

Влияние технологии производства заготовок на свойства оптических волокон типа кварц/кварц

А.Б.Грищенко

Проведено детальное сравнение технических возможностей методов производства заготовок оптического волокна типа кварц/кварц с использованием высокочастотной (ВЧ) плазмы атмосферного давления и сверхвысокочастотной (СВЧ) плазмы пониженного давления, а также исследованы причины различий в оптических свойствах волокон, полученных этими методами. Обнаружено, что более высокие температуры нагрева материала сердцевины и более высокое парциальное давление кислорода при изготовлении заготовки методом ВЧ наплавления приводят к увеличению оптических потерь в видимом и УФ диапазонах спектра в кварцевых волокнах с низким содержанием гидроксильных (ОН) групп, а также к уменьшению поляризационной стойкости волокон с высоким содержанием ОН-групп, т. е. к ускорению роста серых потерь при воздействии УФ излучения. При использовании СВЧ наплавления отражающих слоев таких недостатков не отмечено.

Ключевые слова: ВЧ и СВЧ плазма, силовое оптическое волокно, заготовки кварц/кварц, спектральные потери, поляризационная стойкость.

1. Введение

Интенсивное развитие медицины и лазерной техники обработки материалов создает нарастающую потребность в оптическом волокне с высокой числовой апертурой, низкими оптическими потерями и высокой лучевой прочностью (силовые оптические волокна). Оптические волокна с сердцевиной из чистого кварца зарекомендовали себя как наиболее практичные проводники мощного излучения промышленных и медицинских лазеров [1]. Возрастающие потребности в силовых волокнах стимулировали развитие технологий изготовления заготовок с сердцевиной из кварца, не содержащего легирующих добавок. Наиболее перспективный подход для промышленного производства таких заготовок – наплавление отражающей кварцевой оболочки, легированной фтором, с применением плазмохимических технологий [2]. Фирма «Керамоптек» развивает методы получения заготовок с использованием атмосферной высокочастотной (ВЧ) плазмы (ВЧ метод) и сверхвысокочастотной (СВЧ) плазмы пониженного давления (СВЧ метод). Реализация разных технологий производства заготовок в одном месте (Латвия, г. Ливани), а также вытяжка оптического волокна из этих заготовок на одном и том же оборудовании дают возможность сравнения ВЧ и СВЧ методов наплавления в рамках одного технологического участка. Настоящая работа посвящена исследованию влияния процесса производства заготовки на свойства силового оптического волокна.

2. Описание методов ВЧ и СВЧ наплавления и их сравнение

Высокочастотный метод реализуется введением газообразных исходных веществ, таких как SiCl_4 и SF_6 , в воз-

душную, индуктивно связанную плазму атмосферного давления. Наплавление осуществляется перемещением плазменной горелки по длине наплавляемого стержня [3]. Коммерчески доступные заготовки кварц/кварц, как правило, изготовлены методом ВЧ плазменного наплавления [4, 5]. Схема станка для ВЧ наплавления представлена на рис.1. Наплавление происходит внутри экранирующего бокса 1, оборудованного окнами для наблюдения за этим процессом. Опорный стержень 2 из синтетического кварцевого стекла размещается на тепломеханическом станке 3, снабженном плазменной горелкой 4, и подготавливается к наплавлению. Приварка стержня к технологическим концам 5, его огневая полировка перед наплавлением и собственно процесс наплавления проводятся с использованием одной и той же плазменной горелки 4. Во время наплавления исходные вещества вводятся в зону плазменного факела через кварцевые сопла, расположенные в верхней части горелки. По окончании наплавления полученная заготовка отделяется от технологических концов с помощью той же плазменной горелки.

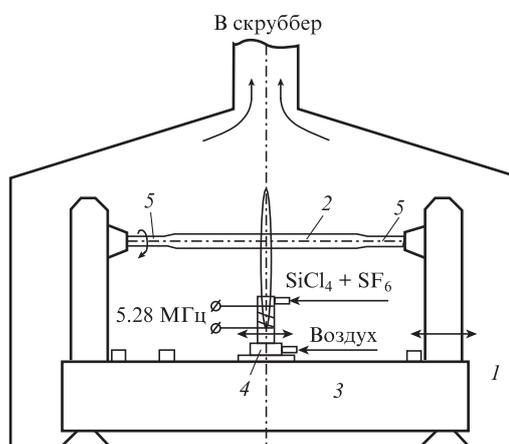


Рис.1. Схема станка для ВЧ наплавления: 1 – экранирующий бокс; 2 – исходный стержень; 3 – тепломеханический станок; 4 – плазменная горелка; 5 – технологические концы.

