

УДК 546.05

ДВУХСЛОЙНЫЕ СВЕТОВОДЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКИМИ ЗЕМЛЯМИ, КАК ИСТОЧНИКИ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. Э. В. Караксина¹, *, В. С. Ширяев¹, Т. В. Котерева¹, Г. Е. Снопатин¹,
А. П. Вельмужов¹, М. В. Суханов¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деярых Российской академии наук,
ул. Троицына, 49, Нижний Новгород, ГСП-75, 603950 Россия

*e-mail: evk@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 31.01.2023 г.

Принята к публикации 01.02.2023 г.

Представлены результаты исследований двухслойных световодов на основе легированных ионами редких земель многокомпонентных халькогенидных стекол систем Ge–Ga(In)–As(Sb)–Se. Оптические, эмиссионные и лазерные характеристики световодов в ИК-диапазоне демонстрируют преимущества материалов перед зарубежными аналогами вследствие низкого содержания лимитируемых примесей.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, редкие земли, лимитируемые примеси, двухслойные световоды, эмиссия, генерация

DOI: 10.31857/S0002337X23050068, EDN: VDSYWI

ВВЕДЕНИЕ

Для разработки волоконных излучателей ИК-диапазона на основе как спонтанной, так и вынужденной эмиссии представляют интерес многокомпонентные халькогенидные стекла (ХС), содержащие элементы S, Se, Te, As, Sb, Ge, Ga, In и легированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) [1–5]. Из свойств этих стекол наиболее важными и соответствующими требованиям их использования для данной задачи являются низкие значения энергии фононов матричных материалов (300–450 см⁻¹), широкий диапазон прозрачности (0.5–20 мкм), эффективные излучательные характеристики ионов РЗЭ в данных матрицах, возможность накачки коммерчески доступными и недорогими источниками излучения.

До недавнего времени исследования по получению световодов на основе халькогенидных стекол и анализу их излучательных характеристик были нацелены на разработку составов матриц стекла и лигатуры, обеспечивающих спонтанную эмиссию световодов в диапазоне 1–8 мкм [1–8]. Большое число работ посвящено теоретическому моделированию лазерной генерации в таких материалах [9–12], однако ее экспериментальная реализация в многокомпонентных халькогенидных стеклах и световодах стала возможной отно-

сительно недавно [13–15]. Одной из основных проблем, сдерживающих развитие этих материалов как источников лазерного излучения, являлась проблема получения стекол высокой степени чистоты по лимитируемым примесям, поглощающим излучение на длинах волн ИК-диапазона, соответствующих электронным переходам с возбужденных состояний ионов РЗЭ. С развитием методов очистки компонентов стекол и лигатуры в последние годы, в особенности усилий по очистке от трудноудаляемых лимитируемых примесей (кислорода, водорода в химически связанных формах), удалось не только достичь повышения мощности спонтанного излучения световодов, но и реализовать эффект генерации лазерного излучения в образцах световодов [13–15].

Задача разработки волоконных источников излучения в среднем ИК-диапазоне требует развития исследований, связанных с поиском новых составов стекол, оптимизацией излучательных характеристик световодов на их основе, расширением спектрального диапазона их практического применения, обеспечением устойчивых параметров выходного излучения.

Целью работы явились сравнительный анализ свойств полученных нами световодов различного состава, а также демонстрация излучательных ха-

рактических световодов новых составов, превосходящих ранее описанные.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ДВУХСЛОЙНЫХ СВЕТОВОДОВ
НА ОСНОВЕ ХС**

В табл. 1 представлены характеристики полученных нами образцов двухслойных световодов. Получению световодов предшествовала разработка методик синтеза стекол в высокочистом состоянии, подробно описанных в работах [16–22]. Низкое содержание примесей, лимитирующих оптическое пропускание световодов, а именно: содержание водорода и кислорода на уровне десятых долей ppm, обеспечивает низкие оптические потери в ИК-области, а также мощность выходящего излучения световодов, что критически важно для эффективности работы излучателя.

Макросоставы ХС сердцевин и оболочки световодов, представленных в табл. 1, были подобраны таким образом, чтобы значения температур стеклования (t_g) пар стекол были близки, а высокая числовая апертура ($NA \sim 1$) световодов в большинстве образцов обеспечивала эффективный ввод излучения накачки.

Средняя механическая прочность световодов при изгибе составляла для образцов с сульфидной и сульфо-селенидной оболочками 500–700 МПа, а с селенидной оболочкой – около 350 МПа.

Регистрации спектров эмиссии проводилась с помощью установки на базе ИК-Фурье-спектрометра IFS–113v (рис. 1). В качестве детекторов использовались охлаждаемые жидким азотом детекторы МСТ (CdHgTe) и InSb. Источники возбуждения спонтанного излучения – непрерывные одномодовые волоконные лазеры с длинами волн 1.98 либо 1.56 мкм. Соединение лазерного выхода и активного волоконного элемента осуществлялось

Таблица 1. Характеристика световодов на основе ХС, легированных редкими землями

№	Состав стекла: сердцевина/оболочка	t_g сердцевин, °C (± 2)	Концентрация РЗЭ, ppmw	$D_{серд}/ D_{обол}$, мкм (± 2)	Оптические потери, дБ/м (λ , мкм)	Время жизни эмиссии, мс (λ , мкм)	Мощность излучения, мВт (λ , мкм)
1	Ge ₃ Ge ₁₇ As ₁₈ Se ₆₂ /Ge ₂ As ₃₉ S ₅₉	228	1300 Pr ³⁺	16/320	–	8.2 (4.7)	–
2	Ge ₁₅ As ₁₆ Se ₆₃ In ₃ I ₃ /Ge ₂ As ₃₉ S ₅₉	195	2000 Pr ³⁺	80/230	0.8–1.1 (2.6–3.1) 1.0 (6.5–7.1)	7.5 (4.7)	60*
3	Ge ₃ Ge ₁₆ As ₁₇ Se ₆₄ /As ₂ S ₃	225	500 Pr ³⁺	10/200	1.2–1.5 (2.7–3.3)	8.2 (4.7)	2.5*
4	Ge ₃ Ge ₃₁ As ₁₈ Se ₄₈ /Ge ₁₈ As ₂₂ S ₆₀	356	1300 Pr ³⁺	15/260	1.2 (7.1)	11.2 (4.7)	20*
5	Ge ₃ Ge ₃₁ As ₁₈ Se ₄₈ /Ge ₁₈ As ₂₂ S ₆₀	354	1300 Pr ³⁺ +350 Dy ³⁺	30/250	1.0 (6.8)	10.8 (4.7)	–
6	Ge _{3.2} Ge _{24.9} As _{15.3} Se _{56.6} /Ge ₁₈ As ₂₂ S ₆₀	310	1050 Tb ³⁺	18/400	3.0 (7.1)	4.1 (5.2)	Генерация (5.38)
7	Ge ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ Se ₆₅ /Ge _{20.5} As ₂₂ Se _{57.5}	255	1200 Tb ³⁺	20/240	2.0 (2.6)	5.0 (5.2)	10*
8	Ge ₅ Ge ₂₀ Sb ₁₀ Se ₆₅ /Ge ₁₂ As ₂₀ Sb ₅ S ₆₃	255	1020 Tb ³⁺	19/270	1.8–3.0 (1.6)	–	до 150 генерация (5.1–5.4)
9	Ge _{2.2} Ge _{26.5} As _{14.6} Se _{56.7} /Ge ₂₆ As ₁₄ Se ₅₅ S ₅	330	700 Sm ³⁺	80/250	2.0 (6.0)	–	–
10	Ge _{2.2} Ge _{26.5} As _{14.6} Se _{56.7} /Ge ₂₆ As ₁₄ Se ₅₀ S ₁₀	330	700 Sm ³⁺	80/240	0.4 (5.7)	0.06 (2.8)**	–

