

# ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СВЕТОВОДЫ СРЕДНЕГО ИК ДИАПАЗОНА: ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ

*Чурбанов Михаил Федорович, Ширяев Владимир Семенович*

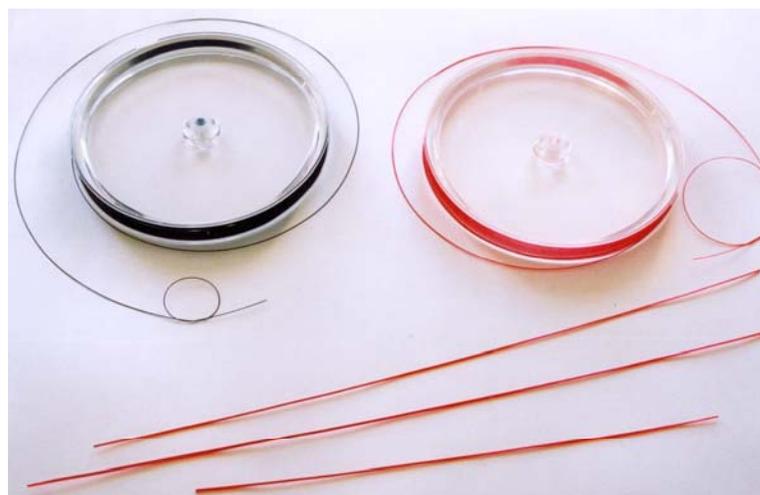
[shiryaev@ihps.nnov.ru](mailto:shiryaev@ihps.nnov.ru)

**Институт химии высокочистых веществ РАН,  
г. Нижний Новгород**

- Введение
- Факторы, определяющие пропускание халькогенидных световодов
- Современное состояние по чистоте халькогенидных стекол
- Методы получения халькогенидных световодов
- Свойства халькогенидных световодов
- Выводы

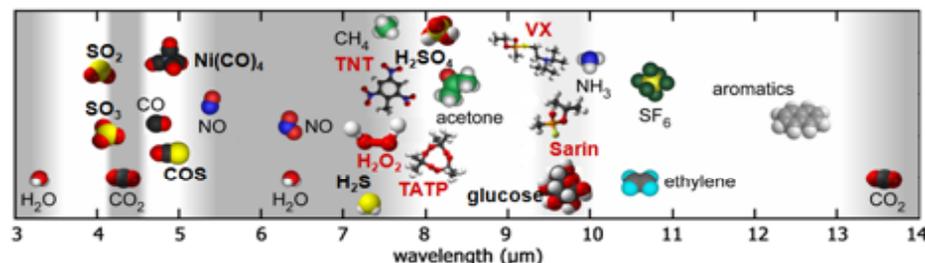
## Основные достоинства халькогенидных стекол как материалов для оптики среднего ИК-диапазона

- Высокая прозрачность сульфидных и селенидных стекол и световодов в спектральной области 1-10 мкм;
- Высокая прозрачность теллуридных стекол в спектральной области от 5-20 мкм;
- Потенциально низкие оптические потери (0.08 дБ/км) в средней ИК-области;
- Низкая энергия фононов (300-400 см<sup>-1</sup>);
- Высокое значение нелинейного показателя преломления ( $n_2/n_2(\text{SiO}_2)=800-1200$ );
- Низкая склонность к кристаллизации некоторых составов стекол;
- Высокая механическая прочность световодов (0.6-1.2 ГПа)



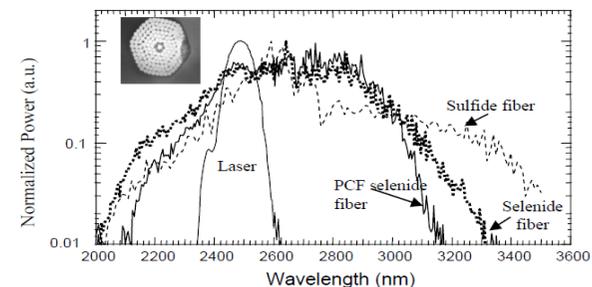
# Области применения халькогенидных световодов

- ИК мониторинг: низкотемпературная пирометрия
- Аналитическая дистанционная ИК спектроскопия :
  - химические сенсоры для определения состава жидких и твердых веществ в биологии, медицине, фармакологии, пищевой и химической промышленности,
  - мониторинг окружающей среды,
  - мониторинг выхлопных газов двигателей,
  - определения загрязнения воды и почвы

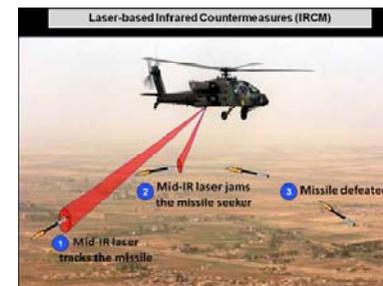


- Силовая волоконная оптика:  
Передача мощного излучения CO-(5.3-6.2 μm) и CO<sub>2</sub>- (9.2-10.6 μm) лазеров

- Системы для телекоммуникаций и нелинейной оптики:
  - ИК волоконно-оптические лазеры и усилители,
  - высокоскоростные переключатели,
  - рамановские лазеры,
  - конверторы частот,
  - генераторы суперконтинуума,
  - сенсоры различных физических полей



- Оборонная промышленность:  
ИК системы подавления самонаводящихся ракет



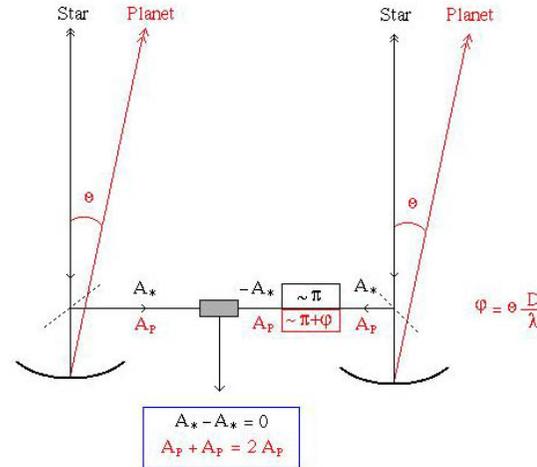
- Космическая оптика: обнуляющий интерферометр для проекта ДАРВИН

# ИК – одномодовый световод как пространственный фильтр в обнуляющем интерферометре для миссии ДАРВИН

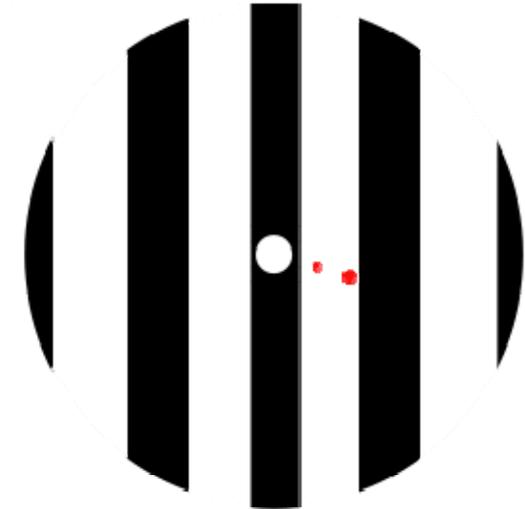
Основная цель миссии ДАРВИН – поиск в галактике Земля-подобных планет, способных иметь атмосферу и, возможно, жизнь.



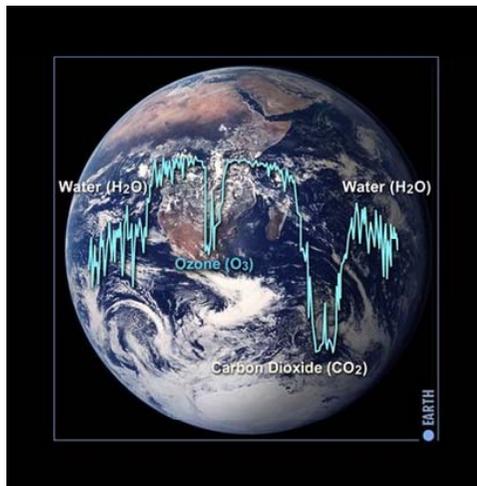
Флотилия космических телескопов



Принцип обнуляющей интерферометрии

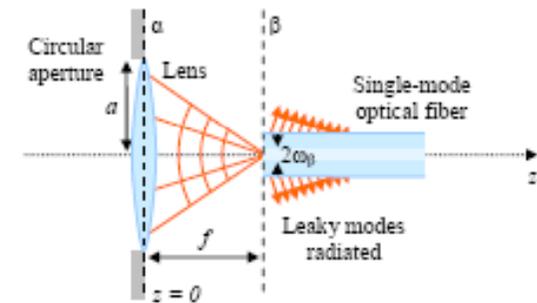


Комбинирование изображения из двух источников

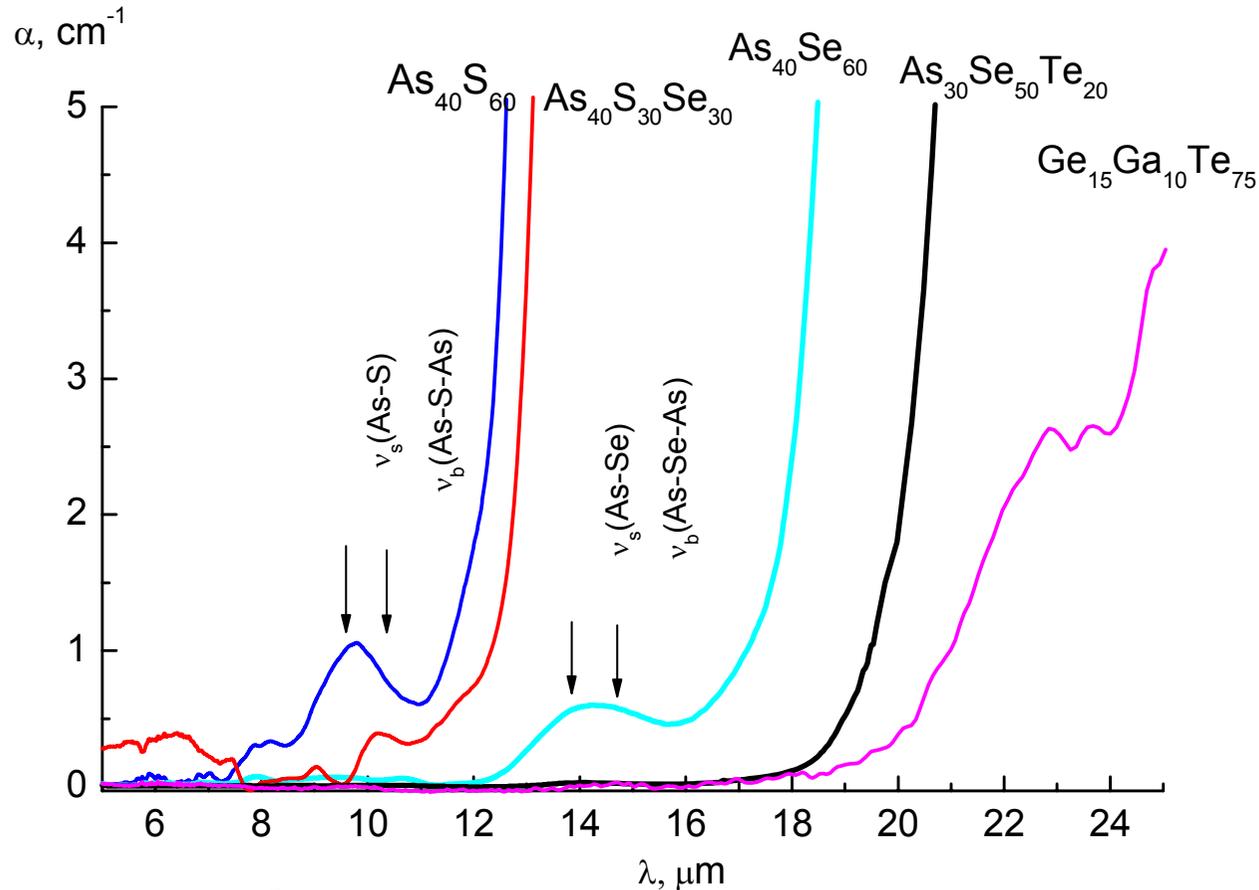


Спектр пропускания атмосферы

Одним из ключевых элементов интерферометра должен быть одномодовый световод, работающий как пространственный фильтр в интервале 6-18 мкм для выделения планеты на фоне огромной звезды и для улавливания трех основных атмосферных меток:  
 Вода – около 6 мкм,  
 O<sub>3</sub> – около 9 мкм  
 CO<sub>2</sub> – около 16 мкм.



## Длинноволновая спектральная зависимость коэффициента поглощения для халькогенидных стекол



Спектральный диапазон 1-10 мкм :

световоды из стекол  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ge-Sb-S}$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GeSe}_4$ ,  $\text{As}_{30}\text{Se}_{50}\text{Te}_{20}$ ,  $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$   
с низкой склонностью к кристаллизации

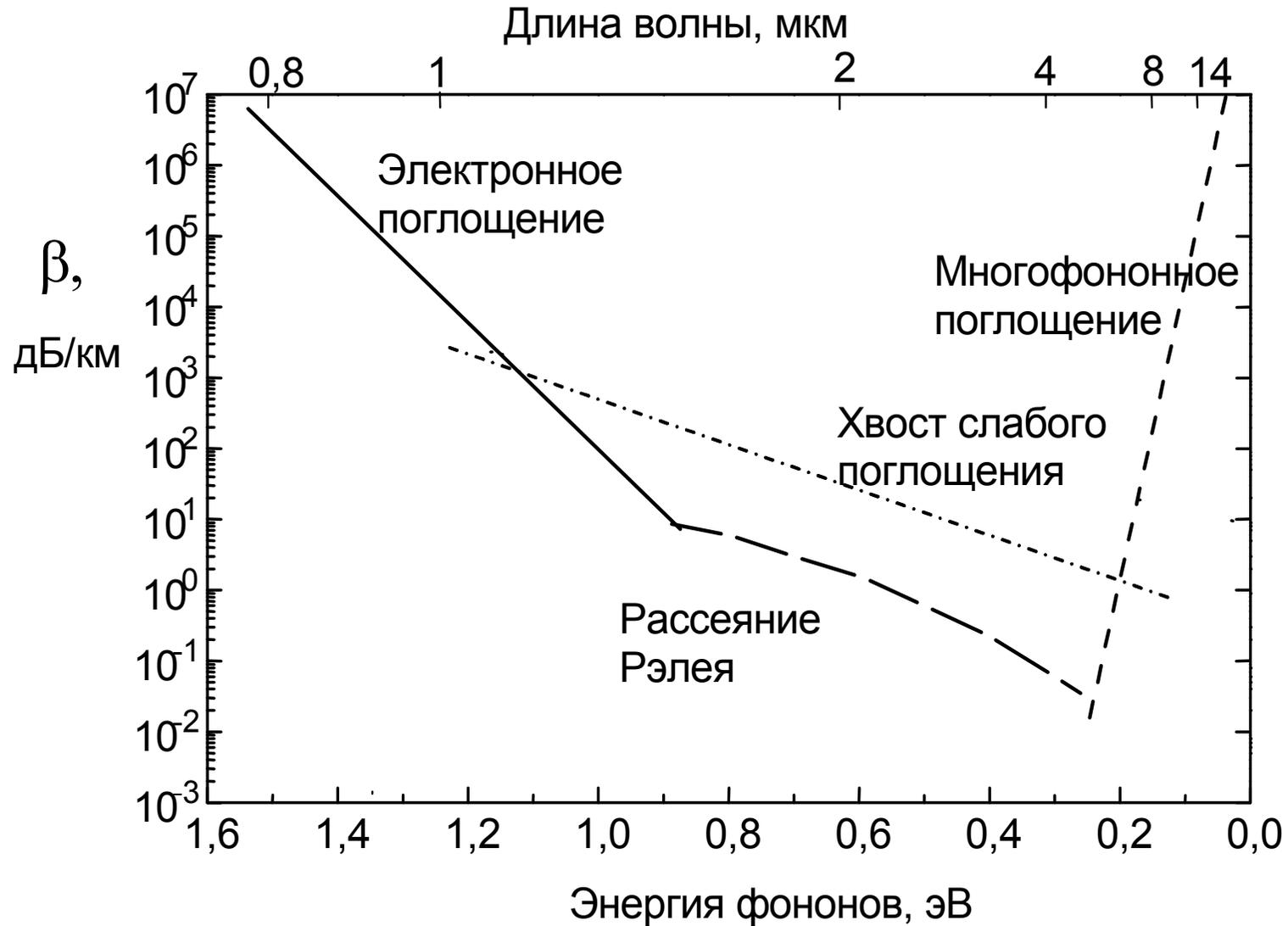
Спектральный диапазон 5-20 мкм:

