

## OPTICKÁ KŘEMENNÁ VLÁKNA S NETRADIČNÍMI DOPANTY

IVAN KAŠÍK, OTMAR SYSALA, JIŘÍ GÖTZ

*Ústav chemie skelných a keramických materiálů ČSAV, Sokolská 38, 120 00 Praha 2*

*Článek přináší současný celkový přehled možností a metod dopování preforem z křemenného skla pro optická vlákna. Je zaměřen na oblast netradiční, tj. nezahrnuje dopování oxidy germania, fosforu, boru a fluorem. Podstatná část je zaměřena na alternativní dopování křemenného skla oxidem hliníovým s návazností současného přidavku oxidů prvků vzácných zemin. Takové materiály mají perspektivu uplatnění v telekomunikačních systémech, jako zesilovače a jako speciální vláknové senzory a lasery.*

*This paper gives an up-to-date general survey of the possibilities and limits of doping high-silica preforms for optical fibres. It is focused on non-traditional fields and does not include doping of  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$  and fluorine. Its basic part is concentrated on alternative doping with aluminium oxide and on co-doping rare earth elements. Such materials are perspective for telecoms as amplifiers, fiber lasers and as special fibers for sensors.*

## 1. ÚVOD

Od počátku 70. let, kdy bylo v USA (Corning Glass Works) připraveno první optické vlákno s použitelnými přenosovými parametry, zaznamenala oblast optického sdělování značný rozvoj. Výzkum [1, 2] se v první řadě orientoval na technologii přípravy křemenných telekomunikačních vláken. Nové aplikace pak samozřejmě vyžadují další rozšiřování škály těchto superčistých materiálů a způsobů jejich přípravy.

U standardních telekomunikačních mnohovidových (dále jen MM) a jednovidových (dále jen SM) vláken je dosahováno rozdílu indexu lomu mezi jádrem a obalem (dále jen  $\Delta n$ ) zvýšením indexu lomu jádra vlnovodu dopováním křemenného skla oxidem germaničitým, případně snížením indexu lomu optického obalu dopováním oxidem boritým nebo fluorem. Vedle toho se jádro i obal optických vláken běžně dopují oxidem fosforečným. Přednostmi uvedených dopantů jsou všeobecně dobrá sklotvornost a mísitelnost, nízké intrinsické ztráty ve viditelné a blízké infračervené oblasti a výhodná závislost indexu lomu na jejich koncentraci ve skle, promítající se do reprodukovatelnosti a řízení procesu přípravy. Původní metody přípravy světlovodů vycházely z klasického způsobu tavení kmene a následného tažení vlákna z kelímku nebo z dvojitého kelímku (step-indexového nebo gradientního typu [3, 4]). Vzhledem k nečistotám se však útlumy takto připravovaných vláken pohybovaly v řádu  $10^1$ – $10^2$  dB/km v intervalu vlnových délek 850–1300 nm, což zdaleka nespĺňuje kladené požadavky. Od poloviny 70. let přípravu optických vláken postupně ovládly CVD metody [5] – MCVD (Modified Chemical Vapour Deposition), OVD (Outside Vapour Deposition), VAD (Vapour Axial Deposition) a PCVD (Plasma Chemical Vapour Deposition). Při metodě MCVD se jednotlivé tenké skelné vrstvy požadovaného indexu lomu nanášejí z plynné fáze na vnitřní stěnu nosné křemenné trubice, ze které po stažení do tyčky (kolaps) vzniká preforma pro tažení vlákna.

OVD a VAD jsou metodami, kdy se na vnější povrch unášeného trnu postupně deponuje kompaktní nebo porézni materiál, který lze dále sintrovat do preformy. PCVD je analogií procesu MCVD s tím rozdílem, že depozice je aktivována nikoli tepelně ale plasmou. Různými modifikacemi lze tuto metodu aplikovat pro depozici na vnitřní i vnější povrchy substrátu.

Problematikou dopantů pro křemenná vlákna se v obecné rovině zabývali v USA – MacChesney, Nassau [7], ve Francii – Sartre [8] aj. Obecně lze formulovat asi sedm požadavků pro výběr dopantu [7]:

- dobrá sklotvornost systému
  - nízké intrinsické absorpce v požadované části spektra
  - dostupnost surovin o požadované vysoké čistotě (destilovatelné halogenidy)
  - plynulá závislost indexu lomu na koncentraci dopantu (řízení procesu)
  - mechanická stabilita (vliv odskelnění, minimální rozdíl v koeficientech teplotní roztažnosti)
  - chemická odolnost
  - vysoký bod tání oxidu; jeho stabilita vůči dalším oxidům v systému a vlastnímu halogenderivátu při teplotách depozice [9].
- Volba je pak výsledkem určitého kompromisu mezi jednotlivými požadavky, případně technologickými možnostmi.

Zpočátku se výzkum orientoval na oblast borosilikátových skel a později silikátových skel dopovaných oxidem germaničitým a fluorem. Dopování oxidem germaničitým nese však určité nedostatky. Jedná se zejména o deformace profilu indexu lomu preforem (vláken) připravovaných „inside“ postupy – dip, výrazně snižující přenosovou kapacitu. Je to způsobeno odpařováním  $GeO_2$  o relativně nízkém bodu varu (oproti  $SiO_2$ ) během kolapsu. Dále je značnou nevýhodou dostupnost a cena surovin ( $GeCl_4$ ) a v neposlední řadě i nízká odolnost proti radioaktivnímu záření [6]. Z uvedených důvodů byly provádě-

děny výzkumy s cílem záměny  $\text{GeO}_2$  v jádře světlo-  
vodných vláken jinými dopanty, původně [3, 4, 115,  
116]  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Tl}_2\text{O}$ , později zejména  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (dále  
 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ , pro některé aplikace též [22]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$   
nebo  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) přičemž jsou kladeny dal-  
ší četné požadavky ze strany senzorových aplikací  
a vláknových zesilovačů, laseů, dopovaných oxidy prv-  
ků vzácných zemin. Vlákná dopovaná  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo oxi-  
dy prvků vzácných zemin představují nyní v literatuře  
asi 90% objemu studované problematiky.

## 2. OPTICKÁ VLÁKNA DOPOVANÁ $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 2.1. Vlastnosti křemenného skla dopovaného $\text{Al}_2\text{O}_3$

Metodami MCVD, OVD, VAD a PCVD lze při-  
pravit v systému  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  sklo v rozmezí koncent-  
rací 0–12,00 mol. % podle [9] resp. 0–12,75 mol. %  
podle [10, 11]. Dalším dopováním několika procenty  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  (závislost je nelineární) lze výrazně snížit  
možnost devitrifikace [13]. Mimo uvedený interval do-  
chází k fázové separaci a prudkému vzrůstu útlumu  
materiálu o několik řádů. Meze intervalu koncentra-  
cí představují podle [12, 14] změnu  $\Delta n$  o 1%; podle  
[10, 11, 15] o 1,5%. Vzhledem k tomu, že  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se  
do struktury křemenného skla zabudovává ve formě  
jednotek  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (korund) a  $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$  (spinel), me-  
zi nimiž dochází při teplotách depozice k rovnováze  
v jinak pevné matici tetraedrů  $\text{SiO}_2$ , tyto strukturní  
jednotky jsou schopny pružně koordinovat další ion-  
ty se silným kladným polem.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tak funguje jako  
prostředek ke zvýšení rozpustnosti některých dalších  
dopantů [17] (u oxidů prvků vzácných zemin [13] do  
3 hm. %).

