



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2014113032/28, 03.04.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.04.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.04.2014

(45) Опубликовано: 10.04.2015 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2462737 C1, 27.09.2012. US 7363776  
B2, 29.04.2008. US 6799440 B2, 05.10.2004. RU  
2222032 C2, 20.01.2004

Адрес для переписки:

197373, Санкт-Петербург, Комендантский пр-  
кт, 34, корп. 1, кв. 600, Ероньяну М.А.

(72) Автор(ы):

**ЕРОНЬЯН МИХАИЛ АРТЕМЬЕВИЧ (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**ЕРОНЬЯН МИХАИЛ АРТЕМЬЕВИЧ (RU)****(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА,  
ЛЕГИРОВАННОГО ДЕЙТЕРИЕМ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к методам химического парофазного осаждения для изготовления кварцевых световодов с малыми оптическими потерями. Согласно способу внутрь трубки заготовки волоконного световода вводят сухие, содержащие дейтерий газы, например пары диметилсульфоксида Дб. Легирование осаждаемых слоев стекла сердцевины и оболочки

малыми добавками дейтерия производят как в процессе осаждения слоев, так и при высокотемпературном сжатии трубки. Технический результат - снижение оптических потерь световода и массоуноса заготовок, сокращение длительности процесса их изготовления. 1 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU  
2 546 711  
C1

RU  
2 546 711  
C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2014113032/28, 03.04.2014**

(24) Effective date for property rights:  
**03.04.2014**

Priority:

(22) Date of filing: **03.04.2014**

(45) Date of publication: **10.04.2015** Bull. № 10

Mail address:

**197373, Sankt-Peterburg, Komendantskij pr-kt, 34,  
korp. 1, kv. 600, Eron'janu M.A.**

(72) Inventor(s):

**ERON'JaN MIKhaIL ARTEM'EVICH (RU)**

(73) Proprietor(s):

**ERON'JaN MIKhaIL ARTEM'EVICH (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING LIGHT GUIDES BASED ON DEUTERIUM-ALLOYED QUARTZ GLASS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: dry, deuterium-containing gases, for example dimethylsulphoxide D6 vapours, are introduced into a tube of a fibrous light guide workpiece. Alloying of precipitable layers of a glass core and envelope with small additions of deuterium is

carried out both in the process of the layer precipitation and at high-temperature tube compression.

EFFECT: reduction of the light guide optical loss and mass loss of workpieces, reduction of thereof production process duration.

2 cl, 1 tbl

**R U 2 5 4 6 7 1 1 C 1**

**R U 2 5 4 6 7 1 1 C 1**

Изобретение относится к волоконной оптике, в частности к изготовлению волоконных световодов (ВС) модифицированным методом химического парофазного осаждения (modified chemical vapor deposition - MCVD). Оптические волокна, получаемые таким способом, отличаются дополнительными оптическими потерями в спектральной области прозрачности кварцевого стекла (1300-1550 нм) из-за поглощения излучения примесными гидроксильными группами, в которых атомы водорода содержатся в виде широко распространенного в природе изотопа - протия (H).

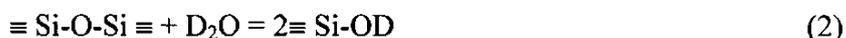
Сердцевина ВС, изготавливаемых MCVD методом, окружена синтетической отражающей оболочкой, изолирующей сердцевину от примесей материала опорных кварцевых трубок промышленного производства. Примесь водорода создает основные проблемы в технологии ВС, так как он обладает наиболее высокой диффузионной подвижностью по сравнению с другими примесями. Когда протий проникает в германосиликатную сердцевину, происходит реакция восстановления  $\text{GeO}_2$ :



При этом возникают дополнительные оптические потери на всем участке спектра прозрачности стекла, особенно на длине волны 1.38 мкм, соответствующей положению пика поглощения основным обертоном колебаний связанных атомов протия и кислорода (Iino A., Kuwabara M., Kokura K. Mechanism of hydrogen-induced loss in silica-based optical fibers. - Journal of lightwave technology. 1990, v. 8, No 11, p. 1675-1679).

