

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»
(ВлГУ)

Институт прикладной математики и информатики био- и нанотехнологий
Кафедра физики и прикладной математики

Жирнова Светлана Викторовна

Методические указания для самостоятельной работы
по дисциплине **«Активные среды твердотельных лазеров»**
для студентов ВлГУ, обучающихся
по направлениям 200400.68 «Оптотехника», 200500.62, 200500.68 «Лазерная
техника и лазерные технологии»

Владимир-2014 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| Введение. История вопроса..... | 3 |
| 1. Стеклообразное состояние вещества. Обзор свойств чистого и легированного кварцевого стекла..... | 6 |
| 1.1. Основные физико-химические свойства кварцевого стекла | 6 |
| 1.1.1. Показатель преломления | 7 |
| 1.1.2. Термическое расширение | 8 |
| 1.2. Основные методы получения кварцевого стекла и труб из него | 10 |
| 2. Методы получения заготовок для вытяжки ОВ..... | 12 |
| 2.1. Метод модифицированного химического парофазного осаждения (MCVD) | 13 |
| 2.2. Метод внешнего парофазного осаждения (<i>OVD</i>) | 17 |
| 2.3. Метод парофазного осевого осаждения (<i>VAD</i>) | 20 |
| 2.4. Плазмохимические методы получения заготовок для вытяжки ОВ..... | 25 |
| 2.5. Формирование технологической кварцевой оболочки | 26 |
| 3. Вытяжка оптических волокон..... | 27 |
| 4. Виды оптических волокон..... | 31 |
| 4.1. Телекоммуникационные оптические волокна | 31 |
| 4.1.1. Многомодовые оптические волокна | 31 |
| 4.1.2. Оптические волокна, сохраняющие поляризацию излучения | 32 |
| 4.2. Активные оптические волокна – среда волоконных лазеров..... | 35 |
| 4.3. Структурированные оптические волокна..... | 41 |
| Вопросы для самостоятельного контроля | 45 |
| Библиографический список | 51 |

Введение. История вопроса

Принцип передачи света, используемый в волоконной оптике, был впервые продемонстрирован ещё в XIX веке:

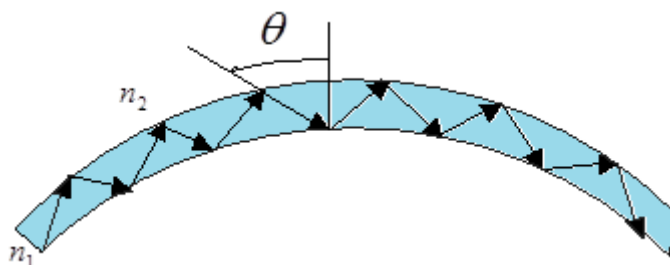


Рис. 1. Распространение света в световоде

При условии, что $n_1 > n_2$ и угол падения больше критического явление полного внутреннего отражения (ПВО) обеспечивает распространение света в волноводе с малыми потерями. Однако практическое применение и внедрение в различные области оптики сдерживалось отсутствием соответствующих технологий. Лишь в 1934 г. американец Норман Р. Френч получил патент на оптическую телефонную систему, речевые сигналы в которой передавались при помощи света по волноводам, выполненным из стеклянных стержней.

В 1962 г. был создан полупроводниковый лазер и фотодиод, простой и дешёвый источник и приемник оптического сигнала соответственно.

Физическая реализация волновода оптимальным образом осуществляется в оптическом волокне (ОВ), показанном ниже:

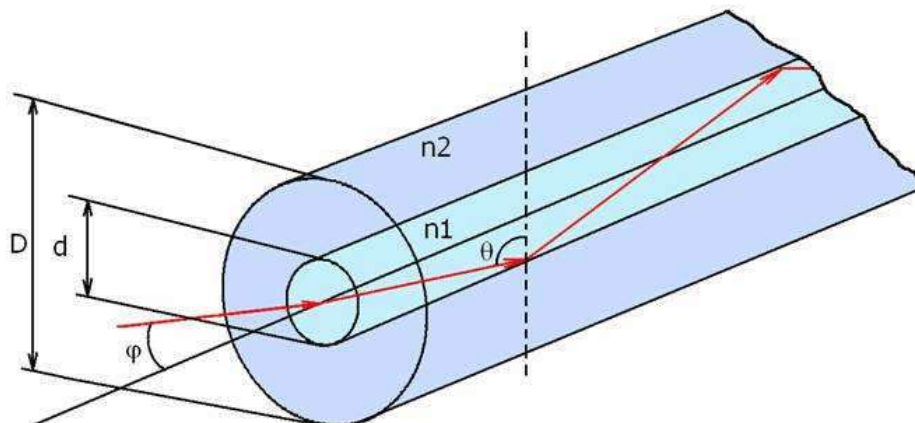


Рис. 2. Оптическое волокно и распространение света в нём

Для сердцевины (core) и оболочки (clad) упомянутое условие на показатель преломления заведомо выполняется.

Однако реализация среды передачи света, имеющей характеристики, превосходящие таковые для медных линий передач, долгое время сдерживалась высоким затуханием в существующем оптическом волокне.

В 1966 г. появилась работа английских ученых Као и Хокхема, которые показали, что при удалении примесей переходных металлов можно получить стекла с потерями менее 20 дБ/км, что допускает практическое использование ОВ. За эту основополагающую работу Као получил в 2009 г. Нобелевскую премию. Начался настоящий бум в технологии производства ОВ, который закончился появлением и реализацией в 1973–1974 гг. сотрудниками фирм «Bell-Labs» и «Corning» метод модифицированного химического парофазного осаждения (MCVD). Этот метод позволил получать в дальнейшем ОВ с потерями до ~ 0,2 дБ/км на длине волны 1,55 мкм.

Наибольшее применение в технике связи, различных датчиках и устройствах получили ОВ на основе кварцевого стекла. Ниже на рисунке приведены спектральные рабочие диапазоны ОВ, изготовленных из различных материалов.

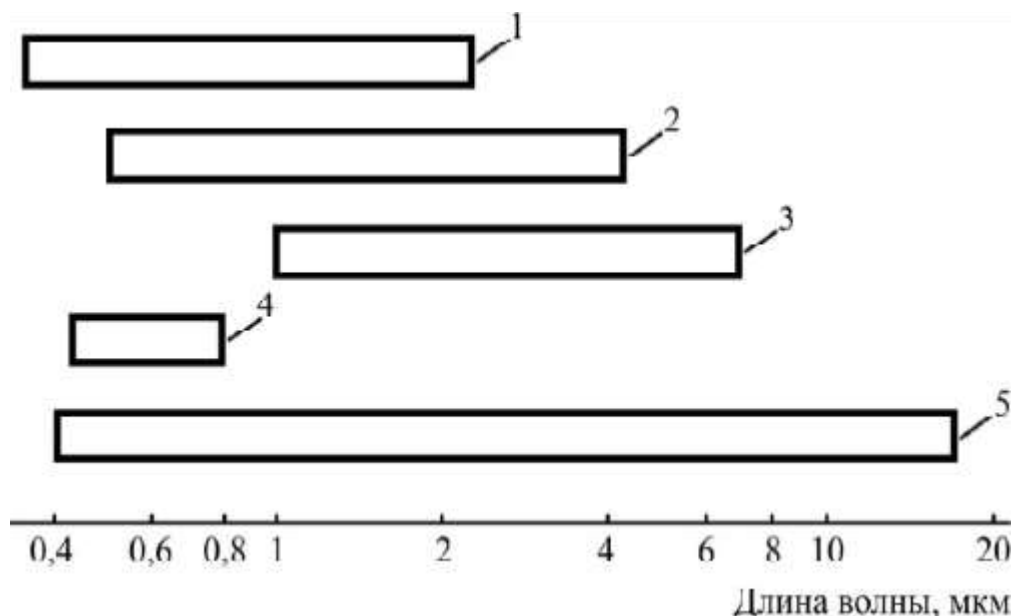


Рис. 3. Спектральные рабочие диапазоны ОВ, изготовленных из различных материалов: 1 – кварцевое стекло; 2 – фторидные стекла; 3 – халькогенидные стекла; 4 – полимерные; 5 – галогениды таллия, серебра и т.д.

Как видно из рисунка, ОВ на основе кварцевого стекла работают от УФ-диапазона до ближнего ИК-диапазона, причем в настоящее время они имеют наименьшие потери ($\sim 0,2$ дБ/км на $\lambda = 1,55$ мкм). Кварцевые ОВ имеют также следующие преимущества:

- кварцевое стекло (диоксид кремния) является моносоединениями обладает значительно большей химической и механической прочностью по сравнению с другими стеклами;
- соединения, из которых может быть получено кварцевое стекло, широко распространены в природе (это песок, горный хрусталь и т.д.);
- разработана технология получения высокочистых соединений кремния (прежде всего тетрахлорида кремния с концентрацией «красящих» примесей до уровня $10^{-7} \dots 10^{-8}$ мас. %) и галогенидов легирующих компонентов, что позволило получать чистое и легированное кварцевое стекло очень высокой степени чистоты и обеспечить малые потери.

Поэтому в настоящем учебном пособии будут рассмотрены свойства чистого и легированного кварцевого стекла, основные методы его получения,

наиболее распространенные технологии производства заготовок и вытяжки волокна, прочностные характеристики ОВ, технологии и свойства специальных ОВ.

1. Стеклообразное состояние вещества. Обзор свойств чистого и легированного кварцевого стекла

Стеклом называются все аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплава, независимо от их состава и температурной области затвердевания и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым.

Все типы стекол обладают специфическими свойствами, которые отличают их от кристаллов и жидкостей, а именно:

1. Стекла рентгеноаморфны вследствие неупорядоченного атомного строения. В структуре стекла отсутствует дальний порядок, т.е. систематическая повторяемость элементарных объемов структуры, характерная для кристаллических веществ.
2. Стекла изотропны, если они однородны по составу, свободны от напряжений и дефектов. Изотропия свойств стекол обусловлена отсутствием направленной в пространстве ориентации частиц, их составляющих.
3. Стекла не имеют определенной температуры затвердевания или плавления в отличие от кристаллических веществ. В стеклах процессы плавления и затвердевания происходят постепенно в некотором температурном интервале.

1.1. Основные физико-химические свойства кварцевого стекла

Основные свойства чистого кварцевого стекла приведены в табл. 1.

Таблица 1

| Свойство | Значение |
|---|----------------------|
| Плотность, г/см | 2.20 |
| Показатель преломления | 1.458 |
| Коэффициент линейного термического расширения, град ⁻¹ | 5.7×10^{-7} |
| Теплоемкость, кал/г·град | 0.177 |
| Теплопроводность, кал/см·град | 0.0033 |
| Микротвёрдость, кг/мм ² | 703 |

1.1.1. Показатель преломления

Для чистого кварцевого стекла в ближней ИК-области при комнатной температуре показателя преломления (ПП) $n = 1.458$. Легирование кварцевого стекла другими компонентами ведет к изменению ПП. На рис. 4 приведены зависимости ПП легированного кварцевого стекла от концентрации легирующих примесей. Видно, что с ростом концентрации легирующего компонента увеличивается разность ПП легированного и чистого кварцевого стекол. Также видно, что имеются только два компонента, которые уменьшают ПП кварцевого стекла (B_2O_3 и F), и потому их часто используют для формирования светоотражающей оболочки ОВ. Остальные примеси увеличивают ПП кварцевого стекла, и потому их обычно используют для формирования световедущей сердцевины (особенно GeO_2 и P_2O_5).

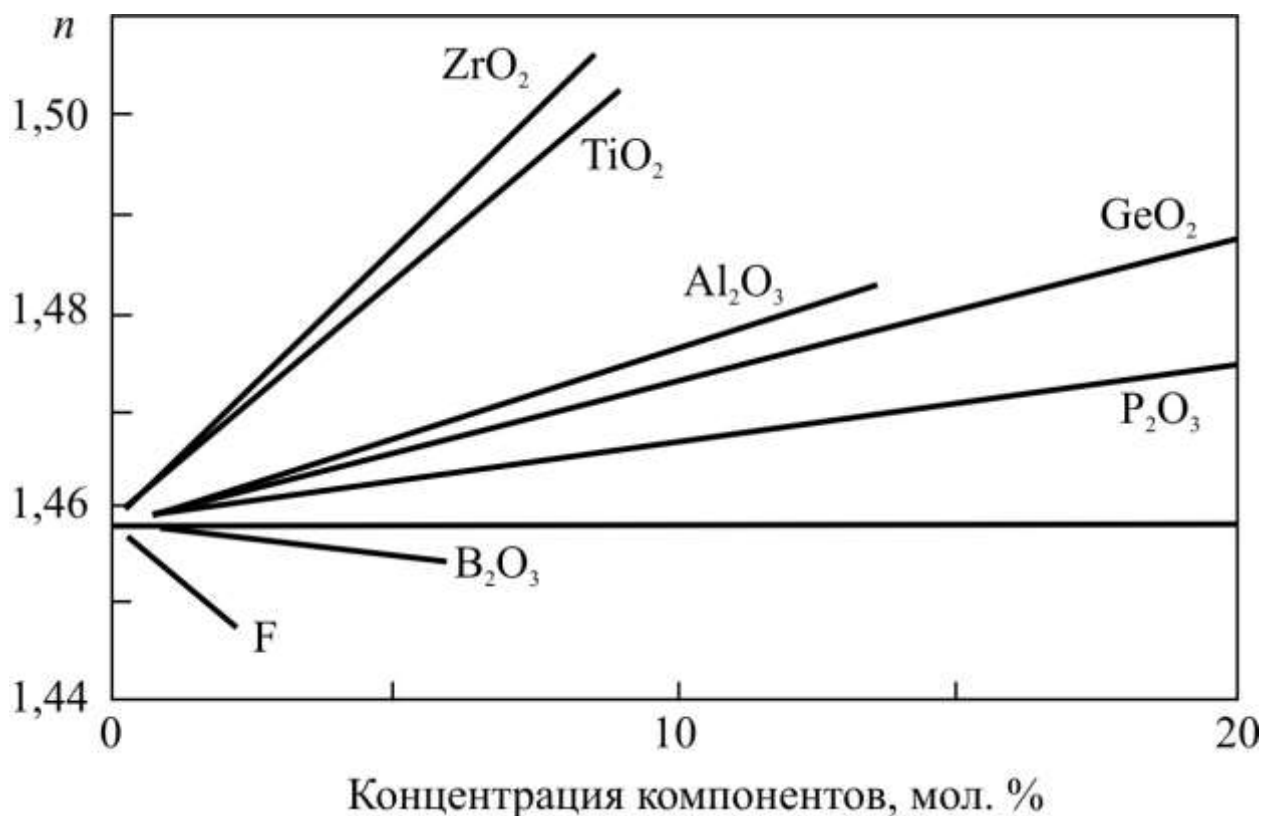


Рис. 4. Зависимости показателя преломления кварцевого стекла от концентрации легирующих компонентов

1.1.2. Термическое расширение

Термическое расширение оценивается коэффициентами линейного термического расширения (КЛТР), $K-1$, которые рассчитываются по формуле:

$$\alpha_T = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}$$

КЛТР сильно зависят от состава стекла. Обычно легирование кварцевого стекла приводит к увеличению его КЛТР. Для примера на рис. 5 приведены зависимости КЛТР кварцевого стекла при его легировании GeO_2 и B_2O_3 .

