

## СТЕКЛА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН И КАБЕЛЕЙ

*Ларин Ю.Т.*, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом оптических кабелей ОАО "ВНИИ КП"



### Стекла для оптических волокон, работающих на длине волны 0,63-1,55 мкм.

Из большинства видов стекол самым низким поглощением в видимой и ближней инфракрасной области спектра обладает плавеный кварц - при условии высокой степени очистки и гомогенности. Значительные преимущества кварца обусловлены малыми внутренними потерями на рассеивание. Для оптических волокон (ОВ) из плавеного кварца самое низкое значение поглощения составляет 1,9 дБ/км на длине волны 0,85 мкм, 0,291 дБ/км на длине волны 1,3 мкм и 0,154 дБ/км на длине волны 1,55 мкм. Таким образом, собственное поглощение материала еще меньше. Однако высокая температура плавления кварца, с одной стороны, требует специальной технологии для изготовления оптического волокна (ОВ), а с другой - помогает избавиться от различных примесей, которые испаряются при более низких температурах.

Стекла, применяемые для изготовления световодов (сердцевины и оптической оболочки), различаются показателями преломления  $n$ . В кварц (показатель преломления  $n = 1,4585$  на длине волны 0,589 мкм) добавляется оксид бора ( $n = 1,4585$  на длине волны 0,589 мкм), снижающий показатель преломления (рис. 1). Длительный отжиг боросиликатного стекла приводит к увеличению  $n$ .

Другой способ понизить показатель преломления плавеного кварца - добавить в него фтор. В отличие от метастабильного характера изменения этого показателя

у чистого боросиликата, снижение его у боросиликатного стекла с добавкой фтора - внутреннее свойство атомов фтора в матрице  $\text{SiO}_2$ . Разность показателей преломления чистого  $\text{SiO}_2$  и материала с добавкой фтора увеличивается линейно с повышением молярной концентрации фтора вплоть до нескольких процентов. Показатель преломления кварца уменьшается на 0,2% при изменении молярной концентрации фтора на 1%. При этом оптические свойства кварца не ухудшаются. Фторирование кварца позволяет уменьшить рассеивание Рэлея и минимизировать волновые потери. Однако легирование фтором увеличивает вероятность возникновения трещин и уменьшает прочность стекла, а, кроме того, делает кварц более чувствительным к диффузии водорода.

Все другие добавки к плавленому кварцу - такие, как  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  приводят к увеличению показателя преломления по сравнению с чистым кварцем без ухудшения его оптических свойств. Молярные доли этих оксидов в кварце могут меняться в пределах от 1 до 15%. Показатель преломления увеличивается на 0,001 при увеличении молярной доли  $\text{GeO}_2$  на 1% (рис. 2). При молярной концентрации двуокиси германия 20-процентный показатель преломления увеличивается на 1,4%.

Кварц с добавкой германия, который может быть использован в качестве материала сердцевины ОВ, имеет широкое окно прозрачности почти до 1,7 мкм.

Более предпочтительным в качестве легирующего материала (как более дешевого) является фосфорный ангидрид  $\text{P}_2\text{O}_5$ . При

добавлении к плавленому кварцу  $\text{P}_2\text{O}_5$  для образования бинарного стекла внутреннее поглощение материала и рэлеевское рассеяние увеличиваются весьма незначительно. Фосфорный ангидрид сублимируется при температуре 300°C, гигроскопичен и имеет температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) почти в 25 раз больше, чем у плавеного кварца. Однако он образует с ним (кварцем) устойчивое бинарное стекло, тепловое расширение которого сравнимо с тепловым расширением чистого кварца при молярных концентрациях  $\text{P}_2\text{O}_5$  вплоть до 25%. Полученное стекло не проявляет почти никакой тенденции к ликвации или кристаллизации. Оно также устойчиво к воздействию воды. Показатель преломления фосфоросиликатного стекла увеличивается линейно (во всяком случае, для небольших содержаний оксида фосфора) с увеличением концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Начальный прирост показателя преломления при изменении молярной концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$  на 1% составляет 0,043%. Вязкость и ТКЛР  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{SiO}_2$  различаются, и это ограничивает количество фосфорного ангидрида, которое может быть введено в плавеный кварц для изготовления ОВ.

