

УДК 621.372.8

ПОТЕРИ НА ПОГЛОЩЕНИИ СВЕТА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ В ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКНАХ С ПОКРЫТИЕМ ИЗ АЛЮМИНИЯ ИЛИ МЕДИ

© 2010 г. В. В. Волошин, И. Л. Воробьев, Г. А. Иванов, В. А. Исаев, А. О. Колосовский,
Б. Ленардич, С. М. Попов, Ю. К. Чаморовский

Поступила в редакцию 14.09.2009 г.

Исследованы изменения оптических потерь от нагрева оптических волокон (ОВ) с металлическим покрытием (медью и алюминием). Обнаружено впервые, что рост потерь на ОН-группах зависит как от среды, в которой производится отжиг (в аргоне рост потерь на ОН-группах, больше чем в среде воздуха), так и от материала легирования (рост потерь в сердцевине легированной $\text{GeO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ больше, чем у GeO_2).

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в связи с развитием волоконных датчиков температуры появилась потребность в оптических волокнах, которые могут работать при температурах намного более высоких ($>500^\circ\text{C}$), чем обыкновенные связные оптические волокна (85°C). Для этого в работе [1] были рассмотрены оптические волокна с металлическим покрытием – алюминием, медью, оловом, золотом.

Покрытие оптических волокон металлом позволяет поднять рабочие температуры волокон до величины, ограниченной температурой плавления металла покрытия. Кроме того, ввиду герметичности металлического покрытия возможно достижение величины прочности в 13 ГПа (теоретическая прочность кварцевого стекла). Однако наличие металлического покрытия приводит к увеличению микроизгибных оптических потерь из-за разности коэффициентов линейных температурных расширений кварцевого оптического волокна и металлического покрытия, что приводит к равномерному увеличению спектральных оптических потерь у многомодовых оптических волокон [2, 3]. Помимо этого ранее было показано, что у оптических волокон с металлическим покрытием при высоких температурах возрастают потери на гидроксильных группах (далее – ОН-группы) [3].

Гидроксильные группы – одни из главных технологических примесей, которые вызывают дополнительные оптические потери на длинах волн 950, 1240, 1389 нм, являющихся производными основной длины волны поглощения – 2720 нм [4].

Известно, что в технологии химического модифицированного парофазного осаждения (MCVD), широко используемой при производстве волоконных заготовок, причинами загрязнения ОН-группами оптических волокон являются:

1) диффузии паров воды из атмосферы в газовую систему в случае ее негерметичности;

2) диффузия паров воды и молекулярного водорода из пламени кислородно-водородной горелки в опорную кварцевую трубку;

3) диффузия гидроксильных групп, содержащихся в кварцевой трубке, в светоотражающую оболочку и сердцевину;

4) наличие водородсодержащих веществ, которые присутствуют в исходных галогенидах и кислоруде, поступающих в трубку.

Механизмы увеличения потерь в оптических волокнах с металлическим покрытием при работе их в области высоких температур изучаются достаточно давно, однако до сих пор не проводилось сравнений этих величин при использовании в качестве покрытия различных металлов. Ранее нами было показано [5], что при высокотемпературном отжиге до 400°C оптические волокна с алюминиевым покрытием имеют значительно больший рост оптических потерь на ОН-группах, чем оптические волокна с медным покрытием. Сравнительный анализ данных показал, что причиной этого является насыщение световедущей сердцевины молекулярным водородом.

Следует отметить, что в данной работе не рассматривались подробно потери излучения металлизированных оптических волокон вследствие микроизгибов при высоких температурах.

1. ЭКСПЕРИМЕНТЫ

А. Для того чтобы исследовать, как тип металлического покрытия влияет на оптические потери оптического волокна с металлическим покрытием был проведен следующий эксперимент. Брали опорную кварцевую трубу (марка КУВИ, производство завода им. Дзержинского г. Гусь-Хрустальный) с высоким содержанием ОН-групп ($200\text{...}400 \text{ ppm}$) [4]. В ней методом MCVD формировали световедущую сердцевину. Затем внешний диаметр данной заготовки был увеличен с помощью метода жакети-

