

15 Малодисперсионные многомодовые световоды с сердцевинной из кварцевого стекла, легированного фтором

© К.В. Дукельский^{1,5}, Г.М. Ермолаева², М.А. Ероньян³, А.В. Комаров⁴,
А.А. Реуцкий³, В.Б. Шилов², А.А. Щеглов³

¹ Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича,
193232 Санкт-Петербург, Россия

² Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
199034 Санкт-Петербург, Россия

³ Концерн „Центральный научно-исследовательский институт „Электроприбор“,
197046 Санкт-Петербург, Россия

⁴ НПО Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения
Государственного оптического института им. С.И. Вавилова,
192171 Санкт-Петербург, Россия

⁵ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: kdukel@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2018 г.

Рассмотрены причины возникновения и метод устранения дефектов нестикового кислорода в многомодовых фторсиликатных световодах, изготовленных модифицированным методом химического парофазного осаждения. Сущность решения заключается в использовании опорных труб, полученных наплавом кварца в водородной среде. Благодаря этому в спектре оптических потерь градиентных фторсиликатных световодов W-типа полностью отсутствует полоса поглощения в области 630 нм, обусловленная нестиковым кислородом. Затухание в видимой области спектра определяется в основном уровнем релеевского рассеяния, а модовая дисперсия на длине волны 342 и 683 нм равна соответственно 1.2 ± 0.1 и 0.7 ± 0.2 ps/m.

DOI: 10.21883/OS.2018.08.46370.82-18

Введение

Малодисперсионные многомодовые волоконные световоды (ВС) являются перспективным средством для оптической диагностики термоядерного экспериментального реактора ИТЭР [1]. Наиболее эффективным в этом отношении является видимый спектральный диапазон, так как использование для этих целей ультрафиолетового излучения нежелательно из-за высокого уровня оптических потерь, превышающих 170 dB/km на длине волны 350 нм [2].

Наряду с малой дисперсией такие ВС должны быть радиационно-стойкими. Повышенной радиационно-оптической устойчивостью обладают световоды на основе кварцевого стекла, легированного фтором [3]. Низкий уровень межмодовой дисперсия в них обеспечивается параболическим профилем изменения показателя преломления (ПП) в сердцевине. Однако в таких градиентных ВС, изготовленных модифицированным методом химического парофазного осаждения (MCVD) [4] присутствует интенсивная полоса поглощения в видимой области спектра на длине волны 630 нм, что может быть связано с образованием дефектов в матрице стекла при избыточном содержании кислорода [5]. При изготовлении многомодовых градиентных фторсиликатных ВС плазменным методом наружного парофазного осаждения (POVD) такие дефекты не возникают [6]. Струк-

турно эти дефекты представляют собой нестиковый кислород $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$ (НМК) [7,8]. Причина образования таких радикалов во фторсиликатных ВС, изготавливаемых MCVD-методом, окончательно не установлена. Они, однако, легко устраняются отжигом стекла в водородной среде при 750°C [9]. Такой же результат можно получить и для световодов с полимерной оболочкой, если их выдержать 11 дней при комнатной температуре и давлении водорода 24 atm [10]. Водород легко диффундирует в стекло и, взаимодействуя с его дефектами, устраняет обусловленное их присутствием поглощение.

Цель работы заключалась в разработке MCVD-метода изготовления фторсиликатных градиентных малодисперсионных многомодовых световодов с сердцевинной, не содержащей дефектов, вызывающих поглощение в видимой области спектра на длине волны 630 нм.

Методика эксперимента

Отличительная особенность MCVD-процесса изготовления заготовки заключалась в использовании исходной трубы из стекла, полученного непрерывным методом наплава кварцевой крупки в водородной среде и содержащего 0.02 wt.% примесных ОН-групп. Известно, что водород в таком стекле слабо связан с кислородом [11]. Поэтому предполагалось, что при изготовлении фторсодержащих заготовок водород, диффундируя из

материала трубы в сердцевину, будет устранять дефекты типа $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$ с образованием стабильных OH -групп, снижая тем самым поглощение излучения на длине волны 630 нм. Из такой заготовки вытягивали ВС типа А.

Одновременно для сравнения таким же методом изготавливали ВС типа Б, но с использованием опорных труб из кварцевого стекла марки „Suprasil F-300“, содержащего OH -группы в количестве $2 \cdot 10^{-5}$ wt.%.

При изготовлении заготовки МСVD-методом на внутреннюю поверхность кварцевых труб с наружным диаметром 20 мм и толщиной стенки 2 мм одностадийным методом [12] осаждали слои оболочки из кварцевого стекла, однородно легированного фтором, и слои сердцевины с линейным уменьшением его содержания. Затем высокотемпературным сжатием трубку превращали в круглую заготовку. Используемые в работе реактивы имели квалификацию марки „ОСЧ“. Содержание влаги в технологических газах (кислороде и гексафториде серы) не превышало 10^{-4} rev.%. При осаждении слоев оболочки парогазовая смесь содержала SiCl_4 , SiF_4 и кислород, причем в качестве газа-носителя паров SiCl_4 использовали газообразный тетрафторид кремния. Легирование градиентной сердцевины фтором начинали с использованием SiF_4 , а заканчивали процесс ее осаждения при малых расходах SF_6 .

Радиальное распределение ПП в заготовке ВС измеряли на рефрактометре Р-101.

Из заготовок вытягивали волокна диаметром 125 μm с одновременным нанесением УФ отверждаемого защитного эпоксиакрилатного покрытия толщиной $\approx 40 \mu\text{m}$. Сердцевина ВС с диаметром 28 μm имела фторсиликатную оболочку толщиной, равной 16 μm .

Спектральную зависимость коэффициента оптических потерь (КОП) в диапазоне 600–1000 нм измеряли методом обрыва. Дисперсионные параметры ВС исследовали методом временного уширения импульса [2] длительностью 0.05 ps на длине волны 342 и 683 нм, рассчитывая погонную модовую дисперсию $\Delta\tau_n$ по формуле

$$\Delta\tau_n = (\tau_1^2 - \tau_2^2)^{0.5}/L,$$

где τ_1 и τ_2 — длительность импульса на входе и выходе ВС соответственно, L — длина световода.

Результаты

Радиальное распределение показателя преломления (ПП) в сердцевине заготовки ВС типа А, измеренное на рефрактометре Р-101, имело параболический вид (рис. 1). Разность ПП центральной части сердцевины и оболочки была на уровне 0.009. Аналогичный профиль ПП получен и для заготовки ВС типа Б.

Сопоставление спектральных зависимостей КОП ВС типов А и Б (рис. 2) свидетельствуют о полном устранении дефектов, поглощающих излучение на длине волны 630 нм, при использовании в МСVD-технологии опорных труб из кварцевого стекла, содержащего 0.02 wt.%

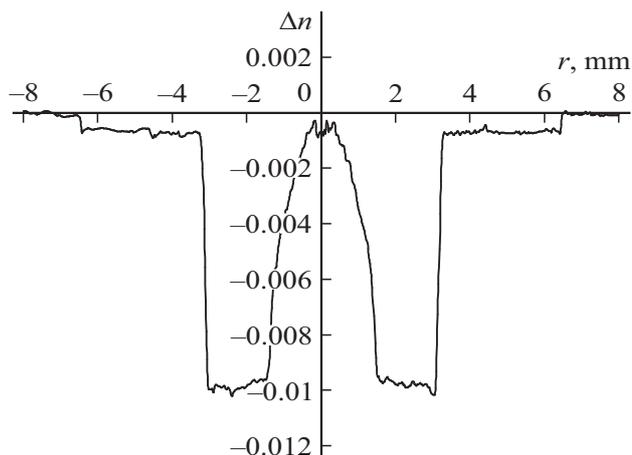


Рис. 1. Изменение ПП (Δn) по радиусу (r) в заготовке.

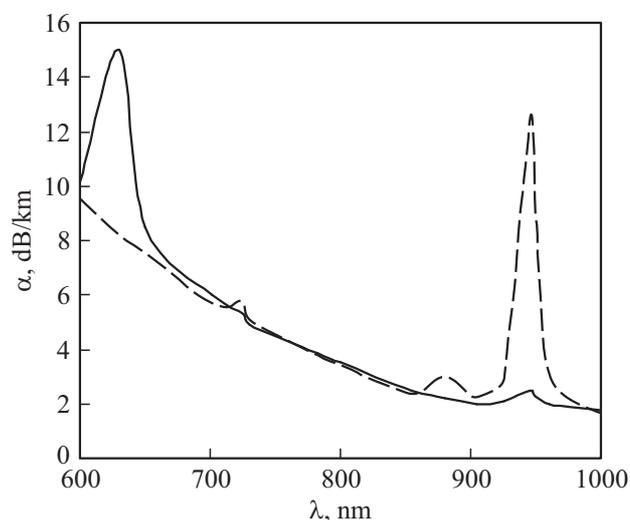


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента оптических потерь (α) ВС типа А (штриховая линия) и ВС типа Б (сплошная линия).

OH -групп. Судя по интенсивности поглощения на длине волны 0.95 μm , количество OH -групп в сердцевине ВС типа А соответствует 10^{-3} wt.%. Оптические потери в видимой области спектра определяются в основном коэффициентом релеевского рассеяния для фторсиликатного стекла.

В ВС типа Б имеется интенсивное поглощение в области 630 нм, которое отсутствует в аналогичных градиентных фторсиликатных световодах, изготовленных плазменным методом наружного парофазного осаждения [6]. Поэтому по-прежнему остается вопрос о механизме возникновения НМК в ВС, легированных фтором.

Для оптических волокон W-типа при малой толщине отражающей фторсодержащей депрессированной оболочки возникают оптические потери на вытекание (туннелирование) излучения из ВС [13]. Анализ спек-

тральной зависимости оптических потерь исследуемых световодов показал, что при толщине фторсиликатной оболочки, равной $16 \mu\text{m}$, заметное туннелирование света в полимерную оболочку происходит только при длине волны излучения более 1000 nm .

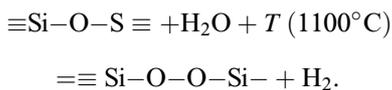
Градиентный радиальный профиль ПП ВС обеспечил низкий уровень межмодовой дисперсии. На длине волны 342 и 683 nm он составил соответственно 1.2 ± 0.1 и $0.7 \pm 0.2 \text{ ps/m}$, что соответствует полосе пропускания световодов $360\text{--}620 \text{ MHz}\cdot\text{km}$.

Обсуждение результатов экспериментов

В части образования дефектов НМК в ВС, легированных фтором, предложены два механизма, основанные на ключевой роли водорода, содержащегося в стекле сердцевины.

Одна модель образования НМК заключается в том, что в процессе плазменного осаждения фторсиликатной оболочки фтор диффундирует в сердцевину, изготовленную из чистого кварцевого стекла, и реагирует с гидроксильными группами [14]. В результате образуются молекулы HF и перекисные связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, которые, как ранее было установлено [15], при вытягивании световодов разрываются с образованием НМК. В пользу этой версии свидетельствует факт повышенного содержания этих дефектов на границе сердцевины с оболочкой [16].

Другой механизм заключается во взаимодействии примесных молекул H_2O с матрицей стекла в процессе тепловой обработки при осаждении слоев фторсиликатной оболочки [17]:



Однако экспериментальные результаты по образованию НМК при вытяжке волокна из кварцевого стекла с малым содержанием ОН-групп [18] ставят под сомнение механизмы образования НМК, основанные на ключевой роли примесного водорода. Неприменимы эти модели и для объяснения причин образования НМК для изготовленных нами ВС типа Б, в которых, судя по малой величине пика на длине волны $0.95 \mu\text{m}$ в спектре оптических потерь (рис. 2), содержание ОН-групп в сердцевине не превышало $10^{-4} \text{ wt.}\%$. Спектральная зависимость оптических потерь ВС, полученных в работе [4], также не подтверждает влияния примесного водорода на образование НМК: интенсивность полосы поглощения на длине волны 630 nm достигала 25 dB/km , а содержание ОН-групп не превышало $10^{-5} \text{ wt.}\%$.

При анализе причин образования НМК в ВС следует учитывать следующие экспериментальные факты.

1. Концентрация НМК в ВС зависит от давления кислорода при спекании пористого слоя из наноразмерных частиц диоксида кремния [5].

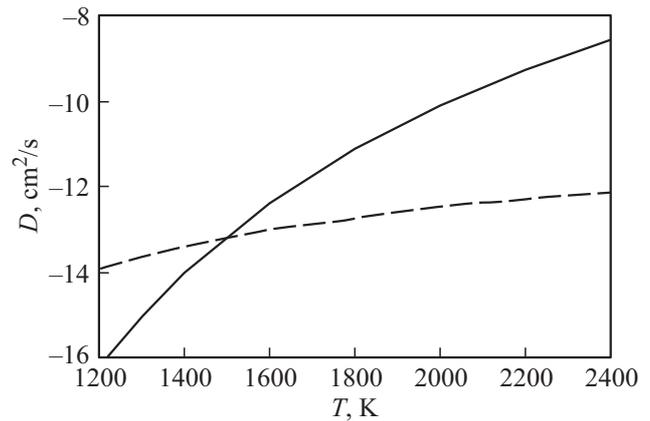


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов диффузии в кварцевом стекле для фтора [21] (сплошная линия) и кислорода [22] (штриховая линия).

2. Равновесное давление кислорода над кварцевым стеклом, полученным спеканием этих частиц в атмосфере кислорода при температурах $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$, с повышением температуры до 2000°C увеличивается до 100 atm в соответствии с универсальной температурной зависимостью давления газовой фазы [19]. Поэтому при увеличении температуры содержание кислорода в поверхностном слое кварцевого стекла уменьшается [20].

3. С повышением скорости охлаждения волокна при вытягивании концентрация НМК в кварцевом стекле увеличивается. Этому способствует уменьшение диаметра световода и повышение температуры его вытягивания [18].

4. Скорости диффузии фтора [21] и кислорода [22] (рис. 3) на границе раздела фторсиликатной оболочки и сердцевины из кварцевого стекла существенно отличаются.

Таким образом, предпосылкой возникновения НМК в кварцевом стекле будут окислительные условия его получения, приводящие к повышенному содержанию кислорода в конденсированной фазе. Этому способствуют низкие температуры спекания частиц SiO_2 в атмосфере с повышенным парциальным давлением кислорода.

Что касается процессов на границе раздела фторсодержащей оболочки и ВС из кварцевого стекла, то определяющим фактором является повышенная скорость диффузии фтора из оболочки в сердцевину по сравнению со встречной диффузией кислорода при температурах нагрева заготовки более 1200°C (рис. 3). Фтор проникает в сердцевину и вытесняет из матрицы стекла кислород, что может приводить к образованию пероксидных связей ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{S}\equiv$). При температурах более 2000°C в процессе сжатия заготовки в MCVD-технологии [4] и сплавления с кварцевой трубой в POVD- [6] способе изготовления фторсодержащих градиентных многомодовых ВС скорость миграции фтора в первом случае выше. Это обусловлено тем, что градиент концентрации фтора отличается в 10 раз из-за разной

толщины исходного слоя с переменной концентрацией легирующей добавки. Поэтому в PCVD-процессе в отличие от MCVD-технологии таких ВС дефекты НМК в стекле сердцевины не образуются.

Отсутствие НМК во фторсодержащих ВС с сердцевиной из кварцевого стекла марки КС-4В [23] можно объяснить тем фактом, что оно получается спеканием наночастиц SiO₂ в вакууме, т. е. при низком парциальном давлении кислорода.

Результаты нашей работы по изготовлению ВС типа А показали, что водород, присутствующий в несвязанном состоянии в материале опорной кварцевой трубы с большей скоростью, чем фтор, диффундирует в сердцевину в процессе высокотемпературных обработок и препятствует образованию НМК.

Заключение

Таким образом, образование НМК во фторсиликатных оптических волокнах W-типа, изготавливаемых MCVD-методом, связано с тем, что при тепловой обработке заготовок скорость диффузией фтора в сердцевину из фторсиликатной оболочки превышает скорость встречной диффузии кислорода. Поэтому в сердцевине заготовок фтор вытесняет атомы кислорода в междуузлия сетки стекла с образованием пероксидных связей, которые в процессе вытягивания волокна разрываются с образованием НМК, инициирующего поглощение на длине волны 630 nm.

Использование в этом методе изготовления ВС водородсодержащих опорных труб приводит к устранению НМК за счет его взаимодействия с водородом, проникающим в сердцевину из опорных труб. Получены градиентные многомодовые световоды на основе кварцевого стекла, легированного фтором с оптическими потерями в видимой области спектра, близкими к фундаментальному уровню релеевского рассеяния. Модовая дисперсия для них на длине волны 342 и 683 nm равна соответственно 1.2 ± 0.1 и 0.7 ± 0.2 ps/m.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории ОМ 64 АО „НПО НИТИОМ ГОИ им. С.И. Вавилова“: зав. лабораторией Е.В. Тер-Нерсисянцу и инженерам А.В. Хохлову и С.В. Устинову за изготовление световодов.