При добавлении в массу кварца 1%  $\text{TiO}_2$  показатель преломления увеличивается почти на 0,026%. Двойная стеклообразующая система с добавкой в плавеный кварц хороша тем, что титан может входить в матрицу стекла с различными степенями ионизации. Причем некоторые из них обладают заметным поглощением в спектральной области, представляющей рабочий интервал ОВ. Добавка  $\text{Ti}^{3+}$  особо сильный поглотитель, и ее трудно окислить полностью. Необходи-

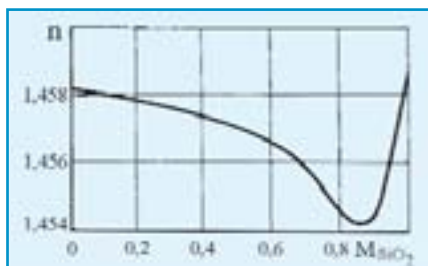


Рис. 1. Зависимость показателя преломления бинарной стеклообразующей системы  $B_2O_3 - SiO_2$  от молярной доли оксида кремния  $M_{SiO_2}$ .

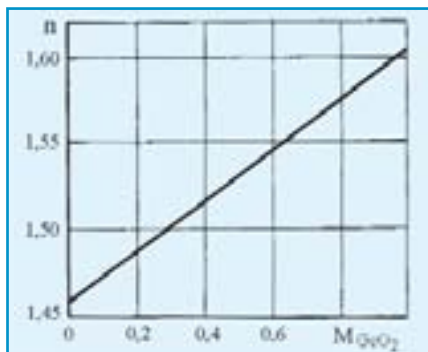


Рис. 2. Зависимость показателя преломления плавленого кварца от молярной доли оксида германия  $M_{GeO_2}$ .

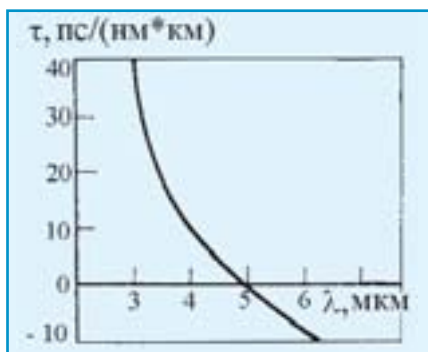


Рис. 3. Спектральная зависимость материальной дисперсии стекла на основе  $As_2S_3$ .

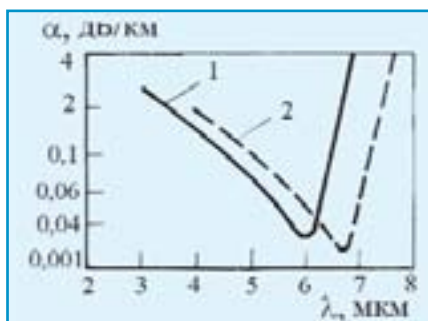


Рис. 4. Спектральная зависимость оптических потерь стекол на основе: 1 -  $As_2S_3$ ; 2 -  $As_2Se_3$ .

дима специальная термическая обработка титана при наличии воды и температуре ниже точки плавления стекла, которая приводит к образованию двуокиси титана и водорода.

Для повышения показателя преломления можно использовать оксид алюминия, потери на рассеивание у которого ниже, чем у двуокиси германия. К тому же оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ) очень стойкий в противоположность оксиду германия  $GeO_2$ , который может образовывать летучие продукты  $GeO$  и  $GeCl_4$ .

Оксид алюминия весьма стабилен, поэтому высока эффективность введения его в стекло. При изготовлении заготовки менее чувствительны к воздействию парциального давления кислорода и хлора, нежели стекло с добавками  $GeO_2$ . Стекло, легированное  $Al_2O_3$ , обладает более низким значением вязкости, что ускоряет процессы затвердевания.

Легирование кварцевого стекла оксидом сурьмы не только позволяет получить большее возрастание показателя преломления на 1 моль легирующей добавки по сравнению с  $GeO_2$ . При этом также снижается возможность образования кристаллической фазы, даже если относительный показатель преломления до и после введения  $Sb_2O_3$  отличается более чем на 1,6%. Для  $GeO_2$  это значение не превышает 1,5%.

Чистота исходных веществ, применяемых для изготовления стекла, в значительной степени определяет его высокое качество по всем контролируемым параметрам. В случае с оксидными стеклами, к которым относится и кварцевое, основные потери связаны с поглощением ионами переходных металлов (ванадия, железа, хрома, меди, кобальта, никеля, марганца), а также гидроксильными группами.

