

УДК 666.22+666.223.9

Разработка высокочистых фторидных стекол и световодов для приборостроения

**В.Д. Федоров, В.В. Сахаров, П.Б. Басков, А.М. Проворова, М.Ф. Чурбанов,
В.Г. Плотниченко, П.Х.Иоахим, П.Марсель, И. Кирхоф, И. Кобелка**

ВЛАДИМИР ДМИТРИЕВИЧ ФЕДОРОВ — доктор технических наук, профессор, директор отделения ВНИИ Химической технологии. Область научных интересов: химия и технология редких металлов.

ВЯЧЕСЛАВ ВАСИЛЬЕВИЧ САХАРОВ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ВНИИ Химической технологии. Область научных интересов: материаловедение стекол и оптических волокон.

ПЕТР БОРИСОВИЧ БАСКОВ — начальник лаборатории ВНИИ Химической технологии. Область научных интересов: технология специальных оптических волокон.

АНТОНИНА МАТВЕЕВНА ПРОВОРОВА — заместитель начальника отдела ВНИИ Химической технологии. Область научных интересов: технология фторидов.

115230 Москва, Каширское шоссе, д. 33, тел./факс (095)324-88-84, E-mail postmaster@redmet.msk.ru

МИХАИЛ ФЕДОРОВИЧ ЧУРБАНОВ — член-корреспондент РАН, директор Института химии высокочистых веществ РАН (г. Нижний Новгород). Область научных интересов: химия и технология особо чистых веществ.

ВИКТОР ГЕННАДИЕВИЧ ПЛОТНИЧЕНКО — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией Института общей физики РАН (г. Москва). Область научных интересов: спектроскопические исследования. E-mail victor@fo.gri.ru

ПОЛЬ ХАНС ИОАХИМ — профессор, сотрудник проектно-консалтинговой фирмы «Vitkon» (г. Иена, Германия). Область научных интересов: оптическое материаловедение.

ПУЛЕН МАРСЕЛЬ — профессор Реннского университета (Франция). Область научных интересов: фторидные стекла и волокна.

ИЕНС КИРХОВ — доктор Физического института высоких давлений (г. Иена, Германия). Область научных интересов: оптико-физические исследования.

ИЕНС КОБЕЛКА — доктор Физического института высоких давлений (г. Иена, Германия). Область научных интересов: оптическое материаловедение.

Прогресс в области систем передачи информации в значительной мере связан с разработкой бескислородных оптических материалов (стекла, кристаллы, волокна), которые служат основой для создания разнообразных оптических приборов с качественно новыми характеристиками. Высокочистые галогенидные стекла и материалы (фтороцирконатные, фторалюминатные и др.) перспективны для изготовления оптических деталей и устройств, работающих в УФ, видимом, ближнем и среднем ИК диапазонах, а также в качестве элементной базы проходной и волоконной оптики (световоды, волоконные лазеры и др. [1—8]).

Фторидные световоды с низкими оптическими потерями необходимы для создания волоконно-оптических датчиков, низкотемпературных пирометров, устройств лазерной микрохирургии, средств технической диагностики, в каче-

стве активных сред ИК-лазеров. Оптические фторидные волокна, легированные редкоземельными элементами, наиболее перспективны для создания высокоэффективных волоконно-оптических усилителей и лазеров. Силовые фторидные световоды с высокой лучевой прочностью к лазерному излучению требуются для комплектации линий YAG-Er³⁺ и других лазеров. Фторалюминатные стекла перспективны для микроэлектроники.

Создание производства фторидных стекол и волоконных световодов и реализация их в оптическом приборостроении требуют решения комплекса научно-технических задач, в частности получение фторидов квалификации «для волоконной оптики», а также особо чистого и микрооднородного стекла, повышение оптической однородности стекол, определение оптимального содержания активи-

рующих добавок, увеличение лучевой и механической прочности световодов. Для успешного внедрения этих материалов нужны эффективные технологии получения дисков, стержней, трубок, двухслойных заготовок и оптических волокон, а также нетрадиционные методы формования стекол при высоких давлениях.

Цель данного проекта — разработка технологии получения высококачественных фторидных стекол и световодов для оптических приборов. Конкретными объектами разработок и исследований были

— фторалюминатные стекла, прозрачные в дальней УФ области (0,18—0,25 мкм);

— фторидные стекла, прозрачные в ближней ИК области (1—5 мкм) для оптических приборов;

— силовые, активные многомодовые и одномодовые световоды для волоконно-оптических линий, лазеров, усилителей и датчиков.

В рамках проекта были изучены синтез исходных особо чистых фторидов и стекол на их основе, технологические аспекты получения и формования фторидных оптических материалов (диски, стержни, трубки, многослойные заготовки) и оптические свойства фторидных стекол и световодов.

