

ANALIZA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA SZKIEŁ WIELOSKŁADNIKOWYCH DO WYTWARZANIA ŚWIATŁOWODÓW DO PRZESYŁANIA PROMIENIOWANIA Z ZAKRESU ŚREDNIEJ PODCZERWIENI

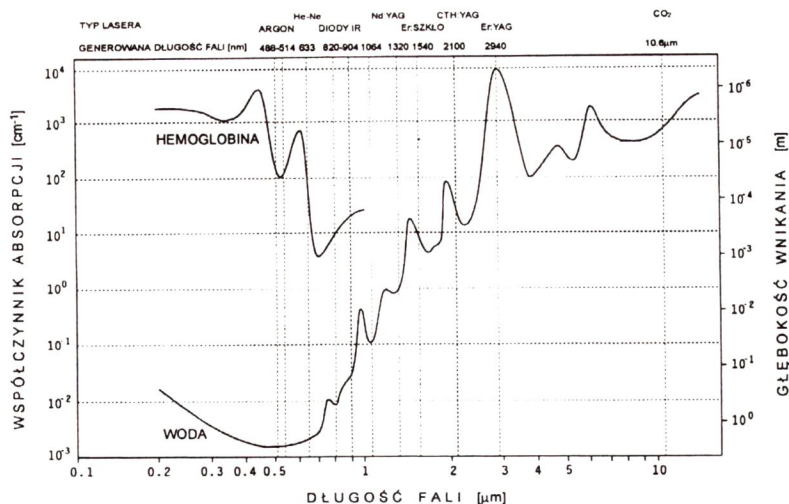
Dariusz Pysz, Ryszard Stępień, Longin Kociszewski

W artykule przedstawiono wyniki badań szkiele wieloskładnikowych zawierających związki fluoru. Szkła tego typu wykazują wysoką transmisję w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni ($2+3.5 \mu\text{m}$). Wykonano pomiary własności termicznych i optycznych wytopionych szkiele wieloskładnikowych fluoro-fosforanowych i fluoro-krzemianowych. Szczególną uwagę zwrócono na ich własności transmisyjne w zakresie podczerwieni i perspektywy zastosowania do wytwarzania włókien światłowodowych.

1. WSTĘP

Bardzo ważnym aktualnie zagadnieniem w dziedzinie medycznych zastosowań laserów jest wytwarzanie torów transmisyjnych do przesyłania ich promieniowania. W szczególności dotyczy to laserów: erbowego Er:YAG ($\lambda=2.94 \mu\text{m}$) i CO_2 ($\lambda=10.6 \mu\text{m}$), dla których ten problem nie został dotychczas rozwiązany. Zastosowanie tych laserów do celów chirurgicznych jest niezwykle atrakcyjne z uwagi na minimalną głębokość wnikania ich promieniowania w tkankę żywą co związane jest z silną absorpcją tego promieniowania przez wodę (Rys.1.) [1]. Zakres praktycznych zastosowań tych laserów jest nadal ograniczany przez brak efektywnych (o wysokiej transmisji) i elastycznych (o dobrych własnościach mechanicznych) torów transmisyjnych. Obecnie najczęściej przesyłanie promieniowania laserowego w podczerwieni jest realizowane w urządzeniach chirurgicznych za pomocą ciężkich i niewygodnych układów zwierciadlanych. Uniemożliwia to wykonywanie skomplikowanych zabiegów wewnętrznych i stosowanie technik laparoskopowych. Na świecie trwają intensywne prace badawczo-technologiczne nad wytworzeniem włókien światłowodowych, które nadawałyby się do konstrukcji torów transmisyjnych w tych urządzeniach.

Niemożliwe jest stosowanie dla tych długości fal włókien optycznych wytwarza-



Rys. 1. Zależność współczynnika absorpcji od długości fali promieniowania dla wody i hemoglobiny [1].

Fig. 1. Absorption coefficient as a function of wavelength for water and haemoglobin [1].

nych na bazie szkielek krzemionkowych (kwarcowych). Ich praktyczne możliwości transmisyjne kończą się przy ok. 2.5 μm i pozwalają jeszcze na przesyłanie promieniowania lasera Ho:YAG ($\lambda=2.14 \mu\text{m}$) [1]. W związku z tym poszukuje się nowych rodzajów materiałów, z których możliwe byłoby wytwarzanie włókien do transmisji promieniowania podczerwonego. Wymagania stawiane takim materiałom są bardzo wysokie. Najważniejsze z nich to [2 ÷ 4] :

- odpowiedni zakres spektralny przezroczystości w podczerwieni (korzystna jest także przezroczystość w zakresie widzialnym ze względu na możliwość przesyłania przez włókno wiązki pilotującej),
- brak skłonności do dewitryfikacji w wystarczająco szerokim zakresie temperatur,
- odpowiednia lepkość umożliwiająca wyciąganie włókna,
- wystarczająco wysoka temperatura przejścia w fazę szklistą (> temperatury pokojowej),
- stabilność mechaniczna i chemiczna,
- podatność na ultraoczyszczanie,
- nietoksyczność,
- możliwość pokrywania innym materiałem szklistym.

