

Конспект лекций к дисциплине «Оптическое материаловедение»
для специальности 12.03.03

Содержание

Раздел 1. Физические основы процессов взаимодействия оптического излучения с материальной средой.....	3
Раздел 2. Разновидности оптических материалов. Свойств оптических материалов.	12
Раздел 3. Оптические стёкла и технологии производства стёкол.....	16
Раздел 4. Оптические волокна и технологии их производства.....	33
Раздел 5. Оптические монокристаллы и технологии их производства.....	45
Раздел 6. Оптические керамики и ситаллы.	64
Раздел 7. Оптические полупроводниковые материалы и технологии их производства.....	70
Раздел 8. Оптические полимеры.....	83
Раздел 9. Специальные оптические материалы и их технологии.....	86

Раздел 1. Физические основы процессов взаимодействия оптического излучения с материальной средой.

1.1. Типы оптических материалов и оптическое излучение

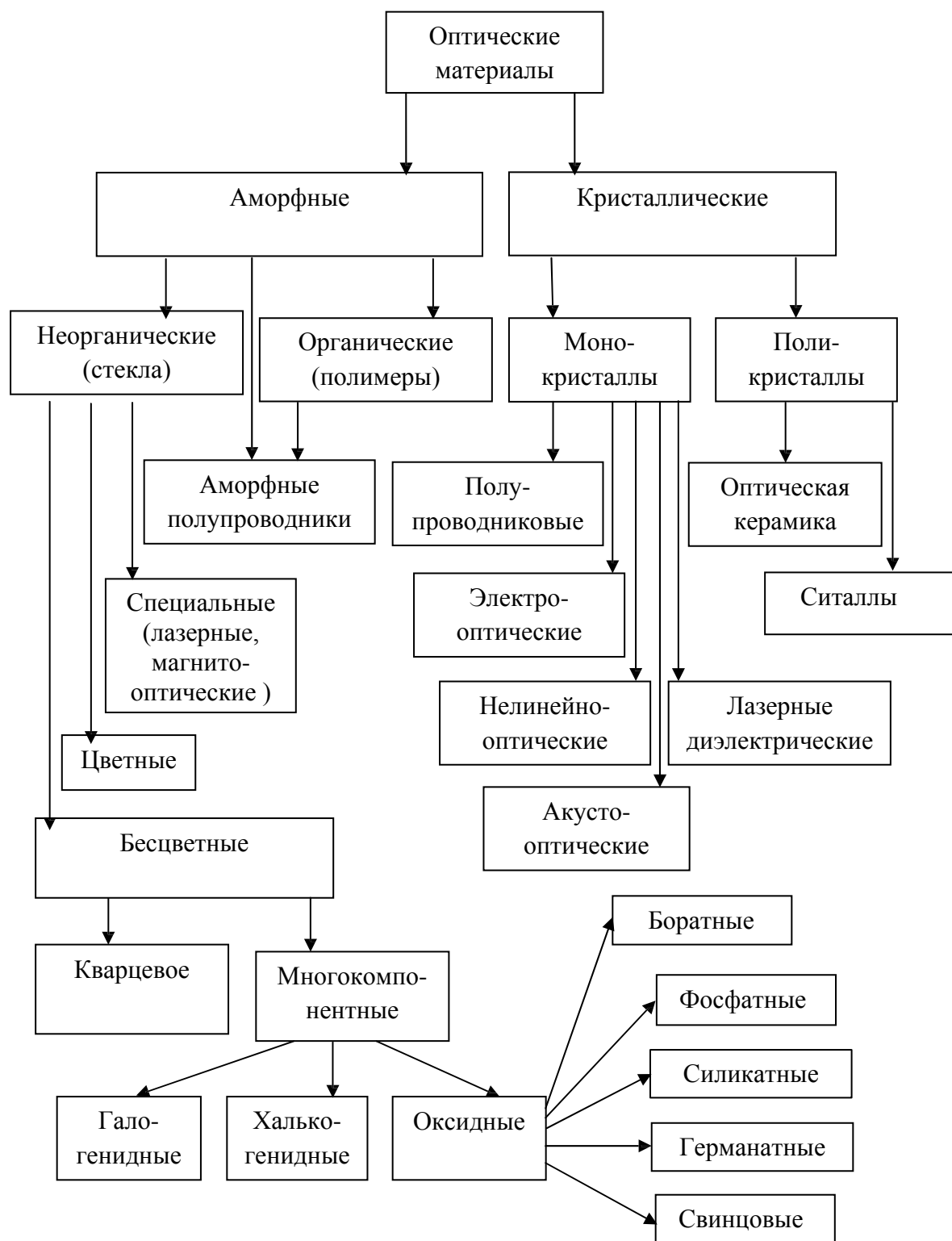


Рис. 1.1. Оптические материалы

Также за рамки приведенной классификации выведены некоторые новейшие классы и типы оптических материалов, такие, как фотонные кристаллы и метаматериалы – отчасти из-за недостаточной разработанности соответствующих материалов и технологий в настоящее время, отчасти по причине неясности перспектив использования таких материалов в существующих ныне системах и технологиях оптической связи. Несомненно, дальнейшее развитие технологии оптических материалов и техники оптической связи позволит этим разработкам более полно проявить свои уникальные свойства и занять достойное место в мире фотоники и оптоинформатики, оптической связи и телекоммуникации.

Применительно к специфическим особенностям оптического материаловедения, оптическое излучение принято разделять на следующие диапазоны (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Диапазоны оптического излучения

Вакуумный ультра-фиолет λ , нм	Ультра-фиолет	Видимое излучение	Ближний инфра-красный	Средний инфра-красный	Дальний инфра-красный
10–200	200–400	400–750	750–1500	1500–2500	> 2500

Это разделение несколько отличается от значений, принятых в других оптических дисциплинах, особенно на границах раздела диапазонов, что связано со спецификой взаимодействия оптического излучения различных диапазонов с матрицами оптических материалов и различием процессов, происходящих при таком взаимодействии, при различных длинах волн оптического излучения, проходящего через оптический материал.

Применительно к задачам оптического материаловедения оптическое излучение можно характеризовать длиной волны в вакууме λ_0 , длиной волны в среде λ , частотой ν , фазовой скоростью V_ϕ , фазой ϕ , поляризацией, интенсивностью. Все эти параметры могут изменяться при распространении оптического излучения в оптических материалах из-за взаимодействия излучения с атомами и молекулами, образующими матрицу оптического материала. Эти изменения могут быть как полезными, целенаправленными и контролируемыми, так и случайными, паразитными и неконтролируемыми. Следовательно, вопросы влияния параметров оптических материалов на свойства оптического излучения (как и обратные процессы) необходимо рассматривать особенно тщательно с учетом области применения и назначения конкретного материала.

1.2. Основные характеристики и параметры оптических материалов

В этом разделе будут перечислены и описаны основные характеристики и параметры оптических материалов, имеющие наиболее важное значение для понимания специфики работы этих материалов в тех или иных оптических устройствах. В рассмотрение не будут включены общие физико-химические и конструкционные свойства материалов, такие, как температуры плавления или размягчения, термические коэффициенты линейного расширения, твердости и прочие несомненно важные, но мало влияющие на понимание оптико-физических процессов параметры. Там, где это будет необходимо для понимания специфики применения конкретного материала, эти свойства будут отмечены отдельно.

1. Показатель преломления n .

Показатель преломления материала численно равен отношению скорости света в вакууме к фазовой скорости света в данном материале: $n = c / V_{\text{ф}}$. Для большинства оптических материалов показатель преломления лежит в диапазоне 1,4 (вода) – 4,0 (полупроводники).

Показатель преломления может быть выражен через диэлектрическую (ϵ) и магнитную (μ) проницаемости материала с помощью формулы: $n = (\epsilon\mu)^{1/2}$.

Показатель преломления оптического материала зависит от длины волны (т. е. от частоты) оптического излучения: $n = n(\lambda)$. Эта зависимость называется дисперсией показателя преломления. Для большинства оптических материалов с увеличением длины волны излучения наблюдается уменьшение показателя преломления (табл. 1.2 для монокристалла сапфира Al_2O_3).

Таблица 1.2

Дисперсия показателя преломления сапфира

Длина волны, мкм	0,577	1,014	2,1526	3,2439	4,2558	5,577
Показатель преломления	1,769	1,755	1,7344	1,7043	1,6637	1,5864

Такая зависимость называется нормальной дисперсией показателя преломления. Однако для ряда оптических материалов встречается ситуация, при которой в достаточно узком спектральном диапазоне показатель преломления увеличивается с ростом длины волны излучения. Такая зависимость называется аномальной дисперсией показателя преломления (рис. 1.2, а, пунктирная кривая). При этом в области аномальной дисперсии наблюдается резонансный пик показателя поглощения материала (рис. 1.2, б) с максимумом на длине волны λ_0 . Обычно оптические матери-

алы используются в спектральных диапазонах, далеких от областей поглощения, однако для ряда специальных применений материалы с аномальной дисперсией могут оказаться полезными.

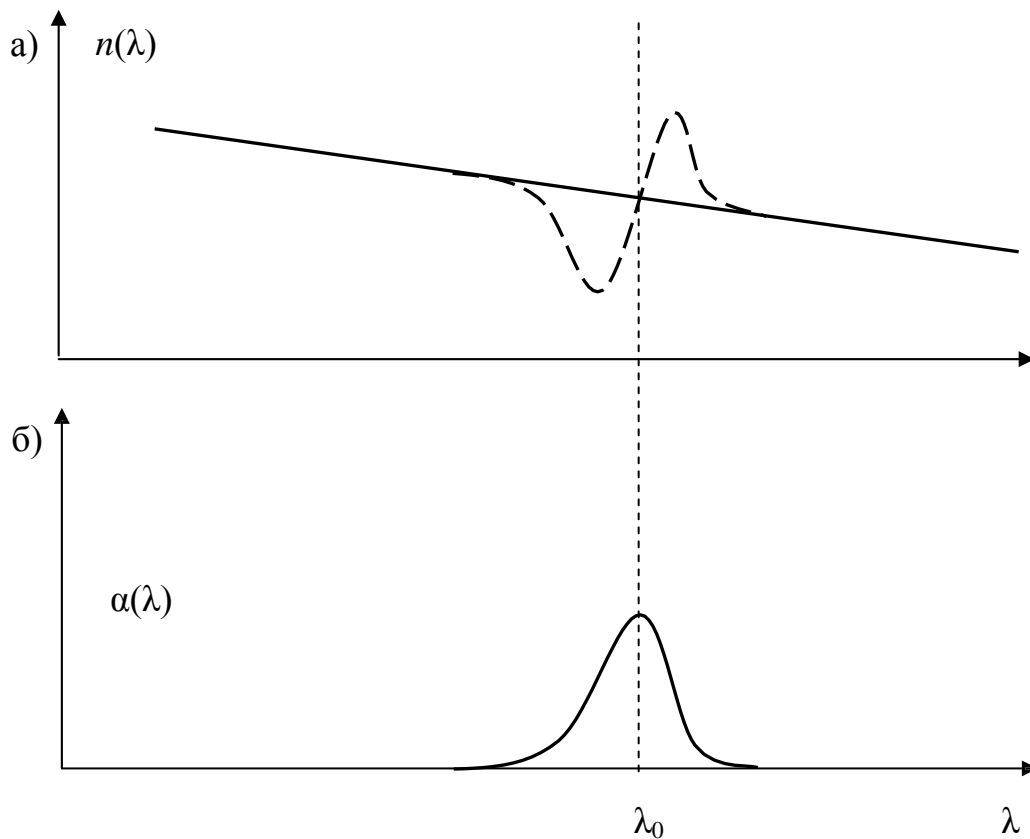


Рис. 1.2. Аномальная дисперсия (а) и пик резонансного поглощения (б)

Для расчета зависимости показателя преломления от длины волны в ограниченном (достаточно узком) спектральном диапазоне можно использовать формулу Гартмана:

$$n = n_0 + a(\lambda - \lambda_a)^{-1,2},$$

где n_0 , a и λ_a – известные постоянные, определяемые по трем экспериментально измеренным значениям показателей преломления для λ_1 , λ_2 и λ_3 . Для более точного расчета показателя преломления используют формулу Селлмейера:

$$n^2 - 1 = \sum_k g_k (\lambda_k)^2 \lambda^2 / [\lambda^2 - (\lambda_k)^2] C^2,$$

где g_k , λ_k и C – экспериментально измеренные константы. В технической литературе показатель преломления, как правило, приводят с указанием длины волны, для которой он измерен, при этом для указания длины волны часто используется система условных спектрометрических обозначений спектральных линий излучения различных элементов. Значения некоторых из этих длин волн приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Значения длин волн

индекс	n_A	n_b	n_c	n_D	n_d	n_e	n_F	n_g	n_G	n_h
λ , нм	766,5	706,5	659,3	589,3	587,6	546	486,1	435,8	434,0	404,7
элемент	K	He	H	Na	He	Hg	H	Hg	H	Hg

Для количественного описания хода кривой дисперсии в видимом диапазоне используется так называемый параметр Аббе (число Аббе) V_d или V_D :

$$V_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C).$$

Этот параметр также может рассчитываться, как $V_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$ или $V_e = (n_e - 1) / (n_F - n_C)$. Здесь n_D – показатель преломления для желтой D – линии натрия (589,3 нм), n_F и n_C – для синей 488,1 нм и красной 656,3 нм; n_d , n_e , n_F и n_C – показатели преломления, соответственно, для желтой линии гелия 587,56 нм, желто-зеленой линии ртути 546,07 нм, голубой (F') и красной (C') линий кадмия. Также используется параметр «средняя дисперсия» – он определяется, как разность показателей преломления n_F для синей линии спектра $\lambda = 488,1$ нм и n_C для красной линии спектра с $\lambda = 656,3$ нм. Величина средней дисперсии представляется как $(n_F - n_C) \cdot 10^5$ и лежит в диапазоне 639–3178.

Если оптический материал является анизотропным, в качестве его характеристик указывается и количество оптических осей, их положение, а также величина двулучепреломления – значения показателей преломления для обыкновенного (n_o) и необыкновенного (n_e) лучей на некоторой длине волны.

2. Показатель поглощения α .

Другим важным параметром оптического материала является показатель поглощения, характеризующий уменьшение интенсивности оптического излучения при распространении его по оптической среде. Для объяснения смысла этого параметра рассмотрим поток оптического излучения, распространяющийся вдоль оси x внутри некоторой оптической среды. Из-за взаимодействия излучения с оптической средой интенсивность излучения $I(x)$ изменяется (как правило, уменьшается). После прохождения слоя толщиной dx это уменьшение может быть записано в виде: $-dI(x) = \alpha I(x)dx$, где α – показатель поглощения (рис. 1.3, а). Решение этого уравнения имеет вид: $I(x) = I_{\text{вх}} \exp(-\alpha x)$, где $I_{\text{вх}}$ – интенсивность излучения на входе в оптическую среду, в плоскости с координатой $x = 0$. Это соотношение называется законом Бугера и количественно описывает уменьшение интенсивности оптического излучения при распространении его по оптической среде. Ход этой зависимости показан на рис. 1.3, б.

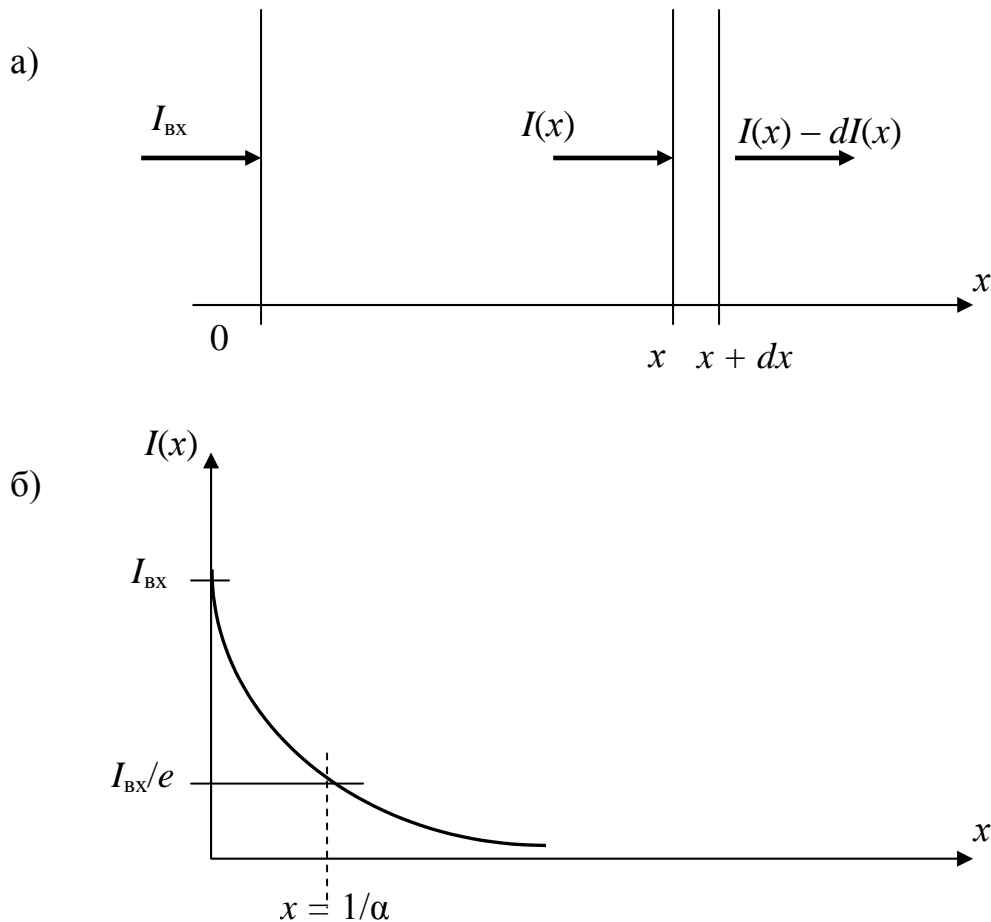


Рис. 1.3. К выводу закона Бугера

Из анализа этой кривой становится понятным физический смысл параметра α . При $x = (\alpha)^{-1}$ интенсивность излучения в плоскости с координатой $x = (\alpha)^{-1}$ уменьшается в e раз по сравнению с I_{BX} . Показатель поглощения имеет размерность 1/м или 1/см (для описания затухания излучения в оптических волокнах используется логарифмическая величина дБ/км). **Примечание:** строго говоря, при выводе закона Бугера мы не рассматривали физических причин уменьшения интенсивности излучения при прохождении по оптической среде. Причиной же такого уменьшения может быть как поглощение излучения, так и рассеяние. Различие между этими двумя процессами показано на рис. 1.4. При поглощении происходит захват квантов оптического излучения атомами или молекулами оптического материала и превращение энергии оптического излучения в энергию тепловых колебаний кристаллической решетки матрицы материала. При рассеянии же исчезновения квантов не происходит. Из-за взаимодействия с частицами оптического материала кванты оптического излучения изменяют свое первоначальное направление и не попадают на выход из среды.

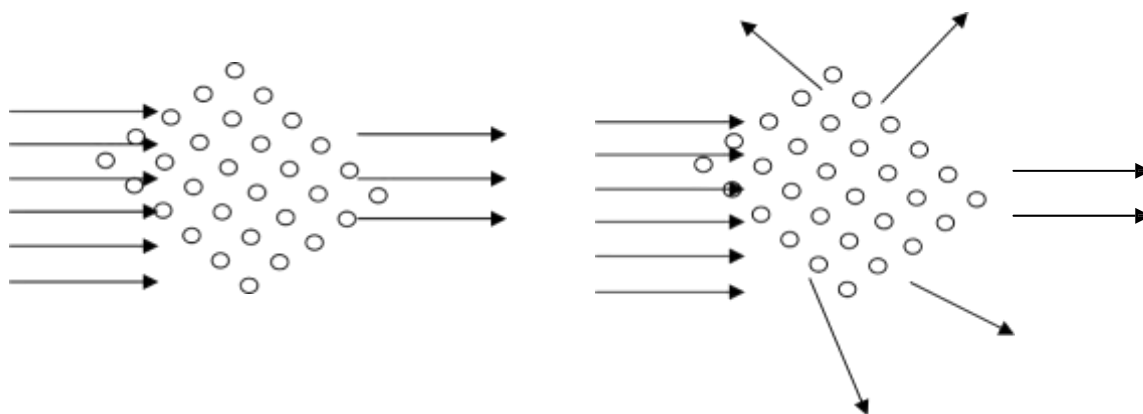


Рис. 1.4. Поглощение (слева) и рассеяние

Результат обоих процессов одинаков – интенсивность излучения на выходе из среды меньше, чем на входе. Как правило, в большинстве объемных оптических материалов рассеяние невелико, однако в ряде случаев (например, в оптическом волокне в определенных спектральных диапазонах) оно может стать определяющим. Более справедливо называть параметр α показателем затухания, однако термин «показатель поглощения» встречается в технической литературе достаточно часто. Показатель затухания оптического материала также существенно зависит от длины волны излучения. Например, для плавленого кварца SiO_2 эта зависимость приведена на рис. 2.2. Анализ этой зависимости для конкретного оптического материала позволяет определить возможность использования его в данном оптическом устройстве. Обычно от оптического материала требуется минимальное поглощение в рабочем диапазоне спектра, однако, для ряда специальных применений необходимо обратное свойство – например, для спектральных фильтров или при разработке полупроводников для фотоприемников. На рис. 1.5 показаны диапазоны прозрачности некоторых оптических материалов в инфракрасной области спектра. Знание причин и механизмов поглощения и рассеяния является важным, так как позволяет осознанно бороться с негативными последствиями этого явления. Диаграмма на рис. 1.6 показывает основные причины затухания оптического излучения в оптических материалах и позволяет определить меры борьбы с ним. Так, собственное поглощение, вызванное взаимодействием квантов света с атомами и молекулами собственно оптического материала, является принципиально неустраняемым, и для его уменьшения необходимо использование другого материала или переход в другой спектральный диапазон. Примесное же поглощение, вызванное взаимодействием квантов света с атомами и молекулами чужеродных примесей, не входящих в собственно матрицу оптического материала, почти всегда оказывается устраняемым технологически путем тщательной очистки материала и совершенствования технологического процесса.

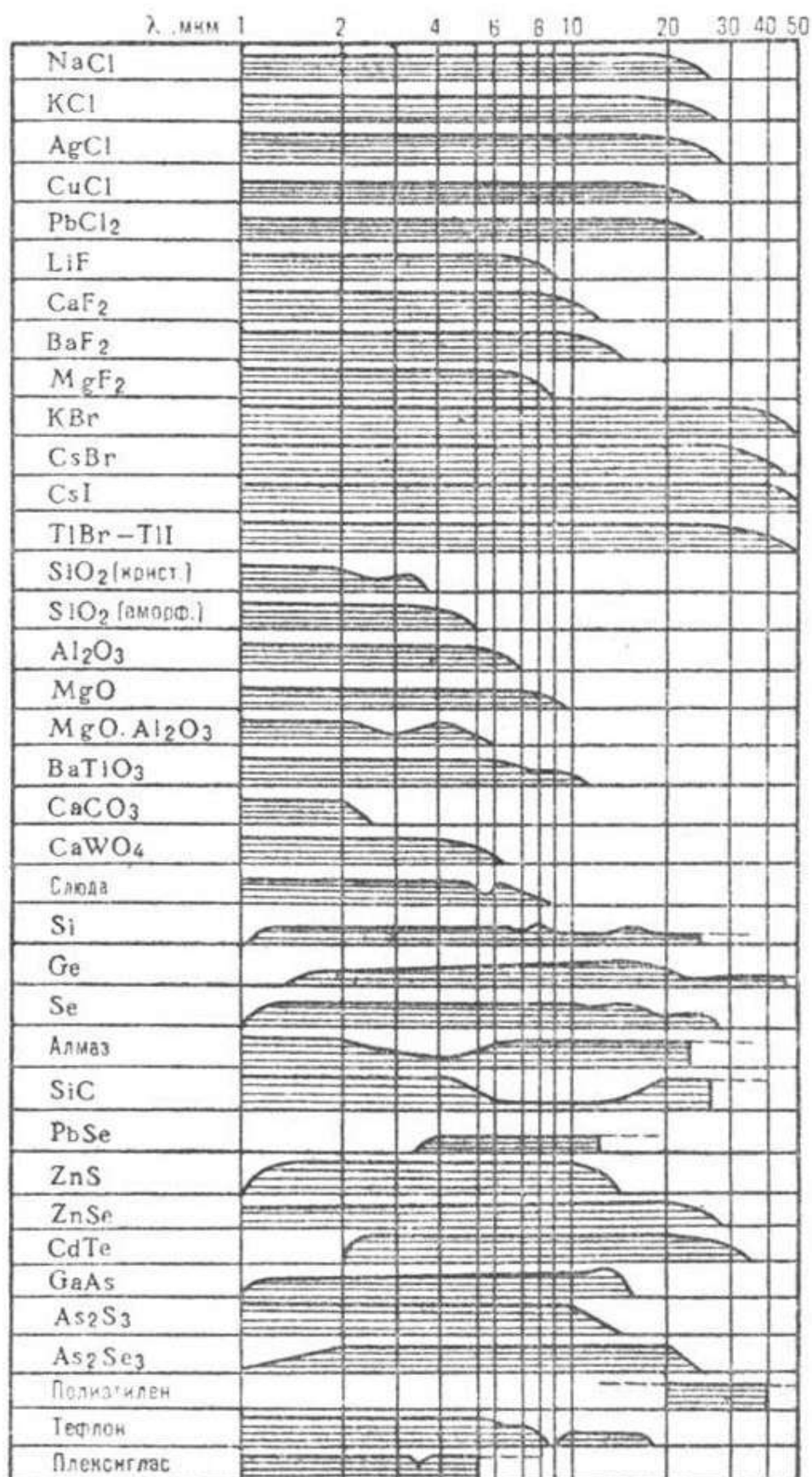


Рис. 1.5. Диапазоны прозрачности оптических материалов в инфракрасной области

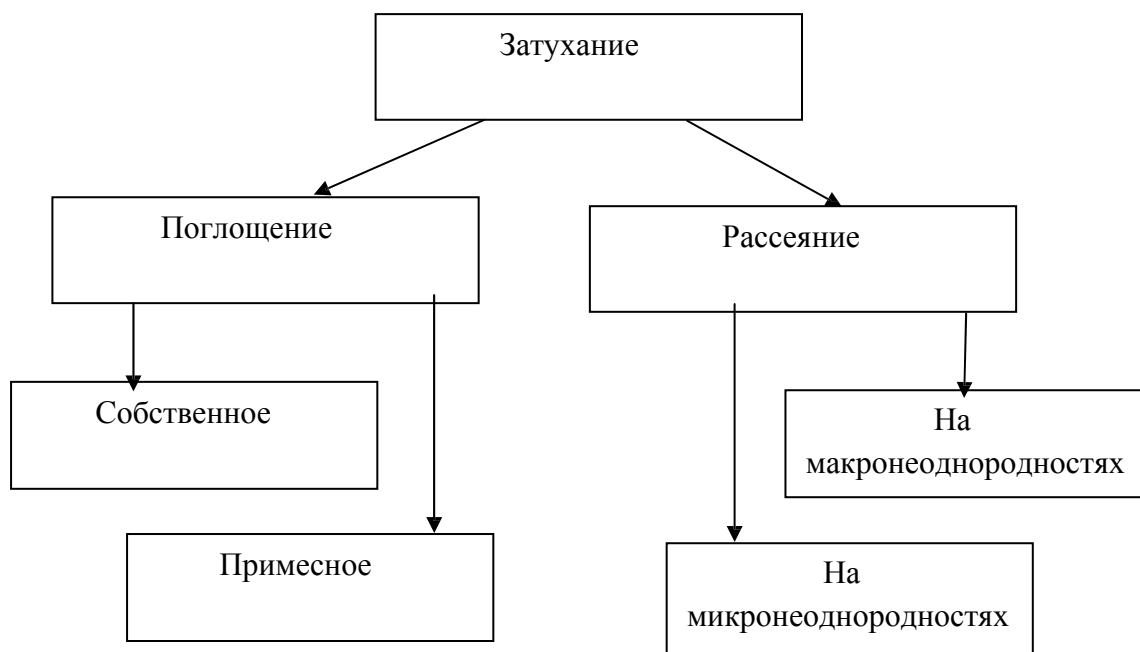


Рис. 1.6. Затухание и его причины

Аналогичным образом, рассеяние может быть разделено на рассеяние на макронеоднородностях (трещины, пузырьки, инородные включения в материале), что устранимо технологически, и рассеяние на микронеоднородностях – статистических вариациях плотности частиц в материале, размер которых много меньше длины волны излучения. Таковым, в частности, является рэлеевское рассеяние. Его интенсивность возрастает пропорционально $(1/\lambda^4)$ и вносит существенный вклад в затухание оптического излучения в коротковолновой области спектра. Особенно сильно этот эффект заметен в волоконных оптических световодах – именно он определяет минимально достижимый уровень ослабления сигнала в волоконных оптических системах связи. Рэлеевское рассеяние принципиально неустранимо – можно только изменить спектральный диапазон или выбрать другой материал.

Для характеристики ослабления излучения оптическим материалом в технической литературе часто используется параметр, называемый оптической плотностью D (от английского термина density – плотность). Для его определения рассматривают пропускание оптического излучения $T = P_{\text{вых}} / P_{\text{вх}}$ слоем оптического материала толщиной d . В соответствии с законом Бугера, с учетом френелевского отражения от границ слоя R для пропускания можно записать:

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d),$$

где α – показатель поглощения. Тогда оптическую плотность D можно определить, как логарифм обратной величины: $D = \lg(1/T)$. Иногда эту величину нормируют к толщине слоя $d = 1$ мм и обозначают k_λ : $k_\lambda = -(\lg T)/d$.

Индекс λ показывает, для какой длины волны излучения определена данная величина.

Раздел 2. Разновидности оптических материалов. Свойств оптических материалов.

Одним из самых важных качеств оптического материала, наиболее сильно влияющим на его физико-химические свойства и оптические характеристики, является его принадлежность к одному из двух основных агрегатных состояний твердого тела – аморфному или кристаллическому. В аморфной среде атомы и молекулы вещества расположены в пространстве хаотично, случайным образом. Связи между частицами нерегулярны пространственно, неупорядоченны. Аморфные вещества, как правило, однородны и изотропны, то есть их макроскопические механические, термодинамические и оптические характеристики (упругость, прочность, скорость распространения звуковых и электромагнитных волн, теплопроводность, показатели преломления и поглощения) одинаковы в любой точке вещества и не зависят от направления внутри вещества, от направления распространения волны и ее поляризации (для оптической волны, например, это показатели преломления и фазовые скорости $V_{\phi} = c/n$). Зачастую, аморфные вещества не имеют определенной химической формулы, и их состав может плавно изменяться в зависимости от типа и концентрации добавок, что влечет и плавное изменение параметров (таковы, например, многокомпонентные стекла). Аморфное вещество можно рассматривать, как переохлажденную жидкость, подвижность частиц которой уменьшилась до нуля при понижении температуры, а упорядочивания взаимного расположения частиц с выделением вонне избыточной энергии не произошло. Следует понимать, что идеальных аморфных веществ не существует. Обычно всегда есть тот или иной ближний порядок – частицы упорядоченно сцеплены друг с другом в кластеры той или иной величины. Однако размеры этих кластеров различны, как правило, много меньше по сравнению с макроскопическими размерами самой оптической среды, и сами кластеры хаотично ориентированы друг относительно друга. Дальнего порядка в расположении этих структур нет – нет кристаллической решетки (рис. 1.7, а).

В аморфных оптических средах, как правило, не наблюдаются эффекты типа электрооптического и сильно снижено проявление анизотропии и

нелинейных оптических эффектов. Теплопроводность их также меньше, чем у кристаллических сред. При нагревании температура аморфной среды увеличивается линейно во времени (рис. 1.8, б), вязкость аморфной среды при этом монотонно уменьшается (твердое – размягченное – текучее – жидкое), так что определенной температуры плавления такие среды не имеют. Для них принято говорить о температуре размягчения (рис. 1.8, а).

В кристаллических материалах во взаимном расположении частиц среды, напротив, существует как ближний, так и дальний порядок – кристаллическая решетка (рис. 1.7, б), с сохранением определенных расстояний между частицами во всех трех пространственных координатах.

В идеальном случае, если этот порядок не нарушается во всем объеме материала в макроскопическом масштабе (миллиметры–метры), можно говорить об идеальном бездефектном монокристалле.

Монокристаллические среды, как правило, обладают анизотропией – различием характеристик в различных направлениях, в ряде случаев проявляют электрооптические и нелинейнооптические свойства, обладают большими теплопроводностями. При нагревании температура кристаллической среды растет линейно со временем (рис. 1.8, в) до достижения температуры плавления (при этом среда остается в твердом состоянии). При достижении температуры плавления рост температуры среды на некоторое

время прекращается, несмотря на продолжение нагревания (горизонтальное плато на графике), и в это время происходит фазовый переход из твер-

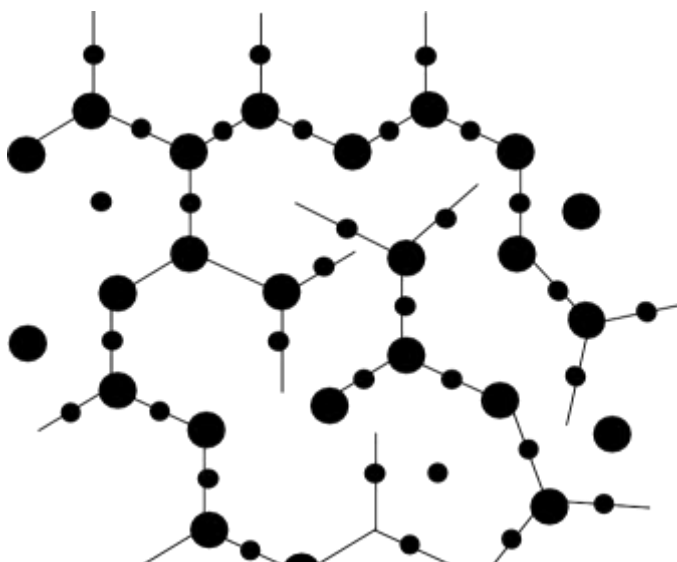


Рис. 1.7, а. Пространственно неупорядоченная структура – аморфная среда (в двухмерной проекции)

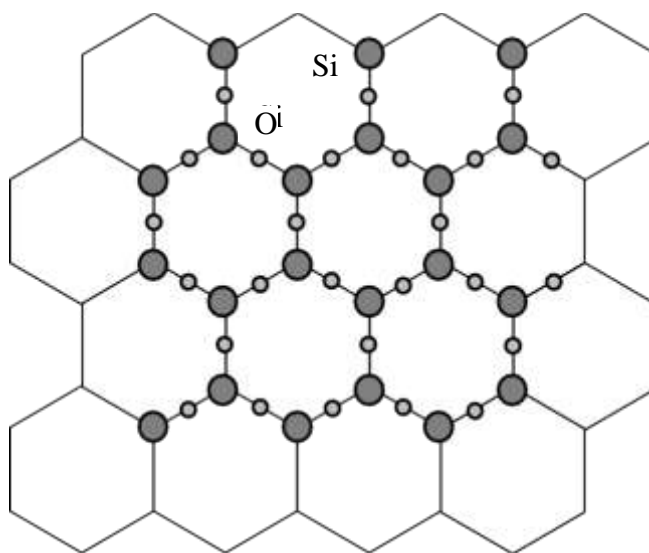


Рис. 1.7, б. Пространственно упорядоченная структура – кристаллическая решетка (в двухмерной проекции)

дого состояния в жидкое (плавление). Подводимая нагревом энергия в это время расходуется на разрушение кристаллической решетки. После завершения перехода во всем объеме среды начинается дальнейший рост температуры теперь уже жидкого расплава. Кристаллические материалы всегда имеют определенную температуру плавления. В реальных ситуациях монокристаллы наблюдаются относительно редко; чаще всего образуются не монокристаллы, а поликристаллические формы – конгломераты монокристаллов различных размеров (от долей миллиметров до нескольких сантиметров), соединенные друг с другом хаотическим образом. Для выращивания монокристаллов необходимо использовать специальные технологии.

