

03

Отечественные разработки ИК оптических материалов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия

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

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

e-mail: l.v.zhukova@urfu.ru

Поступила в редакцию 06.06.2018 г.

В окончательной редакции 13.07.2018 г.

Выполнен обзор современного развития волоконной оптики для среднего инфракрасного диапазона спектра (2.0–50.0 μm). Обоснована задача по разработке инфракрасных (ИК) световодов с расширенным в более длинноволновую область спектра рабочим диапазоном, обладающих также повышенной радиационной стойкостью. Проведено исследование диаграмм состояния квазибинарных систем AgBr-Tl и $\text{AgBr-TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ четырехкомпонентной системы AgBr-AgI-TlBr-Tl . Выявлены области гомогенности существования твердых растворов. Разработана экспериментальная методика для определения показателя преломления в зависимости от длины волны спектроскопическим методом для кристаллов новых составов. Выявлена стойкость исследуемых материалов к ионизирующему излучению. Проведено моделирование фотонно-кристаллических структур на основе рассматриваемых систем галогенидов металлов и изготовлены методом экструзии односторонние световоды смоделированной структуры с увеличенным полем моды. Определен спектральный диапазон работы световодов системы AgBr-Tl , который составляет от 4 до 25 μm . Рассмотрены варианты использования полученных ИК световодов.

DOI: 10.21883/OS.2018.12.46936.156-18

Введение

В 1979 г. в волоконных световодах из кварцевых стекол были достигнуты максимально низкие оптические потери [1]. В настоящее время активно развивается второе поколение материалов для волоконной оптики, которые позволяют передавать излучение в более длинноволновой инфракрасной (ИК) области спектра.

Наиболее перспективными материалами для изготовления световодов среднего ИК диапазона спектра (2.0–50.0 μm) являются кристаллы на основе твердых растворов галогенидов серебра [2–7], твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия [8], халькогенидные [9–11] и фторидные стекла [12,13], стекла на основе оксида германия [14] и монокристаллы сапфира [15,16], а также полые волокна [17–19], поэтому их активно испытывают для новых применений в различных областях науки и техники (рис. 1).

В 1981 г. на Пышминском опытном заводе „Гиредмет“, ныне „Уралредмет“ (г. Верхняя Пышма, Свердловская область), по просьбе нобелевского лауреата А.М. Прохорова, академиков РАН Е.М. Дианова и Г.Т. Петровского впервые были получены высокочистые кристаллы AgCl , AgBr и твердые растворы системы AgCl-AgBr , из которых методом экструзии в ИОФАН и ГОИ им. С.И. Вавилова получали мировой новизны гибкие световоды с уникальными свойствами для среднего ИК диапазона спектра [23]. В это же время впервые в СССР был организован промышленный выпуск указанных кристаллов под руководством разработчиков этих

технологий Л.В. Жуковой и главного инженера завода Ф.Н. Козлова.

В настоящее время из кристаллов данной системы изготавливают световоды в Научном центре волоконной оптики РАН. За рубежом данной тематикой занимаются много лет в Тель-Авивском университете под руководством А. Катцира [24–26]. Немецкие фирмы *CeramOptec GmbH* [20] и *Art Photonics GmbH* [21] выпускают волоконно-оптическую продукцию на основе галогенидсеребряных световодов для различных областей науки и техники, в том числе для биотехнологий и лазерной медицины.

Недостатком галогенидсеребряных световодов является эффект старения, связанный с фоточувствительностью, а также они не применимы в условиях повышенной радиации. Тем не менее твердые растворы системы AgCl-AgBr , прозрачные от 0.4 до 30.0 μm , являются единственными нетоксичными, негигроскопичными и пластичными кристаллами, предназначенными в основном для получения поликристаллических ИК волокон.

Аналогичными свойствами обладают кристаллы системы TlBr-Tl ($\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ — КРС-5) [27–29]. Но световоды на их основе со временем разрушаются вследствие рекристаллизации, что исключает их использование в ИК волоконной оптике, несмотря на радиационную стойкость и прозрачность кристаллов в спектральном диапазоне от 0.4 до 45.0 μm .

Необходимость расширения рабочего спектрального диапазона световодов от ближней ИК области

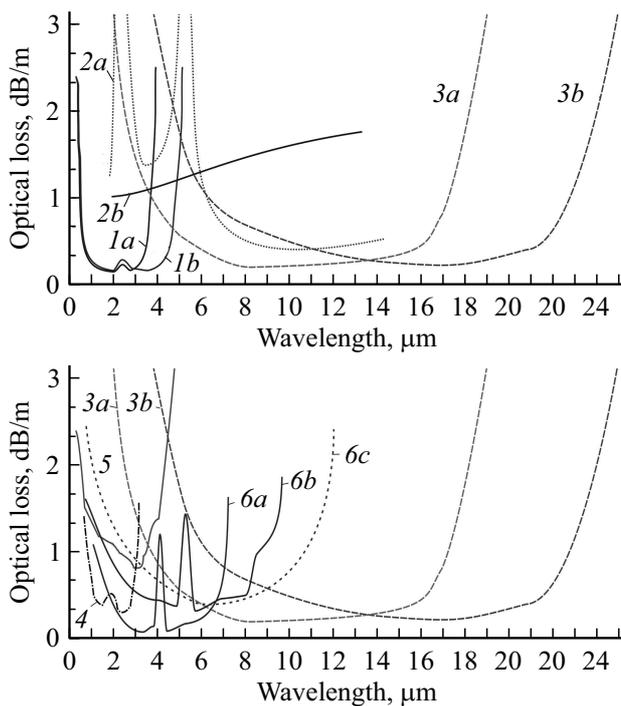


Рис. 1. Оптические свойства ИК световодов: *1a* — фторцирконатные (флюоридные) [12,13], *1b* — на основе InF_4 [12], *2a* — полые ЛНВСН [17], *2b* — полые ЛНВЕН [17], *3a* — галогенидсеребряные AgCl-AgBr [2-7,20-22], *3b* — галогенидсеребряные AgBr-Tl [8], *4* — на основе GeO_2 [14], *5* — сапфировые [15-16], *6a* — на основе As_2S_3 [9,10], *6b* — на основе As_2Se_3 [9,11], *6c* — на основе Ga-As-Te-Se [9].

(0.8–2.0 μm), где применяются кварцевые волокна, до средней и даже дальней ИК области (до 100.0 μm) обосновывает поиск новых оптических материалов, разработку технологий их синтеза, исследование структуры, свойств и областей применения. Поэтому актуальной задачей является разработка радиационностойких, негигроскопичных и пластичных кристаллов для изготовления световодов среднего ИК диапазона.

В связи с этим представляло интерес исследовать четырехкомпонентную систему AgBr-AgI-TlBr-TlI , в частности ее квазибинарные сечения AgBr-TlI и $\text{AgBr-TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$. Данный выбор был обоснован схожими физико-химическими свойствами фазовых диаграмм плавокости систем AgCl-AgBr и TlBr-TlI , в которых образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения и которые плавятся при более низкой температуре (412 и 419 $^{\circ}\text{C}$), чем исходные компоненты [29,30].

В Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б.Н. Ельцина создан инновационно-внедренческий центр „Центр инфракрасных волоконных технологий“ (ИВЦ „ЦИВТ“), деятельностью которого является проведение фундаментальных и прикладных исследований в области разработки элементной базы фотоники, лазерной техники, микро- и оптоэлектроники, волоконной оптики среднего ИК

диапазона. Разработан новый класс кристаллов систем AgBr-TlI и $\text{AgBr-TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$, представленный в настоящей работе, исследуются также полученные ранее системы на основе галогенидов серебра [23,31]. Разрабатывается и внедряется полный технологический цикл, включающий проектирование и изготовление нестандартного оборудования по синтезу высокочистого сырья, росту кристаллов, получению микроструктурированных ИК световодов и созданию волоконно-оптических систем широкого применения [32]. Ключевые этапы производства кристаллов, оптических изделий, ИК световодов и области применения представлены на рис. 2.

Технология получения ИК кристаллов

Решением первой и основной стадии синтеза кристаллов является получение высокочистых сложного состава твердых растворов гидрохимическим методом, названным авторами ТЗКС — термозонной кристаллизацией синтезом [33]. Метод сочетает в себе синтез и глубокую очистку конечного продукта (доля примесей 10^{-6} – 10^{-7} wt.% и менее). В широком понимании метод ТЗКС является базовым при получении мало-растворимых высокочистых веществ двух категорий — индивидуальных галогенидов металлов типа MeHal , где Me — Ag^+ , Tl^+ , Cu^+ ; Hal — Cl^- , Br^- , I^- , и их твердых растворов AgCl-AgBr , AgCl-AgBr-AgI (ТII), AgBr-AgI , AgBr-TlI , $\text{AgBr-TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ и других. Кроме того, метод ТЗКС является экологически чистым, безотходным (выход высокочистого продукта составляет до 98.0%) и энергосберегающим. Его целесообразно рассматривать с позиции равновесной и неравновесной термодинамики. Говоря о гидрохимическом методе получения твердых растворов, следует иметь в виду все многообразие его вариантов. Различие между ними определяется главным образом выбором исходных веществ, смешивание которых приводит к запуску процесса получения твердого раствора задаваемого состава. На этой основе построена математическая модель синтеза твердых растворов галогенидов металлов из водных сред галогенводородных кислот, позволяющая производить теоретические расчеты с заданным содержанием компонентов. Достоверность модели подтверждена экспериментально [34].

Авторским коллективом ИВЦ „ЦИВТ“ сконструирована и изготовлена ростовая установка ПКБ — печь конструкции Бриджмена, реализующая две задачи: вращивание монокристаллов и термодинамическое изучение фазовых диаграмм на основе многокомпонентных систем методом дифференциально термического анализа (ДТА) (рис. 3). Установка ПКБ имеет 4 зоны нагрева и разделительную диафрагму, которая обеспечивает температурный градиент на границе „расплав-кристалл“ до 60 $^{\circ}\text{C}$ на 1 см. Автоматизированный блок управления позволяет контролировать температуру в диапа-

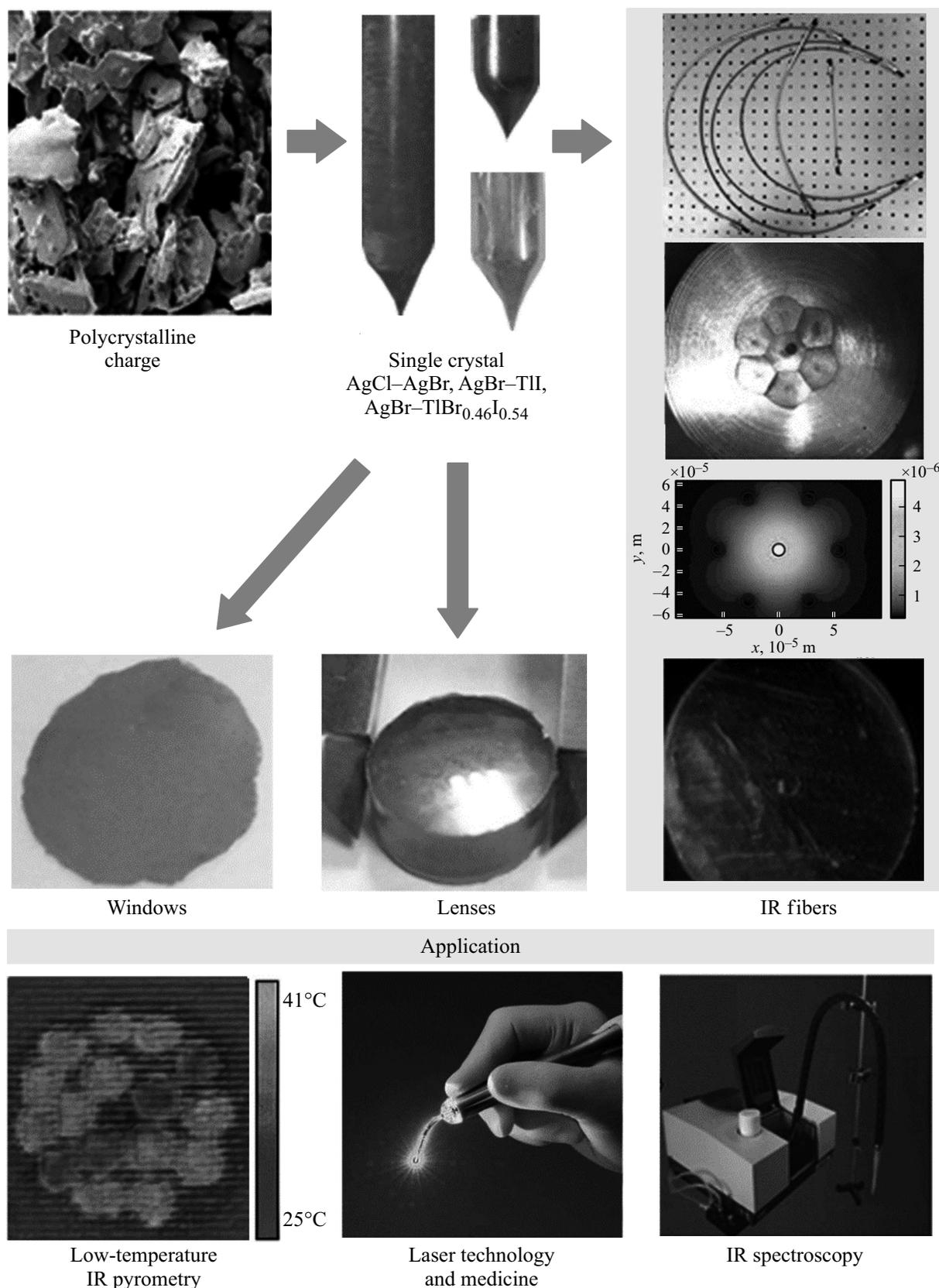


Рис. 2. Этапы производства кристаллов, оптических изделий, ИК световодов и области применения.