Список литературы

- [1] Kakuta T., Shikama T., Nishitani T., Brichard B., Krasilnikov A., Tomashuk A., Yamamoto S., Kasai S. // J. Nucl. Mater. 2002. V. 307–311. Pt. 2. P. 1277.
- [2] Okishev A.V., Boni R., Millechia M., Jaanimagi P.A., Donaldson W.R., Keck R.L., Seka W., Dukelsky K.V., Eronyan M.A., Shevandin V.S., Ermolaeva G.M., Nikolaev G., Shilov V.B. // IEEE J. Select. Topics. Quant. Electron. 2001. V. 7. P. 471.
- [3] Aikawa K., Izoë K., Shamoto N., Kudoh M., Tsumanuma T. // Fujikura Tech. Rev. 2008. P. 9.
- [4] Гурьянов А.Н., Салганский М.Ю., Хопин В.Ф., Косолапов А.Ф., Семенов С.Л. // Неорган. матер. 2009. Т. 45. № 7. С. 887; Guryanov A.N., Salganskii M.Yu., Khopin V.F., Kosolapov A.F., Semenov S.L. // Inorganic Mater. 2009. V. 45. N 7. P. 823.
- [5] Hanafusa H., Hibino Y., Yamamoto F. // Electron. Lett. 1986. V. 22. N 2. P. 106.
- [6] Sanada K., Shamoto T., Inada K. // J. Non-Cryst. Solids. 1995. V. 189. P. 283.
- [7] Griscom D.L., Mizuguchi M. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 239. P. 66.
- [8] Kannan S., Li J., Lehman R.L., Sigel G.H. // Appl. Opt. 1993. V. 32. N 33. P. 6684.
- [9] Khalilov V.Kh., Dorfman G.A., Danilov E.B., Guskov M.I., Ermakov V.E. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 169. P. 28.
- [10] Tomashuk A.L., Dianov E.M., Golant K.M., Rybaltovskii A.O. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1998. V. 45. P. 1576.
- [11] Богданова О.Ю., Ероньян М.А., Кондратьев Ю.Н. // Физика и химия стекла. 1989. Т. 15. № 6. С. 895.
- [12] Долгов И.И., Иванов Г.А., Чаморовский Ю.К., Яковлев М.Я. // Фотон-экспресс. 2005. № 6. С. 4.
- [13] Cohen L.G., Marcuse D.M., Mammel W.L. // IEEE Quant. Electron. 1982. V. QE-18. N 10. P. 1467.
- [14] Griscom D.L. // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. P. 5008.
- [15] Hibino Y., Hanafusa H. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. P. 1797.
- [16] Nagasawa K., Tohmon R., Ohki Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. 148.
- [17] Забежайлов М.О., Томашук А.Л., Николин И.В., Плотниченко В.Г. // Неорган.матер. 2005. Т. 41. № 3. С. 377; Zabezhailov M.O., Tomashuk A.L., Nikolin I.V., Plotnichenko V.G. // Inorganic Materials. 2005. V. 41. N 3. P. 315. doi 10.1007/s10789-005-0130-0
- [18] Kaiser P. // J. Opt. Soc. Am. 1974. V. 64. N 4. P. 475.
- [19] Юмашев Л.А. // Труды ЦАГИ. 1980. Т. 2045. С. 1.
- [20] Ероньян М.А., Комаров А.В., Кондратьев Ю.Н., Ромашова Е.И., Серков М.М., Хохлов А.В. // Оптический журн. 2000. Т. 57. № 10. С. 104.
- [21] Hermann W., Raith A., Rau H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 56.
- [22] Muehlenbachs K., Schaeffer H.A. // Canadian Mineralogist. 1977. V. 15. P. 179.
- [23] Забежайлов М.О., Томашук А.Л., Николин И.В., Плотниченко В.Г., Крюкова Е.Б., Колташев В.В. // Письма в ЖТФ. 2005. V. 31. № 12. P. 16; Zabezhailov M.O., Tomashuk A.L., Nikolin I.V., Plotnichenko V.G., Kryukova E.B., Koltashev V.V. // Tech. Phys. Lett. 2005. V. 31. P. 498.