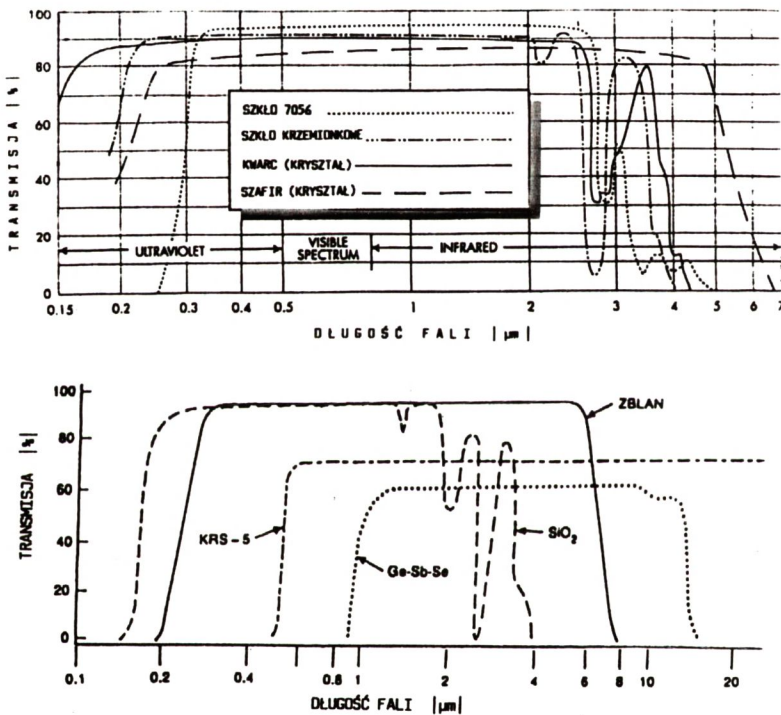
Żaden z materiałów, z których próbuje się obecnie wytwarzać światłowody dla podczerwieni nie spełnia jednocześnie wszystkich tych wymagań.

Materiałami, które bierze się pod uwagę przy wytwarzaniu włókien dla podczerwieni są [2÷4,6÷8]:

- szkła chalkogenkowe - (zawierają głównie S, Se, As, Te) przezroczyste w zakresie 1÷15 μm , łatwo reagują z tlenem, co powoduje gwałtowny wzrost tłumienności (konieczność stosowania atmosfery ochronnej). Otrzymywane włókna mają tłumienności $\geq 1000 \text{ dB/km}$ w zakresie 1÷8 μm , stosunkowo słabe własności

- mechaniczne, zawierają substancje toksyczne,
- materiały polikrystaliczne - KRS 5 (TlBrJ) przezroczystość $0.5 \div 20 \mu\text{m}$, włókna wytwarzane metodą ekstruzji, tłumienność $\sim 200 \text{ dB/km}$ ($\lambda=10.6 \mu\text{m}$), kruche, toksyczne, ulegają degradacji termicznej; - halogenki srebra (AgClBr), przezroczystość $3 \div 15 \mu\text{m}$, włókna wytwarzane metodą ekstruzji, tłumienność $\sim 100 \text{ dB/km}$, niemożność przesyłania wiązki pilotującej, ulegają degradacji pod wpływem UV,
- materiały krystaliczne - kryształ szafiru, przezroczystość $0.25 \div 5 \mu\text{m}$, włókno otrzymywane metodą wzrostu, tłumienność $\sim 1500 \text{ dB/km}$,
- szkła fluorkowe - (na bazie ZrF_4 , np. typu ZBLAN), przezroczystość $0.3 \div 6 \mu\text{m}$, możliwe do osiągnięcia tłumienności nawet poniżej 100 dB/km , włókna stosunkowo kruche (ale posiadające lepsze własności mechaniczne niż szkła chalkogenkowych), skłonność do krystalizacji.

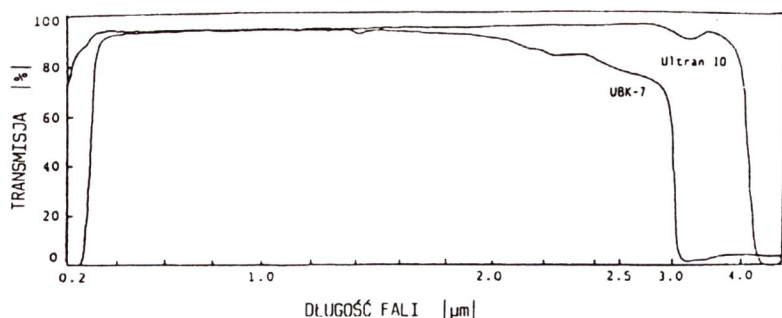
Na Rys.2. przedstawione są wykresy transmisji spektralnej najważniejszych materiałów [1,2,5].