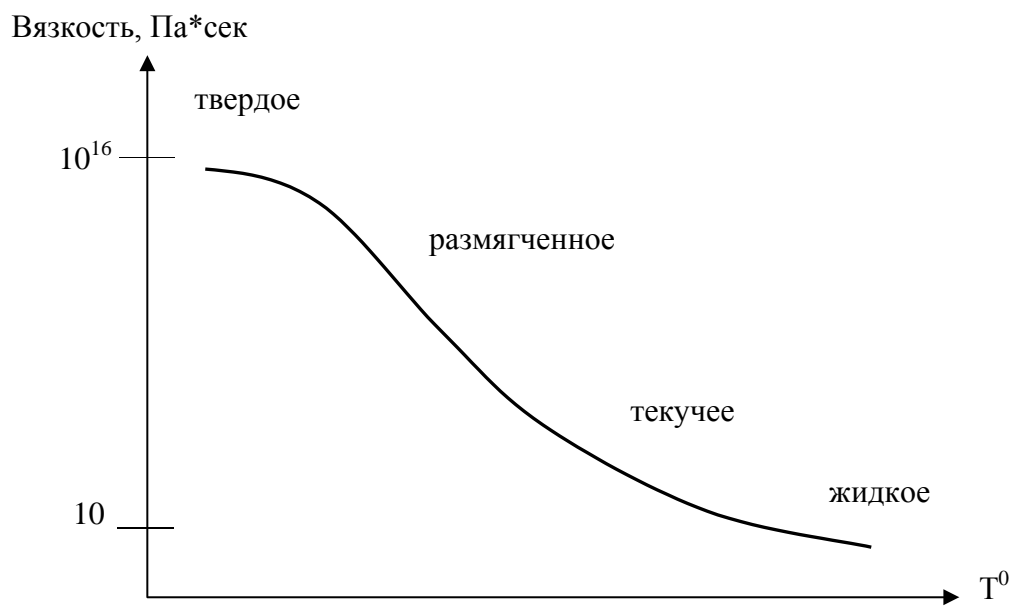


Рис. 1.8, а. Вязкость аморфной среды при нагревании

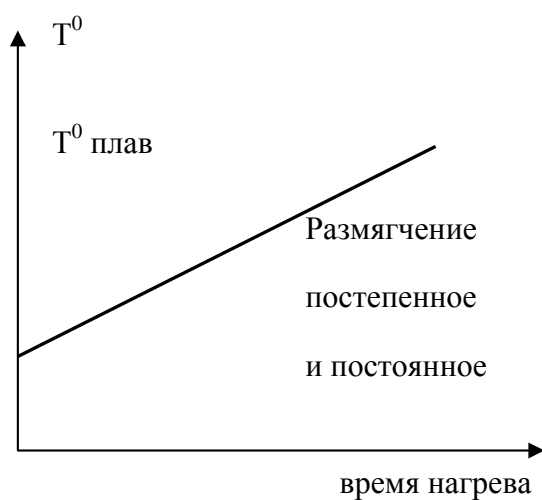


Рис. 1.8, б. Аморфная среда

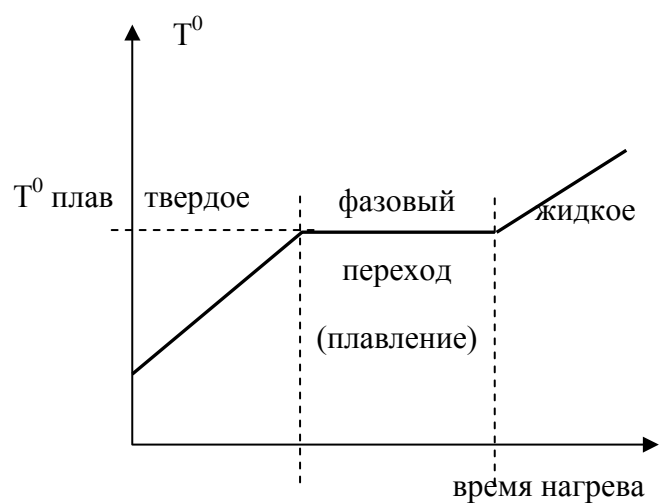


Рис. 1.8, в. Кристаллическая среда

Некоторые оптические материалы могут существовать как в аморфной, так и в кристаллической формах. Пример – кварц, двуокись кремния SiO_2 . Аморфное кварцевое стекло изотропно и может принимать любую форму, сохраняя ее при застывании.

Монокристалл кварца имеет очень характерную форму (рис. 1.9, б), причем, может существовать в двух зеркально симметричных разновидностях – левой и правой (рис. 1.9, а). При этом физические и оптические параметры обоих материалов существенно различаются, в частности, монокристаллический кварц является анизотропным материалом, проявляет нелинейно-оптические свойства, является пьезоэлектриком.

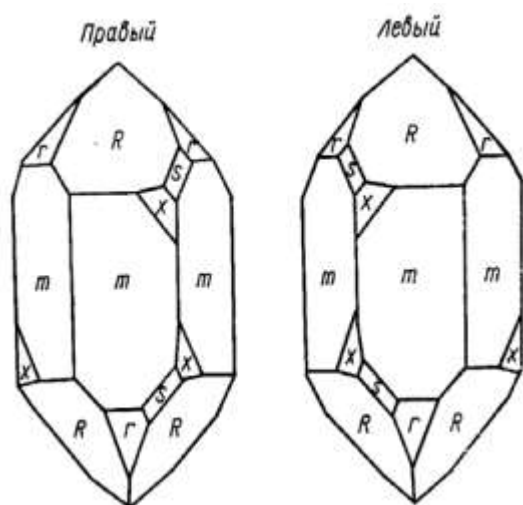


Рис. 1.9, а. Идеальные формы кристаллов кварца



Рис. 1.9, б. Друза кристаллов горного хрусталя – природный монокристаллический кварц

Для сравнения в табл. 1.4 приведены основные оптические и физические параметры монокристаллического кварца и аморфного плавленого кварца (кварцевого стекла).

Таблица 1.4

Параметры кварца

Материал	Плотность г/см^3	Теплопроводность $\text{Вт/(м}\times\text{К)}$	ТКР $1/\text{C}^0$	Показатель преломления
Кварц монокристаллический	2,65	10,7 (вдоль оси Z) 6,2 (поперек оси Z)	$7,1\times 10^{-6}$ $13,2\times 10^{-6}$	n_e 1,553 n_o 1,544
Кварц плавленый (кварцевое стекло)	2,23	1,38	$0,55\times 10^{-6}$	n_d (588 нм) 1,458; V_D 67,8

Из приведенных данных видно существенное различие практически всех основных параметров обоих веществ, несмотря на одинаковую химическую формулу – SiO_2 , что объясняется именно наличием дальнего порядка решетки монокристалла кварца и его отсутствием у плавленого

кварца (аморфностью стекла). Особого внимания заслуживает существенно бóльшая теплопроводность монокристаллического кварца и ее различные значения по различным направлениям (анизотропия). Аналогичная ситуация и с ТКР, и с показателями преломления.

Необходимо также отметить возможность существования для одного и того же (химически) материала различных типов кристаллической решетки, при этом некоторые модификации используются в оптическом материаловедении, а другие модификации не могут применяться. Наиболее известный пример такого рода – углерод (С). Монокристаллы алмаза обладают высокой прозрачностью и рядом полезных оптических свойств, тогда как графит является непрозрачным в большей части спектра. Алмаз – диэлектрик, графит – проводник.

Так как физические свойства аморфных и кристаллических сред существенно различны, различны и методы их получения, различны требования к составу и чистоте исходных реагентов, к точности поддержания параметров технологических процессов.

Раздел 3. Оптические стёкла и технологии производства стёкол.

2.1. Оптические стекла. Общие свойства оптических стекол

Стекла вообще и оптические стекла в частности являются одним из наиболее важных и распространенных оптических материалов. При этом необходимо отметить чрезвычайно обширную номенклатуру типов и разновидностей оптических стекол, насчитывающую несколько десятков тысяч единиц. Это связано с уже упоминавшимся выше отсутствием жестко фиксированной химической формулы у многих аморфных материалов (а стекло является наиболее ярким и типичным представителем этого класса материалов) и большой вариативностью химического состава стекол, так что добавление новых компонентов в матрицу большинства стекол приводит, как правило, к плавному изменению физико-химических и оптических свойств образовавшегося нового соединения. Отсутствие дальнего порядка кристаллической решетки облегчает этот процесс, так как примеси не разрушают решетку (ее нет во всем объеме материала), а просто изменяют структуру и количественные параметры сетки кластеров (размеры и ориентацию отдельных кластеров, среднее число элементов, входящих в кластер, способы соединения кластеров друг с другом и особенности этих связей). В отличие от аморфных материалов (типа стекол), в монокристаллах введение в матрицу любых примесей приводит к нарушению порядка кристаллической решетки (как дальнего, так и ближнего), появлению дефектов кристаллической решетки (разрыв связей, локальные изменения периода решетки на примесных центрах) и, как

следствие, к резкому ухудшению физико-химических и оптических свойств кристалла и разрушению матрицы. Рис. 2.4 показывает многообразие типов стекол и отражает физические и технологические связи между ними. В основе этой диаграммы лежит разделение стекол по химическому составу.

1. Элементарные стекла: состоят из атомов одного элемента (сера (S), селен (Se), мышьяк (As), фосфор (P)) .

2. Оксидные: основу их составляют окислы ряда химических элементов: кремния (SiO_2), германия (GeO_2), фосфора (P_2O_5), свинца (PbO), бора (B_2O_3), теллура (TeO_2), ванадия (V_2O_5), мышьяка (As_2O_3). Соответственно основе и стекло называется силикатное, германатное, фосфатное, боратное, свинцовое – по названию основного окисла, главного компонента (обычно есть еще и добавки, образующие многокомпонентные стекла).

3. Галогенидные (например, фторбериллатные BeF_2 с добавками Al_2F_3 , MgF , CaF , SrF Ba_2F_3), стекло на основе хлорида цинка ZnCl .

4. Халькогенидные стекла – на основе соединений серы, селена, теллура (As_2Se_3 , GeSe_2 , P_2Se_3 , As_2S_3 , GeS_2).

5. Смешанные стекла – смесь оксидов, халькогенидов, галогенидов. Упомянутая выше исключительная вариативность химического состава стекла проявляется в этих стеклах наиболее ярко.

2.1.1. Кварцевое оптическое стекло

Кварцевое стекло – аморфный плавленый кварц – одна из двух возможных форм существования двуокиси кремния SiO_2 . В особо чистом виде (содержание SiO_2 более 99,9 %) используется как кварцевое оптическое стекло – материал для изготовления объемных оптических деталей – пластин, линз, призм; для ряда специальных применений используется стекло более чистого состава (до 99,99 % SiO_2), например, в производстве оптического волокна для систем оптической связи.

Основной элемент пространственной структуры кварцевого стекла – тетраэдр $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Вид его в плоской проекции показан на рис. 2.1, а. Объемная конфигурация ячейки несколько сложнее (рис. 2.1, б). Ее можно описать, как тетраэдр – трехгранную пирамидку, внутри которой, в центре, располагается атом кремния (Si), а в четырех углах – четыре атома кислорода (O), связанные валентными связями с центральным атомом кремния. Четыре незанятые валентные связи атомов кислорода позволяют этой элементарной ячейке соединяться с четырьмя другими аналогичными ячейками $(\text{SiO}_4)^{4-}$, образуя пространственную структуру – кластер. От числа таких тетраэдров в кластере (в среднем) и от их взаимного расположения зависит конечный результат – получится ли монокристаллическое вещество – кристалл кварца, или аморфное – плавленый кварц, кварцевое стекло. Комплексы таких сцепленных ячеек и составляют ближний поря-

док матрицы кварцевого стекла (рис. 2.1, в), при этом дальний порядок в стекле отсутствует. Кластеры в стекле имеют разную величину, разную ориентацию друг относительно друга и разное количество связей друг между другом (рис. 2.1, г). Такая вариативность и обуславливает аморфную структуру кварцевого стекла.

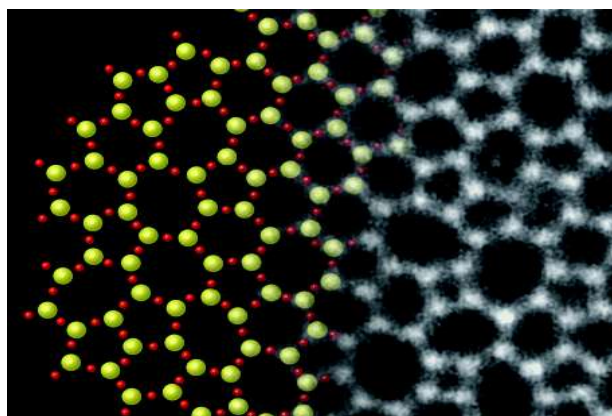


Рис. 2.1, а. Молекулярный слой SiO₂. Электронная микрофотография с наложенным рисунком сетки тетраэдров.
Видны дефекты сетки – отсутствие дальнего порядка

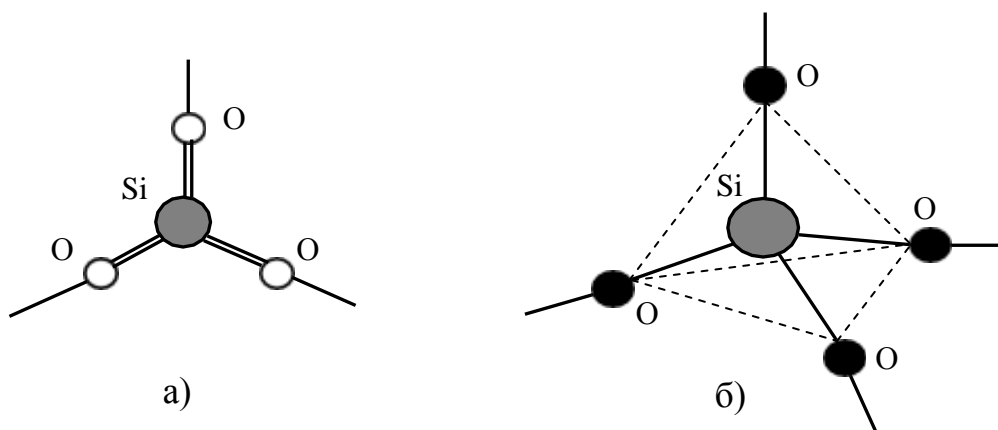


Рис. 2.1, б. Структурная ячейка кварцевого стекла – тетраэдр $(\text{SiO}_4)^{4-}$

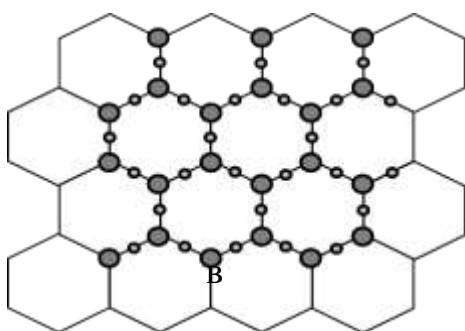


Рис. 2.1, в. Структура
монокристаллического
кварца

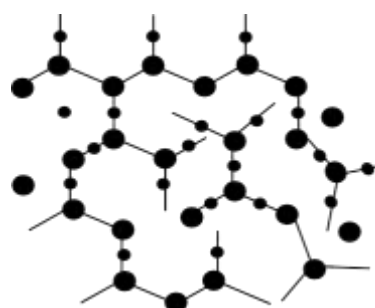


Рис. 2.1, г. Структура аморфного кварцевого стекла

Методы производства кварцевого стекла зависят от его назначения. Оптическое кварцевое стекло для изготовления объемных оптических элементов производят методом плавки в ваннных печах (большие количества, непрерывный процесс) или в тиглях (малые количества, периодические плавки). Исходным сырьем служит горный хрусталь (99,9 % SiO_2) или особо чистый кварцевый песок (99,5 % SiO_2 , после промывки и очистки). Последовательность технологических процессов изготовления оптического кварцевого стекла показана на рис. 2.3.

После спекания под вакуумом (для первичного удаления воздуха из исходной массы) спеченную массу нагревают до температуры размягчения (для кварца около 1600 °С). Как описано выше, при повышении температуры происходит постепенное уменьшение вязкости стекломассы – размягчение. Процесс проводят при повышенном давлении для укрупнения пузырей воздуха и облегчения их выхода из стекломассы. При температуре 1700 °С происходит полное расплавление стекломассы, а при температуре 1720 °С начинается возгонка SiO_2 . Такой узкий диапазон температур технологического процесса представляет некоторую сложность и требует тщательного соблюдения параметров плавки. Обычно используются графитовые тигли и индукционный нагрев ВЧ-индуктором. Высокая вязкость стекломассы и узкий диапазон рабочих температур представляют существенную сложность и препятствуют отливке оптических деталей сложной формы.

Достоинства оптического кварцевого стекла: широкий диапазон прозрачности (250–4700 нм); малый температурный коэффициент линейного расширения ($5,8 \times 10^{-7}$ град⁻¹), наименьший из всех известных веществ; очень высокий предел прочности на сжатие (более 2000 МПа).

Недостатки оптического кварцевого стекла: склонность к расстекловыванию (образование микрокристаллов, понижение прочности), высокая стоимость процесса производства из-за высокой температуры плавления, высокой вязкости, повышенных требований к чистоте реагентов.

Основные области применения кварцевого стекла в оптике.

1. Изготовление оптических деталей с повышенной температурной стабильностью (малый ТКР): зеркала телескопов, элементы интерферометров, линзы УФ- и ИК-диапазонов; оптические окна УФ- и ИК-спектров, призмы широкополосных спектральных приборов; УФ- и ИК-оптика.

2. Изготовление кварцевых тиглей, муфелей, лодочек для производства более легкоплавких стекол и оптических материалов с температурами плавления менее 1500 °С (кварцевое стекло выдерживает длительные температуры до 1500 °С без потери механической прочности).

Оптическое кварцевое стекло нормируется стандартом ГОСТ 15130–86. Стандарт распространяется на кварцевое оптическое стекло, предназначенное для изделий, работающих на прохождение света в одном направле-

нии, и выпускаемое в заготовках размером (диаметром или диагональю) не более 1200 мм. Марки кварцевого стекла устанавливаются в зависимости от области спектрального пропускания. Стандарт предусматривает 5 марок кварцевого оптического стекла, а именно:

КУ-1: стекло кварцевое оптическое, прозрачное в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, без полос поглощения в интервале длин волн 170–250 нм, с полосами поглощения в интервалах длин волн 2100–2300 нм и 2600–2800 нм, нелюминесцирующее, радиационно-оптически устойчивое;

КУ-2: стекло кварцевое оптическое, прозрачное в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, со слабой полосой поглощения в интервале длин волн 170–250 нм, с полосой поглощения в интервале 2600–2800 нм;

КВ: стекло кварцевое оптическое, прозрачное в видимой области спектра, с полосами поглощения в интервалах длин волн 170–250 нм и 2600–2800 нм;

КИ: стекло кварцевое оптическое, прозрачное в видимой и инфракрасной областях спектра, без полосы поглощения в интервале длин волн 2600–2800 нм;

КУВИ: стекло кварцевое оптическое, прозрачное в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра, со слабыми полосами поглощения в интервалах длин волн 170–250 нм и 320–350 нм, с полосой поглощения в интервале 2600–2800 нм, нелюминесцирующее, радиационно-оптически устойчивое.

Типичные спектры пропускания кварцевого стекла показаны на рис. 2.2.

Однако кварцевое оптическое стекло, полученное методом тигельной варки из расплава SiO_2 , непригодно для изготовления оптического волокна. Причина этого – наличие остаточных примесей в исходном сырье (соединения железа, хрома, никеля, меди, марганца и других металлов) попадание в расплав частиц материала тигля (углерод, платина), что приводит к повышенным потерям в диапазонах длин волн, используемых в системах ВОСП. Для этих целей необходимы другие технологии изготовления двуокиси кремния SiO_2 повышенной чистоты.

Обычно плавленный кварц, изготовленный тигельной плавкой из сырья повышенной чистоты, используется для изготовления наружной опорной трубы заготовки – преформы оптического волокна в методе MCVD.

Изготовление оптических деталей сложной формы из кварцевого стекла методом литья затруднено из-за высокой вязкости расплава и малого диапазона температур, внедрение в матрицу SiO_2 легирующих добавок и примесей приводит к расстекловыванию и ухудшению оптического качества, поэтому необходима разработка других оптических материалов, сочетающих достоинства кварцевого стекла и свободных от его недостатков.

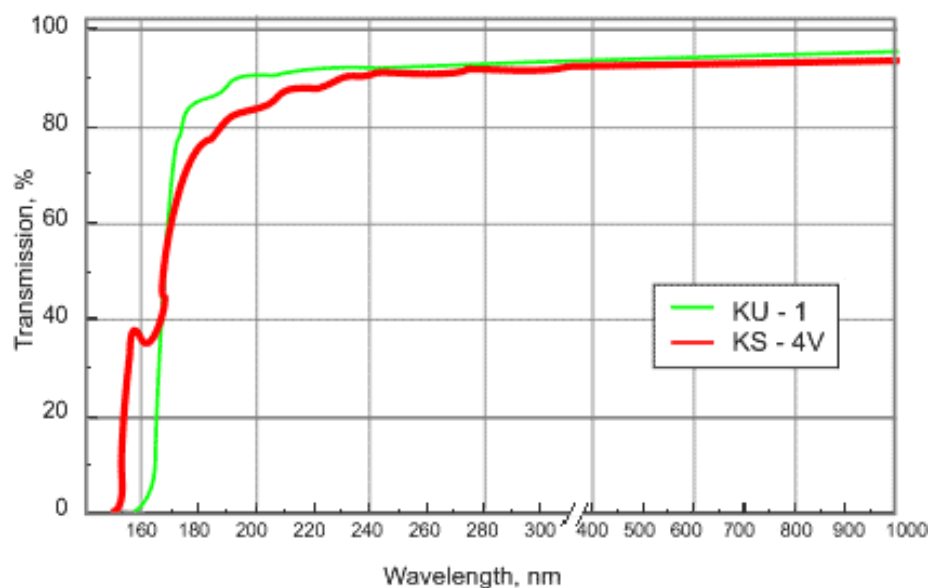


Рис. 2.2, а. Пропускание кварцевого стекла в видимой и УФ-области

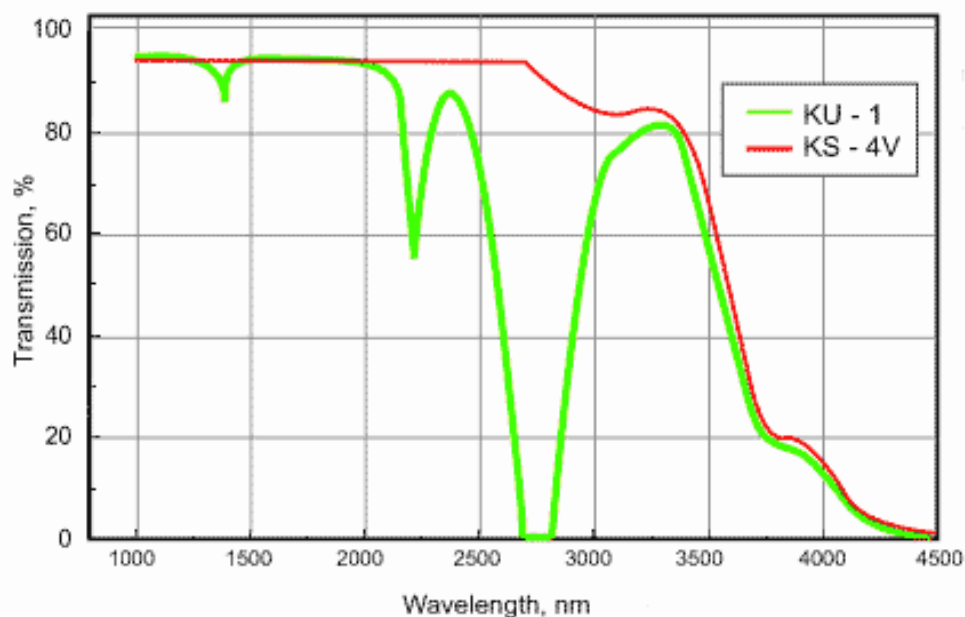


Рис. 2.2, б. Пропускание кварцевого стекла в ИК-области

При изготовлении стекла марки KS-4V принимаются меры по удалению ионов гидроксильной группы OH- из сырья и непопаданию их в стекло в процессе варки – на диаграмме рис. 2.2, б виден существенно подавленный пик поглощения вблизи 2,7 мкм. Однако для использования SiO_2 в качестве материала оптического волокна этих мер недостаточно – остаточное поглощение на больших длинах (километры) вносит заметный вклад.

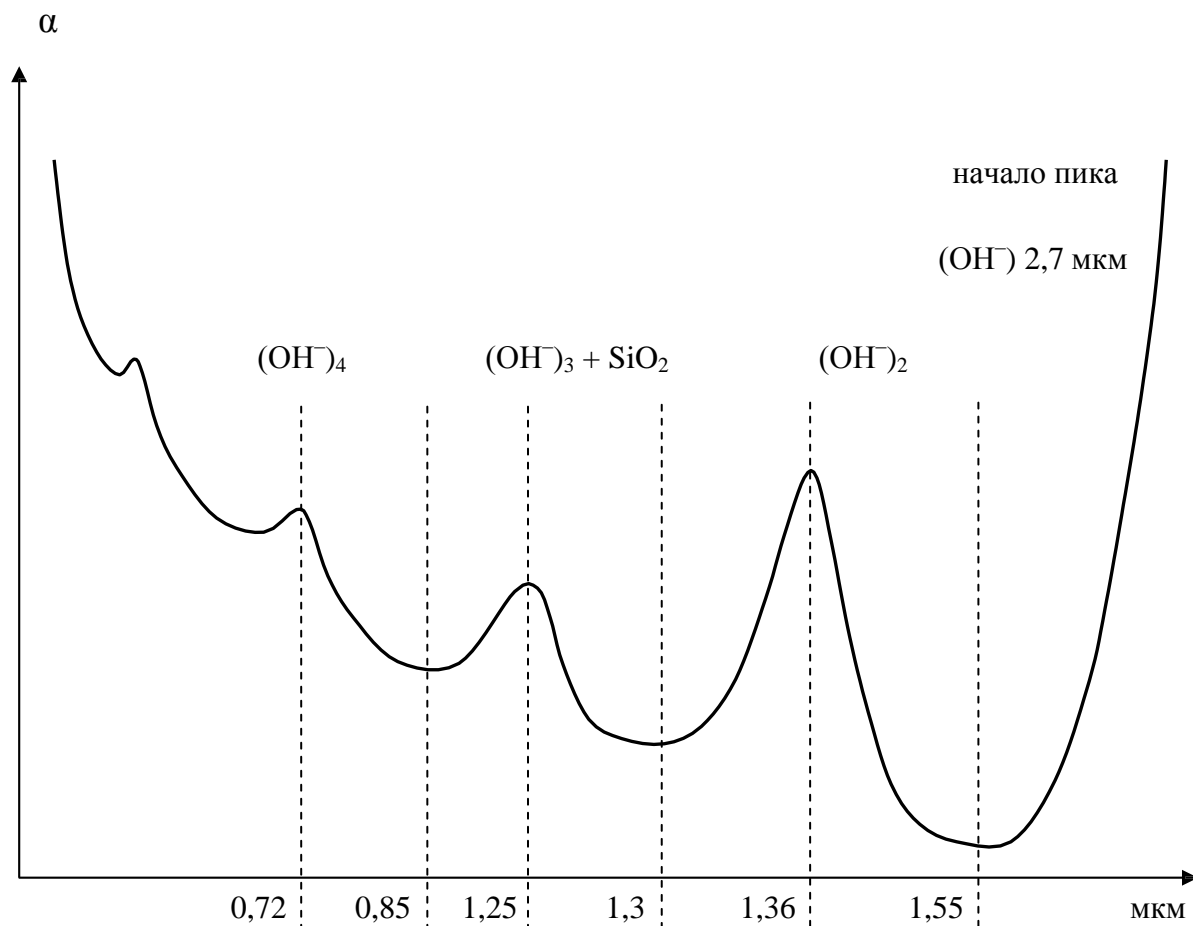


Рис. 2.2, в. Зависимость затухания в кварцевом волокне от длины волны (пропорции по осям не соблюдены)

Из рис. 2.2, в видно, что локальные пики затухания обусловлены, в основном примесным поглощением ионами гидроксильных групп $(OH)^-$ и соответствуют различным гармоникам механических колебаний связки О–Н, а также их комбинациям с собственными колебаниями основной структурной единицы матрицы кварцевого стекла – тетраэдра $(SiO_4)^{4-}$. Таким образом, удалив из плавленого кварца ионы гидроксильных групп, можно существенно уменьшить примесное поглощение на этих длинах волн, что и используется при производстве оптических волокон типов LWPOF и ZWPOF – волокон с низким (low) и нулевым (zero) водяным пиком. Такие волокна соответствуют рекомендациям ITU-T G 652D, обеспечивают среднее затухание 0,30–0,35 дБ/км во втором окне прозрачности. Для обеспечения таких низких потерь концентрация ионов гидроксила в материале должна быть не более 0,1 ppb (part pro billion – частей на миллиард). Кроме того, требуется особая защита волокна от проникновения воды извне в процессе эксплуатации, что обеспечивается специальными защитными гидрофобными покрытиями.

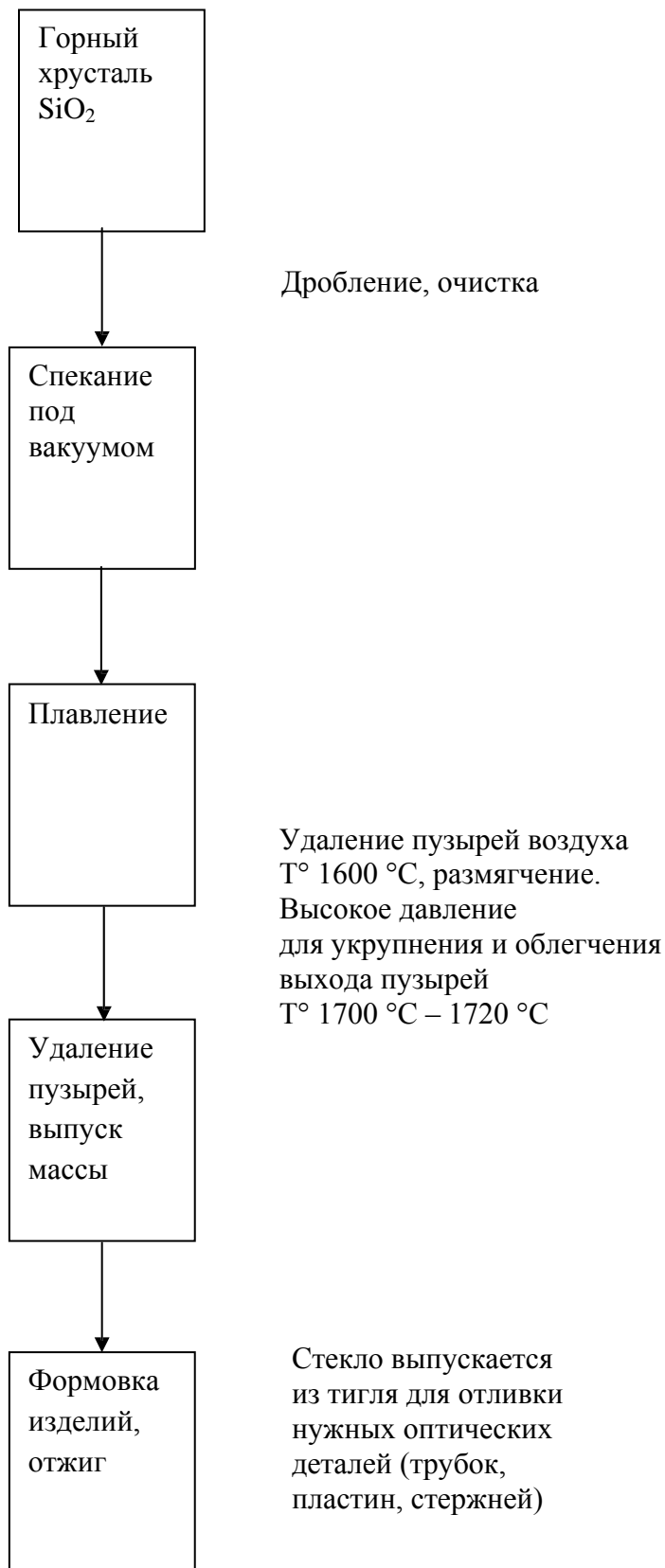


Рис. 2.3. Схема технологического процесса изготовления кварцевого оптического стекла

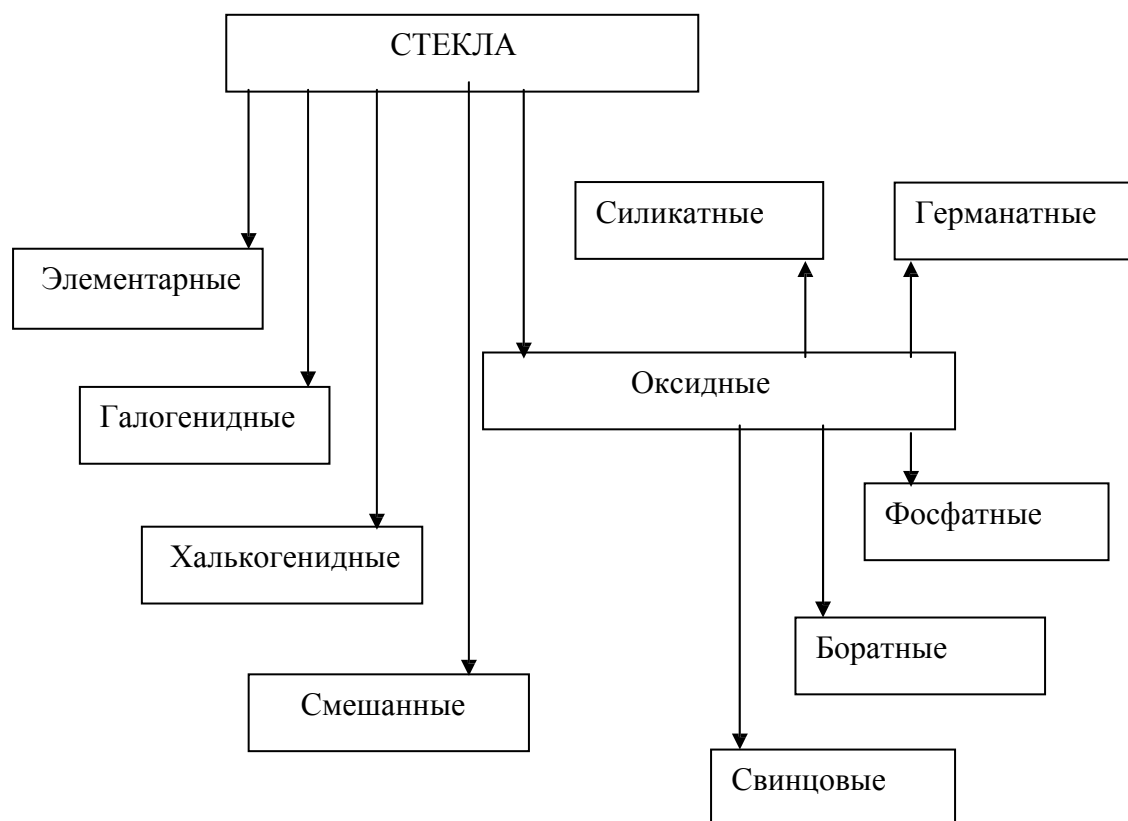


Рис. 2.4. Типы стекол

2.1.2. Многокомпонентные оптические стекла

Оптическое кварцевое стекло обладает уникальными оптическими и технологическими характеристиками, однако не может удовлетворить всей полноте требований, предъявляемых к современной номенклатуре оптических материалов. Необходима разработка материалов, обладающих различными показателями преломления, более легкоплавких, менее критичных к параметрам техпроцесса, в ряде случаев обладающих некоторыми специальными свойствами, которых лишен плавленый кварц. Этой цели отвечает широкий класс материалов, созданных на основе двуокиси кремния SiO_2 , с использованием различных дополнительных соединений, способных существенно изменить физико-химические и оптические свойства исходной матрицы. Наиболее часто этими модифицирующими соединениями являются окислы различных элементов. В этом случае стекла принято классифицировать по окислу – модификатору. При этом часть окислов, подобно SiO_2 , обладает способностью самостоятельно образовывать пространственную решетку на основе некоторого пространственного элемента, как, например, тетраэдра $(\text{SiO}_4)^{4-}$ у кварца. Такими свойствами обладают, в частности, окислы бора B_2O_3 (пространственный элемент $(\text{BO}_3)^{3-}$), германия GeO_2 (пространственный элемент $(\text{GeO}_4)^{4-}$), фосфора P_2O_5 (пространственный элемент $(\text{PO}_4)^{4-}$). Соответственно, стекла на их ос-

нове принято называть боратными, германатными, фосфатными – по основному стеклообразователю. Некоторые другие оксиды, сами плохо стеклующиеся, не склонные образовывать пространственную решетку самостоятельно, могут образовывать ее в комбинациях с другими оксидами (например, Al_2O_3 , PbO , MoO_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 , V_2O_5 , WO_3). Они образуют стекла алуминатные, свинцовые, молибдатные, теллуритные и так далее. Возможна также комбинация двух-трех оксидных стеклообразователей. Многокомпонентные стекла, как правило, не имеют определенной химической формулы и обладают свойствами аддитивности: большинство их физико-химических и оптических свойств плавно меняется с изменением состава. Например, увеличение концентрации окиси свинца (PbO) приводит к увеличению показателя преломления n в свинцовом стекле. Вместе с тем окислы-модификаторы способны существенно изменять свойства матрицы-основы. Для примера рассмотрим влияние добавочных окислов в матрице силикатного стекла. Согласно названию, основа решетки – тетраэдр $(\text{SiO}_4)^{4-}$, как и у кварцевого стекла. Однако добавление окислов натрия Na_2O и калия K_2O приводит к разрыву кремний-кислородной сетки (рис. 2.5, а), ослабляя решетку, что уменьшает температуру плавления и вязкость расплава. Следует отметить, что структурным элементом окислов калия и натрия, участвующим в образовании пространственных групп-кластеров, являются ионы $(\text{NaO})^-$ и $(\text{KO})^-$, как показано на рисунках. У этих ионов имеется одна свободная (не занятая) валентная связь, которая и участвует в разрыве кремний – кислородной сетки. У ионов же $(\text{CaO})^{2-}$ свободных связей две, что позволяет им связывать обрывки-кластеры кремний-кислородной сетки (рис. 2.5, б). Похожими свойствами обладают также окислы бария BaO , свинца PbO , алюминия Al_2O_3 , фосфора P_2O_5 .

