

УДК 681.7

## АНАЛИЗ СОВМЕСТИМОСТИ ФТОРСИЛИКАТНЫХ И БОРОСИЛИКАТНЫХ СЛОЕВ СТЕКЛА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

А.Г. Коробейников, Ю.А. Гатчин, К.В. Дукельский, М.А. Ероньян,  
Е.В. Тер-Нерсесянц, Н.А. Нестерова

Представлены результаты исследований MCVD процесса получения заготовок оптического волокна из фторборосиликатного стекла и совместимости слоев кварцевого стекла легированного фтором и  $B_2O_3$ . Результаты исследований свидетельствуют о взаимной несовместимости этих добавок.

**Ключевые слова:** оптическое волокно, волоконные световоды, MCVD.

### Введение

Для отечественных производителей волоконных световодов (ВС) приобретение исходных материалов и реактивов за рубежом с каждым годом становится все сложнее – цена на них растет, а таможенные процедуры не способствуют возрождению отечественного производства ВС из кварцевого стекла. Выход из сложившейся ситуации диктует необходимость существенной модернизации и упрощения технологического процесса изготовления ВС с тем, чтобы на основе ограниченного количества отечественных материалов и реактивов изготавливать световоды, не уступающие аналогам ведущих зарубежных производителей по качеству, но выгодно отличающиеся стоимостью.

В настоящее время потребление ВС в России превышает отметку 3,5 млн км в год, в то время как потребление 1 млн км в год является «критической точкой», после которой экономически целесообразно производить световоды на собственных заводах. Такая ситуация заставила вернуться к вопросу создания производства ВС в России. Отсюда следует актуальность разработок таких технологий изготовления кварцевых ВС, которые реализуются с минимальным ассортиментом используемых реагентов. Наиболее перспективными направлениями в этом отношении являются световоды с фторсиликатной оболочкой и сердцевиной из чистого кварцевого стекла, а также микроструктурированные световоды [1].

Прорыв в области изготовления световодов был совершен в семидесятых годах прошлого века. Он был связан с освоением методов парофазного синтеза при высокотемпературном взаимодействии  $SiCl_4$  с  $O_2$  или  $H_2O$ . Не прошло и десяти лет, как темп разработок позволил освоить их производство и использование в волоконно-оптических линиях связи. Методология производства кварцевых световодов путем химического парогазового осаждения подробно освещена в [2].

Оптическое волокно, как известно, состоит из сердцевины и отражающей оболочки. Сердцевина легируется оксидами фосфора или германия для повышения показателя преломления (ПП), а отражающая оболочка может состоять из чистого кварцевого стекла или легироваться оксидом бора или фтором для понижения ПП. Радиальный профиль показателя преломления в ВС формируется в соответствии с конкретными задачами.

Уникальность стеклообразного  $SiO_2$  для производства оптического волокна определяется его высокой прозрачностью, а также тем, что чистота кварцевого стекла достигается за счет синтеза его из газовой фазы, удаление примесей из которой не составляет особого труда.

Производство ВС на основе кварцевого стекла можно разделить на два основных этапа. Первый – это получение заготовки, представляющей собой стержень длиной в один метр, а в диаметре около 10–80 мм. На втором этапе заготовки помещаются в плавильные печи, и из них тянут стеклянное волокно с нанесением защитного полимерного покрытия. При этом соотношение диаметров внутренних слоев в полученном волокне остается таким же, как в заготовке.

Вытяжка волокна происходит в чистых помещениях, исключающих осаждение мелких частиц пыли из окружающей среды на поверхность заготовки или стекловолокна. Обычно защитной оболочкой ВС служит слой полимера, но для эффективной защиты от влаги и других воздействий на волокно применяются также металлическое и углеродное покрытия.

Существует три основных парофазных метода изготовления заготовок световодов:

1. осаждение из газовой фазы на внешнюю поверхность цилиндрической подложки (Outer vapor deposition – OVD);
2. осевое осаждение из газовой фазы на торце стержня (Chemical vapor deposition – AVD);
3. модифицированное химическое осаждение из газовой фазы на внутреннюю поверхность кварцевой трубки (Modified chemical vapor deposition – MCVD).