- 1) световоды из стекол на основе  $\text{GeTe}_4$ , содержащие стабилизирующие добавки;
- 2) микроструктурированные световоды с поллой сердцевиной и заданной геометрией фотонного кристалла на основе селенидных и селенотеллуридных стекол;
- 3) Световоды из халькогалидных стекол (содержащие I, Cl или Br)

## Объекты исследования

Стекло	Область пропускания, μm (на уровне коэффициента поглощения 1 см <sup>-1</sup> )	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>c</sub> -T <sub>g</sub> , °C	n (λ, мкм)	n <sub>2</sub> x 10 <sup>-18</sup> м <sup>2</sup> /Вт
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0.62-11.53	185	-	2.42 (3)	4-6
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	0.85-17.5	178	147	2.83 (3)	14-30
As <sub>40</sub> S <sub>30</sub> Se <sub>30</sub>	0.75-12.5	180	-	2.61 (3)	14.5
As <sub>40</sub> Se <sub>40</sub> Te <sub>20</sub>	1.23-18.52	140	-	2.9 (5)	>20
GeSe <sub>4</sub>	0.75-17	163	-	2.48 (1.55)	13
Ge <sub>25</sub> Sb <sub>10</sub> S <sub>65</sub>	0.65-11.0	315	>200	2.25 (1.55)	2-5
Ge-As-Se-Te Ge <sub>30</sub> As <sub>10</sub> Se <sub>30</sub> Te <sub>30</sub>	1.2-17.0	260	225	2.8 (10.6)	>20
Ge <sub>21</sub> Te <sub>76</sub> Se <sub>3</sub>	2 -20	160	123		
Ge <sub>15</sub> Ga <sub>10</sub> Te <sub>75</sub>	2 - 25	172	≥113	3.415	

## Оценка минимума оптических потерь в стекле $As_2Se_3$



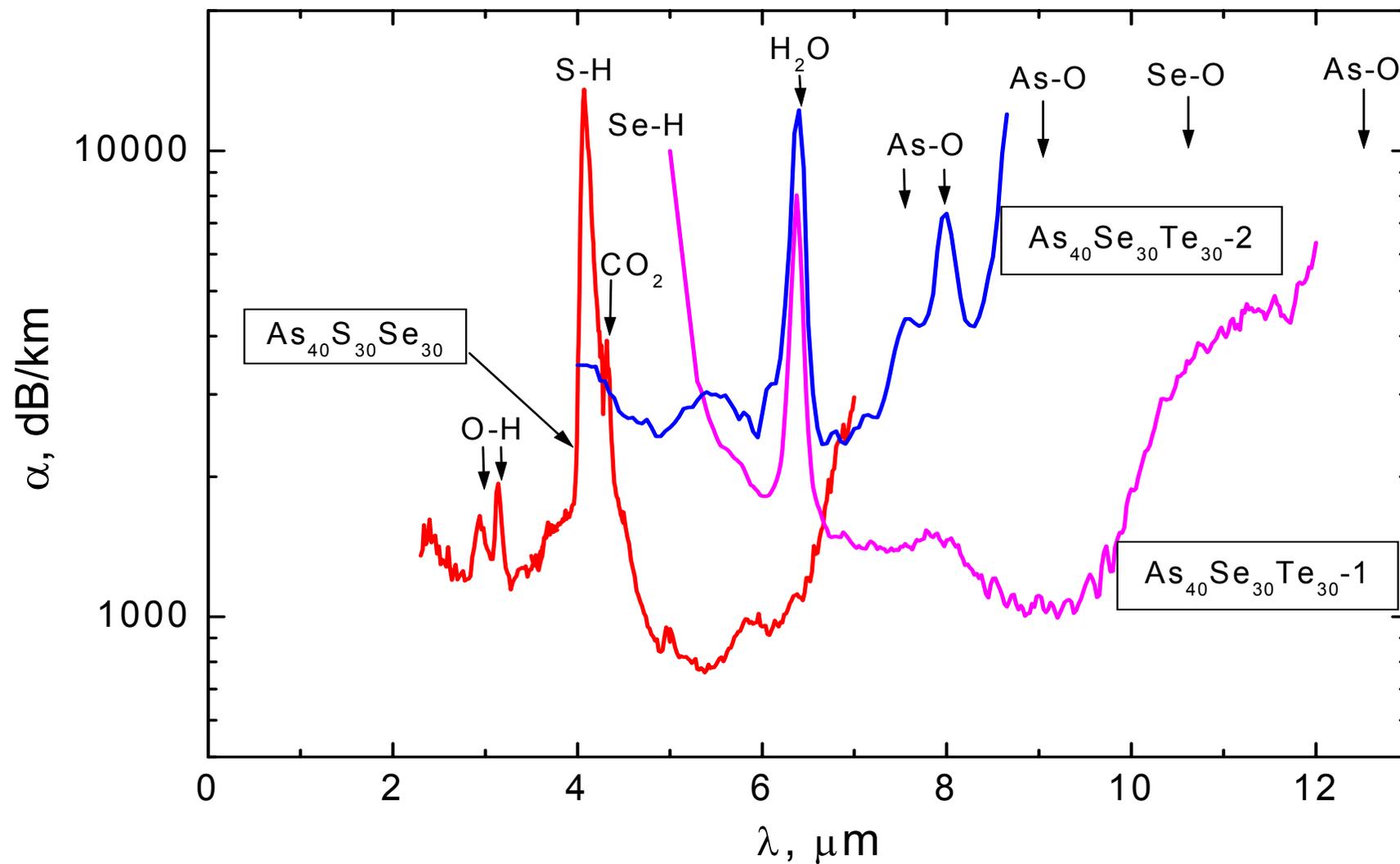
Дианов Е.М., Петров М.Ю., Плотниченко В.Г., Сысоев В.К.  
Квантовая электроника. 1982. Т.9. №4. С.798-800.

Lines M.E. // J.Appl.Phys. 1984. V.55. №11. P.4058

## Факторы, ограничивающие пропускание халькогенидных световодов

Фактор	Способы уменьшения влияния фактора
1. Многофононное поглощение на связях As-Se, As-S, S-S	Введение тяжелых элементов (Te, Ga, Ge, Sb, Bi, Sn) и галогенов (I, Br) для ослабления сил связей
2. Кристаллизация и ликвация стекла	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Выбор составов с низкой склонностью к кристаллизации и ликвации</li> <li>• Оптимизация температурно-временных режимов синтеза и отжига стекла и вытяжки световодов</li> </ul>
3. Поглощение на флуктуациях диаметра и поверхностных неоднородностях	Точный контроль параметров вытяжки
<p>4. Селективное поглощение из-за примесей и рассеяние на включениях:</p> <p><u>Источники примесей:</u></p> <p>- Поступление примесей из исходных веществ</p> <p>- Поступление примесей из контейнерного материала</p> <p>- Температурно-временные режимы при синтезе стеклообразующего расплава</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Дополнительная очистка коммерческих элементов;</li> <li>• Загрузка исходных веществ в вакууме или в инертной атмосфере;</li> <li>• Использование геттеров примесей для очистки стекла;</li> <li>• Высокотемпературная обработка кварцевого контейнера для синтеза для уменьшения скорости диффузии <math>H_2</math></li> </ul>

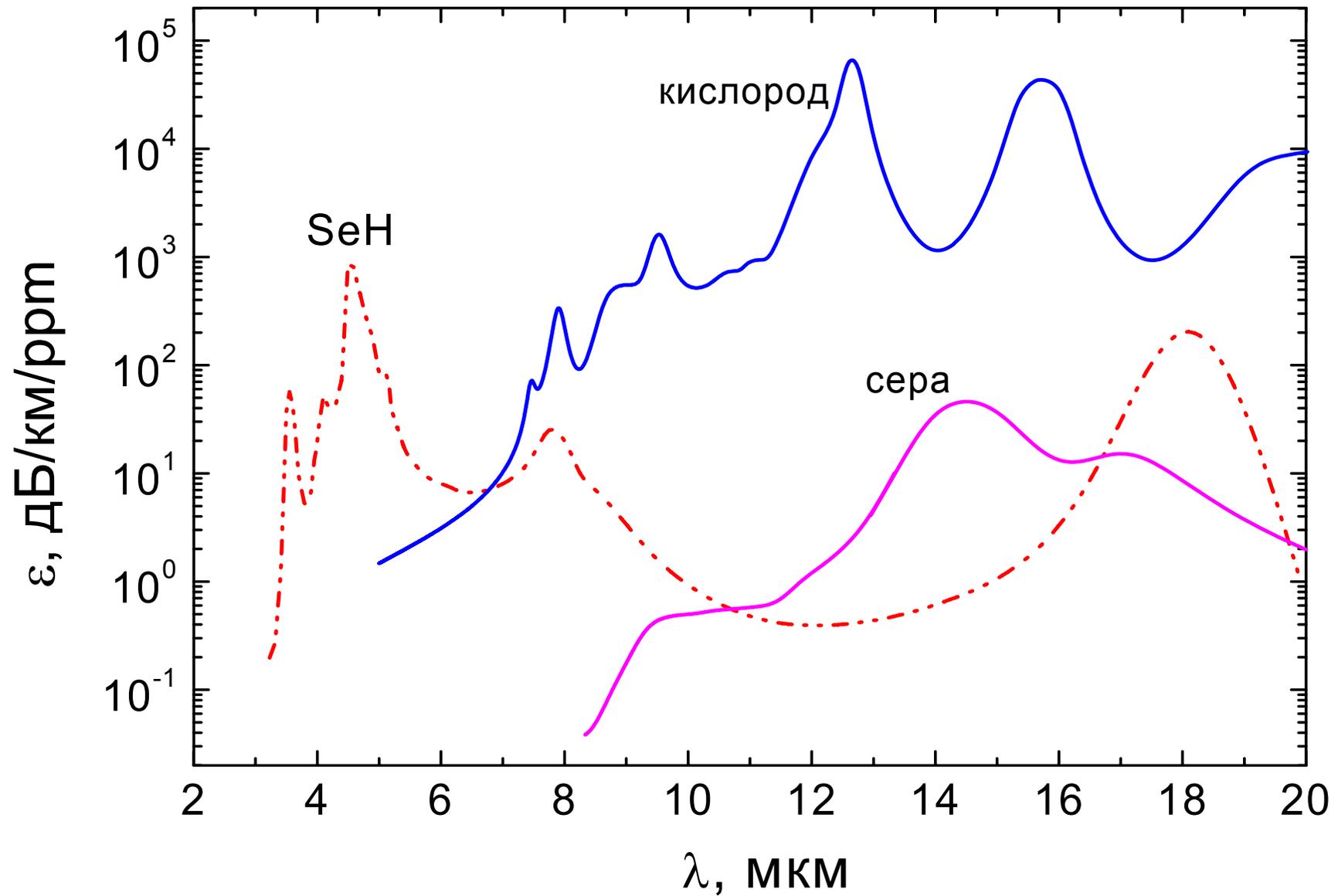
**Спектры оптических потерь в типичных световодах из стекол  $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$  и  $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$ , полученных без специальной очистки**



## Максимумы полос поглощения основных примесей в ХГС

Соединение или функциональная группа, приводящая к поглощению	Положение максимума полосы поглощения, мкм
OH <sup>-</sup>	2.92
S-H	4.01; 3.65; 3.11; 2.05
Se-H	7.8; 4.57; 4.12; 3.53; 2.32
Ge-H	4.95
As-H	5.02
H <sub>2</sub> O	6.31; 2.86; 2.79
Ge-O	12.8; 7.9
CO <sub>2</sub>	4.33; 4.31; 15.0
COS	4.95
CSe <sub>2</sub>	7.8
CS <sub>2</sub>	6.68; 4.65
Оксиды мышьяка (различные формы)	15.4; 12.7; 9.5; 8.9; 7.9; 7.5
Se-O	10.67; 11.06
Si-O	9.1-9.6
Неидентифицированные полосы, предположительно из-за присутствия углерода	4.65; 5.17; 5.56; 6.0

**Спектральная зависимость коэффициентов экстинкции  
SeH- групп, кислорода и серы в стекле  $As_2Se_3$**



## Значения коэффициентов экстинкции $\epsilon$ для примесей в халькогенидных стеклах

Примесное соединение или функциональная группа	Стекло	Максимум полосы поглощения, мкм	Коэффициент экстинкции, дБ/км/ppm wt*	Расчетное содержание примеси, приводящее к внутренним потерям, ppb*
ОН**	SiO <sub>2</sub>	2.92	1*10 <sup>4</sup>	~0.02
SH	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4.0	2500 (ppm at)	0.3
SeH	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4.5	1000 (ppm at)	0.1
CO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4.33	1.5*10 <sup>4</sup>	0.05
COS	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4.95	10 <sup>5</sup>	0.008
CS <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	6.68	4.8*10 <sup>5</sup>	0.2
SO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	8.63	43	2300
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	12.65	4.3*10 <sup>4</sup>	100
		9.5	1030	400
Se-O	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	10.6	380	2000
S	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	10.6	0.52 (ppm at)	10 <sup>6</sup>
	As <sub>2</sub> Se <sub>1.5</sub> Te <sub>1.5</sub>	14.5	32 (ppm at)	10 <sup>4</sup>

•Собственные потери в стекле, рассчитанные с учетом «хвоста слабого поглощения»

•\*\* данные для кварцевого стекла

## Содержание примесей в сере, селене, теллуре и мышьяке

Образец вещества	C, мас. %	H <sub>2</sub> , ат. %	O <sub>2</sub> , мас. %	Si, мас. %	Металлы, мас. %	Содержание частиц, см <sup>-3</sup> (0.06-0.14 мкм)
S "ос.ч. 16-5"	$>1 \cdot 10^{-3}$	-	$>1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$(1-10) \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^8$
S после противоточной кристаллизации и вакуумной дистилляции	$1 \cdot 10^{-4}$	-	$2 \cdot 10^{-6}$	$\leq 2 \cdot 10^{-6}$	$(0.2-2) \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^5$
Se "ос.ч.22-4"	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^7$
Se после взаимодействия с O <sub>2</sub> и последующей 3-кр. перегонкой	$2 \cdot 10^{-4}$	$<8 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^5$
Te техн. (Т-1) 99,5 %	$5 \cdot 10^{-3}$	-	-	$7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^8$
Te после перегонки в токе H <sub>2</sub> , вакуумной дистилляции в открытой и закрытой системах	$7 \cdot 10^{-5}$	-	-	$<6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^6$
As "ос.ч.22-5"	$7 \cdot 10^{-3}$	-	-	$3 \cdot 10^{-4}$	$(1-5) \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^9$
As после перегонки в токе H <sub>2</sub> , вакуумной дистилляции в открытой и закрытой системах	$<6 \cdot 10^{-5}$	-	-	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^6$

# Возможные механизмы загрязняющего действия контейнерных материалов при их контакте с халькогеном в халькогенидном расплаве