Rys. 2. Transmisja spektralna niektórych materiałów na światłowody do przesyłania podczerwieni [1,2].

Fig. 2. Spectral curves of some materials for manufacturing of infrared optical fibers [1;2].

Doniesienia literaturowe [9] mówią o bardzo interesujących rezultatach (firma Schott) prac nad pewnym rodzajem szkieł wieloskładnikowych - szkami fluoro-fosforowymi ($\text{F-P}_2\text{O}_5$) ULTRAN, posiadają one wysoką ($\sim 90\%$) transmisję w



Rys. 3. Transmisja spektralna szkła ULTRAN 10 ($d = 5$ mm) [9].

Fig. 3. Spectral transmission of ULTRAN 10 glass (thickness 5mm) [9].

bardzo szerokim zakresie $0.2 \div 3.2 \mu\text{m}$ (Rys. 3). Wyniki te wskazują na potencjalną możliwość przewodzenia promieniowania lasera Er:YAG przez włókna wykonane z tego szkła. Z uwagi na to przedmiotem naszych zainteresowań pod kątem materiałowym stało się dokładne przebadanie własności transmisyjnych szkieł wieloskładnikowych (do $3.5 \mu\text{m}$) a także możliwości przetwarzania ich na włókna światłowodowe o dużych średnicach (do 1mm). Zaplanowano też wytopy szkła z zawartością związków fluoru i pomiary ich transmisji spektralnej.

W ramach artykułu przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań własności optycznych i termicznych szkieł wieloskładnikowych. Wskazano sposoby modyfikacji ich składu prowadzące do poprawy tych własności transmisyjnych w zakresie podczerwieni.

2. ZAŁOŻENIA I HIPOTEZY BADAWCZE

Kryterium doboru materiałów na światłowody dla podczerwieni są ich własności transmisyjne. Podstawowym ograniczeniem transmisji od strony dużych długości fal (podczerwień) jest absorpcja wielofononowa [2;3;10]. Położenie i stromość progu wielofononowego jest funkcją efektywnych ładunków, mas, międzyatomowych sił wiązań i rozmiarów jonów tworzących dany materiał. Każda para kation-anion tworząca określony związek posiada własną podstawową częstotliwość drgań zależną od siły wiązań i mas jonów. Teoretycznie opisuje ją wzór [2]:

$$\nu_0 = (1/2p)(f/\mu)^{1/2} \quad (1)$$

gdzie ν_0 - częstotliwość podstawowa, f -opisuje siłę oddziaływań, μ -masa zredukowana.

Fotony światła o częstotliwości zgodnej z podstawową częstotliwością drgań (ν_0) są silnie absorbowane. Energia zaabsorbowanego fotonu zwiększa amplitudę drgań międzyatomowych. Dla światła o częstotliwości różnej od częstotliwości podstawowej absorpcja jest słaba i materiał staje się przezroczysty. Odpowiadająca częstotliwości podstawowej długość fali świetlnej wzrasta ze wzrostem masy jonów tworzących materiał i ze zmniejszaniem się siły międzyatomowych wiązań. Jest ona duża dla materiałów takich jak ZrF_4 , BaF_2 ($17 \div 25 \mu\text{m}$), As_2Se_3 ($45 \mu\text{m}$). które tworzą słabo

związane pary ciężkich jonów Zr-F, Ba-F, As-Se. W związku z tym tego typu materiały (szkła fluorkowe, chalkogenkowe) mają wysoką transmisję w zakresie 2÷8 μm .

Dla silnie związanych i lekkich par Si-O długość fali odpowiadająca podstawowej częstotliwości drgań jest mniejsza (8÷15 μm) skutkiem czego zakres transmisji szkieł krzemionkowych (SiO_2) sięga maksymalnie 2.5 μm . Absorpcja wielofononowa jest zjawiskiem fundamentalnym i określa teoretyczne możliwości transmisyjne materiału. W praktyce transmisja jest ograniczana przez szereg innych zjawisk: defekty i niedoskonałości strukturalne, zanieczyszczenia "wibracyjne" (pasma absorpcyjne o charakterze wibracyjnym), rozpraszanie Reyleigha, Brillouina, Ramana, absorpcja powierzchniowa itd.

Opis teoretyczny zjawisk decydujących o transmisji w zakresie IR wskazuje na rodzaje materiałów, które mogą być brane pod uwagę przy rozwiązywaniu problemu wytwarzania światłowodów dla tych długości fal.