Обработка дейтерием исходных кварцевых труб, используемых в MCVD процессе изготовления ВС, устраняет в оптических волокнах поглощение на длине волны 1.38 мкм, смещая эту полосу поглощения в область 1.9 мкм за счет изотопного обмена протия на дейтерий (Shang H.T., Stone J., Burrus C.A. Low - OH MCVD fibers without a barrier layer using OH-OD exchange substrate tubes. - Electronics letters. 1983, v 19, No 3, p. 95-96). Однако дополнительные оптические потери из-за восстановления  $\text{GeO}_2$  не устраняются: дейтерий, так же как и протий, при высокой температуре диффундирует в германосиликатное стекло сердцевины и восстанавливает диоксид германия.

Наиболее близкий к предлагаемому техническому решению «Способ изготовления световодов на основе кварцевого стекла с малыми оптическими потерями» по патенту РФ на изобретение №2462737, опубликованному 03.03.2011 по индексу МПК G02B 6/024; C03B 37/18, принят за прототип. Этим способом изготавливаются ВС MCVD методом на основе кварцевого стекла, дополнительно легированного малыми добавками оксида дейтерия в процессе высокотемпературного сжатия трубки. При этом устраняются оптические потери из-за восстановления  $\text{GeO}_2$ . Дейтерий внедряется в сетку стекла по реакции:



Образующиеся по реакции (2) OD группы разрывают регулярные Si-O связи стекла, понижая его вязкость, и смещают реакцию (1) в левую сторону, снижая тем самым степень восстановления  $\text{GeO}_2$  и дополнительные оптические потери.

Использование этого технического решения для MCVD метода изготовления ВС имеет существенный недостаток:

- рекомендуемые этим патентом добавки оксида дейтерия могут быть использованы только в процессе высокотемпературного сжатия трубки, обеспечивая тем самым желаемый эффект только для одномодовых ВС с малым диаметром сердцевины. Введение оксида дейтерия в парогазовую смесь (ПГС) при осаждении легированных слоев оболочки и сердцевины неосуществимо, так как реагенты взаимодействуют с

D<sub>2</sub>O при комнатной температуре и блокируют линию подачи ПГС твердыми продуктами гидролиза.

Задача настоящего изобретения заключается в усовершенствовании технологии изготовления кварцевых волоконных ВС, легированных дейтерием, при которой возможно изготовление многомодовых и одномодовых световодов с более низкими оптическими потерями, повысить производительность изготовления заготовок с увеличением их диаметра.

Технический результат достигается тем, что дейтерий вводят в стекло как в процессе осаждения слоев, так и при сжатии трубки. В результате этого:

- понижается вязкость стекла сердцевины и оболочки для многомодовых и одномодовых ВС, что приводит к снижению оптических потерь на рэлеевское рассеяние;
- за счет сокращения длительности процесса высокотемпературного сжатия повышается производительность процесса изготовления заготовок и увеличивается диаметр заготовок из-за снижения массового расхода стекла.

Поставленная задача решается новым способом изготовления ВС на основе кварцевого стекла, легированного дейтерием, включающим процессы изготовления световода MCVD методом с легированием осаждаемых слоев стекла дейтерием и последующую вытяжку ВС, в котором, в отличие от прототипа, дейтерий вводят как в процессе осаждения слоев оболочки и сердцевины, так и при высокотемпературном сжатии трубки, причем в качестве дейтерийсодержащих реагентов используют сухие (с точкой росы менее -50°C) дейтерийсодержащие газы или пары легколетучих веществ, например диметилсульфоксида Д6 (C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>SO), содержание которых в кислороде ниже предела взрываемости этой смеси.