Intrinsické ztráty jsou dány součtem útlumů Urba-  
chovy krátkovlnné absorpce, dlouhovlnné hrany pro-  
pustnosti a Rayleighova rozptylu. Útlum vlivem Ur-  
bachovy hrany [11, 12] je úměrný koncentraci dopantu  
ve skle (resp.  $\Delta n$ ) a při extrapolaci do blízké infra-  
červené oblasti je nižší než 0,19 dB/km při vlnové  
délce 850 nm, 0,04 dB/km při 1300 nm a 0,02 dB/km  
při 1560 nm ( $\Delta n = 0,003$ ). Útlum dlouhovlnné hra-  
ny [11] v rozmezí vlnových délek 1300–1600 nm se  
pohybuje v řádu  $10^{-2}$  dB/km. Absorpční pásy 9,1;  
12,5; 21 a 36,4  $\mu\text{m}$  odpovídají vibračním vazby Si-O,  
pásy 3  $\mu\text{m}$  a 3,8  $\mu\text{m}$  jejich harmonickým a pás 11,4  
 $\mu\text{m}$  vazbě [11, 12, 16] Al-O. Ztráty vlivem Rayleigho-  
va rozptylu [11] jsou úměrné koncentraci dopantu ve  
skle; je-li  $\Delta n = 0,004$  činí 0,14 dB/km při 1560 nm;  
0,28 dB/km při 1300 nm a 1,53 dB/km při 850 nm.  
Je-li  $n = 0,015$  jsou tyto hodnoty asi o 25% vyšší.  
Minimum intrinsických ztrát [11] pro úroveň dopo-  
vání  $\Delta n = 0,003$  (typickou pro jednojádřová vlákna)  
leží u vlnové délky 1548 nm (0,17 dB/km) a pro úro-  
veň dopování  $\Delta n = 0,015$  (typickou pro mnohójádřová  
vlákna) leží u vlnové délky 1565 nm (0,28 dB/km),  
tedy ve III. „okně propustnosti“.

Extrinsické ztráty jsou dány nehomogenitami ma-  
teriálu a obsahem nečistot. V oblasti 800–1560 nm  
se jedná zejména o příměsi iontů železa  $\text{Fe}^{3+}$  a sku-  
pin  $\text{OH}^-$ . Jejich přítomnost v řádu  $10^2$  ppb (ppb =  
 $10^{-7}\%$ ) způsobuje značné zvýšení útlumu materiálu  
od teoretických hodnot [11]. Materiálová disperze skla  
dopovaného  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je minimální při srovnání se vš-  
emi ostatními používanými dopanty [18]. Celkově je  
závislost útlumu na vlnové délce velmi podobná jako  
u čirého křemenného skla.

Dopováním křemenného skla oxidem hlinitým se li-  
neárně mění  $\Delta n$  až do hodnoty  $\Delta n_{\text{max}} = 0,015$  podle  
[12], podle [10, 14, 15] až do hodnoty  $\Delta n_{\text{max}} = 0,022$ .  
Hodnotu  $\Delta n_{\text{max}}$  lze dále zvýšit současným dopová-  
ním  $\text{P}_2\text{O}_5$  jádra vlnovodu.

Užívané metody CVD vycházejí obvykle ze surovin  
 $\text{AlCl}_3$  ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Jejich předností je  
dostupnost a cenová relace. Jejich nevýhodou je v pří-  
padě chloridů obsah příměsí  $\text{Fe}^{3+}$  a hydrokopičnost.  
Obvykle se při přípravě světlovodů vychází z látek  
polovodičové čistoty [15], které jsou dále speciálními  
in-line metodami dočišťovány a dosušovány [9].

Dopování  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do 7 mol. % nepřináší význam-  
nou změnu teplotního koeficientu roztažnosti matri-  
ce a celkově lze tvrdit, že pokud nedojde k likvacii,  
je mechanická odolnost vláken srovnatelná s ostatní-  
mi vlákny z čirého křemenného skla. Totéž lze tvrdit  
i o chemické stabilitě.

### 2.2. Metody přípravy vláken dopovaných $\text{Al}_2\text{O}_3$

Vysoká teplota sycení reakční směsi obsahující na-  
př. chlorid hlinitý (130–200°C) ve srovnání s  $\text{SiCl}_4$ ,  
 $\text{POCl}_3$  atd. a další vlastnosti surovin vyžadují určité  
modifikace užívaných CVD metod.

#### MCVD

Klasické uspořádání zařízení MCVD [9] pro dolo-  
vání  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je založeno na zvlášť termostátované vět-  
vi chloridu hlinitého s nosným plynem heliem, která  
je vedena od sublimační pece do speciálního injektoru  
na vstupu nosné trubice. Předností tohoto postupu je  
jeho univerzálnost; nevýhodou jsou nároky na úpravy  
sestavy zařízení.

Modifikovaná metoda depozice z plynné fáze je za-  
ložena na řízené sublimaci surovin přímo v nosné tru-  
bici pomocným zdrojem tepla. Tato metoda byla do-  
sud používána pro současné dopování  $\text{Al}_2\text{O}_3$  společně  
s oxidy prvků vzácných zemin [19, 20, 21] a proto se  
jí zabývají až následující kapitoly.

#### MCVD – depozice z roztoku

Tato metoda je blíže popsána v literatuře [13, 15,  
22, 23, 24, 25]. Je založena na difúzi iontů surovi-  
ny dopantu do porézní vrstvy  $\text{SiO}_2$  o velkém měr-  
ném povrchu. Používá se klasického experimentálního

uspořádání MCVD. Na vrstvu neprotavených částic  $\text{SiO}_2$  ( $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$ ) odpovídající jádru preformy, která se deponuje jedním až třemi průchody hořáku, se působí roztokem chloridu nebo dusičnanu hlinitého o koncentraci 0,1–1 mol/l. Impregnace porézní vrstvy může být prováděna i bez vyjímání nosné trubice ze zařízení. Po časové prodlevě postačující pro nutné difúzní procesy (řádově desítky minut) následuje sušení v reakční atmosféře (chlor, teplota cca 600°C) a dále protavení do homogenní skelné vrstvy a kolaps. Obvykle se takto připravují preformy jednovidových vláken. Jako rozpouštědlo se běžně užívá voda, pro kterou je charakteristická vysoká rozpustnost anorganických solí [26], ale lze užít i smáčivá organická rozpouštědla (ethylalkohol, tetrachlormethan, trichlormethan) s vysokou tenzí par, usnadňující jejich odpařování. Sporné je používání acetonu na oplach trubice pro odstranění zbytkové vlhkosti před protavováním.

Předností metody je snadnost, která nevyžaduje žádných úprav zařízení MCVD, a dále jednoduchá možnost současného dopování palety dalších látek společně s hlinitou solí ve velkém rozpětí koncentrací. Lze dosahovat poměrně vysokých koncentrací dopantu v matici (nad 1000 ppm; ppm =  $10^{-4}$  %) s rovnoměrným koncentračním profilem po celé délce preformy. Její nevýhodou je časová náročnost, která do značné míry předurčuje její aplikaci (příprava SM vláken), a jistý přídavný útlum, způsobený nečistotami v používané hlinité soli, které nelze odstranit in-line.

#### VAD, OVD, plasmou aktivované metody

Metodami VAD a OVD se blíže zabývá literatura [10, 11, 12, 14 resp. 28]. Od standardního uspořádání se liší pouze zvlášť vedenou větví vyhřívanou na 200°C pro páry chloridu hlinitého (výjimečně jsou používány i organokovové sloučeniny hliníku). Jako nosný plyn se používá argon a teploty sycení se pohybují podle [10] v rozsahu 140–150°C a podle [12, 14] v rozsahu 130–180°C.

Předností těchto metod je možnost efektivního čištění surovin in-line a přípravy preforem velkého průměru; zde je ovšem snížena hodnota  $\Delta n_{\max}$  z důvodu sklotvorných vlastností soustavy. Jistou nevýhodou jsou obtíže spojené se sušením před a během sintovacího procesu.

Plasmou aktivované metody (PMCVD, PCVD atd.) byly dosud používány v případech současného dopování oxidem hlinitým a oxidy prvků vzácných zemin [17] a proto se jimi budou zabývat další kapitoly.

### 2.3. Vlastnosti optických vláken dopovaných $\text{Al}_2\text{O}_3$

Celkově lze  $\text{Al}_2\text{O}_3$  považovat za velmi slibný dopant pro přípravu optických křemenných vláken. Minimální dosahované útlumy u vláken s  $\Delta n = 0,015$

činí 0,65 dB/km (VAD) resp. 0,7 dB/km (MCVD) při vlnové délce 1560 nm [9, 10, 12, 14]. Nejlepší dosahované útlumy [10, 12] při vlnové délce 850 nm jsou 2,15 dB/km a při vlnové délce 1300 nm 0,95 dB/km (metodou VAD). Obvyklé parametry jednovidových (SM) vláken podle literatury [9, 10, 11, 12, 14, 15, 28] jsou:

$$\Delta n = 0,003 (0,004);$$

$\lambda_{\text{cut off}}$ : 1250–1600 nm (obvykle 1400 nm); ( $\lambda_{\text{cut off}}$  je mezní vlnová délka SM vlákna).