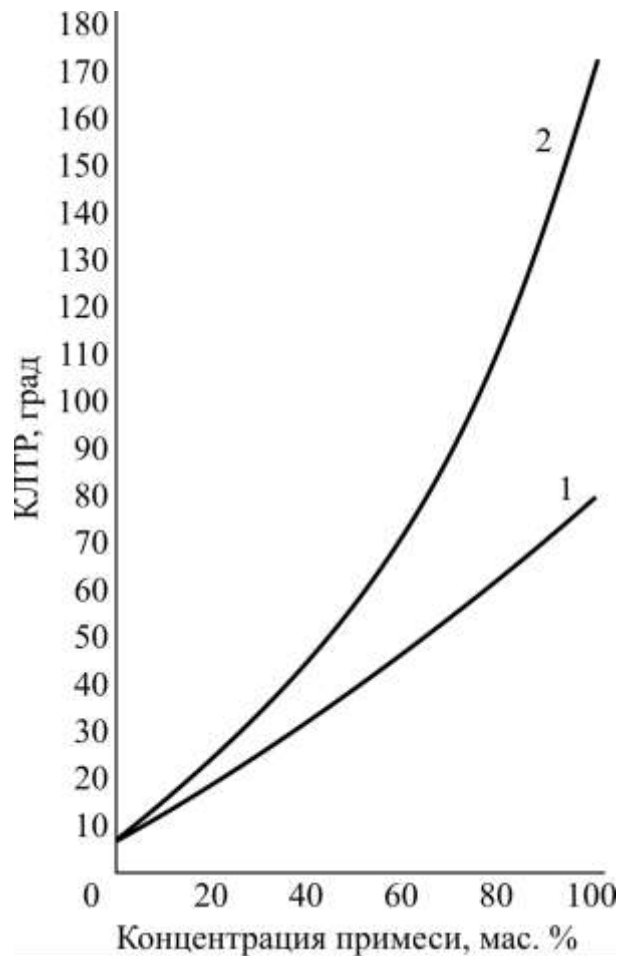


Рис. 5. Зависимости КЛТР кварцевого стекла от концентрации легирующих компонентов: 1 – GeO_2 , 2 – B_2O_3

Видно, что легирование оксидом бора приводит к более значительному изменению ПП стекла. Поэтому боросиликатное стекло используется для формирования «напрягающих» элементов в ОВ, сохраняющих поляризацию излучения. Имеются лишь две примеси (титан и фтор), которые уменьшают КЛТР кварцевого стекла. Изменение КЛТР при легировании необходимо учитывать при конструировании ОВ для того, чтобы не допустить сильных напряжений на границе между оболочкой и сердцевиной ОВ, ибо эти напряжения могут привести к разрушению ОВ.

1.2. Основные методы получения кварцевого стекла и труб из него

Исходными материалами для получения кварцевого стекла являются: природные виды кварца и искусственные кристаллы кварца а также тетрагидроксилорид кремния. В первом случае кристаллы дробятся, промываются в смеси кислот $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ и в воде, где с поверхности удаляются неорганические загрязнения, а сама двуокись кремния не растворима в этих кислотах. Полученную крупку перебирают, удаляя частицы, содержащие различные включения, после чего наплавляют в блоки. Используют следующие методы наплава:

- 1) электротермический наплав крупки в атмосфере H_2 ;
- 2) газопламенный наплав в пламени $\text{O}_2\text{--H}_2$ горелки;
- 3) электротермический наплав крупки в вакууме;
- 4) парофазный гидролиз SiCl_4 в пламени $\text{O}_2\text{--H}_2$ горелки;
- 5) окисление SiCl_4 в кислородной ВЧ-плазме.

В любом случае применяемая технология должна обеспечить максимально допустимое содержание в кварце ионов «красящих» металлов (Fe, Cr, Ni, Mn, Co), а также гидроксильных групп OH. Для металлов массовая доля в % лежит в пределах 10^{-5} ÷ 10^{-7} %, а для OH радикалов не превышать величины 10^{-4} %. Влияние этих нежелательных примесей на потери, вносимые волокном, произведённым с использованием указанных технологий, иллюстрирует рис. 6.

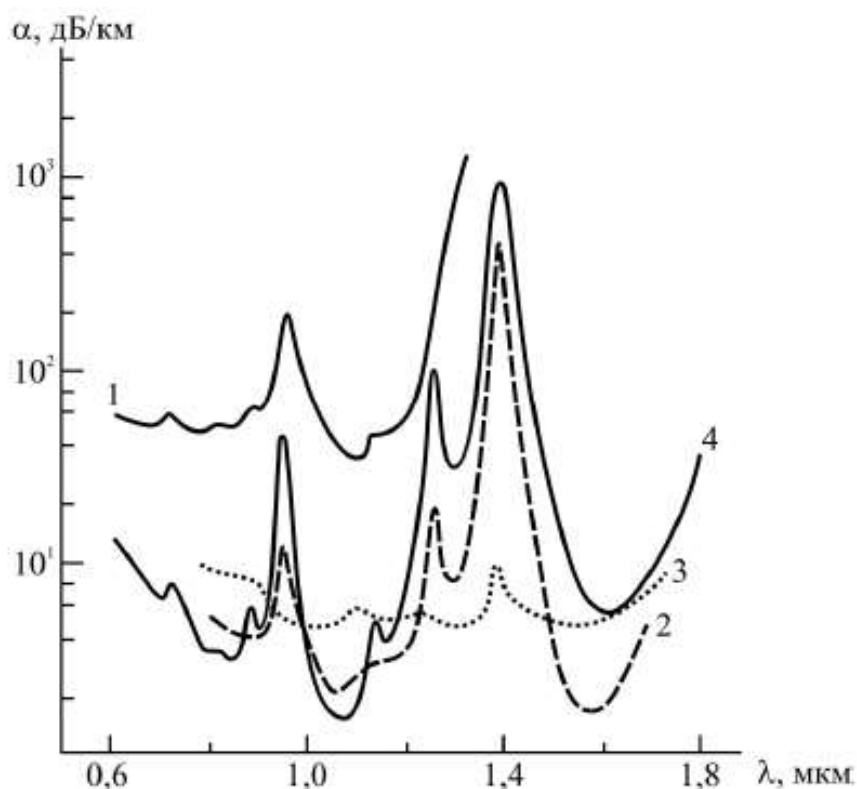


Рис. 6. Спектральные зависимости оптических потерь в ОВ с германосиликатной сердцевиной и светоотражающей оболочкой из кварцевого стекла, полученного различными технологиями: 1 – электротермический наплав в H_2 , 2 – газопламенный наплав, 3 – электротермический наплав в вакууме, 4 – парофазный гидролиз

Забегая вперёд, следует сказать, что далее из кварцевого стекла производятся трубы, необходимые для дальнейшего технологического процесса вытяжки ОВ. Для производства кварцевых труб используется двухстадийный процесс, при котором сначала наплавляют блок стекла, затем его обрабатывают механически, протыкая блок, и затем, шлифуя его внутреннюю и наружную поверхности таким образом, чтобы получить необходимое соотношение внутреннего и наружного диаметров в трубке. После механической обработки блок перетягивают в трубы в графитовой печи методом подобия. Преимущество данного способа состоит в том, что

блок стекла не контактирует с элементами печи и не подвергается загрязнению. Кроме того, этот способ позволяет получать трубы хорошей геометрии. Например, трубы фирмы «Heraeus» 20×2 мм имеют среднестатистическое отклонение наружного диаметра не более 0,08 мм, толщину стенки – не более 0,02 мм, разнотолщинность и овальность – не более 0,01 мм.

2. Методы получения заготовок для вытяжки ОВ

Процесс изготовления кварцевых ОВ состоит из 2 стадий: получение заготовки-преформы (perform) и вытяжка из нее волокна.

В настоящее время для получения кварцевых заготовок как многомодовых, так и одномодовых ОВ (МОВ и ООВ) с предельно малыми потерями ($\sim 0,2$ дБ/км на $\lambda = 1,55$ мкм) и широкой полосой пропускания (> 1 ГГц·км) наибольшее распространение получили парофазные методы. Сущность данных методов заключается в окислении или гидролизе паров четыреххлористого кремния и галогенидов легирующих компонентов (GeCl_4 , VBr_3 , POCl_3). Преимущество данных методов состоит в возможности получения чистой или легированной двуокиси кремния, содержащей примеси «красящих» металлов (Fe, Cu, Mn, Co, Cr, Ni) на уровне $< 10^{-7}$ массовых %, что практически исключает потери, связанные с поглощением света этими примесями в диапазоне 0,63...1,55 мкм. Получение столь чистых оксидов обусловлено в значительной степени как использованием особо чистых исходных галогенидов, так и дополнительной очисткой, происходящей при их испарении, поскольку галогениды «красящих» металлов имеют значительно более высокую температуру кипения, чем вышеуказанные галогениды и, соответственно, более низкое давление насыщенных паров.

В табл. 2. приведены свойства исходных материалов, наиболее часто используемых для получения заготовок кварцевых ОВ.

Таблица 2

Свойства исходных материалов, используемых для получения заготовок кварцевых ОБ

| Вещество | Т _{кип} , °С | Плотность, г/см ³ | Содержание примесей | | |
|---------------------|-----------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| | | | Переход. металлы, мас. % | Н-содер. примеси, мас. % | Взвешен. частицы, см ⁻³ |
| SiCl ₄ | 57.0 | 1.48 | <1×10 ⁻⁸ | <1×10 ⁻⁶ | <1×10 ⁻³ |
| GeCl ₄ | 83.1 | 1.87 | <2×10 ⁻⁸ | 3×10 ⁻⁶ | <1×10 ⁻³ |
| POCl | 75.2 | 1.56 | <3×10 ⁻⁷ | 3×10 ⁻⁶ | <1×10 ⁻³ |
| BBr | 90.9 | 2.65 | <5×10 ⁻⁷ | 3×10 ⁻⁶ | <1×10 ⁻³ |
| C F ₃ Cl | 47.6 | 1.51 | <4×10 ⁻⁸ | <1×10 ⁻⁴ | <1×10 ⁻³ |
| SiF ₄ | -65.0 | 1.59 | 1×10 ⁻⁶ | 1×10 ⁻⁴ | <1×10 ⁻³ |

Парофазные методы получения заготовок ОБ по характеру образования и осаждения оксидов кремния и легирующих компонентов подразделяются следующим образом:

- метод внутреннего парофазного осаждения (модифицированное химическое парофазное осаждение – MCVD – modifiedchemicalvapordeposition);
- метод внешнего парофазного осаждения (OVD – outsidevapordeposition); – метод парофазного осевого осаждения (VAD – vaporaxialdeposition);
- плазмохимические методы (PMCV, PCVD и т.д.).

2.1. Метод модифицированного химического парофазного осаждения (MCVD)

Суть этого метода показана на рис. 7. В опорную кварцевую трубку подают пары четыреххлористого кремния (SiCl₄) и галогенидов легирующих компонентов (GeCl₄, BBr₃, POCl₃ и т.д.), а также очищенный и осушенный кислород. В зоне нагрева трубки кислородно-водородной горелкой, перемещающейся вдоль трубки с заданной скоростью, происходит окисление галогенидов с образованием оксидов кремния и легирующих компонентов.

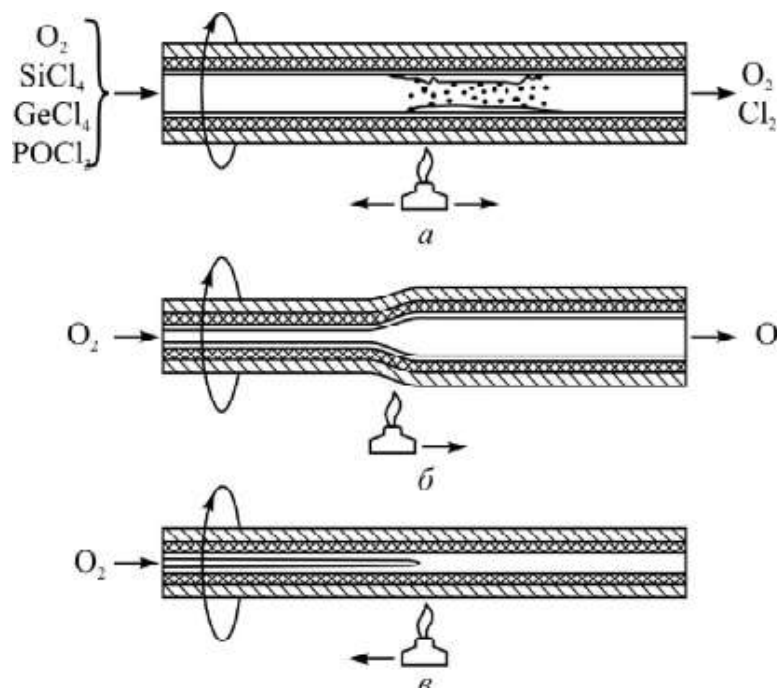


Рис. 7. Схема процесса получения заготовки методом MCVD: а – химическое образование и осаждение оксидов, б – сжатие трубки, в – «схлопывание» трубчатой заготовки в стержень

Частицы оксидов осаждаются за счет термофореза на внутреннюю поверхность опорной трубки перед горелкой и проплавляются ею с образованием прозрачных стеклообразных слоев (рис. 7, а). Путем последовательного изменения состава исходной парогазовой смеси (ПГС) можно осаждают слои различного состава, причем во время каждого прохода горелки вдоль трубки состав ПГС остается постоянным, а изменение его происходит во время возвращения горелки к началу трубки. После осаждения слоев светоотражающей оболочки и сердцевины температура нагрева трубки увеличивается (до ~ 2000 °С), и силами поверхностного натяжения трубка сжимается до меньшего диаметра (рис. 7, б). Когда внутренний диаметр становится малым (обычно 2...5 мм в зависимости от состава стекол оболочки и сердцевины), трубка «схлопывается» в сплошной стержень-заготовку при медленном движении горелки от конца к началу (см. рис. 7, в). В этой заготовке осажденные слои формируют светоотражающую оболочку и

сердцевину.