Усовершенствование технологии изготовления ВС заключается в том, что введение таких добавок обеспечивает решение указанных проблем, позволяя легировать дейтерием как одномодовые, так и многомодовые световоды. Образующиеся в осажденном стекле OD группы снижают его вязкость, обеспечивая тем самым снижение оптических потерь на рэлеевское рассеяние и сокращение длительности высокотемпературного процесса сжатия трубки. Ограничение содержания влаги в дейтерийсодержащих веществах (до точки росы менее -50°C) обусловлено тем, что при введении их в ПГС галогениды (SiCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub>, POCl<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>) взаимодействуют с влагой при комнатной температуре и блокируют линию подачи реагентов твердыми продуктами гидролиза (SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Совокупность изложенных признаков и анализ отличий от прототипа по существующему уровню техники позволяет сделать вывод о «новизне» и «изобретательском уровне» нового способа.

Предлагаемое новое техническое решение реализовано экспериментально в следующих примерах способа изготовления ВС.

Пример №1. По известной MCVD технологии изготовлен многомодовый ВС при нагреве исходной вращающейся трубки кислородо-водородной горелкой, совершающей возвратно-поступательные движения. На внутреннюю поверхность метровой трубы из кварцевого стекла с наружным диаметром 22 мм, толщиной стенки 2,1 мм методом MCVD наносили 10 слоев защитной оболочки (0,963SiO<sub>2</sub>-0,03P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,007F), 4 слоя изолирующей оболочки (0,973SiO<sub>2</sub>-0,02GeO<sub>2</sub>-0,007F) и 2 слоя сердцевины (0,948SiO<sub>2</sub>-0,05GeO<sub>2</sub>-0,002F). В процессе осаждения слоев стекла и сжатия трубки в линию подачи реагентов вводили байпасный кислород после его барботажа через жидкий диметилсульфоксид Д6 (ДМС Д6) при 25°C. Его содержание в ПГС при

осаждении всех слоев было на уровне 0.05 об. %, а в процессе сжатия - 0.1 об. %.

Высокотемпературное сжатие трубки в штабик производили за два прохода горелки при температурах 2000°C и 2150°C. На втором проходе горелки при обратном направлении ее движения и скорости перемещения 10 мм/мин внутренний канал захлопывался. Получена круглая заготовка с наружным диаметром, равным 12,5 мм и диаметром германосиликатной сердцевины  $\approx 0,7$  мм. Показатель преломления (ПП) всех оболочек соответствовал ПП кварцевого стекла опорной кварцевой трубы. Разность ПП сердцевины и изолирующей оболочки, измеренная на рефрактометре Р-101, равна 0,0065.

Из полученной таким образом заготовки вытягивали одномодовый ВС №1 диаметром 125 мкм и длиной 1 км при нагреве заготовки до 2000°C в печи с графитовым нагревателем. В процессе вытягивания волокно покрывали слоем мягкого и жесткого эпоксиакрилатного полимера, отверждаемого ультрафиолетовым облучением. Диаметр ВС в двойном покрытии составлял 250 мкм. Длина волны отсечки высшей моды  $\approx 1,38$  мкм.

Пример №2. Аналогичным образом изготовлен образец ВС №2, отличающийся от предыдущего способа тем, что для получения многомодового ВС осаждали не 2, а 20 слоев сердцевины. Скорость обратного хода горелки при схлопывании внутреннего канала составляла 11 мм/мин. Получена круглая заготовка с наружным диаметром, равным 12,8 мм и аналогичным значением ПП сердцевины и оболочек с диаметром сердцевины  $\approx 2,2$  мм.

Из полученной таким образом заготовки вытягивали многомодовый ВС №2 с диаметром 125 мкм и длиной 2 км. В процессе вытягивания волокно покрывали слоем мягкого и жесткого эпоксиакрилатного полимера, отверждаемого ультрафиолетовым облучением. Диаметр световода в двойном покрытии составлял 250 мкм.