*Мощность спонтанной эмиссии в волокнах измерена в максимуме полосы излучения (4.5–5.5 мкм). Для измерений выбиралась оптимальная длина волокна с точки зрения максимальных значений выходной мощности. Относительная погрешность определения не превышала 10%.

**Накачка – параметрический генератор (1.5 мкм) [30].

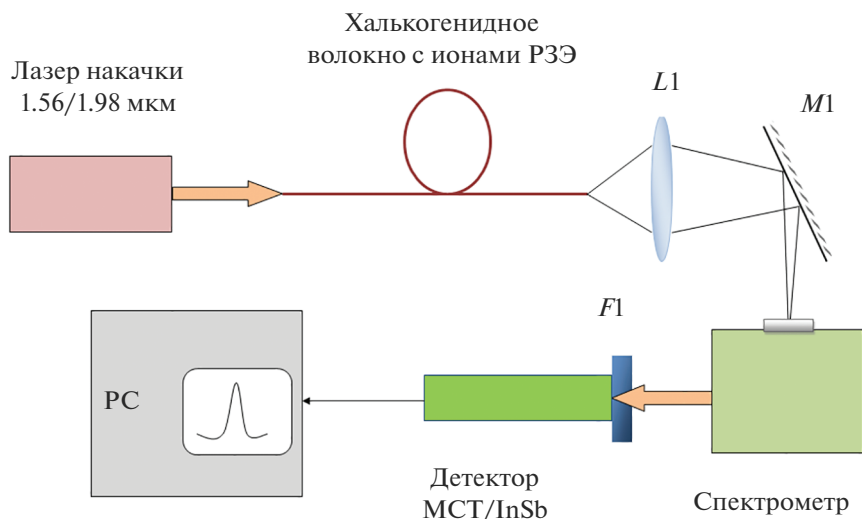


Рис. 1. Схема регистрации эмиссионных спектров световодов.

прямой стыковкой торцов с использованием трехкоординатной платформы с микрометрическим регулированием (Thorlabs MBT616D). Торцы кусков активных волокон скальвались под углом 90° к оси, что минимизировало потери и обеспечивало максимальную эффективность ввода излучения накачки в волокно. Люминесцентное излучение собиралось с выхода активного волоконного световода линзой $L1$ из ZnSe ($F = 100$ мм) и направлялось с помощью зеркала $M1$ на вход спектрометра. Эмиссионные спектры регистрировались в режиме пропускания в спектральном интервале 2–15 мкм. Излучение лазера накачки отсекалось оптическим фильтром $F1$ на входе детектора.

Мощность выходящего излучения в световодах в спектральной области дальше 3 мкм определялась с помощью измерителя мощности (OPHIR NOVA II с датчиком 3A-FS P/N 7Z02628). Для минимизации вклада сигнала накачки до входа в измеритель мощности использовался оптический фильтр с длиной волны отсечки 3 мкм. Для наиболее интенсивных полос эмиссии в спектрах ХС и световодов ранее исследовали зависимости интенсивности выходящего излучения от мощности накачки [4, 8]. Наибольший интерес представляет область 4–5 мкм, для которой приведены значения мощности выходящего излучения в последней колонке табл. 1.

Времена жизни спонтанной эмиссии в диапазоне 4–5 мкм определялись по временным зависимостям затухания люминесценции и служили критерием сравнения и отбора световодов по значению этого параметра для целевых применений (задач спектрального анализа объектов, изучения лазерного эффекта). Механизмы релаксаций воз-

бужденных состояний, определяющие характеристики кривых затухания, выходят за рамки данной статьи.

СВЕТОВОДЫ НА ОСНОВЕ Pr^{3+} -ЛЕГИРОВАННЫХ СТЕКОЛ

Первое, чем мы руководствовались при выборе составов стекол для световодов, это известные из литературы оценки эмиссионных характеристик легированных ХС, устойчивость стекол к кристаллизации, их температурные характеристики. Этим требованиям соответствуют стекла систем Ge–Ga(In)–As(Sb)–Se, в которых характеристики спонтанной люминесценции ряда редких земель высоки [3]. Кроме того, при выборе составов мы использовали данные моделирования характеристик световодов для оценки возможности лазерной генерации [9–12].

Первоначальный акцент мы сделали на ХС-световодах, легированных Pr^{3+} , описанных в литературе как наиболее перспективный материал для области 3–5 мкм. Спектры оптических потерь, зарегистрированных с помощью ИК-Фурье-спектрометра IFS-113v, для первых полученных образцов представлены на рис. 2, где вклад примесных полос поглощения связей GeH, Ge–O, SH, SeH невозможно выделить вследствие наложения их спектрального положения на полосы поглощения редких земель (вставка на рис. 2). Тем не менее, в полосе эмиссии в области 4–6 мкм (рис. 3) присутствие этих связей проявляется в виде провалов и свидетельствует о необходимости дальнейшего повышения чистоты стекол. Как видно из рис. 3, все образцы световодов демонстрируют широкополосную интенсивную люминесценцию, интен-