Схема установки MCVD приведена на рис. 8. Эта установка содержит следующие основные элементы:

– блок очистки и осушки несущего газа – кислорода. Этот блок включает в себя платиновый катализатор для окисления водородсодержащих соединений в кислороде и колонки с цеолитом для поглощения паров воды (до точки росы менее $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$);

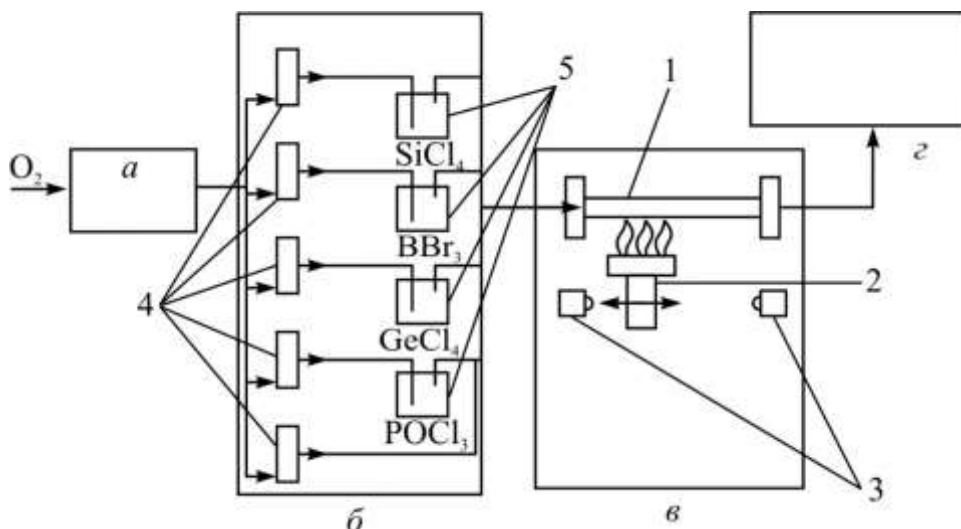


Рис. 8. Функциональная схема установки MCVD: а – система осушки, б – блок подготовки ПГС, в – тепломеханический станок, г– скруббер, 1 – опорная кварцевая трубка, 2 – кислородно-водородная горелка, 3 – концевые переключатели, 4 – регуляторы расхода газа, 5 – дозаторы барботажного типа

– химический блок, в котором размещены регуляторы расхода несущего газа (O_2) и ванна с термостатируемыми барботерами, в котором формируется исходная парогазовая смесь. В барботеры залиты легкокипящие SiCl_4 и галогениды легирующих компонентов. Скорость поступления каждого вещества определяется температурой ванны и потоком кислорода через соответствующий барботер;

– тепломеханический станок, в патронах которого закреплена опорная кварцевая трубка, которая вращается с регулируемой скоростью. На суппорте станка установлены кислородно-водородная горелка (или печь) и ИК-пирометр, измеряющий температуру нагрева трубки в зоне горелки. Скорость

перемещения горелки в «прямом» и «обратном» направлениях (принято, что «прямое» направление совпадает с направлением движения ПГС в трубке) также регулируется, а изменение направления движения горелки происходит, когда суппорт достигает концевых переключателей. Выбор горелки или печи зависит в значительной степени от характера работы установки: если установка используется в основном в научно-исследовательских целях, то целесообразно использовать горелку. Если на установке осуществляется выпуск однотипной продукции, то удобнее печь, так как она обеспечивает более точное и симметричное поддержание температуры опорной трубки и уменьшает загрязнение трубки гидроксильными ионами;

– скруббер, который включает в себя бак для сбора порошкообразных оксидов, не осевших внутри трубы, и колонну нейтрализации газообразных продуктов (прежде всего хлора).

С физико-химической точки зрения процесс MCVD включает в себя: - протекание химических реакций окисления исходных галогенидов;

- перенос и осаждение окисных продуктов на стенки опорной кварцевой трубки;

- проплавление осевших порошкообразных слоев;

- сжатие трубки в штабик-заготовку и устранение возможности загрязнения осаждаемых слоев гидроксильными ионами, которые вызывают резкое увеличение потерь на длинах волн 0,95 и 1,38 мкм.

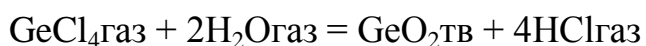
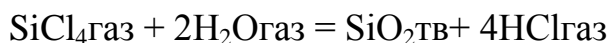
Несмотря на то, что метод MCVD является одним из первых, предложенных для получения заготовок кварцевых ОБ, он до сих пор имеет широкое применение, а в России метод MCVD является единственным, освоенным промышленностью. Преимуществами этого метода являются универсальность (т.е. возможность получать заготовки практически для всех типов ОБ) и относительно невысокие требования к чистоте рабочих помещений, поскольку процесс осуществляется внутри трубки. Недостатками метода MCVD являются:

- малая скорость образования и осаждения оксидов (0,5...2 г/мин);

- цикличность процесса;
- необходимость использовать высококачественные дорогостоящие кварцевые опорные трубы.

2.2. Метод внешнего парофазного осаждения (OVD)

Схема процесса OVD, который используется для получения заготовок фирмой «Corningglass» (США), приведена на рис. 9. Процесс включает в себя: – образование частиц оксидов кремния и легирующих компонентов за счет гидролиза паров исходных галогенидов, поступающих в кислородно-водородную горелку, по реакциям:



и т.д. с иными галогенидами;

- осаждение частиц на затравку за счет термофореза и формирование пористой заготовки;
- сушку и остекловывание пористой заготовки.

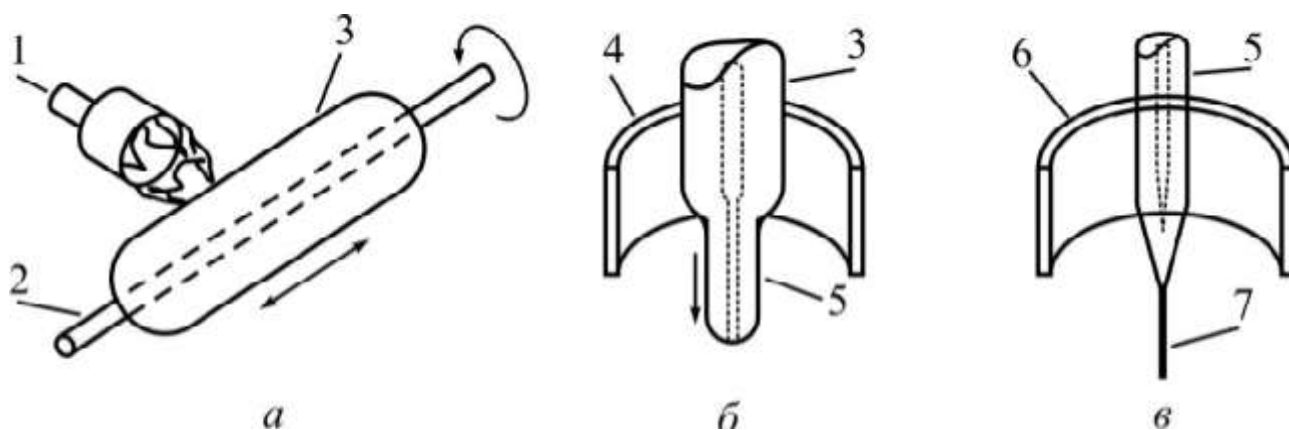


Рис. 9. Схема процесса OVD: а – образование и осаждение оксидов; б – остекловывание пористой заготовки; в – вытяжка волокна; 1 – кислородно-водородная горелка, 2 – затравочный штабик, 3 – пористая заготовка, 4 – печь остекловывания, 5 – остеклованная заготовка, 6 – высокотемпературная печь, 7 – волокно

Пары исходных галогенидов подают в центральную часть кольцевой многосопельной горелки и отделяют от водорода и кислорода потоком аргона, который препятствует преждевременному гидролизу галогенидов с осаждением оксидов на торце горелки. Поскольку скорость формирования заготовки методом OVD значительно больше, чем методом MCVD, разрабатывали различные методы подачи паров исходных галогенидов. В пламени горелки происходят: гидролиз галогенидов, зарождение и конденсационный рост частиц, их коалесценция (слияние) и коагуляция (слипание) до размеров 0,007...0,3 мкм в различных зонах факела горелки.

Миграция частиц к поверхности затравочного штабика (или пористой заготовки) происходит под действием сил термофореза в поле градиента температур в пламени и на поверхности затравки. Главными из факторов, определяющих скорость осаждения, являются размер затравки и расход горючего газа.

Горелка, перемещаясь вдоль затравочного штабика последовательно, осаждает пористые слои оксидов элементов, галогениды которых подают в горелку. Меняя состав галогенидов, можно менять состав осаждаемых слоев (т.е. их ПП) и формировать профиль ПП будущей заготовки и ОВ соответственно, причем, как в методе MCVD, состав остается постоянным при рабочем движении горелки и меняется при ее возвращении к началу заготовки.

После окончания процесса осаждения слоев затравочный штабик вынимают из пористой заготовки из-за разности КЛТР материалов затравки и пористой заготовки, КЛТР которой значительно меньше.

Пористая заготовка затем поступает на сушку, поскольку процесс гидролиза в пламени кислородно-водородной горелки приводит к высокому содержанию в заготовке адсорбированных паров H_2O и ОН-групп (до 0,2 мас. %). Заготовка помещается в печь, через которую продувается смесь O_2 и He. Через внутренний канал, оставшийся от вынутой затравки, подают Cl_2 (или хлорагент), He и O_2 . Хлор(или хлорагент) взаимодействует с ОН-группами

согласно уравнению с образованием HCl, который удаляется из зоны реакции:



Расчеты показывают, что если число адсорбированных молекул H₂O составляет 1...2 на 1 нм² поверхности частиц диаметром 0,1 мкм, то концентрация OH-групп в стекле будет ~30 ppm. Затем, при повышении температуры в печи до ~ 600 °С, содержание OH-радикалов резко уменьшается и достигает уровня примерно ~0,4 ppm при ~ 800 °С по реакции $2 [\text{Si-OH}] = [\text{Si-O-Si}] + \text{H}_2\text{O}$ и далее остается постоянным. Дальнейшее уменьшение концентрации OH-групп наблюдается только при увеличении температуры выше 1000 °С.

Последняя стадия в методе OVD – сплавление (остекловывание) пористой заготовки. Сплавление проводят в узкозонной печи с вращением заготовки и ее подачей в печь с постоянной скоростью. Температура в печи составляет от 1000 до 1600 °С в зависимости от состава стекла сердцевины и светоотражающей оболочки. Условия сплавления стекла (температура и скорость подачи заготовки) подбирают таким образом, чтобы получаемое стекло не содержало пузырей и других дефектов.

Следует отметить, что метод OVD используется не только для получения заготовок ОВ, но и для «наращивания» технологической кварцевой оболочки на заготовках, полученных, например, методом MCVD, поскольку скорость осаждения оксидов в методе OVD значительно выше. В настоящее время метод OVD применяется также для получения блоков стекла, используемых при изготовлении труб «Suprasil F-300».

Обобщая вышеизложенное, можно отметить следующие преимущества метода OVD: высокая скорость осаждения оксидов (до 6 г/мин); отсутствие необходимости использовать дорогостоящие опорные кварцевые трубки; возможность использования в качестве исходных веществ более широкого круга соединений (гидриды, галогениды, металлоорганические соединения,

некоторые труднолетучие жидкости и твердые вещества). К недостаткам этого метода следует отнести: высокие требования, предъявляемые к чистоте рабочего помещения; необходимость перемещения пористой заготовки из объема камеры осаждения в печь сушки и остекловывания, что может привести к разрушению и загрязнению заготовки; наличие центрального отверстия в пористой заготовке, что обуславливает провал в центре профиля ПП (аналогично методу MCVD) и требует согласования КЛТР материалов сердцевины и оболочки. Преимуществом ОВ, полученных методом OVD, является то, что концентрация ОН-групп минимальна в центре сердцевины (где распространяется основная мощность оптического сигнала), поскольку хлор поступает в центральный канал, а внутренняя поверхность затравки формирует слои сердцевины.

2.3. Метод парофазного осевого осаждения (VAD)

Схема процесса VAD, разработанного японскими фирмами (NTT, «Sumitomo» и др.), приведена на рис. 10. В отличие от метода OVD в методе VAD пары исходных галогенидов подают в неподвижную кислородно-водородную горелку, а образующиеся в результате гидролиза частицы – оксиды осаждаются на торец затравочного штабика с образованием пористой заготовки, которая по мере роста поднимается таким образом, чтобы фронт роста оставался на одном и том же месте. Схема установки VAD показана на рис. 11. Видно, что эта установка является сложной в аппаратном оформлении, поскольку требуется автоматический контроль следующих основных параметров процесса:

- скорости поступления паров исходных галогенидов;
- местоположения торца пористой заготовки с точностью ± 50 мкм, ибо изменение местоположения роста ведет к вариациям диаметра пористой заготовки и профиля ПП;
- температуры пламени горелки, от которой зависит состав частиц;

- температуры нагрева торца пористой заготовки, что определяет степень пористости заготовки;
- давления внутри реактора, которое влияет на форму пламени и, следовательно, на вариации диаметра пористой заготовки и профиль ПП;
- температуры печи сушки и остекловывания пористой заготовки и т.д.