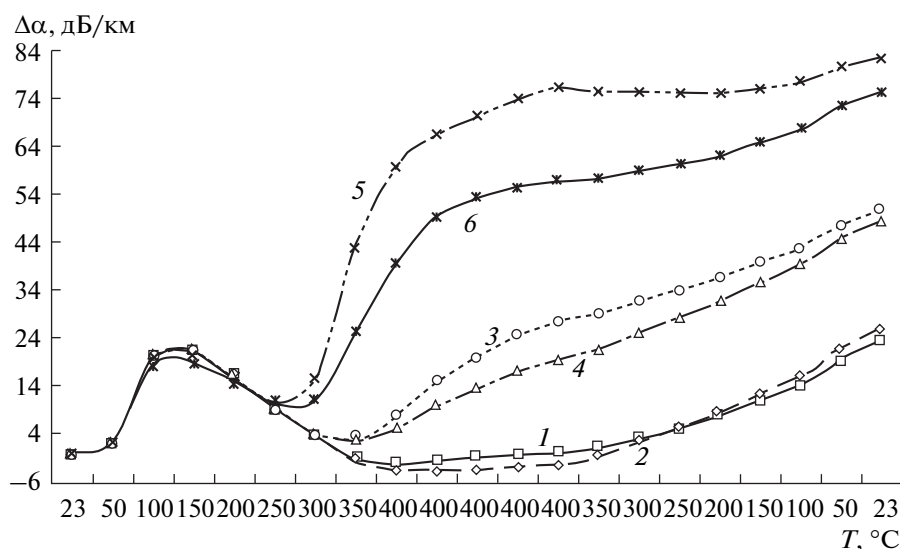


Рис. 1. Приращение оптических потерь в оптическом волокне с алюминиевым покрытием в зависимости от температуры (X – характерная температурная область) во время цикла нагрев–охлаждение на различных длинах волн: $\lambda = 850$ (1), 1060 (2), 1240 (3), 1300 (4), 1389 (5), 1550 (6).

рования (обжимания) посредством другой трубы марки КУВИ, которая также содержала большое количество ОН-групп. Полученная заготовка имела числовую апертуру $NA = 0.2$ отн. ед. и разность показателей преломления сердцевинки и оболочки $\Delta n = 0.014$ отн. ед. Из данной заготовки вытягивали два многомодовых градиентных оптических волокна и одновременно наносили на них различные металлические покрытия. Сначала методом пиролиза наносили подслоу углерода (толщина 20 нм), а затем методом намолаживания – металлическое покрытие: алюминий или медь. Толщина каждого покрытия составляла 25 мкм, внутренний диаметр оптического волокна – 200 мкм, внешний диаметр – 250 мкм. Были вытянуты два оптических волокна длиной по 240 м, которые перематывали с катушки в бухты, а затем поместили в электрическую печь для отжига. Оптические потери контролировали с помощью спектр-анализатором S15 (фирмы YORK, Англия), работающего в диапазоне длин волн 800...1600 нм. Отжиг обоих волокон производили в диапазоне температур 20...400°C с шагом нагрева 50°C через каждые 15 мин. При достижении температуры 400°C оптические волокна выдерживали 1 ч при этой температуре (пять шагов измерения). Начальные потери в волокне с покрытием из меди составляли 2.4 дБ/км на длине волны 1300 нм. Начальные потери в оптическом волокне с покрытием из алюминия составляли 3.5 дБ/км на длине волны 1300 нм.

Б. В следующем эксперименте по изучению потерь в коротковолновой области использовали оптическое волокно с покрытием из алюминия с сердцевинкой, легированной GeO_2 . Оптические потери

фиксируются рефлектотром Anritsu MW98A на длине волны 850 нм.

В. На следующем этапе для изучения того, как на оптические потери влияет материал легирования сердцевинки ($GeO_2 + P_2O_5$ или GeO_2), а также среда (аргон), в которой производится отжиг, из заготовки было вытянуто еще одно оптическое волокно и покрыто алюминием по описанной выше технологии. Заготовка изготовлена методом MCVD при использовании опорной трубки из стекла Suprasil F-300 (концентрация ОН-групп < 1 ppm [4]), при этом кислородно-водородная горелка была заменена электрической печью с целью уменьшения количества гидроксильных групп и водорода, вносимых горелкой [6]. Сердцевина оптического волокна была легирована $GeO_2 + P_2O_5$. Диаметр оптического волокна составлял 125 мкм. Данное оптическое волокно было подвергнуто высокотемпературному отжигу по описанной выше методике.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

А. Относительное изменение спектральных потерь оптических волокон в зависимости от температуры для образцов с алюминиевым и медным покрытием представлены на рис. 1 и рис. 2 соответственно.