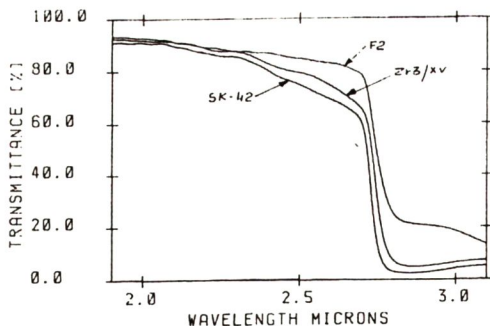
W ramach artykułu zwrócono głównie uwagę na szkła wieloskładnikowe modyfikowane związkami fluoru takimi jak: BaF_2 , ZrF_4 , KF, NaF, AlF_3 . Są to materiały beztlenowe o dużej wadze atomowej, których próg absorpcji wielofononowej leży w zakresie dużych wartości długości fal świetlnych (>20 μm).

Zgodnie z teorią szkła fluoro-fosforanowe ($\text{F-P}_2\text{O}_5$) typu ULTRAN zawdzięczają wysoką transmisję w podczerwieni (do 3.5 μm) dużej zawartości w składzie związków fluoru (P_2O_5 stanowi molowo zaledwie 5 do 20%). Szkła ULTRAN posiadają niski współczynnik załamania ($n_D = 1.44$ do 1.54) i bardzo niską dyspersję [9]. Szkła o tych własnościach powinny także znaleźć zastosowanie przy wytwarzaniu filtrów, elementów układów optycznych, w technice laserowej itp.

3. PRACE BADAWCZO-TECHNOLOGICZNE

3.1. TYPOWE SZKŁA WIELOSZKŁADNIKOWE

W pierwszej kolejności przeprowadzono wypyty i badania tradycyjnych wieloskładnikowych szkieł tlenkowych. Były to szkła: cyrkonowe - Zr3/XV, barowe -



Rys. 4. Transmisja spektralna szkieł Zr3/XV; SK42; F2 (d=8mm).

Fig. 4. Spectral transmission of Zr3/XV; SK42; F2 glasses (thickness 8mm).

SK42 i ołowiowe - F2. Wszystkie te szkła zawierają jako główny składnik SiO_2 i jeden z tlenków metali (ZrO_2 , BaO , PbO). Własności tych szkieł przedstawione są w Tabeli 1. Wszystkie trzy rodzaje szkieł wykazują silną absorpcję dla fal o długości

Tabela 1. Podstawowe własności szkieł wieloskładnikowych.

Table 1. Basic properties of multicomponent glasses.

WŁASNOŚCI	SZKŁO	Zr3/XV	SK42	F2
Współczynnik załamania światła n_D		1.609	1.588	1.619
Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej dla zakresu :				
$20\div 300^\circ\text{C}$ [10^{-7}K^{-1}]		89.7	68.8	93.0
$20\div 450^\circ\text{C}$ [10^{-7}K^{-1}]		94.5	68.0	-
Temperatura transformacji T_g [$^\circ\text{C}$]		581	627	431
Dylatometryczna temperatura mięknięcia DTM [$^\circ\text{C}$]		644	675	490
Temperatury charakterystyczne w mikroskopie grzewczym Leitz'a. Temperatura [$^\circ\text{C}$] :				
- zaoblenia się próbki		680	720	520
- przybrania kształtu kuli		790	820	690
- przybrania kształtu półkuli		865	910	820
- rozptynięcia się próbki		1040	1080	1130

powyżej $2.5\ \mu\text{m}$. Wykresy transmisji tych szkieł przedstawiono na Rys.4. Dla interesujących nas długości fal $\lambda=2.14\ \mu\text{m}$ (Ho:YAG) transmisja szkieł wieloskładnikowych wynosi $88\div 91\%$, natomiast dla $\lambda=2.94\ \mu\text{m}$ (Er:YAG) zaledwie od 3.4 do 20% . Najlepsze własności transmisyjne w zakresie $1\div 3\ \mu\text{m}$ posiada szkło ołowiowe typu F2.