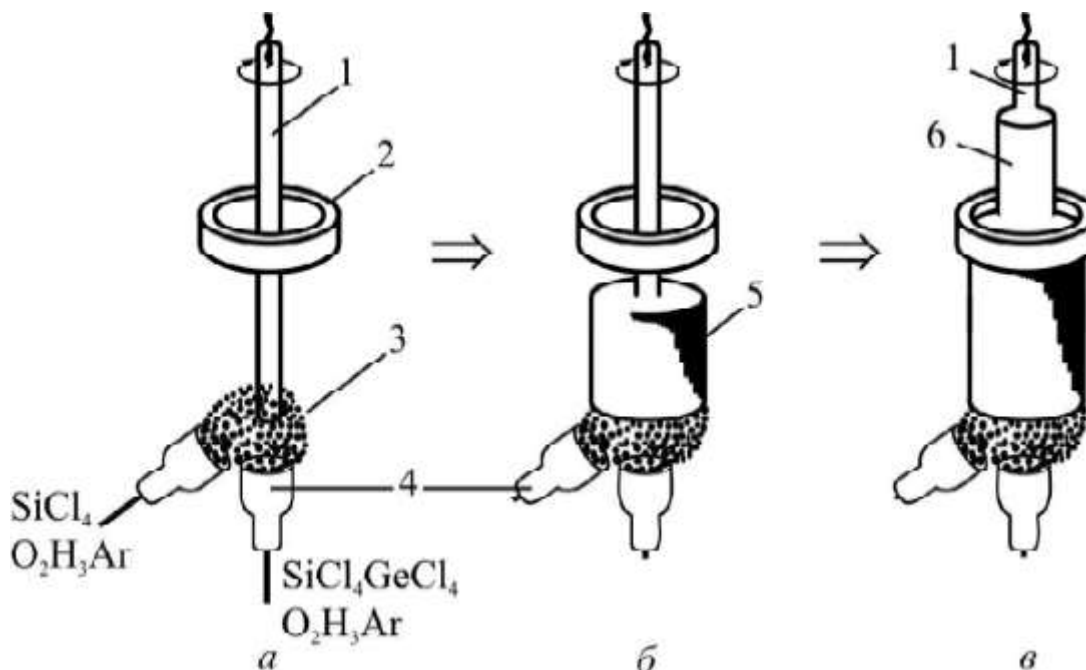


Рис. 10. Схема процесса VAD: 1 – затравочный штабик, 2 – графитовая печь, 3 – мелкие частицы $\text{SiO}_2 \cdot \text{GeO}_2$, 4 – горелки, 5 – пористая заготовка, 6 – остеклованная заготовка

Первоначально метод VAD использовался для формирования германосиликатной сердцевины заготовок многомодовых градиентных ОВ. Профиль ПП формировался путем пространственной диффузии оксидных частиц различного состава, образующихся при использовании либо двух горелок, либо одной многосопельной горелки, при этом в каждую горелку или сопло подают ПГС постоянного состава. Диаметр осаждающихся частиц составлял 0,05...0,2 мкм и зависел от концентрации легирующих компонентов, температуры пламени и торца пористой заготовки. Полученную заготовку из германосиликатного стекла затем вставляли в «сухую», чистую кварцевую трубку, которая служила в качестве

светоотражающей оболочки. На процесс получения пористой заготовки оказывает влияние множество факторов, таких как расстояние от горелки до поверхности роста, угол наклона горелки к оси вращения заготовки, характер течения газа из горелки и т.д., величины которых определяли экспериментально.

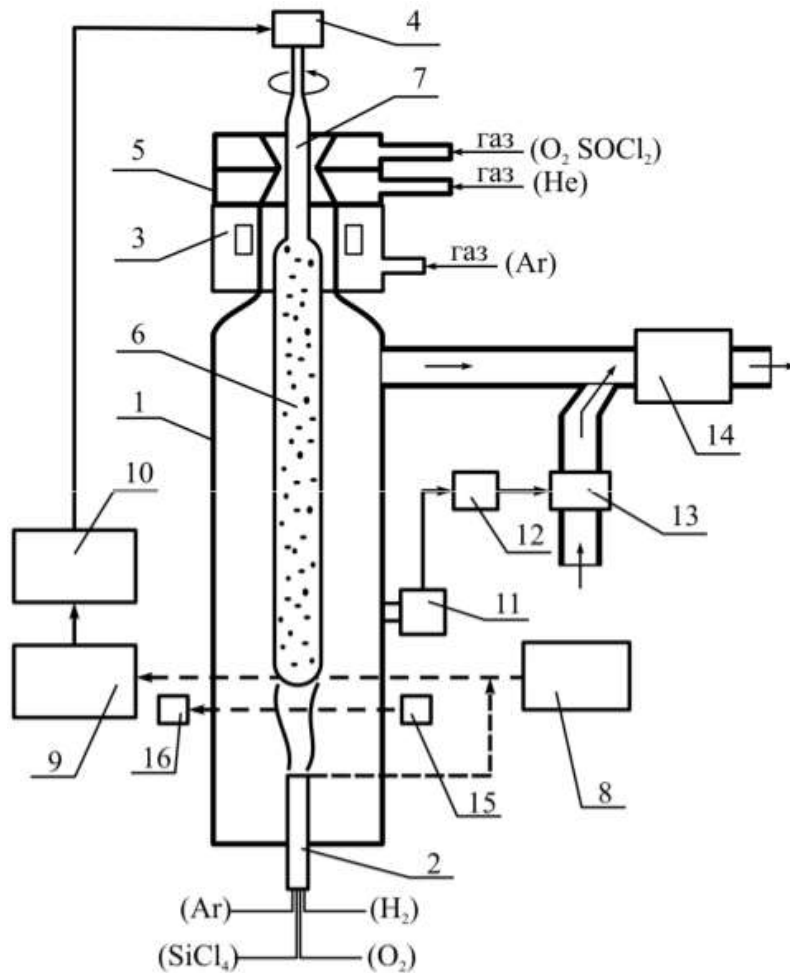


Рис. 11. Схема установки VAD-метода: 1 – реактор напыления; 2 – горелка; 3 – печь остекловывания; 4 – механизмы подъема и вращения; 5 – камера газовой защиты; 6 – пористая заготовка; 7 – прозрачная заготовка; 8 – блок лазерного сканирования; 9 – блок приема лазерного излучения; 10 – блок регулирования диаметра; 11 – датчик давления; 12 – блок управления; 13 – регулятор расхода газа; 14 – накопительная емкость; 15 – сканер; 16 – пироприемник; точность местоположения торца пористой заготовки ± 50 мкм, соосность элементов установки – менее ± 50 мкм

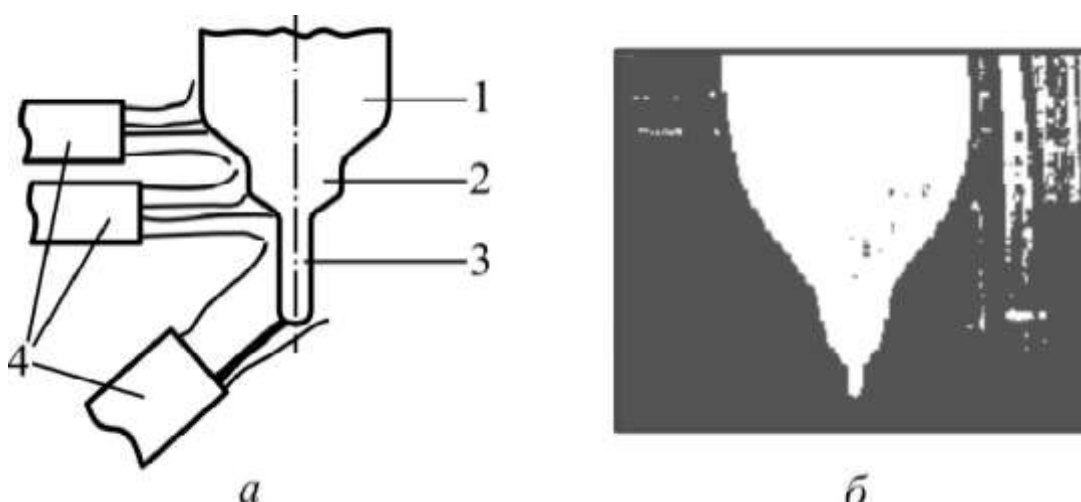


Рис. 12. Схема получения (а) и фотография (б) заготовки одномодового ОВ:
 1, 2 – слой пористой оболочки, 3 – слой пористой сердцевины, 4 – горелки
 для нанесения соответствующих структур

При переходе к получению заготовок одномодовых ОВ стали использовать одновременно 3 горелки, как это видно на рис. 12. Первая горелка формирует пористую заготовку для сердцевины, вторая – светоотражающую оболочку, а третья – технологическую кварцевую оболочку, которая обеспечивает диаметр волокна 125 мкм независимо от диаметра его сердцевины. Применение более высокопроизводительной технологии позволило увеличить скорость осаждения от 0,5...1 г/мин (1980 г.) до 4,5 г/мин (1982 г.) и диаметр остеклованной заготовки с 20...30 мм до ~ 53 мм. Эффективность осаждения составляет 50...60 %.

Процесс сушки пористой заготовки в методе VAD аналогичен процессу сушки в методе OVD, описанному ранее. Различие состоит только в том, что в методе OVD хлор (или хлорагент) подается в центральное отверстие заготовки, и она начинает как бы «сохнуть» изнутри, а в методе VAD дегидратация воды происходит с боковой поверхности заготовки, что приводит к тому, что концентрация гидроксильных групп в середине заготовки выше. Минимальное количество ОН-групп (~ 0,4 ppm) достигается за 2 часа дегидратации и далее практически не уменьшается.

На рис. 13 приведена схема процесса остекловывания пористой заготовки. Видно, что при этом за счет сжатия пор происходит уменьшение ее размеров как в радиальном, так и в осевом направлении. Кроме того, при высокой температуре остекловывания (соответственно малой вязкости) имеет место вытягивание заготовки под действием собственного веса. Во время остекловывания заготовки в печь подают гелий (аналогично методу OVD) для того, чтобы избежать образования пузырей.

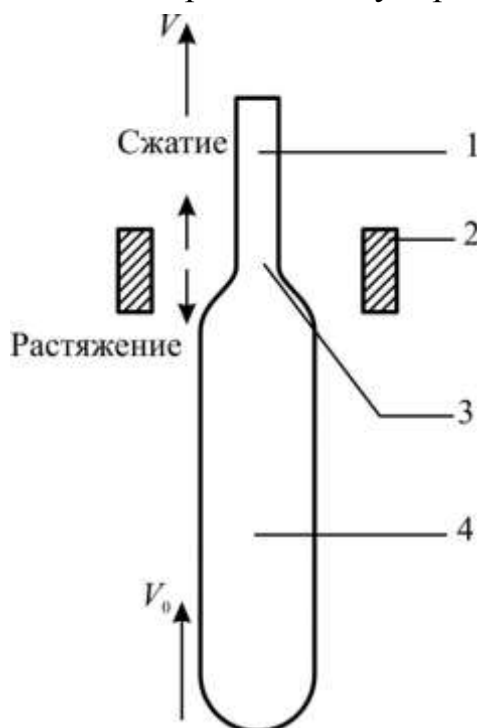


Рис. 13. Схема процесса остекловывания пористой заготовки в методе VAD:
 1 – остеклованная заготовка, 2 – нагреватель, 3 – зона размягченного стекла,
 4 – пористая заготовка

В заключение отметим преимущества и недостатки метода VAD. Преимуществами являются: относительно высокая скорость осаждения (до 4,5 г/мин), принципиальная возможность получения заготовок любой длины, отсутствие центрального провала в профиле ПП заготовки ОВ. Недостатки обусловлены главным образом сложностью установки необходимостью точного контроля большого числа технологических параметров, а также формированием профиля ПП за счет пространственной диффузии оксидных

частиц различного состава, а не путем послойного осаждения слоев разного состава.

2.4. Плазмохимические методы получения заготовок для вытяжки ОВ

Отличительной особенностью этих вариантов является замена горелки, используемой в методах MCV, OVD и VAD для нагрева исходных галогенидов и инициирования реакций их окисления или гидролиза, на плазмотрон или магнетрон. Различают два типа вариантов: с использованием ВЧ-плазмы (т.е. изотермической плазмы атмосферного давления) и СВЧ-плазмы (т.е. неизотермической плазмы низкого давления). В первом случае – это методы PMCVD (plasma modified chemical vapor deposition) и POD (plasma outside deposition), а во втором – PCVD (plasma chemical vapor deposition) и его разновидности.

В конце данного раздела приведем табл. 3, в которой суммируются основные характеристики изложенных выше парофазных методов получения заготовок ОВ на основе высокочистого кварцевого стекла.

Таблица 3

| Основные характеристики | Наименование метода | | | | |
|---|--|--|------------------------|--|--|
| | MCVD | PMCVD | PCVD | OVD | VAD |
| Тип химической реакции | Окисление | Окисление | Окисление | Гидролиз | Гидролиз |
| Вид подаваемой энергии | O ₂ /H ₂ горелка | ВЧ-плазма + O ₂ /H ₂ горелка | СВЧ-плазма | O ₂ /H ₂ горелка | O ₂ /H ₂ горелка |
| Скорость осаждения, г/мин | 0.5÷2.0 | 3.0÷6.0 | 0.5÷2.0 | до 6.0 | до 4.5 |
| Эффективность осаждения SiCl ₄ , % | 50÷60 | 70÷90 | 100 | 50÷70 | 50÷70 |
| Длина ОВ из заготовки, км | 5÷10 | 20÷50 | 5÷10 | более 50 | 50÷100 |
| Контроль профиля ПП | очень легко осуществим | затруднителен | очень легко осуществим | легко осуществим | осуществим |

Заметим, что в настоящее время для получения заготовок ОВ часто используются комбинации указанных методов.

2.5. Формирование технологической кварцевой оболочки

В телекоммуникационных ОВ, особенно одномодовых, сердцевина и окружающая ее светоотражающая оболочка занимают всего лишь 5...20 % от общего объема волокна в зависимости от типа волокна, от выбранного парофазного метода и качества опорной трубки в методе MCVD. Основную же часть волокна составляет технологическая кварцевая оболочка, которая определяет только геометрические и механические свойства волокна. Поэтому в настоящее время с целью повышения производительности процессов получения заготовок и их габаритов предпочитают использовать парофазные методы только для формирования сердцевины и светоотражающей оболочки (где предъявляются наиболее высокие требования к чистоте материалов), а кварцевую технологическую оболочку формировать другими, более дешевыми и производительными способами.

К числу таких способов относится в первую очередь «жакетирование», т.е. процесс «нахлопывания» дополнительной кварцевой трубки на первоначальную заготовку, как это видно из рис. 14. При этом абсолютные размеры сердцевины и светоотражающей оболочки в исходной и «жакетированной» заготовках остаются одинаковыми, а изменяется только отношение диаметров заготовки и сердцевины ($d_{\text{заг}}/d_{\text{сер}}$). Иногда при наличии только определенного размера кварцевых трубок можно добиться требуемого отношения $d_{\text{заг}}/d_{\text{сер}}$ лишь только за счет «масштабирования», т.е. когда исходная заготовка предварительно перетягивается до определенного размера таким образом, чтобы после «жакетирования» имеющейся трубкой обеспечить необходимую величину $d_{\text{заг}}/d_{\text{сер}}$.

