

Оптические потери в волоконных световодах на основе кварцевого стекла в температурном диапазоне 300-1500 К

05, май 2013

DOI: 10.7463/0513.0554843

Дворецкий Д. А., Хопин В. Ф., Гурьянов А. Н., Денисов Л. К., Исхакова Л. Д., Буфетов И. А.

УДК 681.7.068; 535

Россия, Москва, Научный Центр Волоконной Оптики РАН
Россия, Н. Новгород, Институт Химии Высокочистых Веществ РАН
Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана
ddvoretzkiy@gmail.com

Введение.

Оптические потери в волоконных световодах на основе плавленого кварца при температурах до 400 °С исследовались ранее в работах, посвященных волоконным световодам с металлическими покрытиями (см., например, [1, 2]). При этом был обнаружен ряд эффектов, влияющих на изменения оптических потерь в световодах в диапазоне до 100 дБ/км. В подобных экспериментах верхний предел температурного диапазона ограничен температурой плавления металлического покрытия.

В работах, посвященных разрушению световодов под действием лазерного излучения (так называемый fiber fuse effect) измерялись оптические потери в германосиликатных волоконных световодах на нескольких длинах волн при увеличении температуры примерно до температуры стеклования кварцевого стекла T_g [3, 4]. Измерения показали, что при нагревании до ≈ 1000 °С оптические потери в кварцевых световодах не превышают величин порядка 100 дБ/км. Но при температуре около 1050 °С [Ошибка! Закладка не определена.] начинается резкий рост потерь, которые уже через 50 °С достигают величины 2000 дБ/км.

Исследование оптических свойств волоконных световодов в широком диапазоне температур представляет интерес при изучении свойств различных активных оптических центров в световодах. Например, в работе [1] таким образом исследованы свойства

висмутовых активных центров в волоконных световодах на основе плавленого кварца, легированных висмутом. Но при этом необходимо выделить те изменения в свойствах световодов, которые обусловлены основной матрицей стекла сердцевины, а не активными центрами. Кроме того, в подобных экспериментах используются неактивные волоконные световоды для транспортировки излучения, которые по меньшей мере частично находятся в высокотемпературной зоне. Поэтому также необходимо изучение оптических свойств волоконных световодов, сердцевина которых содержит только неактивные добавки, обычно применяемые для формирования профиля показателя преломления световодов на основе плавленого кварца. В данной работе исследовались оптические потери в алюмосиликатных, германосиликатных, фосфоросиликатных и $v\text{-SiO}_2$ световодах в диапазоне температур от 300 К до 1500 К в спектральном диапазоне 380-850 нм.

Экспериментальные образцы и условия проведения измерений.

Образцами для проведения экспериментов являлись световоды на основе кварцевого стекла, сердцевины которых были легированы оксидами алюминия (световод ASF), фосфора (световод PSF) или германия (световод GSF), а также световод SF с сердцевиной из чистого кварцевого стекла без дополнительных примесей. Световедущие свойства сердцевины в последнем обеспечивались за счет отражающей оболочки с пониженным показателем преломления, изготовленной из кварцевого стекла, легированного фтором. Формирование необходимого профиля показателя преломления в остальных исследованных световодах обеспечивали солегированные в сердцевину оксиды алюминия, фосфора или германия. Анализ состава сердцевины световода осуществлялся методом энергодисперсионного микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 5910LV с аналитической системой INCA ENERGY (Oxford Instruments). Преформы исследованных световодов изготовлены методом MCVD, их обозначения и результаты анализа состава сердцевины световодов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Обозначения, тип и состав сердцевины световодов

Обозначение световода	Тип световода	Состав сердцевины световода
SF	На основе плавленного кварца без примесей	100SiO ₂
GSF	Германосиликатный	95SiO ₂ -5GeO ₂
ASF	Алюмосиликатный	90SiO ₂ -10Al ₂ O ₃
PSF	Фосфоросиликатный	90SiO ₂ -10P ₂ O ₅