Пример №3. Аналогичным образом изготовлен контрольный образец одномодового ВС №3, отличающийся от примера №1 тем, что ДМС Д6 не использовали в процессе изготовления заготовки. При высокотемпературном сжатии трубка продувалась кислородом, прошедшим каталитическое дожигание водородсодержащих примесей и сушку на молекулярном сите. Концентрация водородсодержащих примесей в кислороде, подвергнутом такой обработке, не превышала  $10^{-4}$  мол. %. Скорость перемещения горелки при схлопывании внутреннего канала в этом способе оказалась на 40% ниже (6 вместо 10 мм/мин), чем в примере №1. Это обусловлено повышением вязкости материала сердцевины и оболочки из-за отсутствия ОД групп в стекле. Наружный диаметр заготовки равен 11,9 мм, что на 0,6 мм меньше, чем в примере №1 из-за повышенного испарения стекла при увеличении длительности процесса высокотемпературного сжатия трубки.

Из заготовки вытягивали одномодовый ВС №3 диаметром 125 мкм и длиной 1 км. В процессе вытягивания волокно покрывали слоем мягкого и жесткого эпоксиакрилатного полимера, отверждаемого ультрафиолетовым облучением. Диаметр ВС в двойном покрытии составлял 250 мкм. Длина волны отсечки высшей моды  $\approx 1,45$  мкм.

Пример №4. Аналогичным образом изготовлен контрольный образец многомодового ВС №4 километровой длины, отличающийся от примера №2 тем, что ДМС Д6 не использовали в процессе изготовления заготовки. При высокотемпературном сжатии трубка продувалась кислородом, концентрация водородсодержащих примесей в котором не превышала  $10^{-4}$  мол. %. Скорость перемещения горелки при схлопывании внутреннего канала в этом способе оказалась на 36% ниже (7 вместо 11 мм/мин), чем в примере №2.

Это обусловлено повышением вязкости осажденного стекла из-за отсутствия OD групп в нем. Получена круглая заготовка с наружный диаметром, равным 12,3 мм, и диаметром сердцевины  $\approx 2,2$  мм при тех же значениях ПП сердцевины и оболочек.

В таблице сопоставлены оптические потери на длине волны 1,55 мкм для ВС, полученных при разных концентрациях ДМС Д6 в газовой фазе при высокотемпературном сжатии заготовки.

Таблица. Влияние скорости горелки ( $V_{г}$ ) при сжатии трубки и содержания диметилсульфоксида Д6 ( $C_{дмс}$ ) в кислороде на оптические потери ВС ( $\alpha$ ) и массоунос заготовок ( $\Delta m$ )

№ световода	Тип световода	$C_{дмс}$ , об. %	$V_{г}$ , мм/мин	$\alpha$ , дБ/км	$\Delta m$ , %
1	Одномодовый	0,1	10	0,3	14,3
2	Многомодовый	0,1	11	0,4	14
3	Одномодовый, контрольный	0	6	0,4	9,5
4	Многомодовый, контрольный	0	7	0,6	10,2

По мере увеличения содержания дейтерия в газовой фазе внутри опорной трубки оптические потери ВС снижаются, что обусловлено снижением вязкости стекла и, как следствие, понижением величины рэлеевского рассеяния. Снижается масса испарившегося стекла ориентировочно на 4-5%.

Вышеизложенные сведения подтверждают очевидную промышленную применимость предлагаемого способа изготовления ВС для использования в системах связи и волоконно-оптических датчиках.

#### Формула изобретения

1. Способ изготовления волоконных световодов на основе кварцевого стекла, легированного дейтерием, включающий процессы изготовления заготовки световода модифицированным методом химического парофазного осаждения легированного кварцевого стекла с легированием осаждаемых слоев стекла дейтерием и последующую вытяжку ВС, отличающийся тем, что дейтерий вводят как в процессе осаждения слоев оболочки и сердцевины, так и при высокотемпературном сжатии трубки, причем используют сухие с точкой росы менее  $-50^{\circ}\text{C}$  дейтерийсодержащие газы, содержание которых в кислороде менее нижнего предела взрываемости этой смеси.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве дейтерийсодержащего газа используют пары диметилсульфоксида Д6 ( $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ).