

СТЕКЛА ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ (обзор)

М. В. Дяденко, И. А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет (г. Минск)

Волоконная оптика является перспективным направлением в сфере промышленного производства, в связи с чем требуют дальнейшего развития научные исследования в этой области. Началом ее современного этапа можно считать 60-е годы прошлого века — время технологической реализации первых волоконно-оптических элементов для использования в приборостроении. Применение световодов высокоэффективно и безгранично. Сегодня они используются в космической и лазерной технике, электронно-оптических преобразователях для приборов ночного видения современных систем наблюдения. Скорости передачи современных волоконно-оптических систем достигают 1 – 10 Гбит/с, что позволяет по одному каналу передавать гигантские массивы информации (до 2 млн телефонных разговоров или 2000 телевизионных программ одновременно). В настоящее время отечественный и мировой рынок испытывает большую потребность в волоконно-оптических элементах в связи с быстрыми темпами развития производства основных компонентов волоконно-оптических систем передачи информации.

Оптическое стекло остается основным материалом для изготовления волоконно-оптических элементов различного назначения. Наиболее важными его свойствами, за исключением светопропускания, являются преломляющая способность и дисперсия (число Аббе).

Значительная часть исследований по разработке составов стекол для волоконной оптики проводилась в середине прошлого столетия в таких странах, как СССР, США, Корея, Китай, Япония, ФРГ, Чехия и Франция. После распада СССР на всем постсоветском пространстве исследования в этой области стали малочисленными. В настоящее время основные производители световодов — Китай, Германия, США и Япония. Анализ патентно-информационных источников показывает, что страны-производители используют составы стекол, которые базируются на основе оксидов лантана, ниобия, галлия, титана и других компонентов.

Оптическое стекловолокно представляет собой систему, состоящую из светопроводящей жилы и одной или двух светотражающих оболочек. Волоконно-оптический элемент состоит из отдельных стекловолокон, которые укладываются различными способами. Оболочка выполняет несколько функций: защищает поверхность от загрязнений, обеспечивает оптическую изоляцию между соседними волокнами и служит для получения вакуум-плотных волоконных компози-

ций. Основным параметром световода является его апертурное число, определяемое по формуле [1]:

$$A = \sqrt{n_c^2 - n_o^2},$$

где n_c и n_o — показатели преломления световедущей жилы и оболочки.

Для того чтобы волокно проводило свет с минимальными потерями и волоконная деталь имела требуемую частотно-контрастную характеристику, значение апертурного числа должно быть выше, чем 0,8 [2].

Оптические стекла для волоконной оптики должны обеспечивать стабильные физико-химические свойства при действии экстремальных внешних факторов. Они используются также для создания неоднородных или композиционных оптических сред. К стеклам для волоконной оптики предъявляются требования, которые нехарактерны для стекол классической оптики:

для обеспечения требуемой числовой апертуры световода стекла оболочки и сердцевины волокна должны иметь определенную разность квадратов показателей преломления стекол световедущей жилы и светотражающей оболочки;

для термомеханической прочности световода необходимо, чтобы ТКЛР стекла оболочки был ниже ТКЛР стекла световедущей жилы;

для предотвращения возникновения диффузии на границе сердцевина – оболочка вязкости сердцевины и оболочки должны иметь минимальное различие; однако вязкость оболочки должна быть несколько выше ввиду того, что она определяет условия технологического процесса вытягивания волокна [3].

Стекла оболочки и сердцевины должны быть подобраны по ТКЛР не только между собой, но и между деталями, с которыми будет сочленяться волоконный элемент. Технологически необходимо, чтобы ТКЛР стекла оболочки был меньше на $(2 \dots 10) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, чем ТКЛР стекла сердцевины. В этом случае оболочка волокна находится в состоянии сжатия, что повышает механическую прочность волокна. Такое соотношение ТКЛР обязательно при изготовлении гибких жгутов световодов.

При прохождении света через световод возникают оптические потери, обусловленные как его конструкцией, так и свойствами материала, из которого он изготовлен. Эти потери характеризуются величиной затухания световой энергии, которая для магистральных волоконно-оптических линий связи не должна превы-

шать 0,3 – 0,7 дБ/км [4]. Следует отметить наличие такого понятия, как “окно прозрачности”, которое обозначает длинноволновой диапазон, в котором свет распространяется вдоль волокна с малым затуханием. Существуют три таких диапазона: 820 – 850 нм, а также в областях 1300 и 1550 нм. Наряду с этим существуют также области высокого затухания, которые расположены вблизи 730, 950, 1250 и 1380 нм [5].

В целом оптический световод имеет сложную структуру, которая создает условия для прохождения света вдоль оси волокна путем полного внутреннего отражения с минимальными потерями.

Для производства светопроводящей жилы используют составы стекол из группы флинтгов: тяжелые баритовые (ТБФ) и сверхтяжелые баритовые (СТФ), а для оболочек — из группы кронов. Основными характеристиками оптических стекол являются показатель преломления n_D и средний коэффициент дисперсии ν_D . Для флинтгов n_D изменяется от 1,5247 до 2,05, ν_D — от 17 до 56, а для кронов — от 1,4704 до 1,6568 и от 51,1 до 70 соответственно.