Из рис. 1 видно, что в оптическом волокне, имеющем алюминиевое покрытие, при отжиге до температуры 300°C изменяются только микроизгибные потери. Подтверждается это тем, что изменение потерь в диапазоне температур 0...250°C не зависит от длины волны, что является отличительной особенностью микроизгибных потерь [2, 3]. В

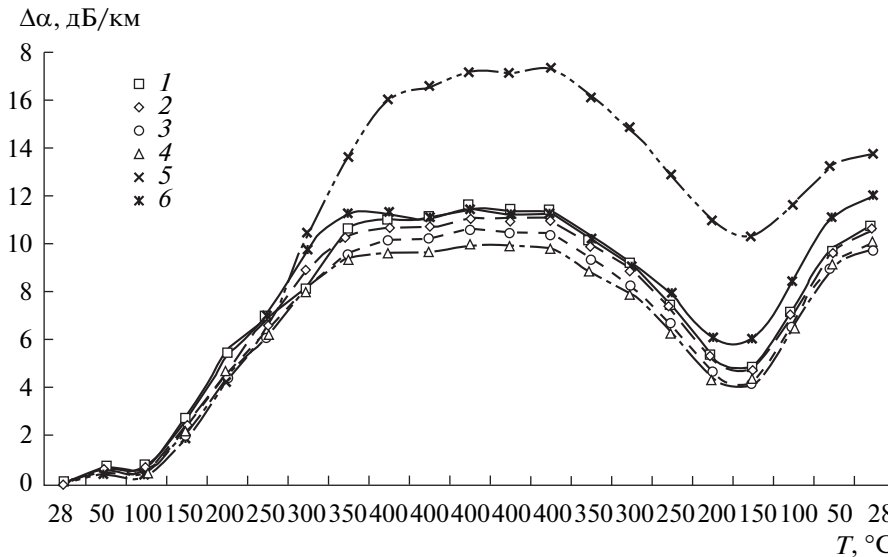


Рис. 2. Приращение оптических потерь в оптическом волокне с медным покрытием в зависимости от температуры (X – характерная температурная область) во время цикла нагрев–охлаждение на различных длинах волн: $\lambda = 850$ (1), 1060 (2), 1240 (3), 1300 (4), 1389 (5), 1550 (6).

области температур 150...250°C (рис. 1, характерная температурная область) оптические потери уменьшаются, это явление наблюдалось и ранее [3], однако до сих пор нет объяснений, чем именно обусловлено уменьшение оптических потерь в данной температурной области. Согласно [7] эта область температур является областью перекристаллизации алюминия. По нашему мнению, данная температурная область требует дополнительных исследований.

При температуре более 300°C происходит увеличение оптических потерь обусловленных ОН-группами ($\lambda = 1389$ нм, 1240 нм) до величины 75 дБ/км на 1389 нм, причем “хвост” полосы поглощения на 1389 нм вызывает рост потерь и на длинах волн 1240, 1300 и 1550 нм. О величине микроизгибных потерь можно судить по потерям на длине волны 1060 нм, которая не подвержена влиянию потерь на ОН-группах. В конце цикла при охлаждении до 20°C возрастают потери, обусловленные микроизгибами.

При отжиге оптического волокна с медным покрытием (рис. 2) изменение потерь происходит в основном за счет микроизгибных потерь, величина которых также независима от длины волны. Кроме того, в области температур 200...250°C наблюдается минимум микроизгибных потерь (рис. 2, характерная температурная область). Данная точка согласно источнику [7] является точкой перекристаллизации меди. Полагаем, что эта температурная область также требует дополнительных исследований.

При температуре более 300°C также возрастают потери за счет ОН-групп (1389 нм), и при температуре 400°C они достигают относительной величины 18 дБ/км (с учетом микроизгибных потерь). Вели-

чину микроизгибных потерь можно оценить по изменению оптических потерь на длинах волн 1060, 1300, 1550 нм.

При сравнении рис. 1 и рис. 2 видно, что на длине волны $\lambda = 1389$ нм рост потерь, обусловленный примесями ОН-групп, у оптического волокна с алюминиевым покрытием более сильный (>70 дБ/км), чем у оптического волокна с медным покрытием (~6 дБ/км).

Для определения причин поведения оптического волокна с покрытием из алюминия был проведен сравнительный анализ данных. Известно [8], что интенсивности величин потерь на длинах волн 1389 и 1240 нм, обусловленные поглощением на ОН-группах, соотносятся как 23 : 1, и пик поглощения, связанный с присутствием молекулярного водорода, также находится на $\lambda = 1240$ нм. Поэтому если экспериментальные данные пересчитать по формуле

$$\Delta\alpha = \alpha_{1240} - \frac{\alpha_{1389}}{23}, \quad (1)$$

($\Delta\alpha$ – величина отклонения, дБ/км; α_{1240} и α_{1389} – оптические потери на 1240 и 1389 нм), то в случае поглощения только гидроксильных ионов получим $\Delta\alpha \sim 0$, а при наличии к тому же водорода – $\Delta\alpha > 0$. Результат расчетов приведен на рис. 3. Видно, что для оптического волокна с медным покрытием, действительно, $\Delta\alpha \sim 0$, а для оптического волокна с алюминиевым покрытием наблюдается рост $\Delta\alpha$ при температуре выше 350°C. По нашему мнению, это свидетельствует об увеличении количества молекулярного водорода в кварцевом стекле.