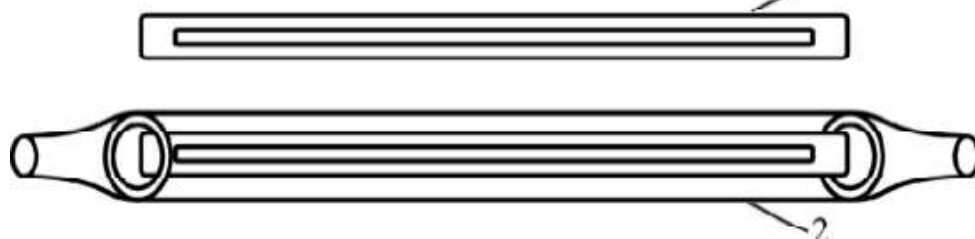


Рис. 14. «Жакетирование» заготовки: 1 – исходная заготовка, 2 – заготовка в дополнительной кварцевой трубке

В 2002 г. фирма «Heraeus» предложила новый продукт – кварцевые цилиндры для технологии «стержень в цилиндре» (RIC – Rod-in-Cylinder). Отличительной особенностью этой технологии является отсутствие процесса вытягивания «жакетных» труб. Вытяжка волокна обычно ведется из цилиндра, в который вставлен штабик-заготовка (стержень), диаметр которой должен быть соответственно больше, чем для «жакетирования». Количество вытягиваемого волокна в этом случае может достигать 6000 км вместо 600 км при использовании «жакетирования».

Другими способами наращивания технологической оболочки являются сочетания метода MCVD, которым формируются сердцевина и светоотражающая оболочка, а основная масса технологической оболочки – методом OVD, APVD и «Sand».

3. Вытяжка оптических волокон

Принцип вытяжки оптического волокна (ОВ) достаточно прост – конец заготовки нагревают в печи до температуры размягчения кварцевого стекла, при которой из него вытягивается тонкая нить. Охлаждаясь на воздухе, такая кварцевая нить быстро стеклуется и перестает удлиняться, что обеспечивает возможность получения волокон с постоянным по длине диаметром. Соотношение между диаметром волокна и скоростью его вытяжки из заготовки определяется из следующего уравнения, которое представляет собой уравнение баланса масс кварцевого стекла в заготовке и в виде волокна:

$$D_{\text{заг}}^2 v_{\text{заг}} = d_{\text{вол}}^2 v_{\text{вол}}$$

где $D_{\text{заг}}$ и $d_{\text{вол}}$ – диаметры заготовки и волокна соответственно,

$v_{\text{заг}}$ и $v_{\text{вол}}$ – скорости подачи заготовки в высокотемпературную печь и вытяжки волокна соответственно.

Схема вытяжной установки приведена на рис. 15:

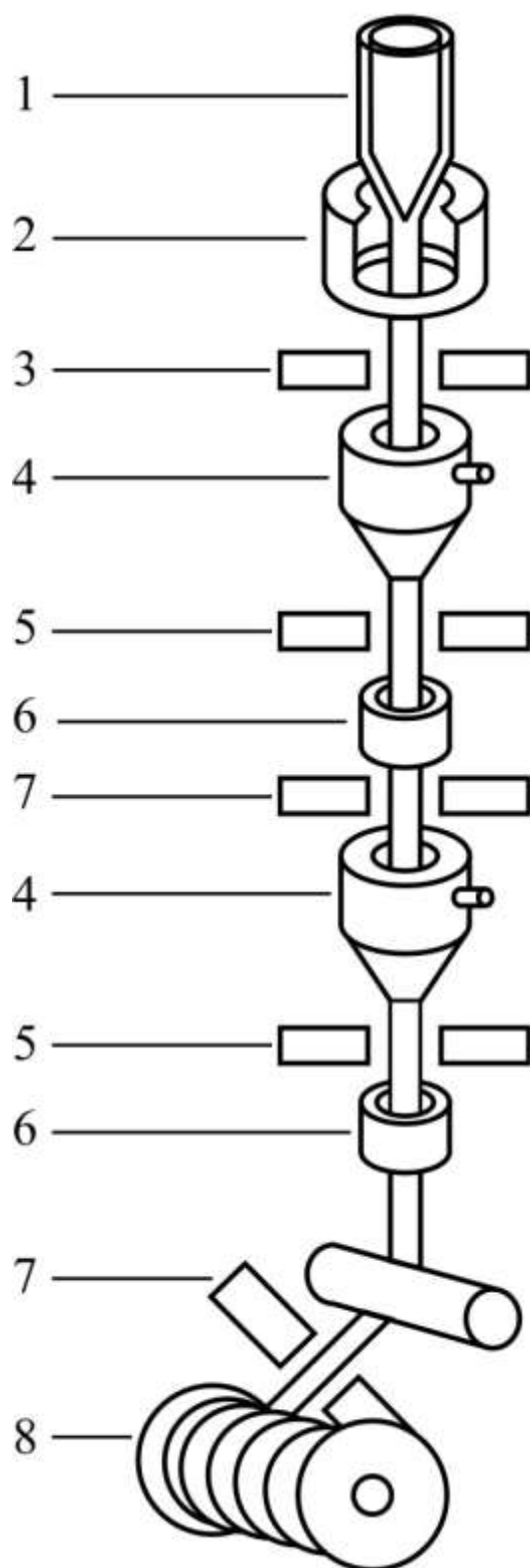


Рис.15. Схема установки для вытяжки ОВ: 1 – заготовка, 2 – высокотемпературная печь, 3 – измеритель диаметра волокна, 4 – аппликатор (фильера) с материалом защитного покрытия, 5 – измеритель concentричности покрытия, 6 – УФ-облучатель или печь, 7 – измеритель толщины покрытия, 8 – приемная катушка

Эта установка включает в себя:

- механизм подачи заготовки в печь с заданной скоростью,
- высокотемпературную графитовую или циркониевую печь, – измеритель диаметра кварцевого волокна,
- фильеру для материала первичного покрытия, – измеритель концентричности покрытия,
- источник УФ или термопечь,
- измеритель толщины первичного покрытия,
- фильеру для материала вторичного покрытия,
- измеритель диаметра волокна с суммарным защитно-упрочняющим покрытием,
- тянущие ролики или барабан, определяющие скорость вытяжки волокна,
- приемную катушку.

Часто перед тянущими роликами располагается измеритель натяжения волокна, поскольку требуемая температура нагрева заготовки (т.е. ее вязкость) определяется по натяжению волокна.

Температуру в печи подбирают таким образом, чтобы обеспечить принудительную вытяжку при заданном натяжении волокна. Обычно натяжение при вытяжке телекоммуникационного волокна составляет 5...10 г, а при вытяжке волокна с высокой концентрацией GeO_2 или P_2O_5 в сердцевине – 70...100 г, так как при высокой температуре (характерной для малой вязкости и соответственно малого натяжения) в этих световодах наблюдается значительное увеличение потерь.

В качестве высокотемпературной печи используют либо печь с графитовым нагревателем, работающим в атмосфере инертного газа (аргона), либо печь с нагревателем из керамической двуокиси циркония, работающим на воздухе, т.е. в окислительной среде. На рис. 16 показана схема графитовой печи, в которой очень важно правильно создать потоки аргона для того, чтобы избежать осаждения на заготовку и на волокно налетов оксидов и

карбидов кремния, которые значительно снижают прочность ОВ.

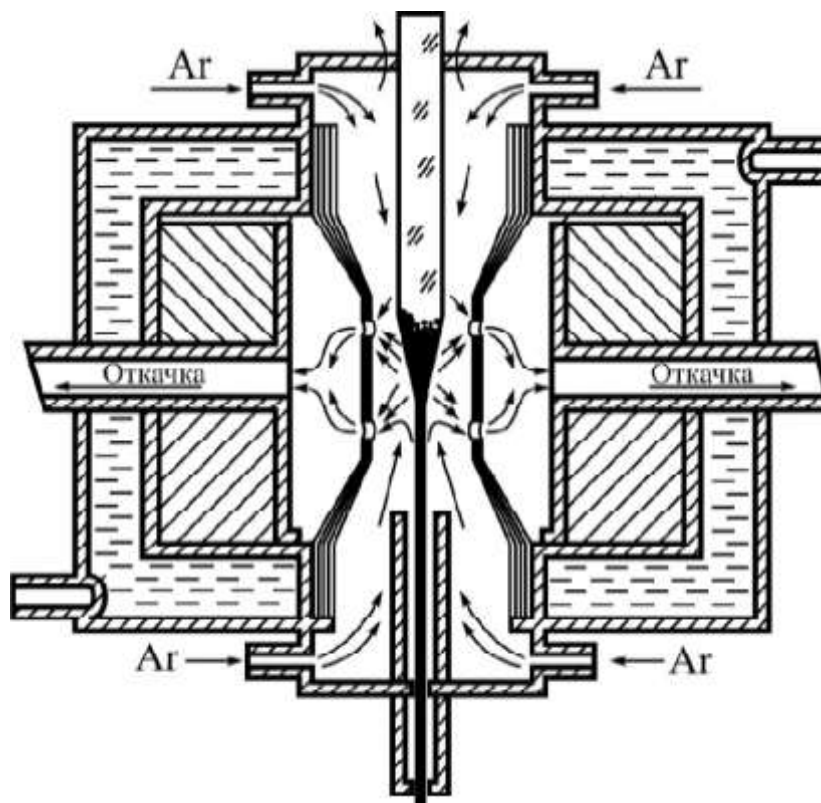


Рис. 16. Схема высокотемпературной печи с графитовым нагревателем

В измерителях диаметра волокна обычно используется «теневой» метод, когда тень волокна, освещаемого гелий-неоновым лазером, фокусируется на матрицу ПЗС-камеры. Измеритель диаметра волокна связан с системой регулировки скорости его вытяжки, а именно: если диаметр волокна увеличивается от заданного, то увеличивается скорость вытяжки, и наоборот.

Вытягиваемое «голое» кварцевое волокно из-за абразивного воздействия пыли и элементов вытяжной установки, а также под действием влаги окружающей среды очень быстро разрушается. Поэтому в процессе вытяжки на волокно одновременно наносят защитно-упрочняющее покрытие (ЗУП). ЗУП должно обеспечить сохранность собственной прочности ОВ, защищая его поверхность от влаги, химических и механических повреждений, способствует фильтрации оболочечных мод и предотвращению возникновения дополнительных потерь, обусловленных микроизгибами. Эти

покрытия бывают полимерными, металлическими и углеродными. К сожалению, все полимерные покрытия являются влагопроницаемыми и не защищают поверхность волокна от проникновения влаги окружающей среды. Поэтому для жёстких условий эксплуатации применяются герметичные металлические и углеродные покрытия.

4. Виды оптических волокон

4.1. Телекоммуникационные оптические волокна

Оптические волокна, применяемые в телекоммуникации, делятся на два основных типа: многомодовые и одномодовые, причем последних производится в настоящее время значительно больше. Так, доля многомодовых ОВ в рекордном 2001 г. составляла лишь ~4 %, хотя развитие волоконной оптики берет начало именно с многомодовых ОВ. Для волокон, применяемых в линиях связи, внешний диаметр кварцевой технологической оболочки имеет стандартный размер 125 ± 1 мкм, номинальный диаметр сердцевины у многомодовых волокон составляет 50 или 62.5 мкм, а диаметр волокна с двухслойным защитным покрытием по существующим стандартам должен быть 245 ± 10 мкм.

4.1.1. Многомодовые оптические волокна

Многомодовые ОВ можно подразделить на два типа: «кварц-кварц» и «кварц-полимер». В первом случае ОВ имеют сердцевину и светоотражающую оболочку из чистого или легированного кварцевого стекла, во втором случае светоотражающая оболочка формируется полимерным материалом (обычно силаксановым эластомером). Заготовки ОВ типа «кварц-кварц» изготавливают парофазными методами, рассмотренными ранее, и когда говорят о кварцевых ОВ, то по умолчанию понимают, что речь идет об ОВ типа «кварц-кварц», которые используются практически во всех

ВОСПИ. Волокна «кварц-полимер» на сегодня имеют весьма ограниченное применение и далее не рассматриваются.

В настоящее время многомодовые ОВ применяются в основном в локальных вычислительных сетях и в линиях с низкой скоростью передачи данных. Стандартные многомодовые волокна были рассчитаны на применение со светодиодами – наиболее надежными и дешевыми полупроводниковыми источниками излучения. Многомодовые кварцевые световоды со ступенчатым профилем ПП были исторически первым типом волокна (1974–1975 г.), которые нашли практическое применение в волоконно-оптических линиях связи. Специально для работы в стандарте GigabitEthernet были разработаны волокна с более высоким коэффициентом широкополосности. Они используются совместно с лазерами, так как светодиоды не обладают быстродействием, необходимым для работы в стандарте GigabitEthernet.

4.1.2. Оптические волокна, сохраняющие поляризацию излучения

Свет, распространяющийся в одномодовых волокнах, можно представить в виде суммы двух поляризационных мод. Каждая поляризационная мода распространяется параллельно оси волокна со своим значением фазовой и групповой скорости. Фазовый фронт у мод плоский, а нормаль к плоскости фазового фронта параллельна оси волокна. Пространственное распределение полей у поляризационных мод волокна одинаково (гауссово), а отличаются они тем, что поляризованы ортогонально, т.е. векторы электрического поля взаимно перпендикулярны (как это видно на рис. 17). В идеальном ОВ эти моды должны распространяться с одинаковыми скоростями, т.е. должны быть вырождены.

Однако в реальном световоде возможны некоторые дефекты: эллиптичность сердцевинки, несоосность ее с осью волокна, микроизгибы, различные неизотропные напряжения, лежащие в плоскости, перпендикулярной оси ВС и т.д. Все эти дефекты приводят к разным

скоростям распространения ортогональных по поляризации мод, причем фазовые скорости этих мод обратно пропорциональны их ПП. Вследствие этого между поляризационными модами возникает фазовая задержка R (разность фазовых набегов мод). Длина ОВ, на которой фазовая задержка равна 2π , называется длиной биения L_b . У современных ОВ высокого качества длина биения колеблется от 10 см до нескольких метров. Поэтому можно говорить о присутствии ОВ двулучепреломлении (ДЛП), которое записывается как $B = \lambda / L_b$ где B – ДЛП, представляющее собой разность ПП двух поляризационных мод ($\Delta n = n_{\text{медл}} - n_{\text{быстр}}$). Таким образом, в телекоммуникационных ОВ эта Δn мала по сравнению с разностью ПП материалов сердцевины и оболочки, поэтому о поляризационной дисперсии в ОВ говорят только при больших скоростях передачи (> 10 Гбит/с). Однако передавать на значительные расстояния поляризованное, в частности, линейно-поляризованное излучение по телекоммуникационным ОВ нельзя.

