sci.- 1989.-V.24.- №.1.–P.1–13.
4. Lezal, D. Chalcogenide Glasses – Survey and Progress / D. Lezal //Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. -2003. -V. 5. -№. 1.- P. 23 – 34.
5. Seddon, A.B. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications/ A.B. Seddon // J. Non-Cryst. Solids – 1995.-V.184.- P. 44-50.
6. Churbanov, M.F. Optical Fibers from High-Purity Arsenic Chalcogenide Glasses/ M.F. Churbanov, V.G. Plotnichenko// Semiconducting Chalcogenide Glass. III. Application of Chalcogenide Fibers, Glasses Semiconductor and Semimetals. Elsevier Academic Press, 2004. -V. 80.- P. 209–230.
7. Snopatin, G.E. High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics / G.E. Snopatin, V.S. Shiryaev, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov, M.F. Churbanov // Inorganic Materials. – 2009. – V. 45. – № 13. – P. 1439–1460.
8. Churbanov, M.F. Recent advances in preparation of high-purity glasses based on arsenic chalcogenides for fiber optics / M.F. Churbanov, G.E. Snopatin , V.S. Shiryaev, V.G. Plotnichenko , E.M. Dianov. // J. Non-Cryst. Solids. – 2011. – V. 357. – P. 2352-2357.
9. Shiryaev, V. Trends and prospects for development of chalcogenide fibers for mid-infrared transmission/ V. Shiryaev, M. Churbanov// J. Non-Cryst. Solids – 2013.-V. 377. -P. 225–230.
10. Sanghera, J. S. Applications of chalcogenide glass optical fibers at NRL/ J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, L. B. Shaw, L. E. Busse, P. Thielen, V. Nguyen, P. Pureza, S. Bayya, F. Kung.//Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – 2001.-V. 3.-№. 3.-P. 627 – 640.

11. Tao, G. Infrared fibers/ G. Tao, H. Ebendorff-Heidepriem, A. M. Stolyarov, S. Danto, J. V. Badding, Y. Fink, J. Ballato, A. F. Abouraddy// Advances in Optics and Photonics-2015.-V. 7.- P. 379–458.
12. Jha, A. Review on structural, thermal, optical and spectroscopic properties of tellurium oxide based glasses for fiber optic and waveguide applications/ A. Jha, B. D. O. Richards, G. Jose, T. Toney Fernandez, C. J. Hill, J. Lousteau, P. Joshi.// International Materials Reviews -2012.- V. 57.- №.6. - P. 357-382.
13. 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.
14. Shibata, S. Prediction of loss minima in infra-red optical fibers/ S. Shibata, M. Horiguchi, K. Jinguji, S. Mitachi, T. Kanamory, T. Manabe //Electron. Lett. -1981. - V. 17. - P.775-777.
15. Shibata, S. Ge-P-S chalcogenide glass fibers/ S. Shibata, Y. Terunuma, T. Manabe// Jap. J. Appl. Phys.- 1980. -V. 19. - № 10. - L 603-L605.
16. Shibata, S. Sulfide glass fibers for infrared transmission/ S. Shibata, Y. Terunuma, T. Manabe// Mat. Res. Bull.-1981.- V. 16. -P. 703-714.
17. Дианов, Е.М. Оценка минимальных оптических потерь в халькогенидных стеклах/ Е.М. Дианов, М.Ю. Петров, В.Г. Плотниченко, В.К. Сысоев// Квантовая электроника - 1982. - Т. 9. - № 4. - С. 798-800.
18. Lines, M.E. Scattering losses in optic fiber materials. I. A new parametrization/ M. E. Lines// J. Appl. Phys. -1984.-V. 55 - P. 4052 -4057.
19. Lines, M.E. Scattering losses in optical fiber materials. II. Numerical estimates M. E. Lines // J. Appl. Phys. -1984.-V. 55. - P. 4058-4063.
20. Lines, M.E. Theoretical limits of low optic loss in multicomponent halide glass materials / M.E. Lines // J. Non-Crystal. Solids. - 1988. - V. 103. - P. 265-278.
21. Lines, M.E. Ultralow-loss glasses/ M. E. Lines// Ann. Rev. Maler. Sci. -1986.- V.16 . –P. 113-135.
22. Lines, M.E. A possible non-halide route to ultralow loss glasses / M.E. Lines // J. Non-Crystal. Solids. - 1988. - V. 103. - P. 279-288.

23. Lines, M.E. Optical losses from compositional fluctuations in three-component glasses/ M.E. Lines // Journal of Non-Crystalline Solids-1996. –V.195. P. 249-260.
24. Kanamori, T. Transmission loss characteristics of $As_{40}S_{60}$ and $As_{38}Ge_5Se_{57}$ glass unclad fibers/ T. Kanamori, Y. Terunuma, S.Takahashi, T. Miyashita // J. Non-Cryst. Solids. -1985. -V. 69.- P. 231-242.
25. Gannon, J. R. Optical fibre materials for operating wavelengths longer than 2 μm/ J. R. Gannon// J. Non-Cryst. Solids.- 1980. -V.42.- P. 239-246.
26. Gannon, J. R. Materials for mid-infrared waveguides/ J. R. Gannon// Proc. SPIE. -1980.-V. 266.-P. 62-68.
27. Stone F.T., Loss reduction in optical fibers/ F.T. Stone// J. Non-Crys. Solids-1980. -V.42. - P. 247-260.
28. Pinnow, D.A. Fundamental optical attenuation limits in the liquid and glassy state with application to fiber optical waveguide materials/ D.A. Pinnow, T.C. Rich, Jr. F.W. Ostermayer, Jr. M. DiDomenico // Appl. Phys. Lett. -1973.-V.22.- P. 527-529.
29. Olshansky, R. Propagation in glass optical waveguides/ R.Olshansky// Reviews of Modern Physics- 1979.- V.51.-P. 341-367.
30. Дианов, Е.М. Topical Meeting on Optical Fiber Communication.— Washington, 1979, PD-1/ Е.М. Дианов// Квантовая электроника -1979.- Т. 6. - № 11.-С. 2496–2502.
31. Urbach, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids/ F. Urbach// Physical Review -1953.-V.92.- P. 1324-1326.
32. Dow, J.D. Toward a unified theory of Urbach's rule and exponential absorption edges/ J.D. Dow, D. Redfield// Physical Review B -1972.-V.5.- P. 594-610.
33. Уханов, Ю.И. Оптические свойства полупроводников / Ю.И. Уханов.-Москва: Наука, 1977. – 366 с.
34. Wood, D.L. Weak absorption tails in amorphous semiconductors/ D.L. Wood, J. Tauc // Phys. Rev. B. - 1972. - V. 5. - № 8. - P. 3144-3151.

35. Kanamori, T. Chalcogenide glass fibers for mid-infrared transmission/ T. Kanamori, Y. Terunuma, S. Takahashi, T. Miyashita// J. of Lightwave Technology. -1984.- V.2.-№ 5.-P. 607–613.

36. Фабелинский, И.Л. Молекулярное рассеяние света/ И.Л. Фабелинский.- Москва: Наука, 1965. - 512 с.

37. Шифрин, К. С. Введение в оптику океана/ К. С. Шифрин. - Ленинград: Гидрометеоиздат, 1983. – 281 с.

38. Zhang, X. Molecular light scattering by pure seawater/ X. Zhang// Light Scattering Reviews 7, Radiative Transfer and Optical Properties of Atmosphere and Underlying Surface. Berlin: Springer, Praxis, 2013.- P. 225-243.

39. Мотулевич, Г.П. Молекулярное рассеяние света в кристалле/ Г.П. Мотулевич// Труды ФИАН. Москва: Изд-во АН СССР, 1950.- Т.5.-С. 9-62

40. Raman, C. V. The Scattering of Light in Amorphous Solids/ C. V. Raman // J. Opt. Soc. Am. - 1927.- V.15.- P. 185-188.

41. Krishnan, R. S. Fine structure of the Rayleigh line in amorphous substances/ R. S. Krishnan// Nature.-1950.-V.165.-P. 933-934.

42. Krishnan, R. S. Scattering of light in optical glasses/ R. S. Krishnan// Proc. Ind. Acad. Sci.-1936.-V.3.-P.211.

43. Rank D. H. Light Scattering in Optical Glass/ D. H. Rank, A. E. Douglas//J. Opt. Soc. Am.- 1948.-V.38.-P. 966-970.

44. Maurer, R. D. Light Scattering by Glasses/ R. D. Maurer// J. Chem. Phys. -1956.- V. 25. -№.6. -P. 1206-1209.

45. Schroeder, J. Light Scattering of Glass/ J. Schroeder// Treatise on Material Science and Technology 12, Glass 1, New York, N.Y.: Academic Press, 1977.-P.157-222.

46. Ритус, А. И. Исследование мандельштам-бриллюэновского рассеяния в кристаллах и стёклах применительно к задачам квантовой электроники и волоконной оптики/ А. И. Ритус// Труды ФИАН. Москва: Изд-во АН СССР, 1982, -Т. 37.-С.3- 80.

47. Cabannes, J. Relation entre le degré de polarisation et l'intensité de la lumière diffusée par des molécules anisotropes. Nouvelle détermination de la constante d'Avogadro/ J. Cabannes//J. Phys. Radium - 1920. - V.1. - P. 129-142.

48. Emslie C. Review Polymer optical fibers/ C. Emslie//J. Mater. Sci.-1988.-V. 23.-P. 2281-2293.

49. Ritland, H.N. Relation between refractive index and density of a glass at constant temperature/ H.N. Ritland// J. Amer. Ceram. Soc. -1955.-V.38.-P. 86-88.

50. Al-Ani, S.K.J. Correlation of refractive index and density in high refractive index glasses/ S.K.J. Al-Ani, C.A. Hogarth// J. of Materials Science Letters-1987. -V.6.- P. 519-521.