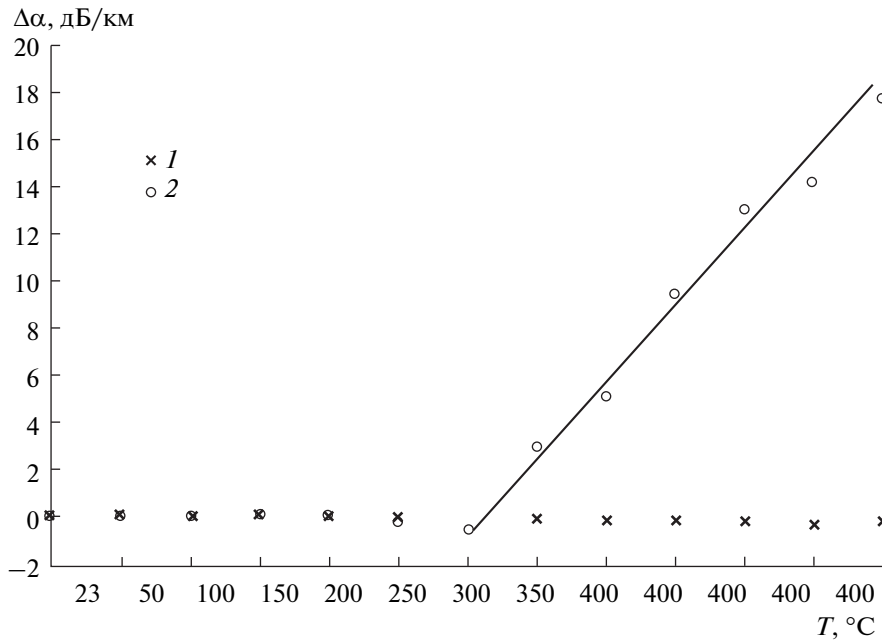


Рис. 3. Изменение отношения оптических потерь $\Delta\alpha = \alpha_{1240} - \alpha_{1389}/23$ оптического волокна в зависимости от типа металлического покрытия: медное (1), алюминиевое (2).

Оценить количество молекулярного водорода можно на основе данных работ [9–11], в которых исследовалась зависимость дополнительных потерь в оптическом волокне при его насыщении водородом от внешнего давления водорода в камере и температуры нагрева оптического волокна:

$$\Delta\alpha(H_2) = A(\lambda) \times \exp\left(\frac{8670 \text{ Дж/моль}}{R * T}\right), \quad (2)$$

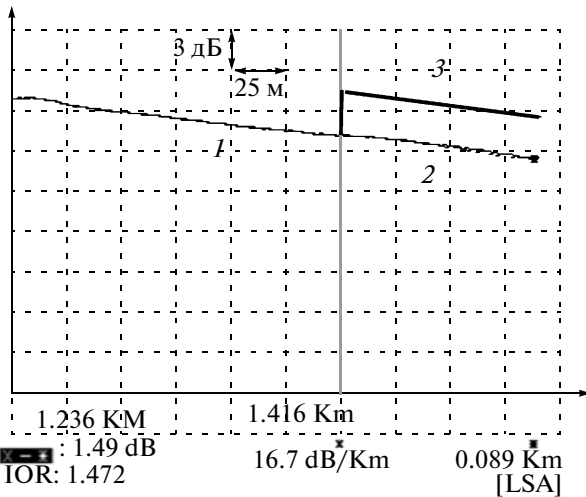


Рис. 4. Рефлектограмма оптических потерь оптического волокна с покрытием из алюминия на длине волны 850 нм при комнатной температуре 20 °С (1), при 400 °С (2) и теоретическая область в случае, если бы имело место наличие повышенного рассеяния Рэлея (3).

где $\Delta\alpha(H_2)$ – дополнительные потери, обусловленные молекулярным водородом, $A(\lambda)$ – спектральная зависимость этих потерь. На длине волны $\lambda = 1.240$ нм коэффициент $A(1.24) = 0.27$ дБ/(км атм), при температуре 400 °С $\Delta\alpha = 1.27$ дБ/км. Поскольку в нашем случае величина дополнительных потерь составляет ~19 дБ/км (см. рис. 3), то эквивалентное внешнее давление должно составлять ~15 атм. В этом случае согласно [9] концентрация молекулярного водорода будет $\sim 7.5 \times 10^{18}$ моль/см³ или ~2800 ppm, что значительно больше концентрации гидроксильных ионов в объеме опорной трубки исходной заготовки (200...400 ppm). Данный эффект наблюдался нами для многих образцов (было отожжено двадцать образцов различных волокон: десять с покрытием из меди и десять с покрытием из алюминия).

Б. Во время обработки результатов второго эксперимента было замечено, что в коротковолновой области спектра у оптического волокна с покрытием из алюминия также возрастают оптические потери, а у оптического волокна с покрытием из меди такой эффект отсутствует. Предполагалось, что причиной этого является рост потерь рассеяния Рэлея. Для проверки этого был проведен дополнительный эксперимент: одна часть оптического волокна с покрытием из алюминия находилась при температуре 20 °С, а другая часть нагревалась до температуры 400 °С. Наличие на графике характерной “ступеньки” свидетельствовало бы о том, что на границе температур имеет место рост потерь рассеяния Рэлея (рис. 4). Однако такая характерная “ступенька”

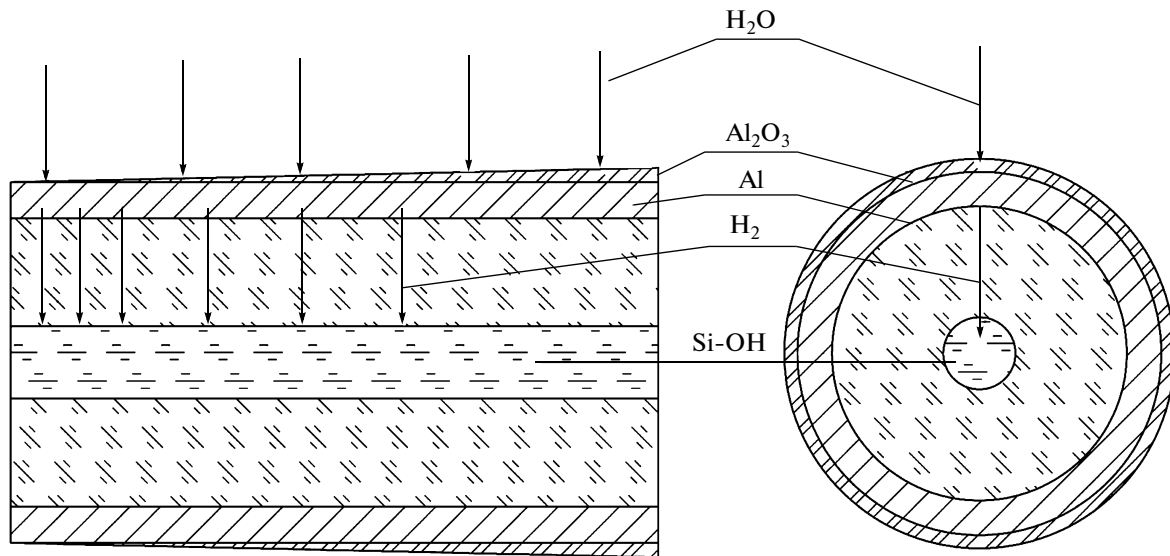
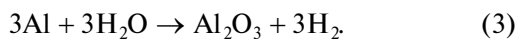


Рис. 5. Процесс расщепления паров воды с выделением молекулярного водорода, который насыщает световедущую сердцевину (влияние толщины слоя Al_2O_3 на доступ паров воды и, следовательно, количество образующегося водорода и OH -групп).

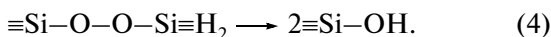
ка” отсутствовала. Это позволило сделать вывод, что потери в коротковолновой области вызваны не ростом рассеяния Рэлея, а являются следствием насыщения световедущей сердцевины молекулярным водородом [10] (так называемое коротковолновое поглощение молекулярного водорода).