Основные компоненты ТБФ — оксиды лантана, бария, ниобия, титана и редкоземельных элементов. Стекла этих систем характеризуются высокой кристаллизационной способностью, что является причиной потерь информации.

Влияние CdO на стеклообразование и оптические свойства боросиликатного стекла изучено в работе [6]. Результаты показали, что кадмиевые стекла обладают малой кристаллизационной способностью и высокой химической стойкостью. Оксид кадмия хорошо усваивается стеклом при содержании до 40 %*; CdO повышает показатель преломления стекла почти в той же мере, что и оксид свинца, но значительно слабее увеличивает дисперсию, однако его использование нежелательно из-за токсичности [7].

Введение оксида таллия в состав оптического стекла (пат. США 4495298) позволяет получить более однородную стекломассу, однако, с другой стороны, ион таллия более летуч, чем любой иной ион щелочного металла. Улетучивание Pb_2O возрастает экспоненциально с увеличением температуры варки, поэтому синтез таких стекол целесообразно вести при температурах 1350 – 1400 °С. Пределы молярного содержания оксида таллия в стеклах составляют 45 – 70 %. При меньшем содержании Pb_2O резко сокращаются срок службы и химическая стойкость стеклянного изделия, при его содержании выше заданного предела возрастает температура варки стекла. Выполнение всех условий дает возможность получить легкоплавкие, высокоустойчивые и однородные по массе изделия. Таллиевые стекла имеют малую склонность к кристаллизации, что позволяет варить их в сосудах большой вместимости. Однако из-за токсичности оксида таллия варка стекол должна проводиться таким образом, чтобы исключить его попадание в атмосферу.

* Здесь и далее, если не оговорено особо, — массовое содержание.

В последние десятилетия прошлого столетия проводилось изучение новых типов стекол, полученных на основе оксидов, которые ранее не применялись в стекловарении. В работе [8] описываются результаты исследования кристаллизационной способности, оптических свойств и плотности галлиевых натриево-боросиликатных стекол, а также стеклообразования и свойств стекол в тройной системе $B_2O_3 - Ga_2O_3 - PbO$.

Эти стекла синтезировали путем введения оксида галлия в бой “исходного” стекла. Стекла, содержащие примерно до 20 % Ga_2O_3 , не кристаллизуются при длительных (до 12 ч) выдержках в градиентной печи. При содержании Ga_2O_3 более 20 % отмечена их склонность к кристаллизации. В указанной системе даже при варке стекол в больших количествах с последующим их тонким отжигом обнаружена довольно большая область стеклообразования. Максимальное содержание Ga_2O_3 в трехкомпонентных системах, образующих стекла, немного больше 30 %. Показатель преломления стекол изменяется в очень широком интервале — от 1,62 до 2,11.

Галлиевые стекла отличаются от подобных лантановых тем, что имеют более ярко выраженные флинттовые свойства, т. е. при тех же значениях n_D они имеют меньшие значения коэффициента дисперсии.

В результате базовых исследований [9] установлена область стеклообразования в системе $B_2O_3 - La_2O_3 - ZnO$, которая лежит в полях кристаллизации метаборатов лантана и цинка. У составов, находящихся вне поля образования метабората цинка, степень кристаллизации уменьшается. Добавка 5 % ZrO_2 (молярное содержание) слабо влияет на степень и температуру верхней границы кристаллизации стекол, которые расположены в поле кристаллизации метабората лантана. В то же время у составов, содержащих ≤ 10 % La_2O_3 (поле метабората цинка), степень кристаллизации уменьшается, так как они переходят в поле образования бадделита. Добавки 5 и 10 % Ga_2O_3 значительно снижают температуру верхнего предела кристаллизации (на 100 °С и более).

Германатно-боратное стекло типа ТБФ также имеет высокую кристаллизационную способность. Авторами работы [10] отмечено, что в стекле ТБФ наблюдается одновременное выделение трех кристаллических фаз: титан-фаза (наличие оксида титана), борат кадмия и третья фаза, которую авторы не называют.

Авторами а. с. СССР 191080 предложено оптическое стекло для жилы оптического световолокна, имеющее показатель преломления 1,7 – 1,8, характеризующееся повышенной химической стойкостью, следующего состава (%): 18 – 20 SiO_2 , 13 – 14 B_2O_3 , 32 – 36 BaO , 15 – 19 La_2O_3 , 11 – 13 TiO_2 , не более 4 ZrO_2 , не более 3 Al_2O_3 , не более 3 As_2O_3 . Предложенный состав имеет повышенную температуру варки (1550 °С) и температуру начала размягчения (700 °С).

Известно оптическое стекло с показателем преломления 1,9 – 2,1 и коэффициентом дисперсии 16 – 23, включающее в себя (%): 6 – 15 SiO_2 , 2 – 10 B_2O_3 , 67 – 90 PbO , 1 – 10 Al_2O_3 , не более 10 Ga_2O_3 , до

5 La_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , WO_3 , до 3 Sb_2O_3 , As_2O_3 и CeO_2 (а. с. СССР 270216).

Самые высокие показатели преломления, которые ранее обеспечивались путем добавления в стекло оксидов бария и цинка, сегодня достигаются путем использования составов, содержащих большие количества оксидов лантана, циркония и ниобия.