А.Б.Грищенко. Ceramoptec SIA, Domes Str. 1a, Livani, LV-5316, Latvia; e-mail: andrejs.grisenco@ceramoptec.com

Поступила в редакцию 23 октября 2017 г.

При использовании СВЧ плазмы ее поджиг и горение осуществляются внутри вспомогательной трубы при давлении ~ 5 мбар в смеси газов, нагретой до температуры $\sim 1100^\circ\text{C}$ [6]. СВЧ метод развивался для наплавления кварца на внутреннюю часть кварцевой трубы [7], а размещение исходного стержня внутри трубы является отличительной чертой установок фирмы «Керамоптек». Кварцевая труба с наплавленным слоем уже не целевой продукт, а служит только реактором для осуществления процесса наплавления на стержень. Схема установки для СВЧ наплавления представлена на рис.2. До начала процесса требуется изготовить сборку на вспомогательном оборудовании. Для этого необходимо приварить технологические концы 1 к исходному стержню 2, провести огневую полировку стержня, а затем разместить стержень вместе с технологическими концами в кварцевой реакторной трубе 3. Сборку устанавливают в СВЧ резонатор 4 и герметично подключают верхний конец реакторной трубы к системе подачи исходных веществ, а нижний – к вакуумной системе. Часть сборки по маршруту движения СВЧ резонатора помещают в печь 5 и нагревают до температуры $\sim 1100^\circ\text{C}$. После поджига плазмы 7 начинается подача исходных веществ через вакуумный поворотный

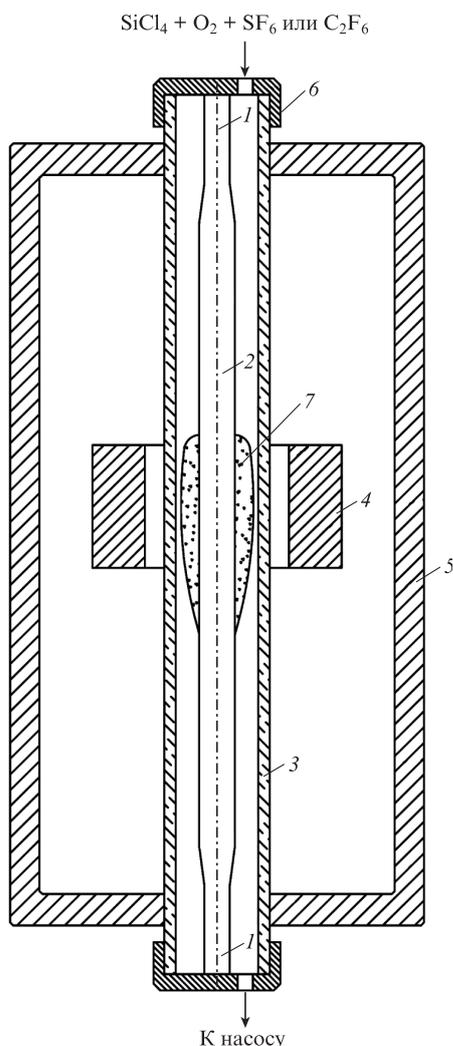


Рис.2. Схема станка для СВЧ наплавления:
1 – технологические концы; 2 – исходный стержень; 3 – кварцевая реакторная труба; 4 – СВЧ резонатор; 5 – электронагревательная печь; 6 – вакуумный поворотный стык; 7 – плазма.

стык 6 в верхнюю часть трубы. Перемещения резонатора вверх-вниз и вращение исходного стержня внутри реакторной трубы обеспечивают равномерное осаждение остеклованных слоев легированного фтором кварца. По окончании процесса наплавления технологические концы отделяются на вспомогательном оборудовании и по возможности используются повторно, а реакторная труба утилизируется.