51. Dubois, M. Experimental study of Rayleigh scattering related to concentration fluctuations in binary solutions: evidence of a departure from ideality/ M. Dubois, P. Berge// Phys. Rev. Lett. -1971.- V.26. -P. 121-124.

52. Kamensky, V.A. High power As-S glass fiber instrument for pulse YAG-Er^{3+} -laser radiation/ V.A. Kamensky, M.F. Churbanov, I.V. Scripachev, G.E. Snopatin, A.A. Pushkin// Appl. Optics. -1998. -V. 37. -№.24. -P. 5596-5599.

53. Kao, K.C. Dielectric fiber surface waveguide for optical frequencies/ K.C. Kao, G.A. Hockham// Proc. IEEE.- 1966.- V.133.- P.1151-1154.

54. Shultz, P.S. Optical absorption of the transition elements in vitreous silica/ P.S. Shultz // J. Am. Ceram. Soc. 1974. V.57. No.7. P.309-313.

55. J. Nishii, J. Recent advances and trends in chalcogenide glass fiber technology: a review/J. Nishii, S. Morimoto, I. Inagawa, R. Iizuka, T. Yamashita, T. Yamagishi // J. Non-Cryst. Solids. -1992. - V. 140. - P. 199-208.

56. Busse, L.E. Mid-IR high power transmission through chalcogenide fibers: current results and future challenges/ L.E. Busse, J.A. Moon, J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal // Proc. SPIE.- 1997.- V. 2966.- P. 553-563.

57. Smectala, F. TeX –glass infrared optical fibers delivering medium power from a CO2 laser / F. Smectala, K. Le Foulgoc, L. Le Neindre, C. Blanchetiere, X.H. Zhang, J. Lucas // Optical Materials. -1999. -V.13. - P. 271-276.

58. Sanghera, J.N. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review/ J.N. Sanghera, I.D. Aggarwal // J. Non-Cryst. Solids. -1999. - V. 256&257. -P. 6-16.

59. Heo, J. Remote Fiber Optic Chemical Sensing using Evanescent-Wave Interations in Chalcogenide Glass Fibers / J. Heo, M. Rodrigues, S. Saggese, G.H. Sigel Jr. // Appl. Opt. – 1991. – V. 30. – P. 3944-3951.

60. Sanghera, J.S. Infrared Evanescent Absorption Spectroscopy of Toxic Chemicals using Chalcogenide Glass Fibers / J.S. Sanghera, F.H. Kung, L.E. Busse, P.C. Pureza, I.D. Aggarwal // J. Am. Ceram. Soc. – 1995. - V. 78. – P. 2198-2202.

61. Zhang, X.H. Infrared fibers for medium power delivery in the 10 μm region and remote spectroscopy / X.H. Zhang, K. Le Foulgoc, C. Blanchetiere, H.L. Ma, J. Lucas // Proc. Biomedical Optoelectronic Instrumentation. SPIE. - 1995. - V. 2396. - P. 78-87.

62. Свет, Д.Я. Низкотемпературный пирометр с гибким волоконным световодом / Д.Я. Свет, Б.Н. Клинг, Г.Г. Девятых, А.В. Васильев, Е.М. Дианов, В.Г. Плотниченко, И.В. Скрипачев, М.Ф. Чурбанов // Приборы и системы управления. - 1985. - № 2. - С. 18-19.

63. Девятых, Г.Г. Световодный ИК-дадиометр для медицинской диагностики / Г.Г. Девятых, В.А. Иванцов, В.С. Лебедев, В.В. Лычев, И.Я. Орлов, В.Г. Плотниченко, И.В. Скрипачев, Г.Е. Снопатин, В.М. Соловьев, М.Ф. Чурбанов // Высокочистые вещества. -1991. - № 1. - С. 224.

64. Васильев, А.В. Использование ИК волоконных световодов в пирометрических измерениях / А.В. Васильев, Г.Г. Девятых, Е.М. Дианов, В.Г. Плотниченко, И.В, Скрипачев, В.К. Сысоев, М.Ф. Чурбанов // Журнал прикладной спектроскопии. - 1985. - Т.17. - № 5. - С. 862-864.

65. Churbanov, M. Recent advances in preparation of high-purity chalcogenide glasses in the USSR/ M. Churbanov // J. Non-Cryst. Solids -1992.-V.140. - P. 324–330.

66. Churbanov, M. High-purity chalcogenide glasses as materials for fiber optics/ M. Churbanov// J. Non-Cryst. Solids-1995. -V.184.- P. 25–29.

67. Churbanov, M. Optical fibers based on As–S–Se glass system/ M. Churbanov, V. Shiryaev, I. Scripachev, G. Snopatin, V. Gerasimenko, S. Smetanin, I. Fadin, V. Plotnichenko// J. Non-Cryst. Solids -2001.-V.284.- P.146–152.
68. Churbanov, M. High-purity glasses based on arsenic chalcogenides/ M. Churbanov, I. Scripachev, G. Snopatin, V. Shiryaev, V. Plotnichenko// J. Optoelectron. Adv. Mater. – 2001.-V.3.-P. 341–350.
69. Vlasov, M. Glassy As_2Se_3 with optical absorption of 60 dB/km/ M. Vlasov, G. Devyatykh, E. M. Dianov, V. Plotnichenko, I. Skripachev, V. Sysoev, M. Churbanov// Quantum Electron. -1982.-V. 12.- P. 932–933.
70. Dianov, E. Middle-infrared chalcogenide glass fibers with losses lower than 100 db km^{-1}/ E. Dianov, V. Plotnichenko, G. Devyatykh, M. Churbanov, I. Scripachev// Infrared Phys. -1989. V.29.-P. 303–307.
71. Churbanov, M. High-purity As-S-Se and As-Se-Te glasses and optical fibers/ M. Churbanov, V. Shiryaev, A. Suchkov, A. Pushkin, V. Gerasimenko, R. Shaposhnikov, E. Dianov, V. Plotnichenko, V. Koltashev, Y. N. Pyrkov// Inorg. Mater. -2007.-V.43. P. 441–447.
72. Борисевич, В.Г. Влияние примеси водорода на оптические потери в стеклах систем As-S и As-Se / В.Г. Борисевич, В.Г. Плотниченко, И.В. Скрипачев, М.Ф. Чурбанов // Высокочистые вещества. - 1994. - № 2. - С. 11-21.
73. Борисевич, В.Г. Определение коэффициента экстинкции Se-H групп в стеклообразном селене / В.Г. Борисевич, И.В. Скрипачев, М.Ф. Чурбанов, В.А. Шипунов // Высокочистые вещества. - 1989. - № 2. - С. 91-94.
74. Борисевич, В.Г. Коэффициент экстинкции SH-групп в стеклообразном сульфиде мышьяка / В.Г. Борисевич, В.Г. Плотниченко, И.В. Скрипачев, М.Ф. Чурбанов // Высокочистые вещества. - 1990. - № 4. - С.198-202.
75. Бычкова, Т.И. Примесное поглощение As_2O_3 в стеклообразном Se /Т.И. Бычкова, Г.З. Виноградова, В.В. Войцеховский, В.Г. Плотниченко // Высокочистые вещества. - 1990. - № 4. - С. 203-207.

76. Moynihan, C.T. Intrinsic and Impurity Infrared Absorption in As_2Se_3 Glass / C.T. Moynihan, P.B. Macedo, M.S. Maklad, R.K. Mohr, R.E. Howard // J. Non-Crystal. Solids. - 1975. - V. 17. - P. 369-385.
77. Ležal, D. Synthesis of Chalcogenide Glasses of the Se-Ge and Se-As Systems without Traces of Oxigen / D. Ležal, I. Srb // Collect. Czech. Chem. Commun. - 1973. - V. 36. - P. 2091-2097.
78. Hilton, A.R. Infrared absorption of some high-purity chalcogenide glasses/ A.R. Hilton, D.J. Hayes, M.D. Rechtin // J. Non-Crystal. Solids.- 975.- V.17.- P. 319-338.
79. Ma, D.S. Bulk and Impurity Infrared Absorption in $0.5As_2Se_3$-$0.5GeSe_2$ / D.S. Ma, P.S. Danielson, C.T. Moynihan // J. Non-Crystal. Solids.-1980.-V.37.-№ 4. - P. 181–190.
80. Devyatykh, G.G. Recent developments in As-S glass fibers / G.G. Devyatykh, M.F. Churbanov, I.V. Scripachev, G.E. Snopatin, E.M. Dianov, V.G. Plotnichenko // J. Non-Crystal. Solids. -1999.- V.256-257.- P. 318-322.
81. Kobelke, J. Effect of carbon, hydrocarbon and hydroxide impurities on preseodimium doped arsenic sulfide based glasses / J. Kobelke, J. Kirchhof, K. Schuster, A. Schwuchow // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. –V. 284. – P. 123-127.
82. Девятых, Г.Г. Определение примесных включений субмикронных размеров в селене, мышьяке и стеклах системы As-Se/ Г.Г. Девятых, С.Е. Лазарев, И.В. Скрипачев, Г.Е. Снопатин, Д.А. Тимонин, М.Ф. Чурбанов, В.А. Шипунов // Высокочистые вещества. -1989. -№5. - С. 220-223.
83. Devyatykh, G.G. Heterophase impurity inclusions in chalcogenide glass optical fibers/ G.G. Devyatykh, M.F. Churbanov, I.V. Scripachev, V.A. Shipunov // Proc. SPIE.-1990. -V.1228. -P. 116-126.
84. Девятых, Г.Г. Гетерофазные примесные включения в волоконных световодах из халькогенидных стекол/ Г.Г. Девятых, Е.М. Дианов, В.Г. Плотниченко, И.В. Скрипачев, М.Ф. Чурбанов, В.А. Шипунов// Высокочистые вещества.- 1990. - №4. -С.192-197.