Синтез фторидных стекол. Исследование их структуры

Синтез исходных фторидов. Основная трудность при разработке технологии получения фторидов как основы оптических материалов связана со стадией глубокой очистки, проведение которой осложняется из-за высокой реакционной способности фторидов по отношению к конструкционным материалам, гигроскопичности, значительной склонности к пиролизу.

По технологии получения фториды разделяются на две группы: 1) фториды, получаемые и очищаемые гидрометаллургическим способом, это BaF_2 , CaF_2 , SrF_2 , YF_3 , AlF_3 и 2) фториды, окончательная очистка которых может быть достигнута сухим способом, это ZrF_4 , HfF_4 .

Универсальная установка позволяет проводить осаждение фторидов как при нагревании (фториды Ba, Na, Y, Sr), так и в случае необходимости при охлаждении рабочей смеси (фториды Ca, Al). Для синтеза по первому способу используется фторопластовый реактор с внешним нагревателем, по второму — реактор с погружным фторопластовым проточным холодильником. В установку входят емкости для приготовления и дозирования реагентов, нутч-фильтр из органического стекла, полочная сушилка из фторопласта, сушильный шкаф, система подачи азота, вакуумная система, емкость для сбора и утилизации маточных растворов, регуляторы температуры и др.

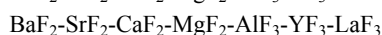
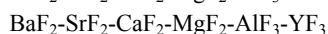
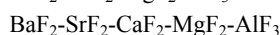
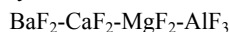
Очистка ZrF_4 и HfF_4 осуществляется сублимационным методом в токе осушенного азота. За один цикл сублимации удается снизить содержание железа в продукте в 20 раз, содержание примесей Ni, Cr, Cu и других снижается до 0,01—0,1 ppm.

На завершающей технологической стадии проводится высокотемпературное гидрофторирование и фторирование с целью очистки целевых фторидов от кислорода и примесей, образующих со фтором летучие соединения.

Для получения фторидных стекол и оптических фторидных волокон нами были синтезированы укрупненные опытные партии особо чистых фторидов: ZrF_4 , HfF_4 , BaF_2 , LaF_3 , AlF_3 , NaF , MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , YF_3 , TmF_3 , PrF_3 , NdF_3 ,

ErF_3 , TbF_3 , PbF_2 , InF_3 и др. Содержание так называемых красящих примесей в полученных фторидах менее 1 — 3 ppm, кислорода и OH-групп менее 0,01—0,05 % (масс.).

Поисковый синтез фторалюминатных стекол. Для выбора оптимальных составов стекол были исследованы следующие многокомпонентные системы:



Критерием выбора является повышенная устойчивость к кристаллизации составов, находящихся на квазибинарных разрезах диаграмм состояния. В системе $BaF_2-SrF_2-CaF_2-MgF_2-AlF_3-YF_3-LaF_3$ были изучены наиболее устойчивые к кристаллизации стекла. Проблема кристаллизации возникает и на стадии получения стеклоизделий. В связи с этим нами проводилась разработка таких технологических приемов, которые не «провоцируют» развитие нано- и микрокристаллических образований при формировании стеклоизделий.

Синтез матричных и легированных фторидных стекол. Исследованы следующие методы синтеза: скоростное охлаждение расплава в тигле; затвердевание стекломассы в центробежном поле; затвердевание стекломассы в виде стержней на движущемся опускаемом пьедестале; отливка стекломассы в виде круглых дисков в открытых массивных изложницах; отливка стекломассы в виде пластин и модулей в специальных изложницах; принудительное холодное формование стеклоизделий при высоких давлениях и низких температурах, вблизи температуры деформации стекла.

Все эти методы в той или иной степени оказывают влияние на «наследственные» признаки фторидных стекол с точки зрения содержания микрокристаллических выделений и их размеров. Так, при отливке модулей массой ~500 г общая концентрация микрокристаллов составляет $4 \cdot 10^{-4}$ — $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-3}$, преобладающий размер 50—70 нм. С уменьшением объема затвердевающей стекломассы увеличиваются свильность и степень загрязнения от материала тигля, изложницы, газовой среды и т.п.

Достигнутый уровень чистоты матричных фторидных стекол характеризуется содержанием красящих примесей менее 1—3 ppm.

Микрооднородность фторидных стекол. Методом лазерной ультрамикроскопии показано, что в образцах стекол с высоким содержанием примесей размер кристаллов составляет 0,055—0,1 мкм, а их содержание $1,6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$. Если для синтеза стекол используются фториды с содержанием красящих примесей ~1—3 ppm, то общая концентрация кристаллов уменьшается на порядок, а проведение отливки в специальных изложницах приводит к снижению содержания кристаллов до $7 \cdot 10^4$ — $1,5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$.