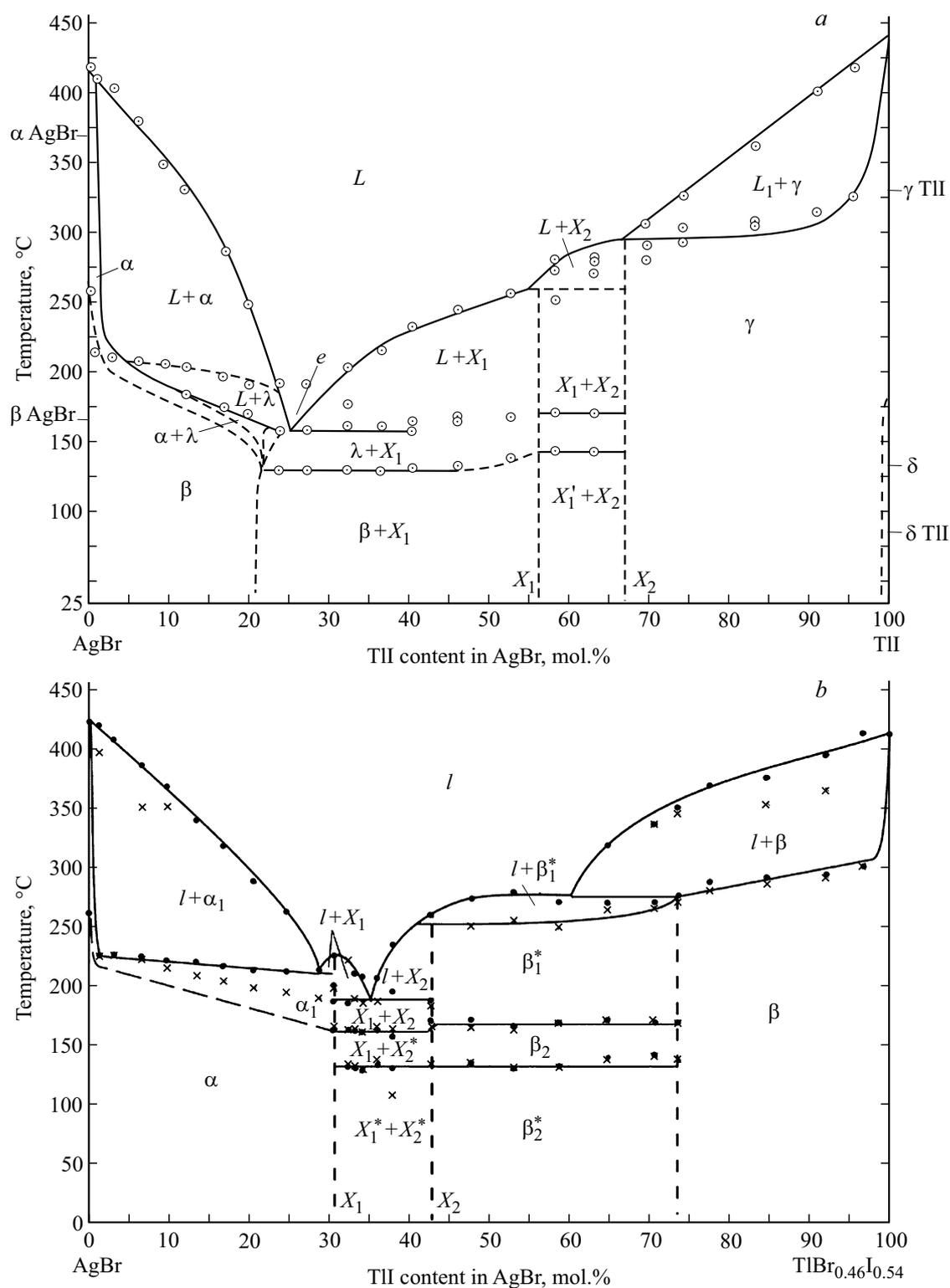


Рис. 3. Концентрационный тетраэдр Ag–I–Br–Tl: (a) квазибинарное политермическое сечение системы AgBr–Tl; (b) квазибинарное политермическое сечение системы AgBr–TlBr_{0.46}I_{0.54}; (c) изотермический разрез AgBr–AgI–TlBr–Tl с политермической разверткой граничных фазовых диаграмм.

зоне от 150 до 600°C с точностью 0.1°. Управление и контроль процессом выращивания монокристаллов осуществляется с помощью компьютера [35]. Для вы-

ращивания кристаллов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия подобрано более ста режимов роста.

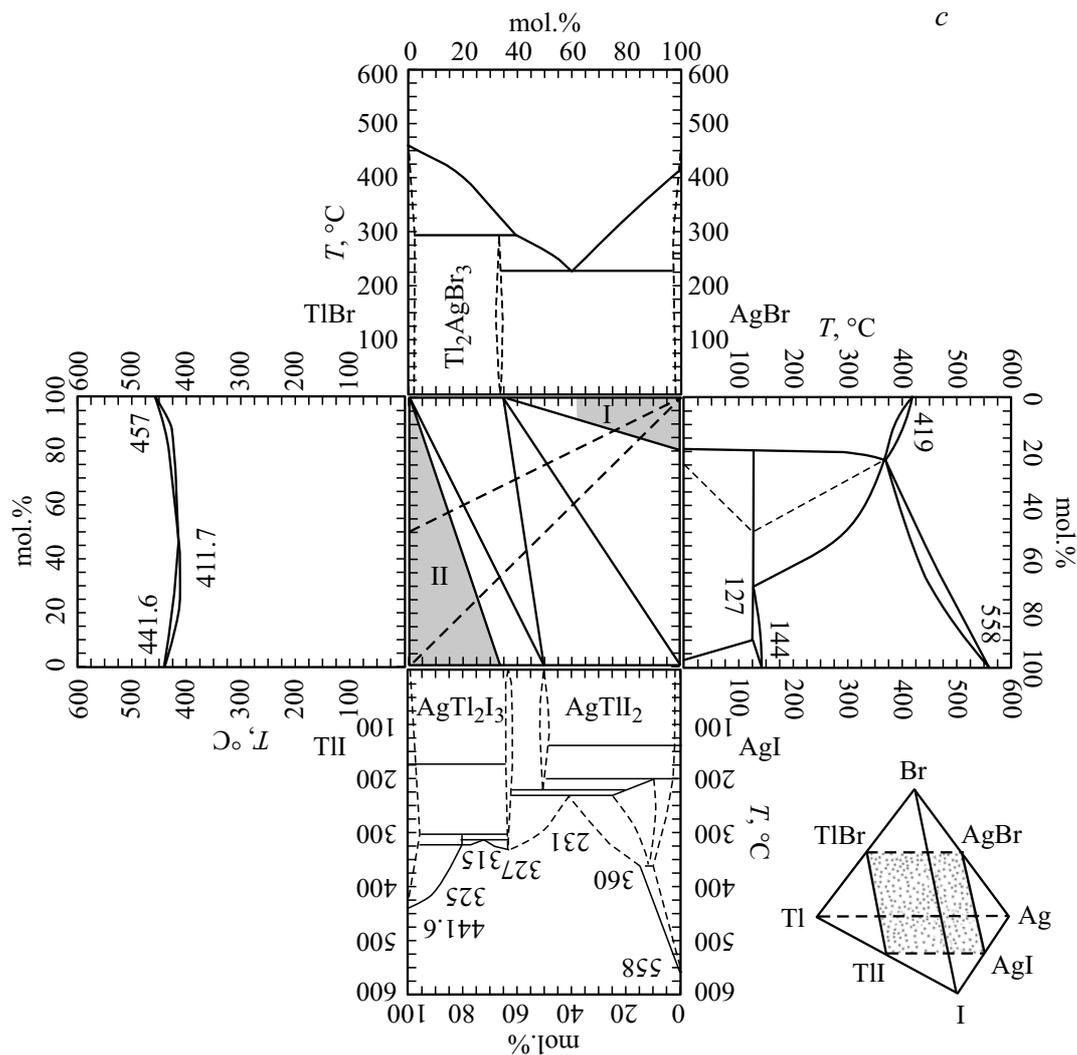


Рис. 3 (продолжение).

Разработан комплекс новых экспериментальных методов для определения показателя преломления (n) в зависимости от длины волны: интерференционным методом, спектроскопическим методом и методом определения n по коротковолновому краю поглощения согласно формуле Мосса. Разработаны методики для определения фото- и радиационной стойкости кристаллов и ИК световодов.