По нашему мнению, причину такого поведения оптического волокна с покрытием из алюминия можно объяснить следующим образом. Известно, что взаимодействие паров воды с алюминиевым покрытием согласно химической реакции:



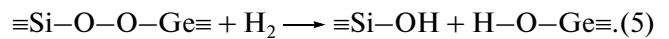
Это связано с тем, что алюминий в электрохимическом ряду напряжения металлов находится левее водорода, т.е. такие металлы могут расщеплять пары с выделением молекулярного водорода [12]:

При этом также имеет место рост оксидной пленки Al_2O_3 . Молекулярный водород проникает через углеродную пленку, которая, как известно [11], при высоких температурах не является для него барьером. Водород, достигая сердцевины оптического волокна, вызывает рост потерь на длине волны 1240 нм и взаимодействует с атомарными дефектами и примесями в решетке кварцевого стекла. Молекулярный водород вызывает образование OH -групп, обуславливая появление дополнительных оптических потерь на длине волны $\lambda = 1389$ нм [2, 13]:



Взаимодействие молекулярного водорода с дефектными центрами GeO_2 вызывает образование

$\text{Ge}-\text{OH}$ -связей, имеющих линию поглощения на длине волны $\lambda = 1410$ нм [2]:



Результаты представлены на рис. 5.

Наличие двух линий поглощения (1389 и 1410 нм) [14] видны у оптического волокна с покрытием из алюминия (рис. 6).

В. Рассмотрим результаты эксперимента по изучению влияния материала легирования сердцевины оптического волокна с покрытием из алюминия на его оптические потери при высокотемпературном отжиге (рис. 7). У оптического волокна с покрытием из алюминия и легированным $\text{GeO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ наблюдается больший рост оптических потерь на OH -группах (950, 1240 и 1390 нм) (рис. 7, кривая 1), чем у оптического волокна, легированного GeO_2 (кривая 2) для сравнения на рис. 7 (кривая 3) представлен спектр оптических потерь в исходном волокне. Рост потерь объясняется тем, что наличие $\text{GeO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ увеличивает скорость реакции водорода с кварцевым стеклом [2], поскольку легирование $\text{GeO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ приводит к большему разрушению разрывов решетки кварцевого стекла [11]. О величине микроизгибных потерь можно судить по величине оптических потерь на длине волны 1060 нм.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение того, как среда, в которой производится отжиг, влияет на рост оптических потерь. Для этого был выполнен дополнительный отжиг оптического волокна с покрытием из алюминия в среде аргона и сердцевинной, легированной $\text{GeO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ (рис. 8).

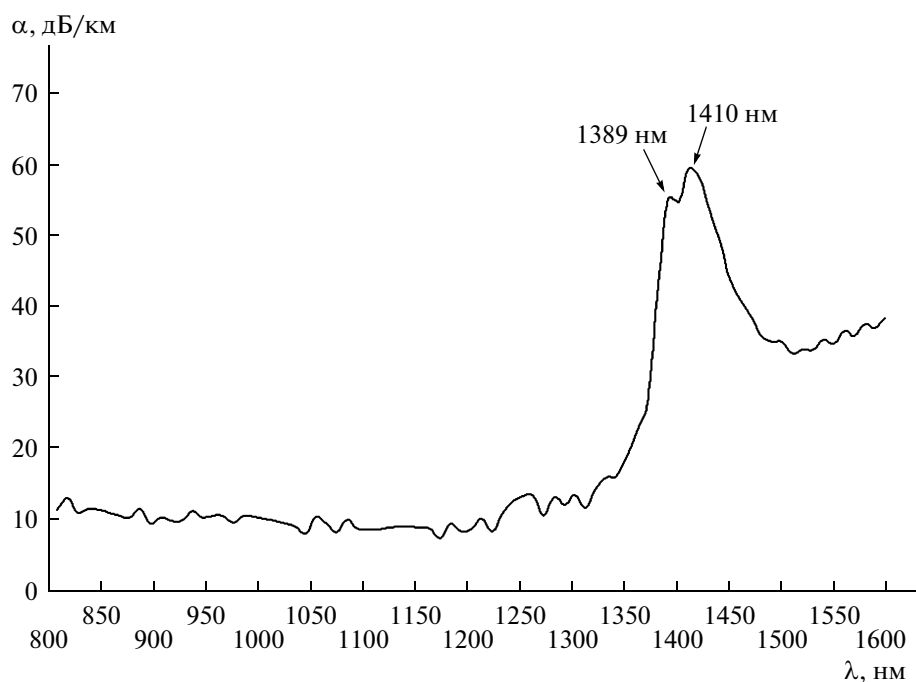


Рис. 6. Оптические потери в оптическом волокне с покрытием из алюминия при температуре 350°C.