В работе рассмотрены результаты исследований MCVD процесса получения фторсодержащих кварцевых световодов.

### Легирование кварцевого стекла фтором совместно с $B_2O_3$

В модифицированном методе химического парофазного осаждения при изготовлении кварцевых волоконных световодов с целью направленного изменения их свойств широко используются различные

легирующие компоненты. Они, в основном, приводят к увеличению ПП стеклообразного диоксида кремния. И только две добавки приводят к его понижению:  $B_2O_3$  и фтор.

Боросиликатное стекло существенно отличается от фторсиликатного как по вязкости, так и по коэффициенту термического расширения. В зависимости от функционального назначения ВС эти добавки могут использоваться как индивидуально, так и совместно. Кварцевое стекло с низким показателем преломления, разными оптическими, вязкостными и теплофизическими свойствами необходимо для разработки ВС, обладающих особыми свойствами: малыми оптическими потерями в коротковолновой области спектра, повышенной надежностью и поляризационной устойчивостью.

Отличительной особенностью боросиликатного стекла, также как и фторсиликатного, является его радиационно-оптическая устойчивость [3, 4]. Обусловлено это тем, что, в отличие от других стеклообразующих оксидов ( $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $GeO_2$ ), химическая связь атомов бора с кислородом много прочнее. По этой причине радиационное воздействие на В-О связи в меньшей степени, чем для других стеклообразующих элементов, приводит к его разрыву и образованию оптически активных дефектов.

Результаты расчетов равновесного давления кислорода при образовании этих оксидов на основании справочных данных [5–7] подтверждают высокую прочность связи бора с кислородом по сравнению с другими стеклообразующими оксидами ( $SiO_2$  и  $GeO_2$ ). Другими словами, введение оксида бора в матрицу из кварцевого стекла не должно привести к ослаблению радиационно-оптической устойчивости.

Известно, что попытки уменьшения ПП при совместном легировании кварцевого стекла этими компонентами не дают ожидаемого суммарного эффекта [8], а совместимость фторсиликатных и боросиликатных слоев стекла до настоящего времени не исследовалась. В связи с этим проведены исследования MCVD процесса получения фторборосиликатного стекла и совместимости слоев кварцевого стекла, легированного фтором и  $B_2O_3$ . Для этого методом равновесной химической термодинамики были рассчитаны давления для реакции



где (г.) и (тв.) – газообразное и твердое состояния вещества соответственно.

Проведены также экспериментальные исследования по совместному легированию кварцевого стекла F и  $B_2O_3$ . Практически весь оксид бора превращается в  $BF_3$ , причем степень этого превращения увеличивается с температурой и уменьшением фторсодержащего реагента в газовой фазе (рис. 1).

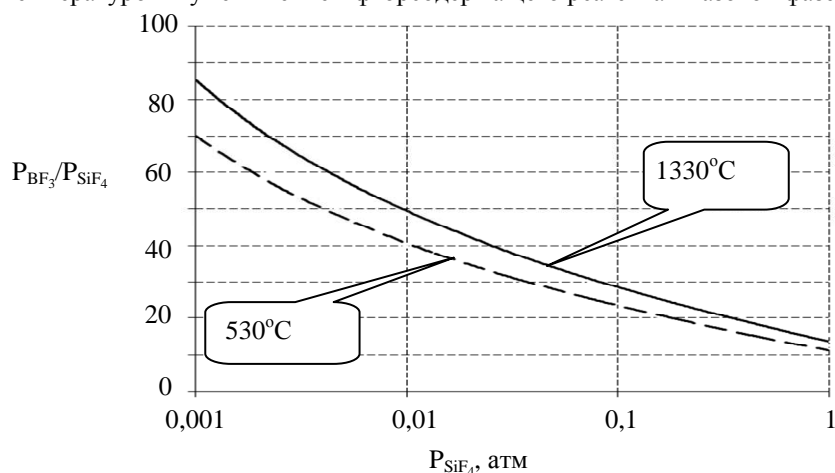


Рис. 1. Соотношение равновесных давлений газообразных фторидов для реакции  $3SiF_4 + 2B_2O_3 = 4BF_3 + 3SiO_2$