Для получения зависимости спектра оптических потерь от температуры измерялось пропускание в отрезках световодов, расположенных в нагревателе. Световоды располагались, не касаясь стенок, на воздухе в изотермической зоне печи. Для получения спектров пропускания в области длин 350 – 850 нм использовался оптический анализатор спектра Ocean Optics S2000. Для получения оптических потерь в зависимости от температуры спектры пропускания при различных температурах для определенной длины световода нормировались на исходный спектр, полученный при комнатной температуре, и на длину исследуемого световода. Ограничение длины исследуемых световодов длиной изотермической зоны не позволяло измерять оптические потери в длинноволновом диапазоне (850-1700 нм) из-за сравнительно низкой их величины.

В качестве нагревателя использовалась трубчатая электрическая печь с длиной изотермической зоны 40 см. Температура печи варьировалась в пределах от 30 °С (*RT*) до 1200 °С, средняя скорость нагрева в изотермической зоне составляла 25 °С/мин в области температур 30 °С – 700 °С и плавно уменьшалась до 10 °С/мин в области температур 700 °С – 1200 °С. Световоды нагревались от 30 °С до 1200 °С, после чего охлаждались до *RT* с плавно изменяющейся скоростью от 15 °С/мин в области температур 1200 °С – 700 °С до 4 °С/мин при более низких.

Спектры оптических потерь в зависимости от температуры регистрировались в процессе нагрева световодов, во время и после охлаждения до комнатной температуры. Точность измерения температуры в изотермической зоне нагревателя составила ±1 °С, неоднородность температурного поля при измерении зависимости оптических потерь составила ±3 °С.

Контроль возможности образования микро- или нанокристаллических включений в световодах после их термической обработки осуществлялся методом микрорентгенофазового анализа на дифрактометре D8 DISCOVER (CuK_α-излучение).

Результаты.

В исследуемых световодах PSF, GSF, ASF, SF наблюдается значительный рост оптических потерь в температурном диапазоне 1050 – 1200 °С. На рисунке 1 представлены спектры оптических потерь (380-850 нм) в зависимости от температуры (800-1200 °С) для обозначенных типов световодов. Во время охлаждения исследуемых световодов оптические потери мало изменяли достигнутую величину, оставаясь на практически том же уровне вплоть до *RT*.