Metodou MCVD (VAD) byla připravena [9, 11] mnohovidová vlákna s  $\Delta n = 0,011 (0,015)$ . Uvedená vlákna jsou schopna svými vlastnostmi konkurovat běžným telekomunikačním vláknům dopovaným  $\text{GeO}_2$ , ačkoliv dosud je dopování  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rozšířeno spíše v oblasti vláknových zesilovačů, laserů a anisotropních vláken [30].

Z hlediska útlumu vláken je dopování  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v oblasti spektra 800–1560 nm teoreticky výhodnější [11] (viz kapitola 2. 1.); rozdíl ve srovnání s materiály  $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  se zvětšuje s rostoucím  $\Delta n$  (do 4–5%). K přednostem dopování  $\text{Al}_2\text{O}_3$  patří i dostupnost a cenová relace surovin [32, 33, 34] požadované čistoty.

Závislost změny indexu lomu matrice na koncentraci dopantu [10] je v případě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  strmější než v případě dopování  $\text{GeO}_2$ . V preformách připravovaných kteroukoliv metodou se nevyskytuje dip díky vysokému bodu varu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a jeho nízkému difúznímu koeficientu [35] (při teplotě 1000°C  $D = 1 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s). To má významný pozitivní vliv na přenosové vlastnosti vytaženého vlákna nebo na výsledné vlastnosti vláknového zesilovače. Za srovnatelné lze považovat mechanickou a chemickou odolnost obou typů vláken [10, 11] a možnost současného dopování  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , F (pro společné dopování oxidy prvků vzácných zemin jsou matrice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  výhodnější). Jistým nedostatkem dopování  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jsou extrinsické ztráty spojené (u všech technologií přípravy) s obtížemi při minimalizaci obsahu iontů  $\text{Fe}^{3+}$  a vyšší nároky na řízení procesu vzhledem k teplotě sycení. Sklon ke krystalizaci znamená též jisté omezení při přípravě preforem velkých rozměrů u technologie VAD a pro přípravu vysokoaperturních preforem nad  $\Delta n = 0,022$ , zatímco preformy [31] dopované  $\text{GeO}_2$  lze připravovat až s  $\Delta n = 0,036$ .

### 3. OPTICKÁ VLÁKNA DOPOVANÁ OXIDY PRVKŮ VZÁCNÝCH ZEMIN

Problematika dopování křemenného skla oxidy prvků vzácných zemin byla otevřena dávno před nástupem rozvoje optických vláken v souvislosti s konstrukcí prvních laserů. První práce v této oblasti vypracovali Snitzer [36, 37] Young, Gandy, Ginther a další v letech 1961–68. Jako aktivní prostředí prvních přístrojů byly používány skleněné tyčky dopované oxidy

Tabulka I

Spektrální vlastnosti oxidů prvků vzácných zemin ve skle [19, 20, 48, 64, 85, 100–103, 117]

Ionty (Ln <sup>3+</sup> )	Absorpce [nm]			Fluorescence [nm]		
	w (< 1000 dB/km)	m (5000 dB/km)	s (> 15000 dB/km)	w	m	s
Ce <sup>3+</sup>	320	280	-	-	324;450	-
Pr <sup>3+</sup>	590	-	450;470;500;1490	885	705;1560	830;1060
Nd <sup>3+</sup>	425;470;680;750	520;810;880	600	-	900;1370	1070
Sm <sup>3+</sup>	560;590;1560	1050	488;1180;1290;1420;1490	600;1060	709;1210	650;920;960
Eu <sup>3+</sup>	350;450	250	-	615	-	-
Gd <sup>3+</sup>	300	-	-	-	-	-
Tb <sup>3+</sup>	-	-	400;490;1700	660;680	590;625	545
Dy <sup>3+</sup>	1280;1650	-	-	-	1180;1550	-
Ho <sup>3+</sup>	540;650	-	450	-	-	2040
Er <sup>3+</sup>	-	415;450;815	525	-	-	1535;1551
Tm <sup>3+</sup>	-	460;490	800;1280;1800	780	1530	1200;1960
Yb <sup>3+</sup>	-	-	300;915;1000	-	-	979;1038
Lu <sup>3+</sup>	-	350	-	-	-	-

Vysvětlivky: w = slabá, m = střední, s = silná

ytterbia, erbia, neodymu, holmia apod. Vytažením těchto tyček do rozměrových dimenzí vlákna vznikly první vláknové lasery; dalšími pracemi v této oblasti navázali Jacobs [38], Stone a Burrus [22, 39] v polovině 70. let. Vlákna dopovaná prvky vzácných zemin jsou středem pozornosti řady odborníků od poloviny 80. let.

Významnou předností vláknových laserů a zesilovačů je kompatibilita s běžnými telekomunikačními vlákny, efektivní buzení a dosahování vysokých koncentrací energie vzhledem k rozměrovým poměrům vláken [21, 40], optimální navazování energie [38, 41], vysoká spolehlivost, cenová dostupnost, poměrně široká laditelnost a nízký šum [108]. Dále je tu možnost současného dopování více elementů a variabilita dosahovaných vlastností v závislosti na druhu dopantu [40, 42, 43].

### 3.1. Vlastnosti křemenného skla dopovaného oxidy prvků vzácných zemin

Oxidy prvků vzácných zemin (dále Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) výrazně snižují sklotvornost oxidu křemičitého. Při koncentracích již cca 0,06 mol. % podle [44] resp. 0,09 mol. % podle [43] dochází k opalescenci a dále k likvacii skla [13, 42], protože lokální deformace v pevné struktuře tetraedrů SiO<sub>2</sub> jsou schopné svým záporným nábojem kompenzovat pouze určitou malou část iontů prvků vzácných zemin s velkým kladným polem.

Vzhledem k tomu, že výkon laserů [13, 45] je úměrný, kromě jiného, koncentraci aktivního prvku (Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), řeší se tento nedostatek současným dopováním křemenného skla zejména Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a jejich kombinacemi [44, 46, 47, 48] (obecně vícesložkové systémy). Tyto oxidy kromě požadované změny indexu lomu umožňují i podstatné zvýšení koncentrace oxidů prvků vzácných zemin v křemenném skle [13] – až do 3 hm. %.

Z hlediska optických vlastností lze křemenná vlákna dopovaná oxidy prvků vzácných zemin charakterizovat intenzivními absorpčními pásy s útlumem > 10 dB/m podle [49] resp. > 3 dB/m podle [19, 21] ve viditelné oblasti spektra a velmi nízkým útlumem < 1 dB/km podle [49] resp. < 2 dB/km podle [19, 21] v oblasti spektra 1300–1560 nm. Přehled spektrálních vlastností pro jednotlivé prvky přináší tabulka I. Uvedené hodnoty se vztahují k matici 5 GeO<sub>2</sub> – 0,5 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 94,5 SiO<sub>2</sub> a k matici GeO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> (v případě dopování ionty Ce<sup>3+</sup> k matici SiO<sub>2</sub>; v případě dopování ionty Yb<sup>3+</sup> též k matici Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – SiO<sub>2</sub>) a koncentraci aktivního dopantu (Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) cca 50–1000 ppm. Intenzita absorpčních pásů excitovaného stavu je úměrná koncentraci aktivního iontu [13, 42]. Složení matrice významně ovlivňuje elektronové přechody mezi jednotlivými energetickými hladinami excitovaných atomů prvků vzácných zemin a podle povahy i jejich oxidační stav (např. Sm<sup>2+</sup> ⇌ Sm<sup>3+</sup>; Eu<sup>2+</sup> ⇌ Eu<sup>3+</sup>; Yb<sup>2+</sup> ⇌ Yb<sup>3+</sup> atd.), což má zásadní

vliv na spektrální vlastnosti, zejména vlnovou délku a spektrální šířku emise a další charakteristiky laseru [38, 44, 45, 48, 51]. V maticích dopovaných  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve srovnání s maticemi s obsahem  $\text{GeO}_2$  nebo s maticí čirého křemenného skla dochází k intenzivnější emisi na kratších vlnových délkách [13, 15, 17, 22, 52] (např.  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ). Důvodem pro to je vyšší účinnost způsobená větší absorpcí na budící vlnové délce a redukování absorpcí excitovaného stavu [53]. K podobnému efektu vede současné dopování  $\text{P}_2\text{O}_5$ , přičemž dochází k zužování spektrální šířky emise na některých vlnových délkách [17, 44]. Při dopování  $\text{GeO}_2$  a současně  $\text{P}_2\text{O}_5$  je vliv  $\text{P}_2\text{O}_5$  dominantní. Současné dopování fluorem vedle uvedených oxidů nemá významný vliv na spektrální vlastnosti uvedených skel [54].