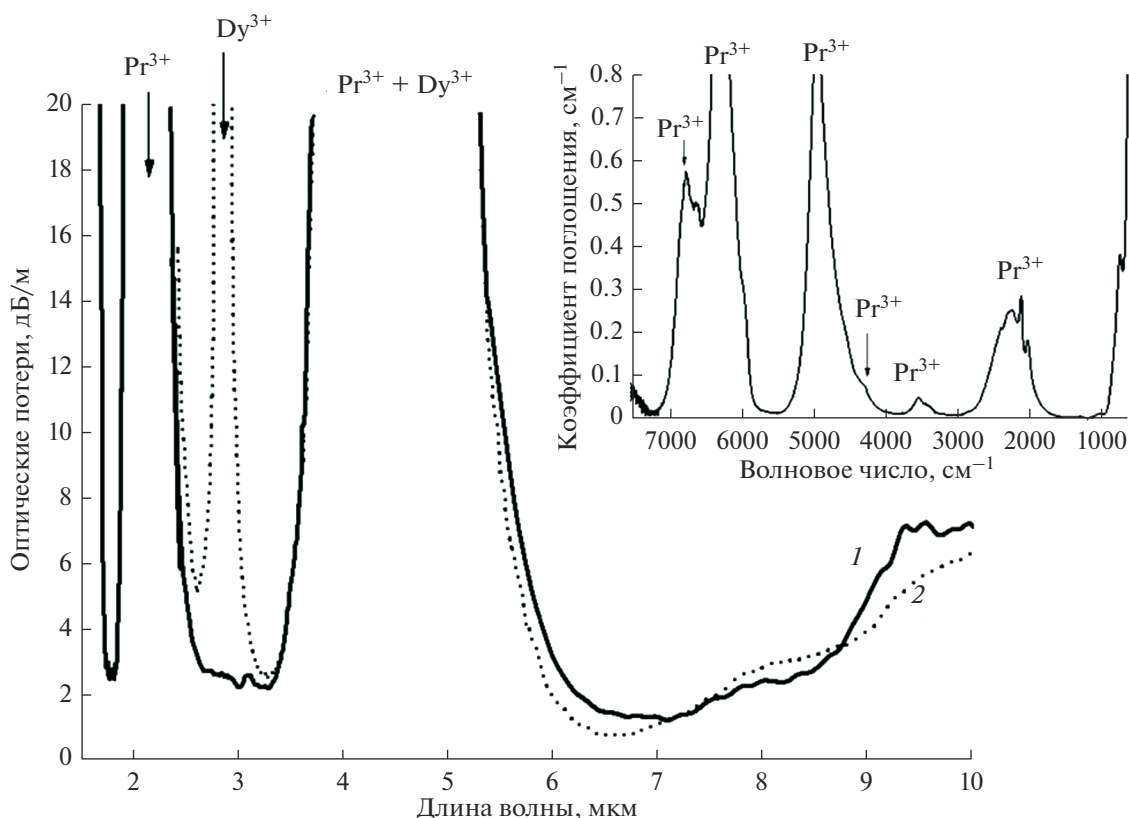


Рис. 2. Спектры оптических потерь образцов 4 (1) и 5 (2); на вставке – спектральная зависимость коэффициента поглощения для образца 4 (см. табл. 1).

сивность которой сохранялась в процессе многократного воздействия накачиваемого излучения в интервале мощности 0.3–1.6 Вт. Отметим, что в режиме накачки непрерывным излучением разогрева и разрушения световодов в данном интервале мощностей накачки не наблюдалось.

Поскольку для создания устойчивых к тепловым нагрузкам световодов требуются высокотемпературные стекла, мы разрабатывали составы с относительно высоким содержанием германия (до 31 ат. %). Действительно, как видно из табл. 1, температурные характеристики (t_g) у таких стекол выше. Образцы световодов (4, 5 в табл. 1) на основе таких стекол демонстрируют максимальные значения времени жизни эмиссии на длине волны 4.7 мкм и устойчивость к непрерывному излучению накачки в пределах всей шкалы мощности накачки.

Отметим тот факт, что в пределах вводимой в стекло концентрации ионов празеодима (500–2000 ppmw) оптические потери световодов на длинах волн вне поглощения активатора находились на уровне от долей до единиц дБ/м. Косвенно это свидетельствует о том, что концентрации активатора не превышали “пороговые” значения,

обуславливающие образование поглощающих включений в результате кластеризации [23, 24]. Отметим, что гипотеза о кластеризации в литературе постулировалась, равно как и механизм концентрационного тушения в образцах близких составов, но прямые экспериментальные доказательства образования поглощающих кластеров отсутствовали.

Как следует из данных табл. 1, наибольшее значение мощности люминесценции (60 мВт) среди Pr³⁺-содержащих образцов достигнута для световода 2 (длина 0.35 м). Низкое содержание Se–Н-групп, обуславливающее уменьшение оптических потерь в области 4–5 мкм, в совокупности с относительно высоким содержанием ионов празеодима обеспечивают, по нашим сведениям, лучшие характеристики люминесценции в световодах на основе Pr³⁺-легированных ХС, которые достигнуты в мире на сегодняшний день.

Несмотря на широкое обсуждение в литературе перспектив разработки Pr³⁺-легированных ХС световодов как источников лазерного ИК-излучения, эти материалы имеют ограничение. Здесь существенную роль сыграли два фактора. Во-первых, в связи с т.н. явлением self-determination,