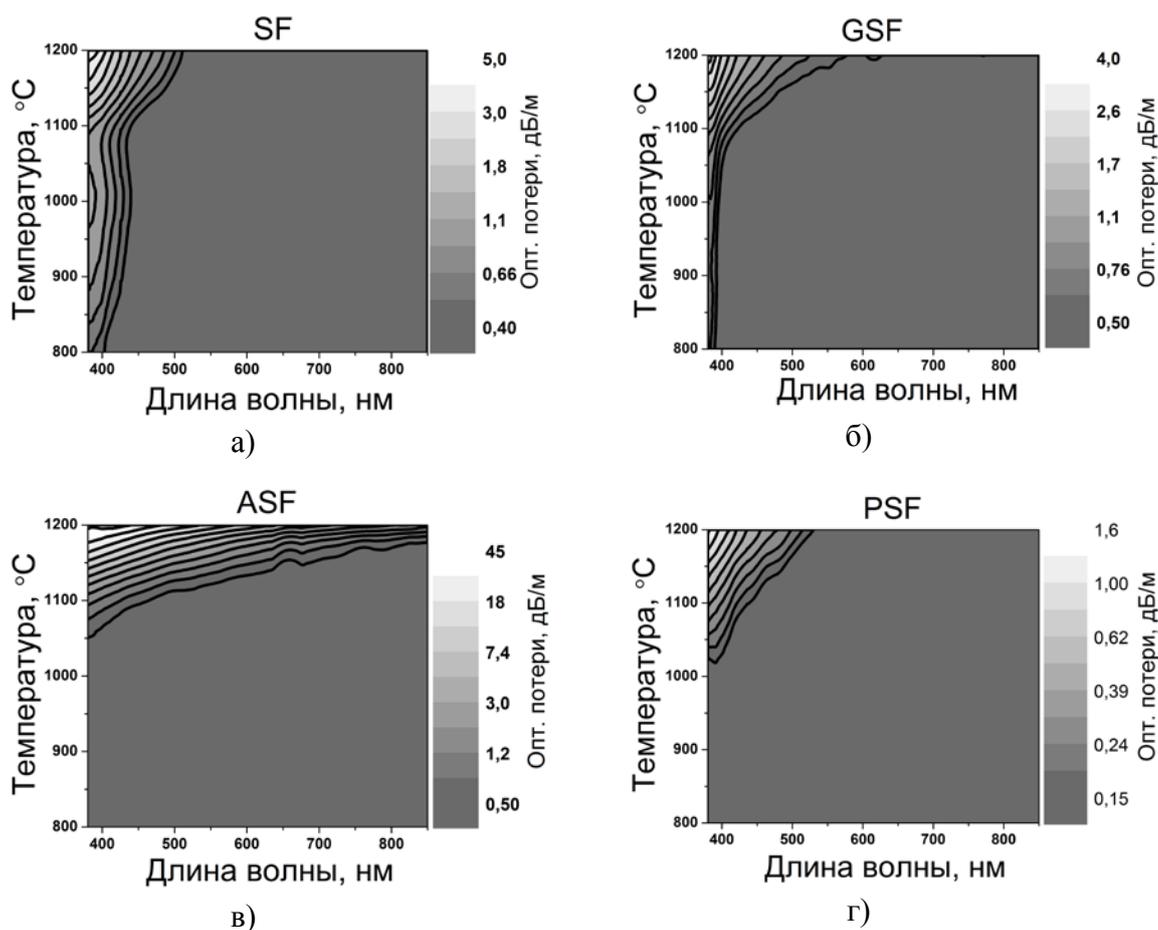


Рис. 1 - Измеренные спектры оптических потерь (350-850 нм) от температуры (800-1200 °С) в световодах SF(а), GSF(б), ASF(в), PSF(г).

Оптические потери достигали максимальной величины при температуре 1200 °С на длине волны 400 нм и составили для световода SF ~5 дБ/м (рисунок 1а), для световода GSF ~ 4 дБ/м (рисунок 1б), для световода PSF ~ 1,5 дБ/м (рисунок 1г) и для световода ASF ~45 дБ/м (рисунок 1в).

Обсуждение.

На рис. 2а представлены зависимость оптических потерь на длине волны 400 нм от температуры в диапазоне 30-1200 °С (фактически это сечение по вертикальной оси графиков, представленных на рисунке 1 вдоль линии 400 нм). Оптические потери при температуре 1200 °С представлены на рис. 2б (горизонтальное сечение графиков, представленных на рисунке 1) в диапазоне длин волн 400-850 нм для указанных типов световодов.

