

## Оптические свойства световодов с сердцевинной из фосфороалюмосиликатного стекла

М.М.Бубнов, А.Н.Гурьянов, К.В.Зотов, Л.Д.Исхакова, С.В.Лаврищев, Д.С.Липатов, М.Е.Лихачев, А.А.Рыбалтовский, В.Ф.Хопин, М.В.Яшков, Е.М.Дианов

*Исследованы оптические характеристики световодов с сердцевинной из фосфороалюмосиликатного (ФАС) стекла при независимом варьировании молярных концентраций легирующих оксидов в диапазоне 0–20%. Установлены диапазоны концентраций оксидов фосфора и алюминия, обеспечивающих приемлемый уровень оптических потерь волокон для использования их в качестве матрицы активных световодов. Выявлены и устранены причины избыточных потерь, наблюдавшихся ранее в ФАС световодах с избытком оксида фосфора.*

**Ключевые слова:** фосфороалюмосиликатные световоды, оптические потери, световоды с большим полем моды.

### 1. Введение

Благодаря значительным успехам, достигнутым за последнее время в увеличении выходной мощности (свыше 1 кВт в непрерывном режиме и свыше 1МВт пиковой мощности в импульсном), волоконные лазеры стали весьма привлекательной альтернативой традиционным твердотельным лазерам [1, 2]. Возможности волоконных лазеров в значительной степени ограничиваются нелинейными эффектами, возникающими в активном световоде при высоких уровнях мощности оптического излучения. Повышение порога этих эффектов может быть достигнуто за счет как уменьшения длины активного световода, так и увеличения диаметра поля основной моды, что позволяет снизить плотность мощности оптического излучения в сердцевине световода.

Уменьшить длину активного световода, сохранив коэффициент усиления оптического излучения, можно только при увеличении уровня легирования сердцевины световода оксидами соответствующих редкоземельных элементов (РЗЭ). Хорошо известно, что оксиды РЗЭ имеют ограниченную растворимость в кварцевом стекле, поэтому сердцевину активного световода обычно дополнительно легируют оксидом алюминия либо оксидом фосфора, которые способствуют лучшему растворению РЗЭ. При этом для получения приемлемых оптических потерь необходимо, чтобы на каждый атом РЗЭ приходилось не менее 10 атомов алюминия либо фосфора [3]. Увеличить размер поля основной моды (диаметр сердцевины) световода, сохранив его одномодовость, можно только при соответствующем уменьшении показателя преломления

(ПП) сердцевины световода, т. е. при уменьшении концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  либо  $\text{P}_2\text{O}_5$ , добавка каждого из которых увеличивает ПП кварцевого стекла [4, 5]. Таким образом, пути повышения порога нелинейных эффектов являются взаимоисключающими.

Одно из возможных решений указанной проблемы – дополнительное легирование стекла сердцевины добавками, эффективно снижающими ПП плавленого кварца, например фтором. Необходимо отметить, однако, что в этом случае стекло, образующее сердцевину, становится достаточно легкоплавким, и в процессе проплавления пористого слоя и схлопывания заготовки происходит интенсивное испарение легирующих оксидов, а также образование пузырей. В силу этих причин в фосфоросиликатное и алюмосиликатное стекла без особых проблем удается ввести лишь один весовой процент фтора, что обеспечивает снижение показателя преломления только на 0.003. Дальнейшее увеличение концентрации фтора требует серьезной модификации процесса изготовления заготовок.

Альтернативным подходом является использование трехкомпонентного стекла состава  $\text{P}_2\text{O}_5\text{–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$ . Ранее было обнаружено, что совместное легирование кварцевого стекла оксидами  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приблизительно в эквимольном соотношении ( $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}/C_{\text{P}_2\text{O}_5} \cong 1$ ) приводит к снижению ПП этого стекла ниже такового для кварцевого стекла [6]. Данный эффект наблюдается вплоть до суммарной молярной концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , равной 30%, что делает такое стекло перспективным кандидатом на роль матрицы для активных световодов с большой концентрацией РЗЭ в сердцевине и большим диаметром поля основной моды.

Эффективность работы волоконных лазеров в значительной степени определяется также уровнем оптических потерь в активном световоде. В световодах, легированных одновременно оксидами  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оптические потери практически не исследовались. Известно только, что при молярной концентрации оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$  свыше 4% оптические потери световодов резко возрастают вследствие кристаллизации [7]. Подавить кристаллизацию стекла и снизить потери до уровня менее 1 дБ/км удалось при введении в алюмосиликатное стекло небольшого количества (1%–2%) оксида  $\text{P}_2\text{O}_5$  [8]. Было также обнару-

М.М.Бубнов, К.В.Зотов, Л.Д.Исхакова, С.В.Лаврищев, М.Е.Лихачев, А.А.Рыбалтовский, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул.Вавилова, 38; e-mail: likhachev@fo.gpi.ru

А.Н.Гурьянов, Д.С.Липатов, В.Ф.Хопин, М.В.Яшков. Институт химии высококичестных веществ РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул.Тропинина, 49

Поступила в редакцию 18 ноября 2008 г., после доработки – 16 июня 2009 г.

жено, что при содержании в кварцевом стекле 11 % – 13 %  $P_2O_5$  и повышении молярной концентрации  $Al_2O_3$  от 0 до 8 % оптические потери активного световода на длине волны  $\lambda = 1200$  нм увеличиваются от 100 до 500 дБ/км [9]. Однако ни спектральная зависимость этих потерь, ни природа их возникновения в [9] не были исследованы. В настоящей работе представлены результаты измерений оптических потерь световодов с сердцевиной из стекла состава  $P_2O_5-Al_2O_3-SiO_2$  в широком (200–1700 нм) спектральном диапазоне при независимом варьировании уровня легирования каждого из оксидов  $P_2O_5$  и  $Al_2O_3$  в диапазоне 0–20 %.

## 2. Изготовление опытных образцов заготовок и световодов

Исследуемые заготовки волоконных световодов изготавливались методом химического осаждения из газовой фазы (MCVD) [10]. В качестве исходных соединений в этом методе обычно используются легко кипящие жидкости –  $SiCl_4$ ,  $GeCl_4$ ,  $BBr_3$ ,  $POCl_3$ ,  $C_2F_3Cl_3$  и др. Поскольку у алюминия отсутствуют жидкие летучие исходные соединения, легирование  $Al_2O_3$  обычно осуществляется методом пропитки пористого слоя стекла раствором соли алюминия с последующей осушкой, окислением и остекловыванием [11, 12]. Естественно, что при таком методе легирования красящие примеси, находящиеся в исходном соединении алюминия и приводящие к увеличению оптических потерь, остаются в стекле.

В нашей работе легирование кварцевого стекла всеми компонентами производилось газофазным методом. В качестве исходного соединения алюминия использовался  $AlCl_3$  (содержание основного вещества – 99.999 % по металлическим примесям). В отличие от остальных исходных соединений,  $AlCl_3$  при обычных условиях – это твердое низколетучее вещество, и для получения приемлемого давления пара его необходимо нагревать до 125–140 °С. Кроме того, при обычных условиях  $AlCl_3$  взаимодействует с  $POCl_3$  с образованием комплексных соединений [13], поэтому MCVD-установка была дополнена системой испарения и подачи паров твердых исходных реагентов. Порошок  $AlCl_3$  загружался в контейнер, термостатируемый при постоянной температуре 130 °С. Пары  $AlCl_3$  вместе с газом-носителем (аргоном) поступали в зону реакции по обогреваемой магистрали отдельно от других реагентов до их смешивания в опорной трубе. В остальной методика получения заготовок с сердцевиной из фосфоралюмосиликатного (ФАС) стекла не отличалась от стандартного MCVD-процесса. Следует отметить, что, в отличие от растворной технологии, газофазная методика легирования позволяет обеспечить высокую концентрацию  $Al_2O_3$  в кварцевом стекле и его контролируемое вхождение по длине и диаметру заготовки. Кроме того, мы предполагаем, что эта технология даст возможность дополнительной очистки паров  $AlCl_3$  от наиболее интенсивно поглощающих красящих примесей, поскольку температура кипения многих из них значительно выше 130 °С (320 °С ( $FeCl_3$ ), 1026 °С ( $FeCl_2$ ) и 1690 °С ( $CuCl$ )) [13].

## 3. Исследование оптических характеристик волоконных световодов

Химический состав заготовок определялся при помощи рентгеновского микроанализатора спектра JSM-5910LV

(JEOL). Для измерения профиля ПП заготовок использовался прибор P102 (York Technology). Полученные заготовки перетягивались в многомодовые световоды с внешним диаметром 125 мкм и диаметром сердцевины 30 мкм. Оптические потери измерялись при помощи стандартной методики последовательного уменьшения длины световода.

При легировании кварцевого стекла оксидом фосфора либо оксидом алюминия ПП стекла возрастает приблизительно пропорционально молярной концентрации легирующего оксида. Увеличение ПП кварцевого стекла при молярной концентрации  $P_2O_5$  0–17 % таково [4]:

$$\Delta n = 0.88 \times 10^{-3} C_{P_2O_5}, \quad (1)$$

где  $C_{P_2O_5}$  – молярная концентрация  $P_2O_5$ . Оксид алюминия значительно сильнее увеличивает ПП кварцевого стекла. По нашим измерениям

$$\Delta n = 2.5 \times 10^{-3} C_{Al_2O_3}, \quad (2)$$

где  $C_{Al_2O_3}$  – молярная концентрация  $Al_2O_3$ .

Соотношение (2) в пределах ошибки измерений согласуется с данными [5]:

$$\Delta n = 2.3 \times 10^{-3} C_{Al_2O_3}. \quad (3)$$

На рис.1,а показано изменение ПП заготовок, легированных  $P_2O_5$  (15 %) и  $Al_2O_3$  (14 %). Одновременное легирование заготовки оксидами фосфора и алюминия приблизительно в эквимольном соотношении привело к снижению ПП ниже уровня ПП нелегированного кварцевого стекла.

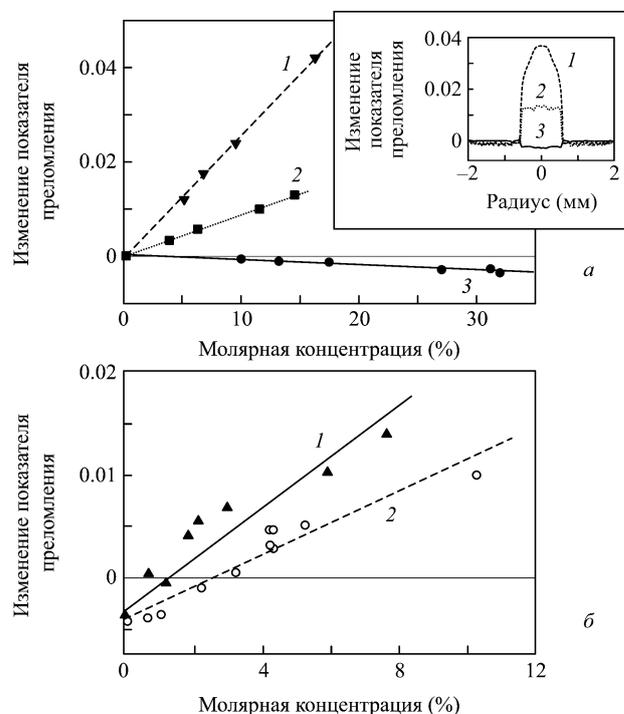


Рис.1. Зависимость приращений показателя преломления от содержания  $Al_2O_3$  (1),  $P_2O_5$  (2) и  $AlPO_4$  (3) в кварцевом стекле (на вставке – профили показателей преломления легированных заготовок:  $C_{Al_2O_3} = 14\%$  (1),  $C_{P_2O_5} = 15\%$  (2),  $C_{Al_2O_3} = 15\%$  и  $C_{P_2O_5} = 17\%$  (3)) (а) и зависимость показателя преломления от содержания избытка оксида  $Al_2O_3$  (1) либо  $P_2O_5$  (2) в кварцевом стекле с концентрацией  $AlPO_4$  25 % (б).

Впервые объяснение этого феномена было дано в работе [14], в которой методами рамановской спектроскопии и ядерного магнитного резонанса показано, что при одновременном легировании оксиды  $Al_2O_3$  и  $P_2O_5$  образуют в сетке кварцевого стекла структурные группы  $AlPO_4$  в виде  $\equiv P-O-Al \equiv$ , которые замещают два атома кремния, соединенные кислородом ( $\equiv Si-O-Si \equiv$ ). Такое замещение облегчается тем, что сумма ионных радиусов  $Al^{3+}$  и  $P^{5+}$  близка к удвоенному ионному радиусу  $Si^{4+}$ , в результате чего ионы  $Al^{3+}$  и  $P^{5+}$  становятся в кварцевом стекле четырехкоординированными. Термодинамические расчеты процесса стеклообразования ФАС стекла предсказывают, что практически все молекулы  $Al_2O_3$  и  $P_2O_5$  соединяются в структурные группы  $AlPO_4$  как в стекле, так и в его расплаве [15], причем стабильность этих групп подтверждает высокая (свыше  $1600^\circ C$ ) температура плавления кристаллического  $AlPO_4$  [16].

Экспериментально измеренную нами зависимость ПП кварцевого стекла, легированного в эквимольном соотношении оксидами  $Al_2O_3$  и  $P_2O_5$ , от концентрации  $AlPO_4$ -групп (рис. 1,а) можно представить в следующем виде:

$$\Delta n = -0.96 \times 10^{-4} C_{AlPO_4}, \quad (4)$$

что соответствует результатам работы [15].

При введении избыточного количества одного из оксидов с меньшей концентрацией полностью участвует в образовании  $AlPO_4$ -групп. Избыточная доля второго оксида входит в кварцевое стекло в своей обычной форме. Молярная рефрактивность избыточного количества оксида алюминия  $\Delta C_{Al_2O_3}$  вне зависимости от концентрации  $AlPO_4$ -групп остается приблизительно той же, что и для алюмосиликатного стекла (рис. 1,б):

$$\Delta n = 2.4 \times 10^{-3} C_{Al_2O_3}. \quad (5)$$

Молярная рефрактивность избыточного количества оксида фосфора  $\Delta C_{P_2O_5}$ , напротив, существенно повышается по сравнению с фосфоросиликатным стеклом (см. рис. 1,б):

$$\Delta n = 1.4 \times 10^{-3} C_{P_2O_5}. \quad (6)$$

На рис. 2 приведена зависимость изменения ПП кварцевого стекла, легированного оксидами фосфора и алюминия, от соотношения их концентраций. Наблюдающийся резкий излом показывает, что в стекле с приблизительно эквимольным соотношением оксидов  $Al_2O_3$  и  $P_2O_5$  практически все оксиды участвуют в образовании  $AlPO_4$ -групп.

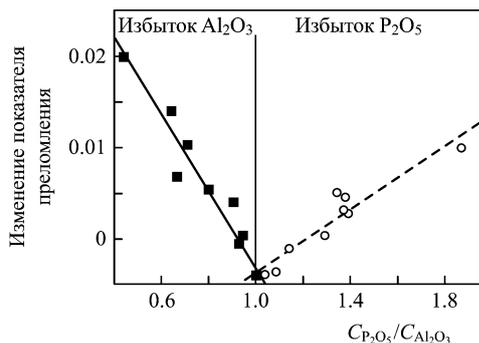


Рис. 2. Зависимость изменения показателя преломления от соотношения молярных концентраций оксидов  $P_2O_5$  и  $Al_2O_3$ .

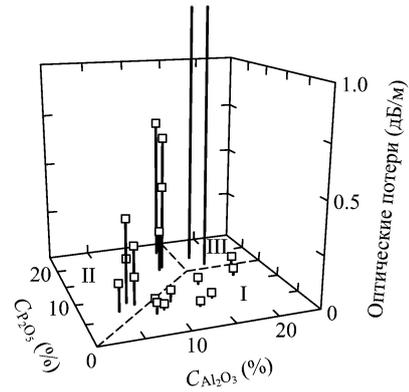


Рис. 3. Зависимости оптических потерь на длине волны 1200 нм от молярной концентрации  $Al_2O_3$  и  $P_2O_5$  в сердцевине ФАС световодов. Штриховыми линиями разграничены группы I–III ФАС световодов.

Для исследования оптических потерь в кварцевом стекле, легированном одновременно оксидами  $Al_2O_3$  и  $P_2O_5$ , нами были изготовлены серии ФАС световодов – с избытком оксида фосфора и с избытком оксида алюминия. В полученных световодах ПП в сердцевине был выше, чем в кварцевом стекле, на  $(1-15) \times 10^{-3}$ . С целью снижения потерь на вытекание и изгибных потерь в световодах с  $\Delta n = (1-3) \times 10^{-3}$  дополнительно вводилась отражающая оболочка, легированная фтором, ПП которой была на 0.003 ниже, чем у кварцевого стекла.

Результаты измерения оптических потерь показали, что исследуемые световоды можно условно разделить на три группы (рис. 3).

В группу I были включены световоды с избытком  $Al_2O_3$  в сердцевине и с молярной концентрацией  $P_2O_5$  менее 15%. Эти световоды имеют относительно низкий уровень оптических потерь (не более 30 дБ/км в спектральном диапазоне 800–1700 нм (рис. 4, кривая 1)). Группу II составляют световоды с избытком оксида  $P_2O_5$  в сердцевине, причем молярная концентрация  $Al_2O_3$  также не превышает 15% (рис. 4, кривая 2). Для этой группы характерно появление очень широкой полосы поглощения в ИК диапазоне с максимумом на  $\lambda = 1200$  нм и амплитудой 100–600 дБ/км.

Если же молярная концентрация каждого из оксидов  $Al_2O_3$  и  $P_2O_5$  превышала  $\sim 15\%$  (группа III), то сердцевины заготовок становились белыми и непрозрачными. В этом случае потери в световодах, вытянутых из этих заготовок, резко возрастали и составляли 10–30 дБ/м.

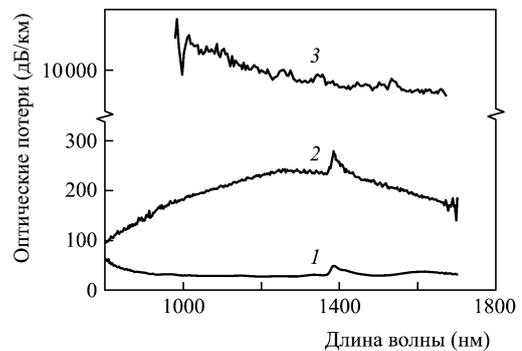


Рис. 4. Характерные спектры оптических потерь в ФАС световодах различного состава: с избытком оксида алюминия ( $C_{Al_2O_3} = 8.4\%$ ,  $C_{P_2O_5} = 7.2\%$ ) (1), с избытком оксида фосфора ( $C_{Al_2O_3} = 7\%$ ,  $C_{P_2O_5} = 10\%$ ) (2) и с высоким уровнем легирования ( $C_{Al_2O_3} = 16\%$ ,  $C_{P_2O_5} = 18\%$ ) (3).

Слабая зависимость оптических потерь от длины волны (см. рис.4, кривая 3), характерная для световодов группы III, указывает на возможный механизм этих потерь: рассеяние на крупных неоднородностях, вызванных, по-видимому, ликвацией стекла или кристаллизацией. Результаты исследований структуры стекла [17] показали, что при концентрации  $\text{AlPO}_4$ -групп по крайней мере до 20 % они образуют в кварцевом стекле твердый раствор, т. е. в стекле сохраняется структурная компонента  $\text{Al-O-P}$ . При значительно более высокой концентрации  $\text{AlPO}_4$  в кварцевом стекле наблюдаются дополнительные структурные единицы типа  $\text{Si-O-P}$  и  $\text{Si-O-Al}$  [17]. Следует отметить, что область концентраций оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , при которых в ФАС световодах наблюдаются высокие серые потери, не является четко определенной. Так, при молярных концентрациях каждого из этих оксидов менее 15 % наблюдается рост серых потерь до 100 дБ/км и выше, однако их удается подавить подбором режимов вытяжки световодов. По всей видимости, и при концентрациях  $\text{AlPO}_4$  менее 30 % возможно образование центров кристаллизации, однако резкое охлаждение стекла во время вытяжки световода не позволяет развиваться данному процессу.

Наиболее интересным с практической точки зрения представляется выяснение природы оптических потерь световодов второй группы (рис.3). Увеличение оптических потерь световодов с ФАС сердцевинной наблюдалось также в ряде работ. Как уже отмечено, в [9] было установлено, что при  $C_{\text{P}_2\text{O}_5} = 11\% - 13\%$  и увеличении  $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  от 1 % до 8 % потери на  $\lambda = 1200$  нм возрастают от 100 до 500 дБ/км. Совсем недавно, уже в процессе выполнения настоящей работы, появилась статья [18], в которой также были исследованы оптические характеристики световодов с сердцевинной из трехкомпонентного стекла  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , но в более узком интервале концентраций легирующих оксидов. В отличие от использованного нами метода легирования кварцевого стекла оксидом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из газовой фазы, в работе [18] легирование осуществлялось методом пропитки пористого слоя раствором солей алюминия с последующим окислением и остекловыванием. Авторы [18] наблюдали в световодах с 8 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  широкую полосу поглощения в диапазоне 700–1700 нм с максимумом на 1200 нм, возрастающую от 150 до 600 дБ/км при увеличении молярной концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 0.4 % до 3.3 %. В то же время в световодах с ФАС сердцевинной при избытке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  дополнительных оптических потерь в этой работе обнаружено не было.

Для выяснения природы полосы поглощения, возникающей в ФАС световодах с избытком  $\text{P}_2\text{O}_5$ , мы провели измерение оптических потерь световодов с различным составом стекла сердцевинной в широком (200–1700 нм) спектральном диапазоне (рис.5). В световоде 1, легированном только оксидом фосфора (12 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), и в световоде 2, легированном только оксидом алюминия (4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), оптические потери на  $\lambda = 1200$  нм составляли 1 и 12 дБ/км соответственно, что указывает на высокую степень очистки исходных веществ. Характерного пика поглощения с максимумом на 1200 нм в этих световодах не наблюдалось. Пик поглощения в районе 250 нм в световоде 1 обусловлен, по-видимому, синглет-синглетным возбуждением фосфорного центра  $\text{O=P-O-P=O}$  [19]. Этот же пик поглощения можно увидеть в спектре ФАС световода 3 с избытком  $\text{P}_2\text{O}_5$ . В световоде 2, легированном оксидом алюминия, как и в ФАС световоде 4 с избытком

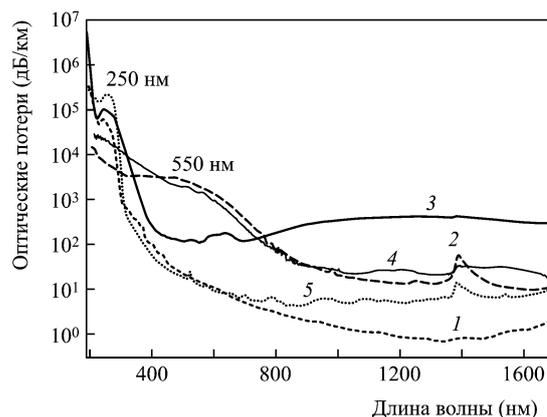


Рис.5. Спектры оптических потерь фосфоросиликатного световода ( $C_{\text{P}_2\text{O}_5} = 12\%$ ) (1), алумосиликатного световода ( $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4\%$ ) (2), ФАС световода с избытком фосфора ( $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 11\%$ ,  $C_{\text{P}_2\text{O}_5} = 14.8\%$ ) (3), ФАС световода с избытком алюминия ( $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 11\%$ ,  $C_{\text{P}_2\text{O}_5} = 8\%$ ) (4) и ФАС световода с избытком фосфора после замены вращающегося сочленения ( $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4\%$ ,  $C_{\text{P}_2\text{O}_5} = 8\%$ ) (5).

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , наблюдается хорошо известная полоса с максимумом на 550 нм, обусловленная поглощением алюминиевого кислородно-дырочного центра ( $\text{Al-KDC}$ ) [20]. Таким образом, результаты проведенных измерений показывают, что структура сетки стекла ФАС световодов с избытком  $\text{P}_2\text{O}_5$  либо с избытком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  аналогична структуре фосфоросиликатного либо алумосиликатного стекла соответственно. Данное наблюдение позволяет предположить, что полоса поглощения на 1200 нм обусловлена не образованием каких-либо дополнительных центров окраски в ФАС стекле, а иными причинами.

В кварцевом стекле атомы железа могут иметь валентность  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  вызывают сильное поглощение на длинах волн менее 400 нм [21]. Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  имеют в кварцевом стекле характерную полосу поглощения с широким максимумом на 1200 нм, очень похожую на ту, которую мы наблюдаем в ФАС световодах с избытком  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Следует отметить, что коэффициент экстинкции ионов  $\text{Fe}^{2+}$  очень высокий и на  $\lambda = 1200$  нм составляет  $\sim 10^7$  дБ · км<sup>-1</sup> · % [21, 22].

Окисление исходных хлоридов в MCVD-процессе происходит при высокой (1200–1600 °С) температуре при избытке кислорода и выделении хлора. В таких окислительных условиях можно было ожидать, что атомы железа, если они попадают в зону реакции, будут окисляться до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и поэтому полоса поглощения с максимумом на 1200 нм, обусловленная наличием ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , наблюдаться не должна. Однако результаты термодинамических расчетов показали, что в высокотемпературных условиях MCVD-процесса образуются хлориды двух- и трехвалентного железа, причем чем выше температура процесса, тем больше относительная концентрация  $\text{Fe}^{2+}$ . Дальнейшая валентность ионов железа будет в значительной степени зависеть от состава стекла. Так, в щелочноборосиликатном стекле количество ионов  $\text{Fe}^{2+}$  увеличивается с ростом концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  [23]. Авторы одной из первых работ [24], посвященных технологии изготовления световодов с сердцевинной из фосфоросиликатного стекла, отметили, что для таких световодов особенно нежелательна примесь железа, поскольку его атомы имеют валентность  $\text{Fe}^{2+}$ . Кроме того, в [24] было обнаружено, что оксихлорид фосфора  $\text{POCl}_3$ , в отличие от других исходных соединений, используемых в MCVD-процессе

( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ), вызывает коррозию клапана из нержавеющей стали в системе управления газовыми потоками. В результате в световодах с сердцевинной из фосфоросиликатного стекла наблюдается резкое увеличение поглощения для длин волн больше 700 нм, характерное для ионов  $\text{Fe}^{2+}$ .

В нашей MCVD-установке все детали системы подачи хлоридов были изготовлены из стекла или фторопласта. Единственная деталь из нержавеющей стали – опорная втулка – находилась во вращающемся сочленении, соединяющем систему подачи хлоридов с вращающейся опорной трубой, и прямого контакта с хлоридами не имела. Низкий уровень оптических потерь ( $\sim 1$  дБ/км в диапазоне длин волн 1000–1500 нм) в изготовленных нами световодах с фосфоросиликатной сердцевинной указывает на отсутствие загрязнения осаждаемого стекла ионами железа. В то же время вскрытие вращающегося сочленения показало наличие коррозии внутренней поверхности втулки (следы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), что говорит о контакте паров оксихлорида фосфора  $\text{POCl}_3$  с этой деталью. Надо отметить, что при совместном легировании стекла оксидами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  вращающееся сочленение нагревалось до температуры  $\sim 200^\circ\text{C}$ , чтобы исключить конденсацию паров  $\text{Al}_2\text{Cl}_3$ . В этом случае, по-видимому, нарушалась фторопластовая изоляция втулки и происходило загрязнение осаждаемого стекла ионами железа.