Легированные фтором слои кварца в обоих методах наплавления наносятся на внешнюю сторону исходной стеклообразной затравки. Максимальная длина заготовок, полученных в компании «Керамоптек» в результате ВЧ и СВЧ наплавления, составляет 1100 мм, а их максимальные диаметры равны 50 и 30 мм соответственно. Полный цикл производства заготовки ВЧ методом, включая подготовительные процессы, ВЧ наплавление и последующую обработку наплавленной заготовки, может быть осуществлен с помощью только основного станка и не требует дополнительного оборудования. Станок для ВЧ наплавления можно легко модифицировать для увеличения диаметра наплавляемых стержней. Однако скорость наплавления ВЧ методом уменьшается с увеличением концентрации фторсодержащего компонента в смеси исходных веществ, соответственно уменьшается и эффективность наплавления с увеличением требуемой концентрации фтора в наплавляемых слоях. Например, скорость наплавления для слоев с $\Delta n = -0.022$ в шесть раз меньше, чем для чистого кварца.

При наплавлении СВЧ методом в дополнение к основному станку требуются установка для мойки труб и тепломеханический станок, а также реакторные кварцевые трубы в качестве расходного материала. Подготовительные операции занимают много времени и требуют чистоты помещений, в которых они проводятся. С другой стороны, СВЧ методом можно наплавлять высоколегированные слои с $\Delta n = -0.028$, что позволяет достичь числовой апертуры заготовки вплоть до 0.3 для волокон с сердцевинной из чистого кварца. Скорость наплавления практически не зависит от концентрации фтора и близка к скорости наплавления чистого кварца ВЧ методом.

Метод СВЧ наплавления исключает возможность изменения формы некруглых кварцевых затравок в процессе наплавления. Фотография наплавленной заготовки с сердцевинной октагонального сечения представлена на рис.3. Скол волокна (заготовка наплавлена на СВЧ станке) с квадратной сердцевинной показан на рис.4. Опы-

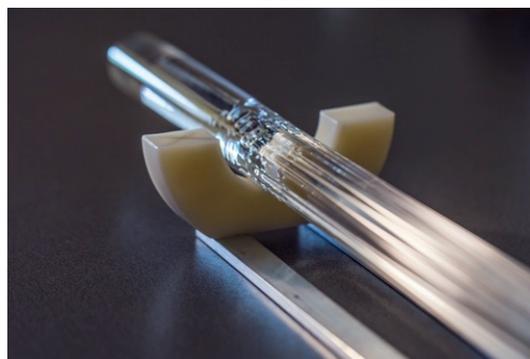


Рис.3. Сборка после СВЧ наплавления: восьмигранная заготовка с наплавленной отражающей оболочкой (справа) и технологический конец (слева). Цветной вариант рис.3 помещен на сайте нашего журнала <http://www.quantum-electron.ru>.

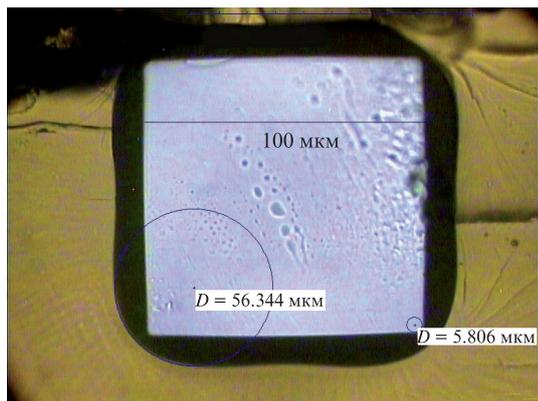


Рис.4. Скол волокна с квадратной сердцевиной WFRCT100x100/123x123/250A, вытянутого из СВЧ заготовки. Условия вытяжки: температура печи 1770 °С, скорость вытяжки 7 м/мин.

вание углов (скругление) сердцевины определяется процессом наплавления и для сердцевины квадратного сечения характеризуется отношением диаметра скругления угла к длине стороны сердцевины. Для приведенного на рис.4 волокна это отношение было равно 0.058 (или 5.8%). Попытки использовать ВЧ метод наплавления на сердцевину с квадратным сечением приводили к значительному оплыванию углов квадрата. Отношение диаметра скругления угла к длине стороны сердцевины для ВЧ метода составляло не менее 40%.