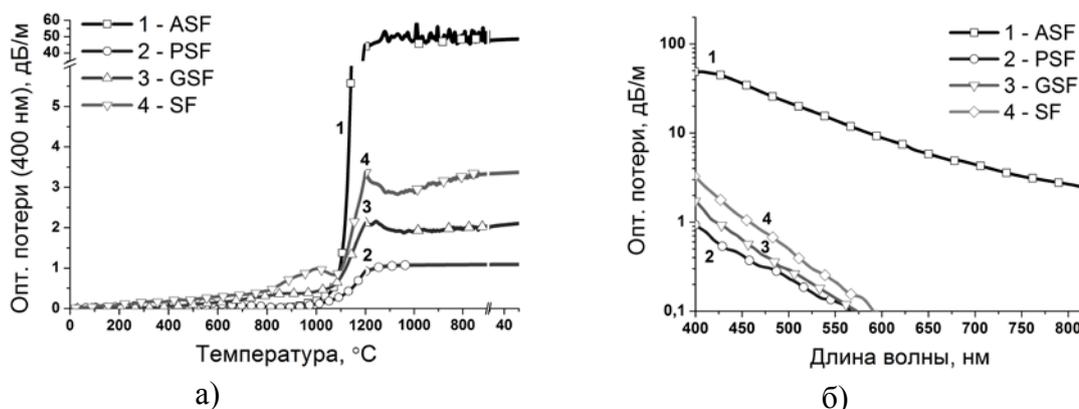


Рис. 2 - а) Зависимость оптических потерь на длине волны 400 нм от температуры в диапазоне 30-1200 °С при нагреве и охлаждении (слева направо) для световодов ASF, PSF, GSF и SF; б) Оптические потери в диапазоне длин волн 400-850 нм при температуре 1200 °С для световодов ASF, PSF, GSF и SF.

На рис. 2а так же показана зависимость изменения оптических потерь в световодах на длине волны 400 нм на этапе охлаждения. Видно, что уровень потерь, достигнутый во всех световодах при температуре 1200 °С, практически не изменяется при охлаждении в печи до комнатной температуры. При повышении температуры наиболее быстрый рост оптических потерь наблюдается во всех световодах в области коротких длин волн. Обращает на себя внимание локальный максимум потерь в SF световоде на длине волны около 400 нм при $T \sim 1000$ °С, отсутствующий в других световодах. И, кроме того, наблюдается значительно более высокий уровень наведенных нагреванием потерь (примерно на порядок) в ASF световоде по сравнению с другими.

До настоящего времени в температурном диапазоне до 1200 °С оптические потери исследовались только в германосиликатных волоконных световодах [Ошибка! Закладка не определена., Ошибка! Закладка не определена.]. Наши результаты по измерению оптических потерь в германосиликатном световоде GSF находятся в хорошем согласии с результатами измерений [Ошибка! Закладка не определена., Ошибка! Закладка не

определена.]. В работе [Ошибка! Закладка не определена.] было предложено рассматривать возрастание оптических потерь в германосиликатном световоде как результат генерации германатных кислородно-дефицитных центров при повышении температуры.

Там же показано, что данная зависимость $\alpha(T)$ может быть достаточно точно описана формулой Аррениуса:

$$\alpha(\lambda, T) = \alpha_0(\lambda) \cdot \exp(-E_f / k_B T), \quad (1)$$

где k_B - константа Больцмана, E_f - характеристическая энергия, α_0 - постоянная, имеющая размерность оптических потерь.

На рисунке 3 (кривая 1) приведена рассчитанная по формуле (1) зависимость коэффициента оптических потерь на длине волны 500 нм от температуры для параметров, приведенных в работе [Ошибка! Закладка не определена.]: $E_f \sim 2,2$ эВ, $\alpha_0 \sim 1,2 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$ на моль.% GeO_2 , и экспериментально полученная зависимость в настоящей работе (кривая 2).

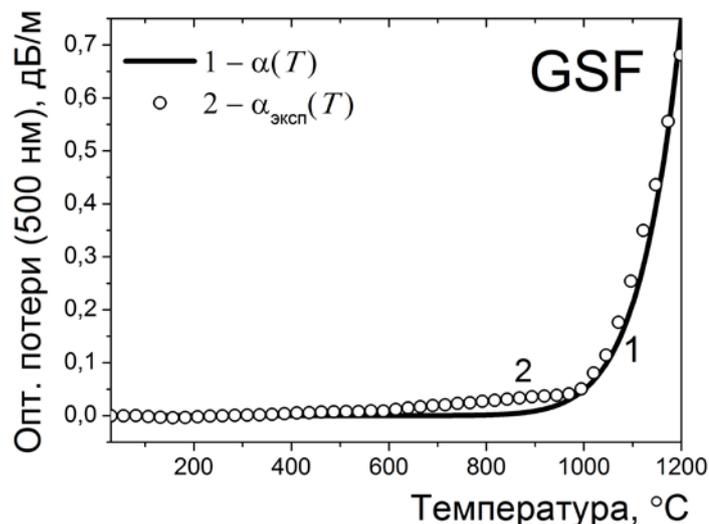


Рис. 3 - Рассчитанная (1) и экспериментальная (2) зависимость коэффициента оптических потерь α от температуры на длине волны 500 нм в световоде GSF.