Известен состав стекла для производства световедущей жилы оптического стекловолокна, находящийся в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ и содержащий (%): $> 5 - 15 \text{ SiO}_2$, $20 - 30 \text{ B}_2\text{O}_3$, $21 - 30 \text{ La}_2\text{O}_3$, $5 - 15 \text{ Y}_2\text{O}_3$, $0 - 10 \text{ Gd}_2\text{O}_3$, $1 - 8 \text{ ZrO}_2$, $0,1 - 5 \text{ Nb}_2\text{O}_5$, $5 - 12 \text{ Ta}_2\text{O}_5$, $0 - 10 \text{ ZnO}$, $0 - 10 \text{ CaO}$, $0 - 5 \text{ SrO}$, $0 - 10 \text{ BaO}$, $1 - 8 \text{ Li}_2\text{O}$, $0 - 1 \text{ Sb}_2\text{O}_3$, $0 - 1 \text{ As}_2\text{O}_3$. Приведенный состав обладает низкой температурой стеклования (в диапазоне $500 - 580^\circ\text{C}$). Оптические константы этого стекла имеют следующие значения: показатель преломления $1,70 - 1,75$, число Аббе $45,0 - 54,0$ (пат. США 6753281). Данный состав также характеризуется повышенной склонностью к кристаллизации, что ограничивает его использование в промышленном производстве.

Авторами пат. США 6797659 разработан состав оптического стекла, имеющий показатель преломления $1,75 - 1,85$, число Аббе $35,0 - 45,0$, следующего состава (%): $1 - 6 \text{ SiO}_2$, $15,5 - 25 \text{ B}_2\text{O}_3$, $25 - 40 \text{ La}_2\text{O}_3$, $0 - 6,4 \text{ Y}_2\text{O}_3$, $2 - 6,5 \text{ ZrO}_2$, $3 - 12 \text{ Nb}_2\text{O}_5$, $1 - 8 \text{ Ta}_2\text{O}_5$, $17 - 28 \text{ ZnO}$, $0,6 - 3 \text{ GeO}_2$, $0 - 5 \text{ TiO}_2$, $0 - 5 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $0 - 1 \text{ BaO}$, $0 - 1 \text{ It}_2\text{O}_3$, $0 - 1 \text{ Sb}_2\text{O}_3$. Температура стеклования данного состава $500 - 590^\circ\text{C}$.

Авторами пат. США 6818578 предложен состав стекла с показателем преломления $1,875$ и коэффициентом дисперсии $39,5$ состава (%): $3 - 10 \text{ SiO}_2$, $7 - 15 \text{ B}_2\text{O}_3$, $30 - 60 \text{ La}_2\text{O}_3$, $0 - 5 \text{ GeO}_2$, $2 - 8 \text{ ZrO}_2$, $0 - 30 \text{ Gd}_2\text{O}_3$, $0 - 10 \text{ Y}_2\text{O}_3$, $0 - 5 \text{ It}_2\text{O}_3$, $13 - 19 \text{ Ta}_2\text{O}_5$, $0 - 15 \text{ ZnO}$. У этого состава отмечены высокая преломляемость и низкие дисперсионные показатели.

Оптическое стекло, имеющее состав (%): $15 - 25 \text{ SiO}_2$, $0 - 5 \text{ B}_2\text{O}_3$, $30 - 50 \text{ La}_2\text{O}_3$, $5 - 15 \text{ ZrO}_2$, $0 - 5 \text{ CaO}$, $0 - 10 \text{ BaO}$, $0 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5$, $0 - 5 \text{ TiO}_2$, $0 - 10 \text{ Li}_2\text{O}$, $3 - 12 \text{ Na}_2\text{O}$, $0 - 10 \text{ K}_2\text{O}$, показатель преломления составляет $1,82$, число Аббе — $22 - 28$, температура начала размягчения — $500 - 580^\circ\text{C}$ (пат. США 6828265).

Оптическое стекло группы флинтос с показателем преломления $1,78 - 1,86$ имеет следующий состав (%): $20 - 30 \text{ P}_2\text{O}_5$, $25 - 50 \text{ Nb}_2\text{O}_5$, $0 - 15 \text{ Na}_2\text{O}$, $0 - 15 \text{ K}_2\text{O}$, $0 - 8 \text{ Li}_2\text{O}$, $1 - 7 \text{ ZnO}$, $0,5 - 10 \text{ B}_2\text{O}_3$ (пат. США 6875714). Недостаток указанного состава — наличие оксида фосфора, который является летучим компонентом.