3.2. SZKŁA FLUORO-FOSFORANOWE

Punktem wyjściowym do prac nad szklami fluoro-fosforanowymi było opracowanie i wytopienie szkła fosforanowego, które w dalszym etapie mogło być modyfikowane związkami fluoru. Opracowano i sporządzono zestaw surowcowy do wytopu szkła fosforanowego, oznaczonego symbolem PNC. Szkło wytapiano w elektrycznym piecu oporowym w temperaturze $1300\text{-}1320^\circ\text{C}$ w tyglu ze szkła krzemionkowe-

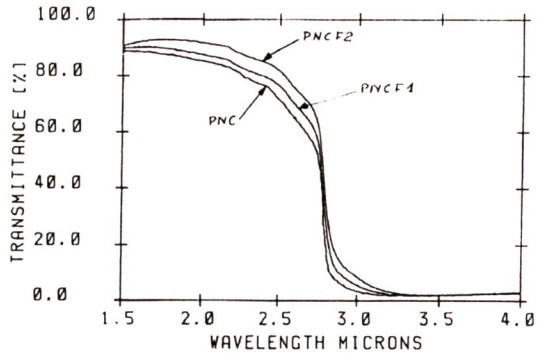
Tabela 2. Skład chemiczny szkła fosforanowego PNC (% mas.).

Table 2. Chemical composition of phosphate glass PNC (%mass).

SKŁADNIK	ZAWARTOŚĆ
P ₂ O ₅	67.00
SiO ₂	1.00
Al ₂ O ₃	6.20
B ₂ O ₃	11.30
BaO	7.50
K ₂ O	7.00

go. Skład chemiczny szkła PNC przedstawiono w Tabeli 2, a jego własności w Tabeli 3. Szkło wykazuje skłonność do krystalizacji po podgrzaniu do temperatury kuli. Jest to zjawisko częste w przypadku szkieł fosforanowych, można mu zapobiegać przez odpowiedni dobór składu chemicznego szkła.

Na Rys.5. przedstawiona jest charakterystyka transmisyjna szkła PNC. Dla $\lambda=2.14$



Rys. 5. Transmisja spektralna szkła fosforanowego PNC i szkieł fluoro-fosforanowych o różnej zawartości związków fluoru: PNC F1 (7%), PNC F2 (14.5%) (d=2mm).

Fig. 5. Spectral transmission of phosphate glass PNC and fluoro-phosphate glasses with different content of fluorine compounds : PNC F1 (7%), PNC F2 (14.5%) (thickness 2mm).

Tabela 3. Podstawowe własności szkła fosforanowego PNC.

Table 3. Basic properties of phosphate glass PNC.

WŁASNOŚCI	WYNIK POMIARÓW
Współczynnik załamania światła n_D	1.525
Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej dla zakresu:	
20÷300°C [$10^{-7}K^{-1}$]	91,8
20÷450°C [$10^{-7}K^{-1}$]	94,2
Temperatura transformacji T _g [°C]	534
Dylatometryczna temperatura mięknięcia DTM [°C]	612
Temperatury charakterystyczne w mikroskopie grzewczym Leitz'a:	
Temperatura [°C]	
- zaoblenia się próbki	680
- przybrania kształtu kuli	780
- przybrania kształtu półkuli	kształt nieforemny
- rozplnięcia się próbki	1160

μm transmisja wynosi $\sim 83\%$, powyżej $2.2 \mu\text{m}$ stopniowo spada aż do $\sim 70\%$ przy $\lambda=2.52 \mu\text{m}$, później spadek staje się bardziej gwałtowny. Przy $\lambda=2.94 \mu\text{m}$ transmisja jest bardzo niska - $\sim 5\%$. Wynik zgadza się z danymi literaturowymi wskazującymi, że czyste szkła fosforanowe nie wykazują wysokiej transmisji w podczerwieni.

Pierwszym etapem modyfikacji szkła fosforanowego było zastąpienie węgla potasowego i azotanu potasowego, wprowadzających tlenek potasu K_2O , przez fluorek potasu KF. W wyniku czego wytopione zostało szkło PNCF1. Wprowadzono 9.7 jednostek masy KF uwzględniając 12% lotności. Szkło topiono w podobnych warunkach, ale maksymalna temperatura została obniżona do 1280°C . Szkło topiło się lepiej od szkła PNC, łatwiej się klarowało w niższej temperaturze. W wytopionych

Tabela 4. Składy chemiczne szkieł fluoro-fosforanowych PNCF1 i PNCF2 (% mas.)

Tabela 4. Chemical compositions of fluoro-phosphate glasses PNCF1 and PNCF2 (%mass).

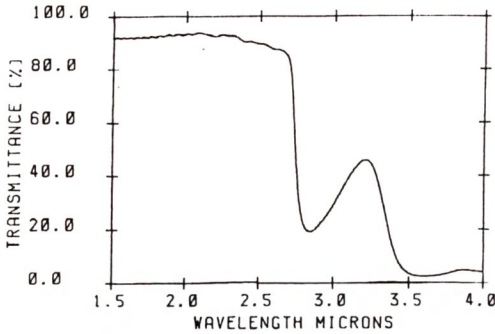
SKŁADNIK	SZKŁO	PNCF1	PNCF2
P_2O_5	-	67.00	67.00
SiO_2		1.00	1.00
Al_2O_3		6.20	6.20
B_2O_3		11.30	11.30
BaO		7.50	-
BaF_2		-	7.50
KF		7.00	7.00

Tabela 5. Podstawowe własności szkieł fluoro-fosforanowych PNCF1 i PNCF2.