В таблице 2 приведены рассчитанные по полученным в этой работе экспериментальным данным параметры E_f и α_0 для зависимости $\alpha(T)$ для всех исследованных световодов на длине волны $\lambda = 500$ нм.

Таблица 2. Параметры E_f и α_0 для исследуемых световодов

Обозначение световода	Параметр E_f , эВ	Параметр α_0 , m^{-1} ($\lambda = 500$ нм)
SF	2,8	$5 \cdot 10^8$
GSF	2,2	$6 \cdot 10^6$
ASF	6,8	$1,1 \cdot 10^{24}$
PSF	2,2	$1,9 \cdot 10^6$

Действительно, в световодах SF, GSF, PSF и ASF измеренные зависимости $\alpha(T)$ могут быть приближены соотношением типа (1) (см. таблицу 2). Но, с одной стороны, данное приближение, очевидно, не применимо к ASF, для которого подгоночный параметр α_0 отличается на 18 порядков от других световодов. Но главное расхождение полученных данных с (1) заключается в том, что при охлаждении световода его потери практически не снижаются и, следовательно, соотношение (1) на участке охлаждения неприменимо.

Напротив, в процессе изготовления объемного стекла после варки (или вытяжки световода) при его охлаждении концентрация дефектов всех видов в нём снижаются настолько, что потери опускаются до очень низких значений, особенно в волоконных световодах. В объемных образцах они так же не превышают 10-20 дБ/км (см. например, [1]). В исследованных же световодах потери (на длине волны 400 нм) при нагревании возрастают до ~ 2000 дБ/км в SF, GSF и PSF, а в ASF до 45 000 дБ/км, и после охлаждения они не снижаются.

Возможным объяснением наблюдаемой картины является предположение о частичной кристаллизации стекла в области сердцевины. Известно, что формирование центров кристаллизации в стекле происходит при более низких температурах, чем те, при которых наблюдается интенсивная кристаллизация. Поэтому повторных нагрев стекла при уже имеющихся центрах кристаллизации ведет к формированию кристаллов субмикронного уровня (поскольку в оптический микроскоп они не наблюдаются), рассеяние и поглощение излучения на которых приводит к повышенным оптическим потерям. При понижении температуры кристаллы сохраняются, что не изменяет и достигнутый уровень потерь.

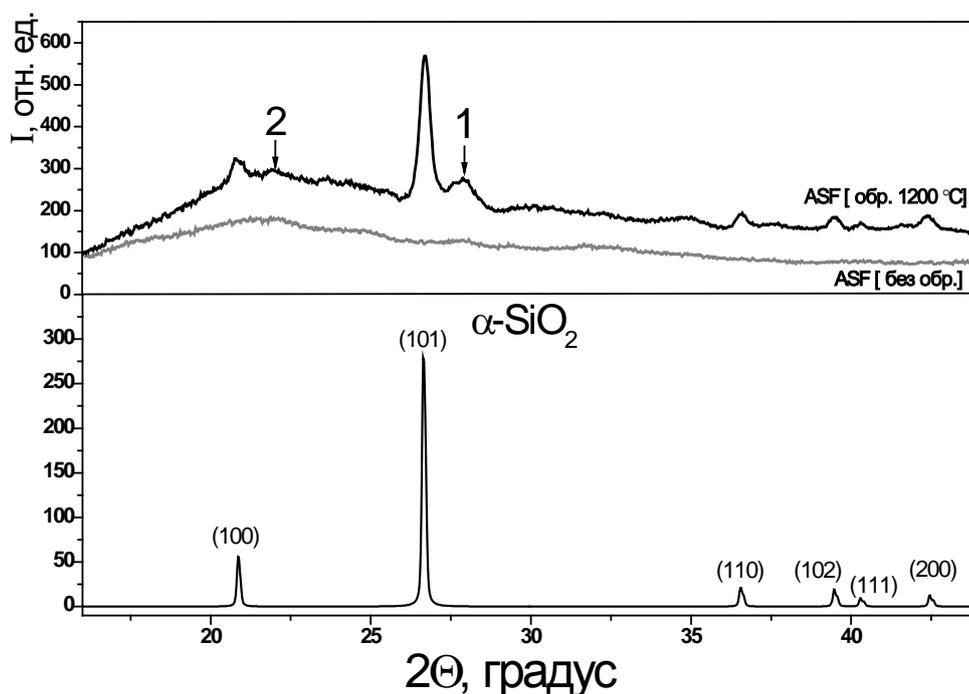


Рис. 4 - Сопоставление рентгенограммы обработанного при 1200 °С и без обработки световода ASF с рентгенограммой $\alpha\text{-SiO}_2$ (стрелка со знаком 1 указывает на рефлекс фазы кианита, со знаком 2 – фазы кристобалита)

Присутствие кристаллической фазы можно определить методом рентгенофазового анализа. Поскольку наибольший уровень потерь наблюдается в ASF, то наибольшая вероятность зарегистрировать кристаллическую фазу относится именно к этому световоду. Микрорентгенофазовый анализ данного световода на дифрактометре D8 DISCOVER ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) показал, что в результате термообработки действительно произошёл процесс кристаллизации. Рефлексы кристаллических фаз фиксируются на фоне галодиффузного рассеяния от аморфной фазы (рисунок 4). Основная кристаллическая фаза представляет собой микрокристаллические включения $\alpha\text{-SiO}_2$. Помимо $\alpha\text{-SiO}_2$ в образце присутствуют включения ещё двух кристаллических фаз, которые идентифицированы по их наиболее сильным рефлексам. Соответствующие им рефлексы размыты (полуширина на рентгенограмме образца порядка 1 градуса), что указывает на их включения в виде наноразмерных частиц. Этими фазами являются кианит Al_2SiO_5 , проявившийся на рентгенограмме отражением от плоскости $(\bar{2}11)$ при $2\Theta = 28,02^\circ$ и кристобалит, который идентифицирован по рефлексу от плоскости (101) при $2\Theta = 21,99^\circ$.

Подобные процессы наблюдались также и другими авторами. Так, наличие фаз кристобалита и силиманита Al_2SiO_5 , образовавшиеся в результате медленного охлаждения алюмосиликатного световода с температуры вытяжки ($T \sim 2000$ °C), было установлено в работе [1]. Авторы [1], исследовавшие в системе $Al_2O_3 - SiO_2$ равновесия фазовых превращений для фаз кварц-корунд-силиманит-кианит показали, что с появлением фазы кианита равновесие сдвигается в сторону образования этой фазы с переходом от структуры силиманита к кианиту.

Выводы.

Таким образом, в настоящей работе впервые исследованы оптические потери в световодах на основе плавленного кварца в температурном диапазоне 300-1500 К. В исследуемых световодах PSF, GSF, ASF, SF наблюдается значительный рост оптических потерь в температурном диапазоне 1050 – 1200 °C. При этом оптические потери достигали максимальной величины при температуре 1200 °C на длине волны 400 нм и составили для световода SF ~5 дБ/м, для световода GSF ~ 4 дБ/м, для световода PSF ~ 1,5 дБ/м и для световода ASF ~45 дБ/м и в процессе охлаждения практически не изменялись. На примере световода ASF показано, что в процессе нагрева и последующего охлаждения в нём формируются нано- и микрокристаллические включения, которые могут быть связаны с наблюдаемым ростом оптических потерь.

Следует отметить, что формирование кристаллической фазы в световодах должно приводить, главным образом, к росту рассеяния в волоконном световоде, а не к росту оптического поглощения. Поэтому наблюдавшиеся в настоящей работе и в [**Ошибка! Закладка не определена., Ошибка! Закладка не определена.**] возрастание оптических потерь в световодах при нагревании до ~1050 °C не связано с непосредственным возрастанием поглощения оптического излучения, и, по-видимому, не имеет прямого отношения к распространению оптического разряда (fiber fuse effect) по волоконным световодам, как это предполагалось в [**Ошибка! Закладка не определена., Ошибка! Закладка не определена.**]. На процесс распространения оптического разряда влияет именно поглощение, а не рассеяние поддерживающего разряд излучения. Тогда вопрос об истинном поглощении оптического излучения в световодах в рассматриваемом диапазоне температур требует дополнительных исследований.

Полученные результаты исследований использовались при разработке средств измерений для проведения исследования оптических свойств висмутовых волоконных

световодов в температурном диапазоне 300-1500 К [Ошибка! Закладка не определена.]. При температурах до ≈ 1200 °С и измерении оптических потерь на уровне более нескольких дБ/м кварцевые волоконные световоды использовать для подведения оптического излучения к исследуемому образцу висмутового световода, находящегося в высокотемпературном объеме.

Благодарности.

Данная работа была частично поддержана грантом Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 и грантом РФФИ № 11-02-01318а. Авторы выражают благодарность академику Е.М. Дианову и сотрудникам ИЦВО РАН Томашуку А.Л. и Рыбалтовскому А.А. за помощь и внимание к работе.

Список литературы

1. Mendez A., Morse T.F. Specialty Optical Fibers Handbook. Academic Press, 2007. 783 p.
2. Voloshin V.V., Vorob'ev I.L., Ivanov G.A., Isaev V.A., Kolosovskii A.O., Lenardich B., Popov S.M., Chamorovskii Y.K. Absorption loss at high temperatures in aluminum- and copper-coated optical fibers // Journal of Communications Technology and Electronics. 2011. Vol. 56, no. 1. P. 90-96. DOI: 10.1134/S1064226910061026
3. Kashyap R. Self-propelled self-focusing damage in the optical fibres // Proceedings of the Tenth International Conference on Lasers and Applications. 1988. P. 859-866.
4. Hand D.P., Russell P.St.J. Solitary thermal shock waves and optical damage in optical fibers: the fiber fuse // Optics Letters. 1988. Vol. 13, no. 9. P. 767-769. DOI: 10.1364/OL.13.000767
5. Дворецкий Д.А., Буфетов И.А., Вельмискин В.В., Зленко А.С., Хопин В.Ф., Семенов С.Л., Гурьянов А.Н., Денисов Л.К., Дианов Е.М. Оптические свойства волоконных световодов на основе плавленого кварца, легированного висмутом, в диапазоне температур 300 — 1500 К // Квантовая электроника. 2012. Т. 42, № 9. С. 762-769. DOI: 10.1070/QE2012v042n09ABEH014894
6. Pinnow D.A., Rich T.C. Development of a Calorimetric Method for Making Precision Optical Absorption Measurements // Appl. Opt. 1973. Vol. 12, no. 5. P. 984-992. DOI: 10.1364/AO.12.000984
7. Ohmori Y., Yanawa F., Nakahara M. Fabrication of low-loss Al₂O₃-doped silica fibers // Elec. Letters. 1982. Vol. 18, no. 18. P. 761-763. DOI: 10.1049/el:19820515
8. Harlov D.E., Milke R., Gottschalk M. Metastability of sillimanite relative to corundum and quartz in the kyanite stability field: Competition between stable and metastable reactions // American Mineralogist. 2008. Vol. 93, no. 4. P. 608-617. DOI: 10.2138/am.2008.2655

Optical losses in silica based fibers within the temperature range from 300 to 1500 K

05, May 2013

DOI: 10.7463/0513.0554843

Dvoreckii D.A., Hopin V.F., Gur'yanov A.N., Denisov L.K., Ishakova L.D.,
Bufetov I.A.