В структуре фтороцирконатных стекол состава $(ZrF_4)_{0,53}(BaF_2)_{0,21}(LaF_3)_{0,04}(AlF_3)_{0,03}(NaF)_{0,2}$ (стекла ZBLAN) присутствуют кристаллы диаметром 0,055—0,13 мкм в количестве $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$. В случае отливки крупногабаритных модулей содержание микрокристаллов существенно ниже в периферийных зонах массивной отливки ($\sim 4,5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$).

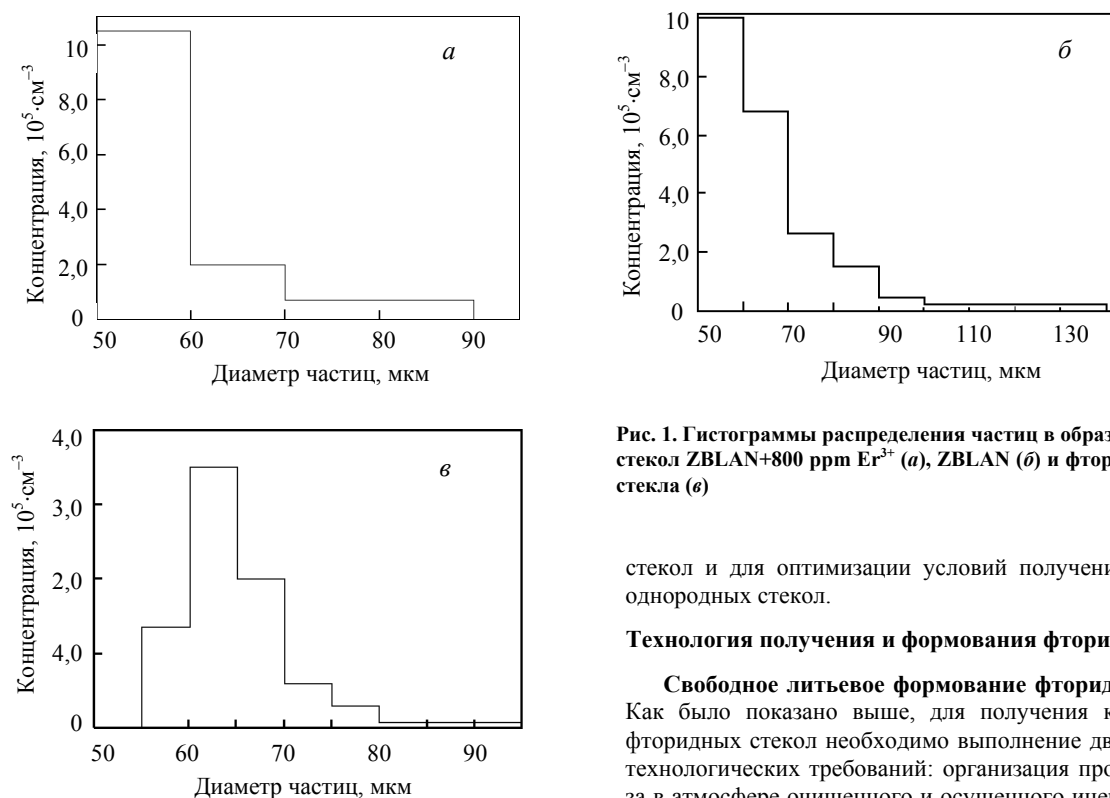


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц в образцах фторидных стекол ZBLAN+800 ppm Er³⁺ (а), ZBLAN (б) и фтор-алюминатного стекла (в)

На рис. 1 представлены гистограммы распределения частиц во фторалюминатных стеклах и ZBLAN фторидных стекол. Полное содержание частиц в образце фторалюминатного стекла составляет $8 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$, в стеклах ZBLAN +800 ppm Er³⁺ — $(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$, ZBLAN-49 — $(2,2 \pm 0,8) \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$.

Микрокристаллы во фторидных стеклах образуются при отверждении расплава, при отжиге стекол, при вытяжке из них световодов.

Исследована кинетика кристаллизации стекол. Для этого был использован изотермический метод: через определенные промежутки времени в отожженных образцах определяли распределение кристаллов по размерам. Установлено, что скорость зародышеобразования максимальна вблизи температуры стеклообразования, что согласуется с теорией гомогенного зародышеобразования.