Tabela 5. Basic properties of fluoro-phosphate glasses PNCF1 and PNCF2.

WŁASNOŚCI	SZKŁO	PNCF1	PNCF2
Współczynnik załamania światła n_D		1.524	1.524
Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej dla zakresu:			
$20\div 300^\circ\text{C}$ [10^{-7}K^{-1}]		93.1	89.4
$20\div 450^\circ\text{C}$ [10^{-7}K^{-1}]		98.4	95.5
Temperatura transformacji T_g [$^\circ\text{C}$]		546	550
Dylatometryczna temperatura mięknięcia DTM [$^\circ\text{C}$]		628	636
Temperatury charakterystyczne w mikroskopie grzewczym Leitz'a:			
Temperatura [$^\circ\text{C}$]			
- zaoblenia się próbki		680	660
- przybrania kształtu kuli		780	780
- przybrania kształtu półkuli		-	-
- rozplynięcia się próbki		1150	1160

próbkach nie stwierdzono śladów krystalizacji. Skład chemiczny szkła PNCF1 podano w Tabeli 4. Własności szkła PNCF1 przedstawiono w Tabeli 5 i na Rys. 6. Odnosić należy nieznaczny wzrost transmisji w całym zakresie 2÷3 mm. Dla $\lambda=2.14 \mu\text{m}$ transmisja jest równa 86%, dla $\lambda=2.59 \mu\text{m}$ spada do 70%. Przy $\lambda=2.94 \mu\text{m}$ transmisja wynosi $\sim 7.5\%$.



Rys. 6. Transmisja spektralna szkła FK3 (d=2mm).

Fig. 6. Spectral transmission of FK3 glass (thickness 2mm).

Kolejnym krokiem było zwiększenie wprowadzanej ilości fluoru. Węglan barowy BaCO_3 został zastąpiony przez fluorek barowy BaF_2 . Wytopione zostało szkło PNCF2 o składzie chemicznym przedstawionym w Tabeli 4. Uwzględniono 3% lotności BaF_2 . Proces topienia przebiegał podobnie jak w przypadku szkła PNCF1. Własności szkła przedstawione są w Tabeli 5.

W wyniku zwiększenia ilości fluoru obniżył się współczynnik rozszerzalności cieplnej, współczynnik załamania światła nie zmienił się. Charakterystyka spektralna przedstawiona jest na Rys.5.

Widoczny jest systematyczny wzrost transmisji szkła w całym zakresie 2÷3 μm (Rys.5). Tendencja ta jest zgodna z oczekiwaniami i założeniami teoretycznymi - wzrasta bowiem udział w strukturze szkła związków zawierających pary ciężkich i słabo związanych jonów K-F, Ba-F. Maksymalne osiągnięte wartości transmisji wyniosły: 91% dla $\lambda=2.14 \mu\text{m}$, następnie spadek do 70% przy $\lambda=2.69 \mu\text{m}$ i 11.5% dla $\lambda=2.94 \mu\text{m}$. Wartości transmisji dla $\lambda>2.6 \mu\text{m}$ są jeszcze bardzo niskie, ale widoczny jest wyraźny wzrost wraz ze zwiększaniem ilości związków fluoru w szkle.

W kolejnym etapie zakłada się zastąpienie Al_2O_3 przez AlF_3 , a następnie wytopienie szkieł ze zmniejszającą się ilością P_2O_5 i wzrastającą ilością związków fluoru. Prace te będą kontynuowane po zakupieniu odpowiednich surowców.

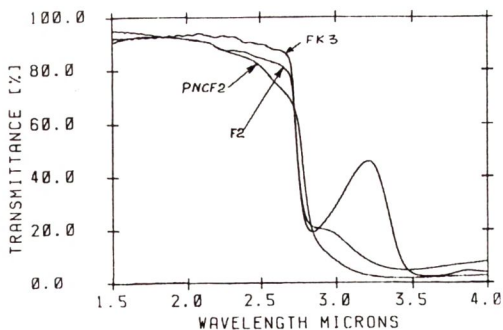
3.3. SZKŁA FLUORO-KRZEMIANOWE

Szkle fluoro-krzemianowe charakteryzują się dobrymi własnościami transmisyjnymi i niskim współczynnikiem załamania, dzięki czemu mogą być one wykorzystywane jako materiał na korę w światłowodach dla bliskiej podczerwieni. Z myślą o dobraniu szkła korowego do szkieł fluoro-fosforanowych przeprowadzony został próbny wytop szkła FK3. Skład chemiczny tego szkła zamieszczono w Tabeli 6, a otrzymane wyniki pomiarów własności termicznych i optycznych w Tabeli 7. Należy zwrócić uwagę na niski współczynnik załamania $n_D=1.465$. Wskazuje to na możliwość

Tabela 6. Skład chemiczny szkła fluoro-krzemianowego FK3 (%mas.).