Russia, Moscow, Fiber Optics Research Center of RAS
Russia, N. Novgorod, Institute of Chemistry of High-Purity Substances of RAS
Bauman Moscow State Technical University, 105005, Moscow, Russian Federation
ddvoretский@gmail.com

In this article optical losses within the temperature range from 300 to 1500 K were investigated in visible and NIR spectral ranges for silica based optical fibers for the first time. It was shown that there is a significant increase in optical losses in the temperature range of 1050 - 1200 ° C. Optical losses reach their maximum at the temperature of 1200 ° C at the wavelength of 400 nm; the maximum value for a silica-based optical fiber was approximately 5 dB/m, for a germanosilicate fiber ~ 4 dB / m, for a phosphosilicate fiber ~ 1.5 dB / m and for an aluminosilicate fiber ~ 45 dB / m. By the example of the aluminosilicate fiber it was shown that optical losses in the wavelength range of 380-850 nm could be associated with nano- and microcrystalline inclusions which are formed as a result of fiber annealing.

Publications with keywords: [optical fiber](#), [temperature behavior](#), [optical losses](#)

Publications with words: [optical fiber](#), [temperature behavior](#), [optical losses](#)

References

1. Mendez A., Morse T.F. *Specialty Optical Fibers Handbook*. Academic Press, 2007. 783 p.
2. Voloshin V.V., Vorob'ev I.L., Ivanov G.A., Isaev V.A., Kolosovskii A.O., Lenardich B., Popov S.M., Chamorovskii Y.K. Absorption loss at high temperatures in aluminum- and copper-coated optical fibers. *Journal of Communications Technology and Electronics*, 2011, vol. 56, no. 1, pp. 90-96. DOI: 10.1134/S1064226910061026
3. Kashyap R. Self-propelled self-focusing damage in the optical fibres. *Proc. of the Tenth International Conference on Lasers and Applications*. 1988, pp. 859-866.

4. Hand D.P., Russell P.St.J., Solitary thermal shock waves and optical damage in optical fibers: the fiber fuse. *Optics Letters*, 1988, vol. 13, no. 9, pp. 767-769. DOI: 10.1364/OL.13.000767
5. Dvoretiskii D.A., Bufetov I.A., Vel'miskin V.V., Zlenko A.S., Khopin V.F., Semenov S.L., Gur'ianov A.N., Denisov L.K., Dianov E.M. Opticheskie svoistva volokonnykh svetovodov na osnove plavlenogo kvartsa, legirovannogo vismutom, v diapazone temperatur 300 — 1500 K [Optical properties of bismuth-doped silica fibres in the temperature range 300 — 1500 K]. *Kvantovaya elektronika*, 2012, vol. 42, no. 9, pp. 762-769. (Trans. version: *Quantum Electronics*, 2012, vol. 42, no. 9, pp. 762-769. DOI: 10.1070/QE2012v042n09ABEH014894).
6. Pinnow D.A., Rich T.C. Development of a Calorimetric Method for Making Precision Optical Absorption Measurements. *Appl. Opt.*, 1973, vol. 12, no. 5, pp. 984-992. DOI: 10.1364/AO.12.000984
7. Ohmori Y., Yanawa F., Nakahara M. Fabrication of low-loss Al₂O₃-doped silica fibers. *Electr. Letters*, 1982, vol.18, no. 18, pp. 761-763. DOI: 10.1049/el:19820515
8. Harlov D.E., Milke R., Gottschalk M. Metastability of sillimanite relative to corundum and quartz in the kyanite stability field: Competition between stable and metastable reactions. *American Mineralogist*, 2008, vol. 93, no. 4, pp. 608-617. DOI: 10.2138/am.2008.2655