В качестве примера приведем максимальные скорости зародышеобразования ν для фторидных стекол разного состава и энергии активации E_a роста кристаллов:

	ν , $\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$	E_a , кДж/моль
Zr-Ba-La-Al-Na	~200 (260 °C)	190 ± 35
Hf-Ba-Ca-Al-Na-In	~300 (300 °C)	150 ± 30
Ba-Sr-Ca-Na-Al-La	~280 (400 °C)	240 ± 40
In-Y-Ba-Sr-Na-Zn-Ga-Pb	~650 (310 °C)	250 ± 50

Установлено, что кинетические параметры кристаллизации зависят от макросостава стекла, исходного содержания микровключений и некоторых других факторов. Эти данные необходимы для выбора рациональных температурно-временных режимов термообработки фторидных

стекол и для оптимизации условий получения оптически однородных стекол.

Технология получения и формирования фторидных стекол

Свободное литьевое формирование фторидных стекол.

Как было показано выше, для получения качественных фторидных стекол необходимо выполнение двух основных технологических требований: организация процесса синтеза в атмосфере очищенного и осушенного инертного газа и проведение комплекса мероприятий по предотвращению кристаллизации фторидных стекол. Первому требованию отвечает установка синтеза, состоящая из герметичного перчаточного бокса, заполненного инертным газом, и вмонтированной в него печи сопротивления. Варка стекла проводится при температуре до 1000 °C, в боксе происходит охлаждение и формирование стекломассы. Содержание паров воды в инертном газе составляет 0,5—1 ppm.

Использование специальных методов очистки фторидов, переход на новые инертные конструкционные материалы для печи синтеза (кварцевое стекло, стеклоуглерод, фторопласт) и ряд разработанных технологических решений позволяют ингибировать развитие процессов кристаллизации при синтезе фторидных стекол. Этим методом получают модули фторидных стекол массой до 1 кг, представляющие собой параллелепипеды размерами 20×30×140 мм и диски диаметром 100 мм и высотой до 20 мм.

Литьевое формирование стекол методом регулируемого затвердевания на «движущемся пьедестале».

В этом методе для получения двухслойной заготовки используют специальную форму, в формообразующем канале которой имеется поршень. Перед отливкой заготовки форму нагревают до температуры, близкой к температуре стеклования, затем в воронку формы заливают расплав стекла оболочки и опускают поршень вниз с заданной скоростью. За счет разрежения, создаваемого в канале формы при движении поршня вниз, расплав стекла оболочки стекает по стенкам формы, образуя трубку. После застывания трубки-оболочки в нее заливают расплав стекла сердцевинны с температурой ниже $T_{кр}$, но выше температуры стеклования T_g .

Полученная двухслойная заготовка в форме поступает на отжиг.

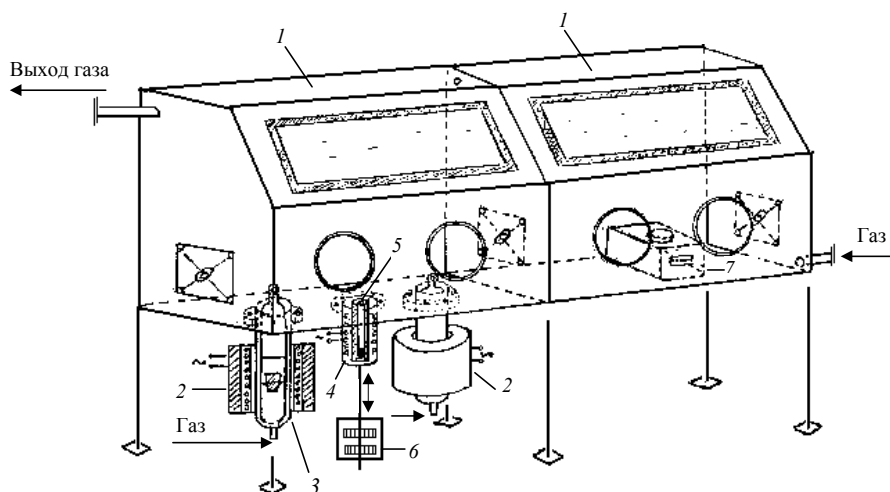


Рис.2. Установка для получения двухслойной заготовки методом «движущегося пьедестала»:

1 — бокс для синтеза стекла и получения заготовки; 2 — высокотемпературные печи; 3 — кварцевая реторта; 4 — отжиговая печь; 5 — форма для отливки заготовки; 6 — редукционно-шестеренчатый механизм, перемещающий шток поршня; 7 — электронные весы

Метод движущегося пьедестала дает возможность получать заготовки для вытяжки двухслойных волокон. За счет надежного контакта между расплавом сердцевинки и трубки-оболочки обеспечивается формирование заготовок, свободных от кристаллов и пузырей на границе сердцевинки/оболочки.

Установка (рис. 2) состоит из двух герметичных перчаточных боксов, разделенных герметичной заслонкой. Один бокс предназначен для хранения исходных фторидов, их взвешивания и приготовления шихты. Бокс для проведения синтеза стекла и литья заготовок оборудован двумя нагреваемыми кварцевыми ретортами цилиндрической формы. Для внесения в реторты тиглей с шихтой и их извлечения после синтеза стекла используется лифтовый подъемник. В центре днища бокса расположена отжиговая печь, в которую снизу входит шток редукционно-шестеренчатого привода, приводящий в движение поршень внутри формы. Бокс снабжен также системой очистки и подачи инертного газа (азот, аргон).

Технология получения двухслойных заготовок включает следующие стадии: синтез стекла из исходных порошкообразных фторидов (шихты) или стеклобоя; последовательную отливку расплава оболочки и сердцевинки; отжиг двухслойной заготовки (трубки, стержня); оптико-механическую обработку и химическое травление заготовки.

Установка была использована для синтеза и литьевого формирования фторидных стекол. Получены стержни $\varnothing 5\text{--}10\text{ мм} \times 100\text{ мм}$; трубки $\varnothing_{\text{нар}}/\varnothing_{\text{вн}}=10\text{ мм}/5\text{ мм}$; двухслойные заготовки оптических волокон $\varnothing_{\text{обол}}/\varnothing_{\text{сердц}}=10\text{ мм}/5\text{ мм}$, длиной 100 мм.

Принудительное «холодное» формирование стекол под давлением (метод ПХФД). Разработанный нами метод основан на воздействии давления на стекломассу, находящуюся в вязкопластичном состоянии. Проведение формования в таких условиях сводит процессы гидролиза стекло-

массы к минимуму. Метод позволяет получать заготовки, минуя повторное плавление стекла, что для легко кристаллизующихся фторидных стекол снижает вероятность кристаллизации. Этим методом можно получать как длинномерные тонкие заготовки, так и заготовки большого диаметра (20 мм), что практически невозможно в литьевых методах. Получаемые образцы имеют полированную поверхность.

Процесс осуществляется в вакуумной установке. Основной ее блок — вакуумная пресс-камера, размещается на нижней плите гидравлической испытательной машины ИП-1000, оснащенной электронной системой слежения, устройством для поддержания и регулирования давления. Скорость прессования поддерживается постоянной путем контроля степени деформации.

Процесс экструзии стекломассы осуществляется двумя способами: обратным и прямым прессованием. Метод обратного прессования используется для получения тонких стержней, а прямая экструзия — для изготовления крупногабаритных стержней и дисков.

Этим методом были получены массивные диски $\varnothing 20\text{--}40\text{ мм} \times 40\text{--}60\text{ мм}$; крупногабаритные стержни (цилиндры) $\varnothing 15\text{--}20\text{ мм} \times 100\text{ мм}$; длинномерные стержни малого диаметра $\varnothing 1,5\text{--}5\text{ мм} \times 500\text{ мм}$.

Оптические свойства фторидных стеклоизделий. Зависимость от технологии их изготовления

Исследованы оптические свойства оптических материалов (стержней, двухслойных заготовок и световодов), полученных описанными выше методами — методом регулируемого затвердевания на «движущемся пьедестале», путем отливки модулей в виде параллелепипедов с последующей оптико-механической обработкой (круглением) штабика и методом принудительного холодного формования модуля под давлением.

Фторидные стекла. *Рассеяние и пропускание света.* Коэффициент рассеяния нелегированных и легированных фторидных стекол снижается в 4—10 раз при использовании второго и третьего из указанных выше технологических методов. В табл. 1 приведены результаты измерения суммарных оптических потерь на аргоновом лазере ($\lambda = 514,5$ нм). Увеличение рассеяния света в образцах, полученных методом «движущегося пьедестала», обусловлено повышенной свильностью их структуры.

Синтезированные фторидные стекла прозрачны в УФ, видимой и ИК областях спектра. Спектральные зависимости светопропускания идентичны: широкое плато светопропускания с границами 200 нм и 6,5 мкм (на уровне 50% при толщине образцов 5—7 мм).

В ИК спектрах имеется небольшая полоса поглощения 3550 см^{-1} , обусловленная колебаниями ОН-групп, проявляются также характеристические колебания, относящиеся к СН-связям. Содержание ОН-групп и CO_2 во фторидных стеклах, выявленное по ИК спектрам, составляет менее 0,9 и 0,016 ppm, соответственно.

Минимальное селективное поглощение имеют стекла, полученные в условиях высоких температур. Селективные полосы поглощения, обусловленные различными факторами — условиями синтеза, степенью чистоты исходных реагентов, а также составом стекол, появляются вблизи УФ области. Оптимизацией составов стекол и режимов их

синтеза и за счет повышения чистоты реактивов можно добиться увеличения пропускания в УФ области.

Лучевая прочность. В табл. 2 приведены показатели лучевой прочности фторалюминатных и фторцирконатных стекол к действию лазерного излучения. Высокую лучистую прочность имеют стекла к воздействию YAG-Er³⁺ лазера (режим свободной генерации, длина волны излучения лазера $\lambda = 2,94$ мкм, длительность единичных импульсов 200 мкс, частота следования импульсов 25 Гц, площадь формируемого пятна $7,85 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$, диаметр светового пятна ≈ 100 мкм). Установлено, что факторами, снижающими лучевую прочность, являются свильность стекол, а также увеличение количества микрочастиц размером 50—130 нм. При снижении концентрации частиц менее 10^6 см^{-3} пробой в образцах стекол не наблюдается вплоть до значений плотности мощности излучения $4,5 \text{ кДж/см}^2$.

При облучении фторалюминатных стекол УФ лазером ($\lambda = 0,27$ мкм, площадь сечения луча 10^{-2} см^2 , длительность импульсов 5 нс) пробой образцов стекол наступает при мощности излучения 420 мДж/см^2 .

Лучевая прочность фторалюминатных стекол коррелирует со значениями светопропускания.

Таблица 1

Оптические потери во фторидных (ZBLAN) стеклах и волокнах.
ZBLAN: $(\text{ZrF}_4)_{0,53} (\text{BaF}_2)_{0,21} (\text{LaF}_3)_{0,04} (\text{AlF}_3)_{0,02} (\text{NaF})_{0,20}$

Материал	Вид образца	Метод получения	Суммарные оптические потери, дБ/м
ZBLAN	Стержень (диаметр 6 мм)	Метод «движущегося пьедестала»	2,5
	Двухслойная заготовка	То же	4,0
	Стержень (диаметр 10 мм)	Принудительное холодное формование под давлением (ПХФД)	$\leq 1,0$
Оптическое волокно Z-245	Однослойное волокно	Покрывание фторопластом	0,95

Таблица 2

Лучевая прочность фторидных (ФАС и ZBLAN) стекол при ИК и УФ лазерном облучении.
ФАС: $(\text{BaF}_2)_{0,123} (\text{SrF}_2)_{0,123} (\text{CaF}_2)_{0,123} (\text{MgF}_2)_{0,123} (\text{AlF}_3)_{0,36} (\text{YF}_3)_{0,123} (\text{LaF}_3)_{0,025}$;
состав ZBLAN см. в табл. 1

Стекло	Концентрация гетерофазных частиц (50–130 нм), см^{-3}	Плотность пробоя*	
		YAG-Er ³⁺ лазер, кДж/см^2	УФ лазер, мДж/см^2
ФАС	$3 \cdot 10^6$	$> 4,5$	420
	$8 \cdot 10^6$	4	300
	$4 \cdot 10^5$	$> 4,5$	400
ZBLAN	$1 \cdot 10^5$	$> 4,5$	—

* Плотность мощности излучения, вызывающего необратимые изменения оптических параметров стекла.

Легированные фторидные стекла. В рамках разработки рациональной технологии изготовления фторидных стеклоизделий для лазеров и усилителей нами были синтезированы образцы стекол, легированные фторидами редко-

земельных элементов — тербием, тулием, эрбием, иттербием, празеодимом, гольмием, неодимом. В табл. 3 и на рис. 3 приведены оптические характеристики легированных фторидных стекол.

Таблица 3

Оптические характеристики стекол ZBLAN, допированных редкоземельными элементами

Редкоземельный элемент	Коэффициент поглощения, $10^{-5} \text{ см}^{-1}/\text{ppm}$	Наиболее интенсивный переход	Частота перехода, см^{-1}
Tb (100—2500 ppm)	2,19	${}^7F_3 \rightarrow {}^7F_6$	4410
Tm (800—8000 ppm)	5,77	${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$	8316
Er (800—20000 ppm)	2,45	${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	26622
Yb (800—8000 ppm)	10,4	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	10344
Pr (2000—8000 ppm)	19,5	${}^3P_2 \rightarrow {}^3H_4$	22730
Ho (2000—8000 ppm)	24,4	${}^5G_6, {}^5F_1 \rightarrow {}^5I_8$	22400
Nd (2000 ppm)	26,7	${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	17419