## I. Диффузия примесей из объеме конструкционных материалов в расплав стекла (H, Na, Cu)

Температурная зависимость скорости поступления водорода  $V$  (г.см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>) из кварцевого стекла ( $C_H \approx 100$  ppm) в селен при 873-1023 K

$$\ln v = -11.2 - 15.300/T$$

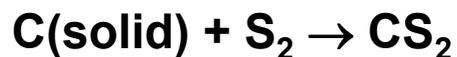
## II. Химические реакции расплавленных макрокомпонентов с поверхностью контейнерного материала



Эволюция образовавшегося GeO:

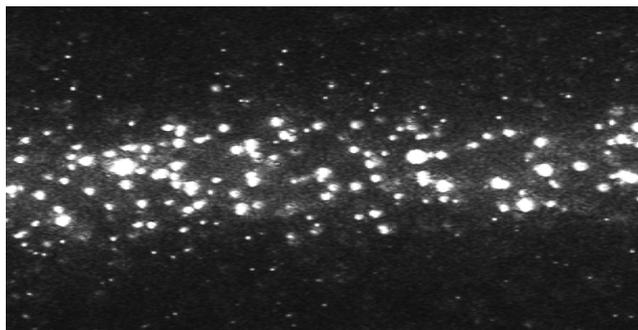
Распределение между паром и расплавом → растворение в расплаве → образование пересыщенного раствора при отверждении расплава → разложение пересыщенного расплава → образование SiO- and GeO-содержащих включений

## III. Химическая реакция примесей с поверхностью контейнерных материалов

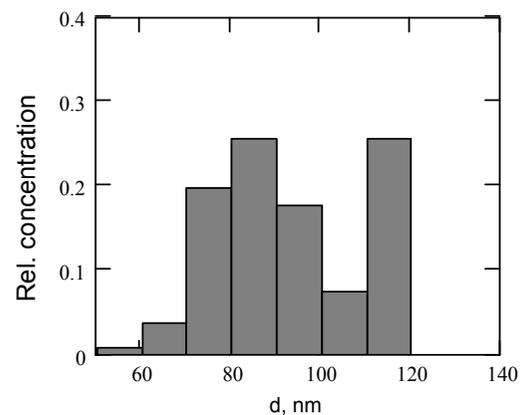


# Микрофотографии и гистограммы распределения включений по размерам в образцах стекла $As_2S_3$ , полученных при различной температуре

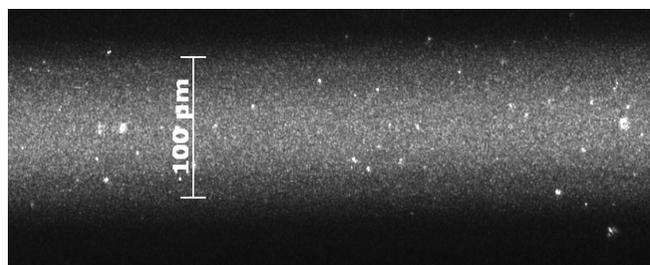
$T_{пл} = 950^{\circ}C$



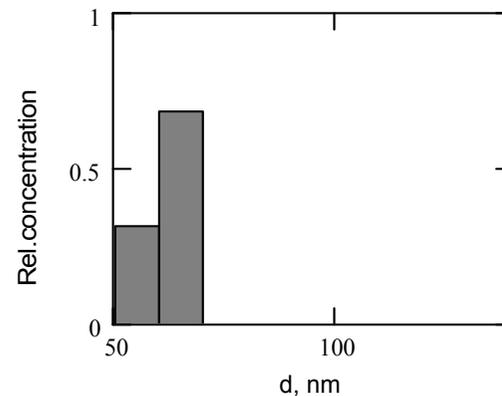
$n=9.7 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$   
(общая концентрация)



$T_{пл} = 800^{\circ}C$



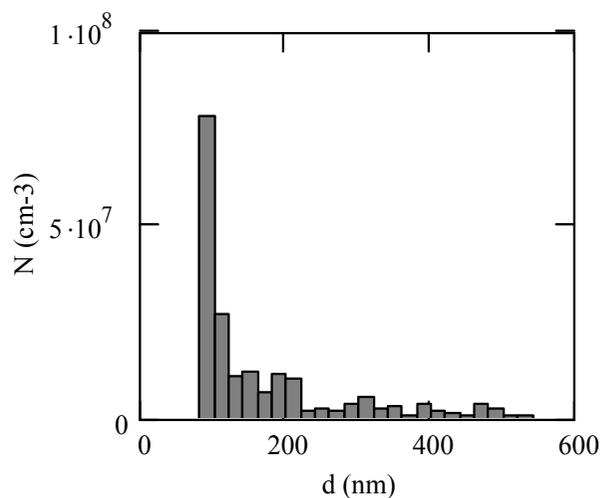
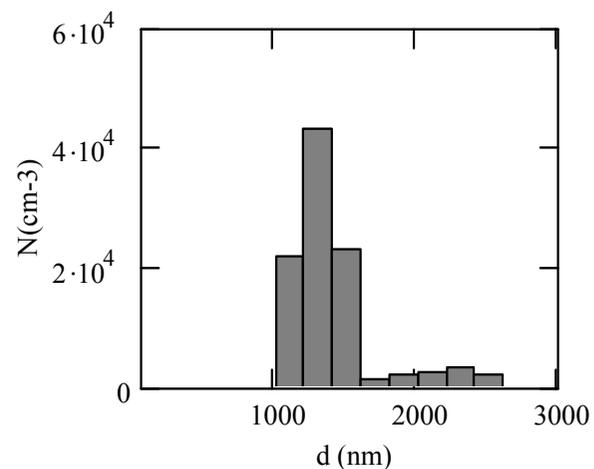
$n=1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$



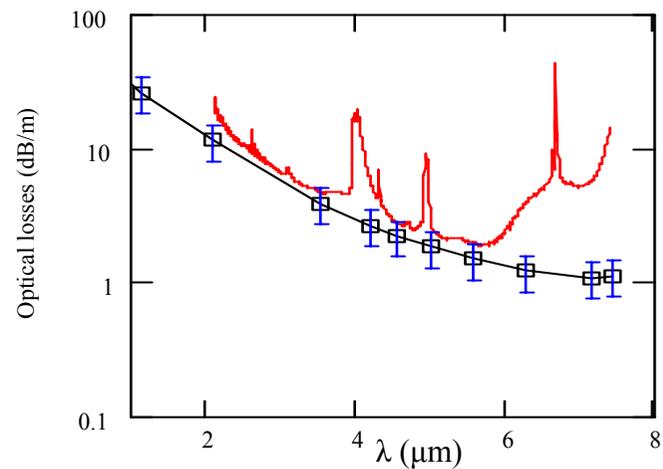
$T_{пл} = 750^{\circ}C$

$n < 10^4 \text{ см}^{-3}$

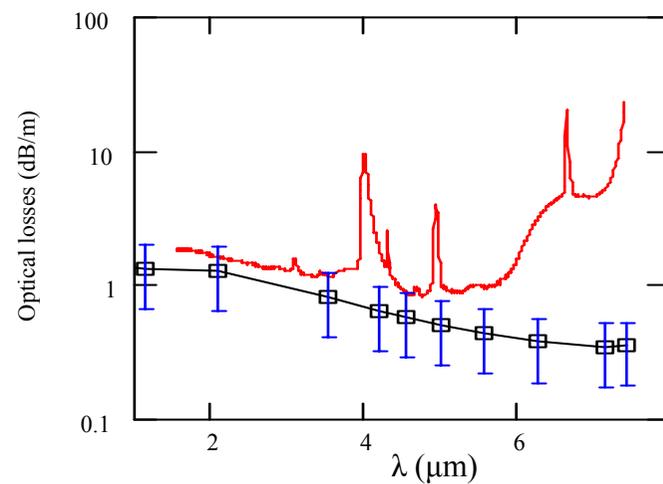
# Влияние включений $\text{SiO}_2$ на оптические потери световодов из стекла Ge-Sb-S



**a**



**b**



[V.S. Shiryayev, J. Troles, M.F. Churbanov, et.al. "The preparation of optical fibers based on Ge-Sb-S glass system" // Optical Materials. 2009. V.32. P.362-367]

## Влияние температурно-временных режимов при отверждении расплава на оптическую однородность стекла $As_2S_3$

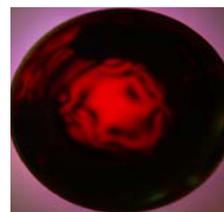
Метод исследования: поляриметрия

До отжига

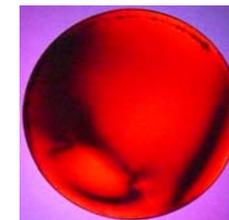
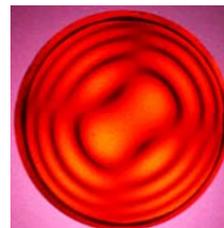
После отжига

Скорость охлаждения  
расплава 150 К/час

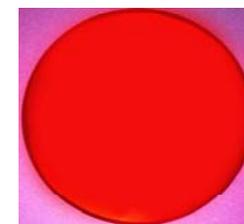
(Свильное стекло)



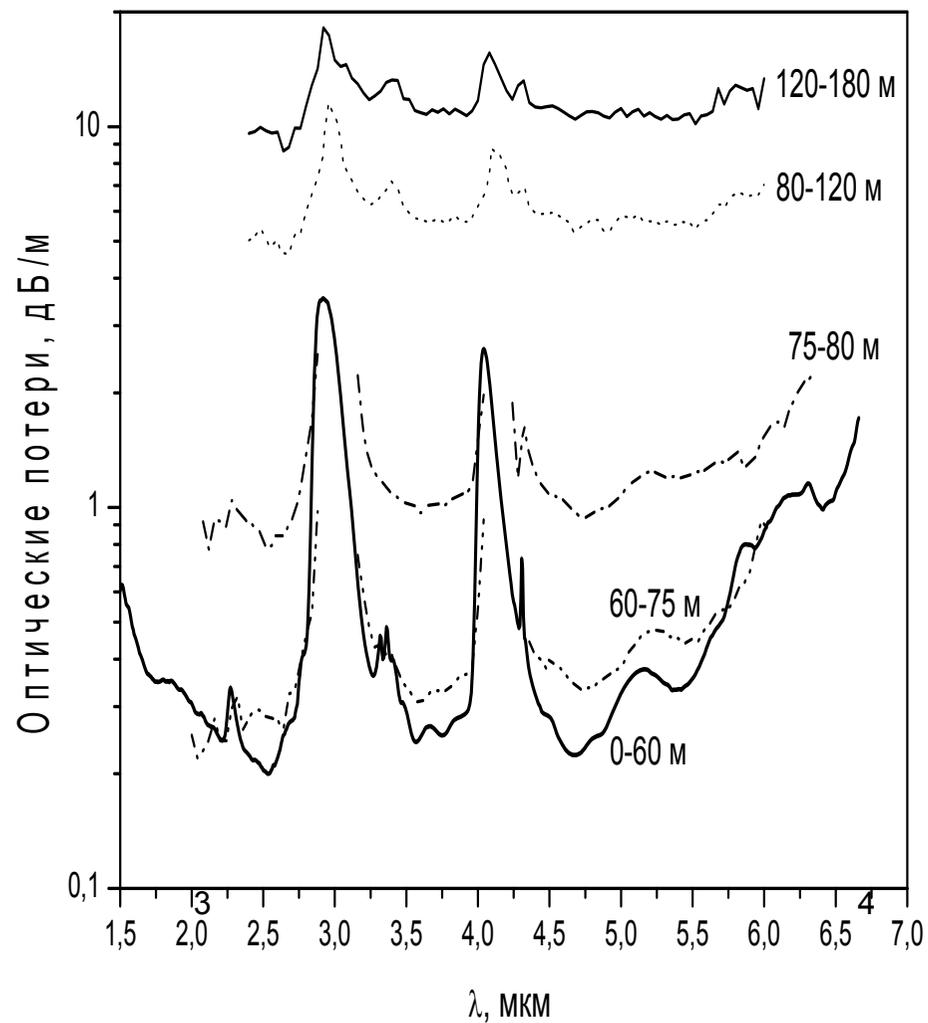
Скорость охлаждения  
расплава 100 К/час



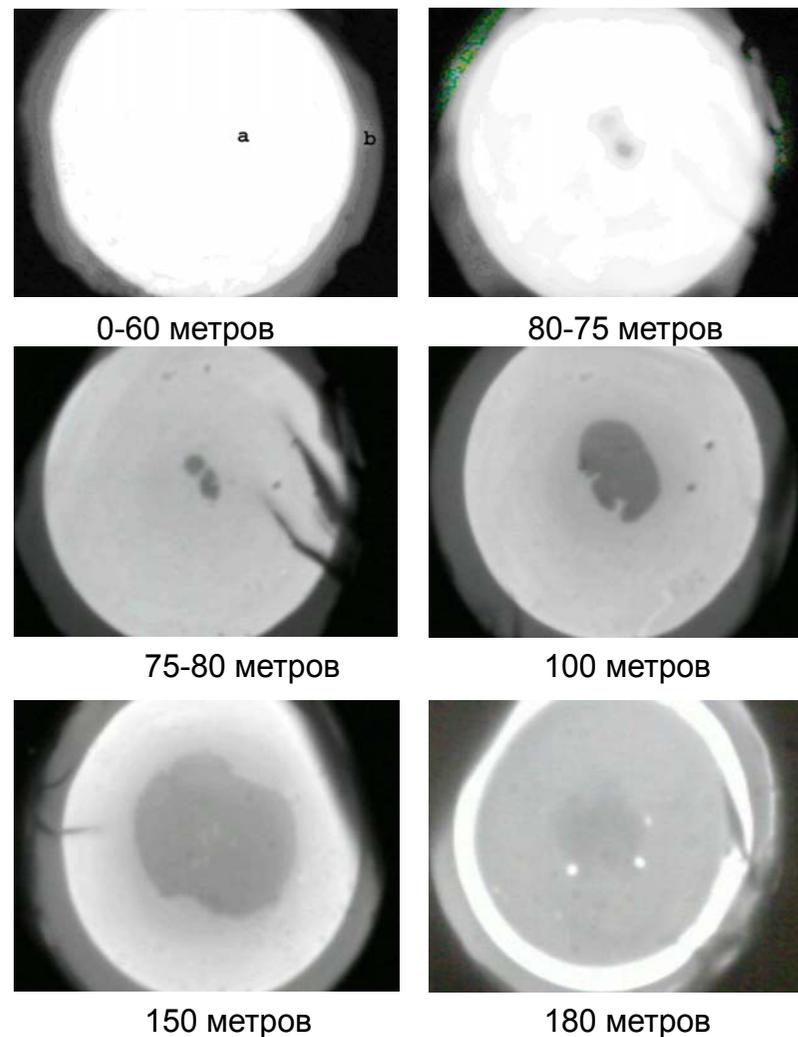
Скорость охлаждения  
расплава 40 К/час



## Зависимость спектра оптических потерь в световоде из стекла $As_{40}S_{30}Se_{30}$ от координаты волокна



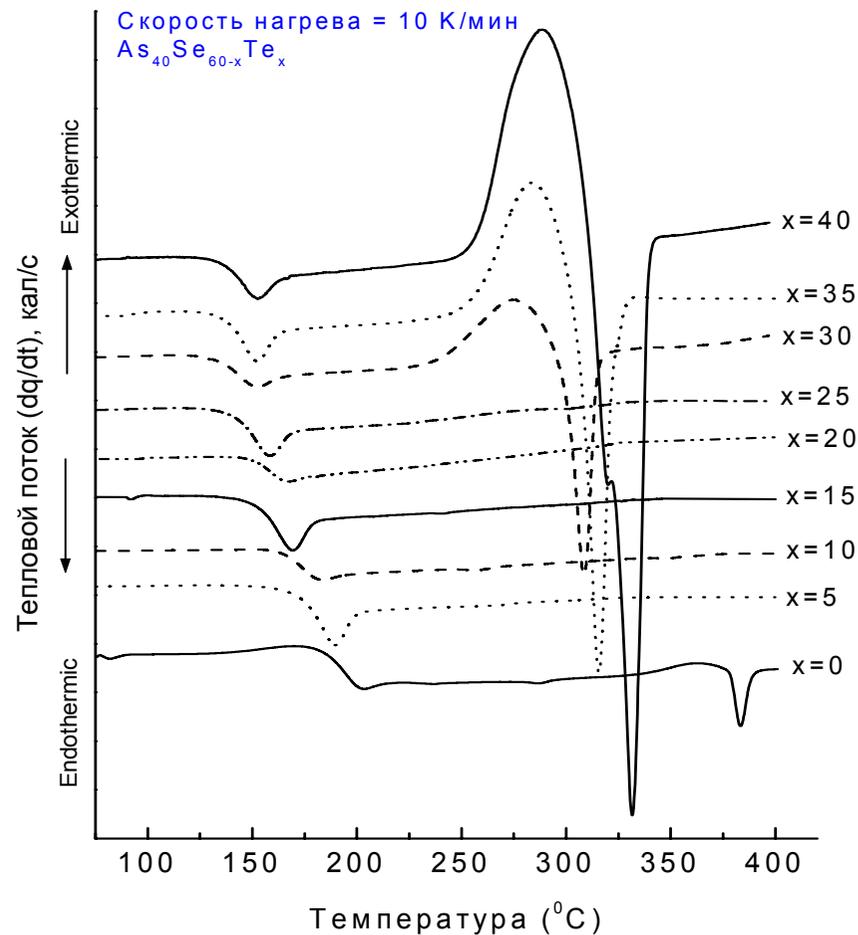
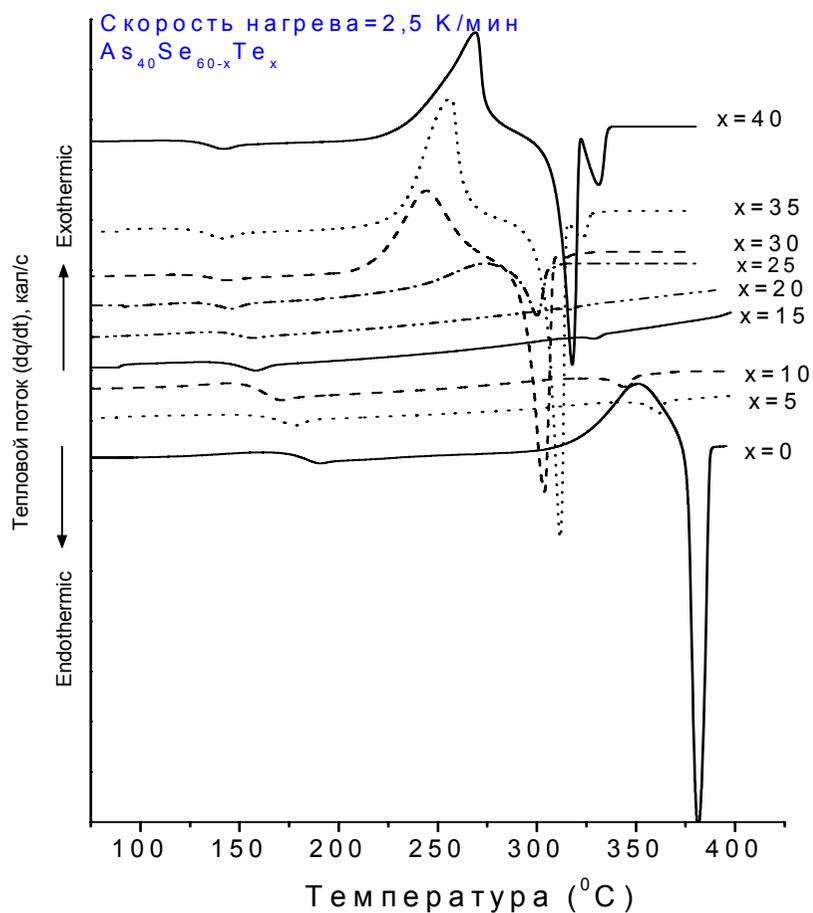
## Микрофотографии поперечных сечений различных частей световода



[M.F. Churbanov, V.S. Shiryayev, et.al. "Origin of microinhomogeneities in As-S-Se glass fibers fabricated by the double-crucible method" // Inorganic Materials. 2007. V. 43. no. 4. pp. 436-440.]

# Исследование кристаллизации стекол $\text{As}_{40}\text{Se}_{60-x}\text{Te}_x$

ДСК термограммы стекол As-Se-Te при скорости нагрева 2.5 и 10 К/мин

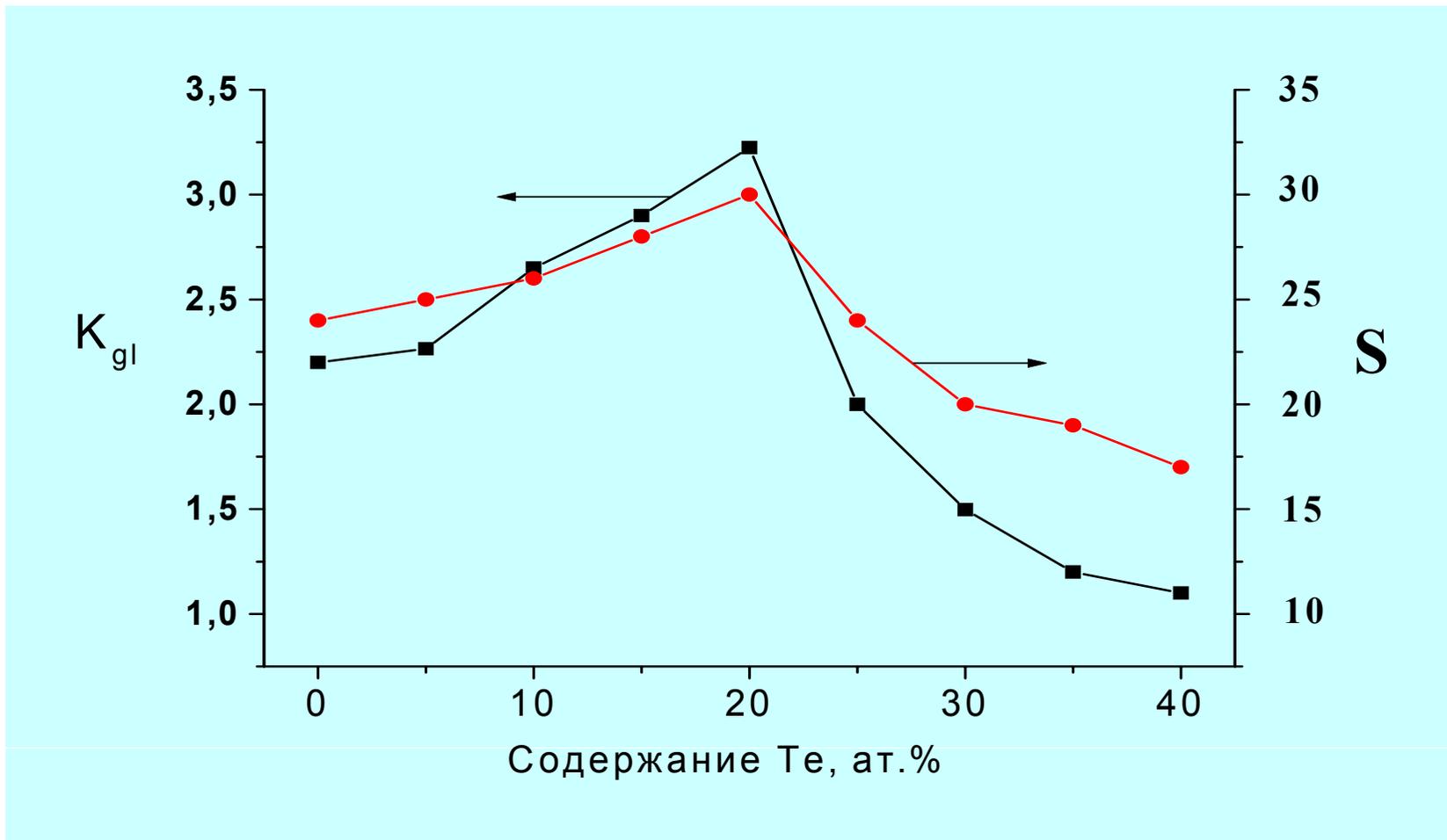


[V.S.Shiryaev, J.-L.Adam, X.H.Zhang and M.F.Churbanov "Study of characteristic temperatures and non-isothermal crystallization kinetics in As-Se-Te glass system" // Solid State Sciences, V. 7, Issue 2, 2005, Pp. 209-215]

# Стеклообразующая способность системы $As_{40}Se_{60-x}Te_x$

Параметр Хруби  
 $K_{gl} = (T_c - T_g) / (T_l - T_c)$

$$S = (T_p - T_c)(T_c - T_g) / T_g$$

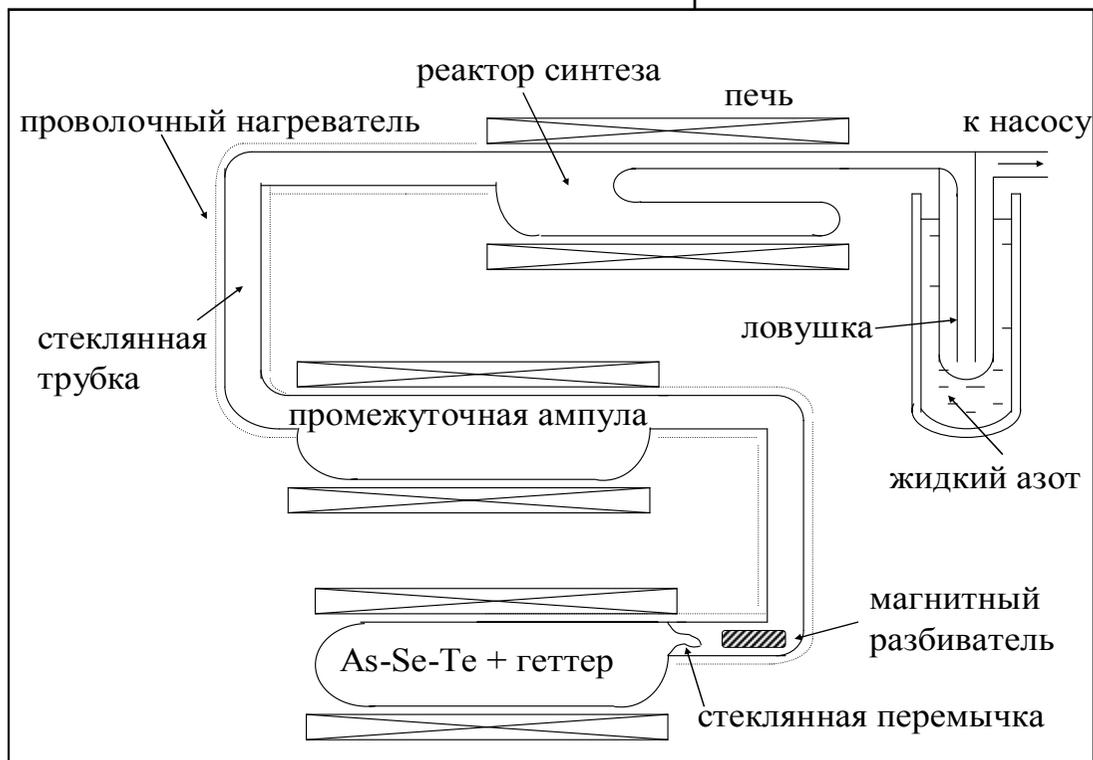
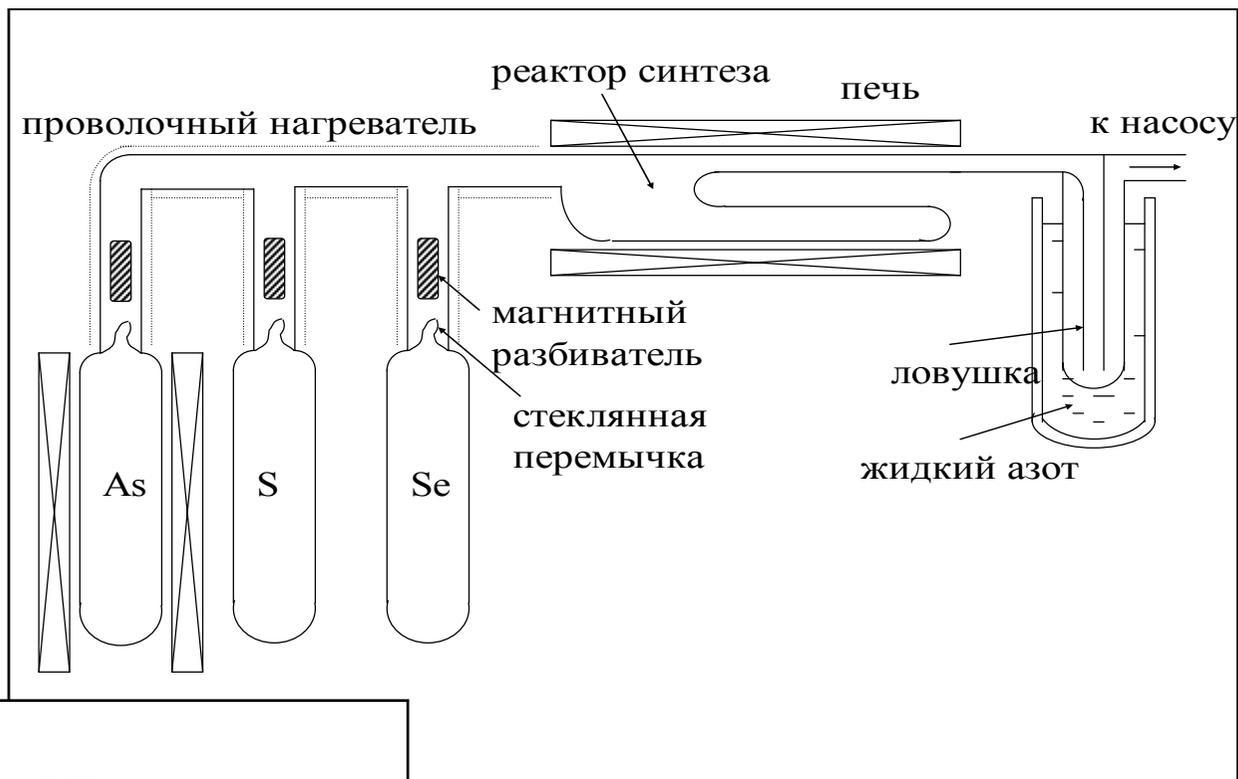


$As_{40}Se_{40}Te_{20} \rightarrow As_{40}Se_{45}Te_{15} \rightarrow As_{40}Se_{50}Te_{10} \rightarrow As_{40}Se_{55}Te_5 \rightarrow As_{40}Se_{35}Te_{25} \rightarrow$   
 $\rightarrow As_{40}Se_{60} \rightarrow As_{40}Se_{30}Te_{30} \rightarrow As_{40}Se_{25}Te_{35} \rightarrow As_{40}Se_{20}Te_{40}$

# Схема получения световодов из халькогенидных стекол

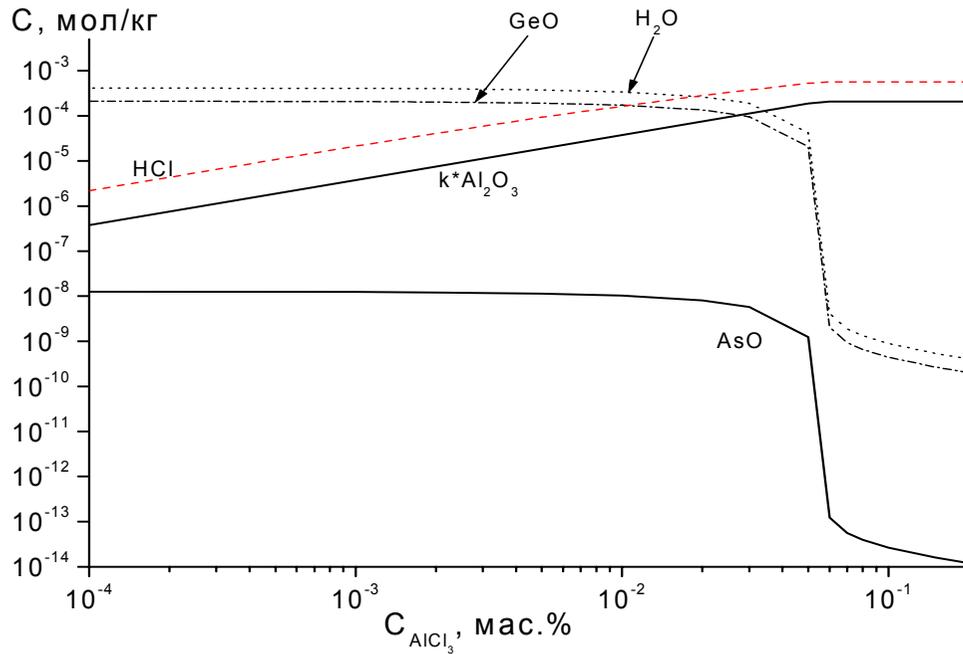


**Установка 1 для  
получения  
халькогенидных стекол  
методом прямого синтеза**



**Установка 2 для получения  
высокочистых халькогенидных  
стекол с использованием  
геттера примесей  
(Al, AlCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>)**

Термодинамический расчет содержания компонентов в системе  
 $\text{Ge}_5\text{As}_{35}\text{Se}_{40}\text{Te}_{20} + 10 \text{ ppm H}_2\text{O} + \text{AlCl}_3$   
 как функция содержания  $\text{AlCl}_3$  при температуре  $850^\circ\text{C}$



Содержание примесей (мас.%)  
 в стеклах системы As-Se-Te,  
 полученных разными методами

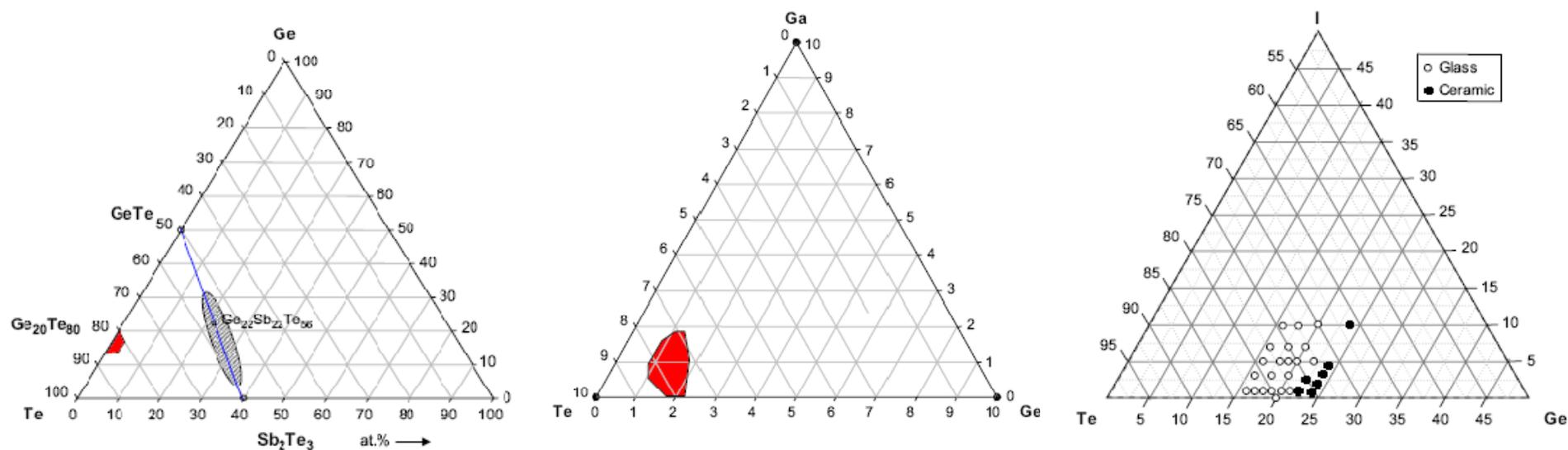
Примесь	Стекла системы As-Se-Te		
	Синтез из элементов	Плавление с Al	Плавление с $\text{AlCl}_3$ или $\text{Al} + \text{TeCl}_4$
C	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
O	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
H	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Si	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Металлы	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$

## Содержание примесей (ppm wt.) в лучших образцах халькогенидных с

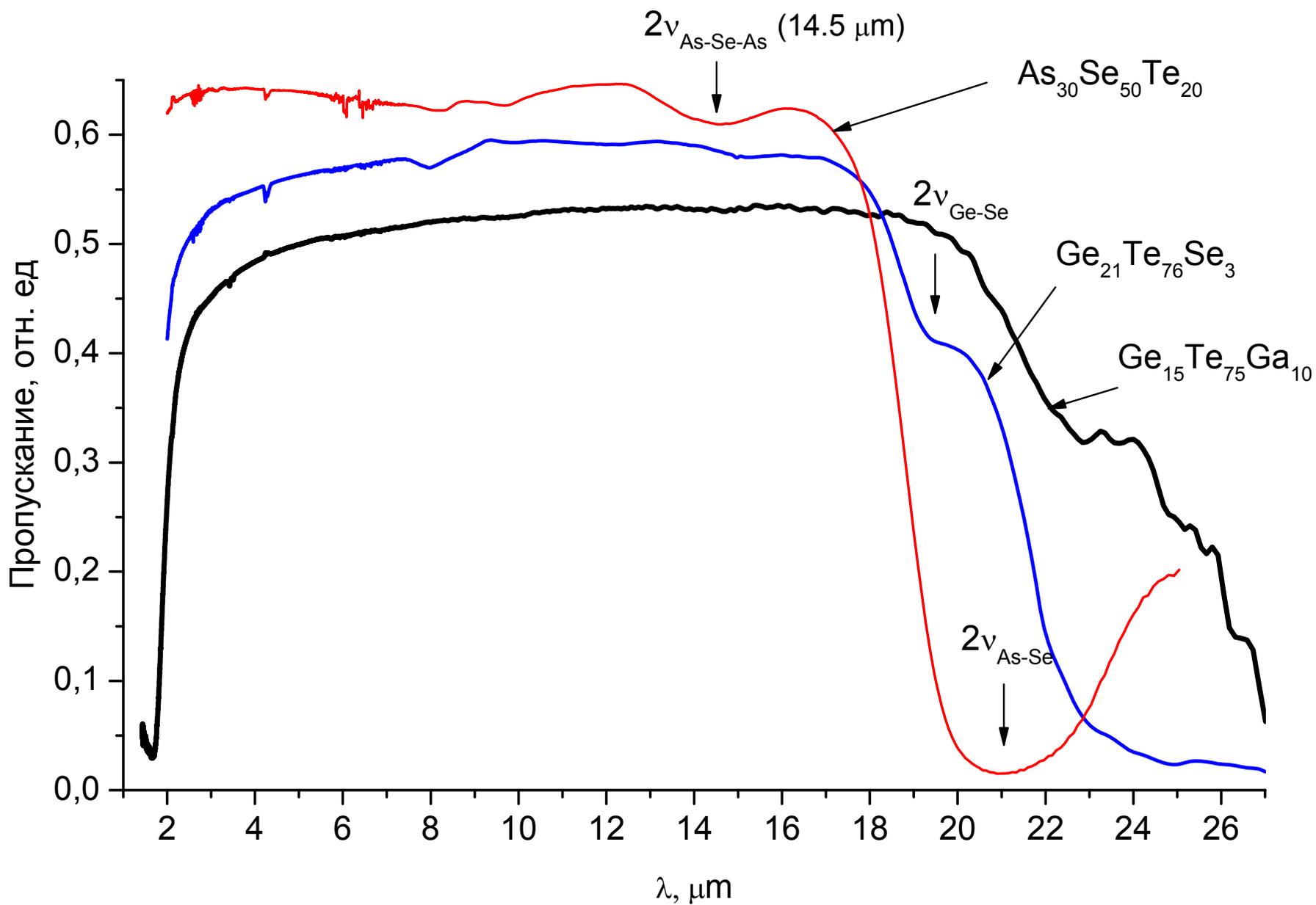
Примесь	Содержание примеси (ppm wt.) в				
	$As_2S_3$	$As_2S_{1.5}Se_{1.5}$	$As_2Se_3$	$As_{40}Se_{40}Te_{20}$	$Ge_{25}Sb_{10}S_{65}$
Водород	0.05	0.2	0.1	0.02	0.13
Кислород	0.001	-	0,5	0.6	-
Углерод	$\leq 0.2$	$<0.02$	0.5	0.6	$\leq 5$
Кремний	0.1	$<0.4$	0.1	0.05	0.6
Al, Fe, Ni, Cr, Mg, Mn, Ni	$10^{-3}$ -0.1	$< 0.2$ -2	$10^{-2}$ -0.1	$10^{-2}$ -0.1	$<0.1$ -1
Примеси размером 0.05-0.1 мкм	$\leq 2 \cdot 10^4$ $см^{-3}$	$5 \cdot 10^6$ $см^{-3}$	$2 \cdot 10^6$ $см^{-3}$	$2 \cdot 10^6$ $см^{-3}$	$2 \cdot 10^4$ $см^{-3}$

## Получение стекол на основе системы Ge-Te

Система	Оптимальный состав	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta T$	Разработчики
Ge-Te	$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$	140	27	77	Luo H.L., Duwez P. (1963), Savage, Popesku
Ge-Te-In	$\text{Ge}_{15}\text{Te}_{80}\text{In}_5$	146	229	83	АПЫХТИН Н.Н. Михайлов М.Д. (1980)
Ge-Te-Cu	$\text{Ge}_{19.6}\text{Te}_{78.4}\text{Cu}_2$	141	177	36	Fayek (2001)
Ge-Te-Ag	$\text{Ge}_{15}\text{Te}_{80}\text{Ag}_5$	121	199	78	Ferhat (1992)
Ge-Te-Ga	<b><math>\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}\text{Ga}_{10}</math></b>	172	285	<b>113</b>	АПЫХТИН, Михайлов, Popesku, Danto, Bureau
Ge-Te-I	<b><math>\text{Ge}_{20}\text{Te}_{73}\text{I}_7</math></b>	150	274	<b>124</b>	Wilhelm, Poussard-Pledel
Ge-Te-Se	<b><math>\text{Ge}_{21}\text{Te}_{76}\text{Se}_3</math></b>	160	283	<b>123</b>	Maurugeon, Bureau



**Спектры пропускания стекол  $\text{As}_{30}\text{Se}_{50}\text{Te}_{20}$ ,  $\text{Te}_{76}\text{Ge}_{21}\text{Se}_3$  и  $\text{Te}_{75}\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}$   
(толщина 2 мм)**



# Получение халькогенидных и халькогалидных стекол через летучие йодиды и элементарные серу и селен

Температура плавления, °C

Элемент	S	Se	Te	Ga	Sb	Ge
	119	217	449.8	29.5	631	937
Йодид	-	-	TeI <sub>4</sub>	Gal <sub>3</sub>	SbI <sub>3</sub>	GeI <sub>4</sub>
			280	212	171	146

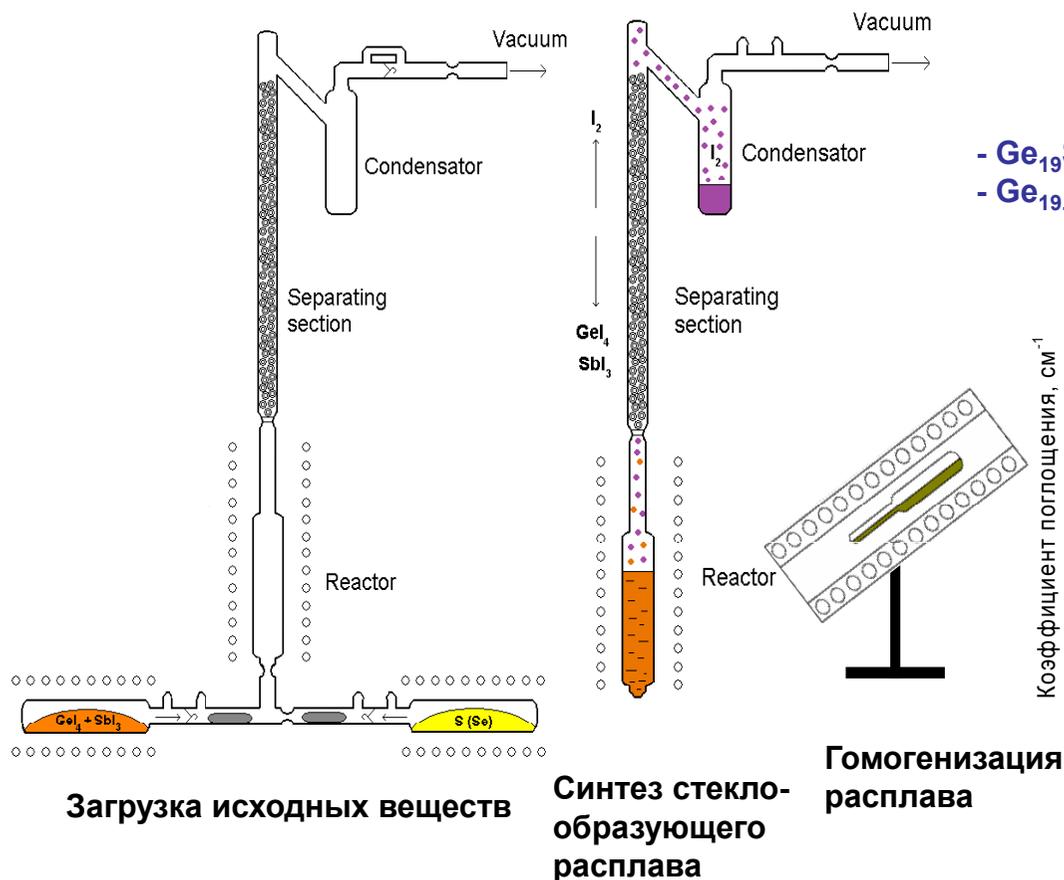


Степень превращения GeI<sub>4</sub> при 300°C = 7%  
при 500°C = 26%

Достоинства метода:

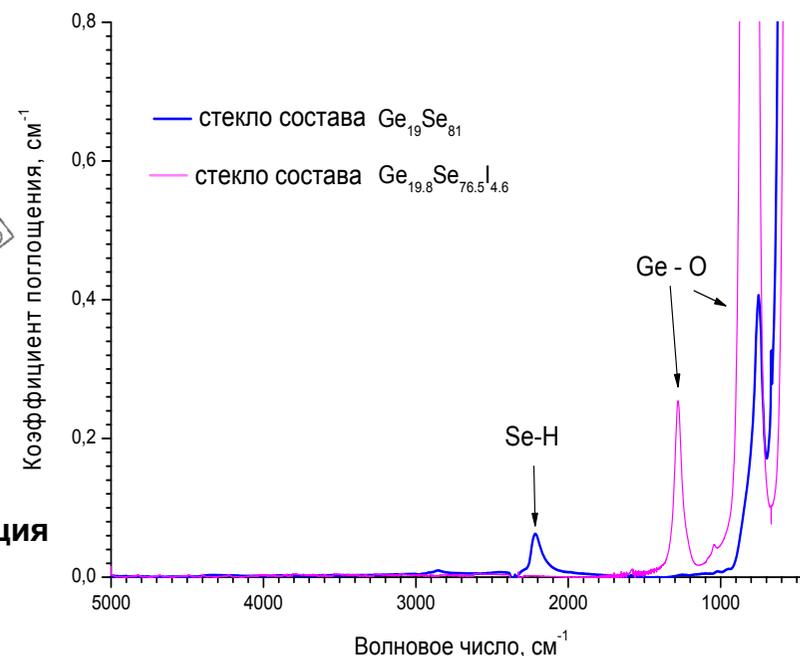
- Низкая температура синтеза (до 650°C),
- Высокое пропускание стекол в средней ИК области,
- Низкое содержание примеси водорода и кремния

## Схема процесса



Сравнение спектров поглощения стекол:

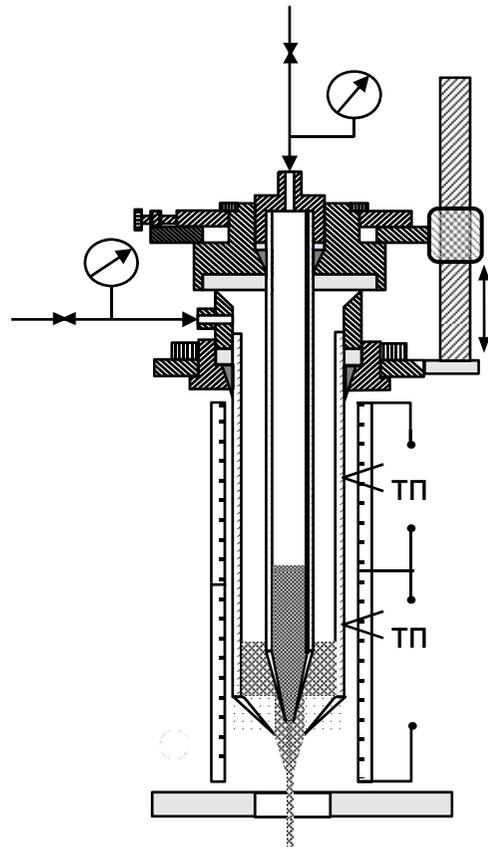
- Ge<sub>19</sub>Se<sub>81</sub> получено химико-дистилляционной очисткой
- Ge<sub>19.8</sub>Se<sub>76.5</sub>I<sub>4.6</sub> получено через летучие соединения



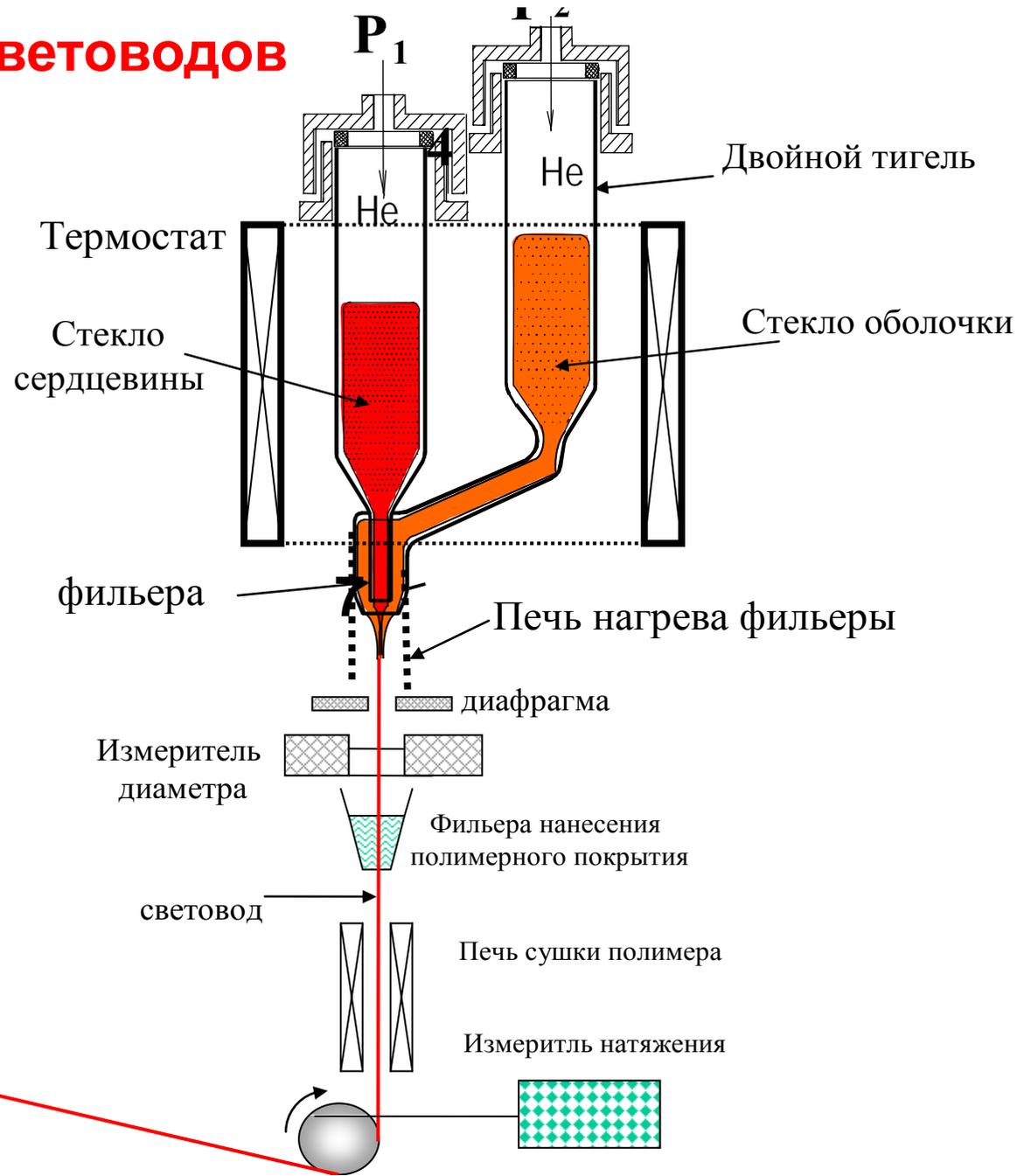
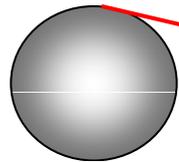
## Результаты анализа лазерной масс-спектрометрии образцов стекол систем Ge-Te-Se, Ge-Ga-Te, Ge-Ga-Te-I (ppm wt)

Образец стекла	1	2	3
	$\text{Ge}_{22,6}\text{Te}_{73,6}\text{Se}_{3,8}$	$\text{Ge}_{15}\text{Ga}_9\text{Te}_{76}$	$\text{Ge}_{11,3}\text{Ga}_{4,2}\text{Te}_{74,5}\text{I}_{9,5}$
Условия получения	Плавление с 500 ppm Al при 850°C 6 часов, 2-кратная вакуумная дистилляция, гомогенизация при 750°C 6 часов	Плавление с 500 ppm Al при 900°C 10 часов, 2-кратная вакуумная дистилляция в реактор с навеской Ga, синтез при 800°C 7 часов	Химико-дист. очистка Ge-Te, догрузка GaI <sub>3</sub> испарением, синтез при 600°C 7 часов
C	≤0,14	≤0,14	≤0,4
O	≤0,02	<0,01	≤0,2
Na	<0,02	<0,02	<0,02
Mg	<0,1	<0,1	<0,1
Al	<0,02	0,07	<0,02
Si	4	0,7 ÷ 3	<0,03
P, S	<0,03	<0,03	<0,03
Sc, Ti	<0,05	<0,05	<0,05
Fe, Cr, Mn, Co, Ni	<0,07	<0,07	<0,07
Br	0,6	1,2	<0,2
Rb, Sr, Y, Nb, Rh	<0,2	<0,2	<0,2
Zr	<0,4	<0,4	<0,4
Mo, Ru, Pd, Cd, Sn, Au, Bi	<0,6	<0,6	<0,6
РЗЭ, In, Ag, Cs, Ba	<0,3	<0,3	<0,3
W, Pt, Hg	<2	<2	<2
Re, Os, Ir, Pb	<1	<1	<1
Tl	<0,7	<0,7	<0,7

# Установка вытяжки световодов

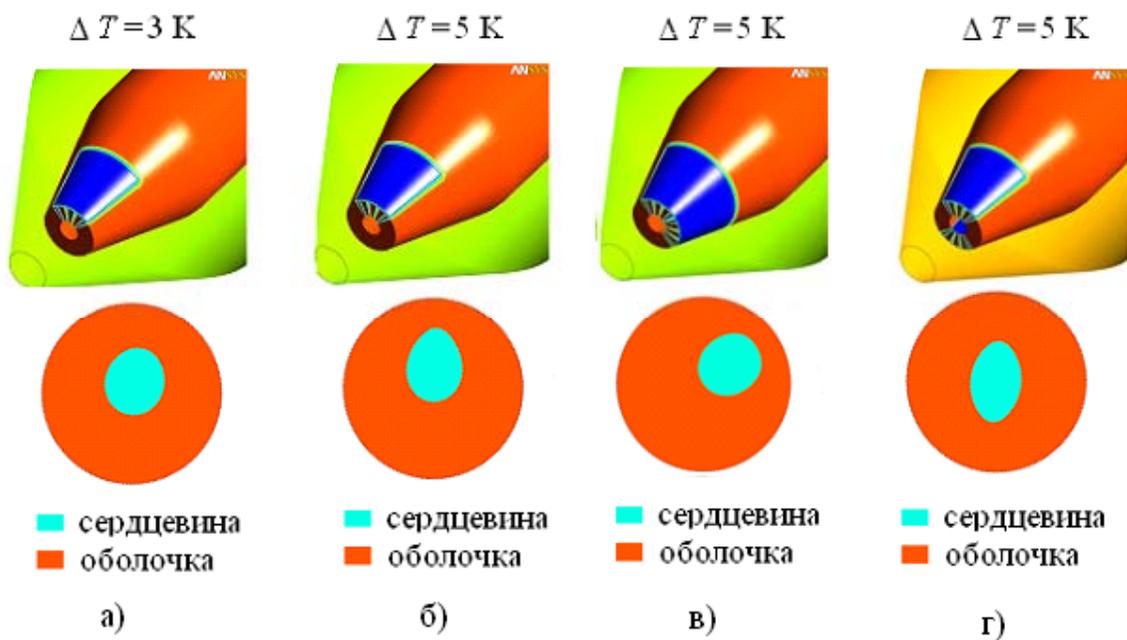


Наматывающее устройство

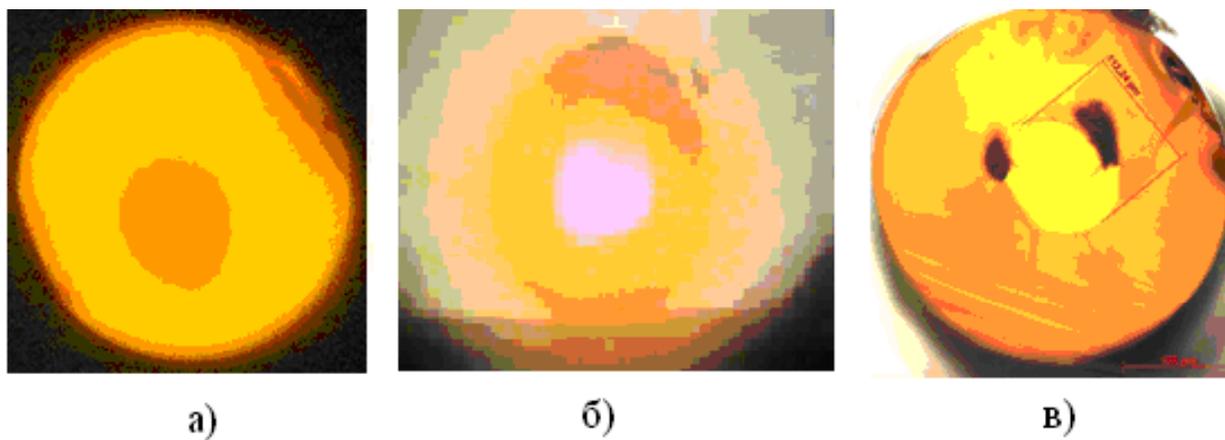


# Влияние температурной неоднородности на геометрию световода

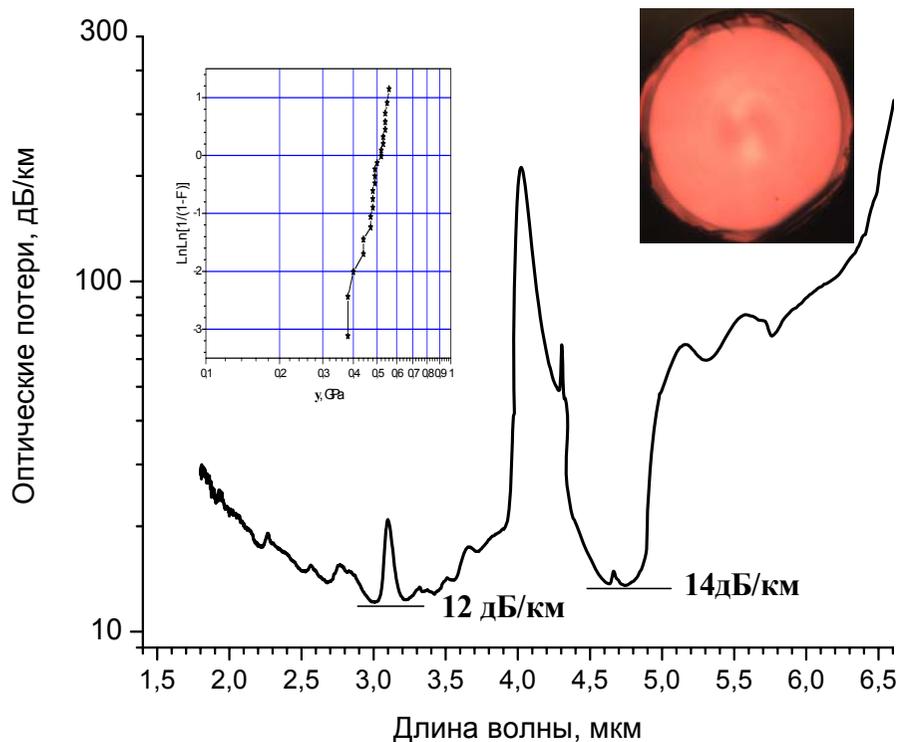
## Теоретический расчет



## Экспериментальные данные



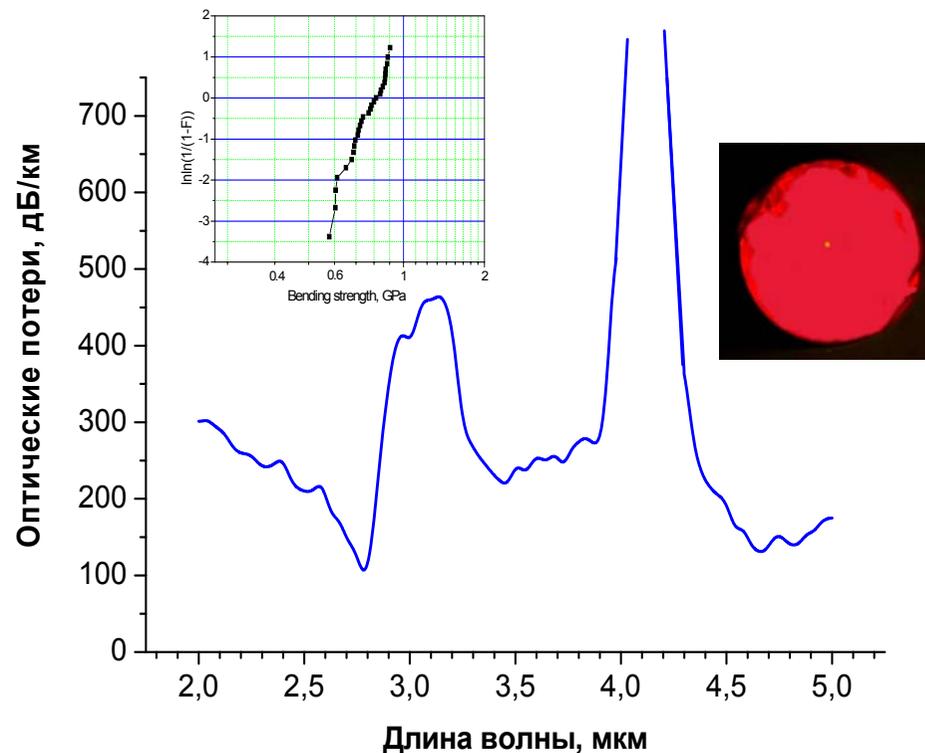
# Спектры оптических потерь световодов из стекла As-S



Диаметр сердцевина / диаметр оболочки  
= 500/560 мкм

Защитное покрытие: Фторопласт Ф-42 + поливинилхлорид

[G.E. Snopatin, M.F. Churbanov, et.al.  
J. of Optoelectronics and Advanced Materials.  
2009, v.3, №7, pp. 889-671]

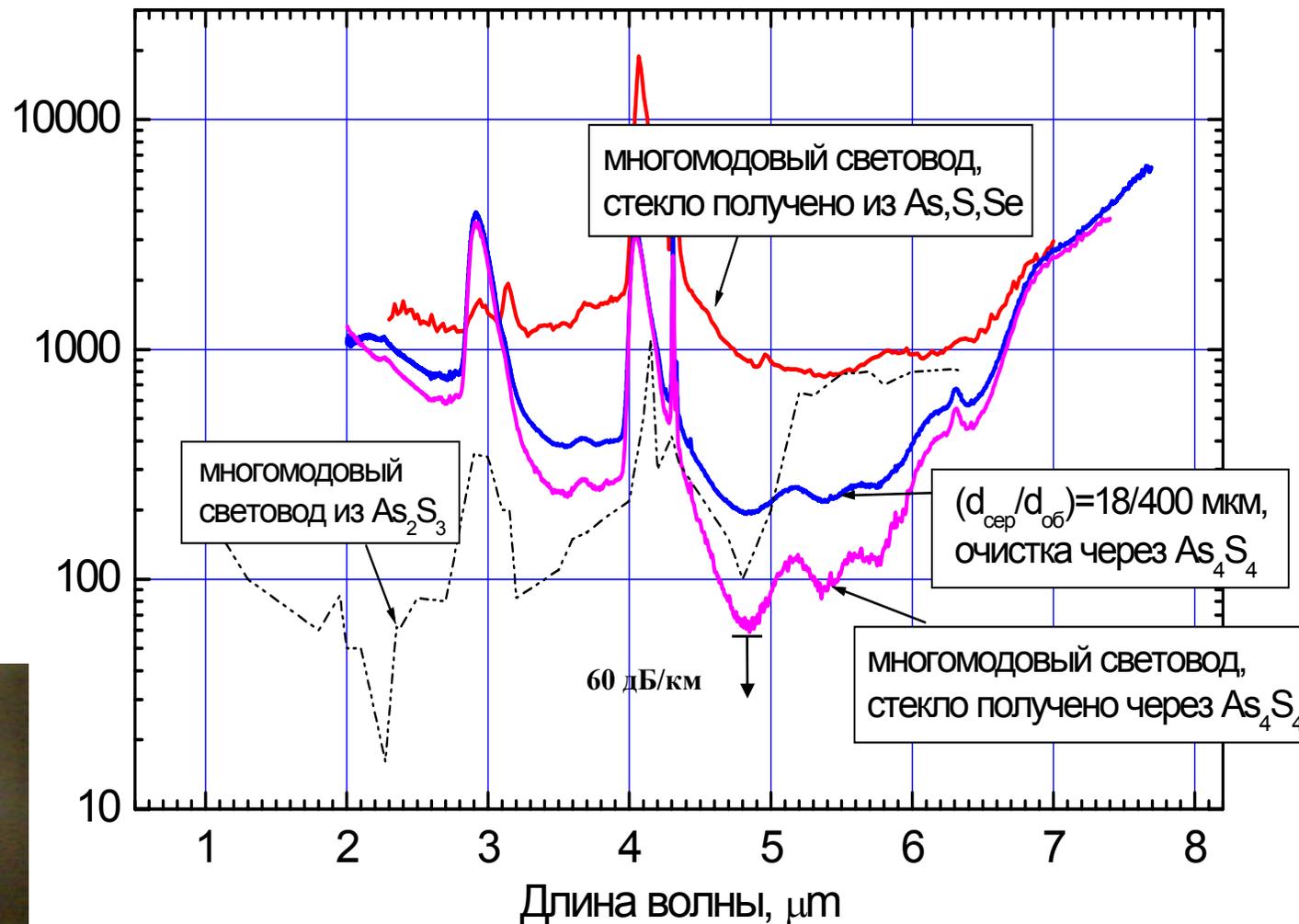


Диаметр сердцевина / диаметр оболочки  
= 8/300 мкм

[Е.М. Дианов, В.Г. Плотниченко и др.  
Неорганические материалы,  
2003, т.39, №6, с. 627-630]

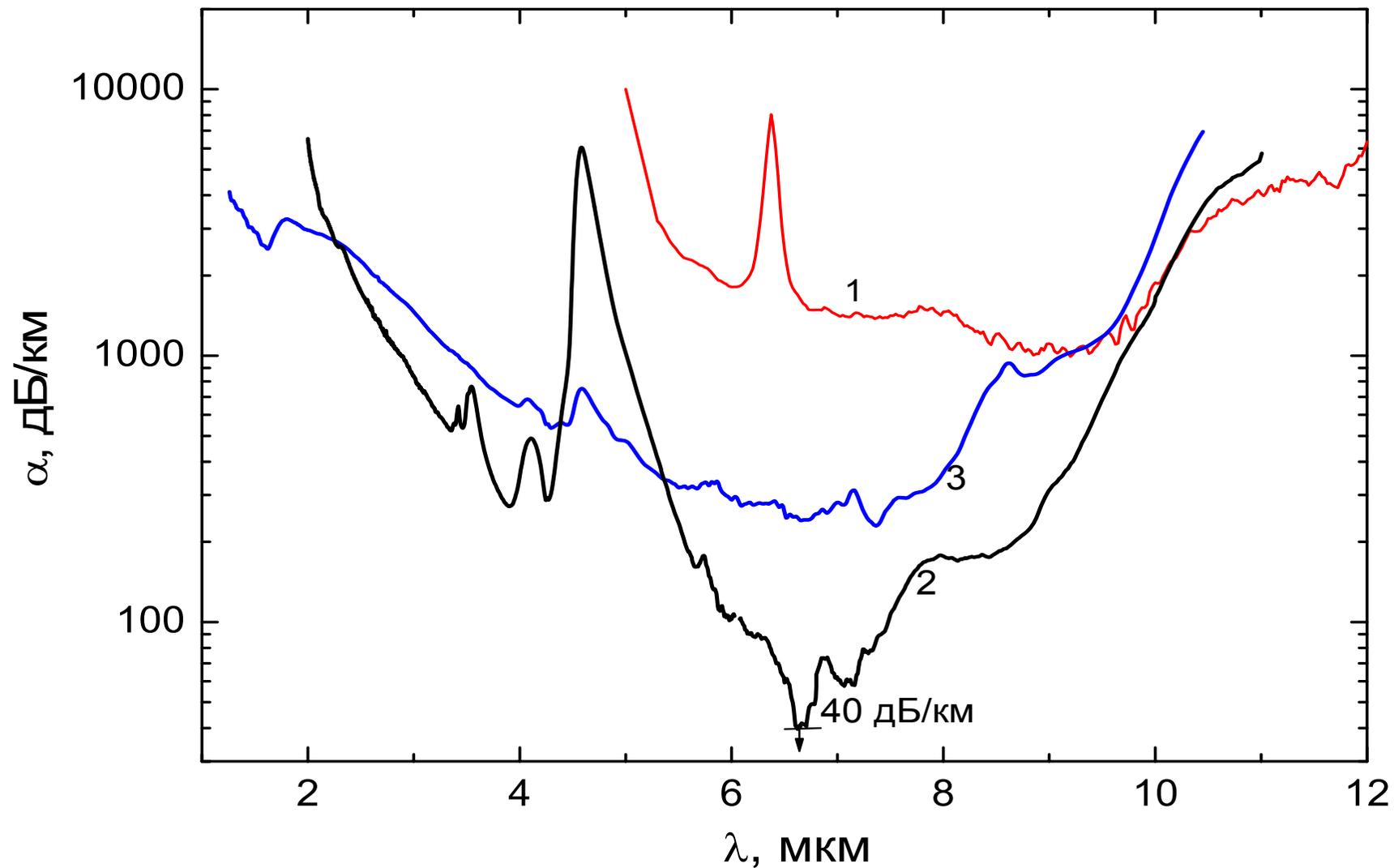
# Спектры оптических потерь и фотографии поперечного сечения световодов на основе стекол системы As-S-Se

Оптические потери, дБ/км



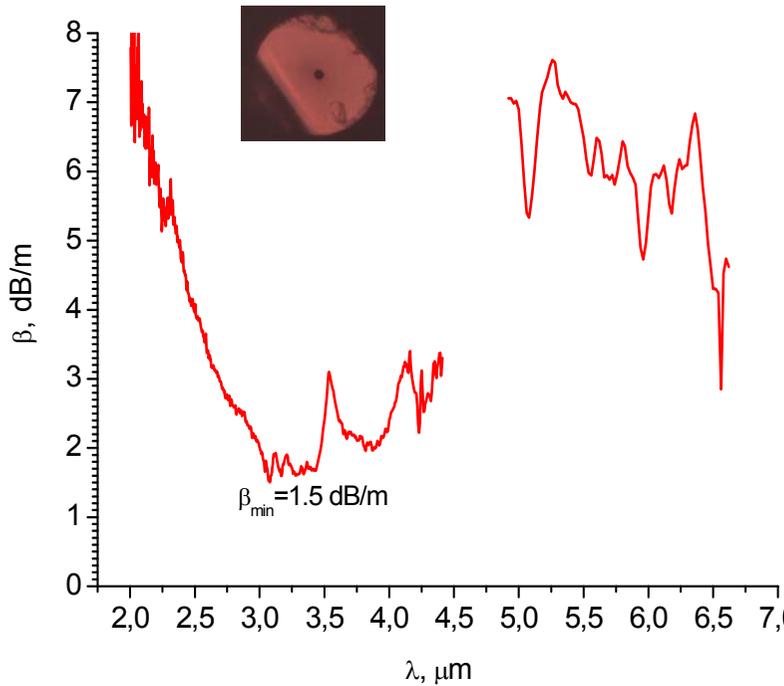
## Спектры полных оптических потерь световодов на основе селенидных стекол:

- 1 –  $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$ , синтез из ОСЧ веществ, вытяжка из тигля;
- 2 –  $\text{As}_{30}\text{Se}_{50}\text{Te}_{20}$ , химико-дистилляционная очистка расплава с добавлением 700 ppm Al, вытяжка из штабика;
- 3 –  $\text{Ge}_{1,3}\text{As}_{37,1}\text{Se}_{41,3}\text{Te}_{20,3}/\text{Ge}_{1,2}\text{As}_{40,4}\text{Se}_{41,2}\text{Te}_{17,2}$ , химико-дистилляционная очистка расплава с добавлением  $\text{TeCl}_4+\text{Al}$ , вытяжка из двойного тигля

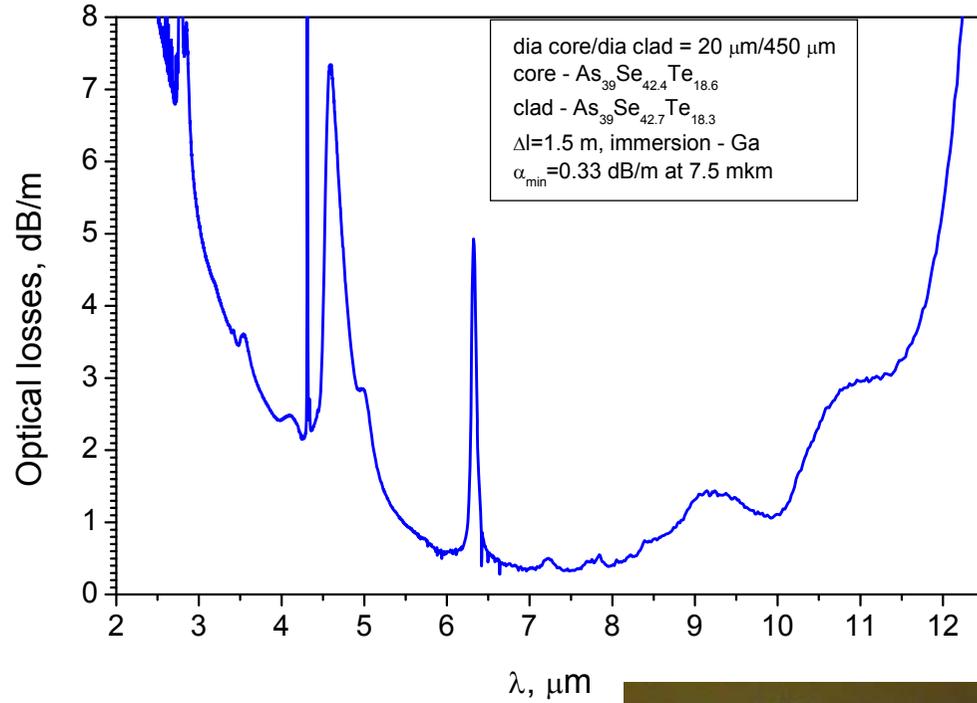


# Одномодовые световоды из стекла системы Ge-As-Se-Te

Спектр оптических потерь Ge-As-Se-Te световода  
(диаметр сердцевины 14 мкм, общий диаметр 280 мкм)  
Вытяжка из двойного тигля



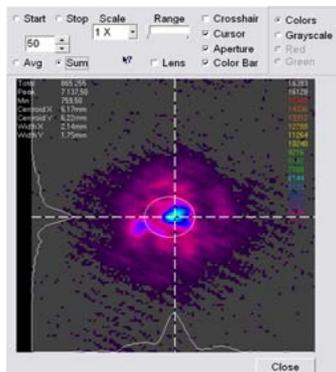
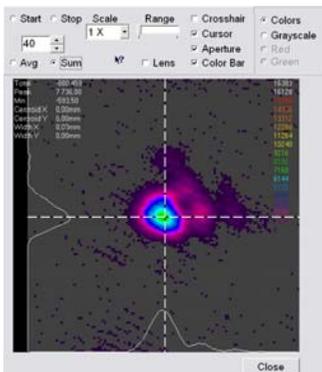
Спектр оптических потерь As-Se-Te световода  
(диаметр сердцевины 20 мкм, общий диаметр 450 мкм)  
Вытяжка «штабик-трубка»



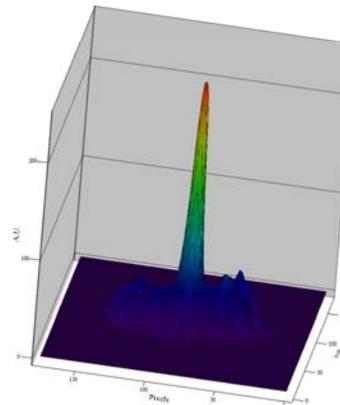
Спектры распределения мощности на выходе  
из волокна с  $D_c=11$  мкм