Новый класс кристаллов предназначен в основном для получения различной структуры волокон среднего ИК диапазона спектра, а также для изготовления оптических изделий — линз, окон, оптических слоев, пленок. Для сокращения и упрощения производственного цикла получения кристаллических ИК световодов и микроструктурированных волокон различной геометрии применяется компьютерное моделирование структур с помощью программного пакета SMTP (Source-Model Technique Package — методика моделирования источников света) [36]. Моделирование структуры позволяет определить геометрические размеры волокна (кольца

периферических вставок с низким показателем преломления и центральный дефект с низким или высоким n либо его отсутствием), выбрать состав кристаллов и установить те наборы параметров, при которых достигается концентрирование проходящего по волокну излучения в центральной его части на различных длинах волн.

Термодинамическое исследование диаграмм плавкости систем AgBr—TlI и AgBr—TlBr_{0,46}I_{0,54}

Изучение фазовой диаграммы AgBr—TlI методами дифференциально-термического и рентгеноструктурного анализов (ДТА, РФА) проводилось в несколько этапов. На первом этапе была изучена область до 12 wt.% (8 mol.%) TlI в AgBr [33,37], в которой было установлено существование твердых растворов замещения на основе AgBr, структурный тип NaCl. Успеш-

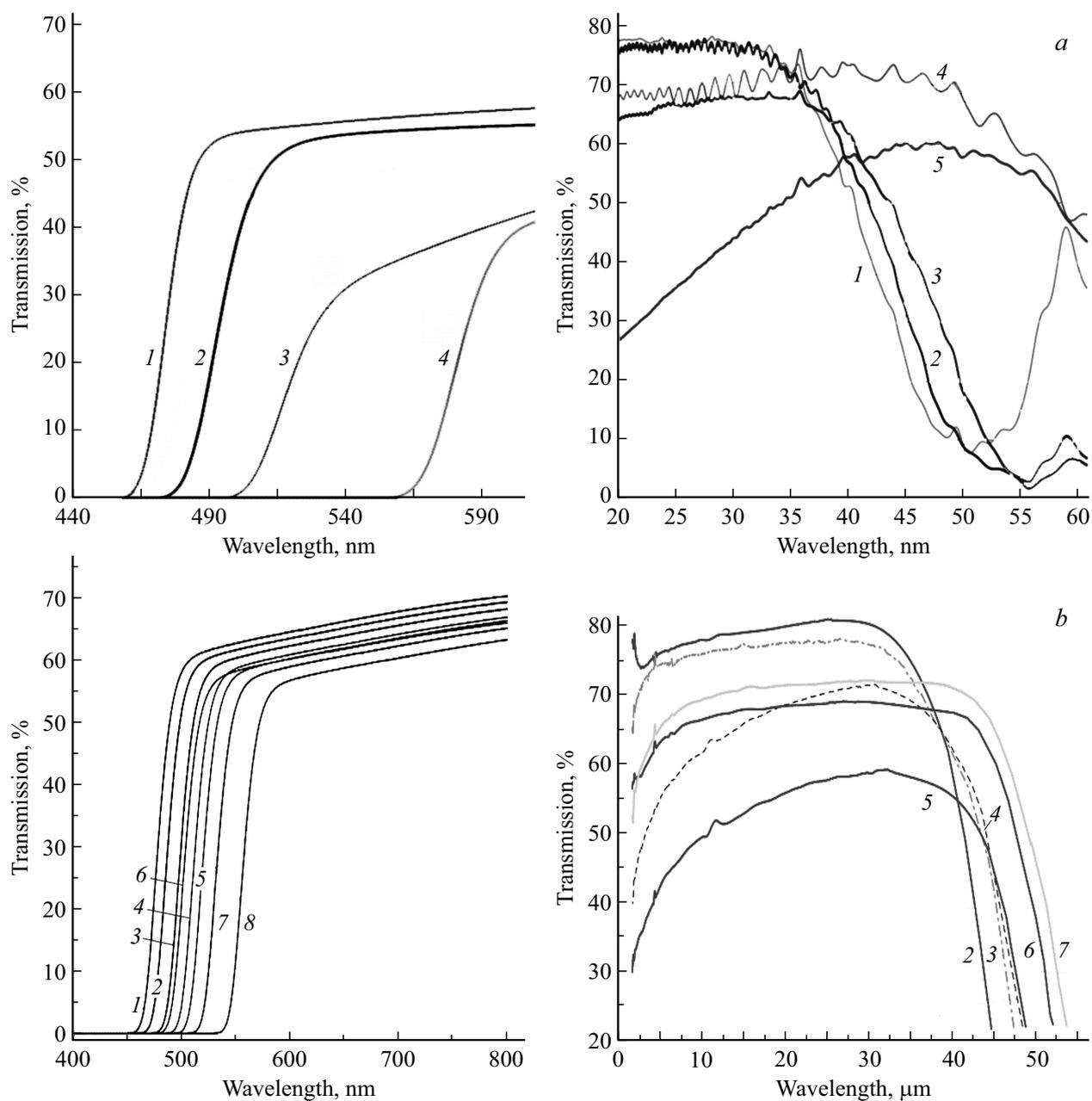


Рис. 4. Спектры пропускания кристаллов систем: (а) AgBr-Tl: 1 — AgBr; 2 — 5 mol.% Tl в AgBr; 3 — 12 mol.% Tl в AgBr; 4 — 83 mol.% Tl в AgBr; 5 — Tl; (б) AgBr-TlBr_{0.46}I_{0.54}: 1 — AgBr; 2 — 1 mol.% TlBr_{0.46}I_{0.54} в AgBr; 3 — 5 mol.% TlBr_{0.46}I_{0.54} в AgBr; 4 — 10 mol.% TlBr_{0.46}I_{0.54} в AgBr; 5 — 29 mol.% TlBr_{0.46}I_{0.54} в AgBr; 6 — 78 mol.% TlBr_{0.46}I_{0.54} в AgBr; 7 — 92 mol.% TlBr_{0.46}I_{0.54} в AgBr.

ное получение кристаллов этих составов со свойствами, значительно превосходящими как чистый AgBr, так и широко известную систему твердых растворов AgCl—AgBr, показало перспективность исследования системы AgBr—Tl [37,38]. Второй этап исследований был посвящен достаточно широкому изучению фазовой диаграммы во всем диапазоне составов с содержанием Tl в AgBr от 0 до 100 wt.% с шагом 10 wt.%. На этом этапе было установлено, что область существования устойчивых твердых растворов замещения на

основе AgBr со структурным типом NaCl простирается до 20 wt.% Tl в AgBr [38]. Однако возникла проблема корректировки режимов при выращивании кристаллов, соответствующих составам этой области, а также большему содержанию Tl в AgBr. Неверно определенные, по диаграмме, режимы роста кристаллов могут вызвать фазовые превращения, которые не только значительно ухудшают оптические свойства, но и делают материал непригодным для использования в оптике. В связи с этим встала задача более подроб-

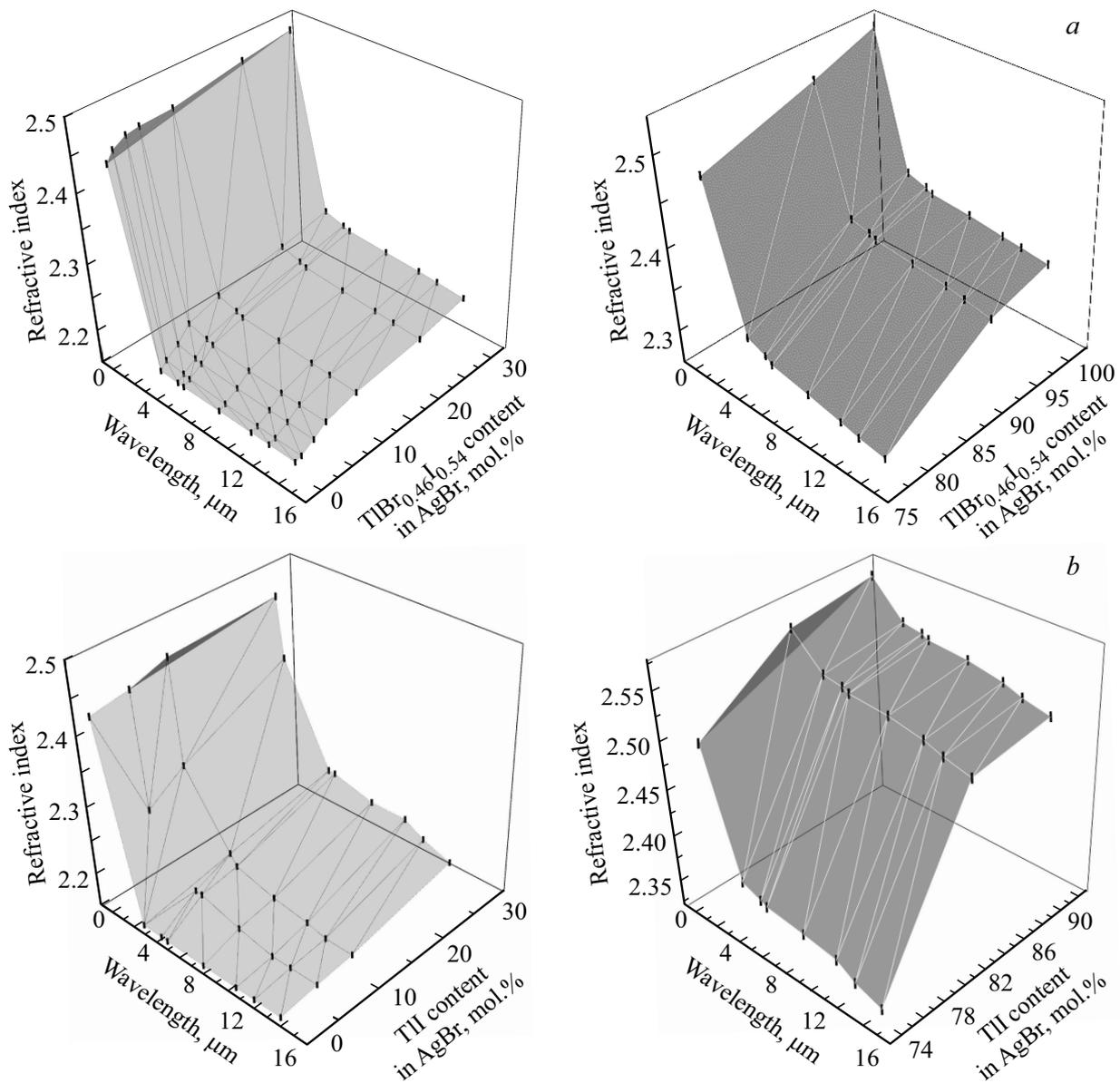


Рис. 5. Дисперсия показателя преломления для систем: (а) AgBr–TlBr_{0,46}I_{0,54}; (б) AgBr–Tl.

ного изучения системы AgBr–Tl во всем концентрационном интервале от 0 до 100 mol.% Tl в AgBr и исследованию характера взаимодействия компонентов в системе. Третий этап исследований заключался в исследовании фазовой диаграммы во всем диапазоне составов с содержанием Tl в AgBr от 0 до 100 wt.% с шагом 5 wt.% в температурном диапазоне от 25 до 450°C при 1 atm. На этом этапе была обнаружена область существования твердого раствора замещения в правой части диаграммы на основе Tl, структурный тип CsCl. Эта область находится в диапазоне составов от 67 до 100 mol.% Tl в AgBr (рис. 3,а). Таким образом, в системе AgBr–Tl в правой части диаграммы стабилизация кубической высокотемпературной модифи-

кации йодида таллия (I) достигается добавлением до 33 mol.% AgBr [35].

Кроме того, на третьем этапе была сформулирована идея рассмотрения данной фазовой диаграммы в качестве квазибинарного сечения разреза AgBr–AgI–TlBr–Tl концентрационного тетраэдра Ag–Tl–Br–I (рис. 3,с). Этому разрезу также принадлежит квазибинарная система AgBr–TlBr_{0,46}I_{0,54} (рис. 3, b), которая исследовалась аналогично системе AgBr–Tl [39].

Штриховые линии на рис. 3,с — квазибинарные системы AgBr–Tl и AgBr–TlBr_{0,46}I_{0,54}; сплошные линии — предполагаемые каноды; область I — область составов, в которой предположительно возможно выращивать монокристаллы на основе AgBr, структурный тип NaCl;

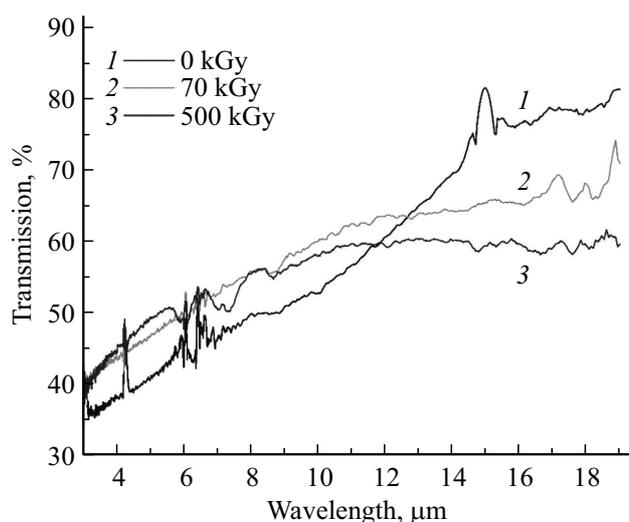


Рис. 6. Спектры пропускания ИК световодов системы $\text{Ag}_{0.95}\text{Tl}_{0.05}\text{Br}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ при различных дозах ионизирующего излучения: 0 (1), 70 (2) и 500 кГр (3).

область II — область, в которой предположительно возможно выращивать монокристаллы на основе $\text{TlBr}-\text{TI}$, структурный тип CsCl .

Оптические свойства кристаллов

Основной характеристикой новых кристаллов является диапазон оптической прозрачности. Исследования проводились на поликристаллических и монокристаллических пластинках толщиной 0.35–3.0 мм в диапазонах длин волн 0.19–1.10 μm (УФ спектрофотометр Shimadzu UV-1800), 1.28–41.60 (ИК фурье-спектрометр IRPrestige-21 Shimadzu), 14.00–61.00 μm (ИК фурье-спектрометр VERTEX 80 Bruker). Полученные результаты представлены на рис. 4. Было установлено, что в зависимости от содержания в кристаллах тяжелых по молекулярной массе ТИ в системе $\text{AgBr}-\text{TI}$ диапазон пропускания для длинноволнового края поглощения сдвигается до 50.0–61.0 μm , а в системе $\text{AgBr}-\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ — до 45.0–50.0 μm .