Добавки же окислов кальция CaO , бария BaO , свинца PbO , алюминия Al_2O_3 , фосфора (рис. 2.5, б) связывают отдельные группы (кластеры) тетраэдров $(\text{SiO}_4)^{4-}$, укрепляя пространственную структуру, сетку тетраэдров, улучшают стеклообразование. При этом, изменяя концентрацию и состав добавочных окислов, можно изменять эффективный размер кластеров $(\text{SiO}_4)^{4-}$, изменяя таким образом физико-химические и оптические свойства образующегося многокомпонентного оптического стекла. Для этих окислов структурными элементами являются ионы $(\text{CaO})^{2-}$, $(\text{BO}_3)^{3-}$, $(\text{PO}_4)^{4-}$.

В соответствии с изложенными основами химии стекол процесс изготовления большинства оксидных стекол может быть описан (весьма упрощенно) следующим образом.

Исходные материалы для производства многокомпонентного оптического стекла:

кварцевый песок SiO_2 (кремнезем);

сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 , известняк CaCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$;

бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, борная кислота H_3BO_3 ;

свинцовый глет PbO , свинцовый сурик Pb_3O_4 ;
глинозем Al_2O_3 , полевой шпат $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 6 \text{SiO}_2 \times \text{K}_2\text{O}$ и т. д.

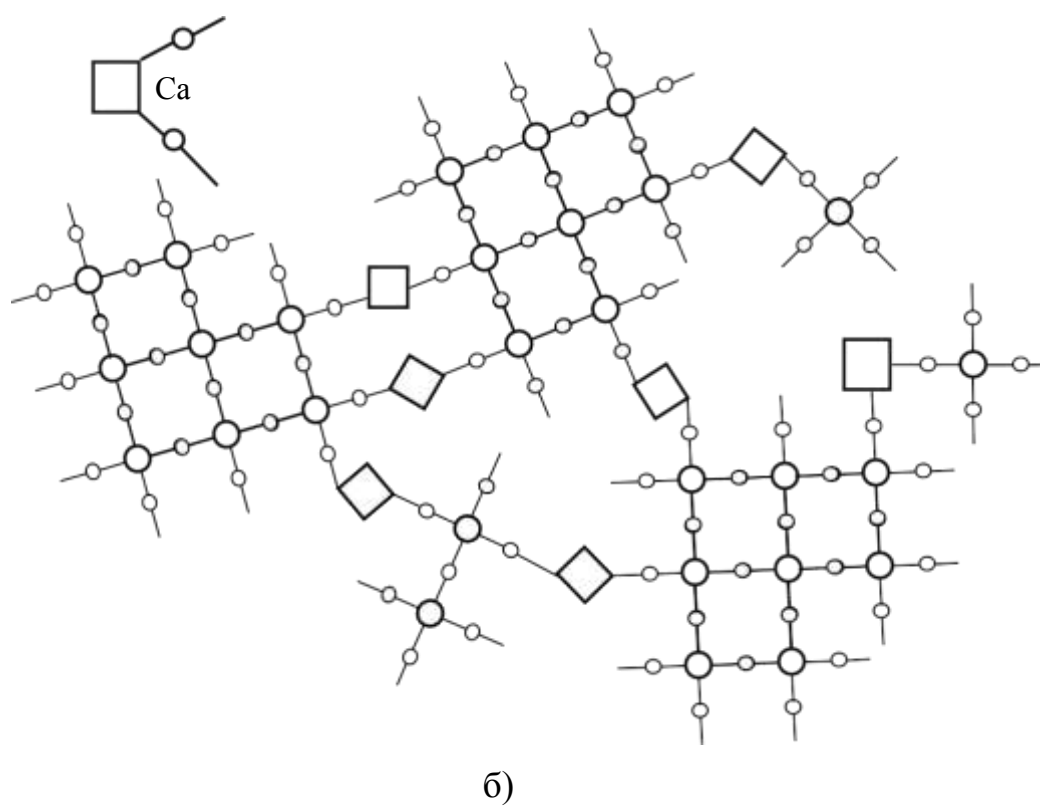
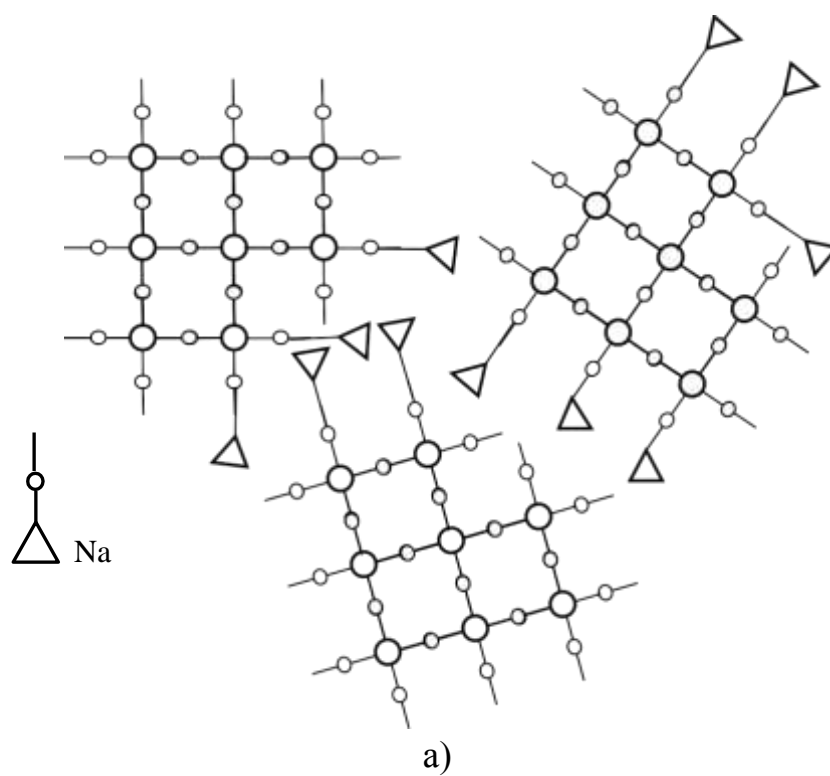


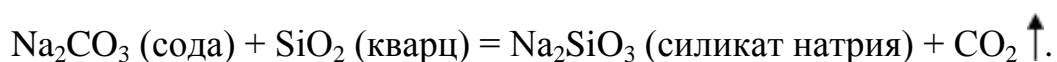
Рис. 2.5. Влияние добавок окислов натрия и калия (а) и окислов кальция и бария (б) на структуру кремний–кислородной сетки

В зависимости от добавки к двуокиси кремния SiO_2 различают стекла:
щелочные (добавки K_2O , Na_2O , Li_2O);
щелочно-земельные (CaO , MgO , BaO , SrO);
свинцовые ($\text{SiO}_2 - \text{PbO} - \text{Na}_2\text{O}$ – флинт, n растет с ростом доли PbO);
бариевые ($\text{SiO}_2 - \text{BaO} - \text{Na}_2\text{O}$ – кроны, n уменьшается с ростом доли BaO);
бесщелочные (не содержат щелочных металлов) – боратные;
боросиликатные, лантан-боратные и т. д.

Исходные материалы для стекол широкого применения (бытовых, технических, электротехнических) должны иметь чистоту 95–99 %, для специальных оптических стекол необходим более высокий уровень чистоты. При этом чистые технические окислы (Li_2O , TiO_2 , ZnO , BaO и др.) вводят, в основном, в виде углекислых солей или непосредственно окислов требуемой степени очистки.

Последовательность технологических процессов изготовления оптического многокомпонентного стекла показана на рис. 2.7.

Основная реакция (на примере силикатного щелочного стекла) – силикатообразование:



Чистая сода не разлагается даже при температурах, превышающих температуру плавления (825°C), чистый кварц не разлагается при температуре более 1800°C , однако в смеси они начинают реагировать друг с другом уже при температурах более 400°C .

Процесс проходит при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$, при этом образующиеся газообразные продукты реакции (CO_2 , SO_2 , H_2O , O_2) вспенивают и перемешивают жидкую массу, улучшая ее однородность и ускоряя растворение кристаллов SiO_2 в расплаве силиката натрия – это и есть стеклообразование, связывание избыточного SiO_2 с образованием кластеров, цепочек тетраэдров $(\text{SiO}_4)^{4-}$ и добавочных окислов. Иногда в шихту могут добавляться ускорители варки для уменьшения вязкости массы и образования низкотемпературных (легкоплавких) эвтектик (0,5–3 %). В основном это соединения фтора, марганца, лития (CaF_2 , NH_4SO_3 , BaO , MnO , Li_2O).

Перемешивание (гомогенизация) расплава происходит пузырями газов (иногда добавляют газообразующие добавки для пузырения – осветлители, например, Na_2S , NaCl , NaNO_3) и специальными мешалками (для оптического стекла, для достижения высокой однородности свойств). В ряде случаев используют барботирование – пробулькивание газов через варочные ванны и горшки.

Осветление стекломассы – укрупнение пузырей и их удаление из расплава – проводится при максимальной температуре процесса, т. е. при минимальной вязкости расплава. Иногда на этой стадии производят дополни-

тельное вакуумирование расплава для укрупнения пузырей и лучшего их удаления.

Дальнейшие стадии технологического процесса (студка – снижение температуры расплава до достижения им необходимой вязкости, выпуск стекломассы, формовка изделий, отжиг и закалка) определяются назначением изготовленного стекла и номенклатурой изделий из него. Температура студки зависит от дальнейших стадий технологического процесса, так как вязкость существенно зависит от температуры. Для литья нужна низкая вязкость, для выдувания – средняя, для вытяжки, прессования и проката – более высокая. Выпуск и формовка – процессы связанные, они зависят от того, какие изделия необходимы (листовое стекло, трубки, слябы, стержни и т. д.).

Производство может быть ванное, непрерывное (для электровакуумного стекла) или горшковое (в специальных контейнерах – «горшках», как правило, платиновых, емкостью 0,1–1 м³) для стекол оптических, специальных, точного состава, сложной технологии; такой процесс затруднительно проводить в ваннных печах, и необходимые объемы продукции относительно невелики.

Отжиг – одна из последних стадий технологического процесса. Она состоит в том, что сформованное изделие выдерживают при температуре, меньшей температуры стеклования на 10–15 % в течение от 5 минут (для тонкостенных изделий малой массы и простой формы) до года для массивных и особо точных изделий (например, зеркал телескопов). В процессе отжига температуру медленно снижают. Цель отжига – снятие остаточных напряжений, возникающих из-за низкой теплопроводности стекла (внешние слои уже затвердели, они сжаты, внутренние еще жидкие, они твердеют, а внешние слои не дают им сжаться – внутри изделия возникают растягивающие напряжения).

Закалка стекла состоит в нагревании до температуры немного ниже температуры стеклования, выдерживании, дальнейшем быстром и равномерном охлаждении (обдувом или погружением в специальные жидкости). На поверхности появляется слой равномерного сжатия – закаленный слой, препятствующий внешним ударным изгибам.

Кроме указанных добавок, в шихту при варке стекла иногда добавляют так называемые технологические добавки, регулирующие условия варки стекломассы. Основные из них следующие:

окислители – для варки цветных стекол, свинцовых стекол и ряда других, когда необходимы окислительные условия проходящих реакций. Например, используются продувка кислородом и добавление в шихту NaNO_3 , KNO_3 , MnO_2 . Они при нагревании разлагаются с образованием активного кислорода. Кислород препятствует, в частности, восстановлению PbO и красящих окислов и сохраняет окраску стекол;

Для более подробной классификации кронов и флинтов иногда используется диграмма в характеристическом пространстве $n_D - \nu_D$, где n_D – показатель преломления, а ν_D – дисперсионный коэффициент (рис. 2.6), так называемая диаграмма Аббе. На этой диаграмме флинты характеризуются малым коэффициентом дисперсии ($V_D < 50$), кроны – большим ($V_D > 50$). Стекла обоих типов называются легкими или тяжелыми в зависимости от величины показателя преломления. Обе разновидности стекол имеют общие компоненты – SiO_2 , Na_2O , K_2O . Кроме того, для увеличения V_D в состав кронов добавляют триоксид бора B_2O_3 , триоксид алюминия Al_2O_3 , окислы BaO , CaO , в состав флинтов – PbO , TiO_2 , ZnO , MgO , Sb_2O_3 . Осветлители стекол – As_2O_3 и Sb_2O_3 . Наиболее высокими значениями V_D обладают фосфатные флинты на основе пятиоксида фосфора P_2O_5 (особенно при введении фторидов металлов).

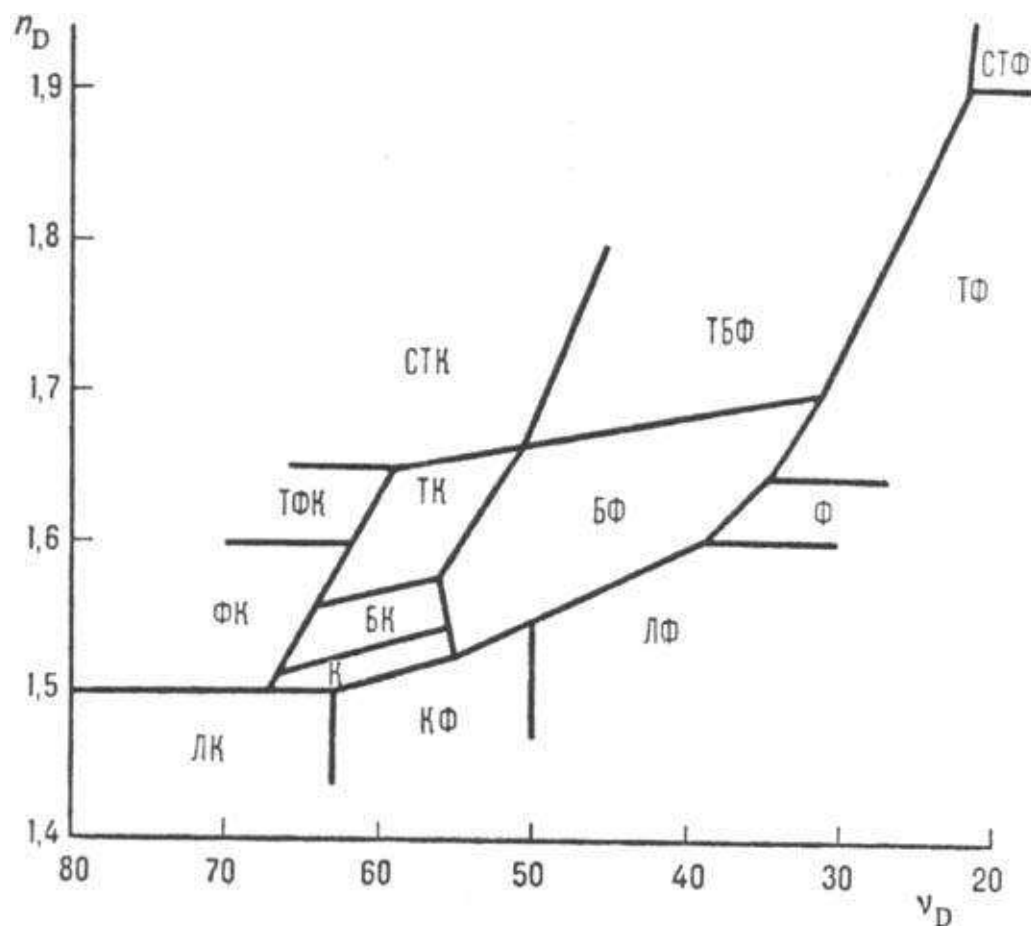


Рис. 2.6. Характеристическая диаграмма «крон-флинт» – диаграмма Аббе

Описанная классификация касается бесцветного оптического стекла, применяющегося для изготовления широкой номенклатуры оптических деталей, работающих на пропускание – линз, призм, пластин, клиньев, защитных стекол и т. д. Основное требование, предъявляемое к таким дета-

лям – малое затухание оптического излучения в рабочем диапазоне длин волн, обычно это видимое излучение и ближний ИК-диапазон. Для оптического стекла высокого качества показатель ослабления может достигать величины $(2-4) \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

2.1.3. Специальные оптические стекла – цветные, лазерные, магнитоактивные

Цветное оптическое стекло

В ряде оптических применений необходимы цветные, окрашенные оптические стекла, пропускающие излучение в одном из узких участков спектра. Какое излучение пропускает стекло, такой цвет оно и имеет. Все прочие участки спектра поглощаются. Это достигается введением в состав стекла специальных добавок – красителей. Различают молекулярные красители (они растворяются в стекле, образуя ионно-молекулярные соединения, т. е. как бы входят в формулу стекла, сцепляются с ионами стеклообразователей) и коллоидные красители, которые находятся в стекле в виде взвеси коллоидно-дисперсионных частиц, не образуя химических связей. Молекулярные красители – обычно окислы металлов тяжелой и переходной групп. Основные окислы и даваемые ими цвета суть следующие: Mn_2O_3 – фиолетовый; CoO – синий; NiO – красно-фиолетовый; Cr_2O_3 – желто-зеленый; V_2O_5 – зеленый; FeO и Fe_2O_3 – зеленый, сине-зеленый, коричневатый; UO_2 – желтый.

Коллоидные красители: Au (золото) – красно-оранжевый; Ag (серебро) – золотисто-желтый; Cu (медь) – ярко-красный; Se (селен) – желтый / темно-красный.

Для сохранения нужной валентности соответствующего иона (это важно для обеспечения необходимого спектра поглощения и, соответственно, цвета окрашивания) при варке цветного стекла в шихту добавляют окислители или восстановители.

Марки цветного стекла называются по спектру пропускаемого излучения; различают стекла УФС (ультрафиолетовое стекло), ФС, СС, С-Зс, ЗС, Ж-ЗС, ОС (Оранжевое), КС, ИКС, ПС (Пурпурное), НС (нейтральное, ослабляющее все участки спектра равномерно), ТС (темное), БС (бесцветное).

Отдельный, весьма важный и обширный класс оптических стекол, составляют лазерные стекла – стекла, кроме окислов – стеклообразователей содержащие ионы металлов переходной и редкоземельной групп (например, неодим (Nd^{3+}) и эрбий (Er^{3+})), обладающие лазерными свойствами – способностью усиливать и генерировать когерентное оптическое излучение определенного диапазона при облучении их излучением накачки. Лазерные стекла представляют собой, как правило, многокомпонентные стекла сложного состава, например, лантан-бариево-боратные, основанные на комбинации окислов лантана, бария, бора. Высокими генерационными

свойствами обладают также фосфатные стекла. Отдельной группой в ряду лазерных стекол стоят соединения, в которых вместо окислов металлов используются соединения фтора – фториды, а основным стеклообразователем является фторид бериллия (60–70 % состава стекла). Это так называемые фтористые стекла, например, фторбериллатные стекла формулы $\text{BeF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2 - \text{MeF}$, где Me – металл, например, Li, Na, K, Rb, Cs. В качестве Me может использоваться также магний Mg, стронций Sr, барий Ba, цинк Zn, кадмий Cd, свинец Pb.

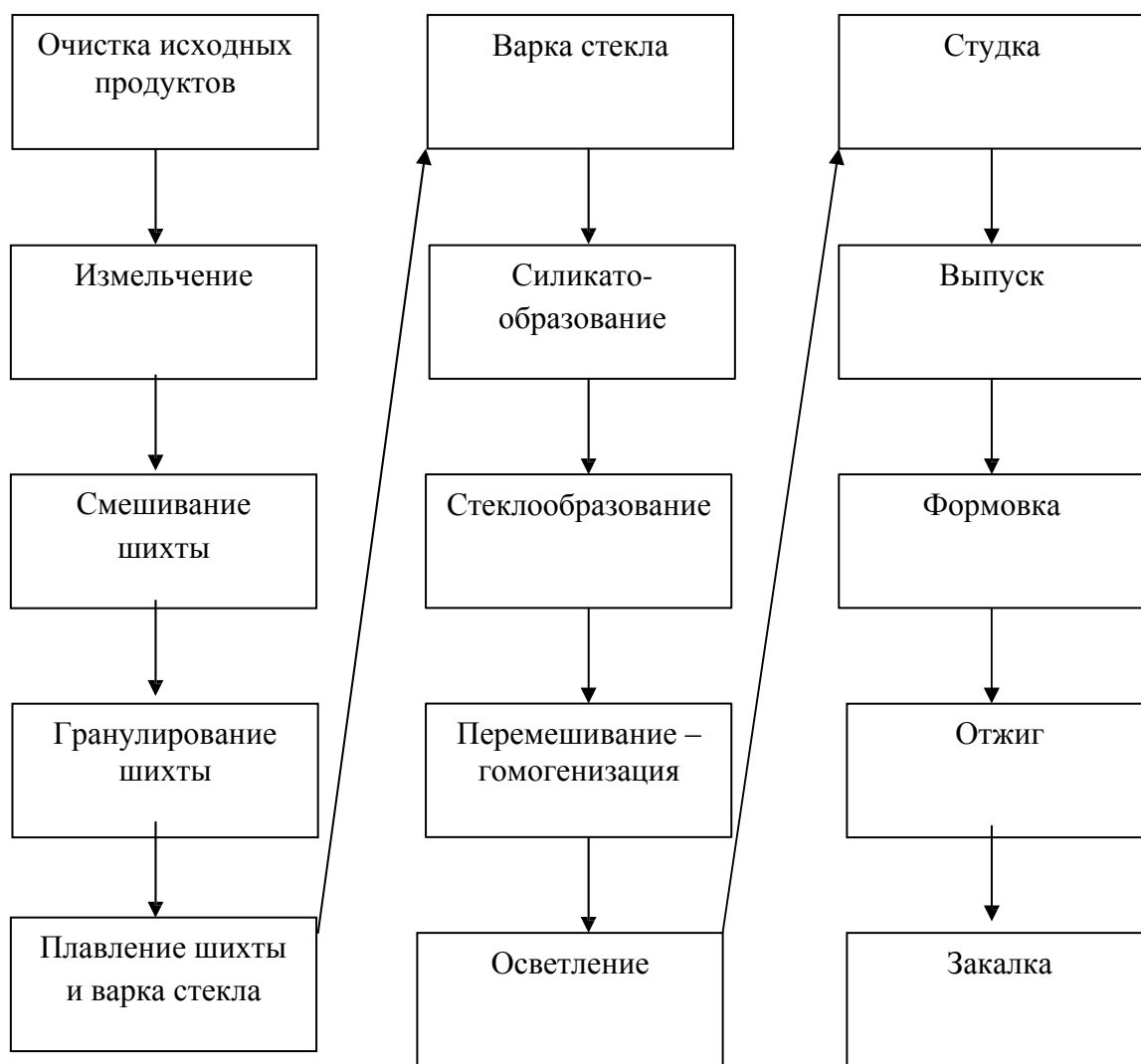


Рис. 2.7. Технологический процесс варки многокомпонентного стекла

Основной технологической особенностью при изготовлении лазерных стекол является необходимость использования реагентов особо чистого состава с суммарным содержанием примесей менее 10^{-4} %. Особенно важно удаление из исходных материалов ионов металлов переходной группы, например, меди, железа, кобальта, никеля. Это связано с необходимостью снижения показателя поглощения изготовленного стекла в диапазонах ге-

нерации лазерных элементов. Поэтому также используются платиновые тигли, высокочастотный нагрев и бесконтактные мешалки. В шихту иногда добавляют окись церия для повышения устойчивости матрицы к ультрафиолетовой части спектра излучения накачки, а также комплекс соединений – сенсibilизаторов, поглощающих неиспользованную часть излучения накачки и передающих возбуждение лазерным ионам. Необходимой частью техпроцесса является также особо тщательный отжиг сформованных изделий. Это вызвано малой теплопроводностью стекла и малым коэффициентом термического расширения. При генерации оптического излучения часть энергии поглощается внутри оптического элемента и приводит к его разрушению, причем этот процесс зарождается и развивается на областях неоднородности матрицы. Из-за наличия эффекта фотоупругости механические напряжения, возникшие при неравномерном охлаждении сформованного изделия, вызывают появление анизотропии показателя преломления и наведенного этой анизотропией двулучепреломления. При отжиге происходит снятие внутренних механических напряжений в оптическом элементе и восстановление изотропности оптических свойств.

Раздел 4. Оптические волокна и технологии их производства.

5.1. Технологии производства оптических волоконных световодов

Оптический волоконный световод представляет собой диэлектрический волновод цилиндрической формы, спроектированный таким образом, чтобы обеспечивать распространение электромагнитных волн оптического диапазона с наименьшими потерями и наибольшей шириной полосы пропускания. Физически это тонкая (125–200 мкм) двухслойная цилиндрическая структура, изготовленная из оптически прозрачного в нужной спектральной области материала. Внутренняя область цилиндра – сердцевина – (диаметром 8–100 мкм) обладает бóльшим показателем преломления, чем окружающий слой – оболочка – что обеспечивает возможность существования полного внутреннего отражения на границе раздела слоев и волноводное распространение оптического излучения с минимальными потерями, определяемыми, практически, только затуханием оптических волн в материале сердцевины. При этом к материалу сердцевины оптического волокна предъявляются как общие требования, необходимые для большинства оптических материалов, так и специфические, обусловленные особенностями использования оптических волоконных световодов в современной технике оптической связи. Основные требования к материалам для изготовления ОВ следующие.

1. Малое затухание в оптическом диапазоне длин волн.
2. Малая дисперсия показателя преломления в оптическом диапазоне длин волн.

3. Доступность и малая стоимость материалов для производства ОВ.
4. Наличие и коммерческая разработанность технологий производства ОВ.
5. Высокие механические и технологические характеристики материала ОВ.

В настоящее время наиболее полно всем этим требованиям отвечает кварцевое стекло – аморфный плавленый кварц, подробно рассмотренный в п. 2.1.1. Однако традиционные технологии производства этого материала, описанные выше, не позволяют получить оптическое волокно с параметрами, удовлетворяющими требованиям, предъявляемым условиями использования ОВ в технике оптической связи. Типичный показатель по-

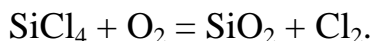
глощения объемных образцов кварцевого стекла, изготовленных из природных монокристаллов горного хрусталя тигельной плавкой составляет в среднем $0,05 \text{ см}^{-1}$. В соответствии с определением показателя поглощения это приводит к ослаблению излучения в e раз на расстоянии около 20 см. Для большинства объемных оптических элементов, работающих на прохождение, такой степени прозрачности вполне достаточно, однако оптические волокна для систем оптической связи требуют длины передающей среды от нескольких километров до сотен километров между соседними пунктами регенерации. Это приводит к необходимости разработки новых способов производства кварцевых ОВ со сверхнизкими потерями в спектральных областях, для которых существуют эффективные источники и приемники излучения. В настоящее время наиболее разработанным является метод химического осаждения из газовой (паровой) фазы – CVD (chemical vapour deposition). Суть этого метода – в окислении газообразных хлоридов кремния (и других сопутствующих соединений) и осаждении мелкодисперсной двуокиси кремния в виде пористой субстанции. Так как хлориды кремния представляют собой легкокипящие низкотемпературные жидкости, они могут быть очищены многократной перегонкой. При этом требования к чистоте исходных материалов очень высоки – концентрация примесей не должна превышать долей ppm (part pro million) – частей на миллион. Конечно, достичь такой чистоты в процессе с использованием природного сырья невозможно, да и тигельная плавка вносит свой вклад в загрязнение получаемого материала. Применение методов CVD позволяет обойти эти ограничения. Основные разновидности методов CVD следующие:

MCVD – modified chemical vapour deposition – осаждение из паровой фазы на внутреннюю поверхность опорной трубки;

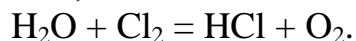
OVD – outside vapour deposition – осаждение на внешнюю поверхность затравочного стержня;

VAD – vapour axial deposition – осевое осаждение на торцевую поверхность заготовки.

В основе всех методов химического осаждения из газовой (паровой) фазы лежит реакция окисления:



Исходный компонент – четыреххлористый кремний взаимодействует с кислородом при температуре 1500–1700 °С и окисляется до двуокиси кремния. Мелкодисперсный порошок двуокиси кремния выпадает в осадок, образуя на подложке пористый слой, который в дальнейшем оплавляется до прозрачной стеклообразной массы – сверхчистого плавленого кварца – аморфного кварцевого стекла. Образующийся при реакции газообразный хлор взаимодействует с парами воды, попадающими в зону реакции:



Этот процесс называется осушкой. Хлористый водород уходит из зоны реакции с потоками газов, а кислород вновь вступает в окислительный процесс. Это позволяет увеличить степень использования реагентов и частично удалить из образующейся пористой стекломассы ионы гидроксила (OH^-) – основной источник примесного поглощения. Схема технологического процесса MCVD показана на рис. 5.1.

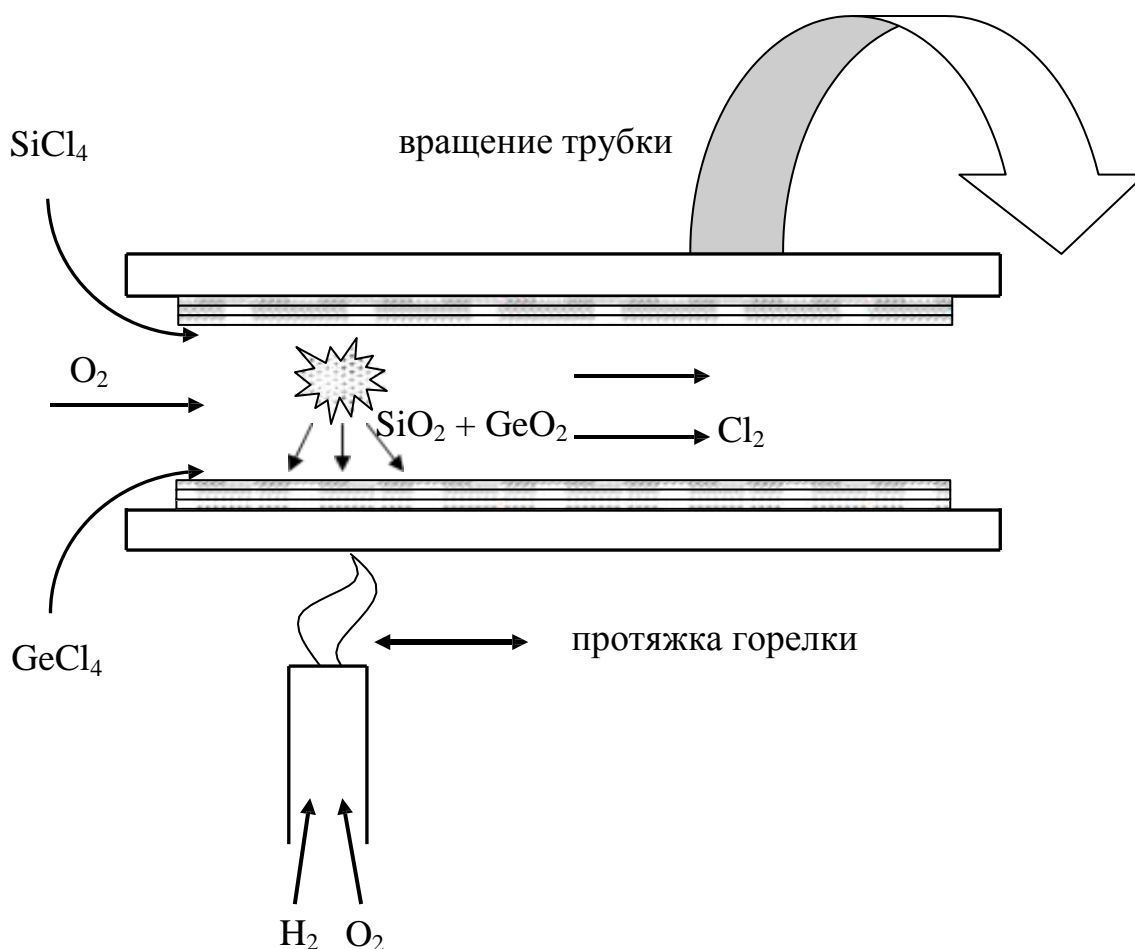
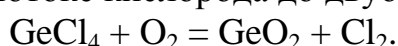


Рис. 5.1. Схема технологического процесса MCVD

Основой заготовки ОВ здесь является кварцевая опорная трубка, изготовленная из чистого природного кварца. Напыление пористых слоев сверхчистого кварца производится на внутреннюю поверхность опорной трубки. При этом материал опорной трубки образует наружный слой оболочки, удаленный от сердцевины, поэтому его поглощение не столь критично и оказывает малое влияние на общие потери в волокне. Поток сверхчистых исходных реагентов направляется внутрь опорной трубки. Зона реакции нагревается снаружи пламенем кислородно-водородной горелки до температур 1500–1700 °С. Опорная трубка вращается вокруг своей оси (60 об./мин), горелка движется вдоль трубки со скоростью 20 см/мин. При каждом проходе на внутренней стенке трубки осаждается

пористый слой сверхчистой двуокиси кремния. Толщина пористого слоя, образующегося за один проход, зависит от температуры процесса и скоростей вращения и продольной протяжки (обычно это 1–10 мкм). Так как степень чистоты природного кварца опорной трубки недостаточна для получения сверхнизких потерь, в первую очередь на внутреннюю поверхность опорной трубки наносится несколько сотен слоев сверхчистой двуокиси кремния, которые в последствие образуют внутренние слои оболочки волокна, непосредственно примыкающие к сердцевине и существенно влияющие на поглощение излучения поля мод сердцевины. После формирования нужного количества слоев оболочки в поток реагентов добавляется хлорид легирующей примеси, например, тетрахлорид германия GeCl_4 , окисляющийся в потоке кислорода до двуокиси германия:



Добавка двуокиси германия в матрицу плавленого кварца приводит к увеличению показателя преломления образующегося стекла, что и позволяет сформировать слои сердцевины волокна. Вместо двуокиси германия можно добавлять некоторые другие легирующие примеси. Их влияние на показатель преломления плавленого кварца показано на рис. 5.2.

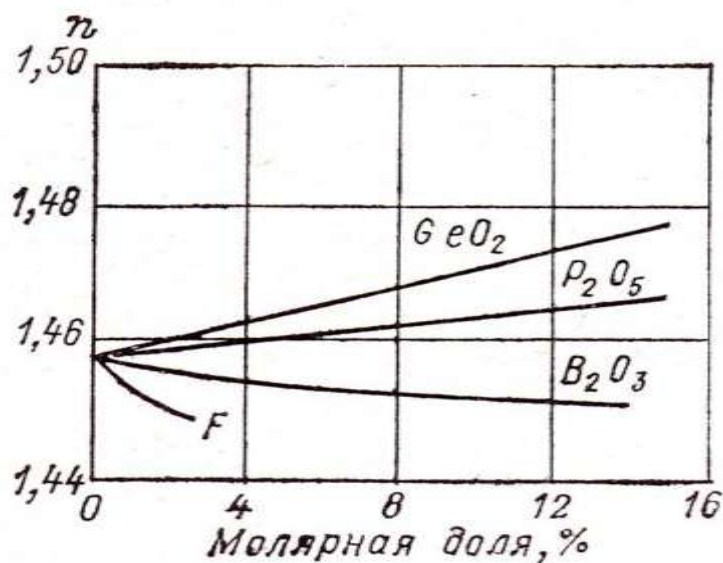


Рис. 5.2. Зависимость показателя преломления плавленого кварца от концентрации легирующих добавок

Варьируя концентрацию GeCl_4 в потоке реагентов, можно плавно изменять показатель преломления сердцевины и его профиль — закон изменения $n(r)$ в поперечном сечении волокна, т. е. формировать нужные волноводные свойства волокна (в частности, регулировать межмодовую и внутримодовую дисперсию). После напыления необходимого числа слоев сердцевины и осушки образовавшейся структуры продувкой хлора, полученная заготовка — преформа — нагревается до температуры около 2000 °С.

Под действием сил поверхностного натяжения трубчатая преформа «схлопывается» – сжимается в сплошной стержень (рис. 5.3), распределение показателя преломления которого повторяет изменения показателя преломления слоев. Далее заготовка перетягивается в оптическое волокно.

При схлопывании и в процессе вытяжки происходит частичная диффузия легирующих добавок между слоями, что приводит к сглаживанию первоначального ступенчатого распределения профиля показателя преломления, вызванного послойным осаждением пористого стекла с разной концентрацией примесей (рис. 5.4).

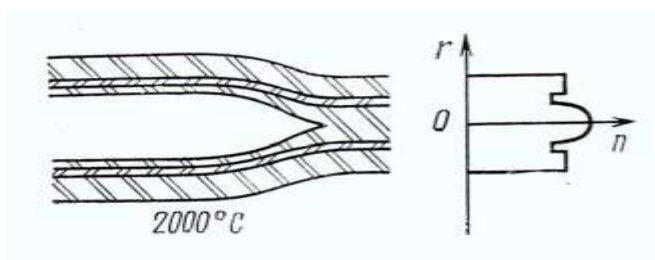


Рис. 5.3. Схлопывание опорной трубки с напыленными слоями двуокси кремния

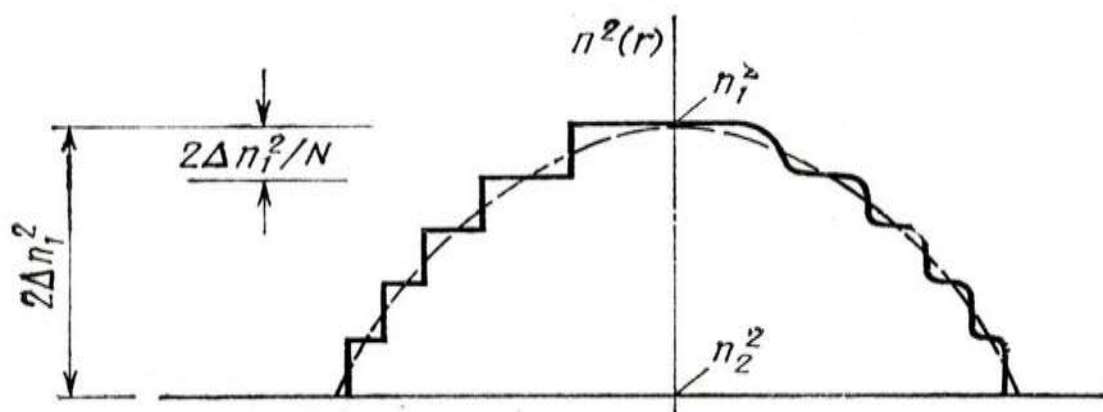


Рис. 5.4. Профиль показателя преломления заготовки (слева) и сердцевины волокна после вытяжки (справа)

При нарушении температурного режима схлопывания в центре сердцевины может образовываться «провал» – область уменьшения показателя преломления, вызванный избыточным испарением добавок GeO_2 из центральных слоев заготовки (GeO_2 имеет большую летучесть паров, чем SiO_2). Появление провала в профиле приводит к резкому (в разы) увеличению межмодовой дисперсии волокна. Известны варианты метода MCVD с нагреванием активной зоны излучением ВЧ-индукторов и СВЧ-резонаторов.

Метод MCVD обладает рядом недостатков, в частности, необходимостью использования опорной трубки из особо чистого природного кварца. Существует другая технология – OVD (outside vapour deposition), наружное осаждение из паровой фазы, не требующая опорной трубки (рис. 5.5). В этом методе пористые слои сверхчистого кварцевого стекла осаждаются на наружную боковую поверхность опорного стержня из тугоплавкой керамики.

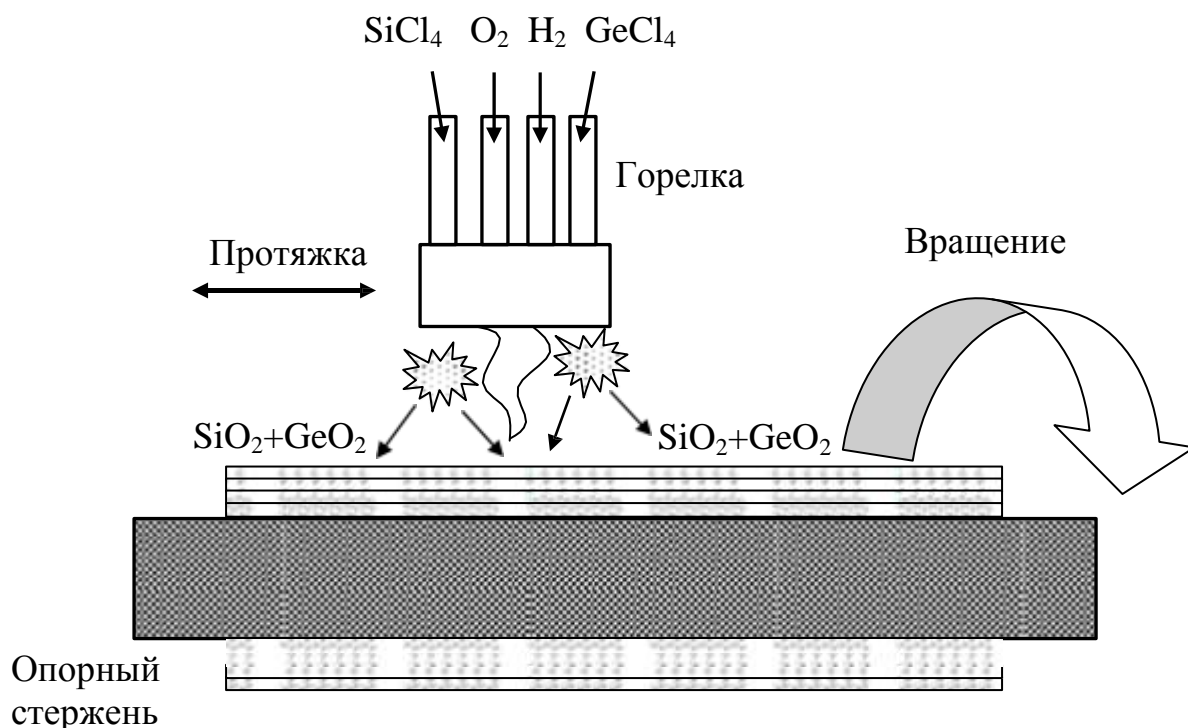


Рис. 5.5. Схема технологического процесса OVD

После напыления необходимого числа слоев пористой двуокиси кремния опорный стержень извлекают, а трубчатую преформу схлопывают и перетягивают в оптическое волокно обычным способом. Опорный стержень может быть использован многократно.

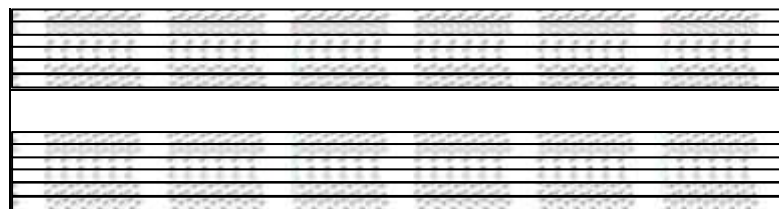


Рис. 5.6. Преформа после удаления опорного стержня

Длина отрезка волокна, изготовленного из одной заготовки, зависит от длины и толщины исходной опорной трубки, и может составлять 3–5 км. Таким образом, оба описанных способа изготовления оптического волокна являются прерывистыми, периодическими.

Существует и непрерывная модификация метода CVD – метод VAD (vertical axial deposition) – метод вертикального осевого осаждения (рис. 5.7). При этом пористые слои кварцевого стекла, легированного добавками, осаждаются на нижний торец затравочного стержня. Стержень вращают и поднимают вверх, заготовка растет по мере подъема стержня. Длина заготовки при этом ограничена только запасами реагентов.

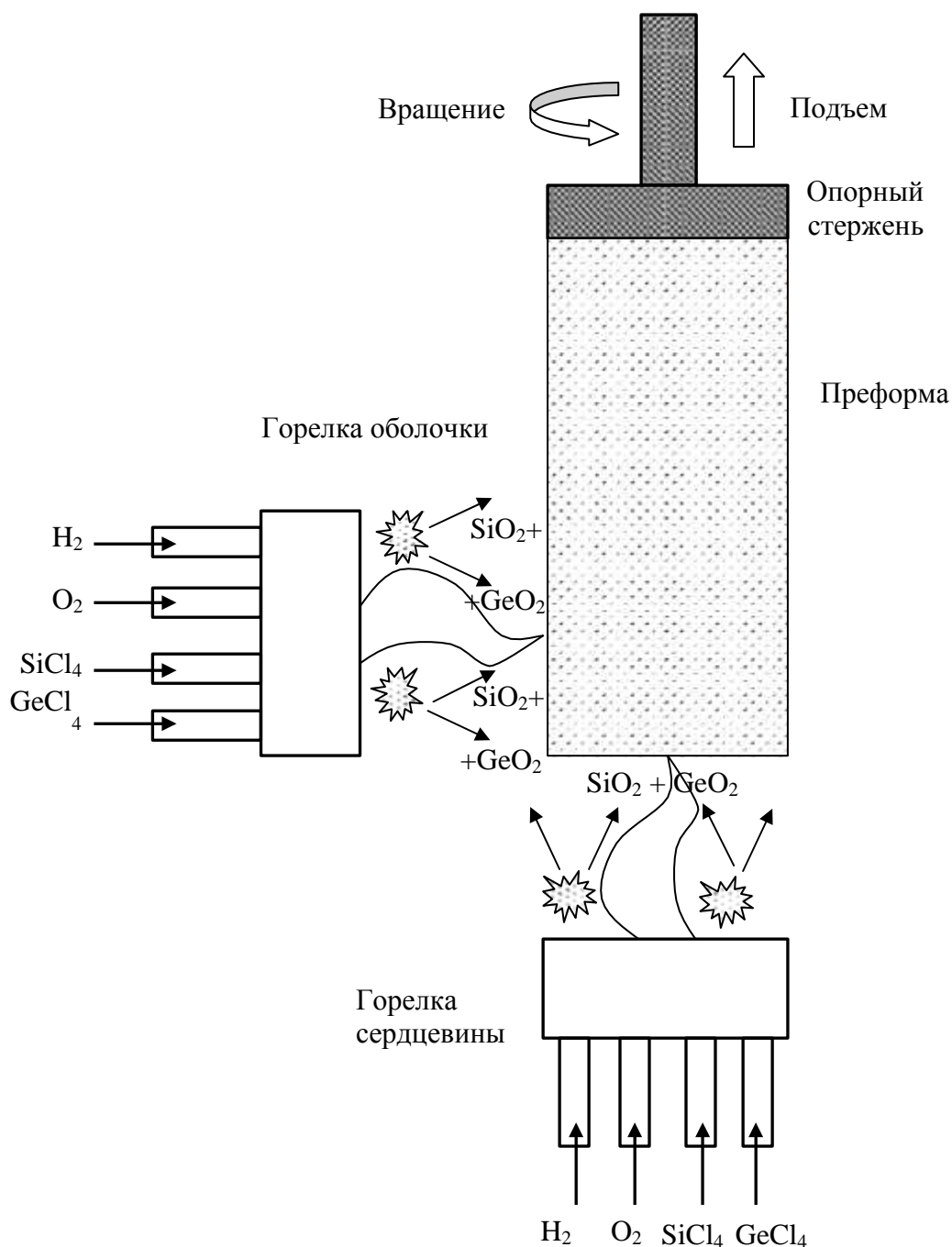


Рис. 5.7. Схема технологического процесса VAD

Профиль показателя преломления регулируют изменением потоков реагентов, температурой горелок и скоростью движения заготовки. Заготовка при этом методе получается сплошной, без отверстия в центре, так что операции схлопывания не требуется.

Непосредственно после вытяжки оптическое волокно (изготовленное любым методом) покрывается защитным полимерным покрытием (обычно это эпоксикарилат с ультрафиолетовым отверждением). Защитное покрытие предохраняет поверхность волокна от появления микротрещин и проникновения паров воды (кварц является гидрофильным материалом, хо-

рошо поглощающим ионы гидроксила (OH^-), основную причину примесного поглощения в рабочем диапазоне спектра).

Спектральная кривая затухания для кварцевого оптического волокна, изготовленного методами CVD, приведена на рис. 2.2, в. На этой кривой отчетливо видны пики поглощения, связанные с колебательными уровнями иона гидроксила и их гармониками и комбинационными частотами. Особенно сильно выражен максимум поглощения на длине волны 1385 нм, близко совпадающий с окном прозрачности ОВ на 1350 нм. Для ослабления этого пика разработана модификация CVD-метода, предотвращающая попадание ионов гидроксила в матрицу плавленого кварца в процессе осаждения, схлопывания и вытяжки. В результате получается волокно типа ZWPF или LWPF, с нулевым или низким водяным пиком (рис. 5.8).

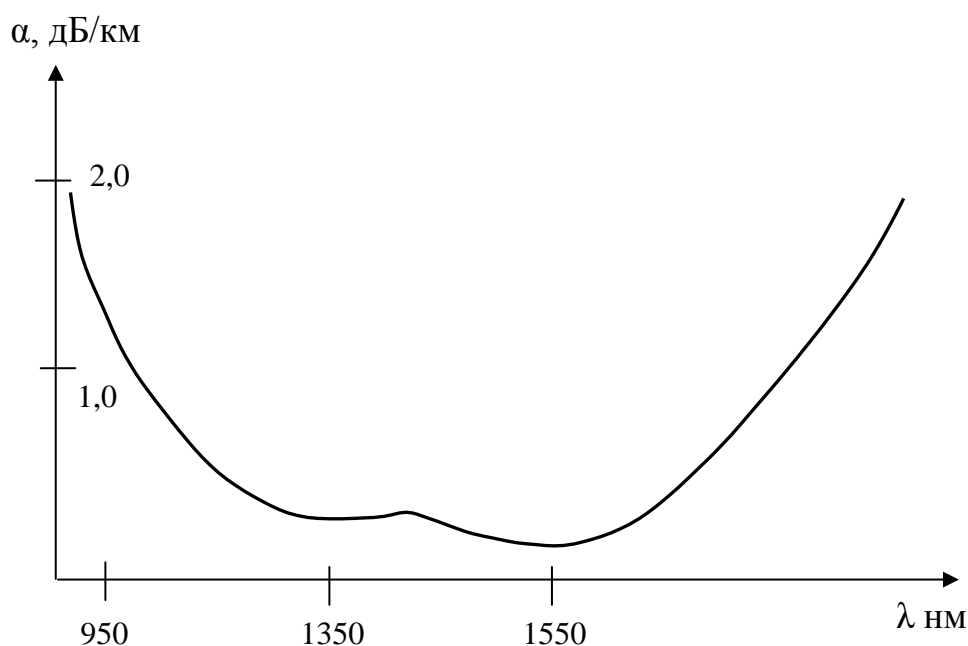


Рис. 5.8. Спектральная зависимость затухания для волокна LWPF

Такое оптическое волокно соответствует рекомендациям ITU-T G652D, и используется, в частности, для прокладки систем с CWDM-уплотнением каналов (18 каналов с интервалом 20 нм в диапазоне 1270–1610 нм) при среднем затухании менее 0,3 дБ/км. Однако оно требует дополнительных мер по защите от воды (дополнительное гидрофобное заполнение в кабеле, специальные гидрофобные покрытия волокна).

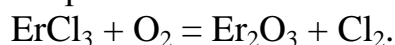
5.2. Технологии производства специальных оптических волоконных световодов

К специальным оптическим волокнам относят ОВ, легированные ионами редкоземельных элементов (эрбий, иттербий, неодим и др.), во-

локна с наведенным двулучепреломлением (другое название – ОВ с сохранением поляризации), монокристаллические оптические волокна и фотонно-кристаллические волокна. Области использования специальных ОВ – высокоскоростные ВОЛС, ВОСП с когерентным приемом, волоконно-оптические измерительные системы. Наиболее широкое применение в современных ВОЛС находят оптические волокна, легированные ионами редкоземельных элементов. Как правило, они представляют собой одно-модовое оптическое волокно, в сердцевину которого внедрены примеси окислов редкоземельных элементов – эрбия (Er_2O_3), иттербия (Yb_2O_3), реже окислы неодима (Nd_2O_3) и других металлов редкоземельной группы. Такие оптические волокна, будучи возбуждены излучением накачки с определенной длиной волны λ_p , приобретают способность когерентно усиливать излучение с длиной волны сигнала λ_s , используемой в оптических системах передачи информации.

К оптическим волокнам этой группы предъявляются, помимо описанных выше специфических требований, также и обычные требования, свойственные стандартным связным ОВ – такие, как малые потери в рабочем диапазоне спектра, совпадение основных оптических, геометрических и физико-технических характеристик с таковыми для стандартных ОВ, технологическая и экономическая доступность производственного процесса.

В настоящее время наиболее распространенными являются две технологии производства легированных ОВ – модификация стандартного CVD-метода и технология «золь–гель». Схема варианта MCVD показана на рис. 5.23. От обычной MCVD-технологии она отличается наличием испарительной камеры, присоединенной к опорной трубке. Испарительная камера заполнена хлоридом необходимого редкоземельного элемента и снабжена нагревателем. При нагреве хлорид испаряется и его пары увлекаются потоком галоидов внутрь опорной трубки, где и происходит реакция окисления хлоридов с образованием окисла:



Окисел редкоземельного металла включается в матрицу образующегося кварцевого стекла, формируя ансамбль ионов-активаторов, поглощающих излучение накачки и усиливающих сигнальное излучение. Остальные стадии процесса производства ОВ не отличаются от таковых для стандартного волокна. Таким методом возможно изготовление волокон с концентрацией ионов редкоземельных элементов 5–20 ppm (part pro million). Концентрация ионов-активаторов регулируется температурой нагревателя и скоростью потока реагентов. Основным недостатком этого метода является относительно малая достижимая концентрация ионов РЗЭ в сердцевине волокна.

Технология «золь–гель» предусматривает изготовление заготовки – преформы ОВ обычными CVD-методами. После изготовления преформы

пористая заготовка помещается в ванну с раствором хлорида необходимого РЗЭ. Раствор проникает в поры заготовки. После пропитывания заготовку высушивают, после чего производят окисление хлорида РЗЭ в порах преформы в потоке кислорода. Затем осуществляется схлопывание заго-

товки и вытяжка волокна стандартными методами MCVD-технологии. Такая технология позволяет получить высокие (сотни ppm) концентрации ионов РЗЭ, однако в ней труднее обеспечить равномерное распределение концентрации ионов РЗЭ по поперечному сечению сердцевины ОВ из-за диффузии примесей при сушке заготовки и при окислении хлорида в пористых слоях сердцевины волокна.

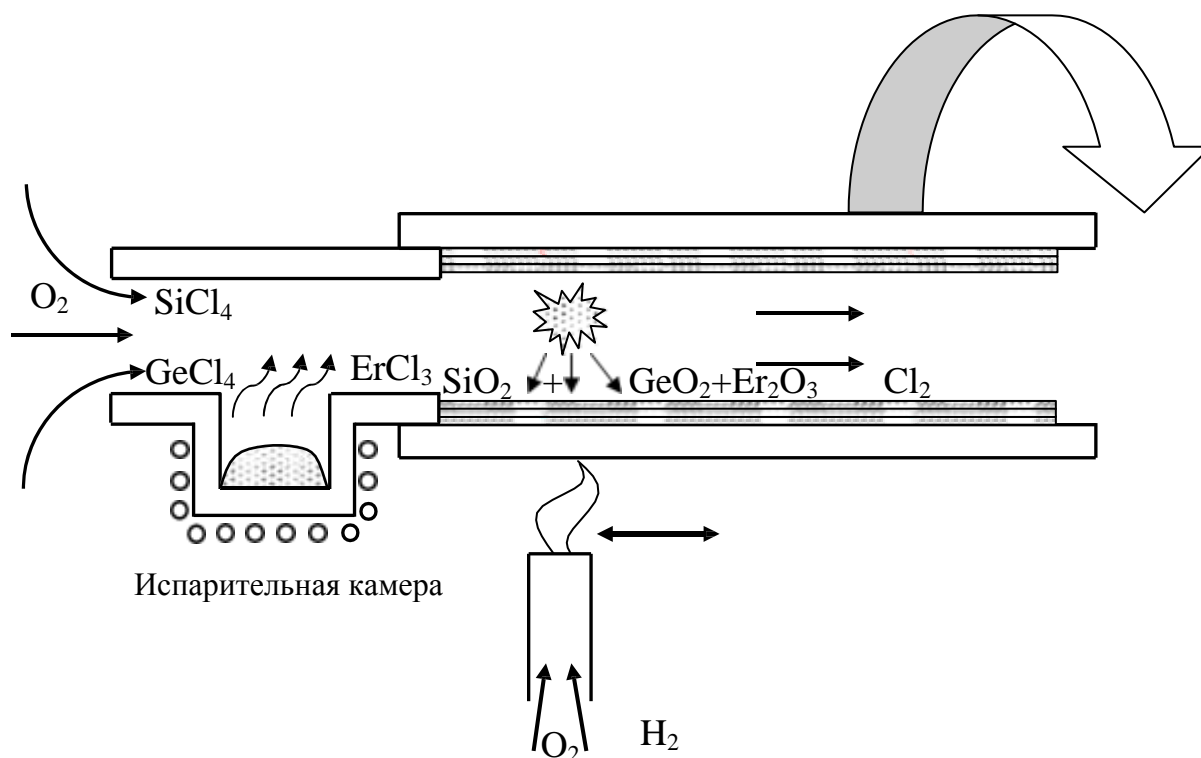


Рис. 5.23. Технология изготовления РЗЭ – легированных ОВ методом MCVD

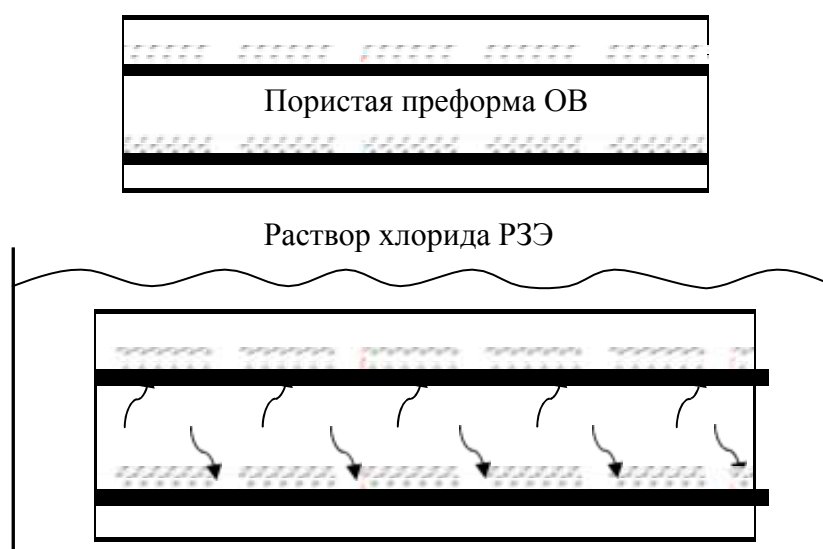


Рис. 5.24. Технология изготовления РЗЭ – легированных ОВ методом «золь–гель»

Описанные технологии изготовления оптических волокон, активированных ионами редкоземельных элементов, пригодны для изготовления кварцевых волокон, основа которых – двуокись кремния. Для изготовления активированных волокон другого состава, например, фторцирконатных, необходимо использовать другие технологии, рассмотрение которых выходит за рамки учебного пособия.

Раздел 5. Оптические монокристаллы и технологии их производства.

3.1. Диэлектрические монокристаллы и их свойства.

Основы теории направленной кристаллизации

Кристаллические материалы принято разделять на поликристаллические и монокристаллические (рис. 3.1), что связано с существенными различиями их физических, механических и оптических свойств.

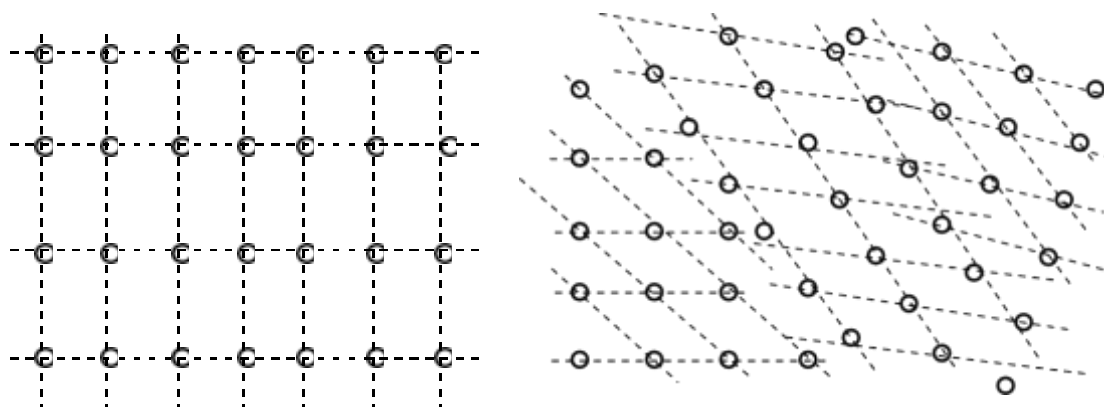


Рис. 3.1. Структура монокристалла и поликристалла

В монокристаллах соблюдается дальний порядок расположения структурных элементов (атомов, ионов, молекул или их комплексов, образующих матрицу материала) по всем трем пространственным координатам во всем объеме кристаллического тела (от единиц миллиметров до нескольких метров). Обычно монокристаллы выращиваются искусственно, но часто растут и в природных условиях (горный хрусталь, алмазы, бериллы и т. д.).

В поликристаллических средах внутри объема имеется совокупность так называемых кристаллитов, т. е. монокристаллов меньшего объема с дальним порядком, сохраняющимся только в пределах одного монокри-

сталлита. Ориентация же соседних монокристаллов хаотична, и в месте перехода одного кристаллита в другой нарушается регулярность кристаллической решетки, образуются оборванные связи, незаполненные позиции (вакансии), дислокации («свободные» атомы или ионы, не входящие ни в один кристаллит).

Свойства поликристалла во многом зависят от размеров кристаллитов и характера их границ, от свойств и поведения дефектов решетки (оборванных связей, вакансий и дислокаций на границах кристаллитов). Возможно также создание поликристаллов с упорядоченным расположением кристаллитов, но это технологически сложно.

Достоинства монокристаллов.

1. Высокая теплопроводность (по сравнению с аморфными веществами и поликристаллами (табл. 1.4). Это объясняется лучшими условиями для распространения тепловых колебаний кристаллической решетки (что собственно и составляет суть процесса теплопроводности) в регулярной бездефектной структуре. В аморфной среде или в поликристалле тепловые колебания рассеиваются и прерываются на границах раздела кристаллитов и нерегулярностях структуры.

2. Высокая электропроводность (по сравнению с аморфными веществами) для проводящих монокристаллов.

3. Высокая механическая прочность, особенно на разрыв и ударный изгиб. Это объясняется тем, что разрушение материала, как правило, начинается в области дефекта кристаллической решетки, так как именно здесь концентрируются механические напряжения. В регулярной бездефектной среде механические напряжения более равномерно распределены по объему среды и потому позднее достигают предела прочности материала.

4. Наличие анизотропии физико-химических и оптических свойств (свойства монокристаллов зависят от направления внутри кристалла и связаны с различным расположением структурных элементов вдоль различных координатных осей, например, с различным пространственным периодом решетки в разных направлениях). В частности, показатель преломления n во многих кристаллах зависит от направления распространения излучения в кристалле и от поляризации излучения. Ряд монокристаллов проявляет также электрооптические, пьезоэлектрические и нелинейнооптические свойства, то есть их физико-химические и оптические параметры зависят от внешнего электрического поля, от интенсивности оптического излучения и так далее. Это позволяет создавать широкий класс приборов и устройств, использующих свойства, присущие только монокристаллам (оптические модуляторы, дефлекторы, поляризаторы, фазовые пластинки, преобразователи частоты оптического излучения).

Многие элементы (более 25) могут образовывать несколько типов кристаллических структур (например, углерод (C) – алмаз и графит), то же

явление известно и для ряда металлов (железо и олово), у кварца (правый и левый кварц). Это явление называется полиморфизмом. Переход из одной структуры в другую может происходить скачком при изменении давления, температуры, что влечет иногда разрушение конструкции под действием этих изменений (разные формы обладают различными постоянными решетки, различной прочностью, теплопроводностью, ТКР и т. д.).

Что заставляет элементарные частицы кристалла, структурные элементы, выстраиваться в определенном пространственном порядке? Это стремление достичь минимальной энергии: внутренняя энергия кристалла с регулярным расположением структурных элементов минимальна, и чем больше разница энергий между неупорядоченным и упорядоченным состоянием, тем больше скорость роста кристалла. Поэтому же рост кристалла происходит не случайным образом, а в строгой последовательности. Выделяющаяся при встраивании частицы (структурного элемента) в решетку энергия зависит от места, в которое встраивается частица. На рис. 3.2 показана одна из простейших решеток – прямоугольная, в которой все структурные элементы одинаковы и располагаются по ортогональным осям трехмерной системы координат. Термодинамические расчеты для этого случая показывают, что соотношение энергий связи структурных элементов в зависимости от места расположения их в решетке таково:

$$E_1 < E_2 < E_3 < E_4.$$

То есть наибольшая энергия выделяется, когда частица встраивается в угол начатого ряда, в позицию 4, пока кристалл не достроит ряд до конца. Затем более высока вероятность начала заполнения нового ряда с края грани (позиция 3). Вероятность занятия позиций 2 или 1 менее высока, пока есть незанятые позиции 4 и 3. При начале заполнения новой плоскости аналогично (так как $E_a < E_b < E_c$) наиболее вероятно встраивание частицы с угла новой плоскости в позицию «с», где ее «притягивают» две боковые и нижняя грани угла, затем – позиция «b», и лишь затем – позиция «a». Поэтому и новая плоскость будет застроена с угла и далее по порядку убывания энергий связи.

Так как скорость роста зависит от разности энергий упорядоченного и неупорядоченного состояний, то на границе раздела фаз должен существовать градиент температуры, или концентрации, или химического потенциала – должна существовать область сильного нарушения термодинамического равновесия системы. Каким образом создается эта область – зависит от способа выращивания монокристалла.

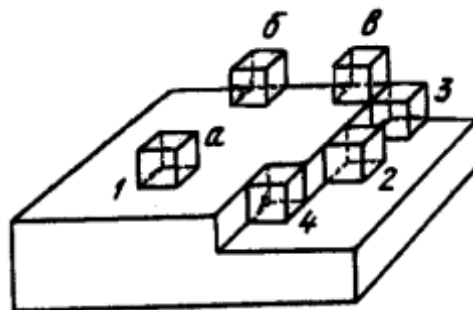


Рис. 3.2. Варианты встраивания частиц на поверхности кристалла

3.2. Методы производства монокристаллических материалов

По способам выращивания кристаллов все технологии можно разделить на следующие основные группы.

1. Кристаллизация из твердой фазы – исходный материал находится в аморфном или поликристаллическом состоянии.

2. Кристаллизация из жидкой фазы – исходный материал находится в жидком состоянии.

3. Кристаллизация из газовой фазы – исходный материал находится в газообразном (или парообразном) состоянии.

Различные варианты многочисленных методов кристаллизации показаны на рис. 3.3.



Рис. 3.3. Методы получения монокристаллов

Кристаллизация из твердой фазы: в процессе роста монокристалла не происходит образования жидкой фазы. И исходное вещество, и образующийся монокристалл все время находятся в твердом состоянии. Достоинства такого процесса очевидны:

- 1) ниже температура процесса;
- 2) проще получать монокристаллы нужной формы (форма задается заранее, еще в аморфной или поликристаллической фазе на этапе изготовления заготовки монокристалла);
- 3) легче регулировать равномерность распределения примесей в образующемся кристалле (мала температура – мала диффузия примесей).

Обычно этими методами выращивают тонкие пленки и слои полупроводниковых монокристаллов и диэлектриков, или металлические монокристаллы. Суть метода: заставить один монокристаллик-зародыш разрастись и перетащить в свою упорядоченную решетку атомы соседних микрокристаллов.

Пример кристаллизации из твердой фазы – получение металлических монокристаллов (рис. 3.4). Суть этого способа состоит в том, что остывший поликристаллический слиток подвергают механической деформации (ковка, протяжка, волочение, прокат). Под действием этих деформаций в толще материала появляются внутренние напряжения, повышается внутренняя энергия, появляются зоны сильной термодинамической неравновесности. Эти зоны сконцентрированы на границах монокристаллитов (рис. 3.4, а). При последующем нагреве происходит отжиг деформаций. За счет роста температуры повышается подвижность атомов поверхности кристаллитов (они слабее связаны с решеткой, чем внутренние структурные элементы). При этом более крупные кристаллиты перетягивают в свою решетку структурные элементы соседних мелких кристаллитов (рис. 3.4, б). При многократном повторении этой операции происходит рост монокристалла на самом крупном зародыше (рис. 3.4, в). Недостаток этого метода: материал должен быть достаточно пластичен (металл), могут образовываться несколько центров кристаллизации (расслоение монокристалла). Иногда для предотвращения этого зародыш-монокристалл нужной ориентации вводят специально в исходный поликристаллический образец (рис. 3.5). Образец протягивают через горячую зону. Конец образца с вваренным зародышем-монокристаллом предварительно сильно деформируют (например, механическим давлением на конец А). После протяжки образца через печь с градиентом температуры исходный зародыш-монокристалл разрастается во весь объем образца без перехода где-либо в жидкую фазу.

Другой метод – спекание без деформации или с деформацией давлением (горячее прессование поликристаллического образца вокруг зародыша-монокристалла).

Достаточно хорошо разработан и применяется в промышленных масштабах метод перекристаллизации при полиморфном превращении. В этой технологии сначала получают монокристалл одной структуры (например, графит), а затем, изменяя давление и температуру, переводят

его в монокристалл другой структуры (например, алмаз). Иногда этот способ является единственным путем для искусственного получения монокристаллов нужной пространственной структуры. Главная проблема в этой технологии – удержать полученный монокристалл в нужной структуре после снятия избыточного давления и температуры. Если исходная структура является более энергетически выгодной, существует отличная от нуля вероятность спонтанного возвращения изготовленного монокристалла в исходную форму с выделением избыточной энергии.

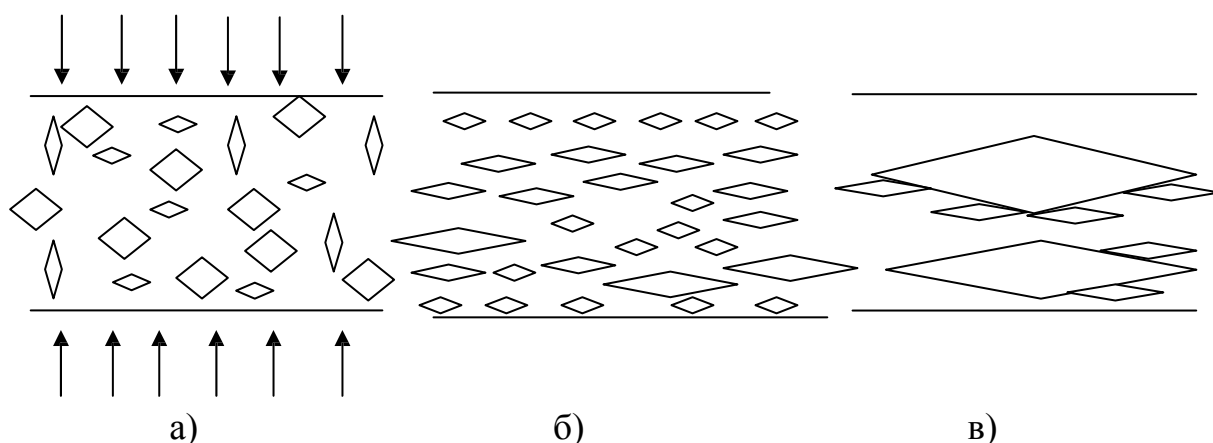


Рис. 3.4. Кристаллизация из твердой фазы методом отжига деформаций:
а – механические напряжения (прессование, растяжка);
б – нагрев (отжиг деформаций); в – рост монокристалла на самом крупном зародыше

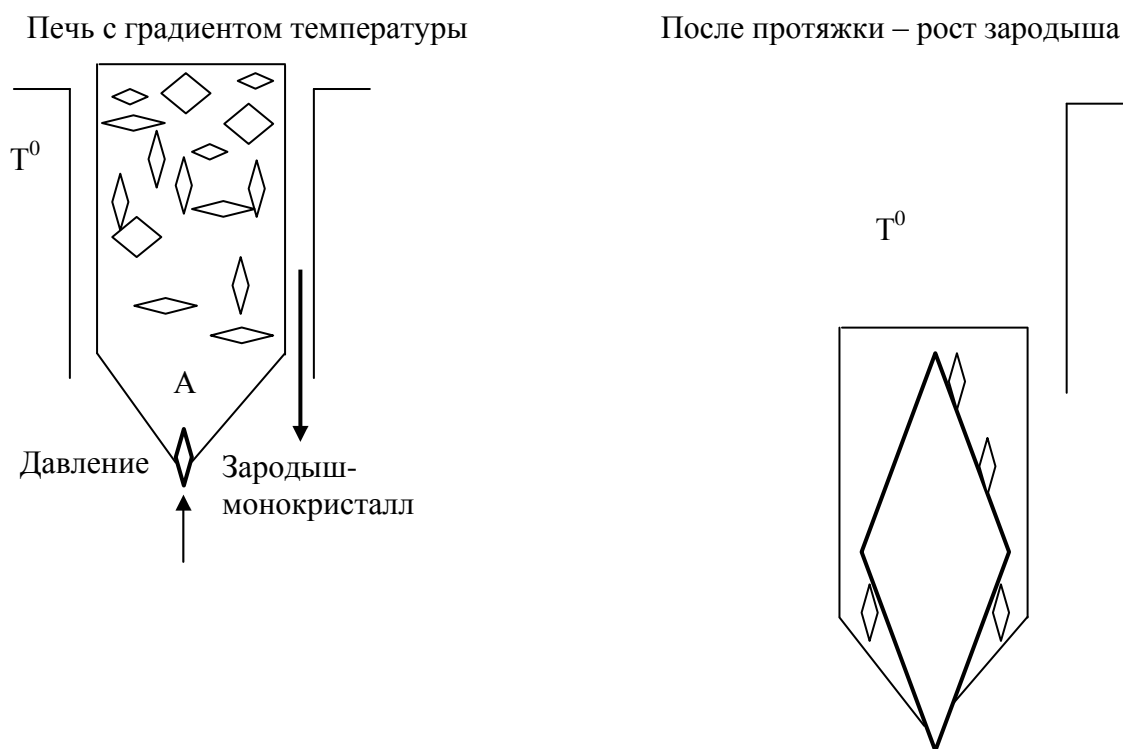


Рис. 3.5. Отжиг деформаций с градиентом температуры

3.2.1. Методы выращивания кристаллов из расплава

Методы кристаллизации из твердой фазы, при всей их привлекательности с точки зрения теории твердого тела, занимают довольно узкую нишу в реальном производстве монокристаллов для нужд науки и техники. Они используются в тех случаях, когда иными путями невозможно получить нужный монокристалл. Основные недостатки этого метода – трудности с получением монокристаллов большого размера и нестабильность выращенных структур при изменении внешних условий. Другим путем, свободным от этих недостатков, является кристаллизация из жидкой фазы. При этом под жидкой фазой может пониматься либо расплав исходного вещества, либо его раствор в каком-либо растворителе (вода, органические растворители, неорганические жидкости), либо раствор в расплаве другого вещества.

Движущей силой любой кристаллизации является градиент химического потенциала, который зависит от градиента температуры ($\text{grad } T^\circ$), от градиента давления ($\text{grad } P$), и от градиента концентрации ($\text{grad } N$). При выращивании монокристалла из расплава движущая сила кристаллизации – градиент температуры ($\text{grad } T^\circ$). Этот градиент (и организация гидродинамического режима в зоне кристаллизации) могут быть созданы следующим образом.

1. Создание градиента температуры между расплавом и кристаллом путем отвода тепла от затравочного кристалла (метод Наккена – рис. 3.6, а). В тигель с расплавом нужного вещества опускается полый металлический стержень, охлаждаемый изнутри проточной водой. В точке касания стержня с поверхностью расплава возникает локальный градиент температуры, переохлаждение расплава, и начинается кристаллизация.

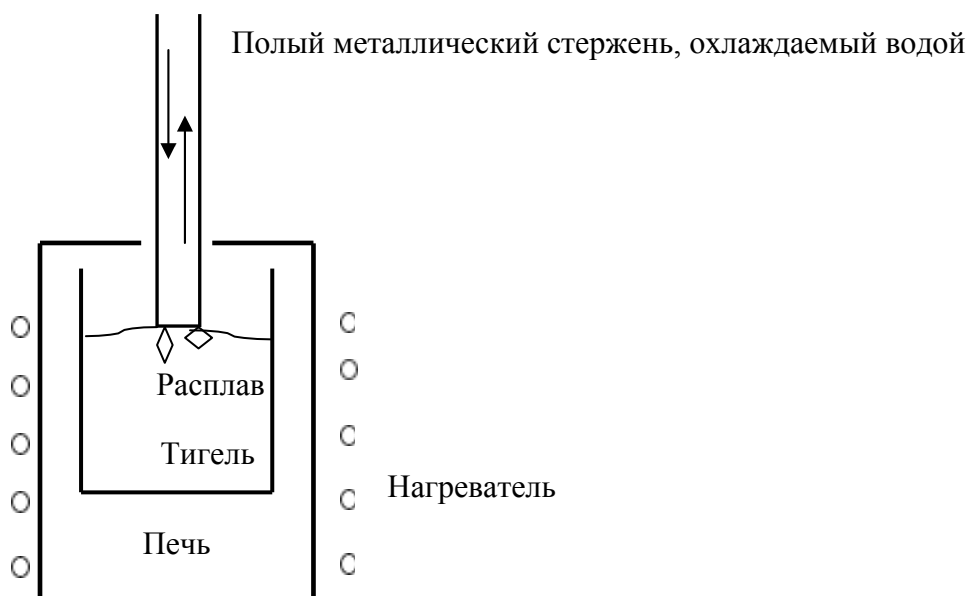


Рис. 3.6, а. Кристаллизация из расплава методом Наккена.
Рост и ориентация кристалла не контролируются

Недостаток этого метода: не контролируется момент отбора зародыша кристаллизации, кристаллизация возникает спонтанно; ориентация растущего кристалла случайная; возможно образование и рост нескольких зародышей – расслоение монокристалла.

2. Создание градиента температуры методом отвода тепла от затравки и вытягиванием растущего кристалла из расплава (методы Киропулоса, рис. 3.6, б и Чохральского, рис. 3.6, в).

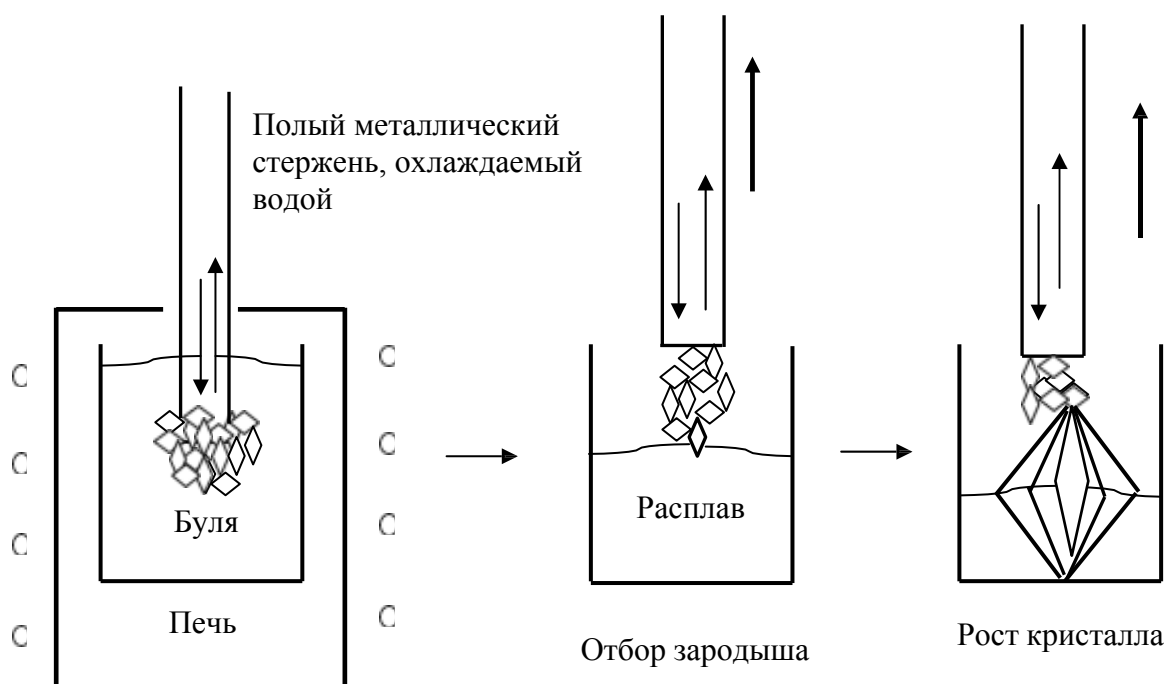


Рис. 3.6, б. Кристаллизация из расплава методом Киропулоса

В методе Киропулоса затравочный охлаждаемый стержень погружают в расплав материала и **после этого** начинают охлаждать. На стержне нарастает поликристаллический полусферолит – буля. После этого стержень поднимают из расплава, пока поверхность контакта не уменьшится до диаметра, сравнимого с диаметром стержня. В этот момент и происходит отбор зародыша. При дальнейшем охлаждении стержня кристалл растёт, пока его диаметр не будет сравним с диаметром тигля. Когда диаметр кристалла почти сравняется с диаметром тигля (будет меньше на 5–7 мм), кристалл поднимают из расплава и оставляют в печи для отжига при медленном охлаждении.

Недостаток метода Киропулоса – стадия отбора зародыша не вполне контролируется оператором процесса, при этом ориентация зародыша может не отвечать требованиям оператора. От этого недостатка свободен метод Чохральского (рис. 3.6, в).

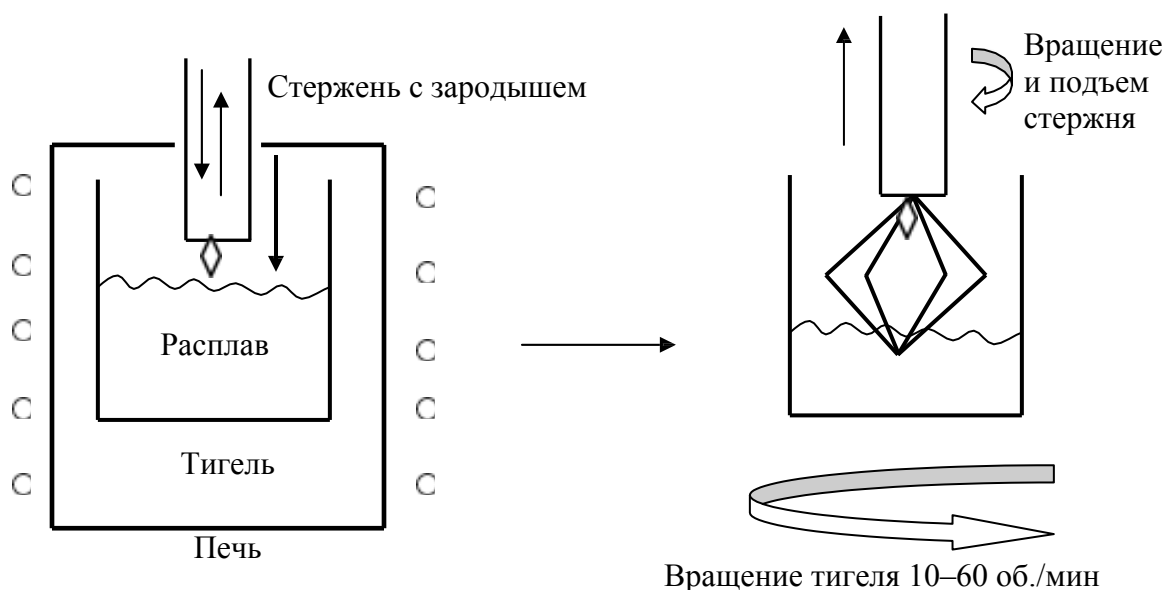


Рис. 3.6, в. Кристаллизация из расплава методом Чохральского

Метод Чохральского является развитием метода Киропулоса, лишенным основных недостатков последнего. Здесь зародыш берется готовый, нужной ориентации. Он впаивается в нижний конец охлаждающего стержня и опускается в расплав. После начала роста кристалла на затравке стержень вращают и вытягивают вверх из расплава растущий кристалл, а тигель вращают в другую сторону. Такая технология позволяет организовать постоянное обогащение зоны роста свежим расплавом по мере ухода частиц из расплава в кристаллическую решетку. Это уменьшает количество дефектов и ускоряет процесс роста монокристалла. Скорость роста зависит от материала, диаметра выращиваемого кристалла и может составлять 10–20 мм/ч.

3. Методы направленной кристаллизации при перемещении градиента температуры через расплав. В зависимости от ориентации тигля в печи различают горизонтальный метод – метод Чалмерса, и вертикальный метод – метод Бриджмена – Стокбаргера. Оба метода основаны на эффекте роста монокристалла в капилляре: при охлаждении конца капилляра в нем сначала образуется несколько зародышей, но потом один из них становится доминирующим и перерастает в монокристалл.

В методе Бриджмена – Стокбаргера тигель с коническим дном помещается в «горячую» зону двухзонной печи, где происходит плавление шихты. После полного расплавления тигель перемещается в «холодную» зону. В коническом донце тигля при этом образуется зародыш кристаллизации, который вырастает в монокристалл по диаметру тигля. В конце «холодной» зоны происходит отжиг монокристалла. Таким методом выращиваются, например, кристаллы флюорита CaF_2 .

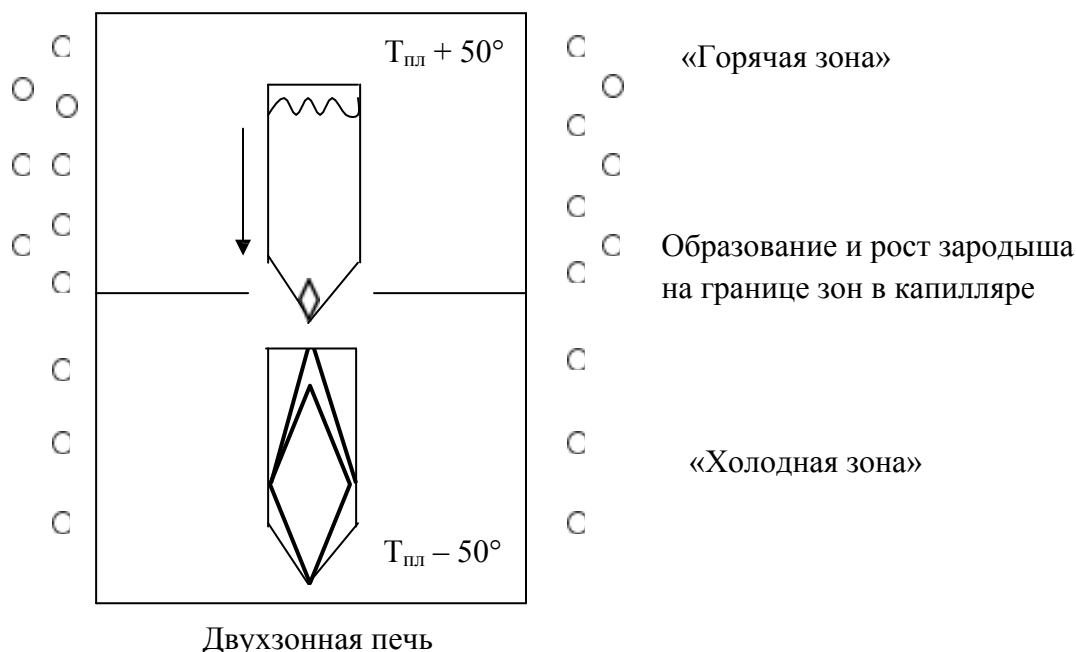


Рис. 3.7. Кристаллизация из расплава методом Бриджмена – Стокбаргера

4. Метод Вернейля.

Рассмотренные выше методы кристаллизации из расплава требуют полного расплавления исходного вещества – поликристалла или шихты. Это не всегда возможно, особенно при выращивании тугоплавких кристаллов – материал тигля должен обладать большей температурой плавления, чем растущий монокристалл. Да и получение экстремально высоких температур в печах относительно большого объема на длительное время (от нескольких суток до нескольких недель) представляет существенную технологическую проблему. Разработанный в 1891 г. метод Вернейля успешно обходит указанные проблемы. Другое его название – метод расплавленной вершины. С его использованием выращивают кристаллы на основе трехоксида алюминия Al_2O_3 (сапфиры, рубины, корунды) с температурой плавления 2030°C , а также гранаты, рутилы, карбиды, нитриды, бориды и многие другие монокристаллы.

Упрощенная схема метода Вернейля показана на рис. 3.8.

Порошок шихты (размеры частиц менее 1 мкм) высыпается из вибрирующего бункера с сетчатым дном. Шихта проходит через кислородно-водородное пламя, создаваемое горелками. В пламени горелок порошок шихты плавится, и попадает на оплавленную вершину затравочного кристалла. Затравочный кристалл перемещают вниз со скоростью $10\text{--}20\text{ мм/ч}$ и вращают. При этом на выходе из высокотемпературной зоны пламени на поверхности кристалла образуется фронт кристаллизации из расплава. Затравку вырезают из готового кристалла (можно выбрать нужную ориентацию осей).

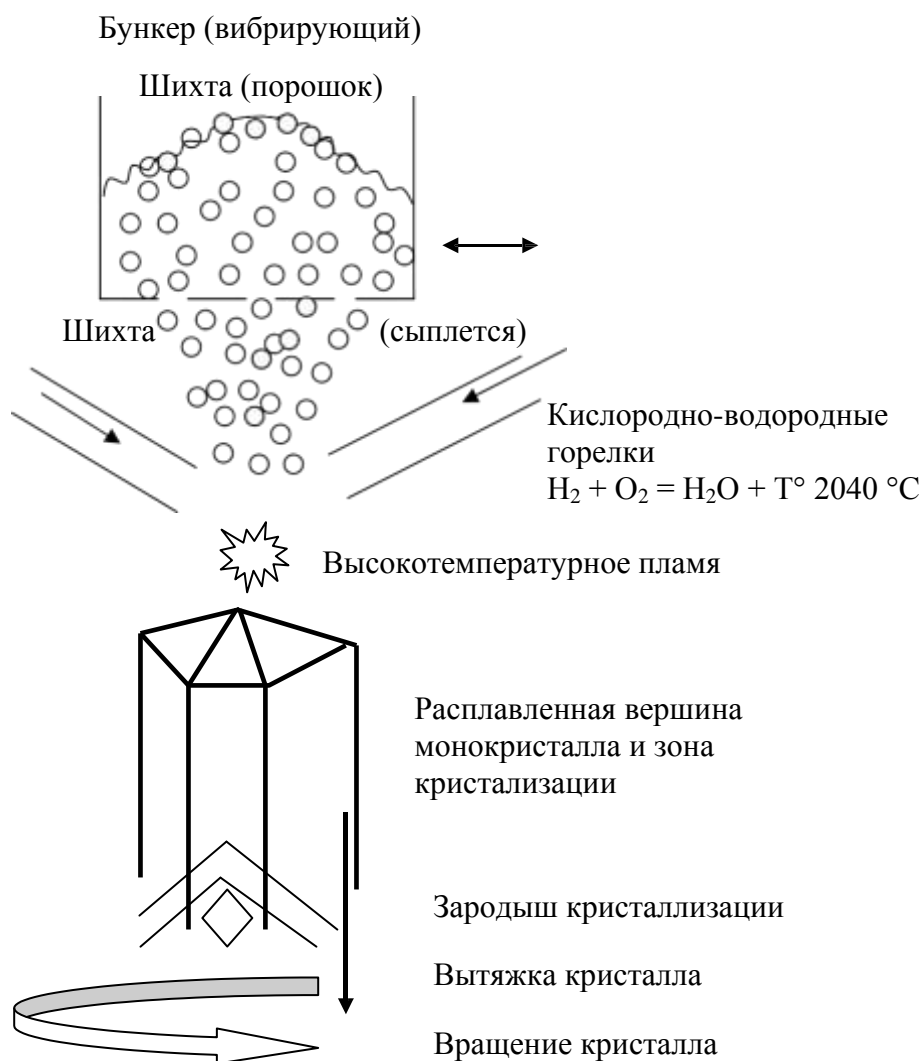


Рис. 3.8. Кристаллизация из расплава методом Вернейля

Достоинства метода Вернейля:

- 1) не требуется тигель (тугоплавкий, сверхчистый);
- 2) не требуется вакуум (герметичный объем, защищенная среда).

Недостатки метода Вернейля:

- 1) трудно обеспечить равномерный рост монокристалла (отвод тепла только через боковые грани кристалла, градиенты температуры, внутренние напряжения, много дислокаций);
- 2) неравномерная подача шихты и легирующих примесей;
- 3) трудно избежать воздействия пламени и продуктов горения на зону кристаллизации.

Существуют и беспламенные модификации метода Вернейля (плазменные печи, солнечный и лазерный нагрев, СВЧ-индукторы и т. д.). В этих методах уже возможно растить кристаллы в защитной атмосфере (нет взаимодействия с продуктами горения, нет реакции с окружающей средой, меньше дефектов кристалла).

В рассмотренных выше методах исходный материал для роста кристалла **весь** находится в расплавленном состоянии (в тигле) или вокруг границы зоны кристаллизации (эта граница в методе Вернейля подпитывается сыплющимся порошком шихты). Это не всегда удобно. Метод направленной зонной кристаллизации позволяет организовать подачу структурных элементов в зону роста кристаллической решетки иным способом.

5. Метод направленной зонной кристаллизации.

Основа этого метода – тот же движущийся по мере роста кристалла градиент температуры $\text{grad } T^\circ$. Исходная точка кристаллизации – специально подготовленный и ориентированный зародышевый кристалл. Однако в методе направленной зонной кристаллизации расплавляется только узкая зона исходного поликристалла (рис. 3.9). Расплавленная область движется вдоль объема поликристалла, и в зоне градиента температуры происходит перекристаллизация исходного поликристалла в монокристалл на затравке.

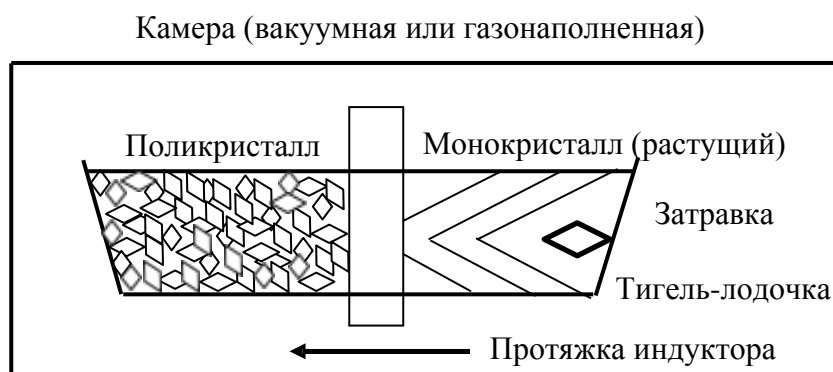


Рис. 3.9, а. Кристаллизация из расплава методом направленной зонной кристаллизации

Известна бесконтейнерная модификация этого метода (рис. 3.9, б).

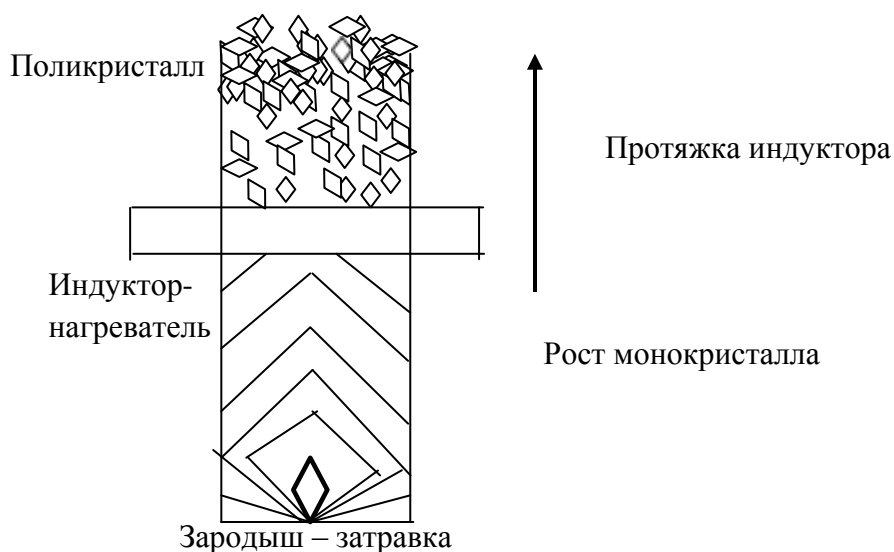


Рис. 3.9, б. Бесконтейнерная зонная кристаллизация

Обе части кристалла (верхняя – поликристаллическая, и нижняя – монокристаллическая) удерживаются вместе за счет сил поверхностного натяжения в расплавленной зоне. Этот метод используется для выращивания агрессивных (в расплавленном состоянии) или тугоплавких кристаллов, для которых трудно подобрать материал тигля.

Кроме роста монокристаллов, методы направленной зонной кристаллизации могут применяться для очистки уже выращенных монокристаллов с целью уменьшения концентрации примесей или для выравнивания распределения примесей в кристалле. При зонной кристаллизации примеси выдавливаются из строящейся решетки в расплав.

3.2.2. Методы выращивания кристаллов из раствора

Движущей силой кристаллизации в этом случае является градиент концентрации. Для управления ходом кристаллизации температуру раствора медленно уменьшают (чем выше температура раствора, тем выше растворимость для большинства материалов, и при охлаждении раствор становится перенасыщенным и начинается процесс ухода избыточных частиц из раствора; наиболее энергетически выгодный ход этого процесса – встраивание избыточных частиц в свободные места решетки на монокристаллической затравке, в соответствии с рис. 3.2). Таким образом и происходит кристаллизация из раствора.

Иногда идут по другому пути: растворитель испаряют медленно, поддерживая пересыщенную концентрацию по мере роста кристалла. Для подпитки области кристаллизации свежим раствором (пополнение убывших частиц, перешедших из раствора в кристаллическую решетку) раствор циркулируют.

Наиболее яркий пример технологии роста монокристаллов из раствора – метод гидротермального синтеза и роста монокристаллов, рис. 3.10. Рост монокристаллов производят в водном растворе при температуре $T^\circ > 374,15^\circ\text{C}$ (особая критическая точка воды). Этим способом выращивают кристаллы кварца, гранаты и многие другие. Основа установки – автоклав, в котором поддерживаются соответствующие давление и температура. Автоклав разделен на две зоны перфорированной перегородкой и помещен в двухзонную нагревательную печь (температура нижней зоны выше верхней на $\approx 50^\circ\text{C}$). В нижней части автоклава образуется насыщенный раствор (за счет растворения поликристаллического исходного материала или синтеза его из компонентов). Раствор переносится за счет конвекции в верхнюю (более холодную) часть, при этом раствор становится пересыщенным. На затравке избыток растворенного вещества дает рост кристалла. Обедненный «холодный» раствор уходит в нижнюю часть автоклава, снова обогащается, растворяя исходный поликристаллический материал, опять уходит вверх и т. д. Методом гидротермального синтеза

можно выращивать практически любые кристаллы очень высокого качества, в том числе и такие, для которых недоступны другие методы (например, из-за полиморфного перехода при повышении температуры).

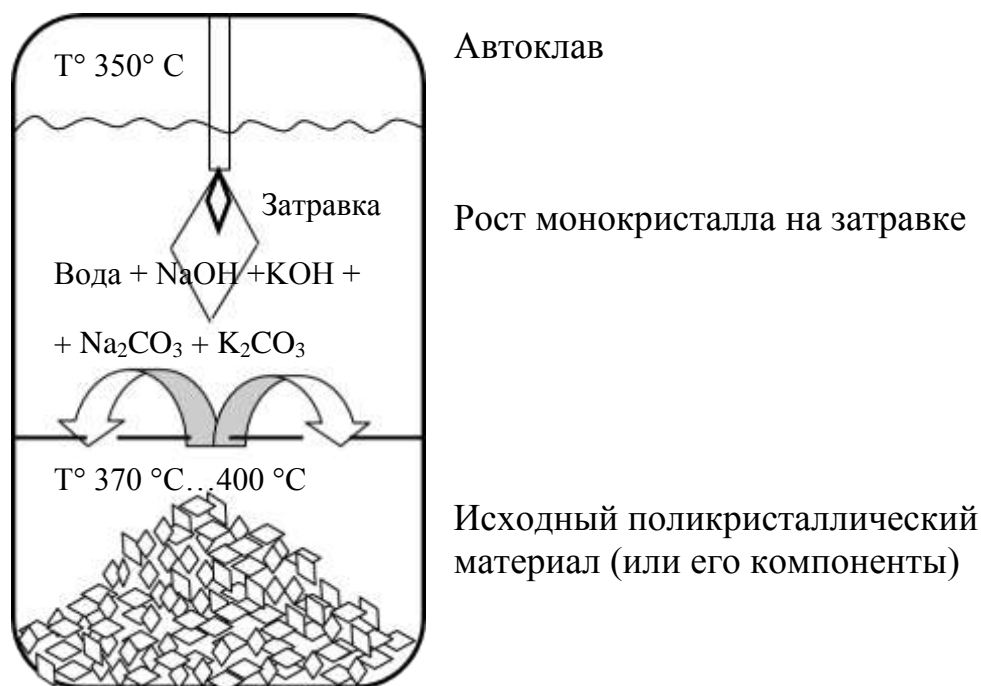


Рис. 3.10. Кристаллизация из раствора методом гидротермального синтеза

3.2.3. Методы выращивания кристаллов из газовой фазы

При выращивании монокристаллов из газовой фазы движущей силой кристаллизации является градиент концентрации и градиент температуры. Рост монокристалла, как и в большинстве других методов, происходит на затравке (зародыше) – специально подготовленном образце монокристалла. Это позволяет обеспечить рост кристалла с нужной ориентацией кристаллографических осей (очень важный параметр для ряда практических применений, например, в электрооптике, акустооптике, нелинейной оптике, лазерной технике). Принцип кристаллизации из газовой фазы показан на рис. 3.11. Исходный поликристаллический материал испаряется в вакуумной камере нагревом (электрическая печь, электронно-лучевой, СВЧ или лазерный нагрев). Пары материала переносятся к подложке, на которой закреплен зародыш-затравка, монокристаллический образец с нужной ориентацией кристаллографических осей. Частицы испаренного материала встраиваются в свободные места решетки на монокристаллической затравке, в соответствии с рис. 3.2. Таким образом и происходит рост монокристалла из газовой фазы – из облака паров испаренного исходного поликристаллического вещества.

Достоинства технологии кристаллизации из газовой фазы:

- 1) возможно выращивание тугоплавких кристаллов;

2) низкие температуры кристаллизации, более совершенная структура растущего монокристалла, меньшее количество дефектов кристаллической решетки.

Недостатки технологии кристаллизации из газовой фазы:

1) сложно организовать отвод тепла от растущего монокристалла. Тепло выделяется при кристаллизации, и его отвод от граней кристалла в вакууме затруднителен, что приводит к росту поликристаллов, дендритов;

2) малая возможная концентрация частиц в потоке паров у поверхности растущего монокристалла – малая скорость роста монокристалла.



Рис. 3.11. Кристаллизация из газовой фазы

3.2.4. Эпитаксиальные методы получения монокристаллических слоев и пленок

Все рассмотренные выше способы выращивания монокристаллов обеспечивают получение монокристаллов с однородными химическими, физическими, оптическими свойствами по всему объему монокристалла (метод зонной плавки даже специально используют для выравнивания концентрации примесей по длине кристалла).

Однако весьма часто приходится решать обратную задачу: выращивать монокристалл с чередующимися слоями с *различными* свойствами (различным типом проводимости, различным химическим составом, с различным показателями преломления). При этом выращенная структура

должна оставаться монокристаллом, т. е. иметь жестко заданный ближний и дальний порядок пространственного расположения структурных элементов, образующих решетку (атомов, ионов), кристаллическая решетка во всем объеме кристалла должна быть одинаковой, а слои жестко очерчены и пространственно ограничены. Пример – полупроводниковые лазеры на гомопереходе в арсениде галлия GaAs, где имеются две области монокристалла с разным типом проводимости (дырочной, (p-GaAs), и электронной, (n-GaAs)), разделенные пространственно (граница раздела образует особую физическую структуру, p-n переход), однако дальний порядок кристаллической решетки сохраняется во всем объеме монокристалла. Можно рассмотреть и еще более сложную, многослойную полупроводниковую двойную гетероструктуру, так называемую ДГС типа GaAlAs. Здесь необходимо организовать пространственное чередование достаточно тонких (микроны и доли микрон) слоев полупроводников не только различной проводимости, как в предыдущем примере, но и *различного химического состава*, то есть обладающих различной химической формулой, различными постоянными решетки, различными физическими свойствами (показателем преломления, шириной запрещенной зоны). В такой структуре в толще монокристалла периодически происходит резкое изменение типа кристалла – слой p-GaAs, за ним слой p-GaAlAs (тройной полупроводник другого химического состава), затем слой n-GaAs, опять слой GaAlAs, но уже донорного, *n*-типа, за ним слой донорного n-GaAs. При этом все слои должны быть жестко очерчены и пространственно ограничены, иметь заданную толщину и сохранять дальний порядок кристаллической решетки во всем объеме кристалла. Обычные технологии выращивания монокристаллов, описанные выше, не позволяют создавать такие структуры. Для решения этой задачи и разработаны методы эпитаксии.

Эпитаксия – это ориентированное, направленное выращивание монокристаллических слоев на монокристаллической подложке. Подложка при этом задает кристаллографическую ориентацию растущего монокристаллического слоя – наращивание монокристалла происходит по модели двумерного роста (рис. 3.2) – с угла подложки и далее ряд за рядом: так как энергия, высвобождаемая при встраивании частицы в угол, наибольшая, с угла и пойдет рост слоя. И в дальнейшем частицы будут встраиваться в уже начатый ряд, образуя монокристаллическую решетку, повторяющую ориентацию подложки. Нарастив слой нужной толщины, можно изменить химический состав среды, из которой происходит рост кристалла (например, перенести подложку в другой реактор), и нарастить слой с другими свойствами. Этот процесс и называется эпитаксией, и главное здесь – сохранение единства кристаллической решетки. По способу организации роста монокристалла различают эпитаксию из жидкой фазы и эпитаксию из газовой фазы. Рассмотрим сначала (как

наиболее простой и наглядный) метод эпитаксии из жидкой фазы на примере изготовления полупроводниковых лазеров на гомопереходе в арсениде галлия GaAs.

Сначала растят объемный монокристалл n-GaAs (легированный теллуром (Te) до концентрации доноров $N_D \approx (1 \dots 5) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) с заданной ориентацией кристаллографических осей. Кристалл режут на пластины-подложки толщиной 500 мкм, пластины шлифуют и полируют до толщины 300–200 мкм. Эпитаксию из жидкой фазы производят методом кристаллизации из раствора в расплаве: арсенид галлия GaAs растворяют в расплавленном металлическом галлии. Галлий – легкоплавкий металл (температура плавления $T_{\text{пл}} = 29^\circ \text{C}$; $T_{\text{кип}} = 2237^\circ \text{C}$), имеет низкое давление паров, то есть не испаряется в процессе роста кристалла, не образует твердых растворов в кристаллической решетке арсенида галлия, не смачивает графитовую лодочку и не реагирует с графитом при температурах $T^\circ \approx 800\text{--}1200^\circ \text{C}$. Температура плавления арсенида галлия $T_{\text{пл GaAs}} = 1280^\circ \text{C}$, а температура кристаллизации из раствора $T_{\text{крист}} = 900^\circ \text{C}$. Металлический галлий плавят и нагревают в потоке водорода до температуры $T_0 \approx 940^\circ \text{C}$. При этой температуре в расплавленном галлии растворяется арсенид галлия GaAs и необходимые легирующие примеси для создания нужной проводимости (цинк (Zn) и теллур (Te)). Далее нагреватель выключают, печь поворачивают горизонтально, раствор GaAs в расплавленном Ga покрывает подложку и при медленном остывании раствора на подложке идет кристаллизация слоя – эпитаксия. В начальный момент, до начала кристаллизации, горячий раствор подтравливает поверхностный слой подложки (удаляет дефекты полировки – грязь, царапины, механические дефекты и напряжения – в поверхностном слое, что повышает качество наращиваемого слоя монокристалла). Скорость роста эпитаксиального монокристаллического слоя GaAs регулируют изменением скорости остывания раствора. Чем меньше температура, тем меньше растворимость арсенида галлия (GaAs) в расплаве галлия (Ga), что приводит к образованию пересыщенного раствора и кристаллизации избыточного арсенида галлия на подложке. Нарастив слой нужной толщины, лодочку наклоняют, раствор стекает. Пластину с наращенным монокристаллическим слоем нужного состава вынимают, промывают, подшлифовывают при необходимости и переносят в другой реактор для выращивания очередного монокристаллического эпитаксиального слоя с другими необходимыми параметрами. Например, добавляя к раствору арсенида галлия (GaAs) раствор арсенида алюминия (AlAs), получают соединение $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ – тройной полупроводник галлия-алюминия арсенид. Этот процесс облегчается тем обстоятельством, что галлий и алюминий – элементы одной группы со сходными химическими свойствами, а арсенид алюминия AlAs имеет очень близкие к арсениду галлия параметры кристаллической решетки, что и делает возмож-

ным процесс эпитаксии. При этом арсенид алюминия является непрямозонным полупроводником (неизлучающим), однако добавление в кристаллическую решетку арсенида галлия до 40 % арсенида алюминия приводит к уменьшению показателя преломления получающегося тройного соединения с 3,6 до 3,4 и к увеличению ширины запрещенной зоны, а образующаяся многослойная структура имеет специальное название – двойная гетероструктура, ДГС. Она обладает уникальными генерационными свойствами.

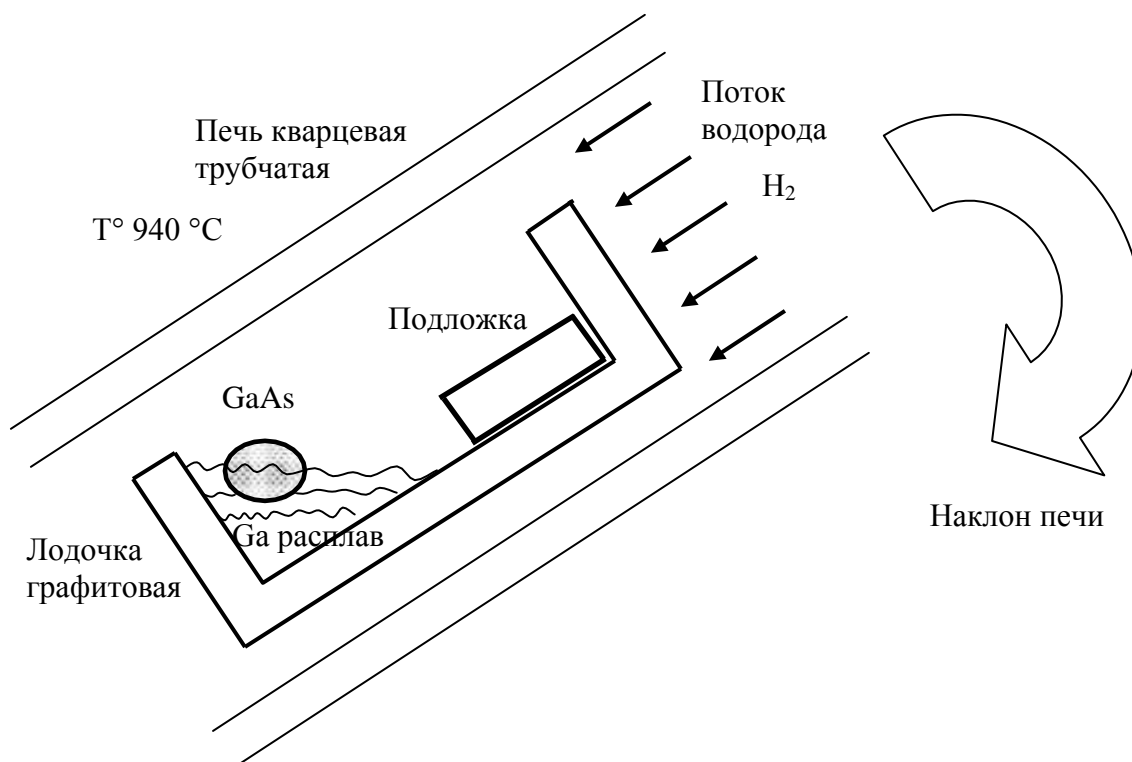


Рис. 3.12, а. Эпитаксия из жидкой фазы – из раствора в расплаве

Существующие технологии позволяют выращивать многослойные эпитаксиальные структуры за один технологический цикл, например, как показано на рис. 3.12, б. Здесь подложка последовательно протягивается через три резервуара с расплавами различного состава. За один проход слайдера через все три резервуара происходит эпитаксиальное наращивание трехслойной гетероструктуры на подложке.

Основной недостаток эпитаксии из жидкой фазы – трудно точно контролировать толщину слоя монокристалла и распределение примесей, особенно при необходимости наращивания тонких слоев (доли микрометров – десятки нанометров и менее). От этого недостатка свободны методы эпитаксии из газовой фазы, например, с использованием реакции химического переноса – синтеза GaAs на подложке (рис. 3.13).

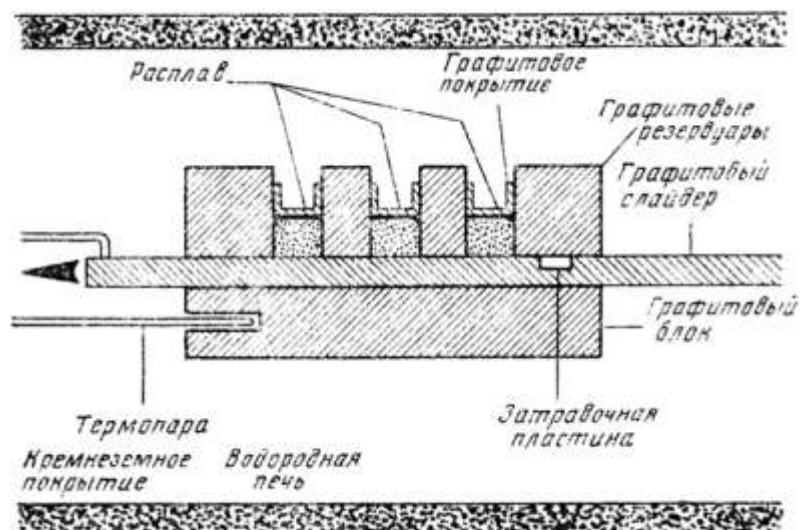


Рис. 3.12, б. Схематическое изображение сечения графитовой лодочки для выращивания трехслойной гетероструктуры методом жидкостной эпитаксии

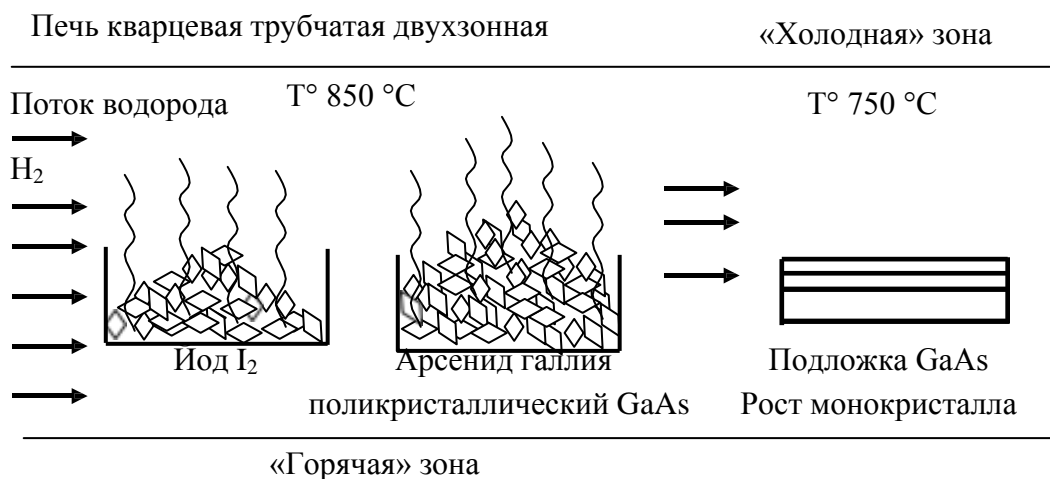
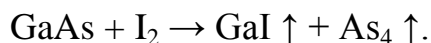


Рис. 3.13. Эпитаксия из газовой фазы

Процесс эпитаксии из газовой фазы происходит в двухзонной кварцевой трубчатой печи в потоке водорода H_2 . В «горячей» зоне ($T^\circ 850^\circ \text{C}$) расположены контейнеры с поликристаллическими иодом I_2 и арсенидом галлия GaAs. При температуре 850°C происходит испарение твердых йода и арсенида галлия и в потоке паров протекает реакция с образованием газообразного йодида галлия по схеме:



Газообразные продукты реакции переносятся потоком водорода в «холодную» зону, где расположена монокристаллическая подложка из арсенида галлия с заданной ориентацией кристаллографических осей. В «хо-

лодной» зоне при температуре 750 °С происходит обратная реакция по схеме



При этом образующийся в ходе реакции арсенид галлия оседает на подложке, образуя монокристаллическую структуру по схеме двумерного роста (рис. 3.2), т. е. происходит эпитаксиальный рост монокристаллических слоев заданной толщины (толщина слоев регулируется временем роста и концентрацией реагентов в потоке). Вводя в горячую зону дополнительные реагенты, можно изменять состав растущих слоев и их свойства.

Раздел 6. Оптические керамики и ситаллы.

Оптические стекла обладают многими ценными техническими качествами и широко используются в оптической промышленности. Вместе с тем, им присущ и ряд недостатков. Основные недостатки оптического стекла суть низкая теплопроводность, высокая ударная хрупкость и малая твердость к истиранию. Эти недостатки обусловлены особенностями внутреннего строения матрицы стекла, а именно отсутствием дальнего порядка в пространственном расположении структурных элементов матрицы, иначе говоря, аморфным характером материала. Для многих практических применений необходимы оптические материалы с большей теплопроводностью, большей механической прочностью, большей ударной стойкостью. Ряду этих специфических требований удовлетворяют стеклокристаллические материалы, в которых одновременно сочетаются свойства и особенности аморфных сред – стекол и монокристаллических веществ. Оптические стеклокристаллические материалы разделяются на два класса: оптические ситаллы и оптические керамики.

2.1.1. Оптические ситаллы

Ситаллы – стеклокристаллические материалы, полученные путем почти полной стимулированной кристаллизации стекол специального состава. Если в обычном оптическом стекле расстекловывание – образование микрокристаллов внутри матрицы является дефектом, то в ситалле этот процесс используется для направленного придания материалу новых свойств.

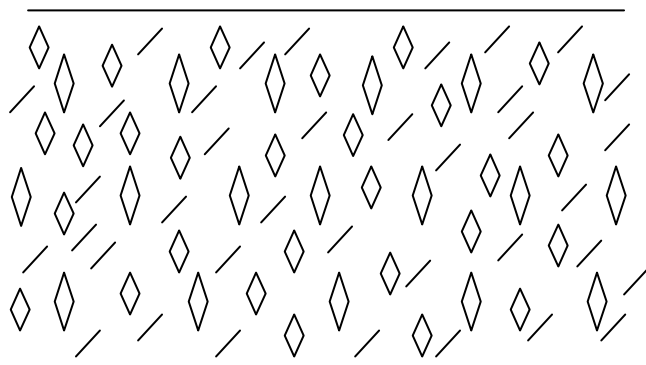


Рис. 2.8. Структура ситалла.
Размеры зерен кристаллитов:
0,5 мкм – 1,0 мкм; их общая масса –
до 90 % всей массы ситалла,
остальные 10 % – аморфное стекло

Кристаллиты как бы заморожены, вплавлены в стекло (рис. 2.8). Отсюда высокая прочность к ударному изгибу (микротрещины прерываются, натываясь на кристаллиты), высокая теплопроводность, высокая механическая твердость к истиранию (свойственная кристаллам). Однако химическая стойкость ситаллов меньше, чем у стекла (на границах кристалл–стекло химические реакции идут активнее, чем в массе однородного стекла).

Для того, чтобы микрокристаллы образовались сразу по всему объему стекломассы и были примерно одинакового размера, берут стекло специального состава, склонное к расстекловыванию; например, алюмосиликатное $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$. В стекломассу вводят специальные добавки – зародыши кристаллизации – и проводят специальную обработку стекломассы. По характеру этой обработки различают термоситаллы и фотоситаллы (рис. 2.9).

Термоситаллы: в стекломассу вводят добавки – зародыши кристаллизации (окислы титана TiO_2 , циркония ZrO_2 или сульфид железа FeS). Стеклomассу после варки и формовки подвергают двухступенчатой термообработке.

1. Выдержка при температуре 500–700 °С для образования зародышей микрокристаллов.

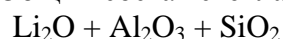
2. Выдержка при температуре 900–1100 °С для роста микрокристаллов стекла вокруг зародышей.

Фотоситаллы: в стекломассу добавляют соли светочувствительных металлов (золото (Au), серебро (Ag), медь (Cu)). Проводят варку и формовку изделий, после чего сформованные изделия подвергают термообработке. При варке ионы золота (Au), серебра (Ag) и меди (Cu) восстанавливаются до атомов металлов (применяют восстановители). Сформованные изделия нагревают до температуры 500–700 °С и облучают ультрафиолетовым или рентгеновским излучением. При этом атомы металла восстанавливаются, коагулируют в субмикронные коллоидные сгустки и образуют зародышевые центры. Далее изделия нагревают почти до температуры размягчения 1000–1100 °С и выдерживают для роста микрокристаллитов равномерно во всем объеме стекломассы. При необходимости возможна засветка через трафарет и дальнейшее химическое травление засвеченных участков для фигурной обработки изделия (ситалл травится быстрее, чем стекло).

Ситаллы обладают очень малым (близким к нулю) коэффициентом теплового линейного расширения. При соответствующем выборе химического состава матрицы возможно получение ситалла с отрицательным ТКР. Температурный диапазон применения, в зависимости от марки, 350–650 °С. Основная область применения – для изготовления деталей, не допускающих изменения формы и размеров в широком диапазоне температур (астрозеркала телескопов, подложки интерферометров, базы гироскопов, обтекатели, защитные стекла и экраны ракетно-космической техники).

Достоинства технологии ситаллов: большие размеры оптических деталей (диаметры до 200 см, ширина до 100 см, толщина до 30 см); возможность плавно менять физические и химические свойства за счет контроля фазы роста микрокристаллов.

Общий состав стекла:



Термоситаллы: + TiO_2 ; FeS; ZrO_2

Фотоситаллы: + Au; Ag; AgCl; PtCl; Cu

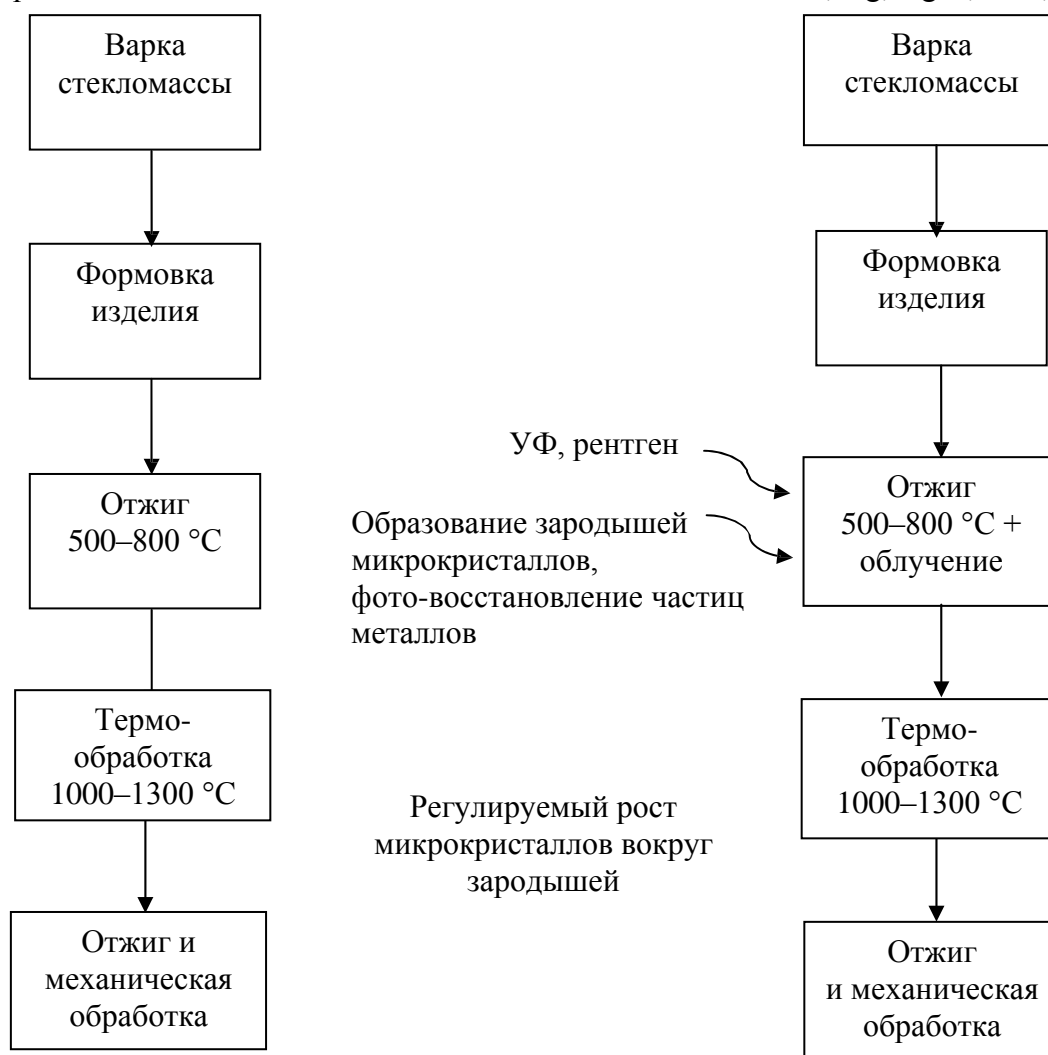


Рис. 2.9. Технологический процесс варки ситаллов

Некоторые марки оптических ситаллов перечислены ниже с указанием рекомендуемых областей применения:

СО115М – термостойкий ситалл с близким к нулю коэффициентом линейного теплового расширения. Применяют для изготовления оптических деталей, в которых не допускается изменение формы поверхности с изменением температуры: астрономических зеркал, оптических деталей гироскопов, подставок интерферометров;

СО156 – ситалл с малым коэффициентом линейного теплового расширения. Отличается повышенной прозрачностью в видимой области спектра и лучшей однородностью. Применяют для изготовления пробных стекол и деталей измерительной техники;

СО21 – ситалл с малым коэффициентом линейного теплового расширения в пределах от 0 до 350 °С. Обладает максимальной термостойкостью (до +700 °С) и максимальной относительной твердостью по сошлифовыванию. Применяют для изготовления деталей приборов лазерных гироскопов и приборов, работающих в космосе.

2.1.2. Оптическая керамика

Керамика, также, как и ситалл, представляет собой многофазный материал, в котором одновременно существуют две или даже три фазы: аморфное стекло, монокристаллы и газообразная фаза – поры (в оптической керамике, как правило, наличие пор недопустимо из-за увеличения рассеяния света) (рис. 2.10).

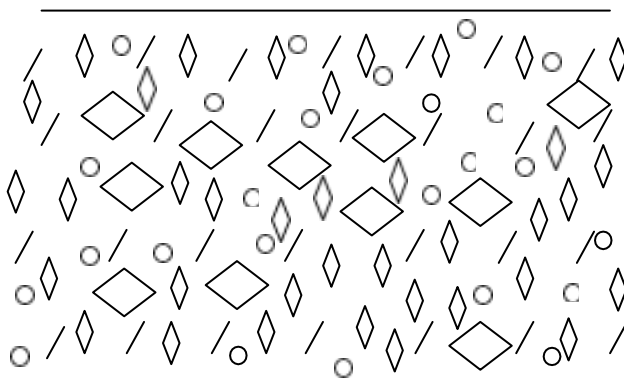


Рис. 2.10. Структура керамики. Размеры кристаллов много больше длины волны λ , чтобы уменьшить рассеяние на границе раздела стекло-кристалл. Слои стекла служат иммерсией

В отличие от ситалла, где микрокристаллы растут внутри стекломассы при термообработке, в керамике, наоборот, изначально существует поликристаллическая основа, а стеклообразный связующий слой вокруг кристалликов образуется при прессовке (оплавление при трении во время прессовки с нагревом или без нагрева) или при последующем обжиге, или во время обеих этих операций.

Схема технологического процесса изготовления керамики показана на рис. 2.11.

Для обычной радиотехнической керамики используют природные материалы с дальнейшей очисткой; для оптической керамики применяют химические реактивы класса ОХЧ, изготовленные методами химического синтеза (поликристаллические

окислы и соли соответствующих кислот, например, Al_2O_3 , Y_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 , MgO , BeO , Lu_2O_3). Нужный размер кристаллитов получают тонким помолотом на шаровых мельницах (используют сухой или влажный помол – для получения более однородных по размеру кристалликов).

Вторая стадия – смешивание шихты – для керамик сложного состава, синтезируемых при нагреве (например, BaSrTi – керамика). На этой стадии определяется химический состав керамики и ее свойства.

Третья стадия – предварительный обжиг. Во время него происходит синтез керамики, образование собственно поликристаллов нужного химического состава (если керамика синтезируемая). Иногда этой стадии нет, и синтез либо вообще не нужен, или он происходит при основном обжиге.

Помол спека: синтезированную керамику, обожженную, перемалывают до нужного гранулометрического состава (используют сухой или влажный помол).

Приготовление керамической массы – зависит от способа формовки изделия. При обычном механическом прессовании или прессовании с нагревом делают сухой гранулированный порошок. Для улучшения сыпучести и спекаемости добавляют пластификаторы (поливиниловый спирт, крахмал, парафин, воски и проч.).

При экструдировании, штамповке, вытяжке и формовке делают пластичную керамическую массу (с добавлением воды, поливинилового спирта, пластификаторов и так далее).

При литье изготавливают жидкую керамическую массу – шликер водный, ПВА-эмульсионный, на основе химических растворителей.

Изделия, сформованные из жидкой и пластичной массы, сушат и иногда подвергают механической обработке (шлифовка).

Далее идет основная операция – обжиг. При обжиге (температура от 1000 до 1700 °С в зависимости от типа керамики) происходит оплавление кристаллитов, выгорание пластификатора (основная причина образования пор), образование стеклообразной прослойки – связки между микрокристаллами.

Физические, химические и оптические свойства керамики, в основном, определяются свойствами исходного поликристаллического материала, и отчасти процессами помола и обжига. Особенности оптической керамики: если необходимы оптические детали, работающие на пропускание, т. е. малое поглощение и рассеяние оптического излучения, следует использовать синтетические исходные материалы особой чистоты; кристаллики размера, большего, чем длина волны; применять горячее прессование в вакууме (сплавление микрокристаллов за счет механического трения, удаление воздуха, отсутствие пор, уменьшение рассеяния излучения). Добавки типа пластификаторов при изготовлении оптической керамики не применяются.

Достоинства технологии керамик: керамику можно получить из любого стекла с любыми добавками, почти с любыми свойствами (даже из микрокристаллов алмаза, обладающих очень высокой теплопроводностью), очень высокой термостойкостью (до 2700 °С длительно при сохранении механической прочности). Технология производства относительно дешевая, не нужно больших ванн для плавки стекломассы (нагрев при обжиге обычно менее 1400 °С, редко до 1700 °С), обычные простые обжиговые печи. Прессование позволяет получить практически любую форму изделия. Однако размеры изделий ограничены возможностями прессов, механические свойства изделий сильно зависят от формы изделия (краевые эффекты, эффект масштабирования, большие изделия менее прочны, чем малые). Оптическая керамика по термомеханическим свойствам значительно превосходит большинство монокристаллов.

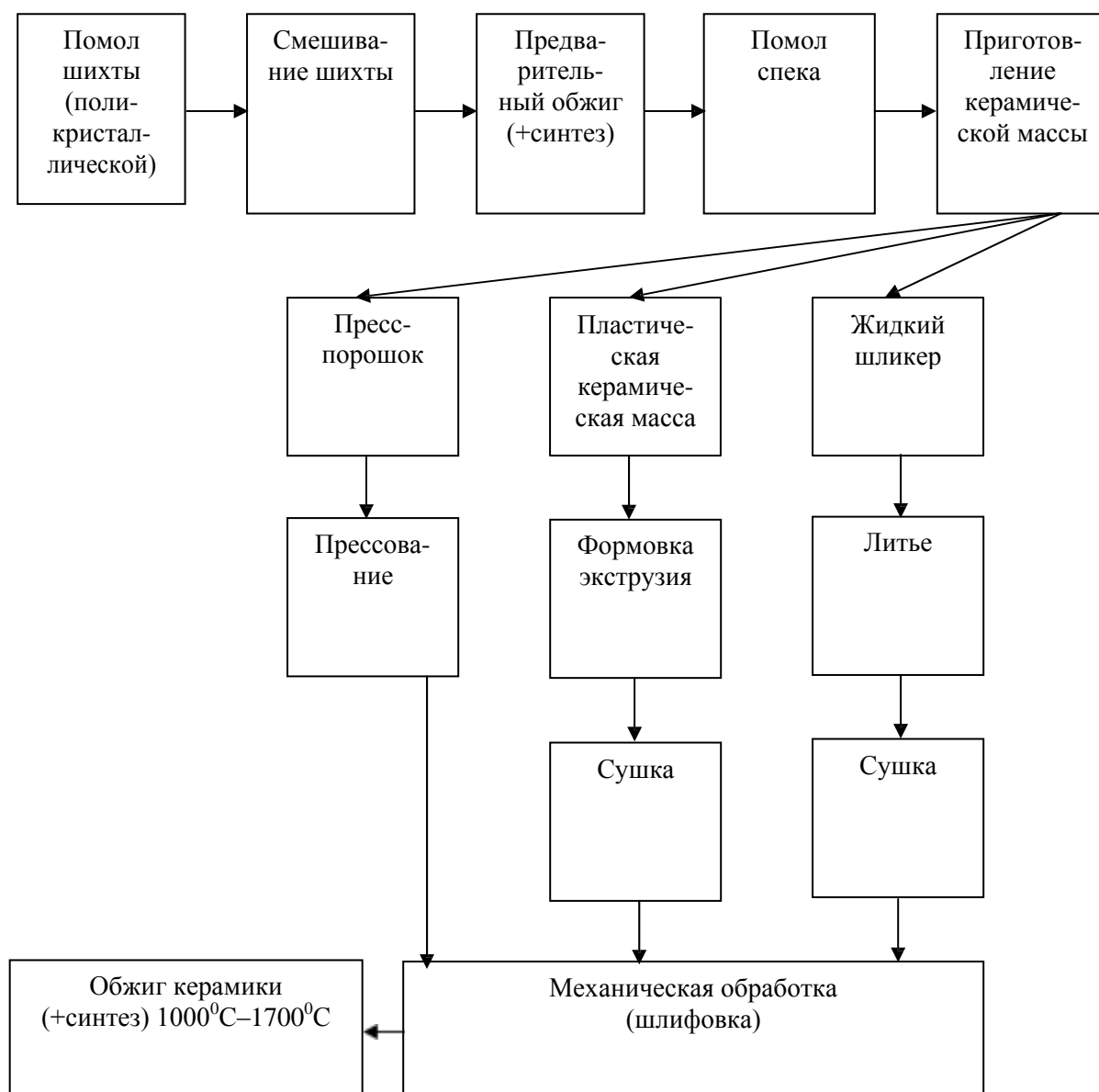


Рис. 2.11. Схема технологического процесса изготовления керамики

Оптическая керамика применяется для изготовления подложек ИК–интерференционных фильтров, астрозеркал, окон, обтекателей, работающих в условиях механических и термических нагрузок.

Таблица 2.2

Свойства оптических керамик

Марка	Состав	Плотность г/см ³	n ($\lambda = 2$ мкм)	$\Delta\lambda$ мкм	ТКР ($10^{-6}/C^0$)
K01	MgF ₂	3,17	1,372	1–7	11,3
K02	ZnS	4,09	2,263	1–14	6,9
K04	ZnSe	5,25	2,447	0,5–21	7,7
K05	MgO	3,58	1,709	0,4–8	11
K06	CdTe	5,85	2,711	0,9–29	5,5

Раздел 7. Оптические полупроводниковые материалы и технологии их производства.

5.3. Технологии производства оптических планарных и канальных волноводов

Оптические планарные волноводы представляют собой плоскую (от англ. plane – «плоскость») направляющую структуру, состоящую как минимум из двух слоев диэлектрика или полупроводника с различными показателями преломления (рис. 5.9).

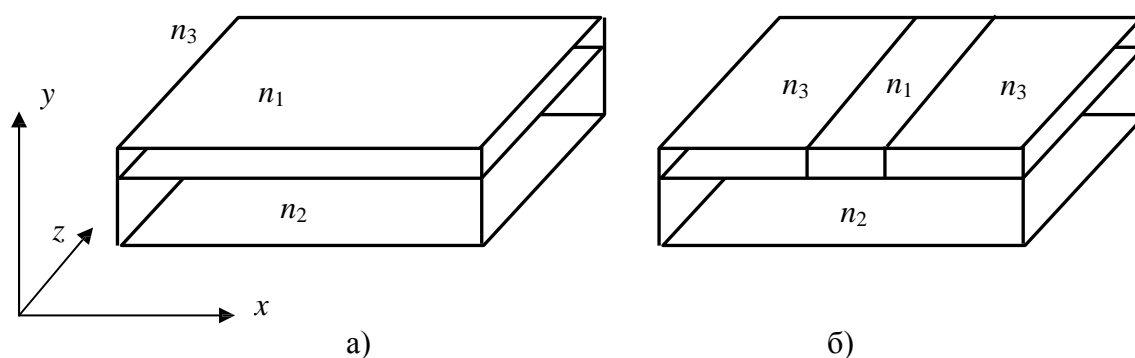


Рис. 5.9. Структура планарного (а) и канального (б) волновода

Нижний слой (как правило, имеющий бóльшую толщину) называется подложкой. Верхний слой (рис. 5.9, а) называется волноводным слоем, его показатель преломления n_1 должен быть больше показателя преломления подложки n_2 . Иногда над волноводным слоем может располагаться третий слой – покрытие с показателем преломления n_3 , меньшим, чем у волноводного слоя. Иногда роль покрытия выполняет воздух. Если волноводный слой ограничен не только по толщине (координата y), но и по ширине (координата x), такой волновод принято называть канальным (рис. 5.9, б). В этом случае слой материала с показателем преломления n_1 образует

ограниченный в поперечном сечении канал, направляющий оптическую волну вдоль оси z за счет явления полного внутреннего отражения на границах раздела волноводного слоя, подложки и покрытия. Так как внутри волноводного слоя распространяется излучение оптического диапазона, к материалам подложки, волноводного слоя и покрытия предъявляются требования, общие для всех оптических материалов, а именно: малое поглощение излучения и малое рассеяние в определенном диапазоне длин волн (обычно, в видимом и ближнем ИК-диапазонах). Кроме того, в зависимости от назначения устройства, материал должен обладать и некоторыми специальными свойствами – электрооптическим или акустооптическим эффектами, излучательными или фотоэлектрическими свойствами, электроабсорбцией или фарадеевским вращением.

Все материалы для производства планарных оптических волноводов можно разделить на две основные группы.

1. Аморфные материалы – оптические стекла и оптические полимеры.

Достоинства материалов этой группы частично уже отмечались при рассмотрении соответствующих технологических процессов. Это относительная простота технологии, низкие температуры технологических процессов, возможность широкого варьирования показателя преломления и других физико-технических характеристик за счет изменения состава стекла (n от 1,4 до 2,3) или химической формулы полимера (полистирол, полиметилметакрилат, поликарбонат и др., n от 1,49 до 1,59).

Недостатки – затруднительно создание анизотропных волноводов, отсутствие электрооптических свойств, невозможность интеграции с генераторами и приемниками оптического излучения в монолитной интегральной схеме. Частично эти проблемы разрешимы с использованием современных технологий типа OLED, однако до полного успеха еще далеко.

2. Кристаллические материалы (оптические монокристаллы). Сюда можно отнести как разнообразные диэлектрические монокристаллы (SiO_2 , Al_2O_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , гранаты), так и полупроводниковые монокристаллы (Si , Ge , GaAs , GaAlAs , ZnS , ZnSe и др.). Главное их достоинство – монокристаллическая структура, высокие электрооптические, нелинейно-оптические, акустооптические характеристики, возможность создавать анизотропные планарные волноводы с принципиально различными свойствами для ТЕ- и ТМ-волн, возможность создавать монолитные интегральные схемы, включающие излучатели, модуляторы, устройства оптической обработки информации (спектроанализаторы, корреляторы, фурье-процессоры) и оптические приемники – на одной подложке.

Недостатки таких материалов – сложная технология роста монокристаллов, более высокая температура технологических процессов, сложность управления показателем преломления и другими физико-техническими характеристиками, относительная дороговизна материалов.

Наиболее часто при изготовлении устройств интегральной оптики ис-

пользуется следующая технологическая последовательность: сначала изготавливается планарный диэлектрический волновод (т. е. пленка на подложке, неограниченная по координатам z и x), а затем из планарного волновода методами фотолитографии изготавливают полосковые или канальные волноводы нужной конфигурации. Поэтому целесообразно сначала рассмотреть технологии изготовления планарных волноводов.

Один из самых простых методов – осаждение тонких пленок из раствора (рис. 5.10). Как правило, таким методом осаждают полимерные пленки (ПС, ПММА, эпоксикарилат, фоторезист) на стеклянных подложках. Широкая номенклатура оптических стекол позволяет выбрать материал подложки с нужным показателем преломления. Мономер или раствор материала пленки в соответствующем растворителе помещают в кювету. Приготовленную подложку погружают в раствор, после чего извлекают и центрифугируют. Вязкость раствора и скорость центрифугирования определяют толщину пленки. Далее производят сушку раствора или полимеризацию пленки УФ-излучением. Достоинства этого метода: простота, быстрота, дешевизна, легкость варьирования параметрами волновода (выбором материала подложки, полимера пленки, толщины волноводного слоя и др.). Этот метод очень удобен для лабораторных исследовательских целей.

Недостатки метода: относительно высокие потери (0,1–1 дБ/см) из-за загрязнения полимера и растворителя, остаточной пористости пленки, что вызывает повышенное рассеяние.

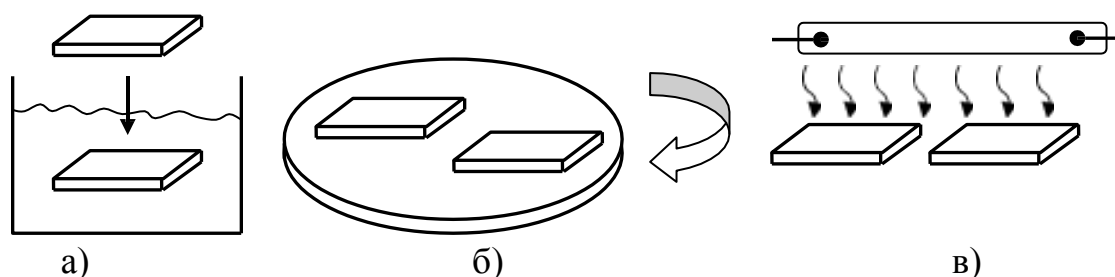


Рис. 5.10. Осаждение тонких пленок из раствора:
а – нанесение раствора; б – центрифугирование; в – сушка и полимеризация

Плазменное распыление

В технологии плазменного распыления используется бомбардировка поверхности мишени потоком тяжелых частиц – ионов аргона с энергиями 0,05–2,0 кэВ. Для этого создают плазменный разряд в аргоне. Выбитые с поверхности мишени частицы материала мишени долетают до расположенной рядом с мишенью подложки и оседают на ее поверхности равномерным слоем, формируя волноводный слой. Выбором материалов подложки и мишени и изменением времени и энергии распыления создают необходимые волноводные параметры планарного волновода (толщину и показатели преломления слоев, рис. 5.11). Иногда используют реактивное плазменное распыление, при котором атомы материала мишени вступают в химическую реакцию с газом в камере, образуя новое соединение, например, мишень из кремния Si, газ – кислород O₂, пленка из двуокиси кремния SiO₂, или кремний взаимодействует с аммиаком, образуя нитрид кремния:

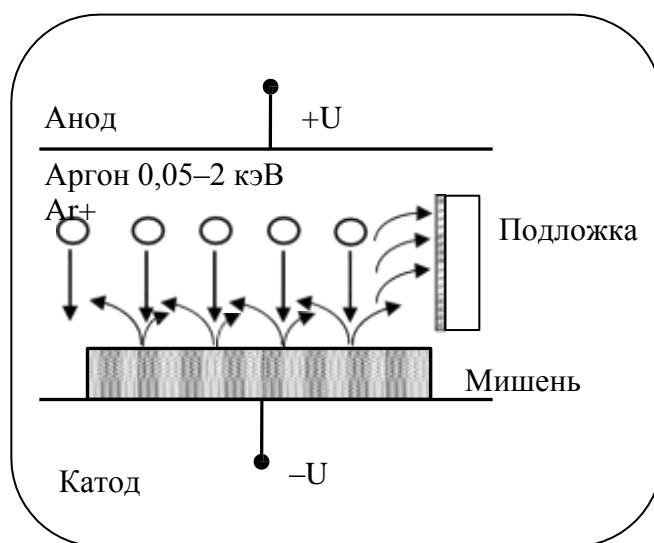
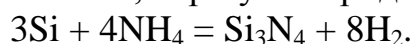


Рис. 5.11. Плазменное распыление

Варьируя материал мишени и состав газа, можно менять состав пленки. Недостаток этого метода – загрязнение пленки атомами стенок камеры. Для уменьшения этого загрязнения используют ионно-лучевое распыление: материал мишени распыляют направленным пучком ионов, полученным с помощью ионно-лучевой пушки. Пучок ионов сканируют по поверхности мишени с помощью отклоняющих систем (рис. 5.12).

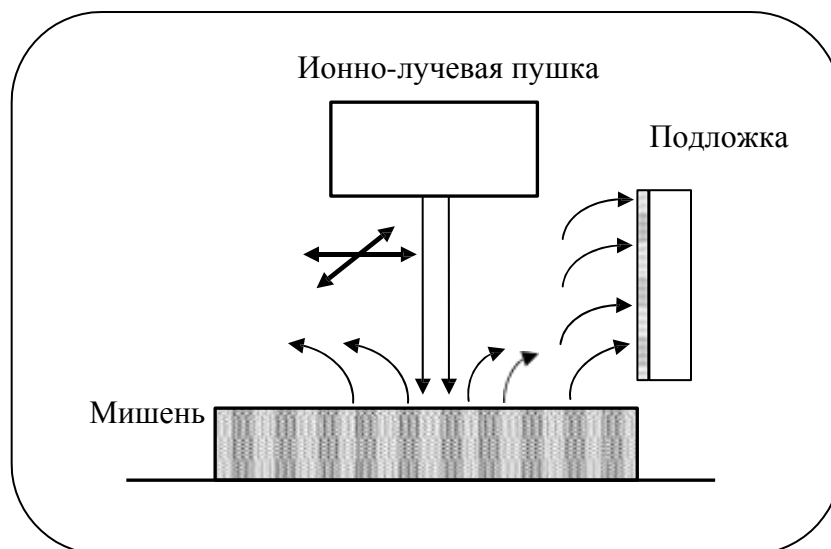


Рис. 5.12. Ионно-лучевое распыление

Для создания слоя с повышенным показателем преломления можно также использовать термическую диффузию атомов примеси в матрицу подложки. Схема такого процесса показана на рис. 5.13.

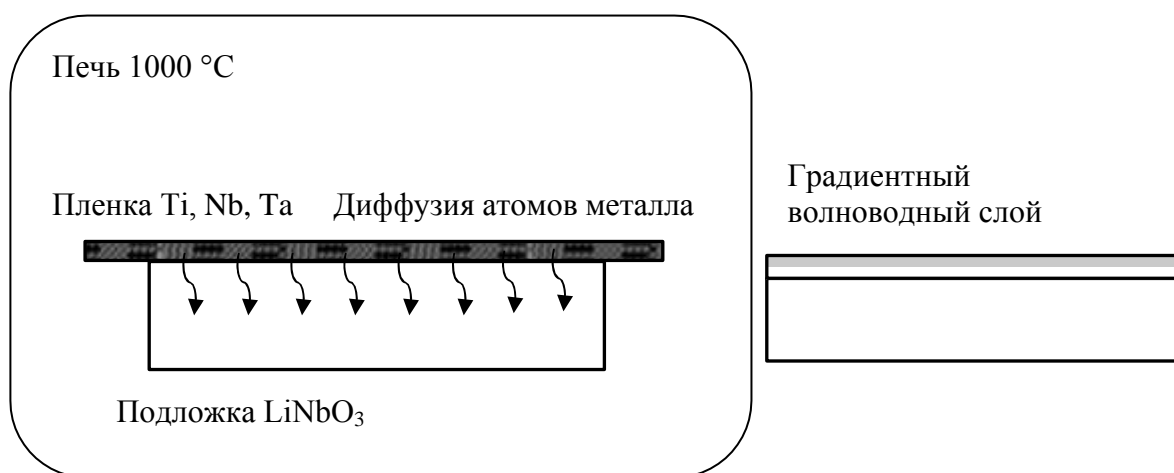


Рис. 5.13. Термическая диффузия атомов примеси в подложку

В этом методе монокристаллическую подложку с прижатой к ней металлической пленкой помещают в печь и нагревают до температуры около 1000 °C. Атомы металла из пленки диффундируют в подложку, образуя в

поверхностных слоях подложки градиентный планарный волновод. Изменение показателя преломления подложки пропорционально локальной концентрации атомов металла пленки, проникших в матрицу подложки. Изменяя температуру печи и время выдержки нагретой упаковки, меняют глубину диффузии и толщину волноводного слоя. Таким же методом получают градиентные волноводы в стекле диффузией атомов серебра. Недостатком этого метода является длительное время экспозиции (несколько суток), так как диффузия – процесс медленный. Кроме того, затруднительно контролировать профиль показателя преломления. Аналогичным способом можно получать планарные волноводы в полупроводниковых кристаллах (подложка n -типа, диффузия примесей p -типа и наоборот; при этом в поверхностном слое образуется p - n -переход и канальный волновод).

Метод ионного обмена и ионной миграции в расплаве

Этот метод используется для создания планарных градиентных волноводов на стеклянных подложках (рис. 5.14). Подложка из натриевого силикатного стекла $\text{Na}:\text{SiO}_2$ помещается в ванну с расплавом нитрата таллия TlNO_3 . Ионы таллия из расплава диффундируют в матрицу стекла, замещая в ней ионы натрия. Ионы натрия, в свою очередь, уходят из матрицы в расплав. В результате в поверхностных слоях подложки образуется планарный градиентный волновод из силикатного стекла, обогащенного ионами таллия – с повышенным показателем преломления. Изменяя время выдержки подложки в расплаве и температуру расплава, можно изменять толщину волноводного слоя (рис. 5.14, а). Сформированный таким образом планарный волновод является поверхностным – волноводный слой расположен на поверхности планарной структуры. Роль покрытия тут играет воздух (показатель преломления $n_3 = 1$).

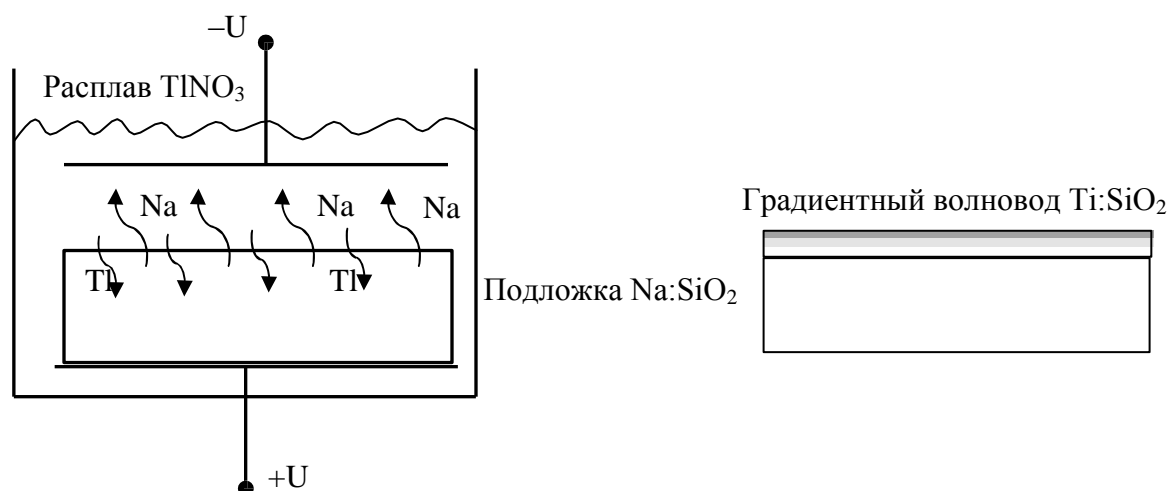


Рис. 5.14, а. Метод ионного обмена в расплаве. Поверхностный планарный волновод

Существует модификация этой технологии (рис. 5.14, б). Если сформированный поверхностный волновод поместить в ванну с расплавом сме-

си $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$, ионы калия и натрия из расплава будут диффундировать в поверхностный слой волноводной структуры, отжимая ионы таллия в глубину волновода. Волноводный слой как бы мигрирует внутрь подложки, а над ним образуется слой стекла $(\text{K} + \text{Na})\text{:SiO}_2$ с меньшим, чем у волноводного слоя, показателем преломления. Этот слой будет играть роль покрытия, не давая оптическому излучению волноводного слоя взаимодействовать с окружающей подложку средой.

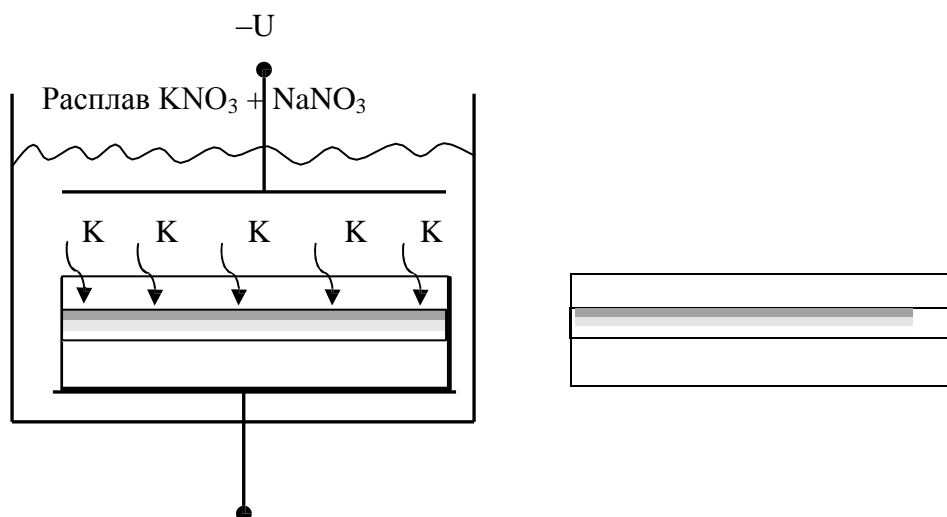


Рис. 5.14, б. Метод ионной миграции в расплаве. Заглубленный планарный волновод

Метод ионно-лучевой имплантации в подложку (рис. 5.15).

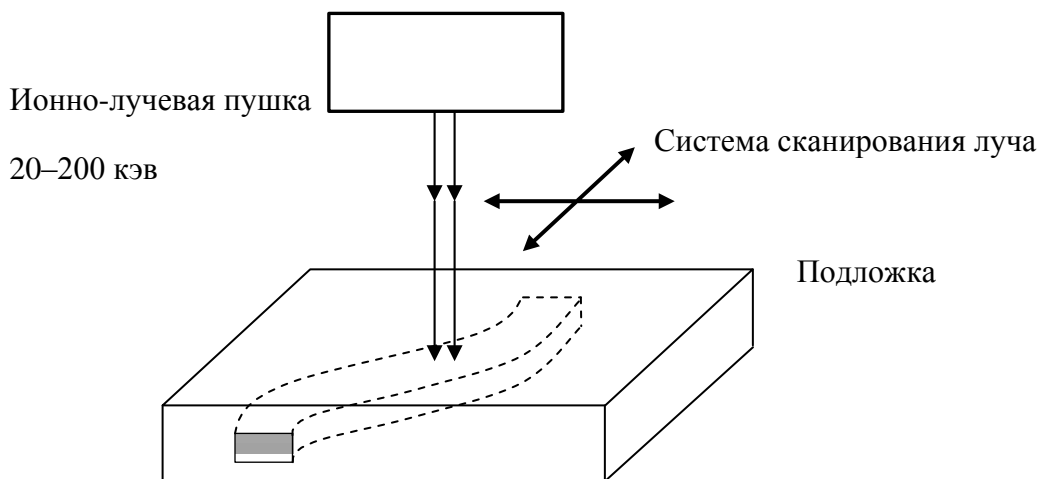


Рис. 5.15. Метод ионно-лучевой имплантации

Пучок ионов нужного типа, сфокусированный и ускоренный до энергии 20–200 кэВ, направляется на подложку. Так как пучок проникает на определенную глубину внутрь подложки, прежде, чем поглотиться, таким

методом удастся получить заглубленный волновод с гауссовым профилем показателя преломления. Величина изменения показателя преломления регулируется концентрацией ионов, поглощенных подложкой, т. е. плотностью потока ионов в пучке. Глубина залегания волновода регулируется энергией пучка. Сканируя пучок по поверхности подложки с помощью отклоняющей системы, можно создавать каналные волноводы различной топологии – ответвители, связанные волноводы, волноводные интерферометры. Технологический процесс легко сопрягается с компьютером для автоматического управления ионным пучком. После ионно-лучевой имплантации необходим отжиг подложки для снятия напряжений и дефектов в кристаллической решетке и уменьшения потерь на рассеяние.

5.4. Методы изготовления полупроводниковых планарных волноводов

Для создания планарных и каналных волноводов в полупроводниковых подложках применяются различные методы, основанные на использовании специфических свойств полупроводникового кристалла. Известно, что показатель преломления полупроводникового монокристалла зависит от концентрации свободных носителей. Уменьшение концентрации свободных носителей приводит к увеличению показателя преломления. Таким образом, один из самых простых способов создания планарного волновода в монокристаллической подложке заключается в образовании обратно-смещенного (запертого) p - n -перехода в полупроводнике, например, с помощью барьера Шоттки под металлическим слоем нужной геометрии, нанесенным на поверхность монокристаллической полупроводниковой подложки (рис. 5.16). Обедненный слой под металлическим электродом образует область с повышенным показателем преломления – волноводный слой. Изменяя приложенное напряжение, можно менять толщину волноводного слоя и показатель преломления. Недостатком этого метода является относительно высокое напряжение смещения – около 100 В, что чревато пробоем перехода.

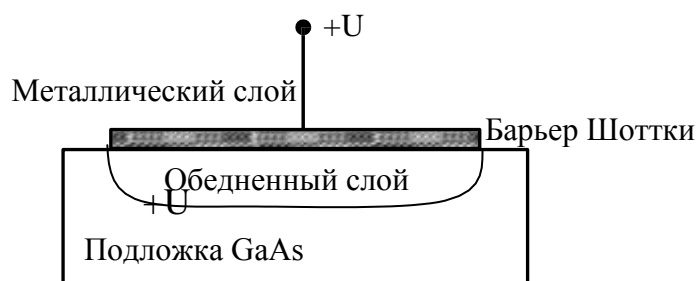


Рис. 5.16. Обедненный слой в p - n -переходе

Обедненный слой в монокристалле полупроводника можно создать и другими способами, например протонно-лучевой обработкой подложки (рис. 5.17).

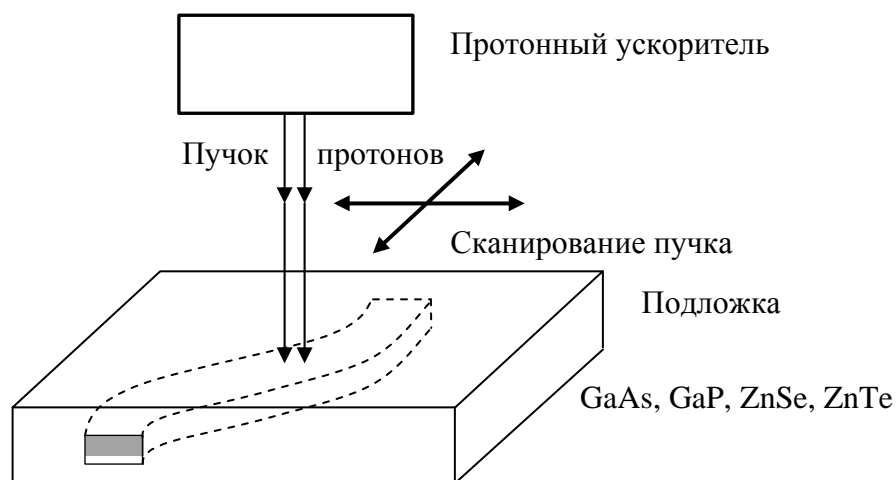


Рис. 5.17. Протонно-лучевая обработка полупроводника

В отличие от метода ионно-лучевой обработки здесь используется протонный ускоритель с энергией пучка 300–500 кэВ. Протонный пучок, поглощаясь на определенной глубине в толще подложки, создает в кристаллической решетке область дефектов, которые играют роль ловушек для свободных носителей. Снижение концентрации свободных носителей в локальном объеме приводит к повышению показателя преломления в этой области. После облучения необходим отжиг подложки для снижения внутренних напряжений. Сформированный волновод обладает потерями около 3 дБ/см. Достоинством этого метода является возможность создавать планарные волноводы в полупроводниках типа ZnSe или ZnTe, где другие методы затруднительны.

Однако наиболее распространенным и широко используемым методом создания планарных и канальных волноводов в полупроводниковых монокристаллах является процесс эпитаксиального выращивания слоев полупроводника с различным химическим составом. Частично эта технология была описана в разд. 3 (п. 3.2.4). Для эпитаксиальной технологии планарных волноводов ключевым является свойство двухкомпонентных полупроводниковых монокристаллов (например, GaAs) плавно изменять свои оптические параметры (в частности, показатель преломления) при замещении части атомов галлия в узлах кристаллической решетки атомами алюминия. Нарушения кристаллической решетки при этом не происходит, так как галлий и алюминий относятся к одной группе в периодической системе и имеют очень близкие атомные радиусы. На рис. 5.18 показана зависимость показателя преломления тройного соединения $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ от доли x атомов алюминия, заместивших атомы галлия в решетке GaAs.

Как видно из приведенного графика, относительно малые изменения концентрации атомов алюминия приводят к существенному (на несколько процентов) изменению показателя преломления. Это позволяет создавать планарные волноводы с «жестким» полным внутренним отражением на границах раздела волноводного слоя и подложки, т. е. с резким ограничением поля и локализацией его в волноводе. Это обстоятельство способствует, в частности, улучшению характеристик планарных волноводных полупроводниковых устройств, таких, как лазерные диоды на двойной гетероструктуре. На рис. 5.19 показан разрез кристалла типичного лазера на двойной гетероструктуре в GaAlAs с указанием состава слоев, их толщины и показателей преломления. В различных конструкциях ДГС-лазеров толщина активной области может уменьшаться до 0,1–0,2 мкм, а толщина эмиттерных слоев (играющих здесь также роль подложки и покрытия) – до 1–1,5 мкм. Однако большой скачок показателя преломления на границах раздела позволяет обеспечить хорошую локализацию поля даже в тонких слоях.

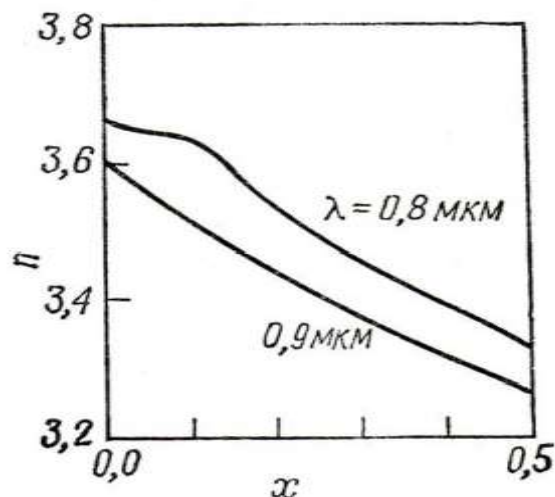


Рис. 5.18. Зависимость показателя преломления материала $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ от мольной фракции алюминия

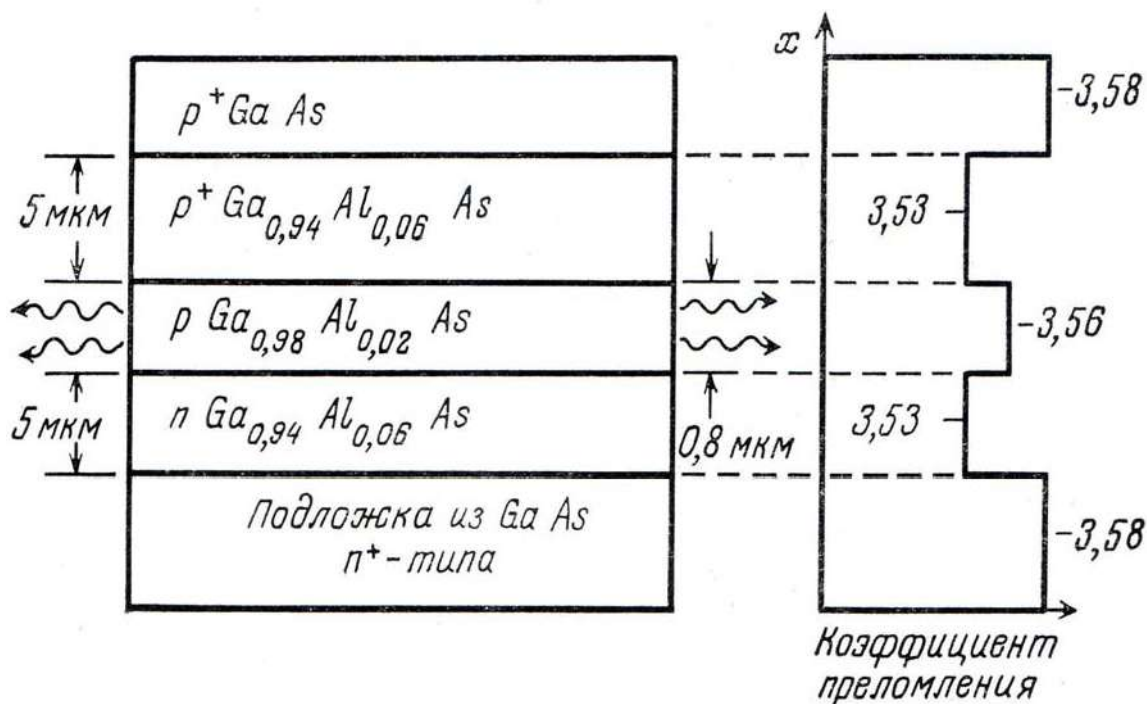


Рис. 5.19. Лазерный диод с двойной гетероструктурой

Относительно большая толщина слоев (доли микрометров – единицы микрометров) позволяет наращивать такие слои на монокристаллической подложке методом эпитаксии из жидкой фазы (рис. 3.12). Однако в ряде современных полупроводниковых устройств (VCSL – лазеры с брэгговскими решетками, лазеры с множественными квантовыми ямами), требуется создавать жестко ограниченные эпитаксиальные слои меньшей толщины – до 10 нм, что невозможно реализовать в жидкофазной эпитаксии. Для таких структур используют методы эпитаксии из газовой фазы (рис. 3.13). Методы эпитаксии можно использовать не только для полу-

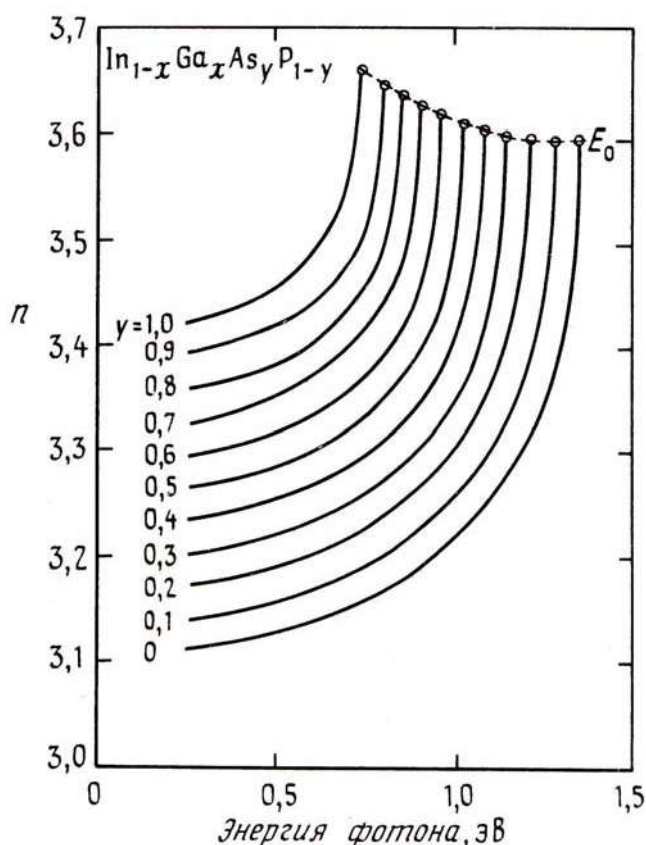


Рис. 5.20. Расчетные значения показателей преломления $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$

проводников двойного и тройного составов (типа GaAs и GaAlAs), но и более сложных четверных полупроводников типа GaInAsP. Меняя концентрации индия и фосфора в кристаллической решетке, можно варьировать показатель преломления в достаточно широких пределах (рис. 5.20).

Большинство рассмотренных выше технологий позволяют создавать планарные оптические волноводы, т. е. волноводные слои, неограниченные по координатам x и z (рис. 5.9). Однако для практического применения интегрально-оптических устройств необходимы канальные волноводы сложной топологии – волноводные разветвители, интерферометры, связанные волноводы. Кроме того, часто необходимы планарные волноводы сложных конструк-

ций – приподнятые, погруженные, гребневые, утопленные, составные (рис. 5.21). Некоторые из сложных волноводных конструкций могут быть получены ионной и протонной пучковой имплантацией, однако эти технологии сложны, дороги и применимы не для всех случаев. Зачастую сложные волноводы можно получить, используя хорошо отработанные технологии фотолитографии с шаблоном. Основой для таких методов служит либо заранее изготовленный планарный волновод с необходимыми параметрами, либо подложка из соответствующего материала.

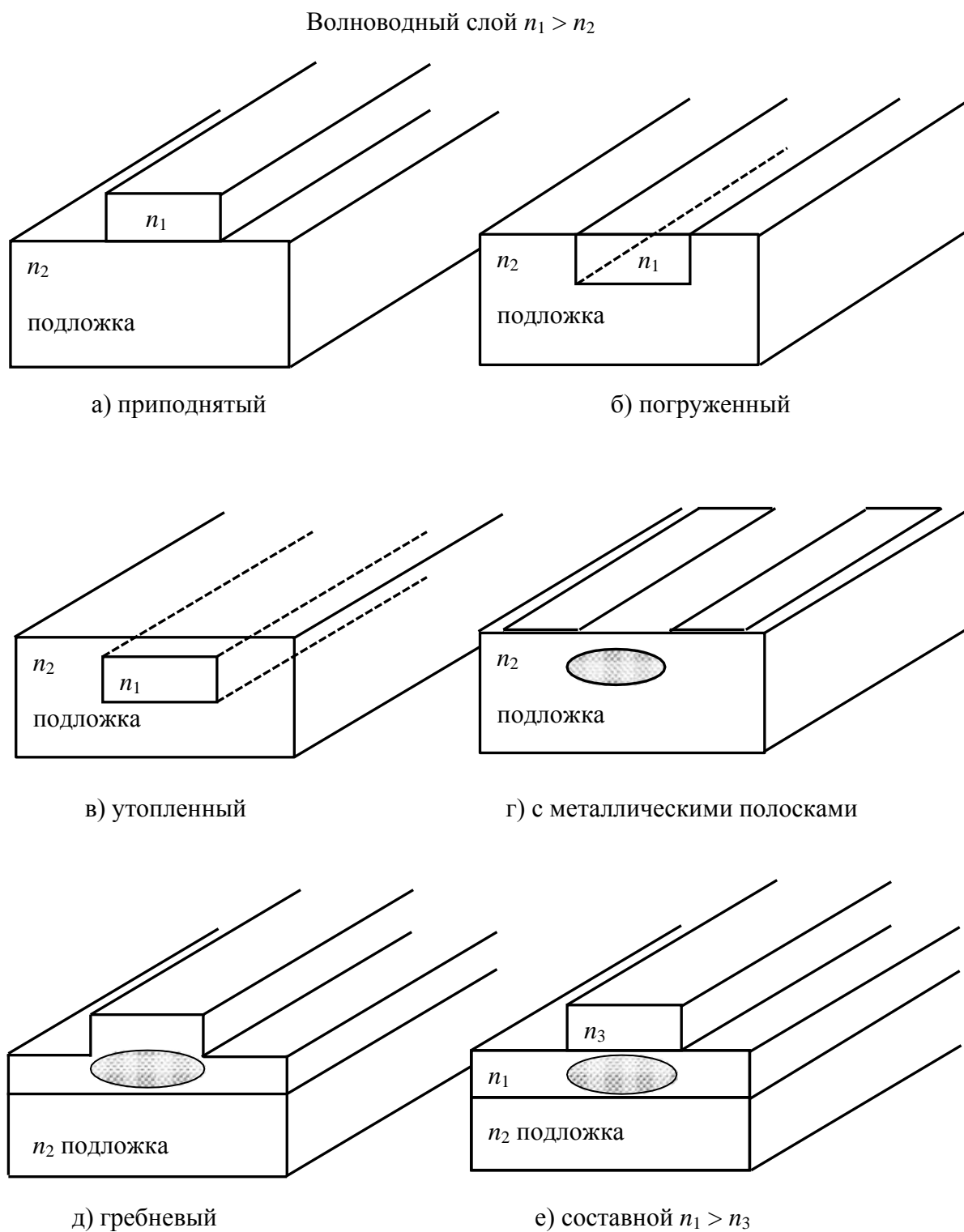



Рис. 5.21. Канальные волноводы различных конструкций.
 – область локализации поля оптической волны

На рис. 5.22 показаны стадии технологического процесса изготовления канального волновода сложной топологии.