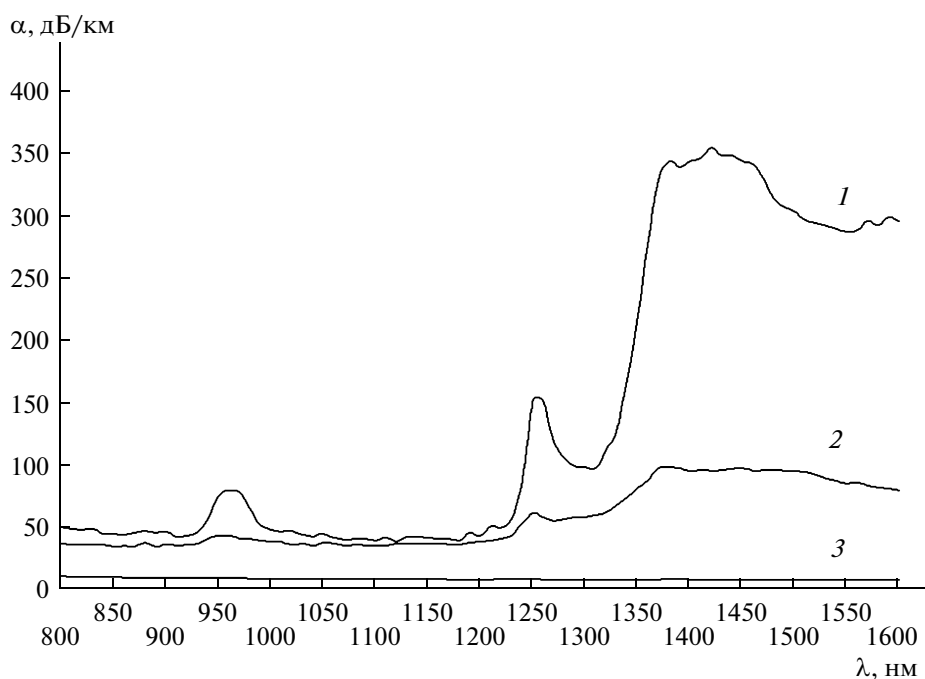


Рис. 7. Оптические потери после отжига у оптического волокна с покрытием из алюминия, в зависимости от вещества легирования: 1 – $\text{GeO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ (125 мкм), 2 – GeO_2 (200 мкм), 3 – начальные потери в оптическом волокне с покрытием из алюминия легированного $\text{GeO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$.

Из рис. 8 видно, что у оптического волокна с покрытием из алюминия при отжиге в среде аргона в несколько раз больший рост оптических потерь на ОН-группах (950, 1240, 1390 нм) (кривая 1), чем при

отжиге в среде воздуха (кривая 2). Для сравнения на рис. 8 (кривая 3) представлены начальные потери оптического волокна с покрытием из алюминия, легированного $\text{GeO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ (до отжига).

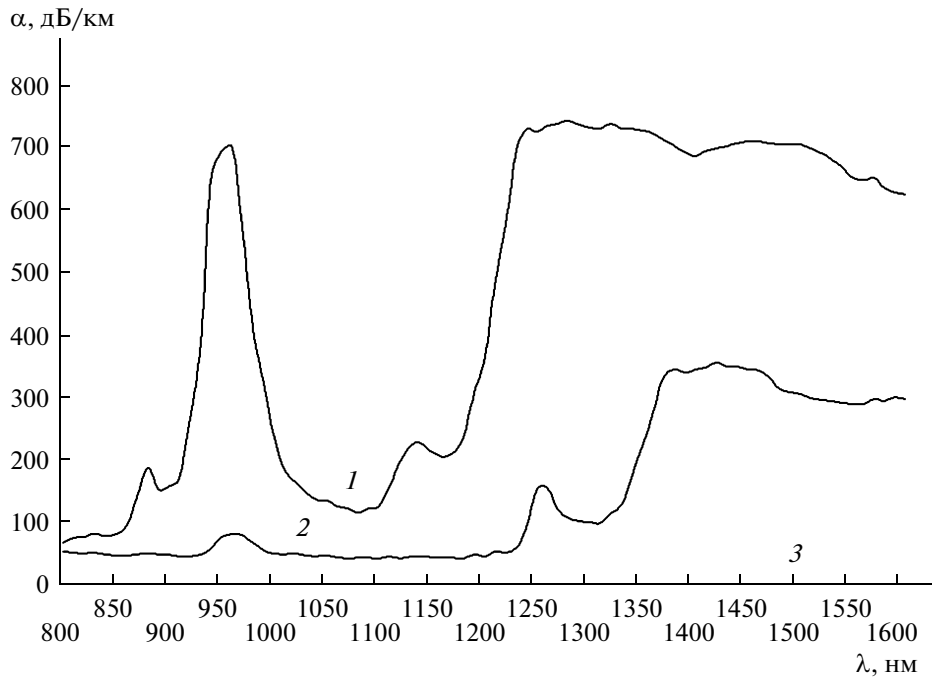


Рис. 8. Оптические потери после отжига у оптического волокна с покрытием из алюминия легированного $\text{GeO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$, в зависимости от среды: 1 – аргон; 2 – воздух; 3 – начальные потери.