Table 6. Chemical composition fluoro-silicate glass FK3 (%mass).

SKŁADNIK	ZAWARTOŚĆ
SiO ₂	47.7
B ₂ O ₃	17.4
Al ₂ O ₃	14.0
KHF ₂	16.0
Na ₂ O	4.6
As ₂ O ₃	0.3



Rys. 7. Charakterystyki spektralne szkła F2, PNCf2 i FK3.

Rys. 7. Spectral curves of F2, PNCf2 and FK3 glasses.

Tabela 7. Podstawowe własności szkła fluoro-krzemianowego FK3.

Table 7. Basic properties of fluoro-silicate glass FK3.

WŁASNOŚCI	WYNIK POMIARÓW
Współczynnik załamania światła n _D	1.465
Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej dla zakresu: 20÷300°C [10 ⁻⁷ K ⁻¹]	94.5
Temperatura transformacji Tg [°C]	360
Dylatometryczna temperatura mięknięcia DTM [°C]	443
Temperatury charakterystyczne w mikroskopie grzewczym Leitz'a: Temperatura [°C]	
- zaoblenia się próbki	590
- przybrania kształtu kuli	680
- przybrania kształtu półkuli	860
- rozplynięcia się próbki	1180

zastosowania szkła FK3 jako kory światłowodowej np. do szkła PNCf2 (apertura numeryczna NA=0.45). Niezbędna jest jego modyfikacja mająca na celu lepsze dopasowanie współczynników rozszerzalności cieplnej.

Na Rys. 7 zamieszczona jest charakterystyka spektralna szkła FK3. Ma ono wysoką, w porównaniu z przebadanymi wcześniej szklami, transmisję w zakresie 2÷3 μm . Dla $\lambda=2.14 \mu\text{m}$ $T=93\%$, spadek do 70% następuje przy $\lambda=2.72 \mu\text{m}$, a dla $\lambda=2.94 \mu\text{m}$ $T=24\%$. Należy odnotować zdecydowany wzrost transmisji w zakresie 3÷3.5 μm nie występujący w przypadku pozostałych badanych szkieł.

3.4 WYCIĄGANIE ŚWIATŁOWODÓW ZE SZKIEŁ WIELOSŁADNIKOWYCH

Wykorzystując preformę wykonaną ze szkła ołowiowego przeprowadzono próbę wyciągania grubordzeniowych włókien światłowodowych typu PCS w celu porównania ich własności (głównie mechanicznych) i parametrów procesu, z włóknami kwarcowymi.

Na pokrycia zastosowano lakiery: Sylgard 182 (I pokrycie, utwardzany termicznie, prod. Dow Corning) i DeSoto 950x101 (II pokrycie, utwardzany UV, prod. DeSoto).

Tabela 8. Własności włókna wyciągniętego ze szkła F2 i szkła krzemionkowego Spectrosil B (PCS 900/1250).

Tabela 8. Properties of the fibers drawn from F2 glass and Spectrosil B silica glass (PCS 900/1250).

TYP WŁÓKNA	F2 600/1200	F2 900/1250	PCS 900/1250
WŁASNOŚCI			
Średnica rdzenia [μm]	590-610	885-910	890-915
Średnica I pokrycia [μm]	900-940	1050-1090	1060-1100
Średnica II pokrycia [μm]	1100-1130	1160-1200	1170-1200
Elastyczność (ϕ pętli [μm])	80-100	120-150	20-25
Apertura numeryczna (NA)	0.75	0.75	0.3

Wyciągnięto włókno o średnicy rdzenia 900 μm . Dawało się ono nawijać na typowy bęben o obwodzie 1 m, niemniej posiadało w porównaniu z włóknami ze szkieł krzemionkowych wyraźnie gorsze własności mechaniczne (elastyczność metodą zawiązywania pętli - 100÷150 μm). W Tab. 8 zamieszczono dla porównania własności włókna z rdzeniem ze szkła krzemionkowego Spektrosil B i pokryciami z tych samych lakierów. Należy zwrócić uwagę na wysoką aperturę numeryczną ($NA=0.75$) włókien wytworzonych ze szkła F2 (duża różnica między współczynnikami załamania rdzenia (1.619) i lakieru korowego (1.43)).