Гидроксильные группы  $OH$  являются основной примесью в кварцевых стеклах, которая при-

водит к значительным потерям. Причина - реакция групп  $OH$  с водородом, содержащимся в атмосфере. Особенно большие потери возникают на длине волны 0,95 и 1,4 мкм. Слабые полосы поглощения появляются на длинах волн 0,725, 0,825, и 0,875 мкм, которые являются гармониками основного резонанса при  $\lambda = 2,7$  мкм.

Снижения потерь в стекле можно добиться, уменьшая содержание гидроксильных групп до нескольких десятков миллиграмм на килограмм. При этом коэффициент затухания на длине волны 1,2 мкм может снизиться до 0,5 дБ/км.

Влияние гидроксильных групп особенно заметно в кварцевых стеклах, легированных двуокисью германия, содержащих примеси алюминия и натрия, достигающих в натуральном кварце 1015 частиц на миллион, а в синтетическом менее 3 частиц на миллион. В кварцевом стекле, легированном  $P_2O_5$  и  $GeO_2$ , присутствие группы  $OH$  приводит к увеличению потерь пропорционально концентрации  $P_2O_5$ .

Тройные или более сложные стеклообразующие системы такие, как натрийкальцийсиликатное и натрийборосиликатное стекло, имеют низкие температуры плавления: натрийкальцийсиликатное стекло ( $Na_2O, CaO, SiO_2$ )  $1400^\circ C$ ; щелочносвинцовое стекло ( $Na_2O, PbO, SiO_2$ )  $1400^\circ C$ ; натрийалюминийсиликатное стекло ( $Al_2O_3, Na_2O, SiO_2$ )  $1450^\circ C$ ; натрийборосиликатное стекло ( $Na_2O, B_2O_3, SiO_2$ )  $1250^\circ C$ . Эти стекла обладают также более высоким показателем преломления и могут быть модифицированы для получения материала с низким показателем преломления (для оптической оболочки). Показатели преломления натрийборосиликатного стекла можно уменьшить на 3%, натрийкальцийсиликатного на 4%, щелочносвинцового силикатного почти

на 10%. При этом все модификации согласуются между собой по остальным свойствам и могут использоваться как материалы для сердцевины и оптической оболочки ОВ.

Недостаток низкоплавких многокомпонентных стекол в большей вероятности загрязнения по сравнению с плавким кварцем. Это затрудняет их очистку от примесей для снижения показателя поглощения и рассеивания. Изза низких температур при размягчении и плавлении возможно загрязнение стекла (и ОВ) на всех стадиях производства.

Для формирования многокомпонентных ОВ необходимо подобрать пару стекол для сердцевины и оптической оболочки, которые удовлетворяли бы следующим требованиям:

- 1) Минимальные диффузионные процессы на границе раздела пары стекол, которые достигаются путем уравнивания их состава по роду и концентрации щелочных оксидов. Это позволит максимально сохранить исходные значения показателя преломления каждого стекла из пары и ожидаемой числовой апертуры световода.
- 2) Максимальная совместимость пары стекол, когда на границе их раздела при вытягивании волокна и возможных последующих термообработках не возникают новообразования, газовые пузырьки и ликвация.
- 3) Низкотемпературное плавление при 1250-1350°C высококачественной гомогенной шихты в тигле из чистого кварцевого стекла при минимальном его растворении расплавом, особенно стекла сердцевины.

Итак, в большинстве случаев предпочтительно применять кварцевые стекла, поскольку они обладают рядом преимуществ.

При этом двуокись кремния как составная часть может быть получена с очень высокой степенью чистоты.

### **Стекла для оптических волокон, работающих в средней и дальней инфракрасной области**

Материалы, работающие в ИК-диапазоне, должны обладать способностью передавать свет на максимальные расстояния с минимальными потерями. На рис. 3 показаны теоретические спектральные характеристики потерь различных типов стекол. Минимум потерь прослеживается между областями собственного УФ и ИК-поглощения.

Использование волн ИК-диапазона для ОВ позволит уменьшить рэлеевские потери, что значительно увеличит дальность передачи и улучшит экономические показатели оптических систем связи. Для этого предлагается заменить кварцевые стекла, работающие на длинах волн до 1,7 мкм, на стекла, легированные германием и содержащие добавки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Характеристики германиевых стекол: плотность (5,4-7,66) г/см<sup>3</sup>, ТКЛР = (10,6-15,9) × 10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>,  $n = 1,93948-2,28553$ , дисперсия равна нулю в диапазоне  $\lambda = 2,08-2,81$  мкм, минимальные потери могут составить менее 0,1 дБ/км.