3. Экспериментальная часть

Числовая апертура заготовок рассчитывалась по результатам измерения профиля показателя преломления на установке P102 (York Technology, США). Профили показателя преломления заготовок, изготовленных ВЧ и СВЧ методами, практически идентичны (рис.5). Спектральные характеристики волокон в области длин волн 200–1700 нм измерялись методом обрыва с помощью оптического сканирующего спектрометра Spectro 320D (Instrument Systems, ФРГ). В качестве источника УФ излучения для исследования соляризационной стабильно-

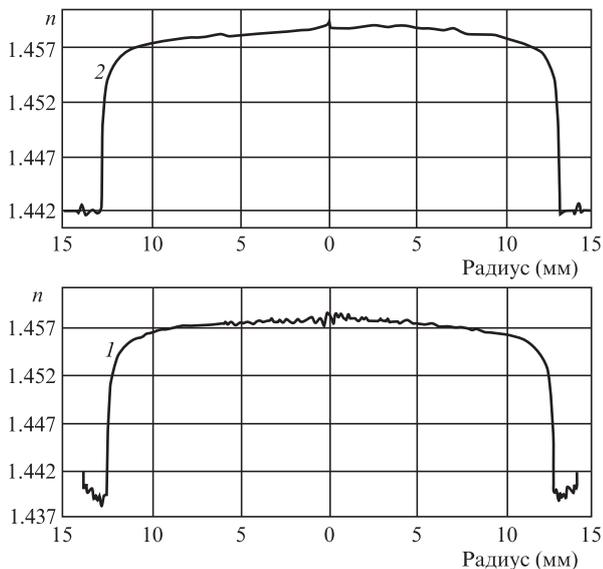


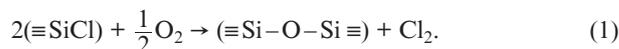
Рис.5. Профили показателя преломления n заготовок, наплавленных ВЧ (1) и СВЧ (2) методами.

сти образцов использовалась дейтериевая лампа D2plus (Heraeus Noblelight, Великобритания). Фокусировка УФ излучения проводилась линзами из CaF₂ в боксе, продуваемом азотом. Более мощным источником излучения с длиной волны 193 нм являлся эксимерный ArF-лазер PSX-100 (Neweks, Эстония), работающий в импульсном режиме с частотой следования импульсов 10 Гц ($\tau \approx 5$ нс).

4. Обсуждение результатов

4.1. Волокна с малым содержанием гидроксильных групп («сухие» волокна)

«Сухие» (water free – WF) кварцевые волокна традиционно используются в видимой и ближней ИК областях спектра (700–2000 нм), но имеется достаточно устойчивая потребность в волокнах, прозрачных в более широком диапазоне длин волн (300–2000 нм). Измеренные спектральные характеристики WF-волокон, вытянутых из ВЧ и СВЧ заготовок, существенно различаются (рис.6). Для ВЧ волокон наблюдаются увеличенные оптические потери на длинах волн $\lambda_{\max} = 330$ и 640 нм. Пик поглощения на $\lambda = 640$ нм часто возникает из-за неоптимальных условий вытяжки тонких волокон [8], но, по нашим наблюдениям, увеличенное поглощение на $\lambda_{\max} = 640$ нм связано также и с методом производства заготовок. Повышенные спектральные потери WF-волокон вблизи $\lambda_{\max} = 330$ и 640 нм приведены и в каталогах фирм, производящих заготовки кварц/кварц методом ВЧ наплавления [3, 4], что подтверждает предположение о влиянии метода наплавления на спектральные потери волокон. Волокна, вытянутые из СВЧ заготовок, не имеют увеличенных потерь на $\lambda_{\max} = 330$ нм, а максимум на $\lambda = 640$ нм либо отсутствует, либо значительно меньше аналогичного для ВЧ волокна. Мы предполагаем, что данный феномен является следствием диффузии кислорода в материал сердцевины в процессе наплавления. Избыточный кислород вызывает образование атомов нестикового кислорода, поглощающих излучение с $\lambda_{\max} = 266$ и 640 нм, и реагирует с SiCl-группами кварца с образованием молекулярного хлора, имеющего полосу поглощения с максимумом на $\lambda = 330$ нм [9]:



В (1) и в последующих уравнениях связи атома Si в кварце, не участвующие во взаимодействиях, сокращенно обозначены тремя тире.