Показатели преломления кристаллов для различных длин волн определяли спектроскопическим методом на ИК фурье-спектрометре. При измерении спектров плоскопараллельных пластинок наблюдается интерференция, обусловленная отражением луча от противоположных стенок пластинки. Этот эффект использовали для определения показателя преломления кристаллов. С увеличением содержания галогенидов одновалентного таллия показатель преломления в кристаллах возрастает во всем диапазоне длин волн (рис. 5). На рис. 5 приведена дисперсия показателя преломления для кристаллов систем $\text{AgBr}-\text{TI}$ и $\text{AgBr}-\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ в диапазоне волн от 0.46 до 14.0 μm .

Впервые проведено экспериментальное исследование воздействия ионизирующего излучения на ИК световоды системы $\text{AgBr}-\text{TI}$ (рис. 6). Представлена зависимость оптических потерь ИК световодов от дозы поглощенного ионизирующего γ -излучения. Установлен просветляющий эффект при поглощенных дозах 70 и 500 кГр для исследуемой системы в диапазоне длин волн 4–11 μm [35].

Кроме того, проведено изучение радиационной стойкости кристаллов системы $\text{AgBr}-\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ (рис. 7) при поглощенной дозе ионизирующего излучения 100 кГр. Установлено, что для кристаллов 10, 78 и 100 mol.% $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ в AgBr наблюдается повышение уровня пропускания от 0.7 до 5.3% (значения ниже нулевой линии на рис. 7) в зависимости от состава и длины волны.

Моделирование структуры ИК световодов

Моделирование фотонной структуры и модового состава ИК волоконных световодов осуществлялось с помощью программы SMT [36]. Выполнялся поиск оптимальных структур световодов для поддержания одномодового режима на длине волны 10.6 μm с максимально большей площадью поля моды [40]. Располагая набором показателей преломления на 10.6 μm для различных содержаний бромида серебра в $\text{AgCl}-\text{AgBr}$ и моноиодида таллия в $\text{AgBr}-\text{TI}$, составы были разбиты на три группы, по три состава каждая, следующим образом: 1-й состав — $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ ($n = 2.123$), $\text{AgCl}_{0.18}\text{Br}_{0.82}$ ($n = 2.130$), $\text{AgCl}_{0.16}\text{Br}_{0.84}$ ($n = 2.134$); 2-й состав — AgBr ($n = 2.166$), $\text{Ag}_{0.99}\text{Tl}_{0.01}\text{Br}_{0.99}\text{I}_{0.01}$ ($n = 2.173$), $\text{Ag}_{0.98}\text{Tl}_{0.02}\text{Br}_{0.98}\text{I}_{0.02}$ ($n = 2.186$); 3-й состав — AgCl ($n = 1.988$), $\text{AgCl}_{0.86}\text{Br}_{0.14}$ ($n = 1.997$), $\text{AgCl}_{0.60}\text{Br}_{0.40}$ ($n = 2.055$). Первый показатель преломления в каждой группе соответствовал периферическим

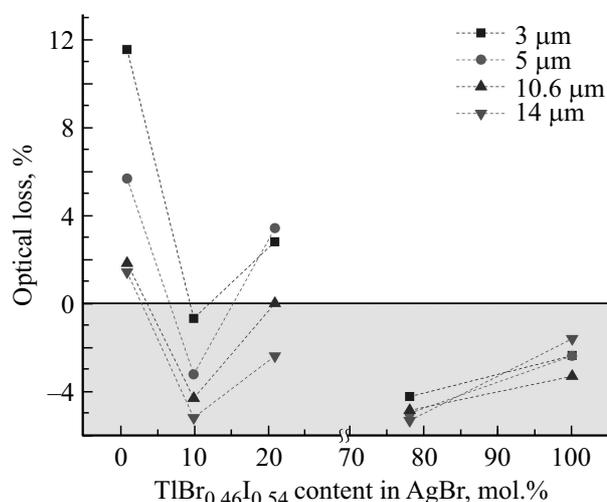


Рис. 7. Относительное изменение оптических потерь кристаллов системы $\text{AgBr}-\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ при поглощенной дозе 100 кГр.

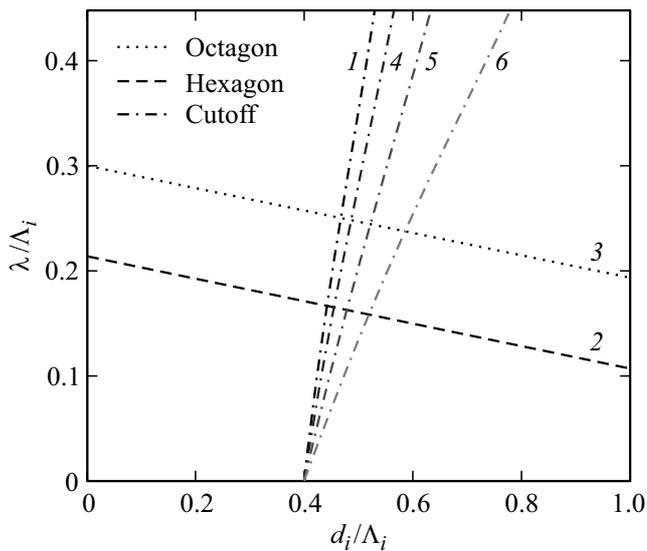


Рис. 8. Фазовая диаграмма „бесконечный“ одномодовый режим—многомодовый режим: 1 — граница раздела модовых режимов; 2 и 3 — прямые, содержащие наши экспериментальные точки (накладываются в случае двух колец вставок) при заданном варьировании относительного размера вставки, $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$; 4–6 — кривые перехода от структуры с отсутствием вставки в сердцевине к структурам с наличием центральной вставки с увеличенным показателем преломления при выбранных составах.

вставкам микроструктуры, второй — матрице, третий — центральным вставкам (при наличии). Существующая зависимость для параметров границы раздела модовых режимов рассчитана для кварцевых волокон. Использован множитель Ренверсез [41] в формуле Кульмея [42], который учитывает в том числе возможность создания РСФ из иных материалов:

$$(\lambda/\Lambda_i) = 2.80(d_i/\Lambda_i - 0.406)^{0.89} \sqrt{\frac{(n_{m,ef,1}^2 - n_{i,1}^2)}{(n_{m,ef,2}^2 - n_{i,2}^2)}}$$

где $n_{m,ef,j}$ и $n_{i,j}$ — эффективные показатели преломления матрицы и вставок при переходе от одного химического состава (подстрочный индекс 1) к другому составу (индекс 2). Для выбранных составов при переходе от твердотельных световодов с периферическими вставками к световодам с периферическими вставками и сердцевинной с увеличенным показателем преломления граница в области больших нормализованных длин волн сдвигается вправо (кривые 4–6 на рис. 8). Помимо этого сильное влияние на режим оказывает вставка в центре структуры (рис. 9, a–c). Структура поддерживает одномодовый режим работы на длине волны $10.6 \mu\text{m}$ за счет одновременного влияния механизмов фотонных запрещенных зон (ФЗЗ) и полного внутреннего отражения (ПВО).

Экструзия ИК фотонно-кристаллических световодов

Разработан и реализован семистадийный алгоритм процесса экструзии при получении микроструктурированных волокон на основе кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I) (рис. 10), преду-

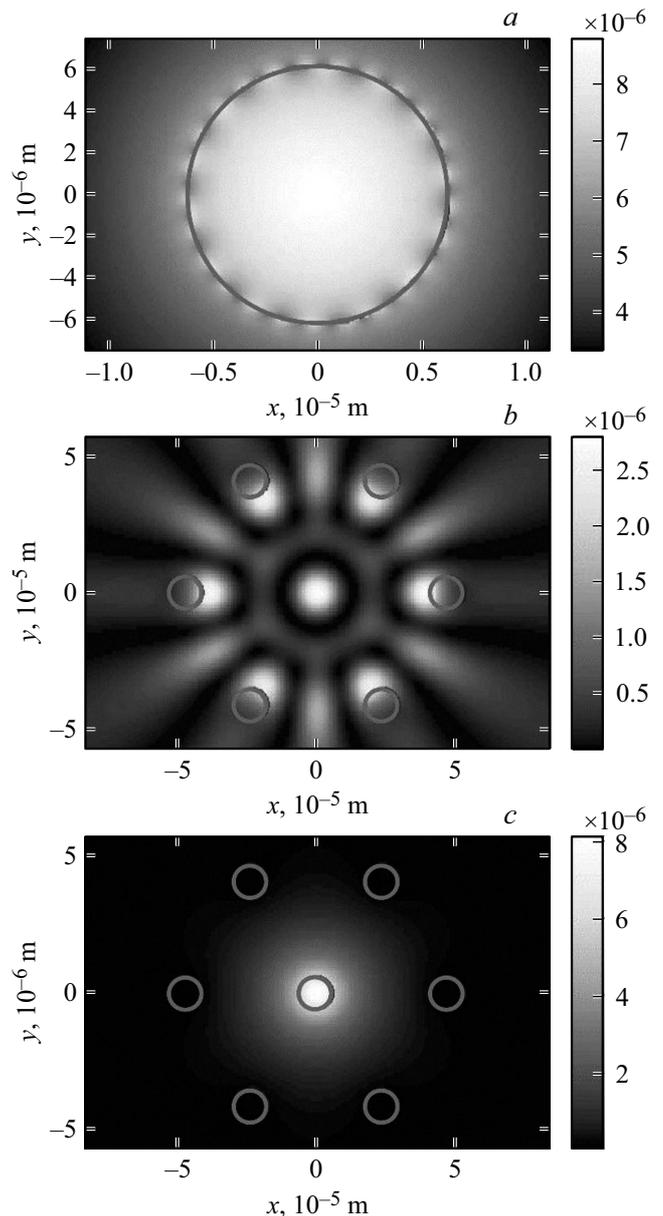


Рис. 9. Результаты моделирования световодов с диаметрами вставок $13 \mu\text{m}$, межцентровым расстоянием $54 \mu\text{m}$, составом периферических вставок $\text{AgBr}_{0.83}\text{Cl}_{0.17}$, матрицы $\text{AgBr}_{0.98}\text{Cl}_{0.02}$, центральной вставки 1 mol.% ТП в AgBr : (a) одномодовый двуслойный световод с диаметром поля моды $22 \mu\text{m}$, механизм ПВО; (b) одномодовый РСФ с модой высокого порядка и расположенными в гексагональном порядке вставками, работающий по принципу ФЗЗ; (c) одномодовый РСФ с центральной вставкой с максимальным n , диаметр поля моды $100 \mu\text{m}$, суперпозиция механизмов ФЗЗ и ПВО.

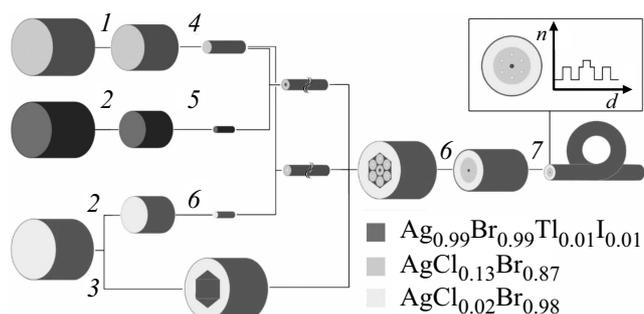


Рис. 10. Схема получения PCF с центральной вставкой с максимальным n . Цифрами обозначены этапы экструзии. На вставке показан профиль волокна и профиль его показателя преломления.

смастривающий этапы поочередной встречной экструзии преформ для создания продольной однородности микро-структуры. Разработана оснастка и подобраны режимы экструзии PCF. В соответствии с полученными результатами моделирования структуры одномодовых световодов изготовлены PCF с увеличенным диаметром поля моды на длине волны $10.6 \mu\text{m}$.

Применение

Благодаря широкому диапазону прозрачности ($2.5\text{--}25 \mu\text{m}$) и низким оптическим потерям ИК оптическое волокно делает возможным создание лабораторных и промышленных систем автоматизации, осуществляющих непрерывный контроль химического состава жидких и газовых сред на основе спектральных методов анализа. Для существующего в настоящее время волоконного спектрометра на основе систем $\text{AgCl}\text{--}\text{AgBr}$ [22] могут быть значительно расширены области применения в случае использования более фото- и радиационно-стойкого оптического волокна. Станет возможным решение широкого спектра аналитических задач в условиях повышенного ионизирующего излучения: анализ „тяжелой воды“, анализ соединений урана, исследовательские работы в „горячих камерах“.

Развитие направления волоконно-оптического тепловидения позволит контролировать распределение температурных полей на изолированных и труднодоступных объектах в диапазоне температур от -150 до $+900^\circ\text{C}$. Перспективным является создание волоконных сборок высокого разрешения для промышленных целей, в частности 3D печати, теплотехники, лазерной обработки материалов.

Рост потребности в надежных каналах доставки ИК излучения обусловлен развитием и разработкой новых параметрических генераторов света для среднего ИК диапазона [16].

Выводы

Оптические кристаллы на основе твердых растворов систем $\text{AgBr}\text{--}\text{TlI}$ и $\text{AgBr}\text{--}\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ по совокупности оптических и механических свойств занимают ведущие позиции среди разрабатываемых в настоящее время ИК материалов, предназначенных для производства оптических световодов для среднего ИК диапазона спектра. Разработаны научные основы технологии производства фотонно-кристаллических световодов на базе галогенидов серебра и таллия (I), исследованы функциональные свойства кристаллов, световодов и созданы на их основе волоконно-оптические устройства для среднего ИК диапазона спектра. Разработанные технологии и оборудование для синтеза сырья, роста кристаллов и экструзии ИК световодов позволяют развивать новую элементную базу фотоники и ИК волоконной оптики.

Выполнено исследование фазовых диаграмм систем $\text{AgBr}\text{--}\text{TlI}$ и $\text{AgBr}\text{--}\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ в диапазоне температур от 25 до 450°C при давлении 1 atm с шагом $5 \text{ wt.}\%$. Диаграммы являются политермическими сечениями изотермического разреза $\text{AgBr}\text{--}\text{AgI}\text{--}\text{TlI}\text{--}\text{TlBr}$ концентрационного тетраэдра $\text{Ag}\text{--}\text{Br}\text{--}\text{I}\text{--}\text{I}$. Определены области существования устойчивых твердых растворов замещения для системы $\text{AgBr}\text{--}\text{TlI}$: в левой части до $20 \text{ mol.}\%$ TlI в AgBr (структурный тип NaCl) и в правой части до $33 \text{ mol.}\%$ AgBr в TlI (структурный тип CsCl). Для системы $\text{AgBr}\text{--}\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ обнаружено расширение области гомогенности существования твердого раствора (структурный тип NaCl) на основе AgBr с содержанием до $30 \text{ mol.}\%$ $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$.