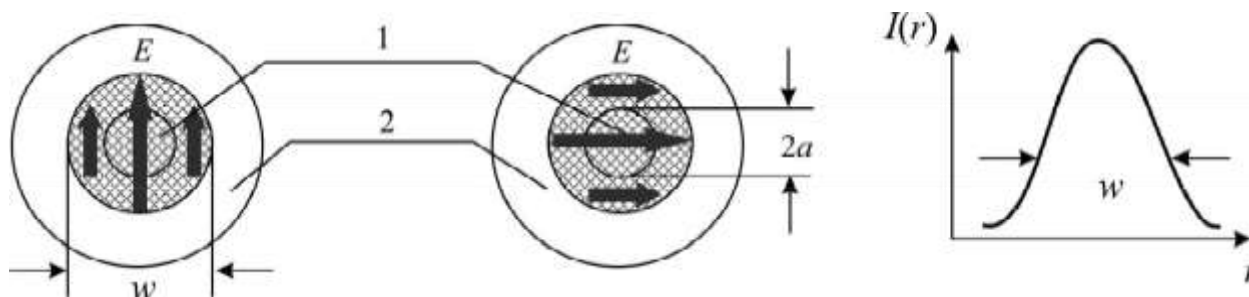


Рис. 17. Распределение интенсивности и направление электрического поля E_v поляризационных модах волокна: 1 – сердцевина, 2 – оболочка, w – диаметр модового пятна, $2a$ – диаметр сердцевины

Существуют два различных подхода к созданию ОВ, сохраняющих поляризацию излучения: это волокна с малым ДЛП (соответственно большой длиной биения) и волокна с большим ДЛП, которое значительно больше ДЛП, свойственного обычному ВС.

Для получения ВС с малым ДЛП (так называемые LoBi – «low-bie» – lowbirefrance) возможны два пути:

- усовершенствование технологии и повышение качества ОВ, однако это очень сложный путь. Рекорд англичан, установленный более 20 лет назад и не побитый на сегодняшний день, составляет $L_b \sim 120$ м;
- вращение заготовки при вытяжке волокна. При этом, во-первых, происходит значительное усреднение по углу поворота ПП сердцевинки и оболочки, напряжений из-за различных КЛТР материалов сердцевинки и оболочки и т.д. Кроме того, возникает циркулярная составляющая, которая приводит к компенсации влияния неоднородности. Так, если на первой четверти периода одна из поляризационных мод опережает другую, то на второй четверти периода вторая поляризационная мода опережает первую, и т.д. В результате фазовая задержка нарастает с длиной ВС не линейно, а примерно как корень квадратный из длины ОВ.

Существуют два типа ОВ с большим ДЛП (анизотропных оптических волокон – АОВ), которые в литературе часто обозначаются как HiBi-волокна (high-birefrance) и в которых ДЛП обусловлено:

- эллиптической формой сердцевинки;
- анизотропией напряжений в круглой сердцевине.

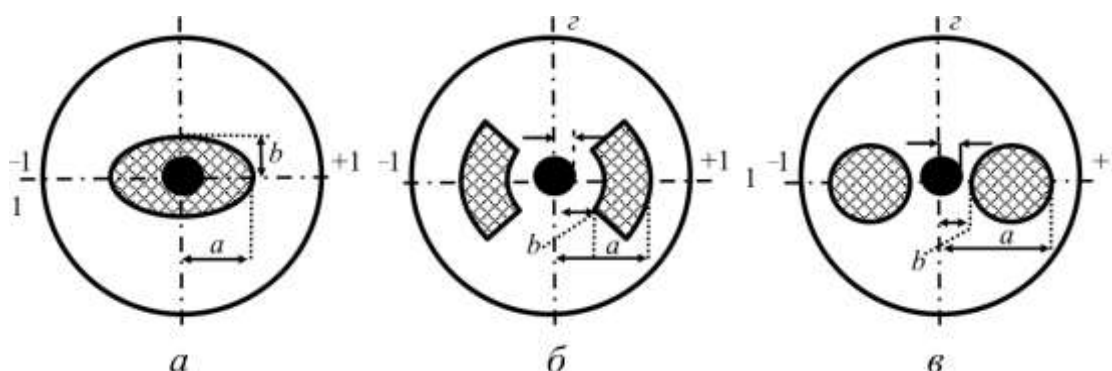


Рис. 18. Основные типы АОВ с большим двулучепреломлением (HiBi): а – с эллиптической «напрягающей оболочкой», б – типа «галстук-бабочка» (bow-tie), в – типа «PANDA». Здесь: r – радиус сердцевинки, a и b – параметры, характеризующие асимметрию волокон

К последним волокнам относятся АОВ с эллиптической «напрягающей» оболочкой, АОВ типа «галстук-бабочка» и АОВ типа «PANDA», схематическое изображение которых приведено на рис. 18.

Заштрихованные области относятся к «напрягающим» элементам: оболочке, секторами стержням.

4.2. Активные оптические волокна – среда волоконных лазеров

На определённом этапе развития волоконной технологии были созданы активные ОВ (АкОВ) и разработаны волоконно-оптические лазеры и усилители на их основе. АкОВ представляют собой ОВ (преимущественно на основе кварцевого стекла), сердцевина которых дополнительно легирована ионами лантаноидов (редкоземельных элементов – РЗЭ).

Применимость активного иона для легирования кварцевых ОВ определяется следующими факторами:

- активный ион должен иметь излучательный переход в ближней ИК-области, где малы потери кварцевых ОВ;
- энергия фононов в кварцевом стекле составляет $400...1100 \text{ см}^{-1}$, поэтому наличие энергетических уровней с малым энергетическим зазором приводит к безизлучательной релаксации, препятствуя эффективной люминесценции.

Для примера на рис. 19. приведены энергетические уровни, а в табл. 4 – длины волны накачки, области люминесценции и время жизни метастабильного уровня ряда ионов РЗЭ в кварцевых ОВ.

Поскольку растворимость РЗЭ в кварцевом стекле мала (обычно $< 0,1$ мас. %, что явно недостаточно), то для повышения их концентрации без фазового разделения применяют одновременное введение с РЗЭ и модификаторов (Al_2O_3 или P_2O_5), концентрация которых составляет несколько процентов. По способу введения РЗЭ методы получения заготовок АкОВ можно разделить на две группы:

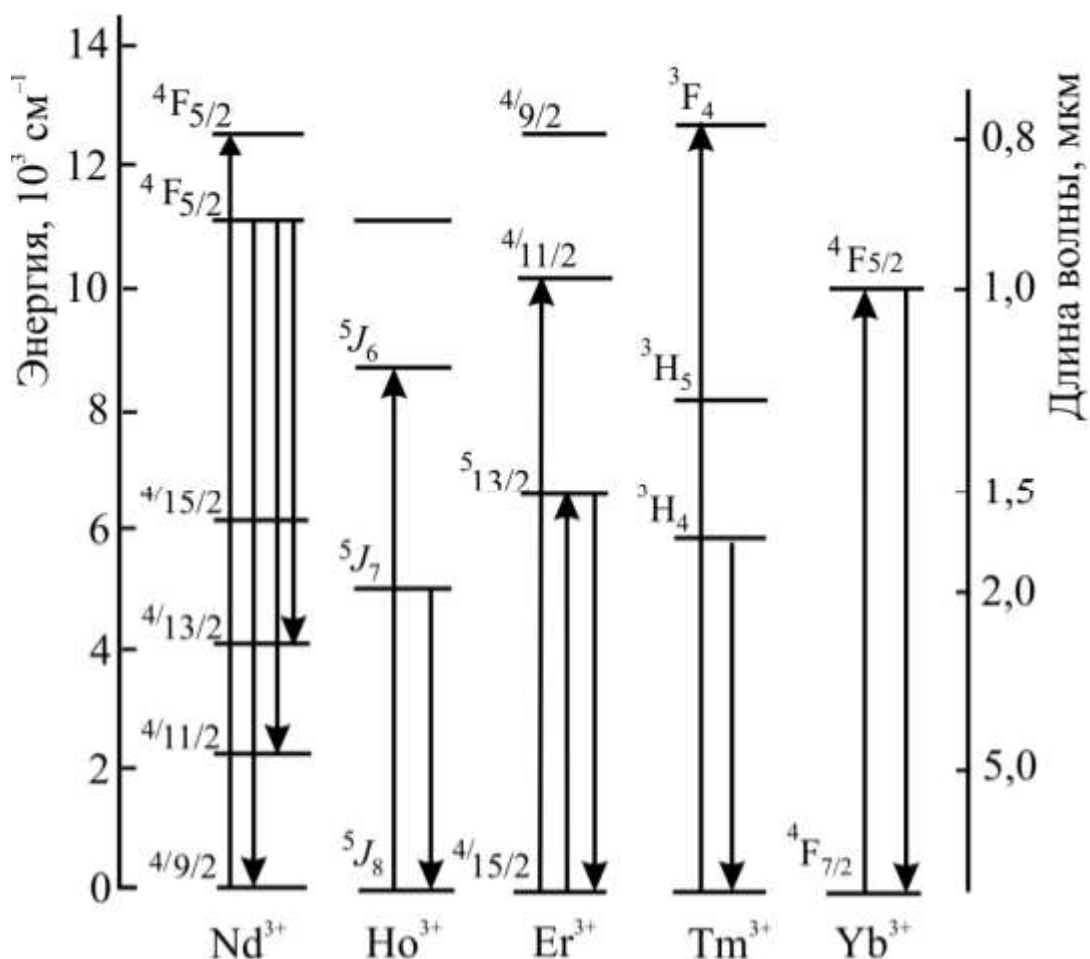


Рис. 19. Схема энергетических уровней ионов РЗЭ

Таблица 4

Свойства ионов РЗЭ в кварцевых ОБ

| Активный ион | Длина волны накачки, нм | Примерная область люминесценции, нм | Время жизни верхнего лазерного уровня, мс |
|------------------|-------------------------|-------------------------------------|---|
| Nd ³⁺ | 803 | 920...940 | ~0.6 |
| | | 1050...1090 | |
| | | 1340 | |
| Yb ³⁺ | 925...975 | 980...1150 | ~0.8 |
| Er ³⁺ | 975...1475 | 1530...1600 | 10...12 |
| Tm ³⁺ | 790 | 1700...1900 | 0.2 |
| Ho ³⁺ | 900 | 1900...2100 | ~0.5 |

- введение РЗЭ через паровую фазу (парофазная технология);
- введение РЗЭ из раствора солей (жидкофазная технология).

В отличие от исходных материалов для получения заготовок кварцевых ОВ хлориды (и другие галогениды) РЗЭ имеют высокую температуру кипения ($> 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Поэтому при использовании метода MCVD хлориды РЗЭ помещают в специальную нагретую камеру и до начала процесса прогревают в атмосфере хлорагента для дегидратирования хлорида РЗЭ и его приплавления к стенкам кварцевой камеры (см. рис. 20).

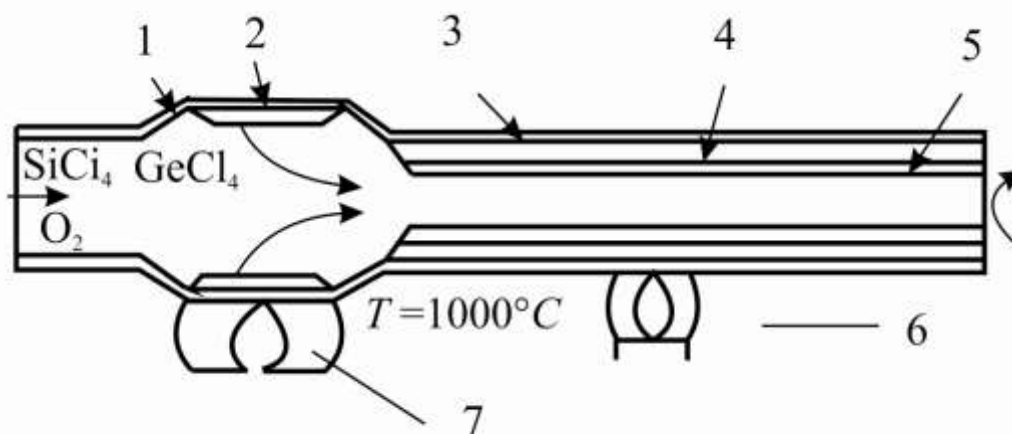


Рис. 20. Схема процесса получения заготовки, легированной РЗЭ, с использованием нагретой камеры: 1 – камера для хлорида РЗЭ, 2 – хлорид РЗЭ, 3 – опорная кварцевая трубка, 4 – светоотражающая оболочка, 5 – пористый слой сердцевины, 6 – горелка для осаждения слоев, 7 – горелка для нагрева РЗЭ

Нагрев камеры осуществляют специальной горелкой, которую включают после осаждения слоев светоотражающей оболочки. Недостатками данного метода являются:

- трудность точного регулирования скорости поступления хлорида РЗЭ в зону реакции из-за сложности точного поддержания температуры и площади испарения хлорида в камере;
- возможность легирования сердцевины ОВ только одним РЗЭ, так как практически невозможно в этом методе контролировать температуру и скорости поступления двух РЗЭ;
- невозможность получения длинных заготовок из-за конденсации хлорида

РЗЭ на стенке опорной трубки, когда горелка далеко уходит от камеры.

В дальнейшем этот метод был модифицирован путем введения электропечи для нагрева кварцевой лодочки с ErCl_3 , через которую пропускали He и Cl_2 , и создания устройства для перемещения печи с лодочкой синхронно с перемещением суппорта с рабочей горелкой. Это позволило добиться большей точности поддержания температуры нагрева галогенидов РЗЭ, исключить преждевременное окисление галогенидов РЗЭ и избежать конденсации галогенидов на холодных участках опорной трубки.

Использование летучих комплексов РЗЭ с органическими лигандами значительно облегчает проведение парофазного процесса, поскольку эти соединения обладают значительно большим давлением насыщенных паров. Так, например, дивалоилметанаты диспрозия, эрбия и иттербия имеют давление пара 12...14 мм рт. ст. при 500К, температуру разложения $\sim 250^\circ\text{C}$, не окисляются и слабо гидролизуются на воздухе.

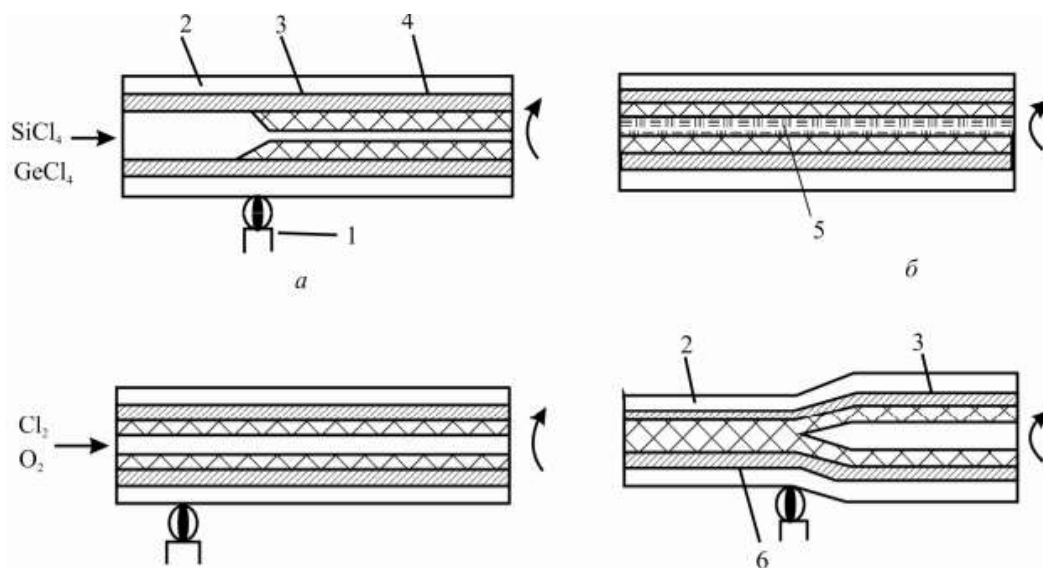


Рис. 21. Схема процесса получения заготовки MCVD-методом с использованием растворов солей РЗЭ: а – нанесение материала сердцевины, б – пропитка заготовки раствором РЗЭ, в – сушка заготовки, г – «схлопывание».

1 – горелка, 2 – опорная трубка, 3 – светоотражающая оболочка, 4 – пористая сердцевина, 5 – раствор РЗЭ, 6 – остеклованная сердцевина, легированная

РЗЭ

Жидкофазная технология основана на легировании пористого слоя, формирующего сердцевину ОВ, растворами солей РЗЭ и модификаторов. Для этих целей широко используется метод MCVD. На рис. 21 приведена схема получения заготовки АкОВ методом MCVD с использованием данной технологии. Видно, что процесс включает в себя 4 этапа:

- осаждение пористого слоя чистого или легированного (GeO_2 или P_2O_5) кварцевого стекла, формирующего сердцевину;
- пропитка пористого слоя раствором солей РЗЭ и модификатора;
- сушка пористого слоя и его остекловывание;
- «сжатие» заготовки.

Процесс формирования легированного (особенно фосфором) пористого слоя проводят в 2 стадии:

- образование оксидов при высокой температуре, при «обратном» ходе горелки. В этом случае оксиды осаждаются за горелкой (ближе к выходу из трубки);
- «припекание» слоя в потоке O_2 при движении горелки при «прямом» ходе и при заданной температуре, которая и определяет пористость слоя.

Осаждение пористого слоя чистого кварцевого стекла осуществляется за 1 стадию при движении горелки в «прямом» направлении, так как температура размягчения кварцевого стекла выше, чем легированного стекла, и температура формирования пористого слоя достаточна для протекания реакции окисления паров SiCl_4 .

Трубка с пористым слоем помещается в раствор солей РЗЭ. Для пропитки пористого слоя используется раствор нитратов РЗЭ и алюминия при формировании алюмосиликатной матрицы сердцевины, а также раствор фосфатов РЗЭ при формировании фосфоросиликатной матрицы стекла. Количество РЗЭ, вошедших в пористый слой, определяется степенью пористости слоя и концентрацией РЗЭ в растворе. Теория утверждает, что концентрация РЗЭ в стекле должна линейно зависеть от концентрации РЗЭ в растворе, что обычно и наблюдается экспериментально. Время пропитки

зависит от пористости слоя и обычно составляет несколько часов.

После пропитки трубка вынимается из раствора, помещается на тепломеханический станок установки MCVD и сушится в потоке кислорода и хлорагента, подаваемых внутрь трубки, при последовательном увеличении температуры нагрева трубки. Хлорагент используется для дегидратации пористого слоя. После сушки пористый слой остекловывается (иногда при подаче GeCl_4), а затем заготовка «сжимается», как и в методе MCVD.

К жидкофазной технологии получения активных стекол следует отнести и золь-гель-технологиию (sol-gel). Суть процесса заключается в переводе высокодисперсных коллоидных растворов (золь) в твердый, жесткий материал (гель). Схема процесса получения кварцевого стекла, в том числе легированного РЗЭ, по золь-гельной технологии, приведена на рис. 22.

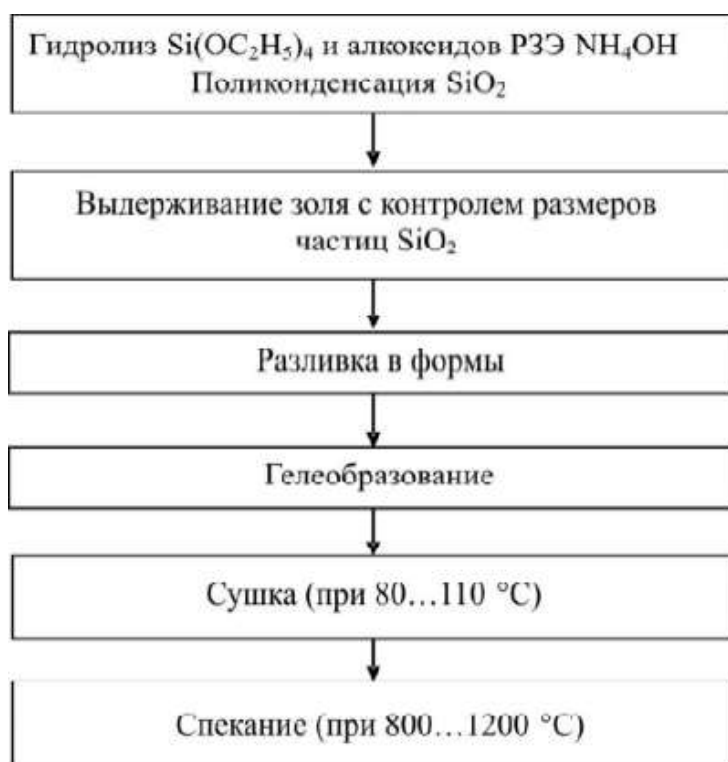


Рис. 22. Схема процесса получения кварцевого стекла по золь-гель-технологии

На первом этапе формируется химический состав продукта за счет гидролиза алкоксидов кремния (например, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) с гидроокисью

аммиака. Полученный продукт $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ представляет собой высокодисперсный коллоидный раствор (размер частиц $10^{-9} \dots 10^{-7}$ м), который при увеличении концентрации дисперсной фазы начинает коагулировать с гелеобразованием. При необходимости раствор разливают по формам. Образование геля – это превращение свобододисперсной системы (золя) в связнодисперсную. Образованию геля предшествует повышение вязкости системы. Продукты гидролиза (вода, спирт, соли) остаются в трехмерной пространственной структуре геля. На ранних стадиях процесса, когда система сохраняет вязкотекучие свойства, из гелей можно формовать основу волокнистых материалов.

Следующий этап – это сушка, т.е. удаление жидкости из пространственной структуры геля. И, наконец, последний этап – спекание структуры при повышенной температуре ($800 \dots 1200$ °С), причем часто в атмосфере хлор- или фторагента для уменьшения концентрации гидроксильных ионов.

Преимущества технологии золь-гель:

- высокая чистота стекла, базирующаяся на чистоте сырьевых материалов;
- высокая однородность стекла на уровне наноразмеров, что обусловлено высокой дисперсностью раствора;
- относительно низкая температура получения монолитного стекла; – простота используемой аппаратуры и оборудования. Недостатками являются:
- высокая стоимость сырьевых материалов, в том числе РЗЭ;
- трудности, возникающие на этапе получения монолитного стекла;
- повышенное содержание гидроксильных групп в стекле и в волокнах; – длительность процесса.

4.3. Структурированные оптические волокна

В последние десять лет в волоконной оптике бурно развивается новое научное направление – микроструктурированные оптические волокна (МкОВ), которые представляют собой искусственно создаваемые структуры, содержащие воздушные капилляры, располагающиеся параллельно оси

волокна. Различают 2 типа МкОВ: волокна, у которых сердцевина заполнена стеклом (так называемые «дырчатые» волокна или же HF – holeyfibers), и волокна с воздушной сердцевиной (так называемые волокна с запрещенной фотонной зоной, они же PBGF – photonicbandgapfibers).

В «дырчатых» МкОВ структура капилляров, заполненных воздухом, выполняет роль светоотражающей оболочки, и волноводные свойства данных структур можно рассматривать в рамках полного внутреннего отражения. Эти свойства могут существенно отличаться от свойств традиционных волокон. Во-первых, эффективная разность ПП между сердцевиной и оболочкой в HF может почти на два порядка быть больше, чем в стандартных ОВ, поскольку ПП воздуха в капиллярах равен 1. Во-вторых, эффективный ПП оболочки HF существенно сильнее зависит от длины волны излучения, чем в стандартных ОВ, что приводит к появлению ряда уникальных характеристик. Так, при отношении диаметра отверстий d к их периоду Λ , меньшем 0.2, МкОВ являются одномодовыми во всем спектральном диапазоне прозрачности кварцевого стекла. Длина волны нулевой дисперсии (ДВНД) может быть значительно смещена в сторону коротких длин волн, в то время как для кварцевого стекла она расположена в области $\sim 1,3$ мкм. Для примера на рис. 23 приведены рассчитанные зависимости дисперсии подобных ОВ от длины волны. Видно, что эти зависимости определяются во многом отношением d / Λ , а в экспериментальных образцах, подобных МкОВ, ДВНД удалось сместить вплоть до $\lambda = 0,55$ мкм. Такие микроструктурированные («дырчатые») ОВ обладают значительным отрицательным коэффициентом дисперсии (до -2000 пс / (нм·км)) и могут использоваться в качестве компенсаторов дисперсии в ВОСПИ, причем их использование позволяет компенсировать полную дисперсию в линии SM волокнами в 100 раз большей длины.

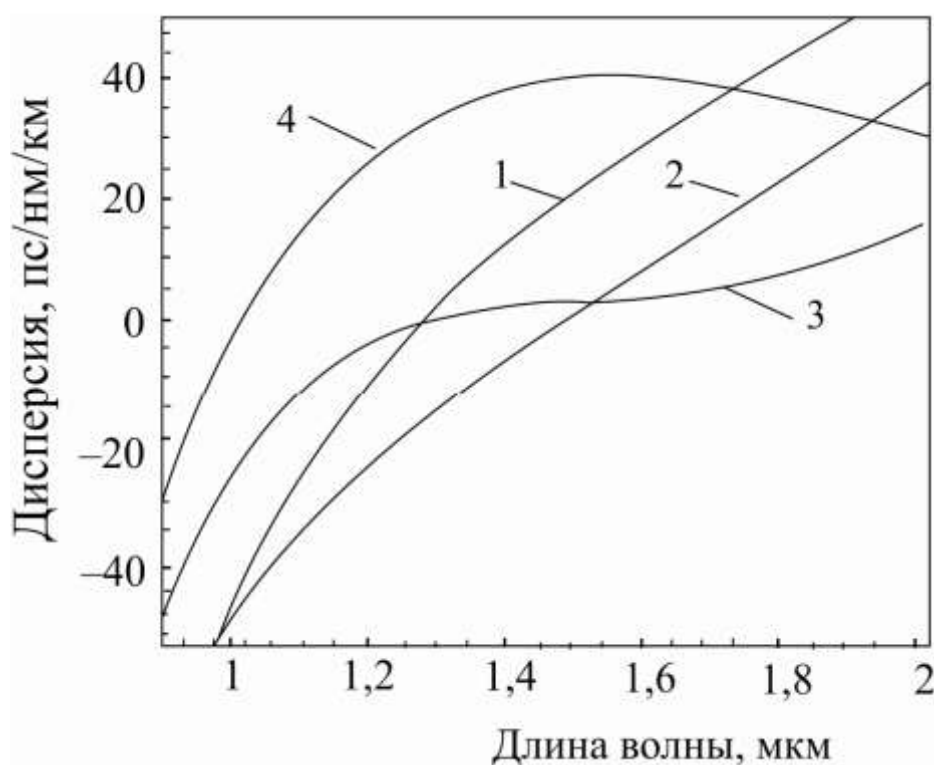


Рис. 23. Теоретические зависимости дисперсии «дырчатого» МкОВ от длины волны, рассчитанные для d/Λ :

1 – 0,1, 2 – 0,2, 3 – 0,3, 4 – 0,45 и $\Lambda = 2,3$ мкм

Варьируя конфигурацию расположения отверстий и их размеры (тем самым картину профиля ПП), можно изменять диаметр (площадь) модового пятна в пределах трех порядков. При этом надо иметь в виду, что уменьшение площади моды приводит к значительному увеличению нелинейных эффектов. В свою очередь, это ведет к расширению возможности использования таких ОВ для различных устройств, в частности, для генерации очень широкого континуума излучения («когерентного белого света») в диапазоне $\lambda = 0,55 \dots 1,95$ мкм.

Напротив, одинаково увеличивая все геометрические размеры «дырчатой» структуры, можно значительно увеличить эффективную площадь поперечного сечения моды и передавать по волокну значительно большую мощность без появления нелинейных эффектов.

Микроструктурирование оптических волокон позволяет решить две проблемы: сформировать внешнюю оболочку, состоящую из воздушных

капилляров, и увеличить площадь сердцевины, легированной РЗЭ. Наличие «дырчатой» внешней оболочки позволило значительно повысить эффективность накачки как за счет высокой числовой апертуры этой оболочки, так и за счет ограничения площади накачки (до диаметра оболочки ~20...35 мкм).

Отличие МкОВ типа PBGF от МкОВ типа HF состоит в том, что сердцевина периодической структуры представляет собой не стеклянный стержень, а воздушную полость (капилляр) с ПП сердцевины меньше ПП отражающей оболочки. Локализация света в сердцевине такого световода обеспечивается когерентным френелевским отражением от окружающих сердцевину слоев отражающей оболочки с чередующимся высокими низким ПП. Особенностью PDGF является то, что распространение излучения по сердцевине возможно лишь в определенных областях спектрального диапазона. На определенных длинах волн имеет место резонансное пропускание излучения сквозь отражающую оболочку (отражающая оболочка становится прозрачной). По аналогии с фотонными кристаллами данные спектральные области называются разрешенными, и локализация излучения в сердцевине в этом случае невозможна. Вдали от резонансов, наоборот, практически все излучение отражается от оболочки, что приводит к локализации света в сердцевине. Данные спектральные области называют запрещенными фотонными зонами (распространение света сквозь оболочку невозможно), что собственно и дало название данному типу ОВ. Световоды с воздушной сердцевиной имеют ряд уникальных свойств. Во-первых, уровень фундаментальных оптических потерь (поглощение и рэлеевское рассеяние) уже не ограничен свойствами материала, из которого сделан световод. Главной причиной потерь полых МкОВ является взаимодействие мод сердцевины, являющихся принципиально вытекающими, с поверхностными модами, распространяющимися в прилегающих к сердцевине стеклянных слоях оболочки. Вследствие этого становится возможной передача по полой сердцевине ИК-или УФ-диапазона, в которых материальные потери в стекле

являются неприемлемо высокими. Недавно была продемонстрирована возможность распространения излучения в световоде на основе кварцевого стекла на длинах волн вплоть до 4 мкм. Во-вторых, порог нелинейных эффектов в световодах с воздушной сердцевиной оказывается на порядки выше, чем в световодах с кварцевой сердцевиной, что делает возможным передачу излучения высокой пиковой мощности. Кроме того, высокая волноводная и низкая материальная дисперсии позволяют получить высокую аномальную и нормальную дисперсию практически в любом спектральном диапазоне. И, наконец, возможность заполнения полый сердцевинный газом под давлением позволяет эффективно контролировать и использовать нелинейные эффекты (ВКР и т.п.).

Вопросы для самостоятельного контроля

1. Назовите специфические виды стекол, которые отличают их от кристаллов и жидкостей.
2. Чему равен показатель преломления чистого кварцевого стекла при комнатной температуре?
3. Что такое термическое расширение стекла?
4. Назовите исходные материалы для получения кварцевого стекла.
5. В чем заключается преимущество паровых методов получения кварцевых заготовок ОВ?
6. Перечислите основные этапы и недостатки процесса MCVD.
7. Что означает аббревиатура OVD?
8. В чем суть процесса “жакетирования”?
9. Что включает в себя установка для вытяжки оптических волокон?
10. Какие покрытия оптических волокон используют при жестких условиях эксплуатации?
11. Какие оптические волокна применяются в телекоммуникациях?
12. Опишите структурированные оптические волокна.

13. Сверхнизкие потери (~долей дБм/км) волоконных световодов обусловлены:

- прежде всего выдержкой точных соотношений размеров световедущей сердцевины и оболочки;
- удалением из стекла в первую очередь примесей переходных металлов, которые и обуславливают затухание в волокне;
- нанесением требуемых защитных оболочек, предотвращающих негативное влияние факторов внешней среды на распространение оптического излучения в волокне.

14. Наименьшие потери кварцевые оптические волокна имеют на длине волны:

- 1.37 мкм, ибо на этой длине волны отсутствует вклад в поглощение, вносимый гидроксильными группами –ОН;
- на длине волны ~850 нм, ибо именно в этой спектральной области работают наиболее распространённые полупроводниковые лазеры ближнего ИК-диапазона;
- на длине волны 1.55 мкм, ибо именно в этой спектральной области минимизируются суммарные потери от рэлеевского рассеяния и поглощения радикалами –ОН.

15. Стёкла, независимо от их химического состава, характеризуются следующими свойствами:

- в структуре стекла присутствует только ближний порядок атомов и отсутствует дальний, характерный для кристаллических веществ;
- каждая марка стекла характеризуется определённой температурой плавления;
- бездефектные, однородные по составу и свободные от механических напряжений стекла оптически изотропны;
- бездефектные, однородные по составу и свободные от механических напряжений стекла оптически анизотропны;

16. Для формирования световедущей сердцевины в качестве

легирующих добавок, повышающих показатель преломления, чаще всего используются:

- фторсодержащие вещества;
- только GeO_2 или P_2O_5 ;
- любые легирующие оксиды, кроме V_2O_3 и F.

17. Для защиты оптического волокна в процессе вытяжки наносится защитно-упрочняющее покрытие. Покрытие может быть:

- только полимерным, ибо полимер мягок, легко деформируется и не создаёт механических напряжений в волокне;
- только металлическим, ибо остальные типы покрытий являются влагопроницаемыми;
- только углеродным, наносимым путём пиролиза;
- любым из перечисленных выше. Выбор покрытия обусловлен условиями эксплуатации волокна.

18. Метод MCVD хорош тем, что все процессы осаждения легирующих примесей выполняются:

- на внутреннюю поверхность трубы-заготовки. Это обеспечивает изоляцию от воздействия внешней среды и упрощает технологический процесс;
- на специальный штабик из пористого стекла, помещаемый внутри трубы-заготовки;
- на внешнюю поверхность трубы, ибо иначе продукты окисления / гидролиза хлоридов не могли бы удаляться из зоны химической реакции и недопустимым образом засоряли бы её.

19. Для обеспечения высокого качества заготовки метод OVD требует:

- сушки, поскольку процесс гидролиза в пламени кислородно-водородной горелки приводит к высокому содержанию в заготовке адсорбированных паров H_2O и OH-групп;
- согласования линейного расширения материалов сердцевины и оболочки;

– высокой чистоты технологической зоны.

20. В сравнении с методом MCVD метод OVD обеспечивает

– существенно более высокую скорость осаждения;

– нетребователен к чистоте технологической зоны;

– из-за наличия центрального отверстия в заготовке обеспечивает наилучшее распределение профиля показателя преломления в волокне после вытяжки;

– отсутствие в технологическом процессе дорогостоящих кварцевых труб.

21. Преимущества метода VAD в сравнении с другими методами парофазного осаждения состоят в том, что:

– имеется принципиальная возможность изготовления заготовок любой длины;

– метод технически просто реализуется и не требует контроля большого количества технологических параметров;

– отсутствует центральный провал в профиле показателя преломления как заготовки, так и готового оптического волокна.

22. Жакетирование заготовок – технологический приём, позволяющий:

– для процесса MCVD увеличить эффективность осаждения хлорида кремния с 50-60% почти до 100%;

– повысить скорость осаждения окислов при использовании OVD технологии и ещё более поднять общую производительность;

– повысить производительность процесса MCVD и увеличить габариты получаемой заготовки.

23. При производстве активных оптических волокон в состав сердцевины необходимо вводить модификаторы (Al_2O_3 или P_2O_5) для того, чтобы:

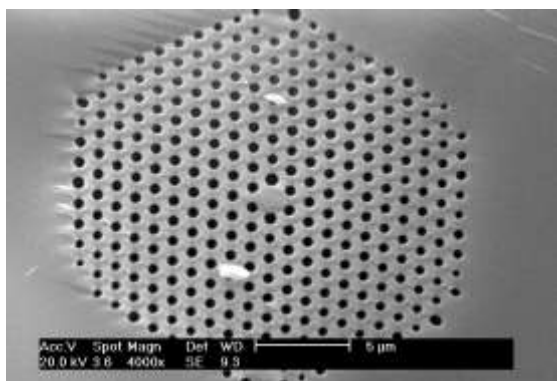
– понизить содержание гидроксильных групп в материале сердцевины;

– скомпенсировать изменение показателя преломления сердцевины, вызванное введением ионов-активаторов;

– повысить пределы допустимых концентраций иона-активатора в сердцевине без разделения фаз до уровня ~1%;

– понизить возникающие из-за легирования ионами РЗЭ вариации показателя преломления по длине заготовки.

24. На приведенной микрофотографии изображено микроструктурированное волокно типа holey fiber или photonic band gap fiber?



25. Золь-гель технологию синтеза стёкол, активированных ионами редкоземельных металлов, отличает:

– высокая чистота стекла, базирующаяся на чистоте сырьевых материалов;

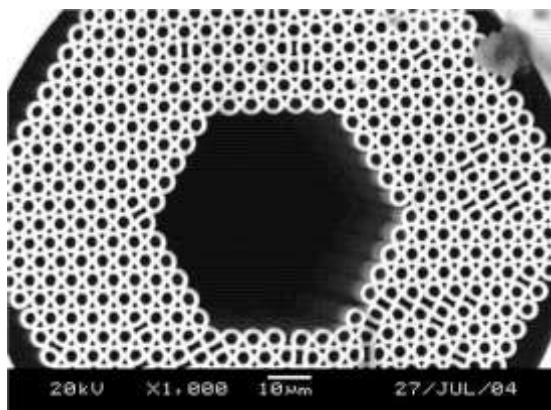
– высокая температура получения монолитного стекла;

– повышенное содержание гидроксильных групп в стекле и, соответственно, в волокне;

– малое время, затрачиваемое на процесс;

– сложность используемого оборудования.

26. На приведенной микрофотографии изображено микроструктурированное волокно типа holey fiber или photonic band gap fiber



Библиографический список

1. Ken-ichi Ueda – FMK1 Dec. 6, 2010
2. J.-F. Bisson, K. Ueda et al Recent Res. Devel. Applied Phys., 7, 475-496 (2004)
3. С.Багаев, В.Осипов, М.Иванов, В.Соломонов и др. Высокотранспарентная керамика на основе Nd³⁺:Y₂O₃ // Фотоника (2007)
4. Зверев Г.М., Голяев Ю.Д. Лазеры на кристаллах и их применение. М.:Радио и связь, 1994. 312с.
5. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. – М.:Наука, 1975. – 256 с.
6. Г.М. Зверев, Ю.Д. Голяев, Е.А.Шалаев, А.А.Шокин Лазеры на алюмоиттриевом гранате с неодимом. М.: Радио и связь, 1985. 144с.
7. J.Lu, M.Prabhu, K.Ueda, H.Yagi, T.Yanagitani, A.Kudryashov, and A.A. Kaminskii // Potential of Ceramic YAG Lasers // Laser. Phys. 11, 1053-1057 (2001)
8. Sang-Ho Lee¹, Sujarinee Kochawattana, Gary L. Messing, John Q. Dumm, Gregory Quarles, Vida Castillo // Solid-State Reactive Sintering of Transparent Polycrystalline Nd:YAG Ceramics // Journal of the American Ceramic Society, Vol 89, Issue 6, pages 1945–1950, June 2006
9. Тарасов Л.В. Физика процессов в генераторах когерентного оптического излучения. М. Радио и связь.1981
- 10.X.Zhang, Y.Wang, L.Li, Y.Ju //Heat generation and thermal lensing in end-pumped Tm,Ho: YLF laser crystals // J. Phys. D: Appl. Phys., 40, 6930-6935 (2007)
- 11.Гаранин С.Г., Дмитрюк А.В., Жилин А.А., Михайлов М.Д., Рукавишников Н.Н. Лазерная керамика. 1. Методы получения // Оптический журнал. 2010. Т. 77. № 9. С. 52–68.
- 12.Ikesue A., Yoshida K. Influence of pore volume on laser performance of Nd:YAG ceramics // J. Mat. Sci. 1999. V. 34. P. 1189–1195.
- 13.Каминский А.А., Аминов Л.К., Ермолаев В.Л., Корниенко А.А., Кравченко В.Б., Малкин Б.З., Миль Б.В., Перлин Ю.Е., Петросян А.Г.,

- Пухов К.К., Сакун В.П., Саркисов С.Э., Свешникова Е.Б., Скрипко Г.А., Ста-ростин Н.В., Шкадаревич А.П. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов // М.: Наука, 1986. 272 с.
14. Lupei V., Lupei A., Pfvel N., Taira T., Sato Y., Ikesue A. Comparison of Nd:YAG single crystals and transparent ceramics as laser materials // Proc. SPIE. 2004. V. 5581. P. 212–219.
 15. Merkle L.D., Dubinskii M., Schepler K.L., Hegde S.M. Concentration quenching in fine-grained ceramic Nd:YAG // Opt. Express. 2006. V. 14. P. 3893–3905.
 16. Ikesue A., Aung Y.L. Synthesis and Performance of Advanced Ceramic Lasers // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. № 6. P. 1936–1944.
 17. Ikesue A., Aung Y.L. Ceramic laser materials // Nature Photonics. 2008. V. 2. № 12. P. 721–727.
 18. Lee S.-H., Stitt J., Whitea W.B., Messing G.L., Gopalan V. Spatial Mapping of Fluorescence and Raman Spectra across Grain Boundaries in a Transparent Nd-YAG Ceramic Laser Material // Proc. SPIE. 2006. V. 6100. P. 610011.
 19. Ramirez M. O., Wisdom J., Li H., Aung Y.L., Stitt J., Messing G.L., Dierolf V., Liu Z., Ikesue A., Byer R.L., Gopalan V. Three-dimensional grain boundary spectroscopy in transparent high power ceramic laser materials // Opt. Express. 2008. V. 16. P. 5965–5973.
 20. Kochawattana S., Stevenson A., Lee S.-H., Ramirez M., Gopalan V., Dumm J., Castillo V.K., Quarles G.J., Messing G.L. Sintering and grain growth in SiO₂ doped Nd:YAG // J. Eur. Cer. Soc. 2008. V. 28. P. 1527–1534.
 21. Lu J., Prabhu M., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kudryashov A., Kaminskii A.A. Potential of Ceramic YAG Lasers // Laser Physics. 2001. V. 11. P. 1053–1057.
 22. Ikesue A. Polycrystalline Nd:YAG ceramics lasers // Optical Materials. 2002. V. 19. P. 183–187.

23. Lupei V., Lupei A., Ikesue A. Single crystal and transparent ceramic Nd-oxide laser materials: a comparative spectroscopic investigation // *J. of Alloys and Compounds*. 2004. V. 380. P. 61–70.
24. Ueda K., Bisson J.-F., Yagi H., Takaichi K., Shirakawa A., Yanagitani T., Kaminskii A. A. Scalable Ceramic Lasers // *Laser Physics*. 2005. V. 15. P. 927–938.
25. Taira T. Ceramic YAG lasers // *C.R. Physique*. 2007. V. 8. P. 138–152.
26. Kaminskii A.A. Laser crystals and ceramics: recent advances // *Laser & Photon. Rev.* 2007. V. 1. № 2. P. 93–177.
27. Lupei V., Aka G., Vivien D. Quasi-three-level 946 nm CW laser emission of Nd:YAG under direct pumping at 885 nm into the emitting level // *Opt. Com.* 2002. V. 204 . P. 399–405.
28. Lupei V. Efficiency enhancement and power scaling of Nd lasers // *Opt. Materials*. 2003. V. 24. P. 353–368.
29. Lupei V. Ceramic laser materials and the prospect for high power lasers // *Opt. Materials*. 2009. V. 31. P. 701–706.
30. Басиев Т.Т., Быковский Н.Е., Конюшкин В.А., Сенатский Ю.В. Применение лазера на центрах окраски в кристалле LiF для накачки активной среды YAG:Yb // *Квант. электр.* 2004. Т. 34. № 12. С. 1138–1142.
31. Shirakawa A., Takaichi K., Yagi H., Tanisho M., Bisson J.-F., Lu J., Ueda K., Yanagitani T., Kaminskii A.A. First mode-locked ceramic laser: femtosecond Yb³⁺:Y₂O₃ ceramic laser // *Laser Physics*. 2004. V. 14. P. 1375–1381.
32. Yoshioka H., Nakamura S., Ogawa T., Wada S. Diode-pumped mode-locked Yb:YAG ceramic laser // *Opt. Ex-press*. 2009. V. 17. P. 8919–8925.
33. Polycrystalline Ceramic YAG. Technical Information by Baikowski // http://www.baikowski.com/components/pdf/ceramic_yag/YAG_DATA_SHEET.pdf