Результаты исследований свидетельствуют о взаимной несовместимости этих добавок. Введение фторирующего реагента в парогазовую смесь снижает степень превращения исходного борсодержащего вещества ( $BBr_3$ ) в  $B_2O_3$  из-за образования  $BF_3$  (рис. 1), в то время как образующийся оксид бора снижает температуру спекания пористого слоя на 100–250°C, блокируя тем самым процесс диффузионного насыщения частиц кремнезема фтором.

Превращение тетрафторида кремния в трифторид бора по реакции (1) свидетельствует о более высокой прочности связи фтора с бором, чем с кремнием. В связи с этим равновесное давление атомов фтора в реакционной смеси с увеличением содержания бора будет уменьшаться, что приведет к снижению содержания фтора в стекле. В этом случае эффекта от вклада фтора в изменение показателя преломления боросиликатного стекла на рис. 2 не наблюдается. Однако добавка бромида бора в парогазовую смесь при осаждении фторсиликатного стекла, если и не влияет на величину ПП, то имеет другой положительный результат, заключающийся в снижении температуры спекания пористого слоя.

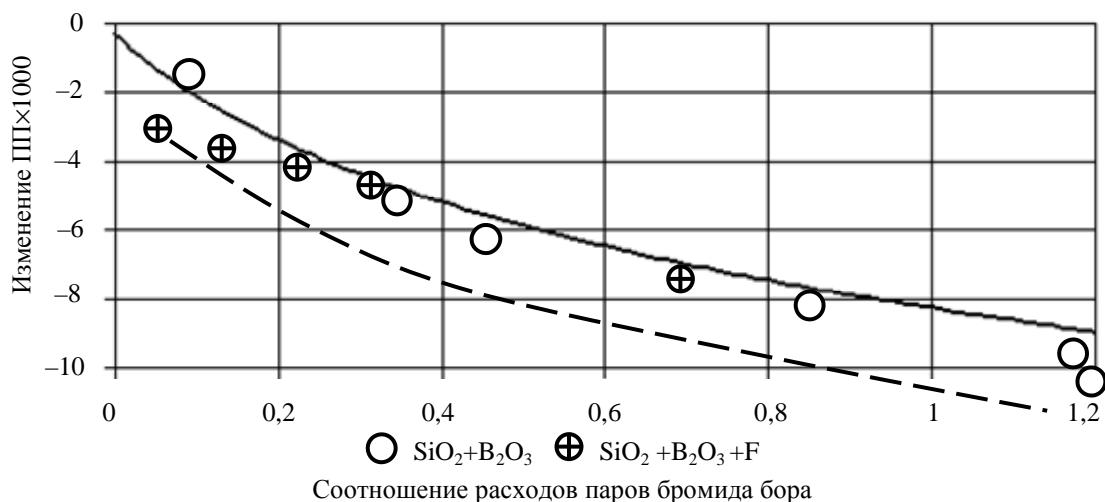


Рис. 2. Изменение ПП при легировании кварцевого стекла  $B_2O_3$  без фтора и при его расходе 35 мл/мин. Пунктирная линия соответствует предполагаемому суммарному вкладу легирующих компонентов

Второй полезный практический вывод из расчетных результатов (рис. 1) заключается в том, что на границе боросиликатного и фторсиликатного стекла равновесное давление  $BF_3$  не должно превышать 10 атм. В этом случае сферическая пора диаметром менее 1 мкм будет сжиматься за счет сил поверхностного натяжения [9]:

$$P_{\sigma} = 4\sigma/d,$$

где  $P_{\sigma}$  – давление, создаваемое силами поверхностного натяжения;  $d$  – диаметр пузыря;  $\sigma$  – поверхностное натяжение.