Для выращенных кристаллов в широком концентрационном диапазоне составов измерены оптические свойства: диапазон пропускания и показатель преломления. При увеличении содержания TlI и $\text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ в AgBr диапазон прозрачности кристаллов расширяется в длинноволновую область — до $60 \mu\text{m}$ и повышается показатель преломления. Выявлена стойкость ИК световодов состава $\text{Ag}_{0.95}\text{Tl}_{0.05}\text{Br}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ к ионизирующему гамма-излучению дозой до 500 kGy .

Плавное изменение показателя преломления в широком концентрационном интервале составов позволяет использовать материалы для создания фотонно-кристаллических структур световодов, в том числе одномодовых с увеличенным до $100 \mu\text{m}$ диаметром поля моды на длине волны $10.6 \mu\text{m}$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10063).

Список литературы

- [1] Miya T., Terunuma Y., Hosaka T., Miyashita T. // Electron. Lett. 1979. V. 15. P. 106.
- [2] Кацуяма Т., Мацумура Х. Инфракрасные волоконные световоды. М.: Мир, 1992. 272 с.

- [3] Raichlin Y., Katzir A. // *App. Spectroscopy*. 2008. V. 62. N 2. P. 55A.
- [4] Жукова Л.В., Примеров Н.В., Корсаков А.С., Чазов А.И. // *Неорг. мат.* 2008. Т. 44. № 12. С. 1516.
- [5] Harrington J.A. *Infrared Fibers and Their Application*. SPIE Press Monograph, 2003.
- [6] Artyushenko V., Bocharnikov A., Sakharova T., Usenov I. // *Optik & Photonik*. 2014. V. 4. P. 35.
- [7] Sanghera J., Aggarwal I.D. *Infrared Fiber Optics*. CRC Press, 1998. 368 p.
- [8] Корсаков А.С., Жукова Л.В., Львов А.Е., Салимгареев Д.Д., Корсаков М.С. // *Оптический журнал*. 2017. Т. 84. С. 80.
- [9] Волоконные световоды из высокочистых халькогенидных стекол [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.ihvv.org/svetovody-iz-halkogenidnyh>
- [10] IRflex. IRF-S Series Chalcogenide MWIR Fibers (1.5 to 6.5 μm). [Электронный ресурс] Режим доступа: https://www.irflex.com/wp-content/uploads/sites/5696/2018/02/IRflex-IRF-S-Series-MWIR-Fiber-Datasheet_V201801.web_pdf
- [11] Tao G. et al. // *Adv. in Opt. and Photon.* 2015. V. 7. P. 379.
- [12] Thorlabs. Mid-Infrared Optical Fiber. [Электронный ресурс] Режим доступа: https://www.thorlabs.com/images/TabImages/ZrF4_InF3_Attenuation_Comparison.xlsx
- [13] Poulain M., Poulain L. // *Rev. Chim. Min.* 1975. V. 12 (9). P. 1.
- [14] Takahashi H., Sugimoto I. // *J. Lightwave Tech.* 1984. LT-2. P. 613.
- [15] Alkor Technologies. IPL световоды из лейкосапфира. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.alkor.net/alkorru/IPL_svetovod.html
- [16] Калинцева Н.А., Серебряков В.А. Волоконные системы доставки излучения для медицинских лазеров среднего ИК диапазона: требования и параметры. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://book.sarov.ru/wp-content/uploads/Lazer-X-2017-15.pdf>
- [17] Molex. Polymicro Technologies™ MediSpec™ Hollow Silica Waveguide With Aiming Beam Technology. [Электронный ресурс] Режим доступа: https://www.cmscientific.com/info_sheets/hsw.pdf
- [18] PIKE Technologies. Mid-IR FlexIR — Hollow Waveguide Accessory for Remote Infrared Sampling. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.piketech.com/files/Catalog%20Sections/PIKE_Catalog_RemoteSampling.pdf
- [19] Harrington J.A. *Infrared Fibers and Their Application*. SPIE Press Monograph, 2004.
- [20] CeramOptec. Ortran MIR Fibers. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.ceramoptec.com/products/fibers/optran-mir.html>
- [21] ART Photonics. Polycrystalline IR-Fibers. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://artphotonics.com/product/polycrystalline-ir-fibers>
- [22] Mettler Toledo. ИК-Фурье-спектроскопия. [Электронный ресурс] Режим доступа: https://www.mt.com/int/ru/home/products/L1_AutochemProducts/ReactIR.html
- [23] Artyushenko V.G., Butvina L.N., Vojtsekhovskiy V.V., Dianov E.M. // *Infrared Opt. Mat. and Fib.* IV. 1986. V. 618. P. 103.
- [24] Gal D., Eldar M., Valden R., Batler A., Neufeld H.N., Gatton E., Volman M., Akselrod S., Levite A., Katzir A. // *Proc. SPIE*. 1984. V. 494. P. 71. doi 10.1117/12.943912
- [25] Shalem S., German A., Katzir A. // *Proc. SPIE*. 1995. V. 2631. P. 216. doi 10.1117/12.229185
- [26] Shirakov A., Burshtein Z., Katzir A., Frumker E., Ishaaya A. // *Opt. Exp.* 2017. V. 26. N 9. P. 11694.
- [27] Воронкова Е.М. Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 335 с.
- [28] *Научные труды ГИРЕДМЕТА*. Т. 29. М.: Металлургия, 1970. 159 с.
- [29] Авдиенко К.И., Артюшенко В.Г., Белоусов А.С. Кристаллы галогенидов таллия: получение, свойства и применение. М.: Наука, 1989. 149 с.
- [30] Korsakov A., Zhukova L., Korsakova E., Zharikov E. // *J. Cryst. Growth*. 2014. V. 386. P. 94.
- [31] Artyushenko V.G., Vojtsekhovskiy V.V., Kolesnikov Y.G., Konov V.I., Lerman A.A., Litvinenko E.G., Nikiforov S.M., Nabatov A.O., Zhukova L.V. // *The Int. Soc. for Opt. Eng.* 1989. V. 1048. P. 2.
- [32] Центр инфракрасных волоконных технологий. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://inno.urfu.ru/text/show/centr-infrakrasnyh-voikonnyh-tehnologiy>
- [33] Корсаков А.С., Жукова Л.В., Жариков Е.В., Врублевский Д.С., Корсаков В.С. // *Цвет. мет.* 2010. № 1. С. 69.
- [34] Гребнева А.А., Булатов Н.К., Жукова Л.В. // *Неорг. мат.* 2010. Т. 46. № 6. С. 751.
- [35] Корсаков В.С. Синтез кристаллов системы AgBr-III: структура, свойства, применение. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=273194&filter=1>
- [36] Hochman A., Leviatan Y. // *J. Opt. Soc. Am. A*. 2004. V. 21. N 6. P. 1073.
- [37] Жукова Л.В., Корсаков А.С., Корсакова Е.А., Чазов А.И. // *Расплавы*. 2010. № 6. С. 76.
- [38] Корсаков А.С., Жукова Л.В., Корсакова Е.А., Жуков В.В., Корсаков В.С. // *Цвет. мет.* 2013. № 4. С. 62.
- [39] Корсаков А.С., Жукова Л.В., Корсаков В.С., Врублевский Д.С., Салимгареев Д.Д. // *Цвет. мет.* 2014. № 8. С. 50.
- [40] Lvov A., Salimgareev D., Korsakov M., Korsakov A., Zhukova L. // *Opt. Mat.* 2017. V. 73. P. 337.
- [41] Reversez G., Bordas F., Kuhlmeiy B.T. // *Opt. Lett.* 2005. V. 30. N 11. P. 1264.
- [42] Kuhlmeiy B.T., McPhedran R.C., de Sterke C.M. // *Opt. Lett.* 2002. V. 27. N 19. P. 1684.