85. Скрипачев, И.В. Углеродная природа гетерофазных включений в стеклообразном As_2S_3/ И.В. Скрипачев, Г.Е. Снопатин, В.Г. Плотниченко, М.Ф. Чурбанов, В.С. Ширяев// Высокочистые вещества. -1993. -№4. -С.186-189.
86. Ширяев, В.С. Гетерофазные примесные включения в особо чистом мышьяке/ В.С. Ширяев, И.В. Скрипачев, Г.Е. Снопатин, А.И. Сучков, М.Ф. Чурбанов, А.А. Пушкин// Высокочистые вещества. -1995.- №3. -С.114-123.
87. Ширяев, В.С. Гетерофазные примесные включения в особо чистом селене/ В.С. Ширяев, И.В. Скрипачев, А.И. Сучков, М.Ф. Чурбанов // Высокочистые вещества.- 1995.- №4. -С.41-45.
88. Девятых, Г.Г. Гетерофазные примесные включения в особо чистых халькогенах и мышьяке / Г.Г. Девятых, М.Ф. Чурбанов, В.С. Ширяев, Г.Е. Снопатин, В.В. Герасименко // Неорганические материалы. -1998. -Т. 34. -№ 9. - С. 1081-1085.
89. Чурбанов, М.Ф. Поведение субмикронных примесных частиц углерода при вакуумной дистилляции селена / М.Ф. Чурбанов, В.С. Ширяев // Высокочистые вещества. - 1996. - № 2. - С. 5-13.
90. Герасименко, В.В. Поведение примесных гетерофазных включений при вакуумной дистилляции теллура / В.В. Герасименко, В.С. Ширяев, М.Ф. Чурбанов // Неорганические материалы. - 2001. - Т. 37. - № 10. - С. 1197-1200.
91. Чурбанов, М.Ф. Влияние скорости испарения на эффективность очистки от субмикронных частиц при вакуумной сублимации мышьяка /М.Ф. Чурбанов, В.С. Ширяев, В.А. Федоров, И.В. Скрипачев, Д.В. Лукин» // Высокочистые вещества. - 1995. - № 6. - С. 38-43.
92. Ширяев, В.С. Исследование адгезии стеклообразного сульфида мышьяка к кварцевому стеклу / В.С. Ширяев, С.В. Мишинов, М.Ф. Чурбанов // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – № 11. – С. 1249–1253.
93. Мишинов, С.В. Адгезионный механизм деградации поверхности кварцевого стекла в процессах синтеза и формования стеклообразных халькогенидов мышьяка / С.В. Мишинов, М.Ф. Чурбанов, А.Н. Горохов, Д.А. Казаков, В.С.

Ширяев, А.И. Сучков, Л.А. Игумнов, Г.Е. Снопатин // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 7. – С. 773–777.

94. Мишинов, С.В. Смачивание, поверхностное натяжение и работа адгезии расплавов стекол As_2S_3 и As_2Se_3 к кварцевому стеклу / С.В. Мишинов, М.Ф. Чурбанов, В.С. Ширяев, Г.Е. Снопатин // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – № 6. – С. 713–720.

95. Mori, A. Tellurite-based fibers and their applications to optical communication networks/ A. Mori//J. Ceram. Soc. Jap. -2008.-V.116.-P. 1040-1051.

96. US Patent. Tellurite glass, optical amplifier and light source/ Ohishi Y., Mori A., Yamada M., Ono H., Kanamori T., Shimada T. N 6266181 B1. 2001.

97. Моисеев, А.Н. Высокочистое стекло $(TeO_2)_{0.75}(WO_3)_{0.25}$ 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, В.Г. Плотниченко, А.Ф. Косолапов // Неорганические материалы. -2011.- Т. 47.- № 6. - С.743-747.

98. Dorofeev, V.V. High-purity TeO_2–WO_3–(La_2O_3,Bi_2O_3) 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 Mater. -2011.-V.33.-P. 1911-1915.

99. Dorofeev, V.V. Production and properties of high purity TeO_2−WO_3−(La_2O_3, Bi_2O_3) and TeO_2−ZnO−Na_2O−Bi_2O_3 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.

100. Moiseev, A.N. Production and properties of high purity TeO_2–ZnO–Na_2O–Bi_2O_3 and TeO_2–WO_3–La_2O_3–MoO_3 glasses/ A.N. Moiseev, V.V. Dorofeev, A.V. Chilyasov, I.A. Kraev, M.F. Churbanov, T.V. Kotereva, V.G. Pimenov, G.E. Snopatin, A.A. Pushkin, V.V. Gerasimenko, A.F. Kosolapov, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov// Optical Materials- 2011. -V.33.-P. 1858–1861.

101. Tamaoka T. Fabrication and blue upconversion characteristics of Tm-doped tellurite fiber for S-band amplifier/ T. Tamaoka, S. Tanabe, S. Ohara, H. Hayashi H., N. Sugimoto// J.Alloys and Comp.-2006.- V.408-412.-P.848 – 851.

102. O'Donnell, M. D. Low loss infrared fluorotellurite optical fibre/ M. D. O'Donnell, D. Furniss, V. Tikhomirov, A. B. Seddon// *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*.- 2006.-V. 47.- №2.-P. 121–126.

103. Massera, J. Processing and characterization of core–clad tellurite glass performs and fibers fabricated by rotational casting/ J. Massera, A. Haldeman, D. Milanese, H. Gebavi, M. Ferraris, P. Foy, W. Hawkins, J. Ballato, R. Stolen, L. Petit, K. Richardson// Optical Materials.-2010.-V. 32.-P. 582–588.

104. Ebendorff-Heidepriem, H. Extruded tellurite glass and fibers with low OH content for midinfrared applications/ H. Ebendorff-Heidepriem, K. Kuan, M. R. Oermann, K. Knight, T.M. Monro// Opt.Mater.Express.-2012.-V.2.-P. 432–442.

105. Wang, J. Source of optical loss in tellurite glass fibers/ J. Wang, S. Prasad, K. Kiang, R.K. Pattnaik, J. Toulouse, H. Jain//Journal of Non-Crystalline Solids-2006.- V. 352.-P. 510–513.

106. Lin, A. Solid-core tellurite glass fiber for infrared and nonlinear applications/ A. Lin, A. Zhang, E.J. Bushong, J. Toulouse//Optics express-2009.- V. 17.- №.19. P.16716-16721.

107. Syam Prasad, N. Preform fabrication and drawing of $KNbO_3$ modified tellurite glass fibers/ N. Syam Prasad, J. Wang, R.K. Pattnaik, H. Jain, J. Toulouse// Journal of Non-Crystalline Solids-2006.-V. 352.- P. 519–523.

108. Zhang, A. Ultra-dry oxygen atmosphere to protect tellurite glass fiber from surface crystallization/ A. Zhang, A. Lin, J. Toulouse// Journal of Non-Crystalline Solids-2010.-V. 356.-P. 525–528.

109. Belwalkar, A. Extruded tellurite glass optical fiber performs/ A. Belwalkar, H. Xiao, W. Z. Misiolek, J. Toulouse// Journal of Materials Processing Technology-2010.- V.210. P. 2016–2022.

110. Savelii, I. Suspended core tellurite glass optical fibers for infrared supercontinuum generation/ I. Savelii, J.C. Jules, G. Gadret, B. Kibler, J. Fatome, M.

El-Amraoui, N. Manikandan, X. Zheng, F. Desevedavy, J.M. Dudley, J. Troles, L. Brilland, G. Renversez, F. Smektala// Optical Materials-2011.- V. 33. P. 1661–1666.

111. Mori, A. Erbium-doped tellurite glass fibre laser and amplifier/ A. Mori, Y. Ohishi, S. Sudo// Electron. Lett. - 1997. - V. 33.- № 10. - P. 863-864.

112. Ohishi, Y. Gain characteristics of tellurite-based erbium-doped fiber amplifiers for 1.5-μm broadband amplification/ Y. Ohishi, A. Mori, M. Yamada, H. Ono, Y. Nishida, K. Oikawa// Opt. Lett. - 1998. - V. 23. - № 4. - P. 274-276.

113. Mori, A. Low noise broadband tellurite-based Er3+-doped fibre amplifiers /A. Mori, K. Kobayashi, M. Yamada, T. Kanamori, K. Oikawa, Y. Nishida,Y. Ohishi // Electron. Lett. – 1998. - V. 34.- № 9. - P. 887-888.

114. Mori, A. Ultra-wide band tellurite-based Raman fiber amplifier / A. Mori, H.Masuda, K. Shikano, K. Oikawa, K. Kato, M. Shimizu // Electron. Lett. –2001. - V. 37.- № 24. - P. 1442-1443.

115. Mori, A. Ultra-wideband tellurite-based fiber Raman amplifier / A. Mori, H. Masuda, K. Shikano, M. Shimizu // J. Lightwave Techn. – 2003. - V. 21.- № 5. - P. 1300-1305.

116. Feng, X. Developing single-mode tellurite glass holey fiber for infrared nonlinear applications/ X. Feng, J.C. Flanagan, K.E. Frampton, P. Petropoulos, N.M. White, J.H.V. Price, W.H. Loh, H.N. Rutt, D.J. Richardson// Adv. Sci. Technol. -2008.-V. 55. P. 108–117.

117. Feng, X. Towards Water-Free Tellurite Glass Fiber for 2–5 μm Nonlinear Applications/ X. Feng, J. Shi, M. Segura, N. M. White, P. Kannan, L. Calvez, X. Zhang, L. Brilland, W. H. Loh//Fibers- 2013.-V.1.-P. 70-81.

118. Моисеев, А.Н. Получение высокочистой шихты для варки стекол системы TeO_2-ZnO/ А.Н. Моисеев, В.В. Дорофеев, А.В. Чилясов, А.М. Кутьин, В.Г. Пименов, В.Г. Плотниченко, В.В. Колташев// Неорганические материалы - 2007. - т.43.- № 6. - С.762-768.

119. Патент РФ. Способ очистки диоксида теллура/ Моисеев А.Н., Чилясов А.В., Дорофеев В.В., Чурбанов М.Ф., Снопатин Г.Е., Краев И.А., Пименов В.Г., Липатова М.М. № 2301197. 2007.

120. Moiseev, A.N. Production of TeO_2-ZnO glasses by chemical vapor deposition from organo-metallic compounds/ A.N. Moiseev, A.V. Chilyasov, V.V. Dorofeev, O.A.Vostrukhin, E.M. Dianov, B.G. Plotnichenko, V.V. Koltashev// Journal of Optoelectronics and Advanced Materials-2005.-V.7.-№ 4. - P.1875-1879.

121. Churbanov, M.F. Production of high-purity TeO_2-ZnO and TeO_2-WO_3 glasses with the reduced content of OH-groups/M.F. Churbanov, A.N. Moiseev, A.V. Chilyasov, V.V. Dorofeev, I.A. Kraev, M.M. Lipatova, T.V. Kotereva, E.M. Dianov, V.G. Plotnichenko, E.B. Kryukova// Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. -2007.-V.9, № 10. P. 3229-3234.

122. Липатова, М.М. Определение примесей в теллуритных стеклах системы TeO2–WO3 для волоконной оптики химико-атомно-эмиссионным методом/ М.М. Липатова, В.Г. Пименов//Неорганические материалы. -2010. -Т. 46. №3. - С. 379–382.

123. Снопатин, Г.Е. Коэффициент экстинкции Ni^{2+} в стекле $(TeO2)_{0.78}(WO3)_{0.22}$ / Г.Е. Снопатин, В.Г. Плотниченко, С.А. Волков, В.В. Дорофеев, Е.М. Дианов, М.Ф. Чурбанов// Неорганические материалы. -2010. -Т. 46. -№ 8. -С. 1020–1023.

124. Zamyatin, O.A. Specific Absorption Coefficient of Cobalt(II) in $(TeO2)_{0.80}(MoO3)_{0.20}$ Glass /O.A. Zamyatin, M.F. Churbanov, V.G. Plotnichenko, A.V. Kharakhordin, A.A. Sibirkin, I.G. Fedotova// Inorganic Materials.- 2015.- V. 51, № 6.- P. 631 – 634.

125. Zamyatin, O.A. Specific Absorption Coefficient of Copper in $(TeO2)_{0.80}(MoO3)_{0.20}$ Glass / O.A. Zamyatin, M.F. Churbanov, E.V. Zamyatina, V.G. Plotnichenko, A.A. Sibirkin, I.G. Fedotova, S.A. Gavrin// Inorganic Materials.- 2015.- V. 51, № 12.- P. 1283 – 1287.

126. Churbanov, M. F. Glasses of TeO_2–WO_3 and TeO_2–WO_3-Ln_2O_3 systems for fiber optics/ M. F. Churbanov, G. E. Snopatin, E. V. Zorin, S. V. Smetanin, E. M. Dianov, V. G. Plotnichenko, V. V. Koltashev, E. B. Kryukova, I. A. Grishin, G. G. Butsin// Journal of Optoelectronics and Advanced Materials-2005.- V. 7, № 4.-P. 1765 – 1772.

127. Зорин, Е.В. Микронеоднородности в теллуритных стеклах/ Е.В. Зорин, М.Ф. Чурбанов, Г.Е. Снопатин, Плотниченко В.Г., Гришин И.А., Петрова Т.А. // Неорганические материалы. -2005. -Т.41. -№.7. -С.881-885.

128. Churbanov, M. F. Glasses of TeO_2 – WO_3 and TeO_2 – WO_3 – La_2O_3 systems for fiber optics/ M. F. Churbanov, G. E. Snopatin, E. V. Zorin, S. V. Smetanin, E. M. Dianov, V. G. Plotnichenko, V. V. Koltashev, E. B. Kryukova, I. A. Grishin, G. G. Butsin// Journal of Optoelectronics and Advanced Materials-2005.- V.7.- № 4.-P. 1765 – 1772.

129. Nagels, P. Plasma enhanced chemical vapor deposition and structural characterization of amorphous chalcogenide films // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32.- № 8. – С. 958–963.

130. Воронин, Н.И. Волоконные световоды ИК-диапазона на основе халькогенидных стекол, полученных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы / Г.Г. Девятых, Е.М. Дианов, В.Г. Плотниченко, А.М. Прохоров, И.В. Скрипачев, Б.Е. Улеватый, М.Ф.Чурбанов, В.А. Шипунов //Доклады АН СССР. – 1985. – Т. 281, № 4. – С. 845–847.

131. Katsuyama, T. Fabrication of high-purity chalcogenide glasses by chemical vapor deposition/T. Katsuyama, S. Satoh, H. Matsumura// J. Appl. Phys. -1986.– V.59. P. 1446–1449.

132. Gonzalez-Leal, J.M. Influence of the deposition technique on the structural and optical properties of amorphous As–S films/J.M. Gonzalez-Leal, M. Stuchlik, M. Vlcek, R. Jimenez-Garay, E. Marquez// Applied Surface Science-2005.-V. 246.-P. 348–355.

133. Gonzalez-Leal, J.M. Structural and optical characterization of amorphous $As_{40}S_{60}$ and $As_{40}Se_{60}$ films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition/J.M.Gonzalez-Leal, R. Prieto-Alcon, M. Vlcek, E. Marquez//Journal of Non-Crystalline Solids -2004.-V. 345&346. P 88–92.

134. Lobanov, A.S. Fabrication of Glasses in the TeO_2–WO_3 System Using Plasma Chemical Oxidation of Tellurium and Tungsten Chlorides/ A.S. Lobanov, G.E. Snopatin, A.M. Kutyin, V.V. Dorofeev, V.S. Polyakov, A.I. Suchkov, M.F.

Churbanov, V.G. Plotnichenko, V.V. Koltashev, E.M. Dianov//Glass Physics and Chemistry- 2012.- V. 38, No.3.-P. 274–279.

135. Виноградова, Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы/ Г.З. Виноградова.- Москва: Наука, 1984. -176 с.

136. Минаев, В.С. Стеклообразные полупроводниковые сплавы/ В.С. Минаев- Москва: Металлургия,1991. - 407 с.

137. Борисова, З.У. Халькогенидные полупроводниковые стёкла/ З.У. Борисова. - Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та,1972.- 247 с.

138. Stanworth, J.E. Tellurite glasses/ J.E. Stanworth// Nature.-1952. -V. 169. -P. 581-582.

139. Yakhkind, A.K. Tellurite glasses/ A.K. Yakhkind// J. Am. Ceram. Soc. – 1966. - V. 49.-№12.-P. 670-675.

140. Imaoka, M. Studies of glass-formation range of tellurite systems / M. Imaoka, T. Yamazaki //J. Ceram. Assoc. Japan. – 1968. - V. 76.- № 5.-P.160-172.

141. Kozhukarov, K. Glass-formation range in binary tellurite systems containing transition metal oxides / K. Kozhukarov, M. Marinov, G. Grigorova // J. Non-Cryst. Solids. - 1978. - V. 28.- № 3. - P. 429 – 430.

142. Blanchandin, S. New investigations within the TeO_2-WO_3 system: phase equilibrium diagram and glass crystallization / S. Blanchandin, P. Marchet, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, A. Chagraoui // J. Mater. Science. – 1999. -V. 34.- № 17. - P. 4285-4292.

143. El-Mallawany, R. Tellurite Glasses Handbook/ R. El-Mallawany. -CRC Press, London, 2002. -P. 525.

144. Kozmidis-Petrovic, A. Forty years of the Hruby´ glass-forming coefficient via DTA when comparing other criteria in relation to the glass stability and vitrification ability/ A. Kozmidis-Petrovic, J. Sestak// J. Therm. Anal. Calorim.- 2012.- V. 110.- P. 997–1004.

145. Hruby, A. Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA/ A. Hruby// Czech. J. Phys. -1972. -V.B22. №11. -P. 1187-1193.

146. Saad, M. Glass-forming ability criterion / M. Saad, M. Poulain // Mater. Sci. Forum. -1987. -V.19-20. -P.11-17.

147. Чурбанов, М.Ф. Кристаллизация халькогенидных стёкол/ М.Ф. Чурбанов, В.С. Ширяев// Высокочистые вещества. -1994.- № 4.- С. 21-32.

148. Baro, M. D. DSC study of some Ge-Sb-S glasses/ M. D. Baro, N. Clavaguera, S. Surinach// J. of Materials Science –1991.-V.26.-P. 3680-3684.

149. Wang, X.F. Thermal and optical properties of GeS_2-based chalcogenide glasses/ X.F. Wang, X.J. Zhao, Z.W. Wang , H.T. Guo, S.X. Gu, J.G. Yu, C.L. Liu, Q.H. Gong,// Materials Science and Engineering -2004.-V.B 110.-P.38–41.

150. Ziani, N. Crystallization kinetics of $Ge_{20}Te_{80}$ chalcogenide glasses doped with Sb/ N. Ziani, M. Belhadji, L. Heireche, Z. Bouchaour, M. Belbachir// Physica-2005.-V. B 358.-P. 132–137.

151. Morales-Sánchez, E. Crystallization kinetics of Ge–Sb–Te alloys with metastable phase formation/ E. Morales-Sánchez, B. Laine, E. Prokhorov, G. Trapaga, J. González-Hernández// Materials Science and Engineering A -2004. -V.375–377.- P. 763–766.

152. Shanelova, J. Kinetics of crystal growth of germanium disulfide in $Ge_{0.38}S_{0.62}$ chalcogenide glass/ J. Shanelova, J. Malek, M. D. Alcala, J. M. Criado //Journal of Non-Crystalline Solids-2005.-V. 351.-P. 557–567.

153. Pustkova, P. The particle size influence on crystallization kinetics of $(GeS_2)_{0.1}(Sb_2S_3)_{0.9}$ glass/ P. Pustkova, Z. Zmrhalova, J. Malek// Thermochimica Acta -2007.-V.466. P. 13–21.

154. Othman, A.A. Non-isothermal crystallization kinetics study on new amorphous $Ga_{20}Sb_5S_{75}$ and $Ga_{20}Sb_{40}S_{40}$ chalcogenide glasses/ A.A. Othman, H.H. Amer, M.A. Osman, A.Dahshan// Journal of Non-Crystalline Solids -2005. V.351 - P. 130–135.

155. Çelikbilek , M. Crystallization kinetics of the tungsten–tellurite glasses/ M. Çelikbilek , A.E. Ersundu, N. Solak, S. Aydin// Journal of Non-Crystalline Solids-2011.- V.357. P. 88–95.

156. Öveçoğlu, M.L. Microstructural characterization and crystallization behaviour of $(1-x)TeO_2–xWO_3$ (x = 0.15, 0.25, 0.3 mol) glasses/ M.L. Öveçoğlu, G. Özen, S. Cenk// Journal of the European Ceramic Society -2006. -V.26.-P. 1149–1158.

157. Upender, G. Glass transition temperature-structural studies of tungstate tellurite glasses/ G. Upender, S. Bharadwaj, A.M. Awasthi, V. C. Mouli// Materials Chemistry and Physics -2009.-V.118.-P. 298–302.

158. Sekiya, T. Structural study of $WO_3–TeO_2$ glasses/ T. Sekiya, N. Mochida, S. Ogawa// J. Non-Cryst. Solids- 1994.-V. 176.-P. 105–115.

159. Ersundu, A.E. Stability of the δ-TeO_2 phase in the binary and ternary TeO_2 glasses/ A.E. Ersundu, G. Karaduman, M. Çelikbilek, N. Solak, S. Aydin// J. Eur. Ceram. Soc. -2010.-V.30.-P. 3087-3092.

160. Zhao, S. Spectral properties and stability of Er^{3+}-doped $TeO_2–WO_3$ glass/ S. Zhao, B. Chen, L. Wen, L. Hu// Journal of Materials Chemistry and Physics -2005.-V.99.-P. 210-213.

161. Nukui, A. In situ high-temperature X-ray observation of structural changes of tellurite glasses with p-block oxides; ZnO-TeO_2 glasses/ A. Nukui, T. Taniguchi, M. Miyata// J. NonCryst. Solids -2001. V.293–295. P. 255–260.

162. Öveçoğlu, M. L. Crystallization Behaviour of Some TeO_2 - ZnO Glasses/ M. L. Öveçoğlu, M. R. Özalp, G. Özen, F. Altın, V. Kalem// Key Engineering Materials -2004.-V. 264-268.-P. 1891-1894.

163. Burger, H. Glass formation, properties and structure of glasses in the TeO_2-ZnO system/ H. Burger, K. Kneipp, H. Hobert, W. Vogel, V. Kozhukharov, S. Neov// Journal of Non-Crustalline Solids –1992.-V.151.-P. 134-142.

164. Churbanov, M.F. Production and properties of high purity glasses of $TeO_2–WO_3$, TeO_2–ZnO systems / M.F. Churbanov, A.N. Moiseev, G.E. Snopatin, V.V. Dorofeev, V.G. Pimenov, A.V. Chilyasov, A.S. Lobanov, T.V. Kotereva, V.G. Plotnichenko, V.V. Koltashev, Yu.N. Pyrkov // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B -2008.-V. 49.-№ 6.- P. 297-300.

165. Андреев, Н.С. Явление ликвации в стеклах. / Под ред. М. Шульца/ Н.С. Андреев, О.В. Мазурин, Е.А. Порай-Кошиц, Г.П. Роскова, В.Я. Филлипович.- Ленинград: Наука, 1974.- 220 с.

166. Фельц, А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела/ А. Фельц.- Москва: Мир, 1986. -558 С.

167. Галахов, Ф.Я. Роль теории фазовых равновесий в изучении ликвационных явлений в стеклах/ Ф.Я. Галахов// Проблемы химии силикатов. -Ленинград: Наука, 1974. - С. 190-196.

168. Vogel, W. Phase Separation in Glass/ W. Vogel //Journal of Non-Crystalline Solids- 1977.- V. 25. - № 1.-P. 172-214.

169. Kreidl, N. Phase separation in glasses/ N. Kreidl// Journal of Non-Crystalline Solids -1991.-V.129.-P. 1-111.

170. Pinckney, L. R. Microstructural Evolution in Some Silicate Glass–Ceramics: A Review/ L. R. Pinckney, G. H. Beall// J. Am. Ceram. Soc.-2008.-V. 91.-№ 3.-P. 773–779.

171. Greaves, G. N. Density fluctuations, phase separation and microsegregation in silicate glasses/ G. N. Greaves, Y. Vaills, S. Sen, R. Winter// Journal of Optoelectronics and Advanced Materials -2000.-V. 2, № 4.-P. 299 – 316.

172. Jijian, C. Phase separation and crystallization of chalcogenide glass-forming systems/ C. Jijian// Journal of Non-Crystalline Solids -1993.-V.161.-P. 304-308.

173. Stehlik, S. Phase Separation in Chalcogenide Glasses: The System AgAsSSe/ S. Stehlik, J. Kolar, M. Frumar, T. Wagner // International Journal of Applied Glass Science -2011. –V.2.-№ 4.-P. 301–307.

174. Belhadji, M. Phase Separation and Devitrification Study of GeTeSb Chalcogenide Glasses/ M. Belhadji, N. Ziani, M. Mostefa.// Chinese Journal of Physics-2005.- V. 43.- № 1. P.95.

175. Xia, F. Nanophase separation and effects on propertie of Ge-As-Se chalcogenide glasses/ F. Xia, S. Baccaro, W. Wang, L. Pilloni, X. Zhang, H. Zeng, G. Chen // Journal of Non-Crystalline Solids -2008.-V.354.-P. 1137–1141.

176. Zhuobin, L. Phase Separation in Nonstoichiometry Ge–Sb–S Chalcogenide Glasses/ L. Zhuobin, L. Changgui, Q. Guoshun, N. Qiuhua, X. Tiefeng, D. Shixun//J. Am. Ceram. Soc.-2014.-V. 97.-№3.-P.793–797.

177. Shpotyuk, O. Intrinsic phase separation in low-temperature quenched arsenic trisulfide glass/O. Shpotyuk, A. Kovalskiy, J. Trimble, M. Vlček, Ya. Shpotyuk, S. Kozyukhin//Journal of Non-Crystalline Solids. -2015.-V. 430.-№ 15.- P. 16–20.

178. Чурбанов, М.Ф. Микроликвация стекол системы As-S-Se при изготовлении волоконных световодов методом двойного тигля / М.Ф. Чурбанов, В.С. Ширяев, А.А. Пушкин, В.В. Герасименко, А.И. Сучков, В.С. Поляков, В.В. Колташев, В.Г. Плотниченко// Неорганические материалы. - 2006. -Т.43. -№ 4.- С.501-505.

179. Dimitriev, Y. Phase separation in tellurit glass-forming systems containing B_2O_3, GeO, Fe_2O_3, MnO, CoO, NiO and CdO/ Y. Dimitriev, E. Kashchieva, M. Koleva// J. of Materials Science. -1981. -V.16. -P. 3045-3051.

180. Kashchieva, E. Liquid phase separation in the systems TeO_2-B_2O_3-M_2O_3 (M_2O_3 = Al_2O_3, Ga_2O_3, Sc_2O_3, La_2O_3, Bi_2O_3)/ E. Kashchieva, M. Pankova, Y. Dimitriev// Ceramics -Silikáty -2001.-V.45.-№ 3.-P. 111-114.

181. Kashchieva, E. Unusual Immiscibility Structures in Tellurite Glasses/ E. Kashchieva, Y. Dimitriev //J. Am. Ceram. Soc. -1997.-V. 80.-№ 6.-P. 1588–90.

182. Ersundu, A. A Review of Scanning Electron Microscopy Investigations in Tellurite Glass Systems/ A. Ersundu, M. Çelikbilek, S. Aydı // Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology. -A. Méndez-Vilas Ed.,2012.-P.1105-1114.

183. El-Mallawany, R. Ultrasonic Detection of Microphase Separation in Tellurite Glasses/ R. El-Mallawanu// Phys.Stat.Sol.(a)-1992.-V.133.-P.245-251.

184. El-Mallawany, R. Tellurite glasses Part 2. Anelastic, phase separation, Debye temperature and thermal properties/ R. El-Mallawany// Materials Chemistry and Physics -1999.-V.60.-P. 103-131.

185. Колядин, А.И. Аномальное рассеяние света в стекле/ А.И. Колядин // Опт. и спектр. -1956. -Т. 1. -№ 7.- С. 907–916.

186. Andreev, N. S. Scattering of visible light by glasses undergoing phase separation and homogenization/ N. S. Andreev// J. Non-Cryst. Solids -1978.- V.30.-P. 99-126.

187. Shepilov, M. P. Features of the anomalous scattering of light in two-phase sodium borosilicate glass/ M. P. Shepilov, O. S. Dymshits, A. A. Zhilin// J. Opt. Technol. -2013.-V.80.-№ 11.-P. 706-713.

188. Шепилов, М. П. Особенности аномального рассеяния света в двухфазном натриево-боросиликатном стекле/ М. П. Шепилов, О. С. Дымшиц, А. А. Жилин, А. Е. Калмыков, Г. А. Сычева//Оптический журнал-2013.-Т. 80.-№ 11.-С. 83-93.

189. Tsujikawa, K. Rayleigh scattering reduction method for silicabased optical fiber/ K. Tsujikawa, K. Tajima, M. Ohashi // Journal of Lightwave Technology-2000.-V.18.-P.1528-1532.

190. Sudo, S. Efficient non-linear optical fibres and their application/S.Sudo, H. Itoh//Optical and Quantum Electronics-1990.-V.22.-P.187-212.

191. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей/ Я.И. Френкель.-Ленинград: Наука , 1975. - 592 с.

192. Зельдович, Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация / Я.Б. Зельдович // ЖЭТФ. - 1942.- Т. 12. -№11-12. - С. 525-538.

193. Тамман, Г. Стеклообразное состояние/ Г. Тамман - М.-Л.: ОНТИ, 1935. -136 с.

194. Turnbull, D. Rate of nucleation in condensed systems / D. Turnbull, J.C. Fisher //J. Chem. Phys. – 1949. – V. 17. – N. 1. – P. 71-73.

195. Kauzmann, W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures/W. Kauzmann// Chem. Rev.-1948.-V.43.-№ 2.-P. 219–256.

196. Sakka, S. Relation between apparent glass transition temperature and liquids temperature for inorganic glasses/ S. Sakka, J. D. Mackenzie//J. Non Cryst. Solids -1971.-V.6.-P. 145–162.

197. Turnbull, D. Under what conditions can a glass be formed? / V. Turnbull// Contemp. Phys. - 1969.-V.10.-P. 473–488.

198. Zanotto, E. D. Isothermal and adiabatic nucleation in glass/ E. D. Zanotto// J. Non-Cryst Solids. -1987-V.89.-P.361-370.

199. Zanotto E.D. Experimental test of the classical nucleation theory for glasses/ E. D. Zanotto// J Non-Cryst Solids. 1985.-V.74.-P.373–394.

200. Zanotto, E. D. Glass Crystallization Research — A 36-Year Retrospective. Part I, Fundamental Studies/ E. D. Zanotto//International Journal of Applied Glass Science-2013.-V.4.-№ 2.-P. 105–116.

201. Немилов, С.В. Оптическое материаловедение: Физическая химия стекла: учебное пособие/ С.В. Немилов.-СПб: СПбГУ ИТМО, 2009.- 113 с.

202. Немилов, С.В. Оптическое материаловедение: Оптические стекла: учебное пособие/ С.В. Немилов.- СПб: СПбГУ ИТМО, 2011. - 175 с.

203. Henderson, W. Viscosity and crystallization kinetics of As_2Se_3 / W. Henderson, D.G. Ast // J. Non-Cryst. Solids. -1984.-V. 64.- P. 43 - 70.

204. El-Mallawany, R. Devitrification and vitrification of tellurite glasses/ R. El-Mallawany// J. of Materials Science: Materials in Electronics. -1995.-V. 6.-P. 1-3.

205. Belwalkar, A. Viscosity study of the optical tellurite glass: $75TeO_2$–$20ZnO$–$5Na_2O$/ A. Belwalkar, W. Z. Misiolek, J. Toulouse// J. Non-Cryst. Solids. -2010.-V.356.-P. 1354–1358.

206. Karapetyan, G.O. Physical consequences of inhomogeneous glass structure from scattered light spectroscopy data/ G.O. Karapetyan, L.V. Maksimov , O.V. Yanush// J. Non-Cryst. Solids.-1990. –V.126.-P. 93-102.

207. Maksimov, L. Inhomogeneous structure of inorganic glasses studied by Rayleigh, Mandel'shtam-Brillouin, Raman scattering spectroscopy, and acoustic methods/ L. Maksimov, A. Anan'ev, V. Bogdanov, T. Markova, V. Rusan, O. Yanush// IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering -2011.-V.25.-012010.

208. Maksimov, L.V. Optical losses of multi component glasses for fibers and methods of their reduction/ L.V. Maksimov, A.V. Anan'ev, V.N. Bogdanov, T.S. Markova, S.N. Smerdin, O.V. Yanush// Proc. SPIE – 2005.- V. 5951.- 59510E-1.

209. Anan'ev, A. Fluctuation inhomogeneities of glasses and melts studied by light scattering spectroscopy and high temperature acoustic methods/ A. Anan'ev, V.

Bogdanov, L. Maksimov, O. Yanush// Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B- 2012.-V. 53.-№ 3. P. 107–114.

210. Maksimov, L.V. Nanostructure of glasses: experimental evidence/ L.V. Maksimov, A.V. Anan'ev, V. N. Bogdanov, A. A. Lipovskii, D. K. Tagantsev, O. V. Yanush// Proc. SPIE -2008. -V. 7142 -71420A-1.

211. Гусарова, Т.С. Наименьшие элементы структуры стёкол, определяющие их свойства, по данным колебательной спектроскопии/ Гусарова Т.С., Апакова И.Э., Полякова И.Г., Сычёва Г.А., Януш О.В.//Физика и химия стекла. -2015. -Т. 41. -№ 1.-С.63-70.

212. Войтова, В.М. Исследование стеклообразующих систем $PbO-GeO_2$ и $PbO-B_2O_3$ методом спектроскопии КР/ В.М. Войтова, О.В. Куликова, С.В. Лотарев, В.Н. Сигаев, В.В. Колташев, В.Г. Плотниченко. Успехи в химии и химической технологии. -2007.-Т.21.- №7 (75). -С. 46-49.

213. Евич, Р. М. Релеевское и Мандельштам-бриллюэновское рассеяние света в халькогенидных стёклах системы Ge-As-Se/ Р. М. Евич, С. И. Перечинский, З. П. Гадьмаши, И. И. Шпак, Ю. М. Высочанский, В. Ю. Сливка// Оптика и спектроскопия- 2004.-Т.97.- № 1.-С. 83-87.

214. Shpak, I. I. Rayleigh–Brillouin Light Scattering in Chalcogenide Glasses of the Ge–Sb–S System/ I. I. Shpak, R. M. Yevych, S. I. Perechinski, É. M. Hryha, Z. P. Gad'mashi, D. I. Bletskan, Yu. M. Vysochanski Ï, V. Yu. Slivka// Optics and Spectroscopy-2005.- V. 98.- № 3.-P. 411–414.

215. Ray, C. S. Progress and Perspective of Processing Glass Forming Melts in Low Gravity/ C. S. Ray, D. E. Day // J. of Thermophysics and Transfer.-2003.-V.17.-№2.-P.174-181.

216. US Patent. Optical Fibers Produced in Microgravity Environments and Method of Production/ Glover R.L., Seng W.F. N 9340445 B2. 2016.

217. Гаврищук, Е.М. Оптические элементы из сульфида цинка и селенида цинка для инфракрасной техники/ Е.М. Гаврищук, Э.В. Яшина// Оптический журнал. -2004. -Т.71. -№ 12.- С.24-31.

218. Яшина, Э.В. Получение и свойства поликристаллического ZnS для ИК-оптики/ Э.В. Яшина // Неорганические материалы.- 2003. -Т. 39. -№ 7. -С. 786-793.

219. US Patent. Low Scatter, High Quality Water Clear Zinc Sulfide/ Goela J.S., Salihbegovic Z. N 6083561. 2000.

220. Гаврищук, Е.М. Поликристаллический селенид цинка для инфракрасной оптики/ Е.М. Гаврищук //Неорганические материалы. -2003. -Т.39. -№ 9.-С.1-19.

221. Девятых, Г.Г. Рассеяние света на микронеоднородностях в поликристалличестком селениде цинка, получаемом химическим осаждением из газовой фазы/ Г.Г. Девятых, В.И. Бредихин, И.А. Коршунов, С.П. Кузнецов, В.С. Окунев// Высокочистые вещества -1992.-№1.-С. 7-11.

222. Девятых, Г.Г. Исследование свойств высокочистого поликристаллического селенида цинка, подвергнутого газостатической обработке/ Г.Г. Девятых, И.А. Коршунов, Г.Л. Мурский, В.Ф. Пономарев, П.Г. Сенников, М.А. Шакаров// Высокочистые вещества.-1993.-№3.-С.34-39.

223. Борен, К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами/ К. Борен, Д. Хафмен. - Москва: Мир, 1986. - 660 с.

224. Хюлст, Г. Рассеяние света малыми частицами/ Г. ван де Хюлст - Москва: Издательство иностранной литературы, 1961. -536 с.

225. Waterman, P.C. Symmetry, Unitarity, and Geometry in Electromagnetic Scattering / P.C. Waterman // Phys. Rev. D. 3- 1970.- P. 825—839.

226. Barber, P.W. Scattering of electromagnetic waves by arbitrarily shaped dielectric bodies/ P.W. Barber, C. Yeh // Applied Optics. - 1975. - V. 14. - P. 2864 - 2872.

227. Wiscombe, W. J. Improved Mie Scattering Algorithm/ W. J. Wiscombe //Appl.Opt. -1980. -V. 19. -P. 1505-1509.

228. Draine, B.T. Discrete-dipole approximation for scattering calculations/ B.T. Draine, P.J. Flatau// Journal of Optical Society of America A. - 1994. - V. 11. - P. 1491 - 1499.

229. Mishchenko, M.I. T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles: A review/ M.I. Mishchenko, L.D. Travis, D.W. Mackowski// Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. - 1996. - V. 55. - P. 535 - 575.

230. Лопатин, В.Н. Методы светорассеяния в анализе дисперсных биологических сред/ В.Н. Лопатин, А.В. Приезжаев, А.Д. Апонасенко - Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2004. - 384 с.

231. Spark, M. Theory of Infrared Absorption and Material Failure in Crystals Containing Inclusions/ M. Spark, C.J. Duthler // J.Appl.Phys. -1973. -V.44. -№ 7. - P.3038-3045.

232. Sanghera, J. S. Effect of scattering centers on the optical loss of As_2S_3 glass fibers in the infrared/ J. S. Sanghera, L. E. Busse, I. D. Aggarwal// J. Appl. Phys. - 1994. -V. 75. -N. 10.- P. 4885-4891.

233. Chen, I.W. Characterization of Pore Size Distribution by Infrared Scattering in Highly Dense ZnS/ I.W. Chen, B. Dunn//J. of the Am. Ceram. Soc. -1993. -V. 76. - № 8. -P.2086-2092.

234. Apetz, R. Transparent Alumina: A Light Scattering Model/ R. Apetz, M.P. Bruggen// J. of the Am. Ceram. Soc. -2003. -V.86. -№ 3. -P.480-486.

235. Степанов, А.Л. Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации/ А.Л. Степанов //ЖТФ. -2004. -Т.74. -№ 2. -С. 1-12.

236. CRC Handbook of Chemistry and Physics/ Edited by D.R. Lide- The 84th Edition-CRC Press, 2003-2004.-2616 p.

237. Ghosh, G. Sellimeier coefficients and chromatic dispersions for some tellurite glasses/ G. Ghosh// J.Am.Ceram.Soc. -1995. -V.78. -№ 10.- P.2828-2830.

238. Uchida, N. Optical properties of single-crystal paratellurite (TeO_2)/ N. Uchida//Phys. Rev. B 4-1971.-P. 3736-3745.

239. Rodney, W. S. Refractive index of arsenic trisulfide/ W. S. Rodney, I. H. Malitson, T. A. King.// J. Opt. Soc. Am. -1958.-V.48.-P. 633-635.

240. Hagemann, H.-J. Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al_2O_3/ H.-J. Hagemann, W. Gudat, C. Kunz //J. Opt. Soc. Am. -1975.-V.65.-P. 742-744.

241. Мотулевич, Г.П. Оптические свойства поливалентных непереходных металлов/ Г.П. Мотулевич //УФН. -1969. -Т.97. -№. 3.- С. 211-218.

242. Handbook of Optical Materials/ Edited by M. J. Weber-CRC Press LLC, 2003. - 499 p.

243. Handbook of Optical Constants of Solids. V.1/ Edited by E.D. Palik- New York: Academic Press, 1980. - 785 p.

244. Brafman, O. Optical Band Gap and Birefringence of ZnS Polytypes/ O. Brafman, I.T. Steinberger// Physical Review.- 1966.-V.143.-№2.-P.501-505.

245. Bieniewski, T. M. Refractive Indexes of Single Hexagonal ZnS and CdS Crystals /T. M. Bieniewski, S. J. Czyza// J . Opt . Soc . Am . -1963.-V.53.- P. 496 – 497.

246. Mirov, S. Progress in Cr^{2+} and Fe^{2+} Doped Mid-IR Laser Materials /S. Mirov, V. Fedorov, I. Moskalev, D. Martyshkin, C. Kim // Laser & Photon. Rev. -2010.-V.4.-№1.-P. 21–41.

247. Burger, A. Preparation conditions of chromium doped ZnSe and their infrared luminescence properties/ A. Burger, K. Chattopadhyay, J.-O. Ndap, X. Ma, S.H. Morgan, C.I. Rablau, C.-H. Su, S. Feth, R. H. Page, K. I. Schaffers, S. A. Payne //Journal of Crystal Growth -2001-V.225. - P. 249–256.

248. Siedentopf, H. Uber Sichtbarmachung und Gro¨ssenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingla/ H. Siedentopf, R. Zsigmondy// Annalen der Physik . -1903. -V.10. -P. 1–39.

249. Dodt, H.U. Ultramicroscopy: three-dimensional visualization of neuronal networks in the whole mouse brain/ H.U. Dodt, U. Leischner, A. Schierloh, N. Jahrling, C.P. Mauch// Nat Methods. -2007. -V.4. -P. 331–336.

250. Voie, A.H. Orthogonal-plane fluorescence optical sectioning: three-dimensional imaging of macroscopic biological specimens/ A.H. Voie, D.H. Burns, F.A. Spelman// J. Microscopy -1993. -V.170. -P. 229–236.

251. Huisken, J. Optical sectioning deep inside live embryos by selective plane illumination microscopy (SPIM)/ J. Huisken, J. Swoger, F. Del Bene, J. Wittbrodt, E.H. Stelzer// Science. -2004. -V. 305. -P. 1007–1009.

252. Fuchs, E. Thin laser light sheet microscope for microbial oceanography/ E. Fuchs, J. Jaffe, R. Long, F. Azam// Optics Express. -2002. -V.10. -P. 145–154.

253. Дерягин, Б.В. Поточная ультрамикроскопия/ Б.В. Дерягин, Г.Я. Власенко// Природа. -1953. -№ 11. -С.29-35.

254. Derjaguin, B.V. Flow-ultramicroscopic method of determining to number concentration and particle size analysis of aerosols and hydrosols/ B.V. Derjaguin, G.Ia. Vlasenko, A.I. Storoshilova, N.M. Kudrjavtseva //J. Colloid Sci. -1962. -V.17. -№ 7. -P. 605-627.

255. Леонов, Р.К. Методы исследования роли поглощающих микровключений в разрушении прозрачных диэлектриков лазерным излучением/ Р.К. Леонов, С.И. Захаров, И.А. Дмитриева, Г.М. Гандельман //Квантовая электроника. -1978. -Т.5. -№6. -С. 1279-1289.

256. Сорокин, Ю.М. Оптические потери в световодах. Монография/ Ю.М. Сорокин, В.С. Ширяев.- Н.Новгород: Изд-во ННГУ, 2000. - 324 с.

257. Девятых, Г.Г. Исследование оптических неоднородностей во фторцирконатных стёклах методом лазерной ультрамикроскопии/ Г.Г. Девятых, В.А. Крылов, О.П. Лазукина, М.Ф.Чурбанов, В.С. Ширяев// Высокочистые вещества. -1988.- №1. -С.216-220.

258. Лазукина, О.П. Автоматизированная система регистрации оптических неоднородностей в высокочистых стеклах/ О.П. Лазукина, В.С. Ширяев, В.В. Андрианов, В.И. Борисенков// Высокочистые вещества. -1994. -№2.- С.129-137.

259. Лазукина, О.П. Взвешенные частицы в высокочистых летучих веществах: дис. ... доктора химических наук:02.00.04/ Лазукина Ольга Петровна. –Нижний Новгород, 2002.- 274 с.

260. Суда, Н. Прибор для анализа распределений размеров субмикронных частиц по рассеянию света/ Н. Суда // Приборы для научных исследований. -1988. -Т.51. -№8. -С.32-42.

261. Клименко, А.П. Методы и приборы для измерения концентрации пыли/ А.П. Клименко.- М.: Химия, 1978. - 208 с.

262. Анкилов, А.Н. Датчик фотоэлектрического анализатора аэрозольных частиц с оптическим способом формирования счетного объема/ А.Н. Анкилов, А.И. Бородулин, К.П. Куценогий, Ю.А. Гришин, А.Г. Семенов // Коллоидный журнал. -1978. -Т.40. -№3. -С.426-434.

263. Кузьмин, С.В. /Особенности определения спектров размеров и концентраций частиц ультрамикроскопическим методом с лазерным освещением/ С.В. Кузьмин//Коллоидный журнал. -1984. -Т.46. -№2.- С.355-358.

264. Gasper, J. Reflection and refraction of an arbitrary electromagnetic wave at a plane interface/ J. Gasper, G. C. Sherman, J. J. Stamnes// J. Opt. Soc. Am.- 1976. -V.66. -P. 955–961.

265. Ling, H. Focusing of electromagnetic waves through a dielectric interface/ H. Ling, S.-W. Lee// J. Opt. Soc. Am. A .-1984. -V.1. -№ 9. -P. 965–973.

266. To¨ro¨k, P. Electromagnetic diffraction of light focused through a planar interface between materials of mismatched refractive indices: an integral representation/ P. To¨ro¨k, P. Varga, Z. Laczik, G. R. Booker// J. Opt. Soc. Am. A.- 1995.- V. 12. -№ 2.- P. 325–332.

267. Wiersm,a S.H. Defocusing of a converging electromagnetic wave by a plane dielectric interface/ S.H. Wiersma, T.D. Visser// J. Opt. Soc.Am. A. -1996.- V. 13.- P. 320–325.

268. Wiersma, S. H. Comparison of different theories for focusing through a plane interface/ S. H. Wiersma, P. To¨ro¨k, T. D. Visser, P. Varga//J. Opt. Soc. Am. A. - 1997. -V. 14. -№ 7. -P.1482-1490.

269. Sheppard, C. J. R. Effects of specimen refractive index on confocal imaging/ C. J. R. Sheppard, P. To¨ro¨k// J. Microscopy -1997.-V. 185.-№ 3.- P. 366–374.

270. Booth, M.J. Refractive-index-mismatch induced aberrations in single-photon and two-photon microscopy and the use of aberration correction/ M.J. Booth, T. Wilson//J. of Biomed. Opt. -2001. -V. 6.- № 3. -P. 312-317.

271. Wolf, E. Electromagnetic diffraction in optical systems. I. An integral representation of the image field / E. Wolf// Proc. R. Soc. London. Ser. A. -1959. -V. 253.- P. 349–357.

272. Richards, B. Electromagnetic diffraction in optical systems. II. Structure of the image field in an aplanatic system/ B. Richards, E. Wolf// Proc. R. Soc. London. Ser. A. -1959.-V. 253. - P. 358–379.

273. Борн, М. Основы оптики/ М. Борн, Э. Вольф.- М.: Наука, 1970.- 856 с.

274. Adrian, R. J. Pulsed laser technique application to liquid and gaseous flows and the scattering power of seed materials/ R. J. Adrian, Y. Chung-Sheng// Applied Optics. -1985. -V. 24. -№ 1. -P. 44-52.

275. Adrian, R. J. Particle-Imaging Techniques for Experimental Fluid Mechanics/ R. J. Adrian //Annual Review of Fluid Mechanics. -1991. -V. 23. -P. 261–304.

276. Meinhart, C. D. PIV Measurements of a Microchannel Flow/ C. D. Meinhart, S. T. Wereley, J. G. Santiago// Experiments in Fluids. -1999. -V. 27. -P. 414–419.

277. Santiago, J. G. A Particle Image Velocimetry System for Microfluids/ J. G. Santiago, S.T. Wereley, C.D. Meinhart, D.J. Beebe, R.J. Adrian//Experiments in Fluids. -1998. -V. 25. -P. 316–319.

278. Jones, M.R. Inversion of Light-Scattering Measurements for Particle Size and Optical Constants: experimental study/ M.R. Jones, K.H. Leong, M.Q. Brewster, B.P. Curry// Applied Optics. - 1994. - V. 33. - P. 4025-4034.