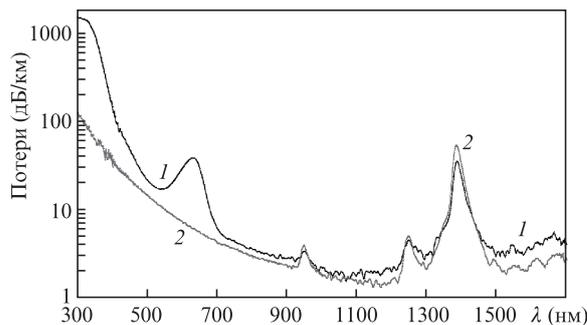


Рис.6. Спектры потерь в волокнах WF125/160/250A, вытянутых из ВЧ (1) и СВЧ (2) заготовок. Условия вытяжки: температура печи 2005 °С, скорость вытяжки 6 м/мин.

Ускоренная диффузия кислорода при использовании ВЧ метода объясняется необходимостью перегрева поверхности кварцевой затравки, которая является сердцевиной заготовки. Температура перегрева может достигать 2100 °С [10], а парциальное давление кислорода близко к атмосферному (200 мбар). В свою очередь, СВЧ плазма низкого давления горит при парциальном давлении кислорода около 4 мбар, и стеклование легированных фтором слоев кварца происходит без перегрева материала сердцевины. Более низкая температура кварцевой затравки при использовании СВЧ метода позволяет замедлить диффузионные процессы и протекание реакции (1).

4.2. Волокна с высоким содержанием гидроксильных групп («мокрые» волокна)

Кварц с высоким (около 1000 ppm) содержанием гидроксильных групп применяется при получении волокон для УФ спектрального диапазона. Стержни для заготовок с высоким содержанием OH, как правило, изготавливаются прямым, одностадийным наплавлением кварца. Исходные вещества вводятся в пламя водородно-кислородной горелки, мощности которой хватает как на осаждение кварца в виде белой сажи, так и на стеклование осажденных слоев. Содержание SiCl-групп в «мокрое» кварце ничтожно мало по сравнению с их содержанием в «сухом» кварце, который перед стеклованием обрабатывается хлором для удаления воды. В свою очередь, использование пламени, обогащенного водородом, для стеклования может привести к появлению избыточного водорода в остеклованной структуре. Существенных различий спектральных характеристик УФ волокон, изготовленных с применением ВЧ и СВЧ методов, не обнаружено, однако установлено влияние метода наплавления на соляризационную стойкость УФ волокон (рис. 7).

Соляризационная стойкость волокон традиционно контролируется по изменению оптических потерь в диапазоне 210–220 нм, в котором основной вклад в рост потерь вносит E'-центром, имеющим полосу поглощения с максимумом на $\lambda = 214$ нм. Подобное влияние метода изготовления на радиационную стойкость отмечено в работе [10]. Мы предполагаем, что эффект понижения соляризационной стойкости связан с взаимодействием остаточного водорода с аморфным кварцем при повышенной температуре [11]:

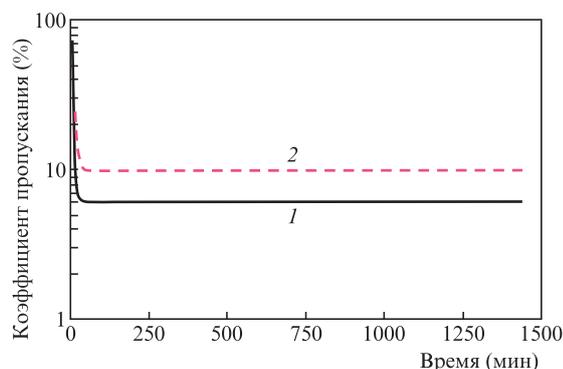


Рис. 7. Коэффициент пропускания на $\lambda = 214$ нм в зависимости от времени облучения волокон UV200/220/245P длиной 2 м, изготовленных ВЧ (1) и СВЧ (2) методами. Источник света: лампа D2plus.

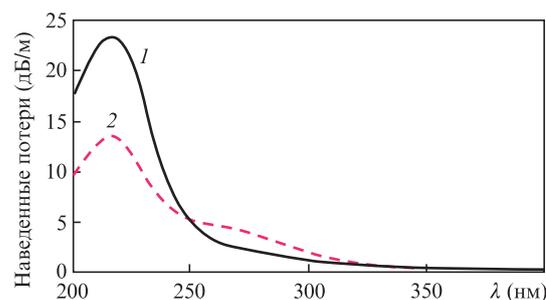


Рис. 8. Наведенные потери для волокон UV200/220/245P длиной 1 м, изготовленных ВЧ (1) и СВЧ (2) методами, непосредственно после воздействия на них излучения ArF-лазера с дозой 10^3 Дж/см².

