



UMCS

UNIwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
w Lublinie

Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych

Dziedzina: Nauki Ścisłe i Przyrodnicze

Dyscyplina: Nauki Chemiczne

Maciej Grzesiak

nr albumu: 272480

**Technologia szkieł typu high silica
domieszkowanych F lub B_2O_3
(Technology of high-silica glass doped with F or B_2O_3)**

Rozprawa doktorska przygotowywana pod kierunkiem naukowym
Dr hab. Pawła Mergo, prof. UMCS

w Instytucie Nauk Chemicznych

LUBLIN, 2024

Chciałbym serdecznie podziękować mojemu Promotorowi
dr hab. Pawłowi Mergo, prof. UMCS
za wszechstronną pomoc, opiekę merytoryczną, cenne uwagi
oraz liczne sugestie udzielane mi podczas realizacji badań naukowych
oraz przygotowanie niniejszej pracy doktorskiej

Chciałbym również podziękować **kolegom, koleżankom**
oraz wszystkim **pracownikom** Pracowni Technologii Światłowodów UMCS
za wsparcie i życzliwość podczas wykonywania pracy doktorskiej
oraz nieustanną motywację do realizowania celów naukowych.

Narzeczonej i rodzinie dziękuję za pomoc, cierpliwość
motywację i nieustającą wiarę we mnie.

Spis treści

Wstęp	7
Cel pracy	9
Część teoretyczna	11
1. Światłowody	12
1.1. Podstawowe informacje o światłowodach	12
1.2. Rodzaje szkieł światłowodowych	14
1.2.1. Szkła tlenkowe wieloskładnikowe	14
1.2.2. Szkła fluorkowe i halogenkowe	15
1.2.3. Szkła chalcogenidkowe	15
1.2.4. Szkła polimerowe	16
1.3. Dyspersja	16
1.3.1. Dyspersja materiałowa	17
1.3.2. Dyspersja falowodowa	19
1.3.3. Dyspersja chromatyczna w światłowodach	20
1.4. Światłowody o kształtowanej dyspersji	20
2. Technologia wytwarzania światłowodów	26
2.1. Technologie wytwarzania preform światłowodowych	26
2.2. OVD	29
2.3. VAD	31
2.4. MCVD	32
2.4.1. Substraty	34
2.4.2. Aspekty chemiczne	34
2.4.3. Ruch cząstek – termoforeza	36
2.4.4. Konsolidacja porowatej warstwy	39
2.4.5. Kolaps preformy	40
2.4.6. Dwuetapowy proces MCVD	42
2.4.7. FCVD	43
2.4.8. PCVD	44
2.5. Szkło krzemionkowe domieszkowane fluorem	45

2.5.1.	Współczynnik załamania światła.....	47
2.5.2.	Lepkość.....	48
2.5.3.	Współczynnik rozszerzalności termicznej.....	49
2.6.	Szkło krzemionkowe domieszkowane tlenkiem boru	50
Część doświadczalna		53
3.	Obliczenia termodynamiczne procesu wytwarzania szkieł krzemionkowych	54
3.1.	Szkło krzemionkowe domieszkowane fluorem.....	54
3.1.1.	Domieszkowanie przy użyciu dichlorodifluorometanu – CCl_2F_2	56
3.1.2.	Domieszkowanie przy użyciu heksafluorku siarki – SF_6	64
3.1.3.	Domieszkowanie przy użyciu tetrafluorku krzemu – SiF_4	71
3.1.4.	Podsumowanie obliczeń termodynamicznych domieszkowania szkła krzemionkowego fluorem.....	78
3.2.	Szkło krzemionkowe domieszkowane tlenkiem boru	79
3.2.1.	Domieszkowanie przy użyciu trichloru boru – BCl_3	80
3.2.2.	Domieszkowanie przy użyciu tribromku boru – BBr_3	85
3.2.3.	Podsumowanie obliczeń termodynamicznych domieszkowania szkła krzemionkowego tlenkiem boru	89
4.	Obliczenia numeryczne struktur światłowodów	91
4.1.	Założenia w modelu numerycznym.....	91
4.1.1.	Dyspersja materiałowa	91
4.1.2.	Właściwości mechaniczne.....	94
4.1.3.	Efekt elasto-optyczny	95
4.1.4.	Właściwości optyczne	97
4.2.	Światłowodowy typu-W.....	98
4.2.1.	Struktura #1 – Rdzeń „telekomunikacyjny” + trench.....	98
4.2.2.	Struktura #2 – Rdzeń wysoko domieszkowany + trench	103
4.2.3.	Struktura #3 – Zmiana promienia rdzenia przy zachowaniu kształtu profilu	107
4.2.4.	Struktura #4 – Wpływ dyfuzji domieszki na dokładność modelu numerycznego.....	110
4.2.5.	Podsumowanie.....	114

4.3.	Wybór domieszki obniżającej współczynnik załamania światła w światłowodach typu-W.....	115
4.3.1.	Struktura #1 – rdzeń kołowy; zmienna ilość domieszki.....	116
4.3.2.	Struktura #2 – rdzeń kołowy; zmienna wartość R_t	118
4.3.3.	Struktura #3 – rdzeń eliptyczny; zmienna eliptyczność (e).....	119
4.3.4.	Struktura #4 – rdzeń eliptyczny; zmienna ilość domieszki	123
4.3.5.	Struktura #5 – rdzeń eliptyczny; zmienna wartość R_t	127
4.3.6.	Struktura #6 – porównanie wpływu domieszki w trenchu na właściwości optyczne światłowodu	130
4.3.7.	Podsumowanie.....	138
5.	Wytwarzanie preform domieszkowanych fluorem.....	140
5.1.	Założenia dla wytwarzania preform domieszkowanych fluorem.....	140
5.2.	Wytworzenie preform.....	143
5.2.1.	Preforma #1	143
5.2.2.	Preforma #2	144
5.2.3.	Preforma #3	145
5.2.4.	Preforma #4	147
5.2.5.	Preforma #5	149
5.2.6.	Preforma #6	150
5.2.7.	Preforma #7	151
5.2.8.	Preforma #8	153
5.2.9.	Preforma #9	156
5.2.10.	Preforma #10	157
5.2.11.	Preforma #11	160
5.2.12.	Preforma #12	161
5.2.13.	Preforma #13	163
5.2.14.	Preforma #14	165
5.3.	Podsumowanie.....	168
6.	Wytworzenie światłowodów o kształtowanej dyspersji chromatycznej	170
6.1.	Metodyka pomiaru dyspersji chromatycznej.....	170
6.2.	Wytworzone światłowody z kształtowaną dyspersją chromatyczną.....	174
6.2.1.	Struktura #1	174

6.2.2.	Struktura #2	178
6.2.3.	Struktura #3	181
6.2.4.	Struktura #4	184
6.2.5.	Struktura #5	187
6.3.	Podsumowanie.....	189
7.	Wnioski.....	191
Literatura		194
Spis rysunków i tabel.....		208
Streszczenie w języku polskim.....		221
Streszczenie w języku angielskim		223
Dorobek naukowy		225

Wstęp

Zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia, które w ujęciu klasycznym wykorzystywane jest do opisu zasady działania światłowodów zostało zaprezentowane na początku lat 40 XIX wieku przez Daniela Colladona i Jacquesa Babinet. Colladon zaobserwował, że światło ulega prowadzeniu przez strumień wody wypływający z naczynia [1]. W podobnym czasie Babinet zauważył podobny efekt w wygiętym pręcie szklanym oraz oświetlając dno butelki, z której wylewał wodę [2]. Doświadczenie zostało powtórzone w roku 1854 przez Johna Tyndalla [3].

Na przestrzeni ponad stu lat do rozwoju technik światłowodowych przyczyniło się wielu badaczy i jednym z przełomowych momentów w historii światłowodów było wynalezienie pierwszego lasera rubinowego w 1960 roku przez Theodora Maimana [4] oraz lasera półprzewodnikowego w 1962 roku [5]. Ze względu na dużą tłumienność szkła, do końca lat 60 używanie światłowodów ograniczone było do niewielkich odległości. Dopiero dokonania Charles'a Kao i George'a Hockhama [6] opublikowane w roku 1966 pokazały, że możliwe jest wykorzystanie światłowodów do transmisji na długie dystanse pod warunkiem otrzymania ultraczystego szkła. Niewiele później w roku 1970 firma Corning Glass wytworzyła światłowód o tłumieniu 20 dB/km [7]. Za swoje dokonania w dziedzinie światłowodów Charles Kao dostał nagrodę Nobla w 2009 roku [8]. Dalszy rozwój technologii światłowodów pozwolił na wytworzenie światłowodów o tłumieniu rzędu 0,2 dB/km dla długości fali 1,55 μm [9].

Szybki rozwój światłowodów znacznie wpłynął na wiele gałęzi przemysłu, w szczególności na telekomunikację światłowodową, która umożliwiła przesyłanie ogromnych ilości informacji na znacznie odległości. To znacznie przyczyniło się do globalnej wymiany informacji bez ograniczeń. W 2024 roku globalny rynek światłowodów wart jest 3,2 miliarda USD i przewiduje się, że do 2029 roku jego wartość wzrośnie do 6,8 miliarda USD [10].

Jednym z aspektów wpływających na transmisję światłowodową jest dyspersja chromatyczna, która wpływa na jakość przesyłanego sygnału. Zjawisko dyspersji chromatycznej prowadzi do rozmycia sygnału optycznego wskutek różnej prędkości propagacji fal świetlnych o różnych długościach. Na przestrzeni lat, opracowano specjalne konstrukcje światłowodów pozwalające na częściową kontrolę dyspersji chromatycznej w światłowodach poprzez ograniczenie jej lub kompensację.

Kształtowanie dyspersji chromatycznej w światłowodach można uzyskać odpowiednio kształtując profil współczynnika załamania światła poprzez rodzaj i ilość domieszek oraz wymiary i kształt profilu rdzenia. Kształtowanie dyspersji chromatycznej można również uzyskać dodając wokół rdzenia jedną lub więcej warstw płaszcza pośredniego lub poprzez strukturyzację przekroju poprzecznego światłowodu np. poprzez dodanie otworów powietrznych [11] lub elementów naprężających [12]. Przełomem w dziedzinie światłowodów specjalnych było zaprezentowanie nowego rodzaju włókien światłowodowych zwanych fonicznymi (mikrostrukturalnymi) [13] co jeszcze w większym stopniu umożliwiło kształtowanie właściwości optycznych światłowodów, w szczególności dyspersji chromatycznej.

Cel pracy

Celem niniejszej pracy było opracowanie technologii wytwarzania domieszkowanego szkła krzemionkowego typu high silica o obniżonym współczynniku załamania światła w stosunku do czystego szkła krzemionkowego poprzez zastosowanie domieszek fluoru lub tlenku boru. Dodatkowo, praca obejmowała wytworzenie światłowodów typu-W, charakteryzujących się odpowiednio ukształtowaną dyspersją chromatyczną, mających potencjalne zastosowanie w konstrukcjach specjalnych źródeł światła, takich jak supercontinuum czy lasery przestrajalne. Dla realizacji powyższego celu postawiono tezę, że *odpowiednie ukształtowanie profilu współczynnika załamania światła w światłowodzie typu-W, w szczególności dobór odpowiedniej szerokości i głębokości warstwy o obniżonym współczynniku załamania światła pozwoli otrzymać wysoce nieliniowe światłowody o kształtowanej charakterystyce dyspersji chromatycznej.*

Optyczne zjawiska nieliniowe są bardzo szeroko wykorzystywane szczególnie z wykorzystaniem światłowodów mikrostrukturalnych, które zyskały na popularności na przełomie wieku XX i XXI. Przed opracowaniem światłowodów mikrostrukturalnych bardzo kłopotliwe było uzyskanie odpowiednich efektów nieliniowych w światłowodach klasycznych ze względu na ograniczone możliwości sterowania wielkością i spektralną zmianą ich dyspersji chromatycznej. Światłowody mikrostrukturalne pozwoliły na dość swobodne kształtowanie dyspersji chromatycznej, co umożliwiło uzyskiwanie ekstremalnych wartości i kształtów dyspersji chromatycznej, niemożliwych do uzyskania w światłowodach klasycznych. Pomimo wielu zalet światłowodów mikrostrukturalnych, jedną z ich wad jest skomplikowana technologia wytwarzania. Najczęściej światłowody mikrostrukturalne wytwarza się w technologii *Stack and draw*, która polega na ręcznym układaniu struktury preformy złożonej z prętów i kapilar. Taki proces jest czasochłonny i wymaga dużej precyzji, ponadto ze względu na charakter technologii występują problemy z jednorodnością geometryczną wzdłuż preformy co przekłada się na ilość uzyskanego światłowodu o żądanych parametrach.

W przeciwieństwie do światłowodów mikrostrukturalnych, technologia wytwarzania światłowodów klasycznych pozwala na uzyskanie wielu kilometrów jednorodnego włókna z jednej preformy. Ponadto wytworzenie takiej preformy jest bardziej powtarzalne i mniej skomplikowane. Wykorzystując znaną technologię światłowodów typu-W i modyfikując ją poprzez zastosowanie nietypowych, dużych domieszek GeO_2 w rdzeniu (20–30% mol) oraz

odpowiednio projektując rozkład współczynnika załamania światła poprzez zastosowanie warstwy o obniżonym współczynniku załamania światła możliwe jest kształtowanie dyspersji chromatycznej w stosunkowo szerokim zakresie wartości oraz długości fal. W pewnych zastosowaniach, takie światłowody mogą być alternatywą dla światłowodów mikrostrukturalnych.

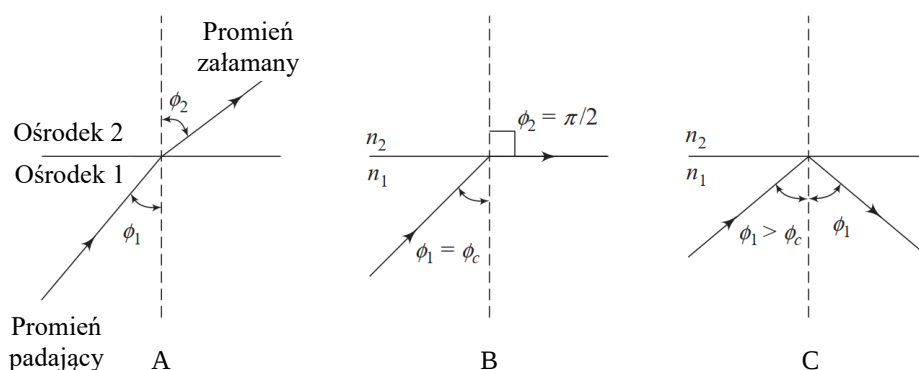
Część teoretyczna

1. Światłowody

W niniejszym rozdziale przedstawiono definicje, najważniejsze rodzaje światłowodów klasycznych oraz zdefiniowano najważniejsze parametry stosowane do ich charakteryzacji optycznej. Ponadto omówiono wybrane światłowody o kształtowanej dyspersji chromatycznej zarówno klasyczne jak i mikrostrukturalne.

1.1. Podstawowe informacje o światłowodach

Światłowod jest ciekim włóknem dielektrycznym o przekroju kołowym, najczęściej wykonanym ze szkła krzemionkowego, w którym można wyróżnić dwa główne obszary, czyli rdzeń i otaczający go płaszcz. Rdzeń światłowodu znajduje się w centralnym punkcie światłowodu i jest wykonany z materiału o większym współczynniku załamania światła od otaczającego go płaszcza. W klasycznym rozumieniu optyki geometrycznej, propagacja w światłowodzie opiera się o zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia na granicy rdzenia i płaszcza. Zjawisko to jest częściowo powiązane z prawem Snella, które przedstawia równanie (1.1). Należy zauważyć, że prawo Snella jest poprawne tylko w przypadku, gdy kąt załamania ϕ_2 zawiera się w przedziale od 0° do 90° (Rysunek 1.1A). Kąt padania ϕ_1 dla którego kąt załamania wynosi 90° nazywa się kątem granicznym ϕ_c (Rysunek 1.1B). W przypadku gdy kąt padania ϕ_1 jest większy od kąta granicznego ϕ_c zachodzi zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia (Rysunek 1.1C).

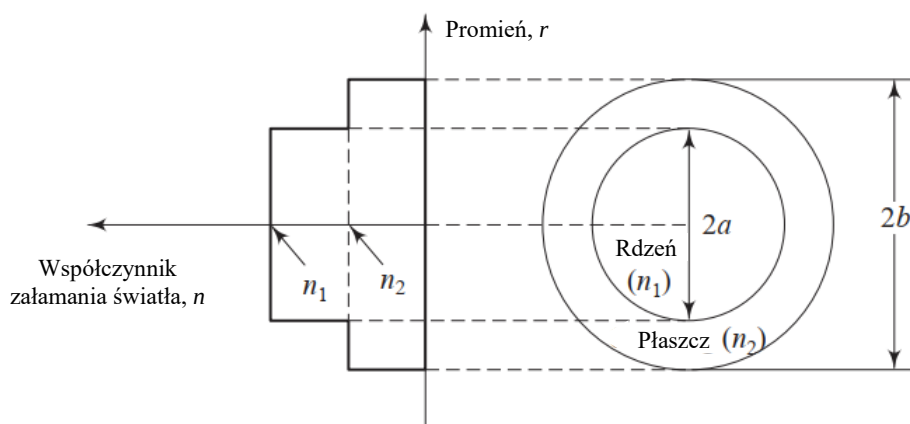


Rysunek 1.1 Trzy przypadki załamania światła na granicy dwóch różnych materiałów przy założeniu $n_1 > n_2$. Zjawisko załamania światła (A); przypadek kąta granicznego (B); całkowite wewnętrzne odbicie (C) [14].

$$n_1 \sin \phi_1 = n_2 \sin \phi_2 \quad (1.1)$$

gdzie n_1, n_2 – współczynniki załamania światła materiału 1 i 2; ϕ_1 i ϕ_2 – odpowiednio kąt padania i kąt załamania.

Najprostszym typem światłowodu jest włókno o skokowym profilu współczynnika załamania światła przedstawionym na Rysunku 1.2. W klasycznym, jednomodowym światłowodzie telekomunikacyjnym średnica rdzenia wynosi ok. 8,2 μm , natomiast średnica płaszczu najczęściej jest ustandaryzowana i wynosi 125 μm . W przypadku światłowodów wykonanych ze szkła krzemionkowego, zmianę wartości współczynnika załamania światła uzyskuje się poprzez dodatek odpowiednich domieszek. Zwiększenie wartości współczynnika załamania uzyskuje się wprowadzając do szkła domieszki takie jak tlenek germanu (GeO_2), tlenek fosforu (P_2O_5), natomiast zmniejszenie wartości współczynnika załamania uzyskuje się wprowadzając do szkła domieszki takie jak fluor (F) i tlenek boru (B_2O_3).



Rysunek 1.2 Schematyczne przedstawienie światłowodu o skokowym profilu współczynnika załamania światła. n_1, n_2 – współczynniki załamania światła rdzenia i płaszczu; a – promień rdzenia; b – promień płaszczu [14].

Wiążąc prawo Snella i zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia, dla światłowodów wprowadzono parametr zwany aperturą numeryczną (NA), który określa kąt akceptacji światłowodu α .

$$NA = \sin \alpha = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} = n_1 \sqrt{2\Delta} \quad (1.2)$$

Parametrem określającym zmianę współczynnika załamania światła jest znormalizowana zmiana współczynnika załamania światła (Δ) obliczana z następującego równania:

$$\Delta = \frac{(n_1^2 - n_2^2)}{2n_1^2} \quad (1.3)$$

Różnica współczynników załamania światła pomiędzy rdzeniem i płaszczem oraz promień rdzenia determinuje modowość światłowodu, wyrażaną za pomocą częstotliwości znormalizowanej V :

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} NA \quad (1.4)$$

Światłowód jest jednomodowy, gdy v jest mniejsze od 2,405. Długość fali, dla której częstotliwość znormalizowana wynosi 2,405 nosi nazwę długości fali odcięcia λ_c . W zakresie długości fal dłuższych od λ_c w światłowodzie propaguje tylko jeden mod. Wartość ta jest poprawna tylko dla światłowodów o profilu skokowym. W przypadku innych profili wartość ta przyjmuje zmienioną wartość [15]:

$$V = 2,405 \sqrt{1 + \frac{2}{g}} \quad (1.5)$$

gdzie g – parametr opisujący profil współczynnika załamania.

1.2. Rodzaje szkieł światłowodowych

Oprócz szkła krzemionkowego, światłowody są wytwarzane również z innych typów szkła, takich jak szkła tlenkowe wieloskładnikowe, szkła fluorkowe i halogenkowe, szkła chalcogenidkowe, oraz szkła polimerowe [16].

1.2.1. Szkła tlenkowe wieloskładnikowe

Wśród światłowodowych szkieł tlenkowych wieloskładnikowych wyróżnia się szkła lekkie oraz ciężkie, które cechują się zmniejszoną zawartością SiO_2 lub jej całkowitym brakiem. Szkła lekkie sodowo-wapniowo-krzemionkowe (typu SLS), takie jak $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-Li}_2\text{O-MgO}$, można wytwarzać w niższych temperaturach. Są one także stosunkowo tanie i posiadają dobre właściwości optyczne. Światłowody wykonane z tych szkieł charakteryzują się wyższą aperturą numeryczną w porównaniu do światłowodów z ze szkła krzemionkowego. Niemniej jednak wykazują gorsze właściwości mechaniczne oraz termiczne. Do głównych zalet szkieł światłowodowych typu SLS należą: łatwość doboru refrakcyjnych, termicznie dopasowanych par szkieł na rdzeń i płaszcz światłowodu, niski poziom rozpraszania Rayleigha, niewielka dyspersja oraz stabilność stanu szklistego.

Ciężkie wieloskładnikowe szkła tlenkowe ołowiowo-barowe wykazują przezroczystość w obszarze podczerwieni poza zakresem przezroczystości krzemionki ($\lambda > 2 \mu\text{m}$), aż do $\lambda \approx 4 \mu\text{m}$. Niemniej jednak posiadają te same wady co lekkie szkła, takie jak słaba podatność na ultraoczyszczanie, co skutkuje wyższymi stratami optycznymi. Najlepsze światłowody wykonane z ciężkich szkieł tlenkowych charakteryzują się stratami na poziomie dziesiątek i setek dB/km. Przykładowo, światłowód z rdzeniem o kompozycji $\text{GeO}_2\text{:Sb}_2\text{O}_3$ oraz płaszczem GeO_2 wykazuje tłumienie około 5 dB/km przy długości fali $2,4 \mu\text{m}$. Najczęściej skład ciężkich szkieł tlenkowych opiera się na bazie SiO_2 z dodatkiem kilku tlenków metali, takich jak PbO , Bi_2O_3 , WO_3 , La_2O_3 . Zastosowanie tych tlenków zwiększa gęstość szkła, a także poprawia jego właściwości optyczne oraz zdolność do pochłaniania promieniowania [16].

1.2.2. Szkła fluorkowe i halogenkowe

Do produkcji światłowodów wykorzystuje się także szkła halogenkowe, spośród których najlepsze właściwości mechaniczne wykazuje szkło fluorkowe. Najczęściej stosuje się szkło typu ZBLAN ($\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$) oraz jego odmiany, np. ZBLANT, ZBLANS. Szkła typu ZBLAN wykazują szeroki zakres transmisji optycznej od ultrafioletu po średnią podczerwień, natomiast niski współczynnik absorpcji zawdzięczają strukturze chemicznej, co umożliwia przesyłanie sygnału na znaczne odległości bez większych strat. Szkła typu ZBLAN charakteryzują się wysoką odpornością na rozpraszanie Rayleigha. Do głównych wad szkła ZBLAN należy niska odporność na wysokie temperatury, kruchość i wrażliwość na wilgoć oraz wysokie koszty produkcji [16].

Szkła typu ZBLAN charakteryzują się znacznie mniejszą wartością modułu Younga w porównaniu do słabo domieszkowanych szkieł krzemionkowych co ma bezpośredni wpływ na zmniejszenie energii fali fononowej. Z tego względu światłowody wykonane ze szkła typu ZBLAN posiadają duży potencjał w zastosowaniach jako lasery światłowodowe.

1.2.3. Szkła chalcogenidkowe

Są to szkła zawierające jeden lub więcej pierwiastków grupy VI, takich jak selen (Se), siarka (S), tellur (Te) w połączeniu z innymi pierwiastkami takimi jak arsen (As), german (Ge) czy antymon (Sb). Szkła te cechują się wyjątkowymi właściwościami optycznymi i fizycznymi między innymi szerokim zakresem transmisji od bliskiej do dalekiej

podczerwieni, wysokim współczynnikiem załamania światła oraz silnymi właściwościami nieliniowymi [16].

Podobnie jak w szklach halogenkowych, największym problem jest odpowiednie dobranie składu szkła pozwalające na utworzenie amorficznego szkła, które nie ulegnie dewitryfikacji w czasie wyciągania włókna. Zakresy istnienia szkła światłowodowego w układach chalcogenidkowych są niewielkie. W przypadku włókien światłowodowych chalcogenidkowych najbardziej użyteczny zakres spektralny odpowiada $\lambda \approx 1\text{--}8\text{ }\mu\text{m}$. W tym obszarze tłumienie optyczne jest mniejsze niż 1 dB/m. Wybrane kompozycje szkieł pozwalają uzyskać straty na poziomie kilkudziesięciu dB/km.

1.2.4. Szkła polimerowe

Światłowody polimerowe (ang. *Polymer Optical Fiber*) są specyficzną grupą światłowodów wykorzystywanych głównie tam, gdzie priorytetem są niskie koszty, elastyczność i łatwość instalacji. Głównym materiałem, z którego wytwarza się światłowody polimerowe jest poli(metakrylan metylu) (PMMA), który otrzymywany jest w reakcji wolno rodnikowej polimeryzacji [17]. Szkło PMMA charakteryzuje się dobrą jakością optyczną, elastycznością, dobrą odpornością chemiczną na zasady, roztwory soli, rozcieńczone kwasy, hydrolizę oraz starzenie UV. W celu uzyskania różnicy współczynników załamania światła pomiędzy płaszczem, a rdzeniem stosuje się domieszki innych polimerów jak polistyren (PS), poliwęglany (PC) oraz polimery fluorowane (np. CYTOP).

Ze względu na znaczne tłumienie w porównaniu do światłowodów ze szkła krzemionkowego, światłowody polimerowe wykorzystywane są głównie jako elementy dekoracyjne i oświetleniowe, w przemyśle motoryzacyjnym, w systemach audio (TOSLINK), czujnikach oraz w komunikacji na niewielkie odległości (np. LAN).

1.3. Dyspersja

Jednym z ważniejszych parametrów określających właściwości propagacyjne światłowodu jest dyspersja, którą najprościej można zdefiniować jako zależność parametrów ośrodka od długości fali. Wynikiem obecności zjawiska dyspersji w światłowodach jest rozmycie w czasie impulsu świetlnego propagowanego w światłowodzie. W światłowodach jednomodowych, w których nie występuje zjawisko dyspersji międzymodowej¹, wyróżnić

¹ Dyspersja międzymodowa to zjawisko, w którym różne mody światła propagują z różną prędkością w światłowodzie, co prowadzi do rozmycia sygnału.

można dwa główne źródła dyspersji: dyspersja materiałowa (D_m) oraz, dyspersja falowodowa (D_w) których sumą jest tak zwana dyspersja chromatyczna.

1.3.1. Dyspersja materiałowa

Dyspersja materiałowa w światłowodach wynika z tego, że współczynniki załamania materiałów zależą od długości fali. Jest ona niezależna od geometrii światłowodu. Jednym z parametrów określających właściwości dyspersyjne szkieł jest liczba Abbego określana na podstawie współczynników załamania światła zmierzonych dla trzech długości fali (linii Fraunhofera):

- n_D – 589,30 nm (barwa żółta, linia sodu D),
- n_F – 486,13 nm (barwa niebiesko-zielona, linia wodoru F),
- n_C – 656,27 nm (barwa czerwona, linia wodoru C).

Znając współczynniki załamania światła dla poszczególnych linii Fraunhofera, liczbę Abbego można obliczyć z równania:

$$v_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (1.6)$$

Liczba Abbego pozwala na klasyfikację szkieł i innych materiałów optycznych, ale nie pozwala na analityczne przedstawienie zależności współczynnika załamania światła od długości fali. W tym celu wykorzystuje się równania dyspersyjne, z których najczęściej stosowane jest równanie Sellmeiera:

$$n^2 + 1 = \sum_{i=1}^3 \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - B_i^2} \quad (1.7)$$

gdzie A_i to eksperymentalnie wyznaczone współczynniki dla długości fal odpowiadających rezonansowej częstotliwości absorpcyjnej B_i . Obecnie do opisu szkieł, najczęściej stosuje się wzór Sellmeiera wykorzystujący trzy rezonansowe długości fal, a współczynniki A_i i B_i najczęściej są stabelaryzowane.

Dla dalszego opisu dyspersji należy zdefiniować kolejne pojęcia związane z falową naturą światła. Współczynnik załamania światła danego materiału przedstawia się równaniem:

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.8)$$

gdzie c – prędkość światła w próżni, v – prędkość światła w danym materiale.

W teorii falowej parametr v określany jest jako prędkość fazowa v_p :

$$v_p = \frac{c}{n} = \frac{\omega}{\beta} \quad (1.9)$$

gdzie ω – częstotliwość kołowa (rad/s) i β – stała propagacji.

Ze względu na to, że materiał światłowodu jest materiałem dyspersyjnym, należy zauważyć, że impuls światła propagowany w światłowodzie nie porusza się z prędkością fazową, ale z tak zwaną prędkością grupową v_g :

$$v_g = \frac{d\omega}{d\beta} = \frac{1}{d\beta/d\omega} \quad (1.10)$$

Jako że prędkość fazowa jest funkcją częstotliwości kołowej ω można wprowadzić kolejne równanie:

$$v_g = \frac{v_p}{1 - (\omega/v_p)(dv_p/d\omega)} \quad (1.11)$$

Impuls świetlny będzie podróżował przez materiał dyspersyjny (np. rdzeń światłowodu) z prędkością grupową v_g . Dla takiego impulsu można zdefiniować tzw. grupowy współczynnik załamania oznaczany symbolem n_g lub N :

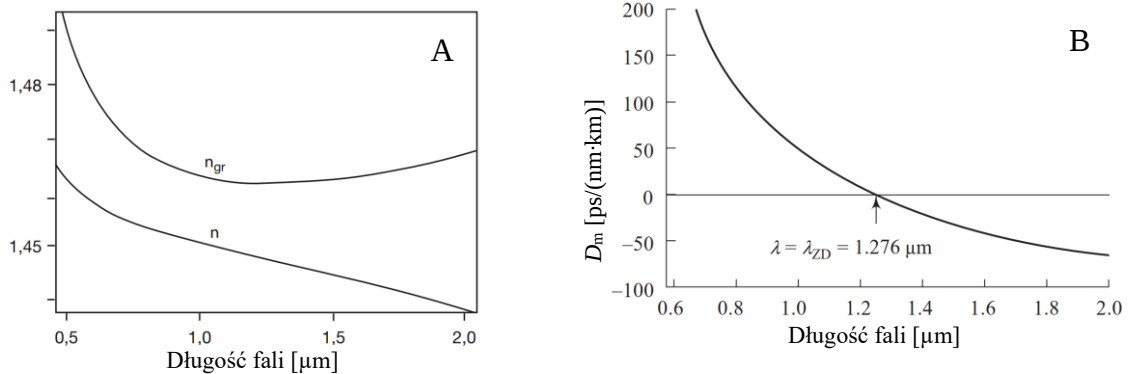
$$n_g = N = \frac{c}{v_g} \quad (1.12)$$

Łącząc równania (1.10) i (1.12) otrzymujemy równanie, które wiąże ze sobą grupowy współczynnik załamania N z fazowym współczynnikiem załamania n :

$$N = n + \omega \frac{dn}{d\omega} = n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \quad (1.13)$$

Dyspersję materiałową (D_m) w światłowodzie wyrażoną w ps/(nm·km), można przedstawić równaniem:

$$D_m = -\frac{\lambda}{c} \cdot \frac{d^2n}{d\lambda^2} \quad (1.14)$$



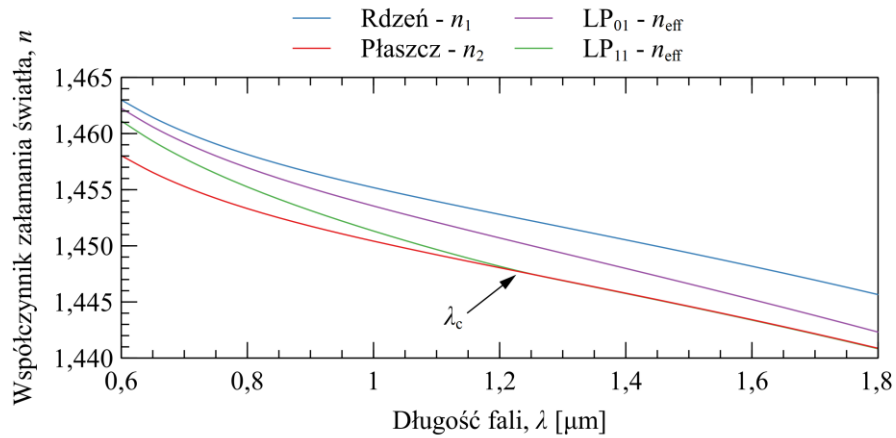
Rysunek 1.3 Fazowy i grupowy współczynnik załamania szkła krzemionkowego w funkcji długości fali (A) oraz dyspersja materiałowa szkła krzemionkowego (B) [14,18].

Zależności spektralne fazowego i grupowego współczynnika załamania oraz dyspersji materiałowej szkła krzemionkowego przedstawia Rysunek 1.3, na którym można zauważyć punkt, dla którego wynosi ona $D_m = 0$. Punkt ten określa tzw. długość fali dla zerowej dyspersji materiałowej oznaczanej symbolem λ_{ZD} .

1.3.2. Dyspersja falowodowa

Dyspersja falowodowa związana jest z rozkładem pola elektromagnetycznego modu w światłowodzie. Dla częstotliwości znormalizowanej V bliskiej długości fali odcięcia danego modu, pole elektromagnetyczne tego modu jest rozpostarte w większości w płaszczu (n_2). Wraz ze wzrostem V , pole elektromagnetyczne modu w większym stopniu zawiera się w rdzeniu (n_1) niż w płaszczu. W związku z tym zdefiniować można parametr zwany efektywnym współczynnikiem załamania n_{eff} , który stosowany jest do opisu propagacji światła w falowodach. Zawiera się on pomiędzy współczynnikiem załamania rdzenia i płaszcza, $n_1 > n_{eff} > n_2$ (Rysunek 1.4).

$$n_{eff} = \frac{c}{v_p} \quad (1.15)$$



Rysunek 1.4 Spektralne zależności współczynników załamania materiałów rdzenia i płaszcza oraz efektywnych współczynników załamania modów LP_{01} i LP_{11} w światłowodzie jednomodowym (rdzeń o średnicy $8,2 \mu m$, $\Delta = 0,33\%$).

Dyspersję falowodową (D_w) w światłowodzie wyrażoną w $ps/(nm \cdot km)$, można przedstawić równaniem:

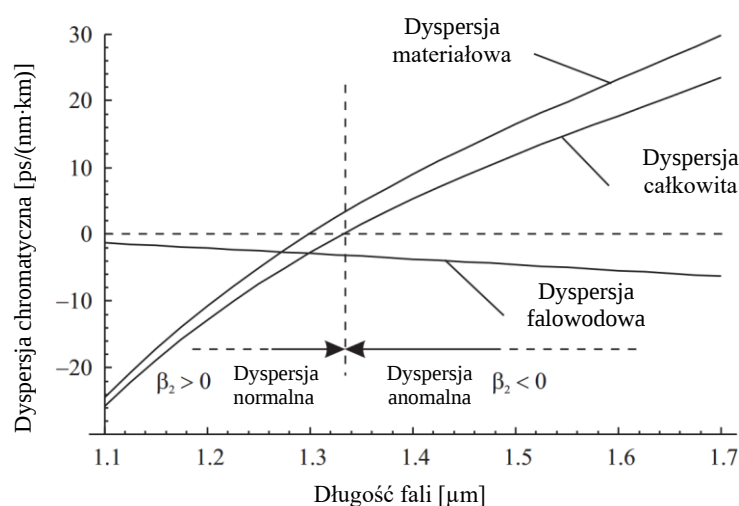
$$D_w = -\frac{n_2 \Delta}{c \lambda} \left[V \frac{d^2}{dV^2} (bV) \right], \quad (1.16)$$

$$b = \frac{n_{eff}^2 - n_2^2}{n_1^2 - n_2^2}$$

1.3.3. Dyspersja chromatyczna w światłowodach

W światłowodach występuje jeszcze jeden człon dyspersji chromatycznej związany z dyspersją profilu światłowodu. W rzeczywistych strukturach różnica pomiędzy współczynnikami załamania światła materiału rdzenia i płaszczu (Δ) jest zależna od długości fali. Ze względu na mały wpływ tego rodzaju dyspersji jest on zazwyczaj pomijany. Dyspersja w światłowodach przedstawiana jest jako suma dyspersji materiałowej i dyspersji falowodowej (Rysunek 1.5). Dyspersja chromatyczna najczęściej wyrażana jest w ps/(nm·km) co oznacza poszerzenie czasowe sygnału (ps) na jednostkę długości światłowodu (km) na szerokość spektralną sygnału (nm).

Rozpatrując dyspersję chromatyczną światłowodów można wyróżnić dwa zakresy różniące się znakiem wartości współczynnika dyspersji D_c . Zakres wartości dla $D_c < 0$ określa się jako dyspersja normalna. Zakres, gdy $D_c > 0$ określa się mianem dyspersji anomalnej.



Rysunek 1.5 Dyspersja materiałowa, falowodowa oraz całkowita (chromatyczna) klasycznego światłowodu jednomodowego [19].

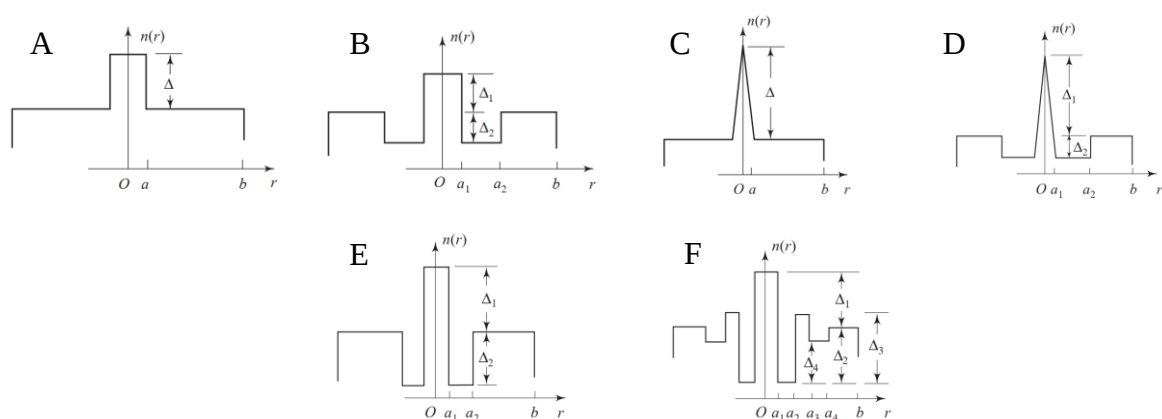
1.4. Światłowody o kształtowanej dyspersji

Standardowy światłowod jednomodowy posiada zero dyspersji w okolicy drugiego okna telekomunikacyjnego ($\lambda \approx 1,31 \mu\text{m}$). Obecnie standardem telekomunikacji jest trzecie okno, którego długość fali wynosi $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$, dla której klasyczny światłowod jednomodowy posiada dyspersję wynoszącą około 18 ps/(nm·km). Zmianę charakterystyki dyspersyjnej światłowodów uzyskuje się poprzez modyfikację profilu współczynnika załamania światła, a tę poprzez: zmianę poziomu domieszek, a zatem różnicy

współczynników załamania światła, zmianę kształtu i wielkości rdzenia oraz dodatek pośrednich warstw płaszczu [18]. Przykładowe profile światłowodów jednomodowych o kształtowanej dyspersji przedstawia Rysunek 1.6.

Pierwszą grupę przedstawiają struktury na Rysunku 1.6A i 1.6B, które są zoptymalizowane na zero dyspersji w okolicy $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$. Pierwsza z nich jest klasyczną strukturą z profilem skokowym i tak zwanym dopasowanym płaszczem (MC – ang. *Matched Cladding*). Druga z nich posiada pośredni płaszcz z obniżonym współczynnikiem załamania (DC – ang. *Depressed Cladding*), którego zadaniem jest zwiększenie siły prowadzenia modu w światłowodzie oraz zmniejszenie podatności na straty zgięciowe.

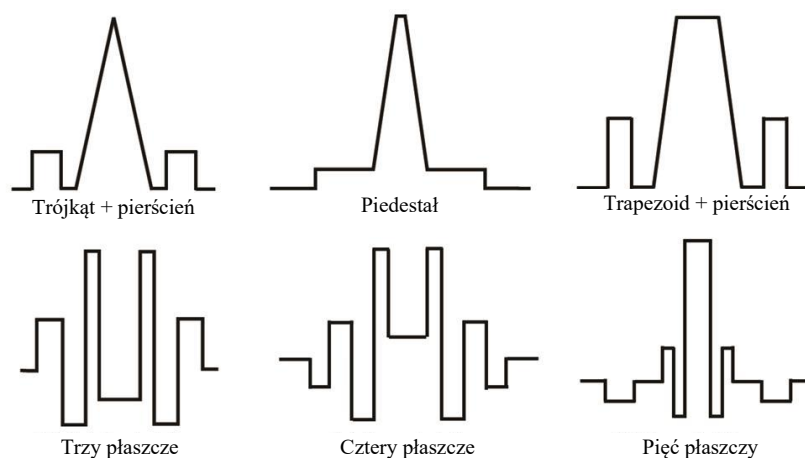
Drugą grupą są światłowody z przesuniętym zerem dyspersji w okolice $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$. Profil trójkąty przedstawiony na Rysunku 1.6C charakteryzuje się stratami rzędu 0,22 dB/km ($\lambda = 1,55 \mu\text{m}$), natomiast ze względu na swój kształt, jego długość fali odcięcia jest w okolicy 0,85–0,90 μm . To powoduje zwiększoną podatność na straty zgięciowe, co rozwiązano dodatkiem płaszczu pośredniego w kolejnym profilu (Rysunek 1.6D).



Rysunek 1.6 Wybrane profile światłowodów jednomodowych o kształtowanej dyspersji (opracowane na podstawie [14]).

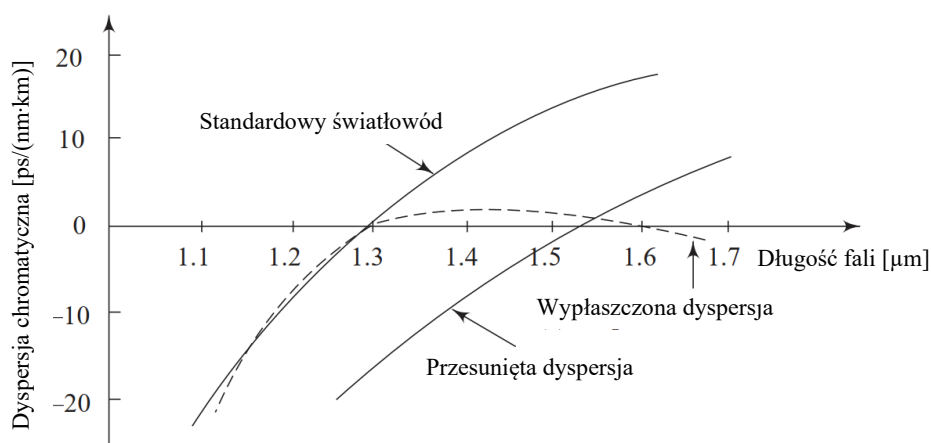
Innym rozwiązaniem na optymalizację dyspersji w światłowodach jest zminimalizowanie całkowitej dyspersji w szerokim zakresie spektralnym (1,3–1,6 μm). Tego typu światłowody charakteryzują się dwoma zerami dyspersji i są nazywane światłowodami z wypłaszczoną dyspersją. Ich profile przedstawione są na Rysunku 1.6E i 1.6F. Profil przedstawiony na Rysunku 1.6E jest zbliżony do profilu z obniżonym współczynnikiem załamania (DC) z główną różnicą będącą mniejszą szerokością płaszczu pośredniego. Taki profil powszechnie nazywa się profilem typu-W. Takie struktury podatne są jednak na straty zgięciowe, które można ograniczyć dodając kolejne pośrednie warstwy

płaszcza (Rysunek 1.6F). Ze względu na zjawiska nieliniowe (mieszanie czterofalowe), przesunięcie zera dyspersji w okolice zakresu transmitowanych fal nie jest korzystne [15].



Rysunek 1.7 Przykładowe profile światłowodów o niezerowej przesuniętej dyspersji [20].

Zminimalizowanie wpływu zjawisk nieliniowych w światłowodach z przesuniętą dyspersją osiągnięto poprzez opracowanie światłowodów o niezerowej przesuniętej dyspersji (NZDSF – ang. *Non-Zero Dispersion Shifted Fiber*) (Rysunek 1.7). Tego typu światłowody w okolicy trzeciego okna transmisyjnego ($\lambda = 1,55 \mu\text{m}$) mają niewielką wartość dyspersji rzędu plus lub minus kilku $\text{ps}/(\text{nm}\cdot\text{km})$. Główne ich zastosowanie to sieci szkieletowe do transmisji danych w systemach DWDM [15].

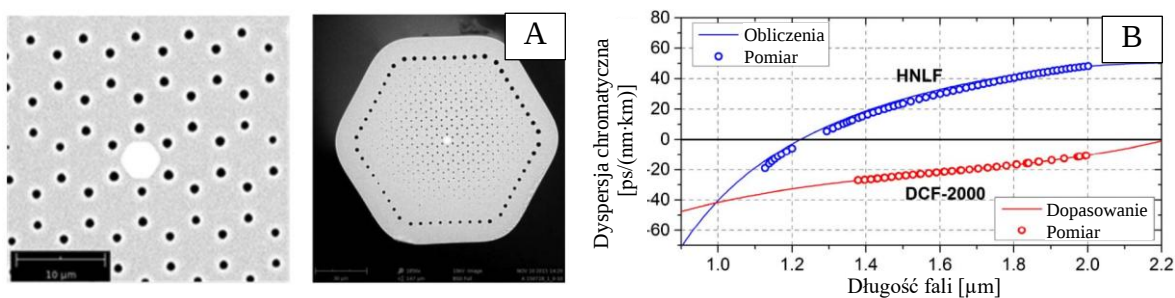


Rysunek 1.8 Dyspersja chromatyczna wybranych światłowodów z kształtowaną dyspersją [14].

Omawiane powyżej profile współczynnika załamania światła opierają się na przesunięciu zera dyspersji w okolice trzeciego okna telekomunikacyjnego. Istnieje też grupa światłowodów, których zadaniem jest kompensacja dyspersji poprzez uzyskanie w nich silnie ujemnych wartości rzędu $-100 \text{ ps}/(\text{nm}\cdot\text{km})$. Tego typu struktury uzyskuje się

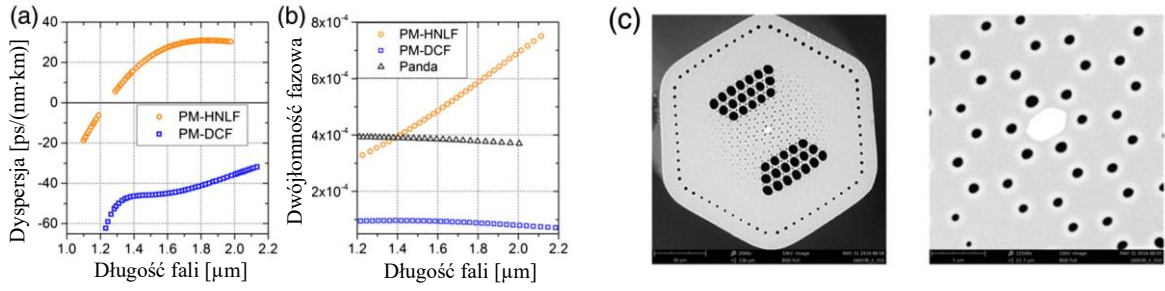
poprzez bardzo dużą różnicę współczynników załamania $\Delta = 2,8\%$ oraz bardzo małe wymiary rdzenia (średnica $1,6 \mu\text{m}$) [21]. Na podobnej zasadzie działają światłowody z odwrotną dyspersją (RDF – ang. *Reverse Dispersion Fiber*) pozwalające kompensować zarówno współczynnik dyspersji jak i jej nachylenie [22]. Przykładowe zależności spektralne dyspersji chromatycznej wybranych światłowodów o kształtowanej dyspersji przedstawia Rysunek 1.8.

Zaprezentowane do tej pory struktury światłowodów znajdują zastosowanie głównie w telekomunikacji światłowodowej, gdzie zjawiska nieliniowe są niepożądane. Kształtowanie dyspersji chromatycznej w światłowodach wykorzystywane jest również w zastosowaniach nieliniowych takich jak: generacja solitonów [23,24], generacja supercontinuum [25,26], mieszanie czterofalowe [27], generacja grzebieni częstotliwościowych [28].



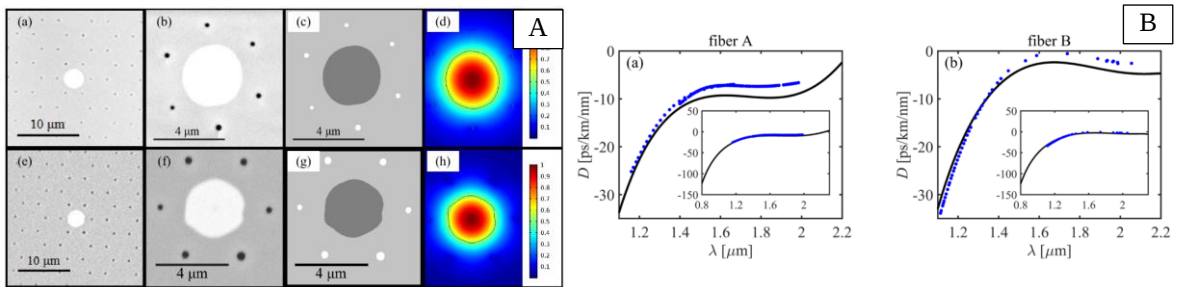
Rysunek 1.9 Zdjęcia SEM wysoce nieliniowego światłowodu mikrostrukturalnego (A). Dyspersja chromatyczna światłowodu przedstawionego po lewej stronie oraz światłowodu kompensującego (B) [24].

Jednym z przykładów wykorzystania wysoce nieliniowego światłowodu o dyspersji anomalnej jest generacja przestrajalnego solitonu wykorzystującego zjawisko samoprzesunięcia częstotliwości solitonu (SSFS – ang. *Soliton Self-Frequency Shift*) [24]. W eksperymencie wykorzystano wysoce nieliniowy światłowod mikrostrukturalny (HNLF) (Rysunek 1.9A), który w zakresie długości fali pompy ($\lambda = 1,56 \mu\text{m}$) posiada dyspersję chromatyczną w zakresie anomalnym (Rysunek 1.9B). Rdzeń światłowodu został wykonany ze szkła krzemionkowego domieszkowanego 18% mol. GeO_2 , co w połączeniu z niskimi wartościami efektywnego pola modu (A_{eff}) pozwoliło uzyskać duże wartości nieliniowego współczynnika γ . Dyspersja światłowodu nieliniowego została skompensowana przez światłowod kompensujący o dyspersji normalnej (DCF-2000, OFS). Eksperyment pozwolił uzyskać przestrajalne solitony w zakresie długości fali od 1,7–2,1 μm .



Rysunek 1.10 Dyspersja chromatyczna (A) i dwójłomność fazowa światłowodu (B) PM-HNLF oraz światłowodu kompensującego dyspersję (PM-DCF) wraz ze zdjęciami SEM światłowodu PM-HNLF [23].

Podobne rezultaty uzyskano w utrzymującym polaryzację wysoce nieliniowym światłowodzie mikrostrukturalnym (PM-HNLF) [23]. W tym przypadku nieliniowy światłowód charakteryzował się dyspersją na poziomie 26 ps/(nm·km) dla długości fali pompy ($\lambda = 1,56 \mu\text{m}$) oraz wysoką dwójłomnością ($5 \cdot 10^{-4}$) (Rysunek 1.10). Odpowiednio zaprojektowaną krzywą dyspersji chromatycznej wykorzystano w światłowodzie do kompensacji dyspersji PM-DCF, który charakteryzował się eliptycznym rdzeniem ($3,14 \times 2,7 \mu\text{m}$) i dużą zawartością domieszki GeO_2 (35% mol).

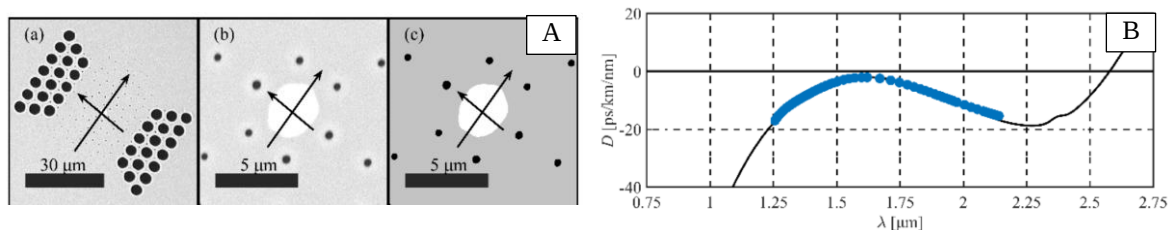


Rysunek 1.11 Zdjęcia SEM nieliniowych światłowodów mikrostrukturalnych wraz z modelami użytymi do symulacji FEM oraz obliczonymi rozkładami pola elektrycznego (A). Dyspersja chromatyczna obu światłowodów przedstawionych po lewej stronie Rysunku (B) [25].

Wykorzystanie dyspersji chromatycznej w reżimie normalnym obejmuje głównie generację supercontinuum, do którego wykorzystuje się światłowody nieliniowe (Rysunek 1.11). W literaturze [25] pokazano generację koherentnego supercontinuum sięgającego $\lambda = 2,2 \mu\text{m}$ w światłowodzie mikrostrukturalnym o dyspersji normalnej. Jako pompę zastosowano laser femtosekundowy o długości fali pompy wynoszącej $1,55 \mu\text{m}$.

Analogicznie do generacji przestrajalnych solitonów, również generację supercontinuum uzyskano w światłowodzie utrzymującym polaryzację [26]. Zastosowany światłowód posiadał rdzeń eliptyczny wspomagany przez otwory powietrzne, które pozwoliły uzyskać dwójłomność rzędu $1,5 \cdot 10^{-4}$ (Rysunek 1.12A). Symulacje FEM pokazały

ujemne wartości dyspersji aż do długości fali ok. $2,56\text{ }\mu\text{m}$. Ponadto w szerokim zakresie spektralnym od $1,23\text{ }\mu\text{m}$ do $2,56\text{ }\mu\text{m}$, dyspersja światłowodu zawiera się pomiędzy $-20\text{ ps}/(\text{nm}\cdot\text{km})$, a $0\text{ ps}/(\text{nm}\cdot\text{km})$. W eksperymencie wykorzystano laser femtosekundowy z długością fali pompy wynoszącą $1,55\text{ }\mu\text{m}$. W przedstawionym światłowodzie uzyskano spolaryzowane supercontinuum sięgające długości fali $2,5\text{ }\mu\text{m}$.



Rysunek 1.12 Zdjęcia SEM nieliniowego światłowodu mikrostrukturalnego utrzymującego polaryzację (A) oraz jego dyspersja chromatyczna (B) [26].

2. Technologia wytwarzania światłowodów

Jednym z najważniejszych etapów projektowania światłowodów jest ocena możliwości technologicznych wytworzenia danej struktury światłowodu. Jest to szczególnie istotne w przypadku światłowodów mikrostrukturalnych, w których struktury nierzadko są skomplikowane, a czasami praktycznie niemożliwe do wytworzenia. W przeciwieństwie do światłowodów mikrostrukturalnych, technologia klasycznych światłowodów typu all-silica jest mniej skomplikowana. Do klasy światłowodów klasycznych należą światłowody typu-W z kształtowaną dyspersją chromatyczną.

W tym rozdziale przedstawiono technologie wytwarzania światłowodów krzemionkowych z omówieniem poszczególnych metod. Opisano szczegółowo metodę MCVD jako główną metodę wykorzystywaną do wytwarzania światłowodów specjalnych. Ponadto omówiono główne właściwości fluoru i tlenku boru jako domieszek szkła krzemionkowego.

2.1. Technologie wytwarzania preform światłowodowych

Podstawowym materiałem, z którego wytwarzane są światłowody jest optycznie czyste syntetyczne szkło krzemionkowe (SiO_2). W technologii światłowodów wykorzystywane jest ze względu na swoje bardzo dobre właściwości fizyczne i chemiczne. Szkło krzemionkowe charakteryzuje się szerokim pasmem transmisji od zakresu UV po bliską podczerwień (NIR). Jest to szczególnie istotne w telekomunikacji ze względu na niską absorpcję i rozpraszanie światła. Światłowody wykonane ze szkła krzemionkowego charakteryzują się dobrą wytrzymałością mechaniczną, co czyni je bardzo trwałymi i odpornymi na uszkodzenia fizyczne. Wynika to głównie z silnych wiązań kowalencyjnych między atomami krzemu i tlenu, które tworzą solidną strukturę sieciową odporną na siły zewnętrzne. Kolejną zaletą szkła krzemionkowego jest wysoka stabilność termiczna i chemiczna. Ze względu na wysoką temperaturę mięknięcia (ok. 1600–1700°C) światłowody wykonane ze szkła krzemionkowego mogą być krótkotrwale narażone na wysoką temperaturę [29]. Ponadto szkło krzemionkowe wykazuje bardzo dużą odporność chemiczną. Jedną z cech charakterystycznych szkła krzemionkowego jest mały współczynnik rozszerzalności termicznej, który jest jednym z najniższych wśród znanych materiałów [30]. Dodatkową cechą szkła krzemionkowego jest jego niska wartość

nieliniowego współczynnika załamania, co jest szczególnie istotne w przypadku transmisji sygnałów w telekomunikacji [31].

Szkło krzemionkowe ze względu na metodę wytwarzania można podzielić na pięć głównych typów. Każdy typ szkła różni się czystością i właściwościami fizycznymi [32,33].

Typ I – otrzymywane poprzez przetop naturalnych kryształów kwarcu w piecu elektrycznym w próżni lub atmosferze gazu obojętnego. Ze względu na użycie naturalnego kwarcu, ten typ szkła charakteryzuje się wysokim stopniem zanieczyszczeń, głównie żelaza, glinu i sodu.

Typ II – otrzymywany poprzez przetop sproszkowanego kwarcu w płomieniu palnika wodorotlenowego. Szkło tego typu ma mniejszą zawartość Al_2O_3 i Na_2O od typu I, ale ze względu na zaabsorbowaną parę wodną wytwarzaną w trakcie spalania gazów, szkło to charakteryzuje się zwiększoną absorpcją w zakresie podczerwieni.

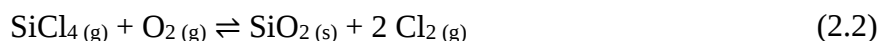
Typ III – szkło syntetyczne otrzymane w reakcji hydrolizy płomieniowej czterochlorku krzemu (SiCl_4). Szkło to charakteryzuje się wysoką czystością, ale ze względu na użycie palnika wodorotlenowego szkło typu III charakteryzuje się wysoką zawartością grup wodorotlenowych oraz chlorem pochodzącym z rozkładu SiCl_4 .

Typ IV – do szkieł tego typu zalicza się szkła otrzymane w warunkach utleniających np. metodami MCVD, PCVD, FCVD. Takie szkła charakteryzują się bardzo dużą czystością optyczną i są wolne od zanieczyszczeń grupami wodorotlenowymi.

Typ V – szkło otrzymane w procesie zol-żel z tetraetoksyilanu (TEOS) - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Ze względu na to, że ten typ szkła wytwarzany jest w temperaturze pokojowej, pozbawiony jest on defektów termicznych.

Jako surowce wykorzystywane do produkcji syntetycznego szkła krzemionkowego wykorzystuje się wybrane ciecze (SiCl_4 , SiBr_4) i gazy (SiH_4 , SiF_4) [34] oraz alkoksylany (np. TEOS). Ze względu na dostępność bardzo czystego SiCl_4 jest on najczęściej wybieranym surowcem do produkcji szkła krzemionkowego w technologii światłowodów. W nielicznych przypadkach, kiedy wytwarzany w reakcji chlor jest niekorzystny termodynamicznie, stosowano SiBr_4 [35]. Dodatkową zaletą wykorzystania SiCl_4 jest to, że powstający w reakcji chlor atomowy uczestniczy w osuszaniu miejsca reakcji i otrzymanego szkła.

Reakcja tworzenia szkła krzemionkowego zależy od typu szkła krzemionkowego. Syntetyczne szkła krzemionkowe typu III i IV otrzymywane z par przebiegają zgodnie z równaniami reakcji hydrolizy (2.1) lub utleniania (2.2):



Światłowodowy wytwarzane są z odpowiednio uformowanych szklanych prętów zwanych preformą, otrzymywanych metodami chemicznego osadzania z par - CVD (ang. *Chemical Vapor Deposition*). Metody te opierają się na reakcji utleniania lub hydrolizy płomieniowej prekursorów szkłotwórczych np. SiCl_4 , GeCl_4 , BCl_3 , POCl_3 . Główny podział metod CVD to podział na metody wewnętrzne i zewnętrzne, co wynika z miejsca, w którym zachodzi proces wytwarzania szkła.

Do metod wewnętrznego osadzania zalicza się metody takie jak:

- MCVD – zmodyfikowane chemiczne osadzanie z par (ang. *Modified Chemical Vapor Deposition*),
- FCVD – chemiczne osadzanie z par z wykorzystaniem pieca grafitowego (ang. *Furnace Chemical Vapor Deposition*),
- PCVD – chemiczne osadzanie z par z wykorzystaniem plazmy (ang. *Plasma Chemical Vapor Deposition*),
- PMCVD – zmodyfikowane chemiczne osadzanie z par z wykorzystaniem plazmy (ang. *Plasma Modified Chemical Vapor deposition*).

Do metod zewnętrznego osadzania zalicza się metody:

- OVD – zewnętrzne osadzanie z par (ang. *Outside Vapor Deposition*),
- VAD – osiowe osadzanie z par (ang. *Vapor Axial Deposition*),
- POD – plazmowe zewnętrzne osadzanie (ang. *Plasma Outside Deposition*).

Metoda determinuje jaki typ szkła krzemionkowego jest wytwarzany. W metodach wewnętrznych wytwarza się szkło typu IV, natomiast szkło typu III wytwarzane jest w metodach zewnętrznych.

W metodach CVD można wyróżnić cztery charakterystyczne procesy jednostkowe występujące w trakcie wytwarzania preform światłowodowych, które zależnie od wybranej metody mogą zachodzić równocześnie lub oddzielnie.

I. Synteza szkła (SiO_2) w postaci tzw. sadzy szklanej o średnicy ziaren 20–200 nm.

Proces ten zależy od warunków prowadzenia syntezy oraz wybranej metody wytwarzania preformy światłowodowej. Zależnie od pożądanego składu chemicznego wytwarzanej warstwy szkła, skład mieszaniny reakcyjnej będzie miał wpływ na jakość i rozmiar wytwarzanych ziaren.

II. Formowanie porowatego pręta lub warstw szkła o odpowiednim profilu współczynnika załamania światła

W tym procesie, kolejno osadzone warstwy szkła o odpowiednim składzie chemicznym będą determinowały o kształcie profilu współczynnika załamania światła w wytworzonej preformie, a następnie w światłowodzie. W zależności od skomplikowania struktury oraz pożądanej dokładności osadza się od kilku do nawet 100 warstw szkła.

III. Dehydroksylacja porowatej sadzy szklanej

Obecność wody w szkłe światłowodowym jest niepożądana głównie ze względu na duże tłumienie wynikające z absorpcji grup wodorotlenowych, które objawiają się zwiększonym tłumieniem sygnału optycznego szczególnie w zakresie bliskiej podczerwieni (0,95 μm , 1,25 μm i 1,39 μm). Dehydroksylacja porowatej sadzy szklanej jest konieczna w celu zachowania niskich poziomów tłumienia w wytwarzanym światłowodzie.

IV. Konsolidacja porowatej warstwy sadzy szklanej i otrzymanie nieporowatej przezroczystej preformy światłowodowej

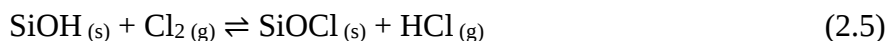
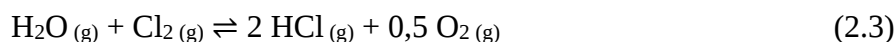
W ostatnim procesie porowata warstwa ulega konsolidacji pod wpływem podwyższonej temperatury. Na jakość i wydajność procesu konsolidacji wpływ ma lepkość szkła oraz temperatura procesu.

2.2. OVD

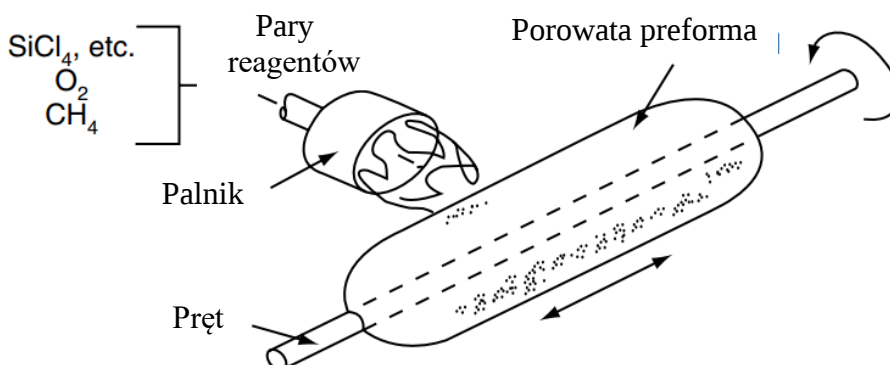
W metodzie OVD sadza szklana osadzana jest na powierzchni zewnętrznej pręta, który może być wykonany z grafitu lub tlenku glinu (Al_2O_3). Reagenty oraz gazy nośne wprowadzane są do wnętrza palnika gazowego wodorotlenowego (H_2/O_2) lub metanowo-tlenowego (CH_4/O_2). W płomieniu palnika zachodzi reakcja hydrolizy płomieniowej (2.1) z wytworzeniem sadzy szklanej, która osadza się na powierzchni zewnętrznej pręta utrzymywanego w ciągłym obrocie. Aby zapewnić osadzanie sadzy szklanej na całej powierzchni pręta, palnik gazowy porusza się wzdłuż pręta. W skali przemysłowej w celu zwiększenia wydajności procesu stosuje się szereg palników pozwalających na osadzanie sadzy szklanej w kilku miejscach równocześnie.

Po osadzeniu odpowiedniej ilości warstw sadzy szklanej proces osadzania jest zatrzymywany. W wyniku reakcji spalania gazów w palniku wytwarzana jest para wodna, która absorbuje się wewnątrz porowatej warstwy szklanej. Z tego względu konieczne jest

przeprowadzenie procesu dehydroksylacji, który przeprowadza się z wykorzystaniem Cl_2 lub SOCl_2 (w 140°C ulega rozkładowi z wytworzeniem Cl_2 [36]). Dehydroksylację preformy prowadzi się w podwyższonych temperaturach ($950\text{--}1250^\circ\text{C}$). Równocześnie z procesem osuszania sadzy szklanej następuje jej oczyszczanie z ewentualnych zanieczyszczeń metalami (np. Fe) [37–39]. Reakcje osuszania sadzy szklanej z wykorzystaniem Cl_2 lub SOCl_2 przedstawiają poniższe równania reakcji:



Reakcja osuszania (2.3) osiąga równowagę ($\log_{10} K = 0$) w temperaturze ok. 600°C , natomiast reakcja z wykorzystaniem SOCl_2 (2.4) już w temperaturze pokojowej (25°C) posiada stałą równowagi wielokrotnie większą ($\log_{10} K = 11,4$) co sugeruje spontaniczne zachodzenie reakcji. Rzeczywista temperatura osuszania powinna być dużo większa, aby zniwelować ewentualne ograniczenia wynikające z kinetyki reakcji [40] oraz zapewnić większy stopień dyfuzji odczynnika osuszającego do porowatej preformy.

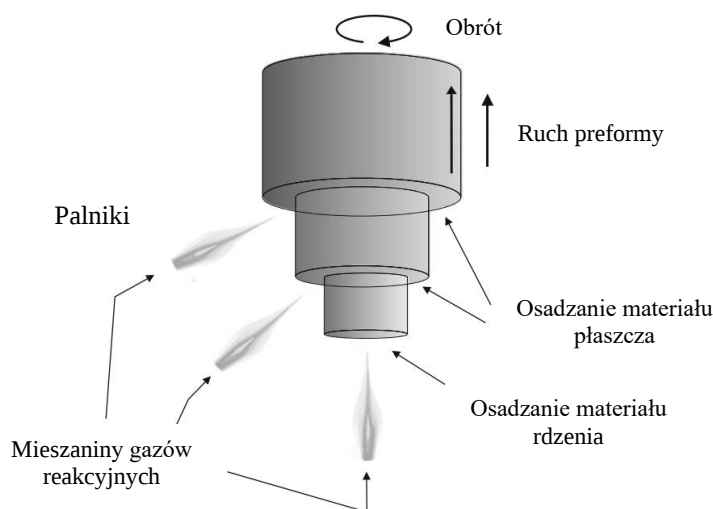


Rysunek 2.1 Schemat metody OVD [41].

Osuszona i oczyszczona porowata preforma ulega konsolidacji w podwyższonej temperaturze ($1200\text{--}1600^\circ\text{C}$) tworząc szklaną preformę. Po procesie konsolidacji z wnętrza preformy usuwa się pręt, a następnie przeprowadza proces kolapsu, czyli zamykania preformy. Preformy otrzymane metodą OVD, w których warstwy wewnętrzne są domieszkowane obarczone są obecnością tzw. dipu, czyli obniżonego współczynnika załamania światła wynikającą z dyfuzji domieszki ze szkła w trakcie procesu kolapsu.

2.3. VAD

VAD jest odmianą metody OVD, w której dzięki zastosowaniu kilku palników, rdzeń i płaszcz może być wytwarzany zarówno równocześnie jak i oddzielnie (Rysunek 2.2). W tej metodzie preforma wytwarzana jest pionowo, a palniki wytwarzające odpowiednie warstwy szkła są nieruchome. Wraz z postępem osadzania sadzy szklanej, preforma jest przemieszczana do góry. Taka konstrukcja urządzenia pozwala na wytwarzanie stosunkowo długich preform co jest dużą zaletą w przypadku produkcji światłowodów telekomunikacyjnych.

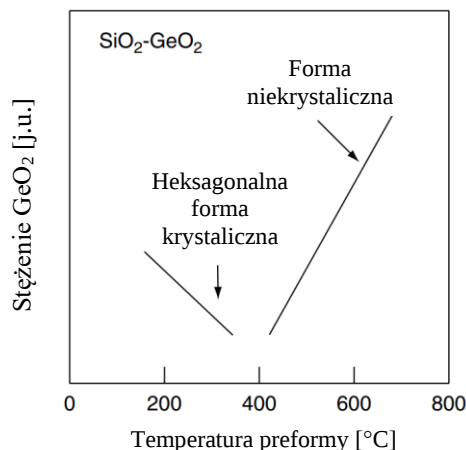


Rysunek 2.2 Schemat metody VAD [18].

W metodzie VAD profil współczynnika załamania światła budowany jest poprzez odpowiednie dobranie mieszaniny reakcyjnej i rozkładu temperatury płomienia palnika. Palniki wykorzystywane w metodzie VAD najczęściej składają się z wielu pierścieni wykonanych ze szkła krzemionkowego, które dostarczają substraty oraz dozują odpowiednią mieszaninę gazów palnych. Właściwość ta jest szczególnie wykorzystywana w trakcie osadzania rdzenia domieszkowanego GeO_2 , gdzie manipulując rozkładem temperatury na powierzchni preformy możliwe jest wpływanie na ilość wytwarzanego GeO_2 (Rysunek 2.3). Pozwoliło to na skomplikowane, lecz opłacalne wytwarzanie światłowodów gradientowych.

Podobnie jak w metodzie OVD, metoda VAD opiera się na reakcji hydrolizy płomieniowej, zatem porowata preforma obarczona jest zwiększoną zawartością grup hydroksylowych w swojej strukturze. Procesy dehydroksylacji i konsolidacji prowadzone są w podobny sposób jak w metodzie OVD. Wykorzystując specyficzną konstrukcję

wytwarzania preformy VAD możliwe jest prowadzenie procesów dehydroksylacji i konsolidacji w jednej linii, nad miejscem, w którym prowadzi się syntezę szkła. Dużą zaletą preform wytworzonych metodą VAD jest brak dipu wewnątrz preformy, wynikający z braku etapu kolapsu [41].



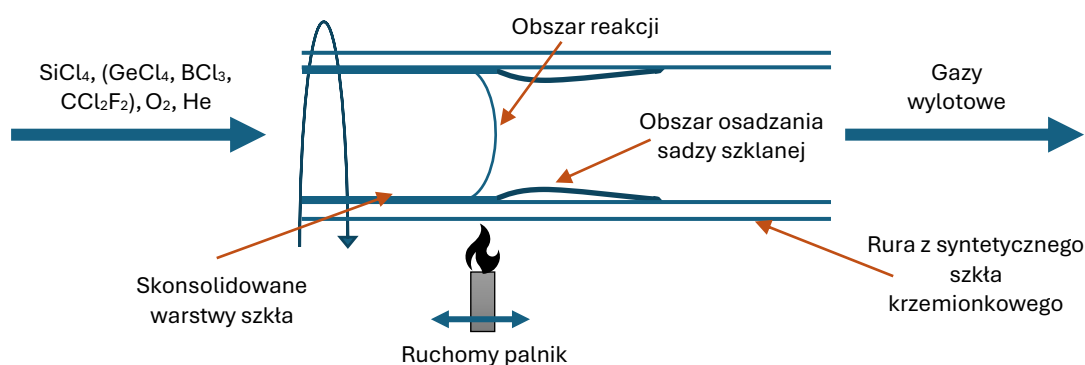
Rysunek 2.3 Wpływ temperatury preformy na stężenie GeO_2 w metodzie VAD [42].

2.4. MCVD

Metody zewnętrznego osadzania takie jak OVD i VAD w głównej mierze wykorzystywane są do wytwarzania światłowodów telekomunikacyjnych w skali przemysłowej. Wykorzystanie tych metod do wytwarzania światłowodów z rdzeniem wysoko domieszkowanym GeO_2 (np. 30% mol) jest bardzo utrudnione ze względu na duże naprężenia generowane w trakcie osadzania i konsolidacji porowatej preformy. W metodach zewnętrznego osadzania konsolidacji ulega cała preforma, natomiast w przypadku metod osadzania wewnętrznego poszczególne, cienkie warstwy szkła są konsolidowane pojedynczo co znacznie zmniejsza ryzyko powstawania pęknięć. Z tego względu do wytwarzania wysoko domieszkowanych światłowodów specjalnych stosuje się jedynie metody wewnętrznego osadzania takie jak MCVD, FCVD i PCVD. Metody te są do siebie technologicznie bardzo zbliżone, a ich główną różnicą jest sposób dostarczania ciepła w miejscu reakcji. Jedną z najbardziej poznanych i szerzej wykorzystywanych metod w technologii światłowodów specjalnych jest MCVD.

Metoda MCVD wywodzi się z klasycznej technologii CVD używanej w przemyśle elektronicznym, którą wykorzystano do wytworzenia domieszkowanego szkła krzemionkowego wewnątrz rury wykonanej ze szkła krzemionkowego [43]. Klasyczne CVD charakteryzuje się stosunkowo niskim natężeniem przepływu oraz niskim stężeniem

reagentów, aby wymusić reakcję bezpośrednio na wewnętrznych ścianach rury ze szkła krzemionkowego równocześnie inhibując reakcje w fazie gazowej. Otrzymany światłowód charakteryzował się stosunkowo niskim tłumieniem na poziomie ok. 22 dB/km. Wadą zastosowanej metody CVD była niska szybkość osadzania szkła. Rozwiązaniem okazało się wymuszenie reakcji w fazie gazowej poprzez znaczne zwiększenie natężenia przepływu par i gazów reakcyjnych.

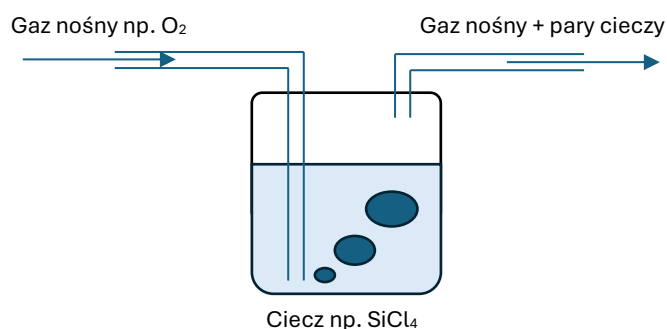


Rysunek 2.4 Schemat metody MCVD.

Schemat metody MCVD przedstawia Rysunek 2.4. W przeciwieństwie do metod zewnętrznych, w metodzie MCVD wszystkie procesy jednostkowe zachodzą wewnątrz rury wykonanej z syntetycznego szkła krzemionkowego. Mieszanina reagentów w postaci gazów i par wprowadzana jest do rury szklanej, gdzie pod wpływem podwyższonej temperatury, w tzw. obszarze gorącym w reakcji utleniania wytwarzane są cząstki sadzy szklanej. Pod wpływem gradientu temperatur wewnątrz rury, powstające cząstki sadzy szklanej przemieszczają się w kierunku wewnętrznych ścian rury. W trakcie ruchu palnika, sadza szklana osadzona na ścianach rury ulega konsolidacji. Produkty uboczne, nieprzereagowane reagenty oraz część wytworzonej sadzy szklanej wydalana jest z rury. Każdorazowe przejście palnika wzdłuż rury pozwala osadzić jedną warstwę przezroczystego szkła. Odpowiedni profil współczynnika załamania światła otrzymuje się osadzając żadaną ilość warstw szkła o odpowiednim składzie chemicznym. W trakcie procesu rura krzemionkowa utrzymywana jest w stanie ciągłego obrotu, aby zapewnić jednorodność osadzanych warstw oraz zapobiec odkształcaniu się rury. Po osadzeniu wszystkich warstw rurę zamyka się w procesie kolapsu otrzymując produkt końcowy - preformę MCVD.

2.4.1. Substraty

Substraty w formie ciekłej (np. SiCl_4 , GeCl_4) przeprowadzane są w stan pary najczęściej za pomocą tzw. sytników. Są to naczynia, w których umieszczona jest ciecz, do której wprowadzany jest gaz nośny (np. O_2 , Ar , N_2), który po przejściu przez ciecz, nasycza się jej parami (Rysunek 2.5). Ilość par zabrana przez gaz nośny zależy od temperatury i rodzaju cieczy oraz ciśnienia nad roztworem. Zastosowanie sytników pozwala na dodatkowe oczyszczenie dostarczanego substratu. Większość zanieczyszczeń substratów ciekłych stosowanych w technologii światłowodów jest w postaci soli chlorkowych, które posiadają dużo większe temperatury wrzenia od głównej cieczy. Substraty w stanie gazowym (np. O_2 , CCl_2F_2 , SF_6 , SiF_4) dostarczane są do układu bezpośrednio z butli, a ich natężenie przepływu regulowane jest skalibrowanymi masowymi kontrolerami przepływu (MFC).



Rysunek 2.5 Schemat działania sytnika.

2.4.2. Aspekty chemiczne

W metodzie MCVD szkło powstaje w reakcji utleniania. W typowym procesie MCVD w celu przesunięcia równowagi reakcji w stronę produktów, najczęściej stosuje się duży nadmiar O_2 do SiCl_4 . Powers wykazał, że szybkość reakcji utleniania SiCl_4 w temperaturach $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ nie zależy od stężenia O_2 aż do 20-krotnego nadmiaru O_2 [44]. Ponadto wykazał, że ponad 99% konwersję SiCl_4 do SiO_2 w przypadku 10-krotnego nadmiaru O_2 uzyskuje się w przeciągu ok. 0,5 s już w temperaturze 1300°C (Tabela 2.1).

Reakcji tworzenia SiO_2 z SiCl_4 towarzyszy reakcja dysocjacji cząsteczek chloru Cl_2 :



W metodzie MCVD, podczas wytwarzania sadzy szklanej cząsteczki chloru ulegają dysocjacji w rejonie ciepłym rury. Gazy reakcyjne po opuszczeniu strefy gorącej ulegają

szybkiemu schłodzeniu, a cząsteczki chloru atomowego ulegają rekombinacji do cząsteczek dwuatomowych.

Tabela 2.1 Szybkość reakcji oraz czas konwersji SiCl₄ do SiO₂ dla wybranych temperatur. Dane dla temperatur od 1400°C zostały otrzymane na podstawie ekstrapolacji danych z zakresu temperatur od 1100°C do 1300°C [44].

TEMPERATURA [°C]	SZYBKOŚĆ REAKCJI [1/S]	CZAS KONWERSJI [S]	
		90%	99%
1100	0,09	26	51
1200	1,0	2,3	4,6
1300	8,0	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-1}$
1400	51	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$
1500	270	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
1600	1 170	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
1800	14 500	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
2000	125 000	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$

Ważnym aspektem technologii jest redukcja zawartości grup wodorotlenowych (OH) w wytwarzanym szkłe. W porównaniu do metod zewnętrznego osadzania (OVD, VAD), w reakcjach wewnętrznego osadzania nie jest obecna para wodna pochodząca z reakcji spalania gazów w palniku, co ma istotny wpływ na zawartość grup OH w szkłe. W rzeczywistości, preformy wytworzone metodą MCVD również obarczone są potencjalnym zanieczyszczeniem grupami OH. Znane są trzy główne źródła grup OH obecnych w trakcie wytwarzania preformy metodą MCVD [45]: dyfuzja grup OH z rury krzemionkowej służącej jako substrat do warstw osadzanych w trakcie procesu, grupy OH pochodzące z początkowych reagentów i gazów oraz nieszczelności w układzie dostarczania reagentów oraz na łączeniu przy wprowadzaniu gazów do rury.

Dyfuzję grup OH z rury krzemionkowej można zminimalizować poprzez zastosowanie wysokiej czystości rur o niskiej zawartości wody oraz osadzenie tzw. izolacji optycznej, czyli grubej warstwy czystego syntetycznego szkła krzemionkowego o bardzo niskiej zawartości grup OH. Stosowanie wysokiej czystości odczynników, zarówno cieczy jak i gazów znacznie zmniejsza zanieczyszczenie szkła grupami OH. Do produkcji szkła optycznie czystego stosuje się odczynniki o tzw. czystości światłowodowej (ang. *Optical Fiber grade*) [46–49]. W przypadku ostatniego źródła grup OH, rozwiązaniem jest dokładne sprawdzanie szczelności w układzie dostarczania reagentów do rury.

Zawartość grup OH w szkłe powiązana jest z reakcją (2.3) stałą równowagi (2.7):

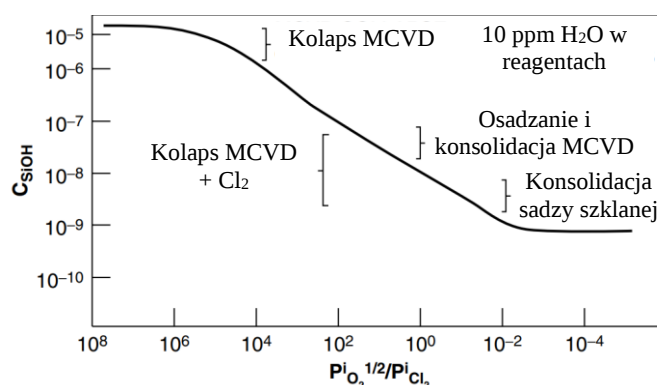
$$K_{OH} = \frac{(p_{HCl})^2 \cdot (p_{O_2})^{1/2}}{(p_{H_2O}) \cdot (p_{Cl_2})} \quad (2.7)$$

gdzie, p – ciśnienia cząstkowe reagentów.

Stężenie grup OH (c_{SiOH}) wprowadzonych do struktury szkła w trakcie procesu przedstawia równanie (2.8) [50]:

$$c_{SiOH} \approx \frac{(p_{H_2O}^i) \cdot (p_{Cl_2})^{1/2}}{(p_{O_2})^{1/4}} \quad (2.8)$$

W powyższym wzorze $p_{H_2O}^i$ oznacza ciśnienie cząstkowe H_2O w strumieniu gazów pochodzącej z każdego ze źródeł (np. HCl). W trakcie osadzania warstw szkła, ilość Cl_2 wytwarzana w reakcji utleniania $SiCl_4$ jest wystarczająca by ok. 4000-krotnie zmniejszyć ilość grup OH wprowadzonych do szkła. Ewentualne zanieczyszczenia zawierające w swojej cząsteczce atomy wodoru są konwertowane do HCl, który nie ulega zatrzymaniu w szkle i jest uwalniany z rury z gazami wylotowymi. Przeciwnie jest w trakcie kolapsu rury, podczas którego nie jest wytwarzany Cl_2 w reakcji utleniania, co wpływa na przesunięcie stałej równowagi reakcji (2.7) w stronę tworzenia H_2O . Efekt ten niweluje się wprowadzając do rury podczas kolapsu Cl_2 lub $SOCl_2$.



Rysunek 2.6 Wpływ warunków w typowych etapach MCVD na ilość jonów OH^- wprowadzonych do szkła, w przypadku ilości 10 ppm H_2O w reagentach początkowych [50].

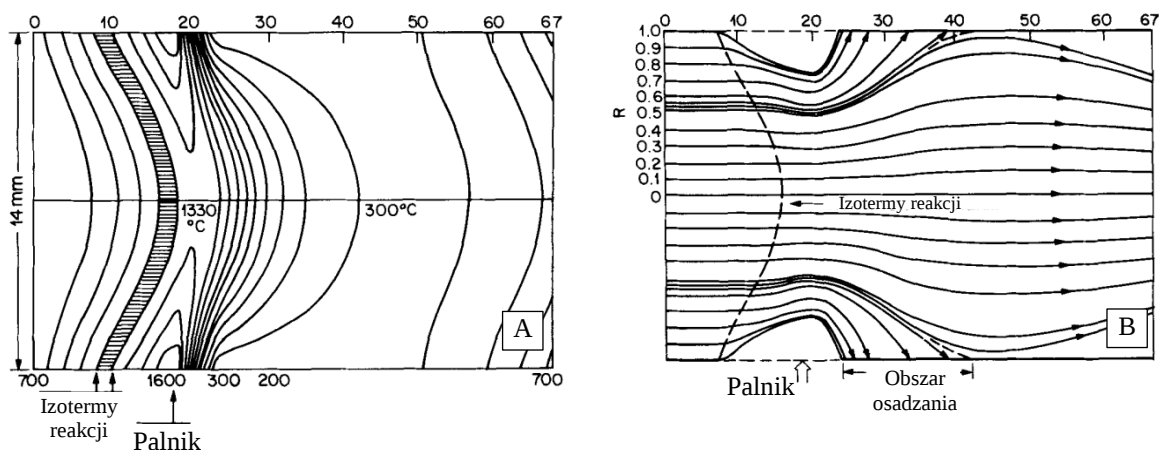
2.4.3. Ruch cząstek – termoforeza

Transport cząstek sadzy szklanej powstających w procesie MCVD jest możliwy dzięki termoforezie. Zjawisko to polega na ruchu cząstek zawieszonych w gazie lub cieczy, w kierunku zmniejszającej się temperatury. Przyjmuje się, że zjawisko to ma największe znaczenie w przypadku cząstek o rozmiarach poniżej 1 μm , natomiast ma znacznie nawet dla cząstek większych o rozmiarach do 10 μm i gradientów temperatury ok. 50 K/cm [51].

Cząstki SiO_2 powstające w procesie MCVD mają rozmiary w zakresie 0,02–0,1 μm i są zawieszone w strumieniu mieszaniny gazów i par. W przypadku braku gradientu

temperatur w rurze, wszystkie powstające cząstki opuściłyby rurę razem z gazami wylotowymi. W rzeczywistości wewnątrz rury jak i na jej ścianach występuje gradient temperatur związany z ruchem palników wzdłuż szklanej rury (Rysunek 2.7A). Cząstki szkła powstające w obszarze gorącym przemieszczają się z gazami wzdłuż rury napotykając chłodniejsze cząsteczki gazu. Wypadkowa siła pędu przenoszenia powoduje ruch cząstek w kierunku ścian rury o niższej temperaturze.

Temperatura rury krzemionkowej w trakcie procesu MCVD kontrolowana jest pirometrem optycznym, natomiast ze względu na ciągły ruch palników, temperatura w samym środku rury nie osiąga temperatury mierzonej przez pirometr. Cząstki szkła powstające w obszarze izotermii reakcji przemieszczają wraz z gazami dalej wzdłuż rury, gdzie w wyniku dalszego ogrzewania gazów na początku można zaobserwować ich ruch w kierunku środka rury wynikający z odpychania ich przez cieplejszy obszar palnika. Po ominięciu obszaru gorącego obserwuje się zmianę kierunku ruchu cząstek w stronę ścianek rury. Ruch ten zachodzi w całej objętości rury kończąc się na osadzeniu cząstek lub gdy temperatura gazów wyrówna się z temperaturą ścianek rury. W drugim przypadku powstające cząstki szkła nie osadzają się i są usuwane z rury wraz z gazami wylotowymi (Rysunek 2.7B).



Rysunek 2.7 Przykładowy rozkład temperatury w obszarze reakcji w rurze krzemionkowej (A) oraz odpowiadająca im trajektoria ruchu cząstek (B) [51].

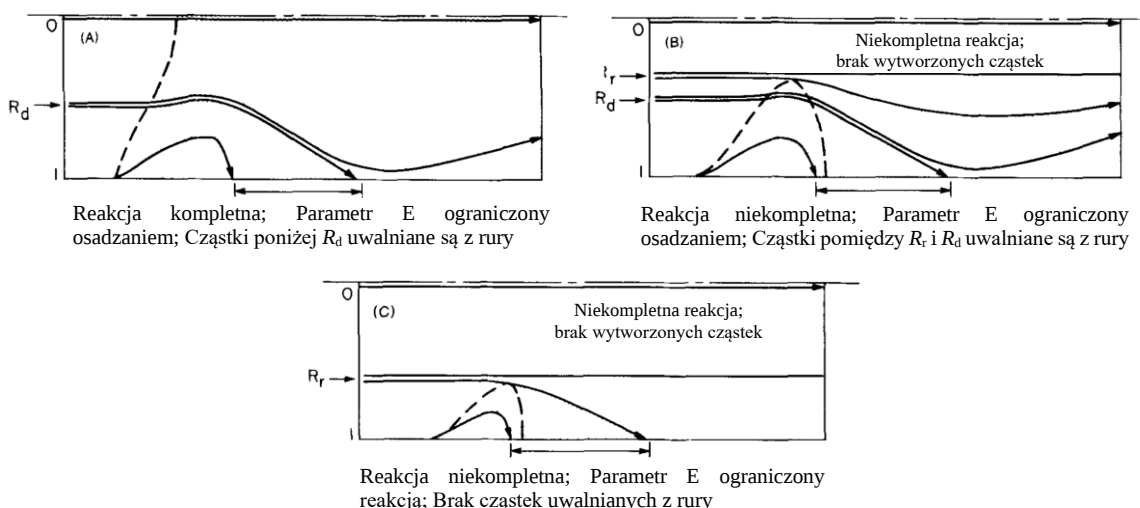
Wydajność osadzania (E) w typowych warunkach procesu MCVD można oszacować na podstawie równania (2.9). Największy wpływ na wydajność osadzania ma parametr T_e , który silnie zależy od długości drogi i prędkości palnika, temperatury otoczenia i grubości ścian rury, natomiast nieznacznie od natężenia przepływu mieszaniny reagentów oraz nie zależy od średnicy rury. Zwiększenie wydajności osadzania potwierdzono eksperymentalnie

poprzez zmniejszenie temperatury rury szklanej przed palnikiem wykorzystując chłodzenie powietrzem [52], chłodzenie wodą lub poprzez umieszczenie przed palnikiem generatora plazmy, który wytwarzał bardzo wysoką temperaturę (9000°C) zwiększając wydajność zjawiska termoforezy (metoda hybrydowa - PMCVD) [53].

$$E \approx 0,8 \left(1 - \frac{T_e}{T_{rxn}} \right) \quad (2.9)$$

gdzie, T_e – minimalna temperatura, w której gazy i ściany rury równoważą się w obszarze przed palnikiem; T_{rxn} – efektywna temperatura reakcji.

Ze względu na gradient temperatury, osadzaniu ulegają jedynie cząstki powstające w sąsiedztwie ścian rury, zatem istnieje pewien krytyczny promień rury (R_d) powyżej którego wszystkie wytworzone cząstki szkła ulegną osadzeniu. W typowych warunkach procesu MCVD w całym obszarze gorącym powstają cząstki szkła, a wydajność osadzania ograniczona jest wydajnością termoforezy (Rysunek 2.8A). Wraz ze zwiększaniem natężenia przepływu reagentów występuje obszar ograniczony promieniem R_r , w którym nie obserwuje się wytworzonych cząstek szkła (Rysunek 2.8B). Dalsze zwiększanie natężenia przepływu reagentów w przypadku, gdy $R_r > R_d$ wydajność osadzania ograniczona jest reakcją chemiczną, a wszystkie wytworzone cząstki ulegają osadzeniu (Rysunek 2.8C). Parametr R_r zależy od długości obszaru gorącego, natężenia przepływu reagentów, przewodności cieplnej mieszaniny reagentów oraz temperatury ścian wewnętrznych rury.



Rysunek 2.8 Trajektoria cząstek szkła powstających w procesie MCVD w zależności od sumarycznego natężenia przepływu reagentów. Natężenie przepływu reagentów typowe dla procesu MCVD (A); podwyższone natężenie przepływu reagentów – ograniczenia reakcji (B); zbyt duże natężenie przepływu reagentów (C) [51].

2.4.4. Konsolidacja porowatej warstwy

Znajomość mechanizmu procesu konsolidacji warstwy porowatej sadzy szklanej pozwala uzyskiwać przezroczyste szkło charakteryzujące się brakiem pęcherzy, niskimi rozproszzeniami oraz stabilnością stężenia domieszek pomiędzy poszczególnymi warstwami szkła. W metodach zewnętrznego osadzania proces konsolidacji prowadzi się po zakończeniu etapu syntezy i osadzania szkła. Pozwala to na dobranie optymalnych warunków procesu konsolidacji różniących się od tych w trakcie syntezy. Połączenie procesu dehydroksylacji i konsolidacji pozwala uzyskać przezroczystą preformę pozbawioną pęcherzy i defektów. W metodzie MCVD konsolidacja porowatej sadzy szklanej zachodzi równocześnie z syntezą szkła, osadzaniem i dehydroksylacją. Z tego względu warunki procesu takie jak temperatura i prędkość przesuwu palnika muszą być dobrane w taki sposób, aby każdy etap procesu zachodził bez problemów.

Pierwsze eksperymentalne i teoretyczne rozważania dotyczące procesu konsolidacji w metodzie MCVD opublikował Walker i inni [54]. W pracy przeanalizowali wybrane kompozycje szkła (SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ i $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) i pokazali, że mechanizm konsolidacji warstwy porowatej szkła kontrolowany jest przez spiekanie lepkie z szybkością zależną od liczby kapilarnej C przedstawionej równaniem (2.10):

$$C = \eta l_0 \frac{(1 - \varepsilon)^{1/3}}{\sigma t_s} \quad (2.10)$$

gdzie η – lepkość szkła; l_0 – początkowy rozmiar pustych obszarów; ε – początkowy ułamek pustych obszarów; σ – napięcie powierzchniowe; t_s – czas spiekania.

W tej samej pracy, Walker i inni wytłumaczyli proces tworzenia pęcherzy podczas konsolidacji, który jest zależny od temperatury krytycznej (T) i kompozycji szkła (x) (2.11).

$$P_v = P(T, x);$$
$$P_s = \frac{2\sigma}{R} \quad (2.11)$$

gdzie, P_v – ciśnienie par najbardziej lotnego składnika; P_s – ciśnienie związane z napięciem powierzchniowym σ ; R – promień porów.

W przypadku gdy $P_v < P_s$ pory się zamykają bez tworzenia pęcherzy, natomiast odwrotnie jest gdy $P_v > P_s$ - obserwuje się tworzenie pęcherzy.

Walker i inni zauważyli również niejednorodność szybkości konsolidacji w warstwach szkła domieszkowanego B_2O_3 lub GeO_2 . Konsolidacja warstw domieszkowanych przebiegała nieznacznie szybciej w obszarze bliżej ścian rury co zostało wytłumaczone

nierównomiernym rozkładem stężenia domieszki w porowatej warstwie sadzy szklanej. Typowe domieszki szkła krzemionkowego zmniejszają lepkość szkła co ma wpływ na obniżenie temperatury zeszklenia. W przypadku warstw jednorodnych bez domieszek, konsolidacja przebiegała praktycznie jednorodnie w całej objętości. Ponadto zauważyli wpływ dodatku He na szybkość konsolidacji, bez widocznych zmian w mechanizmie procesu konsolidacji. Dodatek He zwiększał przewodnictwo cieplne mieszaniny reakcyjnej.

2.4.5. Kolaps preformy

Ostatnim etapem wytwarzania preformy jest proces kolapsu, czyli jej zamykania. Proces kolapsu polega na lepkim płynięciu szklanej rury napędzanym napięciem powierzchniowym i różnicą ciśnień na zewnątrz i wewnątrz rury [55,56]. Odpowiednie warunki w trakcie procesu kolapsu będą determinowały jakość geometryczną preformy oraz ekonomię procesu w przypadku zastosowań komercyjnych.

Szybkość kolapsu (R) zależy od lepkości materiałów rdzenia i płaszcza, wymiarów rury, napięcia powierzchniowego szkła oraz różnicy ciśnień między wewnątrz i zewnątrz rury (2.12) [57,58].

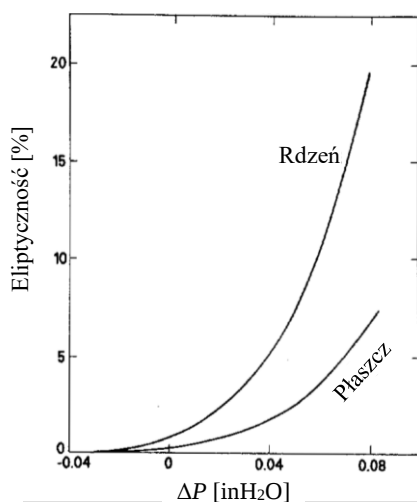
$$R \approx \frac{P_0 - P_i + \left(\frac{\sigma}{R_{ID}}\right) + \left(\frac{\sigma}{R_{OD}}\right)}{\eta(T, c, t)} \quad (2.12)$$

gdzie, P_0 – ciśnienie zewnętrzne na powierzchni rury; P_i – ciśnienie wewnątrz rury; σ – napięcie powierzchniowe szkła; R_{ID} i R_{OD} – promienie rury odpowiednio wewnętrzny i zewnętrzny; η – lepkość szkła jako funkcja temperatury, kompozycji i czasu.

Zwiększenie szybkości kolapsu jest korzystne głównie ze względów ekonomicznych. W związku z niewielkim wpływem temperatury na napięcie powierzchniowe szkła, parametr ten można uznać za słabą zmienną wpływającą na szybkość kolapsu. Zwiększenie szybkości kolapsu można uzyskać zwiększając temperaturę procesu, co wynika ze zmniejszania się lepkości szkła. Ta silnie zależy od kompozycji szkła, gdzie większość domieszek obniża lepkość szkła krzemionkowego. W rzeczywistości ograniczeniem stosowania zbyt wysokich temperatur jest znaczne odkształcanie się rury oraz dyfuzja i ulatnianie się domieszek szkła z warstw szkła osadzonych najbliżej środka rury.

W celu zachowania kołowej geometrii preformy wymagana jest odpowiednia kontrola różnicy ciśnień pomiędzy wewnętrzną, a zewnętrzną stroną rury w trakcie kolapsu [59]. Ciśnienie na zewnątrz rury jest wynikiem przepływu spalanych w palniku gazów i zależy od jego kształtu i natężenia przepływu gazów. Ciśnienie wewnątrz rury jest zależne od przyjętej

techniki prowadzenia kolapsu. W przypadku kolapsu rury, która z jednej strony jest otwarta, ciśnienie będzie zależało od geometrii rury oraz natężenia przepływu gazów. Konkurencyjna metoda polega na zamknięciu rury od strony wylotu gazów i regulacji ciśnienia wewnątrz za pomocą urządzeń zewnętrznych. Wpływ różnicy ciśnienia podczas kolapsu na eliptyczność rdzenia i płaszcza przedstawia Rysunek 2.9.



Rysunek 2.9 Zależność eliptyczności rdzenia i płaszcza od różnicy ciśnień w trakcie kolapsu [59].

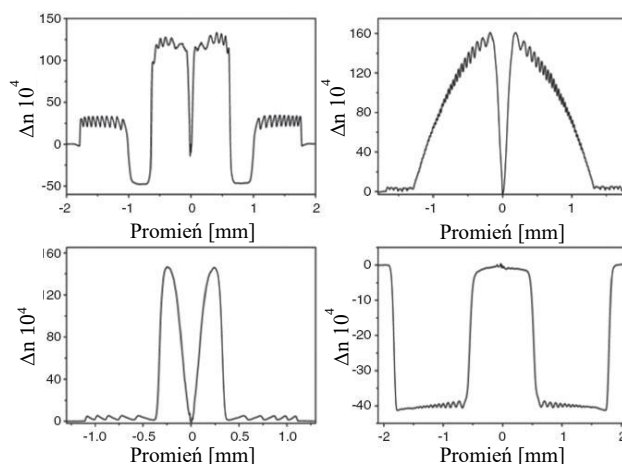
Stosowanie wysokich temperatur w trakcie kolapsu rury powoduje powstawanie tak zwanego dipu, czyli obszaru szkła, w którym współczynnik załamania światła jest mniejszy niż w warstwach sąsiednich (Rysunek 2.10). Wynika to z ulatniania się domieszek obecnych w warstwach szkła położonych najbliżej środka preformy, w formie lotnych tlenków np. GeO, PO₂, BO₂, a w przypadku fluoru w formie SiF₄ [60]. W przypadku większości światłowodów najważniejsza jest reakcja redukcji GeO₂ (2.13)



Obecność dipu w światłowodzie ma wpływ na jego właściwości optyczne, szczególnie istotny w przypadku światłowodów wielomodowych [61,62]. Dip wpływa na właściwości światłowodu takie jak: efektywne pole modu [63,64], straty zgięciowe [63–65], dyspersję chromatyczną [63,66], tłumienie [63,67].

Znane są dwa główne sposoby na zmniejszenie powstawania dipu. Pierwszy sposób polega na kontrolowanym wprowadzaniu GeCl₄ do rury w trakcie kolapsu [68]. Powstający w wyniku reakcji utleniania GeO₂ kompensuje uwalniający się z rury GeO. Technika ta daje bardzo dobre rezultaty i pozwala otrzymać preformy całkowicie pozbawione dipu, natomiast wymaga ścisłej kontroli warunków procesu, szczególnie ze względu na wykorzystanie Cl₂ lub SOCl₂ jako odczynników osuszających. Drugi sposób redukcji dipu polega na

wytrawieniu wewnętrznej warstwy szkła z wykorzystaniem odczynników fluorowych np. CF_4 , CCl_2F_2 . Trawienie wewnętrznej warstwy przeprowadza się bezpośrednio przed ostatnim etapem zamykania preformy [69,70].



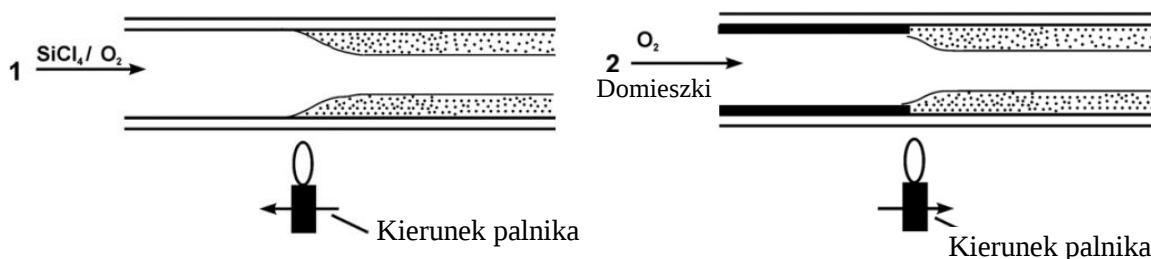
Rysunek 2.10 Typowe profile współczynnika załamania światła preform wytworzonych metodą MCVD. W trzech profilach widoczny jest wewnętrzny dip [60].

2.4.6. Dwuetapowy proces MCVD

W klasycznym procesie wytwarzanie preformy metodą MCVD wszystkie procesy jednostkowe zachodzą równocześnie tj. synteza, formowanie profilu, dehydroksylacja i konsolidacja. Stosując klasyczne podejście do syntezy szkieł domieszkowanych metodą MCVD zaobserwowano ograniczenia głównie wynikające z niekorzystnych zależności termodynamicznych, szczególnie w przypadku syntezy szkła domieszkowanego GeO_2 i F. Wykorzystanie metody dwuetapowej pozwala np. zwiększyć wydajność reakcji syntezy i osadzania GeO_2 , na którą niekorzystny wpływ ma nadmiar Cl_2 wytwarzany w reakcji utleniania SiCl_4 [71]. Oprócz typowych domieszek metodę dwuetapową z powodzeniem wykorzystuje się do domieszkowania szkła krzemionkowego F [72,73]. Ponadto metoda ta wykorzystywana jest do wytwarzania światłowodów aktywnych domieszkowanych jonami ziem rzadkich [74–76].

Dwuetapowy proces MCVD polega na rozdzieleniu etapu syntezy i osadzania szkła od etapu konsolidacji (Rysunek 2.11). W pierwszym etapie wytwarzana jest porowata warstwa SiO_2 poprzez zastosowanie ruchu palnika w przeciwnym kierunku do mieszanki gazów i par, głównie SiCl_4 i O_2 . W ten sposób możliwe jest uzyskanie grubych warstw SiO_2 w wysokich temperaturach, ponieważ wytworzona sadza szklana nie ulega spiekaniu. W kolejnym etapie odwraca się kierunek palnika, a zamiast mieszanki SiCl_4 i O_2 , do rury wprowadza się pożądaną domieszkę np. GeCl_4 , POCl_3 , lub w przypadku domieszki F, jeden

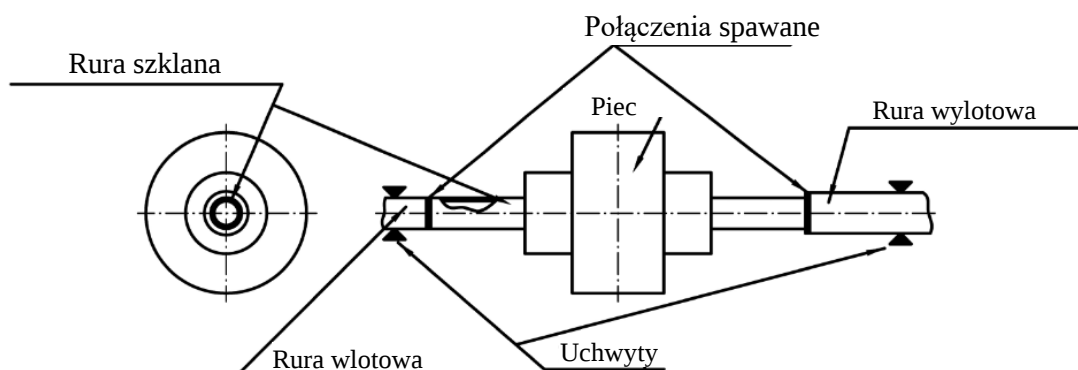
z odczynników fluorujących. W wysokotemperaturowej reakcji powstają cząstki domieszki tj. GeO_2 , P_2O_5 itp., którymi nasycą się uprzednio wytworzona porowata warstwa SiO_2 . W wyniku przejścia palnika wzdłuż rury, domieszkowana porowata warstwa ulega konsolidacji [72].



Rysunek 2.11 Schemat dwuetapowego procesu MCVD [73].

2.4.7. FCVD

FCVD jest metodą wytwarzania preform światłowodowych bardzo zbliżoną do metody MCVD. Główną różnicą jest sposób ogrzewania rury, w której zachodzą wszystkie procesy. W porównaniu do metody MCVD, w której źródłem ciepła jest palnik, w metodzie FCVD stosuje się piec elektryczny (Rysunek 2.12). Zmiana ta eliminuje niektóre wady związane z użyciem palnika jak niejednorodność rozkładu temperatury w obszarze gorącym oraz dyfuzję wody z palnika do preformy. Zwiększenie jednorodności rozkładu temperatury w preformie ma istotny wpływ na osiowosymetryczną jednorodność wytwarzanych warstw szkła, co bezpośrednio przekłada się na polepszenie właściwości wytworzonych światłowodów [77,78].

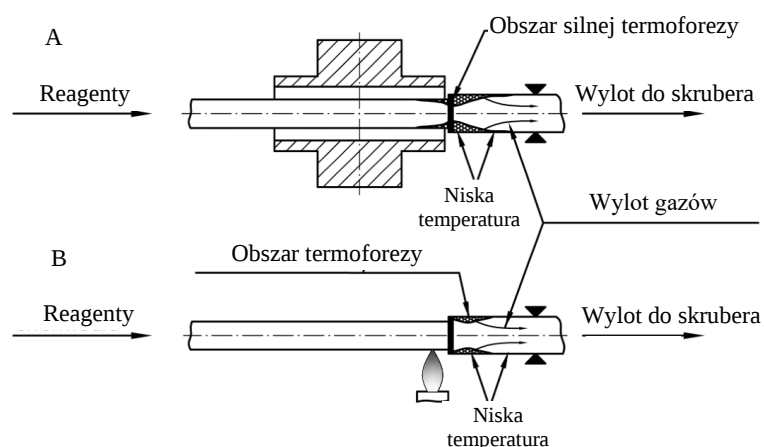


Rysunek 2.12 Uproszczony schemat metody FCVD [78].

Wadą metody FCVD jest wysoki wpływ niecentrycznego umieszczenia rury szklanej w piecu na symetrię osadzanych warstw szkła. Złe ułożenie rury powoduje miejscowe

przegrzewanie się ścian rury. Ze względu na duży rozmiar pieca w porównaniu do rozmiaru palnika w MCVD, w trakcie procesu występują problemy z zapychaniem się wylotu z rury szklanej spowodowanym zbyt dużą odległością pieca od miejsca łączenia (Rysunek 2.13). Temperatura w piecu FCVD jest najwyższa w samym środku, a sam piec jest izolowany co znacznie zwiększa różnicę temperatury między piecem, a rurą. Piec w pozycji najbliższej łączenia z rurą wylotową wytwarza dużą ilość sadzy szklanej, która zapycha wylot z rury. W metodzie MCVD palnik jest niewielkich rozmiarów, co pozwala przesunąć go aż do miejsca łączenia, za którym wszystkie wytworzone cząstki SiO_2 opuszczają rurę z gazami wylotowymi. Ponadto ze względu na dużą masę pieca jego zatrzymywanie nie może być przeprowadzone gwałtownie, aby nie uszkodzić mechanizmu przesuwu. W wyniku płynnego zatrzymywania pieca, mogą wystąpić przegrzania rury, co ma negatywny wpływ na ilości uzyskanych domieszek, szczególnie na końcach preformy.

Odpowiednio kontrolując proces FCVD oraz zmniejszając wpływ negatywnych efektów, metoda FCVD posiada duży potencjał do wytwarzania światłowodów specjalnych, które wymagają wysokiej dokładności wytwarzania i symetrii profilu domieszek.



Rysunek 2.13 Porównanie osadzania SiO_2 w okolicy połączenia rury szklanej z rurą wylotową w metodzie FCVD (A) i MCVD (B) [78].

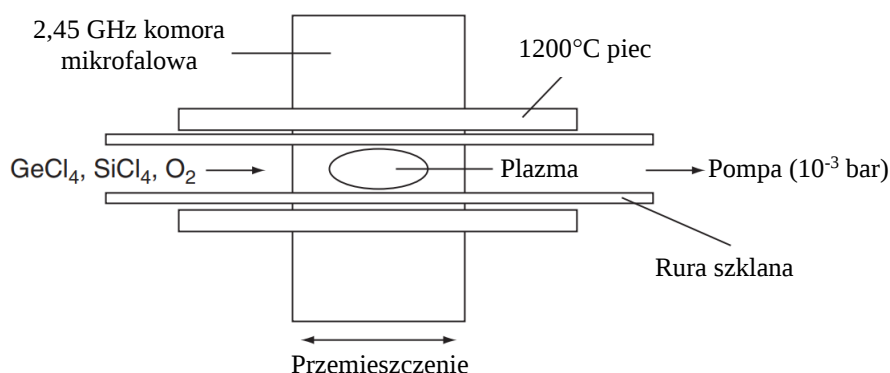
2.4.8. PCVD

Metoda PCVD została opracowana w 1975 roku przez przedsiębiorstwo Philips. Jest to wariant metody MCVD, w której palnik gazowy został zastąpiony generatorem plazmy (Rysunek 2.14). W wyniku zastosowania nieizotermicznej plazmy mikrofalowej, reakcja chemiczna nie zachodzi z wytworzeniem sadzy, ale w fazie gazowej, bezpośrednio na wewnętrznych ścianach rury [41]. W trakcie procesu PCVD, pary reagentów dyfundują do

ścian rury, gdzie zachodzi heterogeniczna reakcja, w której powstaje nieporowate szkło. Zastosowanie plazmy zwiększa wydajność reakcji oraz osadzania zarówno SiO_2 jak i GeO_2 do wartości prawie 100%. Ze względu na to, że w metodzie PCVD wszystkie procesy jednostkowe zachodzą w bardzo krótkim czasie, czystość wytworzonego szkła determinuje czystość odczynników.

Do wytworzenia plazmy wymagane jest niskie ciśnienie rzędu 10 Torr (0,013 bar), które wytwarzane jest przez pompę na wyjściu preformy. Aby zapobiec powstawaniu pęknięć, w trakcie procesu rura ogrzewana jest z wykorzystaniem pieca do temperatury ok. 1200°C . Taka temperatura pozwala dostatecznie zapobiec powstawaniu pęknięć, równocześnie nie powodując reakcji chemicznych indukowanych termicznie [18,53].

W trakcie procesu, ze względu na wysoką jednorodność wytwarzanej plazmy, nie jest konieczna ciągła rotacja rury. Ze względu na charakter procesu, komora mikrofalowa może być przesuwana wzdłuż rury z wysoką prędkością rzędu 7–8 m/min co pozwala na osadzenie bardzo dużej ilości (nawet kilkuset) bardzo cienkich ($\approx 0,5 \mu\text{m}$) warstw szkła [18,53].



Rysunek 2.14 Schemat procesu PCVD [41].

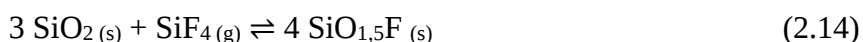
2.5. Szkło krzemionkowe domieszkowane fluorem

Jedne z pierwszych prac dotyczących szkła krzemionkowego domieszkowanego fluorem pojawiły się w latach 70 [79–81]. Główne zainteresowanie fluorem jako domieszką szkła krzemionkowego wynika z jego wpływu na zmniejszenie współczynnika załamania światła. Szkło krzemionkowe domieszkowane F stosuje się w światłowodach o kształtowanej dyspersji, światłowodach o zwiększonej odporności na promieniowanie [82] czy też światłowodach przeznaczonych do transmisji w zakresie promieniowania UV. Ponadto domieszka fluoru wprowadzona do struktury szkła krzemionkowego powoduje zmniejszenie wybranych właściwości fizycznych szkła tj.: lepkości [83–85], gęstości [86],

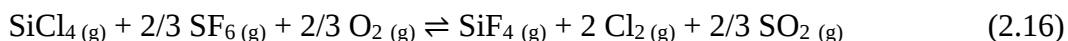
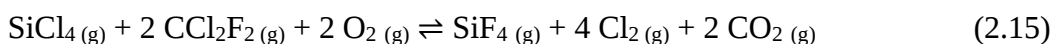
współczynnika rozszerzalności termicznej (α) [87], absorpcji w UV [88], nieliniowego współczynnika załamania (n_2) [89] oraz modułu Younga (E) [90].

Domieszkowanie szkła krzemionkowego odbywa się na drodze reakcji chemicznej pomiędzy cząsteczkami szkła krzemionkowego, a tetrafluorkiem krzemu (SiF_4). W obecności atomowego fluoru, w szkłe krzemionkowym powstają centra aktywne $(\text{OF})^-$ oraz $(\text{OF})^0$, w których jeden mostkujący atom tlenu ulega podstawieniu atomem fluoru. Ponadto powstają defekty (F_2), w których atomy fluoru podmieniają tlen tworząc podwójny mostek fluorowy pomiędzy atomami krzemu. W przypadku ostatniego defektu, występuje on częściej przy bardziej domieszkowanych szklach. Zależnie od ilości podmienionych atomów tlenu w szkłe domieszkowanym fluorem można wyróżnić dwie komórki strukturalne: $\text{SiO}_{1,5}\text{F}$ oraz SiO_2F . W strukturze szkła domieszkowanego F w głównej mierze występują struktury $\text{SiO}_{1,5}\text{F}$, natomiast ze wzrostem ilości fluoru w szkłe zawartość struktury SiO_2F rośnie do około 20% [91–93].

Ze względu na przeważający charakter struktury $\text{SiO}_{1,5}\text{F}$ reakcja domieszkowania szkła krzemionkowego fluorem przedstawia się następująco (2.14):



SiF_4 do środowiska reakcji można dostarczyć na dwa sposoby: wykorzystując bezpośrednio SiF_4 [73,84,93,94] lub prekursoru fluoru. Są nimi substancje takie jak fluorowcopochodne węglowodorów niezawierające w swojej strukturze atomów wodoru np. tetrafluorek węgla (CF_4), dichlorodifluorometan (CCl_2F_2) [73,92,95], trichlorotrifluoroetan ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$) [73,94,96,97], heksafluoroetan (C_2F_6) [98] oraz inne substancje takie jak heksafluorek siarki (SF_6) [73]. W przypadku wykorzystania prekursorów pierwszym etapem reakcji jest wytworzenie SiF_4 w wyniku reakcji prekursora z SiCl_4 (np. (2.15), (2.16)) [97].



Z tego względu wykorzystanie prekursorów wiąże się z pewnymi ograniczeniami związanymi z charakterem reakcji. Dla każdego prekursora istnieje pewny maksymalny stosunek molowy prekursora do SiCl_4 powyżej, którego tworzenie szkła ustępuje, a pozostała ilość prekursora zaczyna wchodzić w reakcję ze szkłem (np. rurą szklaną) trawiąc ją co skutkuje zniszczeniem jej struktury. Stosunek ten jest tym mniejszy im więcej atomów fluoru zawartych jest w cząsteczce prekursora. Stosunek ten wiąże się też z maksymalną ilością domieszki fluoru, którą można wprowadzić do szkła krzemionkowego. Dlatego przy użyciu prekursorów nie można uzyskać wysokich stężeń

fluoru w szkłe krzemionkowym, do których konieczne jest wykorzystanie SiF_4 . W porównaniu do prekursorów bezpośrednie wykorzystanie SiF_4 niesie za sobą wiele korzyści. Pierwszą z nich jest minimalny wpływ na ilość wytwarzanego SiO_2 , ze względu na pominięcie reakcji tworzenia SiF_4 . Drugą korzyścią jest dokładniejsza kontrola procesu domieszkowania wynikająca z mniejszej ilości reagentów, reakcji pośrednich i produktów ubocznych. Ze względu na brak reakcji pośrednich możliwe jest uzyskanie większych stężeń domieszki, która zależy od ciśnienia cząstkowego SiF_4 w reakcji. Zależność ta wynika bezpośrednio z reakcji domieszkowania (2.14), w której jedynym reagentem w stanie gazowym jest SiF_4 . Ilość domieszki fluoru w szkłe krzemionkowym jest proporcjonalna do ciśnienia cząstkowego SiF_4 podniesionego do potęgi $\frac{1}{4}$ (2.17):

$$\%F \approx [p_{\text{SiF}_4}]^{\frac{1}{4}} \quad (2.17)$$

Ze względu na to, że determinującym czynnikiem wpływającym na ilość wprowadzonego do szkła krzemionkowego fluoru jest ciśnienie cząstkowe SiF_4 , charakter domieszkowania szkła krzemionkowego jest zupełnie inny niż w przypadku innych typowych domieszek tj. GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 .

Niezależnie od użytego związku fluoru, podczas domieszkowania występują reakcje poboczne, których produktami są substancje takie jak: SiClF_3 , SiCl_3F , SiOF_2 , SiCl_2F_2 , F , ClF , COF_2 , F_2 itd. Zmniejszają one wydajność reakcji domieszkowania. Najważniejszym z nich jest SiClF_3 , który w porównaniu do reszty występuje w największej ilości, podczas gdy ciśnienie cząstkowe reszty substancji jest na tyle niskie, że można je pominąć w rozważaniach teoretycznych. Reakcja otrzymywania SiClF_3 przedstawia się następująco:



Poniżej omówiono wybrane właściwości fizyczne szkła krzemionkowego domieszkowanego F, mające największe znaczenie podczas projektowania światłowodu, wytwarzania preformy oraz wyciągania.

2.5.1. Współczynnik załamania światła

Domieszka fluoru w szkłe krzemionkowym powoduje zmniejszenie współczynnika załamania światła. W przypadku współczynnika liniowego zmiana ta wynosi ok. $\Delta n \approx -0,0149$ na 1% mol F. Jak opisano wyżej, maksymalny stopień domieszkowania silnie zależy od warunków domieszkowania, użytych substratów oraz technologii wytwarzania preformy.

Pierwsze korelacje pomiędzy zmianą współczynnika załamania światła, a ilością domieszki fluoru w szkłe krzemionkowym zostały zaprezentowane przez grupę Kirchhofa (2.19) [97]. Wzór ten nie był powiązany z ciśnieniem cząstkowym SiF_4 i zakładał ograniczenie w postaci największej ilości uzyskanej domieszki fluoru równej $w = 0,015$. Uzyskiwane wtedy maksymalne zmiany współczynnika załamania światła w technologii MCVD równe były około $-0,008$.

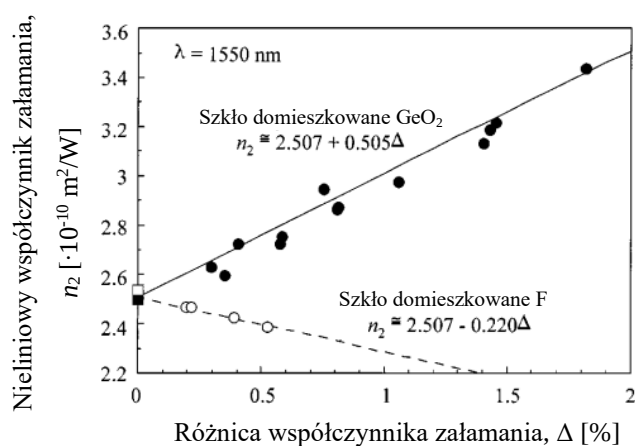
$$\Delta n = -0,6w \quad (2.19)$$

gdzie w – ułamek molowy SiF_4 w kompozycji: $(1-w)\text{SiO}_2 \cdot w\text{SiF}_4$

Dokładniejszą korelację wprowadziła grupa Andreeva [99] wprowadzając bezpośrednią zależność pomiędzy ciśnieniem cząstkowym SiF_4 , a zmianą współczynnika załamania światła (2.20).

$$\Delta n = -0,42w; w = 0,019(p_{\text{SiF}_4})^{1/4} \quad (2.20)$$

W przeciwieństwie do szkła domieszkowanego GeO_2 , domieszkowanie szkła fluorem powoduje zmniejszenie nieliniowego współczynnika załamania w stosunku do czystego szkła krzemionkowego (Rysunek 2.15). W światłowodach typu-W szkło domieszkowane F najczęściej obecne jest w bezpośrednim sąsiedztwie rdzenia, zatem znajomość nieliniowego współczynnika załamania obu typów szkła jest istotna, szczególnie w przypadku układów wykorzystujących lasery wysokiej mocy.

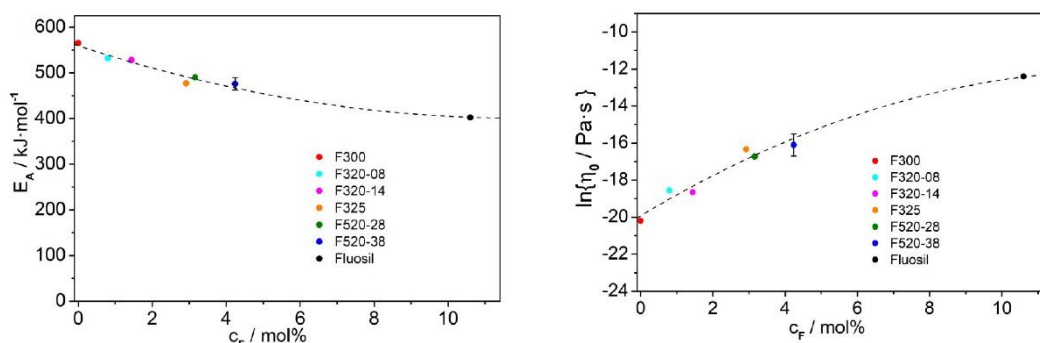


Rysunek 2.15 Zależność nieliniowego współczynnika załamania od różnicy współczynnika załamania Δ dla dwóch typów szkieł: domieszkowanego GeO_2 i F [89].

2.5.2. Lepkość

Znajomość lepkości szkła ma istotne znaczenie w trakcie wyciągania światłowodów, ponieważ różnica w wartościach lepkości pomiędzy poszczególnymi warstwami szkła

wpływa na naprężenia generowane we włóknie w trakcie wyciągania. Naprężenia w wytworzonym światłowodzie wynikają z różnych temperatur zeszklenia poszczególnych warstw szkła, zależnych od ich lepkości.



Rysunek 2.16 Zależności energii aktywacji E_A i współczynnika przedwykładniczego lepkości $\ln\eta_0$ od zawartości domieszki fluoru w szkłe krzemionkowym [83].

Obecność fluoru w szkłe krzemionkowym powoduje zmniejszenie lepkości i energii aktywacji co jest związane z osłabiającym wpływem fluoru na strukturę szkła krzemionkowego (Rysunek 2.16). Efekt ten jest podobny jak w przypadku domieszki chloru oraz anionów wodorotlenowych. Zależności łączące stężenie domieszki F i Cl w szkłe krzemionkowym z energią aktywacji (E_A) i współczynnikiem przedwykładniczym lepkości ($\ln\eta_0$) przedstawiają poniższe równania (2.21) i (2.22):

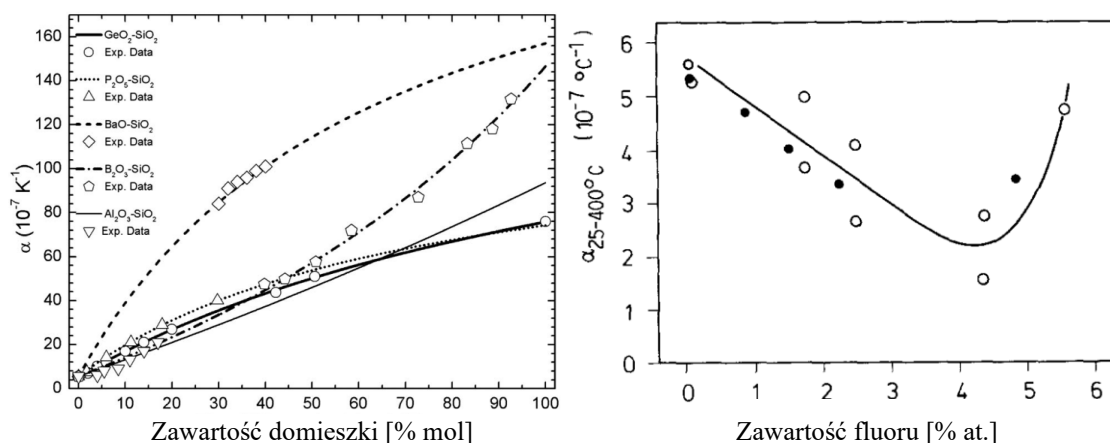
$$E_A = 563,0 - 26,02 \cdot c_F + 1,035 \cdot c_F^2 - 25 \cdot c_{Cl} \quad (2.21)$$

$$\ln\eta_0 = -20,04 + 1,159 \cdot c_F - 0,042 \cdot c_F^2 + 0,8 \cdot c_{Cl} \quad (2.22)$$

gdzie, c_F i c_{Cl} – ułamki molowe F i Cl w szkłe.

2.5.3. Współczynnik rozszerzalności termicznej

Syntetyczne szkło krzemionkowe charakteryzuje się jednym z najniższych współczynników rozszerzalności termicznej wynoszącym $5,4 \cdot 10^{-7}$ 1/K. Większość domieszek szkła krzemionkowego stosowanych w technologii światłowodów powoduje zwiększenie współczynnika rozszerzalności termicznej. Jednym z wyjątków jest domieszka F, która powoduje jego zmniejszanie (Rysunek 2.17).



Rysunek 2.17 Wpływ wybranych domieszek szkła krzemionkowego na współczynnik rozszerzalności termicznej [87,100].

2.6. Szkło krzemionkowe domieszkowane tlenkiem boru

Tlenek boru jest bezbarwną substancją stałą najczęściej występującą w formie amorficznej. Ponadto może występować w formie krystalicznej α -B₂O₃ lub β -B₂O₃. Czysty B₂O₃ charakteryzuje się stosunkowo niską temperaturą topnienia (450°C) oraz współczynnikiem rozszerzalności termicznej wynoszącym $15 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ [101].

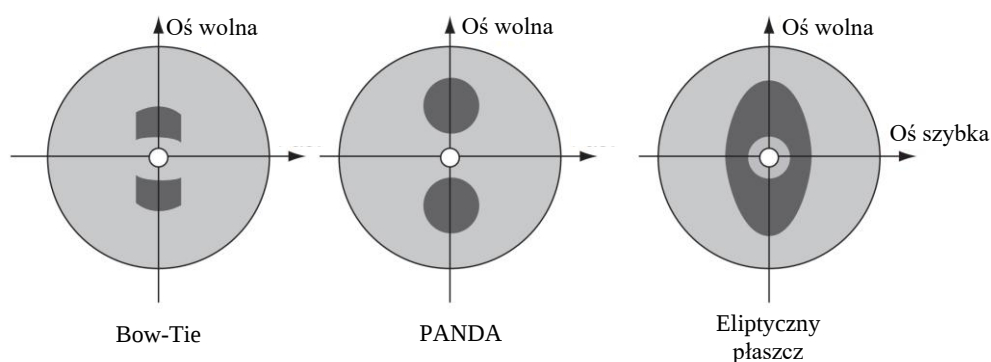
B₂O₃ jest główną domieszką szkła Pyrex, szeroko wykorzystywanego do produkcji szkła laboratoryjnego, oświetlenia, naczyń kuchennych oraz w elektronice. Szkło takie składa się głównie z dwutlenku krzemu (SiO₂) 80%, ok. 13% B₂O₃, 4% Na₂O lub K₂O oraz niewielkiej domieszki (2–3%) Al₂O₃ [102].

Szkło krzemionkowe domieszkowane B₂O₃ wykorzystywane w technologii światłowodów różni się składem od szkła używanego komercyjnie, przede wszystkim brakiem innych domieszek: Na₂O/K₂O i Al₂O₃. Poziomy domieszkowania B₂O₃ w szkło krzemionkowym otrzymywanym metodą CVD sięgają ok. 20% mol. Maksymalny poziom domieszkowania ograniczony jest technologicznie przez naprężenia generowane w szkło, wynikające ze znacznej różnicy współczynników rozszerzalności termicznej pomiędzy szkłem domieszkowanym i niedomieszkowanym.

B₂O₃, podobnie jak domieszka F zmniejsza współczynnik załamania światła szkła krzemionkowego do poziomu ok. $\Delta n = -8 \cdot 10^{-3}$ co w zależności od źródła odpowiada domieszce od 14 do 26% mol. [103–105]. Duża rozbieżność w wartościach wynika z niepewności pomiaru Δn spowodowanej wpływem naprężeń generowanych w szkło na współczynnik załamania światła. Maksymalne wartości Δn w szkło krzemionkowym

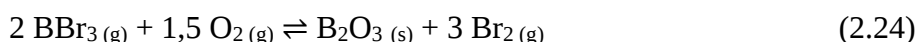
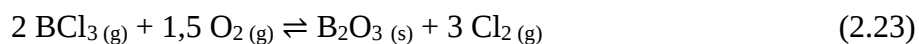
domieszkowanym B_2O_3 są zbliżone do wartości Δn możliwych do uzyskania w szkło domieszkowanym F wytworzonym metodą MCVD.

Na początku rozwoju technologii światłowodów, szkło krzemionkowe domieszkowane B_2O_3 wykorzystywano do wytwarzania światłowodów jednomodowych [106] oraz wielomodowych gradientowych [104]. Obecnie jest ono wykorzystywane głównie jako elementy naprężające w światłowodach dwójłomnych typu PANDA, Bow-Tie, oraz z eliptycznym płaszczem pośrednim (Rysunek 2.18) [41,107,108]. Dwójłomność w tego typu światłowodach jest efektem kierunkowych naprężeń generowanych przez szkło domieszkowane B_2O_3 . Ponadto jest ono również stosowane w światłowodach specjalnych wykorzystujących warstwy z obniżonym współczynnikiem załamania [106,109]. Yu i Oh wykorzystując specyficzną charakterystykę dyspersyjną szkła krzemionkowego domieszkowanego B_2O_3 oraz F, zaprezentowali algorytm służący do projektowania światłowodowych filtrów, które zależnie od konstrukcji mogą pracować jako filtr górnoprzepustowy lub dolnoprzepustowy [110].



Rysunek 2.18 Przekroje poprzeczne światłowodów dwójłomnych wykorzystujących elementy naprężające wykonane ze szkła krzemionkowego domieszkowanego B_2O_3 (ciemne obszary) [41].

Domieszkowanie szkła krzemionkowego B_2O_3 metodami CVD prowadzi się w reakcji utleniania trichlorku boru (BCl_3) lub tribromku boru (BBr_3):



Trichlorek boru (BCl_3) jest bezbarwnym gazem o temperaturze wrzenia $12,6^\circ C$. Dymi na powietrzu i jest silnie reaktywny w obecności wody. BCl_3 powszechnie stosowany jest w preparatyce chemicznej jako surowiec do otrzymywania boru, oczyszczania stopów glinu, magnezu, cynku i miedzi z zanieczyszczeń węglkowych, tlenkowych i azotkowych. Jest on

również używany do plazmowego trawienia tlenków metali w przemyśle półprzewodnikowym.

Tribromek boru (BBr_3) to bezbarwna, higroskopijna ciecz dymiąca w wilgotnym powietrzu w wyniku zachodzenia gwałtownej reakcji hydrolizy. Stosowany jako mocny kwas Lewisa. Powszechnie używany w syntezie organicznej, syntezie farmaceutycznej, obróbce zdjęć, domieszkowaniu półprzewodników, plazmowym trawieniu półprzewodników oraz w technologii fotowoltaicznej.

Część doświadczalna

3. Obliczenia termodynamiczne procesu wytwarzania szkła krzemionkowych

W niniejszym rozdziale przedstawione zostały wyniki oraz dyskusja dotycząca obliczeń termodynamicznych reakcji otrzymywania szkła krzemionkowego oraz szkła krzemionkowego domieszkowanego fluorem (F) lub tlenkiem boru (B_2O_3). Obliczenia wykonano w programie HSC Chemistry 10. Do obliczeń dla większości substancji chemicznych wykorzystano dane termodynamiczne z bazy danych wbudowanych w program.

Stan równowagi układów reakcyjnych wytwarzania szkła krzemionkowego obliczono metodą minimalizacji energii Gibbsa. Reakcje zachodzące w trakcie procesu technologicznego MCVD zachodzą w warunkach niewielkiego nadciśnienia co ma na celu zapobieganiu odkształcania się rury podczas jej ogrzewania. W celu uproszczenia obliczeń ciśnienie układu podczas wszystkich obliczeń przyjęto jako równe 1 bar. Każdą z faz przyjęto jako mieszaninę idealną.

Stałe równowagi reakcji K zostały obliczone w programie HSC Chemistry 10, który do obliczeń wykorzystywał równanie:

$$\ln K = \frac{-\Delta G_R}{RT} \quad (3.1)$$

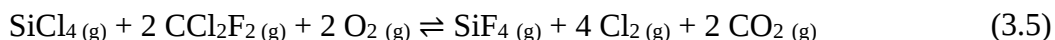
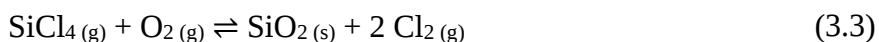
gdzie ΔG_R – energia Gibbsa reakcji (3.2); R – stała gazowa; T – temperatura.

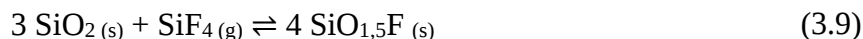
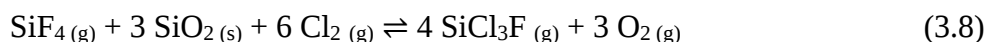
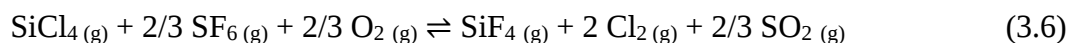
$$\Delta G_R = \sum v_i G_i (\text{produktów}) - \sum v_i G_i (\text{substratów}) \quad (3.2)$$

gdzie v_i – współczynniki stechiometryczne substancji w reakcji (a, b, c, ...); G_i – energia Gibbsa substancji w reakcji (a, b, c, ...).

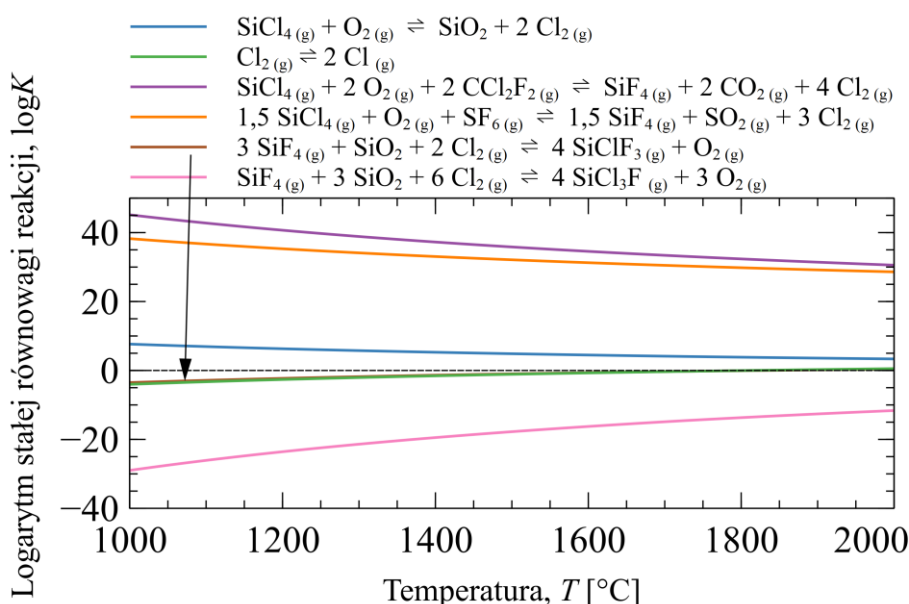
3.1. Szkło krzemionkowe domieszkowane fluorem

Główne reakcje zachodzące podczas procesu wytwarzania szkła krzemionkowego domieszkowanego fluorem przy użyciu wybranych prekursorów (CCl_2F_2 , SF_6) oraz SiF_4 przedstawione są poniższymi równaniami:





Ze względu na ograniczone dane literaturowe dotyczące danych termodynamicznych związku $\text{SiO}_{1,5}\text{F}$, reakcja (3.9) nie była uwzględniana w rozważaniach termodynamicznych. W literaturze dostępne są jedynie: eksperymentalnie wyznaczona stała równowagi reakcji (3.9) ($\log K_{2000\text{K}} = -4,38$) oraz standardowa energia tworzenia $\text{SiO}_{1,5}\text{F}$ ($\Delta_f G^0_{2000\text{K}} = -700,9 \text{ kJ/mol}$) [73]. W przypadku linii technologicznej MCVD dostępnej w Pracowni Technologii Światłowodów UMCS temperatury uzyskiwane w trakcie typowego procesu osadzania szkła oscylują w okolicy 1400°C , natomiast oba parametry dostępne w literaturze dotyczą temperatury 2000 K ($1726,85^\circ\text{C}$). Różnica ta powoduje, że dane te mają niewielki wpływ na analizę termodynamiczną oraz mogą powodować błąd związany z różnicą temperatur. Do przewidywania teoretycznej ilości domieszki fluoru, dużą i wystarczającą informację niesie ciśnienie cząstkowe SiF_4 , które jest bezpośrednio powiązane z ilością fluoru w szkłe (2.17). W przypadku SiClF_3 wprowadzono poprawkę wartości standardowej energii tworzenia na podstawie danych pochodzących z literatury [73].



Rysunek 3.1 Zależność temperaturowa logarytmów stałych równowagi głównych reakcji chemicznych zachodzących w trakcie wytwarzania szkła krzemionkowego domieszkowanego fluorem w procesie MCVD.

Na Rysunku 3.1 przedstawione są temperaturowe zależności logarytmów stałych równowagi reakcji występujących w trakcie wytwarzania szkła domieszkowanego fluorem w procesie MCVD. Największą stałą równowagi mają reakcje tworzenia SiF_4 z prekursorów fluoru (CCl_2F_2 , SF_6). Stała równowagi reakcji tworzenia SiO_2 jest około 30–40 rzędów wielkości mniejsza od reakcji tworzenia SiF_4 . Reakcje tworzenia SiF_4 oraz SiO_2 do temperatury 2000°C są jedynymi reakcjami ze stałymi równowagi reakcji przesuniętymi w stronę tworzenia produktów. W przypadku reakcji dysocjacji Cl_2 oraz tworzenia produktów ubocznych trawienia (SiCl_3F , SiClF_3) stałe równowagi reakcji są przesunięte w stronę substratów. Stała równowagi reakcji tworzenia SiCl_3F jest około 10–30 rzędów wielkości mniejsza od reakcji tworzenia SiClF_3 co potwierdza, że SiClF_3 jest głównym produktem ubocznym.

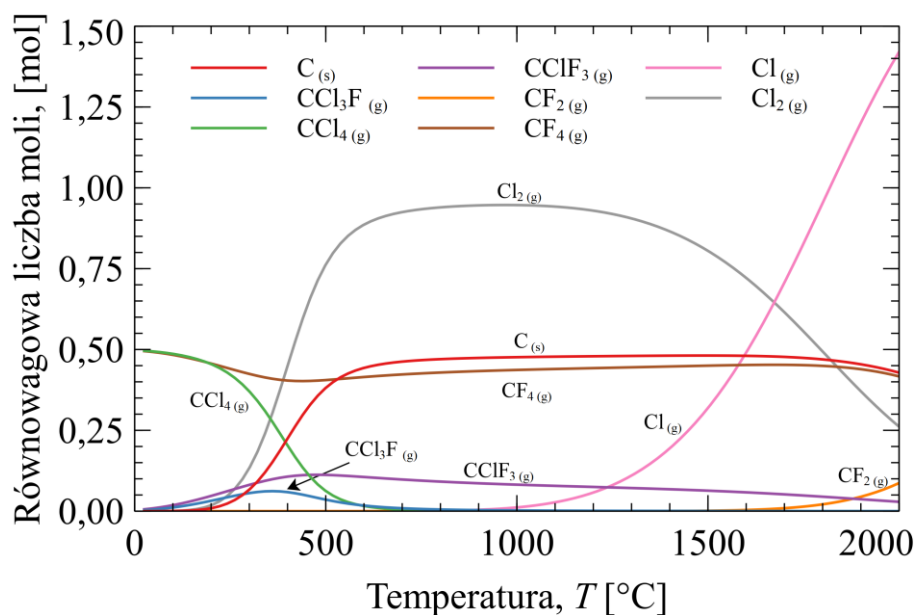
3.1.1. Domieszkowanie przy użyciu dichlorodifluorometanu – CCl_2F_2

Dichlorodifluorometan (CCl_2F_2) jest bezbarwnym gazem zaliczanym do grupy freonów, czyli węglowodorów alifatycznych chloro i fluoropochodnych o nazwie handlowej Freon 12. Jest to gaz praktycznie bezwonny o temperaturze wrzenia około -30°C . Kiedyś masowo używany jako ciecz chłodząca w chłodziarkach i jako gaz nośny w aerozolowych kosmetykach oraz do spieniania polimerów. W latach 90. XX wieku został uznany za gaz powodujący niszczenie warstwy ozonowej. W technologii światłowodów jest on wykorzystywany jako odczynnik, którego produkty rozkładu powodują trawienie szkła oraz jako prekursor domieszki fluoru.

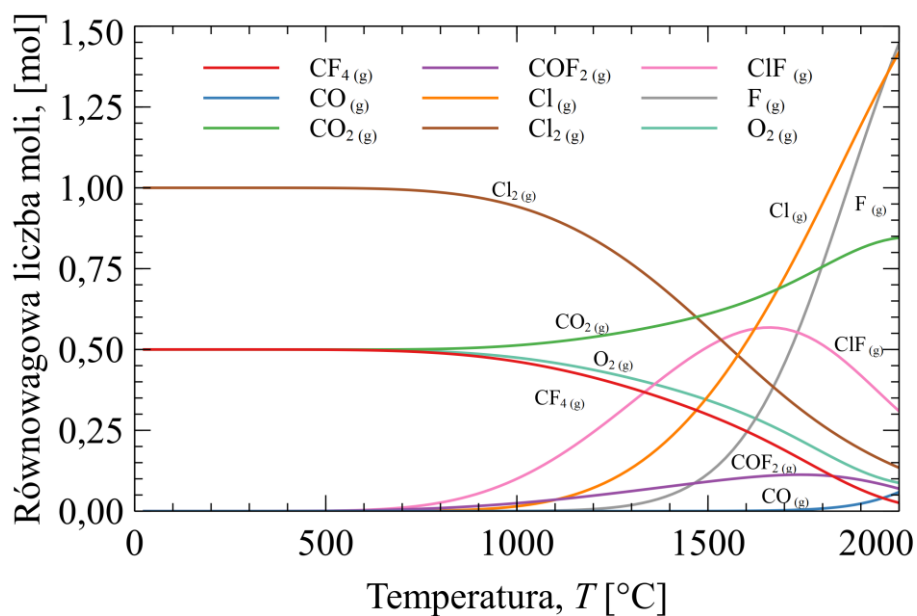
Analiza produktów rozkładu termicznego CCl_2F_2 została przeprowadzona w programie HSC Chemistry metodą minimalizacji energii Gibbsa. Układ do analizy składał się ze związków chemicznych będących w stanie gazowym oraz stałym. Wykorzystano substancje zawierające atomy C, Cl, F, O, dostępne w bazie danych programu.

Analiza beztlenowego rozkładu termicznego 1 mola CCl_2F_2 przedstawiona na Rysunku 3.2 pokazuje główne produkty, którymi są Cl_2 , Cl, CF_4 oraz C. W temperaturach do ok. 500°C głównymi produktami są CCl_4 oraz CF_4 . Powyżej tej temperatury CCl_4 ulega rozkładowi tworząc C oraz Cl_2 , który powyżej 1000°C ulega dysocjacji do chloru atomowego. W porównaniu do CCl_4 , CF_4 jest stabilny w prawie całym zakresie temperatur, dopiero przy 1900°C jego ilość ulega niewielkiemu zmniejszeniu. Spadek ilości CF_4 widoczny jest również w okolicy 400°C , co pokrywa się z wytworzeniem niewielkich ilości

CCl_3F i CClF_3 , malejących wraz ze wzrostem temperatury. Analiza ta dodatkowo pokazuje dużą stabilność termodynamiczną fluorowcopochodnych węglowodorów takich jak CF_4 .



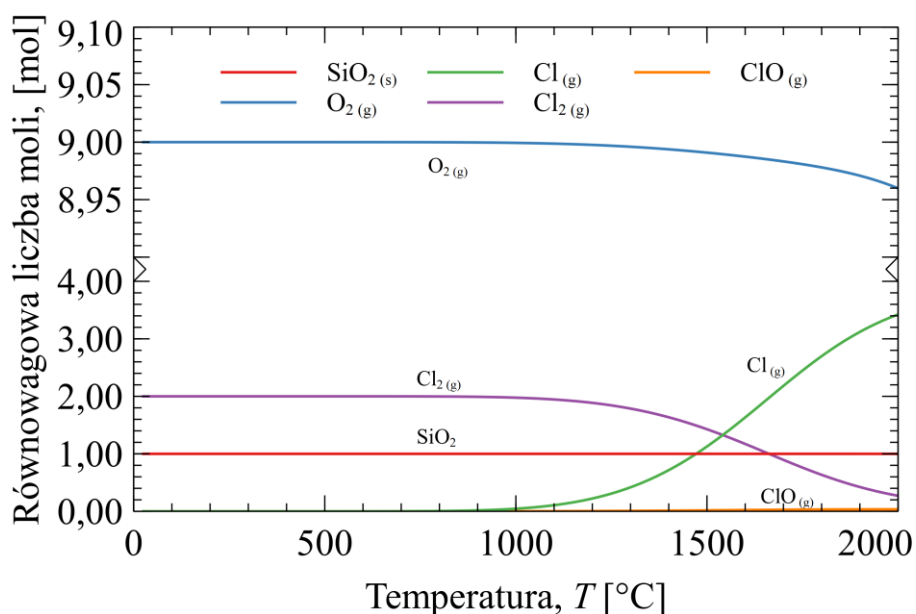
Rysunek 3.2 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów termicznego rozpadu CCl_2F_2 w warunkach beztlenowych. Warunki obliczeń: $n\text{CCl}_2\text{F}_2 = 1 \text{ mol}$; $T = 25\text{--}2000^\circ\text{C}$.



Rysunek 3.3 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów termicznego rozpadu CCl_2F_2 w warunkach utleniających. Warunki obliczeń: $n\text{CCl}_2\text{F}_2 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 1 \text{ mol}$; $T = 25\text{--}2000^\circ\text{C}$.

Rysunek 3.3 przedstawia analizę produktów rozkładu 1 mola CCl_2F_2 w obecności 1 mola O_2 . Do temperatury około 600°C głównymi produktami są Cl_2 , CF_4 , CO_2 oraz nieprzereagowany O_2 . W wyższej temperaturze Cl_2 ulega dysocjacji oraz zwiększa się ilość CO_2 wraz z obserwowalnym spadkiem ilości O_2 oraz CF_4 . Równocześnie zaczynają pojawiać się substancje takie jak COF_2 , ClF oraz atomowy fluor.

W kolejnym kroku analizy termodynamicznej zbadany został układ składający się z substancji zawierających atomy Si, Cl, F, O, C. Układ ten miał na celu odwzorowanie procesu osadzania szkła krzemionkowego domieszkowanego fluorem. Ponownie jak w poprzednich analizach wykorzystano substancje w stanie gazowym oraz stałym dostępne w bazie danych programu.

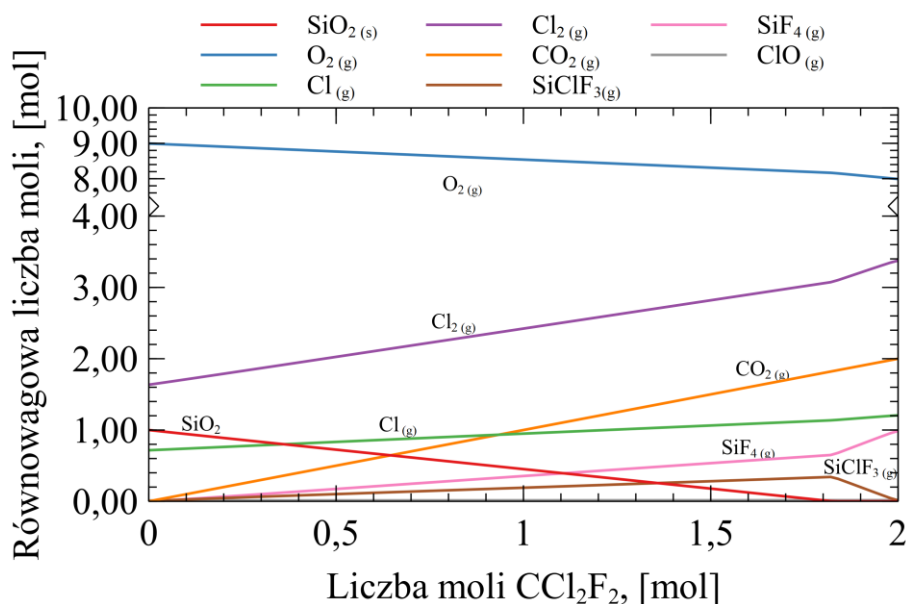


Rysunek 3.4 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów reakcji utleniania SiCl_4 w warunkach nadmiaru tlenu. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1$ mol; $n_{\text{O}_2} = 10$ moli; $T = 25\text{--}2000^\circ\text{C}$.

Reakcja utleniania SiCl_4 w warunkach 10-krotnego nadmiaru tlenu jest mocno przesunięta w stronę tworzenia produktów. Można zaobserwować dysocjację Cl_2 w podwyższonych temperaturach oraz bardzo niewielką ilość wytwarzanego ClO i tlenu atomowego w temperaturach bliskich 2000°C . Trzeba zaznaczyć, że obliczenia równowagi termodynamicznej nie uwzględniają nieidealności układów np. kinetyki reakcji oraz transferu masy i ciepła. Na podstawie aktualnego stanu wiedzy wiadome jest, że szybkość reakcji utleniania SiCl_4 w warunkach typowego osadzania szkła krzemionkowego metodą MCVD jest na tyle duża, że można założyć jego praktycznie stuprocentową konwersję do SiO_2 [111].

W układzie wytwarzania szkła krzemionkowego domieszkowanego fluorem mieszanina reakcyjna składa się z trzech substancji: SiCl_4 , O_2 i CCl_2F_2 . W kolejnych analizach zbadano wpływ parametrów takich jak: stosunek molowy CCl_2F_2 do SiCl_4 , temperatura procesu oraz stosunek molowy O_2 do SiCl_4 . W każdym przypadku przyjęto stałą liczbę moli SiCl_4 równą 1 molu.

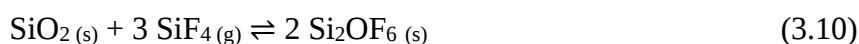
Pierwszym krokiem analizy domieszkowania fluorem jest wprowadzenie do układu o stałej temperaturze pewnej ilości CCl_2F_2 . Temperatura układu została przyjęta jako 1400°C . Jest to temperatura, która odpowiada przybliżonej temperaturze panującej w obszarze gorącym rury krzemionkowej w trakcie procesu MCVD. W rzeczywistości w rurze występuje gradient temperatury zależny od rodzaju palnika i szybkości jego przesuwu. W samym środku rury temperatura jest niższa od tej panującej na granicy rury krzemionkowej. Niestety odwzorowanie rzeczywistej temperatury w rozważaniach teoretycznych jest bardzo skomplikowane, dlatego też w każdej analizie przyjęto ją jako stałą wartość.



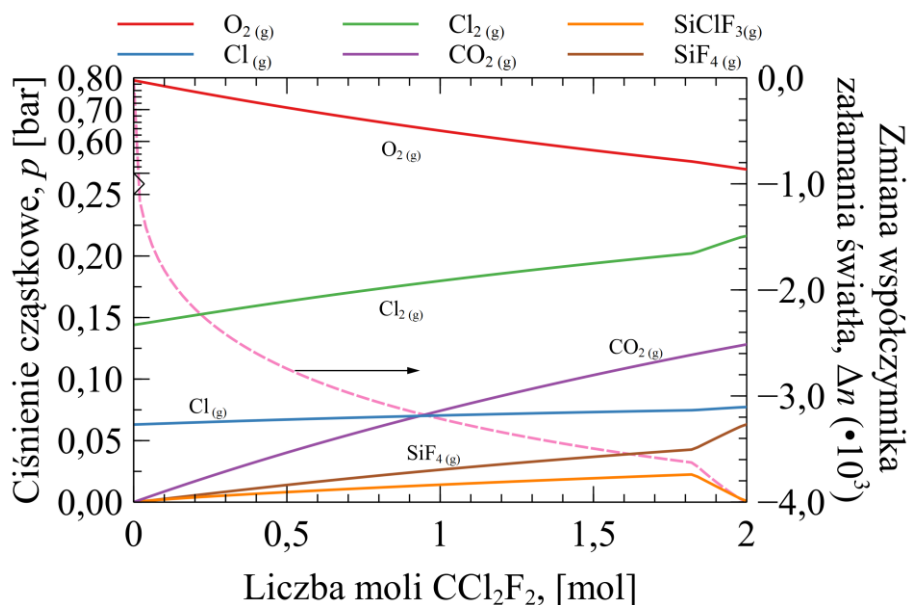
Rysunek 3.5 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu CCl_2F_2 od ilości moli CCl_2F_2 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1$ mol; $n_{\text{O}_2} = 10$ moli; $T = 1400^\circ\text{C}$.

Wprowadzenie CCl_2F_2 do układu zawierającego SiCl_4 oraz O_2 powoduje wytworzenie SiF_4 , oraz CO_2 wraz z równoczesnym zmniejszeniem ilości powstającego SiO_2 (Rysunek 3.5). Wynika to z reakcji (3.5), w której CCl_2F_2 reaguje z SiCl_4 i O_2 wytwarzając SiF_4 . Stała równowagi tej reakcji jest mocno przesunięta w stronę produktów i ma pierwszeństwo nad reakcją tworzenia SiO_2 z SiCl_4 . Cała wprowadzona ilość CCl_2F_2 uległa konwersji do SiF_4 .

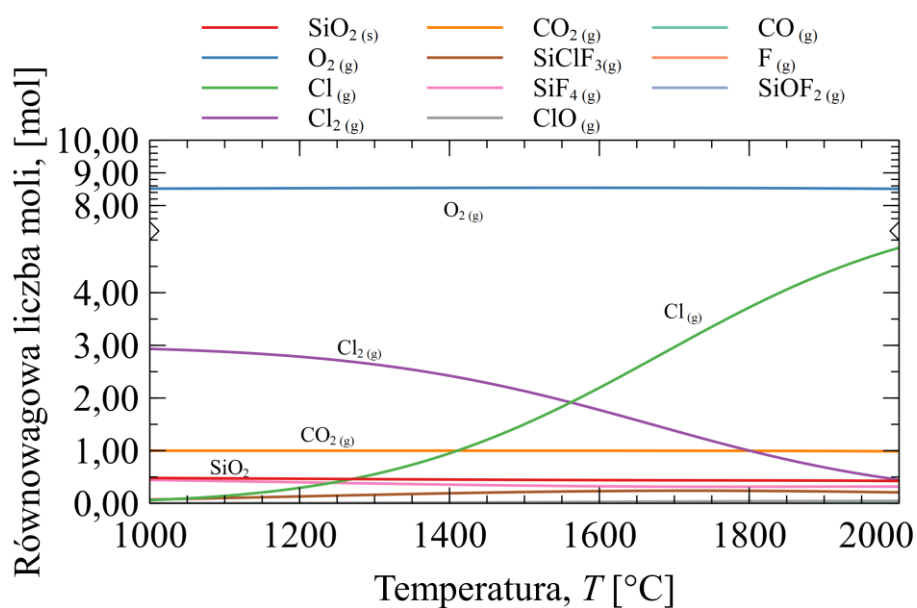
Przy pewnym stosunku molowym CCl_2F_2 do SiCl_4 (ok. 1,8) następuje zanik wytwarzanego SiO_2 . Widoczny jest też produkt uboczny trawienia szkła, czyli SiClF_3 , który występuje w pewnym stosunku do SiF_4 . Ponadto w niewielkich ilościach wytwarzane są inne produkty uboczne takie jak SiCl_3F , ClO oraz Si_2OF_6 . Liczba moli SiCl_3F oraz Si_2OF_6 jest mniejsza niż 0,01 mola, natomiast ClO występuje w liczbie około 1,5 mola w całym analizowanym zakresie. Jedynie SiClF_3 występuje w znacznej ilości co wynika z stosunkowo dużej wartości stałej równowagi reakcji (Rysunek 3.1). Si_2OF_6 zostało opisane przez grupę Froehlich'a jako produkt uboczny reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego fluorem [98]. Tworzenie tego związku jest powiązane reakcją pomiędzy cząsteczkami szkła krzemionkowego, a SiF_4 (3.10) [112]. W obliczeniach dla Si_2OF_6 wykorzystano dane termodynamiczne spoza wbudowanej do programu bazy danych [113].



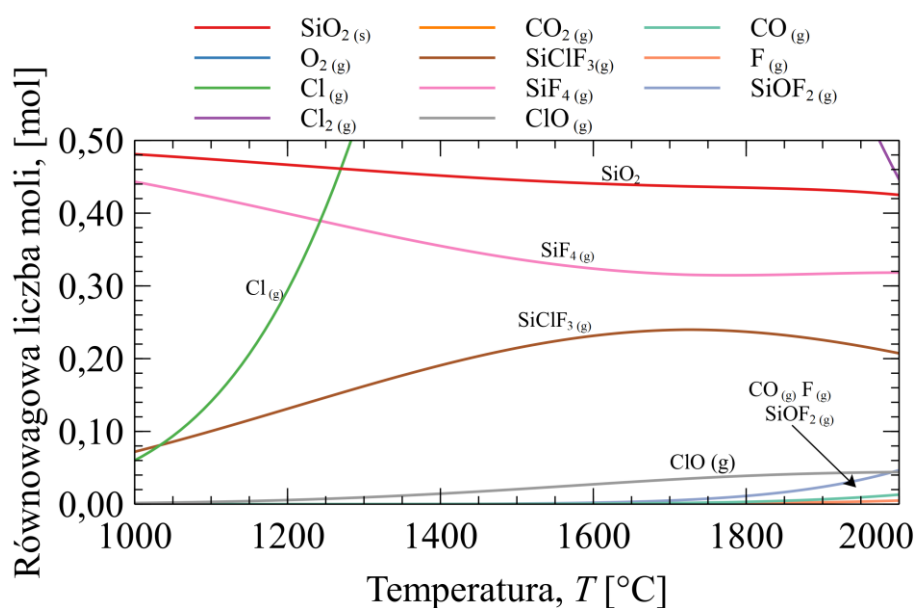
Jak wspomniano wcześniej na ilość domieszki fluoru wprowadzonej do szkła decydujący wpływ ma ciśnienie cząstkowe SiF_4 (2.17). Z tego względu ilość moli wytworzonego SiF_4 nie będzie odzwierciedlała wydajności reakcji domieszkowania, dlatego konieczna jest dodatkowa analiza ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji (Rysunek 3.6).



Rysunek 3.6 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu CCl_2F_2 od ilości moli CCl_2F_2 wprowadzonego do układu. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1$ mol; $n_{\text{O}_2} = 10$ moli; $T = 1400^\circ\text{C}$.



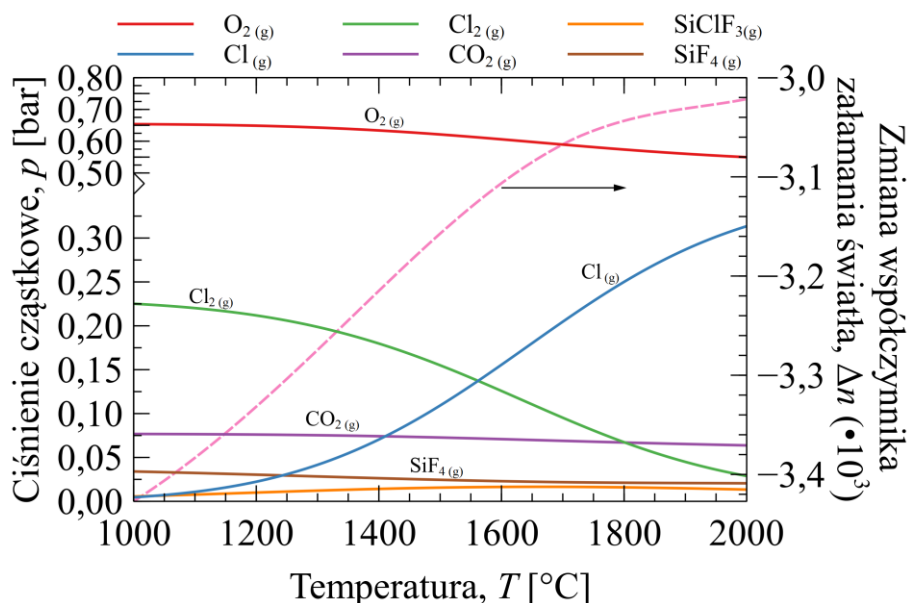
Rysunek 3.7 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu CCl_2F_2 . Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1$ mol; $n_{\text{O}_2} = 10$ moli; $n_{\text{CCl}_2\text{F}_2} = 1$ mol; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$.



Rysunek 3.8 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu CCl_2F_2 . Zbliżenie na substancje o małej liczbie moli. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1$ mol; $n_{\text{O}_2} = 10$ moli; $n_{\text{CCl}_2\text{F}_2} = 1$ mol; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$.

Na podstawie ciśnienia cząstkowego SiF_4 (Rysunek 3.6) wykorzystując równanie (2.20) można obliczyć teoretyczną wartość zmiany współczynnika załamania światła. W przypadku układu przedstawionego na Rysunku 3.6 maksymalna zmiana wynosi $\Delta n = -0,00363$. W przypadku tego układu jest to wartość graniczna odpowiadająca ilości CCl_2F_2 , powyżej której nie występuje wytwarzanie SiO_2 .

Wpływ temperatury na domieszkowanie szkła krzemionkowego fluorem przy użyciu CCl_2F_2 został przedstawiony na Rysunkach 3.7–3.9. W podwyższonych temperaturach widoczna jest zwiększona ilość wytwarzanego SiClF_3 z równoczesnym zmniejszeniem ilości SiF_4 . Dodatkowo znacznie zwiększa się stopień dysocjacji chloru. Obie reakcje powodują zmniejszenie ciśnienia cząstkowego SiF_4 wraz ze wzrostem temperatury (Rysunek 3.9). Widoczny jest również spadek ilości wytwarzanego SiO_2 związany z wytwarzaniem SiClF_3 . W temperaturze 1800°C pojawiają się niewielkie ilości produktów ubocznych tj. CO , F , SiOF_2 . Powyżej temperatury 1200°C pojawia się ClO , którego ilość utrzymuje się na stosunkowo niewielkim poziomie nawet w wyższych temperaturach.

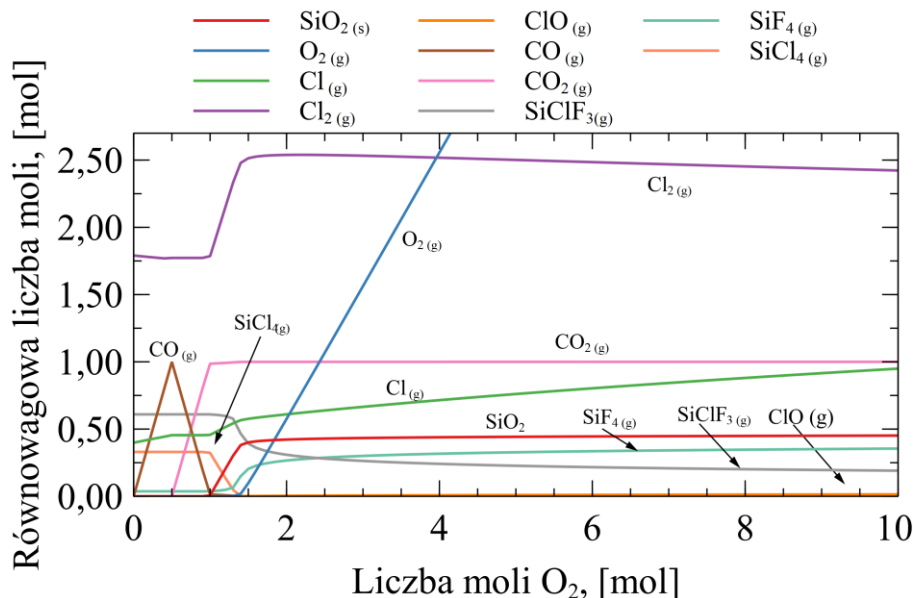


Rysunek 3.9 Temperaturowa zależność ciśnienia cząstkowego głównych substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu CCl_2F_2 . Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1$ mol; $n_{\text{O}_2} = 10$ moli; $n_{\text{CCl}_2\text{F}_2} = 1$ mol; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$.

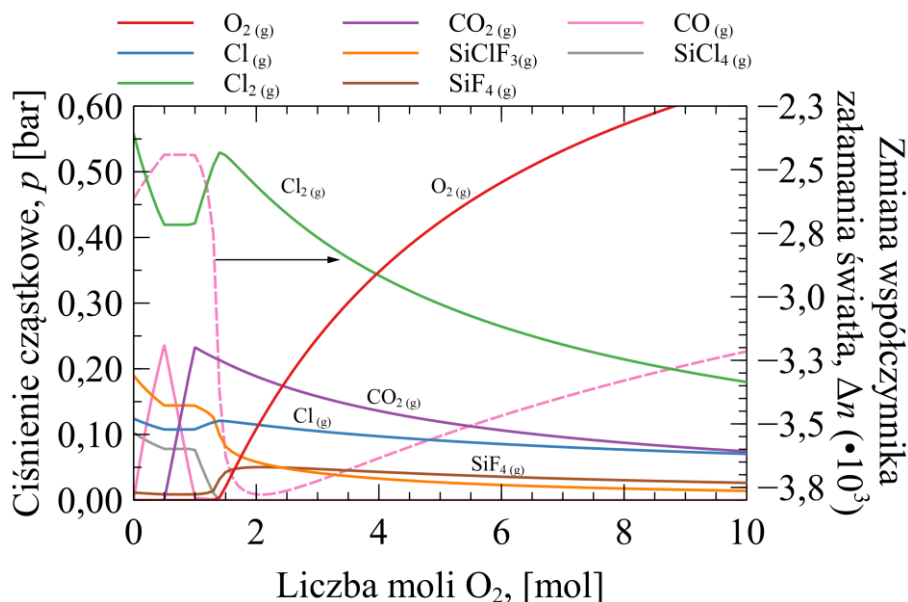
Analiza wpływu temperatury na proces domieszkowania przy użyciu CCl_2F_2 sugeruje, że proces korzystniej jest prowadzić w niskich temperaturach. Jednak w przypadku procesu osadzania szkła krzemionkowego metodami z fazy gazowej (np. MCVD) temperatura procesu nie może być za niska, ponieważ mogą wystąpić problemy z konsolidacją wytwarzanych warstw szkła. Zbyt niska temperatura spowoduje również zmniejszenie szybkości reakcji tworzenia SiO_2 , a to dodatkowo zmniejsza wydajność procesu. Optymalna temperatura osadzania szkła krzemionkowego domieszkowanego fluorem przy wykorzystaniu CCl_2F_2 powinna mieścić się w zakresie $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$.

Poza temperaturą procesu i stosunkiem CCl_2F_2 do SiCl_4 jednym z parametrów wpływających na ciśnienie cząstkowe SiF_4 jest nadmiar O_2 do SiCl_4 . Tlen w reakcji

wytwarzania SiO_2 stosuje się w ok. 10–20 krotnym nadmiarze. Taka ilość tlenu pozwala na ustalenie szybkości reakcji utleniania SiCl_4 jedynie względem stężenia SiCl_4 [44]. Zmniejszenie ilości tlenu spowoduje zwiększenie ciśnienia cząstkowego CCl_2F_2 .



Rysunek 3.10 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu 1 mola CCl_2F_2 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 0\text{--}10 \text{ moli}$; $n_{\text{CCl}_2\text{F}_2} = 1 \text{ mol}$; $T = 1400^\circ\text{C}$.



Rysunek 3.11 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu CCl_2F_2 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 0\text{--}10 \text{ moli}$; $n_{\text{CCl}_2\text{F}_2} = 1 \text{ mol}$; $T = 1400^\circ\text{C}$.