279. Marx, E. Size and refractive index determination of single polystyrene spheres/ E. Marx, G.W. Mulholland// J. of the National Bureau of Standards. - 1983. - V. 88. -P. 321-338.

280. Quist, G.M. Empirical solution to the inverse-scattering problem by the optical strip-map technique/ G.M. Quist, P.J. Wyatt // J. Opt. Soc. Am. A2. - 1985. - P. 1979-1986.

281. Мальцев, В.П. Оценка морфологических характеристик одиночных частиц по данным светорассеяния в проточной цитометрии/ В.П. Мальцев// Известия Академии наук. Серия химическая. -1994.-№ 7.-P. 1182-1190.

282. Chernyshev, A.V. Measurement of scattering properties of individual particles with a scanning flow cytometer/ A.V. Chernyshev, U.L. Prots, A.A. Doroshkin, V.P. Maltsev// Applied Optics. - 1995. - V. 34. - P. 6301 - 6305.

283. Sojka, L. Study of mid-infrared laser action in chalcogenide rare earth doped glass with Dy^{3+}, Pr^{3+} and Tb^{3+}/L. Sojka, Z. Tang, H. Zhu, E. Beres-Pawlik, D. Furniss, A. B. Seddon, T. M. Benson, S. Sujecki// Opt. Mater. Express.-2012.-V. 2.-№11.-P.1632–1640.

284. Baro, M.D. DSC study of some Ge-Sb-S glasses/ M.D. Baro, N. Clavaguera, S. Surinach, C. Barta, N. Rysava, A. Triska.// J. Mater. Sci. -1991.- V.26.-P. 3680-3684.

285. Troles, J. Synthesis and characterization of chalcogenide glasses from the system Ga-Ge-Sb-S and preparation of a single-mode fiber at 1.55 μm/ J. Troles, Y. Niu, C. Duverger-Arfuso, F. Smectala, L. Brilland, V. Nazabal, V. Moizan, F. Desevedavy, P. Houizot// Mat. Res. Bull. -2008.-V. 43.- №4.- P. 976-982.

286. Savova, E. Calorimetric measurements on Ge-Sb-S glasses/ E. Savova, V.Pamukchieva // Semicond. Sci. Technol. -1997.-P. 185-188.

287. Takebe, H. Thermal stability and structure of Ge-Sb-S glasses/ H. Takebe, T. Hirakawa, T. Ichiki, K. Morinaga // J.Ceram.Soc.Jap. -2003. –V.111. -№ 8.-P. 572-575.

288. Petit, L. Correlation between physical, optical and structural properties of sulfure glasses in the system Ge-Sb-S/ L. Petit, N. Carlie, F. Adamietz, M. Couzi, V. Rodriguez, K. C. Richardson // Mat. Chem. Phys. -2006.-V.97.-P. 64-70.

289. Kavetskyy, T. On the compositional trends in IR impurity absorption of Ge-As(Sb)-S glass/ T. Kavetskyy, R. Golovchak, O. Shprotyuk, J. Filipecki, J. Swiatek// Chalcogenide Letters-2004.-V.10.- P. 124-130.

290. Девятых, Г.Г. Высокочистые халькогены/ Г.Г. Девятых, М.Ф. Чурбанов.- Нижний Новгород: Изд. ННГУ, 1997. - 244 с.

291. Shiryaev, V.S. Infrared fibers based on Te-As-Se glass system with low optical losses/V.S. Shiryaev, J.-L. Adam, X.H. Zhang, C. Boussard-Plédel, J. Lucas, M.F. Churbanov //J.Non-Cryst.Solids. -2004.-V.336.-P. 113-119.

292. Voigt, B. Microheterogeneities in infrared optical selenide glasses/ B. Voigt, G.Dresler// J. Non-Cryst. Solids. -1983. -V. 58.- P. 41-45.

293. Козлова, М.А. Структура поверхности кварцевого стекла и кварца, подвергнутых длительному травлению HF/ М.А. Козлова, П.А. Шконда// Физика и химия стекла.- 1987. Т.13.- № 2.- С. 247-251.

294. Shiryaev, V.S. Development of technique for preparation of As2S3 glass preforms for hollow core microstructured optical fibers / V.S. Shiryaev, A.F. Kosolapov, A.D. Pryamikov, G.E. Snopatin, M.F. Churbanov, A.S. Biriukov, T.V. Kotereva, S.V. Mishinov, G.K. Alagashev, A.N. Kolyadin // Journal of optoelectronics and advanced material. – 2014. – V. 16. – № 9-10. – P. 1020 – 1025.

295. Liang, A.X. Effect of hot-pressing temperature on the optical transmission of zinc sulfide / A.X. Liang, R. Rishi // Appl. Phys. Lett. - 1991. - V.58, № 5. - P. 441-443.

296. Караксина, Э. В. Получение и свойства поликристаллического сульфида цинка для ИК оптики: диссертация ... доктора химических наук: 02.00.01./ Караксина Элла Владимировна. - Нижний Новгород, 2004. - 283 с.

297. McCloy, J. Semi-empirical Scattering Model for Chemical Vapor Deposited Zinc Sulfide/ J. McCloy // Proc. SPIE. -2009.-V. 7302.- P.1-8.

298. McCloy, J. Properties and processing of chemical vapor deposited zinc sulfide: Diss. Ph.D. / John S. McCloy.- The University of Arizona, 2008.- 383 p.

299. Девятых, Г.Г. Влияние условий химического осаждения из газовой фазы поликристаллического сульфида цинка на его микроструктуру/ Г.Г. Девятых, Е.М. Гаврищук, Э.В. Яшина // Неорганические материалы.-1996. -Т.32. -№ 6.- С. 667-669.

300. Cai, X.-S. Experimental investigation of the light extinction method for measuring aerosol size distributions/ X.-S. Cai, Wang N. //J.Aerosol Sci. -1992. -V.23. -№ 7.- P. 749-757.

301. Гегузин, Я. Е. Физика спекания/ Я. Е. Гегузин.- Москва: Наука,1984.- 312 с.

302. Wu, H. Correlations between the Rayleigh ratio and the wavelength for toluene and benzene/ H. Wu// Chemical Physics.- 2010.-V. 367.-№1. -P. 44–47.

303. Abd El-Moneim, A. Tellurite glasses: correlations between elastic moduli and compositional parameters/ A. Abd El-Moneim// Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B-2009.-V.50.-№ 6.-P. 407–417

304. Kim, S.H. Linear and nonlinear optical properties of TeO_2 glass/ S.H. Kim, T. Yoko, S. Sakka// J. Am. Ceram. Soc.-1993.-V. 76.-P. 2486-2490.

305. Bond, W. L. Measurement of the refractive indices of several crystals/ W. L. Bond //J. Appl. Phys. -1965.-V.36.-P. 1674-1677.

306. Sawada, S. Optical Indices of Refraction of WO_3/ S. Sawada, G. C. Danielson// Physical Review-1959.-V.113.-P. 1008-1013.

307. Tsujikawa, K. Scattering property of F and GeO_2 codoped silica glasses/ K. Tsujikawa, M. Ohashi, K. Shiraki, M. Tateda// Electronocs Letters-1994.-V.30.-P. 351-355.

308. Ohashi, M. Optical loss property of silica-based single-mode fibers/ M. Ohashi, K. Shiraki, K. Tajima// Journ. Of Lightwave Tech.-1992.-V.10.-P. 539-543.

309. Shibata, N. Optical-loss characteristics of high GeO_2 content silica fibers/ N. Shibata, M. Kawachi, T. Edahiro// The Transactions of the IECE of Japan-1980.-V. E 63.-P. 837-841.

310. Tajima, K. Low Rayleigh scattering P_2O_5-F-SiO_2 glasses/ K. Tajima, M. Ohashi, K. Shiraki, M. Tateda, S. Shibata// J. of Lightwave Tech.-1992.-V.10.-P. 1532-1535.

311. Bubnov, M. M. Fabrication and investigation of single-mode highly phosphorus-doped fibers for Raman lasers/ M. M. Bubnov, E. M. Dianov, O. N. Egorova, S. L. Semjonov, A. N. Guryanov, V. F. Khopin, E. M. DeLiso// Proc. SPIE-2000.-V.4083.-P. 12-22.

312. Лихачев, М.Е. Оптические потери в одномодовых и многомодовых световодах с высокой концентрацией GeO_2 и P_2O_5/ М.Е. Лихачев, М.М. Бубнов, С.Л. Семенов, В.Ф. Хопин, М.Ю. Салганский, А.Н.Гурьянов, Е.М. Дианов// Квантовая электроника-2004.-Т.34.-С. 241-246.

313. Бубнов, М. М. Физические основы процесса вытяжки волоконных световодов с малыми потерями: автореферат диссертации....доктора физ.-мат. наук: 01.04.07/ Бубнов Михаил Михайлович.- Москва, 2009.-46 с.

314. Лихачев, М.Е. Механизмы оптических потерь в световодах с высокой концентрацией оксида германия/ М.Е. Лихачев, М.М. Бубнов, С.Л. Семенов, В.В. Швецов, В.Ф. Хопин, А.Н. Гурьянов, Е.М. Дианов// Квантовая Электроника-2003.-Т.33.-С. 633-638.

315. Rawson, E.G. Analysis of scattering from fiber waveguides with irregular core surfaces/ E.G. Rawson//Applied Optics-1974.-V.13.-P. 2370-2377.

316. Lines, M.E. Explanation of anomalous loss in high delta single-mode fibres/ M.E. Lines, W.A. Reed, D.J. Di Giovanni, J.R. Hamblin// Electronics Letters-1999.-V.35.-P. 1009-1010.

317. Marcuse, D. Radiation losses of the HE_{11} mode of a fiber with sinusoidally perturbed core boundary/D. Marcuse//Applied Optics-1975.-V.14.-P. 3021-3025.