Благоприятные условия для реакции (2) создаются как во время наплавления отражающей оболочки на исходный стержень, так и при вытяжке волокна.

В свою очередь, увеличение оптических потерь при УФ облучении объясняется ростом концентрации E'-центров, образующихся из групп $\equiv\text{Si}-\text{H}$ по реакции



В правой части (3) E'-центр представлен как $\equiv\text{Si}^*$, где * обозначает непарный электрон в атоме кремния.

Высокая температура исходного стержня во время ВЧ наплавления приводит к росту концентрации групп $\equiv\text{Si}-\text{H}$ и увеличению, при эксплуатации волокна в УФ диапазоне, оптических потерь на длине волны 214 нм, за которое ответственны E'-центры. Изучение спектров наведенных потерь при облучении волокна эксимерным лазером ($\lambda = 193$ нм) подтвердило более быстрый рост концентрации E'-центров в ВЧ волокне. При этом появление в спектре поглощения полосы немостикового кислорода на $\lambda = 266$ нм происходило быстрее в СВЧ волокне (рис. 8). Скорее всего, водород образующийся в результате реакции (3), сначала реагировал с более реакционноспособным дефектом — немостиковым водородом. В ВЧ стекле концентрация активного водорода больше и подавление дефекта на $\lambda = 266$ нм происходит быстрее.

5. Заключение

В настоящей работе проведено детальное сравнение методов ВЧ и СВЧ наплавления отражающих оболочек для заготовок типа кварц/кварц и исследованы причины различий в оптических свойствах волокон, полученных этими методами.

Обнаружено, что более низкая температура кварцевой затравки при использовании СВЧ метода позволяет замедлить химические реакции и диффузионные процессы в исходном кварцевом стержне. Для кварца с низким содержанием групп OH это приводит к уменьшению потерь на длинах волн 266, 330 и 640 нм. Заготовки с «мокрой» кварцевой сердцевиной после СВЧ наплавления имеют более высокую соляризационную стойкость. Независимо от типа чистого кварца при СВЧ наплавлении изменения формы некруглых затравок не происходит.

Использование методов ВЧ и СВЧ наплавления, а также их чередование позволяют точно контролировать форму сердцевины заготовки, толщины отражающих слоев и влиять на соляризационные и спектральные характеристики производимых волокон.

Впервые сравнение ВЧ и СВЧ методов проводилось с использованием промышленного оборудования. Описанные в работе продукты коммерчески доступны и не являются единичными экспериментальными образцами.

Автор благодарит Линарда Скую (Linards Skuja) за проведение экспериментов по соляризации с использованием эксимерного лазера, а также за помощь в анализе и теоретическом осмыслении результатов.

1. Skutnik B., Smith C., in *Specialty Optical Fibers Handbook* (Oxford: Elsevier, 2007, p. 563).
2. Bachman P. *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1299 (1985).
3. Gousskov M., Danilov E., Aslami M., Wu D. US Patent 6253580 (2001).
4. Heraeus GmbH; https://www.heraeus.com/en/hqs/products_hqs/optical_fiber/preforms/preforms_fused_silica.aspx.
5. J-plasma GmbH; http://www.leoni-fiber-optics.com/fileadmin/bufo/produkte/pageflip/en/gesamtkatalog_en/index.html?lbpage=10.
6. Neuberger W., Volodjko V., Blinov L. US Patent 6138478 (2000).
7. Hünlich T., Bauch H., Kersten T., Paquet V., Weidmann G. *J. Opt. Commun.*, **8**, 125 (1987).
8. Friebele E., Sigel G., Griscom D. *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 516 (1976).
9. Kajihara K., Hirano M., Skuja L., Hosono H. *J. Appl. Phys.*, **98**, 043515 (2005).
10. Tomashuk A., Zabezhailov M. *J. Appl. Phys.*, **109**, 083103 (2011).
11. Schmidt B., Holtz F., Beny J. *J. Non-Cryst. Solids*, **240**, 98 (1998).