Средний размер пор в газозаодно-осажденных слоях стекла не превышает 100 нм. В этом случае, как показали наши эксперименты, пузыри на границе слоев фторсиликатного и боросиликатного стекла не образуются. Такой результат свидетельствует о возможности изготовления радиационно-стойких анизотропных одномодовых ВС с сердцевиной из чистого кварцевого стекла, конструктивной фторсиликатной матрицы и боросиликатной эллиптической напрягающей оболочки.

Таким образом, исследования процесса получения фторборосиликатного стекла свидетельствуют о несовместимости бора и фтора в качестве легирующих добавок для кварцевого стекла.

### Заключение

На основании результатов исследования физико-химических основ MCVD процесса получения фторсодержащих кварцевых световодов можно сделать вывод, что наличие фтора в парогазовой смеси слабо препятствует легированию кварцевого стекла фосфором, в то время как исследования процесса получения фторборосиликатного стекла свидетельствуют о несовместимости бора и фтора в качестве легирующих добавок.

Полученные результаты, однако, имеют практическое значение для случаев сопряжения фторсиликатного и боросиликатного стекла, в частности, для технологии радиационно-стойких анизотропных световодов.

### Литература

1. Коробейников А.Г., Дукельский К.В., Тер-Нерсисянц Е.В. Методы уменьшения оптических потерь в фотонно-кристаллическом оптическом волокне // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. – 2010. – № 3 (67). – С. 5–11.
2. Beales K.J., Day C.R. A review of glass fibers for optical communications // Physics and Chemistry of Glass. – 1980. – V. 21. – № 1. – P. 6–21.
3. Camlibel I., Pinnow D.A., Dabby F.W. Optical aging characteristics of borosilicate clad fused silica core fiber optical waveguides // Appl. Phys. Lett. – 1975. – V. 26. – № 4. – P. 185–187.
4. Дианов Е.М., Корниенко Л.С., Никитин Е.П., Рыбалтовский А.О., Сулимов В.Б., Чернов П.В. Радиационно-оптические свойства волоконных световодов на основе кварцевого стекла (обзор) // Квантовая электроника. – 1983. – Т. 10. – № 3. – С. 473–496.
5. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. / Под ред. Глушко В.П. – М.: Наука, 1978. – Т. 1. – Кн. 2. – 326 с.
6. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. – М.: Металлургия, 1965. – 240 с.

7. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Глушко В.П. – М.: Наука, 1979. – Т. 2. – Кн. 2. – 340 с.
8. Ероньян М.А., Кузуб С.Г., Жахов В.В., Иванцовский П.П., Карпов Л.Г., Хотимченко В.С., Лукин А.Ф. Легирование кварцевого стекла фтором методом газофазного осаждения // Тезисы III Всес. конф. по технологии волоконных световодов. – Горький, 1982. – С. 51–52.
9. Боганов А.Г., Руденко В.С., Черемисин И.И. Механизм образования и роста пузырей в кварцевом стекле // Физика и химия стекла. – 1984. – Т. 10. – № 2. – С. 208–216.

- Коробейников Анатолий Григорьевич*** – Санкт-Петербургский филиал Института земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. Н.В. Пушкова РАН, доктор технических наук, профессор, зам. директора, Korobeynikov\_A\_G@mail.ru
- Гатчин Юрий Арменакович*** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой, Gatchin@mail.ifmo.ru
- Дукельский Константин Владимирович*** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат технических наук, доцент, KDukel@GOI.ru
- Ероньян Михаил Артемьевич*** – Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ВНИИ «ГОИ им. С.И. Вавилова», доктор технических наук, ведущий научный сотрудник
- Тер-Нерсесянц Егише Вавикович*** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат технических наук, доцент, volokno@goi.ru
- Нестерова Наталья Анатольевна*** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, младший научный сотрудник, natkorspb@mail.ru