Z údajů o spontánní emisi je zřejmé, že pro zesilovače v oblasti II. „okna propustnosti“ (1300 nm) se jeví jako perspektivní ionty  $\text{Nd}^{3+}$  a pro III. „okno propustnosti“ ionty  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  a  $\text{Tm}^{3+}$ . Podstatný je v tomto směru požadavek shody intenzivní absorpce základního stavu dopantu s vlnovou délkou budícího zdroje (efektivní pumpování). Za dostupné lze považovat zdroje pracující na vlnových délkách 450 nm; 514 nm; 590 nm; 650 nm; 790 nm a za velmi výhodné laserové diody [40, 41] pro 800–850 nm event. 1568 nm a 1590 nm. Tomu odpovídají vlákna dopovaná oxidy neodymu, erbia a thulia. Platí, že při současném dopování více prvků vzácných zemin dochází k přechodu energie mezi excitovanými atomy. To znamená, že lze pumpovat vlákno na vlnové délce shodné s absorpčním pásem jednoho prvku a získat signál na vlnové délce příslušící emisi jiného prvku [45, 55, 56, 57]. Z optických vlastností nelze opominout ani fakt, že vlákna dopovaná oxidy prvků vzácných zemin zachovávají do určité míry polarizační stav vstupujícího záření [46, 58].

Technologie dopování prvků vzácných zemin [15, 20, 21] vycházejí z dostupných chloridů čistoty 99,9% – 99,999%.

Oxidy prvků vzácných zemin samy o sobě mají minimální vliv na index lomu křemenného skla [22] (1 hm. %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  představuje přibližně  $\Delta n=0,001$ ). Jejich koncentrační rozložení v preformě i ve vlákně [14, 23] sleduje profil jednotlivých oxidů  $\text{GeO}_2$  nebo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nezávisle na přítomnosti  $\text{P}_2\text{O}_5$ . V případě dopování  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{GeO}_2$  současně odpovídá toto rozložení profilu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (tj. bez centrálního dipu). Difuze prvků vzácných zemin z jádra do obalu během kolapsu je zanedbatelná [23].

### 3.2. Metody přípravy vláken dopovaných oxidy prvků vzácných zemin

#### MCVD – depozice z plynné fáze

S touto metodou se blíže zabývá literatura [19, 20, 21, 44, 59]. Vzhledem k vysokému bodu tání chloridů

prvků vzácných zemin (např.  $\text{NdCl}_3$  : 758 °C;  $\text{ErCl}_3$  : 754 °C) se klasického uspořádání MCVD používá pouze výjimečně resp. v případě depozice z organokovových sloučenin.

Modifikovaná metoda depozice z plynné fáze je založena na řízeném odpařování jedné nebo více surovin přímo v nosné trubici pomocným zdrojem tepla. Suroviny se zakládají do komory vytvořené na vstupu do nosné trubice před zahájením procesu a za teplot okolo 1000 °C se v sušící atmosféře chloru převádějí na tenký film. Jiným způsobem unifikace povrchu suroviny je postup, kdy se do odpařovací komory deponuje silná porézní vrstva  $\text{SiO}_2$  a po impregnaci roztokem příslušného chloridu v alkoholu se vysouší v proudu chloru. Někteří autoři doporučují dvoustupňové sušení vstupujících surovin – a to ihned po založení navážky do odpařovací komory (nejlépe za zvýšené teploty 70–200 °C v proudu chloru) a dále po depozici porézní vrstvy jádra preformy při teplotách 900 °C; expozice se pohybuje v řádu desítek minut. Tímto způsobem lze snížit obsah  $\text{OH}^-$  z  $10^1$  ppm až na  $10^{-1}$  ppm. Produkty těchto operací usazené na vnitřní stěně trubice v depoziční části se odstraňují plamenovým leštěním v atmosféře  $\text{SF}_6$  na počátku procesu. Po depozici optického obalu se aktivuje přídavný hořák v místě odpařovací komory. Při teplotách okolo 1000 °C dochází k zanášení dopantu do reakční směsi, ze které se traverzujícím depozičním hořákem vytváří neprotavená porézní vrstva jádra. Po dalším sušícím kroku je tato vrstva protavena v atmosféře chloru nebo helia a trubice je pak kolabována za běžných podmínek. Kontrace dopantu  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  v matici je úměrná parciálnímu tlaku par surovin.

Předností této metody je menší časová náročnost. Možnost současného dopování více prvků je však omezena podmínkou blízkých parciálních tlaků surovin v daném intervalu teplot. Nedostatkem je velká citlivost procesu na řízení teploty odpařování suroviny, která se výrazně projevuje na koncentračním profilu podél preformy, a dále poměrně nízká dosažitelná úroveň dopování matrice (maximálně 1000 ppm).

#### MCVD – depozice z roztoku

Od technologie již popsané se tato [13, 15, 22, 23, 24] liší tím, že impregnační roztok obsahuje současně chloridy prvků vzácných zemin a hlinitou sůl o příslušných koncentracích. Jako rozpouštědlo se používá voda, vzhledem k rozpustnosti surovin. Na dokonalost vysušení depozitu jsou kladeny vysoké nároky. Tímto postupem lze snadno aplikovat libovolný počet kodopujících látek.

#### VAD, OVD, plasmou aktivované metody

Při aplikaci metod [31, 61, 62] VAD a OVD lze využít možnosti zanášení aerosolů s obsahem solí dopantů do hořáku. Blíže údaje o této metodě nebyly v dostupné literatuře nalezeny.

Tabulka II

Hlavní parametry dosud připravovaných aktivních vláken – část 1

Ionty (Ln <sup>3+</sup> )	Literatura	Matrice	c <sub>Ln</sub> [ppm]	Δn	λ <sub>cutoff</sub> [nm]
Pr <sup>3+</sup>	[49]				
Nd <sup>3+</sup>	[13,15,17,19,22,24,39–41, 44,49,58,63,71,82,86–99]	G-P-S, A-P-S, G-S, A-S, S	< 10 <sup>4</sup> (30 nebo 300)	0.005–0.03	820–1060
Sm <sup>3+</sup>	[100]	G-S	1000	0.011	620
Ho <sup>3+</sup>	[85]	G-S	200	0.015	2165
Er <sup>3+</sup>	[13,15,19,23,49,52,53,57, 66–84]	A-P-S, G-P-S, A-S, G-S	< 10 <sup>4</sup> (100–300)	0.006–0.035 (0.015)	770–1400 (1100)
Tm <sup>3+</sup>	[101]	G-S	830	0.008	1700
Yb <sup>3+</sup>	[102,103]	A-P-S	600–900	0.01–0.03	800
Er <sup>3+</sup> /Nd <sup>3+</sup>	[45]		900/100	0.0085	960
Er <sup>3+</sup> /Dy <sup>3+</sup>	[61]		100/100	0.004	1510–1750
Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>	[24,55–57,104]	A-P-S	80–1200/ 1500–4300		1500

Vysvětlivky: 1) c<sub>Ln</sub> – koncentrace aktivního dopantu v matrici2) matrice: A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, G = GeO<sub>2</sub>, P = P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, S = SiO<sub>2</sub>

3) údaje v závorce jsou uvedené pro nejpoužívanější hodnoty

Plasmou aktivované metody [17, 54, 63, 64, 65] se používají pro deponování oxidů prvků vzácných zemin současně s Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebo i samostatně do matrice SiO<sub>2</sub> (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>). Pracují v mikrovlnné oblasti (PCVD, PICVD aj.; obvykle 2,4 GHz) nebo v radiofrekvenční oblasti (PMCVD, ICPCVD aj.; obvykle 13,6 MHz) za normálního (analogue MCVD) nebo sníženého tlaku. Porézní částice vznikající jako produkt oxidačních reakcí z plynné fáze mohou být protavovány přímo, nebo až v následujícím kroku. Dopanty lze do reakční směsi zanášet dvěma způsoby. První způsob je založen na vyhřívání komory se surovinou umístěnou na větví nosného plynu (argon) před vstupem do reakční zóny odporovou pecí na teplotu cca 100 °C nad bod tání suroviny. Druhým způsobem lze zásobník ohřívat přímo energií plasmového mraku, do kterého je spuštěn. Uspořádání zařízení je vertikální; výkon generátoru cca 20 kW. Účinnost chemických reakcí se blíží téměř 100% a proto lze uvedenými postupy dosáhnout koncentrace až 0,3 mol. % Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve skle. Předností těchto metod je zejména možnost do-

sahování velmi jemných profilů indexu lomu na vlákně.

### 3.3. Vláknové lasery a zesilovače – vlastnosti

Vlastnosti vláknových laserů a zesilovačů – zejména vlnová délka stimulované emise (λ<sub>las</sub>), práh stimulované emise (tj. minimální energie, při jejímž vstupu do vlákna dochází ke stimulované emisi) a jejich účinnost (celková – η<sub>max</sub>) závisí na druhu dopantu, jeho koncentraci (c<sub>Ln</sub>) a rozložení v jádře vlnovodu, na použitém druhu skleněné matrice, na vlnové délce (λ<sub>pump</sub>) budícího zdroje a jeho intenzitě a druhu, na geometrických parametrech (průměr d) a délce vlákna, případně na provozní teplotě. Podstatnou roli přitom hraje i konkrétní technické provedení laseru, propustnost zrcadel, filtrování pracovní vlnové délky apod. Hledání optimálního vztahu mezi jednotlivými faktory je podstatou ladění laseru. Tabulka II přináší přehled hlavních parametrů dosud připravovaných aktivních vláken. Pro nosnou vlnovou délku 1300 nm

Tabulka II

Hlavní parametry dosud připravovaných aktivních vláken – část 2

Ionty (Ln <sup>3+</sup> )	$d_{\text{jádra}}/d_{\text{vlákna}}$ [μm/μm]	Délka [m]	$\lambda_{\text{pump}}$ [nm]	$\lambda_{\text{las}}$ [nm]	Práh <sub>min</sub> [mW]	$\eta_{\text{max}}$ [%]
Pr <sup>3+</sup>			590	1030–1090		
Nd <sup>3+</sup>	SM 3.4–6.8/125 MM 25–50/125	0.01–20	510;514;590;800–850	899–951;1010–1150;1300	0.6	2
Sm <sup>3+</sup>			488	651	20	12.7
Ho <sup>3+</sup>	8/125	0.2–0.5	458	2040	46	1.7
Er <sup>3+</sup>	SM 3–9/125 MM 15–50/125	0.4–90 (3)	514;532;665;807;980; 1470–1510;1568;1590	1528–1603*	2.5–3	5
Tm <sup>3+</sup>	9/125	0.27	797	1960	21	13
Yb <sup>3+</sup>	2.1–3.7/125	0.1–20	822;850;890	979;1015–1140;1300	8 (2**)	15
Er <sup>3+</sup> /Nd <sup>3+</sup>	4.7/125	1.5	514	908;1080;1550	23;10;10***	1.3
Er <sup>3+</sup> /Dy <sup>3+</sup>	8.6/125	0.5	1330	1530;1550		
Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>	2.3–4.6/125	0.25–2.8	800–850;1064	1080;1549–1569	2.28–8.5	

- Vysvětlivky: 1) \* = dva rozlišitelné píky v daném intervalu  
 2) \*\* = hodnota uvedená pro chlazený laser  
 3) \*\*\* = hodnoty pro postupně uvedené  $\lambda_{\text{las}}$

se používají jako vláknové lasery a in-line zesilovače vlákna [105, 106, 107] dopovaná ionty Nd<sup>3+</sup> a pro nosnou vlnovou délku 1550 nm vlákna dopovaná ionty Er<sup>3+</sup>. Další použití je na teplotní senzory [91] (vlákna dopovaná Nd<sup>3+</sup>), senzory pro magnetometry (vlákna dopovaná Yb<sup>3+</sup> a Ho<sup>3+</sup>) a na gyroskopy [41, 86] (vlákna dopovaná Nd<sup>3+</sup>). V této oblasti lze očekávat ještě řadu dalších aplikací.

#### 4. OPTICKÁ VLÁKNA DOPOVANÁ NĚKTERÝMI DALŠÍMI DOPANTY

##### 4.1. Optická vlákna dopovaná Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dalším slibným dopantem pro křemenná vlákna je oxid antimonitý [25, 29, 109]. Na rozdíl od předchozích dopantů není pouhým modifikátorem, ale umožňuje dopování v širokém rozsahu koncentrací; změna indexu lomu vztážená na jednotku koncentrace dopantu je větší než u soustavy GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (závislost je lineární).

Minimum optických ztrát skel Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> leží u vlnové délky 1650 nm; nejlepší dosahované útlumy (metodou VAD) zde činí 7,0 dB/km. Minimální zbytkový obsah vody se odhaduje na 50 ppb. V oblasti pod 1000 nm se zvyšují ztráty vlivem krátkovlnné absorpce center Sb<sup>4+</sup>, které vznikají pravděpodobně během procesu tažení vláken. V oblasti nad 1700 nm jsou dominantní ztráty vlivem dlouhovlnné hrany propustnosti. Byla připravena vlákna gradientního typu s  $\Delta n = 0,015-0,023$ . Metody přípravy vycházejí ze surovin SbCl<sub>5</sub> (SbCl<sub>3</sub>), které lze destilovat (při teplotě 3°C resp. 73°C). Mechanická a chemická stabilita vláken se neodlišuje od běžných vysokokřemičitých vláken.

Dosud byla vlákna dopovaná Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> připravována metodou VAD. Experimentální uspořádání se neliší od běžně používaného. Index lomu skla se řídí jak molárním poměrem surovin tak teplotou depozice resp. sušení. Metoda naráží na několik překážek: první je depozice za nízkých teplot (300–600 °C) nutná vzhledem k nevyhovujícímu poměru závislostí parciálních tlaků Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a SiO<sub>2</sub> na teplotě. Tento efekt úzce souvi-

si také s celkovou rychlostí depozice. Druhým problémem je sušení depozitu, při kterém dochází ke snižování obsahu dopantu ve skle z důvodu chemické reakce oxidů antimonu se sušícím plynem. Tento problém je řešen speciálním postupem v atmosféře helia. Třetím problémem je vznik barevných center  $\text{Sb}^{4+}$  během procesu tažení preformy z ingotu, který je řešen vynecháním tohoto kroku v technologickém postupu.

Rovněž byly učiněny experimenty metodou MCVD-depozicí z roztoku [25], avšak bez výrazného úspěchu; slibnější se jeví modifikace této metody depozicí z plynné fáze.

Z uvedeného vyplývá, že dopování oxidem antimonitým je vhodné pro přípravu vysokoaperturních preforem gradientního typu. Jistým nedostatkem je dosahovaný o řád vyšší útlum tohoto typu vláken oproti klasickým telekomunikačním vláknům.

#### 4.2. Optická vlákna dopovaná $\text{PbO}$

Jako další alternativní dopant pro optická vlákna byl používán oxid olovnatý [62]. Pro svou velmi dobrou sklotvornost v široké oblasti koncentrací (s  $\text{SiO}_2$  0–50 hm. %), výrazný vliv na index lomu (cca 4x vyšší než při dopování  $\text{GeO}_2$ ) a výsledné mechanické vlastnosti skel – byl již dávno používán při výrobě optického skla. Rozšíření jeho použití i na oblast optických vláken bránila zejména závislost parciálního tlaku surovin ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) na teplotě, jejíž průběh si vynucuje podstatné úpravy CVD technik, přesněji způsob zanášení suroviny do reakčního prostoru. V případě VAD byl podle zmíněné literatury [62] z vodného roztoku soli argonem ve speciálním generátoru vytvářen aerosol a veden zvláštní větví přímo do hořáku. Přitom jsou kladeny vysoké požadavky na čistotu vody jako rozpouštědla (deionizovaná voda, dále upravovaná). Tato metoda se jeví jako vhodná i pro dopování  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  atd. Změřená závislost útlumu na vlnové délce mezi 600 nm a 1100 nm nasvědčuje tomu, že minimum celkových ztrát se pravděpodobně pohybuje v oblasti II. „okna propustnosti“ a ve viditelné oblasti se intenzivně projevuje vliv krátkovlnné Urbachovy hrany.

Vytažené step-indexové vlákno lze podle [62] charakterizovat parametry:

matrice:  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ,  $c_{\text{PbO}} = 7$  hm. %,  $\Delta n = 0,012$ ,  
průměr jádra (průměr vlákna):  $50 \mu\text{m}$  ( $125 \mu\text{m}$ ),  
útlum (při vlnové délce 850 nm): 3,3 dB/km,  
útlum (při vlnové délce 1060 nm): 2,3 dB/km.

#### 4.3. Optická vlákna dopovaná $\text{SnO}_2$

K přednostem dopování oxidem ciničitým [110] patří zejména velký vliv na index lomu křemenného skla (asi 7x vyšší než při dopování  $\text{GeO}_2$ ) a mísitelnost s  $\text{SiO}_2$  (0–60 hm. %). Ze změřené závislosti útlumu na vlnové délce lze předpokládat minimum celkových ztrát v oblasti II. „okna propustnosti“. Značný je

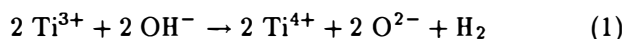
vliv absorpce Urbachovy hrany na útlum ve viditelné oblasti. Vliv koncentrace  $\text{SnO}_2$  na koeficient teplotní roztažnosti skla je přibližně poloviční oproti sklům soustavy  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  a srovnatelný s čirým křemenným sklem ( $5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ), což má pozitivní dopad na mechanické vlastnosti.

Vzhledem k možnosti rozkladu  $\text{SnO}_2$  a jeho těkavosti při teplotách běžných pro depozici skel  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  nelze využívat klasickou metodu MCVD. V jejím modifikovaném uspořádání [110] traverzují současně dva hořáky vzdálené od sebe asi 10 cm, z nichž první (ve směru toku surovin tj. ve směru depozice) má podstatně nižší teplotu. V zóně prvního hořáku suroviny podléhají oxidaci a tvoří skelné částice, které se usazují na vnitřní stěně trubky na chladnějším úseku mezi dvěma hořáky. Druhý hořák současně protavuje předchozí takto vytvořenou vrstvu. Pro potlačení nežádoucích procesů rozkladu a těkání  $\text{SnO}_2$  se doporučuje současné dopování  $\text{P}_2\text{O}_5$  společně s  $\text{SnO}_2$ .

Tímto způsobem byla připravena step-indexová vlákna o následujících parametrech: složení obalu:  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ; složení jádra  $\text{SnO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ;  $\Delta n = 0,023$ ; průměr jádra (průměr vlákna):  $50 \mu\text{m}$  ( $150 \mu\text{m}$ ); útlum (při vlnové délce 1200 nm): 6 dB/km. Vlákna lze považovat za perspektivní pro lokální sítě a pro účinné navazování energie z LED zdrojů záření do vláken.

#### 4.4. Optická vlákna dopovaná $\text{TiO}_2$

Mezi ostatními dopanty bylo vyzkoušeno i používání oxidu titaničitého [8, 18, 50, 112, 113, 114], a to s ohledem na jeho oblast sklotvornosti (metodami CVD 0–12,6 hm. %  $\text{TiO}_2$  v křemenném skle) a výhodný vliv na změnu indexu lomu křemenného skla, větší než v případě dopování  $\text{GeO}_2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Většího rozšíření se však vlákna tohoto typu nedočkala z důvodu komplikovanější technologie přípravy, která souvisí s vlastnostmi  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  skel. Problém spočívá v intenzivní absorpci skel v oblasti 350–600 nm, způsobené nežádoucí přítomností žlutých center  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , která vznikají podle redox podmínek přípravy v koncentracích  $10^1 - 10^2$  ppm. Avšak již koncentrace cca 2 ppb  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  znamená zvýšení útlumu na 20 dB/km při vlnové délce 650 nm. (Analogicky je tomu i při dopování křemenných skel Ce, Eu aj.) Obsah  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  dále úzce souvisí s obsahem  $\text{OH}^-$  ve skle podle rovnice (1):



Protože u připravovaných materiálů je obsah  $\text{OH}^-$  ve skle minimalizován, rychlost reakce (1) je řízena především rychlostí difuze molekul vodíku. Praktické a reprodukovatelné zvládnutí procesu současného odstranění  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  a  $\text{OH}^-$  z připravovaného skla je však mimořádně náročné a v důsledku znamená vložení dalšího technologického kroku (temperace skla na cca 1000 °C), podstatně snižujícího produktivitu. Kromě



toho tyto materiály vykazují extrémní materiálovou disperzi.

Dosavadní skla byla připravována klasickým nebo plasmovým tavením. Byly též vypracovány technologie, které využívají ojediněle nízkého koeficientu délkové roztažnosti ( $10^{-8}$ – $10^{-7}$  K<sup>-1</sup>) k přípravě napěťového prvku asymetrických struktur [113]. Další aplikací [112] je nanášení vnějšího mechanického obalu TiO<sub>2</sub>. Po odleptání materiálu nosné trubice z preformy pak tato povrchová vrstva o síle cca 2–5 μm zvyšuje pevnost vytaženého vlákna. Vzhledem k produktivitě a celkovému rozboru problematiky pevnosti vláken však tato metoda rovněž nenalezla širšího uplatnění. Často se však používají vrstvy magnetronově naprašovaného TiO<sub>2</sub> v oblasti planárních vlnodů.

## 5. ZÁVĚR

Článek podává přehled o současném stavu výzkumu a vývoje netradičních dopantů pro optická vlákna na bázi křemenného skla (vlastnosti, metody přípravy, optické parametry a aplikace vláken). Maximální pozornost je věnována přípravě preforem, jejichž opticky aktivní jádra jsou dopována perspektivními oxidy hliníku, prvků vzácných zemin a dále Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> resp. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Práce obsahuje také teoretický rozbor problematiky.

Přípravu těchto speciálních optických vláken lze provádět pouze pomocí složitějších technologií, protože výchozí látky uvedených dopantů se svými vlastnostmi (tenze par) značně liší od vlastností běžně používaných chloridů (SiCl<sub>4</sub>). Náročnost modifikovaných metod však dovoluje oproti běžným výrobám např. jednovidových vláken produkovat pouze omezená množství; tomu odpovídají i podstatně menší požadavky na délku vláken a celkový objem výroby. Nejedná se tedy o ekonomicky objemovou záležitost, ale o oblast speciální a pro rozvoj současné i budoucí techniky potřebnou.

Alternativní dopování křemenných vláken, jak lze tuto problematiku také nazvat, podstatně rozšiřuje možnosti jejich aplikací i mimo rámec telekomunikací a přináší nové poznatky o vlastnostech připravovaných vysoce čistých materiálů.

Pracovníci Ústavu chemie skelných a keramických materiálů ČSAV mají několikaleté zkušenosti s postupy CVD, studiem přípravy vláken i jejich použití jak pro telekomunikační účely, tak pro netradiční aplikace. Ústav dosahuje srovnatelných výzkumných výsledků s odpovídajícími pracovišti ve světě [118, 119].

## Literatura

- [1] Choc Z.: Rychlost depozice a účinnost procesu MC-VD při přípravě preforem optických vláken, Diplomová práce, SLS, Praha 1987.
- [2] Chynoweth A. B., Miller S. E.: *Optical Fiber Telecommunications*, Academic Press, 1979.
- [3] Meyer F.: Proc. 2<sup>nd</sup> ECOC, 87, Paris 1976.
- [4] News G. R.: Proc. 2<sup>nd</sup> ECOC, 21, Paris 1976.
- [5] Koel G. J.: Proc. 8<sup>th</sup> ECOC, 2, Cannes 1982.
- [6] Siegel G. H., Evans J., Evans B. D.: Proc. 1<sup>st</sup> ECOC, 48, London 1975.
- [7] Nassau K.: Proc. OFC, MI1, New Orleans 1984.
- [8] Sartre A., Dazord J., Bouix J., Shouler M. C., Bernard C.: J. Non-Cryst. Solids 11, 368 (1973).
- [9] Simpson J. R., MacChesney J. B.: Electron. Lett. 19, 261 (1983).
- [10] Ohmori Y., Nakahara M., Horiguchi M.: Elec. Commun. Lab. Tech. J. 32, 2687 (1983).
- [11] Ohmori Y., Miya T., Horiguchi M.: J. Lightwave Technol. LT-1, 50 (1983).
- [12] Ohmori Y., Horiguchi M., Nakahara M.: Proc. 8<sup>th</sup> ECOC, 590, Cannes 1982.
- [13] Ainslie B. J., Craig S. P., Davey S. T., Wakefield B.: Mater. Lett. 6, 139 (1988).
- [14] Ohmori Y., Hanawa F., Nakahara F.: Electron. Lett. 18, 762 (1982).
- [15] Poole S. B.: Proc. 14<sup>th</sup> ECOC, 433, Brighton 1988.
- [16] Vlasov A. G., Florinskaja V. A.: *Infrakrasnyje spektry neorganických stékol i kristalov*, Chimija, Leningrad 1972.
- [17] Arai K., Namikawa H., Kumata K., Honda T.: J. Appl. Phys. 59, 343 (1986).
- [18] Kocizsewski L., Stepien R., Buźniak J., Poninska E.: Proc. SPIE 721, 127, 1986.
- [19] Poole S. B., Payne D. N., Fermann M. E.: Electron. Lett. 21, 737 (1985).
- [20] Poole S. B., Payne D. N., Mears R. J., Fermann M. E., Laming R. I.: J. Lightwave Technol. LT-4, 870 (1986).
- [21] Payne D. N., Poole S. B.: Proc. 11<sup>th</sup> ECOC, 11, Venezia 1985.
- [22] Stone J., Burrus C. A.: Appl. Phys. Lett. 23, 388 (1973).
- [23] Ainslie B. J., Armitage J. R., Craig S. P., Wakefield B.: Proc. 14<sup>th</sup> ECOC, 62, Brighton 1988.
- [24] Townsend J. E., Poole S. B., Payne D. N.: Electron. Lett. 23, 329 (1987).
- [25] Špejtková I.: Nové dopanty pro skla na světlovody, Diplomová práce, VŠCHT Praha, 1989.
- [26] *Handbook of Chemistry and Physics*, 57<sup>th</sup> Edition, CRC Press, 1976–77.
- [27] Kubashevskij E.: *Metallurgische Thermochemie*, VEB Verlag Technik, 1959.
- [28] Kobayashi S., Nakagome H., Shimizu N., Tsuchiya H., Izawa T.: Electron. Lett. 10, 410 (1974).
- [29] Shimizu M., Ohmori Y.: J. Lightwave Technol. LT-5, 763 (1987).
- [30] Tajima K., Ohashi M., Sasaki Y.: Electron. Lett. 24, 634 (1988).
- [31] Vandewoestine R. V., Morrow A. J.: J. Lightwave Technol. LT-4, 1020 (1986).
- [32] Katalog fy Merck 1987/1988, 1990/1991.
- [33] Katalog fy Sigma 1990.
- [34] Katalog fy Alfa 1990–1991.
- [35] Ogai M., Iino A., Matsubara K.: J. Lightwave Technol.

- nol. *LT-5*, 1214 (1987).
- [36] Koester Ch. J., Snitzer E.: *Appl. Opt.* **3**, 1182 (1964).
- [37] Snitzer E., Woodcock R.: *Appl. Phys. Lett.* **6**, 45 (1965).
- [38] Jacobs R. R., Weber M. J.: *IEEE J. Quantum Electron.* *QE-12*, 102 (1976).
- [39] Stone J., Burrus C. A.: *Appl. Opt.* **13**, 1256 (1974).
- [40] Reekie L., Jauncey I. M., Poole S. B., Payne D. N.: *Electron. Lett.* **23**, 884 (1987).
- [41] Liu K., Digonnet M., Shaw H. J.: *Electron. Lett.* **23**, 1320 (1987).
- [42] Ainslie B. J., Craig S. P., Davey S. T., Barber D. J., Taylor J. R., Gomes S. L.: *J. Mater. Sci. Lett.* **6**, 1361 (1987).
- [43] Děmskaja E. L., Prochorova T. I.: *Fiz. i chim. stěkla* **9**, 554 (1983).
- [44] Ainslie B. J., Craig S. P., Davey S. T.: *Mater. Lett.* **5**, 143 (1987).
- [45] Kimura Y., Nakazawa M.: *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1251 (1988).
- [46] Hall D. W., Weber M. J.: *Appl. Phys. Lett.* **42**, 157 (1983).
- [47] Arai K., Namikawa H., Kumata K., Ishii Y., Tanaka H., Iida I.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L-397 (1983).
- [48] Prochorova T. I.: *Fiz. i chim. stěkla* **13**, 554 (1987).
- [49] Payne D. N., Reekie L.: *Proc. 13<sup>th</sup> ECOC*, 90, Helsinki 1987.
- [50] Gu Zhenan: *J. Non-Cryst. Solids* **52**, 37 (1982).
- [51] Hall D. W., Haas R. A., Krupke W. F., Weber M. J.: *IEEE J. Quantum Electron.* *QE-19*, 1704 (1983).
- [52] Fevrier H., Auge J., Parlier V., Bousselet P., Dwisin A., Marceron J. F., Jacquier B.: *Proc. 15<sup>th</sup> ECOC*, 66 – TuA5-2, Goteborg 1989.
- [53] Laming R. I., Poole S. B., Tarbox E. J.: *Opt. Lett.* **13**, 1084 (1988).
- [54] Imai H., Arai K., Fujimo Y., Ishii Y., Namikawa H.: *Phys. Chem. of Glasses* **29**, 54 (1988).
- [55] Fermann M. E., Hanna D. C., Shepherd D. P., Suni P. J., Townsend J. E.: *Electron. Lett.* **24**, 1136 (1988).
- [56] Hanna D. C., Percival R. M., Perry I. R., Smart G. R., Tropper A. C.: *Electron. Lett.* **24**, 1069 (1988).
- [57] Payne D. N., Reekie L.: *Proc. 14<sup>th</sup> ECOC*, 49, Brighton 1988.
- [58] Lin J. T., Morkel P. R., Reekie L., Payne D. N.: *Proc. 13<sup>th</sup> ECOC*, 109, Helsinki 1987.
- [59] Moriarty J. L.: *J. Chem. Ing. Data* **8**, 422 (1963).
- [60] Ohmori Y., Itoh H., Nakahara M., Inagaki N.: *Electron. Lett.* **19**, 1006 (1983).
- [61] Edagawa N., Mochizuki K., Wakabayashi H.: *Proc. 15<sup>th</sup> ECOC*, 227 – TuB12-5, Goteborg 1989.
- [62] Sanada K., Shioda T., Moriyama T., Inada K.: *Proc. 6<sup>th</sup> ECOC*, 14, York 1980.
- [63] Namikawa H., Arai K., Kumata K., Ishii Y., Tanaka H.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, L-360 (1982).
- [64] Ishii Y., Arai K., Namikawa H., Tanaka H., Negishi A., Handa T.: *J. Amer. Ceram. Soc.* **70**, 72 (1987).
- [65] Namikawa H., Ishii Y., Kumata K., Arai K., Iida I., Tsuchia T.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L-409 (1984).
- [66] Wyatt R., Ainslie B. J., Craig S. P.: *Electron. Lett.* **24**, 1362 (1988).
- [67] Atkins C. G., Massicott J. F., Armitage J. R., Wyatt R., Ainslie B. J., Craig-Ryan S. P.: *Electron. Lett.* **25**, 910 (1989).
- [68] Millar C. A., Miller I. D., Ainslie B. J., Craig S. P., Armitage J. R.: *Electron. Lett.* **23**, 865 (1987).
- [69] Laming R. I., Farries M. C., Morkel P. R., Reekie L., Payne D. N., Scrivener P. L., Fontana F., Righetti A.: *Electron. Lett.* **25**, 12 (1989).
- [70] Reekie L., Jauncey I. M., Poole S. B., Payne D. N.: *Electron. Lett.* **23**, 1076 (1987).
- [71] Reekie L., Mears R. J., Poole S. B., Payne D. N.: *J. Lightwave Technol.* *LT-4*, 956 (1986).
- [72] Whitley T. J.: *Electron Lett.* **24**, 1537 (1988).
- [73] Nakazawa M., Kimura I., Suzuki K.: *Appl. Phys. Lett.* **54**, 295 (1989).
- [74] Jauncey I. M., Reekie L., Mears R. J.: *Optics Lett.* **12**, 164 (1987).
- [75] Mears R. J., Reekie L., Jauncey I. M., Payne D. N.: *Electron. Lett.* **23**, 1026 (1987).
- [76] Inone K., Toba H., Shibata N., Iwatsuki K., Takada A.: *Electron. Lett.* **25**, 594 (1989).
- [77] Laming R. I., Reekie L., Payne D. N., Scrivener P. L., Fontana F., Righetti A.: *Proc. 14<sup>th</sup> ECOC*, II-25, Brighton 1988.
- [78] Payne D. N.: *Proc. 14<sup>th</sup> ECOC*, 54, Brighton 1988.
- [79] Whitley T. J., Hodgkinson T. G.: *Proc. 14<sup>th</sup> ECOC*, 58, Brighton 1988.
- [80] Mears R. J., Reekie L., Poole S. B., Payne D. N.: *Electron. Lett.* **22**, 159 (1986).
- [81] Kimura Y., Nakazawa M.: *J. Appl. Phys.* **64**, 516 (1988).
- [82] Desurvire E., Simpson J. R.: *J. Lightwave Technol.* *LT-7*, 835 (1989).
- [83] Desurvire E., Simpson J. R., Becher P. C.: *Optics Lett.* **12**, 888 (1987).
- [84] Edagawa N., Mochizuki K., Wakabayashi H.: *Electron. Lett.* **25**, 363 (1989).
- [85] Hanna D. C., Percival R. M., Smart R. G., Townsend J. E., Tropper A. C.: *Electron. Lett.* **25**, 593 (1989).
- [86] Liu K., Digonnet M., Fesler K., Yim B. Y., Shaw H. J.: *Electron. Lett.* **24**, 838 (1988).
- [87] Alcock I. P., Ferguson A. I., Hanna D. C., Tropper A. C.: *Optics Lett.* **11**, 709 (1986).
- [88] Mears R. J., Reekie L., Poole S. B., Payne D. N.: *Electron. Lett.* **21**, 738 (1985).
- [89] Jauncey M., Reekie L., Townsend J. E., Payne D. N.: *Electron. Lett.* **24**, (1988).
- [90] Zurn M., Voigt J., Brinkmeyer E., Ulrich R., Poole S. B.: *Optics Lett.* **12**, 316 (1987).
- [91] Farries M. C., Fermann M. E., Laming R. I., Poole S. B., Payne D. N.: *Electron. Lett.* **22**, 418 (1986).
- [92] Jauncey I. M., Reekie L., Mears R. J., Payne D. N., Rowe C. J., Reid D. C. J., Bennion I., Edge C.: *Electron. Lett.* **22**, 987 (1986).
- [93] Jauncey I. M., Lin J. T., Reekie L., Mears R. J.: *Electron. Lett.* **23**, 198 (1986).
- [94] Shimizu M., Suda H., Horiguchi M.: *Electron Lett.* **23**, 768 (1987).
- [95] Alcock I. P., Ferguson A. I., Hanna D. C., Tropper A. C.: *Electron. Lett.* **22**, 268 (1986).
- [96] Reekie L., Jauncey I. M., Payne D. N.: *Proc. 13<sup>th</sup> ECOC*, 105, Helsinki 1987.

- [97] Alcock I. P., Tropper A. C., Ferguson A. I., Hanna D. C.: *Electron. Lett.* **22**, 84 (1986).
- [98] Payne D. N., Miller D., Mortimore D. B., Urquhart P., Ainslie J. B., Craig S. P., Millar C. A.: *Appl. Opt.* **26**, 2197 (1987).
- [99] Yue Ch., Peng J., Zhon B.: *Electron. Lett.* **25**, 101 (1989).
- [100] Farries M. C., Morkel P. R., Townsend J. E.: *Electron. Lett.* **24**, 709 (1988).
- [101] Hanna D. C., Jauncey I. M., Percival R. M., Perry I. R., Smart R. G., Suni P. G., Townsend J. E., Tropper A. C.: *Electron. Lett.* **24**, 1222 (1988).
- [102] Hanna D. C., Percival R. M., Perry I. R., Smart R. G., Suni P. J., Townsend J. E., Tropper A. C.: *Electron. Lett.* **24**, 1111 (1988).
- [103] Armitage J. R., Wyatt R., Ainslie B. J., Craig-Ryan S. P.: *Electron. Lett.* **25**, 298 (1989).
- [104] Hanna D. C., Kazer A., Phillips M. W., Shepherd D. P., Suni P. J.: *Electron. Lett.* **25**, 95 (1989).
- [105] Marshall I. W., O'Mahony M. J., Constantine P. D.: *Electron. Lett.* **22**, 253 (1986).
- [106] Vodhanel R. S., Laming R. I.: *Proc. 15<sup>th</sup> ECOC*, I-74, Goteborg 1989.
- [107] Hagimoto K., Miyagawa Y., Takada A., Kawano K., Ohmori Y.: *Proc. 15<sup>th</sup> ECOC*, I-78, Goteborg 1989.
- [108] Pettitt M. J., Hadjifotiou A., Baker R. A.: *Electron. Lett.* **25**, 416 (1989).
- [109] Shimizu M., Ohmori Y., Nakahara M.: *Electron. Lett.* **21**, 872 (1985).
- [110] Satoh S., Ishida K., Katsuyama T., Sukanuma T., Matsumura H.: *Electron. Lett.* **20**, 1072 (1984).
- [111] *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramic Society, Columbus, 1964–1985.
- [112] Oh S. M., Predieux P. H., Glavas G.: *Optics Lett.* **7**, 241 (1982).
- [113] Kikuchi Y., Fukuda O.: *Proc. 8<sup>th</sup> ECOC*, 159-AV-6, Cannes 1982.
- [114] Carson D. S., Maurer R. D.: *J. Non-Cryst. Solids* **11**, 368 (1973).
- [115] Beales K. J., Duncan W. J., Newns G. R.: *Proc. 1<sup>st</sup> ECOC*, 27, London 1975.
- [116] Ikida Y., Ioshiyagana M.: *Proc. 2<sup>nd</sup> ECOC*, 27-12, Paris 1976.
- [117] Ainslie J. B., Craig S. P., Davey S. T.: *J. Lightwave Technol.* **LT-6**, 287 (1988).
- [118] Sysala O., Kašík I., Špejtková I.: *Ceramics-Silikáty* **35**, 363 (1991).
- [119] Matějec V., Sedlár M., Götz J.: *Proc. 2<sup>th</sup> Solid State Chemistry*, 24, Pardubice 1989.

## Zajímavosti

**NOVÁ TOVÁRNA NA KORUNDOVOU KERAMIKU.** Firma Coors Technical Ceramics Co. (Golden, Col.) otevřela novou továrnu v Oak Ridge, Tenn., poblíž High Temperature Laboratory výzkumné instituce Oak Ridge National Laboratory. Coors se chce podílet na tam vyvíjených technologiích. V nové továrně se bude zpracovávat vysoce čistý prášek oxidu hlinitého. Bude tvarován do vysoce přesných, složitých tvarů. Výrobní postup používá tlaku vody k izostatickému lisování prášků do žádaných tvarů pro slinování při teplotě nad 1650°C. Po výpalu činí hustota 99,5% čistého oxidu hlinitého 3,89 g/cm<sup>3</sup>. Teoretická hustota oxidu hlinitého činí 4,0 g/cm<sup>3</sup>. Postup trvá 5-7 dní, výrobky mají toleranci ±1%. Většina výrobků se tvarově dokončuje CNC diamantovými bruskami.

(Interceram 40, 1991, č. 6, s. 423)

**PRÁŠKOVÝ NITRID KŘEMÍKU PRO VSTŘIKOVACÍ LITÍ.** Japonská firma Ube Industries Ltd. uvádí na trh druh prášku nitridu křemíku speciálně vyvinutý pro vstřikovací lití. Prášek pod označením SN-ESP má následující distribuci velikosti částic: 90% menších než 1,7 mikronu a 50% menších než 0,7 mikronu, je přibližně tatáž jako u jiných prášků nitridu křemíku řady SN-E. Velikost specifického povrchu: 7 m<sup>2</sup>/g. Prášek obsahuje 1,2% kyslíku a méně než 0,2% uhlíku, asi 99% je v alfa-fázi. Beztlakovým slinováním se dá dosáhnout slinovaných hustot kolem 98,8%, pevnost tohoto materiálu při teplotě místnosti činí 1100 MPa, při 1200°C pevnost činí 600 MPa.

(Advanced Ceramics Report, 1991, č. 10, s. 4)

Doušková

Doušková