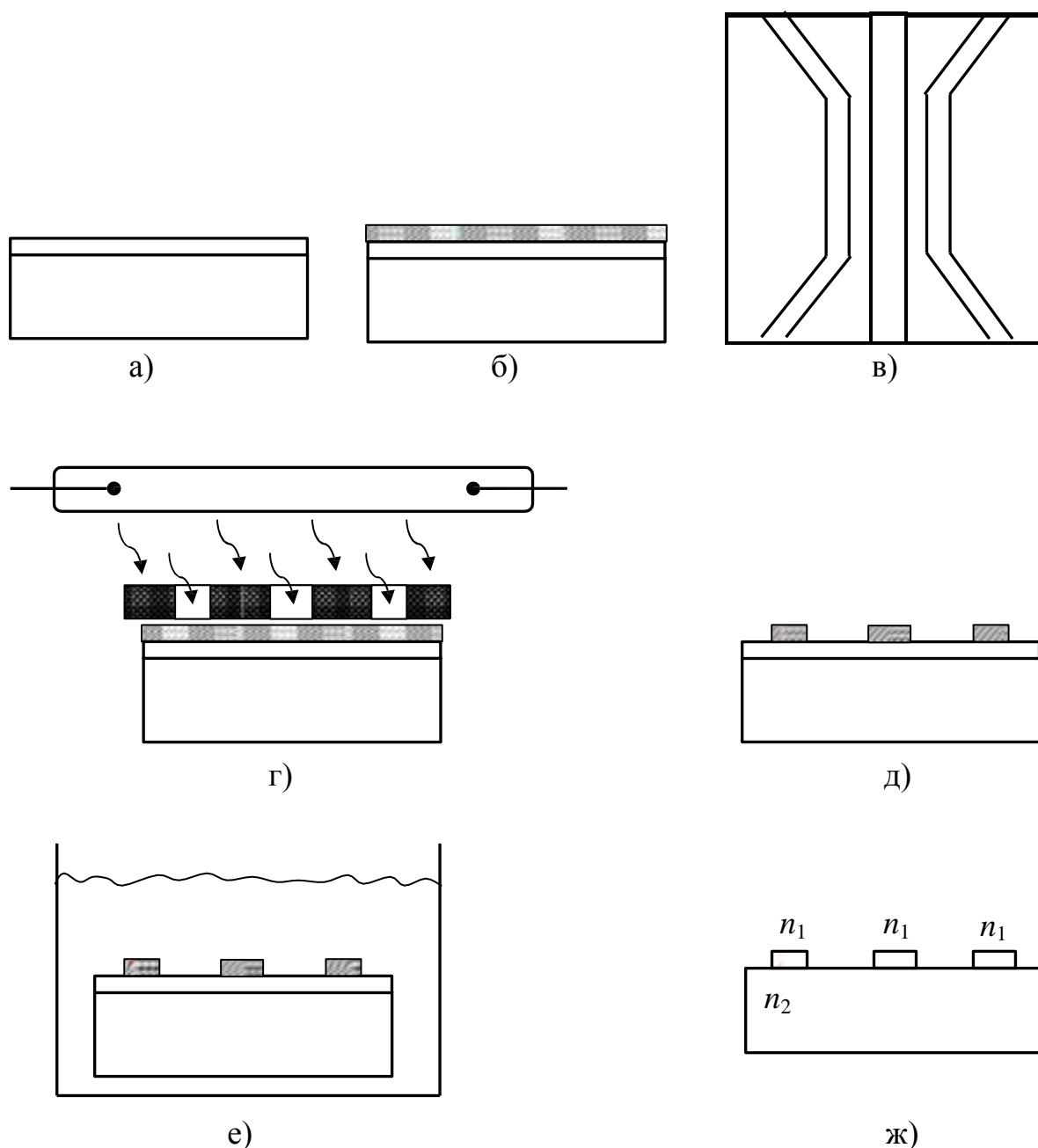


Рис. 5.22. Стадии изготовления канального волновода:
а – планарный волновод; б – нанесение фоторезиста; в – маска (фотошаблон);
г – маскирование и экспонирование; д – проявка фоторезиста; е – травление;
ж – готовый волновод

При необходимости таким способом можно изготовить также заглубленный канальный градиентный волновод (рис. 5.23).

Основой является подложка с нужными свойствами. На подложку наносится слой фоторезиста, экспонируется через маску-фотошаблон, а после проявки и удаления неэкспонированных участков фоторезиста на подложку наносится металлизация. Далее проводится этап ионного обме-

на в расплаве солей таллия. После удаления металлизации получается готовый канальный градиентный волновод нужной топологии.

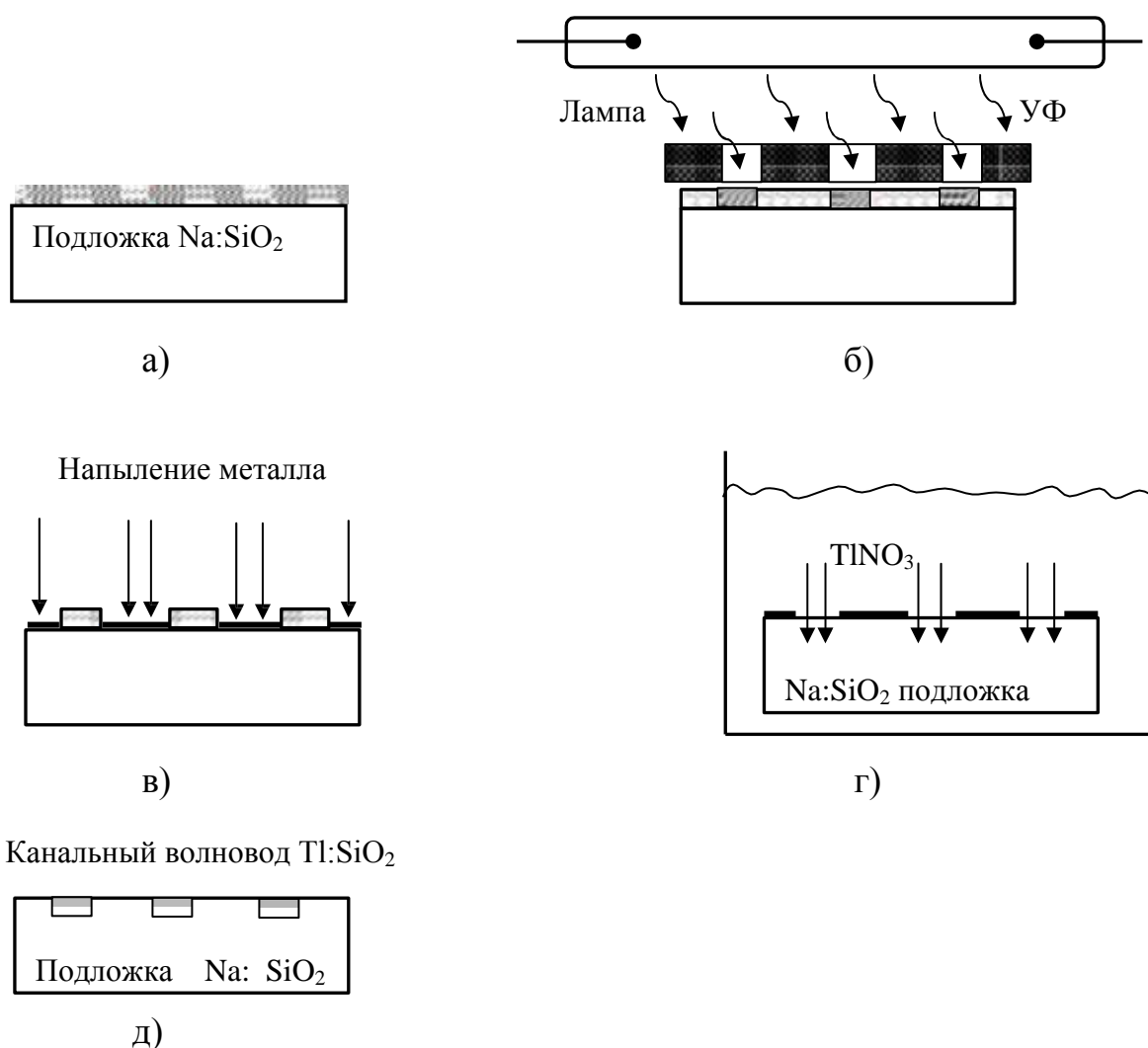


Рис. 5.23. Стадии изготовления канального заглубленного градиентного волновода:
а – подложка с фоторезистом; б – маскирование и экспонирование;
в – проявка и металлизация; г – ионный обмен в расплаве;
д – заглубленный градиентный волновод

Раздел 8. Оптические полимеры.

В химии полимеров известно большое количество соединений, в той или иной мере обладающих характеристиками, необходимыми для производства оптических компонентов. В первую очередь, это прозрачность – малый уровень потерь на прохождение для оптического излучения в некотором спектральном диапазоне.

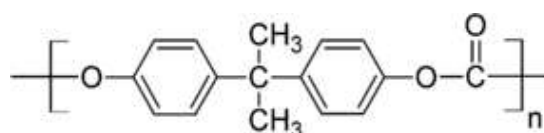
Основные полимерные соединения, представляющие интерес для оптического производства, суть: полиметилметакрилат и сополимеры метилметакрилата; металлосодержащие сополиметакрилаты и иономеры; фторсо-

держателе; сополиметакрилаты; полистирол и сополимеры стирола; поликарбонаты; полиамиды; полиимиды; полисульфоны; эпоксиполимеры; полиолефины; фторопласты; поливинилхлорид; поливинил-N-карбазол; поливинилацетат; поливиниловый спирт; поливинилацетали; полиалкилентерефталаты; аллиловые сополимеры и др.

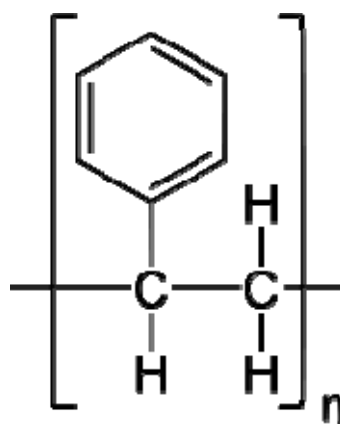
Широкая номенклатура материалов позволяет выбрать полимер, наиболее полно удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к конкретным оптическим компонентам, как по оптическим характеристикам (показатель преломления, спектральный диапазон, затухание, дисперсия), так и по механическим и эксплуатационным параметрам (твердость, упругость, износостойкость, прочность на изгиб, технологичность производства, устойчивость к климатическим факторам). Оптические полимеры заметно уступают силикатному стеклу по твердости, преимуществами же их являются низкая плотность (в 2–3 раза меньшая, чем у стекла К-8) и ударная вязкость, существенно (в 9–40 раз) превышающая ударную вязкость названного оптического стекла. Теплопроводность и ТКР у оптических полимеров в несколько раз уступают таковым для стекла. Большинство оптических полимеров термопластично.

Наиболее широкое применение в оптической промышленности нашли три основных полимерных соединения: полиметилметакрилат (ПММА), полистирол (ПС) и поликарбонат (ПК).

Химическая формула ПММА – $[-CH_2-C(CH_3)COOCH_3-]_n$, полистирола – $(C_8H_8)_n$, поликарбоната – $(-O-R-O-CO-)_n$; структурные формулы этих полимеров показаны на рис. 4.1.



поликарбонат



полистирол

Рис. 4.1. Структурная формула некоторых оптических полимеров

На рис. 4.2 показаны спектры пропускания оптических полимеров ПММА(1), ПС(2) и ПК(3) в слое толщиной 1 мм.

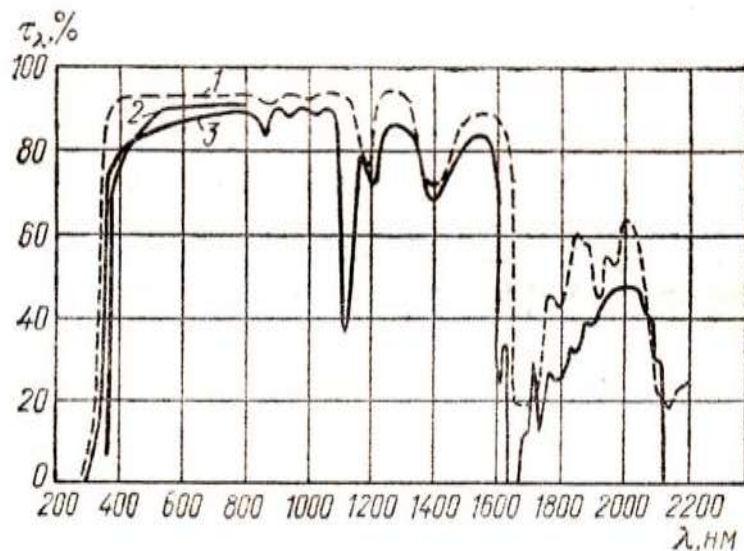


Рис. 4.2. Спектры пропускания оптических полимеров

Следует отметить наличие пиков поглощения в ближней инфракрасной области. В табл. 4.3 приведены основные физико-технические характеристики оптических полимеров.

Таблица 4.3

Физико-технические параметры оптических полимеров

Характеристика	Полиметакрилат			Полистирол блочный «Д» (ГОСТ 9440—60)	Смола поликарбонатная «Дифтон» (ТУ 6-16-1450—69)
	ЛСО-М	ЛСО-М6	ЛПТ (МРТУ 6-05-871—66)		
Показатель преломления n_e (20° С)	1,49	1,49	1,49	1,59	1,58
Коэффициент ν_e	—	—	—	30,8	—
Коэффициент пропускания τ	См. рис.	(кривая 1)		рис. (кривая 2)	рис. (кривая 3)
Коэффициент расширения $\alpha \cdot 10^7$ град ⁻¹	600	—	900	800 (0+50° С)	600
Рекомендуемая температура эксплуатации, °С	± 60	± 50	± 50	± 40	± 100
Плотность, г/см ³	1,19	1,19	1,19± ± 0,01	1,05 ^{+0,5}	1,2
Твердость по Бринеллю, МПа, не менее	130	130	170—180	140—150	150—160
Усадка, %	0,6—0,8	—	—	0,4—0,6	0,5—0,7

Основные области применения оптических полимеров в оптических системах хранения, обработки и передачи информации – изготовление волоконных оптических световодов и оптических компакт-дисков. Также оптические полимеры используются при изготовлении линз (например, для бытовых очков).

Раздел 9. Специальные оптические материалы и их технологии.

К таким материалам относятся электрооптические материалы, нелинейно-оптические материалы, акустооптические материалы и магнитооптические материалы. При этом акустооптические и магнитооптические материалы могут быть как аморфными, так и монокристаллическими, тогда как электрооптические и нелинейно-оптические материалы – только монокристаллическими. Отдельного упоминания в категории оптических материалов со специальными свойствами заслуживают лазерные генерационные среды. Частично они рассматривались в главе об оптических стеклах применительно к аморфным средам – лазерным стеклам, однако лазерные монокристаллы занимают особое место в технологии оптических материалов, в основном, из-за повышенных требований к оптической однородности и чистоте монокристаллов, потребных для таких применений. Кроме того, необходимо четко разграничивать две существенно различных категории лазерных монокристаллов: лазерные диэлектрические кристаллы и полупроводниковые лазерные кристаллы. Несмотря на внешне одинаковое назначение – генерацию (и усиление) когерентного оптического излучения – эти два класса оптических монокристаллов существенно отличаются друг от друга физическими принципами работы и технологическими основами изготовления. Так, лазерные диэлектрические кристаллы в большинстве случаев представляют из себя обычные прозрачные в определенном спектральном диапазоне монокристаллы, в кристаллическую решетку которых внедрено некоторое количество ионов (в основном, редкоземельной и переходной групп), обладающих специфической структурой уровней энергии. Эта структура уровней позволяет им поглощать излучение накачки в одном участке спектра и испускать кванты вынужденного излучения в другом спектральном диапазоне. Роль исходного монокристалла тут сводится, в основном, к обеспечению места размещения лазерных ионов и созданию для них лучших условий поглощения накачки, излучения квантов генерации, отвода тепла. Поэтому основные требова-

ния к лазерным диэлектрическим кристаллам – быть удобной матрицей для ионов-активаторов. Основная проблема при создании таких кристаллов – подбор матрицы и активатора, согласованных по размерам параметров решетки, ионным радиусам элементов матрицы и иона-активатора, структуре уровней и особенностям взаимодействия ионов в матрице. Как правило, большинство ионов редкоземельной и переходной групп успешно внедряются в монокристаллические матрицы, однако достижимые концентрации легирования при этом существенно ниже, чем в стеклянных матрицах. Ионы-активаторы являются чужеродными для кристаллической решетки монокристалла матрицы и при увеличении концентрации примеси происходит увеличение числа дефектов решетки и ухудшение физико-химических и оптических свойств монокристалла, что приводит к ухудшению генерационных характеристик лазерного монокристалла.

Полупроводниковые лазерные кристаллы, напротив, представляют собой совершенно специфический оптический материал как с точки зрения физических принципов работы, так и с точки зрения технологии производства. Поэтому представляется целесообразным вынести описание вопросов производства и физических свойств полупроводниковых кристаллов для применения в оптоэлектронике и лазерной технике в специальный раздел, включив туда же и технологии производства полупроводниковых лазеров.

4.1. Электрооптические материалы

Электрооптические материалы используются для изготовления оптических модуляторов лазерного излучения. Поэтому к ним предъявляются некоторые специфические требования, дополняющие обычно предъявляемые к оптическим материалам.

1. Высокая оптическая однородность, особенно в диапазоне рабочих частот.

2. Высокая твердость материала, что способствует более точной обработке поверхностей и лучшей устойчивости к механическим повреждениям в процессе эксплуатации.

3. Малая анизотропия теплового расширения, высокая температурная стабильность электрооптических коэффициентов.

4. Нерастворимость в воде и обычных технических растворителях.

5. Хорошие диэлектрические характеристики в диапазоне рабочих частот модуляции и напряженностей модулирующих полей в интервале рабочих температур.

6. Устойчивость к действию мощного лазерного излучения.

7. Высокая химическая стойкость к воздействиям атмосферы и ее компонент.

8. Минимальная величина тангенса угла диэлектрических потерь.

К электрооптическим материалам относят анизотропные монокристаллы (как правило), обладающие сильно выраженным электрооптическим эффектом. Суть электрооптического эффекта можно описать следующим образом. Если в отсутствии внешнего электрического поля эллипсоид показателей преломления анизотропного кристалла имеет вид

$$\left(\frac{x}{n_{11}}\right)^2 + \left(\frac{y}{n_{22}}\right)^2 + \left(\frac{z}{n_{33}}\right)^2 = 1,$$

т. е. кристалл характеризуется тремя компонентами тензора диэлектрической проницаемости ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{33} (причем у ряда кристаллов возможно равенство некоторых из этих компонент, например, $\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$ и, соответственно, длины двух полуосей эллипсоида показателя преломления равны: $n_{11} = n_{22} = n_o$, тогда как длина третьей полуоси отличается, $n_{33} \neq n_{11}$, $n_{33} = n_e$, т. е. кристалл является одноосным), то при приложении к кристаллу внешнего электрического поля эллипсоид показателей преломления изменяет свою форму (размеры полуосей) и положение в пространстве, и приобретает вид

$$\left(\frac{1}{n^2}\right)_1 x^2 + \left(\frac{1}{n^2}\right)_2 y^2 + \left(\frac{1}{n^2}\right)_3 z^2 + 2\left(\frac{1}{n^2}\right)_4 yz + 2\left(\frac{1}{n^2}\right)_5 zx + 2\left(\frac{1}{n^2}\right)_6 xy = 1.$$

При этом, в отсутствие внешнего поля, при $E_{\text{вн}} = 0$, $(1/n^2)_1 = (1/n_{11})^2$; $(1/n^2)_2 = (1/n_{22})^2$; $(1/n^2)_3 = (1/n_{33})^2$, тогда, как $(1/n^2)_{4,5,6} = 0$. При наличии же внешнего поля с некоторой напряженностью $E_{\text{вн}} \neq 0$ для приращений этих коэффициентов справедлива формула

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_i = \sum_{ij} r_{ij} E_j; \quad j=1 \equiv x, \quad 2 \equiv y, \quad 3 \equiv z; \quad i=1, 2, 3, 4, 5, 6,$$

где суммирование производится по индексу j (ассоциированному с осями x , y , z соответственно) от $j=1$ до $j=3$. Из формулы видно, что приращение коэффициентов $\Delta(1/n^2)_i \sim E$, первой степени напряженности электрического поля, что соответствует линейному электрооптическому эффекту, эффекту Поккельса. Существует и квадратичный электрооптический эффект, эффект Керра, но, как правило, он выражен гораздо слабее. Соотношение между $\Delta(1/n^2)_i$ и E_j может быть записано в матричной форме, в виде произведения двух матриц $|r_{ij}|$ и $|E_j|$:

$$\begin{vmatrix} \Delta(1/n^2)_1 \\ \Delta(1/n^2)_2 \\ \Delta(1/n^2)_3 \\ \Delta(1/n^2)_4 \\ \Delta(1/n^2)_5 \\ \Delta(1/n^2)_6 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \\ r_{41} & r_{42} & r_{43} \\ r_{51} & r_{52} & r_{53} \\ r_{61} & r_{62} & r_{63} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{vmatrix}.$$

Матрица $|r_{ij}|$ размерностью 3×6 называется матрицей электрооптических коэффициентов и полностью описывает электрооптические свойства кристалла. При этом некоторые коэффициенты r_{ij} могут быть равны между собой или равны нулю. Размерность электрооптических коэффициентов r_{ij} [м/В]. Типичные величины для большинства монокристаллов лежат в диапазоне $(0,5-20) \times 10^{-12}$ м/В, однако у некоторых материалов $|r_{ij}|$ может быть и на порядок больше, достигая величины $(200-300) \times 10^{-12}$ м/В. Компоненты матрицы $|r_{ij}|$ слабо зависят от длины волны оптического излучения, на котором наблюдается электрооптический эффект, но у некоторых материалов (как правило, у сегнетоэлектриков) эти коэффициенты сильно зависят от температуры, возрастая при приближении к точке Кюри – точке фазового перехода. Зная компоненты матрицы электрооптических коэффициентов, можно рассчитать поведение и свойства электрооптического кристалла и взаимодействие оптической волны с этим кристаллом при любом направлении приложенного к кристаллу внешнего электрического поля. Поэтому матрица электрооптических коэффициентов является исключительно важным параметром электрооптического материала.

Для оценки возможности использования данного оптического монокристалла в качестве основы электрооптического модулятора применяют так называемый коэффициент электрооптического качества $F = (n_\alpha)^7 (r_{\alpha\beta})^2 (\epsilon_\beta)^{-1}$, где n_α – длина полуоси эллипсоида показателей преломления вдоль оси α , поле модуляции E_β приложено вдоль оси β и ϵ_β – диэлектрическая проницаемость среды на частоте модуляции. Таким образом, для изготовления эффективного электрооптического модулятора выгодно использовать материалы с большим n_α , большими значениями r_{ij} и малыми величинами ϵ_β .

В настоящее время известно несколько десятков оптических материалов, проявляющих электрооптические свойства. Многие из них являются традиционными диэлектрическими монокристаллами различного состава, многие являются классическими полупроводниками, некоторые относятся к классу оптических керамик. Перечисление и описание свойств всех этих материалов выходит за рамки настоящего учебного пособия, поэтому мы ограничимся описанием нескольких монокристаллов, представляющих наибольший интерес либо с практической (применение в реальных оптических и волоконно-оптических системах передачи информации) либо с научно-технической и познавательной стороны. При этом при рассмотрении различных электрооптических материалов в качестве основы для разработки и создания элементов и узлов волоконно-оптических систем передачи необходимо, кроме описанных выше параметров, входящих, например, в коэффициент электрооптического качества, учитывать и другие факторы, не менее важные для промышленного использования данного материала. Так, материал должен быть оптически однородным, особенно в диапазоне рабочих частот. Материал должен обладать достаточно высокой

твердостью, что способствует более точной механической обработке оптических поверхностей рабочих элементов и лучшей сохраняемости их в процессе эксплуатации. Минимальная анизотропия теплового расширения обеспечивает высокую стабильность электрооптических коэффициентов, температурная нестабильность которых должна быть небольшой по величине и линейной по характеру. Материал должен быть нерастворим в воде и в обычно применяемых растворителях. Необходимы хорошие диэлектрические характеристики в диапазоне рабочих частот и напряженностей полей во всем интервале рабочих температур. Требуются также высокая лучевая стойкость к действию мощного лазерного излучения, высокая химическая стойкость по отношению к действию окружающей атмосферы, минимальная величина тангенса угла диэлектрических потерь.

Конечно, не все электрооптические материалы соответствуют всем описанным выше требованиям. Например, дигидрофосфат калия (DKDP), являясь весьма эффективным электрооптическим материалом, проявляет сильную гигроскопичность. Тем не менее, перечисленные выше технологические качества весьма желательно учитывать при выборе электрооптического материала.

В ряде случаев для быстрой оценки свойств электрооптического материала вместо описанного выше коэффициента электрооптического качества F используют более простой и наглядный параметр – управляющее напряжение, или полуволновое напряжение, необходимое для создания взаимной разности фаз между ортогональными компонентами поляризации, равной π , при использовании поперечной схемы модуляции и соотношении длины и толщины кристалла $L/D = 1$. В традиционной схеме модулятора, использующей скрещенные поляризаторы, это напряжение будет соответствовать полностью открытому модулятору, т. е. максимальному пропусканию излучения. Естественно, этот параметр зависит от длины волны излучения, однако он дает достаточное представление об электрооптических свойствах данного кристалла.

В табл. 4.1 приведены основные параметры некоторых часто используемых электрооптических материалов.

Таблица 4.1

Электрооптические материалы и их параметры

Название	Химическая формула	Электрооптический коэффициент r_{ij} , CGSE $\times 10^8$	Показатель преломления
Калия дигидрофосфат	KH_2PO_4	$r_{63} = 32$	$n_o = 1,49$
Дейтерированный калия дигидрофосфат	KD_2PO_4	$r_{63} = 72$	$n_o = 1,49$
Бария-стронция ниобат	$\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$	$r_{33} = 4020$	$n_o = 2,3$
Лития ниобат	LiNbO_3	$r_{33} = 92$	$n_o = 2,276$
Галлия арсенид	GaAs	$r_{41} = 2-5$	$n = 3,6$

Приведенные в таблице материалы, конечно, не исчерпывают всего многообразия электрооптических материалов – их более 100, – однако они представляют наиболее практически интересные классы электрооптических материалов, как по параметрам и характеристикам, так и по методам производства. Так, кроме упомянутых в таблице дигидрофосфатов (калия дигидрофосфат, часто называемый KDP и дейтерированный калия дигидрофосфат – DKDP), известны и другие дигидрофосфаты и дигидроарсенаты щелочных металлов и аммония. Все они проявляют выраженный пьезоэлектрический эффект, являются водорастворимыми и гигроскопичными. Выращивание монокристаллов этого класса производится из пересыщенных водных растворов соответствующей соли при относительно невысоких температурах – несколько десятков градусов. Так как скорость роста кристаллической решетки у кристаллов этого класса различна на разных кристаллографических плоскостях, особое значение для получения больших кристаллов высокого оптического качества имеет правильный выбор геометрии зародыша и тщательная оптимизация гидродинамического режима в зоне роста (например, путем использования реверсивного вращения затравочного кристалла при выращивании). Существующие технологии позволяют выращивать монокристаллы весьма больших размеров – 20–30 см. Область прозрачности кристаллов этого класса перекрывает диапазон 0,3–1,5 мкм, при этом большие поперечные размеры кристалла позволяют использовать его для модуляции оптического излучения большой мощности в схемах с продольным электрооптическим эффектом, при котором полуволновое напряжение не зависит от геометрических параметров электрооптического кристалла, а только от типа кристалла и длины волны модулируемого излучения (типичные значения полуволнового напряжения этих материалов лежат в диапазоне 4–16 кВ). Однако гигроскопичность этих материалов представляет серьезную проблему для конструктора соответствующих оптических модуляторов – необходима герметизация внутренних объемов приборов и заполнение их нерастворяющимися органическими жидкостями, например, этанолом.

Другой класс электрооптических материалов – ниобаты – включает в себя типичные диэлектрические монокристаллы, такие, как ниобат лития, танталат лития, ниобат калия–лития, ниобат бария–натрия, танталат–ниобат калия и другие. В отличие от группы дигидрофосфатов, эти кристаллы не растворяются в воде, при этом обладают не очень высокими температурами плавления (от 1000 до 1600 °C), относительно высокой твердостью, т. е. весьма технологичны при выращивании и обработке. Выращивание этих кристаллов производят методами Киропулоса или Чохральского, для приготовления шихты используют химически чистые окислы и углекислые соли (например, для изготовления монокристаллов LiNbO_3 применяют бикарбонат лития Li_2CO_3 и окись ниобия Nb_2O_3).

Плавку шихты и выращивание монокристаллов производят в платиновых тиглях, при этом для выращивания некоторых кристаллов необходимо создание постоянного электрического поля между кристаллом и расплавом. Типичные размеры выращенных монокристаллов составляют 20–30 мм в диаметре и 100–150 мм длиной. После выращивания все монокристаллы подвергают отжигу для снятия внутренних механических напряжений и улучшения оптической однородности.

Третий класс электрооптических материалов включает полупроводниковые кристаллы, такие, как арсенид галлия GaAs и фосфид галлия GaP. В числе их достоинств – относительно высокие электрооптические коэффициенты r_{ij} и большой показатель преломления, слабо зависящий от длины волны в инфракрасном диапазоне (до 10 мкм), что позволяет получать большую величину произведения $n_o^3 r_{ij}$, т. е. малую величину полуволнового напряжения U_π . Электрооптические модуляторы на основе этих материалов используются для модуляции излучения CO₂ лазеров (в длинноволновом диапазоне полупроводниковые материалы прозрачны). Технология изготовления этих материалов не отличается от таковой для материалов полупроводниковых лазеров и фотоприемников.

4.2. Акустооптические материалы

Акустооптические материалы используются при изготовлении акустооптических модуляторов, применяемых для модуляции параметров лазерного излучения, а также для устройств оптической обработки информации – спектроанализаторов, корреляторов, оптических процессоров. Поэтому к ним предъявляются те же требования, что и к электрооптическим материалам, а также некоторые дополнительные требования, необходимые для получения высокой эффективности акустооптического взаимодействия.

В основе работы акустооптических модуляторов лежит эффект фотоупругости (упругооптический эффект) – изменение эллипсоида показателя преломления оптической среды при появлении в среде механических напряжений. При работе акустооптического модулятора в прозрачном звукопроводе возбуждается акустическая волна с частотой от 10 МГц до нескольких гигагерц. Создаваемые этой волной механические напряжения вызывают периодические изменения показателя преломления материала звукопровода. Оптическое излучение, проходя через звукопровод, изменяет свои параметры соответственно изменениям показателя преломления. Для строгого теоретического описания акустооптического взаимодействия необходимо использовать формализм тензора фотоупругости. При этом изменение компонент эллипсоида показателей преломления при возникновении в среде механических напряжений описывается формулой

$$\Delta(n^{-2})_{ij} = \sum p_{ij,kl} S_{kl},$$

где $p_{ij,kl}$ – тензор фотоупругости (упругооптический тензор) четвертого ранга, S_{kl} – тензор деформации. Для прикладных технических целей используют упрощенный подход, полагая, что локальное изменение показателя преломления акустооптического материала под действием акустической волны выражается соотношением

$$\Delta(n_0) = \left(\frac{1}{2} M I_s \right)^{1/2}$$

Здесь I_s – интенсивность акустической волны в данной точке звукопровода, Вт/м², а M – некоторый параметр, характеризующий эффективность, с которой звук изменяет показатель преломления материала звукопровода. Этот параметр называется коэффициентом акустооптического качества и зависит от параметров материала звукопровода следующим образом:

$$M = p^2 n^6 / \rho V_s^3,$$

где p – фотоупругая постоянная материала, n – показатель преломления материала звукопровода, ρ – плотность, V_s – скорость звука в материале звукопровода. Следовательно, эффективный акустооптический материал должен иметь высокую фотоупругую постоянную, большой показатель преломления, малую плотность и малую скорость звука, причем некоторые характеристики очень сильно влияют на общую эффективность материала (третья и шестая степени!). Существует несколько десятков акустооптических материалов, как монокристаллических, так и аморфных. Некоторые из них приведены в табл. 4.2. Из таблицы видно, что в группу акустооптических материалов входят аморфные стекла, диэлектрические монокристаллы и полупроводниковые монокристаллы. Изготовление акустооптических материалов производится по технологиям, характерным для соответствующих категорий материалов – варка в тиглях для стекол, метод Чохральского или гидротермальный синтез для диэлектрических монокристаллов, методы Бриджмена, Чалмерса и зонная плавка для полупроводниковых монокристаллов. Требования к чистоте исходных материалов аналогичны предъявляемым к оптическим средам для генерации излучения или к полупроводниковым лазерным материалам.

Таблица 4.2

Акустооптические материалы и их параметры

Материал, формула	Диапазон прозрачности, мкм	Плотность, ρ г/см ³	Скорость звука, м/с×10 ⁻³	Показатель прелом- ления n	Акусто- оптический коэффициент качества $M \times 10^{15}$ с ³ /кг
Плавленый кварц (SiO ₂)	0,2–4,5	2,20	5,96	1,457	1,56

Окончание табл. 4.2

Материал, формула	Диапазон прозрачности, мкм	Плотность, ρ , г/см ³	Скорость звука, м/с $\times 10^{-3}$	Показатель прелом- ления n	Акусто- оптический коэффициент качества, $M \times 10^{15}$ с ³ /кг
Пара- теллури- т (TeO ₂)	0,47–2,7	5,87	2,6	2,089	433
Стекло ТФ-7	–	4,52	3,63	1,728	5,12
Стекло ТФ-10	–	5,19	3,7	1,806	7,34
Стекло СТФ-2	–	6,12	3,2	2,16	9,7
As ₂ Se ₃	0,9–11	4,64	2,25	2,893	1090
Кварц монокристал- лический (SiO ₂)	0,12–4,5	2,65	–	n_e 1,553 n_o 1,544	2,383
Ниобат лития (LiNbO ₃)	0,4–4,5	4,64	–	n_o 2,27 n_e 2,18	5,6
Арсенид галлия (GaAs)	1–11	5,34	–	3,34 (8 мкм)	104
Теллур (Te)	5,0–20,0	6,24	2,2	4,8	4400

Следует отметить, что плавленый кварц принят за эталон акустооптического материала, поэтому иногда в литературе указывается коэффициент акустооптического качества по отношению к плавленому кварцу, считая для последнего $M = 1$.