В заявке ЕПВ 1533285 предложен следующий состав стекла (%): $0,1 - 10 \text{ SiO}_2$, $15 - 35 \text{ B}_2\text{O}_3$, $15 - 55 \text{ La}_2\text{O}_3$, $0 - 2 \text{ Y}_2\text{O}_3$, $0 - 25 \text{ Yb}_2\text{O}_3$, $1 - 40 \text{ Gd}_2\text{O}_3$, $0,1 - 3 \text{ Li}_2\text{O}$, $0 - 10 \text{ GeO}_2$, $0 - 10 \text{ ZrO}_2$, $0 - 10 \text{ WO}_3$, $0 - 15 \text{ ZnO}$, $0 - 10 \text{ RO}$ ($\text{R}^+ - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), $0 - 5 \text{ TiO}_2$, $0 - 5 \text{ Nb}_2\text{O}_5$, $0 - 10 \text{ Ta}_2\text{O}_5$, $0 - 1 \text{ Sb}_2\text{O}_3$ ($0,1 - 10 \text{ F}^-$, сверх 100%). Стекло данного состава имеет следующие характеристики: $n_D = 1,75 - 1,80$, $v_D = 50,0$. Предложенный состав стекла, как и другие лантано-боросиликатные стекла, склонен к кристаллизации с выделением кристаллической фазы $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (ОСТ 3-776-80).

Состав бесфтористого оптического стекла с показателем преломления $\geq 1,83$ и числом Аббе ≥ 35 включает в себя (%): $2 - 9 \text{ SiO}_2$, $8 - 18 \text{ B}_2\text{O}_3$, $35 - 50 \text{ La}_2\text{O}_3$, $3 - 20 \text{ Gd}_2\text{O}_3$, $4,5 - 7 \text{ ZrO}_2$, $0,1 - 3 \text{ Nb}_2\text{O}_5$, $15 - 25 \text{ Ta}_2\text{O}_5$, $17 - 28 (\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5)$, $0 - 3 \text{ Li}_2\text{O}$, $0 - 3 \text{ WO}_3$, $0 - 10 \text{ ZnO}$, $0 - 5 \text{ Mg}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{O}$, $0 - 1 \text{ Sb}_2\text{O}_3$. Температура ликвидуса у предлагаемого состава стекла не превышает 1240°C (заявка ЕПВ 1604959).

В заявке ЕПВ 1640346 приведен состав стекла, содержащий (%): $42 - 55 \text{ Nb}_2\text{O}_5$, $2,7 \text{ Nb}_2\text{O}_5 (\text{TiO}_2)$, $2 - 8 \text{ Li}_2\text{O}$, $< 5 \text{ Mg}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn})\text{O}$, $< 5 \text{ ZrO}_2$, $0 - 10 \text{ Na}_2\text{O}$, $0 - 20 \text{ K}_2\text{O}$, $10 - 25 (\text{Li}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$, $0 - 1 \text{ Sb}_2\text{O}_3$, $2 - 8 (\text{RO} + \text{ZrO}_2 + \text{Li}_2\text{O})$. Этот состав имеет показатель преломления не ниже $1,875$, значение числа Аббе превышает $39,5$, а температура начала размягчения составляет 700°C .

Авторами заявки ЕПВ 1637506 предложен состав оптического стекла, который относится к СТФ (молярное содержание, %): $45 - 75 \text{ Bi}_2\text{O}_3$, $12 - 45 \text{ B}_2\text{O}_3$, $1 - 20 \text{ Ga}_2\text{O}_3$, $1 - 20 \text{ In}_2\text{O}_3$, $0 - 20 \text{ ZnO}$, $0 - 15 \text{ BaO}$, $0 - 15 (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2)$, $0 - 15 (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO})$, $0 - 5 \text{ CeO}_2$, $\geq 5 (\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{In}_2\text{O}_3 + \text{ZnO})$, $0 - 10 (\text{SnO}_2 + \text{TeO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3)$. Данный состав характеризуется показателем преломления, составляющим $\geq 2,10$.

Оптическое стекло состава (%): $0 - 10 \text{ SiO}_2$, $45 - 65 \text{ B}_2\text{O}_3$, $5 - 22 \text{ La}_2\text{O}_3$, $1 - 20 \text{ Gd}_2\text{O}_3$, $0 - 6,5 \text{ ZrO}_2$, $0 - 10 \text{ MgO}$, $0 - 10 \text{ CaO}$, $0 - 10 \text{ SrO}$, $0 - 10 \text{ BaO}$, $0 - 8 \text{ Nb}_2\text{O}_5$, $0 - 8 \text{ Ta}_2\text{O}_5$, $5 - 30 \text{ ZnO}$, $0 - 10 \text{ Y}_2\text{O}_3$, $0 - 8 \text{ It}_2\text{O}_3$, $0 - 8 \text{ TiO}_2$, $0 - 10 \text{ Li}_2\text{O}$, $0 - 5 \text{ Na}_2\text{O}$, $0 - 5 \text{ K}_2\text{O}$, $0 - 1 \text{ Sb}_2\text{O}_3$ имеет показатель преломления $1,72 - 1,83$ и коэффициент дисперсии $45 - 55$ (пат. США 6844279).

Для производства световедущей жилы оптического стекловолокна используются другие составы стекол: марок ТБФ 3 – ТБФ 5, ТБФ 7 – ТБФ 11, ТБФ 13, ТБФ 25 (ОСТ 3-4888-80) и марок ВС 58, ВС 80, ВС 82, ВС 82-1, ВС 83, ВС 92, базирующиеся на основе стекол систем $\text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{ZrO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$.

Стекла ТБФ 3, ТБФ 4 и ТБФ 10 имеют состав (%): $13 - 17 \text{ SiO}_2$, $12 - 15 \text{ B}_2\text{O}_3$, $0 - 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $12 - 18 \text{ La}_2\text{O}_3$, $1 - 4 \text{ ZrO}_2$, $21 - 30 \text{ BaO}$, $0 - 4 \text{ Nb}_2\text{O}_5$, $0 - 10 \text{ ZnO}$, $3 - 13 \text{ TiO}_2$, $3 - 23 \text{ CdO}$. Для перечисленных составов показатель преломления изменяется в диапазоне $1,81 - 1,83$. Стекла ТБФ 5, ТБФ 7 – ТБФ 9, ТБФ 13 и ТБФ 25, содержащие (%): $0 - 10 \text{ SiO}_2$, $9 - 26 \text{ B}_2\text{O}_3$, $0 - 4 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $26 - 40 \text{ La}_2\text{O}_3$, $0 - 17 \text{ PbO}$, $0 - 30 \text{ CdO}$, $0 - 4 \text{ ZrO}_2$, $0 - 3 \text{ CaO}$, $0 - 7 \text{ Nb}_2\text{O}_5$, $0 - 20 \text{ Ta}_2\text{O}_5$, $0 - 7 \text{ Y}_2\text{O}_3$, $0 - 10 \text{ TiO}_2$, $0 - 12 \text{ ZnO}$, $0 - 17 \text{ WO}_3$, $0 - 18 \text{ GeO}_2$, $0 - 8 \text{ Gd}_2\text{O}_3$, $0 - 5 \text{ Ga}_2\text{O}_3$, $0 - 0,3 \text{ As}_2\text{O}_3$, имеют показатель преломления $1,7 - 1,85$.

Стекла ВС 58, ВС 80, ВС 82, ВС 82-1, ВС 83, ВС 92 (ОСТ 3-776-80) включают в себя (%): $10 - 70 \text{ SiO}_2$, $0 - 21 \text{ B}_2\text{O}_3$, $0 - 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $0 - 20 \text{ La}_2\text{O}_3$, $0 - 65 \text{ PbO}$, $0 - 3 \text{ CdO}$, $0 - 4 \text{ ZrO}_2$, $0 - 2 \text{ CaO}$, $0 - 4 \text{ Nb}_2\text{O}_5$, $0 - 12 \text{ TiO}_2$, $0 - 12 \text{ ZnO}$, $0 - 22 \text{ GeO}_2$, $0 - 2 \text{ CaO}$, $0 - 1 \text{ MgO}$, $0 - 0,5 \text{ As}_2\text{O}_3$, $0 - 1 \text{ Sb}_2\text{O}_3$. Их показатель преломления составляет $1,6 - 1,8$, коэффициент дисперсии —

30–45, температурный интервал начала размягчения — 510–710 °С, спектральный показатель ослабления — 1–6 мм⁻¹.

Основными оксидами, входящими в состав стекол группы кронов, являются оксиды бора, кремния, алюминия, щелочных и щелочно-земельных металлов. Негативный момент при варке этих стекол — тугоплавкость.

За последние полстолетия составы стекол для оболочки оптического стекловолокна продолжали оставаться высококремнеземистыми, базирующиеся на основе системы R₂O–B₂O₃–SiO₂. Как правило, это высококремнеземистые стекла приведенных ниже составов.

Стекло, содержащее (%): 25–45 P₂O₅, 0–5 Na₂O, 0–5 K₂O, 0–5 Li₂O, 0–15 MgO, 0–15 CaO, 0–5 (Na₂O + K₂O + Li₂O), 0–15 SrO, 24–40 BaO, 3–14 ZnO, 5–20 B₂O₃, 0–5 Al₂O₃, 0–5 WO₃, 0,12–0,5 ZnO (BaO), 0–0,5 (Sb₂O₃ + As₂O₃), обладает показателем преломления 1,54–1,65 (заявка ЕПВ 1477463).

Оптическое стекло из группы кронов с показателем преломления 1,42–1,63 и числом Аббе 53–63 содержит (%): 36–75 SiO₂, 1–17 P₂O₅, 0,1–8 (Na₂O + K₂O + Cs₂O + Li₂O), 0,1–8 (MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO), 0–5 B₂O₃, 17–35 Al₂O₃, 0,1–8 (SnO₂ + TiO₂ + ZrO₂), 0–3 WO₃, < 2 Sb₂O₃, содержание красящих оксидов и других включений составляет менее 1 % (заявка Германии 102004034928). Для оптического стекла содержание красящих примесей не должно превышать 0,001 %, поэтому данный состав ограничен в промышленном применении.

Оптическое стекло, содержащее (%): 65–75 SiO₂, 0,1–5 Li₂O, 1–5 Na₂O, 5–20 K₂O, 0–5 Cs₂O, 15–25 ΣR₂O (R₂O — Li₂O, Na₂O, K₂O, Cs₂O), 0–10 MgO, 0–10 CaO, 0–10 SrO, 0–10 BaO, 0,5–10 ΣRO (RO — MgO, CaO, SrO, BaO), 0–3 ZnO, 0–6 B₂O₃, 0–1 Al₂O₃, 0–2 TiO₂, 0–2 ZrO₂, 0–3 WO₃, 0–2 Sb₂O₃, 0–2 F⁻ (в составе фторидов), обладает следующими основными характеристиками: $n_D = 1,49–1,54$, $v_D = 55–65$ (заявка ЕПВ 1514849).

Оптическое стекло с показателем преломления 1,60–1,69, числом Аббе 35–45 и температурой начала размягчения 300–500 °С имеет состав (%): 20–40 SiO₂, 5–20 B₂O₃, 0–5 Al₂O₃, 3–15 ZrO₂, 0–5 (MgO + CaO), 10–30 Nb₂O₅, 0–10 SrO, 0–10 BaO, 0–18 ZnO, 5–15 Li₂O, 1–10 Na₂O, 1–10 K₂O, 0–1 Sb₂O₃ (пат. США 7087542). Стекло не кристаллизуется при выдержке 30 мин в температурном интервале 500–600 °С.

Для производства оболочки волоконно-оптических элементов применяются также составы стекол марок K1–K5, K8, K14, K15, K18–K20, которые имеют состав (%): 55–72 SiO₂, 0–22 B₂O₃, 0–5 Al₂O₃, 0–6 PbO, 0–6 BaO, 0–5 MgO, 0–5 CaO, 0–22 ZnO, 0–11 Na₂O, 3–15 K₂O, 0–0,4 Sb₂O₃, 0–0,5 As₂O₃ (ОСТ 3–4888–80), и марок BO 45, BO 50, BO 54, BO 73-1, BO 73-2, BO 77 (ОСТ 3-776–80), включающие в себя (%): 40–70 SiO₂, 10–30 B₂O₃, 2–6 Al₂O₃, 0–3 BaO, 0–1 MgO, 0–2 CaO, 0–2 ZnO, 0–9 Na₂O,

3–15 Li₂O, 0–1 CeO₂, 0–0,5 As₂O₃, с показателем преломления 1,47–1,53, спектральным показателем ослабления 2–8, коэффициентом дисперсии 57–67 и температурой начала размягчения 460–540 °С.

Одним из основных технологических параметров стекол для волоконной оптики является температурный ход вязкости, который определяет как возможность изготовления световодов и производных от них деталей, так и их оптические характеристики. При использовании “коротких” стекол, как правило, затрудняется процесс изготовления волоконно-оптического элемента, особенно на стадии получения световода, и сужается оптимальный диапазон температур опрессовки. Вместе с тем “короткие” стекла обладают преимуществом быстрого формирования световода или волокна в процессе их вытяжки или перетяжки. Для обеспечения высокого заполнения торца детали световодными жилами и большого объема передаваемой информации вязкость стекла оболочки в области температур опрессовки должна быть выше вязкости стекла световедущей жилы. Поскольку продолжительность пребывания стекол в горячем состоянии на всех технологических переделах большая, это приводит к заметной диффузии в зоне спая сердцевин и оболочки. Диффузия сказывается тем больше, чем меньше вязкость сердцевин (вязкость оболочки более высокая и определяет условия технологического процесса вытягивания волокна). Условия минимальной диффузии требуют и минимального различия в вязкости сердцевин η_C и оболочки η_U при их деформации. Практически установлено, что удовлетворительные результаты могут быть получены, когда соотношение $\eta_U : \eta_C$ находится в пределах от 2 до 30 [11].

Главная проблема заключается в подборе не только стекла для сердцевин волокна, но и стекла с малым показателем преломления для оболочки. Исследованиями [1] установлено, что химический состав всех высокопреломляющих стекол предопределяет низкую температуру их выработки. Поскольку при вытягивании волокна вязкости стекол оболочки и сердцевин должны быть равными или очень близкими, то температура вытягивания стекла оболочки также должна быть низкой. Между тем промышленные стекла с малым показателем преломления являются высококремнеземистыми и потому обладают большой вязкостью, а значит не подходят к стеклам для сердцевин с высоким показателем преломления.

При подборе пары стекол для оптического волокна прежде всего необходимо учитывать их “химическое родство” и для уменьшения химического взаимодействия стекол при контакте выбирать составы с близкой основностью (кислотностью). Составы стекол сердцевин и оболочки должны быть подобраны таким образом, чтобы введение малых количеств любого компонента одного стекла в другое не вызывало опалесценции и кристаллизации, т. е. любой компонент одного стекла не должен быть “чужеродным” для другого [12].

Наиболее трудноразрешимыми проблемами при выборе или разработке стекол для изготовления воло-

конных деталей, возникающими из-за физико-химических процессов, происходящих в тонком пограничном слое жила – оболочка, являются диффузия и сближение значений показателей преломления обоих стекол, возникновение кристаллизации и микрорасслаивания, выделение газов и образование пузырей, вскипание, изменение окраски и взаимопроникновение красителей. Процессы, развивающиеся на границе жила – оболочка, могут приводить к резкому снижению оптических характеристик детали, а иногда и к полному нарушению светоизолирующей функции прослойки. Совместимость стекол — это способность двух или трех стекол образовывать в световоде спаянную границу без возникновения в месте спая или в стеклах при последующих термических обработках кристаллизации, пузыреобразования и других процессов, приводящих к полной или частичной потере световодных свойств отдельных волокон. В пограничном слое одно стекло может стимулировать кристаллизацию и опалесценцию другого и вызывать резкое ухудшение оптических свойств волоконного элемента. Опалесценция световода при термообработке возникает в одном стекле, склонном к опалесценции, под стимулирующим действием соседствующего с ним стекла, причем опалесценция наступает из-за существенного изменения химического состава пограничного слоя [3].

Создание оптического волоконного элемента любого назначения связано с выполнением ряда общих технологических операций: вытягивание волокна, укладка его в пучки, скрепление волокон в пучках и оптико-механическая обработка оптических поверхностей волоконных элементов. Изготавливаемый элемент должен обладать постоянными заданными оптическими параметрами в пределах всего рабочего поля элемента.

В конце 80-х годов прошлого столетия широкое развитие получили два основных метода выработки волоконно-оптических элементов [13]:

штабиковый, который заключается в вытягивании волокна из стеклянного штабика с высоким показателем преломления, вставленного внутрь трубки из стекла с низким показателем преломления;

фильерный (метод двойного тигля), при котором стекло для сердцевин и оболочки волокна плавится в различных камерах стеклоплавильного сосуда, а волокно формируется после истечения расплава этих стекол через коаксиально расположенные фильтры.

В настоящее время вытягивание волокна предлагается двумя новыми способами, которые обеспечивают минимальное количество потерь при передаче информации по волоконно-оптическим линиям связи.

С помощью стержня формируют сердцевину волокна, после чего ее вводят в трубку-оболочку, удаляют присутствующую на поверхности влагу путем нагревания и подачи сухого газа в пространство между стержнем и трубкой. Один конец трубки запаивают, затем вытягивают из такой трубки оптическое волокно. Полученное этим способом оптическое волокно имеет

потери, не превышающие 0,5 дБ/км (заявка ЕПВ 1632460).

Сердцевина световода легируется оксидом германия в таком количестве, чтобы обеспечить разность показателя преломления относительно чистого SiO_2 , соответствующего условию $[\text{GeO}_2] \geq 0,3 \%$. После вытягивания волокно поступает в расположенную ниже печь отжига при условии, что скорость охлаждения должна превышать $2000^\circ\text{C}/\text{с}$, а время отжига должно быть больше времени релаксации (0,03 – 0,8 с). Затем отожженное волокно поступает в устройство охлаждения, где оно принудительно охлаждается. Данный способ обеспечивает снижение релеевских потерь вследствие рассеяния и высокую устойчивость волокна к действию водорода при высокой производительности установки для вытягивания (заявка ЕПВ 1533284).

Изобретение, описанное в пат. РФ 1376504, используется при изготовлении волоконно-оптических элементов: инверторов, преобразователей изображения, осуществляющих его поворот на 180° . Этот способ обеспечивает соосность торцов заготовки, исключение прогиба, образование утолщения и получение заданной длины зоны скрутки. На заготовку надевают муфту из графита, закрепляют ее в приспособлении токарного типа с помощью гипса, а затем нагревают в электрической печи, футерованной кварцевым стеклом. Когда температура в печи достигает значения, при которой середина заготовки размягчается, осуществляется поворот заготовки с помощью груза, укрепленного на блоке. Угол поворота контролируется лимбом, закрепленным на оси с блоком и стопором. Диаметр муфты выполняется на 0,05 – 0,15 мм больше диаметра заготовки, а длина равной или в 1,2 – 1,5 раза больше заданной зоны скрутки.

Авторами пат. РФ 1600277 предложен способ получения заготовок оптического стекловолокна путем испарения жидких реагентов, подачи в потоке инертного газа в реакционную камеру парогазовой смеси, осаждения на затравку стеклообразующих и модифицирующих оксидов, полученных реакцией плазменного пиролиза реагентов с использованием кислорода в качестве плазмообразующего газа, и последующего остекловывания пористой заготовки. Описанный метод отличается использованием органических соединений металлов в качестве жидких реагентов с целью расширения диапазона стеклообразующих и модифицирующих оксидов при сохранении высокого массового выхода продукта. Их подача в реакционную камеру осуществляется пропусканием потока инертного газа через насыщенный пар реагентов при температуре, выбранной в интервале

$$T_1 < T < T_2,$$

где T_1 — температура конденсации пара;

T_2 — температура разложения органического соединения металла, а реакцию пиролиза проводят при температуре плазмы 2000 – 3000 К.

Для обеспечения нормального вытягивания волокон в оболочке одновременно из двух стекол необходимо, чтобы вязкость стекол сердцевины и оболочки была согласована в широком интервале температур. Особенно точно должна быть подобрана вязкость стекол при температуре выработки.

Важной характеристикой оптического волокна является постоянство диаметра по длине. Поддержание постоянного диаметра вырабатываемого волокна осуществляется путем изменения технологических параметров, влияющих на диаметр: химического состава материала, идущего на формование волокна, температуры печи, определяющей вязкость этого материала, и скорости вытягивания волокна. При поддержании постоянного значения диаметра путем регулирования скорости вытягивания при наматывании волокна на барабан, частота вращения барабана уменьшается при возрастании радиуса намотки. Недостаток этого способа — изменение диаметра волокна даже при постоянной скорости намотки вследствие случайных колебаний температуры в печи и наличия неоднородностей в материале волокна. Поддержание постоянства диаметра путем изменения температуры в печи вызывает изменение вязкости стекла при постоянной частоте вращения наматывающего барабана. Недостатки данного способа заключаются в инерционности печи, что удорожает процесс, и в частоте вращения барабана, которая влияет на изменение диаметра волокна независимо от изменений температуры в печи.

Для создания оптических волоконных элементов для передачи изображения необходимо наличие пучков параллельно уложенных волокон со строго идентичным расположением торцов волокон на обоих концах пучка. В световодах для передачи световой энергии и суммарной энергии потока без учета ее распределения на входном торце достаточно осуществить плотную укладку волокон на торцах без учета их регулярности и идентичности расположения. Степень параллельности укладки волокна, наматываемого на бобину, можно повысить путем односторонней раскладки волокон по ее ширине.

Для укладки в световоде волокон используются следующие способы: намотка и вибрация.

Способ намотки предполагает укладку волокна на бобину в один слой путем закрепления волокон в слое, что исключает возможность их смещения относительно друг друга. После этого осуществляется укладка одинарных слоев один над другим в форму до заданного сечения оптического волоконного элемента.

Способ вибрации представляет собой регулярную укладку волокна определенной длины, поступающего непрерывно в процессе выработки в форму до ее полного заполнения, которая установлена на платформе и непрерывно вибрирует в горизонтальном и вертикальном направлениях. Вибрация устраняет трение между волокнами и способствует их плотной регулярной укладке. Следует отметить, что частота и характер

вибрации оказывают влияние на продолжительность процесса и качество укладки волокна [14].

Аналитический обзор литературы и патентов позволил установить, что в настоящее время для производства сердцевины световода используются такие оксиды, как Nb_2O_5 , TiO_2 , La_2O_3 , Ta_2O_5 и др., которые имеют высокий парциальный коэффициент при их введении в состав стекла.

Однако отмечено, что наиболее целесообразным является синтез стекол в системе $BaO - B_2O_3 - La_2O_3 - SiO_2$, которые характеризуются показателем преломления не ниже 1,8 и минимальной склонностью к кристаллизации в температурном интервале формования.

При всем многообразии способов производства оптического волокна наиболее эффективны следующие два, основанные на:

легировании световода оксидом германия в количестве, обеспечивающем заданные значения показателя преломления, с последующим отжигом полученного волокна;

формировании сердцевины волокна с помощью стрежня с последующим введением в трубку-оболочку и удалением присутствующей на поверхности влаги.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полухин В. Н. Стекла для волоконной оптики // Структура, состав, свойства и формование стеклянных волокон. Материалы I Всесоюз. симп. по стеклянному волокну. Ч. I. — 1968. — С. 30 — 34.
2. Полухин В. Н. Стекла для волоконной оптики // Оптико-механич. пром-сть. — 1968. — № 9. — С. 34 — 38.
3. Вейнберг В. Б., Сатаров Д. К. Оптика световодов. — Л.: Машиностроение, 1977. — 320 с.
4. Головин Е. П. Химическая технология стеклянного волокна и волоконно-оптических элементов. — Владимир: Изд-во ВПИ, 1993. — 91 с.
5. Дональд Дж. Стерлинг (мл.). Волоконная оптика. — М.: ЛОРИ, 1998. — 302 с.
6. Полухин В. Н. Новые кадмиевые, германиевые и таллиевые оптические стекла // Стеклообразные системы и новые стекла на их основе: Материалы всесоюз. совещ. — М., 1971. — С. 172 — 177.
7. Новые оптические стекла / Л. И. Демкина, В. Н. Полухин, Л. Н. Урусовская, З. Н. Щеглова // Тр. Гос. оптич. ин-та. — 1972. — Т. 39. — Вып. 170. — С. 10 — 45.
8. Стекла с окисью галлия / В. Н. Полухин, М. В. Зимина, Р. П. Смирнова, Л. А. Соловьева // ЖПХ. — 1968. — Т. 16. — № 7. — С. 1447 — 1452.
9. Шматок Л. К., Мухин Е. Я. Кристаллизационная способность и микротвердость стекол борно-лантановых систем // Стеклообразные системы и новые стекла на их основе: Материалы всесоюз. совещ. — М., 1971. — С. 103 — 106.
10. Гуткина Н. Г., Шматок Л. К. Снижение кристаллизационной способности стекол // Свойства и разработка новых оптических стекол: Сб. тр., посвященный памяти проф. К. С. Евстропьева. — Л.: Машиностроение, 1977. — С. 137 — 156.
11. Волоконная оптика. Материалы, технология, применение. — Тбилиси, 1984. — 140 с.
12. Полухин В. Н., Зимина М. В. О химической совместимости стекол для волоконной оптики // Оптико-механич. пром-сть. — 1967. — № 11. — С. 65 — 68.
13. Химическая технология стекла и ситаллов: Уч. для вузов / М. В. Артамонова, М. С. Асланова, И. М. Бужинский и др. — М.: Стройиздат, 1983. — 432 с.
14. Оптические волокна и волоконные элементы. — М.: Химия, 1972. — 289 с.