ФАС стекло с избытком  $\text{P}_2\text{O}_5$  проявляет свойства фосфоросиликатного стекла, поэтому в нем имеет место полоса поглощения с максимумом на 1200 нм, характерная для ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . В спектрах оптических потерь световодов с алюмосиликатной сердцевинной и ФАС световодов с избытком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  полоса с максимумом на 1200 нм не наблюдается. Можно предположить, что в алюмосиликатном стекле и в ФАС стекле с избытком  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в котором оксид фосфора связан в  $\text{AlPO}_4$ -группы и которое поэтому проявляет свойства алюмосиликатного стекла, ионы железа имеют валентность  $\text{Fe}^{3+}$ . Надо отметить, что в случае алюмосиликатных световодов загрязнения оксидами железа, по всей видимости, не происходило, т. к. в этом случае в систему не подавался оксихлорид фосфора  $\text{POCl}_3$ . Дополнительным подтверждением этой гипотезы служит тот факт, что по сравнению с оптическими потерями световода с алюмосиликатной сердцевинной в спектре оптических потерь ФАС световода с избытком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  поглощение увеличивается для длин волн менее 400 нм, что можно объяснить вкладом  $\text{Fe}^{3+}$ .

После замены материала опорной втулки ниобием полоса поглощения с максимумом на 1200 нм в ФАС световоде с избытком  $\text{P}_2\text{O}_5$  снизилась с 100–500 до 5–15 дБ/км (рис.6). Спектр поглощения, измеренный после замены втулки в широком диапазоне длин волн (рис.5, кривая 5), мало отличается от спектра оптических потерь световода с фосфоросиликатной сердцевинной до замены (рис.5, кривая 1). Для дополнительной проверки гипотезы о природе полосы поглощения с максимумом в области 1200 нм на этапе изготовления одной из заготовок в сердцевину была внесена примесь железа. В световоде, вытянутом из этой заготовки, амплитуда полосы поглощения с максимумом на 1200 нм выросла приблизительно в 100 раз по сравнению с той же полосой в исследованных нами световодах и достигла 40 дБ/км. Однако даже в этом случае концентрация железа оказалась слишком малой для его прямой идентификации. Так, анализ методом электронного парамагнитного резонанса, так же как и методом

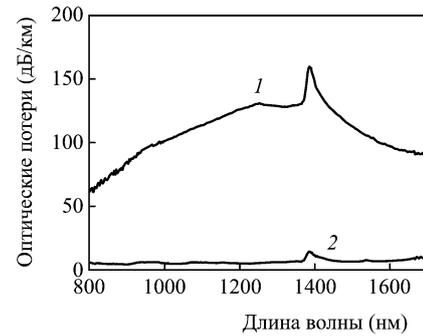


Рис.6. Спектры оптических потерь в ФАС световодах с избытком  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4\%$ ,  $C_{\text{P}_2\text{O}_5} = 8\%$ ) до модификации установки MCVD (1) и после замены материала втулки ниобием (2).

ICP-MS (масс-спектрометрия индуктивно связанной плазмы), не позволил достоверно установить наличие железа ни в этом образце (где оно точно присутствовало), ни в остальных образцах, исследованных в настоящей работе. Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что полоса поглощения с максимумом в районе 1200 нм не является характерным свойством ФАС световодов с избытком  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Она обусловлена неконтролируемым загрязнением сердцевинной этих световодов ионами  $\text{Fe}^{2+}$ .

Предложенная нами гипотеза позволяет объяснить природу оптических потерь, наблюдавшихся в ФАС световодах [18]. Используемая в этой работе технология легирования из раствора по своей сути более подвержена влиянию загрязнений, нежели газофазный метод. В частности, потенциальным источником загрязнения оксидами железа является сам процесс приготовления раствора солей алюминия и пропитка ими пористого слоя. Кроме того, стоит подчеркнуть, что коммерчески доступные соли алюминия имеют чистоту не лучше 99.999 % содержания основного вещества по металлическим примесям. Как правило, на долю соединений железа приходится около 10% от общего количества металлических примесей, и их весовое содержание в солях алюминия может превышать  $10^{-4}\%$ . Таким образом, при легировании кварцевого стекла оксидом алюминия на уровне нескольких молярных процентов дополнительное поглощение на 1200 нм может достигать 10–100 дБ/км при условии, что все ионы железа имеют валентность  $\text{Fe}^{2+}$ . В случае, когда содержание железа превышает 10% от общего количества металлических примесей либо когда используются соли алюминия с недостаточной очисткой, уровень потерь на  $\lambda = 1200$  нм может достигнуть 100–600 дБ/км, что наблюдалось в [18]. В отсутствие  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а также в ФАС световодах при избытке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оксид железа, попавший в сердцевину, приобретает валентность  $\text{Fe}^{3+}$ , и поэтому пик поглощения с максимумом на 1200 нм в [18] не проявляется. При добавлении в фосфоросиликатное стекло ( $C_{\text{P}_2\text{O}_5} = 8\%$ ) оксида алюминия ( $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.4\% - 3.3\%$ ) в стекле возникают ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и полоса поглощения на 1200 нм увеличивается с ростом концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 4. Заключение