В 1954 году Б.Т. Коломийцем и Н.А. Горюновой был открыт новый класс полупроводниковых веществ халькогенидные стеклообразные полупроводники стекла, в состав которых входят халькогены VI группы периодической таблицы Менделеева. Типичные представители сульфид и селенид мышьяка.

Халькогенидные стекла изготавливают на основе элементов Ge, P, As, Sb, S, Se, Te. Типичные композиции: Ge S, Ge Se, As S, As Se, Ge S P, Ge As Se, Ge Se Te, As Se Te, Ge As Se Te и др.

Халькогенидные стекла обладают высокой прозрачностью в ИК-области спектра от 1 до 18 мкм. Для стекла  $\text{As}_2\text{S}_3$  материальная дисперсия равна нулю на длине волны 4,85 мкм (рис. 3). Для стекол на основе As S и As Se область, в которой материальная дисперсия равна нулю, находится в диапазоне 46 мкм. Теоретически минимальные оптические потери для этих стекол в области прозрачности материала и с учетом потерь на рэлеевское рассеивание составляют (2-3) × 10<sup>-2</sup> дБ/км (рис. 4). Халькогенидные стекла на основе Ge P S могут иметь потери порядка (10<sup>-1</sup> - 10<sup>-2</sup>) дБ/км на длине волны 5,5 мкм.

Халькогенидные стекла трудно совместимы со стеклами других типов. Это объясняется резким отличием температуры их стеклования (139-400)°C и ТКЛР (11-30) 10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> от тех же параметров у стекол из других составов. В частности, для стекла из  $\text{As}_2\text{S}_3$  ТКЛР = 25 × 10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>, а для  $\text{As}_2\text{S}_3$  ТКЛР = 19 × 10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>.

Показатель преломления для  $\text{As}_2\text{S}_3$  на длине волны 5 мкм  $n = 2,481$ , а для  $\text{As}_2\text{S}_3$   $n = 2,406$ . При этом соотношение показателей преломления  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$  в области длин волн 2-12 мкм остается примерно постоянным. Модуль Юнга халькогенидных стекол лежит в пределах 20-41 ГПа.

Близкие значения ТКЛР селенида и сульфида мышьяка и отмеченные выше свойства показателей преломления могут быть применены при изготовлении ОВ, в которых один из материалов используется в качестве сердцевины, а другой оптической оболочки.

В настоящее время в России разработаны физикохимические основы и методы получения селены, теллура и мышьяка с низким содержанием газообразующих примесей в форме взвешенных частиц. Проведены исследования на предмет влияния примесей водорода и углерода на оптические потери в стеклах сис-

тем As S, As Se. Разработаны физикохимические основы и методы получения высокочистых стекол систем As S, As Se, Ge As Se. Получены образцы стекол с содержанием газообразующих примесей  $1.10^{-4}$  -  $1.10^{-6}$  % ат. и субмикронных включений менее  $1.104 \text{ см}^{-3}$ . Разработан метод получения волоконных световодов и халькогенидных стекол с рекордно низкими (25-100 дБ/км) оптическими потерями в среднем ИК-диапазоне. Основной причиной, вызывающей столь высокие потери, можно назвать абсорбцию из-за наличия примесей  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ , оксидов различных элементов, молекул воды и рассеяния из-за наличия включений. Преимущества халькогенидных стекол таковы: сравнительно широкая область стеклования, высокая стойкость к воздействию влаги и (особенно для тяжелых халькогенидов) большая длина волны отсечки. Галогенидные стекла (галиды) имеют в своей основе хлориды и фториды различных металлов. При использовании галогенидной добавки  $\text{ZnCl}_2$  основная частота смещается в инфракрасную область (около 38 мкм), что значительно уменьшает потери на рэлеевское рассеяние. Известны стекла на основе хлоридов калия и натрия. У хлоридных стекол минимальные внутренние потери, но они более чувствительны к загрязнению (чем стекла на основе фторидов) и растворимы в воде.

Фторидные фторхлорсодержащие стекла ( $\text{BeF}_2$  и  $\text{ZnCl}_2$ ) в перспективе могут обеспечить коэффициент затухания  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  дБ/км соответственно. Однако берилловые стекла весьма токсичны, а цинковые обладают высокой гигроскопичностью.

Стекла на основе фторидов циркония и гафния с добавками  $\text{BaF}_2$  (30-40%), некоторого количества щелочи, щелочной земли, фторидов редкоземельных элементов, обеспечивающие стабильность стекла, характеризу-

ются коэффициентом затухания  $(5-8)10^{-3}$  дБ/км на  $\lambda = (2,4 \pm 0,1)$  мкм. При этом из стекла необходимо удалить примеси железа, никеля, гидроксильные группы, имеющие высокие потери на абсорбцию в интервале длин волн 2-3 мкм. Кроме того, фторидные стекла имеют относительно узкую область стеклообразования и малую термостабильность, приводящую к расстекловыванию, а в некоторых стеклах к появлению кристаллов размером от 10 до 50 мкм. В этой связи основной упор делается на разработку комплексных композиций, содержащих 46 фторидных компонентов, чтобы повысить стабильность и достичь вязкости, обеспечивающей вытяжку ОВ.

Наиболее стабильные композиции основаны на  $\text{ZrF}_4$ - $\text{BaF}_2$ - $\text{LaF}_3$ - $\text{AlF}_3$ - $\text{NaF}$  стеклах. Главные компоненты распределены следующим образом:  $\text{ZrF}_4$  обеспечивает формирование цепочки,  $\text{BaF}_2$  модификатор,  $\text{LaF}_3$  стабилизатор,  $\text{AlF}_3$  и  $\text{NaF}$  добавляют для изменения вязкости и улучшения стабильности. Чтобы улучшить технологичность при вытяжке ОВ в композицию, кроме указанных, могут быть добавлены фториды Ce, Gd, Lu, Al, Nd. Введение ионов  $\text{Nd}^{+3}$  в стекло дает возможность генерировать лазерное излучение с  $\lambda \sim 1,06$  мкм.

Введение в стекла  $\text{ZrBaLaAlNa}$  добавок  $\text{Nd}^{+3}$  или  $\text{Er}^{+3}$  обеспечивает создание нового класса ОВ т.н. активных ОВ, обладающих усиливающими свойствами и позволяющих реализовать их на длинах волн 1,3 и 1,55 мкм.

Многие композиции стекол базируются на комбинации  $\text{MF}_2$   $\text{AlF}_3$ , где М один или несколько элементов ряда Ca, Sr, Ba, Pb, Ra, Cd, Hg, J. Системы на основе  $\text{AlF}_3$  обладают максимумом абсорбции на  $\lambda = 18$  мкм, в то время как стекла с группой  $\text{ZrF}_4$  имеют слабый пик на  $\lambda = 23$  мкм.

У фторидных стекол наблюдается тенденция к поверхностной

рекристаллизации в результате воздействия атмосферной влаги и кислорода. Для их защиты необходимо применять специальную технику нанесения покрытия на волокно.

Фторидные стекла характеризуются высокой прозрачностью в широком диапазоне длин волн от ближней ультрафиолетовой (0,3 мкм) до средней и дальней ИК-областей. Они имеют следующие параметры:

Температура стеклования, °С .....300-450;  
 ТКЛР, °С<sup>-1</sup>.....(17-20)  $10^{-6}$ ;  
 Вязкость, Па·с, при 490°С.....4;  
 Показатель преломления в видимой части спектра.....1,47-1,53;  
 Ударная вязкость, МПа·м<sup>0.5</sup>....0,27-0,38

Стекла на основе фторида бария, торийиттрия, цинка, алюминия с добавками фторида индия, заменяющими фторид алюминия, дают хорошую стабильность и прозрачность в ИК-области от 7 до 8 мкм.

Иодидные и бромидные стекла обладают малой стабильностью. Для применения в дальнем ИК-диапазоне могут быть использованы поликристаллические стекла на основе галидов таллия и серебра.

Монокристаллические стекла обладают значительными преимуществами, так как имеют меньшие потери на абсорбцию, в частности, из-за отсутствия границ между кристаллами. К ним относятся стекла, содержащие AgBr, CsBr, KCl, KBr, CsI KBr, а также твердые растворы TlBr и TlI и др. Минимальные оптические потери в ИК-кристаллах и световодах составляют: AgCl 500 дБ/км ( $\lambda = 8$  мкм); AgBr 510 дБ/км ( $\lambda = 12$  мкм); CsI 300 дБ/км ( $\lambda = 15,4$  мкм); КРС 13 200 дБ/км ( $\lambda = 9$  мкм); КРС 5 120 дБ/км ( $\lambda = 12,9$  мкм); КРС 6 1000 дБ/км ( $\lambda = 7,9$  мкм). Очевидно, что теоретически коэффициент затухания для этих материалов составляет 102 - 104 дБ/км.