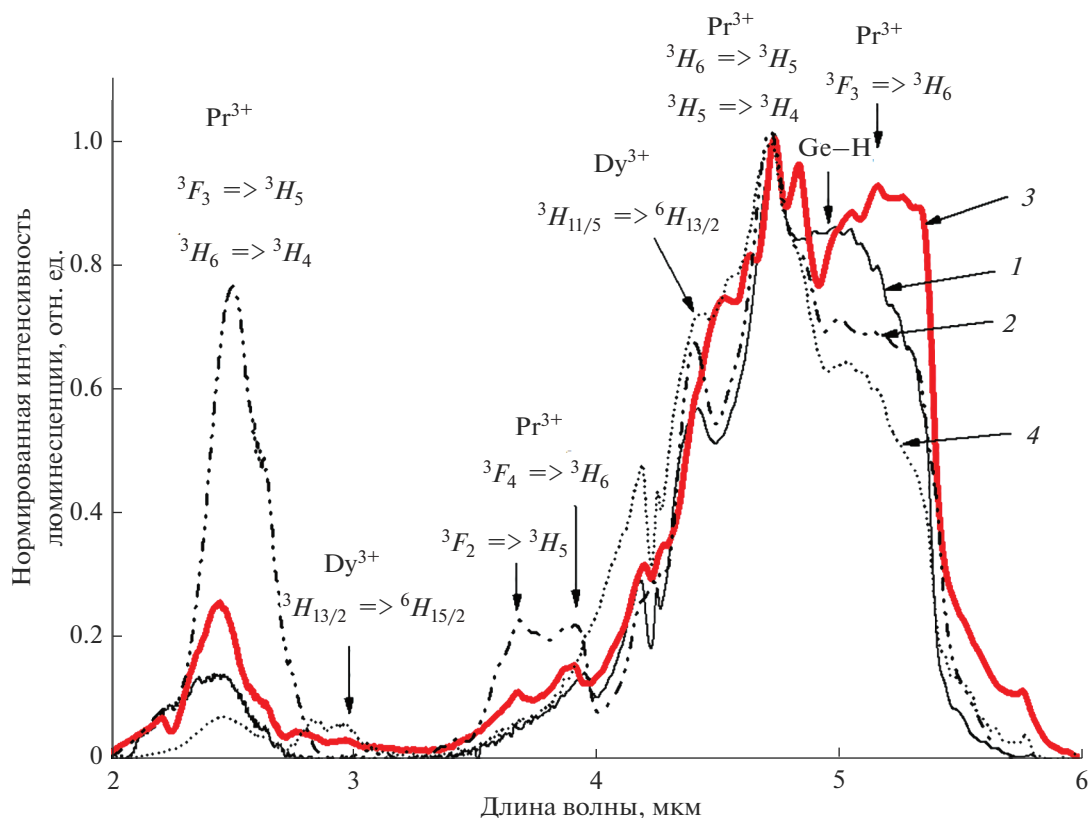


Рис. 3. Спектры эмиссии световодов; интенсивность эмиссии нормирована на длину волны 4.7 мкм; спектры 1–4 соответствуют световодам 2–5 (табл. 1); мощность накачки (1.56 мкм) – 0.3 Вт, длина световодов – 0.5 м.

описанным в литературе [25], для Pr^{3+} -легированных ХС трудно создать инверсную заселенность энергетического уровня, с которого происходит релаксация с излучением в области максимума на 4.7–4.8 мкм (переход H_5-H_4). Механизм ESA (поглощение возбужденного состояния) ограничивает этот процесс [25]. Во-вторых, для диапазона 4–5 мкм серьезной проблемой является наличие примеси водорода в виде связей SeH, SH, GeH, поглощающих излучение в этой области. Кислородсодержащие примеси в виде связей с элементами матрицы и молекулярной воды также являются лимитируемыми примесями, поглощающими излучение в ИК-диапазоне. Наиболее чистые по содержанию водорода и кислорода (на уровне десятых и сотых долей ppm) образцы ХС были получены нами в [17–19, 22, 26]. Совокупный эффект очистки всех компонентов ХС и прекурсоров (соединений РЗЭ) позволил снизить на два порядка содержание лимитируемых примесей и, как следствие, получить световоды с низким уровнем оптических потерь [26] и эффективными излучательными характеристиками (табл. 1) в сравнении с зарубежными аналогами.

Возможность расширения диапазона использования световодов за счет увеличения числа активных оптических переходов в ИК-области была продемонстрирована на примере световода на основе солегированного ХС, где в качестве активаторов выступали ионы Pr^{3+} и Dy^{3+} одновременно. На рис. 2, 3 приведены соответственно спектры оптических потерь и эмиссии полученного нами световода из солегированного стекла. Видно, что появляются дополнительные полосы эмиссии (2.9 мкм) и происходит перераспределение интенсивностей полос составной широкой полосы на 3–5 мкм. При этом расширение спектральной области излучения солегированных ХС-световодов достигается с использованием одной и той же коммерчески доступной и простой системы накачки, например, с помощью эрбиевого или тулиевого волоконных лазеров.

В отличие от вышеупомянутых ограничений для генерации в области 4–6 мкм потенциал Pr^{3+} -легированных ХС как источников лазерного излучения для более длинноволнового ИК-диапазона не изучен. В то время как возможность реализации генерации в области 7 мкм (переход F_3-F_2) рассматривалась ранее в кристаллических матрицах

[27] и обсуждалась перспектива достижения этого эффекта также в ХС-световодах [5].

СВЕТОВОДЫ НА ОСНОВЕ ТЬ³⁺-ЛЕГИРОВАННЫХ СТЕКОЛ

Известно, что ТЬ³⁺-легированные ХС также являются привлекательным материалом с точки зрения развития люминесцентных источников ИК-излучения. Теоретически для ТЬ³⁺-легированных ХС были оценены более предпочтительные условия реализации простой трехуровневой лазерной схемы [9, 11, 12, 14, 28, 29]. В отличие от Рг³⁺-легированных ХС с более сложной схемой конкурирующих процессов поглощения и излучения энергетические характеристики оптических переходов для тербия определяют возможность реализации генерации в диапазоне 3–5 мкм на переходе 7F5–7F6 (рис. 4). Однако для этого диапазона, как известно и как указано выше, критически важным является минимизация содержания связей SeH и GeH, поглощающих в области 4.5–5 мкм в матрицах ХС. На основе разработанных нами методик очистки всех компонентов стекол, включая ТЬ³⁺-содержащие прекурсоры, получены чистые по лимитирующим

примесям образцы световодов 6–8 (табл. 1) с различным составом стекол сердцевин и оболочек.

Вследствие в основном двух факторов, а именно: снижения содержания водорода до уровня 0.2–0.4 ppm и оптимизации составов стекол сердцевин и оболочек, нам удалось впервые в мире получить эффект лазерной генерации в двухслойных световодах [13–15]. Очевидно, что в связи с наложением полос поглощения связей SeH и собственно тербия (как и в случае с празеодимом) оптические потери на длинах волн 4–5 мкм определить невозможно. Однако отсутствие содержания этих примесных групп подтверждает спектр люминесценции [13], в котором впервые в ряду известных опубликованных ранее спектров не наблюдались провалы в полосе эмиссии тербия (рис. 4, спектр 1), связанные с наличием водорода в стеклах сердцевин. Полосы поглощения в спектре 2 на рис. 4 не связаны с примесями и отражают влияние собственного поглощения стекла оболочки, впоследствии легко устранимого за счет вариации состава стекла с сохранением апертуры. Генерация вынужденного излучения наблюдалась на длине волны 5.38 мкм, что явилось демонстрацией первого в мире экспериментально достигнутого результата лазерного эффекта в ХС-световодах [13].