Wpływ liczby moli O_2 na wydajność domieszkowania przedstawiony jest na Rysunkach 3.10 i 3.11. Zauważyć można minimalny stosunek O_2 do $SiCl_4$ (równy ok. 1,5), który gwarantuje powstawanie SiO_2 . Poniżej tej wartości nie jest wytwarzany SiO_2 , a niedomiar tlenu powoduje powstawanie substancji takich jak CO. Powyżej tego stosunku wraz ze zwiększaniem liczby moli O_2 widoczna jest prawie stała liczba moli wytworzonego SiO_2 oraz SiF_4 . Liczby moli obu substancji nieznacznie się zwiększają wraz ze zwiększeniem liczby moli O_2 . Ponadto widoczne jest zmniejszenie się liczby moli $SiClF_3$ co wynika z reakcji (3.7), w której zwiększenie liczby moli tlenu przesuwa równowagę reakcji w stronę substratów. Z perspektywy liczby moli produktów jest to korzystne natomiast analizując ciśnienia cząstkowe substancji obserwuje się zmniejszanie ciśnienia cząstkowego SiF_4 wynikającego głównie ze zwiększającej się ilości O_2 oraz zwiększonego stopnia dysocjacji Cl_2 . Te dwa zjawiska przeważają nad niewielkim wzrostem liczby moli SiF_4 .

Podsumowując, analiza domieszkowania szkła krzemionkowego fluorem przy użyciu CCl_2F_2 pokazała wpływ wybranych parametrów na wydajność procesu. W celu zwiększenia wydajności zaleca się prowadzić proces w temperaturach rzędu 1200–1400°C. Wskazano również maksymalny stosunek tej substancji do $SiCl_4$ wynikający z reakcji tworzenia SiF_4 , która wykorzystuje $SiCl_4$ (3.5). Ponadto zwiększenie wydajności reakcji domieszkowania fluorem można uzyskać zmniejszeniem liczby moli O_2 . Należy jednak uważać na zbyt duże zmniejszenie liczby moli O_2 w stosunku do liczby moli $SiCl_4$, ponieważ mogą pojawić się problemy z kinetyką reakcji tworzenia SiO_2 . Zmniejszanie liczby moli O_2 należy prowadzić jedynie w pewnym zakresie zależnym od warunków reakcji tj. temperatury i ilości reagentów.

3.1.2. Domieszkowanie przy użyciu heksafluorku siarki – SF_6

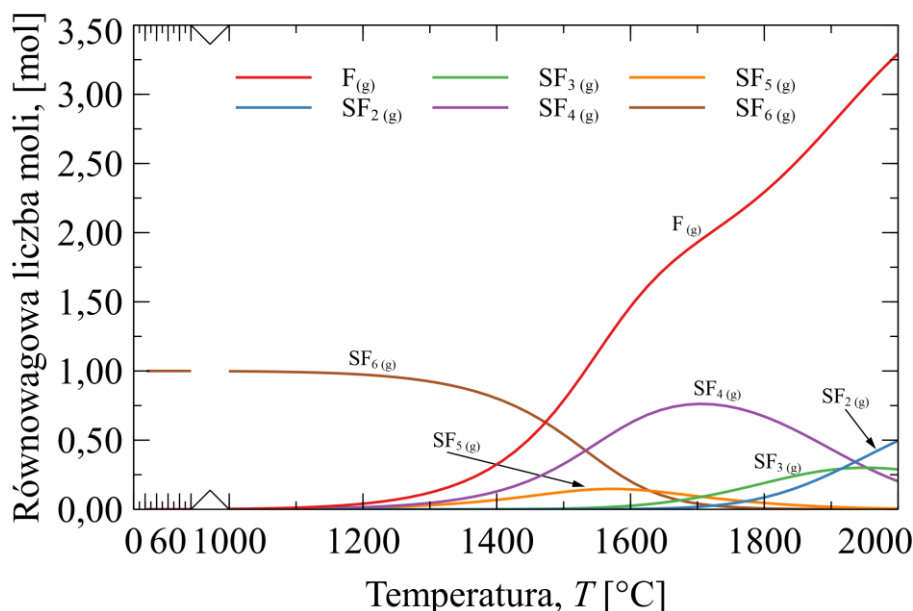
Heksafluorek siarki (SF_6) jest bezbarwnym i bezwonnym gazem charakteryzującym dużo większą gęstością w porównaniu do powietrza (około 5-krotnie). Ze względu na jego bardzo dobre własności dielektryczne, wykorzystuje się go przede wszystkim jako gaz ochronny w urządzeniach elektrycznych. Począwszy od roku 2026 w Unii Europejskiej użycie SF_6 będzie zakazane w związku z dyrektywą ze stycznia 2024 [114]. Dobrze gasi łuk elektryczny, jest niepalny, mało aktywny chemicznie oraz nietoksyczny.

W technologii światłowodów podobnie jak CCl_2F_2 może być wykorzystywany jako odczynnik w procesie trawienia oraz jako prekursor fluoru przy domieszkowaniu szkła krzemionkowego fluorem.

Ze względu na analogiczny do CCl_2F_2 charakter SF_6 w procesie domieszkowania szkła krzemionkowego fluorem w ramach prac badawczych przeprowadzono porównanie SF_6 i CCl_2F_2 .

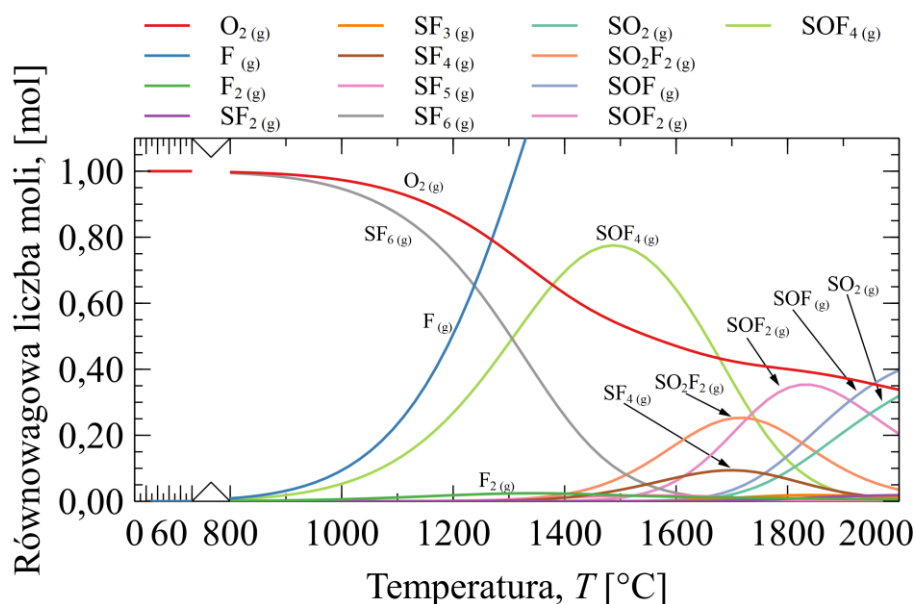
Pierwszym krokiem była analiza termicznego rozkładu SF_6 w warunkach beztlenowych i tlenowych. Układ składał się z substancji gazowych oraz stałych zawierających odpowiednio pierwiastki S, F (warunki beztlenowe) i S, F, O (warunki tlenowe).

Wynik analizy produktów rozkładu termicznego SF_6 w warunkach beztlenowych przedstawia Rysunek 3.12. Widoczna jest wysoka stabilność termiczna SF_6 do temperatury ok. 1000°C . W wyższych temperaturach zaczyna się wydzielać znaczna ilość atomowego fluoru oraz innych fluorków siarki tj. SF_2 , SF_3 , SF_4 , SF_5 . Spośród tych substancji największą stabilnością charakteryzuje się SF_4 . W przypadku rozkładu termicznego w obecności tlenu, do temperatury około 800°C nie obserwuje się powstawania produktów rozkładu (Rysunek 3.13). Podobnie jak w termicznym rozkładzie beztlenowym powstaje stosunkowo duża ilość atomowego F. Jednym z produktów rozkładu powstających w znacznej ilości jest SOF_4 , który w temperaturze powyżej 1500°C ulega rozkładowi. Ponadto obserwuje się tworzenie fluorków tionylu (SOF , SOF_2 , SOF_4), fluorku sulfurylu (SO_2F_2), tlenku siarki(IV) (SO_2) oraz fluorków siarki (SF_2 , SF_3 , SF_4 , SF_5). W porównaniu do CCl_2F_2 , SF_6 wykazuje dużo większą stabilność termiczną.

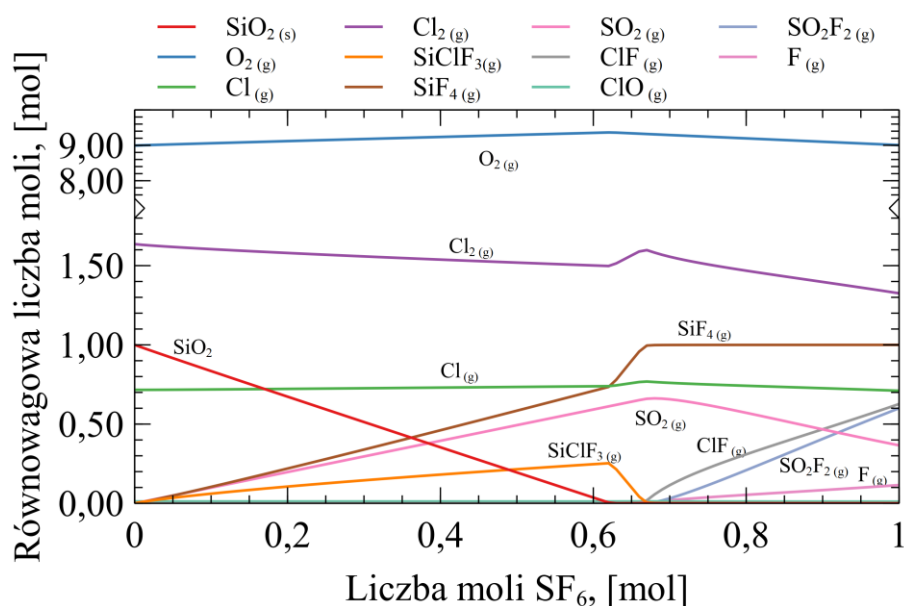


Rysunek 3.12 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów termicznego rozpadu SF_6 w warunkach beztlenowych. Warunki obliczeń: $n\text{SF}_6 = 1 \text{ mol}$; $T = 25\text{--}2000^\circ\text{C}$.

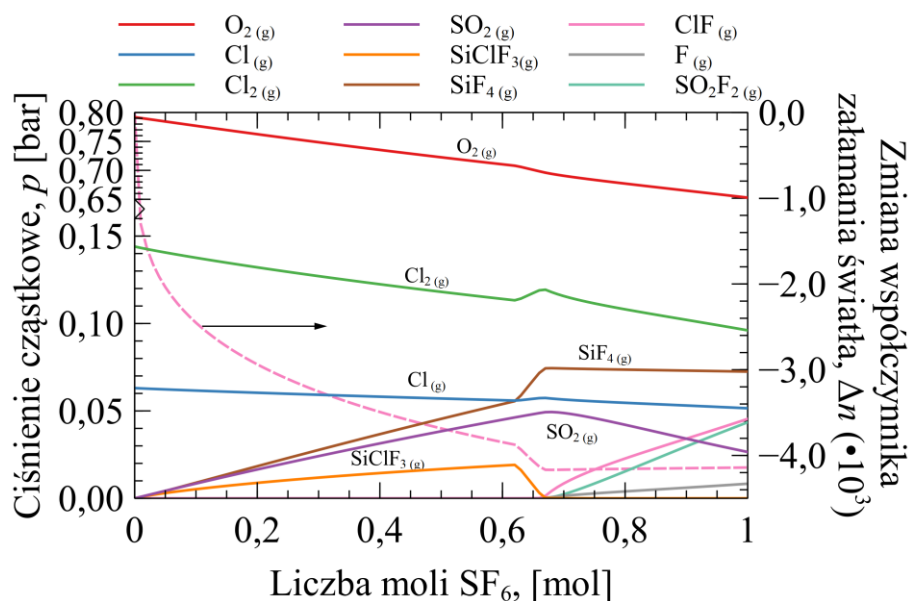
Analogicznie do rozważań dotyczących CCl_2F_2 pierwszym krokiem było wprowadzenie SF_6 do izotermicznego (1400°C) układu zawierającego SiCl_4 (1 mol) i O_2 (10 moli) (Rysunek 3.14). Wpływ SF_6 na układ reakcyjny jest podobny jak w przypadku CCl_2F_2 . Widoczne jest zwiększenie stopnia dysocjacji Cl_2 wraz ze zwiększeniem ilości O_2 , SiF_4 oraz SiClF_3 . Ze względu na inny rodzaj prekursora, w reakcji (3.6) powstaje SO_2 zamiast CO_2 . Widoczna jest znaczna różnica maksymalnego stosunku prekursora do SiCl_4 , która dla SF_6 wynosi około 0,62 w porównaniu do CCl_2F_2 dla którego stosunek ten wynosił 1,8. Różnica ta jest 3-krotna co można powiązać z 3-krotnie większą liczbą atomów fluoru w cząsteczce SF_6 w porównaniu do CCl_2F_2 . Powyżej maksymalnego stosunku SF_6 do SiCl_4 , wobec braku SiCl_4 i SiO_2 powstają substancje takie jak ClF , SO_2F_2 , F . W przypadku rzeczywistego procesu MCVD sytuacja przekraczająca maksymalny stosunek SF_6 do SiCl_4 nie wystąpi ze względu na pochodzące z rury krzemionkowej SiO_2 . W tym przypadku będziemy mieli do czynienia z reakcją trawienia szkła – będzie używany SiO_2 pochodzący z rury. W przypadku ciśnienia cząstkowego reagentów z układu domieszkowania SF_6 obserwuje się zależności analogiczne jak w przypadku układu domieszkowania przy użyciu CCl_2F_2 (Rysunek 3.15). Jedną z głównych różnic jest zmniejszanie się ciśnienia cząstkowego Cl i Cl_2 wraz ze zwiększaniem ilości SF_6 co jest odwrotne jak w przypadku CCl_2F_2 (Rysunek 3.6), co wynika z tworzenia się Cl_2 pochodzącego z cząsteczek CCl_2F_2 .



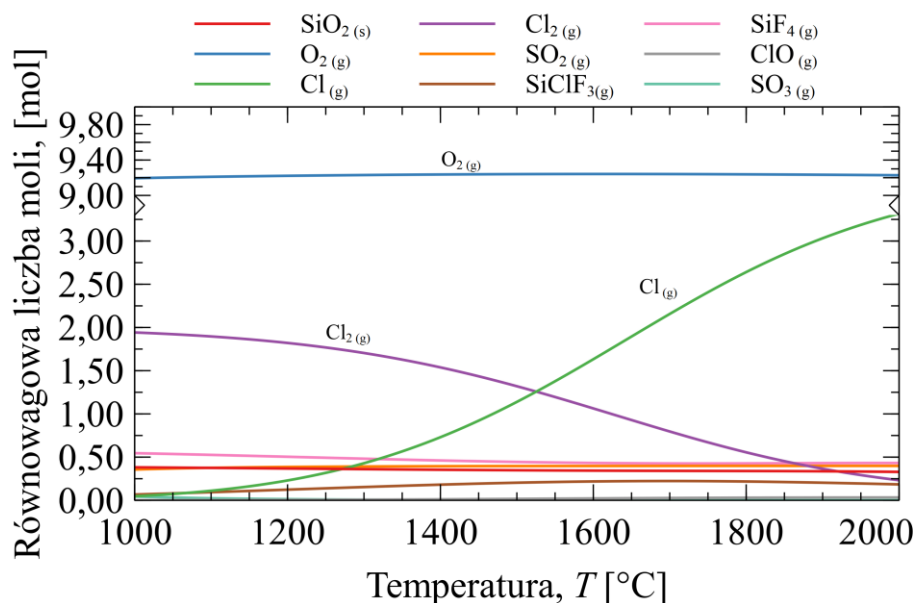
Rysunek 3.13 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów termicznego rozpadu SF_6 w warunkach utleniających. Warunki obliczeń: $n\text{SF}_6 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 1 \text{ mol}$; $T = 25\text{--}2000^\circ\text{C}$.



Rysunek 3.14 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SF_6 od ilości moli SF_6 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 10 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$.

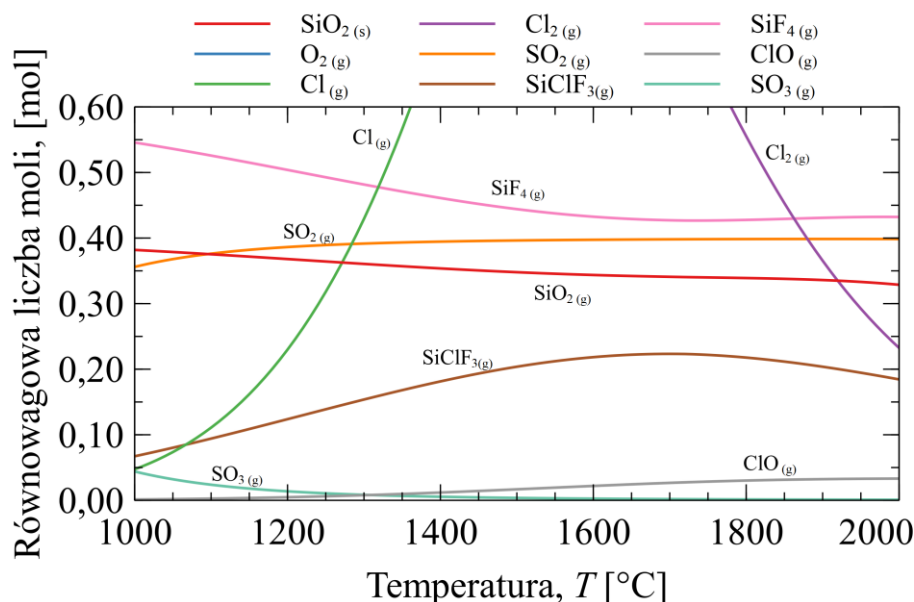


Rysunek 3.15 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SF_6 od ilości moli SF_6 wprowadzonego do układu. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 10 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$.

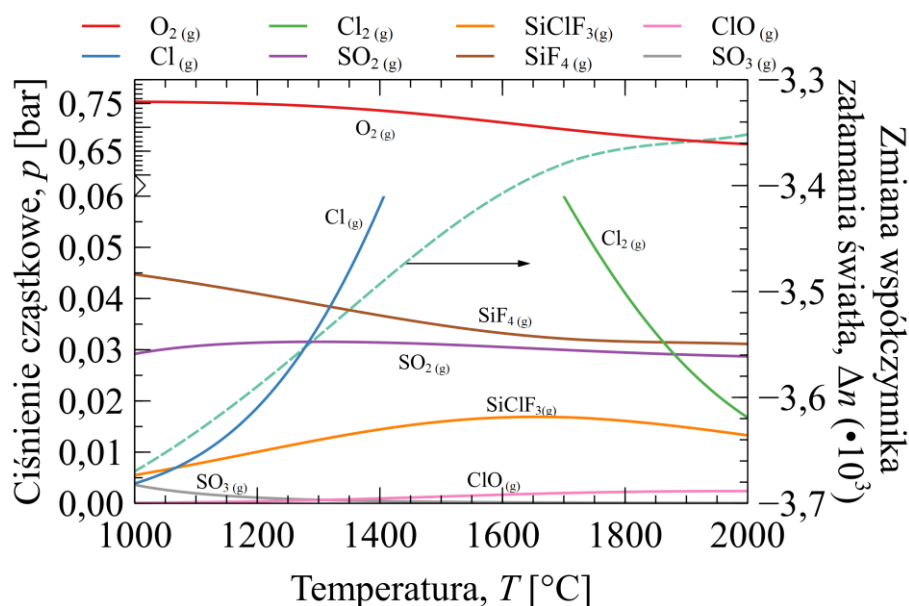


Rysunek 3.16 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SF_6 . Warunki obliczeń: $nSiCl_4 = 1$ mol; $nO_2 = 10$ moli; $nSF_6 = 0,4$ mol; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$.

Wpływ temperatury w zakresie od 1000°C do 2000°C na układ domieszkowania szkła krzemionkowego fluorem przy użyciu SF_6 przedstawiają rysunki 3.16–3.18. Zależność ta jest prawie taka sama jak w przypadku CCl_2F_2 . Niewielka różnica związana jest z rodzajem produktów ubocznych, tj. SO_2 zamiast CO_2 oraz występujący w niższych temperaturach SO_3 .



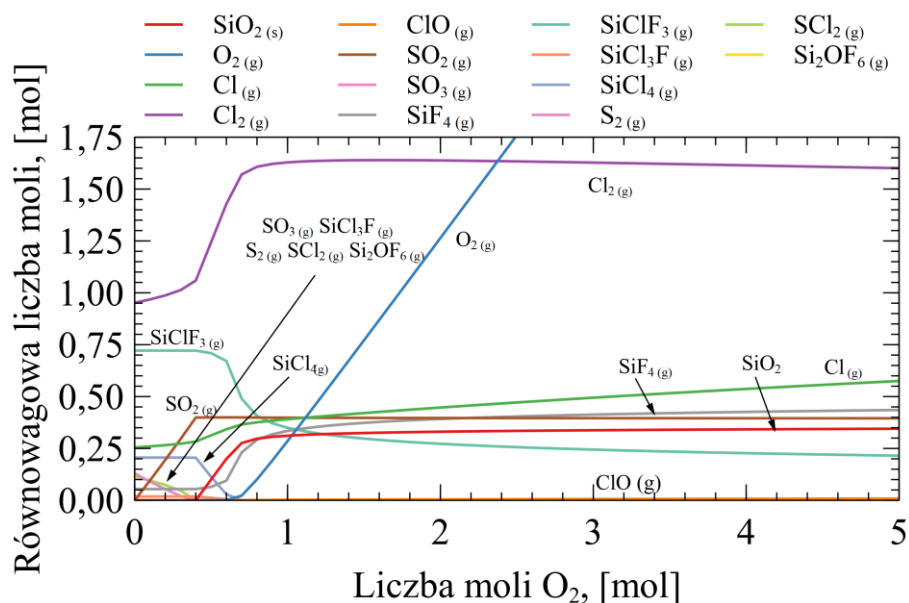
Rysunek 3.17 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SF_6 . Zbliżenie na substancje o małej liczbie moli. Warunki obliczeń: $nSiCl_4 = 1$ mol; $nO_2 = 10$ mol; $nSF_6 = 0,4$ mol; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$.



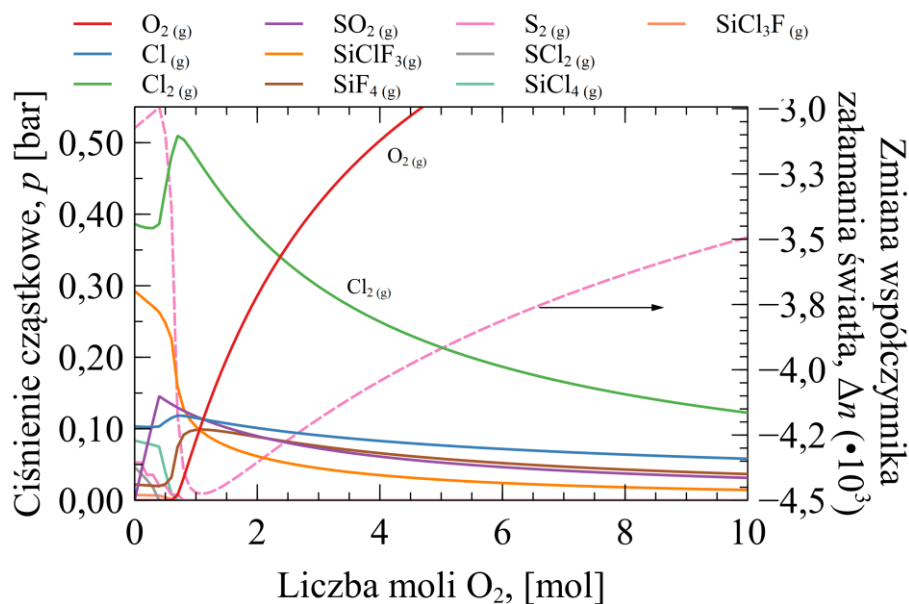
Rysunek 3.18 Temperaturowa zależność ciśnienia cząstkowego głównych substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SF_6 . Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1$ mol; $n_{\text{O}_2} = 10$ moli; $n_{\text{SF}_6} = 0,4$ mola; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$.

Wpływ liczby moli O_2 na układ reakcyjny przy wykorzystaniu SF_6 pokazują Rysunki 3.19 i 3.20. Zastosowanie SF_6 zamiast CCl_2F_2 powoduje, że z termodynamicznego punktu widzenia wymagana jest mniejsza ilość O_2 , wynosząca w tym przypadku ok. 0,6 mola. Wartość ta jest zależna od ilości wprowadzonego prekursora. Im większy stosunek SF_6 do SiCl_4 tym mniej potrzeba O_2 .

Domieszkowanie szkła krzemionkowego fluorem przy użyciu SF_6 przebiega analogicznie jak w przypadku CCl_2F_2 . Wpływ temperatury, ilości O_2 oraz prekursora przebiegają z tymi samymi trendami w obu przypadkach. Główna różnica polega na innym stosunku molowym prekursora do SiCl_4 , ze względu na inną liczbę atomów fluoru w cząsteczce prekursora. W przypadku SF_6 maksymalny stosunek do SiCl_4 wynosi ok. 0,6. Ze względów ekonomicznych jest to korzystne, ponieważ mniejsza ilość surowca jest potrzebna do uzyskaniażądanego poziomu domieszkowania. W porównaniu do CCl_2F_2 brak wytwarzanego Cl_2 z rozkładu SF_6 pozwala na uzyskanie większego ciśnienia cząstkowego SiF_4 , a zatem większego stopnia domieszkowania F.



Rysunek 3.19 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu 1 mola SF_6 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $nSiCl_4 = 1$ mol; $nO_2 = 0-10$ moli; $nSF_6 = 0,4$ mola; $T = 1400^\circ C$.

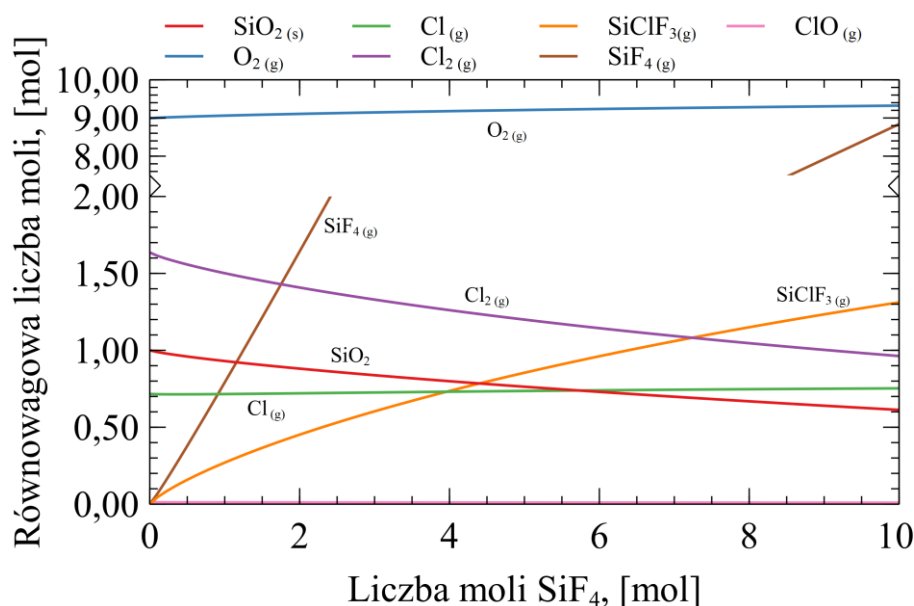


Rysunek 3.20 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SF_6 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $nSiCl_4 = 1$ mol; $nO_2 = 0-10$ moli; $nSF_6 = 0,4$ mola; $T = 1400^\circ C$.

3.1.3. Domieszkowanie przy użyciu tetrafluorku krzemu – SiF_4

Tetrafluorek krzemu (SiF_4) jest bezbarwnym gazem o właściwościach trujących i duszącym zapachu. Używany jest w przemyśle półprzewodnikowym do implantacji jonów oraz w połączeniu z monosilanem (SiH_4) do osadzania plazmowego krzemionki fluorowanej. Jest również stosowany jako moderator tempa wytrawiania krzemu w wytrawianiu plazmowym. W przemyśle światłowodowym stosowany jako źródło fluorujące szkło krzemionkowe.

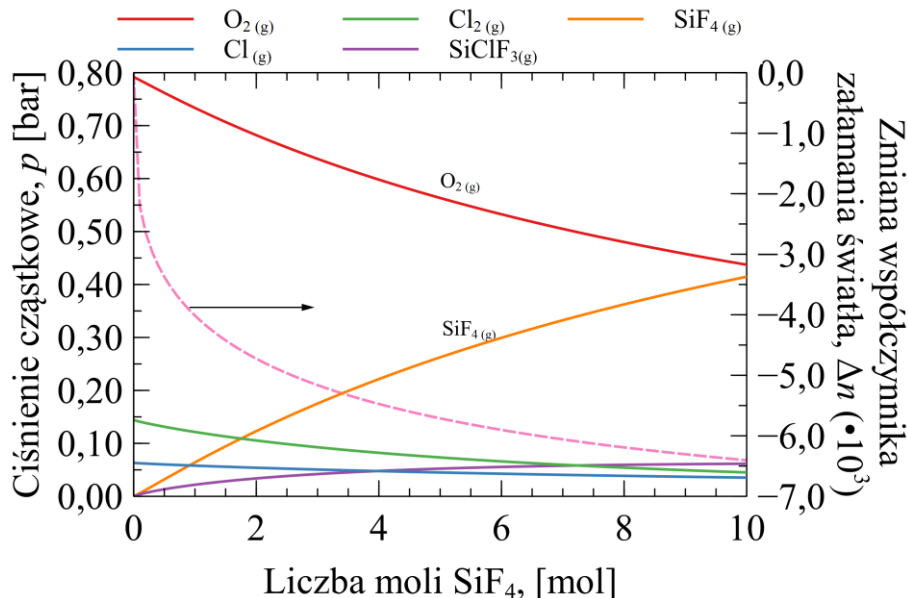
Domieszkowanie szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 znacznie upraszcza układ reakcyjny ze względu na pominięcie reakcji tworzenia SiF_4 z prekursorów. Dodatkową korzyścią jest dużo mniejszy wpływ domieszkowania na ilość wytworzonego SiO_2 . Jediną reakcją, która wpływa na jego ilość jest trawienie z wytworzeniem SiClF_3 .



Rysunek 3.21 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 od ilości moli SiF_4 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1$ mol; $n_{\text{O}_2} = 10$ moli; $T = 1400^\circ\text{C}$.

Wpływ SiF_4 na izotermiczny (1400°C) układ zawierający SiCl_4 (1 mol) i O_2 (10 moli) przedstawia Rysunek 3.21 i 3.22. Dodatek SiF_4 nawet w stosunku molowym 10:1 ($\text{SiF}_4:\text{SiCl}_4$) nie powoduje zaprzestania wytwarzania SiO_2 . W przypadku tego układu dla 10 moli SiF_4 powstaje 60% wyjściowej ilości SiO_2 . Widoczna jest stosunkowo duża liczba moli SiClF_3 , który jest głównym produktem trawienia SiO_2 . Wytwarzanie SiClF_3 powoduje zmniejszenie ilości Cl_2 oraz niewielki wpływ na ilość moli Cl . Z tego względu możliwe jest uzyskanie dużego ciśnienia cząstkowego SiF_4 , nawet rzędu 0,40 dla 10 moli SiF_4 , co

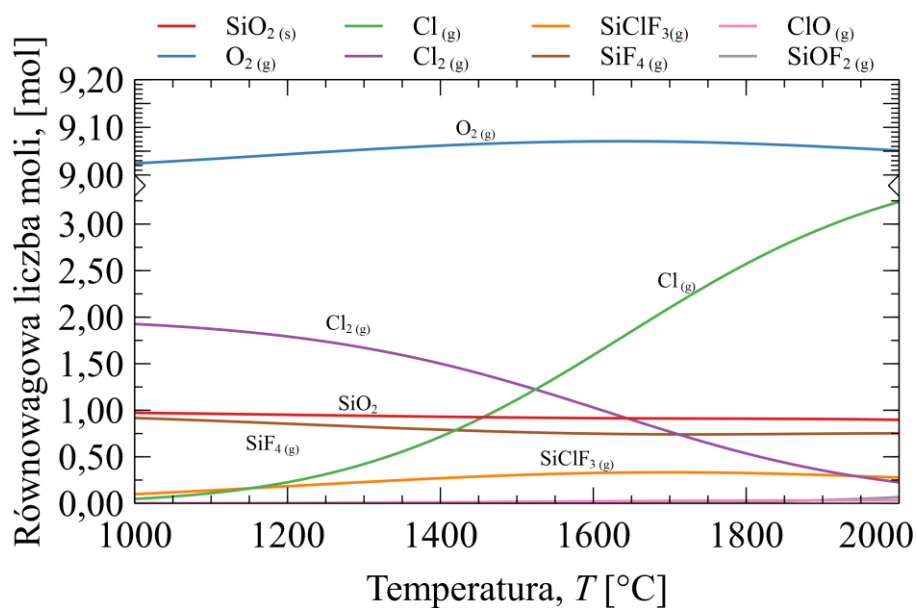
pozwała uzyskać zmianę współczynnika załamania równą ok. $-6.5 \cdot 10^{-3}$. Takie wartości są praktycznie nieosiągalne w przypadku stosowania prekursorów. W trakcie reakcji wytwarzane są produkty uboczne tj. ClO i Si₂OF₆, ale ich ilość jest stosunkowo mała, rzędu 0,01 mola. W porównaniu do ilości SiF₄, wartości te są pomijalne.



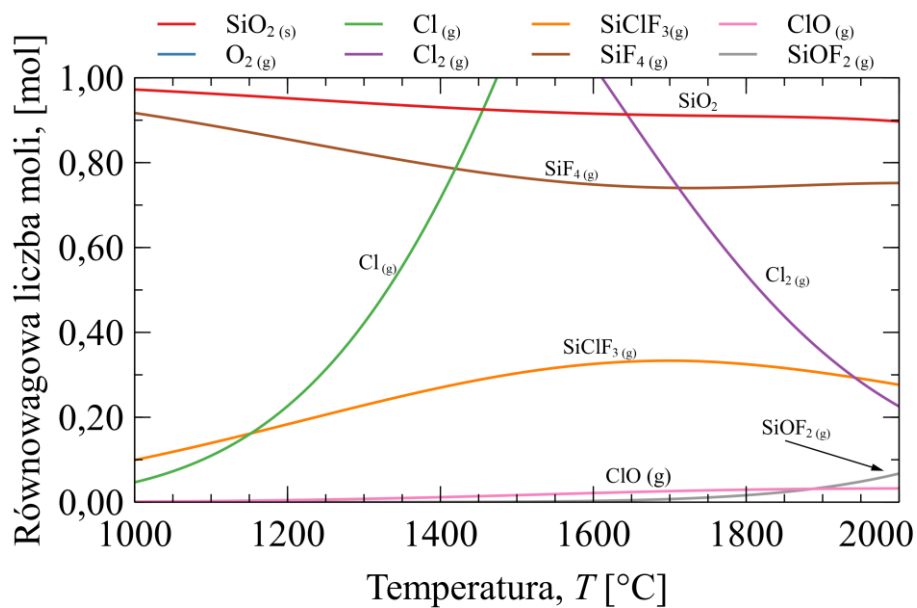
Rysunek 3.22 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF₄ od ilości moli SiF₄ wprowadzonego do układu. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1$ mol; $n_{\text{O}_2} = 10$ moli; $T = 1400^\circ\text{C}$.

Wpływ temperatury procesu na układ domieszkowania szkła krzemionkowego fluorem z wykorzystaniem SiF₄ przedstawiają rysunki 3.23, 3.24 i 3.25. Zależności są analogiczne jak w przypadku CCl₂F₂ i SF₆. W niskich temperaturach nie obserwuje się produktów ubocznych. Do temperatury ok. 1700 °C widoczne jest zwiększanie się ilości SiClF₃ oraz zmniejszanie ilości SiF₄ i SiO₂. Jedynymi produktami ubocznymi powstającymi w niewielkich ilościach są SiOF₂ oraz ClO. W temperaturach pow. 1700°C obserwuje się zmianę kierunku zmian ilości SiF₄ oraz SiClF₃ prawdopodobnie związaną z tworzeniem się SiOF₂.

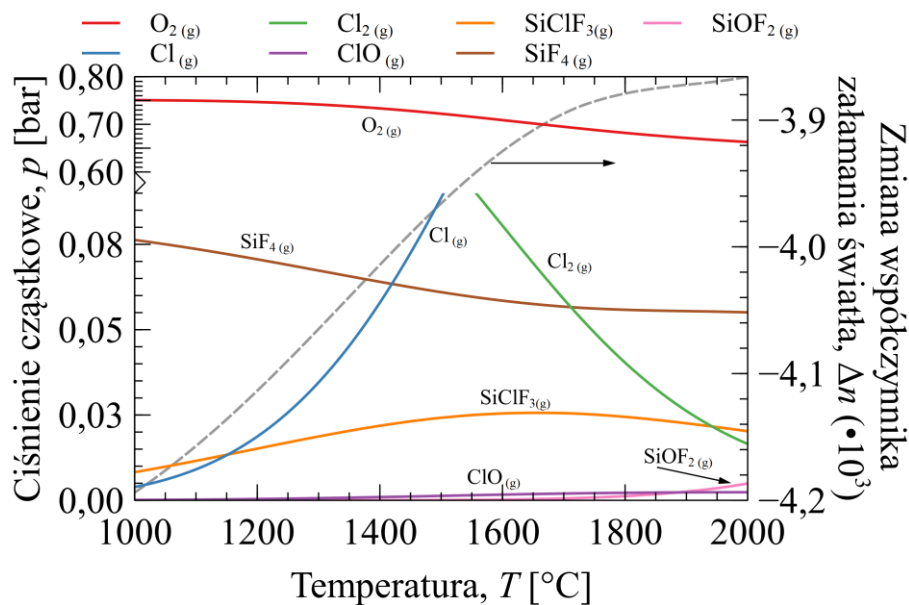
Wpływ ilości tlenu na domieszkowanie szkła krzemionkowego fluorem przy wykorzystaniu SiF₄ przedstawiają rysunki 3.26 i 3.27. Zależność ta jest bardzo podobna jak w przypadku prekursorów. Niewielka różnica w zakresie niedomiaru O₂ wynika z braku reakcji tworzenia SiF₄ natomiast powyżej wartości progowej O₂ zależności są takie same. Widoczny jest wzrost ilości Cl, SiO₂, SiF₄ oraz spadek Cl₂ i SiClF₃.



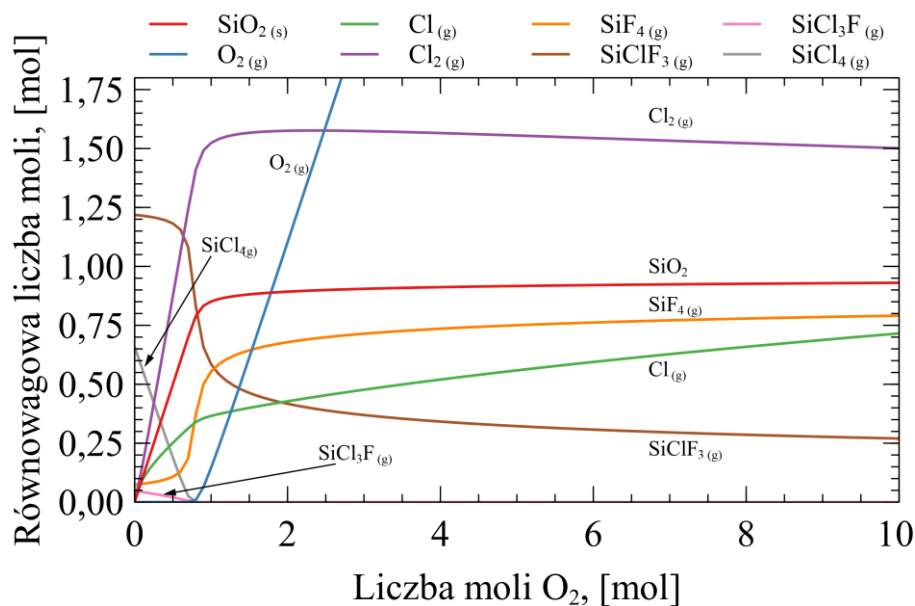
Rysunek 3.23 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 . Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1$ mol; $n_{\text{O}_2} = 10$ mol; $n_{\text{SiF}_4} = 1$ mol; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$.



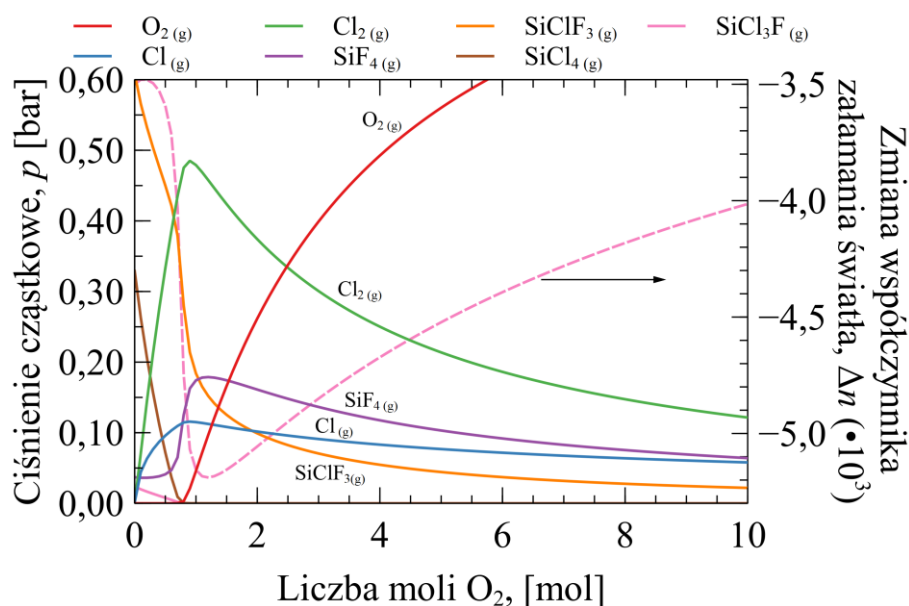
Rysunek 3.24 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 . Zbliżenie na substancje o małej liczbie moli. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1$ mol; $n_{\text{O}_2} = 10$ mol; $n_{\text{SiF}_4} = 1$ mol; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$.



Rysunek 3.25 Temperaturowa zależność ciśnienia cząstkowego głównych substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 . Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n_{SiCl_4} = 1$ mol; $n_{O_2} = 10$ moli; $n_{SiF_4} = 1$ mol; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$.

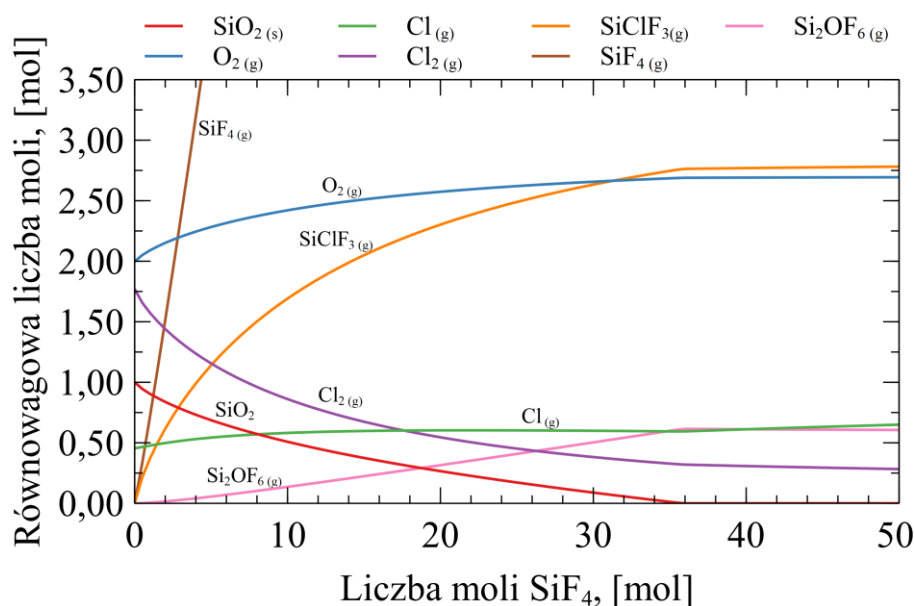


Rysunek 3.26 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu 1 mola SiF_4 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n_{SiCl_4} = 1$ mol; $n_{O_2} = 0\text{--}10$ moli; $n_{SiF_4} = 1$ mol; $T = 1400^\circ\text{C}$.

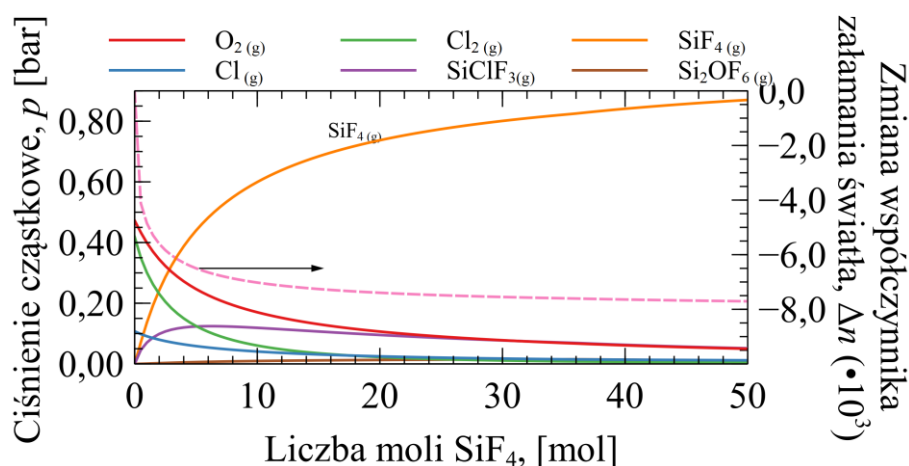


Rysunek 3.27 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1$ mol; $n_{\text{O}_2} = 0\text{--}10$ moli; $n_{\text{SiF}_4} = 1$ mola; $T = 1400^\circ\text{C}$.

Pomimo wykorzystania SiF_4 jako źródła fluorującego szkło krzemionkowe, przedstawione analizy nie ukazują możliwości otrzymania pełnego domieszkowania pozwalającego na zmianę współczynnika załamania światła równą ok. $-8 \cdot 10^{-3}$. Aby uzyskać maksymalną domieszkę, należy dążyć ciśnieniem cząstkowym SiF_4 do jedności co w klasycznej technologii osadzania MCVD nie jest możliwe, ponieważ zawsze będą pewne ilości Cl , Cl_2 , O_2 , SiClF_3 oraz innych produktów ubocznych. Wpływ znacznego zwiększenia nadmiaru SiF_4 przy równoczesnym zmniejszeniu ilości O_2 z 10 do 3 moli przedstawiają rysunki 3.28 i 3.29. Bardzo duży nadmiar SiF_4 powoduje zwiększony stopień trawienia z wytworzeniem SiClF_3 i Si_2OF_6 . Zanik wytwarzania SiO_2 obserwuje się w ponad 35-krotnym nadmiarze SiF_4 . Dodatek takiej ilości SiF_4 nie jest racjonalnie uzasadniony, ze względu na niewielką zmianę Δn powyżej pewnej ilości SiF_4 . Do ilości SiF_4 równej ok. 10 moli obserwuje się znaczny wzrost Δn do poziomu ok. $-7,0 \cdot 10^{-3}$. Dalsze zwiększanie liczby moli SiF_4 do wartości 50 moli zwiększa Δn do poziomu ok. $-7,7 \cdot 10^{-3}$. Wartość ta jest nierzeczywista ze względu na brak wytwarzanego przy tej wartości SiO_2 . Rozwiązaniem jest zastosowanie specjalnej, dwuetapowej metody osadzania szkła opisaną szerzej w rozdziale 2.4.



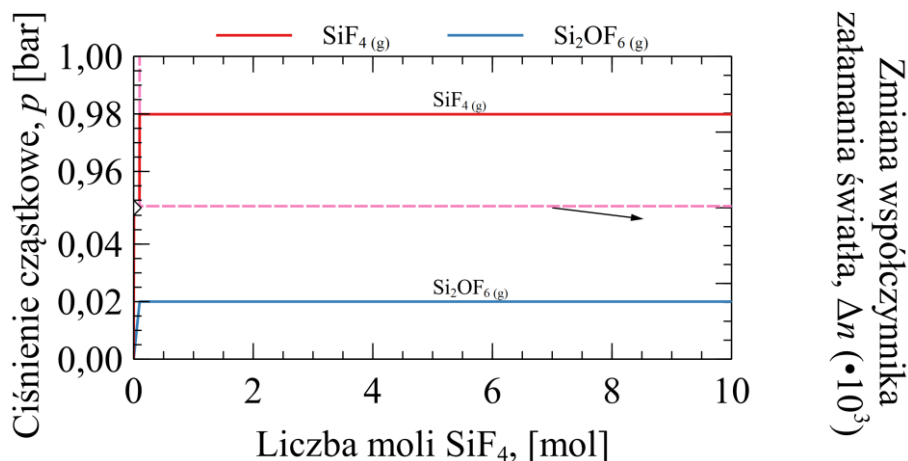
Rysunek 3.28 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 od ilości moli SiF_4 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 3 \text{ mol}$; $n_{\text{SiF}_4} = 0\text{--}50 \text{ mol}$; $T = 1400^\circ\text{C}$.



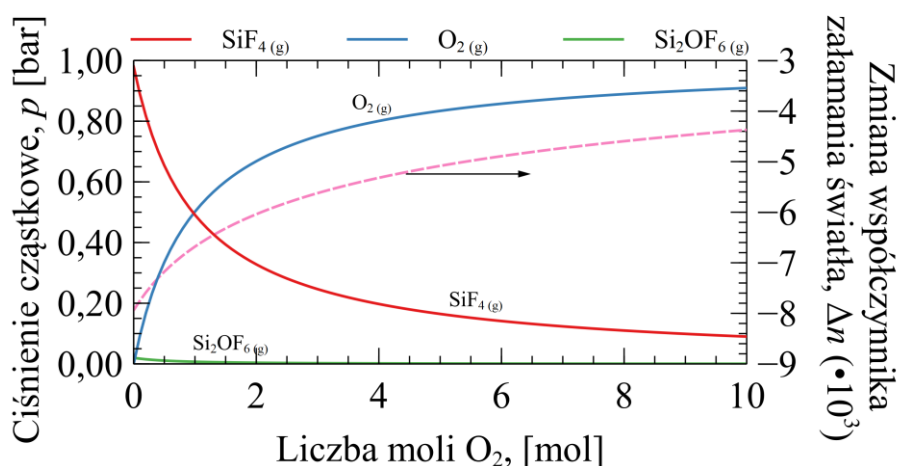
Rysunek 3.29 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 od ilości moli SiF_4 wprowadzonego do układu. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 3 \text{ mole}$; $n_{\text{SiF}_4} = 0\text{--}50 \text{ mol}$; $T = 1400^\circ\text{C}$.

Efekt domieszkowania szkła krzemionkowego fluorem przy użyciu SiF_4 techniką dwuetapowego osadzania przedstawia Rysunek 3.30. W obliczeniach przyjęto 1000 moli SiO_2 jako warstwę porowatą szkła krzemionkowego. Domieszkowanie z użyciem tylko SiF_4 pozwala na uzyskanie maksymalnego ciśnienia cząstkowego równego 0,98. Wynika to z tworzenia się niewielkich ilości Si_2OF_6 . Różnica pomiędzy Δn uzyskaną z ciśnienia cząstkowego 0,98, a 1,00 wynosi ok. $4 \cdot 10^{-5}$. Tak niewielka różnica jest nieznaczna w zastosowaniu praktycznym, a urządzenia do pomiaru rozkładu współczynnika załamania

światła często posiadają rozdzielczość rzędu $\Delta n = 2 \cdot 10^{-4}$ (Photon kinetics, P104 Preform Analyzer). Domieszkowanie techniką dwuetapowego osadzania można wykorzystać również do wytwarzania szkła krzemionkowego z mniejszą zawartością fluoru poprzez zastosowanie mieszaniny SiF_4 z innym gazem np. O_2 (Rysunek 3.31).



Rysunek 3.30 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 od ilości moli SiF_4 wprowadzonego do układu w metodzie dwuetapowego osadzania szkła. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n\text{SiO}_2 = 1000$ moli; $n\text{SiF}_4 = 0\text{--}10$ moli; $T = 1400^\circ\text{C}$.



Rysunek 3.31 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu w metodzie dwuetapowego osadzania szkła. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n\text{SiO}_2 = 1000$ moli; $n\text{SiF}_4 = 1$ mol; $n\text{O}_2 = 0\text{--}10$ moli; $T = 1400^\circ\text{C}$.

3.1.4. Podsumowanie obliczeń termodynamicznych domieszkowania szkła krzemionkowego fluorem

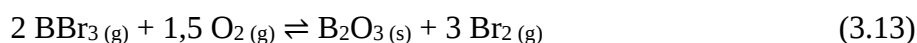
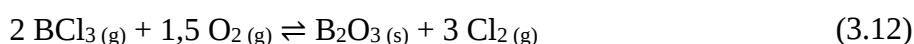
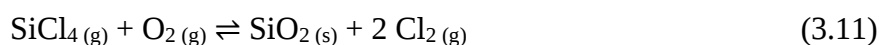
Domieszkowanie szkła krzemionkowego fluorem prowadzone z wykorzystaniem wybranych prekursorów (tj. CCl_2F_2 i SF_6) oraz SiF_4 zostało przedstawione za pomocą obliczeń równowagi termodynamicznej. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń wykazano:

- W przypadku użycia prekursorów fluoru istnieje maksymalny stosunek molowy prekursora do SiCl_4 powyżej, którego nie występuje wytwarzanie SiO_2 . Wynika to z reakcji tworzenia SiF_4 w reakcji cząsteczek prekursora z SiCl_4 (3.5) i (3.6). Stosunek ten zależy od ilości atomów fluoru w cząsteczce prekursora. W przypadku CCl_2F_2 stosunek ten wynosi ok. 1,8, natomiast dla SF_6 jest on równy ok. 0,6.
- Na efektywność reakcji domieszkowania wpływ ma temperatura procesu. Zbadano zakres temperatur od 1000°C do 2000°C . W przypadku każdego źródła fluoru zwiększenie temperatury powoduje zmniejszenie ciśnienia cząstkowego SiF_4 , a zatem zmniejszenie ilości uzyskanej domieszki. W każdym przypadku zaleca się prowadzić domieszkowanie w temperaturze ok. $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$. W wyższych temperaturach zwiększa się szybkość reakcji trawienia szkła z wytworzeniem SiClF_3 . Zależnie od zastosowanego źródła fluoru w temperaturach bliskich 2000°C wydzielają się produkty uboczne np. CO , F , SiOF_2 .
- Ze względu na decydujący wpływ ciśnienia cząstkowego SiF_4 na ilość domieszki F jedną z możliwości zwiększenia wydajności domieszkowania jest zmniejszenie ilości O_2 , co bezpośrednio zwiększy ciśnienie cząstkowe SiF_4 . W przypadku każdego źródła fluoru obserwuje się progową ilość moli O_2 zależną od rodzaju prekursora oraz jego stosunku molowego do SiCl_4 , powyżej której nadmiar O_2 ma niewielki wpływ na ilość produktów. Zmniejszenie nadmiaru O_2 w pewnym, kontrolowanym stopniu pozwala na zwiększenie ilości domieszki.
- Wykorzystanie prekursorów (CCl_2F_2 i SF_6) pozwala na uzyskanie domieszki F na poziomie ok. 0,9% wag. co odpowiada $\Delta n = -4,2 \cdot 10^{-3}$. Użycie SF_6 w porównaniu do CCl_2F_2 jest bardziej ekonomiczne ze względu na użycie mniejszej ilości gazu w celu uzyskania podobnego stopnia domieszkowania. Ponadto SF_6 w porównaniu do CCl_2F_2 jest gazem dostępnym na rynku, a jego koszt jest dużo mniejszy.

- Uzyskanie większego domieszkowania możliwe jest tylko przy użyciu SiF₄ jako gazu fluorującego. Pomimo uzyskania większego stopnia domieszkowania, użycie tego gazu w klasycznym jednoetapowym procesie MCVD nie pozwoli na uzyskanie najwyższego stopnia domieszkowania równego ok. 1,72 % wag. ($\Delta n = -7,96 \cdot 10^{-3}$). Najwyższy stopień domieszkowania można uzyskać poprzez zastosowanie dwuetapowej techniki osadzania szkła i domieszkowaniu przez warstwę porowatą. W tym przypadku stosuje się czysty gaz SiF₄ lub mieszaninę SiF₄ np. z O₂ w celu uzyskania odpowiedniego stopnia domieszki.

3.2. Szkło krzemionkowe domieszkowane tlenkiem boru

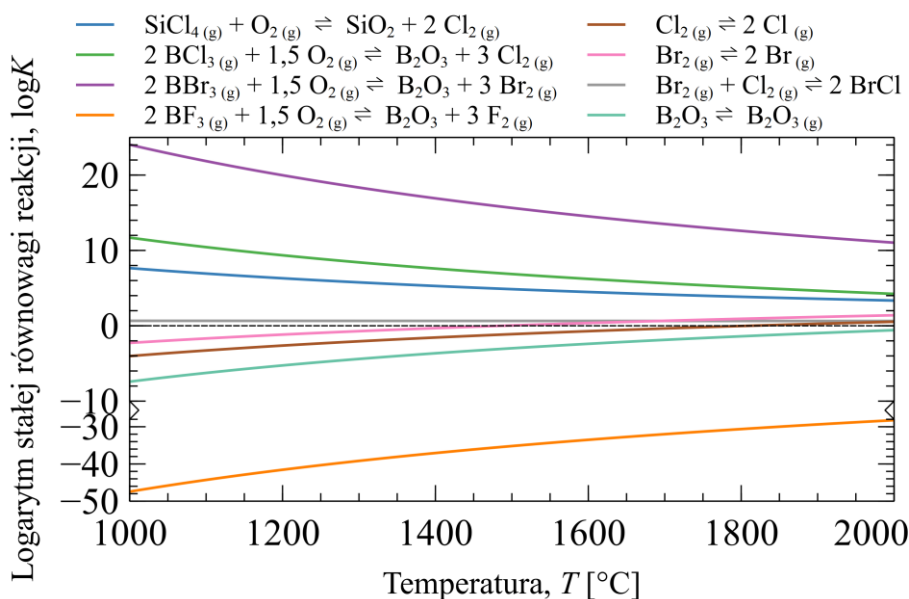
Domieszkowanie szkła krzemionkowego tlenkiem boru (B₂O₃) przebiega w odmienny sposób w porównaniu do fluoru. Jak opisano w poprzedniej części, podczas domieszkowania fluorem szkło krzemionkowe ulegało modyfikacji strukturalnej tworząc SiO_{1,5}F, natomiast w przypadku tlenku boru, domieszka ta pozostaje w szkłe jako samodzielne cząsteczki B₂O₃. Główne reakcje zachodzące w trakcie wytwarzania szkła krzemionkowego domieszkowanego B₂O₃ przedstawione są następującymi równaniami:



Do obliczeń termodynamicznych dane termodynamiczne substancji biorących udział w powyższych reakcjach wykorzystano z bazy danych wbudowanej do programu HSC Chemistry 10.

Rysunek 3.32 przedstawia temperaturowe zależności stałych równowagi głównych reakcji zachodzących w trakcie domieszkowania szkła krzemionkowego tlenkiem boru. W całym zakresie analizowanych temperatur reakcje utleniania BCl₃ (3.12) i BBr₃ (3.13) są silnie przesunięte w stronę tworzenia B₂O₃. Obie reakcje charakteryzują się stałą równowagi większą od reakcji utleniania SiCl₄ (3.11). Na Rysunku 3.32 dodatkowo przedstawiono

krzywą stałej równowagi reakcji utleniania BF_3 . Stała równowagi tej reakcji jest silnie przesunięta w stronę substratów, nawet w wysokich temperaturach ($\log K_{2000^\circ\text{C}} = -28,237$), co uniemożliwia wykorzystanie BF_3 jako surowca do produkcji B_2O_3 . W układzie reakcyjnym obecne są również reakcje dysocjacji gazowego Cl_2 oraz Br_2 . Dysocjacja Br_2 oraz tworzenie chlorku bromu (BrCl) występuje w przypadku użycia BBr_3 jako substratu. Ze względu na temperaturę wrzenia B_2O_3 wynoszącą 1860°C , w rozważaniach termodynamicznych należy wziąć pod uwagę również reakcję parowania B_2O_3 .



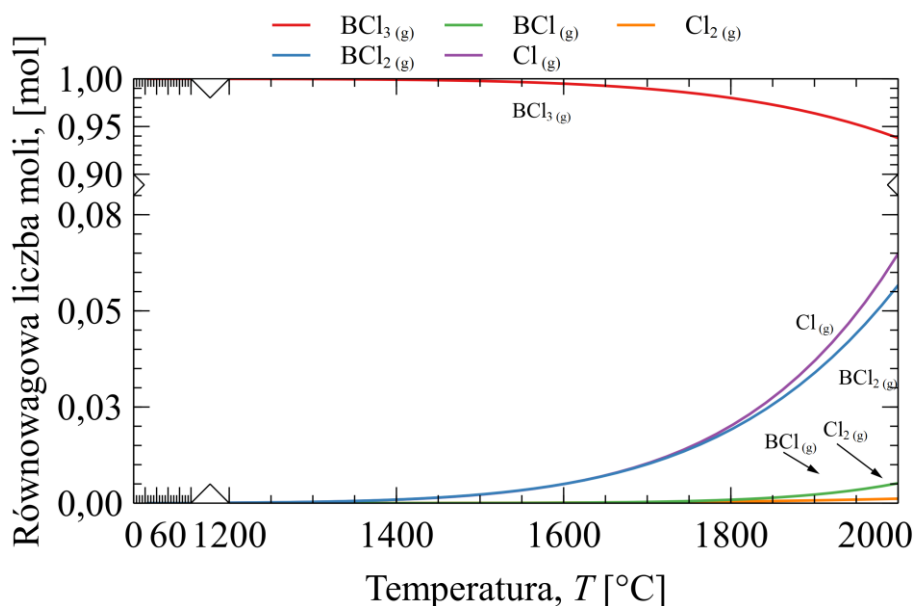
Rysunek 3.32 Zależność temperaturowa stałych równowagi reakcji głównych reakcji chemicznych zachodzących w trakcie wytwarzania szkła krzemionkowego domieszkowanego tlenkiem boru w procesie MCVD.

3.2.1. Domieszkowanie przy użyciu trichlorku boru – BCl_3

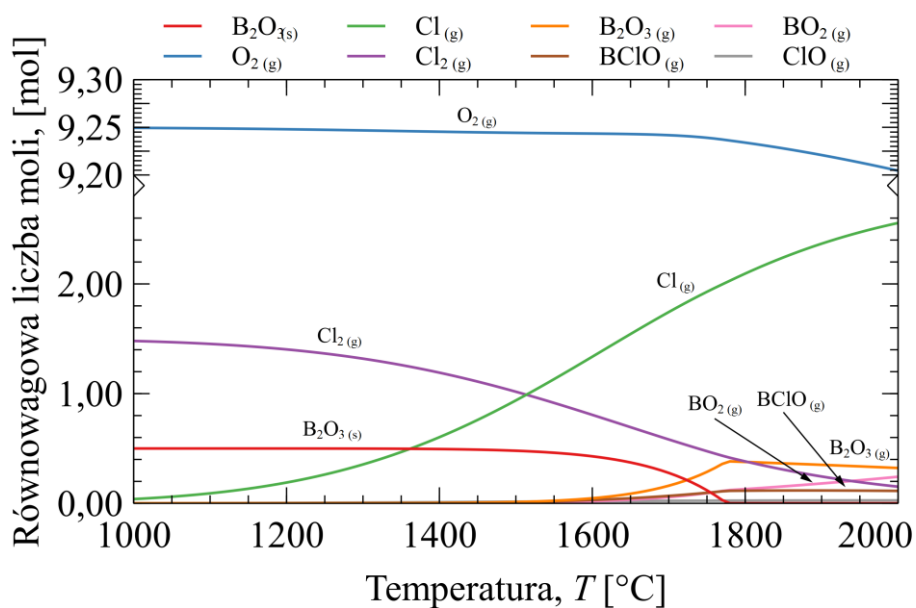
Analiza produktów rozkładu termicznego BCl_3 w warunkach beztlenowych przedstawiona jest na Rysunku 3.33. Układ do analizy składał się ze związków chemicznych będących w stanie gazowym oraz stałym. Wykorzystano substancje zawierające atomy B i Cl dostępne w bazie danych programu HSC Chemistry. Widoczna jest wysoka stabilność termiczna BCl_3 , który dopiero w temperaturze ok. 1300°C zaczyna ulegać rozkładowi z wytworzeniem BCl_2 oraz Cl. W temperaturze ok 1800°C widoczne są niewielkie ilości BCl oraz Cl_2 .

Analiza produktów reakcji utleniania BCl_3 przedstawiona jest na Rysunku 3.34. Ze względu na dużą wartość stałej równowagi reakcji (3.12) obserwuje się całkowitą konwersję BCl_3 do B_2O_3 . W temperaturze ok 1400°C obserwuje się niewielki spadek ilości B_2O_3 , który

powyżej 1600°C ulega znacznemu przyspieszeniu do utworzenia produktów ubocznych tj. BClO , BO_2 oraz gazowego B_2O_3 (g). W temperaturze ok. 1770°C B_2O_3 uległo całkowitemu rozkładowi lub odparowaniu.



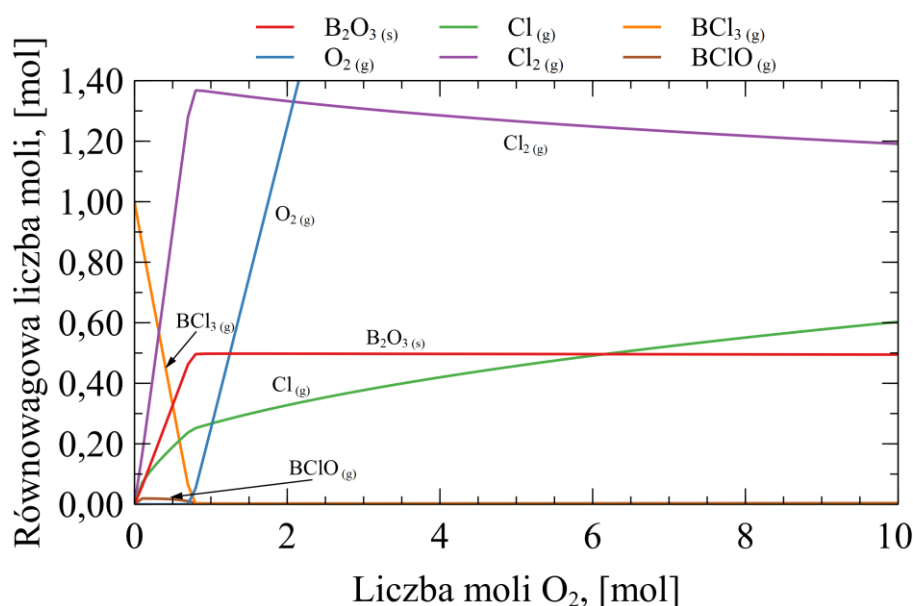
Rysunek 3.33 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów termicznego rozpadu BCl_3 w warunkach beztlenowych. Warunki obliczeń: $n_{\text{BCl}_3} = 1$ mol; $T = 25\text{--}2000^\circ\text{C}$.



Rysunek 3.34 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów reakcji utleniania BCl_3 . Warunki obliczeń: $n_{\text{BCl}_3} = 1$ mol; $n_{\text{O}_2} = 10$ mol; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$.

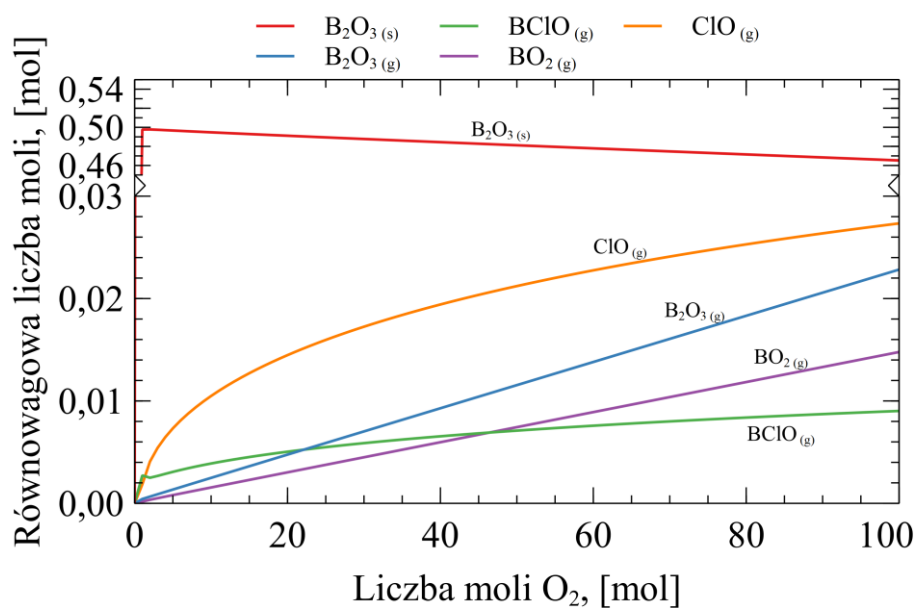
Analizę nadmiaru O_2 w stosunku do BCl_3 na układ otrzymywania B_2O_3 przedstawiają rysunki 3.35 i 3.36. W przypadku układu składającego się jedynie z BCl_3 i O_2 wymagana jest stechiometryczna ilość O_2 , powyżej której nie obserwuje się znacznej zmiany w ilości

otrzymywanego B_2O_3 . Widoczna jest zmiana ilości Cl_2 i Cl wynikająca z dysocjacji tego gazu pod wpływem zwiększania ciśnienia cząstkowego O_2 . Jedynym produktem ubocznym występującym w obserwowalnej ilości jest $BClO$, który tworzy się przy niedomiarze tlenu wobec BCl_3 . Dopiero w przypadku znacznego nadmiaru O_2 w stosunku do BCl_3 zaobserwować można zmniejszanie się ilości B_2O_3 wraz ze zwiększaniem liczby moli produktów ubocznych tj. ClO , BO_2 , $BClO$ oraz $B_2O_3(g)$. Przy 100-krotnym nadmiarze O_2 ilość wytwarzanego B_2O_3 ulegała zmniejszeniu jedynie o 7%. W przypadku rzeczywistego procesu MCVD zazwyczaj nie stosuje się tak dużego nadmiaru O_2 .

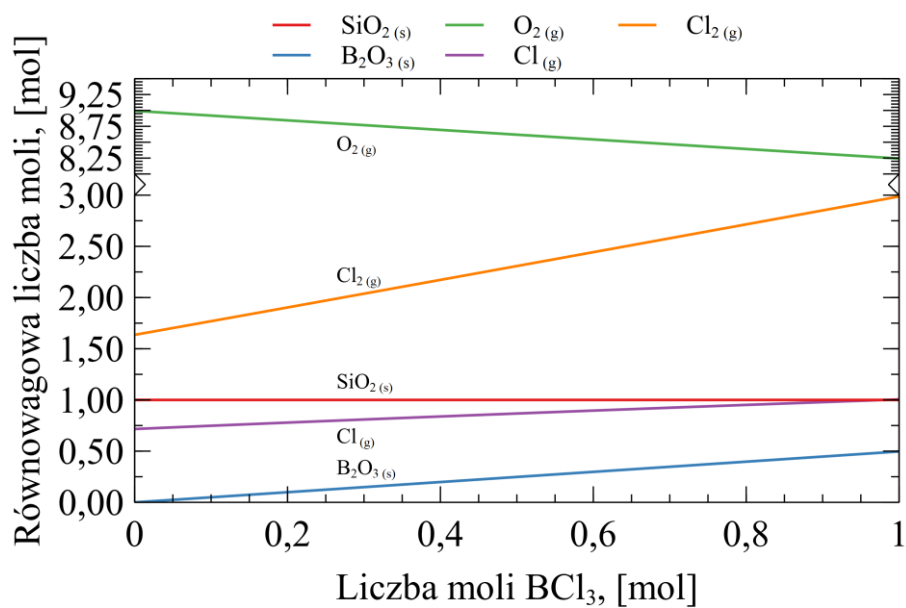


Rysunek 3.35 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji utleniania BCl_3 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n_{BCl_3} = 1$ mol; $n_{O_2} = 0-10$ moli; $T = 1400^\circ C$.

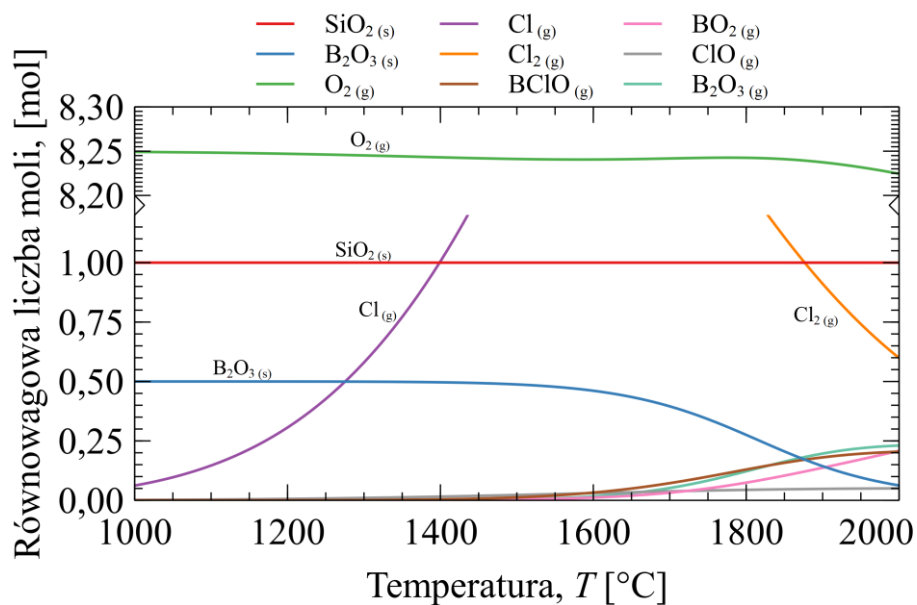
Wpływ wprowadzenia BCl_3 do izotermicznego układu $SiCl_4/O_2$ przedstawia Rysunek 3.37. Analizę przeprowadzono w temperaturze $1400^\circ C$. Temperatura ta odpowiada warunkom w trakcie procesu osadzania szkła krzemionkowego metodą MCVD. Ponadto temperatura ta została wybrana na podstawie analizy wykresów z Rysunku 3.34, która wykazała brak rozkładu B_2O_3 w tej temperaturze. Dodanie do układu BCl_3 w ilości od 0 do 1 mola nie wpływa na ilość powstającego SiO_2 . Obserwuje się spadek ilości O_2 wynikający z reakcji utleniania oraz wzrost ilości Cl_2 będącego produktem ubocznym reakcji.



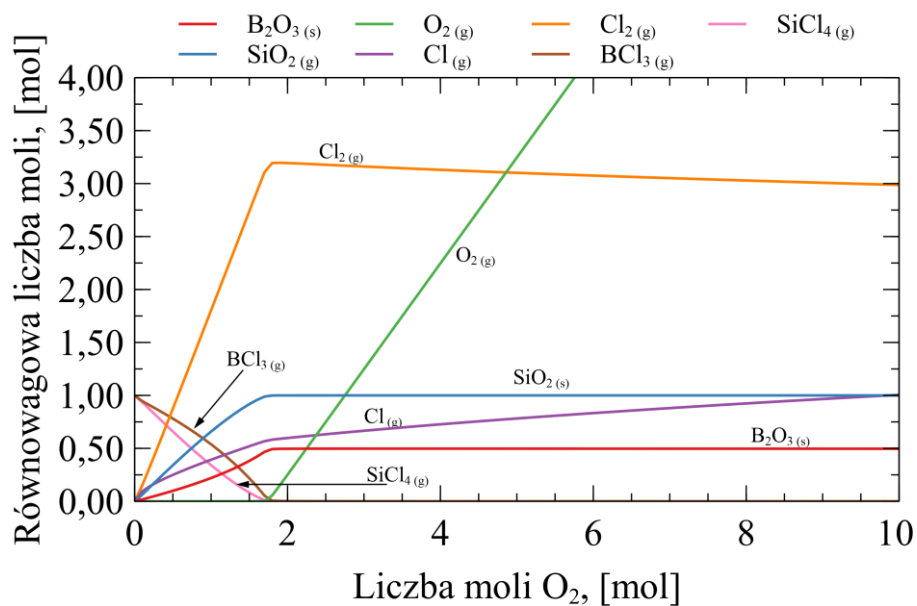
Rysunek 3.36 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji utleniania BCl_3 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Na wykresie nie pokazano O_2 , Cl_2 i Cl . Warunki obliczeń: $n_{BCl_3} = 1$ mol; $n_{O_2} = 0-100$ moli; $T = 1400^\circ C$.



Rysunek 3.37 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego tlenkiem boru od ilości moli BCl_3 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n_{SiCl_4} = 1$ mol; $n_{BCl_3} = 0-1$ mol; $n_{O_2} = 10$ moli; $T = 1400^\circ C$.



Rysunek 3.38 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu BCl_3 . Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1$ mol; $n\text{BCl}_3 = 1$ mol; $n\text{O}_2 = 10$ mol; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$.



Rysunek 3.39 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu BCl_3 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1$ mol; $n\text{BCl}_3 = 1$ mol; $n\text{O}_2 = 0\text{--}10$ mol; $T = 1400^\circ\text{C}$.

Wpływ temperatury procesu na układ $\text{SiCl}_4/\text{BCl}_3/\text{O}_2$ przedstawia Rysunek 3.38. Widoczna jest zależność analogiczna do układu utleniania BCl_3 . W całym zakresie temperatur nie obserwuje się zmiany w ilości wytworzonego SiO_2 .

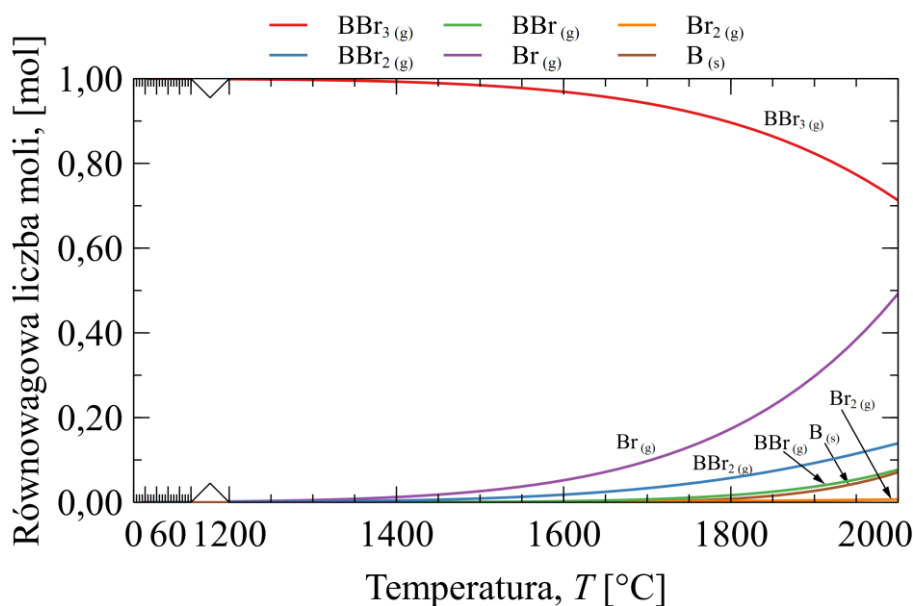
Rysunek 3.39 przedstawia wpływ ilości O_2 na domieszkowanie szkła krzemionkowego przy użyciu BCl_3 . Nie obserwuje się tworzenia produktów ubocznych

Powyżej stechiometrycznej liczby moli O_2 nie obserwuje się zmiany ilości wytworzonego SiO_2 i B_2O_3 . Widoczny jest jedynie wzrost liczby moli O_2 , Cl oraz spadek liczby moli Cl_2 .

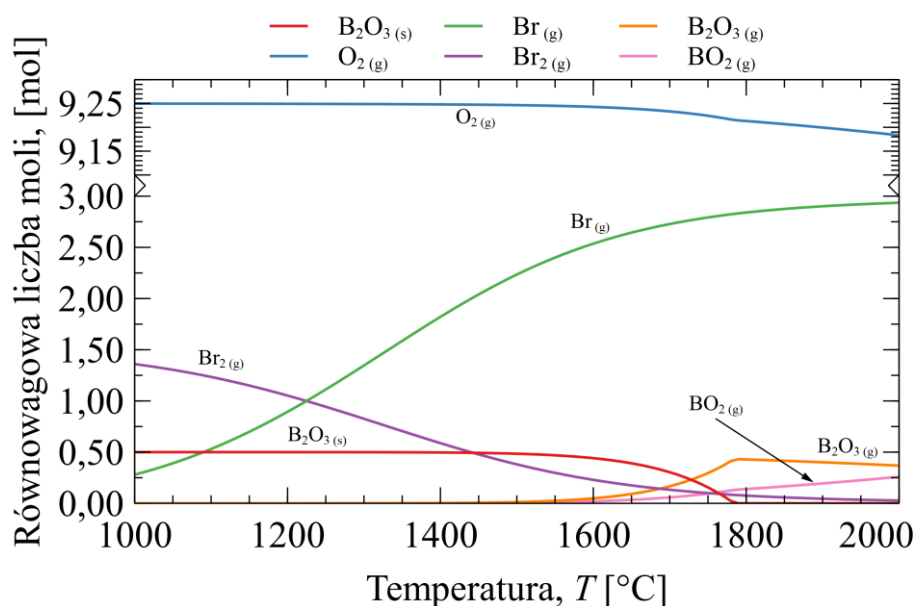
3.2.2. Domieszkowanie przy użyciu tribromku boru – BBr_3

Podobnie jak w przypadku BCl_3 przeprowadzono analizę rozkładu termicznego BBr_3 w warunkach beztlenowych (Rysunek 3.40). Układ do analizy składał się ze związków chemicznych będących w stanie gazowym oraz stałym. Wykorzystano substancje zawierające atomy B i Br dostępne w bazie danych programu HSC Chemistry. W porównaniu do BCl_3 , tribromek boru wykazuje mniejszą stabilność termiczną w wysokich temperaturach. W temperaturze $2000^\circ C$ rozkładowi ulega 29% próbki, natomiast w tej samej temperaturze BCl_3 ulega rozkładowi jedynie w 6%. Mimo to temperatura początku rozkładu BBr_3 jest praktycznie taka sama jak w przypadku BCl_3 i wynosi ok. $1300^\circ C$. Rozkład BBr_3 przebiega z wytworzeniem BBr_2 , BBr , Br_2 , Br oraz boru atomowego (B).

Analiza reakcji utleniania BBr_3 przedstawiona jest na Rysunku 3.41. Analogicznie jak w przypadku BCl_3 , konwersja do B_2O_3 przebiega praktycznie w 100%, a rozkład B_2O_3 zaczyna postępować od temperatury ok. $1400^\circ C$ ze znacznym spadkiem ilości B_2O_3 od temperatury ok. $1600^\circ C$. Produktami ubocznymi związanymi z rozkładem B_2O_3 są BO_2 oraz gazowy $B_2O_3(g)$. W przypadku układu z BBr_3 powstająca ilość $BBrO$ jest na tyle niewielka, że można ją pominąć.



Rysunek 3.40 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów termicznego rozpadu BBr_3 w warunkach beztlenowych. Warunki obliczeń: $n_{BBr_3} = 1$ mol; $T = 25\text{--}2000^\circ C$.

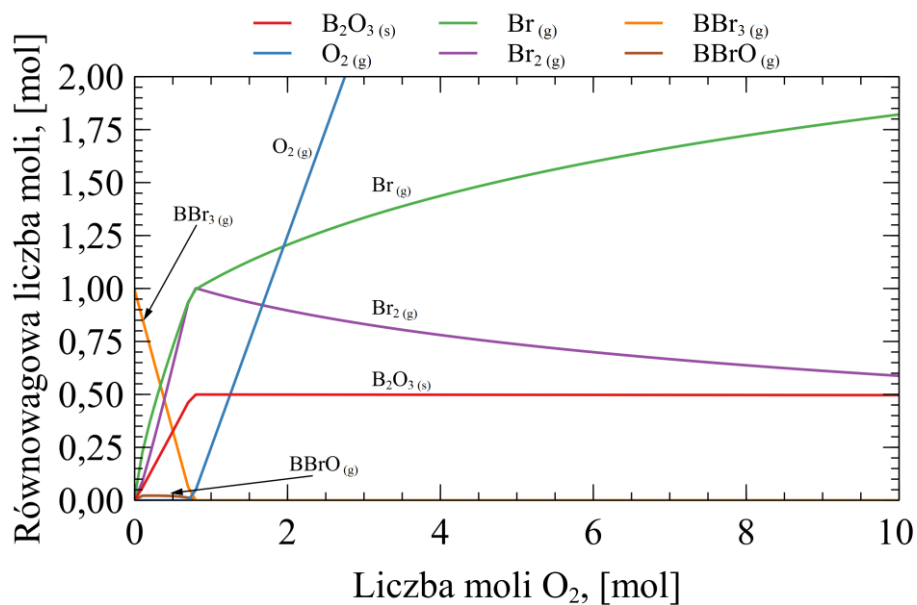


Rysunek 3.41 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów reakcji utleniania BCl_3 . Warunki obliczeń: $n_{BBr_3} = 1$ mol; $n_{O_2} = 10$ mol; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$.

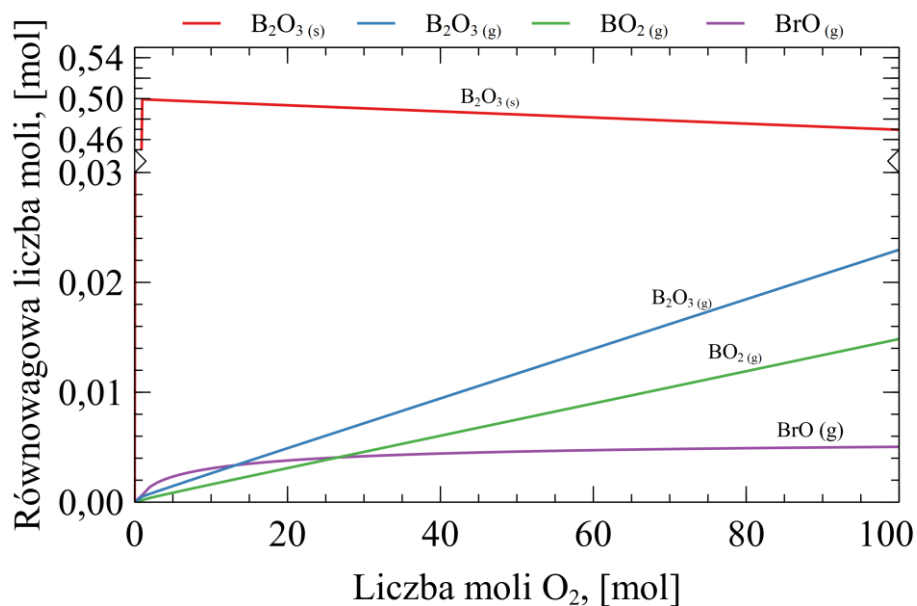
W przypadku nadmiaru O_2 w reakcji utleniania BBr_3 zachodzą takie same zależności jak w przypadku BCl_3 (Rysunek 3.42 i 3.43). W przypadku niedomiaru O_2 w stosunku do ilości stechiometrycznej obserwuje się powstawanie niewielkich ilości $BBrO$, który powyżej stechiometrycznej ilości O_2 całkowicie zanika. Obserwuje się znaczny stopień dysocjacji Br_2 , który w całym badanym zakresie występuje w mniejszej ilości od atomowego Br . Podobnie jak w przypadku BCl_3 , w obecności dużego nadmiaru O_2 obserwuje się spadek ilości powstającego B_2O_3 (6%) związany z powstawaniem BO_2 , BrO oraz $B_2O_3(g)$.

Wpływ ilości BBr_3 na produkty układu $SiCl_4/BBr_3/O_2$ przedstawiony jest na Rysunku 3.44. Widoczna jest zależność analogiczna jak w przypadku układu zawierającego jedynie BBr_3 i O_2 . Równowaga reakcji otrzymywania B_2O_3 jest silnie przesunięta w prawą stronę. Ponadto nie obserwuje się wpływu powstawania B_2O_3 na ilość SiO_2 . Główną różnicą pomiędzy otrzymywaniem B_2O_3 z BBr_3 w porównaniu do BCl_3 jest powstający Br_2 jako produkt uboczny. Dodatkowo w obecności Cl_2 i Cl obserwuje się powstawanie $BrCl$. W analizowanym układzie nie obserwuje się znacznych ilości innych produktów ubocznych.

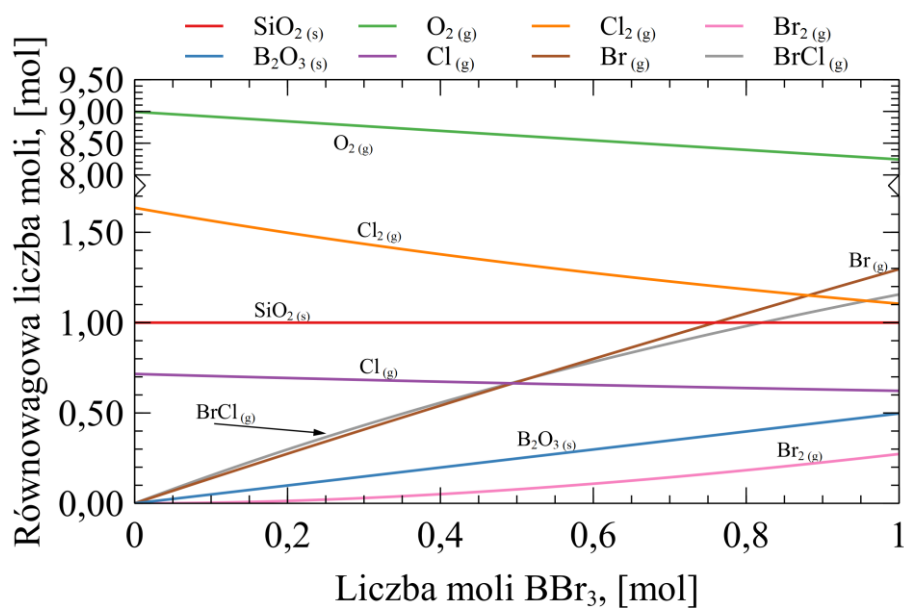
Wpływ temperatury na układ $SiCl_4/BBr_3/O_2$ przedstawiony jest na Rysunku 3.45. Wzrost temperatury powoduje zwiększenie stopnia dysocjacji Cl_2 , Br_2 oraz rozkład $BrCl$. Do temperatury ok. 1600°C ilość B_2O_3 jest prawie stała, natomiast powyżej tej temperatury widoczny jest znaczny rozkład do produktów rozkładu tj. $BClO$, BO_2 , $B_2O_3(g)$.



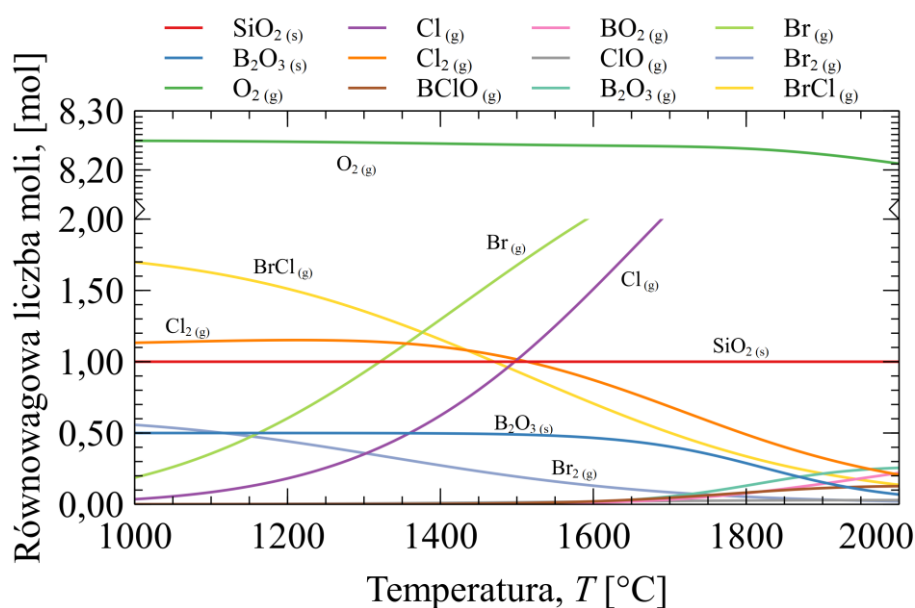
Rysunek 3.42 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji utleniania BBr_3 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n_{BBr_3} = 1$ mol; $n_{O_2} = 0-10$ moli; $T = 1400^\circ C$.



Rysunek 3.43 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji utleniania BBr_3 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Na wykresie nie pokazano O_2 , Br_2 i Br . Warunki obliczeń: $n_{BBr_3} = 1$ mol; $n_{O_2} = 0-100$ moli; $T = 1400^\circ C$.



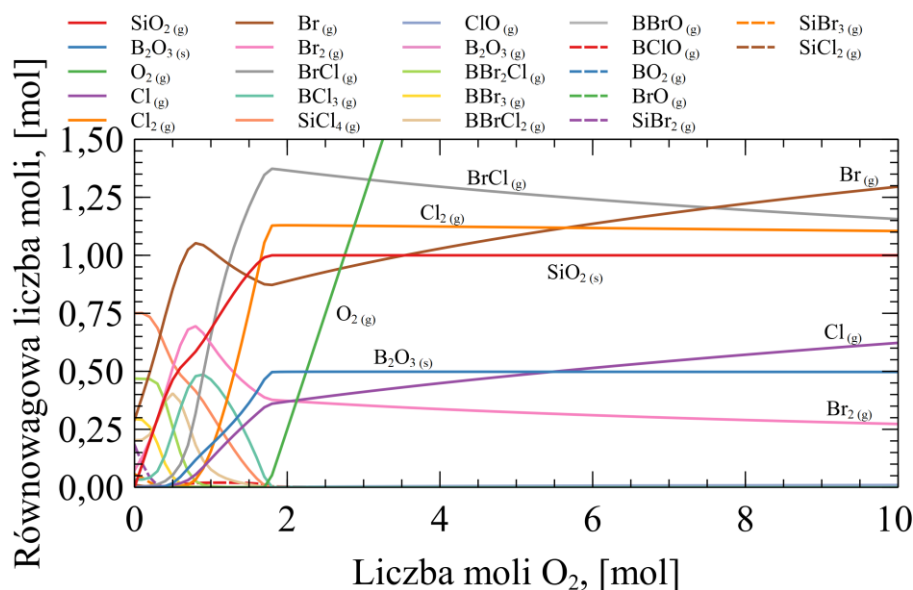
Rysunek 3.44 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego tlenkiem boru od ilości moli BBr_3 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{BBr}_3} = 0\text{--}1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 10 \text{ mol}$; $T = 1400^\circ\text{C}$.



Rysunek 3.45 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu BBr_3 . Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{BBr}_3} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 10 \text{ mol}$; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$.

Wpływ nadmiaru O_2 na układ domieszkowania szkła krzemionkowego tlenkiem boru przy użyciu BBr_3 przedstawia Rysunek 3.46. Powyżej stechiometrycznej ilości O_2 nie obserwuje się widocznej zmiany ilości SiO_2 i B_2O_3 . Wraz ze zwiększaniem ilości moli O_2 zwiększa się stopień dysocjacji Cl_2 , Br_2 oraz zwiększa się stopień rozkładu BrCl .

W analizowanym układzie w zakresie niedomiaru O_2 występuje bardzo duża liczba produktów ubocznych, głównie chloro- i bromo- pochodnych boru oraz krzemu.



Rysunek 3.46 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu BBr_3 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n_{SiCl_4} = 1$ mol; $n_{BBr_3} = 1$ mol; $n_{O_2} = 0-10$ moli; $T = 1400^\circ C$.

3.2.3. Podsumowanie obliczeń termodynamicznych domieszkowania szkła krzemionkowego tlenkiem boru

Domieszkowanie szkła krzemionkowego tlenkiem boru z wykorzystaniem BCl_3 i BBr_3 zostało przedstawione za pomocą obliczeń równowagi termodynamicznej. Na podstawie przeprowadzonych analiz wykazano:

- Analizy domieszkowania szkła krzemionkowego tlenkiem boru wykazały bardzo duże podobieństwo w chemii procesów w przypadku obu prekursorów tj. BCl_3 i BBr_3 . Główna różnica polega na tworzeniu się innych produktów ubocznych, tj. Cl_2 lub Br_2 wraz z odpowiednimi halogenkami substancjami np. $BClO$, $BBrO$. Ponadto w układzie $SiCl_4/BBr_2/O_2$ tworzy się $BrCl$.
- Przy wytwarzaniu szkła domieszkowanego metodą MCVD reakcja tworzenia B_2O_3 z obu prekursorów jest silnie przesunięta w stronę produktów. Zwiększanie liczby moli B_2O_3 powoduje odpowiednio większą ilość tworzonego B_2O_3 , przy założeniu nadmiaru O_2 .
- W warunkach MCVD, do wytworzenia stechiometrycznej ilości B_2O_3 wymagana jest stechiometryczna ilość O_2 . W przypadku układów BCl_3/O_2 i $SiCl_4/BCl_3/O_2$ niedomiar

tlenu powoduje powstawanie niewielkich ilości BClO . W układzie BBr_3/O_2 przy niedomiarze O_2 powstają niewielkie ilości BBrO . W przypadku układu $\text{SiCl}_4/\text{BBr}_3/\text{O}_2$ przy niedomiarze O_2 powstaje duża liczba produktów ubocznych. W każdym przypadku nadmiar O_2 powoduje zmniejszanie ilości powstającego B_2O_3 . Wpływ ten jest jednak niewielki i wynosi ok. 6–7% ubytku przy 100-krotnym nadmiarze O_2 .

- Do temperatury ok. 1600°C nie obserwuje się znacznego wpływu temperatury na ilość powstającego B_2O_3 . Dopiero powyżej tej temperatury następuje znaczny spadek ilości B_2O_3 oraz pojawienie się produktów ubocznych tj. BO_2 , BClO , i $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$.

4. Obliczenia numeryczne struktur światłowodów

Analiza teoretyczna właściwości optycznych światłowodów najczęściej opiera się na wykorzystaniu metody elementów skończonych (FEM – ang. *Finite element method*) [107,115–118]. Metoda ta polega na rozwiązaniu problemów brzegowych poprzez zastosowanie interpolacji poszukiwanej funkcji na zbiorze węzłów, które powstają w wyniku utworzenia siatki tzw. elementów skończonych [119]. Dzięki wykorzystaniu tej metody możliwa jest analiza teoretyczna parametrów światłowodu takich jak: ilość propagowanych modów, dyspersja chromatyczna, dwójłomność, pole modu, straty falowodowe, straty zgięciowe, czułość temperaturowa i ciśnieniowa czy też rozkład naprężeń w światłowodzie.

Metodę FEM wykorzystano do analizy światłowodów typu-W. Porównano wpływ parametrów geometrycznych oraz rodzaju domieszki (F lub B_2O_3) na właściwości analizowanych światłowodów.

4.1. Założenia w modelu numerycznym

Obliczenia numeryczne wykonano w programie COMSOL Multiphysics wykorzystując moduły Wave Optics i Structural Mechanics. Ze względu na duży stosunek długości światłowodu do jego średnicy, przyjęto dwuwymiarowy model obliczeniowy (2D). Takie założenie znacznie upraszcza model i skraca czas obliczeń. Niektóre zależności zostały przeanalizowane z wykorzystaniem wyłącznie modułu Wave Optics bez uwzględniania efektu elasto-optycznego (EEO). We wszystkich przeprowadzonych symulacjach rozważano jedynie mody podstawowe LP_{01} oraz w przypadku struktur dwójłomnych mody polaryzacyjne LP_{01}^x i LP_{01}^y .

4.1.1. Dyspersja materiałowa

Ze względu na to, że symulacje prowadzono w szerokim zakresie długości fali (λ) konieczne było uwzględnienie zmian współczynnika załamania od długości fali $n(\lambda)$ dla wykorzystywanych szkieł. Zależności te dla poszczególnych kompozycji szkieł najczęściej opisuje się równaniem Sellmeiera (1.7). W literaturze znane są współczynniki materiałowe dla czystych szkieł wykonanych z SiO_2 [120] i GeO_2 [121]. Ze względu na ograniczoną ilość danych dotyczących kompozycji szkieł SiO_2 - GeO_2 dostępnych w literaturze, wygodnie jest

wprowadzić zależność interpolacyjną. W przypadku szkła SiO₂-GeO₂ najczęściej stosowaną zależnością jest równanie Clausiusa-Mossottiego (4.1) [122]. Równanie to pozwala na przedstawienie dyspersji materiałowej kompozycji szkła opisanej wzorem: (1-f) SiO₂:f GeO₂. Współczynniki materiałowe dla czystego szkła SiO₂ i GeO₂ stosowane w równaniu (4.1) przedstawia tabela 4.1.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = (1 - f) \sum_{i=1}^3 \frac{A_{si} \lambda^2}{\lambda^2 - B_{si}^2} + f \sum_{i=1}^3 \frac{A_{gi} \lambda^2}{\lambda^2 - B_{gi}^2} \quad (4.1)$$

gdzie, n – współczynnik załamania światła; f – ułamek molowy domieszki GeO₂; A i B – współczynniki materiałowe dla czystego szkła SiO₂ i GeO₂; λ – długość fali w próżni [μm].

Pomimo, że do opisu dyspersji materiałowej czystego szkła SiO₂, najczęściej wykorzystuje się równanie Sellmeiera (1.7), z powodzeniem można wykorzystać równanie interpolacyjne Clausiusa-Mossottiego przyjmując parametr f jako równy zero. Różnica w wartościach współczynnika załamania światła szkła krzemionkowego uzyskanych z równań Sellmeiera i Clausiusa-Mossottiego jest rzędu 10^{-9} w szerokim zakresie długości fali, co jest wartością pomijalną.

Tabela 4.1 Współczynniki materiałowe dla czystego szkła SiO₂ i GeO₂ [122].

SiO ₂			GeO ₂	
i	A _{si}	B _{si} [μm]	A _{gi}	B _{gi} [μm]
1	0,2045154578	0,06130807320	0,2271125649	0,06092880420
2	0,06451676258	0,1108859848	0,1099158881	0,1419148170
3	0,1311583151	8,964441861	0,1052670953	10,86114943

W przypadku szkła domieszkowanego fluorem wykorzystano uproszczoną zależność Clausiusa-Mossottiego przedstawioną równaniem (4.2) [122]:

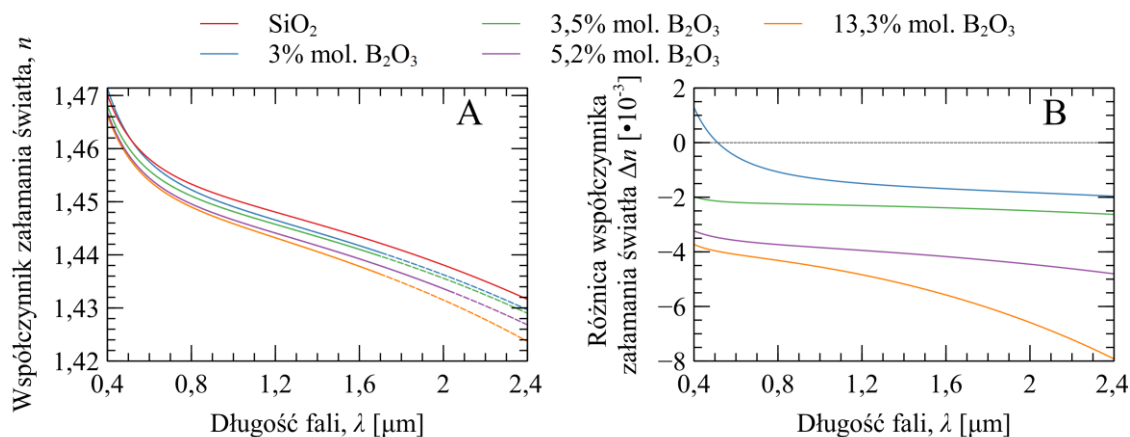
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum_{i=1}^3 \frac{(A_{si} + C_{fi}f) \lambda^2}{\lambda^2 - B_{si}^2} \quad (4.2)$$

gdzie, n – współczynnik załamania światła; f – ułamek wagowy domieszki F; A_{si} i B_{si} – współczynniki materiałowe dla czystego szkła SiO₂ (Tabela 4.1); C_{fi} – współczynniki materiałowe dla szkła krzemionkowego domieszkowanego fluorem (Tabela 4.2); λ – długość fali w próżni [μm].

Tabela 4.2 Współczynniki materiałowe dla szkła krzemionkowego domieszkowanego F [122].

C_{f1}	C_{f2}	C_{f3}
-0,05413938039	-0,1788588824	-0,07445931332

Dyspersja materiałowa szkła krzemionkowego domieszkowanego B_2O_3 jest słabo opisana w literaturze, a przedstawiane dane są bardzo rozbieżne. W literaturze można znaleźć współczynniki Sellmeiera dla kilku kompozycji szkła krzemionkowego domieszkowanego B_2O_3 (Rysunek 4.1A). Widoczne są duże rozbieżności pomiędzy poszczególnymi zależnościami (Rysunek 4.1B), np. wartości dla 5,2% mol. są bardzo zbliżone do wartości na krzywej 13,3% mol. W przypadku kompozycji 3% mol. B_2O_3 , w zakresie UV jej współczynnik załamania jest większy niż czystego SiO_2 . W literaturze najczęściej wykorzystywana jest krzywa 13,3% mol., ponadto jej wartości Δn są najbardziej zbliżone do wartości Δn wymaganych w projektach światłowodów typu-W. Z tego względu zdecydowano się przedstawić zależność współczynnika załamania światła od długości fali wykorzystując uproszczone równanie Clausiusa-Mossottiego (4.2). Współczynniki materiałowe otrzymane w wyniku dopasowania dyspersji materiałowej kompozycji 13,3% mol B_2O_3 do równania (4.2) przedstawia Tabela 4.3.



Rysunek 4.1 Zależność współczynnika załamania światła od długości fali dla wybranych kompozycji szkła domieszkowanego B_2O_3 [110,123,124]. Linia przerywana przedstawia zależność interpolowaną poza zakresem długości fali, dla których wyznaczono współczynniki Sellmeiera (A). Różnica współczynnika załamania światła pomiędzy szkłem krzemionkowym domieszkowanym B_2O_3 i szkłem krzemionkowym dla wybranych kompozycji szkła (B).

Tabela 4.3 Współczynniki materiałowe dla szkła krzemionkowego domieszkowanego B_2O_3 .

C_{B1}	C_{B2}	C_{B3}
-0,038784401	0,02355008	0,205090439

Różnicę współczynnika załamania światła (Δn) pomiędzy szkłem krzemionkowym domieszkowanym, a niedomieszkowanym obliczono z równania:

$$\Delta n = n_1 - n_2 \quad (4.3)$$

gdzie, n_1 , n_2 – współczynnik załamania światła szkła krzemionkowego domieszkowanego i niedomieszkowanego.

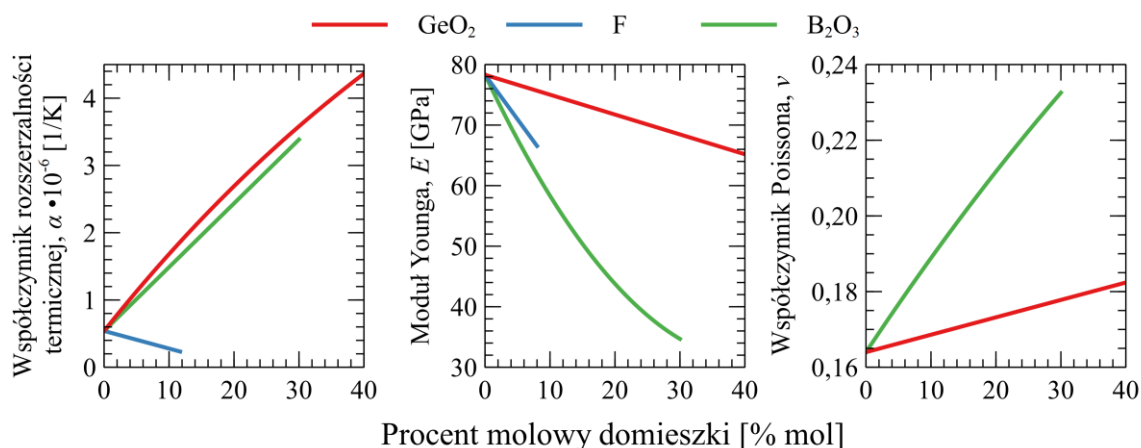
4.1.2. Właściwości mechaniczne

Uwzględnienie efektu elasto-optycznego w obliczeniach numerycznych FEM wymaga podania wybranych właściwości mechanicznych materiałów stosowanych w obliczeniach tj. współczynnika rozszerzalności termicznej (α), współczynnika Poissona (ν) oraz modułu Younga (E).

W literaturze dostępne są dane dotyczące wartości α , ν oraz E dla czystego szkła SiO_2 i GeO_2 (Tabela 4.4). Zależność wartości ν i E od ilości domieszki GeO_2 przyjęto jako zależność liniową, natomiast w przypadku α zmiana ta jest nieliniowa [100]. Ze względu na to, że w technologii światłowodów ze szkła krzemionkowego, domieszki F i B_2O_3 wykorzystuje się w niewielkim zakresie stężeń, to wpływ tych domieszek na właściwości mechaniczne szkła przedstawiony został jedynie w ograniczonym zakresie. Zależności te dla szkła $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ przedstawiono w pracy [107]. W przeciwieństwie do domieszek GeO_2 i B_2O_3 , domieszka F zmniejsza współczynnik rozszerzalności termicznej domieszkowanego szkła [87]. Ponadto szkło $\text{SiO}_2\text{-F}$ posiada mniejszy moduł Younga w porównaniu do czystego szkła krzemionkowego [90]. Jedynym parametrem, którego w literaturze nie znaleziono jest współczynnik Poissona dla szkła $\text{SiO}_2\text{-F}$. Z tego względu przyjęto jego wartość równą współczynnikowi Poissona czystego szkła krzemionkowego. Zależności α , ν , E od ilości omawianych domieszek przedstawiono na Rysunku 4.2.

Tabela 4.4 Wartości wybranych właściwości mechanicznych czystego szkła krzemionkowego oraz germanowego.

	SiO₂	GeO₂
α [1/K]	$5,4 \cdot 10^{-7}$ [125]	$75,7 \cdot 10^{-7}$ [100]
ν	0,164 [126]	0,210 [127]
E [GPa]	78,3 [125]	45,5 [128]



Rysunek 4.2 Zależność wybranych właściwości mechanicznych domieszkowanego szkła krzemionkowego w zależności od ilości wybranej domieszki.

4.1.3. Efekt elasto-optyczny

Wykorzystując moduł *Structural mechanics* w programie COMSOL Multiphysics możliwa jest symulacja rozkładu naprężeń w światłowodach. Głównym ich źródłem jest różnica we współczynnikach rozszerzalności termicznej pomiędzy poszczególnymi elementami światłowodu wynikająca z różnego składu chemicznego szkła. Wykorzystując właściwości mechaniczne wybranych szkieł przedstawionych w rozdziale 4.1.2 oraz odpowiednich wzorów możliwe jest wyznaczenie zmodyfikowanych współczynników załamania światła spowodowanych naprężeniami w światłowodzie.

Analizę strukturalną w podmodule *Solid Mechanics* można wykonać stosując jedno z trzech dostępnych przybliżeń dwuwymiarowych tj. płaski stan odkształceń (ang. *Plane strain*), płaski stan naprężeń (ang. *Plane stress*) oraz uogólniony płaski stan odkształceń (ang. *Generalized plane strain*) [129].

Płaski stan odkształceń zakłada układ, który jest ograniczony w kierunku pomiędzy dwiema sztywnymi ścianami. Obiekt natomiast nie musi być „długi” w kierunku Z. Głównym założeniem w tym stanie jest brak przemieszczenia wzdłuż osi Z.

Płaski stan naprężeń zakłada, że składowe tensora naprężenia odnoszące się do kierunku Z są równe zero. Jest to dobre przybliżenie w przypadku cienkich obiektów, których grubość zbliża się do zera.

Uogólniony płaski stan odkształcenia jest zmodyfikowaną odmianą klasycznego płaskiego stanu odkształceń. W tym stanie zakłada się, że analizowany długi obiekt może rozszerzać się osiowo w kierunku Z.

Do obliczeń przyjęto przybliżenie płaskiego stanu odkształceń. Wybór ten został dokonany na podstawie dwóch argumentów:

- Długość światłowodu (kierunek Z) jest bardzo duża w porównaniu do wymiarów jego przekroju poprzecznego.
- Światło w światłowodzie jest propagowane wzdłuż kierunku Z, zatem naprężenia w osi Z nie mają wpływu na dwójłomność światłowodu.

Pierwszym krokiem obliczeń jest wyznaczenie naprężeń kierunkowych (σ_x i σ_y) oraz ścinających (τ_{xy}) wytworzonych podczas „chłodzenia” materiału od temperatury zeszklenia szkła krzemionkowego (1100°C) do temperatury pokojowej (20°C). Następnie wykorzystując otrzymane naprężenia obliczane są naprężenia główne ($\sigma_{1,2}$) z następującego wzoru [130]:

$$\sigma_{1,2} = \frac{(\sigma_x + \sigma_y) \pm [(\sigma_x - \sigma_y)^2 + 4\tau_{xy}^2]^{1/2}}{2} \quad (4.4)$$

Zakładając, że komponenty σ_1 i σ_2 nakładają się z osiami symetrii światłowodu można następnie wyliczyć zmodyfikowane współczynniki załamania światła używając następujących wzorów:

$$\begin{aligned} n_x &= n_0 + (C_1\sigma_1 + C_2\sigma_2) \\ n_y &= n_0 + (C_1\sigma_2 + C_2\sigma_1) \\ n_z &= n_0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

gdzie n_0 – izotropowy współczynnik załamania światła nienaprężonego materiału, C_1 i C_2 – współczynniki elasto-optyczne.

Zmodyfikowane współczynniki załamania światła obliczone z równań (4.5) tworzą diagonalną macierz współczynników załamania światła użytych w obliczeniach:

$$\begin{bmatrix} n_x & 0 & 0 \\ 0 & n_y & 0 \\ 0 & 0 & n_z \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

Ze względu na brak w literaturze współczynników elasto-optycznych dla szkielek domieszkowanych $\text{GeO}_2/\text{F}/\text{B}_2\text{O}_3$, w równaniach (4.5) wykorzystano współczynniki elasto-optyczne wyznaczone dla czystego szkła krzemionkowego (Tabela 4.5) [131]. W obliczeniach pominięto również zależność współczynników elasto-optycznych od długości fali.

Tabela 4.5 Współczynniki elasto-optyczne czystego szkła krzemionkowego.

C_1	C_2
$-6,9 \cdot 10^{-13} \text{ 1/Pa}$	$-41,9 \cdot 10^{-13} \text{ 1/Pa}$

4.1.4. Właściwości optyczne

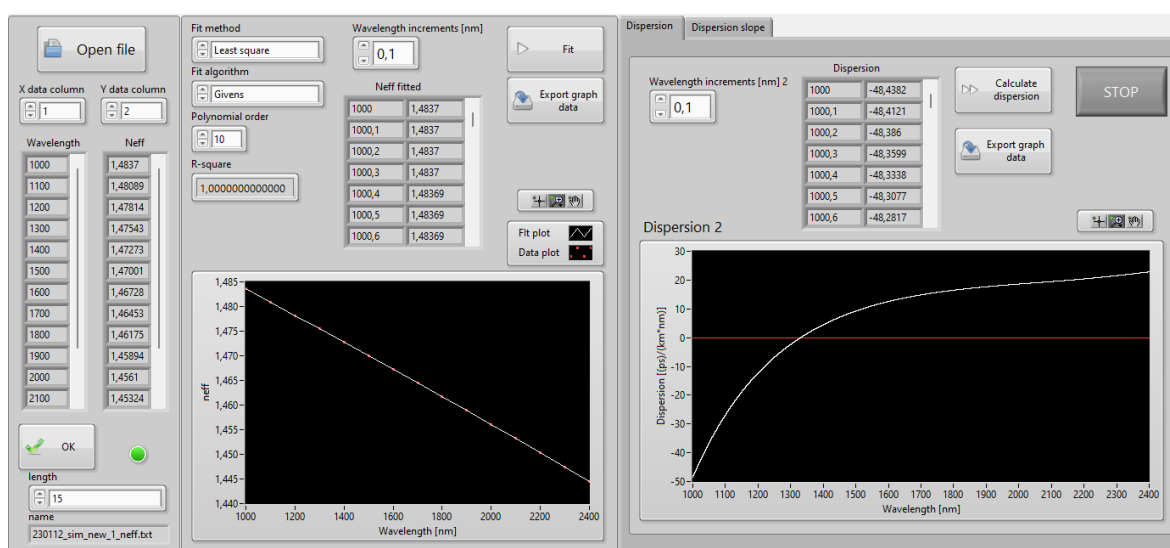
Rozwiązaniem symulacji światłowodów metodą FEM są jego właściwości optyczne. Wykorzystując efektywne współczynniki załamania - n_{eff} uzyskanych modów dla wybranego zakresu długości fali możliwe jest wyznaczenie takich parametrów jak dyspersja chromatyczna i dwójłomność fazowa.

Dyspersja chromatyczna (D_c) może być obliczona wykorzystując drugą pochodną n_{eff} względem λ (4.7) [116]:

$$D_c = -\frac{\lambda}{c} \cdot \frac{d^2 \text{Re}(n_{\text{eff}})}{d\lambda^2} \quad (4.7)$$

gdzie, λ – długość fali; c – prędkość światła; $\text{Re}(n_{\text{eff}})$ – część rzeczywista efektywnego współczynnika załamania światła.

Dyspersję chromatyczną modu podstawowego symulowanych światłowodów obliczono na podstawie n_{eff} modu podstawowego wyznaczonych dla wybranego zakresu długości fali. Pierwszym krokiem jest dopasowanie wielomianu dużego stopnia (ok. 10) do uzyskanych wartości $n_{\text{eff}}(\lambda)$. Uzyskany wielomian następnie różniczkowano dwukrotnie i obliczano dyspersję chromatyczną z równania (4.7). W celu ułatwienia obliczeń opracowano aplikację obliczeniową w oprogramowaniu LabVIEW (Rysunek 4.3).



Rysunek 4.3 Interfejs aplikacji służącej do obliczania dyspersji chromatycznej.

W przypadku struktur dwójłomnych, w których występują dwa ortogonalne mody polaryzacyjne LP_{01}^x i LP_{01}^y wykorzystując ich n_{eff} możliwe jest obliczenie dwójłomności fazowej (B) z równania (4.8) [116]:

$$B = |n_{\text{eff } x} - n_{\text{eff } y}| \quad (4.8)$$

gdzie $n_{\text{eff } x}$ i $n_{\text{eff } y}$ – efektywne współczynniki załamania światła modów polaryzacyjnych o polaryzacji x i y .

Wykorzystując rozkład pola elektrycznego modu można obliczyć takie wielkości jak efektywne pole modu (A_{eff}) oraz stopień uwięzienia modu w rdzeniu ($Conf$).

Efektywne pole modu (A_{eff}) obliczono całkując amplitudę pola elektrycznego (E) lub natężenie mocy optycznej (I) po całym modelu światłowodu według równania (4.9) [132]:

$$A_{\text{eff}} = \frac{(\iint |E|^2 dx dy)^2}{\iint |E|^4 dx dy} = \frac{(\iint I dx dy)^2}{\iint I^2 dx dy} \quad (4.9)$$

Uwięzienie modu ($Conf$) zostało obliczone dzieląc całkę amplitudy pola elektrycznego (E) obliczoną na powierzchni rdzenia przez całkę amplitudy pola elektrycznego (E) obliczoną na całej powierzchni modelu światłowodu (4.10):

$$Conf = \frac{\iint |E_{\text{rdzeń}}| dx dy}{\iint |E_{\text{światłowodu}}| dx dy} \quad (4.10)$$

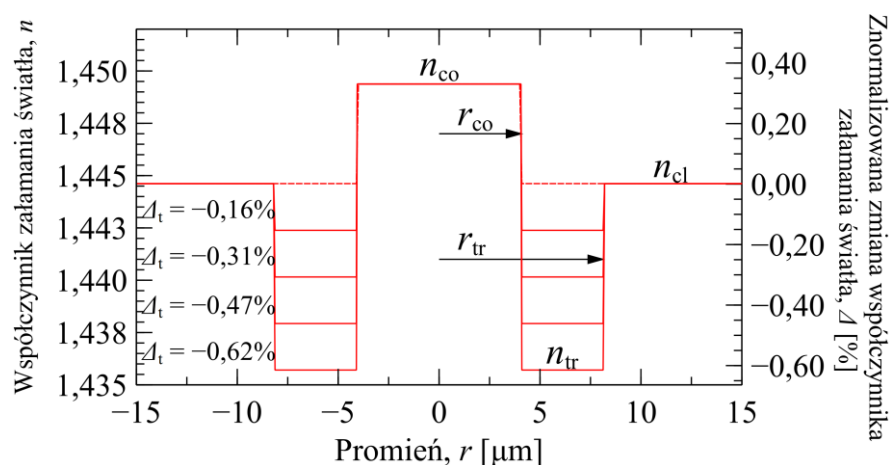
4.2. Światłowody typu-W

Symulacje numeryczne światłowodów typu-W miały na celu sprawdzenie wpływu wybranych parametrów geometrycznych na właściwości optyczne światłowodu. W obliczeniach pominięto efekt elasto-optyczny, z tego względu nie jest istotny rodzaj domieszki obniżającej współczynnik załamania światła (F lub B_2O_3). Obie domieszki w przypadku technologii MCVD pozwalają uzyskać Δn w zbliżonym zakresie wartości.

4.2.1. Struktura #1 – Rdzeń „telekomunikacyjny” + trench

Pierwszą przeanalizowaną strukturą światłowodu typu-W jest światłowód z rdzeniem „telekomunikacyjnym”, do którego dodano trench o obniżonym współczynniku załamania światła. Rdzeń jest nisko domieszkowany (3,5% mol GeO_2) i ma promień $r_{co} = 4,1 \mu m$. Takie parametry rdzenia gwarantują pracę jednomodową na długości fali $1,55 \mu m$. Promień płaszczki wynosi $62,5 \mu m$. Długość fali odcięcia struktury bez trencha wynosi $\lambda_c = 1,25 \mu m$. Analizę przeprowadzono zmieniając stosunek promienia trencha (r_{tr}) do promienia rdzenia (r_{co}) wyrażany jako parametr R_t oraz wartość jego zmiany współczynnika załamania Δt .

Analiza ta miała na celu sprawdzenie wpływu warstw szkła o obniżonym współczynniku załamania światła na właściwości optyczne światłowodu typu-W. Profil współczynnika załamania światła analizowanej struktury przedstawia Rysunek 4.4.



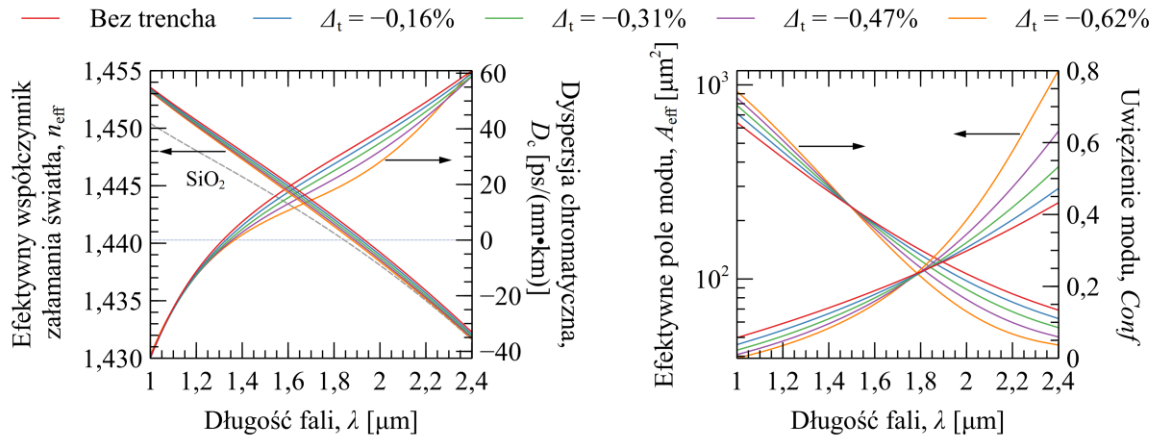
Rysunek 4.4 Profil współczynnika załamania światła struktury #1. Linia przerywana przedstawia strukturę bez trencha. Na wykresie przedstawiono profile z warstwami o maksymalnych wartościach promienia trencha. Wartości podane dla $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$.

Powyższą strukturę przeanalizowano w szerokim zakresie długości fali ($1,0\text{--}2,4 \mu\text{m}$) dla czterech wartości Δ_t i dla pięciu wartości R_t . Długość fali odcięcia dla każdego wariantu struktury przedstawia Tabela 4.6.

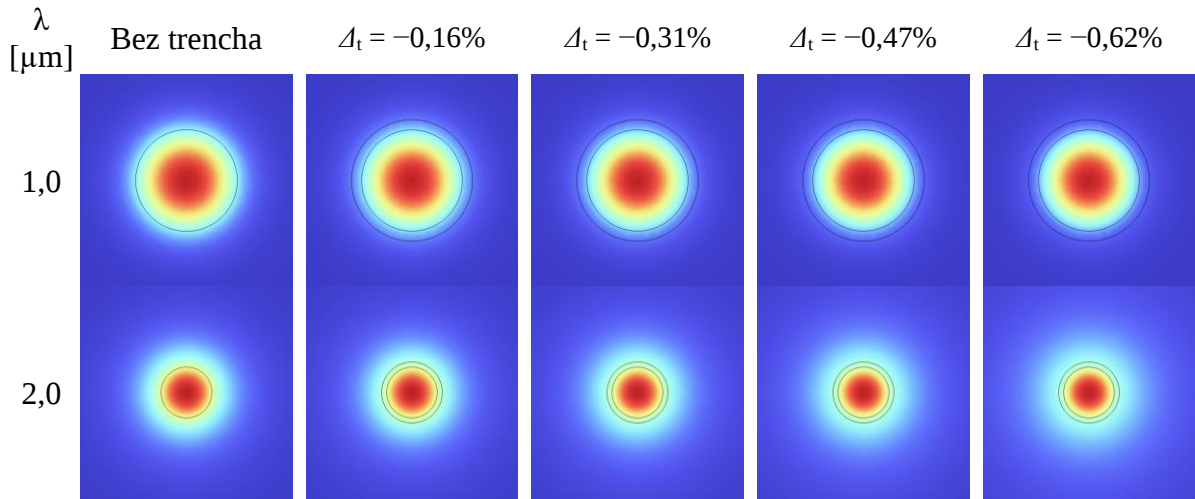
Przeprowadzone analizy wykazały znaczną zmianę długości fali odcięcia, szczególnie w przypadku struktur o większej wartości R_t oraz bardziej ujemnych wartościach Δ_t . Dla pierwszego wariantu struktury ($R_t = 1,2$; $\Delta_t = -0,16\%$) λ_c zmniejszyła się o $0,08 \mu\text{m}$. W strukturze o parametrach skrajnie największych ($R_t = 2,0$; $\Delta_t = -0,62\%$) zmiana ta wynosi aż $0,3 \mu\text{m}$.

Tabela 4.6 Długość fali odcięcia dla poszczególnych wariantów struktury #1.

		R_t					
		λ_c	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
Δ_t [%]	-0,16		1,17	1,11	1,09	1,08	1,07
	-0,31		1,09	1,03	1,01	1,01	1,01
	-0,47		1,04	0,99	0,98	0,97	0,97
	-0,62		0,99	0,95	0,95	0,95	0,95

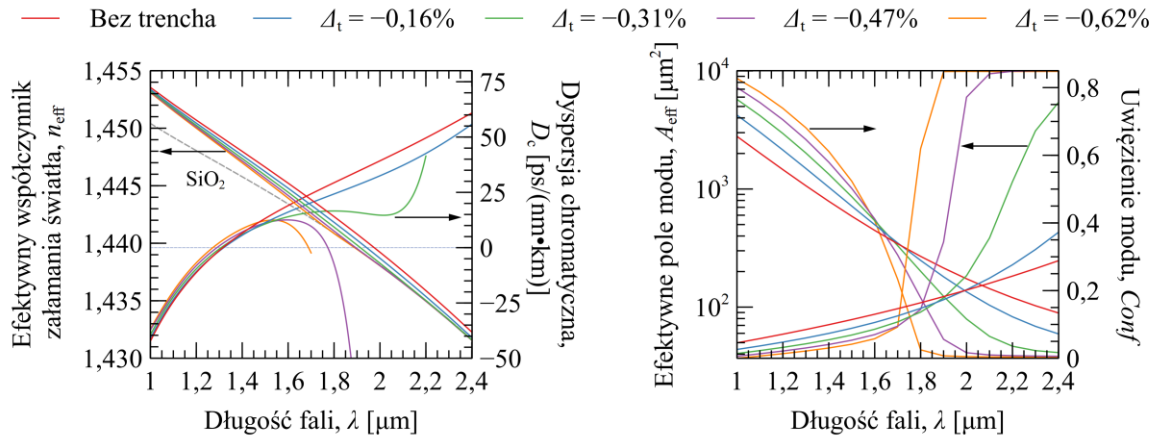


Rysunek 4.5 Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , Conf dla struktury #1: $R_t = 1,2$ oraz zmiennej wartości Δ_t .

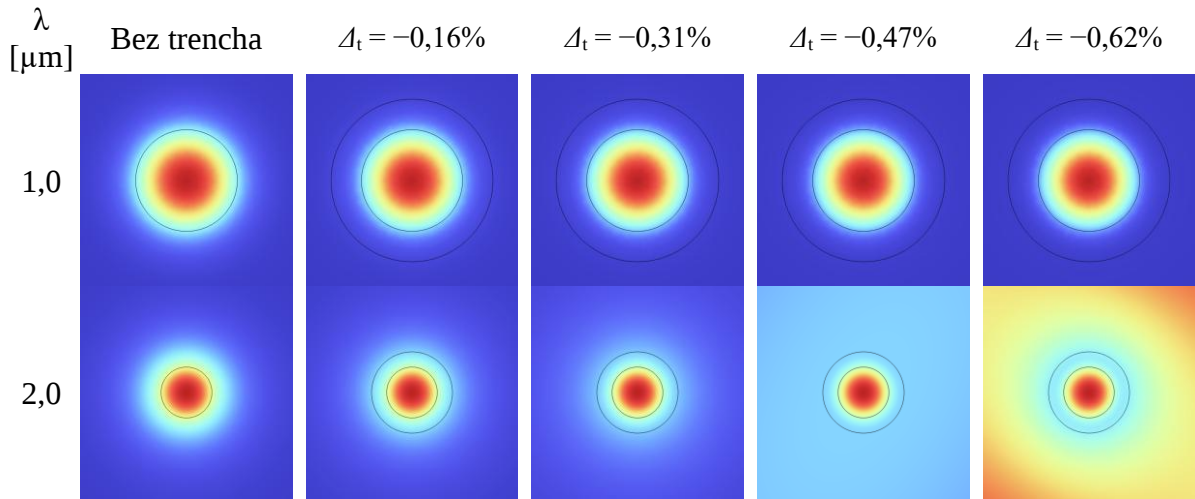


Rysunek 4.6 Rozkłady natężenia pola elektrycznego modu podstawowego LP_{01} w strukturze #1: o $R_t = 1,2$ oraz zmiennej wartości Δ_t dla wybranych długości fali.

Rysunek 4.5 przedstawia spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , Conf , dla struktury o stałej wartości $R_t = 1,2$ oraz dla różnej wartości Δ_t . Wraz ze zwiększeniem różnicy współczynnika załamania w trenchu obserwuje się zmniejszanie n_{eff} w całym analizowanym zakresie długości fali. Zmiana ta jest tym większa im bardziej mod wycieka z rdzenia. Zmiana wartości n_{eff} wpływa na kształt dyspersji chromatycznej. Różnica ta jest bardziej widoczna dla $\lambda > 1,4$. Widoczne na Rysunku 4.5 zwiększenie Conf z równoczesnym zmniejszeniem A_{eff} w zakresie krótszych długości fali wynika z przesunięcia λ_c w stronę krótszych długości fali. Obecność trencha w strukturze powoduje, „słabsze trzymanie” modu w rdzeniu. Im większa Δ_t tym mniejszy jest stosunek uwięzienia modu w rdzeniu (Rysunek 4.6). Pomimo tego, że struktura bez trencha charakteryzuje się λ_c większą niż struktur z trenchem to wciąż wykazuje ona lepsze trzymanie modu w rdzeniu w porównaniu do struktur z trenchem.

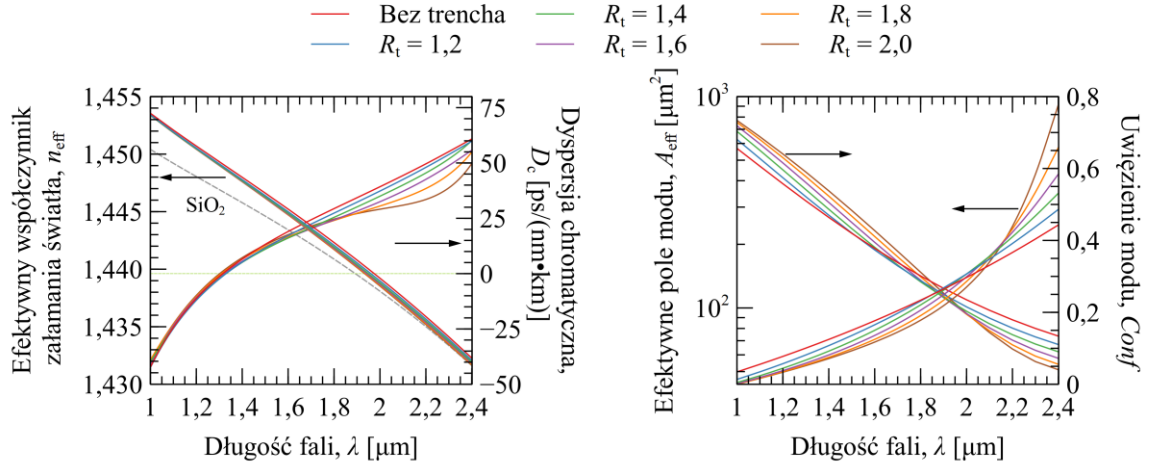


Rysunek 4.7 Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , Conf dla struktury #1: $R_t = 1,6$ oraz zmiennej wartości Δ_t .

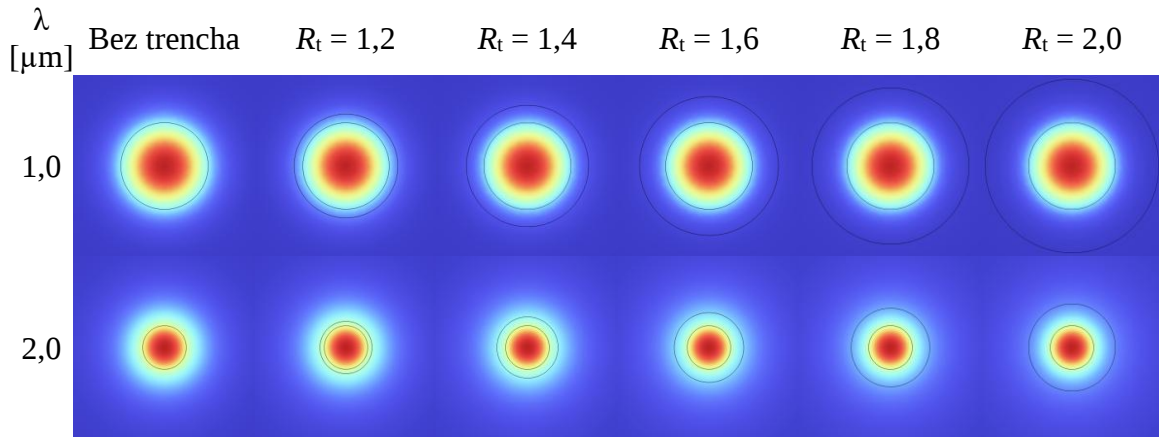


Rysunek 4.8 Rozkłady natężenia pola elektrycznego modu podstawowego LP_{01} w strukturze #1: o $R_t = 1,6$ oraz zmiennej wartości Δ_t dla wybranych długości fali.

W przypadku struktury o stosunku $R_t = 1,6$ zwiększenie Δ_t powoduje większy wpływ na właściwości propagacyjne światłowodu. Już dla $\Delta_t = -0,31\%$ obserwuje się znaczne przesunięcie długości fali odcięcia modu podstawowego do ok. $2,2 \mu\text{m}$. Struktura z $\Delta_t = -0,62\%$ nie propaguje modu podstawowego powyżej $\lambda = 1,8 \mu\text{m}$. Zanik propagacji dla struktur z trenchem bardziej domieszkowanym wynika ze zbliżania się wartości n_{eff} do wartości współczynnika załamania płaszcza, czyli czystego szkła krzemionkowego. Jest to widoczne na Rysunku 4.7 w zakresie $\lambda > 1,8 \mu\text{m}$. Rysunek 4.8 przedstawia wpływ trencha fluorowego na rozkłady natężenia pola elektrycznego modu podstawowego. Widoczne jest zwiększone rozmywanie się modu poza rdzeń, szczególnie w przypadku większych zmian współczynnika załamania w trenchu.



Rysunek 4.9 Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , Conf dla struktury #1: $\Delta_t = -0,16\%$ oraz zmiennej wartości R_t .



Rysunek 4.10 Rozkłady natężenia pola elektrycznego modu podstawowego LP_{01} w strukturze #1: o $\Delta_t = -0,16\%$ oraz zmiennej wartości R_t dla wybranych długości fali.

Rysunek 4.9 przedstawia spektralne zależności otrzymane dla struktury o stałej wartości $\Delta_t = -0,16\%$ oraz zmiennym stosunku R_t . Zmiany charakteru krzywej dyspersji chromatycznej wynikające ze zwiększenia stosunku R_t są bardziej widoczne w zakresie dłuższych długości fali. Widoczne jest zmniejszanie λ_c wraz ze zwiększaniem wartości R_t , co jest porównywalne do wartości uzyskanych w poprzednich analizach. Zmiany te są mniejsze niż w przypadku stałego R_t i zwiększania Δ_t . Rozkłady natężenia pola elektrycznego modu podstawowego dla wybranych długości fali przedstawia Rysunek 4.10. Zmiany w rozkładzie natężenia pola elektrycznego są stosunkowo niewielkie, nawet w przypadku $\lambda = 2,0 \mu\text{m}$.

4.2.2. Struktura #2 – Rdzeń wysoko domieszkowany + trench

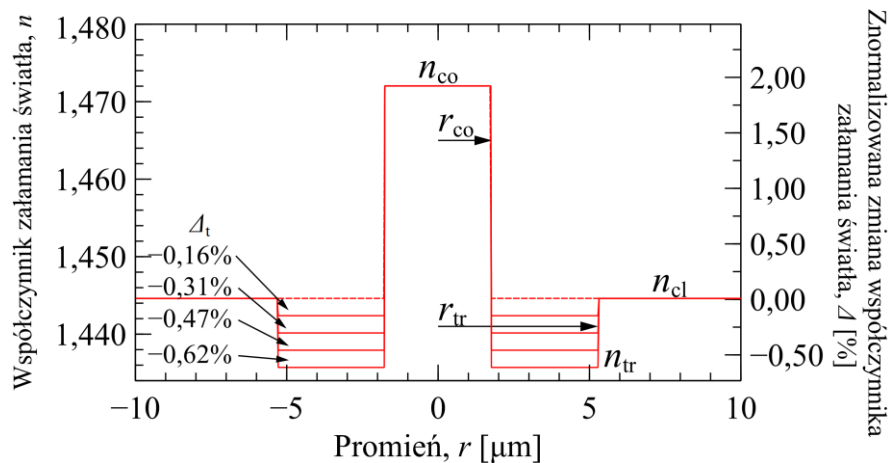
Światłowody w zastosowaniach nieliniowych takich jak generacja supercontinuum powinny charakteryzować się dużym efektywnym współczynnikiem nieliniowości γ (4.11).

$$\gamma = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{n_2}{A_{eff}} \quad (4.11)$$

gdzie n_2 – nieliniowy współczynnik załamania materiału.

Zwiększenie wartości współczynnika nieliniowości można uzyskać poprzez zwiększenie ilości domieszki GeO_2 w rdzeniu, która wpływa bezpośrednio na zwiększenie nieliniowego współczynnika załamania szkła krzemionkowego (n_2). Ponadto na współczynnik nieliniowy ma również wpływ efektywne pole modu (A_{eff}), które można zmniejszyć poprzez odpowiednie zmniejszenie promienia rdzenia wraz ze zwiększeniem ilości domieszki GeO_2 .

W porównaniu do poprzedniej struktury z rdzeniem telekomunikacyjnym (3,5% mol. GeO_2 ; $r_{co} = 4,1 \mu\text{m}$), znacznie zwiększono ilość GeO_2 w rdzeniu do 20% mol. Promień rdzenia przyjęto jako równy $r_{co} = 1,76 \mu\text{m}$, co pozwoliło uzyskać $\lambda_c = 1,29 \mu\text{m}$. Podobnie jak w poprzedniej analizie, w strukturze #2 sprawdzono wpływ zmiany współczynnika załamania w trenchu Δ_t oraz stosunku promienia trencha do promienia rdzenia (R_t) na właściwości optyczne światłowodu. Profil analizowanej struktury przedstawia Rysunek 4.11.

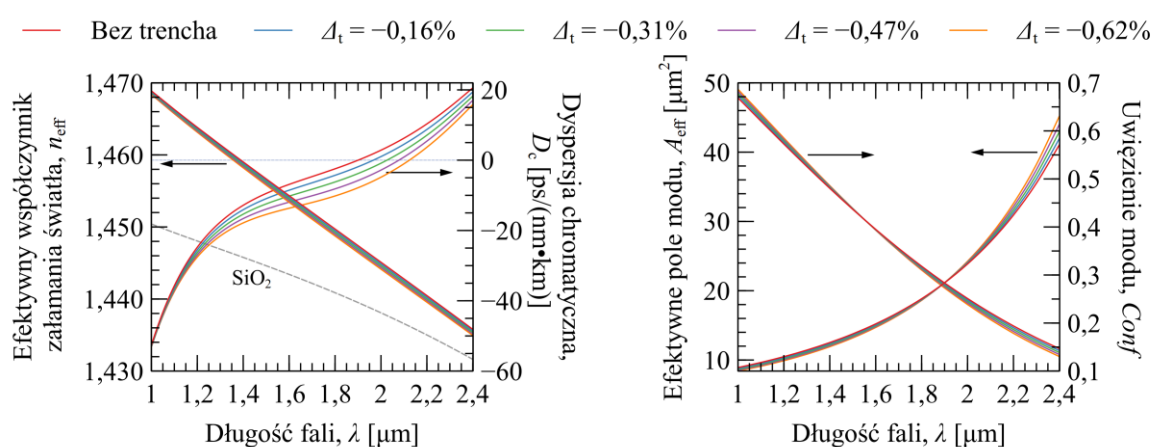


Rysunek 4.11 Profil współczynnika załamania światła struktury #2. Linia przerywana przedstawia strukturę bez trencha. Na wykresie przedstawiono profile z warstwami o maksymalnych wartościach promienia trencha. Wartości podane dla $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$.

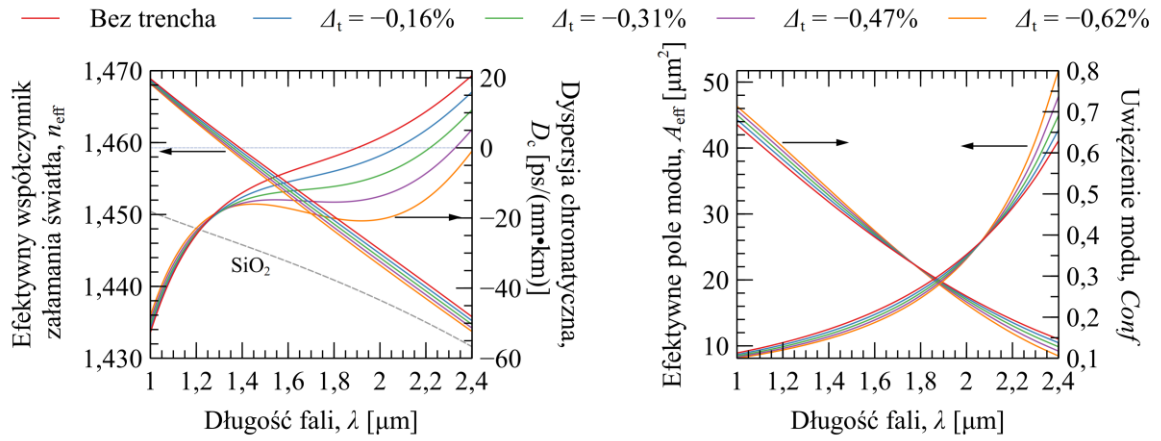
Strukturę #2 przeanalizowano w szerokim zakresie długości fali (1,0–2,4 μm) dla czterech wartości Δ_t oraz pięciu wartości R_t . Długość fali odcięcia dla każdego wariantu struktury przedstawia Tabela 4.7. Zmiana λ_c wynikająca z obecności trencha fluorowego jest mniejsza niż w przypadku struktury #1. W wariancie o największych parametrach ($\Delta_t = -0,62\%$, $R_t = 3,0$) zmiana wyniosła 0,17 μm , co jest wartością ok. dwukrotnie mniejszą jak w przypadku struktury #1 o skrajnie największych parametrach. Wynika to z lepszego prowadzenia modu w rdzeniu wysoko domieszkowanym oraz innego stosunku Δn rdzenia i trencha w obu strukturach.

Tabela 4.7 Długości fali odcięcia dla poszczególnych wariantów struktury #2.

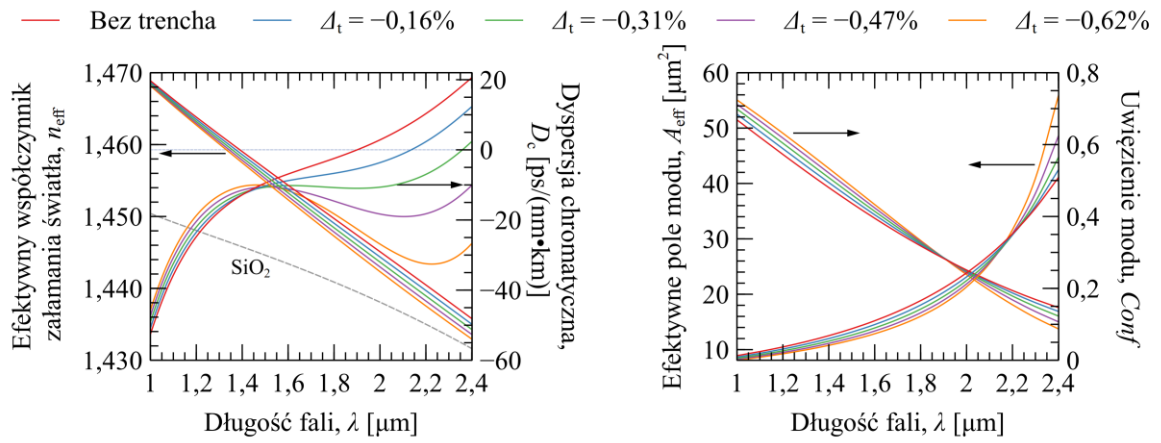
		R_t					
		λ_c	1,2	1,6	2,0	2,5	3,0
Δ_t [%]	-0,16	1,29	1,26	1,25	1,23	1,23	
	-0,31	1,27	1,23	1,20	1,19	1,18	
	-0,47	1,25	1,19	1,17	1,16	1,15	
	-0,62	1,23	1,16	1,14	1,13	1,13	



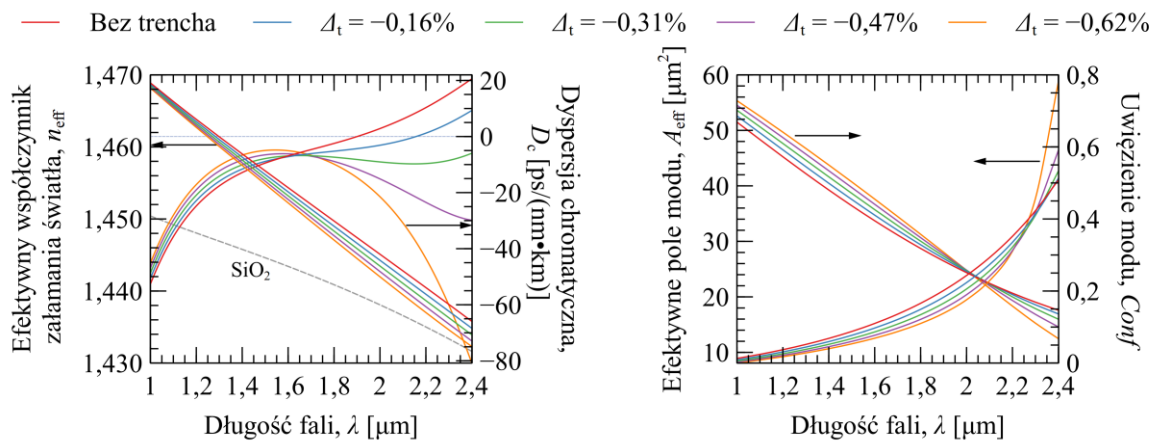
Rysunek 4.12 Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , Conf dla struktury #2: $R_t = 1,2$ oraz zmiennej wartości Δ_t .



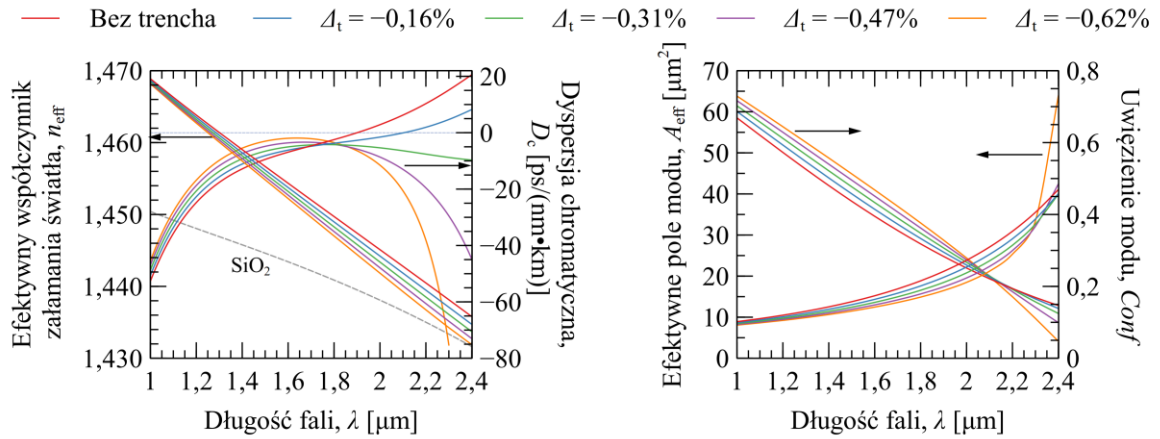
Rysunek 4.13 Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , Conf dla struktury #2: $R_t = 1,6$ oraz zmiennej wartości Δ_t .



Rysunek 4.14 Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , Conf dla struktury #2: $R_t = 2,0$ oraz zmiennej wartości Δ_t .



Rysunek 4.15 Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , Conf dla struktury #2: $R_t = 2,5$ oraz zmiennej wartości Δ_t .



Rysunek 4.16 Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , Conf dla struktury #2: $R_t = 3,0$ oraz zmiennej wartości Δ_t .

Zależności spektralne n_{eff} , D_c , A_{eff} , Conf dla struktury #2 dla stałych wartości R_t oraz różnych wartości Δ_t przedstawione są na wykresach 4.12–4.16. Ze względu na wysoki stopień domieszkowania rdzenia oraz jego mały promień, mod podstawowy jest silnie trzymany w rdzeniu. Nawet niewielki trench o stosunku $R_t = 1,2$ pozwala na modyfikację krzywej dyspersji chromatycznej, bez znacznego wpływu na A_{eff} oraz Conf (Rysunek 4.12). Jest to istotne z punktu widzenia projektowania światłowodu, ponieważ bez znacznego wpływu na propagację możliwa jest zmiana charakteru dyspersji chromatycznej. W przypadku większego stosunku $R_t = 1,6$ zmiana dyspersji chromatycznej spowodowana zwiększeniem Δ_t jest bardziej zauważalna (Rysunek 4.13). Stosując odpowiednie parametry ($R_t = 1,6$; $\Delta_t = -0,47\%$) można uzyskać płaską dyspersję chromatyczną w zakresie $\lambda = 1,3$ – $1,9 \mu\text{m}$. Podobnie jak w poprzednim wariantcie ($R_t = 1,2$), również w przypadku $R_t = 1,6$, wpływ na A_{eff} i Conf jest nieznaczny praktycznie w całym analizowanym zakresie spektralnym (Rysunek 4.13). Dla $R_t = 2,0$ wpływ trencha fluorowego na dyspersję chromatyczną jest jeszcze większy, również bez znacznych zmian w przypadku A_{eff} i Conf (Rysunek 4.14). Dla struktury o parametrach $R_t = 2,0$ i $\Delta_t = -0,31\%$ uzyskano płaską dyspersję chromatyczną w zakresie $\lambda = 1,4$ – $2,0 \mu\text{m}$. Dalsze zwiększanie parametru R_t do wartości $2,5$ oraz $3,0$ powoduje znaczną zmianę kształtu krzywej dyspersji chromatycznej. W przypadku dużych wartości Δ_t ($-0,47\%$ i $-0,62\%$) krzywa dyspersji chromatycznej w zakresie $\lambda > 1,8$ zaczyna się znacznie ugiąć w kierunku wartości ujemnych (Rysunek 4.15 i 4.16). Duży promień trencha pozwala wpływać na kształt krzywej dyspersji chromatycznej w szerszym zakresie długości fali, co umożliwia uzyskanie płaskiej dyspersji chromatycznej w jeszcze szerszym zakresie spektralnym niż przy wykorzystaniu mniejszego promienia trencha. Dla parametrów $R_t = 3,0$ i $\Delta_t = -0,31\%$ uzyskano płaską dyspersję

chromatyczną w zakresie od ok. 1,4 μm do 2,4 μm . Struktury o stosunku $R_t = 2,5$ i 3,0 wciąż wykazują dobre prowadzenie modu podstawowego bez znacznych zmian w wartościach A_{eff} i Conf . Jedynie w przypadku wariantów ($R_t = 2,5$ i 3,0) i $\Delta_t = -0,62\%$, widoczne jest znaczne zwiększenie A_{eff} i zmniejszenie Conf dla $\lambda \approx 2,4 \mu\text{m}$.

4.2.3. Struktura #3 – Zmiana promienia rdzenia przy zachowaniu kształtu profilu

Jednym ze specyficznych sposobów kształtowania dyspersji chromatycznej światłowodów jest zmiana promienia rdzenia przy zachowaniu profilu współczynnika załamania. Jako profil odniesienia przyjęto wariant struktury #2 o parametrach: $R_t = 2,0$; $\Delta_t = -0,31\%$. Zachowując kształt profilu tj. Δ w rdzeniu i trenchu oraz stosunek promienia trencha do promienia rdzenia (R_t), zmieniano promień rdzenia (r_{co}) tak, aby λ_c zmieniała wartość o ok. 0,1 μm . Długości fali odcięcia analizowanych struktur przedstawia Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Długości fali odcięcia dla poszczególnych wariantów struktury #3.

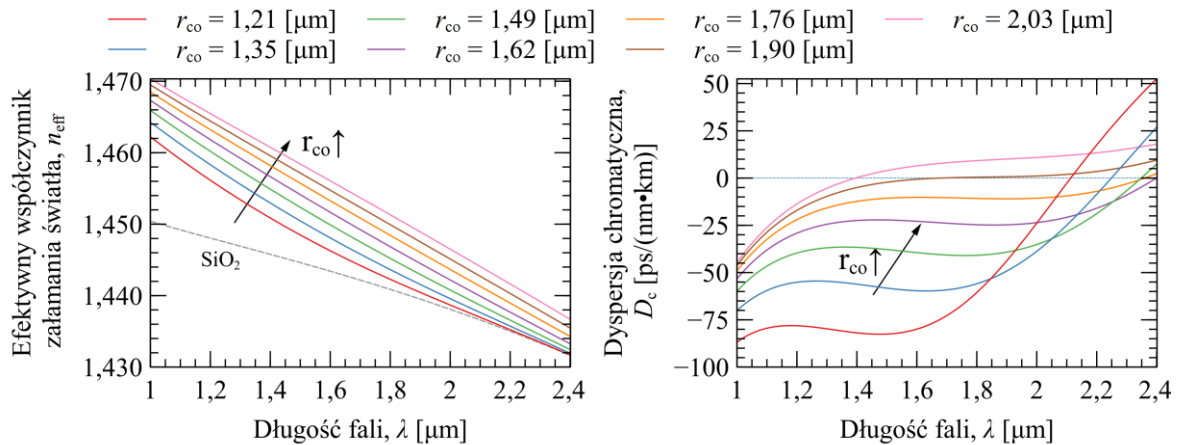
r_{co}	1,21	1,35	1,49	1,62	1,76	1,90	2,03
λ_c	0,83	0,93	1,02	1,10	1,20	1,29	1,38

Rysunki 4.17 i 4.18 przedstawiają spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , Conf struktury #3 dla różnych wartości r_{co} . Rysunek 4.19 przedstawia rozkłady natężenia pola elektrycznego w analizowanym zakresie spektralnym dla struktur #3 o różnym promieniu rdzenia. Ze względu na to, że kształt profilu w każdym wariantcie jest taki sam to zmiana promienia rdzenia powoduje przesunięcie λ_c w stronę krótszych lub dłuższych λ . Inne wartości λ_c przekładają się bezpośrednio na zmianę efektywnych współczynników załamania modu (n_{eff}) dla danej długości fali. Im mniejszy promień rdzenia tym λ_c jest mniejsza, co powoduje, że zakres spektralny propagacji jednomodowej przesuwa się w stronę krótszych λ . Efekt ten jest szczególnie widoczny w przypadku małych promieni tj. 1,21 i 1,35 μm , dla których n_{eff} w zakresie $\lambda \approx 2,2\text{--}2,4 \mu\text{m}$ zbliża się do wartości współczynnika załamania światła płaszcza (SiO_2) co powoduje, że prowadzony mod coraz bardziej wycieka z rdzenia do płaszcza światłowodu.

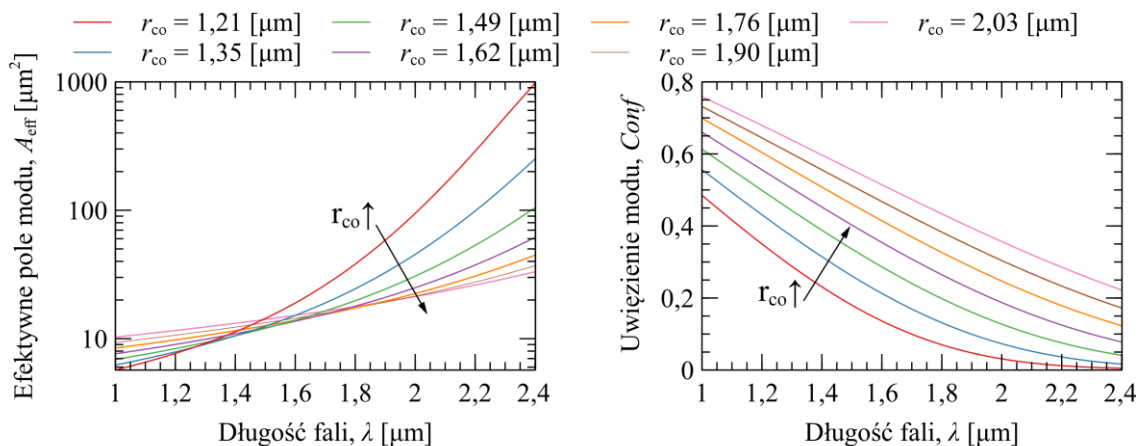
Pomimo zmiany zakresu propagacji jednomodowej, dla każdego wariantu struktury #3 możliwe jest uzyskanie płaskiej dyspersji chromatycznej w pewnym zakresie spektralnym (Rysunek 4.17). Struktury z rdzeniem o promieniu: 2,03, 1,90, 1,76 μm wykazują płaską

dyspersję chromatyczną w szerokim zakresie spektralnym od ok. 1,3–1,4 μm do 2,4 μm . Dzięki zmianie promienia rdzenia możliwe jest uzyskanie dyspersji chromatycznej w zakresie zarówno anomalnym ($D_c > 0$) jak i normalnym ($D_c < 0$). Dalsze zmniejszanie promienia pozwala uzyskać coraz mniejsze wartości dyspersji chromatycznej przy zachowaniu płaskiego charakteru krzywej dyspersyjnej. Ze względu na przesunięcie zakresu pracy jednomodowej w stronę krótszych λ , krzywa dyspersyjna ulega znacznemu przegięciu w zakresie małych wartości $Conf$.

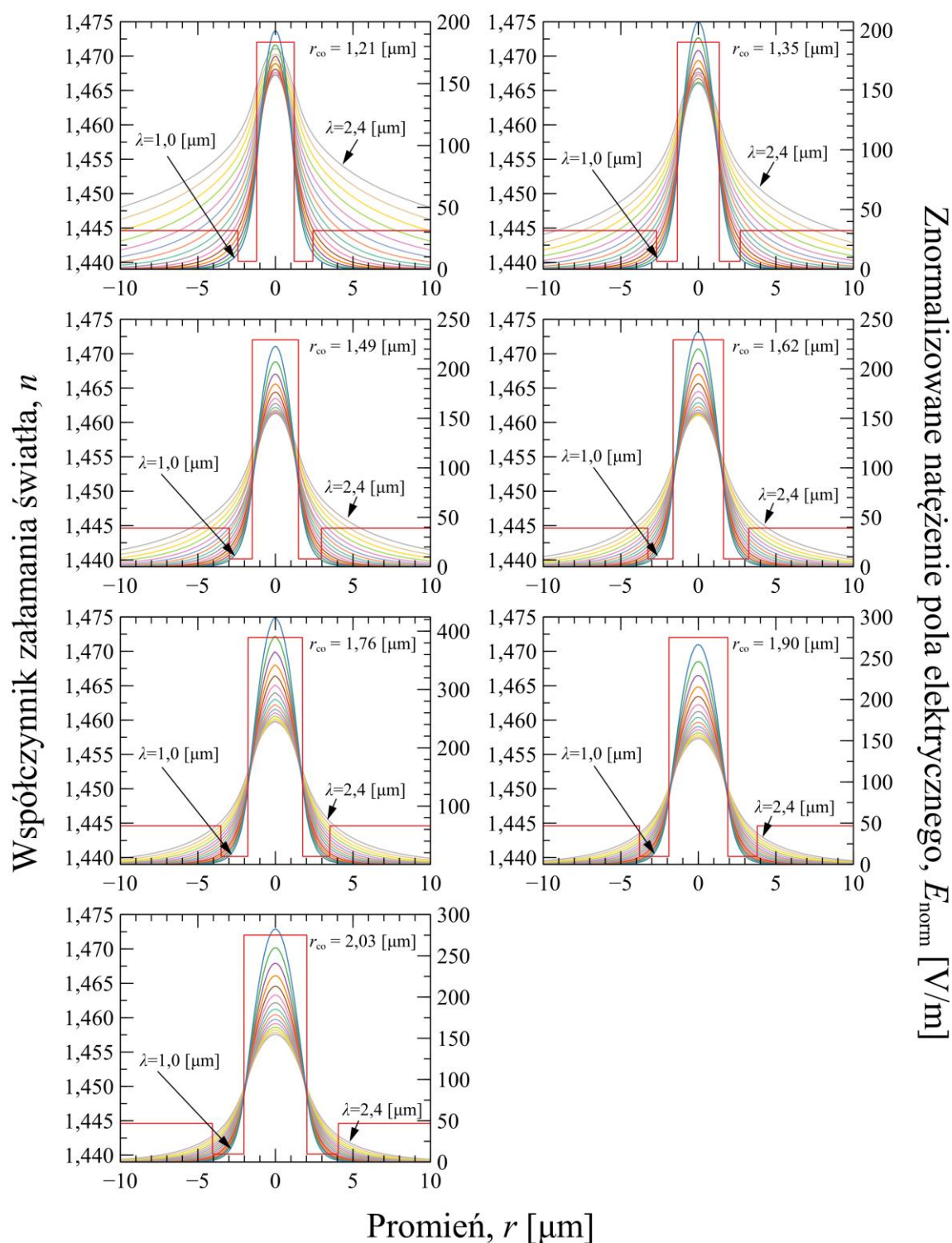
Istotne ze względu zastosowań nieliniowych światłowodów jest to, że dla każdego wariantu r_{co} , efektywne pole modu A_{eff} zachowało relatywnie niskie wartości, co ma znaczenie w przypadku współczynnika nieliniowości γ . Dla każdego wariantu, w zakresie płaskiej dyspersji chromatycznej oraz propagacji modu podstawowego wartości A_{eff} dla każdego wariantu mieszczą się w zakresie do ok. 40 μm^2 .



Rysunek 4.17 Spektralne zależności n_{eff} i D_c dla struktury #3 z różnym promieniem rdzenia (r_{co}).



Rysunek 4.18 Spektralne zależności A_{eff} i $Conf$ dla struktury #3 z różnym promieniem rdzenia (r_{co}).

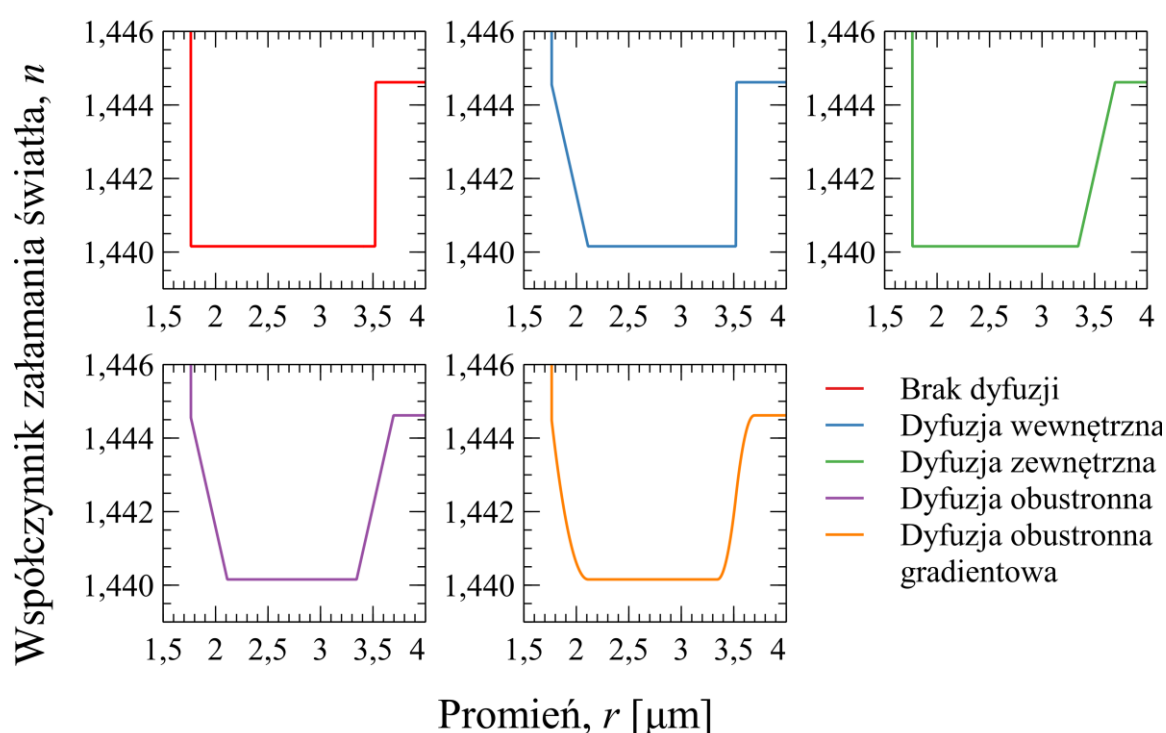


Rysunek 4.19 Profile współczynnika załamania światła oraz rozkłady natężenia pola elektrycznego modu podstawowego LP₀₁ dla analizowanych promieni rdzenia (r_{co}) struktury #3. Współczynniki załamania światła podane są dla $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$.

4.2.4. Struktura #4 – Wpływ dyfuzji domieszki na dokładność modelu numerycznego

Rzeczywisty profil współczynnika załamania światła w wytworzonym światłowodzie bardzo rzadko odpowiada idealnemu profilowi skokowemu, co wynika z dyfuzji domieszek w trakcie wytwarzania i obróbki preformy, a następnie wyciągania światłowodu. Typowe domieszki szkła krzemionkowego ulegają dyfuzji zależnie od warunków procesu wytwarzania preformy. Z tego względu w trakcie projektowania światłowodów typu-W należy wziąć pod uwagę dyfuzję domieszek, ponieważ może ona wpływać na właściwości optyczne wytworzonego światłowodu.

W celu sprawdzenia wpływu dyfuzji domieszki w trenchu, przeprowadzono obliczenia numeryczne struktur z uwzględnieniem tej dyfuzji. Jako strukturę odniesienia przyjęto wariant struktury #2 o parametrach: $R_t = 2,0$; $\Delta_t = -0,31\%$. Przeanalizowano pięć struktur różniących się kształtem i miejscem dyfuzji. Każdą ze struktur przeanalizowano w szerokim zakresie długości fali ($1,0\text{--}2,4\text{ }\mu\text{m}$). Rysunek 4.20 przedstawia profile współczynnika załamania światła przyjętych wariantów struktury #4.



Rysunek 4.20 Zbliżenia na profile trencha z uwzględnieniem różnego wariantu dyfuzji domieszki. Wartości współczynników załamania podane są dla $\lambda = 1,5\text{ }\mu\text{m}$.

W celu implementacji zmiany współczynnika załamania światła innej niż skokowa konieczne jest zastosowanie funkcji analitycznych.

Najprostszy przypadek zmiany liniowej wykorzystuje równanie prostej:

$$n(r) = A_i r + n_i \quad (4.12)$$

gdzie, A_i – współczynnik kierunkowy prostej; $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ – współrzędna radialna; n_i – wartość n w przecięciu z osią Z.

W przypadku eliptycznej geometrii opisywanej warstwy równanie przyjmuje postać:

$$n(x, y) = \pm \sqrt{(A_{ix}^2 x^2) + (A_{iy}^2 y^2)} + n_i \quad (4.13)$$

gdzie, A_{ix} i A_{iy} – współczynniki kierunkowe prostych w osi X i Y; n_i – wartość współczynnika załamania w przecięciu z osią Z. W zależności czy zmiana jest rosnąca czy malejąca, przed pierwiastkiem należy umieścić znak odpowiednio + lub –.

Równania (4.12) i (4.13) przedstawione w tej formie są poprawne jedynie dla pierwszej warstwy od środka modelu (punkt (0,0)). W celu wykorzystania tych wzorów do opisu kolejnych warstw, w obu wzorach należy na końcu wzoru wprowadzić poprawkę będącą przesunięciem wartości przecięcia osi Z.

Bardziej uniwersalnym wzorem pozwalającym na opisanie zmiany parametru zarówno liniowej jak i gradientowej jest wzór:

$$n(r) = n_i \sqrt{1 - 2\Delta \left(\frac{r}{r_i}\right)^g} \quad (4.14)$$

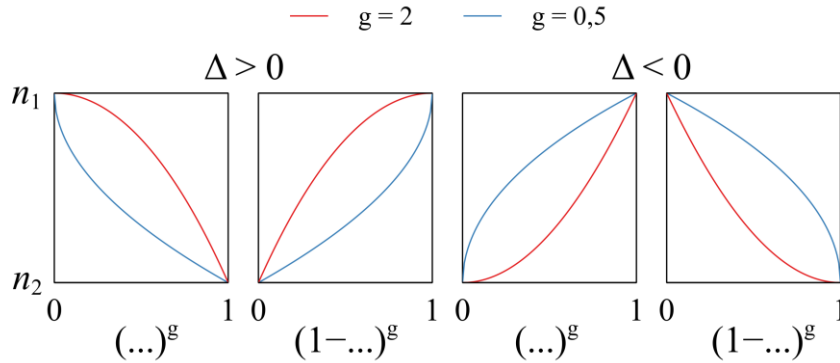
gdzie, n_i – początkowy współczynnik załamania światła opisywanej warstwy; Δ – znormalizowana zmiana współczynnik załamania światła (1.3); r – współrzędna radialna; r_i – szerokość opisywanej warstwy; g – współczynnik gradientu.

Podobnie jak w poprzednim przypadku, równanie (4.14) można dostosować do eliptycznej geometrii warstwy:

$$n(x, y) = n_i \sqrt{1 - 2\Delta \left(\sqrt{\frac{x^2}{r_{ix}^2} + \frac{y^2}{r_{iy}^2}} \right)^g} \quad (4.15)$$

gdzie, n_i – początkowy współczynnik załamania światła opisywanej warstwy; Δ – znormalizowana zmiana współczynnika załamania światła (1.3); r_{ix} i r_{iy} – szerokości opisywanej warstwy w osi X i Y; g – współczynnik gradientu.

Zmieniając parametr g oraz modyfikując nawias w obu wzorach, możliwa jest zmiana kształtu gradientu i kierunku zmian danego parametru (Rysunek 4.21). W przypadku niewielkich wartości Δ , przyjmując wartość $g = 1$ można uzyskać liniową zmianę parametru.



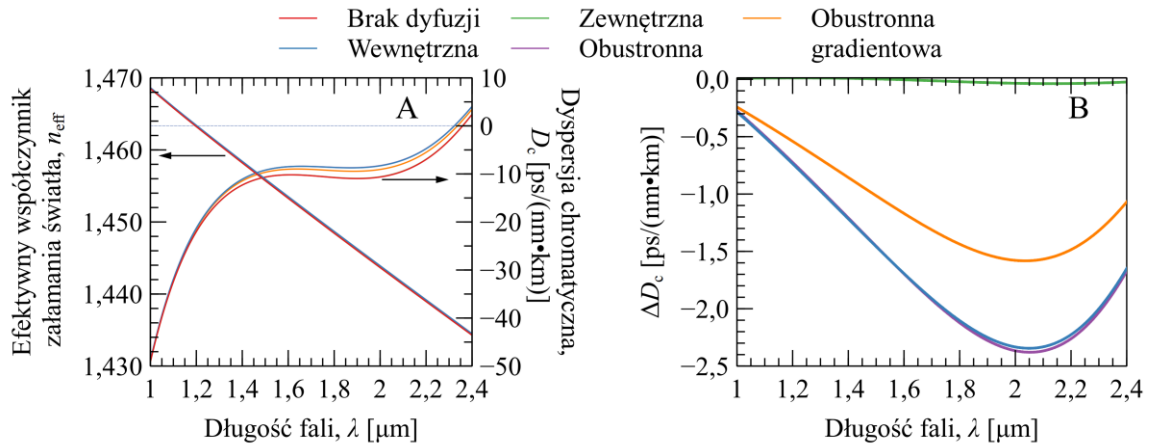
Rysunek 4.21 Sposoby modyfikacji gradientu zmiany wykorzystując równanie (4.14) lub (4.15).

Do opisanie warstw innych niż pierwsze, równania (4.14) i (4.15) modyfikuje się dodając parametr q , będący stosunkiem szerokości warstwy poprzedzającej opisywaną warstwę do szerokości opisywanej warstwy. Jeżeli we wzorze zastosowano modyfikację $(1-\dots)^g$ to parametr q poprzedza znak $+$ $(\dots+q)^g$, w innym przypadku $(\dots-q)^g$.

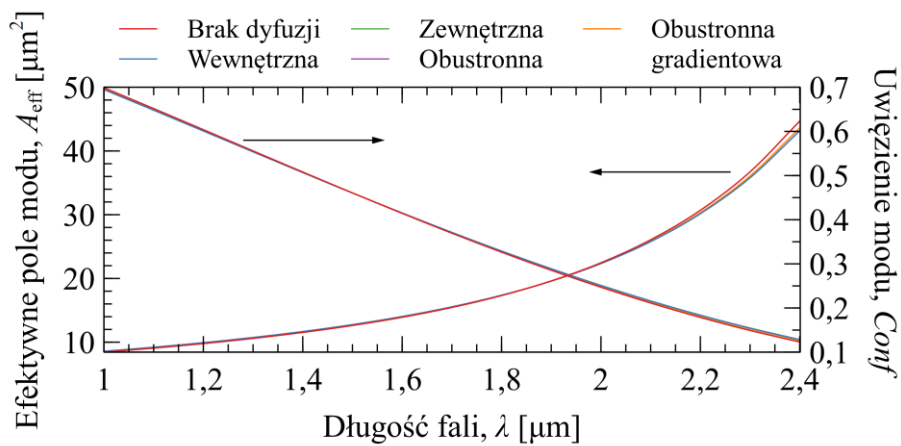
Rysunki 4.22 i 4.23 przedstawiają zależności spektralne n_{eff} , D_c , A_{eff} , $Conf$ dla struktury #4 z wybranymi wariantami dyfuzji tj. wewnętrznej liniowej, zewnętrznej liniowej, obustronnej liniowej oraz obustronnej gradientowej. W przypadku n_{eff} , A_{eff} i $Conf$ zmiana jest marginalna. Zdecydowanie większe zmiany obserwujemy dla dyspersji chromatycznej omawianych wariantów dyfuzji. Krzywa dyspersji chromatycznej wariantu uwzględniającego dyfuzję zewnętrzną całkowicie pokrywa się z dyspersją chromatyczną wariantu bez uwzględniania dyfuzji. Jeżeli uwzględniona zostanie dyfuzja wewnętrzna to zmiana dyspersji chromatycznej jest znaczna i sięga różnicy $D_c \approx -2,3$ ps/(nm·km). Dyspersja wariantu struktury #4 z uwzględnieniem dyfuzji obustronnej praktycznie pokrywa się z wariantem z dyfuzją wewnętrzną. W rzeczywistości zmiana profilu domieszek w światłowodzie nie jest liniowa co wynika z charakteru dyfuzji. Wariant struktury #4 z uwzględnieniem obustronnej dyfuzji gradientowej wykazuje inny charakter krzywej dyspersji chromatycznej w porównaniu do wariantu z dyfuzją obustronną liniową. Dowodzi to, że istotne jest dokładne odwzorowanie modelu, szczególnie w przypadku optymalizowania struktury pod kątem dyspersji chromatycznej.

Rysunek 4.24 przedstawia rozkład natężenia pola elektrycznego modu podstawowego w strukturze #4 z przyjętą dyfuzją gradientową obustronną. W takiej strukturze wewnętrzna strona trencha jest znacznie „widoczna” przez mod w całym analizowanym zakresie

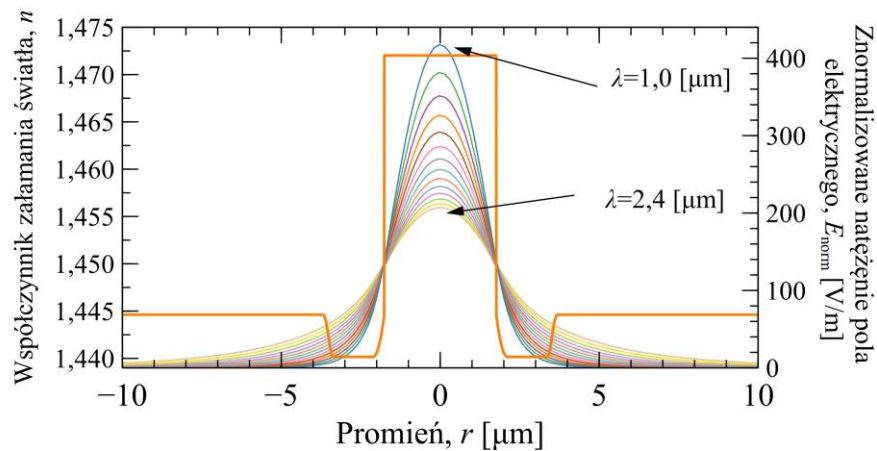
spektralnym, natomiast część zewnętrzna jest odczuwana w mniejszym stopniu. Obserwacja ta potwierdza zmiany krzywych dyspersji chromatycznej na Rysunku 4.22.



Rysunek 4.22 Spektralne zależności n_{eff} i D_c dla struktury #4 z różnym wariantem przyjętej dyfuzji (A). Różnica dyspersji chromatycznej D_c struktur dla poszczególnych wariantów dyfuzji od struktury bez przyjętej dyfuzji (B).



Rysunek 4.23 Spektralne zależności A_{eff} i Conf dla struktury #4 z różnym wariantem przyjętej dyfuzji



Rysunek 4.24 Profil współczynnika załamania światła oraz rozkłady pola elektrycznego modu podstawowego LP_{01} dla struktury #4 z dyfuzją obustronną gradientową.

4.2.5. Podsumowanie

- Kształtowanie krzywej dyspersji chromatycznej w światłowodzie typu-W można uzyskać poprzez zmianę profilu współczynnika załamania światła tj. zmianę szerokości warstwy z obniżonym współczynnikiem załamania światła (trench) oraz jej głębokości (Δn).
- W przypadku światłowodu z rdzeniem „telekomunikacyjnym” możliwości zmiany dyspersji chromatycznej są mocno ograniczone i nawet niewielki trench powoduje znaczne zmniejszenie długości fali odcięcia modu podstawowego. W przypadku rdzenia wysoko domieszkowanego (20% mol. GeO_2) nawet dla dużych szerokości trencha i jego głębokości (Δn) nie uzyskuje się tak znacznych zmian w zakresie propagacji modu podstawowego.
- Obecność trencha w światłowodzie powoduje przesunięcie λ_c w stronę krótszych długości fali. Przesunięcie zależy od szerokości i głębokości trencha. Im większa szerokość trencha oraz im większa różnica współczynników załamania światła tym λ_c jest krótsza.
- Właściwości optyczne, w szczególności dyspersję chromatyczną można również kształtować poprzez zmianę promienia rdzenia przy zachowaniu kształtu profilu światłowodu. Odpowiednie dobranie głębokości i szerokości trencha, a następnie jedynie zmiana promienia rdzenia pozwala na przestrajanie dyspersji chromatycznej w szerokim zakresie wartości.
- Szczegółowość odwzorowania profilu współczynnika załamania światła ma istotne znaczenie w przypadku projektowania światłowodów pod kątem kształtowania dyspersji chromatycznej.

4.3. Wybór domieszki obniżającej współczynnik załamania światła w światłowodach typu-W

W technologii światłowodów typu-W oprócz odpowiednich parametrów geometrycznych istotny jest dobór domieszek szkła krzemionkowego. W przypadku rdzenia, który posiada współczynnik załamania światła większy niż czyste szkło krzemionkowe praktycznie zawsze stosuje się tlenek germanu - GeO_2 . Jako materiał obniżający współczynnik załamania światła w tzw. trenchu, czyli warstwie o obniżonym współczynniku załamania światła można stosować fluor albo tlenek boru (B_2O_3). W technologii MCVD obie domieszki pozwalają uzyskać podobną zmianę współczynnika załamania światła (Δn), natomiast mają one odmienny wpływ na właściwości mechaniczne szkła. Wpływ ilości danej domieszki na właściwości mechaniczne domieszkowanego szkła krzemionkowego (α , E , ν) został opisany w rozdziale 4.1.2. W poniższym rozdziale przeanalizowano wpływ wyboru oraz ilości domieszki obniżającej współczynnik załamania na rozkład napreżeń w światłowodzie oraz ich wpływ na właściwości optyczne wynikające z efektu elasto-optycznego.

Światłowod przedstawiony w poniższych analizach ma rdzeń wysoko domieszkowany (20% mol. GeO_2) o promieniu 1,76 μm . W poszczególnych analizach zmieniano parametry: rodzaj i ilość domieszki w trenchu (F lub B_2O_3), szerokość trencha oraz kształt rdzenia (kołowy i eliptyczny). Wartości wybranych właściwości optycznych i mechanicznych kompozycji szkła wykorzystywanych w symulacjach przedstawia Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Wartości wybranych właściwości mechanicznych i optycznych wybranych kompozycji szkła krzemionkowego stosowanych w obliczeniach.

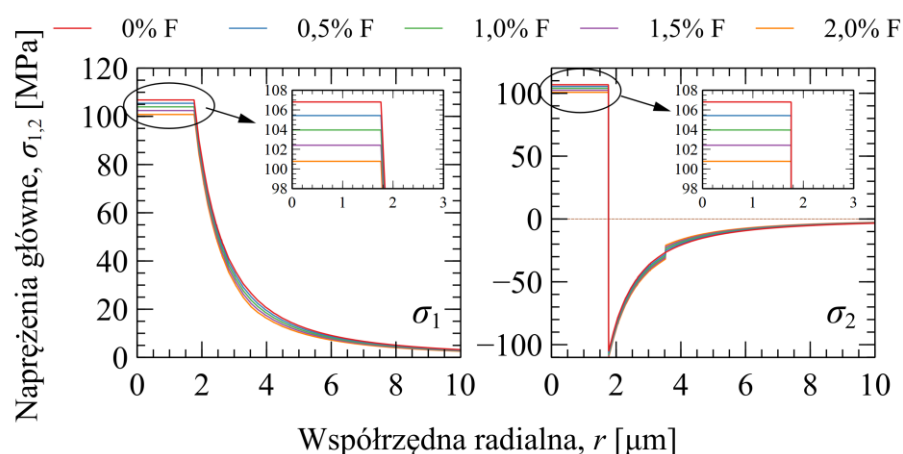
Szkło	n (1,5 μm)	Δn	$\alpha \cdot 10^{-7}$ [1/K]	E [GPa]	ν
SiO₂	1,4446	-	5,4	78,3	0,164
20% mol. GeO₂	1,4720	0,0274	26,92	71,74	0,173
0,5% wag. F	1,4424	-0,0022	5,01	76,04	0,164
1,0% wag. F	1,4402	-0,0044	4,62	73,78	0,164
1,5% wag. F	1,4380	-0,0066	4,24	71,52	0,164
2,0% wag. F	1,4357	-0,0089	3,85	69,27	0,164
5% mol. B₂O₃	1,4426	-0,0020	10,14	67,63	0,177
10% mol. B₂O₃	1,4406	-0,0040	14,88	58,33	0,189
15% mol. B₂O₃	1,4386	-0,0060	19,62	50,38	0,201
20% mol. B₂O₃	1,4366	-0,0080	24,36	43,79	0,212

4.3.1. Struktura #1 – rdzeń kołowy; zmienna ilość domieszki

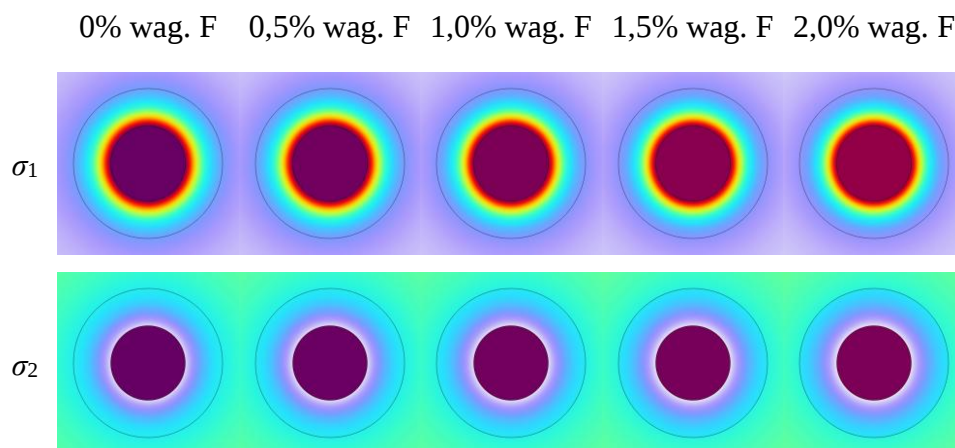
W pierwszej analizowanej strukturze przyjęto stałe wymiary rdzenia i trencha ($R_t = 2,0$) natomiast zmieniano ilość domieszki w trenchu w zakresie od 0 do 2% wag. F lub od 0 do 20% mol. B_2O_3 . Rozkłady naprężeń głównych $\sigma_{1,2}$ w analizowanej strukturze przedstawiają Rysunki 4.25–4.28.

Głównym źródłem naprężeń w rdzeniu jest domieszka GeO_2 . Dodatek domieszki F w trenchu powoduje stopniowy spadek naprężeń w rdzeniu z wartości ok. 106,8 MPa (0,0% wag. F) do 100,8 MPa (2,0% wag. F). W przypadku domieszki B_2O_3 już 5% dodatek powoduje zmniejszenie naprężeń do ok. 101,1 MPa. Dalsze zwiększanie ilości domieszki B_2O_3 do poziomu 10% i 15% powoduje zmniejsza naprężenia do ok. 98 MPa. W przypadku 20% domieszki B_2O_3 obserwuje się zwiększenie naprężeń w rdzeniu w porównaniu do mniejszych domieszek. Odwrócenie kierunku zmian przy 20% domieszce B_2O_3 wynika z podobnego do obecnego w rdzeniu współczynnika rozszerzalności termicznej warstwy $SiO_2-B_2O_3$, co generuje naprężenia podobne do tych w rdzeniu. W takim przypadku naprężenia w rdzeniu nie ulegają relaksacji jak w przypadku mniejszych domieszek B_2O_3 .

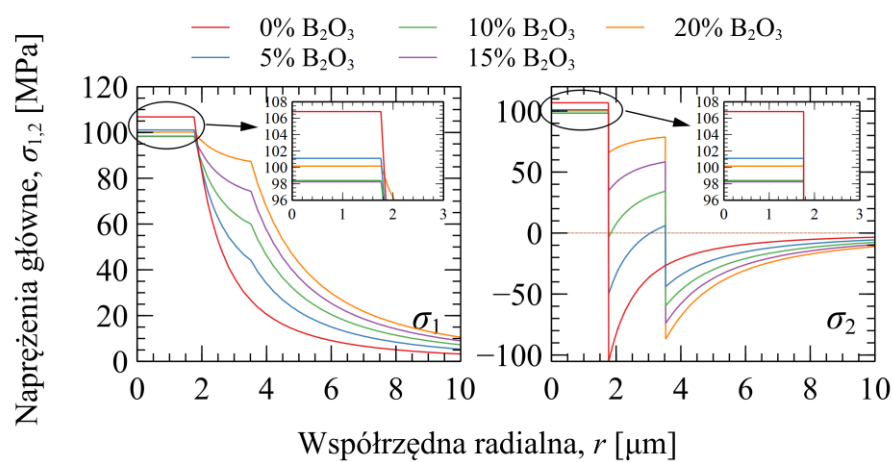
Dodatek F powoduje zmniejszenie naprężeń σ_1 w warstwie trencha i płaszczu. Podobnie naprężenia σ_2 ulegają zwiększeniu w trenchu, natomiast w płaszczu obserwuje się ich spadek. Odwrotne zmiany obserwuje się w przypadku domieszki B_2O_3 , która zwiększa naprężenia σ_1 zarówno w warstwie trencha jak i płaszczu.



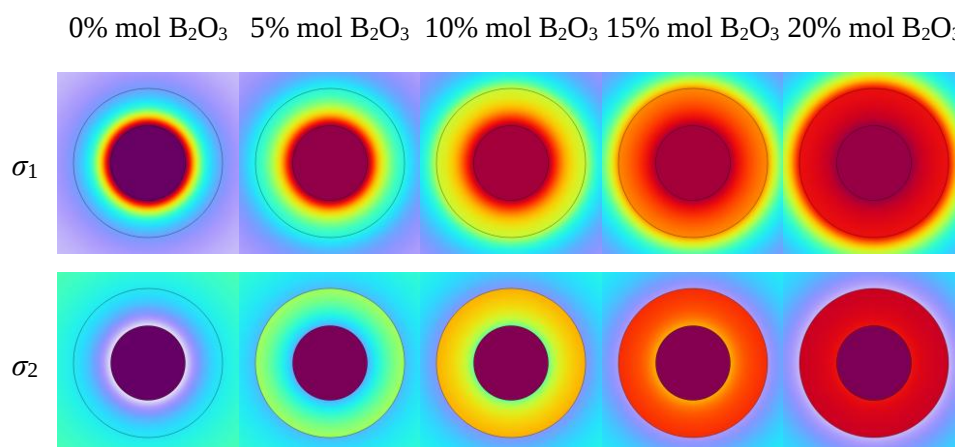
Rysunek 4.25 Radialny rozkład naprężeń głównych w strukturze #1 dla różnej ilości domieszki F w trenchu.



Rysunek 4.26 Rozkłady naprężeń głównych w strukturze #1 dla różnej ilości domieszki F w trenchu.



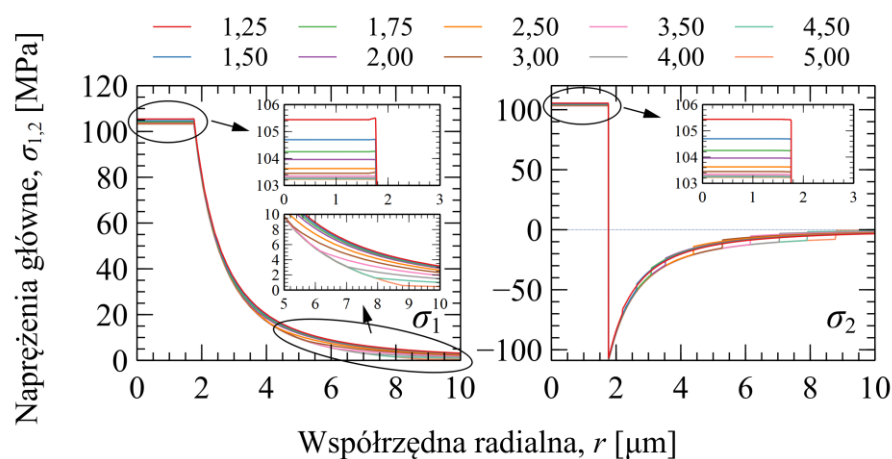
Rysunek 4.27 Radialny rozkład naprężeń głównych w strukturze #1 dla różnej ilości domieszki B₂O₃ w trenchu.



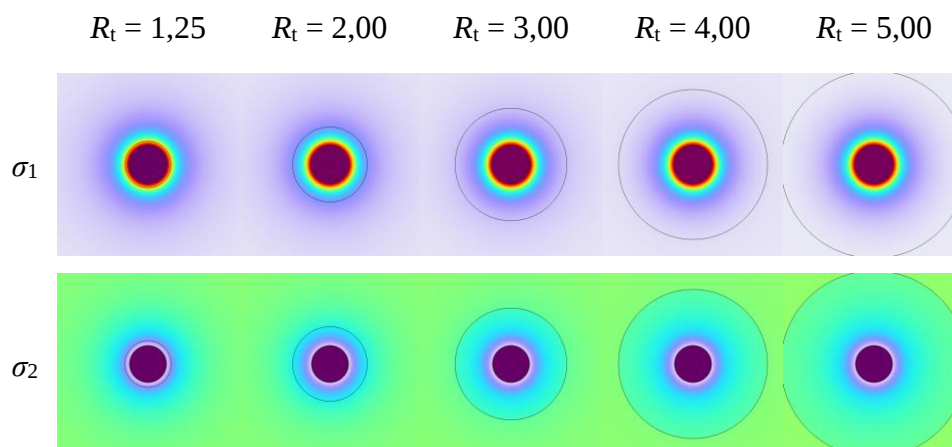
Rysunek 4.28 Rozkłady naprężeń głównych w strukturze #1 dla różnej ilości domieszki B₂O₃ w trenchu.

4.3.2. Struktura #2 – rdzeń kołowy; zmienna wartość R_t

Struktura #2 posiada stałą ilość domieszki F (1,0% wag.) lub B_2O_3 (10% mol.) w trenchu. Wielkością zmienną był stosunek promienia trencha do promienia rdzenia (R_t). Rozkłady naprężeń głównych w strukturze #2 przedstawione zostały na Rysunkach 4.29 – 4.32.



Rysunek 4.29 Radialny rozkład naprężeń głównych w strukturze #2 z domieszką F, dla różnych stosunków R_t .

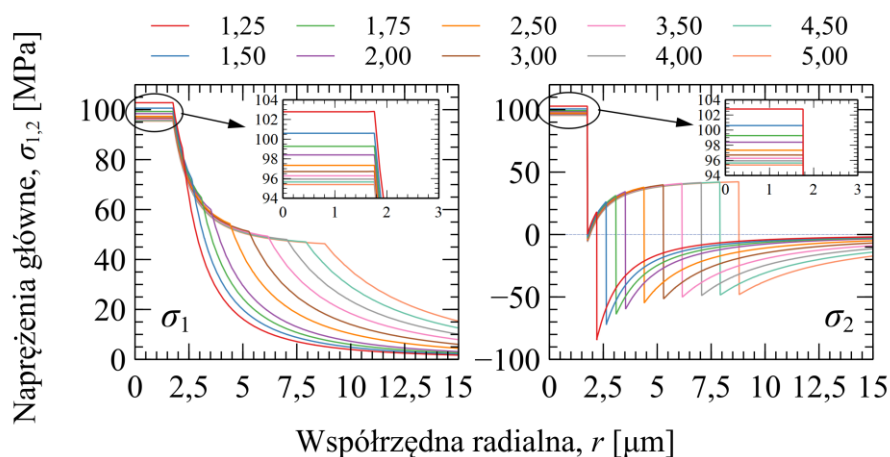


Rysunek 4.30 Rozkłady naprężeń głównych dla wybranych wariantów struktury #2 z domieszką F dla różnych stosunków R_t .

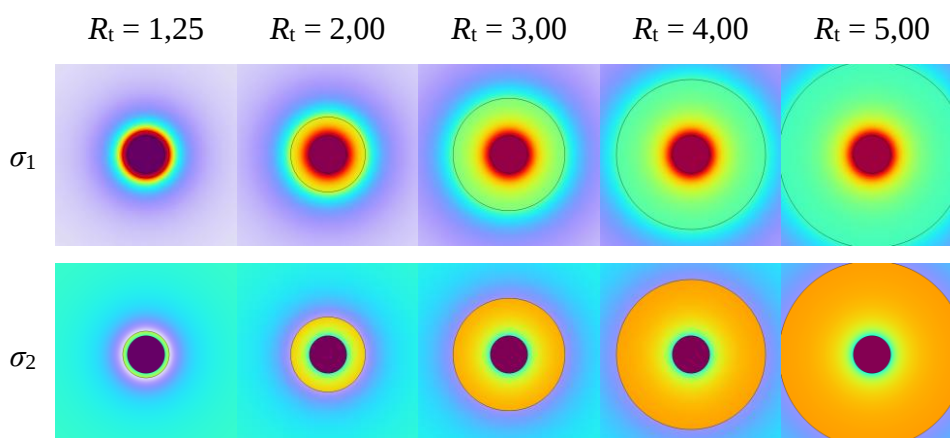
W przypadku domieszki F zwiększanie R_t powoduje zmniejszenie naprężeń w rdzeniu jedynie do poziomu ok. 103,2 MPa. Największe różnice wartości naprężeń w rdzeniu obserwuje się przy niewielkich wartościach R_t . Zwiększanie stosunku R_t nieznacznie wpływa na zmniejszenie naprężeń w regionie trencha i płaszcza.

Domieszka B_2O_3 podobnie jak domieszka F, wraz ze zwiększaniem stosunku R_t powoduje zmniejszanie naprężeń w rdzeniu do wartości ok. 95,4 MPa. Zmiany naprężeń są

większe dla mniejszych wartości R_t . Zwiększanie R_t powoduje zmniejszanie naprężeń σ_1 w trenchu, natomiast w płaszczu obserwuje się ich zwiększanie. Rozpatrując drugie naprężenia główne σ_2 zmiany te są zbliżone – naprężenia w trenchu rosną, natomiast w płaszczu maleją.



Rysunek 4.31 Radialny rozkład naprężeń głównych w strukturze #2 z domieszką B_2O_3 , dla różnych stosunków R_t .



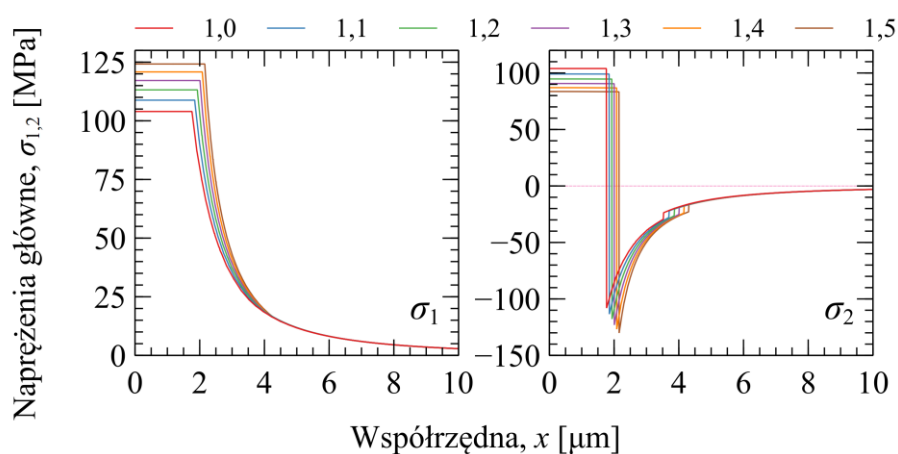
Rysunek 4.32 Rozkłady naprężeń głównych dla wybranych wariantów struktury #2 z domieszką B_2O_3 dla różnych stosunków R_t .

4.3.3. Struktura #3 – rdzeń eliptyczny; zmienna eliptyczność (e)

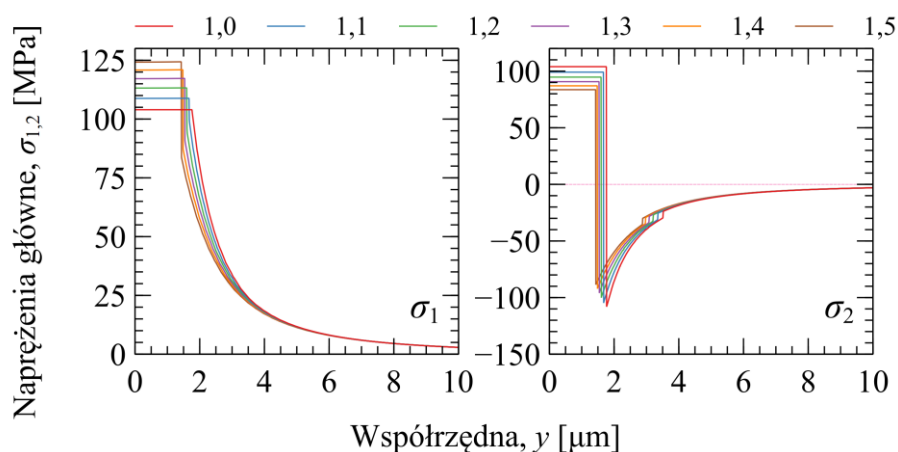
Ze względu na dużą popularność światłowodów dwójłomnych wynikającą z ich wielu zalet i zastosowań istotne jest poznanie mechanizmu powstawania dwójłomności w takim światłowodzie. Jedną ze struktur światłowodów dwójłomnych jest światłowod z rdzeniem eliptycznym, w którym źródłem dwójłomności jest zarówno efekt geometryczny jak i naprężeniowy. Rdzeń eliptyczny opisuje się parametrem zwanym eliptycznością e

definiowanym jako stosunek promieni lub średnic rdzenia w kierunku osi długiej do osi krótkiej.

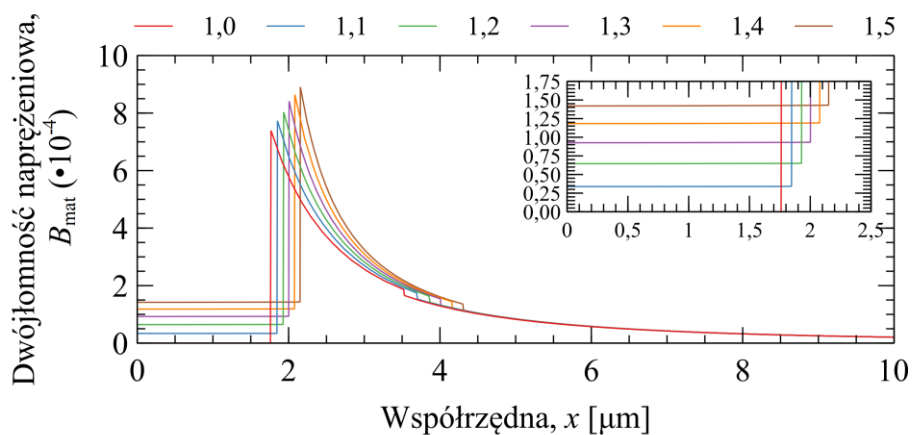
Analiza struktury #3 polegała na sprawdzeniu wpływu eliptyczności (e) rdzenia i trencha na rozkład naprężeń głównych. Struktura charakteryzowała się stałą wartością $R_t = 2,0$ oraz ilością domieszek F (1,0% wag.) lub B_2O_3 (10% mol.). Dłuższa oś elipsy została przypisana wzdłuż osi X, natomiast krótsza oś wzdłuż osi Y. Wymiary elipsy (r_x , r_y) zostały wyznaczone na podstawie promienia rdzenia kołowego przy zachowaniu równych pól powierzchni obu geometrii. Dzięki temu niezależnie od przyjętej eliptyczności, pole powierzchni rdzenia i trencha jest zawsze takie samo.



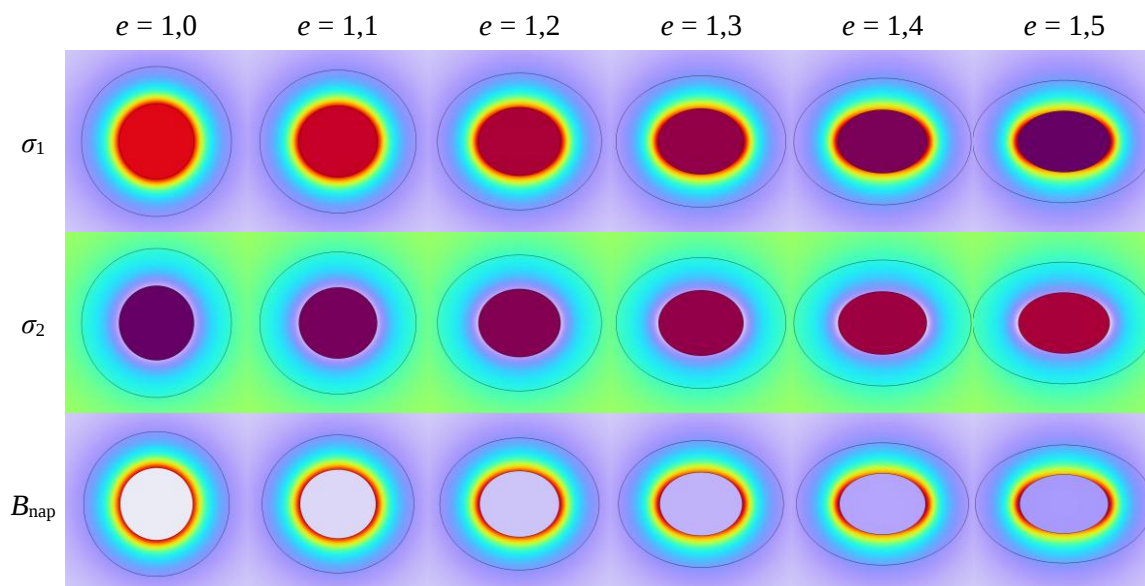
Rysunek 4.33 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi X struktury #3 z domieszką F dla różnej eliptyczności rdzenia i trencha.



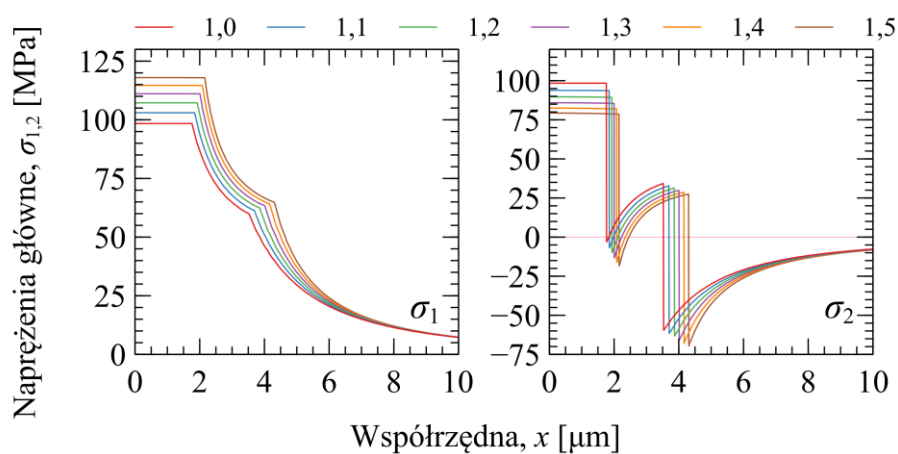
Rysunek 4.34 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi Y struktury #3 z domieszką F dla różnej eliptyczności rdzenia i trencha.



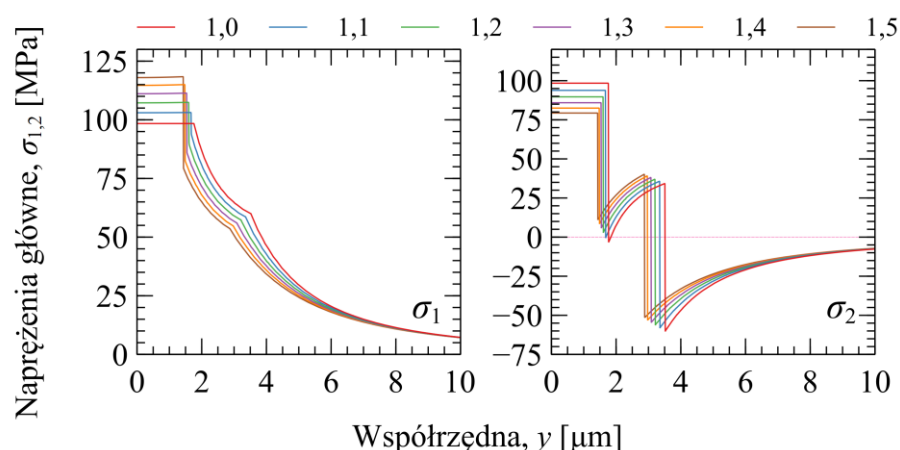
Rysunek 4.35 Rozkład dwójłomności naprężeniowej wzdłuż osi X struktury #3 z domieszką F dla różnej eliptyczności rdzenia i trencha.



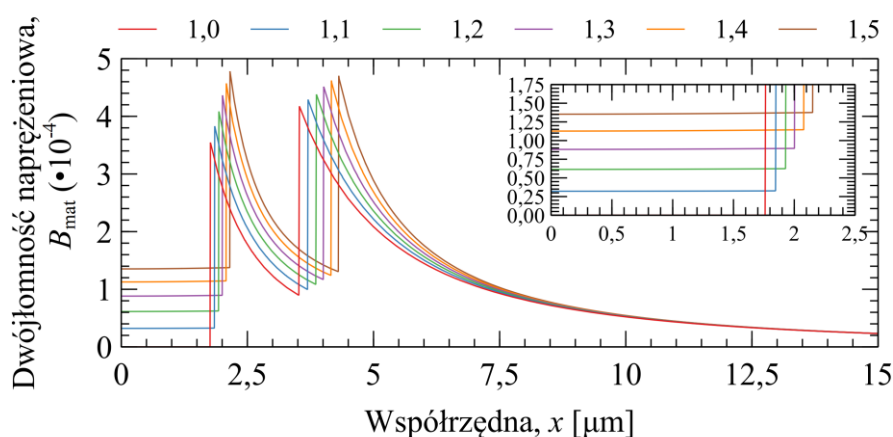
Rysunek 4.36 Rozkłady naprężeń głównych oraz dwójłomności naprężeniowej struktury #3 z domieszką F dla różnej eliptyczności rdzenia i trencha.



Rysunek 4.37 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi X struktury #3 z domieszką B_2O_3 dla różnej eliptyczności rdzenia i trencha.

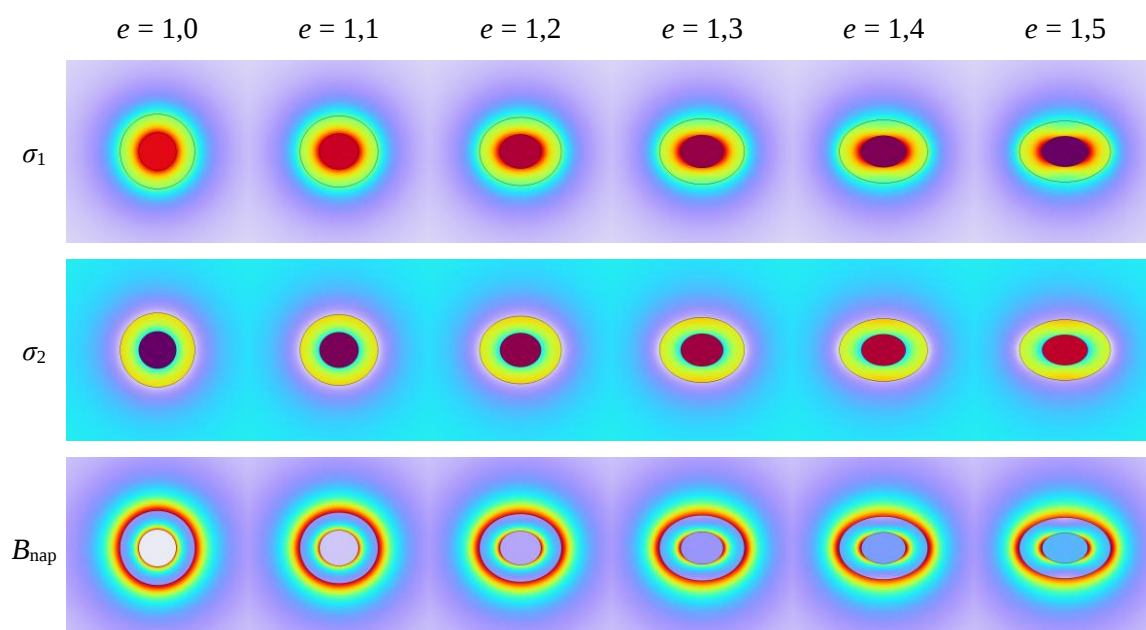


Rysunek 4.38 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi Y struktury #3 z domieszką B_2O_3 dla różnej eliptyczności rdzenia i trencha.



Rysunek 4.39 Rozkład dwójłomności naprężeniowej wzdłuż osi X struktury #3 z domieszką B_2O_3 dla różnej eliptyczności rdzenia i trencha.

Rysunki 4.33 i 4.34 przedstawiają rozkłady naprężeń głównych struktury #3 z domieszką F. W przypadku rdzenia kołowego naprężenia rozkładają się jednakowo w każdym kierunku, zatem nie jest generowana żadna dwójłomność naprężeniowa w rdzeniu (Rysunek 4.35). Zmiana geometrii rdzenia i trencha z kołowej na eliptyczną powoduje, że rozkład naprężeń przestaje być osiowosymetryczny. Można wtedy zaobserwować zmianę w rozkładzie naprężeń, w szczególności w rdzeniu, gdzie występuje różnica w wartościach σ_1 i σ_2 . Zwiększanie eliptyczności powoduje zwiększenie pierwszego naprężenia głównego w rdzeniu, natomiast zmniejszenie drugiego naprężenia głównego. Różnica ta skutkuje pojawieniem się dwójłomności naprężeniowej w rdzeniu (Rysunek 4.35). W przypadku eliptyczności równej 1,5, dwójłomność naprężeniowa w rdzeniu wynosi $1,42 \cdot 10^{-4}$. Rysunek 4.36 przedstawia rozkłady naprężeń głównych oraz dwójłomności naprężeniowej dla struktury #3 z domieszką F.



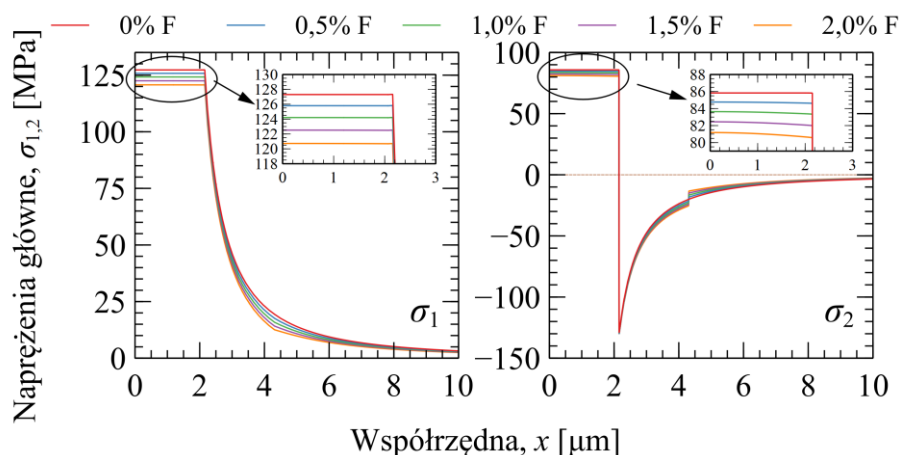
Rysunek 4.40 Rozkłady naprężeń głównych oraz dwójłomności naprężeniowej struktury #3 z domieszką B_2O_3 dla różnej eliptyczności rdzenia i trencha.

Naprężenia główne w strukturze #3 z domieszką B_2O_3 przedstawiają rysunki 4.37 i 4.38. Ze względu na naprężenia generowane w trenchu struktury eliptyczne charakteryzują się mniejszymi naprężeniami w rdzeniu, co skutkuje mniejszą dwójłomnością naprężeniową w rdzeniu (Rysunek 4.39). Ponadto w porównaniu do trencha domieszkowanego F, trench domieszkowany B_2O_3 generuje dwójłomność na granicy trencha i płaszczu. Ze względu na to, że mod w ograniczonym stopniu propagowany jest na granicy trencha i płaszczu, zmiana ta ma niewielkie znaczenie. Rysunek 4.40 przedstawia rozkłady naprężeń głównych oraz dwójłomności naprężeniowej dla struktury #3 z domieszką B_2O_3 .

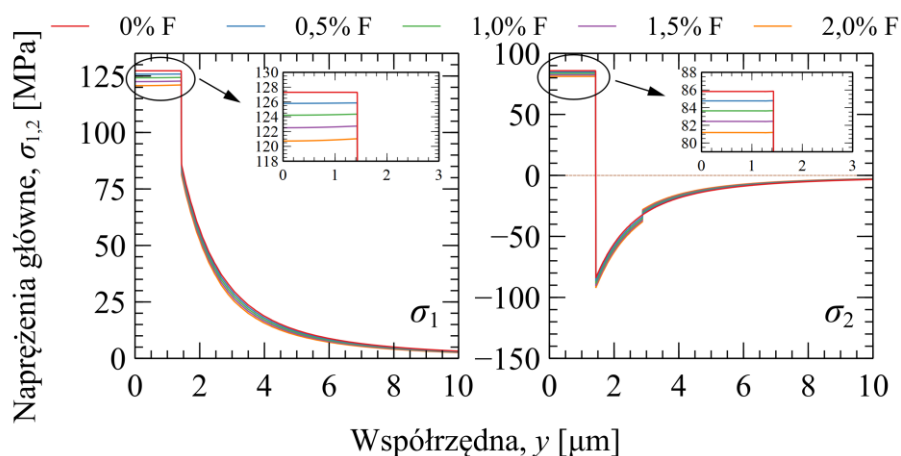
4.3.4. Struktura #4 – rdzeń eliptyczny; zmienna ilość domieszki

Analiza struktury #4 polegała na sprawdzeniu wpływu ilości domieszki w trenchu na rozkład naprężeń głównych. Struktura charakteryzowała się stałą wartością $R_t = 2,0$ oraz eliptycznością rdzenia i trencha $e = 1,5$. Na Rysunkach 4.41 i 4.42 przedstawione zostały rozkłady naprężeń głównych struktury #4 z domieszką F. W strukturze z eliptycznym rdzeniem i trenchem dodatek domieszki F do trencha powoduje taki sam efekt jak w przypadku rdzenia kołowego. Im większa domieszka F tym mniejsze naprężenia generowane są w rdzeniu, trenchu i płaszczu. Pomimo tego, że zarówno σ_1 jak i σ_2 ulegają zmniejszeniu, to ich zmiana w kierunku x i y nie jest taka sama co do wartości. Z tego względu zmianie ulega dwójłomność naprężeniowa w rdzeniu (Rysunek 4.43). Zmiana B_{nap}

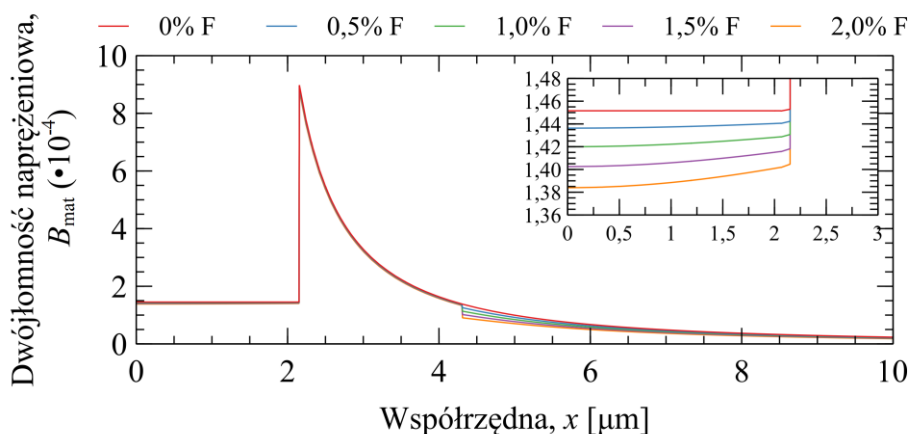
między wariantem bez domieszki F, a ilością 2,0% wag. jest stosunkowo niewielka i wynosi ok. $-6 \cdot 10^{-6}$. Rysunek 4.44 przedstawia rozkłady naprężeń głównych oraz dwójłomności naprężeniowej dla struktury #4 z domieszką F.



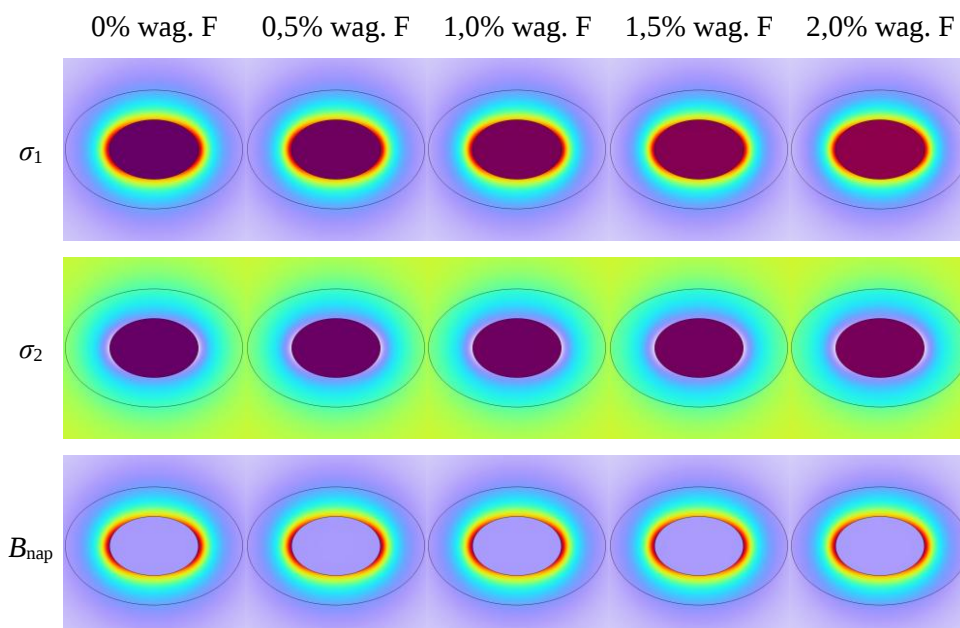
Rysunek 4.41 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi X struktury #4 dla różnych ilości domieszki F w trenchu.



Rysunek 4.42 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi Y struktury #4 dla różnych ilości domieszki F w trenchu.

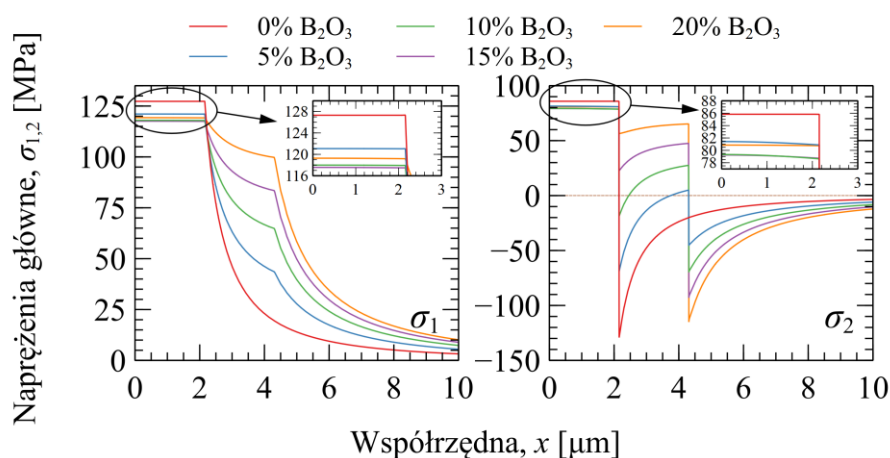


Rysunek 4.43 Rozkład dwójłomności naprężeniowej wzdłuż osi X struktury #4 dla różnych ilości domieszki F w trenchu.

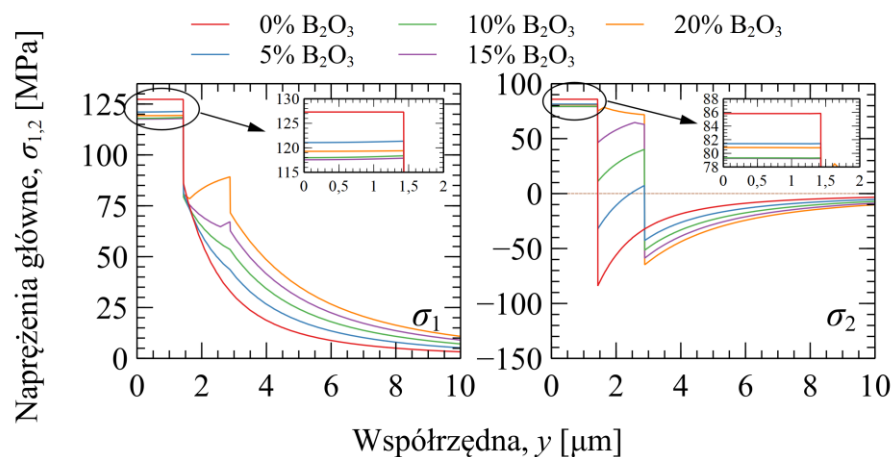


Rysunek 4.44 Rozkłady naprężeń głównych oraz dwójłomności naprężeniowej struktury #4 dla różnej ilości domieszki F w trenchu.

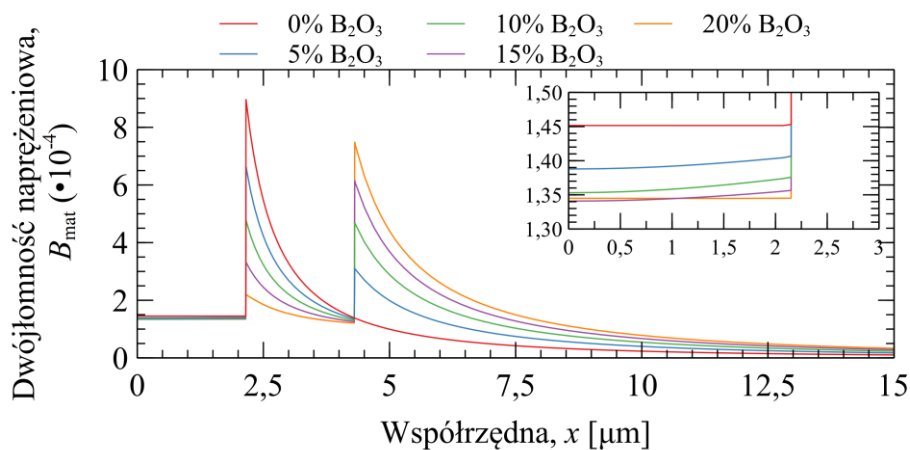
Podobnie jak w przypadku F, domieszka B_2O_3 w eliptycznej strukturze powoduje takie same efekty jak w przypadku rdzenia kołowego (Rysunki 4.45 i 4.46). Zwiększenie ilości B_2O_3 najpierw powoduje stopniowe zmniejszanie naprężeń w rdzeniu, a powyżej pewnej ilości domieszki naprężenia w rdzeniu rosną. Ponadto generują się dodatkowe naprężenia w trenchu oraz płaszczu z czystego SiO_2 . W rozkładzie dwójłomności naprężeniowej obserwuje się dość znaczne zmniejszenie wartości B_{nap} wraz ze zwiększaniem stężenia B_2O_3 . W przypadku 20% domieszki B_2O_3 B_{nap} w rdzeniu uległo zmniejszeniu o ok. $-1 \cdot 10^{-5}$ (Rysunek 4.47). Dodatkowo zaobserwować można zmianę charakteru rozkładu B_{nap} wraz ze zwiększaniem stężenia B_2O_3 , gdzie występuje zmniejszenie B_{nap} w trenchu oraz zwiększenie w płaszczu światłowodu (Rysunek 4.48).



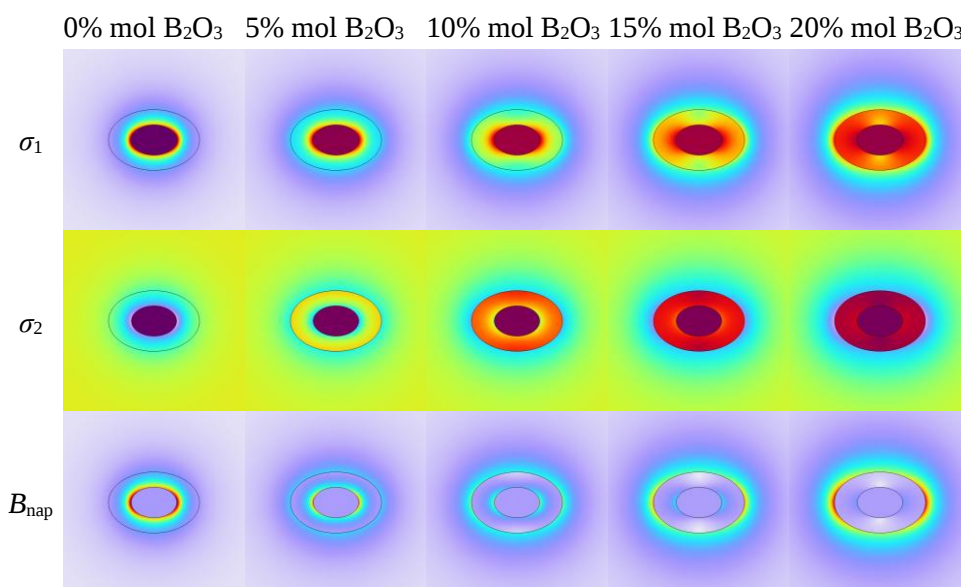
Rysunek 4.45 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi X struktury #4 dla różnej ilości domieszki B_2O_3 w trenchu.



Rysunek 4.46 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi Y struktury #4 dla różnej ilości domieszki B_2O_3 w trenchu.



Rysunek 4.47 Rozkład dwójłomności naprężeniowej wzdłuż osi X struktury #4 dla różnej ilości domieszki B_2O_3 w trenchu.



Rysunek 4.48 Rozkłady naprężeń głównych oraz dwójłomności naprężeniowej struktury #4 dla różnej ilości domieszki B_2O_3 w trenchu.

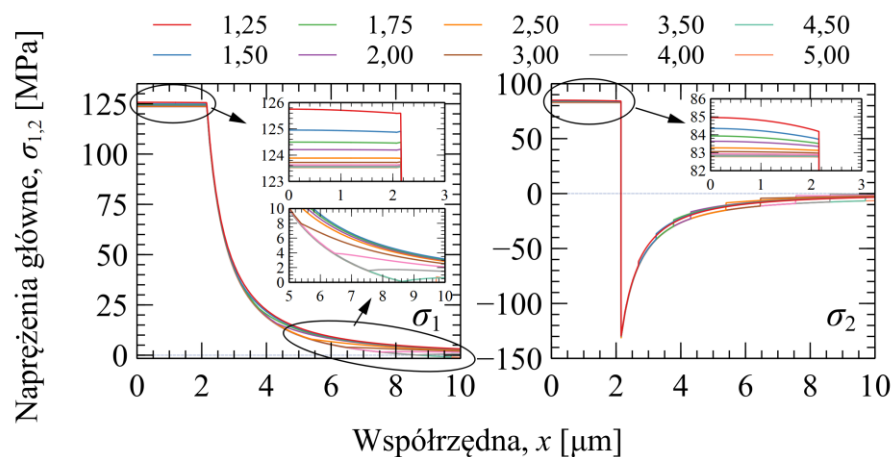
4.3.5. Struktura #5 – rdzeń eliptyczny; zmienna wartość R_t

Podobnie jak w przypadku geometrii kołowej, tak w przypadku geometrii eliptycznej istotny jest wpływ szerokości trencha na rozkład naprężeń. Jest to o tyle istotne, że w strukturach dwójłomnych wykorzystujących rdzeń eliptyczny naprężenia w rdzeniu będą determinowały wartość dwójłomności światłowodu.

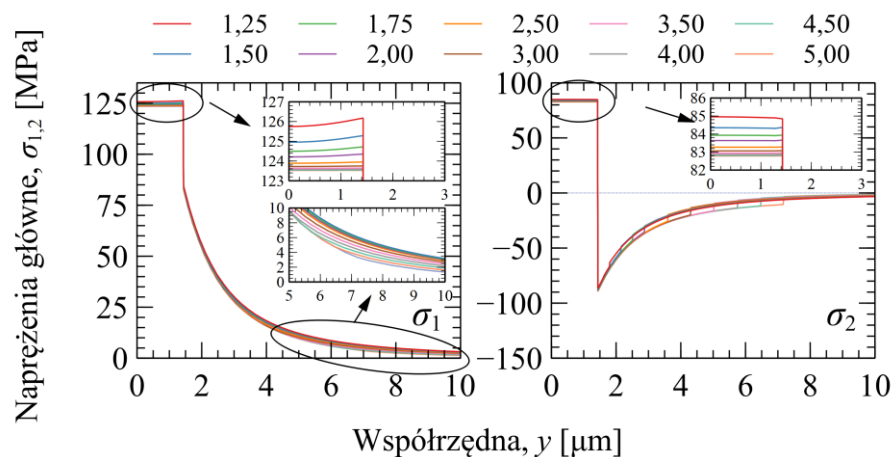
Analiza struktury #5 polegała na sprawdzeniu wpływu stosunku promienia trencha do promienia rdzenia (R_t) na rozkład naprężeń głównych. Struktura charakteryzowała się stałą eliptycznością rdzenia i trencha $e = 1,5$ oraz ilością domieszek F (1,0% wag.) lub B_2O_3 (10% mol.).

Rysunki 4.49 i 4.50 przedstawiają rozkłady naprężeń głównych w strukturze #5 z trenchem domieszkowanym F. Zmiany naprężeń wynikające ze zwiększania szerokości trencha wykazują takie same kierunki zmian jak w przypadku struktury z kołowym rdzeniem i trenchem. Wraz ze zwiększaniem wartości R_t naprężenia główne (σ_1 i σ_2) w rdzeniu ulegają zmniejszeniu. Powyżej pewnej wartości R_t zmiany te są bardzo małe i w przypadku $R_t = 5,00$ naprężenia w rdzeniu wynoszą odpowiednio $\sigma_1 = 123,5$ MPa i $\sigma_2 = 82,8$ MPa. W warstwie trencha i płaszcza obserwowalne zmiany są niewielkie. Zwiększanie wartości R_t ma niewielki wpływ na dwójłomność naprężeniową w rdzeniu (Rysunek 4.51). Kształt rozkładu B_{nap} w rdzeniu ulega największym zmianom do wartości R_t wynoszącej 2,0. Powyżej zmiany te są niewielkie. Na Rysunku 4.52 przedstawione są rozkłady naprężeń głównych i dwójłomności naprężeniowej struktury #5 z domieszką F.

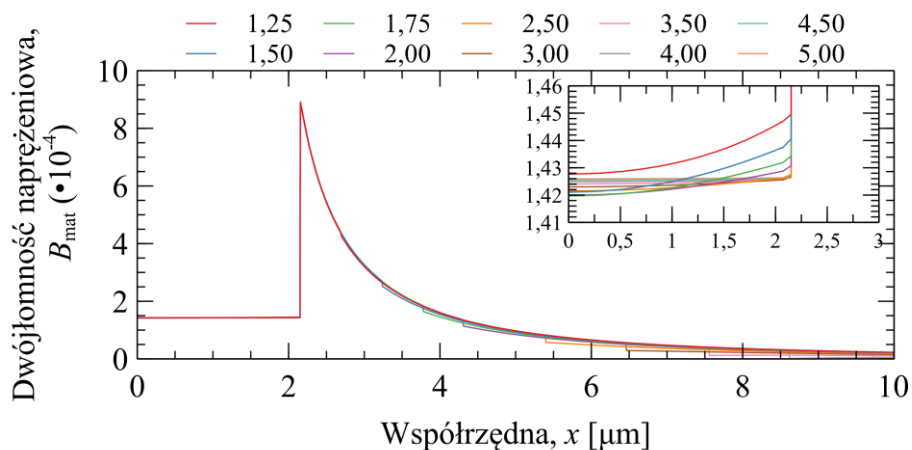
Rysunki 4.53 i 4.54 przedstawiają rozkłady naprężeń głównych w strukturze #5 z trenchem domieszkowanym B_2O_3 . Kierunek zmian naprężeń głównych w rdzeniu jest identyczny jak w przypadku domieszki F. Największą zmianę można zaobserwować w warstwie trencha i płaszcza światłowodu. Podobnie jak w przypadku domieszki F, zmiana dwójłomności naprężeniowej w rdzeniu jest niewielka (Rysunek 4.55). Największe zmiany obserwuje się do wartości $R_t = 2,0$. Rysunek 4.56 przedstawia rozkłady naprężeń głównych i dwójłomności naprężeniowej struktury #5 z trenchem domieszkowanym B_2O_3 .



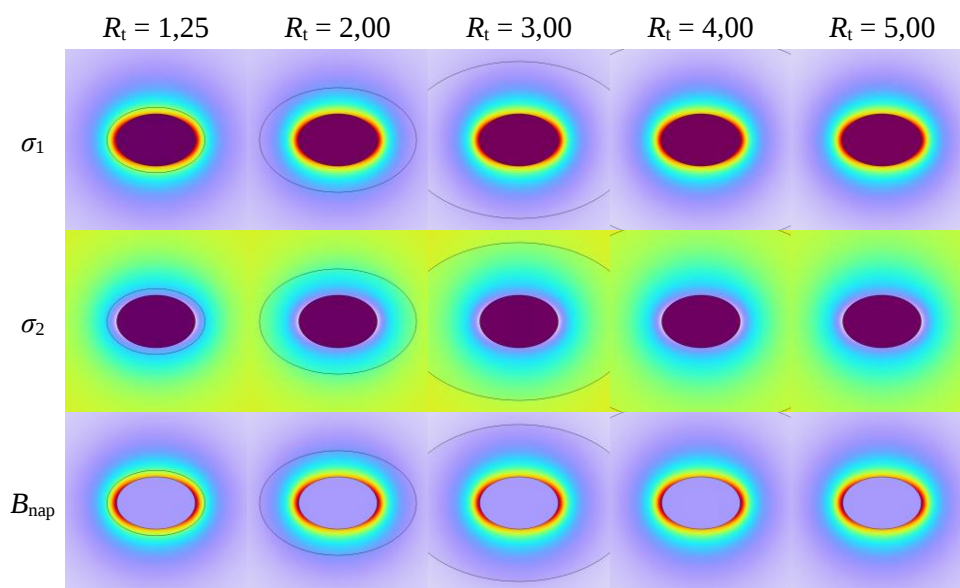
Rysunek 4.49 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi X struktury #5 z domieszką F dla różnych stosunków R_t .



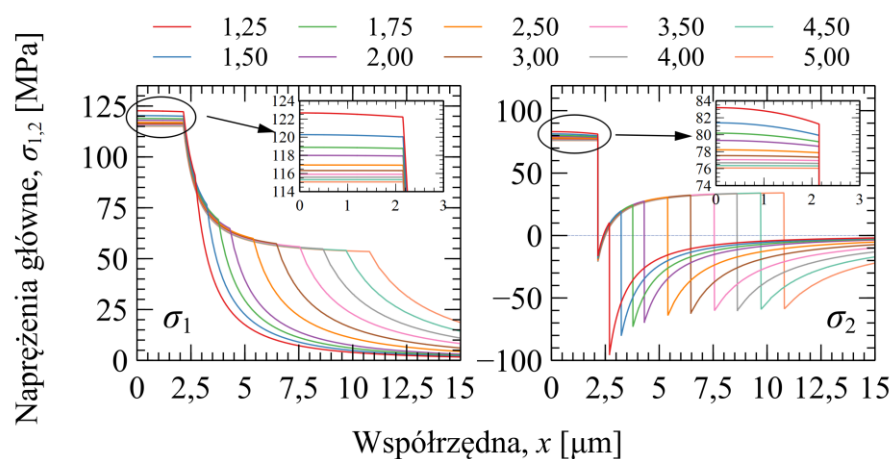
Rysunek 4.50 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi Y struktury #5 z domieszką F dla różnych stosunków R_t .



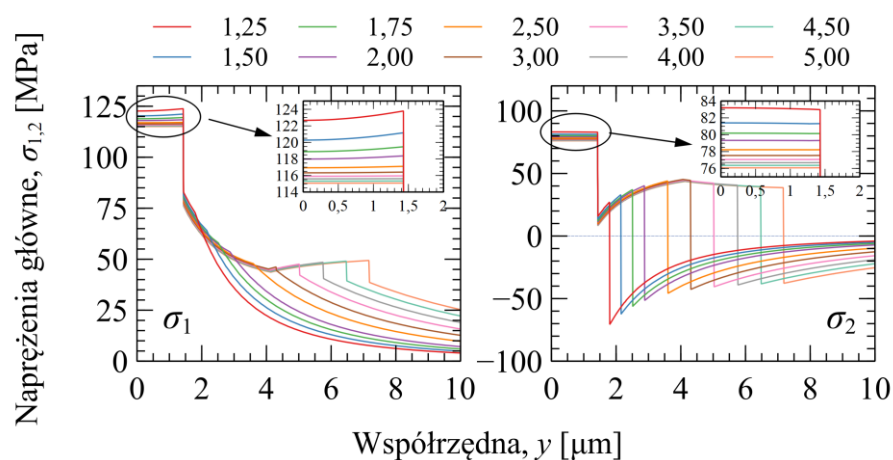
Rysunek 4.51 Rozkład dwójłomności naprężeniowej wzdłuż osi X struktury #5 z domieszką F dla różnych stosunków R_t .



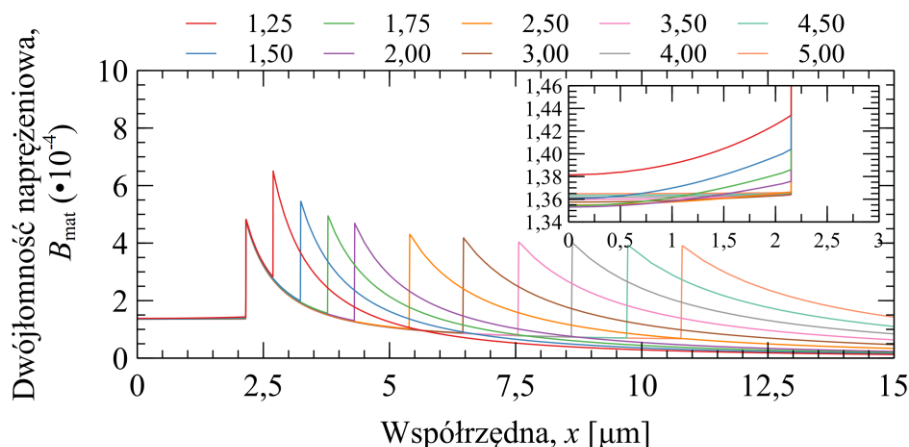
Rysunek 4.52 Rozkłady naprężeń głównych oraz dwójłomności naprężeniowej struktury #5 z domieszką F dla różnych stosunków R_t .



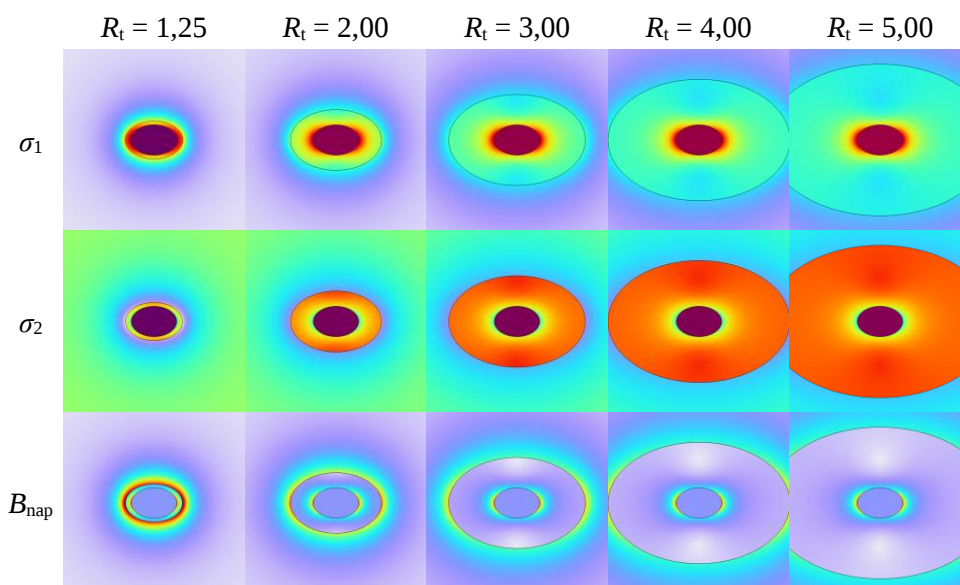
Rysunek 4.53 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi X struktury #5 z domieszką B_2O_3 dla różnych stosunków R_t .



Rysunek 4.54 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi Y struktury #5 z domieszką B_2O_3 dla różnych stosunków R_t .



Rysunek 4.55 Rozkład dwójłomności naprężeniowej wzdłuż osi X struktury #5 z domieszką B_2O_3 dla różnych stosunków R_t .



Rysunek 4.56 Rozkłady naprężeń głównych oraz dwójłomności naprężeniowej struktury #5 z domieszką B_2O_3 dla różnych stosunków R_t .

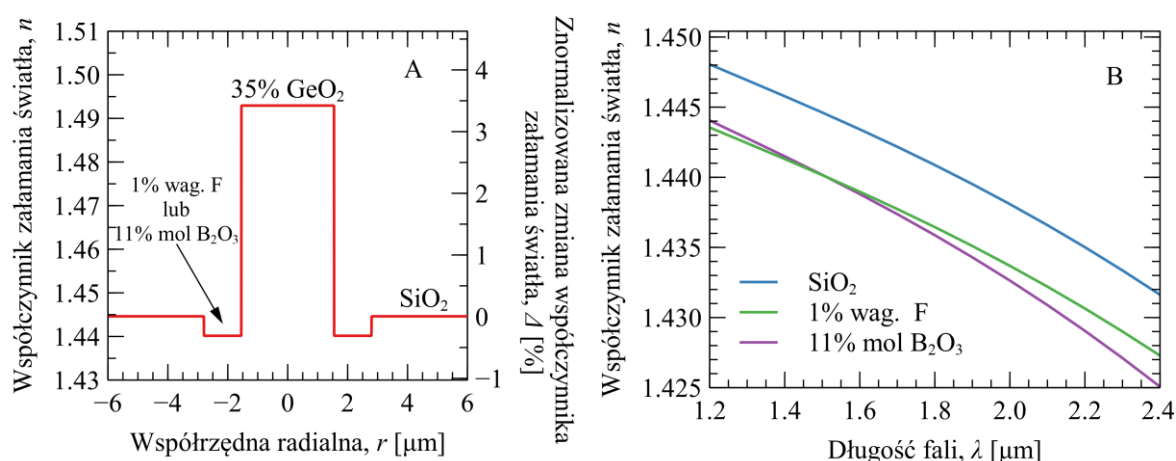
4.3.6. Struktura #6 – porównanie wpływu domieszki w trenchu na właściwości optyczne światłowodu

W poprzednich podrozdziałach opisano wpływ wybranych parametrów geometrycznych oraz rodzaju domieszki w trenchu na rozkłady naprężeń w światłowodach typu-W. W niniejszej części opisano wpływ domieszki na ich właściwości optyczne. Do obliczeń wykorzystano moduł Wave Optics oraz Structural Mechanics. Właściwości optyczne symulowanych struktur zostały obliczone zarówno z uwzględnieniem efektu elasto-optycznego (EEO), jak i bez niego. Parametry światłowodów wykorzystanych w symulacjach przedstawia Tabela 4.10.

Tabela 4.10 Wybrane parametry struktury #6 wykorzystane w symulacji.

Promień rdzenia [μm]	Promień trencha [μm]	Eliptyczność (e)	Domieszka GeO ₂ w rdzeniu [% mol.]	Domieszka trencha	λ _c [μm]
1,55	2,80	1,0	35,0	1% wag. F	≈ 1.45
				11% mol. B ₂ O ₃	≈ 1.45
1,90/1,27	3,43/2,29	1,5		1% wag. F	≈ 1.58
				11% mol. B ₂ O ₃	≈ 1.58

Światłowód charakteryzował się wysoko domieszkowanym rdzeniem z domieszką 35% mol. GeO_2 . Ze względu na inny kształt dyspersji materiałowej szkła domieszkowanego F i szkła domieszkowanego B_2O_3 , stężenia domieszki F i B_2O_3 w trenchu przyjęto w taki sposób, żeby ich współczynniki załamania światła były bardzo zbliżone do siebie dla $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$ (Rysunek 4.57B). Ilości domieszek w trenchu wyniosły 1% wag. F lub 11% mol. B_2O_3 . Stosunek promienia trencha do rdzenia wynosił ok. 1,8 (Rysunek 4.57A). Strukturę zbadano zarówno w przypadku kołowej jak i eliptycznej geometrii rdzenia i trencha. Wymiary elipsy rdzenia i trencha obliczono przy zachowaniu pola powierzchni rdzenia i trencha obu geometrii. Wybrane parametry materiałowe i optyczne kompozycji szkieł wykorzystanych w symulacjach przedstawia Tabela 4.11.

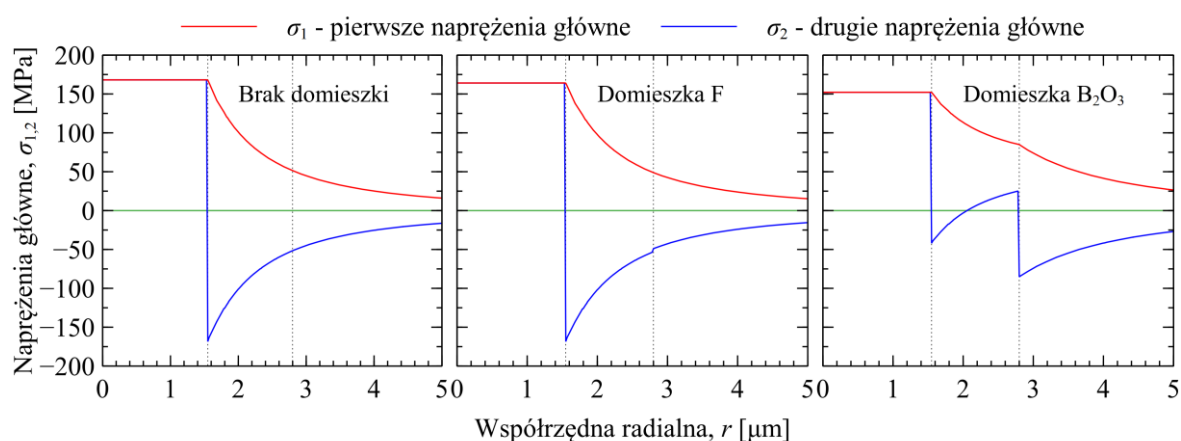


Rysunek 4.57 Profil współczynnika załamania światła struktury #6 z geometrią kołową. (A) Zależność współczynnika załamania światła od długości fali czystego szkła krzemionkowego oraz domieszkowanego F lub B_2O_3 (B).

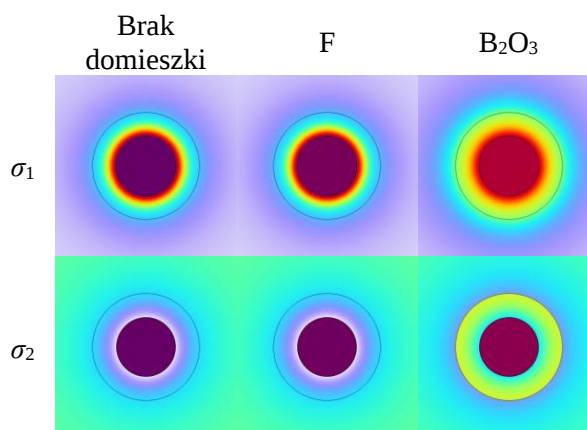
Tabela 4.11 Właściwości mechaniczne i optyczne kompozycji szkła krzemionkowego stosowane w obliczeniach struktury #6.

Szkło	n (1,5 μm)	Δn	$\alpha \cdot 10^{-7}$ [1/K]	E [GPa]	ν
SiO ₂	1,4446	-	5,40	78,30	0,164
35% mol. GeO ₂	1,4923	0,0483	39,86	66,82	0,180
1,0% wag. F	1,4402	-0,0044	4,62	73,78	0,164
11% mol. B ₂ O ₃	1,4402	-0,0044	15,83	56,63	0,191

W pierwszym kroku przeprowadzono symulacje rozkładu naprężeń struktury z rdzeniem i trenchem o geometrii kołowej w trzech wariantach różniących się domieszką w trenchu: brak domieszki, F lub B₂O₃. Rozkład naprężeń głównych struktury #6 z kołową geometrią rdzenia i trencha przedstawiają Rysunki 4.58 i 1.59.



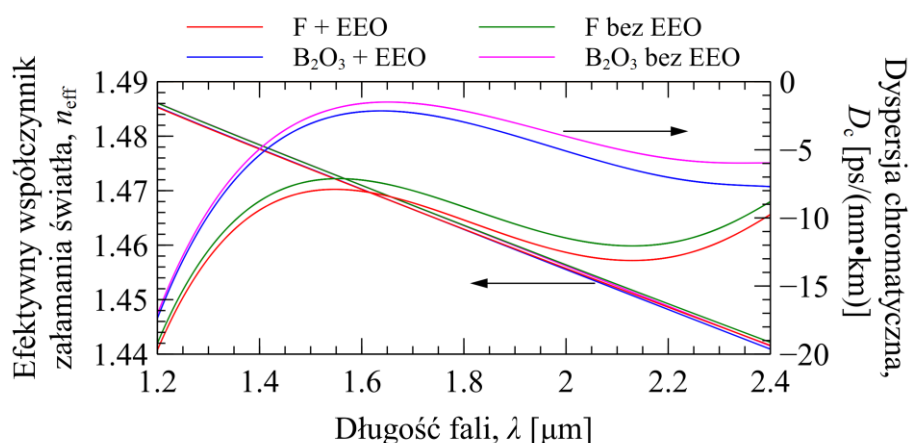
Rysunek 4.58 Radialny rozkład naprężeń głównych struktury #6 z kołową geometrią rdzenia i trencha. Pionowe kropkowane linie przedstawiają granice warstw.



Rysunek 4.59 Rozkłady naprężeń głównych struktury #6 z kołową geometrią rdzenia i trencha.

Znaczne naprężenia w rdzeniu wynikają z dużej ilości domieszki GeO_2 i w przypadku wariantu bez domieszki w trenchu, naprężenia w rdzeniu wynoszą 168,1 MPa. Domieszka F w trenchu powoduje niewielki spadek naprężeń w rdzeniu (164,1 MPa) oraz trenchu i płaszczu. W przypadku domieszki B_2O_3 obserwuje się znaczny spadek naprężeń w rdzeniu (152,2 MPa) oraz wzrost pierwszych naprężeń w trenchu domieszkowanym B_2O_3 i płaszczu. W przypadku drugich naprężeń głównych obserwuje się ich wzrost w warstwie trencha oraz spadek w płaszczu.

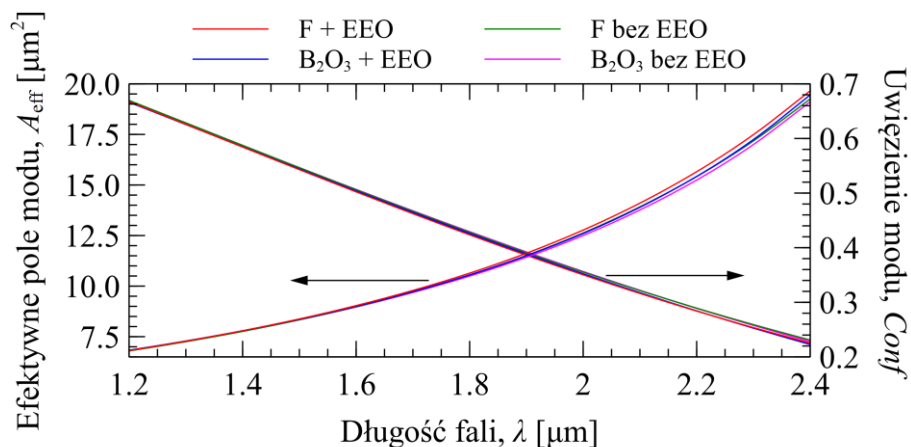
Znając rozkłady naprężeń struktury #6 z kołową geometrią rdzenia i trencha domieszkowanego F lub B_2O_3 przeprowadzono symulacje z wykorzystaniem modułu Wave Optics. Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} i Conf analizowanej struktury przedstawione są na Rysunkach 4.60 i 4.61.



Rysunek 4.60 Zależność efektywnego współczynnika załamania światła i dyspersji chromatycznej od długości fali dla struktury #6 z kołową geometrią rdzenia i trencha.

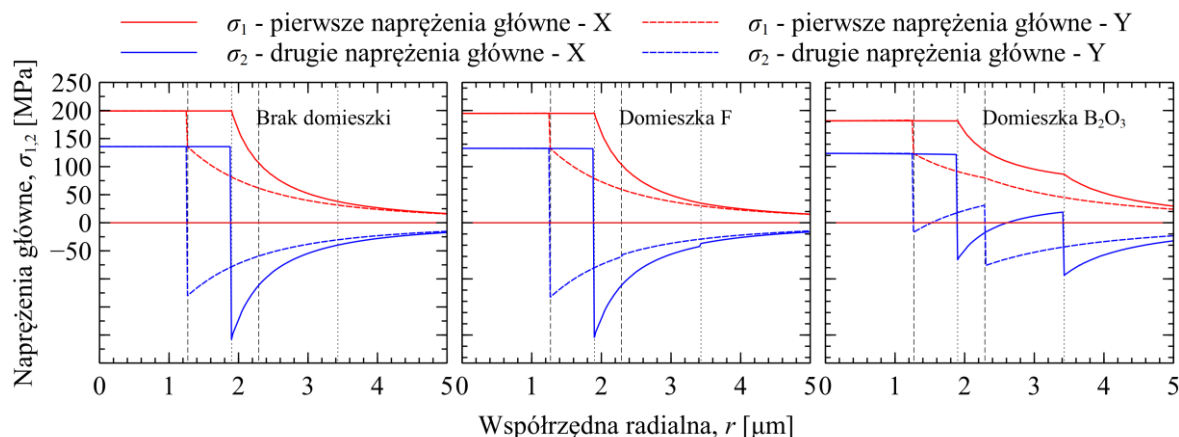
Na Rysunku 4.60 widoczna jest niewielka różnica w wartościach n_{eff} pomiędzy strukturą z trenchem F i B_2O_3 , która wynika z różnego kształtu dyspersji materiałowej obu kompozycji szkła (Rysunek 4.57B). Powyżej $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$ współczynnik załamania światła szkła domieszkowanego B_2O_3 jest mniejszy od szkła domieszkowanego F co powoduje, że mod podstawowy jest słabiej prowadzony w porównaniu do struktury z trenchem domieszkowanym F. W obu przypadkach po uwzględnieniu EEO w całym zakresie spektralnym obserwuje się zmniejszenie wartości n_{eff} . Porównując krzywe dyspersji chromatycznej obu struktur widoczne są duże różnice pomiędzy ich wartościami. Wpływ EEO na kształt i wartość dyspersji chromatycznej jest stosunkowo niewielki i w obu przypadkach nie przekracza wartości ok. 1,75 ps/(nm·km).

W przypadku spektralnej zależności A_{eff} i $Conf$ wpływ domieszki oraz EEO jest nieznaczny (Rysunek 4.61). W przypadku obu domieszek wartości A_{eff} i $Conf$ obliczone z uwzględnieniem EEO pokazują, że mod podstawowy LP_{01} jest słabiej prowadzony niż w przypadku struktury nie uwzględniającej EEO. Różnice są widoczne jedynie w zakresie dłuższych λ , natomiast są one na tyle małe, że można uznać je za nieistotne.

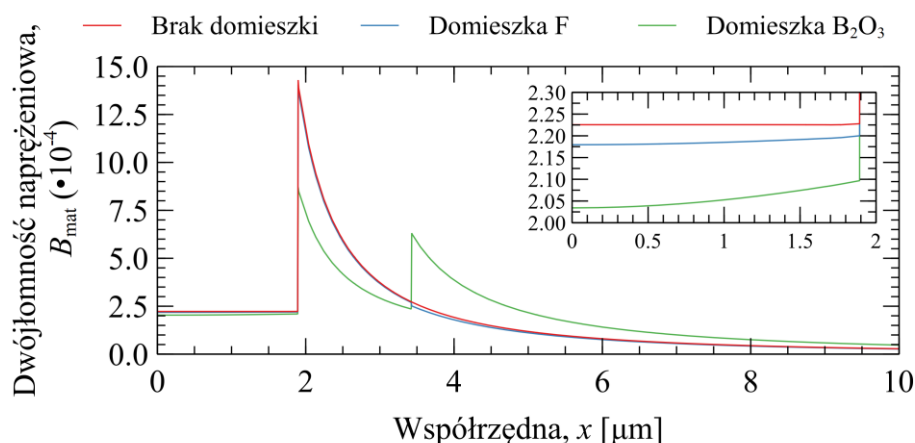


Rysunek 4.61 Zależność efektywnego pola modu i uwięzienia modu od długości fali dla struktury #6 z kołową geometrią rdzenia i trencha.

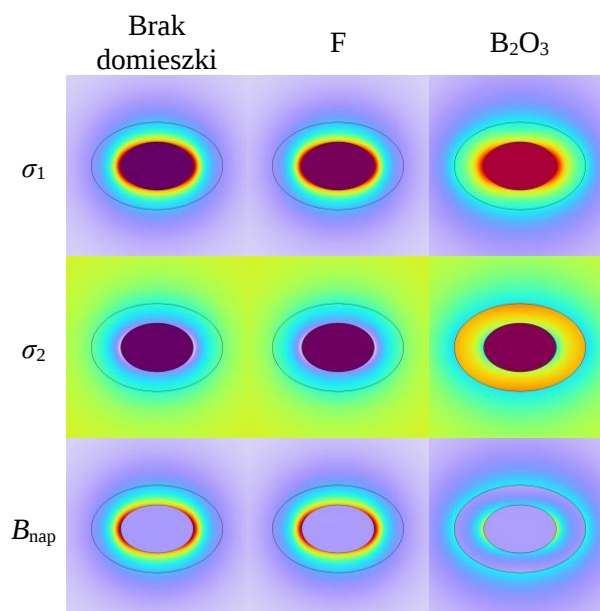
Kolejnym krokiem była analiza struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha ($e = 1,5$). Rozkłady naprężeń głównych tej struktury przedstawione są na Rysunkach 4.62 i 4.63. Ze względu na eliptyczną geometrię rdzenia i trencha obserwuje się zmianę wartości σ_1 i σ_2 wobec wariantu z geometrią kołową. Domieszka F ma niewielki wpływ na rozkład naprężeń, natomiast B_2O_3 powoduje zmniejszenie różnicy naprężeń w rdzeniu pomiędzy naprężeniami głównymi.



Rysunek 4.62 Rozkład naprężeń głównych struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha. Pionowe kropkowane i przerywane linie przedstawiają granice warstw odpowiednio w kierunku X i Y.



Rysunek 4.63 Rozkład dwójłomności naprężeniowej struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha.

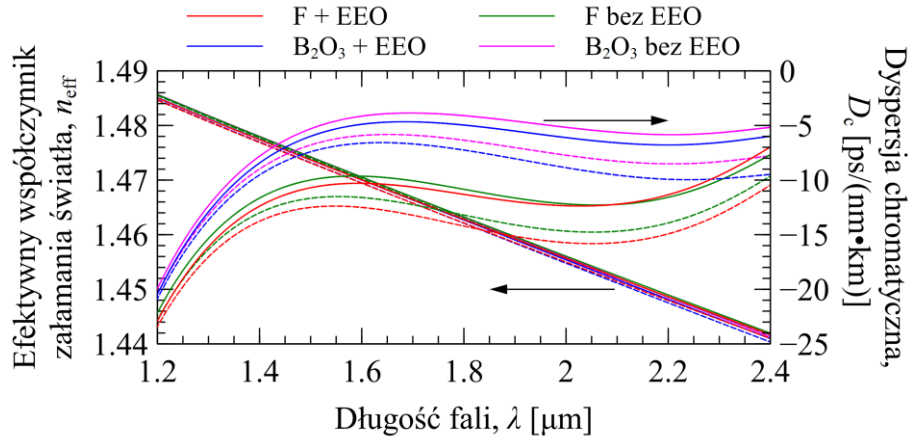


Rysunek 4.64 Rozkłady naprężeń głównych i dwójłomności naprężeniowej struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha.

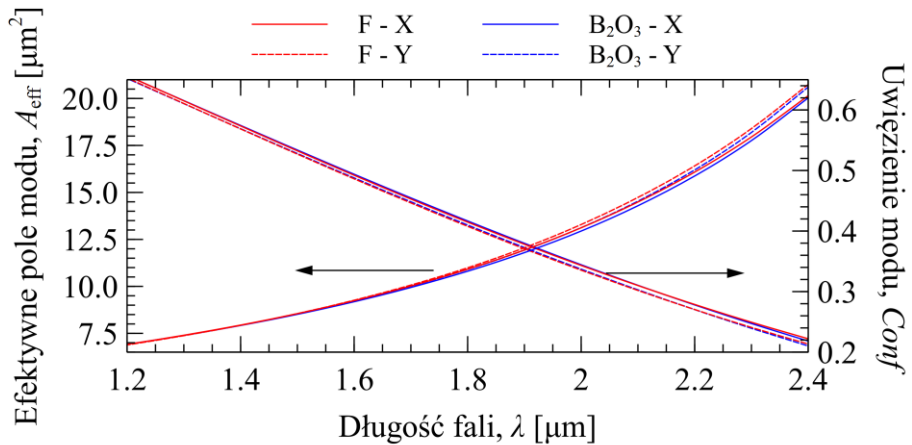
Eliptyczna geometria rdzenia i trencha generuje dwójłomność naprężeniową w poszczególnych warstwach światłowodu (Rysunek 4.63 i 4.64). Domieszka F w porównaniu do struktury bez domieszki w trenchu powoduje niewielki spadek B_{nap} w rdzeniu o ok. $-5 \cdot 10^{-6}$, natomiast domieszka B_2O_3 o ok. $-2 \cdot 10^{-5}$.

Rysunek 4.65 przedstawia spektralną zależność n_{eff} i D_c dla struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha. Ze względu na eliptyczną geometrię rdzenia obserwuje się separację modu podstawowego LP_{01} na dwa mody polaryzacyjne LP_{01}^x i LP_{01}^y . Separacja ta wiąże się z dwoma różnymi kształtami krzywych n_{eff} oraz D_c . Kształt krzywych D_c dla obu domieszek jest bardzo podobny jak w przypadku struktury z kołową geometrią.

W przypadku obu domieszek widoczna jest niewielka różnica w krzywych n_{eff} i D_c wynikająca z uwzględnienia EEO.

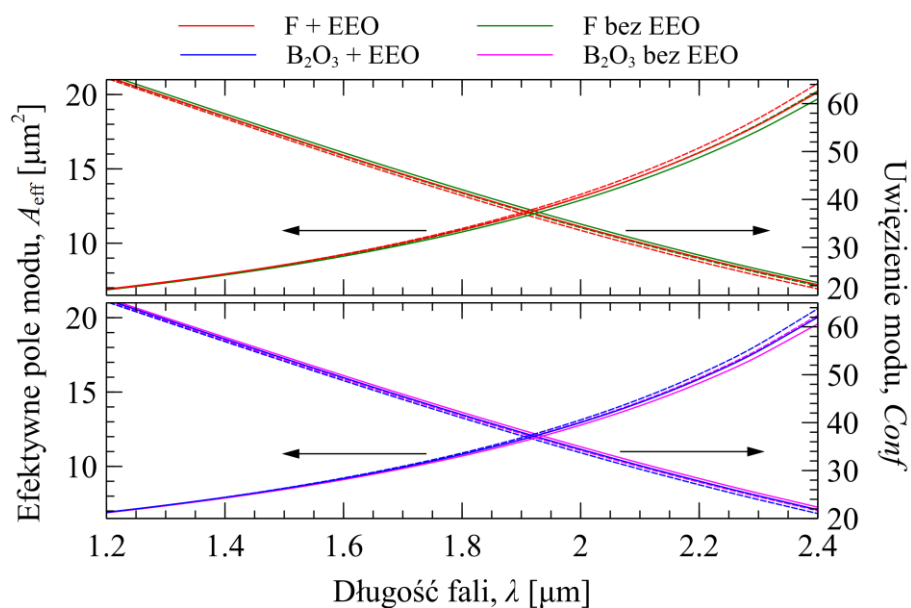


Rysunek 4.65 Zależność efektywnego współczynnika załamania światła i dyspersji chromatycznej od długości fali dla struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha. Linie ciągłe i przerywane odpowiadają polaryzacyjnym modom podstawowym odpowiednio LP_{01}^x i LP_{01}^y .



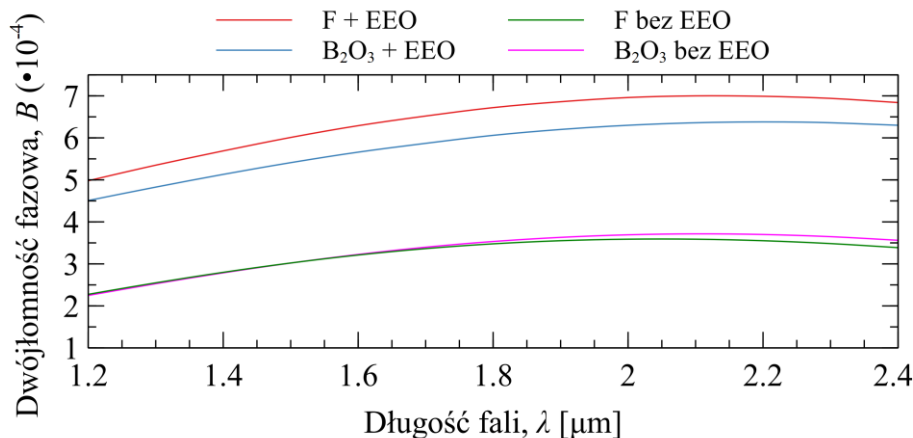
Rysunek 4.66 Zależność efektywnego pola modu i uwięzienia modu od długości fali dla struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha.

Rysunki 4.66 i 4.67 przedstawiają spektralne zależności A_{eff} i $Conf$ dla struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha. Podobnie jak w przypadku kołowej geometrii, wartości obu parametrów są do siebie bardzo zbliżone. W zakresie długich λ widoczna jest niewielka różnica w A_{eff} dla obu domieszek trencha. Na podstawie krzywych A_{eff} i $Conf$ można wywnioskować, że mod polaryzacyjny LP_{01}^y jest słabiej prowadzony, co obserwuje się poprzez mniejsze wartości $Conf$ i większe wartości A_{eff} . Ponadto zaobserwować można większe wartości A_{eff} i mniejsze wartości $Conf$ dla obu domieszek w strukturach uwzględniających EEO (Rysunek 4.67). Zjawisko to zostało zaobserwowane również w przypadku struktury #6 z kołową geometrią rdzenia i trencha.



Rysunek 4.67 Zależność efektywnego pola modu i uwięzienia modu od długości fali dla struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha. Linie ciągłe i przerywane odpowiadają polaryzacyjnym modom podstawowym odpowiednio LP_{01}^x i LP_{01}^y .

Jednym z najważniejszych parametrów światłowodów dwójłomnych jest spektralna zależność dwójłomności fazowej (B). Zależność ta przedstawiona jest na Rysunku 4.68. W przypadku struktur dla obu domieszek nie uwzględniających EEO wartości B są prawie takie same w całym zakresie spektralnym. Widoczna jest różnica dla $\lambda > 1,8 \mu\text{m}$ wynikająca z różnego kształtu dyspersji materiałowej obu kompozycji szkła wykorzystanych jako materiał w trenchu (Rysunek 4.57B). Po uwzględnieniu EEO wartości B dla obu domieszek drastycznie ulegają zwiększeniu. W przypadku struktury domieszkowanej F wartości są większe o ok. $0,5 \cdot 10^{-4}$. Mniejsze wartości B dla struktury domieszkowanej B_2O_3 wynikają m.in. ze zmniejszonej dwójłomności naprężeniowej B_{nap} w rdzeniu spowodowanej naprężeniami z trencha domieszkowanego B_2O_3 .



Rysunek 4.68 Zależność dwójłomności fazowej od długości fali dla struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha.

4.3.7. Podsumowanie

- Głównym źródłem naprężeń w rdzeniu jest domieszka GeO_2 , szczególnie w przypadku dużych ilości tej domieszki.
- Domieszka F w trenchu ma niewielki wpływ na naprężenia główne we wszystkich warstwach światłowodu. Wynika to głównie z tego, że powoduje niewielkie zmiany w wartości współczynnika rozszerzalności termicznej szkła krzemionkowego. W porównaniu do większości domieszek szkła krzemionkowego, F powoduje jego zmniejszenie.
- Domieszka B_2O_3 powoduje znaczne zwiększenie współczynnika rozszerzalności termicznej szkła krzemionkowego. Skutkuje to większym wpływem domieszki B_2O_3 na naprężenia w rdzeniu, trenchu i płaszczu.
- Zwiększanie szerokości trencha niezależnie od użytej w niej domieszki powoduje zmniejszanie naprężeń głównych w rdzeniu. Największą zmianę obserwuje się przy małych szerokościach trencha.
- W przypadku struktury z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha obserwuje się bardzo zbliżone kierunki zmian rozkładu naprężeń głównych jak w strukturze z geometrią kołową. Ze względu na większy wpływ domieszki B_2O_3 na naprężenia główne w rdzeniu, światłowody z trenchem domieszkowanych B_2O_3 charakteryzują się mniejszą dwójłomnością materiałową i fazową w porównaniu do analogicznej struktury światłowodu z trenchem domieszkowanym F.
- Wybór domieszki trencha ma bardzo niewielki wpływ na wybrane właściwości optyczne światłowodu tj. A_{eff} i Conf . W przypadku dyspersji chromatycznej obserwuje się znaczne różnice pomiędzy strukturami różniącymi się domieszką trencha. Różnica ta wynika głównie ze względu na inny kształt dyspersji materiałowej szkła domieszkowanego F i B_2O_3 .
- Dodatkowe naprężenia generowane przez domieszkę B_2O_3 mogą powodować problemy podczas wytwarzania preformy oraz w trakcie wyciągania światłowodu.
- W rozdziale 3 przeprowadzono obliczenia termodynamiczne, które wykazały, że syntezę szkła domieszkowanego fluorem (F) lub tlenkiem boru (B_2O_3) można skutecznie przeprowadzić w warunkach typowego procesu MCVD. Obie domieszki stosowane w metodzie MCVD pozwalają osiągnąć porównywalne wartości zmiany współczynnika załamania światła ($\Delta n \approx -8 \cdot 10^{-3}$). W niniejszym rozdziale omówiono różnice w wpływie obu domieszek na naprężenia generowane podczas wytwarzania

preformy. Domieszka B_2O_3 powoduje znaczne naprężenia w szkłe krzemionkowym, co wynika głównie z wyższego współczynnika rozszerzalności termicznej szkła krzemionkowego domieszkowanego B_2O_3 w porównaniu do czystego szkła krzemionkowego. Znaczne naprężenia w warstwie trencha domieszkowanego B_2O_3 zwiększają ryzyko powstania pęknięć w szkłe podczas produkcji preformy oraz wyciągania światłowodu. W przeciwieństwie do B_2O_3 , domieszka F wywiera minimalny wpływ na zmianę właściwości mechanicznych szkła, co przekłada się na niewielkie naprężenia generowane w światłowodzie. Dodatkowo, w przypadku światłowodów dwójłomnych z rdzeniem o geometrii eliptycznej, domieszka B_2O_3 ma większy wpływ na dwójłomność fazową niż domieszka F. Na podstawie przedstawionych analiz, domieszka F została wybrana jako preferowana domieszka do obniżania współczynnika załamania światła w światłowodach typu-W.

5. Wytwarzanie preform domieszkowanych fluorem

Na podstawie wniosków wyciągniętych z analiz termodynamicznych domieszkowania szkła krzemionkowego F i B₂O₃ oraz obliczeń numerycznych różnych struktur światłowodów zaplanowano i przeprowadzono serie doświadczeń związanych z wytworzeniem preform domieszkowanych fluorem.

5.1. Założenia dla wytwarzania preform domieszkowanych fluorem

- Preformy światłowodowe z warstwami szkła domieszkowanego fluorem wykonano wykorzystując linię technologiczną MCVD.
- Temperatura procesu osadzania mierzona była przez zewnętrzny pirometr optyczny.
- Syntezy wykonywano wewnątrz rury z syntetycznego szkła krzemionkowego o średnicy zewnętrznej i wewnętrznej, odpowiednio 25 mm i 23 mm.
- Liczbę moli substratów w formie gazowej lub w formie pary obliczano z równania stanu gazu idealnego.
- Jako gaz nośny dostarczający SiCl₄ do układu reakcyjnego wykorzystano O₂.
- Natężenie przepływu SiCl₄ (V_{SiCl_4}) dostarczanego do rury obliczono z poniższego równania [133]:

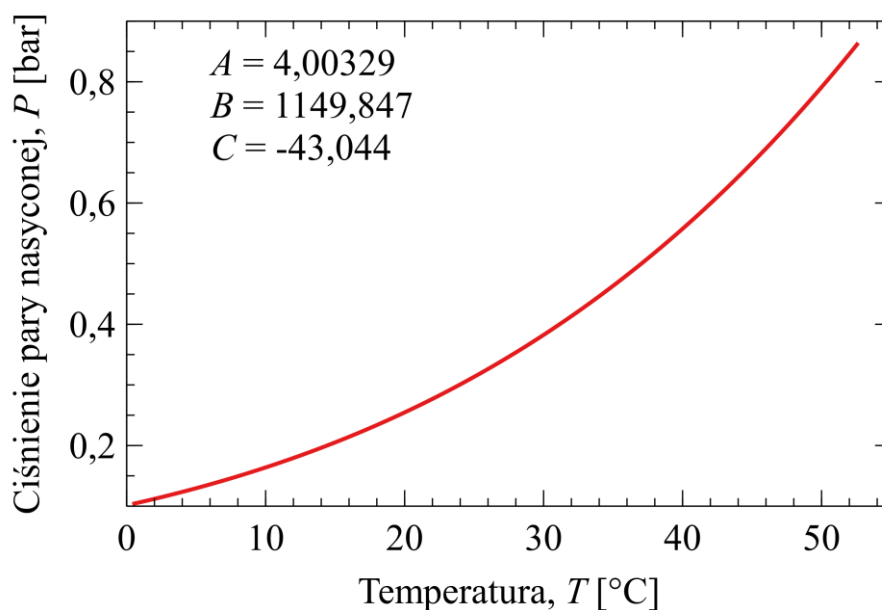
$$V_{SiCl_4} = V_{O_2} \frac{P_{SiCl_4}^0 \mu(SiCl_4)}{P_c - P_{SiCl_4}^0 \mu(SiCl_4)} \quad (5.1)$$

gdzie V_{SiCl_4} – natężenie przepływu odparowanego SiCl₄; V_{O_2} – natężenie przepływu O₂; P_c – całkowite ciśnienie nad roztworem; P_{SiCl_4} – prężność par SiCl₄ nad roztworem; $\mu(SiCl_4)$ – współczynnik nasycenia tlenu parami SiCl₄.

- Prężność par SiCl₄ obliczono z równania Antoine’a (5.2) wykorzystując współczynniki dostępne w literaturze [134].

$$\log_{10} P = A - \left(\frac{B}{T + C} \right) \quad (5.2)$$

gdzie P – prężność par [bar]; T – temperatura [K]; A , B , C – współczynniki Antoine’a charakterystyczne dla danej substancji.



Rysunek 5.1 Wykres zależności ciśnienia pary nasyconej SiCl_4 od temperatury SiCl_4 obliczony za pomocą równania Antoine'a (5.2) na podstawie współczynników podanych na wykresie.

- Temperatura sytnika SiCl_4 wynosiła 31°C .
- Jako substancje fluorujące wykorzystano CCl_2F_2 , SF_6 i SiF_4 .
- Do mieszaniny reakcyjnej dodano hel (He) w ilości 1500 ml/min.
- Parametry procesów wytwarzania preform opierały się na założeniach uzyskanych z obliczeń termodynamicznych.
- Wydajność reakcji domieszkowania sprawdzano na podstawie pomiaru rozkładu współczynnika załamania światła w otrzymanej preformie, który mierzono za pomocą analizatora preform York Preform Analyser P102. Zmiana współczynnika załamania światła odniesiona jest do współczynnika załamania światła czystego szkła krzemionkowego. Dokładność pomiaru Δn wynosi $\pm 0,0001$.
- Teoretyczna zmiana współczynnika załamania światła obliczona została na podstawie równania (2.20). Ciśnienie cząstkowe SiF_4 zostało obliczone w programie HSC Chemistry 10 na podstawie parametrów syntezy.
- Eksperymentalną wydajność osadzania szkła (α_e) obliczono na podstawie wzorów:

$$\alpha_e = \frac{Q_e}{Q_t} \quad (5.3)$$

gdzie: Q_e – eksperymentalna szybkość osadzania szkła; Q_t – teoretyczna szybkość osadzania szkła.

$$Q_t = n_{\text{SiCl}_4} \cdot M_{\text{SiO}_2} \cdot R \quad (5.4)$$

gdzie: n_{SiCl_4} – liczba moli $SiCl_4$ użyta do syntezy; M_{SiO_2} – masa molowa SiO_2 ; R – stosunek stechiometryczny SiO_2 do $SiCl_4$ w reakcji utleniania $SiCl_4$.

$$CSA = \frac{\pi(r_b)^2 - \mu(r_a)^2}{N} \quad (5.5)$$

gdzie: r_b i r_a – promienie wybranych warstw szkła²; N – ilość warstw ograniczonych promieniami r_b i r_a .

$$Q_e = CSA \cdot v_p \cdot \rho \quad (5.6)$$

gdzie: v_p – prędkość przesuwu palnika; ρ – gęstość szkła.

- Ze względu na niewielką zawartość domieszki F w otrzymywanych warstwach szkła w obliczeniach wydajności osadzania szkła M i ρ przyjęto dla czystego SiO_2 .
- Wartość odniesienia wydajności osadzania szkła krzemionkowego przyjęto jako $\alpha_{ref} = 0,68$. Jest to typowa wydajność osadzania szkła w procesie MCVD wynikająca z ograniczonego zachodzenia procesu termoforezy. Część produktów stałych jest porywana z rury krzemionkowej przez gazy wylotowe [51].
- Efektywne tworzenie SiO_2 (α_{SiO_2}) obliczono na podstawie wzoru:

$$\alpha_{SiO_2} = \frac{n_{SiO_2}}{n_{SiCl_4}} \quad (5.7)$$

gdzie: n_{SiO_2} – liczba moli SiO_2 uzyskanego w danej syntezie na podstawie obliczeń termodynamicznych; n_{SiCl_4} – liczba moli $SiCl_4$ użytego w danej syntezie.

- Teoretyczna wydajność osadzania szkła (α_{eff}) uwzględniająca efektywne tworzenie SiO_2 obliczono ze wzoru:

$$\alpha_t = \alpha_{ref} \cdot \alpha_{SiO_2} \quad (5.8)$$

² Ze względu na dyfuzję domieszki F w szkłe krzemionkowym promienie warstw SiO_2 -F przyjęto w połowie ich wysokości (Δn).

5.2. Wytworzenie preform

5.2.1. Preforma #1

W pierwszym eksperymencie zaplanowano sprawdzenie wpływu niewielkiego stosunku CCl_2F_2 do SiCl_4 (ok. 0,65) na proces osadzania szkła. Z obliczeń teoretycznych wynika, że taki stosunek powinien dać widoczną zmianę Δn z niewielkim wpływem na obniżenie ilości wytwarzanego szkła – $\alpha_{\text{SiO}_2} = 0,68$. Parametry procesu przedstawiono w tabeli 5.1.

Tabela 5.1 Parametry preformy #1.

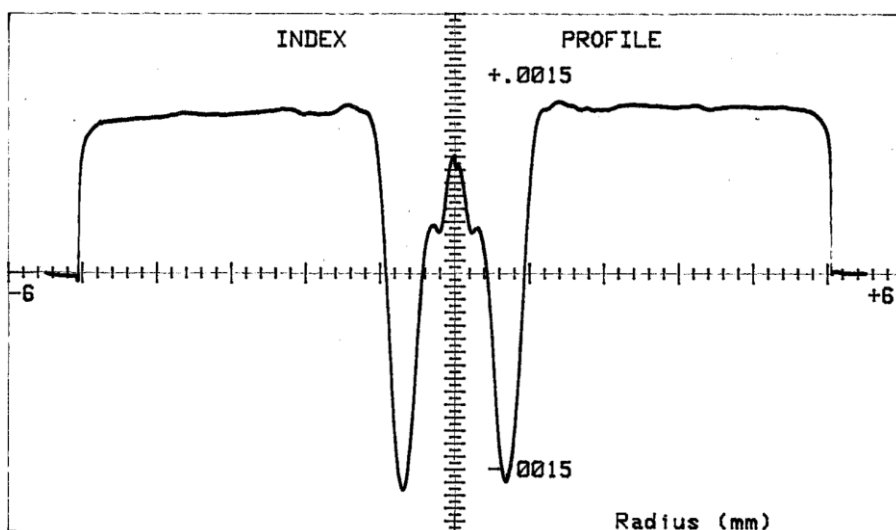
v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
120	1400	CCl_2F_2	4
V_{SiCl_4} [ml/min]	$V_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$ [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
159,65	100	2105	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	$n_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$ [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
6,313	4,089	86,07	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	$X_{\text{O}_2}/X_{\text{SiCl}_4}$	Q_t [g/min]	
0,65	13,63	0,379	

W trakcie syntezy przyjęto $T = 1400^\circ\text{C}$ oraz $v_p = 120$ [mm/min]. Po osadzeniu zaplanowanej ilości warstw domieszkowanego szkła $\text{SiO}_2\text{-F}$ osadzono dodatkową warstwę czystego SiO_2 , której zadaniem było odseparowanie warstw domieszkowanych F od wnętrza rurki przez co skutecznie powstrzymano swobodną dyfuzję fluoru poza szkło w trakcie procesu kolapsu. Otrzymana szklana preforma nie zawierała pęcherzy.

Dla wytworzonej preformy wykonano pomiar rozkładu współczynnika załamania. Wynik pomiaru przedstawiono na Rysunku 5.2. W tabeli 5.2 przedstawiono wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #1.

Tabela 5.2 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #1.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0030	-0,00301	0,68	
CSA [mm ²]	Q_e [g/min]	α_e	α_t
0,515	0,137	0,36	0,46



Rysunek 5.2 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #1.

W trakcie eksperymentu osadzono 4 warstwy $\text{SiO}_2\text{-F}$. Jednak ze względu na dużą dyfuzję F w szkłe zaobserwowano rozmycie profilu domieszki oraz zmniejszenie Δn w centrum preformy. Uzyskana Δn wyniosła $-0,0030$ i wykazuje bardzo dobrą zgodność z wartością teoretyczną. Eksperymentalna wydajność osadzania warstw szkła $\text{SiO}_2\text{-F}$ była mniejsza w porównaniu do wartości teoretycznej (0,46) i wyniosła 0,36, co pokazuje, że użycie prekursora powoduje zmniejszenie ilości powstającego SiO_2 .

5.2.2. Preforma #2

Ze względu na zaobserwowane rozmycie profilu domieszki uzyskane w preformie #1 zdecydowano się na zwiększenie ilości osadzonych warstw $\text{SiO}_2\text{-F}$ z 4 na 10. Dodatkowo w celu lepszego odseparowania warstw domieszkowanych F, zwiększono liczbę warstw czystego SiO_2 z 1 na 3. W trakcie syntezy przyjęto $T = 1400^\circ\text{C}$ oraz $v_p = 120 \text{ mm/min}$. Parametry procesu przedstawiono w tabeli 5.3.

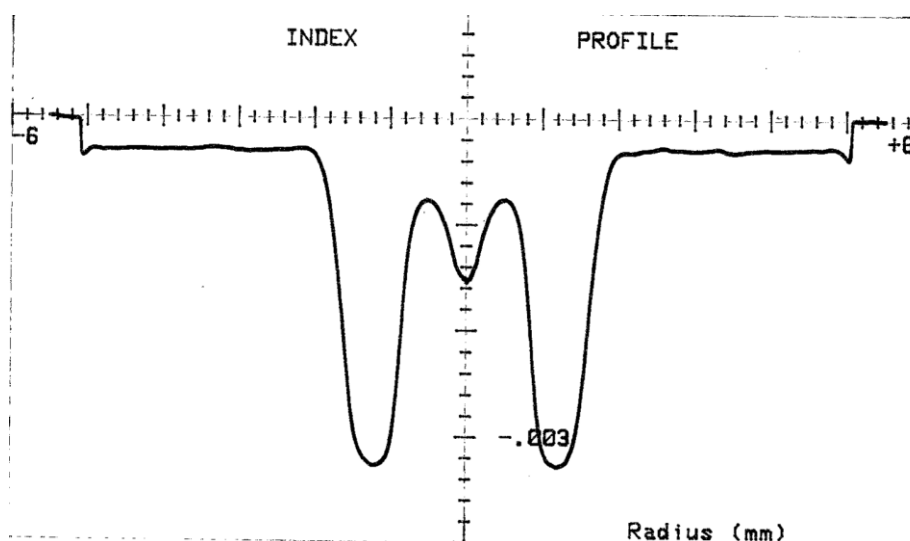
Tabela 5.3 Parametry preformy #2.

v_p [mm/min]	T [$^\circ\text{C}$]	Prekursor	N
120	1400	CCl_2F_2	10
V_{SiCl_4} [ml/min]	$V_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$ [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
159,65	100	2105	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	$n_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$ [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
6,313	4,089	86,07	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	$X_{\text{O}_2}/X_{\text{SiCl}_4}$	Q_t [g/min]	
0,65	13,63	0,379	

Dla wytworzonej preformy wykonano pomiar rozkładu współczynnika załamania. Wynik pomiaru przedstawiono na Rysunku 5.3. W tabeli 5.4 przedstawiono wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #2.

Tabela 5.4 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #2.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0030	-0,00301	0,68	
CSA [mm ²]	Q_e [g/min]	α_e	α_t
0,638	0,169	0,45	0,46



Rysunek 5.3 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #2.

Zwiększenie ilości osadzonych warstw nie wpłynęło na uzyskaną wartość Δn natomiast zauważono zmianę w wydajności osadzania szkła (α_e), która zwiększyła się z wartości 0,36 do 0,45 zbliżając się do teoretycznej wartości (α_t) wynoszącej 0,46.

5.2.3. Preforma #3

Następnym krokiem badań było sprawdzenie jak mniejszy stosunek CCl_2F_2 do $SiCl_4$ (ok. 0,41) wpłynie na Δn . Zgodnie z obliczeniami termodynamicznymi zmniejszenie stosunku prekursora do $SiCl_4$ powinno skutkować zmniejszeniem uzyskanej Δn oraz zwiększeniem wydajności osadzania szkła (α_e), co wynika ze zwiększenia ilości powstającego SiO_2 . Parametry procesu przedstawiono w tabeli 5.5.

Tabela 5.5 Parametry preformy #3.

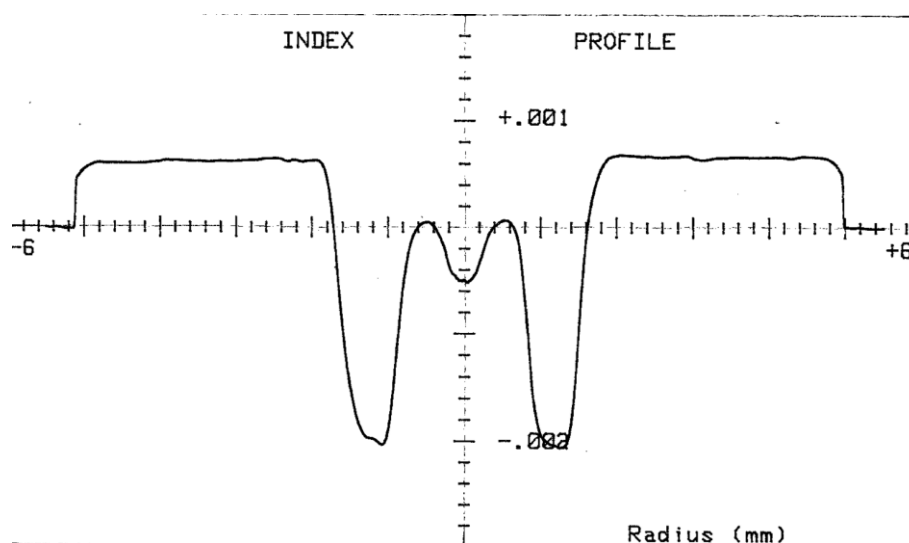
v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
120	1400	CCl_2F_2	10
V_{SiCl_4} [ml/min]	$V_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$ [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
159,65	63	2105	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	$n_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$ [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
6,313	2,576	86,07	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	$X_{\text{O}_2}/X_{\text{SiCl}_4}$	Q_t [g/min]	
0,41	13,63	0,379	

W trakcie syntezy preformy #3 przyjęto $T = 1400^\circ\text{C}$ oraz $v_p = 120$ mm/min. Zmianie uległo natężenie przepływu CCl_2F_2 ze 100 na 63 ml/min, co poskutkowało zmniejszeniem się stosunku CCl_2F_2 do SiCl_4 z 0,65 na 0,41.

Dla wytworzonej preformy wykonano pomiar rozkładu współczynnika załamania. Wynik pomiaru przedstawiono na Rysunku 5.4. W tabeli 5.6 przedstawiono wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #3.

Tabela 5.6 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #3.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0027	-0,00270	0,80	
CSA [mm ²]	Q_e [g/min]	α_e	α_t
0,589	0,156	0,41	0,54



Rysunek 5.4 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #3.

Uzyskana w preformie #3 wartość $\Delta n = -0,0027$ bardzo dobrze zgodziła się z teoretycznymi przewidywaniami. Teoria przewiduje, że zmniejszenie stosunku prekursora do SiCl_4 powinno zwiększyć ilość powstającego SiO_2 . W tym przypadku uzyskano odwrotny efekt i wydajność osadzania była mniejsza ($\alpha_e = 0,41$) od tej uzyskanej w preformie #2 ($\alpha_e = 0,45$), w której stosunek prekursora do SiCl_4 był większy. Różnica ta może wynikać z niedokładności odczytu szerokości warstw $\text{SiO}_2\text{-F}$ oraz różnego stopnia dyfuzji domieszki F w szkłe.

5.2.4. Preforma #4

Rozważania teoretyczne przedstawione w rozdziale 3.1 pokazują, że zwiększenie ilości F w szkłe krzemionkowym można uzyskać poprzez zmniejszenie temperatury procesu domieszkowania. W celu sprawdzenia tej zależności w następnym kroku eksperymentalnym wytworzono preformę, w której warstwy $\text{SiO}_2\text{-F}$ osadzono w temperaturze niższej od tej stosowanej w poprzednich syntezach. Parametry procesu przedstawiono w tabeli 5.7.

Tabela 5.7 Parametry preformy #4.

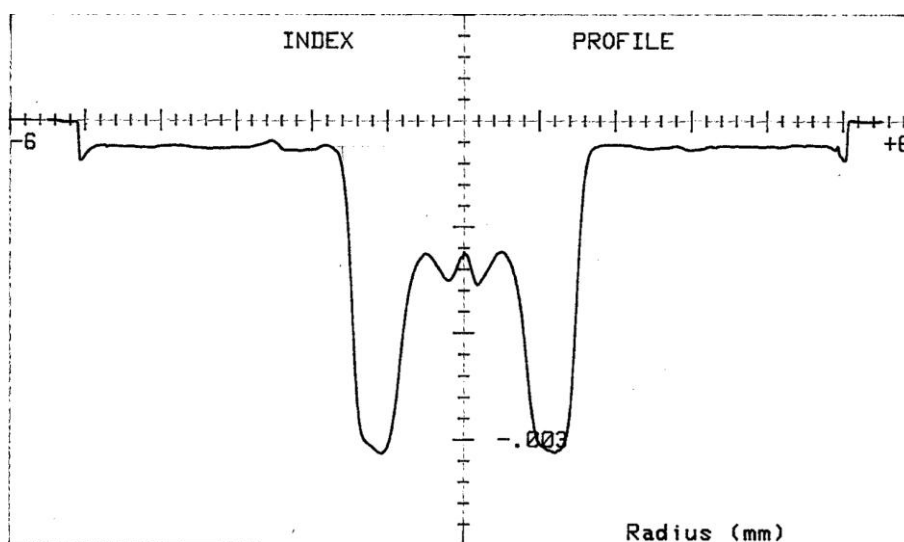
v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
120	1350	CCl_2F_2	10
V_{SiCl_4} [ml/min]	$V_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$ [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
159,65	63	2105	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	$n_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$ [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
6,313	2,576	86,07	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	$X_{\text{O}_2}/X_{\text{SiCl}_4}$	Q_t [g/min]	
0,41	13,63	0,379	

W trakcie syntezy preformy #4 przyjęto parametry syntezy takie same jak dla preformy #3 ze zmianą temperatury procesu z 1400°C na 1350°C . Zmniejszenie temperatury osadzania szkła wiąże się z ryzykiem pojawienia się pęcherzy w skonsolidowanym szkłe. Z tego względu przed osadzaniem warstw $\text{SiO}_2\text{-F}$, dla sprawdzenia osadzono jedną warstwę czystego SiO_2 w obniżonej temperaturze. Stwierdzono, że obniżenie temperatury nie spowodowało pogorszenia konsolidacji szkła. Podjęto decyzję o osadzeniu zaplanowanej ilości warstw $\text{SiO}_2\text{-F}$ w obniżonej temperaturze.

Dla wytworzonej preformy wykonano pomiar rozkładu współczynnika załamania. Wynik pomiaru przedstawiono na Rysunku 5.5. W tabeli 5.8 przedstawiono wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #4.

Tabela 5.8 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #4.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0029	-0,00270	0,80	
CSA [mm ²]	Q _e [g/min]	α_e	α_t
0,541	0,144	0,38	0,54



Rysunek 5.5 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #4.

W porównaniu do poprzedniej preformy (#3) uzyskano większą domieszkę F, co obserwuje się jako większą wartość Δn równą $-0,0029$. Termodynamika procesu domieszkowania szkła krzemionkowego fluorem pokazuje, że zmniejszenie temperatury procesu zwiększa ciśnienie cząstkowe SiF_4 , a zatem domieszkę F. Teoretyczna Δn obliczona na podstawie parametrów z preformy #4 wynosi $-0,0027$. Uzyskana zmiana Δn wynikająca ze zmniejszenia temperatury procesu jest większa niż przewiduje to teoria. Mniejsza temperatura procesu wpływa na zmniejszenie dyfuzji domieszki w trakcie syntezy, co przełożyło się na większą Δn . Dodatkowo w porównaniu do poprzedniej preformy, zmniejszenie temperatury procesu spowodowało niewielkie zmniejszenie wydajności osadzania szkła (α_e) z wartości 0,41 na 0,38, co wynika ze zmniejszenia efektywności termoforezy wynikające z mniejszej różnicy temperatur.

5.2.5. Preforma #5

Zmniejszenie temperatury procesu w trakcie wytwarzania preformy #4 z powodzeniem zwiększyło ilość uzyskanej domieszki F w szkłe. Kolejnym krokiem było sprawdzenie wpływu prędkości przesuwu palnika na domieszkowanie szkła krzemionkowego fluorem. Parametry procesu przedstawiono w tabeli 5.9.

Tabela 5.9 Parametry preformy #5.

v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
100	1350	CCl_2F_2	10
V_{SiCl_4} [ml/min]	$V_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$ [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
159,65	63	2105	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	$n_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$ [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
6,313	2,576	86,07	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	$X_{\text{O}_2}/X_{\text{SiCl}_4}$	Q_t [g/min]	
0,41	13,63	0,379	

Parametry syntezy preformy #5 w porównaniu do poprzednich syntez różniły się zmniejszeniem prędkości przesuwu palnika v_p z 120 mm/min na 100 mm/min. Zmniejszenie prędkości przesuwu palnika miało na celu zwiększenie czasu reakcji domieszkowania poprzez zwiększenie czasu przebywania mieszanki reakcyjnej w obszarze gorącym rury.

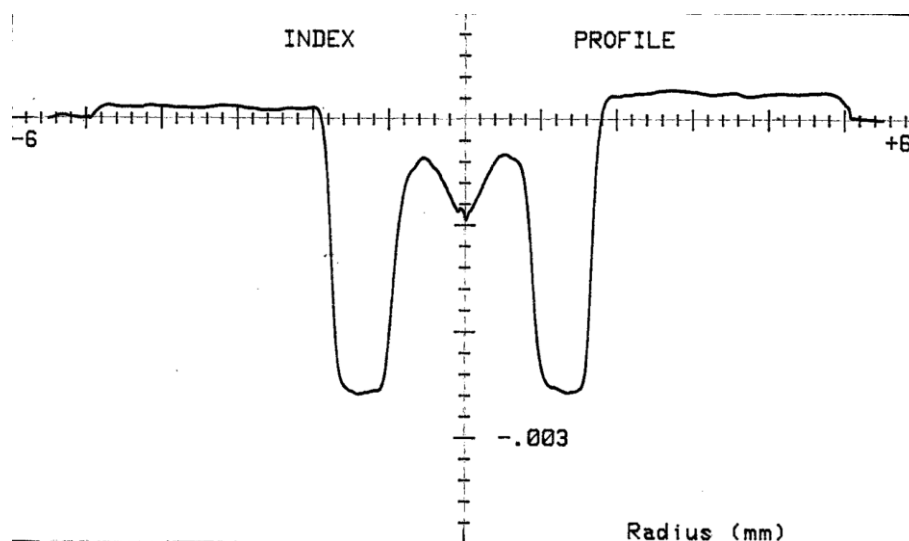
Dla wytworzonej preformy wykonano pomiar rozkładu współczynnika załamania. Wynik pomiaru przedstawiono na Rysunku 5.6. W tabeli 5.10 przedstawiono wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #5.

Tabela 5.10 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #5.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0027	-0,00270	0,80	
CSA [mm ²]	Q_e [g/min]	α_e	α_t
0,663	0,146	0,39	0,54

Uzyskana wartość Δn jest równa wartości teoretycznej co oznacza zmniejszenie ilości F w szkłe w porównaniu do poprzedniej preformy #5. Mniejsza prędkość przesuwu palnika powoduje większe przegrzanie wnętrza preformy, co ze względu na dyfuzję wpłynęło na zmniejszenie ilości uzyskanej domieszki. Zmniejszenie prędkości przesuwu palnika

wpłynęło na grubość osadzanych warstw szkła SiO₂-F, przy zachowaniu zbliżonej eksperymentalnej wydajności osadzania szkła.



Rysunek 5.6 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #5.

5.2.6. Preforma #6

W następnym kroku badań sprawdzono wpływ zmodyfikowanych wartości prędkości przesuwu palnika oraz temperatury procesu ($v_p = 100$ mm/min; $T = 1350^\circ\text{C}$) na domieszkowanie szkła krzemionkowego F w przypadku stosunku CCl₂F₂ do SiCl₄ wynoszącym 0,65. Parametry te poza v_p i T są powtórzeniem preformy #2 oraz są przedstawione w tabeli 5.11.

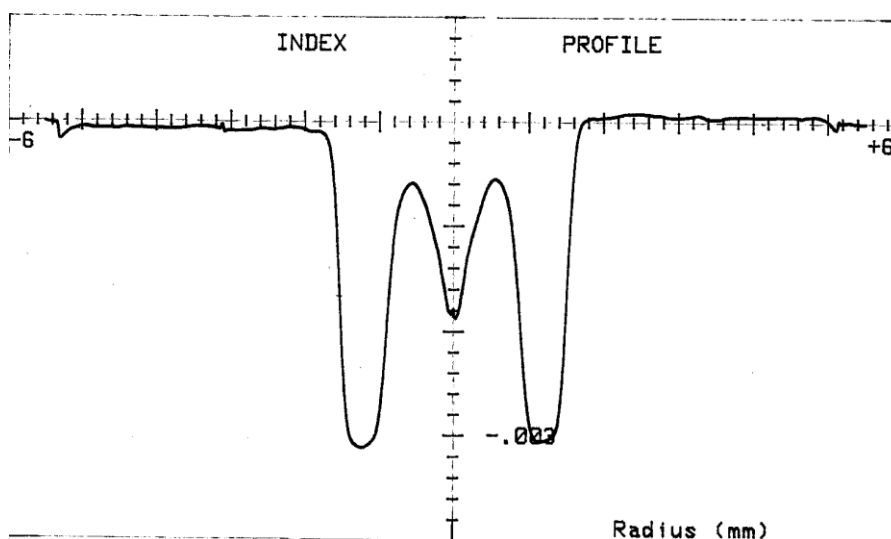
Tabela 5.11 Parametry preformy #6.

v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
100	1350	CCl ₂ F ₂	10
V_{SiCl_4} [ml/min]	$V_{CCl_2F_2}$ [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
159,65	100	2105	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	$n_{CCl_2F_2}$ [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
6,313	4,089	86,07	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	X_{O_2}/X_{SiCl_4}	Q_t [g/min]	
0,65	13,63	0,379	

Dla wytworzonej preformy wykonano pomiar rozkładu współczynnika załamania. Wynik pomiaru przedstawiono na Rysunku 5.7. W tabeli 5.12 przedstawiono wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #6.

Tabela 5.12 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #6.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0030	-0,00301	0,68	
CSA [mm ²]	Q_e [g/min]	α_e	α_t
0,449	0,099	0,26	0,46



Rysunek 5.7 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #6.

W preformie #6 uzyskano identyczną wartość Δn jak w przypadku preformy #2 (-0,0030). Dla przyjętego w tej syntezie stosunku CCl_2F_2 do $SiCl_4$ uzyskano mniejszą wydajność osadzania szkła w porównaniu do tej uzyskanej w preformie #2. W przypadku stosunku CCl_2F_2 do $SiCl_4$ równym 0,65 równoczesna zmiana prędkości przesuwu palnika i temperatury palnika spowodowała znaczne ograniczenie wydajności termoforetycznej. W środkowej części preformy widoczny jest znaczny dip wynikający ze zwiększonego stopnia dyfuzji domieszki F do środka preformy.

5.2.7. Preforma #7

W poprzednich preformach sprawdzono wpływ wybranych parametrów syntezy (tj. stosunku CCl_2F_2 do $SiCl_4$, prędkości przesuwu palnika v_p , temperatury procesu T oraz ilości osadzanych warstw szkła N) na domieszkowanie szkła krzemionkowego F. Na zwiększenie

Δn bezpośredni wpływ ma zwiększenie stosunku CCl_2F_2 do SiCl_4 oraz zmniejszenie temperatury procesu. Zmniejszenie prędkości palnika zmniejszyło uzyskaną Δn natomiast wpłynęło na zwiększenie grubości osadzanych warstw. Następnym krokiem optymalizacji domieszkowania szkła krzemionkowego F było sprawdzenie wpływu stosunku O_2 do SiCl_4 na właściwości wytworzonego szkła. Parametry procesu przedstawione są w tabeli 5.13.

Tabela 5.13 Parametry preformy #7.

v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
100	1350	CCl_2F_2	10
V_{SiCl_4} [ml/min]	$V_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$ [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
159,65	100	700	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	$n_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$ [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
6,313	4,089	28,62	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	$X_{\text{O}_2}/X_{\text{SiCl}_4}$	Q_t [g/min]	
0,65	4,53	0,379	

W preformie #7 zaplanowano trzykrotne zmniejszenie sumarycznego natężenia przepływu O_2 (z 2105 na 700 ml/min). Taka zmiana wiąże się ze zmniejszeniem stosunku O_2 do SiCl_4 z 13,63 do 4,53. Zmiana ta wynika z rozważań termodynamicznych w rozdziale 3.1, które wykazały, że jednym ze sposobów na zwiększenie wydajności domieszkowania fluorem jest zwiększenie ciśnienia cząstkowego SiF_4 np. poprzez zmniejszenie nadmiaru O_2 .

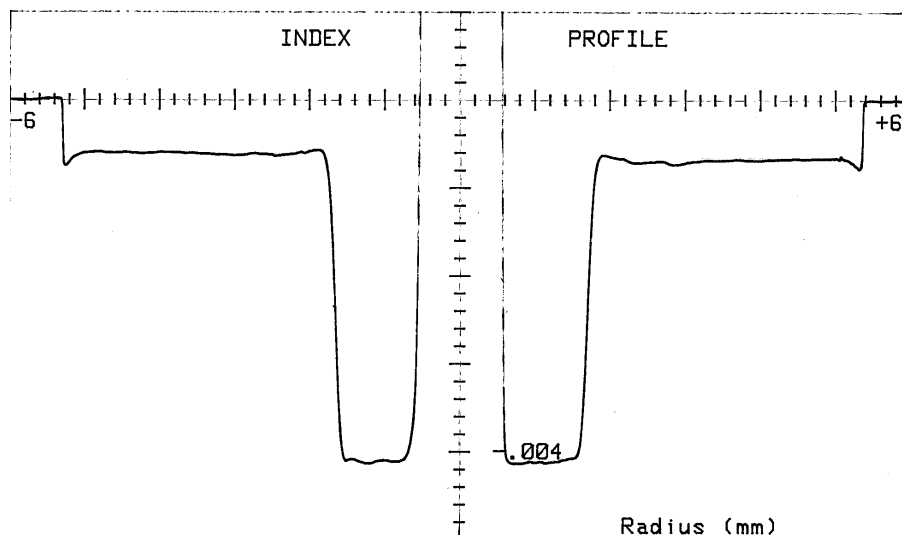
Dla wytworzonej preformy wykonano pomiar rozkładu współczynnika załamania. Wynik pomiaru przedstawiono na Rysunku 5.8. W tabeli 5.14 przedstawiono wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #7.

Tabela 5.14 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #7.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0035	-0,00371	0,68	
CSA [mm ²]	Q_e [g/min]	α_e	α_t
0,770	0,170	0,45	0,46

Według obliczeń termodynamicznych zmiana nadmiaru O_2 do SiCl_4 zwiększyła ciśnienie cząstkowe SiF_4 ponad dwukrotnie co przekłada się na teoretyczną Δn równą -0,00371. Eksperymentalna wartość Δn w preformie #7 wyniosła -0,0035, co pomimo mniejszej zgodności z teorią, potwierdza wpływ nadmiaru O_2 na wydajność domieszkowania. Ponadto zauważyć można, że uzyskany w preformie #7 profil warstw

szkła $\text{SiO}_2\text{-F}$ jest płaski, co jest odmienne w porównaniu do poprzednich preform. Wynika to z faktu, że w preformie #7 po warstwach domieszkowanych F osadzono szkło domieszkowane GeO_2 . Warstwy te tworzyły barierę ograniczającą dyfuzję domieszki F podczas kolapsu, który zachodzi w podwyższonych temperaturach. Ponadto zauważyć można znaczne zwiększenie CSA warstw $\text{SiO}_2\text{-F}$ oraz ich eksperymentalnej wydajności osadzania szkła.



Rysunek 5.8 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #7.

5.2.8. Preforma #8

W poprzedniej preformie potwierdzono wpływ nadmiaru O_2 do SiCl_4 na zwiększenie wydajności domieszkowania F. W ramach syntezy preformy #8 kontynuowano optymalizowanie procesu domieszkowania szkła krzemionkowego F przy użyciu CCl_2F_2 poprzez zmianę stosunku CCl_2F_2 i O_2 do SiCl_4 . W ramach jednej preformy sprawdzono trzy warianty parametrów osadzania. Parametry procesu przedstawione są w tabelach 5.15–5.17.

Tabela 5.15 Parametry preformy #8, pakiet #1.

v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
100	1350	CCl_2F_2	5
V_{SiCl_4} [ml/min]	$V_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$ [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
159,65	159	500	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	$n_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$ [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
6,313	6,501	20,44	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	$X_{\text{O}_2}/X_{\text{SiCl}_4}$	Q_t [g/min]	
1,03	3,24	0,379	

Tabela 5.16 Parametry preformy #8, pakiet #2.

v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
100	1350	CCl ₂ F ₂	5
V_{SiCl_4} [ml/min]	$V_{CCl_2F_2}$ [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
159,65	159	700	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	$n_{CCl_2F_2}$ [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
6,313	6,501	28,62	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	X_{O_2}/X_{SiCl_4}	Q_t [g/min]	
1,03	4,53	0,379	

Tabela 5.17 Parametry preformy #8, pakiet #3.

v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
100	1350	CCl ₂ F ₂	5
V_{SiCl_4} [ml/min]	$V_{CCl_2F_2}$ [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
159,65	100	1400	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	$n_{CCl_2F_2}$ [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
6,313	4,089	57,24	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	X_{O_2}/X_{SiCl_4}	Q_t [g/min]	
0,65	9,07	0,379	

W preformie #8 osadzono 3 pakiety po 5 warstw SiO₂-F różniące się parametrami osadzania. Kolejność osadzania warstw została ustalona według malejącej teoretycznej wartości Δn . Pakiet #1 zakładał największą wartość Δn_t równą $-0,00425$. W celu uzyskania takiej zmiany jeszcze w większym stopniu zmniejszono nadmiar O₂ do SiCl₄ (do wartości 3,24) oraz zwiększono stosunek CCl₂F₂ do SiCl₄ (do wartości 1,03). W pakiecie #2 przyjęto użyty wcześniej nadmiar O₂ do SiCl₄ równy 4,53 natomiast zastosowano zwiększony stosunek CCl₂F₂ do SiCl₄ (równy 1,03). Dla takich parametrów teoretycznie można uzyskać Δn_t równą $-0,00406$. W ostatnim pakiecie stosunek O₂ do SiCl₄ przyjęto jako równy 9,07, natomiast CCl₂F₂ do SiCl₄ jako równy 0,65, co powinno pozwolić uzyskać Δn_t równą $-0,00327$.

Dla wytworzonej preformy wykonano pomiar rozkładu współczynnika załamania. Wynik pomiaru przedstawiono na Rysunku 5.9. W tabelach 5.18 – 5.20 przedstawiono wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #8.

Tabela 5.18 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #8, pakiet #1.

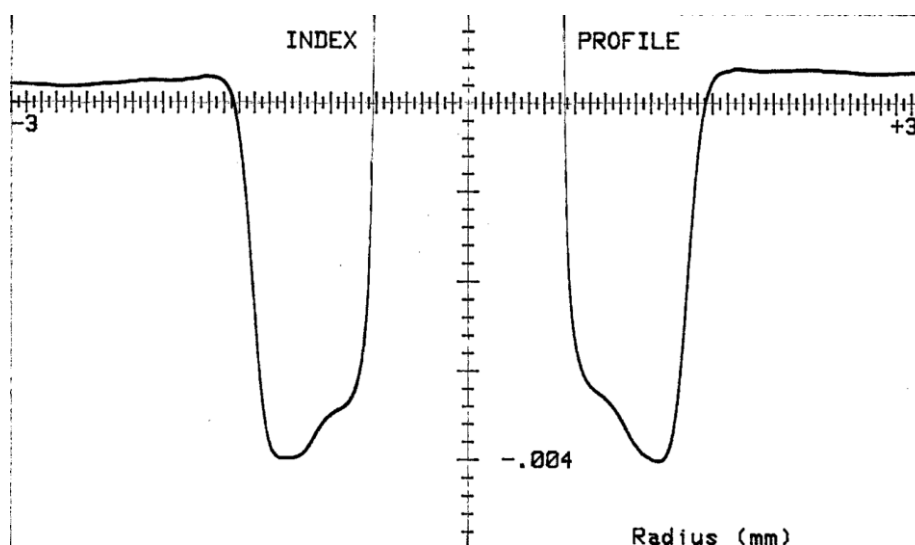
Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0043	-0,00425	0,48	
CSA [mm ²]	Q _e [g/min]	α_e	α_t
-	-	-	0,33

Tabela 5.19 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #8, pakiet #2.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0039	-0,00406	0,48	
CSA [mm ²]	Q _e [g/min]	α_e	α_t
-	-	-	0,33

Tabela 5.20 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #8, pakiet #3.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0036	-0,00327	0,68	
CSA [mm ²]	Q _e [g/min]	α_e	α_t
-	-	-	0,46



Rysunek 5.9 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #8.

Pomyślnie osadzono wszystkie warstwy SiO₂-F. Ze względu na brak warstw izolujących (SiO₂) pomiędzy kolejnymi pakietami utrudnione jest odróżnienie poszczególnych pakietów. Jedynie pakiet #1 wyraźnie odróżnia się od reszty pakietów. Stopień domieszkowania (Δn) pakietów #2 i #3 jest trudny do oszacowania, a odczyty ich wartości są objęte dużą niepewnością ze względu na dyfuzję domieszki z pakietu #1. Jedynie Δn pakietu #1 jest pewną wartością, która dobrze zgadza się z wartością teoretyczną. Ze

względem na dyfuzję nie jest możliwe oszacowanie wydajności osadzania szkła poszczególnych pakietów. Pomimo problemów z rozróżnieniem warstw widoczna jest korelacja stosunku molowego CCl_2F_2 i O_2 do SiCl_4 ze zmianą ilości domieszki F w szkłe krzemionkowym.

5.2.9. Preforma #9

Ze względu na znaczną niepewność w odczycie wartości Δn pakietu #3 z poprzedniej preformy zdecydowano się na powtórzenie syntezy szkła $\text{SiO}_2\text{-F}$ z parametrami pakietu #3 preformy #8. Parametry procesu przedstawione są w tabeli 5.21.

Tabela 5.21 Parametry preformy #9.

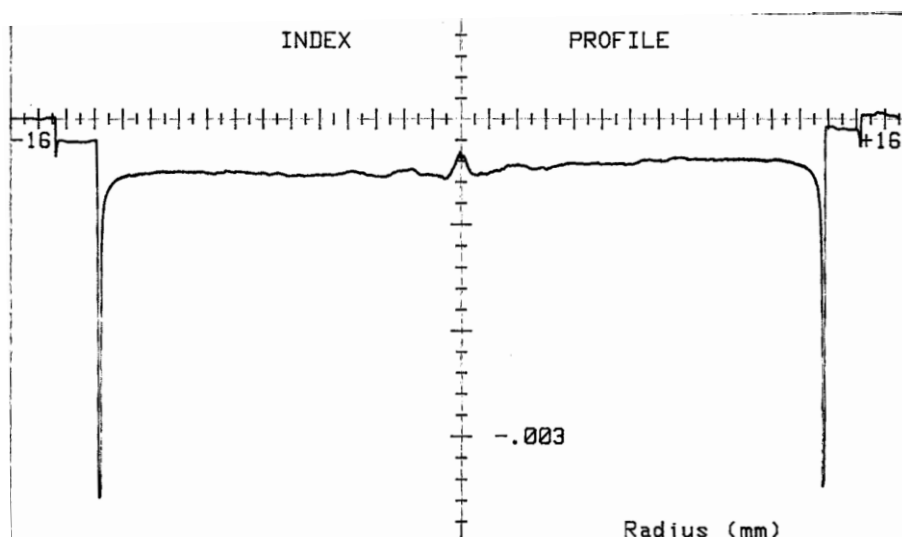
v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
100	1350	CCl_2F_2	15
V_{SiCl_4} [ml/min]	$V_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$ [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
159,65	100	1400	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	$n_{\text{CCl}_2\text{F}_2}$ [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
6,313	4,089	57,24	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	$X_{\text{O}_2}/X_{\text{SiCl}_4}$	Q_t [g/min]	
0,65	9,07	0,379	

Jedyną zmianą w stosunku do parametrów pakietu #3 preformy #8 jest zwiększenie ilości osadzonych warstw z 5 na 15. Wynika to z faktu, że warstwy $\text{SiO}_2\text{-F}$ były znacznie oddalone od środka preformy.

Dla wytworzonej preformy wykonano pomiar rozkładu współczynnika załamania. Wynik pomiaru przedstawiono na Rysunku 5.10. W tabeli 5.22 przedstawiono wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #9.

Tabela 5.22 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #9.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0034	-0,00327	0,48	
CSA [mm ²]	Q_e [g/min]	α_e	α_t
-	-	-	0,33



Rysunek 5.10 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #9.

W preformie #8 pakiet #3 był objęty największym błędem odczytu ze względu na dyfuzję domieszki z warstw o większym stopniu domieszkowania. Powtórzenie syntezy pakietu #3 w preformie #9 pozwoliło uzyskać Δn równą $-0,0034$, co w porównaniu do poprzedniej preformy jest bliższe wartości teoretycznej równej $-0,00327$. Ze względu na dużą średnicę otrzymanej preformy i dużą odległość warstw $\text{SiO}_2\text{-F}$ od środka preformy oszacowanie szerokości warstw $\text{SiO}_2\text{-F}$ było znacznie utrudnione, co uniemożliwiło obliczenie wydajności osadzania szkła.

5.2.10. Preforma #10

W poprzednich syntezach jako substancję fluorującą wykorzystywano CCl_2F_2 . Teoretyczne założenia opracowane w rozdziale 3.1 zostały pomyślnie potwierdzone w eksperymentach. W preformie #10 zmieniona została substancja fluorująca na SF_6 , który podobnie jak CCl_2F_2 jest prekursorem w domieszkowaniu szkła krzemionkowego fluorem, zatem powinien wykazywać bardzo zbliżone zależności. Parametry procesu przedstawione są w tabelach 5.23 i 5.24.

W ramach syntezy preformy #10 przyjęto dwa warianty syntezy w postaci pakietów #1 i #2 różniących się natężeniem przepływu SiCl_4 i SF_6 . W obu pakietach stosunek SF_6 do SiCl_4 był równy ok. 0,32. W przypadku prekursora jakim jest SF_6 maksymalny stosunek molowy do SiCl_4 wynosi ok. 0,6 co wynika z większej ilości atomów fluoru w cząsteczce prekursora. Główną różnicą pomiędzy pakietami jest inne sumaryczne natężenie przepływu

SiCl₄ i SF₆. Pomiędzy pakietem #1 i #2 osadzono dwie warstwy czystego SiO₂ mające na celu odseparowanie warstw SiO₂-F.

Tabela 5.23 Parametry preformy #10, pakiet #1.

v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
100	1350	SF ₆	5
V_{SiCl_4} [ml/min]	V_{SF_6} [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
319,31	100	700	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	n_{SF_6} [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
12,62	4,089	28,62	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	X_{O_2}/X_{SiCl_4}	Q_t [g/min]	
0,32	2,27	0,759	

Tabela 5.24 Parametry preformy #10, pakiet #2.

v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
100	1350	SF ₆	5
V_{SiCl_4} [ml/min]	V_{SF_6} [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
159,65	50	700	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	n_{SF_6} [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
6,313	2,044	28,62	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	X_{O_2}/X_{SiCl_4}	Q_t [g/min]	
0,32	4,53	0,379	

Dla wytworzonej preformy wykonano pomiar rozkładu współczynnika załamania. Wynik pomiaru przedstawiono na Rysunku 5.11. W tabelach 5.25 i 5.26 przedstawiono wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #10.

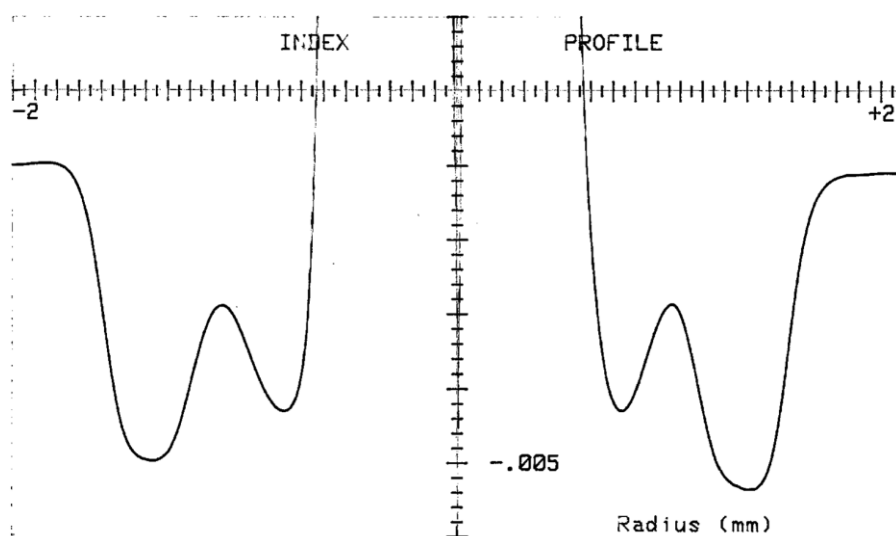
Tabela 5.25 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #10, pakiet #1.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0042	-0,00458	0,51	
CSA [mm ²]	Q_e [g/min]	α_e	α_t
0,824	0,182	0,24	0,35

Tabela 5.26 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #10, pakiet #2.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0033	-0,00413	0,51	
CSA [mm ²]	Q_e [g/min]	α_e	α_t
0,402	0,089	0,23	0,35

Ze względu na brak MFC skalibrowanego na gaz SF₆, konieczne było zastosowanie współczynnika konwersji wobec CCl₂F₂, który wynosi ok. 0,741³. Zastosowanie współczynnika konwersji wiąże się z niepewnością wartości natężenia przepływu gazu rzędu ± 5–10%.



Rysunek 5.11 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #10.

Eksperymentalne wartości Δn mocno odbiegają od wartości teoretycznych, co może wynikać z zastosowania MFC, który nie został skalibrowany na gaz SF₆. Różnica pomiędzy eksperymentalną, a teoretyczną wartością Δn jest większa w przypadku pakietu #2. W obu pakietach stosunek SF₆ do SiCl₄ był taki sam, natomiast różniły się one stosunkiem O₂ do SiCl₄ oraz ilością SiCl₄. W przypadku pakietu #1, w którym natężenie przepływu SiCl₄ wynosiło 500 ml/min otrzymano ponad dwukrotnie grubsze warstwy w porównaniu do pakietu #2 (250 ml/min). Potwierdzają to wartości CSA oraz Q_e uzyskane dla obu pakietów. Ponadto wartości α_e obu pakietów są zbliżone co pokazuje, że wydajność osadzania w tym zakresie Q_t jest niezależna od grubości warstwy dla takiego samego stosunku molowego SF₆ do SiCl₄. Wyniki te sugerują wpływ grubości osadzanych warstw na ilość uzyskanej domieszki fluoru.

³ Np. 100 ml/min CCl₂F₂ = (100 ml/min)·0,741 = 74,1 ml/min SF₆

Na ilość domieszki F w szkłe wpływ bezpośredni ma ciśnienie cząstkowe SiF_4 , które zależy tylko od stosunków molowych reagentów, zatem porównując pakiet #1 i #2 jedyną różnicą wpływającą na wydajność domieszkowania jest stosunek O_2 do SiCl_4 . Różnica pomiędzy teoretyczną Δn uzyskaną dla obu pakietów wynosi $4,5 \cdot 10^{-4}$, natomiast różnica w eksperymentalnych wartościach wyniosła $9,0 \cdot 10^{-4}$. Wpływ grubości osadzanych warstw szkła zostanie omówiony w dalszej części pracy.

Ze względu na charakter domieszkowania analogiczny do CCl_2F_2 nie kontynuowano badań z wykorzystaniem SF_6 .

5.2.11. Preforma #11

Kolejnym krokiem w optymalizacji domieszkowania szkła krzemionkowego F było wykorzystanie SiF_4 jako odczynnika fluorującego. Rozważania teoretyczne przewidują uzyskanie dużo większych domieszek F w szkłe jedynie przy wykorzystaniu SiF_4 . Poza zwiększeniem wydajności domieszkowania, wykorzystanie SiF_4 powinno zmniejszyć wpływ reakcji domieszkowania na ilość powstającego szkła. Parametry procesu przedstawione są w tabeli 5.27.

Tabela 5.27 Parametry preformy #11.

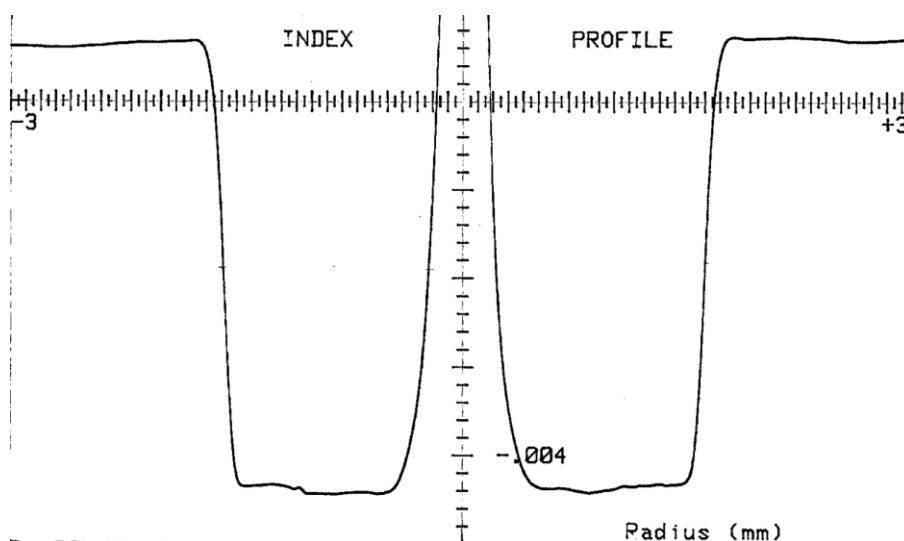
v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
100	1350	SiF_4	10
V_{SiCl_4} [ml/min]	V_{SiF_4} [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
159,65	200	700	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	n_{SiF_4} [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
6,313	8,178	28,62	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	$X_{\text{O}_2}/X_{\text{SiCl}_4}$	Q_t [g/min]	
1,30	4,53	0,379	

W trakcie eksperymentu osadzono 10 warstw szkła $\text{SiO}_2\text{-F}$ z wykorzystaniem SiF_4 . Stosunek molowy SiF_4 do SiCl_4 wynosił ok. 1,30. Dla przyjętej wartości natężenia przepływu SiCl_4 nie można było zastosować większego stosunku substancji fluorującej do SiCl_4 ze względu na ograniczenia wynikające z maksymalnego natężenia przepływu MFC. Podobnie jak w przypadku SF_6 konieczne było zastosowanie współczynnika konwersji wobec CCl_2F_2 , który wynosił 1,01. W celu uproszczenia przyjęto go za równy 1,00.

Dla wytworzonej preformy wykonano pomiar rozkładu współczynnika załamania. Wynik pomiaru przedstawiono na Rysunku 5.12. W tabeli 5.28 przedstawiono wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #11.

Tabela 5.28 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #11.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0051	-0,00521	0,99	
CSA [mm ²]	Q_e [g/min]	α_e	α_t
0,762	0,168	0,44	0,67



Rysunek 5.12 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #11.

Uzyskana w preformie #11 Δn_e wykazuje dobrą zgodność z wartością teoretyczną i wynosi $-0,0051$, co jest największą uzyskaną zmianą współczynnika załamania spośród wykonanych poprzednio preform. Otrzymane warstwy charakteryzują się stosunkowo dużą powierzchnią (CSA), co przekłada się na dużą eksperymentalną wydajność osadzania (α_e). Ze względu na dużą grubość osadzanych warstw, kształt otrzymanej warstwy szkła SiO_2-F jest stosunkowo płaski.

5.2.12. Preforma #12

W poprzedniej preformie pomyślnie otrzymano szkło domieszkowane F przy użyciu SiF_4 . W dalszych etapach badań kontynuowano optymalizację procesu domieszkowania. Ze względu na ograniczenia natężenia przepływu SiF_4 (maks. 200 ml/min) nie było możliwe zwiększenie stosunku SiF_4 do $SiCl_4$ przy zachowaniu wartości natężenia przepływu $SiCl_4$.

Z tego względu zdecydowano się na zmniejszenie natężenia przepływu zarówno SiCl_4 jak i O_2 . Miało to na celu maksymalnie zwiększyć ciśnienie cząstkowe SiF_4 w reakcji. Parametry procesu przedstawione są w tabeli 5.29.

Tabela 5.29 Parametry preformy #12.

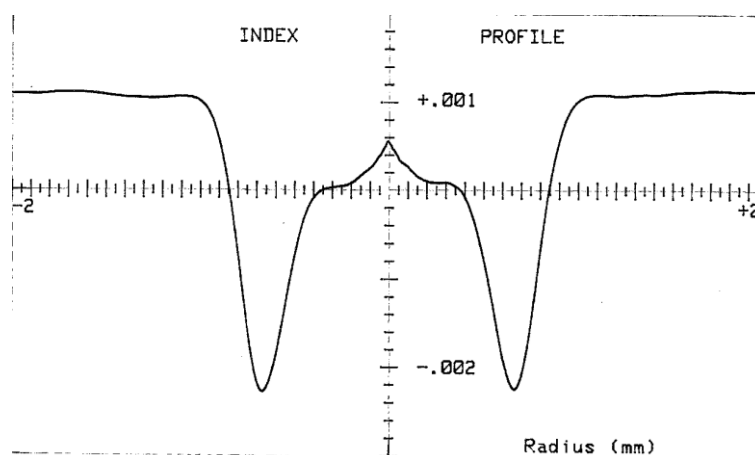
v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
100	1350	SiF_4	5
V_{SiCl_4} [ml/min]	V_{SiF_4} [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
47,9	200	75	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	n_{SiF_4} [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
1,894	8,178	3,067	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	$X_{\text{O}_2}/X_{\text{SiCl}_4}$	Q_t [g/min]	
4,18	1,62	0,114	

Zmniejszenie natężenia przepływu SiCl_4 i O_2 pozwoliło uzyskać ponad czterokrotny (równy 4,18) stosunek SiF_4 do SiCl_4 oraz zmniejszyło nadmiar O_2 do SiCl_4 do 1,62. Tak drastyczne zmiany powinny skutkować znacznym zwiększeniem Δn_t do wartości $-0,00699$. Ze względu na większą grubość osadzanych warstw w przypadku domieszkowania przy użyciu SiF_4 zdecydowano się na osadzenie 5 warstw zamiast 10.

Dla wytworzonej preformy wykonano pomiar rozkładu współczynnika załamania. Wynik pomiaru przedstawiono na Rysunku 5.13. W tabeli 5.30 przedstawiono wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #12.

Tabela 5.30 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #12.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0034	-0,00699	0,96	
CSA [mm ²]	Q_e [g/min]	α_e	α_t
0,262	0,058	0,51	0,65



Rysunek 5.13 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #12.

Uzyskana eksperymentalna wartość Δn_e wyniosła ok. połowę wartości teoretycznej, tj. $-0,0034$. Duża wartość α_e sugeruje, że powodem niskiego stopnia domieszkowania nie jest wysoki stopień trawienia, ani problem z osadzaniem warstw. Ze względu na zmniejszenie natężenia przepływu SiCl_4 otrzymywane warstwy szkła były znacznie cieńsze, co mogło powodować, dyfuzję domieszki fluoru ze szkła zanim uległo ono konsolidacji. Podobny efekt zaobserwowano w pakiecie #2 preformy #10.

5.2.13. Preforma #13

Ze względu na znacznie zmniejszoną grubość otrzymanych warstw $\text{SiO}_2\text{-F}$ oraz jej wpływu na wydajność domieszkowania w kolejnym eksperymencie przywrócono natężenie przepływu SiCl_4 do wartości $159,65 \text{ ml/min}$. Odpowiednio zwiększone zostało natężenie przepływu O_2 , aby zachować niewielki stosunek O_2 do SiCl_4 (ok. $1,62$). Parametry syntezy były najbardziej zbliżone do warunków osadzania z preformy #11. Jedyne różnice to natężenie przepływu O_2 oraz ilość osadzonych warstw. Parametry procesu przedstawione są w tabeli 5.31.

W trakcie eksperymentu pomyślnie osadzono 5 warstw szkła $\text{SiO}_2\text{-F}$. W trakcie syntezy cała ilość O_2 została wprowadzona razem z SiCl_4 jako gaz nośny. Dalsze zmniejszenie stosunku O_2 wobec SiCl_4 wymaga zmiany temperatury sytnika SiCl_4 . Ponadto każdorazowe zmniejszanie tego stosunku zwiększa ryzyko związane z ograniczeniami kinetyki reakcji. Przyjęty w eksperymencie stosunek jest już znacznie obniżony w stosunku do typowego nadmiaru O_2 stosowanego w trakcie osadzania SiO_2 .

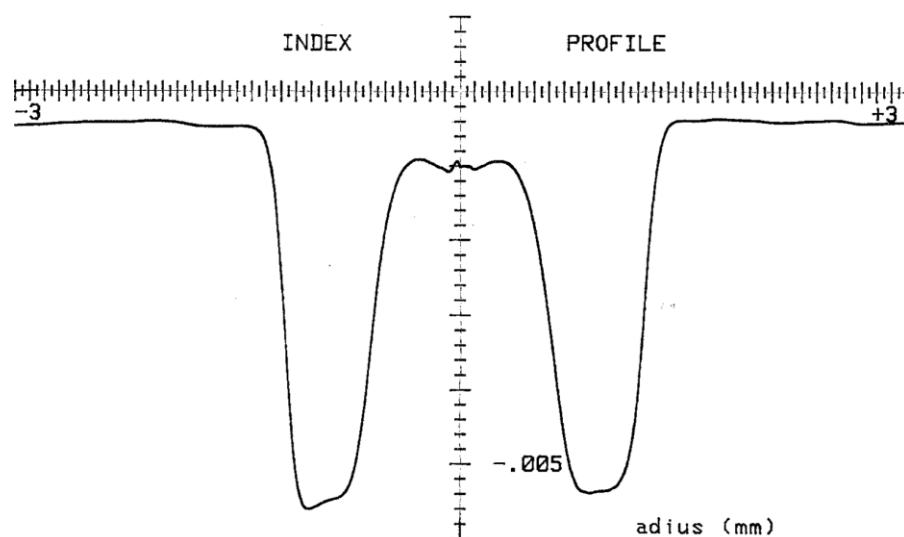
Tabela 5.31 Parametry preformy #13.

v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
100	1350	SiF ₄	5
V_{SiCl_4} [ml/min]	V_{SiF_4} [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
159,65	200	250	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	n_{SiF_4} [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
6,313	8,178	10,22	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	X_{O_2}/X_{SiCl_4}	Q_t [g/min]	
1,30	1,62	0,379	

Dla wytworzonej preformy wykonano pomiar rozkładu współczynnika załamania. Wynik pomiaru przedstawiono na Rysunku 5.14. W tabeli 5.32 przedstawiono wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #13.

Tabela 5.32 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #13.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0051	-0,00596	0,99	
CSA [mm ²]	Q_e [g/min]	α_e	α_t
0,671	0,148	0,39	0,67



Rysunek 5.14 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #13.

Pomimo zmniejszenia stosunku molowego O₂ do SiCl₄ uzyskano Δn równą -0,0051, co odpowiada wynikowi z preformy #11. Wartość ta odbiega od wartości teoretycznej o $8,6 \cdot 10^{-4}$. W odniesieniu do preformy #11 widoczne jest zmniejszenie grubości osadzonych warstw SiO₂-F oraz wydajności osadzania szkła. Ilość osadzonych warstw nie ma wpływu

na parametry warstwy, zatem zmniejszenie obu tych parametrów wynika ze zmniejszenia stosunku O_2 do $SiCl_4$.

5.2.14. Preforma #14

Na podstawie obserwacji i wniosków z wcześniej przeprowadzonych eksperymentów podjęto próbę bezpośredniego sprawdzenia wpływu grubości osadzanych warstw SiO_2 -F na wydajność domieszkowania. W poprzednich eksperymentach nie można było bezpośrednio tego potwierdzić, ponieważ ich parametry tj. stosunki molowe reagentów różniły się w każdym z eksperymentów. Dla potwierdzenia wytworzono preformę #14 w której osadzono 3 pakiety szkła SiO_2 -F różniące się sumarycznym natężeniem przepływu gazów reakcyjnych tj.: $SiCl_4$, SiF_4 i O_2 . W każdym pakiecie stosunki molowe reagentów były takie same, co wykluczało wpływ termodynamiki na wynik eksperymentu. Parametry procesu przedstawione są w tabelach 5.33–5.35.

Tabela 5.33 Parametry preformy #14 pakiet #1.

v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
100	1350	SiF_4	5
V_{SiCl_4} [ml/min]	V_{SiF_4} [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
319,31	200	1400	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	n_{SiF_4} [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
12,63	8,178	57,24	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	X_{O_2}/X_{SiCl_4}	Q_t [g/min]	
0,65	4,53	0,759	

Tabela 5.34 Parametry preformy #14 pakiet #2.

v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
100	1350	SiF_4	5
V_{SiCl_4} [ml/min]	V_{SiF_4} [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
159,65	100	700	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	n_{SiF_4} [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
6,313	4,089	28,62	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	X_{O_2}/X_{SiCl_4}	Q_t [g/min]	
0,65	4,53	0,379	

Tabela 5.35 Parametry preformy #14 pakiet #3.

v_p [mm/min]	T [°C]	Prekursor	N
100	1350	SiF ₄	5
V_{SiCl_4} [ml/min]	V_{SiF_4} [ml/min]	V_{O_2} [ml/min]	V_{He} [ml/min]
79,83	50	350	1500
n_{SiCl_4} [mmol]	n_{SiF_4} [mmol]	n_{O_2} [mmol]	n_{He} [mmol]
3,157	2,044	14,31	61,33
X_F/X_{SiCl_4}	X_{O_2}/X_{SiCl_4}	Q_t [g/min]	
0,65	4,53	0,190	

Parametrem ograniczającym nastawę natężenia przepływu był SiF₄ wobec którego zdecydowano się skalować natężenia przepływu SiCl₄ i O₂. W każdym z pakietów stosunki molowe reagentów wyniosły: 1:0,65:4,53 (SiCl₄:SiF₄:O₂). Dla zminimalizowania wpływu kinetyki reakcji na osadzanie szkła, przyjęto odpowiednio duży nadmiar O₂ do SiCl₄. Stosunek sumarycznego natężenia przepływu gazów reakcyjnych w eksperymencie wynosił 4:2:1 (pakiet #1:pakiet #2:pakiet #3).

Dodatkowa warstwa szkła z obniżonym współczynnikiem załamania osadzona przed pakietem #1 wynika z błędu technologicznego. Jej obecność nie przeszkadza w analizie kolejnych warstw.

Dla wytworzonej preformy wykonano pomiar rozkładu współczynnika załamania. Wynik pomiaru przedstawiono na Rysunku 5.15. W tabelach 5.36-5.38 przedstawiono wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #14.

Tabela 5.36 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #14 pakiet #1.

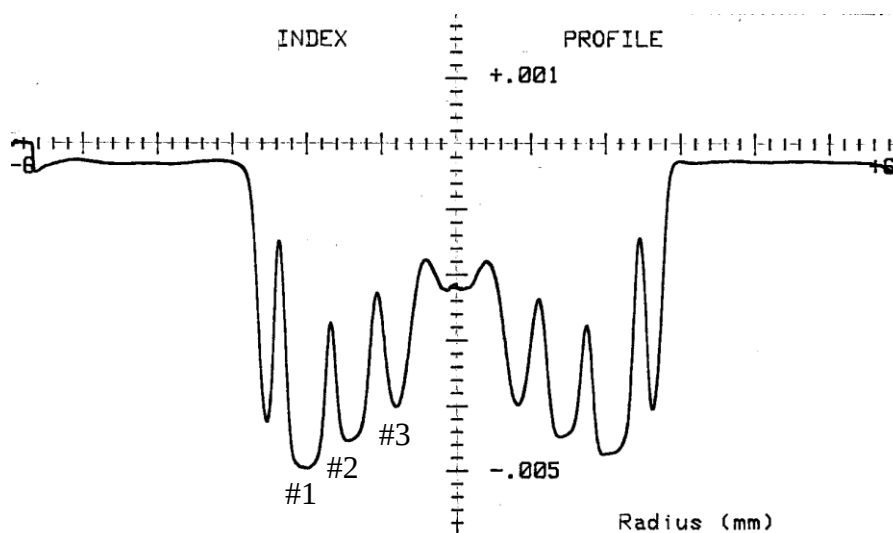
Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0047	-0,00449	1,00	
CSA [mm ²]	Q_e [g/min]	α_e	α_t
1,568	0,347	0,46	0,68

Tabela 5.37 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #14 pakiet #2.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0043	-0,00449	1,00	
CSA [mm ²]	Q_e [g/min]	α_e	α_t
1,006	0,222	0,59	0,68

Tabela 5.38 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #14 pakiet #3.

Δn_e	Δn_t	α_{SiO_2}	
-0,0037	-0,00449	1,00	
CSA [mm ²]	Q _e [g/min]	α_e	α_t
0,502	0,111	0,59	0,68

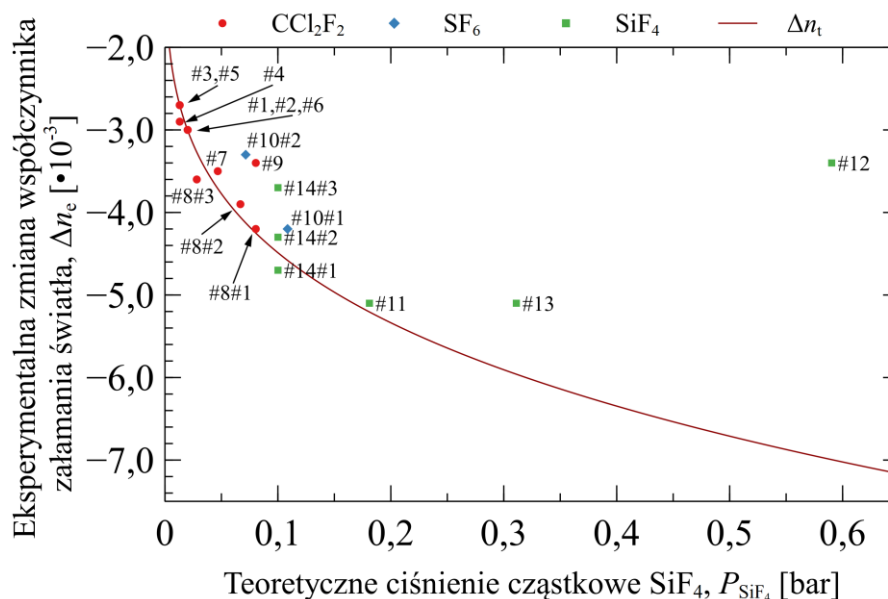


Rysunek 5.15 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #14.

Otrzymane dla każdego pakietu Δn znacznie różnią się pomiędzy sobą co potwierdza wpływ grubości osadzonej warstwy na ilość uzyskanej domieszki. Obliczenia termodynamiczne dla parametrów każdego pakietu pokazują taką samą teoretyczną wartość Δn , co nie jest odzwierciedlone w rzeczywistości. Warstwy osadzone w pakietach #2 i #3 charakteryzowały się dużą wydajnością osadzania równą 0,59, natomiast #1 mniejszą równą 0,46. Zmniejszenie wydajności osadzania pakietu #1 prawdopodobnie jest związane ze zbyt dużym sumarycznym natężeniem przepływu surowców, co powoduje zmniejszenie stopnia konwersji $SiCl_4$ oraz ograniczenie wydajności osadzania [135].

5.3. Podsumowanie

Rysunek 5.16 przedstawia uzyskane w eksperymentach wartości zmiany współczynnika załamania światła (Δn_e). Punkty czerwone, niebieskie i zielone odpowiadają eksperymentom przeprowadzonym z wykorzystaniem odpowiednio CCl_2F_2 , SF_6 i SiF_4 . Krzywa koloru brązowego przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania (Δn_t) obliczona z równania (2.20). Punkty eksperymentalne zostały przedstawione w zależności od ciśnienia cząstkowego SiF_4 wyznaczonego na podstawie analiz termodynamicznych w programie HSC Chemistry 10.



Rysunek 5.16 Zestawienie eksperymentalnych wartości Δn_e przedstawionych w zależności od ciśnienia cząstkowego SiF_4 obliczonego na podstawie parametrów syntezy. Brązowa krzywa przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła obliczoną z równania (2.20).

- Wykorzystując substancje fluorujące tj. CCl_2F_2 , SF_6 i SiF_4 otrzymano preformy zawierające warstwy szkła krzemionkowego domieszkowanego fluorem ($\text{SiO}_2\text{-F}$) o różnym stopniu domieszkowania.
- W większości eksperymentów kierunek zmian eksperymentalnych wartości Δn_e jest w zgodzie z teoretyczną zmianą Δn_t (Rysunek 5-16).
- Zwiększenie stosunku molowego substancji fluorującej do SiCl_4 zwiększa ilość uzyskanej domieszki F w szkłe.
- Zwiększenie stosunku molowego prekursora (CCl_2F_2 , SF_6) do SiCl_4 powoduje powstawanie mniejszej ilości szkła (reakcja prekursora z SiCl_4).

- Zmniejszenie temperatury procesu (reakcji) pozwala na uzyskanie większej ilości domieszki F w szkłe.
- Zmniejszenie prędkości przesuwu palnika wpłynęło na zwiększenie grubości uzyskanych warstw szkła oraz niewielkie zmniejszenie ilości uzyskanej domieszki.
- Na ilość uzyskanej domieszki wpływ ma grubość warstwy osadzanego szkła. W przypadku zbyt cienkich warstw, nie uzyskuje się zakładanego poziomu domieszkowania. Prawdopodobnie wynika to z dyfuzji domieszki w trakcie osadzania szkła.
- Zmniejszenie ilości O_2 w układzie reakcyjnym wpływa na zwiększenie ilości uzyskanej domieszki F w szkłe.
- Wykorzystanie SiF_4 w porównaniu do prekursorów pozwala uzyskać większą ilość domieszki F w szkłe. Ponadto użycie SiF_4 ma dużo mniejszy wpływ na grubość osadzanych warstw szkła.
- Profil zmiany współczynnika załamania światła warstw szkła krzemionkowego domieszkowanego F ma rozmyty kształt wynikający z dużego stopnia dyfuzji fluoru. Jest to niezależne od wykorzystanego surowca.

6. Wytworzenie światłowodów o kształtowanej dyspersji chromatycznej

Na podstawie obserwacji i wniosków z poprzednich rozdziałów części doświadczalnej wytworzono światłowody typu-W, które charakteryzują się kształtowaną krzywą dyspersji chromatycznej. Światłowody te posiadają w strukturze wewnętrznej wysoko domieszkowany GeO_2 rdzeń oraz trench domieszkowany F. Wybrane światłowody wytworzone zostały z eliptycznym rdzeniem i pierścieniem.

Charakterystykę geometryczną wytworzonych światłowodów wykonano za pomocą mikroskopii elektronowej (Phenom Pro Desktop SEM - *Thermo Scientific*) lub optycznej (HRX-01 – *Hirox*).

Wykorzystując technikę interferometrii światła białego zmierzono dyspersję chromatyczną każdego z wytworzonych światłowodów. W przypadku światłowodów dwójłomnych, pomiary dyspersji chromatycznej dokonano oddzielnie dla każdego z modów polaryzacyjnych.

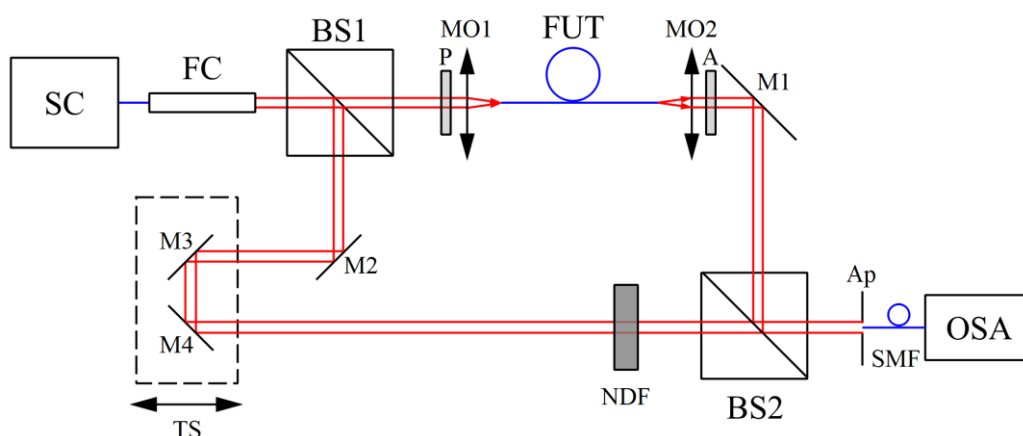
Na podstawie parametrów geometrycznych wytworzonych światłowodów utworzono modele obliczeniowe w oprogramowaniu COMSOL Multiphysics w celu porównania eksperymentalnych wartości dyspersji chromatycznej z wartościami wyznaczonymi metodą numeryczną (FEM).

6.1. Metodyka pomiaru dyspersji chromatycznej

Pomiar dyspersji chromatycznej światłowodów wykonano z wykorzystaniem interferometrii światła białego. Jest to technika, która pozwala na pomiar dyspersji chromatycznej w światłowodach o długości odcinków od kilku cm do pojedynczych metrów. Pomiar najczęściej wykonuje się w układzie interferometru Michelsona [136,137] lub Macha-Zehndera [138–140]. Dyspersję chromatyczną można wyznaczyć np. poprzez pomiar różnicy grupowych dróg optycznych pomiędzy falą odniesienia, a modem światłowodu. W tym przypadku mierzy się zależność położenia prążka zerowego rzędu (dla którego różnica dróg optycznych jest zerowa) od zmiany długości ramienia odniesienia interferometru.

W ramach rozprawy doktorskiej zbudowano stanowisko do interferometrycznego pomiaru dyspersji chromatycznej światłowodów z wykorzystaniem interferometru Macha-

Zehndera w układzie niezbalansowanym (Rysunek 6.1). Układ pozwala na pomiar w zakresie spektralnym od 1200 nm do 2400 nm. Dla zminimalizowania wpływu obiektywów na wynik pomiaru dyspersji chromatycznej, do pomiaru wykorzystywano odcinki światłowodu o długości ok. 1 m. Jako źródło światła wykorzystano źródło supercontinuum (NKT Photonics, SuperK EXTREME), z którego skolimowana wiązka kierowana była na kostkę światłodziącą BS1, na której ulegała podziałowi na dwie wiązki kierowane do dwóch ramion interferometru: ramienia pomiarowego, w którym umieszczony był badany światłowod FUT oraz ramienia odniesienia, w którym wiązka propagowała w wolnej przestrzeni. W ramieniu pomiarowym wiązka trafia na obiektyw MO1, który skupia światło na czole badanego światłowodu. Oba końce światłowodu umieszczone są w uchwytach umożliwiającym ruch w trzech kierunkach. Wiazka wychodząca ze światłowodu kolimowana jest obiektywem MO2, poprzez zwierciadło M1 na kostkę światłodziącą BS2. Opcjonalnie w przypadku, gdy badany światłowod jest światłowodem dwójłonnym przed obiektywem MO1 umieszczono obrotowy polaryzator P, natomiast za obiektywem MO2 umieszczono drugi polaryzator obrotowy służący za analizator.



Rysunek 6.1 Schemat układu do pomiaru dyspersji chromatycznej. SC – źródło supercontinuum; FC – kolimator światłowodowy; BS1, BS2 – kostki światłodziące; MO1, MO2 – obiektywy mikroskopowe; FUT – badany światłowod; M1, M2, M3, M4 – zwierciadła; NDF – przestrajalny filtr szary; TS – stół z przesuwą platformą; Ap – kolimator z aperturą; SMF – jednomodowy światłowod zbierający; OSA – optyczny analizator widma. Elementy opcjonalne: P – polaryzator; A – analizator.

Druga wiązka skierowana do ramienia odniesienia kierowana jest kolejno poprzez zwierciadła M2, M3 i M4 na kostkę światłodziącą BS2. Zwierciadła M3 i M4 umieszczone są na stoliku z przesuwą platformą TS (Thorlabs, DDS220/M), pozwalającą na ruch platformy w zakresie 220 mm z dokładnością $\pm 2,0 \mu\text{m}$ i minimalnym ruchem $0,1 \mu\text{m}$. Przed

kostką światłodziącą BS2 umieszczono przestrzajalny filtr szary NDF pozwalający uzyskać zbliżone moce optyczne w obu ramionach interferometru, co ma bezpośredni wpływ na zwiększenie kontrastu obserwowanych prążków interferencyjnych.

Wiązki z obu ramion interferometru łączą się w kostce światłodziącej BS2, z której kierowane są do światłowodu zbierającego SMF umieszczonego w kolimatorze Ap. Światło odbierane przez światłowód zbierający kierowane jest bezpośrednio do optycznego analizatora widma OSA. Widmo mocy optycznej zbierane przez OSA zmienia się w zależności od różnicy faz pomiędzy wiązkami z obu ramion interferometru. Rejestrowane interferogramy opisuje zależność (6.1):

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)I_1(\lambda) + 2V_1(\lambda, \Delta\phi(\lambda))\sqrt{I_0(\lambda)I_1(\lambda)}\cos[\Delta\phi(\lambda)] \quad (6.1)$$

gdzie $I_0(\lambda)$, $I_1(\lambda)$ - natężenia wiązki odniesienia i pomiarowej; V_1 - widzialność prążków interferencyjnych; $\Delta\phi(\lambda)$ - różnica faz pomiędzy wiązką przechodzącą przez ramię odniesienia, a wiązką przechodzącą przez ramię pomiarowe.

Prążki spektralne mają największą szerokość (kontrast), gdy różnica grupowych dróg optycznych (OPD) w obu ramionach interferometru wynosi 0:

$$\Delta_{MZ}^g = L_{ref} - L_{pom} - N(\lambda)L_{FUT} \quad (6.2)$$

gdzie, L_{ref} – długość drogi optycznej w powietrzu w ramieniu odniesienia; L_{pom} – długość drogi optycznej w powietrzu w ramieniu pomiarowym; $N(\lambda)$ – grupowy współczynnik załamania światła (1.13); L_{FUT} – długość badanego światłowodu.

Różnica faz osiąga wartość ekstremalną dla długości fali, przy której opóźnienia grupowe w obu ramionach interferometru są identyczne. Dzięki temu można określić opóźnienie grupowe wprowadzone przez badany światłowód w zależności od długości fali, śledząc położenie prążka zerowego rzędu podczas zmiany długości ramienia odniesienia. Zmianę długości ramienia odniesienia uzyskuje się poprzez ruch zwierciadeł M3 i M4 umieszczonych na stoliku przesuwym TS, który umożliwia zmianę drogi optycznej w ramieniu odniesienia o 440 mm. Znajdując długości fali zrównoważenia λ_0 dla różnych długości ramienia odniesienia L_{TS} oraz przyjmując jedną z długości fali zrównoważenia jako odniesienie $\lambda_{0,r}$ możliwe jest wyznaczenie zależności $\Delta L(\lambda)$ z równania:

$$\Delta L(\lambda) = \frac{2(L_{TS}(\lambda_0) - L_{TS}(\lambda_{0,r}))}{L_{FUT}} \quad (6.3)$$

gdzie $L_{TS}(\lambda_0)$ – pozycja stolika przesuwego odpowiadająca wybranej długości fali zrównoważenia; $L_{TS}(\lambda_{0,r})$ - pozycja stolika przesuwego odpowiadająca referencyjnej długości fali zrównoważenia.

Zależność $\Delta L(\lambda)$ aproksymowano funkcją w postaci wielomianu Laurenta:

$$\Delta L(\lambda) = A_0\lambda^{-4} + A_1\lambda^{-2} + A_2 + A_3\lambda^2 + A_4\lambda^4 \quad (6.4)$$

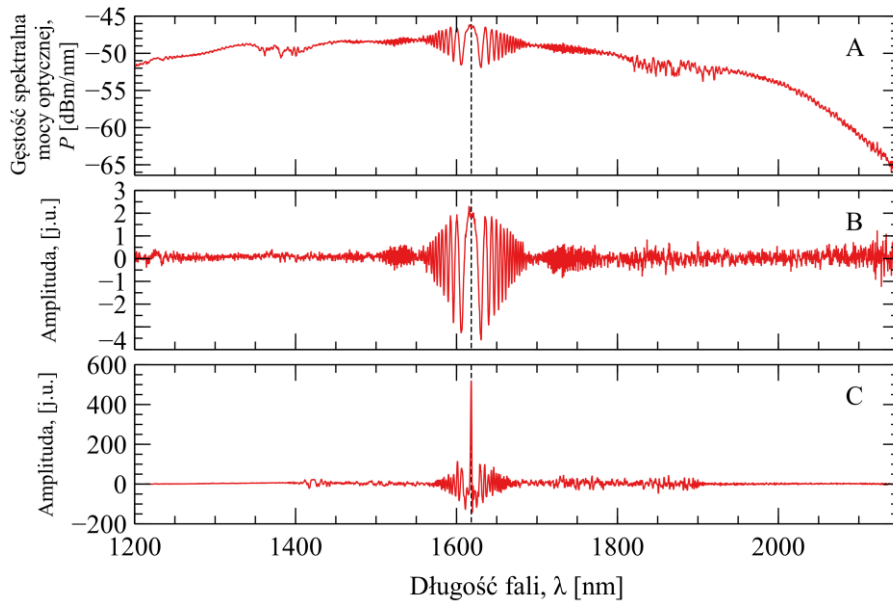
gdzie $A_0, A_1, \dots$ - współczynniki wielomianu.

Dyspersję chromatyczną badanego światłowodu wyznacza się z zależności:

$$D(\lambda) = \frac{1}{c} \frac{d\Delta L(\lambda)}{d\lambda} \quad (6.5)$$

gdzie c – prędkość światła w próżni.

W celu zwiększenia dokładności odczytu długości fali zrównoważenia z zarejestrowanych interferogramów wykorzystano operację autokonwolucji (Rysunek 6.2). Aby z powodzeniem zastosować operację autokonwolucji konieczne było zapewnienie średniego natężenia mocy optycznej bliskiej 0 w całym zakresie spektralnym. W trakcie każdego pomiaru zarejestrowano spektrum tła dla pozycji stolika, dla której w analizowanym zakresie spektralnym nie występowała interferencja. Tak zarejestrowane spektrum tła odejmowano od każdego zarejestrowanego interferogramu, a następnie przeprowadzano operację autokonwolucji.



Rysunek 6.2 Interferogram zarejestrowany przez optyczny analizator widma (A); Interferogram A po odjęciu widma tła (B); wynik operacji autokonwolucji interferogramu z podpunktu B (C). Linia przerywana oznacza pozycję długości fali zrównoważenia λ_0 .

6.2. Wytworzone światłowody z kształtowaną dyspersją chromatyczną

We współpracy z Grupą Optyki Światłowodów Politechniki Wrocławskiej (PWr) pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Wacława Urbańczyka zaprojektowano i wytworzono serie światłowodów typu-W z kształtowaną charakterystyką dyspersji chromatycznej. Wszystkie światłowody zostały wytworzone w ramach projektu „Światłowody utrzymujące polaryzację o kształtowanej dyspersji w zakresie spektralnym 1500–2000 nm” (POIR.04.01.01-00-0024/19-00) współfinansowanego ze środków pochodzących z Unii Europejskiej.

Teoretyczne projekty światłowodów zostały opracowane przez grupę z PWr, natomiast technologia wytworzenia została opracowana w Pracowni Technologii Światłowodów UMCS. Preformy zostały wytworzone z wykorzystaniem linii technologicznej MCVD.

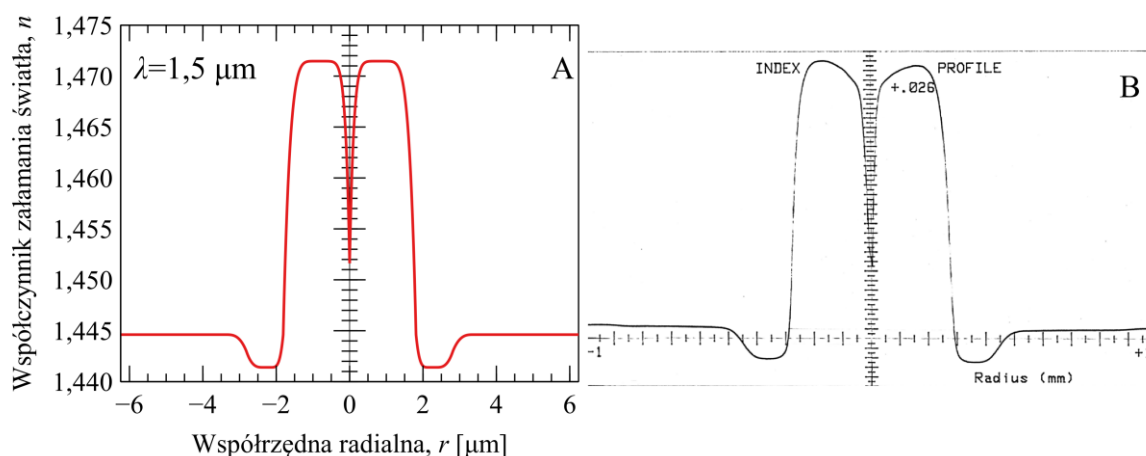
Na podstawie analizy geometrycznej wytworzonych światłowodów oraz pomiarów rozkładów zmiany współczynnika załamania preform opracowano modele FEM dla sprawdzenia korelacji dyspersji chromatycznej zmierzonej eksperymentalnie z wynikiem symulacji. Założenia teoretyczne dotyczące symulacji komputerowych przedstawione są w Rozdziale 5.1. Jedyną zmianą w stosunku do założeń z rozdziału 5.1 było uwzględnienie wpływu domieszki GeO_2 ($-10^\circ\text{C}/1\%$ mol. [115]) i F ($-95^\circ\text{C}/1\%$ wag. [141]) na temperaturę zeszklenia szkła.

6.2.1. Struktura #1

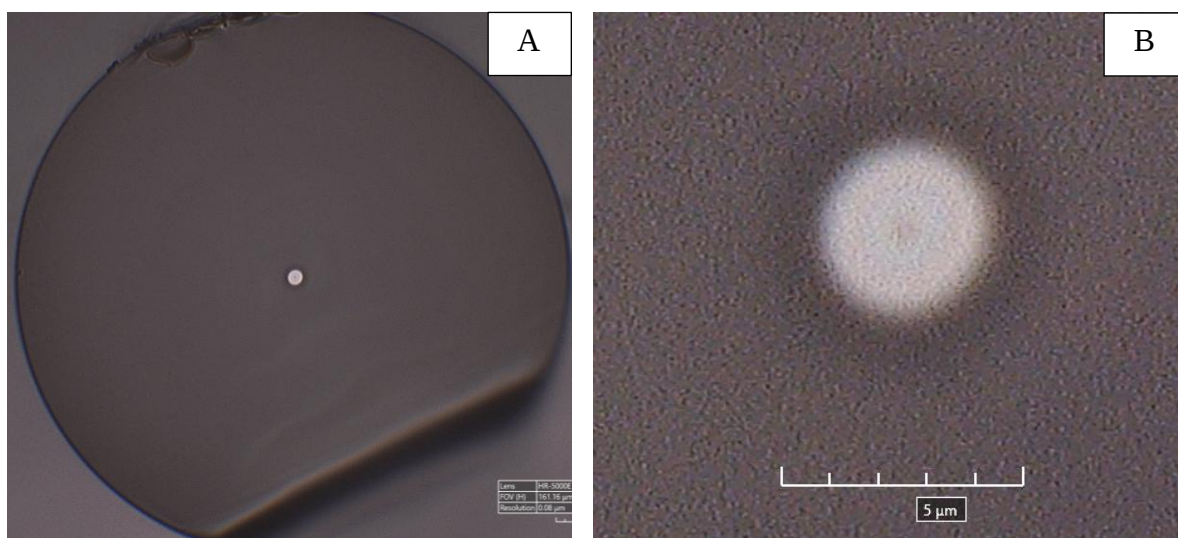
Wykorzystując linię technologiczną MCVD wytworzono preformę światłowodową charakteryzującą się wysokim stopniem domieszkowania rdzenia ($19,6\%$ mol GeO_2), oraz trenchem domieszkowanym F ($0,733\%$ wag. F). Stosunek promienia trencha do rdzenia wynosi ok. 1,56. Profil zmiany współczynnika załamania światła wytworzonej preformy przedstawia Rysunek 6.3B.

Z wytworzonej preformy wytworzono światłowód #1 posiadający rdzeń o geometrii kołowej o promieniu $1,81\ \mu\text{m}$. Zdjęcia wytworzonego światłowodu przedstawione są na Rysunku 6.4. Wykorzystanie mikroskopu optycznego pozwala na identyfikację warstwy domieszkowanej F jako ciemną poświatę wokół rdzenia światłowodu (Rysunek 6.4B).

Na podstawie zdjęć mikroskopowych oraz profilu zmiany współczynnika załamania światła w preformie utworzono model FEM światłowodu #1. Profil współczynnika załamania światła w modelu FEM przedstawiony jest na Rysunku 6.3A.



Rysunek 6.3 Profil współczynnika załamania światła światłowodu #1 odtworzony w programie COMSOL Multiphysics (A). Profil zmiany współczynnika załamania światła preformy wykorzystanej do wytworzenia światłowodu #1 (B).

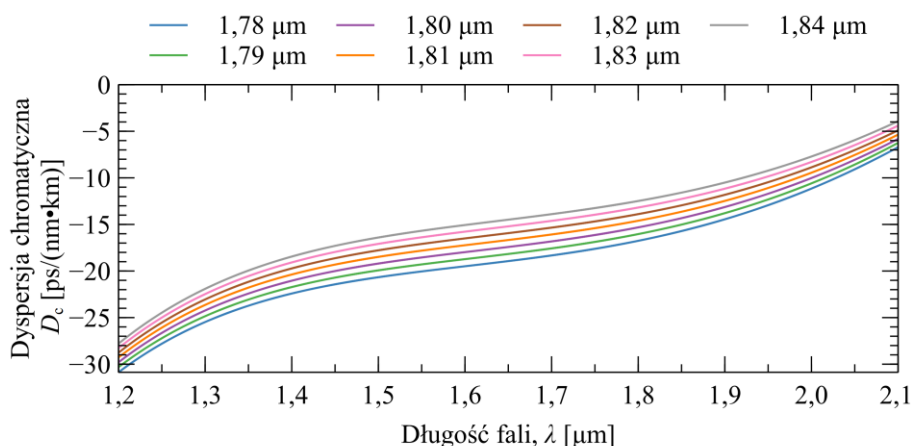


Rysunek 6.4 Mikroskopowy obraz czoła światłowodu #1 (A) oraz zbliżenie na rdzeń z widocznym wokół niego trenchem fluorowym (B).

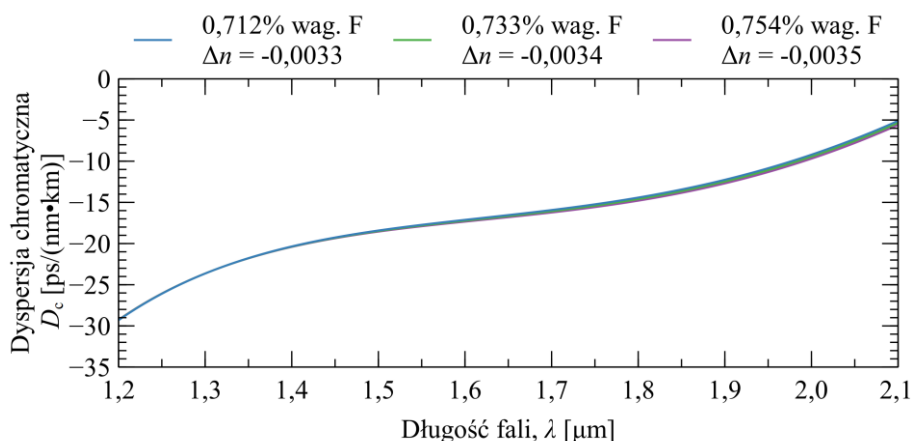
Sprawdzenie zgodności zmierzonej dyspersji chromatycznej z teoretyczną krzywą wymaga dokładnego odwzorowania światłowodu w modelu FEM. Istotny w odtworzeniu modelu światłowodu jest odczyt wymiarów rdzenia ze zdjęć mikroskopowych. W przypadku światłowodów o bardzo małych rdzeniach występuje duża niepewność związana z odczytem wymiarów rdzenia wynikająca z kilku powodów. Pierwszym z nich jest ograniczona rozdzielczość mikroskopu optycznego w szczególności przy dużych

powiększeniach. Ze względu na małą ilość światła przy dużych powiększeniach, obserwacja rdzenia wymaga oświetlenia światłowodu od spodu co powoduje, że w rzeczywistości obserwujemy pole modu światłowodu. W przypadku zdjęć z mikroskopu elektronowego odczyt wymiarów rdzenia jest również obciążony niepewnością wynikającą z rozmycia intensywności emisji na krawędzi rdzenia.

Wpływ dokładności odczytu promienia rdzenia na teoretycznie obliczoną dyspersję chromatyczną przedstawia Rysunek 6.5. Zmiana promienia o $0,05 \mu\text{m}$ powoduje zmianę wartości D_c o ok $4,4 \text{ ps}/(\text{nm}\cdot\text{km})$ dla $\lambda = 1,6 \mu\text{m}$. Niepewność w odczycie wymiarów rdzenia jest szczególnie istotna w przypadku światłowodów o małym rdzeniu.



Rysunek 6.5 Teoretyczne krzywe dyspersji chromatycznej dla światłowodu #1, wyznaczone na podstawie symulacji FEM, dla różnych promieni rdzenia.

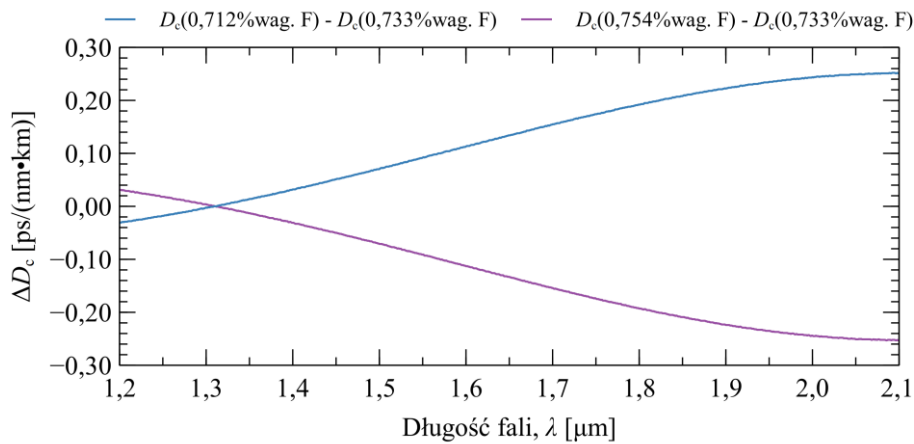


Rysunek 6.6 Wpływ dokładności pomiaru Δn trencha na teoretyczną dyspersję chromatyczną światłowodu #1.

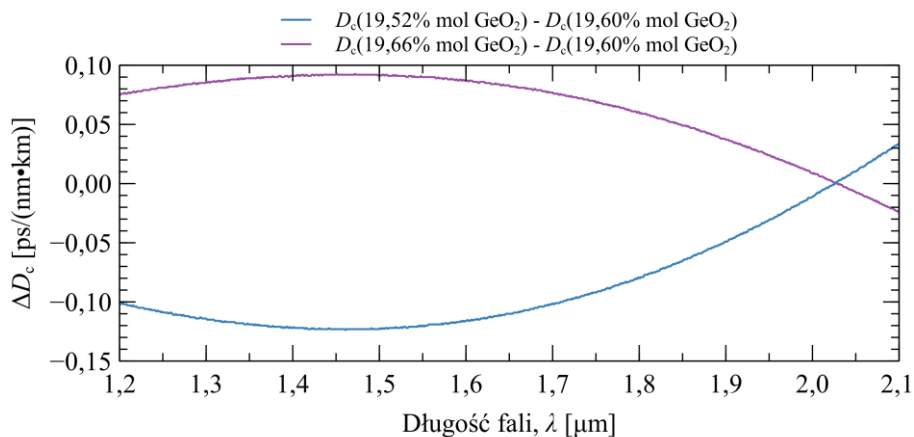
Dodatkowym czynnikiem wpływającym na dokładność modelu FEM ma odwzorowanie profilu współczynnika załamania światła. Ze względu na dokładność pomiaru zmiany współczynnika załamania światła w analizatorze preform ($\Delta n \pm 0,0001$)

największą niepewnością obarczony jest odczyt obszaru trencha domieszkowanego F. W światłowodzie #1 największa wartość Δn w trenchu wynosi ok. $-0,0034$. Wpływ niepewności odczytu Δn trencha przedstawia Rysunek 6.6.

W przypadku światłowodu #1 wpływ dokładności pomiaru Δn trencha na dyspersję chromatyczną jest bardzo niewielki. W celu lepszego przedstawienia wpływu dokładności pomiaru Δn na dyspersję chromatyczną wyniki przedstawiono w postaci różnicy ΔD_c w stosunku do struktury z Δn trencha wynoszącą $-0,0034$ (Rysunek 6.7). Podobną analizę przeprowadzono w przypadku niepewności odczytu Δn w rdzeniu ($\Delta n = 0,0278$) (Rysunek 6.8).



Rysunek 6.7 Różnica w wartości dyspersji chromatycznej światłowodu #1 wynikająca z dokładności pomiaru Δn trencha.

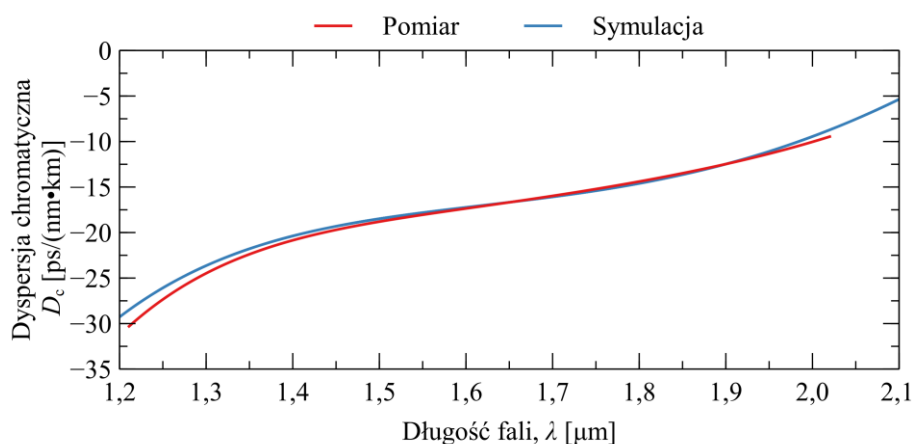


Rysunek 6.8 Różnica w wartości dyspersji chromatycznej światłowodu #1 wynikająca z dokładności pomiaru Δn rdzenia.

Niepewność wartości Δn w trenchu ($-0,0034$) wyrażona w procentach wynosi $\pm 2,9\%$, natomiast w przypadku rdzenia, dla którego Δn jest równa $0,0278$ niepewność wynosi $\pm 0,36\%$. W obu przypadkach pomiaru Δn nie ma dużego znaczenia, a jej wpływ na dyspersję

chromatyczną nie przekracza w analizowanym zakresie spektralnym wartości ok. $\pm 0,25$ ps/(nm·km).

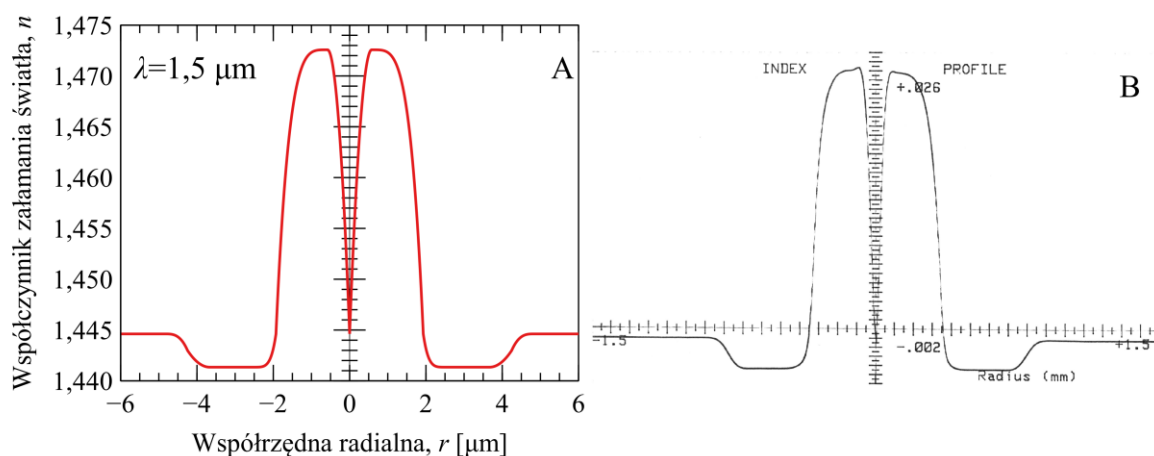
Dyspersja chromatyczna światłowodu #1 wyznaczona eksperymentalnie i teoretycznie przedstawiona jest na Rysunku 6.9. Widoczna jest duża zgodność teorii z eksperymentem. Obecność trencha domieszkowanego F wpłynęła na wypłaszczenie dyspersji chromatycznej światłowodu. Niewielkie różnice pomiędzy krzywą eksperymentalną i teoretyczną wynikają z nieidealnego odwzorowania modelu FEM. W przypadku krzywej eksperymentalnej istnieje niepewność związana z aproksymacją danych pomiarowych wielomianem.



Rysunek 6.9 Dyspersja chromatyczna światłowodu #1. Wynik pomiaru zestawiono z teoretyczną krzywą dyspersji chromatycznej wyznaczoną na podstawie symulacji FEM.

6.2.2. Struktura #2

Następnym krokiem było wytworzenie preformy charakteryzującej się podobnym poziomem domieszkowania jak w strukturze #1, ale posiadającym zwiększony stosunek promienia trencha do rdzenia wynoszący 2,2. Wytworzono preformę z rdzeniem domieszkowanym GeO_2 (20,4% mol) i trenchem domieszkowanym F (0,733% wag. F). Profil zmiany współczynnika załamania światła wytworzonej preformy przedstawia Rysunek 6.10B.



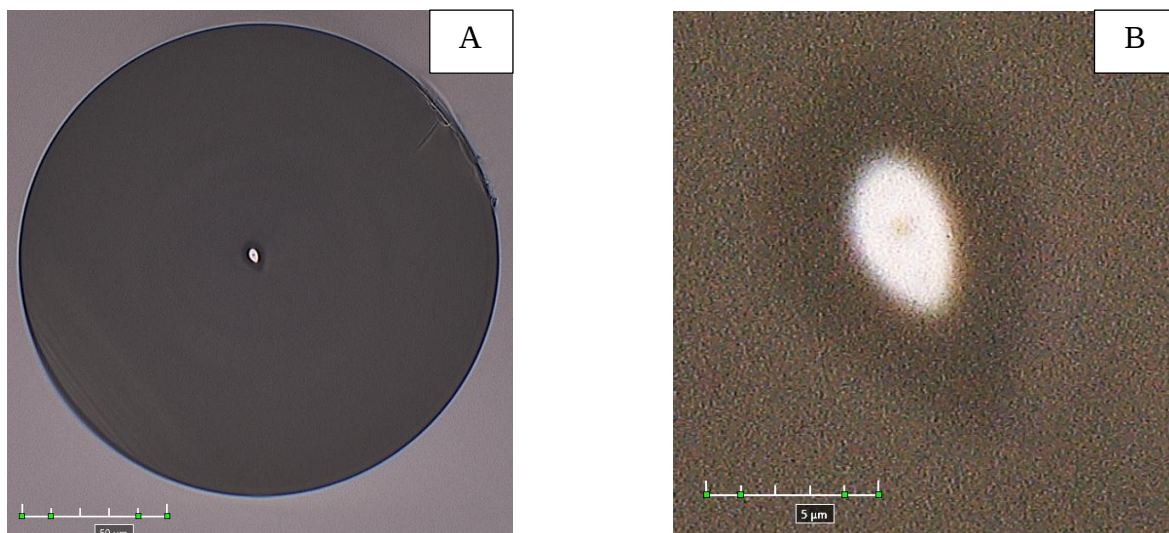
Rysunek 6.10 Profil współczynnika załamania światła światłowodu #2/1 w kierunku osi X odtworzony w programie COMSOL Multiphysics (A). Profil zmiany współczynnika załamania światła preformy wykorzystanej do wytworzenia światłowodów #2 (B).

Z wytworzonej preformy wyciągnięto cztery światłowody różniące się wymiarami rdzenia co uzyskano poprzez zmianę średnicy zewnętrznej płaszczu podczas procesu wyciągania. Wytworzone światłowody posiadają eliptyczny rdzeń o eliptyczności $e \approx 1,63$. Zdjęcie światłowodu #2/4 przedstawia Rysunek 6.11. Podobnie jak w światłowodzie #1, na zdjęciach mikroskopowych widoczny jest ciemniejszy obszar warstwy domieszkowanej F. Wymiary rdzeni wytworzonych światłowodów przedstawia Tabela 6.1.

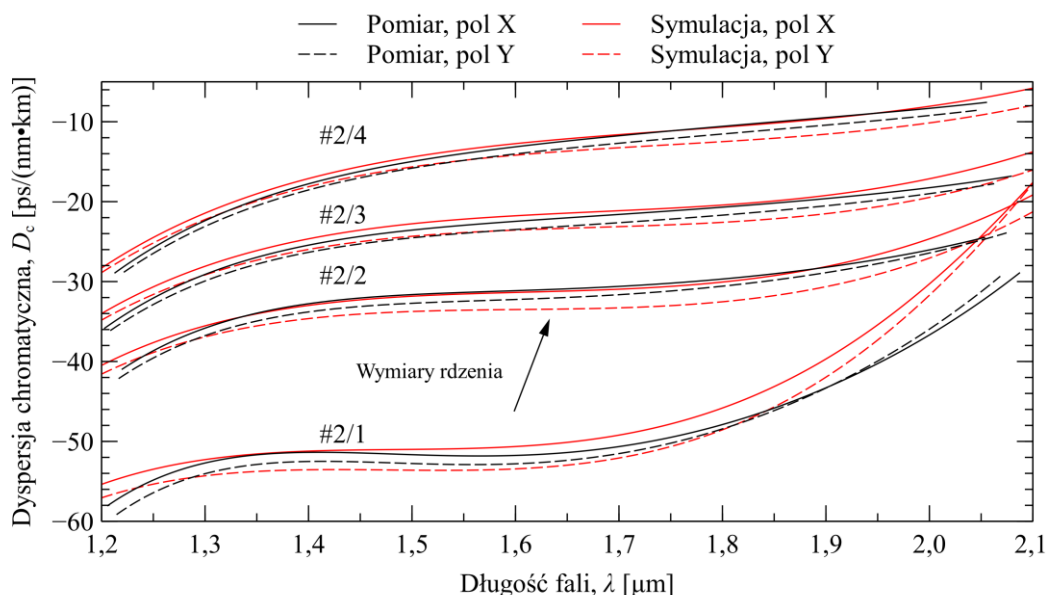
Tabela 6.1 Wymiary rdzeni światłowodów #2.

Wymiary rdzenia	Numer światłowodu			
	#2/1	#2/2	#2/3	#2/4
r_x [μm]	1,93	2,15	2,30	2,46
r_y [μm]	1,18	1,32	1,41	1,51

Na podstawie zdjęć mikroskopowych oraz profilu zmiany współczynnika załamania światła w preformie utworzono model FEM światłowodu #2. Profil współczynnika załamania światła światłowodu #2/1 w modelu FEM przedstawiony jest na Rysunku 6.10A.



Rysunek 6.11 Mikroskopowy obraz czoła światłowodu #2/4 (A) oraz zbliżenie na rdzeń z widocznym wokół niego trenchem fluorowym (B).



Rysunek 6.12 Dyspersja chromatyczna światłowodów #2: wyniki eksperymentalne przedstawiono kolorem czarnym, a wyniki symulacji kolorem czerwonym. Linie ciągłe i przerywane reprezentują odpowiednio polaryzację X i Y.

Wyniki pomiarów dyspersji chromatycznej wraz z wynikami symulacji przedstawia Rysunek 6.12. Wszystkie wytworzone światłowody charakteryzują się płaską dyspersją w szerokim zakresie spektralnym. W przypadku światłowodu #2/1 zakres płaskiej dyspersji jest ograniczony do $\lambda \approx 1,7$ powyżej której światłowód wykazuje słabsze prowadzenie modów podstawowych. Wyniki pomiarów potwierdzają teoretyczne analizy z rozdziału 4.2.3. Zwiększanie wymiarów rdzenia powoduje zmianę kształtu dyspersji chromatycznej wraz ze zwiększeniem jej wartości.

Odwzorowanie światłowodu w modelu FEM pozwoliło uzyskać bardzo dobrą zgodność pomiędzy teorią, a eksperymentem. Niezgodność wartości dyspersji na początku i na końcu zakresu pomiarowego wynika z nieidealnego odwzorowania modelu FEM oraz niepewności z pomiaru dyspersji chromatycznej. Największe odstępstwa widoczne są w przypadku światłowodu #2/1 w zakresie dłuższych fal. W tym zakresie mod podstawowy jest słabiej prowadzony przez rdzeń i mocno wycieka do trencha i płaszcza. W tym zakresie duże znaczenie ma odwzorowanie kształtu i właściwości materiałowych całego profilu, a w szczególności trencha. Pomimo pewnych niezgodności, ogólny trend zmian dyspersji chromatycznej oraz ich kształt są zgodne z przewidywaniami teoretycznymi oraz wynikami eksperymentalnymi.

6.2.3. Struktura #3

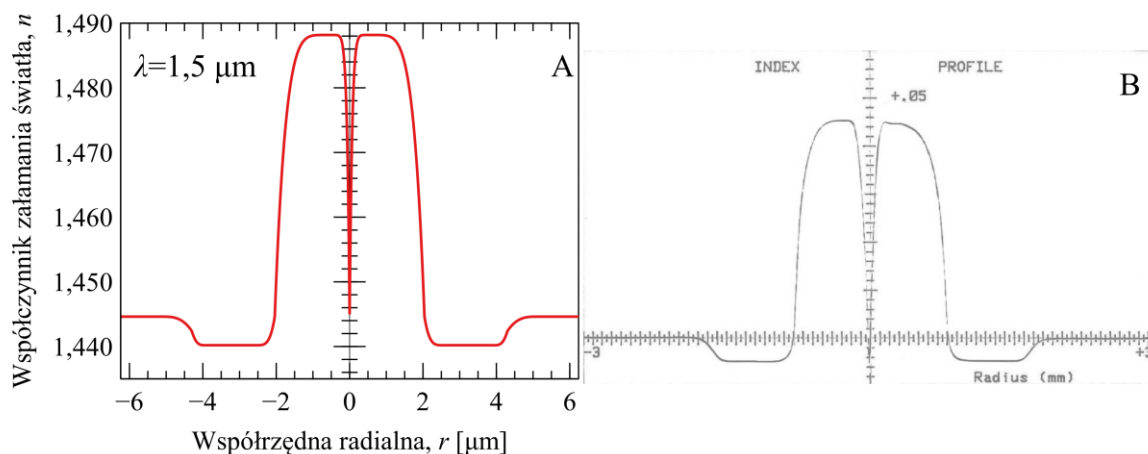
Struktura #3 znacznie różniła się ilością domieszek w rdzeniu i trenchu. Zwiększono domieszkę GeO_2 do stężenia ok. 31,6% mol, natomiast ilość domieszki F zwiększono do ok. 0,99% wag. Stosunek promienia trencha do rdzenia pozostał na zbliżonym poziomie tj. ok. 2,2. Na podstawie założeń, wytworzono preformę, której profil zmiany współczynnika załamania światła przedstawia Rysunek 6.13B.

Z wytworzonej preformy wyciągnięto serię sześciu światłowodów różniących się promieniem rdzenia oraz średnicą zewnętrzną płaszcza. Rdzenie wytworzonych światłowodów posiadały geometrię kołową, a ich wymiary przedstawia Tabela 6.2. Zdjęcie mikroskopowe przykładowego światłowodu #3/6 przedstawia Rysunek 6.14.

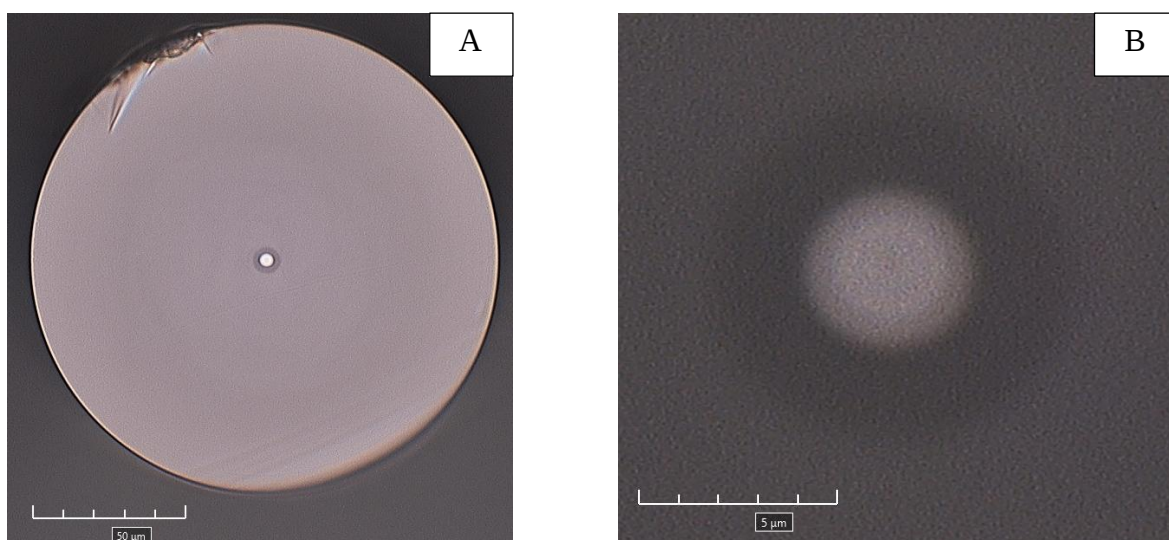
Tabela 6.2 Wymiary rdzeni światłowodów #3.

Numer światłowodu						
Wymiary rdzenia	#3/1	#3/2	#3/3	#3/4	#3/5	#3/6
$r [\mu\text{m}]$	1,10	1,24	1,43	1,67	1,86	2,04

Na podstawie zdjęć mikroskopowych oraz profilu zmiany współczynnika załamania światła w preformie opracowano model FEM światłowodu #3. Profil współczynnika załamania światła światłowodu #3/6 w modelu FEM przedstawiony jest na Rysunku 6.13A.



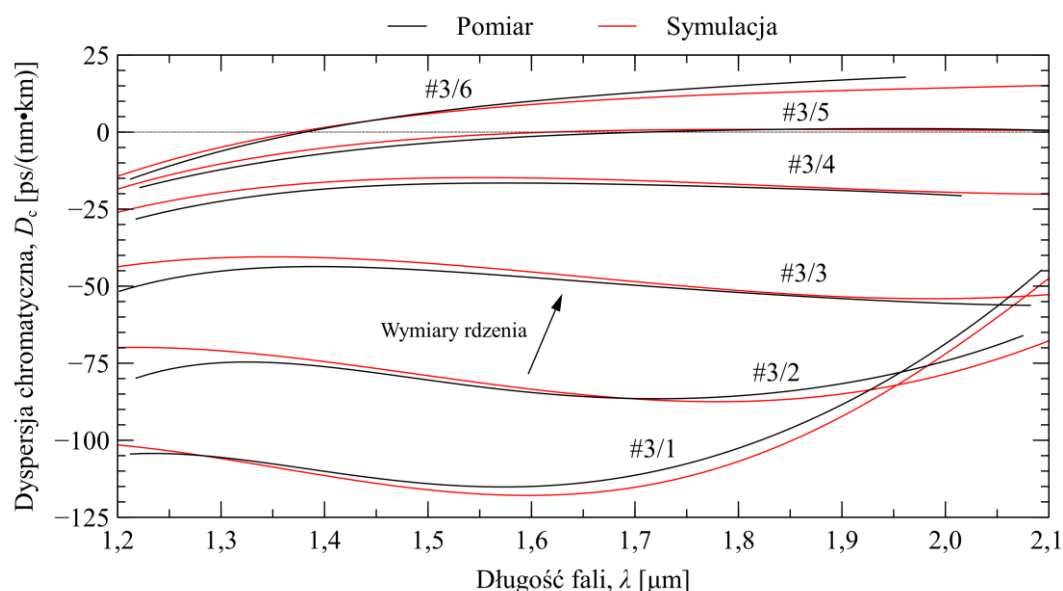
Rysunek 6.13 Profil współczynnika załamania światła światłowodu #3/6 odtworzony w programie COMSOL Multiphysics (A). Profil zmiany współczynnika załamania światła preformy wykorzystanej do wytworzenia światłowodów #3 (B).



Rysunek 6.14 Mikroskopowy obraz czoła światłowodu #3/6 (A) oraz zbliżenie na rdzeń z widocznym wokół niego trenchem fluorowym (B).

Wyniki pomiaru dyspersji chromatycznej oraz teoretycznie obliczone krzywe dyspersji chromatycznej światłowodów #3 przedstawia Rysunek 6.15. Uzyskano bardzo dobrą zgodność dyspersji chromatycznej obliczonej na podstawie symulacji FEM z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie. Zwiększenie ilości domieszek GeO_2 i F odpowiednio w rdzeniu i trenchu pozwoliło otrzymać światłowody charakteryzujące się płaską dyspersją w szerokim zakresie długości fali oraz wartości, zarówno w zakresie dyspersji anomalnej jak i normalnej. Szeroki zakres wartości uzyskanych dyspersji chromatycznych wynika z około dwukrotnej różnicy promieni rdzenia pomiędzy skrajnymi światłowodami tj. #3/1 i #3/6. Światłowód #3/6 o promieniu $r = 2,04 \mu\text{m}$ charakteryzuje się płaską dyspersją oraz maksimum dyspersji chromatycznej sięgającym wartości ok 18

ps/(nm·km), natomiast dyspersja chromatyczna wariantu #3/1 o promieniu $r = 1,1 \mu\text{m}$ w minimum krzywej dyspersji chromatycznej wynosi ok. $-115 \text{ ps}/(\text{nm}\cdot\text{km})$. Odpowiednio dopasowując promień rdzenia przy zachowaniu profilu współczynnika załamania światła możliwe jest dopasowanie krzywej dyspersji chromatycznej do pożądanej wartości. Na uwagę zasługuje światłowód #3/5, którego dyspersja chromatyczna jest bardzo bliska zeru w szerokim zakresie spektralnym ($1,6\text{--}2,1 \mu\text{m}$).

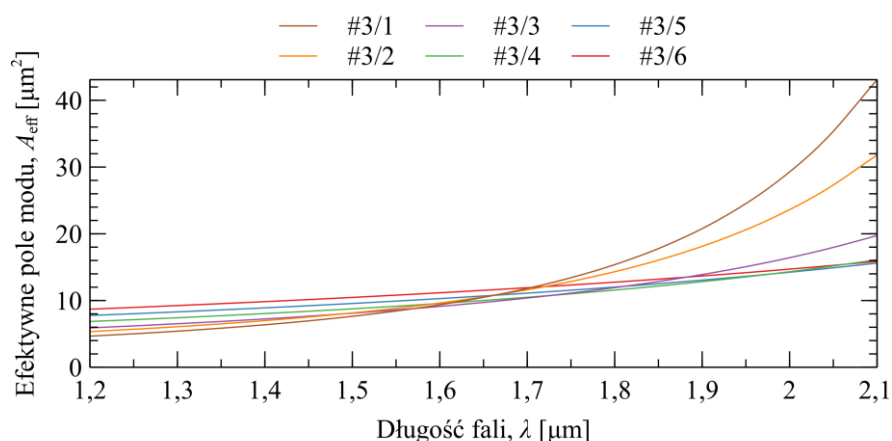


Rysunek 6.15 Dyspersja chromatyczna światłowodów #3: wyniki eksperymentalne przedstawiono kolorem czarnym, a wyniki symulacji kolorem czerwonym.

Pomimo tego, że zmiana wymiarów rdzenia wpływa bezpośrednio na zakres pracy jednomodowej (Tabela 6.3), to każdy z przedstawionych światłowodów wykazuje niskie wartości efektywnego pola modu A_{eff} (Rysunek 6.16). W połączeniu z wysokim nieliniowym współczynnikiem załamania wynikającym z wysokiej zawartości domieszki GeO_2 , światłowody #3 charakteryzują się dużym współczynnikiem nieliniowości γ co ma szczególne znaczenie w przypadku zastosowań nieliniowych.

Tabela 6.3 Długości fali odcięcia wytworzonych światłowodów.

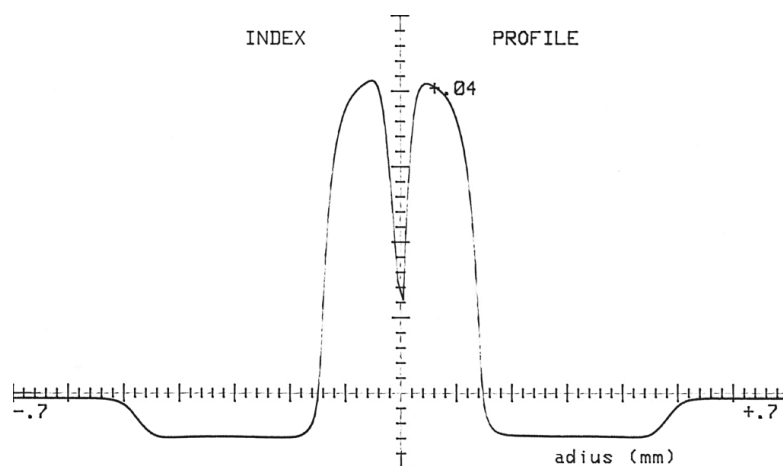
Numer światłowodu						
Długość fali odcięcia	#3/1	#3/2	#3/3	#3/4	#3/5	#3/6
$\lambda_c [\mu\text{m}]$	0,858	0,950	1,102	1,298	1,459	1,650



Rysunek 6.16 Efektywne pole modu światłowodów #3 obliczone w modelu FEM.

6.2.4. Struktura #4

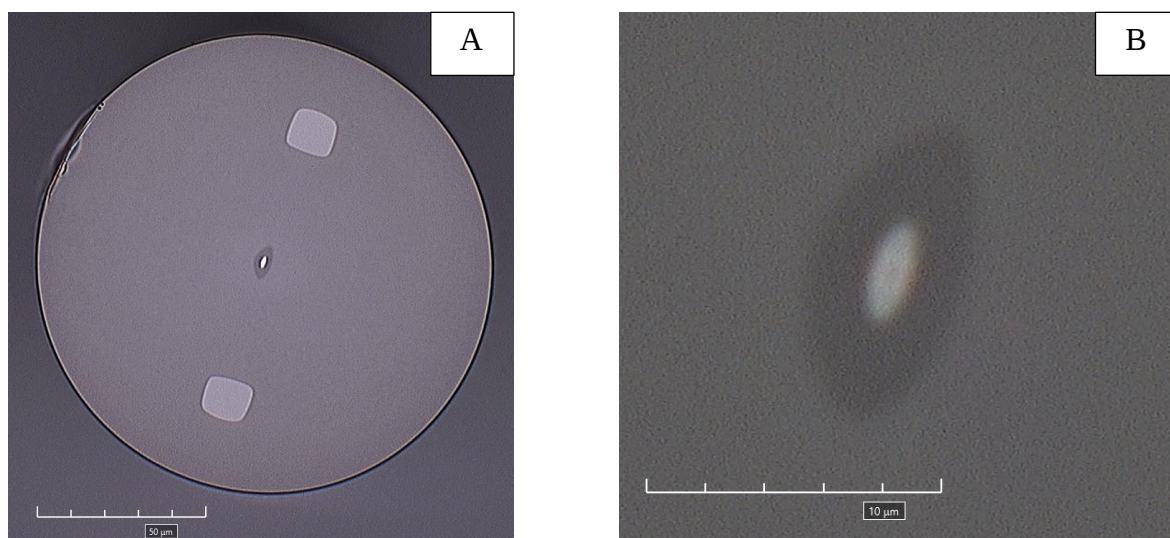
Struktura #4 charakteryzuje się poziomem domieszek w rdzeniu i trenchu podobnym do poprzedniej serii światłowodów, odpowiednio wynoszącym 30,1% mol GeO_2 i 1,08% wag. F. Zmianie uległ stosunek szerokości trenchu do rdzenia, który został zwiększony z wartości ok. 2,2 do ok. 3,1. Profil zmiany współczynnika załamania światła wytworzonej preformy przedstawia Rysunek 6.17.



Rysunek 6.17 Profil zmiany współczynnika załamania światła preformy wykorzystanej do wytworzenia światłowodów #4.

Z wytworzonej preformy wyciągnięto serię pięciu światłowodów różniących się wymiarami rdzenia (Tabela 6.4) oraz średnicą zewnętrzną płaszczu. Wszystkie światłowody posiadały wysoce eliptyczny rdzeń o eliptyczności $e \approx 2,30$. Zdjęcie przykładowego światłowodu #4 przedstawia Rysunek 6.18. Dwa kwadratowe obszary widoczne po bokach światłowodu służą jako znaczniki wyznaczające orientację kierunków osi elipsy rdzenia.

Po wykonaniu zdjęć mikroskopowych zauważono, że rdzeń światłowodu posiada inną eliptyczność niż warstwa trencha, której eliptyczność wynosi $e_t \approx 1,90$. Różny stopień eliptyczności rdzenia i trencha wynika z innych właściwości materiałowych obu kompozycji szkieł oraz z innej odległości danej warstwy od środka preformy.



Rysunek 6.18 Mikroskopowy obraz czola światłowodu #4/5 (A) oraz zbliżenie na rdzeń z widocznym wokół niego trenchem fluorowym (B).

Tabela 6.4 Wymiary rdzeni światłowodów #4.

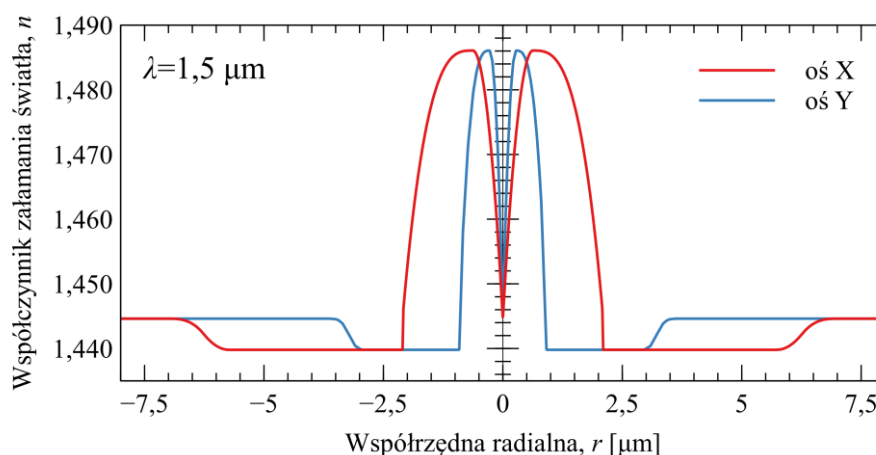
Numer światłowodu					
Wymiary rdzenia	#4/1	#4/2	#4/3	#4/4	#4/5
r_x [μm]	1,59	1,70	1,83	1,97	2,10
r_y [μm]	0,69	0,74	0,80	0,86	0,91

Na podstawie zdjęć mikroskopowych światłowodu #4 oraz profilu zmiany współczynnika załamania światła preformy opracowano model FEM światłowodów #4, w których uwzględniono inne eliptyczności rdzenia i trencha. Profil współczynnika załamania światła w modelu FEM przedstawia Rysunek 6.19.

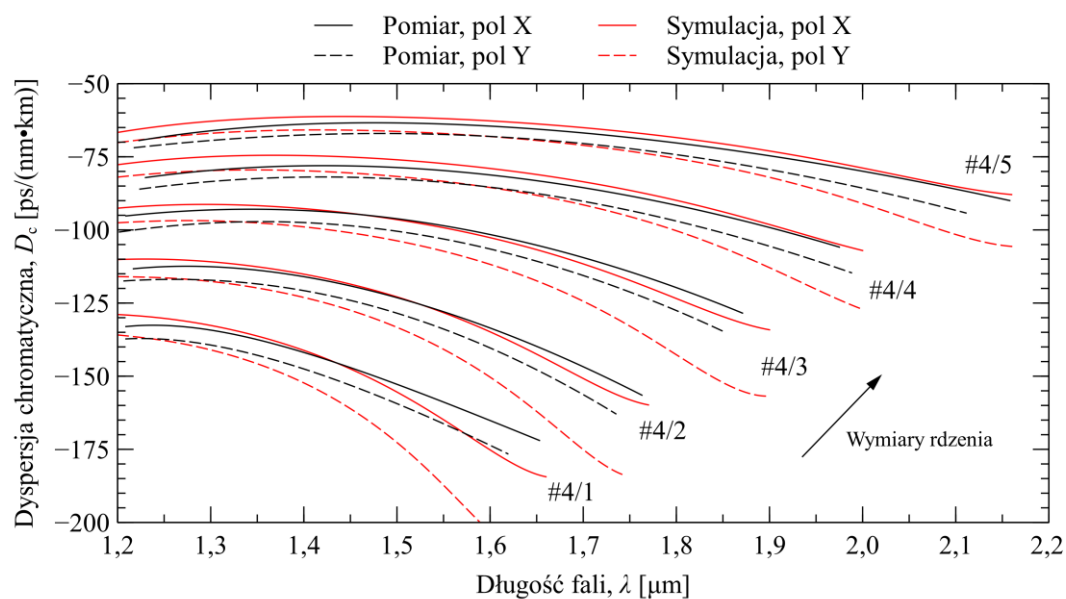
Rysunek 6.20 przedstawia dyspersje chromatyczne światłowodów #4. Zwiększenie stosunku promienia trencha do rdzenia znacznie wpłynęło na kształt dyspersji chromatycznej wytworzonych światłowodów. W analizowanym zakresie spektralnym, wszystkie światłowody charakteryzują się dyspersją chromatyczną w zakresie normalnym, a trend ich zmian z długością fali jest skierowany w kierunku wartości ujemnych. Maksymalny zakres zmierzonych dyspersji chromatycznych wynika z odcięcia modów

podstawowych. W przypadku światłowodu #4/1 minimum krzywej dyspersji chromatycznej wynosi ok. $-176,53 \text{ ps}/(\text{nm}\cdot\text{km})$.

Dyspersja chromatyczna obliczona na podstawie symulacji w programie COMSOL Multiphysics wykazuje mniejszą zgodność w porównaniu do poprzednich światłowodów. Trend zmian wartości D_c związany ze zmianą wymiarów rdzenia został zachowany, natomiast widoczne są odstępstwa od krzywych wyznaczonych eksperymentalnie. Szczególnie są one widoczne w zakresie spektralnym światłowodów, w którym mody podstawowe wykazują już słabsze prowadzenie. Odstępstwa pomiędzy symulacją, a eksperymentem związane są z niedokładnością odwzorowania rzeczywistej struktury światłowodu w modelu FEM, co w przypadku małych wymiarów rdzenia i dużych eliptyczności nie jest trywialne. Ze względu na duży wpływ trencha na właściwości optyczne światłowodu, niedokładność odwzorowania rzeczywistego profilu trencha znacznie wpływa na dyspersję chromatyczną. Ze względu na rozmycie granicy warstwy szkła domieszkowanego F odwzorowanie dokładnego kształtu i wymiarów obarczone jest znacznym błędem.



Rysunek 6.19 Profil współczynnika załamania światła światłowodu #4/5 odtworzony w programie COMSOL Multiphysics. Na wykresie przedstawiono profile dla obu osi elipsy.



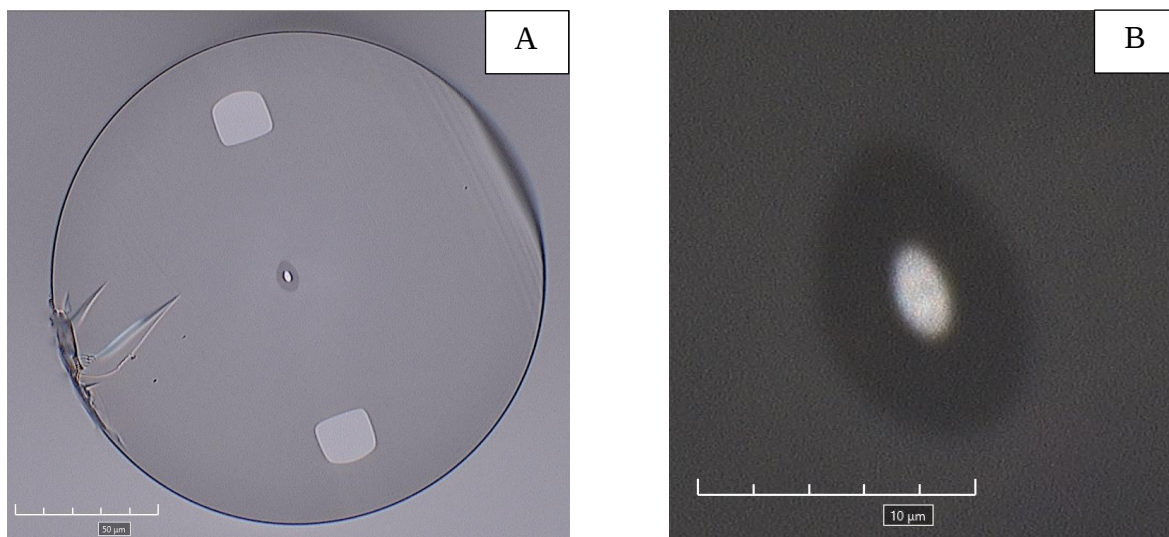
Rysunek 6.20 Dyspersja chromatyczna światłowodów #4: wyniki eksperymentalne przedstawiono kolorem czarnym, a wyniki symulacji kolorem czerwonym. Linie ciągłe i przerywane reprezentują odpowiednio polaryzację X i Y.

6.2.5. Struktura #5

Ostatnia struktura światłowodów o kształtowanej dyspersji chromatycznej jest wariantem struktury #4 różniącym się eliptycznością rdzenia i trencha. Światłowody #5 zostały wytworzone z tej samej preformy przedstawionej w poprzednim rozdziale (Rysunek 6.17). Wyciągnięto serię pięciu światłowodów różniących się wymiarami rdzenia i średnicą zewnętrzną płaszczka. Światłowody #5 charakteryzują się rdzeniem i trenchem o eliptyczności wynoszącej odpowiednio $e \approx 1,82$ i $e_t \approx 1,60$. Zdjęcie wybranego światłowodu #5 przedstawia Rysunek 6.21 natomiast wymiary rdzeni poszczególnych światłowodów przedstawia Tabela 6.5.

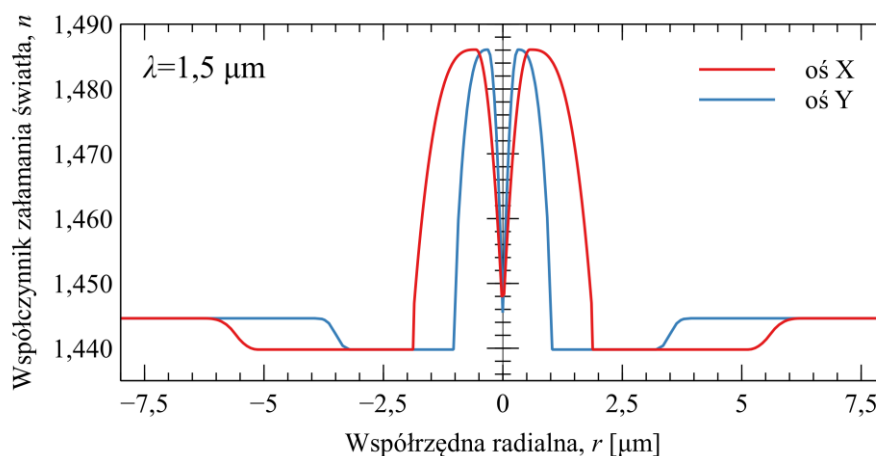
Tabela 6.5 Wymiary rdzeni światłowodów #5.

Wymiary rdzenia	Numer światłowodu				
	#5/1	#5/2	#5/3	#5/4	#5/5
r_x [μm]	1,39	1,55	1,66	1,78	1,88
r_y [μm]	0,76	0,85	0,91	0,98	1,03



Rysunek 6.21 Mikroskopowy obraz czola światłowodu #5/5 (A) oraz zbliżenie na rdzeń z widocznym wokół niego trenchem fluorowym (B).

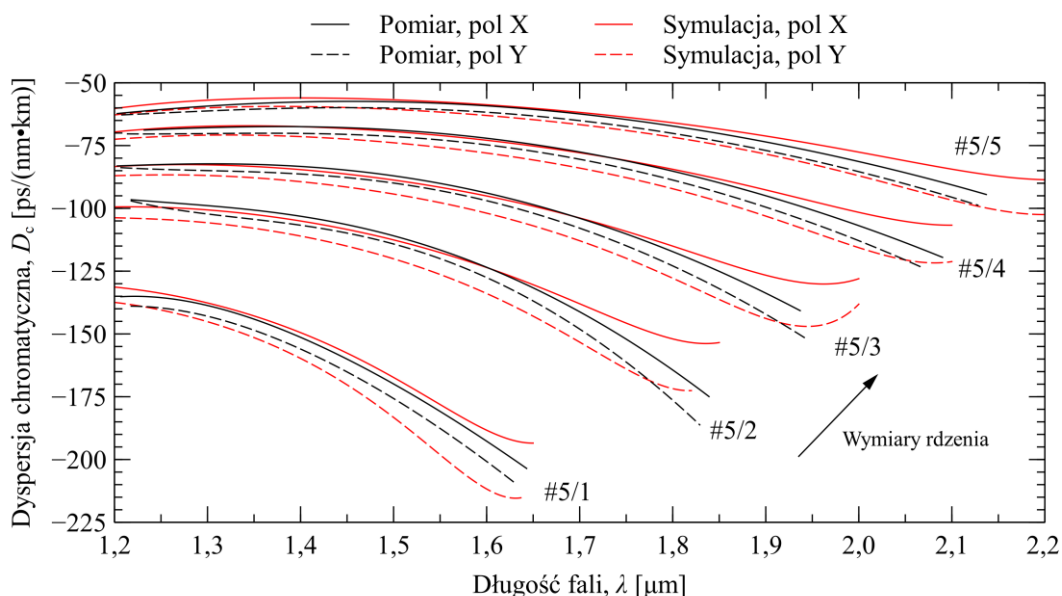
Na podstawie zdjęć mikroskopowych światłowodu #5 oraz profilu zmiany współczynnika załamania światła preformy utworzono model FEM światłowodów #5, w których uwzględniono inne eliptyczności rdzenia i trencha. Profil współczynnika załamania światła w modelu FEM przedstawia Rysunek 6.22.



Rysunek 6.22 Profil współczynnika załamania światła światłowodu #5/5 odtworzony w programie COMSOL Multiphysics. Na wykresie przedstawiono profile dla obu osi elipsy.

Dyspersja chromatyczna światłowodów #5 kształtem jest bardzo zbliżona do krzywych uzyskanych dla światłowodów #4. Pokazuje to, że eliptyczność rdzenia nie ma znacznego wpływu na kształt krzywej dyspersji chromatycznej. Zmniejszenie eliptyczności rdzenia zmniejszyło separację pomiędzy dyspersjami chromatycznymi poszczególnych modów polaryzacyjnych. Podobnie jak w poprzednim rozdziale, trend zmian dyspersji chromatycznej wynikający ze zmiany wymiarów rdzenia jest zachowany. Również w tym

przypadku widoczne są odstępstwa krzywych wyznaczonych na podstawie symulacji od krzywych wyznaczonych eksperymentalnie. Przyczyny odstępstw zostały omówione w rozdziale 6.2.4.



Rysunek 6.23 Dyspersja chromatyczna światłowodów #5: wyniki eksperymentalne przedstawiono kolorem czarnym, a wyniki symulacji kolorem czerwonym. Linie ciągłe i przerywane reprezentują odpowiednio polaryzację X i Y.

6.3. Podsumowanie

- Wykorzystując technologię wytwarzania preform metodą MCVD wytworzono pięć preform światłowodowych różniących się ilością domieszek GeO_2 w rdzeniu i F w trenchu oraz stosunkiem promienia trencha do rdzenia.
- Odpowiednie zaprojektowanie rozkładu współczynnika załamania światła w światłowodzie klasycznym typu-W pozwala na precyzyjne kształtowanie krzywej dyspersji chromatycznej. W wytworzonych światłowodach uzyskano krzywe dyspersji charakteryzujące się m.in. zmniejszonym nachyleniem, wypłaszczeniem oraz znacznym zwiększeniem nachylenia w kierunku wartości silnie ujemnych.
- Potwierdzono teoretyczne założenia dotyczące wpływu wymiarów rdzenia na przebieg dyspersji chromatycznej przy zachowaniu stałego kształtu profilu współczynnika załamania światła. Zależności te zweryfikowano na podstawie wyników pomiarów dyspersji chromatycznej światłowodów oraz symulacji komputerowych. Zmiana wymiarów rdzenia pozwala przestrajać dyspersję

chromatyczną światłowodów w szerokim zakresie wartości - od dodatnich w zakresie anomalnym po silnie ujemne (ok. $-200 \text{ ps}/(\text{nm}\cdot\text{km})$) w zakresie normalnym.

- Pomiary rozkładu zmian współczynnika załamania światła w preformach oraz zdjęcia mikroskopowe umożliwiły odtworzenie wytworzonych światłowodów w oprogramowaniu COMSOL Multiphysics, co pozwoliło na weryfikację zgodności założeń teoretycznych z wynikami eksperymentalnymi. Dla światłowodów z rdzeniem okrągłym (#1, #3) oraz o niskiej eliptyczności (#2) teoretyczne obliczenia dyspersji chromatycznej wykazały bardzo dobrą zgodność z wynikami pomiarów. W przypadku światłowodów o wysokiej eliptyczności (#4, #5) uzyskano mniejszą zgodność teorii z eksperymentem.

7. Wnioski

W ramach pracy doktorskiej opracowano technologię domieszkowania szkła krzemionkowego fluorem z wykorzystaniem linii technologicznej MCVD oraz przedstawiono teoretyczne założenia dotyczące projektowania klasycznych światłowodów typu-W, charakteryzujących się kształtowaną dyspersją chromatyczną. Ostatnim etapem badania było wytworzenie oraz częściowa charakterystyka klasycznych światłowodów typu-W.

W ramach badań teoretycznych wykonano obliczenia termodynamiczne metodą minimalizacji energii Gibbsa dotyczące procesu domieszkowania szkła krzemionkowego fluorem lub tlenkiem boru w warunkach wytwarzania preform światłowodowych metodą MCVD. Wykorzystanie oprogramowania HSC Chemistry pozwoliło na wygodne i szybkie sprawdzenie wybranych parametrów na proces domieszkowania szkła. Układy domieszkowania obiema substancjami znacznie różnią się mechanizmem procesu oraz wpływem wybranych parametrów na wydajność takich jak temperatura czy stosunki molowe reagentów.

Domieszkowanie szkła krzemionkowego fluorem odbywa się na drodze reakcji cząsteczek szkła (SiO_2) z cząsteczkami SiF_4 , które mogą zostać dostarczone do układu w formie prekursorów (np. CCl_2F_2 , SF_6) lub bezpośrednio jako gaz SiF_4 . Wykazano, że w warunkach syntezy szkła metodą MCVD, reakcję domieszkowania szkła krzemionkowego zaleca się przeprowadzać w temperaturze ok. 1200–1400°C. W zależności od rodzaju odczynnika fluorującego, w trakcie syntezy należy uwzględnić zmniejszenie wydajności tworzenia SiO_2 wynikające z reakcji trawienia zachodzących podczas syntezy.

Domieszkowanie szkła krzemionkowego tlenkiem boru przebiega w sposób analogiczny jak w przypadku typowych domieszek tlenkowych szkła krzemionkowego. Główna różnica pomiędzy prekursorami stosowanymi w technologii (BCl_3 , BBr_3) polega na tworzeniu się innych produktów ubocznych np. Cl_2 , Br_2 . W obu przypadkach reakcje tworzenia B_2O_3 są silnie przesunięte termodynamicznie w stronę tworzenia produktów. Reakcję domieszkowania szkła krzemionkowego tlenkiem boru zaleca prowadzić się w temperaturach nie przekraczających 1600°C. W wyższych temperaturach obserwuje się rozkład B_2O_3 z wytworzeniem produktów lotnych obniżających wydajność domieszkowania.

W kolejnym etapie za pomocą metody FEM i oprogramowania COMSOL Multiphysics przeanalizowano wpływ wybranych parametrów geometrycznych na właściwości światłowodów typu-W. Wyniki symulacji numerycznych pokazały wpływ szerokości i głębokości warstwy o obniżonym współczynniku załamania światła na propagację światłowodu, w szczególności jego dyspersji chromatycznej. W przypadku światłowodu z typowym rdzeniem telekomunikacyjnym, możliwości kształtowania dyspersji chromatycznej są znacznie ograniczone ze względu na słabą propagację w rdzeniu słabo domieszkowanym. Większą swobodę w kształtowaniu dyspersji chromatycznej uzyskuje się w przypadku światłowodów z rdzeniem silnie domieszkowanym GeO_2 . Wykazano istotną cechę światłowodów typu-W, którą jest wpływ szerokości oraz głębokości trencha na długość fali odcięcia. Parametr ten jest istotny w trakcie projektowania światłowodów, w których konieczna jest praca jednomodowa. Oprócz zmian w kształcie profilu, na dyspersję chromatyczną można wpływać poprzez zmianę wymiarów rdzenia przy zachowaniu kształtu profilu. Taki zabieg pozwala na przestrajanie dyspersji chromatycznej w szerokim zakresie wartości. Dodatkowo wykazano wpływ uwzględnienia dyfuzji domieszek szkła na dokładność symulacji numerycznych.

Ze względu na odmienne właściwości materiałowe szkła domieszkowanego F i B_2O_3 porównano wpływ obu domieszek na rozkład naprężeń w światłowodzie oraz ich wpływ na właściwości optyczne światłowodów typu-W. Porównania dokonano za pomocą obliczeń numerycznych z uwzględnieniem efektu elasto-optycznego. Wykazano niewielki wpływ domieszki F na rozkład naprężeń w światłowodzie. Odwrotną sytuację obserwuje się w przypadku domieszki B_2O_3 , które generuje znaczne naprężenia. Wpływ dobru domieszki obniżającej współczynnik załamania światła na naprężenia w światłowodzie ma niewielki wpływ na parametry takie jak efektywne pole modu. W przypadku dyspersji chromatycznej, różnica pomiędzy obiema domieszkami wynika głównie z ich innego kształtu dyspersji materiałowej. Wybór domieszki ma dużo większe znaczenie w przypadku światłowodów dwójłomnych z rdzeniem eliptycznym, w którym mniejszą dwójłomnością wykazuje się światłowod z trenchem domieszkowanym B_2O_3 . Ze względów technologicznych, wykorzystanie domieszki F jest korzystniejsze, ponieważ nie generuje ona niepożądanych naprężeń w wytwarzanych warstwach szkła.

W kolejnym etapie przeprowadzono serię doświadczeń związanych z wytworzeniem preform światłowodowych domieszkowanych fluorem z wykorzystaniem CCl_2F_2 , SF_6 i SiF_4 jako odczynników fluorujących. Wyniki eksperymentalne uzyskanej zmiany współczynnika załamania światła wykazały dobrą zgodność z teoretycznymi zależnościami uzyskanymi

w rozdziale 3.1. Największą zmianę współczynnika załamania światła uzyskano wykorzystując SiF_4 jako odczynnik fluorujący ($\Delta n = -5,1 \cdot 10^{-3}$). Pomiary wydajności osadzania warstw szkła potwierdziły wpływ odczynników fluorujących na ilość powstającego szkła. Ponadto zauważono wpływ grubości osadzanych warstw przy zachowaniu stosunków molowych reagentów na ilość uzyskanej domieszki F.

Na podstawie optymalizacji technologii szkła krzemionkowego domieszkowanego F, w ostatnim etapie pracy wytworzono światłowody typu-W charakteryzujące się odpowiednio ukształtowaną dyspersją chromatyczną. Wykorzystanie interferometrii światła białego pozwoliło precyzyjnie zmierzyć dyspersję chromatyczną wytworzonych światłowodów, natomiast obliczenia numeryczne metodą FEM pozwoliły uzyskać teoretyczne krzywe dyspersji chromatycznej dla wytworzonych światłowodów. W przypadku światłowodów o rdzeniu kołowym i małej eliptyczności, uzyskano dużą zgodność pomiędzy dyspersją chromatyczną wyznaczoną eksperymentalnie i obliczoną teoretycznie. Mniejszą zgodność uzyskano w przypadku światłowodów o dużej eliptyczności rdzenia ($>1,8$).

Rezultaty badań w ramach rozprawy doktorskiej zostały częściowo opublikowane w artykule naukowym [142]. Potwierdzają one tezę postawioną w celu pracy, że *odpowiednie ukształtowanie profilu współczynnika załamania światła w światłowodzie klasycznym typu-W, w szczególności szerokości i głębokości warstwy o obniżonym współczynniku załamania światła pozwoli otrzymać wysoce nieliniowe światłowody klasyczne o kształtowanej charakterystyce dyspersji chromatycznej*. Wykazano, że odpowiednio projektując profil współczynnika załamania światła w światłowodzie oraz wykorzystując technikę wytwarzania preform światłowodowych metodą MCVD możliwe jest wytworzenie światłowodów klasycznych typu-W z trenchem domieszkowanym fluorem, które charakteryzują się odpowiednio ukształtowaną krzywą dyspersji chromatycznej.

Tego typu światłowody posiadają duży potencjał w wielu zastosowaniach nieliniowych jak generacja supercontinuum czy też generacja przestrajalnych solitonów. Odpowiednia optymalizacja struktury pozwoliłaby na precyzyjne dopasowanie właściwości optycznych takich jak efektywne pole modu, dyspersja chromatyczna czy też współczynnik nieliniowości w zależności od potencjalnego zastosowania.

Literatura

- [1] Colladon Jean-Daniel, Sur les réflexions d'un rayon lumière à l'interieur d'une veine liquide parabolique, *Comptes Rendus* 15 (1842) 800–802.
- [2] Babinet Jacques, Note sur la transmission de la lumière par de canaux sinueux, *Comptes Rendus* 15 (1842) 802.
- [3] Tyndall John, On some phenomena connected with the motion of liquids, *Proc R Inst G B* 1 (1854) 446–448.
- [4] T.H. Maiman, Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature* 1960 187:4736 187 (1960) 493–494. <https://doi.org/10.1038/187493a0>.
- [5] R.N. Hall, G.E. Fenner, J.D. Kingsley, T.J. Soltys, R.O. Carlson, Coherent Light Emission From GaAs Junctions, *Phys Rev Lett* 9 (1962) 366. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.9.366>.
- [6] K.C. Kao, G.A. Hockham, Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies, *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers* 14 (1966) 11–12. <https://doi.org/10.1049/PIEE.1966.0189>.
- [7] F.P. Kapron, D.B. Keck, R.D. Maurer, RADIATION LOSSES IN GLASS OPTICAL WAVEGUIDES, *Appl Phys Lett* 17 (1970) 423–425. <https://doi.org/10.1063/1.1653255>.
- [8] Charles K. Kao – Facts - NobelPrize.org, Nobel Prize Outreach AB 2024 (2024). <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2009/kao/facts/> (accessed December 9, 2024).
- [9] T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka, T. Miyashita, Ultimate low-loss single-mode fibre at 1.55 μm , *Electron Lett* 15 (1979) 106–108. <https://doi.org/10.1049/EL:19790077>.
- [10] Fiber Optics Market Size, Share & Research Report [Latest], (n.d.). <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/fiber-optics-market-238443438.html> (accessed December 3, 2024).
- [11] H.M. Xie, Ph. Dabkiewicz, R. Ulrich, K. Okamoto, Side-hole fiber for fiber-optic pressure sensing, *Optics Letters*, Vol. 11, Issue 5, Pp. 333–335 11 (1986) 333–335. <https://doi.org/10.1364/OL.11.000333>.
- [12] J. Noda, K. Okamoto, Y. Sasaki, Polarization-Maintaining Fibers and Their Applications, *Journal of Lightwave Technology* 4 (1986) 1071–1089. <https://doi.org/10.1109/JLT.1986.1074847>.

- [13] J.C. Knight, T.A. Birks, P.St.J. Russell, D.M. Atkin, All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding, *Opt Lett* 21 (1996) 1547. <https://doi.org/10.1364/OL.21.001547>.
- [14] R.P. Khare, *Fiber optics and optoelectronics*, Oxford University Press, 2004. <https://global.oup.com/academic/product/fiber-optics-and-optoelectronics-9780195669305> (accessed November 28, 2024).
- [15] J. Siuzdak, *Systemy i sieci fotoniczne*, WKŁ sp. z o.o., Warszawa, 2009. <https://www.wkl.com.pl/systemy-i-sieci-fotoniczne,1,1,521?> (accessed November 29, 2024).
- [16] S.A. Romaniuk Ryszard, *Szkło optyczne i fotoniczne Właściwości techniczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2009. <https://ksiegarnia.pwn.pl/Szklo-optyczne-i-fotoniczne-Wlasciwosci-techniczne,733438068,p.html> (accessed November 29, 2024).
- [17] K. Bhowmik, G.-D. Peng, Polymer Optical Fibers, in: *Handbook of Optical Fibers*, Springer Singapore, Singapore, 2019: pp. 1–51. https://doi.org/10.1007/978-981-10-1477-2_38-1.
- [18] F. Mitschke, *Fiber optics: Physics and technology: Second Edition*, Fiber Optics: Physics and Technology: Second Edition (2016) 1–349. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-52764-1/COVER>.
- [19] R. Ramaswami, K.N. Sivarajan, G.H. Sasaki, *Propagation of Signals in Optical Fiber, Optical Networks* (2010) 47–112. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374092-2.50010-2>.
- [20] J. Zha, Y. Wang, X. He, W. Hou, J. Wang, J. Wen, Design and Fabrication of a Non-zero Dispersion Shifted Fiber with Low Dispersion Slope in S+C+L Band and Large Effective Area Based on Outside Vapor Deposition, *Acta Photonica Sinica* 53 (2024) 0206003. <https://doi.org/10.3788/GZXB20245302.0206003>.
- [21] K. Okamoto, *Fundamentals of Optical Waveguides, Second Edition*, Fundamentals of Optical Waveguides, Second Edition (2005) 1–561. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-525096-2.X5000-4>.
- [22] X. Jiang, R. Wang, Reverse dispersion fiber with depressed core-index profile for dispersion-managed fiber pairs, *Opt Commun* 255 (2005) 230–234. <https://doi.org/10.1016/J.OPTCOM.2005.06.022>.
- [23] G. Soboń, T. Martynkien, D. Tomaszewska, K. Tarnowski, P. Mergo, J. Sotor, All-in-fiber amplification and compression of coherent frequency-shifted solitons tunable

- in the 1800–2000 nm range, *Photonics Res* 6 (2018) 368. <https://doi.org/10.1364/PRJ.6.000368>.
- [24] P. Mergo, J. Sotor, G. Soboń, T. Martynkien, K. Tarnowski, Generation of sub-100 fs pulses tunable from 1700 to 2100 nm from a compact frequency-shifted Er-fiber laser, *Photonics Research*, Vol. 5, Issue 3, Pp. 151-155 5 (2017) 151–155. <https://doi.org/10.1364/PRJ.5.000151>.
- [25] K. Tarnowski, T. Martynkien, P. Mergo, K. Poturaj, G. Soboń, W. Urbanczyk, Coherent supercontinuum generation up to 22 μm in an all-normal dispersion microstructured silica fiber, *Opt Express* 24 (2016) 30523. <https://doi.org/10.1364/OE.24.030523>.
- [26] K. Tarnowski, T. Martynkien, P. Mergo, K. Poturaj, A. Anuszkiewicz, P. B  jot, F. Billard, O. Faucher, B. Kibler, W. Urbanczyk, Polarized all-normal dispersion supercontinuum reaching 25 μm generated in a birefringent microstructured silica fiber, *Opt Express* 25 (2017) 27452. <https://doi.org/10.1364/OE.25.027452>.
- [27] K. Inoue, Four-Wave Mixing in an Optical Fiber in the Zero-Dispersion Wavelength Region, *Journal of Lightwave Technology* 10 (1992) 1553–1561. <https://doi.org/10.1109/50.184893>.
- [28] J. Dong, T. Yang, D. Huang, X. Zhang, S. Liao, Comparison analysis of optical frequency comb generation with nonlinear effects in highly nonlinear fibers, *Optics Express*, Vol. 21, Issue 7, Pp. 8508-8520 21 (2013) 8508–8520. <https://doi.org/10.1364/OE.21.008508>.
- [29] D. Lyu, J. Peng, Q. Huang, W. Zheng, L. Xiong, M. Yang, Radiation-Resistant Optical Fiber Fabry-Perot Interferometer Used for Higherature Sensing, *IEEE Sens J* 21 (2021) 57–61. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.2972702>.
- [30] Thermal Expansion - Linear Expansion Coefficients, (n.d.). https://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html (accessed November 12, 2024).
- [31] S.P. Singh, N. Singh, Nonlinear effects in optical fibers: Origin, management and applications, *Progress in Electromagnetics Research* 73 (2007) 249–275. <https://doi.org/10.2528/PIER07040201>.
- [32] I. Fanderlik, ed., *Glass Science and Technology*, Elsevier, 1991. <https://www.sciencedirect.com/bookseries/glass-science-and-technology/vol/11/suppl/C> (accessed April 25, 2024).

- [33] R. Kitamura, L. Pilon, M. Jonasz, Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature, *Appl Opt* 46 (2007) 8118–8133. <https://doi.org/10.1364/AO.46.008118>.
- [34] J.C.M. de Hoog, M.J. van Bergen, M.H.G. Jacobs, Vapour-phase crystallisation of silica from SiF₄-bearing volcanic gases, *Annals of Geophysics* 48 (2005) 775–785.
- [35] D.L. Wood, K.L. Walker, J.R. Simpson, J.B. Macchesney, D.L. Nash, P. Anguiera, CHEMISTRY OF THE MCVD PROCESS FOR MAKING OPTICAL FIBERS., in: 1981.
- [36] D.D. Wirth, S. Vikas, P. Jagadish, Thionyl Chloride, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1002/047084289X.RT099.PUB2>.
- [37] S. Sakaguchi, Consolidation of GeO₂ soot body prepared by flame hydrolysis reaction, *J Non Cryst Solids* 171 (1994) 228–235. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90191-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90191-0).
- [38] G.W. SCHERER, Sintering of Low-Density Glasses: I, Theory, *Journal of the American Ceramic Society* 60 (1977) 236–239. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1977.TB14114.X>.
- [39] G.W. Scherer, Sintering inhomogeneous glasses: Application to optical waveguides, *J Non Cryst Solids* 34 (1979) 239–256. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(79\)90039-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(79)90039-5).
- [40] A. Jha, Inorganic Glasses for Photonics Fundamentals, Engineering, and Applications, *Inorganic Glasses for Photonics Fundamentals, Engineering, and Applications* (2016). <https://doi.org/10.1002/9781118696088>.
- [41] A. Méndez, T.F. Morse, Specialty Optical Fibers Handbook, *Specialty Optical Fibers Handbook* (2006) 1–798. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-369406-5.X5000-0>.
- [42] T. Edahiro, M. Kawachi, S. Sudo, S. Tomaru, Deposition properties of high-silica particles in the flame hydrolysis reaction for optical fiber fabrication, *Jpn J Appl Phys* 19 (1980) 2047–2054. <https://doi.org/10.1143/JJAP.19.2047/XML>.
- [43] J.B. MacChesney, R.E. Jaeger, D.A. Pinnow, F.W. Ostermayer, T.C. Rich, L.G. Van Uitert, Low-loss silica core-borosilicate clad fiber optical waveguide, *Appl Phys Lett* 23 (1973) 340–341. <https://doi.org/10.1063/1.1654911>.
- [44] D.R. POWERS, Kinetics of SiCl₄ Oxidation, *Journal of the American Ceramic Society* 61 (1978) 295–297. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09312.x>.

- [45] S.R. Nagel, J.B. MacChesney, K.L. Walker, An Overview of the Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD) Process and Performance, *IEEE Trans Microw Theory Tech* 30 (1982) 305–322. <https://doi.org/10.1109/TMTT.1982.1131071>.
- [46] YOFC, Silicon Tetrachloride-YOFC | Smart Link Better Life, (n.d.). <https://en.yofc.com/list/515.html> (accessed November 11, 2024).
- [47] CitChem, Silicon Tetrachloride, (Fiber Optic Grade) SiCl₄ CAS No. 10026-04-7, (n.d.). <https://www.citchem.com/product/silicon-tetrachloride-fiber-optic-grade-sicl4-10026-04-7/> (accessed November 11, 2024).
- [48] Aitelan Chemistry, Optical Fiber Grade Silicon Tetrachloride - Aitelan Chemistry (Shandong) Co., Ltd., (n.d.). <https://www.sdatlchem.com/optical-fiber-grade/optical-fiber-grade.html> (accessed November 11, 2024).
- [49] New Silicon Technology, Silicon Tetrachloride-New Silicon Technology-High purity optoelectronic materials, (n.d.). https://www.whnst.net/products_details/9.html#c_static_001-16851888804790 (accessed November 11, 2024).
- [50] J.R. Simpson, J.B. Macchesney, K.L. Walker, Reduction of hydroxyl contamination in optical fiber preforms, *Integrated Optics and Optical Fiber Communication* (1981), Paper WA4 (1981) WA4. <https://doi.org/10.1364/OFC.1981.WA4>.
- [51] K.L. WALKER, F.T. GEYLING, S.R. NAGEL, Thermophoretic Deposition of Small Particles in the Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD) Process, *Journal of the American Ceramic Society* 63 (1980) 552–558. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1980.tb10763.x>.
- [52] I. Kašík, V. Matějček, New ways for influencing thermophoretic efficiency in the MCVD process, *J Aerosol Sci* 26 (1995) 399–406. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(94\)00112-C](https://doi.org/10.1016/0021-8502(94)00112-C).
- [53] G.J. Koel, Technical and economic aspects of the different fibre fabrication processes, *Ann Telecommun* 38 (1983) 36–46. <https://doi.org/10.1007/BF02996055/METRICS>.
- [54] K.L. WALKER, J.W. HARVEY, F.T. GEYLING, S.R. NAGEL, Consolidation of Participate Layers in the Fabrication of Optical Fiber Preforms, *Journal of the American Ceramic Society* 63 (1980) 96–102. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1980.TB10657.X>.
- [55] J. Kirchhof, S. Unger, Viscous behavior of synthetic silica glass tubes during collapsing, *Optical Materials Express*, Vol. 7, Issue 2, Pp. 386–400 7 (2017) 386–400. <https://doi.org/10.1364/OME.7.000386>.

- [56] T.M. Sanders, G. Putrino, A. Keating, Analytic approximation for the collapse of viscous tubes driven by surface tension and pressure difference, *Archive of Applied Mechanics* 92 (2022) 1571–1583. <https://doi.org/10.1007/S00419-022-02130-4/FIGURES/9>.
- [57] J. Kirchhof, A hydrodynamic theory of the collapsing process for the preparation of optical waveguide preforms, *Physica Status Solidi (a)* 60 (1980) K127–K131. <https://doi.org/10.1002/PSSA.2210600245>.
- [58] J.A. Lewis, The collapse of a viscous tube, *J Fluid Mech* 81 (1977) 129–135. <https://doi.org/10.1017/S0022112077001943>.
- [59] F.T. Geyling, K.L. Walker, R. Csencsits, The Viscous Collapse of Thick-Walled Tubes, *J Appl Mech* 50 (1983) 303–310. <https://doi.org/10.1115/1.3167036>.
- [60] K. Schuster, S. Unger, C. Aichele, F. Lindner, S. Grimm, D. Litzkendorf, J. Kobelke, J. Bierlich, K. Wondraczek, H. Bartelt, Material and technology trends in fiber optics, *Advanced Optical Technologies* 3 (2014) 447–468. <https://doi.org/10.1515/AOT-2014-0010/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.
- [61] K. Krupa, V. Couderc, A. Tonello, D. Modotto, A. Barthélémy, G. Millot, S. Wabnitz, Refractive index profile tailoring of multimode optical fibers for the spatial and spectral shaping of parametric sidebands, *Journal of the Optical Society of America B* 36 (2019) 1117. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.36.001117>.
- [62] E. Khular, A. Kumar, A.K. Ghatak, B.P. Pal, Effect of the refractive index dip on the propagation characteristics of step index and graded index fibers, *Opt Commun* 23 (1977) 263–267. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(77\)90322-4](https://doi.org/10.1016/0030-4018(77)90322-4).
- [63] D. Ghosh, D. Ghosh, M. Basu, Designing a graded index depressed clad non-zero dispersion shifted optical fiber for wide band transmission system, *Optik (Stuttg)* 119 (2008) 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2006.06.012>.
- [64] Y. An, X. Chen, Y. Ren, H. Wu, L. Huang, Z. Pan, Z. Jiang, P. Zhou, Impact of the central refractive index dip of fibers on high-power applications, *Front Phys* 11 (2023) 1177371. <https://doi.org/10.3389/FPHY.2023.1177371/BIBTEX>.
- [65] R. Tewari, M. Basu, H.N. Acharya, Studying the effect of a central dip on the performance of a dispersion compensated fibre, *Opt Commun* 174 (2000) 405–411. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(99\)00658-6](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(99)00658-6).
- [66] M. Grzesiak, M. Makara, K. Poturaj, P. Mergo, Influence of Geometrical Parameters of Nonlinear Optical Fibers on Their Optical Properties, *Engineering Proceedings* 2022, Vol. 21, Page 9 21 (2022) 9. <https://doi.org/10.3390/ENGPROC2022021009>.

- [67] M.M. Bubnov, S.L. Semjonov, M.E. Likhachev, E.M. Dianov, V.F. Khopin, M.Y. Salganskii, A.N. Guryanov, J.C. Fajardo, D. V. Kuksenkov, J. Koh, P. Mazumder, On the origin of excess loss in highly GeO₂-doped single-mode MCVD fibers, *IEEE Photonics Technology Letters* 16 (2004) 1870–1872. <https://doi.org/10.1109/LPT.2004.829756>.
- [68] T. Akamatsu, K. Okamura, Y. Ueda, Fabrication of graded-index fibers without an index dip by chemical vapor deposition method, *Appl Phys Lett* 31 (1977) 515–517. <https://doi.org/10.1063/1.89759>.
- [69] M. Liegois, G. Lavanant, J.Y. Boniort, C. Le Sergent, MCVD preform central dip reduction by collapse under fluorinated atmosphere, *J Non Cryst Solids* 47 (1982) 247–249. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90068-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90068-0).
- [70] B.J. Ainslie, K.J. Beales, D.M. Cooper, C.R. Day, Fabrication and evaluation of MCVD single-mode fibres with and without central index depression, *Electron Lett* 18 (1982) 809–811. <https://doi.org/10.1049/EL:19820550>.
- [71] D.L. Wood, K.L. Walker, J.B. Macchesney, J.R. Simpson, R. Csencsits, Germanium Chemistry in the MCVD Process for Optical Fiber Fabrication, *Journal of Lightwave Technology* 5 (1987) 277–285. <https://doi.org/10.1109/JLT.1987.1075496>.
- [72] J. Krichhof, S. Unger, L. Grau, A. Funke, P. Kleinert, A new MCVD technique for increased efficiency of dopant incorporation in optical fibre fabrication, *Crystal Research and Technology* 25 (1990) K29–K34. <https://doi.org/10.1002/CRAT.2170250223>.
- [73] J. Kirchhof, S. Unger, Thermodynamics of fluorine incorporation into silica glass, *J Non Cryst Solids* 354 (2008) 540–545. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2007.08.084>.
- [74] I. Kasik, M. Kamradek, J. Aubrecht, P. Peterka, O. Podrazky, J. Cajzl, J. Mrazek, P. Honzatko, Thulium-doped optical fibers for fiber lasers operating at around 2 μ m, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences* 67 (2019) 981–986. <https://doi.org/10.24425/BPASTS.2019.130883>.
- [75] F.Z. Tang, P. McNamara, G.W. Barton, S.P. Ringer, Multiple solution-doping in optical fibre fabrication I – Aluminium doping, *J Non Cryst Solids* 354 (2008) 927–937. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2007.08.020>.
- [76] V.F. Khopin, A.A. Umnikov, A.N. Gur'Yanov, M.M. Bubnov, A.K. Senatorov, E.M. Dianov, Doping of optical fiber preforms via porous silica layer infiltration with salt

- solutions, *Inorganic Materials* 41 (2005) 303–307. <https://doi.org/10.1007/S10789-005-0128-7/METRICS>.
- [77] G. Le Noane, I. Hardy, P. Grosso, Preform manufacturing by FCVD, in: IWCS 93, St Louis, USA, 1993.
 - [78] A.A. Malinin, A.S. Zlenko, U.G. Akhmetshin, S.L. Semjonov, Furnace chemical vapor deposition (FCVD) method for special optical fibers fabrication, *Optical Components and Materials VIII* 7934 (2011) 793418. <https://doi.org/10.1117/12.874025>.
 - [79] Abe K, Fluorine-doped silica for optical waveguides, in: 2nd European Conference on Optical Fiber Communication, Paris, 1976.
 - [80] D. Kueppers, J. Koenings, H. Wilson, DEPOSITION OF FLUORINE-DOPED SILICA LAYERS FROM A SiCl₄/SiF₄/O₂ GAS MIXTURE BY THE PLASMA-CVD METHOD., (1977) 208–219.
 - [81] K. Rau, A. Mühlich, N. Treber, PROGRESS IN SILICA FIBERS WITH FLUORINE DOPANT, in: Optics InfoBase Conference Papers, 1977.
 - [82] M.A. Bisyarin, K. V Dukelskiy, M.A. Eronyan, A. V Komarov, V.N. Lomasov, I.K. Meshkovskiy, A.A. Reutsky, A.A. Shcheglov, S. V Ustinov, Radiation-induced loss of silica optical fibres with fluorine-doped cladding, *Mater Res Express* 6 (2018) 026202. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaec3f>.
 - [83] J. Kirchhof, S. Unger, J. Dellith, Viscosity of fluorine-doped silica glasses, *Opt Mater Express* 8 (2018) 2559–2569. <https://doi.org/10.1364/OME.8.002559>.
 - [84] M.A. Eron'Yan, The investigation of physicochemical processes of silica glass doping with fluorine by the MCVD method, *Glass Physics and Chemistry* 39 (2013) 279–284. <https://doi.org/10.1134/S1087659613030073>.
 - [85] M. Kyoto, Y. Ohoga, S. Ishikawa, Y. Ishiguro, Characterization of fluorine-doped silica glasses, *J Mater Sci* 28 (1993) 2738–2744. <https://doi.org/10.1007/BF00356211/METRICS>.
 - [86] K. Hirao, T. Kawano, K. Tanaka, N. Soga, Elastic Anomaly and Structure of F-Doped Silica Glass, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 99 (1991) 600–607. <https://doi.org/10.2109/JCERSJ.99.600>.
 - [87] P.K. Bachmann, D.U. Wiechert, T.P.M. Meeuwssen, Thermal expansion coefficients of doped and undoped silica prepared by means of PCVD, *J Mater Sci* 23 (1988) 2584–2588. <https://doi.org/10.1007/BF01111918>.

- [88] M. Ono, A. Koike, K. Okada, T. Ogawa, S. Kikugawa, Improvement of transparency and durability to deep ultraviolet light in fluorine-doped silica glass fiber by optimizing the preform fabrication process, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 116 (2008) 1126–1129. <https://doi.org/10.2109/JCERSJ2.116.1126>.
- [89] K. Nakajima, M. Ohashi, Dopant dependence of effective nonlinear refractive index in GeO₂- and F-doped core single-mode fibers, *IEEE Photonics Technology Letters* 14 (2002) 492–494. <https://doi.org/10.1109/68.992588>.
- [90] H. Kobayashi, Y. Kogure, T. Kosugi, Internal friction and relaxation mechanism of F-doped SiO₂ glasses, *Physica B Condens Matter* 263–264 (1999) 346–349. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(98\)01377-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(98)01377-5).
- [91] R.E. Youngman, S. Sen, Structural role of fluorine in amorphous silica, *J Non Cryst Solids* 349 (2004) 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.255>.
- [92] M.C. Paul, R. Sen, R.E. Youngman, A. Dhar, Fluorine incorporation in silica glass by the MCVD process: Study of fluorine incorporation zone, evaluation of optical properties and structure of the glass, *J Non Cryst Solids* 354 (2008) 5408–5420. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.09.020>.
- [93] V.A. Aksenov, G.A. Ivanov, L.D. Iskhakova, M.E. Likhachev, S.G. Chernook, O.E. Shushpanov, Properties of fluorosilicate glass prepared by MCVD, *Inorganic Materials* 46 (2010) 1151–1154. <https://doi.org/10.1134/S0020168510100237>.
- [94] A.N. Guryanov, M.Y. Salganskii, V.F. Khopin, A.F. Kosolapov, S.L. Semenov, High-aperture optical waveguides based on fluorine-doped silica glass, *Inorganic Materials* 45 (2009) 823–826. <https://doi.org/10.1134/S0020168509070218>.
- [95] M.C. Paul, R. Sen, T. Bandyopadhyay, Fluorine incorporation in silica glass by MCVD process - A critical study, *J Mater Sci* 32 (1997) 3511–3516. <https://doi.org/10.1023/A:1018697422691>.
- [96] J. Kirchhof, S. Unger, B. Knappe, P. Kleinert, A. Funke, About the fluorine chemistry in MCVD: The mechanism of fluorine incorporation into SiO₂ layers, *Crystal Research and Technology* 22 (1987) 495–501. <https://doi.org/10.1002/crat.2170220409>.
- [97] J. Kirchhof, P. Kleinert, S. Unger, A. Funke, About the Fluorine Chemistry in MCVD: The Influence of Fluorine Doping on SiO₂ Deposition, *Crystal Research and Technology* 21 (1986) 1437–1444. <https://doi.org/10.1002/crat.2170211113>.

- [98] F. Froehlich, C. Aichele, S. Grimm, K. Schuster, Fluorine incorporation into porous silica by gas phase doping with C₂F₆ in N₂, *Opt Mater Express* 3 (2013) 1839–1854. <https://doi.org/10.1364/OME.3.001839>.
- [99] A.G. Andreev, K.V. Dukel'Skii, V.S. Ermakov, M.A. Eron'Yan, I.I. Kryukov, G.T. Petrovskii, M.M. Serkov, M.K. Tsibinogina, Investigation into doping of silica glasses with fluorine by modified chemical vapor deposition, *Glass Physics and Chemistry* 32 (2006) 33–37. <https://doi.org/10.1134/S1087659606010032>.
- [100] M. Cavillon, P.D. Dragic, J. Ballato, Additivity of the coefficient of thermal expansion in silicate optical fibers, *Opt Lett* 42 (2017) 3650. <https://doi.org/10.1364/OL.42.003650>.
- [101] L.G. Van Uitert, D.A. Pinnow, J.C. Williams, T.C. Rich, R.E. Jaeger, W.H. Grodkiewicz, Borosilicate glasses for fiber optical waveguides, *Mater Res Bull* 8 (1973) 469–476. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(73\)90051-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(73)90051-2).
- [102] T. ABE, Borosilicate Glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 35 (1952) 284–299. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1952.TB13051.X>.
- [103] M. Islam, M.R. Saleem, Composition-property correlation in B₂O₃-SiO₂ preform rods produced using modified chemical vapor deposition technique, *J Mater Eng Perform* 21 (2012) 202–207. <https://doi.org/10.1007/s11665-011-9902-7>.
- [104] W.G. French, G.W. Tasker, J.R. Simpson, Graded index fiber waveguides with borosilicate composition: Fabrication techniques, *Appl Opt* 15 (1976) 1803–1807. <https://doi.org/10.1364/AO.15.001803>.
- [105] C.R. Hammond, S.R. Norman, Silica based binary glass systems - refractive index behaviour and composition in optical fibres, *Opt Quantum Electron* 9 (1977) 399–409. <https://doi.org/10.1007/BF00620223>.
- [106] W.G. French, J.R. Simpson, P. Kaiser, H.M. Presby, G.W. Tasker, Low-loss single-mode fibers with different B₂O₃-SiO₂ compositions, *Applied Optics*, Vol. 17, Issue 11, Pp. 1836-1842 17 (1978) 1836–1842. <https://doi.org/10.1364/AO.17.001836>.
- [107] T. Martynkien, G. Gołojuch, M. Szpulak, W. Urbanczyk, Numerical analysis of large core birefringent holey fibers with stress applying elements, in: W. Urbanczyk, B. Jaskorzynska, P.S.J. Russell (Eds.), *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2005: pp. 1–7. <https://doi.org/10.1117/12.625944>.
- [108] R. Guan, F. Zhu, Z. Gan, D. Huang, S. Liu, Stress birefringence analysis of polarization maintaining optical fibers, *Optical Fiber Technology* 11 (2005) 240–254. <https://doi.org/10.1016/J.YOFTE.2004.10.002>.

- [109] S. Ju, P.R. Watekar, Y.-T. Ryu, Y. Lee, S.G. Kang, Y. Kim, K. Linganna, Y.H. Kim, W.-T. Han, Fabrication and Gamma-Ray Irradiation Effect on Optical and Mechanical Properties of Germano-Silicate Glass Fibers with Inner Cladding of B and F Doped Silica Glasses, *Fiber and Integrated Optics* 38 (2019) 191–207. <https://doi.org/10.1080/01468030.2019.1598520>.
- [110] J.W. Yu, K. Oh, New in-line fiber band pass filters using high silica dispersive optical fibers, *Opt Commun* 204 (2002) 111–118. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(02\)01110-0](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(02)01110-0).
- [111] W.G. French, L.J. Pace, V.A. Foertmeyer, Chemical kinetics of the reactions of SiCl_4 , SiBr_4 , GeCl_4 , POCl_3 , and BCl_3 with oxygen, *Journal of Physical Chemistry* 82 (1978) 2191–2194. <https://doi.org/10.1021/j100509a008>.
- [112] M. Shinmei, T. Imai, T. Yokokawa, C.R. Masson, Thermodynamic study of $\text{Si}_2\text{OF}_6(\text{g})$ from 723 to 1288 K by mass spectrometry, *J Chem Thermodyn* 18 (1986) 241–246. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(86\)90052-2](https://doi.org/10.1016/0021-9614(86)90052-2).
- [113] M. Binnewies, E. Milke, Thermochemical Data of Elements and Compounds: Second, Revised and Extended Edition, 2008. <https://doi.org/10.1002/9783527618347>.
- [114] Seydou Kane, Navigating the shift to SF_6 -free switchgear in the EU: a guide for asset managers, (2024). <https://www.eaton.com/gb/en-gb/company/news-insights/blog/2024/navigating-the-shift-to-sf6-free-switchgear-in-the-eu-a-guide-for-asset-managers.html> (accessed October 2, 2024).
- [115] W. Urbanczyk, T. Martynkien, W.J. Bock, Dispersion effects in elliptical-core highly birefringent fibers, *Appl Opt* 40 (2001) 1911. <https://doi.org/10.1364/AO.40.001911>.
- [116] P.A. Agbemabiese, E.K. Akowuah, Numerical analysis of photonic crystal fibre with high birefringence and high nonlinearity, *Journal of Optical Communications* 44 (2020) s543–s550. <https://doi.org/10.1515/joc-2020-0084>.
- [117] R. Zeleny, M. Lucki, Nearly zero dispersion-flattened photonic crystal fiber with fluorine-doped three-fold symmetry core, *Optical Engineering* 52 (2013). <https://doi.org/10.1117/1.OE.52.4.045003>.
- [118] A. Corsi, J.H. Chang, R. Wang, L. Wang, L.A. Rusch, S. LaRochelle, Highly elliptical core fiber with stress-induced birefringence for mode multiplexing, *Opt Lett* 45 (2020) 2822–2825. <https://doi.org/10.1364/OL.387751>.

- [119] M. KOSHIBA, Optical Waveguide Theory by the Finite Element Method, IEICE Transactions on Electronics E97.C (2014) 625–635. <https://doi.org/10.1587/transele.E97.C.625>.
- [120] I.H. Malitson, Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*,†, J Opt Soc Am 55 (1965) 1205. <https://doi.org/10.1364/JOSA.55.001205>.
- [121] J.W. Fleming, Dispersion in GeO₂–SiO₂ glasses, Applied Optics, Vol. 23, Issue 24, Pp. 4486–4493 23 (1984) 4486–4493. <https://doi.org/10.1364/AO.23.004486>.
- [122] H.R. Sunak, S.P. Bastien, Refractive Index and Material Dispersion Interpolation of Doped Silica in the 0.6–1.8 μm Wavelength Region, IEEE Photonics Technology Letters 1 (1989) 142–145. <https://doi.org/10.1109/68.36016>.
- [123] N. Shibata, T. Eda Hiro, REFRACTIVE-INDEX DISPERSION FOR GeO₂-,P₂O₅- AND B₂O₃-DOPED SILICA GLASSES IN OPTICAL FIBERS., Transactions of the Institute of Electronics and Communication Engineers of Japan. Section E E65 (1982) 166–172.
- [124] J.W. Fleming, Material dispersion in lightguide glasses, Electron Lett 14 (1978) 326–328. <https://doi.org/10.1049/el:19780222>.
- [125] K. Okamoto, T. Hosaka, T. Eda Hiro, Stress analysis of optical fibers by a finite element method, IEEE J Quantum Electron 17 (1981) 2123–2129. <https://doi.org/10.1109/JQE.1981.1070652>.
- [126] S. Sakaguchi, S. Todoroki, S. Shibata, Rayleigh Scattering in Silica Glasses, Journal of the American Ceramic Society 79 (1996) 2821–2824. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08714.x>.
- [127] S. Sakaguchi, S. Todoroki, Optical properties of GeO₂ glass and optical fibers, Appl Opt 36 (1997) 6809. <https://doi.org/10.1364/AO.36.006809>.
- [128] E.M. Dianov, V.M. Mashinsky, Germania-based core optical fibers, Journal of Lightwave Technology 23 (2005) 3500–3508. <https://doi.org/10.1109/JLT.2005.855867>.
- [129] H. Sönnnerlind, What Is the Difference Between Plane Stress and Plane Strain?, COMSOL Blog (2021). <https://www.comsol.com/blogs/what-is-the-difference-between-plane-stress-and-plane-strain> (accessed July 9, 2024).
- [130] F. Berghmans, T. Geernaert, M. Napierała, T. Baghdasaryan, C. Sonnenfeld, S. Sulejmani, T. Nasifowski, P. Mergo, T. Martynkien, W. Urbańczyk, E. Bereś-Pawlik, H. Thienpont, Applying optical design methods to the development of application specific photonic crystal fibres, in: L. Mazuray, R. Wartmann, A.P. Wood, M.C. de

- la Fuente, J.-L.M. Tissot, J.M. Raynor, T.E. Kidger, S. David, P. Benítez, D.G. Smith, F. Wyrowski, A. Erdmann (Eds.), *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2012: p. 85500B. <https://doi.org/10.1117/12.999353>.
- [131] W. Primak, D. Post, Photoelastic constants of vitreous silica and its elastic coefficient of refractive index, *J Appl Phys* 30 (1959) 779–788. <https://doi.org/10.1063/1.1735231>.
- [132] R. Paschotta, Effective Mode Area - an encyclopedia article, in: *RP Photonics Encyclopedia*, RP Photonics AG, 2006. <https://doi.org/10.61835/7c2>.
- [133] Vlastimil Matejec, Ivan Kasík, Miroslav Chomát, Fundamentals and Performance of the MCVD Aerosol Process, in: K.R. Spurny (Ed.), *Aerosol Chemical Processes in the Environment*, CRC Press, 2000: pp. 271–294. <https://doi.org/10.1201/9780367801717>.
- [134] A. Čapková, V. Fried, Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf im System Tetrachlorsilan-Trimethylchlorsilan, *Collect Czechoslov Chem Commun* 29 (1964) 336–340. <https://doi.org/10.1135/cccc19640336>.
- [135] K.-S. Kim, P. Sotiris E., Modeling and analysis of modified chemical vapor deposition of optical fiber preforms, *Chem Eng Sci* 44 (1989) 2475–2482. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)85191-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)85191-7).
- [136] T.M. Kardaś, C. Radzewicz, Broadband near-infrared fibers dispersion measurement using white-light spectral interferometry, *Opt Commun* 282 (2009) 4361–4365. <https://doi.org/10.1016/J.OPTCOM.2009.08.005>.
- [137] P. Peterka, J. Kanka, P. Honzatko, D. Kacik, Measurement of chromatic dispersion of microstructure optical fibers using interferometric method, *Optica Applicata* 38 (2008) 295–303. <https://dbc.wroc.pl/dlibra/publication/114164/edition/62858?language=pl> (accessed December 1, 2024).
- [138] P. Hlubina, D. Ciprian, M.H. Frosz, K. Nielsen, Measurement of chromatic dispersion of microstructured polymer fibers by white-light spectral interferometry, <https://doi.org/10.1117/12.824543> 7389 (2009) 181–189. <https://doi.org/10.1117/12.824543>.
- [139] M. Kadulová, P. Hlubina, D. Ciprian, T. Martynkien, P. Mergo, W. Urbanczyk, Measurement of chromatic dispersion of polarization modes in holey fibers by white-light spectral interferometric techniques, <https://doi.org/10.1117/12.886756> 8073 (2011) 475–483. <https://doi.org/10.1117/12.886756>.

- [140] G. Stępniewski, J. Pniewski, M. Klimczak, T. Martynkien, D. Pysz, R. Stępień, I. Kujawa, K. Borzycki, R. Buczyński, Broadband dispersion measurement of photonic crystal fibers with nanostructured core, *Opt Quantum Electron* 47 (2015) 807–814. <https://doi.org/10.1007/S11082-014-9979-Y/FIGURES/4>.
- [141] Heraeus Conamic - High Purity Fused Silica Tubes for Specialty Fibers, (n.d.). <https://www.heraeus-conamic.com/products-and-solutions/products-by-shape/tubes/high-purity-fused-silica-tubes-for-specialty-fibers> (accessed November 25, 2024).
- [142] M. Grzesiak, K. Poturaj, M. Makara, P. Mergo, Optical fiber with varied flat chromatic dispersion, *Optical Fiber Technology* 88 (2024) 103972. <https://doi.org/10.1016/J.YOFTE.2024.103972>.

Spis rysunków i tabel

Rysunek 1.1 Trzy przypadki załamania światła na granicy dwóch różnych materiałów przy założeniu $n_1 > n_2$. Zjawisko załamania światła (A); przypadek kąta granicznego (B); całkowite wewnętrzne odbicie (C) [14].	12
Rysunek 1.2 Schematyczne przedstawienie światłowodu o skokowym profilu współczynnika załamania światła. n_1 , n_2 – współczynniki załamania światła rdzenia i płaszcz; a – promień rdzenia; b – promień płaszcz [14].	13
Rysunek 1.3 Fazowy i grupowy współczynnik załamania szkła krzemionkowego w funkcji długości fali (A) oraz dyspersja materiałowa szkła krzemionkowego (B) [14,18].	18
Rysunek 1.4 Spektralne zależności współczynników załamania materiałów rdzenia i płaszcz oraz efektywnych współczynników załamania modów LP_{01} i LP_{11} w światłowodzie jednomodowym (rdzeń o średnicy 8,2 μm , $\Delta = 0,33\%$).	19
Rysunek 1.5 Dyspersja materiałowa, falowodowa oraz całkowita (chromatyczna) klasycznego światłowodu jednomodowego [19].	20
Rysunek 1.6 Wybrane profile światłowodów jednomodowych o kształtowanej dyspersji (opracowane na podstawie [14]).	21
Rysunek 1.7 Przykładowe profile światłowodów o niezerowej przesuniętej dyspersji [20].	22
Rysunek 1.8 Dyspersja chromatyczna wybranych światłowodów z kształtowaną dyspersją [14].	22
Rysunek 1.9 Zdjęcia SEM wysoce nieliniowego światłowodu mikrostrukturalnego (A). Dyspersja chromatyczna światłowodu przedstawionego po lewej stronie oraz światłowodu kompensującego (B) [24].	23
Rysunek 1.10 Dyspersja chromatyczna (A) i dwójłomność fazowa światłowodu (B) PM-HNLF oraz światłowodu kompensującego dyspersję (PM-DCF) wraz ze zdjęciami SEM światłowodu PM-HNLF [23].	24
Rysunek 1.11 Zdjęcia SEM nieliniowych światłowodów mikrostrukturalnych wraz z modelami użytymi do symulacji FEM oraz obliczonymi rozkładami pola elektrycznego (A). Dyspersja chromatyczna obu światłowodów przedstawionych po lewej stronie Rysunku (B) [25].	24
Rysunek 1.12 Zdjęcia SEM nieliniowego światłowodu mikrostrukturalnego utrzymującego polaryzację (A) oraz jego dyspersja chromatyczna (B) [26].	25
Rysunek 2.1 Schemat metody OVD [41].	30
Rysunek 2.2 Schemat metody VAD [18].	31
Rysunek 2.3 Wpływ temperatury preformy na stężenie GeO_2 w metodzie VAD [42].	32
Rysunek 2.4 Schemat metody MCVD.	33
Rysunek 2.5 Schemat działania sytnika.	34
Rysunek 2.6 Wpływ warunków w typowych etapach MCVD na ilość jonów OH^- wprowadzonych do szkła, w przypadku ilości 10 ppm H_2O w reagentach początkowych [50].	36
Rysunek 2.7 Przykładowy rozkład temperatury w obszarze reakcji w rurze krzemionkowej (A) oraz odpowiadająca im trajektoria ruchu cząstek (B) [51].	37
Rysunek 2.8 Trajektoria cząstek szkła powstających w procesie MCVD w zależności od sumarycznego natężenia przepływu reagentów. Natężenie przepływu reagentów typowe dla procesu MCVD (A);	

podwyższone natężenie przepływu reagentów – ograniczenia reakcji (B); zbyt duże natężenie przepływu reagentów (C) [51].	38
Rysunek 2.9 Zależność eliptyczności rdzenia i płaszcza od różnicy ciśnień w trakcie kolapsu [59].	41
Rysunek 2.10 Typowe profile współczynnika załamania światła preform wytworzonych metodą MCVD. W trzech profilach widoczny jest wewnętrzny dip [60].	42
Rysunek 2.11 Schemat dwuetapowego procesu MCVD [73].	43
Rysunek 2.12 Uproszczony schemat metody FCVD [78].	43
Rysunek 2.13 Porównanie osadzania SiO_2 w okolicy połączenia rury szklanej z rurą wylotową w metodzie FCVD (A) i MCVD (B) [78].	44
Rysunek 2.14 Schemat procesu PCVD [41].	45
Rysunek 2.15 Zależność nieliniowego współczynnika załamania od różnicy współczynnika załamania Δ dla dwóch typów szkła: domieszkowanego GeO_2 i F [89].	48
Rysunek 2.16 Zależności energii aktywacji E_A i współczynnika przedwykładniczego lepkości $\ln \eta_0$ od zawartości domieszki fluoru w szkłe krzemionkowym [83].	49
Rysunek 2.17 Wpływ wybranych domieszek szkła krzemionkowego na współczynnik rozszerzalności termicznej [87,100].	50
Rysunek 2.18 Przekroje poprzeczne światłowodów dwójłomnych wykorzystujących elementy naprężające wykonane ze szkła krzemionkowego domieszkowanego B_2O_3 (ciemne obszary) [41].	51
Rysunek 3.1 Zależność temperaturowa logarytmów stałych równowagi głównych reakcji chemicznych zachodzących w trakcie wytwarzania szkła krzemionkowego domieszkowanego fluorem w procesie MCVD.	55
Rysunek 3.2 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów termicznego rozpadu CCl_2F_2 w warunkach beztlenowych. Warunki obliczeń: $n\text{CCl}_2\text{F}_2 = 1$ mol; $T = 25\text{--}2000^\circ\text{C}$.	57
Rysunek 3.3 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów termicznego rozpadu CCl_2F_2 w warunkach utleniających. Warunki obliczeń: $n\text{CCl}_2\text{F}_2 = 1$ mol; $n\text{O}_2 = 1$ mol; $T = 25\text{--}2000^\circ\text{C}$.	57
Rysunek 3.4 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów reakcji utleniania SiCl_4 w warunkach nadmiaru tlenu. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1$ mol; $n\text{O}_2 = 10$ moli; $T = 25\text{--}2000^\circ\text{C}$.	58
Rysunek 3.5 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu CCl_2F_2 od ilości moli CCl_2F_2 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1$ mol; $n\text{O}_2 = 10$ moli; $T = 1400^\circ\text{C}$.	59
Rysunek 3.6 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu CCl_2F_2 od ilości moli CCl_2F_2 wprowadzonego do układu. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1$ mol; $n\text{O}_2 = 10$ moli; $T = 1400^\circ\text{C}$.	60
Rysunek 3.7 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu CCl_2F_2 . Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1$ mol; $n\text{O}_2 = 10$ moli; $n\text{CCl}_2\text{F}_2 = 1$ mol; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$.	61
Rysunek 3.8 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu CCl_2F_2 . Zbliżenie na substancje o małej liczbie moli. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1$ mol; $n\text{O}_2 = 10$ moli; $n\text{CCl}_2\text{F}_2 = 1$ mol; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$.	61

Rysunek 3.9 Temperaturowa zależność ciśnienia cząstkowego głównych substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu CCl_2F_2 . Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 10 \text{ moli}$; $n\text{CCl}_2\text{F}_2 = 1 \text{ mol}$; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$	62
Rysunek 3.10 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu 1 mola CCl_2F_2 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 0\text{--}10 \text{ moli}$; $n\text{CCl}_2\text{F}_2 = 1 \text{ mol}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	63
Rysunek 3.11 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu CCl_2F_2 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 0\text{--}10 \text{ moli}$; $n\text{CCl}_2\text{F}_2 = 1 \text{ mol}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	63
Rysunek 3.12 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów termicznego rozpadu SF_6 w warunkach beztlenowych. Warunki obliczeń: $n\text{SF}_6 = 1 \text{ mol}$; $T = 25\text{--}2000^\circ\text{C}$	65
Rysunek 3.13 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów termicznego rozpadu SF_6 w warunkach utleniających. Warunki obliczeń: $n\text{SF}_6 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 1 \text{ mol}$; $T = 25\text{--}2000^\circ\text{C}$	66
Rysunek 3.14 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SF_6 od ilości moli SF_6 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 10 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	67
Rysunek 3.15 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SF_6 od ilości moli SF_6 wprowadzonego do układu. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 10 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	67
Rysunek 3.16 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SF_6 . Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 10 \text{ moli}$; $n\text{SF}_6 = 0,4 \text{ mol}$; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$	68
Rysunek 3.17 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SF_6 . Zbliżenie na substancje o małej licznie moli. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 10 \text{ mol}$; $n\text{SF}_6 = 0,4 \text{ mol}$; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$	68
Rysunek 3.18 Temperaturowa zależność ciśnienia cząstkowego głównych substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SF_6 . Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 10 \text{ moli}$; $n\text{SF}_6 = 0,4 \text{ mola}$; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$	69
Rysunek 3.19 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu 1 mola SF_6 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 0\text{--}10 \text{ moli}$; $n\text{SF}_6 = 0,4 \text{ mola}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	70
Rysunek 3.20 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SF_6 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 0\text{--}10 \text{ moli}$; $n\text{SF}_6 = 0,4 \text{ mola}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	70

Rysunek 3.21 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 od ilości moli SiF_4 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 10 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	71
Rysunek 3.22 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 od ilości moli SiF_4 wprowadzonego do układu. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 10 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	72
Rysunek 3.23 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 . Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 10 \text{ mol}$; $n_{\text{SiF}_4} = 1 \text{ mol}$; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$	73
Rysunek 3.24 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 . Zbliżenie na substancje o małej licznie moli. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 10 \text{ moli}$; $n_{\text{SiF}_4} = 1 \text{ mol}$; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$	73
Rysunek 3.25 Temperaturowa zależność ciśnienia cząstkowego głównych substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 . Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 10 \text{ moli}$; $n_{\text{SiF}_4} = 1 \text{ mol}$; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$	74
Rysunek 3.26 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu 1 mola SiF_4 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 0\text{--}10 \text{ moli}$; $n_{\text{SiF}_4} = 1 \text{ mol}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	74
Rysunek 3.27 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 0\text{--}10 \text{ moli}$; $n_{\text{SiF}_4} = 1 \text{ mola}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	75
Rysunek 3.28 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 od ilości moli SiF_4 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 3 \text{ mol}$; $n_{\text{SiF}_4} = 0\text{--}50 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	76
Rysunek 3.29 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 od ilości moli SiF_4 wprowadzonego do układu. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 3 \text{ mole}$; $n_{\text{SiF}_4} = 0\text{--}50 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	76
Rysunek 3.30 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 od ilości moli SiF_4 wprowadzonego do układu w metodzie dwuetapowego osadzania szkła. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiO}_2} = 1000 \text{ moli}$; $n_{\text{SiF}_4} = 0\text{--}10 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	77
Rysunek 3.31 Zależność ciśnienia cząstkowego substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu SiF_4 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu w metodzie dwuetapowego osadzania szkła. Linia przerywana przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła. Warunki obliczeń: $n_{\text{SiO}_2} = 1000 \text{ moli}$; $n_{\text{SiF}_4} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 0\text{--}10 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	77

Rysunek 3.32 Zależność temperaturowa stałych równowagi reakcji głównych reakcji chemicznych zachodzących w trakcie wytwarzania szkła krzemionkowego domieszkowanego tlenkiem boru w procesie MCVD.....	80
Rysunek 3.33 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów termicznego rozpadu BCl_3 w warunkach beztlenowych. Warunki obliczeń: $n\text{BCl}_3 = 1 \text{ mol}$; $T = 25\text{--}2000^\circ\text{C}$	81
Rysunek 3.34 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów reakcji utleniania BCl_3 . Warunki obliczeń: $n\text{BCl}_3 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 10 \text{ mol}$; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$	81
Rysunek 3.35 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji utleniania BCl_3 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n\text{BCl}_3 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 0\text{--}10 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	82
Rysunek 3.36 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji utleniania BCl_3 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Na wykresie nie pokazano O_2 , Cl_2 i Cl . Warunki obliczeń: $n\text{BCl}_3 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 0\text{--}100 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	83
Rysunek 3.37 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego tlenkiem boru od ilości moli BCl_3 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1 \text{ mol}$; $n\text{BCl}_3 = 0\text{--}1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 10 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	83
Rysunek 3.38 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu BCl_3 . Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1 \text{ mol}$; $n\text{BCl}_3 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 10 \text{ mol}$; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$	84
Rysunek 3.39 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu BCl_3 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1 \text{ mol}$; $n\text{BCl}_3 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 0\text{--}10 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	84
Rysunek 3.40 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów termicznego rozpadu BBr_3 w warunkach beztlenowych. Warunki obliczeń: $n\text{BBr}_3 = 1 \text{ mol}$; $T = 25\text{--}2000^\circ\text{C}$	85
Rysunek 3.41 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów reakcji utleniania BCl_3 . Warunki obliczeń: $n\text{BBr}_3 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 10 \text{ mol}$; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$	86
Rysunek 3.42 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji utleniania BBr_3 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n\text{BBr}_3 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 0\text{--}10 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	87
Rysunek 3.43 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji utleniania BBr_3 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Na wykresie nie pokazano O_2 , Br_2 i Br . Warunki obliczeń: $n\text{BBr}_3 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 0\text{--}100 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	87
Rysunek 3.44 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego tlenkiem boru od ilości moli BBr_3 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1 \text{ mol}$; $n\text{BBr}_3 = 0\text{--}1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 10 \text{ moli}$; $T = 1400^\circ\text{C}$	88
Rysunek 3.45 Temperaturowa zależność równowagowej liczby moli produktów reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu BBr_3 . Warunki obliczeń: $n\text{SiCl}_4 = 1 \text{ mol}$; $n\text{BBr}_3 = 1 \text{ mol}$; $n\text{O}_2 = 10 \text{ mol}$; $T = 1000\text{--}2000^\circ\text{C}$	88

Rysunek 3.46 Zależność równowagowej liczby moli substancji biorących udział w reakcji domieszkowania szkła krzemionkowego przy użyciu BBr_3 od ilości moli O_2 wprowadzonego do układu. Warunki obliczeń: $nSiCl_4 = 1$ mol; $nBBr_3 = 1$ mol; $nO_2 = 0-10$ moli; $T = 1400^\circ C$.	89
Rysunek 4.1 Zależność współczynnika załamania światła od długości fali dla wybranych kompozycji szkła domieszkowanego B_2O_3 [110,123,124]. Linia przerywana przedstawia zależność interpolowaną poza zakresem długości fali, dla których wyznaczono współczynniki Sellmeiera (A). Różnica współczynnika załamania światła pomiędzy szkłem krzemionkowym domieszkowanym B_2O_3 i szkłem krzemionkowym dla wybranych kompozycji szkła (B).	93
Rysunek 4.2 Zależność wybranych właściwości mechanicznych domieszkowanego szkła krzemionkowego w zależności od ilości wybranej domieszki.	95
Rysunek 4.3 Interfejs aplikacji służącej do obliczania dyspersji chromatycznej.	97
Rysunek 4.4 Profil współczynnika załamania światła struktury #1. Linia przerywana przedstawia strukturę bez trencha. Na wykresie przedstawiono profile z warstwami o maksymalnych wartościach promienia trencha. Wartości podane dla $\lambda = 1,5 \mu m$.	99
Rysunek 4.5 Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , $Conf$ dla struktury #1: $R_t = 1,2$ oraz zmiennej wartości Δ_t .	100
Rysunek 4.6 Rozkłady natężenia pola elektrycznego modu podstawowego LP_{01} w strukturze #1: o $R_t = 1,2$ oraz zmiennej wartości Δ_t dla wybranych długości fali.	100
Rysunek 4.7 Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , $Conf$ dla struktury #1: $R_t = 1,6$ oraz zmiennej wartości Δ_t .	101
Rysunek 4.8 Rozkłady natężenia pola elektrycznego modu podstawowego LP_{01} w strukturze #1: o $R_t = 1,6$ oraz zmiennej wartości Δ_t dla wybranych długości fali.	101
Rysunek 4.9 Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , $Conf$ dla struktury #1: $\Delta_t = -0,16\%$ oraz zmiennej wartości R_t .	102
Rysunek 4.10 Rozkłady natężenia pola elektrycznego modu podstawowego LP_{01} w strukturze #1: o $\Delta_t = -0,16\%$ oraz zmiennej wartości R_t dla wybranych długości fali.	102
Rysunek 4.11 Profil współczynnika załamania światła struktury #2. Linia przerywana przedstawia strukturę bez trencha. Na wykresie przedstawiono profile z warstwami o maksymalnych wartościach promienia trencha. Wartości podane dla $\lambda = 1,5 \mu m$.	103
Rysunek 4.12 Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , $Conf$ dla struktury #2: $R_t = 1,2$ oraz zmiennej wartości Δ_t .	104
Rysunek 4.13 Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , $Conf$ dla struktury #2: $R_t = 1,6$ oraz zmiennej wartości Δ_t .	105
Rysunek 4.14 Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , $Conf$ dla struktury #2: $R_t = 2,0$ oraz zmiennej wartości Δ_t .	105
Rysunek 4.15 Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , $Conf$ dla struktury #2: $R_t = 2,5$ oraz zmiennej wartości Δ_t .	105
Rysunek 4.16 Spektralne zależności n_{eff} , D_c , A_{eff} , $Conf$ dla struktury #2: $R_t = 3,0$ oraz zmiennej wartości Δ_t .	106
Rysunek 4.17 Spektralne zależności n_{eff} i D_c dla struktury #3 z różnym promieniem rdzenia (r_{co}).	108

Rysunek 4.18 Spektralne zależności A_{eff} i $Conf$ dla struktury #3 z różnym promieniem rdzenia (r_{co}).	108
Rysunek 4.19 Profile współczynnika załamania światła oraz rozkłady natężenia pola elektrycznego modu podstawowego LP ₀₁ dla analizowanych promieni rdzenia (r_{co}) struktury #3. Współczynniki załamania światła podane są dla $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$	109
Rysunek 4.20 Zbliżenia na profile trencha z uwzględnieniem różnego wariantu dyfuzji domieszki. Wartości współczynników załamania podane są dla $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$	110
Rysunek 4.21 Sposoby modyfikacji gradientu zmiany wykorzystując równanie (4.14) lub (4.15).	112
Rysunek 4.22 Spektralne zależności n_{eff} i D_c dla struktury #4 z różnym wariantem przyjętej dyfuzji (A). Różnica dyspersji chromatycznej D_c struktur dla poszczególnych wariantów dyfuzji od struktury bez przyjętej dyfuzji (B).	113
Rysunek 4.23 Spektralne zależności A_{eff} i $Conf$ dla struktury #4 z różnym wariantem przyjętej dyfuzji.	113
Rysunek 4.24 Profil współczynnika załamania światła oraz rozkłady pola elektrycznego modu podstawowego LP ₀₁ dla struktury #4 z dyfuzją obustronną gradientową.	113
Rysunek 4.25 Radialny rozkład naprężeń głównych w strukturze #1 dla różnej ilości domieszki F w trenchu.	116
Rysunek 4.26 Rozkłady naprężeń głównych w strukturze #1 dla różnej ilości domieszki F w trenchu.	117
Rysunek 4.27 Radialny rozkład naprężeń głównych w strukturze #1 dla różnej ilości domieszki B ₂ O ₃ w trenchu.	117
Rysunek 4.28 Rozkłady naprężeń głównych w strukturze #1 dla różnej ilości domieszki B ₂ O ₃ w trenchu.	117
Rysunek 4.29 Radialny rozkład naprężeń głównych w strukturze #2 z domieszką F, dla różnych stosunków R_t	118
Rysunek 4.30 Rozkłady naprężeń głównych dla wybranych wariantów struktury #2 z domieszką F dla różnych stosunków R_t	118
Rysunek 4.31 Radialny rozkład naprężeń głównych w strukturze #2 z domieszką B ₂ O ₃ , dla różnych stosunków R_t	119
Rysunek 4.32 Rozkłady naprężeń głównych dla wybranych wariantów struktury #2 z domieszką B ₂ O ₃ dla różnych stosunków R_t	119
Rysunek 4.33 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi X struktury #3 z domieszką F dla różnej eliptyczności rdzenia i trencha.	120
Rysunek 4.34 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi Y struktury #3 z domieszką F dla różnej eliptyczności rdzenia i trencha.	120
Rysunek 4.35 Rozkład dwójłomności naprężeniowej wzdłuż osi X struktury #3 z domieszką F dla różnej eliptyczności rdzenia i trencha.	121
Rysunek 4.36 Rozkłady naprężeń głównych oraz dwójłomności naprężeniowej struktury #3 z domieszką F dla różnej eliptyczności rdzenia i trencha.	121
Rysunek 4.37 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi X struktury #3 z domieszką B ₂ O ₃ dla różnej eliptyczności rdzenia i trencha.	121
Rysunek 4.38 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi Y struktury #3 z domieszką B ₂ O ₃ dla różnej eliptyczności rdzenia i trencha.	122

Rysunek 4.39 Rozkład dwójłomności naprężeniowej wzdłuż osi X struktury #3 z domieszką B_2O_3 dla różnej eliptyczności rdzenia i trencha.	122
Rysunek 4.40 Rozkłady naprężeń głównych oraz dwójłomności naprężeniowej struktury #3 z domieszką B_2O_3 dla różnej eliptyczności rdzenia i trencha.	123
Rysunek 4.41 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi X struktury #4 dla różnej ilości domieszki F w trenchu.	124
Rysunek 4.42 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi Y struktury #4 dla różnej ilości domieszki F w trenchu.	124
Rysunek 4.43 Rozkład dwójłomności naprężeniowej wzdłuż osi X struktury #4 dla różnej ilości domieszki F w trenchu.	124
Rysunek 4.44 Rozkłady naprężeń głównych oraz dwójłomności naprężeniowej struktury #4 dla różnej ilości domieszki F w trenchu.	125
Rysunek 4.45 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi X struktury #4 dla różnej ilości domieszki B_2O_3 w trenchu.	125
Rysunek 4.46 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi Y struktury #4 dla różnej ilości domieszki B_2O_3 w trenchu.	126
Rysunek 4.47 Rozkład dwójłomności naprężeniowej wzdłuż osi X struktury #4 dla różnej ilości domieszki B_2O_3 w trenchu.	126
Rysunek 4.48 Rozkłady naprężeń głównych oraz dwójłomności naprężeniowej struktury #4 dla różnej ilości domieszki B_2O_3 w trenchu.	126
Rysunek 4.49 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi X struktury #5 z domieszką F dla różnych stosunków R_t	128
Rysunek 4.50 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi Y struktury #5 z domieszką F dla różnych stosunków R_t	128
Rysunek 4.51 Rozkład dwójłomności naprężeniowej wzdłuż osi X struktury #5 z domieszką F dla różnych stosunków R_t	128
Rysunek 4.52 Rozkłady naprężeń głównych oraz dwójłomności naprężeniowej struktury #5 z domieszką F dla różnych stosunków R_t	129
Rysunek 4.53 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi X struktury #5 z domieszką B_2O_3 dla różnych stosunków R_t	129
Rysunek 4.54 Rozkład naprężeń głównych wzdłuż osi Y struktury #5 z domieszką B_2O_3 dla różnych stosunków R_t	129
Rysunek 4.55 Rozkład dwójłomności naprężeniowej wzdłuż osi X struktury #5 z domieszką B_2O_3 dla różnych stosunków R_t	130
Rysunek 4.56 Rozkłady naprężeń głównych oraz dwójłomności naprężeniowej struktury #5 z domieszką B_2O_3 dla różnych stosunków R_t	130
Rysunek 4.57 Profil współczynnika załamania światła struktury #6 z geometrią kołową. (A) Zależność współczynnika załamania światła od długości fali czystego szkła krzemionkowego oraz domieszkowanego F lub B_2O_3 (B).	131

Rysunek 4.58 Radialny rozkład naprężeń głównych struktury #6 z kołową geometrią rdzenia i trencha. Pionowe kropkowane linie przedstawiają granice warstw.	132
Rysunek 4.59 Rozkłady naprężeń głównych struktury #6 z kołową geometrią rdzenia i trencha.	132
Rysunek 4.60 Zależność efektywnego współczynnika załamania światła i dyspersji chromatycznej od długości fali dla struktury #6 z kołową geometrią rdzenia i trencha.	133
Rysunek 4.61 Zależność efektywnego pola modu i uwięzienia modu od długości fali dla struktury #6 z kołową geometrią rdzenia i trencha.	134
Rysunek 4.62 Rozkład naprężeń głównych struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha. Pionowe kropkowane i przerywane linie przedstawiają granice warstw odpowiednio w kierunku X i Y.	134
Rysunek 4.63 Rozkład dwójłomności naprężeniowej struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha.	135
Rysunek 4.64 Rozkłady naprężeń głównych i dwójłomności naprężeniowej struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha.	135
Rysunek 4.65 Zależność efektywnego współczynnika załamania światła i dyspersji chromatycznej od długości fali dla struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha. Linie ciągłe i przerywane odpowiadają polaryzacyjnym modom podstawowym odpowiednio LP_{01}^x i LP_{01}^y	136
Rysunek 4.66 Zależność efektywnego pola modu i uwięzienia modu od długości fali dla struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha.	136
Rysunek 4.67 Zależność efektywnego pola modu i uwięzienia modu od długości fali dla struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha. Linie ciągłe i przerywane odpowiadają polaryzacyjnym modom podstawowym odpowiednio LP_{01}^x i LP_{01}^y	137
Rysunek 4.68 Zależność dwójłomności fazowej od długości fali dla struktury #6 z eliptyczną geometrią rdzenia i trencha.	137
Rysunek 5.1 Wykres zależności ciśnienia pary nasyconej $SiCl_4$ od temperatury $SiCl_4$ obliczony za pomocą równania Antoine'a (5.2) na podstawie współczynników podanych na wykresie.	141
Rysunek 5.2 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #1.	144
Rysunek 5.3 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #2.	145
Rysunek 5.4 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #3.	146
Rysunek 5.5 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #4.	148
Rysunek 5.6 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #5.	150
Rysunek 5.7 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #6.	151
Rysunek 5.8 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #7.	153
Rysunek 5.9 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #8.	155
Rysunek 5.10 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #9.	157
Rysunek 5.11 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #10.	159
Rysunek 5.12 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #11.	161
Rysunek 5.13 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #12.	163
Rysunek 5.14 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #13.	164
Rysunek 5.15 Profil zmiany współczynnika załamania światła w preformie #14.	167

Rysunek 5.16 Zestawienie eksperymentalnych wartości Δn_e przedstawionych w zależności od ciśnienia cząstkowego SiF ₄ obliczonego na podstawie parametrów syntez. Brązowa krzywa przedstawia teoretyczną zmianę współczynnika załamania światła obliczoną z równania (2.20).....	168
Rysunek 6.1 Schemat układu do pomiaru dyspersji chromatycznej. SC – źródło supercontinuum; FC – kolimator światłowodowy; BS1, BS2 – kostki światłdzielące; MO1, MO2 – obiektywy mikroskopowe; FUT – badany światłowod; M1, M2, M3, M4 – zwierciadła; NDF – przestrzajalny filtr szary; TS – stół z przesuwającą platformą; Ap – kolimator z aperturą; SMF – jednomodowy światłowod zbierający; OSA – optyczny analizator widma. Elementy opcjonalne: P – polaryzator; A – analizator.	171
Rysunek 6.2 Interferogram zarejestrowany przez optyczny analizator widma (A); Interferogram A po odjęciu widma tła (B); wynik operacji autokonwolucji interferogramu z podpunktu B (C). Linia przerywana oznacza pozycję długości fali zrównoważenia λ_0	173
Rysunek 6.3 Profil współczynnika załamania światła światłowodu #1 odtworzony w programie COMSOL Multiphysics (A). Profil zmiany współczynnika załamania światła preformy wykorzystanej do wytworzenia światłowodu #1 (B).	175
Rysunek 6.4 Mikroskopowy obraz czoła światłowodu #1 (A) oraz zbliżenie na rdzeń z widocznym wokół niego trenchem fluorowym (B).	175
Rysunek 6.5 Teoretyczne krzywe dyspersji chromatycznej dla światłowodu #1, wyznaczone na podstawie symulacji FEM, dla różnych promieni rdzenia.....	176
Rysunek 6.6 Wpływ dokładności pomiaru Δn trencha na teoretyczną dyspersję chromatyczną światłowodu #1.	176
Rysunek 6.7 Różnica w wartości dyspersji chromatycznej światłowodu #1 wynikająca z dokładności pomiaru Δn trencha.....	177
Rysunek 6.8 Różnica w wartości dyspersji chromatycznej światłowodu #1 wynikająca z dokładności pomiaru Δn rdzenia.....	177
Rysunek 6.9 Dyspersja chromatyczna światłowodu #1. Wynik pomiaru zestawiono z teoretyczną krzywą dyspersji chromatycznej wyznaczoną na podstawie symulacji FEM.	178
Rysunek 6.10 Profil współczynnika załamania światła światłowodu #2/1 w kierunku osi X odtworzony w programie COMSOL Multiphysics (A). Profil zmiany współczynnika załamania światła preformy wykorzystanej do wytworzenia światłowodów #2 (B).....	179
Rysunek 6.11 Mikroskopowy obraz czoła światłowodu #2/4 (A) oraz zbliżenie na rdzeń z widocznym wokół niego trenchem fluorowym (B).	180
Rysunek 6.12 Dyspersja chromatyczna światłowodów #2: wyniki eksperymentalne przedstawiono kolorem czarnym, a wyniki symulacji kolorem czerwonym. Linie ciągłe i przerywane reprezentują odpowiednio polaryzację X i Y.....	180
Rysunek 6.13 Profil współczynnika załamania światła światłowodu #3/6 odtworzony w programie COMSOL Multiphysics (A). Profil zmiany współczynnika załamania światła preformy wykorzystanej do wytworzenia światłowodów #3 (B).	182
Rysunek 6.14 Mikroskopowy obraz czoła światłowodu #3/6 (A) oraz zbliżenie na rdzeń z widocznym wokół niego trenchem fluorowym (B).	182

Rysunek 6.15 Dyspersja chromatyczna światłowodów #3: wyniki eksperymentalne przedstawiono kolorem czarnym, a wyniki symulacji kolorem czerwonym.	183
Rysunek 6.16 Efektywne pole modu światłowodów #3 obliczone w modelu FEM.	184
Rysunek 6.17 Profil zmiany współczynnika załamania światła preformy wykorzystanej do wytworzenia światłowodów #4.....	184
Rysunek 6.18 Mikroskopowy obraz czoła światłowodu #4/5 (A) oraz zbliżenie na rdzeń z widocznym wokół niego trenchem fluorowym (B).	185
Rysunek 6.19 Profil współczynnika załamania światła światłowodu #4/5 odtworzony w programie COMSOL Multiphysics. Na wykresie przedstawiono profile dla obu osi elipsy.....	186
Rysunek 6.20 Dyspersja chromatyczna światłowodów #4: wyniki eksperymentalne przedstawiono kolorem czarnym, a wyniki symulacji kolorem czerwonym. Linie ciągłe i przerywane reprezentują odpowiednio polaryzację X i Y.....	187
Rysunek 6.21 Mikroskopowy obraz czoła światłowodu #5/5 (A) oraz zbliżenie na rdzeń z widocznym wokół niego trenchem fluorowym (B).	188
Rysunek 6.22 Profil współczynnika załamania światła światłowodu #5/5 odtworzony w programie COMSOL Multiphysics. Na wykresie przedstawiono profile dla obu osi elipsy.....	188
Rysunek 6.23 Dyspersja chromatyczna światłowodów #5: wyniki eksperymentalne przedstawiono kolorem czarnym, a wyniki symulacji kolorem czerwonym. Linie ciągłe i przerywane reprezentują odpowiednio polaryzację X i Y.....	189

Tabela 2.1 Szybkość reakcji oraz czas konwersji SiCl_4 do SiO_2 dla wybranych temperatur. Dane dla temperatur od 1400°C zostały otrzymane na podstawie ekstrapolacji danych z zakresu temperatur od 1100°C do 1300°C [44].	35
Tabela 4.1 Współczynniki materiałowe dla czystego szkła SiO_2 i GeO_2 [122].	92
Tabela 4.2 Współczynniki materiałowe dla szkła krzemionkowego domieszkowanego F [122].	93
Tabela 4.3 Współczynniki materiałowe dla szkła krzemionkowego domieszkowanego B_2O_3 .	93
Tabela 4.4 Wartości wybranych właściwości mechanicznych czystego szkła krzemionkowego oraz germanowego.	94
Tabela 4.5 Współczynniki elasto-optyczne czystego szkła krzemionkowego.	97
Tabela 4.6 Długość fali odcięcia dla poszczególnych wariantów struktury #1.	99
Tabela 4.7 Długości fali odcięcia dla poszczególnych wariantów struktury #2.	104
Tabela 4.8 Długości fali odcięcia dla poszczególnych wariantów struktury #3.	107
Tabela 4.9 Wartości wybranych właściwości mechanicznych i optycznych wybranych kompozycji szkła krzemionkowego stosowanych w obliczeniach.	115
Tabela 4.10 Wybrane parametry struktury #6 wykorzystane w symulacji.	131
Tabela 4.11 Właściwości mechaniczne i optyczne kompozycji szkła krzemionkowego stosowane w obliczeniach struktury #6.	132
Tabela 5.1 Parametry preformy #1.	143
Tabela 5.2 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #1.	143
Tabela 5.3 Parametry preformy #2.	144
Tabela 5.4 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #2.	145
Tabela 5.5 Parametry preformy #3.	146
Tabela 5.6 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #3.	146
Tabela 5.7 Parametry preformy #4.	147
Tabela 5.8 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #4.	148
Tabela 5.9 Parametry preformy #5.	149
Tabela 5.10 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #5.	149
Tabela 5.11 Parametry preformy #6.	150
Tabela 5.12 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #6.	151
Tabela 5.13 Parametry preformy #7.	152
Tabela 5.14 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #7.	152
Tabela 5.15 Parametry preformy #8, pakiet #1.	153
Tabela 5.16 Parametry preformy #8, pakiet #2.	154
Tabela 5.17 Parametry preformy #8, pakiet #3.	154
Tabela 5.18 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #8, pakiet #1.	155
Tabela 5.19 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #8, pakiet #2.	155
Tabela 5.20 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #8, pakiet #3.	155
Tabela 5.21 Parametry preformy #9.	156
Tabela 5.22 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #9.	156
Tabela 5.23 Parametry preformy #10, pakiet #1.	158

Tabela 5.24 Parametry preformy #10, pakiet #2.	158
Tabela 5.25 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #10, pakiet #1.	158
Tabela 5.26 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #10, pakiet #2.	159
Tabela 5.27 Parametry preformy #11.	160
Tabela 5.28 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #11.	161
Tabela 5.29 Parametry preformy #12.	162
Tabela 5.30 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #12.	162
Tabela 5.31 Parametry preformy #13.	164
Tabela 5.32 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #13.	164
Tabela 5.33 Parametry preformy #14 pakiet #1.	165
Tabela 5.34 Parametry preformy #14 pakiet #2.	165
Tabela 5.35 Parametry preformy #14 pakiet #3.	166
Tabela 5.36 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #14 pakiet #1.	166
Tabela 5.37 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #14 pakiet #2.	166
Tabela 5.38 Wyniki eksperymentalne uzyskane dla preformy #14 pakiet #3.	167
Tabela 6.1 Wymiary rdzeni światłowodów #2.	179
Tabela 6.2 Wymiary rdzeni światłowodów #3.	181
Tabela 6.3 Długości fali odcięcia wytworzonych światłowodów.	183
Tabela 6.4 Wymiary rdzeni światłowodów #4.	185
Tabela 6.5 Wymiary rdzeni światłowodów #5.	187

Streszczenie w języku polskim

Jednym z obszarów zastosowań światłowodów są konstrukcje specjalnych źródeł światła, w których szczególnie istotna jest odpowiednio ukształtowania ich krzywa dyspersji chromatycznej. W światłowodach można ją kształtować odpowiednio projektując profil współczynnika załamania światła. We włóknach ze szkła krzemionkowego głównymi domieszkami modyfikującymi współczynnik załamania są tlenek germanu (GeO_2), fluor (F) i tlenek boru (B_2O_3).

Celem niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie technologii szkła typu high-silica domieszkowanego F lub B_2O_3 . W części teoretycznej przedstawiono najważniejsze informacje i właściwości dotyczące światłowodów. Szczegółowo opisano zjawisko dyspersji chromatycznej oraz sposoby jej modyfikacji w światłowodach klasycznych. Przedstawiono również przykładowe zastosowania światłowodów o kształtowanej dyspersji. Część teoretyczna zawiera również rozdział dotyczący metod wytwarzania preform. Szczegółowo opisano metodę MCVD, która jest najczęściej stosowaną metodą do wytwarzania preform na światłowody specjalne.

Część doświadczalna pracy składa się z czterech rozdziałów. W pierwszym przedstawiono obliczenia termodynamiczne wytwarzania szkła krzemionkowego domieszkowanego F i B_2O_3 . Przeprowadzone obliczenia wykazały różnice pomiędzy mechanizmami wytwarzania szkła krzemionkowego domieszkowanego F lub B_2O_3 . W obu przypadkach zbadano wpływ parametrów takich jak temperatura, stosunek molowy i rodzaj reagentów na wydajność domieszkowania. Domieszkowanie F zaleca się prowadzić w temperaturach 1200–1400°C, natomiast domieszkowanie B_2O_3 w temperaturach poniżej 1600°C. Domieszkowanie F z wykorzystaniem prekursorów CCl_2F_2 i SF_6 pozwala uzyskać poziom domieszkowania ok. 0,9% wag., natomiast wykorzystanie SiF_4 pozwala na prawie dwukrotnie większe stężenie tj. 1,72% wag. W przypadku domieszkowania B_2O_3 , oba prekursory tj. BCl_3 i BBR_3 nie wykazują znacznych różnic w domieszkowaniu.

W kolejnym rozdziale przedstawiono obliczenia numeryczne światłowodów typu-W. Sprawdzono wpływ kształtu profilu współczynnika załamania światła, w szczególności szerokości i głębokości warstwy przyrzeniowej o obniżonym współczynniku załamania (tzw. trench) na kształtowanie dyspersji chromatycznej. Porównano wpływ rodzaju i ilości domieszki (F lub B_2O_3) na naprężenia generowane w światłowodzie. Na podstawie analiz

stwierdzono znaczny wpływ domieszki B_2O_3 na generację naprężeń w szkłe. Domieszka F nie ma istotnego wpływu na naprężenia w szkłe.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń zaplanowano i wytworzono preformy i światłowodów domieszkowane F. Wytwarzanie szkła zoptymalizowano poprzez wzajemne dopasowanie parametrów tj. temperatury palnika, prędkości przesuwu palnika, ilości osadzanych warstw, rodzaju reagentów oraz ich stosunki molowe. Największą zmianę współczynnika załamania równą $\Delta n = -5,1 \cdot 10^{-3}$, uzyskano przy wykorzystaniu SiF_4 .

W ostatnim rozdziale przedstawiono charakterystyki pięciu struktur światłowodów typu-W. Struktury różniły się geometrią rdzenia i trencha (kołowa i eliptyczna), ilością domieszek w rdzeniu i trenchu oraz stosunkiem promienia trencha do promienia rdzenia. Odpowiednie dobranie ilości domieszek w rdzeniu (GeO_2) i trenchu (F) oraz wymiaru poszczególnych warstw pozwoliło uzyskać płaską dyspersję chromatyczną w szerokim zakresie wartości, zarówno w zakresie dyspersji anomalnej, jak i normalnej. Eksperymentalnie wyznaczone krzywe dyspersji chromatycznej zostały porównane z krzywymi obliczonymi teoretycznie.

Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki stanowią cenny wkład w rozwój technologii światłowodów specjalnych, w szczególności w kontekście zastosowań wymagających precyzyjnego kształtowania dyspersji chromatycznej.

Streszczenie w języku angielskim

One of the application areas of optical fibers is the design of special light sources, where the appropriately shaped chromatic dispersion curve is particularly important. In optical fibers, this can be achieved by appropriately designing the refractive index profile. In silica glass fibers, the main dopants modifying the refractive index are germanium oxide (GeO_2), fluorine (F), and boron oxide (B_2O_3).

The aim of this doctoral dissertation was to develop a technology of high-silica glass doped with F or B_2O_3 . The theoretical part presents key information and properties related to optical fibers. The phenomenon of chromatic dispersion and methods for its modification in classical optical fibers are described in detail. Examples of applications of optical fibers with tailored dispersion are also presented. The theoretical part includes a chapter on preform manufacturing methods, with a detailed description of the MCVD method, which is the most commonly used technique for producing preforms for specialty optical fibers.

The experimental part of the dissertation consists of four chapters. The first chapter presents thermodynamic calculations for the production of silica glass doped with F and B_2O_3 . The calculations revealed differences between the mechanisms of silica glass production doped with F or B_2O_3 . In both cases, the influence of parameters such as temperature, molar ratio, and type of reagents on the doping efficiency was examined. Doping with F is recommended at temperatures of 1200–1400°C, while doping with B_2O_3 is recommended at temperatures below 1600°C. Doping with F using CCl_2F_2 and SF_6 precursors allows achieving a doping level of approximately 0.9 wt.%, while using SiF_4 enables nearly double the concentration, i.e., 1.72 wt.%. For doping with B_2O_3 , both precursors, BCl_3 and BBr_3 , showed no significant differences in doping efficiency.

The next chapter presents numerical calculations for W-type optical fibers. The influence of the refractive index profile shape, particularly the width and depth of the trench layer with a reduced refractive index, on the chromatic dispersion shaping was examined. The impact of the type and amount of dopants (F or B_2O_3) on the stresses generated in the optical fiber was also compared. The analysis revealed a significant effect of B_2O_3 doping on stress generation in the glass. F doping had no substantial impact on the stresses in the glass.

Based on the performed calculations, preforms and fibers doped with F were designed and manufactured. The glass production process was optimized by adjusting parameters such

as burner temperature, burner translation speed, the number of deposited layers, the type of reagents, and their molar ratios. The largest change in the refractive index, equal to $\Delta n = -5.1 \cdot 10^{-3}$, was achieved using SiF_4 .

The final chapter presents the characteristics of five W-type optical fiber structures. The structures differed in core and trench geometry (circular and elliptical), the amount of dopants in the core and trench, and the trench-to-core radius ratio. By appropriately selecting the amount of dopants in the core (GeO_2) and trench (F), as well as the dimensions of individual layers, it was possible to achieve flat chromatic dispersion over a wide range of values, both in the anomalous and normal dispersion regions. Experimentally determined chromatic dispersion curves were compared with theoretically calculated ones.

The conducted research and obtained results represent a valuable contribution to the development of specialty optical fiber technology, particularly in the context of applications requiring precise chromatic dispersion shaping.

Dorobek naukowy

Publikacje naukowe objęte rozprawą doktorską

1. **M. Grzesiak**, K. Poturaj, M. Makara, P. Mergo, *Optical fiber with varied flat chromatic dispersion*, *Optical Fiber Technology* 88 (2024) 103972. <https://doi.org/10.1016/J.YOFTE.2024.103972>. **(IF: 2,6; MEiN: 70 pkt)**

Rozdziały w monografiach i recenzowanych materiałach pokonferencyjnych

1. **M. Grzesiak**, P. Mergo, *Szerokopasmowe światłowodowe źródła światła dla zastosowań spektroskopowych*, Nauka i przemysł, lubelskie spotkania studenckie, Praca zbiorowa pod redakcją Prof. Dr hab. Doroty Kołodyńskiej, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2021, ISBN 978-83-227-9503-3, s.111-114, **(MEiN: 20 pkt)**
2. **M. Grzesiak**, M. Makara, K. Poturaj, P. Mergo, *Wpływ wybranych parametrów technologii MCVD na domieszkowanie szkła krzemionkowego fluorem*, Nauka i przemysł, lubelskie spotkania studenckie, Praca zbiorowa pod redakcją Prof. Dr hab. Doroty Kołodyńskiej, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2022, ISBN 978-83-227-9603-0, s.87-90, **(MEiN: 20 pkt)**
3. **M. Grzesiak**, K. Poturaj, M. Makara, P. Mergo, *Porównanie technologii domieszkowania szkła krzemionkowego fluorem i borem*, Nauka i przemysł, lubelskie spotkania studenckie, Praca zbiorowa pod redakcją Prof. Dr hab. Doroty Kołodyńskiej, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2024, ISBN 978-83-227-9806-5, s.29-32, **(MEiN: 20 pkt)**

Wystąpienia ustne na konferencjach naukowych

1. **M. Grzesiak**, M. Makara, K. Poturaj, P. Mergo, *Influence of geometrical parameters of nonlinear optical fibers on their optical properties*, 9th International Symposium on Sensor Science, Warszawa, 20-22.06.2022
2. **M. Grzesiak**, M. Makara, K. Poturaj, P. Mergo, *Wpływ wybranych parametrów technologii MCVD na domieszkowanie szkła krzemionkowego fluorem*, Nauka i przemysł, lubelskie spotkania studenckie 2022, Lublin, 27.06.2022
3. **M. Grzesiak**, M. Makara, K. Poturaj, P. Mergo, *Domieszkowanie szkła krzemionkowego fluorem z wykorzystaniem wybranych substancji fluorujących*,

64. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Lublin, 11-16.09.2022
4. **M. Grzesiak**, P. Mergo, *Technologia światłowodów z obniżonym współczynnikiem załamania*, XX Konferencja „Światłowody i ich zastosowania TAL2023”, Lublin, 11-14.09.2023
 5. **M. Grzesiak**, P. Mergo, K. Poturaj, M. Makara, *Technology of depressed clad flat dispersion fiber*, The 18th INTEGRATED OPTICS - Sensors, Sensing Structures and Methods, IOS'2024, Szczyrk, 26.02-01.03.2024
 6. **M. Grzesiak**, K. Poturaj, M. Makara, P. Mergo, *Porównanie technologii domieszkowania szkła krzemionkowego fluorem i borem*, Nauka i przemysł, lubelskie spotkania studenckie 2024, Lublin, 03.06.2024

Postery na konferencjach naukowych

1. **M. Grzesiak**, P. Mergo, *Szerokopasmowe światłowodowe źródła światła dla zastosowań spektroskopowych*, Nauka i przemysł, lubelskie spotkania studenckie 2021, Lublin, 08.06.2021
2. **M. Grzesiak**, K. Poturaj, M. Makara, P. Mergo, *Optymalizacja parametrów procesu wytwarzania szkła krzemionkowego domieszkowanego fluorem*, XI Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, 16-17.05.2024
3. **M. Grzesiak**, G. Wójcik, P. Mergo, *Technologia światłowodów z płaską dyspersją w zakresie bliskiej podczerwieni*, XIV Sympozjum Techniki Laserowej, Ryn, 09-13.09.2024

Działalność naukowa i wyróżnienia

1. Dyplom za zajęcie III miejsca w konkursie na najlepsze wystąpienie ustne pt. *Porównanie technologii domieszkowania szkła krzemionkowego fluorem i borem*, zaprezentowane w trakcie XII Ogólnopolskiego Sympozjum „Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie”, Lublin, 03.06.2024
2. Certyfikat uczestnictwa w szkoleniu organizowanym przez firmę NETZSCH pt. *Individual training on TMA 402 F1 Hyperion*, które odbyło się w Lublinie w dniach 06-08.10.2020
3. Czynny udział w realizacji wydarzenia „Studiuj w Lublinie Europejskiej Stolicy Młodzieży 2023”, które odbyło się w Lublinie w dniu 21.03.2023

4. Czynny udział w realizacji wydarzenia „Noc Chemików 2023”, które odbyło się w Lublinie na Wydziale Chemii UMCS w dniu 19.05.2023
5. Czynny udział w realizacji wydarzenia „Check IT’2024”, które odbyło się w Lubelskim Centrum Kongresowym w dniu 05.03.2024
6. Czynny udział w przygotowaniu i realizacji wydarzenia „Spotkania z Chemią”, które odbyło się na Wydziale Chemii UMCS w dniu 19.04.2024
7. Aktywny członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego
8. Czynny udział w organizacji konferencji naukowej o zasięgu ogólnopolskim: XX Konferencja „Światłowody i ich zastosowania TAL2023”, Lublin, 11-14.09.2023
9. Wygłoszenie wykładu pt. *The chemical basis of silica glass and high silica glasses fiber technology* na warsztatach naukowych „Technologie Fotoniczne” w Centrum Kongresowym Politechniki Wrocławskiej w dniu 25.09.2023. Wydarzenie odbyło się w ramach Narodowego Laboratorium Fotoniki i Technologii Kwantowych (NLPQT)
10. Uczestnictwo w projekcie przemysłowym pt. *Systemy integracji niskokoherentnych źródeł światła z włóknami polimerowymi*. Projekt realizowany w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Lubelskiego na lata 2014-2020. Okres zatrudnienia od 01.09.2020 do 31.08.2022.