Измерения на CO<sub>2</sub>-лазере

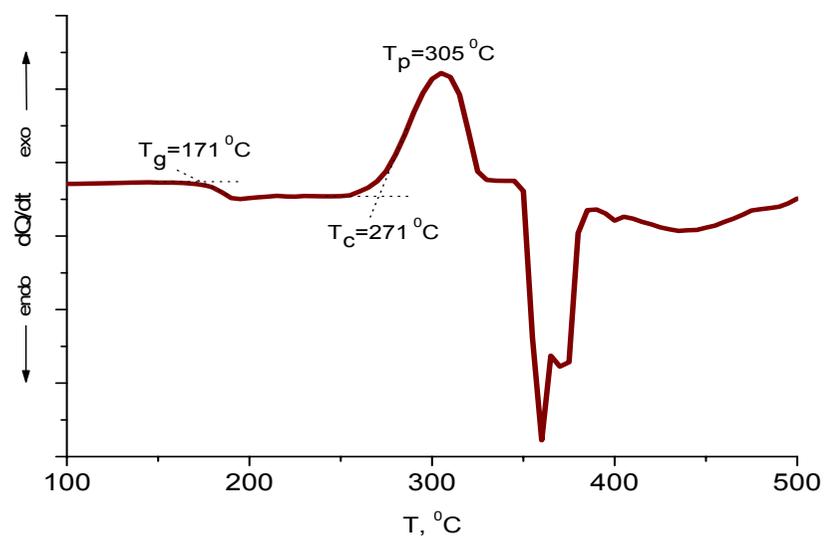
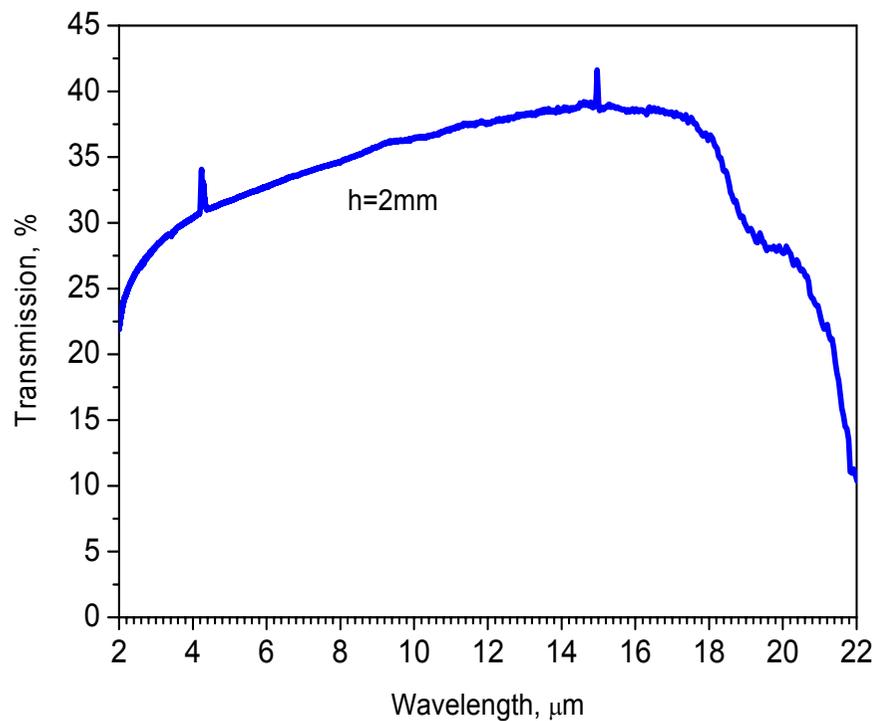
Измерения на CO-лазере



Трехмерный профиль пучка CO-лазера  
на выходе GAST волокна



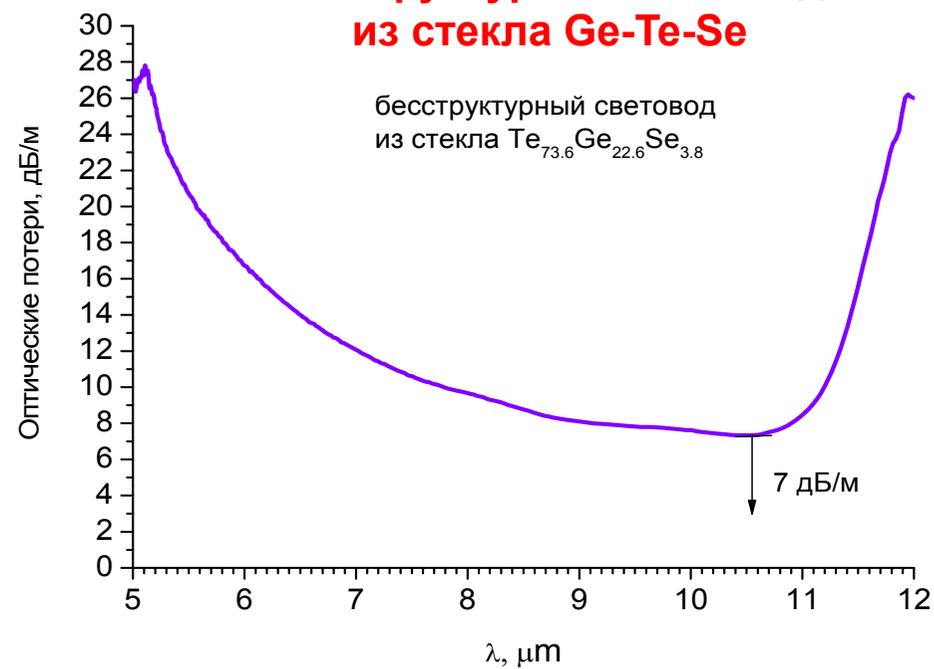
## Пропускание объемного образца стекла $\text{Te}_{73.6}\text{Ge}_{22.6}\text{Se}_{3.8}$



## Содержание примесей в стекле $\text{Te}_{73.6}\text{Ge}_{22.6}\text{Se}_{3.8}$

Примесь	Содержание, ppm
C	$\leq 0,14$
O	$\leq 0,02$
Na, Al	$< 0,02$
Mg	$< 0,1$
Si	4
P, S	$< 0,03$
Fe, Cr, Mn, Co, Ni	$< 0,07$

## Спектр оптических потерь в бесструктурном световоде из стекла $\text{Ge-Te-Se}$



## Мощность излучения лазеров P, переданная по волокну длиной 1 метр

Состав стекла волокна	Диаметр волокна, мкм	$\beta_{\text{мин}}$ , дБ/км ( $\lambda$ , мкм)	СО-лазер (5.5 мкм)		СО <sub>2</sub> -лазер			
					$\lambda=9,3$ мкм		$\lambda=10,6$ мкм	
			$\beta$ , дБ/м	P, Вт	$\beta$ , дБ/м	P*, Вт	$\beta$ , дБ/м	P*, Вт
<b>As<sub>40</sub>S<sub>60</sub>/As<sub>36</sub>S<sub>64</sub></b>	<b>300/400</b>	<b>23 (2,4)</b>	<b>230</b>	<b>≥10</b>				
<b>As<sub>38</sub>S<sub>25</sub>Se<sub>37</sub></b>	<b>300/450</b>	<b>60 (4.8)</b>	<b>100</b>	<b>7</b>	-	-	-	-
<b>As<sub>32</sub>Se<sub>68</sub></b>	<b>400</b>	<b>875 (6.7)</b>	<b>1280</b>	<b>≥ 5</b>	<b>2300</b>	-	<b>6600</b>	<b>0.7</b>
<b>Ge<sub>5</sub>As<sub>36</sub>Se<sub>51</sub>Te<sub>10</sub></b>	<b>500</b>	<b>290 (6.6)</b>	<b>520</b>	<b>≥5</b>	<b>890</b>	-	<b>5300</b>	<b>1</b>
<b>As<sub>30</sub>Se<sub>50</sub>Te<sub>20</sub></b>	<b>400, 900</b>	<b>40 (6.7)</b>	<b>200</b>	<b>8</b>	<b>300</b>	<b>1,6*</b>	<b>3000</b>	-
<b>As<sub>32,4</sub>Ge<sub>2,4</sub>Se<sub>38,2</sub>Te<sub>27</sub></b>	<b>400/450</b>	<b>200 (6.7)</b>	<b>450</b>	<b>7</b>	<b>750</b>	-	<b>4000</b>	<b>1</b>

\*Определенное оценочное значение ограничено выходной мощностью лазера

## Изменение оптических потерь в световодах со временем

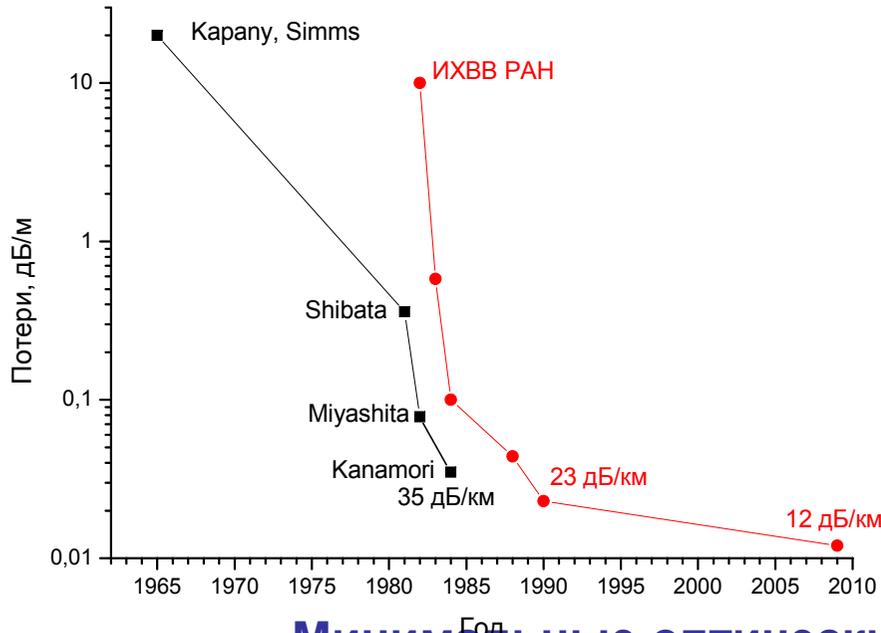
Тип световода		$\beta_{\text{мин}},$ дБ/км	Время наблюдения	Прирост опт. потерь	
Состав	Покрытие			%	$\Delta\beta,$ дБ/км
$\text{As}_{35}\text{Se}_{65} / -$	нет	200	1 мес.	100	200
			4 мес.	200	400
			6 мес.	220	440
$\text{Ge}_5\text{As}_{38}\text{Se}_{57} / -$	нет	600	40 дней	40	240
			4 мес.	80	480
			2 года	100	600
$\text{As}_{30}\text{Se}_{70} / -$	Ф-42	240	45 дней	42	100
$\text{As}_{40}\text{S}_{60}/\text{As}_{35}\text{S}_{65}$	Ф-42 + ПВХ, In	40	3 года	5	2
$\text{As}_{38}\text{S}_{25}\text{Se}_{37} /$ $\text{As}_{38}\text{S}_{27}\text{Se}_{35}$	F-42 + ПВХ	300	1 мес.	13	40
			2 мес.	30	90
			100 дней	50	150
			160-300 дней	80	240

## Временное изменение механической прочности световодов при изгибе

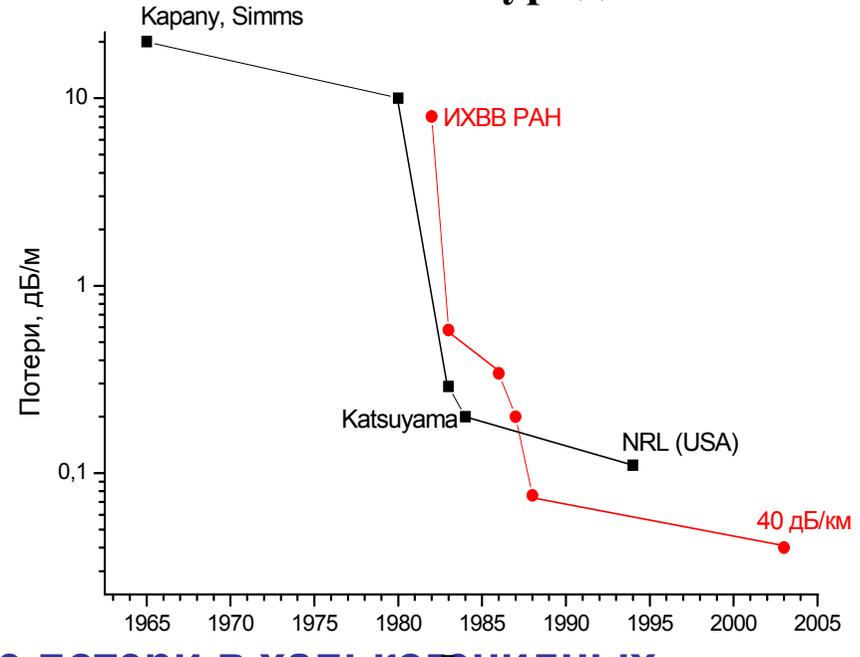
Покрытие	Состав	Средн. прочность $\sigma_{\text{ср}},$ МПа	Время наблюдения	Уменьшение $\Delta\sigma_{\text{ср}},$ %	
-	$\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}/-$	400	1 день	14	
			4 дней	28	
			2 недель	47	
-	$\text{As}_{40}\text{S}_{60}/$ $\text{As}_{39}\text{S}_{61}$	800	1 день	48	
			2 дня	55	
			3 года	60	
Ф-42	$\text{As}_{32}\text{S}_{68}/-$	350	9 лет	25	
Ф-42 + ПВХ	$\text{As}_{40}\text{S}_{60}/\text{As}_{39}\text{S}_{61}$	800	1,5 года	12	
			$\text{As}_{38}\text{S}_{25}\text{Se}_{37}/$ $\text{As}_{38}\text{S}_{27}\text{Se}_{35}$	1 день	8
				2 дня	10
			4-240 дней	12	

# ПРОГРЕСС В СНИЖЕНИИ ОПТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СВЕТОВОДАХ

## Световоды из сульфидных стекол



## Световоды из селенидных и селено-теллуридных стекол



## Минимальные оптические потери в халькогенидных световодах

Состав стекла (сердцевина/оболочка)	$\beta$ , dB/km	$\lambda$ , $\mu\text{m}$	Автор (год)
$\text{As}_{40}\text{S}_{60}/\text{As}_{36}\text{S}_{64}$	12	3 и 3.25	ИХВВ РАН (2009)
$\text{As}_2\text{Se}_3$	78	4.2	ИХВВ РАН (1988)
$\text{As}_{38}\text{S}_{25}\text{Se}_{37}/\text{As}_{38}\text{S}_{27}\text{Se}_{35}$	60	4.8	ИХВВ РАН (2002)
$\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$	110	6.6	Sanghera, Aggarwal et.al. (1994)
Ge-Se-Te	1500	10.6	Nishii et.al. (1987)
$\text{As}_{30}\text{Se}_{50}\text{Te}_{20}$	40	6.7	J.-L.Adam, Shiryaev et.al. (2003)

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

**Разработаны методы получения высокочистых халькогенидных стекол с высоким пропусканием в средней ИК области и низким содержанием лимитируемых примесей.**

**Получены световоды с уровнем оптических потерь, достаточном для их практического применения:**

### **многомодовые:**

- из стекла As-S с оптическими потерями 12 дБ/ км на длинах волн 3 и 3,25 мкм, 14 дБ/км на длинах волн 4,6 и 4,8 мкм,
- из стекла As-S-Se - 60 дБ/км на длине волны 4,8 мкм,
- из стекла Ge-As-Se-Te - менее 300 дБ/км в области 5-9 мкм и минимальными потерями 150 дБ/км на 6,7 мкм;

### **одномодовые:**

- из стекла As-S с оптическими потерями менее 100 дБ/км на 2,8 мкм,
- из стекла As-Se-Te – 330 дБ/км на длине волны 7,5 мкм;

### **бесструктурные:**

- из стекла  $\text{Ge}_{22.6}\text{Te}_{73.6}\text{Se}_{3.8}$  с минимальными оптическими потерями 7 дБ/м на 10,6 мкм
- из стекла  $\text{GeSe}_4$  - 100 дБ/км на 6,6 мкм,
- из стекла Ge-Sb-S - 300 дБ/км на 3,4 мкм

***Спасибо за внимание***