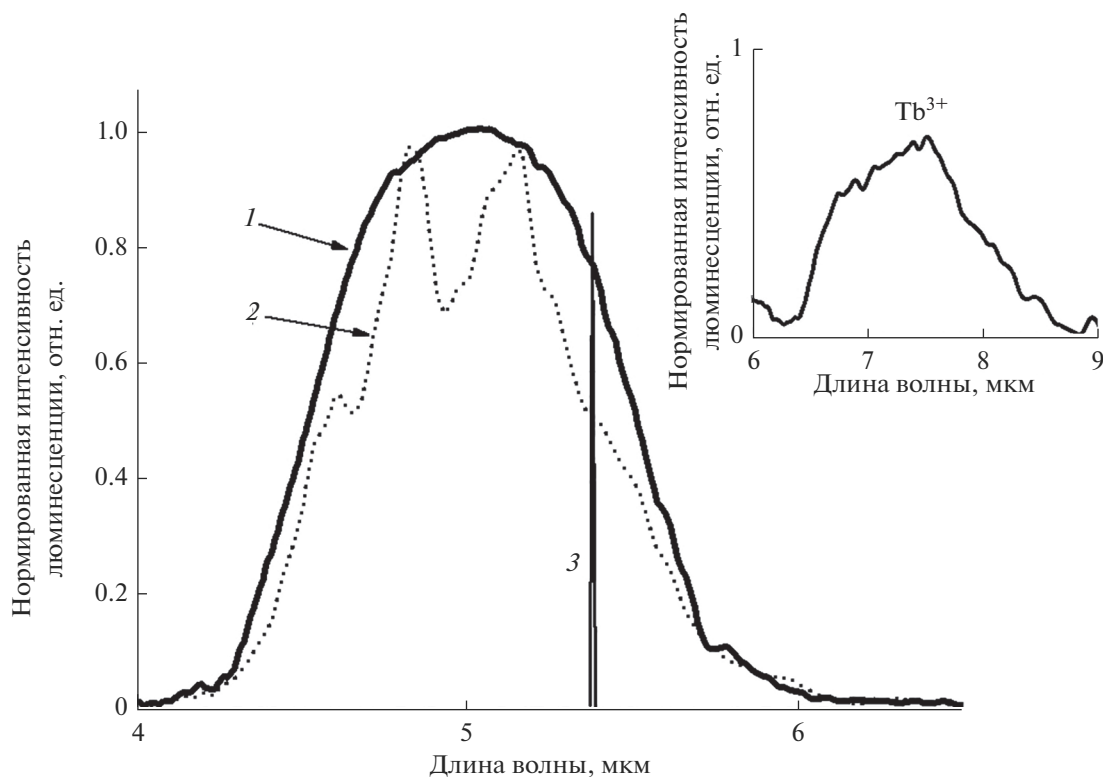


Рис. 4. Спектры люминесценции образцов на основе ТЬ³⁺-легированного стекла: 1, 2 – базовое стекло сердцевин и световод 6 (табл. 1) соответственно, 3 – полоса генерации на длине волны 5.38 мкм [13] (накачка на 1.98 мкм); на вставке – спектр люминесценции стекла сердцевин световода 6 в более длинноволновой области.

Актуальной является задача получения ИК-излучателей на основе ХС, в составе которых мышьяк заменен на сурьму как более экологичный элемент. Эти стекла, хотя и являются менее стойкими к кристаллизации, при определенных составах (табл. 1, образцы 7, 8) обеспечивают получение световодных структур с хорошими спектральными характеристиками. Как показали последние исследования, высокочистые стекла систем Ge–Ga–Sb–S, Ge–Ga–Sb–Se являются основой для изготовления световодов, генерирующих излучение в области 5.1–5.4 мкм [14, 15] (табл. 1, образцы 6, 8). На рис. 5 представлена зависимость мощности выходящего генерируемого излучения от мощности накачки лазером с длиной волны 1.98 мкм в непрерывном режиме для разных конфигураций резонатора [15]. Максимально достигнутое значение мощности лазерного излучения – 150 мВт. И хотя эффективность генерации пока относительно невелика, 12 %, очевидны пути ее повышения. Потенциал увеличения эффективности, очевидно, связан с оптимизацией ряда параметров: как условий возбуждения и регистрации сигнала, так и характеристик излучателя, т.е. макросостава стекол сердцевин и оболочки, концентрации активатора, геометрии световода. Отметим, что подбор составов стекол сердцевин и оболочки проводили с учетом исходно большого значения апертуры, для того чтобы генерируемое излучение распространялось в основном по сердцевине волокна.

В длинноволновой области спектра легированные тербием материалы демонстрируют спонтанную эмиссию (вставка на рис. 4), что расширяет спектральный диапазон использования световодов как ИК-излучателей. Что касается возможности реализации лазерного излучения в более длинноволновом ИК-диапазоне в ХС, легированных терби-

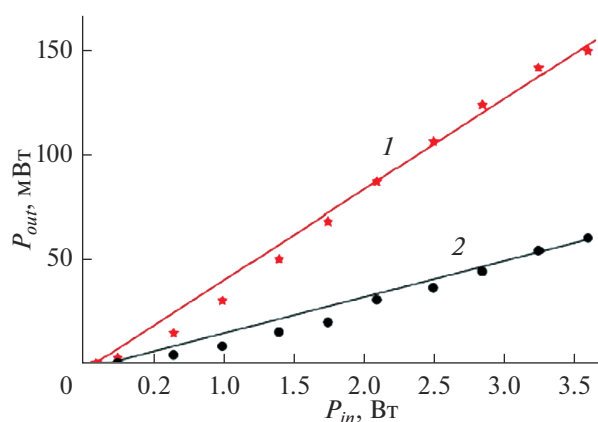


Рис. 5. Зависимости мощности генерируемого излучения в световоде 8 (табл. 1) от мощности накачки; 1 и 2 соответствуют разным конфигурациям резонатора, длина световода 53 см [15].

ем, то таких результатов в мире пока нет, исследования в этой области продолжают. В целом, задачу разработки излучателей в диапазоне 1–8 мкм на основе как спонтанной эмиссии, так и генерации лазерного излучения позволяет решить большое число РЗЭ в низкофононных халькогенидных матрицах [3]. В этом отношении привлекательным является и самарий.

СВЕТОВОДЫ НА ОСНОВЕ Sm^{3+} -ЛЕГИРОВАННЫХ СТЕКОЛ

Интерес к самарию как к активной лигатуре в ХС возник в связи с большим числом переходов, оптически активных в ИК-диапазоне вследствие релаксации возбужденных состояний ионов и, следовательно, в связи с возможностью использования световодов в качестве излучателей в широком спектральном диапазоне (*multi-spectral*). С применением последовательно всех приемов очистки на стадиях синтеза ХС были получены высокочистое стекло, легированное самарием [30], и на его основе – одно- и двухслойные световоды с низкими оптическими потерями в областях длин волн, где нет собственного поглощения самария.

В области длины волны ~6.0 мкм (рис. 6) потери в однослойном световоде (спектр 1) и в двухслойном световоде с $\text{NA} \sim 0.3$ (спектр 3, образец 10, табл. 1) составили 0.5 и 0.4 дБ/м, соответственно. Оптические потери в двухслойном световоде несколько ниже, чем в однослойном, из-за более высокой однородности поверхности раздела сердцевина/оболочка. Отметим, что образцы световодов с самарием с таким низким уровнем потерь получены впервые. Оптические потери в двухслойном световоде с сердцевиной из того же материала, но с другой стеклянной оболочкой (спектр 2, образец 9, табл. 1) составили 2 дБ/м. Избыточные оптические потери в этом световоде связаны с тем, что из-за малой числовой апертуры ($\text{NA} \sim 0.2$) моды сердцевин проходят через стеклянную оболочку и достигают полимерного покрытия, о чем свидетельствуют примесные полосы поглощения связей C–N и C=O от полимера в спектре световода.

Для самария характерно множество электронных переходов, соответствующих очень широкому спектру излучения ИК-диапазона. На рис. 7 приведена только часть схем переходов, относящихся к коротковолновой ИК-области. Эта область предварительно была более детально исследована с использованием различных источников накачки [30]. По временным зависимостям спада интенсивности люминесценции определены времена жизни некоторых возбужденных состояний атомов самария (рис. 7). Часть полос эмиссии является результатом суперпозиции электронных переходов, что отражается в неэкспоненциаль-

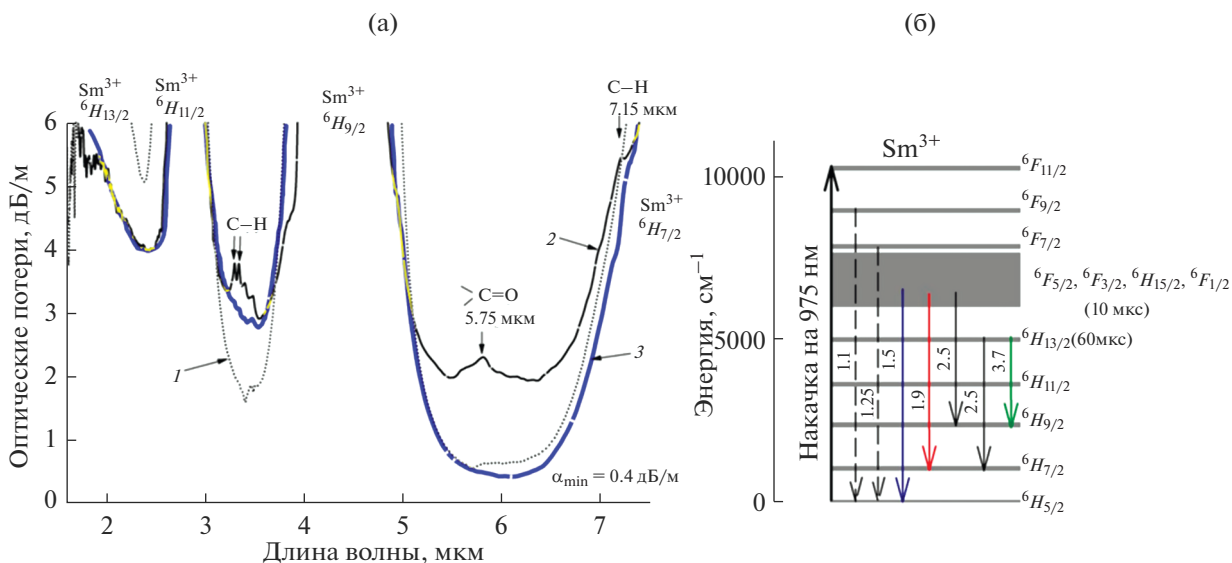


Рис. 6. Спектры оптических потерь световодов из ХС, легированных ионами Sm^{3+} : 1 – бесструктурный световод, 2 и 3 – образцы 9 и 10 (табл. 1) (а) и схема энергетических уровней самария (б).

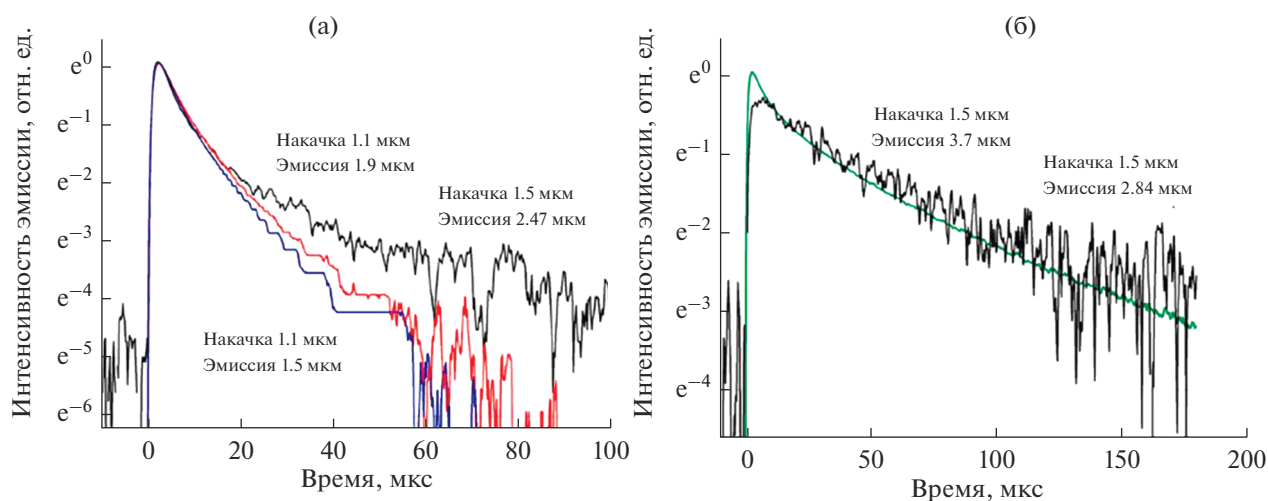


Рис. 7. Кривые затухания люминесценции на разных длинах волн; световоды – 9, 10 (табл.1) [30].

ной зависимости затухания люминесценции (рис. 7). На длинах волн 3.7, 2.8 мкм, напротив, данные кривые близки к экспоненте и возбужденные состояния, соответствующие переходам, являются более долгоживущими. Что касается более длинноволновой ИК-области (5–9 мкм), то излучательные характеристики этих световодов в настоящее время находятся на стадии исследования. Отметим, что именно Sm^{3+} -легированные ХС считаются перспективными для диапазона далее 7 мкм [31]. Исследований в этой области пока крайне мало.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе сравнительного анализа характеристик полученных световодов можно выделить следующие аспекты, актуальные для разработки направлений развития волоконных излучателей среднего ИК-диапазона.

1. С использованием комплекса разработанных нами методик очистки компонентов стекол, позволивших снизить содержание лимитирующих примесей, получены световоды на основе ХС, легированных редкими землями, с оптическими потерями в области 1–8 мкм на уровне десятых долей дБ/м, обладающие высокими излучательными характеристиками, такими как время

жизни эмиссии в максимуме полосы излучения, мощность выходящего излучения, стойкость к излучению накачки. Характеристики образцов световодов превосходят ранее описанные в литературе для близких составов матриц и активаторов.

2. Повышение степени чистоты стекол по лимитируемым примесям позволило впервые в мире экспериментально реализовать лазерную генерацию на длинах волн больше 5 мкм в световодах на основе легированных тербием ХС, что открывает перспективы развития активированных ХС-световодов не только в качестве ИК-люминесцентных источников, но и в качестве лазерных сред.

3. Элементный состав стекол сердцевин и оболочек двухслойных световодов демонстрирует различие в качественных (спектральный состав эмиссии) и количественных параметрах выходящего излучения, что указывает на возможность создавать материалы с широким спектром излучения и широким набором выходных характеристик излучения. Оптимизация совокупности таких параметров, как химический и примесный составы стекол сердцевин и оболочек, природа и концентрация активатора, геометрия световодов и др., позволит решить задачу разработки и создания волоконных излучателей на основе многокомпонентных ХС для среднего ИК-диапазона, где на сегодняшний день пока нет конкурентоспособных волоконных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jackson S.D., Jain R.K. Fiber-Based Sources of Coherent MIR Radiation: Key Advances and Future Prospects // *Opt. Express*. 2020. V. 28. № 21. P. 30964–31017. <https://doi.org/10.1364/OE.400003>
2. Wang W.C., Zhou B., Xu S.H., Yang Z.M., Zhang Q.Y. Recent Advances in Soft Optical Glass Fiber and Fiber Lasers // *Prog. Mater. Sci.* 2019. № 101. P. 90–171. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.11.003>
3. Shaw L.B., Cole B., Thielen P.A., Sanghera J.S., Aggarwal I.D. Mid-Wave IR and Long-Wave IR Laser Potential of Rare-Earth Doped Chalcogenide Glass Fiber // *IEEE J. Quantum Electron* 2001. V. 48. № 9. P. 1127–1137. <https://doi.org/10.1117/12.478276>
4. Shiryayev V.S., Karaksina E.V., Kotereva T.V., Churbanov M.F., Velmuzhov A.P., Nezhdanov A.V. Special Pure Pr³⁺ Doped Ga₃Ge₃₁As₁₈Se₄₈ Glass for Active Mid-IR Optics // *J. Lumin.* 2019. № 209. P. 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.060>
5. Sojka L., Tang Z., Jayasuriya D., Shen M., Nunes J., Furniss D., Farries M., Benson T.M., Seddon A.B., Sujecki S. Milliwatt-Level Spontaneous Emission across the 3.5–8 μm Spectral Region from Pr³⁺ Doped Selenide Chalcogenide Fiber Pumped with a Laser Diode // *Appl. Sci.* 2020. № 10. P. 539–548. <https://doi.org/10.3390/app10020539>
6. Tang Z., Furniss D., Fay M., Sakr H., Sojka L., Neate N., Weston N., Sujecki S., Benson T.M., Seddon A.B. Mid-Infrared Photoluminescence in Small-Core Fiber of Praseodymium-Ion Doped Selenide-Based Chalcogenide Glass // *Opt. Mater. Express*. 2015. V. 5. № 4. P. 870–886. <https://doi.org/10.1364/OME.5.000870>
7. Shiryayev V.S., Karaksina E.V., Kotereva T.V., Churbanov M.F., Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Ketkova L.A., Zernova N.S., Plotnichenko V.G., Koltashev V.V. Preparation and Investigation of Pr³⁺-Doped Ge–Sb–Se–In–I Glasses as Promising Material for Active Mid-Infrared Optics // *J. Lumin.* 2017. № 183. P. 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.032>
8. Karaksina E.V., Kotereva T.V., Shiryayev V.S. Luminescence Properties of Core-Clad Pr-Doped Ge–As–Se–Ga(In,I) Glass Fibers // *J. Lumin.* 2018. № 20. P. 154–157. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.009>
9. Sójka Ł., Tang Z., Zhu H., Bereś-Pawlik E., Furniss D., Seddon A.B., Benson T.M., Sujecki S. Study of Mid-Infrared Laser Action in Chalcogenide Rare Earth Doped Glass with Dy³⁺, Pr³⁺ and Tb³⁺ // *Opt. Mater. Express*. 2012. V. 2. № 11. P. 1632–1640. <https://doi.org/10.1364/OME.2.001632>
10. Karaksina E.V., Shiryayev V.S., Anashkina E.A., Kotereva T.V., Churbanov M.F., Snopatin G.E. Core-Clad Pr-Doped Ga(In)–Ge–As–Se–(I) Glass Fibers: Preparation, Investigation, Simulation of Laser Characteristics // *Opt. Mater.* 2017. № 72. P. 654–660. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.012>
11. Sujecki S., Oladeji A., Phillips A., Seddon A.B., Benson T.M., Sakr H., Tang Z., Barney E., Furniss D., Sojka Ł., Bereś-Pawlik E., Scholle K., Lamrini S., Furberg P. Theoretical Study of Population Inversion in Active Doped MIR Chalcogenide Glass Fiber Lasers (invited) // *Opt. Quantum Electron.* 2015. № 47. P. 1389–1395. <https://doi.org/10.1007/s11082-014-0086-x>
12. Sujecki S., Sojka Ł., Beres-Pawlik E., Sakr H., Tang Z., Barney E., Furniss D., Benson T.M., Seddon A.B. Numerical Modeling of Tb³⁺ Doped Selenide-Chalcogenide Multimode Fiber Based Spontaneous Emission Sources // *Opt. Quantum Electron.* 2018. № 50. P. 416–427. <https://doi.org/10.1007/s11082-017-1255-5>
13. Shiryayev V.S., Sukhanov M.V., Velmuzhov A.P., Karaksina E.V., Kotereva T.V., Snopatin G.E., Denker B.I., Galagan B.I., Sverchkov S.E., Koltashev V.V., Plotnichenko V.G. Core-Clad Terbium Doped Chalcogenide Glass Fiber with Laser Action at 5.38 μm // *J. Non-Cryst. Solids*. 2021. № 567. P. 120939–120948. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120939>
14. Denker B.I., Galagan B.I., Koltashev V.V., Plotnichenko V.G., Snopatin G.E., Sukhanov M.V., Sverchkov S.E., Velmuzhov A.P. Continuous Tb-Doped Fiber Laser Emitting at ~5.25 μm // *Opt. Laser Technol.* 2022. № 154. P. 108355–108359. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108355>
15. Koltashev V.V., Denker B.I., Galagan B.I., Snopatin G.E., Sukhanov M.V., Sverchkov S.E., Velmuzhov A.P., Plotnichenko V.G. 150 mW Tb³⁺ doped chalcogenide glass fiber laser emitting at λ > 5 μm // *Opt. Laser Technol.* 2023. № 161. P. 109233–109237. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109233>
16. Shiryayev V.S., Churbanov M.F., Velmuzhov A.P., Tang Z.Q., Seddon A.B. Preparation of High Purity Glasses in the