4. PODSUMOWANIE

1. Typowe wieloskładnikowe szkła tlenkowe posiadają zdolności transmisyjne jedynie w zakresie bliskiej podczerwieni, maksymalnie do $\lambda=2.5 \mu\text{m}$. Możliwe jest wytwarzanie z nich włókien światłowodowych (typu PCS) o dużych średnicach rdzenia (do $1000 \mu\text{m}$) oraz struktur wielowłóknistych. W zakresie do $\lambda=2.5 \mu\text{m}$ posiadają wyższą tłumienność niż włókna kwarcowe i ustępują im elastycznością. Uzyskane rezultaty wskazują na potencjalne możliwości wytwarzania światłowodów ze szkieł wieloskładnikowych po poprawie ich własności transmisyjnych w zakresie dłuższych fal.

2. Przeprowadzono próbne wytopy szkieł fluoro-fosforanowych zawierających wzrastające ilości fluoru i szkła fluoro-krzemianowego oraz przebadano ich własności. Ustalono, że spośród przebadanych szkieł najkorzystniejszą charakterystykę spektralną - najwyższą transmisję w bliskiej podczerwieni - posiadają szkła: F2 - wieloskładnikowe ołowiowo-krzemianowe; PNCF2 - fluoro-fosforanowe, FK3 - fluoro-krzemianowe (Rys.7 ; Tab.9).

Tabela 9. Transmisja szkieł F2, PNCF2 i FK3 dla wybranych długości fal.

Table 9. Transmission of F2, PNCF2 and FK3 glasses in characteristic wavelengths.

$\lambda[\mu\text{m}]$	SZKŁO	F2	PNCF2	FK3
2.14		91	91	93
2.69		>70	70	>70
2.72		70	<70	70
2.94		20	11.5	24
3.2		8	3	45

3. Opracowane i wytopione szkło fluoro-krzemianowe FK3 posiada wysoką transmisję dla $\lambda < 2.7 \mu\text{m}$ i niski współczynnik załamania (1.465). Potencjalnie może ono stanowić materiał na korę dla światłowodów. Szkło zostało zastosowane do wytwarzania planarnych struktur światłowodowych przez Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach. •

4. Wyniki pomiarów spektrofotometrycznych szkieł PNCF1 i PNCF2 wskazują na zgodny z przyjętymi założeniami wzrost transmisji w zakresie do 2 do $3 \mu\text{m}$ w miarę zwiększania się zawartości związków fluoru (Rys.5). Osiągnięta wartość transmisji dla $\lambda=2.94 \mu\text{m}$ jest jednak zbyt niska dla praktycznych zastosowań tych szkieł do wytwarzania torów transmisyjnych dla lasera Er:YAG. Niezbędne są dalsze prace nad tymi szklami. Dotychczas opracowane szkła mogą być stosowane do wytwarzania filtrów.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Kociszewski L., Łukasiewicz T., Stępień R., Pysz D., Kisielewski J., Frukacz Z., Kopczyński K.: Problematyka materiałowa w zakresie konstrukcji urządzeń medycznych wykorzystujących laser holmowy i erbowy. Konferencja - Lasery w Medycynie, Zegrze 1995
- [2] France P.W.: Fluoride Glass Optical Fibers; Blackie; Glasgow and London; 1990
- [3] Romaniuk R., Dorosz J.: Przegląd materiałów dla techniki światłowodowej w średniej podczerwieni. Szkło i Ceramika No.3, 1983, 49, 55
- [4] Światłowody ze szkieł nietlenkowych; III krajowa Szkoła Optoelektroniki, Kazimierz nad Wisłą No.6, 1989
- [5] The Furukawa Electric Co, Ltd; Fitel infrared optical fibers.
- [6] Nishrii J., Ingawo I., Yamagishi T., Morimoto S., Iizuka V: Process for producing chalcogenide glass fibers, UK Patent 1992
- [7] Nikonorov N.V., Glebov L.B., Petrovsky G.T., Cerqua-Richardson K.A.: New oxide and non-oxide glasses for waveguide applications. Proc. of SPIE vol.2287, 200,212, 1994
- [8] Oxford Electronics, Ltd.; Optical fibers, 1994
- [9] Liepmann M.J., Marker III A.J., Melvin J.M.: Optical and physical properties of UV-transmitting fluorocrown glasses Proc. of SPIE 1994
- [10] Klocek P., Sparks M.: Theoretical overview of limitations of light propagation in infrared optical fibers; Opt.Eng. vol.24, 6, 1985, 1098+1101

THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF MULTICOMPONENT GLASSES FOR MID INFRARED (2÷3.5 μm) WAVEGUIDE MANUFACTURING

Summary

Results of works on multicomponent glasses containing fluorine compounds are presented in this paper. Glasses of this kind have high transmission in the range of near and mid infrared radiation (2÷3.5 μm). Multicomponent fluoro-phosphate and fluoro-silicate glasses have been melted, and measurements of their thermal and optical properties have been carried out. Special attention has been paid to their IR transmission and possibilities of application for optical fibers manufacturing.