Проведено исследование оптических свойств световодов с различной концентрацией оксидов алюминия и фосфора в сердцевине. Впервые продемонстрирована возможность снижения оптических потерь в ФАС светово-

дах с избытком фосфора до уровня  $\sim 5$  дБ/км. Установлено, что при молярной концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  либо  $\text{P}_2\text{O}_5$  менее 15% возможно получение световодов с достаточно низкими оптическими потерями ( $\sim 10$  дБ/км), что позволяет использовать такую ФАС матрицу при изготовлении активных световодов. Экспериментально показано, что избыточные потери в ФАС световодах с избытком оксида фосфора, наблюдавшиеся ранее независимыми исследователями, обусловлены неконтролируемым загрязнением заготовок ионами железа. Исследования спектров оптических потерь в области 200–1700 нм показали, что по оптическим свойствам (положение и интенсивность пиков поглощения) ФАС световоды с избытком  $\text{P}_2\text{O}_5$  аналогичны двухкомпонентным фосфоросиликатным стеклам, а ФАС световоды с избытком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – алумосиликатным световодам.

1. Jeong Y., Sahu J.K., Payne D.N., Nilsson J. *Opt. Express*, **12**, 6088 (2004).
2. Röser F., Eidam T., Rothhardt J., Schmidt O., Schimpf D.N., Limpert J., Tunnermann A. *Opt. Lett.*, **32**, 3495 (2007).
3. Arai K., Namikawa H., Kumata K., Honda T., Ishii Y., Handa T. *J. Appl. Phys.*, **59**, 3430 (1986).
4. Bubnov M.M., Dianov E.M., Egorova O.N., Semjonov S.L., Guryanov A.N., Khopin V.F., DeLiso E.M. *Proc. SPIE, Int. Soc. Opt. Eng.*, 4083, **12** (2000).
5. Aramaki S., Roy R. *J. Amer. Ceramic Soc.*, **45**, 229 (1962).
6. Lemaire P.J., MacChesney J.B., Simpson J.R. US Patent No. 4.830.463 (1989).
7. Ohmory Y., Honawa F., Nakahara M. *Electron. Lett.*, **18**, 761 (1982).
8. Scott C.J. *Techn. Dig. Top. Meet. OFC Conf.* (New Orleans: OSA, 1984, p. 70).
9. Vienne G.G., Brocklesby W.S., Brown R.S., Chen Z.J., Minelly J.D., Roman J.E., Payne D.N. *Opt. Fiber Techn.*, **2**, 387 (1996).
10. Nagel S.R., MacChesney J.B., Walker K.L. *IEEE J. Quantum Electron.*, **18**, 459 (1982).
11. Townsend J.E., Poole S.B., Payne D.N. *Electron. Lett.*, **23**, 329 (1987).
12. Хопин В.Ф., Умников А.А., Гурьянов А.Н., Бубнов М.М., Сенаторов А.К., Дианов Е.М. *Неорганические материалы*, **41**, 363 (2005).
13. Фурман А.А. *Неорганические хлориды* (М.: Химия, 1980, с. 147).
14. Kosinski S.G., Krol D.M., Duncan T.M., Douglass D.C., MacChesney J.B., Simpson J.R. *J. Non-Crystal. Sol.*, **105**, 45 (1988).
15. DiGiovanni D.J., MacChesney J.B., Kometani T.Y. *J. Non-Crystal. Sol.*, **113**, 58 (1989).
16. Rokita M., Handke M., Mozgawa W. *Molec. Structure*, **450**, 213 (1998).
17. Handke M., Rokita M., Mozgawa W. *Vibrational Spectroscopy*, **19**, 419 (1999).
18. Unger S., Schwuchow A., Dellith J., Kirchhof J. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6469**, 646913 (2007).
19. Дианов Е.М., Колташев В.В., Плотниченко В.Г., Соколов В.О., Сулимов В.Б. *Физика и химия стекла*, **24**, 693 (1998).
20. Hosono H., Kawazoe H. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B91**, 395 (1994).
21. Schultz P.C. *J. Amer. Ceramic Soc.*, **57**, 309 (1974).
22. Olshansky R. *Rev. Mod. Phys.*, **51**, 341 (1979).
23. Newns G.R. *Proc. 2<sup>nd</sup> Europ. Conf. on Opt. Commun.* (Paris, 27–30 Sept., 1976, p. 21).
24. Gambling W.A., Payne D.N., Hammond C.R., Norman S.R. *IEEE Proc.*, **123**, 570 (1976).