- Ga–Ge–As–Se System // *Opt. Mater.* 2014. № 37. P. 18–23.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.04.021>
17. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Plotnichenko V.G., Plekhovich A.D., Shiryayev V.S., Churbanov M.F.* Preparation of REE-Doped Ge-Based Chalcogenide Glasses with Low Hydrogen Impurity Content // *J. Non-Cryst. Solids* 2019. V. 525. P. 119669–119674.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.119669>
 18. *Sukhanov M.V., Velmuzhov A.P., Kotereva T.V., Skripachev I.V., Churbanov M.F.* New Approach for Preparation of High-Purity Sulfide–Germanium Glasses Doped with Praseodymium // *Opt. Mater. Express*. 2019. V. 9. № 8. P. 3204–3215.
<https://doi.org/10.1364/OME.9.003204>
 19. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Zernova N.S., Shiryayev V.S., Kotereva T.V., Ketkova L.A., Evdokimov I.I., Kurganova A.E.* Preparation of Ge₂₀Se₈₀ Glasses with Low Hydrogen and Oxygen Impurities Content for Middle IR Fiber Optics // *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. № 521. P. 119505–119513.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.119505>
 20. *Shiryayev V., Churbanov M.* Preparation of High-Purity Chalcogenide Glasses // *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications*, Eds. Adam J.-L., Zhang X. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. No. 44. Oxford: Woodhead, 2014.
<https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.3>
 21. *Karaksina E.V., Shiryayev V.S., Kotereva T.V., Velmuzhov A.P., Ketkova L.A., Snopatin G.E.* Preparation of High-Purity Pr³⁺-Doped Ge–As–Se–In–I Glasses for Active Mid-Infrared Optics // *J. Lumin.* 2016. № 177. P. 275–279.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.05.005>
 22. *Суханов М.В., Вельмузов А.П., Ширяев В.С., Караксина Э.В., Чурбанов М.Ф.* Способ получения особо чистых халькогенидных стекол. Патент: Ru № 2 698 340 С1. 2019.
 23. *Sakr H., Furniss D., Tang Z., Sojka L., Moneim N.A., Barney E., Sujecki S., Benson T.M., Seddon A.B.* Superior Photoluminescence (PL) of Pr³⁺-In, Compared to Pr³⁺-Ga, Selenide-Chalcogenide Bulk Glasses and PL of Optically-Clad Fiber // *Opt. Express*. 2014. V. 22. № 18. P. 21236–21252.
<https://doi.org/10.1364/OE.22.021236>
 24. *Liu Z., Bian J., Huang Y., Xu T., Wang X., Dai S.* Fabrication and Characterization of Mid-Infrared Emission of Pr³⁺-Doped Selenide Chalcogenide Glasses and Fibers // *RSC Adv.* 2017. № 7. P. 41520–41526.
<https://doi.org/10.1039/C7RA05319C>
 25. *Sójka L., Tang Z., Furniss D., Sakr H., Beres-Pawlik E., Seddon A.B., Benson T.M., Sujecki S.* Numerical and Experimental Investigation of Mid-Infrared Laser Action in Resonantly Pumped Pr³⁺-Doped Chalcogenide Fiber // *Opt. Quantum Electron.* 2017.
<https://doi.org/10.1007/s11082-016-0827-0>
 26. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Kotereva T.V., Zernova N.S., Shiryayev V.S., Karaksina E.V., Stepanov B.S., Churbanov M.F.* Optical Fibers Based on Special Pure Ge₂₀Se₈₀ and Ge₂₆As₁₇Se₂₅Te₃₂ Glasses for FEWS // *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. № 517. P. 70–75.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.04.043>
 27. *Bowman S.R., Shaw L.B., Feldman B.J., Ganem J.A.* 7 μm Praseodymium-Based Solid-State Laser // *IEEE J. Quantum Electron.* 1996. № 32. P. 646–649.
 28. *Sojka L., Tang Z., Furniss D., Sakr H., Fang Y., Beres-Pawlik E., Benson T.M., Seddon A.B., Sujecki S.* Mid-Infrared Emission in Tb³⁺-Doped Selenide Glass Fiber // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2017. V. 34. № 3. P. A70–A79.
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.34.000A70>
 29. *Abdellaoui N., Starecki F., Boussard-Pledel C., Shpotyuk Y., Doualan J.-L., Braud A., Baudet E., Nemeč P., Chevire F., Dussauze M., Bureau B., Camy P., Nazabal V.* Tb³⁺-Doped Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se_{65-x}Te_x (x = 0–37.5) Chalcogenide Glasses and Fibers for MWIR and LWIR Emissions // *Opt. Mater. Express*. 2018. V. 8. № 9. P. 2887–2900.
<https://doi.org/10.1364/OME.8.002887>
 30. *Shiryayev V.S., Sukhanov M.V., Velmuzhov A.P., Karaksina E.V., Kotereva T.V., Snopatin G.E., Blagin R.D., Denker B.I., Galagan B.I., Koltashev V.V., Plotnichenko V.G., Sverchkov S.E.* Preparation of High Purity Sm³⁺-Doped Ga–Ge–As–Se Glass and Low-Loss Fiber // *J. Lumin.* 2022. № 242. P. 118552–118560.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118552>
 31. *Crane R.W., Sojka L., Furniss D., Nunes J., Barney E., Farries M.C., Benson T.M., Sujecki S., Seddon A.B.* Experimental Photoluminescence and Lifetimes at Wavelengths Including Beyond 7 Microns in Sm³⁺-Doped Selenide-Chalcogenide Glass Fibers // *Opt. Express*. 2020. V. 28. № 8. P. 12373–12384.
<https://doi.org/10.1364/OE.383033>