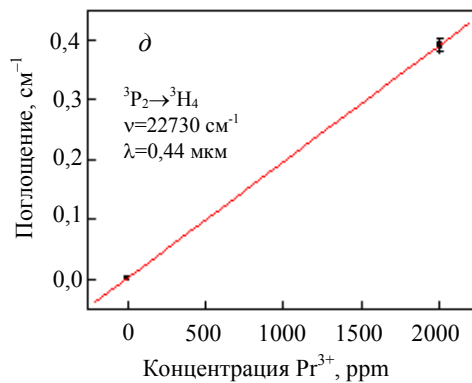
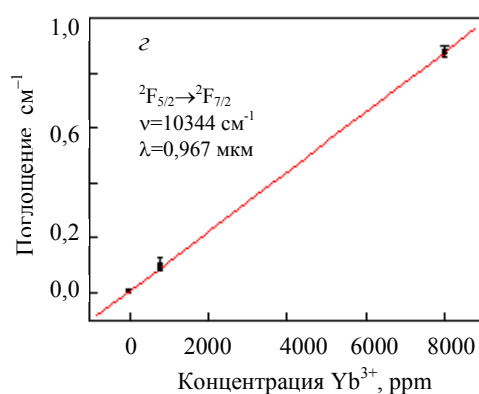
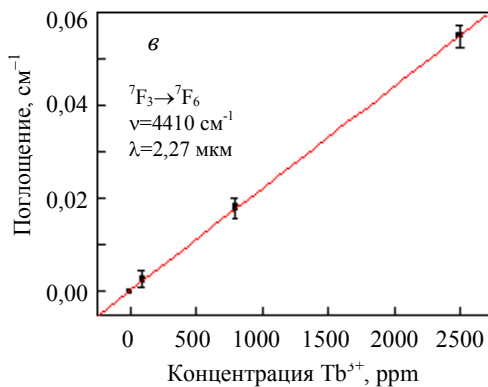
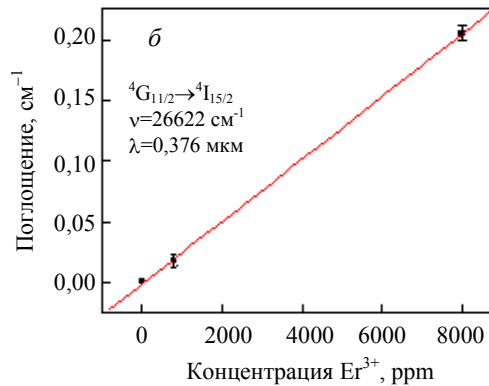
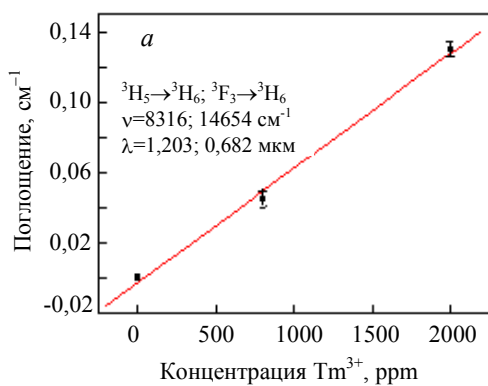


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициентов поглощения ионов Tm^{3+} (а), Er^{3+} (б), Tb^{3+} (в), Yb^{3+} (г), Pr^{3+} (д) во фторидных (ZBLAN) стеклах

Линейный характер концентрационных зависимостей коэффициентов поглощения в УФ – ИК областях редкоземельных элементов, допированных в матрице фторидных стекол (см. рис. 3), означает, что примесные ионы в фторидных легированных стеклах не взаимодействуют между собой. Знание концентрационной зависимости коэффициента поглощения позволяет оценить вклад добавки в оптические потери и на основе этого для каждой рабочей длины волны выбрать наиболее оптимальную концентрацию добавки для минимизации примесного поглощения световодов.

Профиль показателя преломления в двухслойных заготовках. Измерения проводили неразрушающим лучевым методом с использованием установки, собранной на базе фазометра Ф2-34 и системы управления Икар-4, связанной с компьютером. Источником света служил He-Ne лазер типа ЛГ-56-2.

Степень однородности распределения показателя преломления в двухслойной заготовке по сравнению с однослойным штабиком гораздо ниже за счет повышенной свильности (этот дефект возникает в сердцевине заготовки при последовательной отливке фторидного расплава оболочки и сердцевины). Для типичного ступенчатого профиля распределения показателя преломления фторидной заготовки ZBLAN состава

сердцевина $(\text{ZrF}_4)_{0,53}(\text{BaF}_2)_{0,21}(\text{LaF}_3)_{0,04}(\text{AlF}_3)_{0,02}(\text{NaF})_{0,20}$

оболочка $(\text{ZrF}_4)_{0,53}(\text{BaF}_2)_{0,21}(\text{LaF}_3)_{0,02}(\text{AlF}_3)_{0,04}(\text{NaF})_{0,20}$

характерны следующие значения: показатель преломления оболочки $n_1 = 1,5015 \pm 0,0005$, среднее значение показателя преломления сердцевины $n_2 = 1,505 \pm 0,001$. Расчетное значение числовой апертуры 0,101.

Фторидные оптические волокна. Для упрочнения фторидных двухслойных волокон и предохранения их от влияния внешних механических и химических воздействий на них наносят полимерные или металлизированные покрытия.

Для нанесения полимерного (фторопластового) покрытия были использованы два метода: «жакетный» и «фильерный». По первому методу трубка из фторопласта Ф-4МБ с толщиной стенки 1 мм обрабатывается CCl_4 , просушивается в печи в течение 2—3 ч при 180–200 °С, горячей надевается на заготовку и затем производится вытяжка волокна «штабик»-методом. После вытяжки полимерная трубка плотно облегает волокно, образуя концентрическую оболочку толщиной около 50 мкм.

По второму методу для нанесения полимера используют 15 %-ный раствор фторопласта Ф-42 в метил-этилкетоне. Раствор наносят на волокно из фильеры, расположенной на пути следования волокна на 20—30 мм ниже зоны формирования «луковицы». Для испарения растворителя световод пропускают через цилиндрическую печь. Толщина получаемого полимерного покрытия из Ф-42 составляет 20—40 мкм.

Металлизированное покрытие наносят на световод, имеющий сердцевину и стеклянную светоотражающую оболочку. Заготовки для получения фторидных световодов подвергаются химическому травлению для улучшения качества боковой поверхности стекла. В качестве травильной жидкости используется раствор 0,4 моль $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ + 1 моль HCl в 1 л H_2O . Покрытие наносят фильерным способом с «наморачиванием» металла (In, Sn) на поверх-

ность вытягиваемого оптического волокна. Вытяжка световодов ZBLAN проводится при скорости подачи заготовки в зону нагрева 4 мм/мин и скорости вытяжки волокна 2—3 м/мин при температуре 310 °С. В зоне вытяжки создается инертная атмосфера системой продувки очищенного высококачественного аргона через реактор для вытяжки.

Величина коэффициента затухания фторидных оптических волокон составляет 0,5 – 1,0 дБ/м, что позволяет использовать их для передачи ИК- информации и лазерного излучения.

Заключение

В рамках проекта отработана технология получения особо чистых фторидов ZrF_4 , HfF_4 , BaF_2 , LaF_3 , AlF_3 , NaF , MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , YF_3 , TmF_3 , PrF_3 , NdF_3 , ErF_3 , TbF_3 , PbF_2 , InF_3 и других с содержанием красящих примесей (Fe, Co, Cu, Ni и др.) менее 1–3 ppm.

На основании физико-химических исследований процессов формирования стекол (кинетика изотермической кристаллизации, установление областей устойчивого стеклообразования в системах многокомпонентных фторалюминатов) и изучения оптической микрооднородности фторидных стекол, полученных при разных режимах отверждения расплава, найдены пути снижения кристаллизационной способности стекол и оптимальные температурно-временные режимы синтеза высокооднородных стекол.

Разработано технологическое оборудование для получения фторидных стекол и оптических стеклоизделий (дисков, модулей, стержней, двухслойных заготовок) методами свободного и принудительного формования. Рациональная технология получения фторидных стеклоизделий включает новый метод ПХФД — принудительное холодное формование под давлением.

Изучены оптические свойства фторидных стеклоизделий и влияние на них легирующих добавок (редкоземельные элементы), что позволило оптимизировать концентрации легирующих добавок с учетом минимального примесного поглощения в оптических световодах.

* * *

Авторы выражают глубокую благодарность всем коллегам, принимавшим участие в проведении экспериментальных работ.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 545).

ЛИТЕРАТУРА

1. XII Int. Sym. Non Oxide Glasses and Advanced Materials. April 10–14, 2000 – Florianopolis, SC – Brazil.
2. Poulain M., Poulain M., Lucas I. Brun P. Mater. Res. Bull., 1975, v.10, p. 243.
3. Дианов Е.М., Дмитрук Л.Н., Плотниченко В.Г., Чурбанов М.Ф. Высокочист. в-ва, 1987, № 3, с.10—33.
4. Ходаковский М.Д., Сахаров В.В., Кондратьев Л.Н. Итоги науки, 1989, т.11, с. 100—126.
5. Т. Кацуяма, Х. Мацумура. Инфракрасные волоконные световоды. М.: Мир, 1992.
6. Халиев В.Д., Богданов В.Л. Высокочист. в-ва, 1992, № 4.
7. Федоров П.П. Кристаллография, 1997, т. 42, №6.
8. Infrared Fiber Optics. Eds J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal. CRC Press Boca Raton, 1998.