По нашему мнению, такое поведение оптического волокна при его отжиге в среде аргона можно объяснить следующим образом.

При достижении некой толщины пленки Al_2O_3 , ввиду герметичности последней, доступ паров воды к алюминию прекращается [15]. В инертной среде, ввиду отсутствия кислорода, рост пленки Al_2O_3 прекращается. Пары воды, содержание которых в аргоне может достигать 0.009% [16], взаимодействуют с алюминиевым покрытием, что ведет к дальнейшему образованию молекулярного водорода.

По нашему мнению, наличие пленки Al_2O_3 приводит к дополнительной герметизации металлизированного оптического волокна с покрытием из алюминия, что уменьшает потери на ОН-группах.

К сожалению, из-за наличия цепочки химических реакций, трудно дать количественную оценку увеличения оптических потерь на ОН-группах в зависимости от концентрации паров воды среды (аргона), в которой производится отжиг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что у оптических волокон с покрытием из меди в области температур 20...400°C имеет место изменение оптических потерь излучения из-за микроизгибов покрытия оптического волокна. Рост потерь излучения на гидроксильных группах при температуре более 250°C незначителен.

У оптических волокон с покрытием из алюминия при температурах 20...250°C имеет место изменение оптических потерь только вследствие микроизгибов покрытия оптического волокна. В области температур более 250°C имеет место насыщение световедущей сердцевины молекулярным водородом. Такое насыщение приводит к взаимодействию со световедущей сердцевиной и необратимому увеличению оптических потерь на гидроксильных группах. На интенсивность такого взаимодействия влияет материал легирования, т.е. при $\text{GeO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ интенсивность взаимодействия выше, чем при GeO_2 . Кроме того, на интенсивность взаимодействия влияет среда, в которой производится отжиг, т.е. при отжиге в инертной среде (аргон) рост потерь выше, чем при отжиге в среде воздуха.

Для применения в качестве покрытия для высокотемпературных оптических волокон следует использовать медь и другие металлы, которые в электрохимическом ряду напряжения металлов, находятся правее водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Filas R.W.* // Proc. Mater. Research Soc. Symp. 1998. V. 531. P. 263.
2. *Uchida N., Uesugi N.* // J. Lightwave Technol. 1986. V. 4. № 8. P. 1132.
3. *Shiota T., Hidaka H., Fukuda O., Inada K.* // J. Lightwave Technol. 1986. V. 4. № 8. P. 1151.

4. *Plotnichenko V.G., Ivanov G.A., Kryukova E.B.* // J. Lightwave Technol. 2005. V. 23. № 1. P. 341.
5. *Волошин В.В., Воробьев И.Л., Иванов Г.А. и др* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. № 8. С. 41.
6. *Ленардич Б., Исаев В.А.* // Фотон-Экспресс. 2005. Т. 48. № 8. С. 30.
7. *Mendez Al., Morse T.F.* Specialty Optical Fibres Handbook. N. Y.: Acad. Press, 2007.
8. *Humbach O., Fabian H., Grzesik U. et al.* // J. Non-Crystalline Solids. 1996. V. 203. P. 19.
9. *Noguchi K., Shibata N., Uesugi N., Negishi Y.* // J. Lightwave Technol. 1985. V. 2. № 3. P. 286.
10. *Lemaire P.J.* // Opt. Engineering. 1991. V. 30. № 6. P. 780.
11. *Косолапов А.Ф., Семенов С.Л.* Работоспособность волоконных световодов в экстремальных условиях эксплуатации. Препринт НЦВО РАН // Бюлл. изобр. 2006. № 12.
12. *Woodall J.M., Ziebarth J.T., Allen Ch.R. et al.* // Proc. Mater. Clean Technol. Boston, 2008, June 1–5. P.
13. *Lou V., Sato R., Tomozawa M.* // J. Non-Crystalline Solids. 2003. V. 315. № 1. P. 13.
14. *Ланин А.В., Голант К.М., Николин И.В.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. № 12. С. 61.
15. *Кубашевский О., Гопкинс Б.* Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965.
16. ГОСТ 10157-79. Аргон газообразный и жидкий. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2002.