

低损耗氟化物玻璃光纤的研制*

胡和方 裔关宏 林凤英
余尧楚 徐永俊 叶安敏

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海, 201800)

摘要: 介绍低损耗氟化物玻璃光纤的制备方法, 包括高纯原料和光纤的制备, 获得氟塑料包皮的氟锆酸盐玻璃光纤在 $2.4\mu\text{m}$ 处的最低损耗为 75dB/km .

关键词: 红外光纤, 光通信, 氟化物玻璃.

引言

本世纪 80 年代以来, 各主要工业国以超低损耗红外通信光纤为主要目标, 相继开展了氟化物玻璃光纤的研究, 光纤的损耗从 1000dB/km 迅速降至 1dB/km 左右^[1]. 目前长度 100m 以上多模氟化物玻璃光纤损耗已降至 0.6dB/km ^[2], 单模光纤约为 10dB/km . 用这些光纤进行了信号传输试验, 速率达 400Mbit/s , 证明了用氟化物玻璃光纤进行大容量光通信是可能的. 我们对氟化物玻璃的化学组成和物理性质, 玻璃和光纤的制备工艺以及光纤的性质和缺陷开展了研究^[3], 获得了氟塑料包皮的氟锆酸盐玻璃光纤在 $2.4\mu\text{m}$ 处的最低损耗为 75dB/km .

1 实验

1.1 高纯无水氟化物原料的制备

1.1.1 ZrF_4 、 BaF_2 、 NaF 的制备

ZrF_4 是氟化物光纤的主要原料. 以 ZrO_2 为原料与 HF 和 NH_4F 反应生成 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, 经重结晶 $1\sim 2$ 次后, 先用 $\text{DDTC}-\text{CH}_3\text{Cl}$ 萃取, 以降低 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的含量; 再用 4.7 二苯基- 1.10 菲咯啉和醋酸异戊酯, 并加入还原剂盐酸羟胺, 对残余的 Fe^{2+} 作进一步萃取. 提纯后的 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ 经灼烧, 真空升华—凝华, 可获得高纯 $\gamma-\text{ZrF}_4$ 晶体. 其杂质含量经原子吸收光谱分析: Fe 为 0.5 , Co 为 0.08 , $\text{Ni} < 0.1$, $\text{Cu} < 0.1$ (ppm).

本文 1991 年 5 月 31 日收到, 修改稿 1992 年 2 月 23 日收到.

*国家高技术资助项目.

以相应的醋酸盐为原料, 经 DDTC 和 4.7 二苯基-1.10 菲咯啉萃取剂提纯, 最后与高纯 HF 溶液反应, 获得 BaF_2 和 NaF .

1.1.2 AlF_3 、 LaF_3 的制备

用 $AlCl_3$ 作原料, 经 DDTC 和 4.7 二苯基-1.10 菲咯啉萃取剂萃取提纯后, 加入高纯氨水, 使 $Al(OH)_3$ 完全沉淀, 再将 $Al(OH)_3$ 与高纯 HF 溶液及氨水反应获得 $(NH_4)_3AlF_6$, 然后经灼烧制得无水 AlF_3 .

以高纯 (5N) 氧化镧与适量高纯 NH_4HF 反应, 将反应物灼烧制得 LaF_3 .

1.2 氟化物玻璃光纤的制备

用熔制浇注法制备光纤预制棒, 然后用预制棒拉制成光纤. 氟化物玻璃的化学组成为: $53ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 4LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 20NaF$ (mol%). 用自制的无水氟化物为原料, 称 80 g 配合料放在铂金坩埚内, 在电加热炉内熔制, 熔化温度约为 $900^\circ C$, 在此温度下保持一定时间后降温到 $650^\circ C$ 左右, 将玻璃液浇注在预热过的金属模内, 退火后制得 $\Phi 10 \times 200$ mm 的玻璃棒. 上述预制棒制备全过程均在干燥空气循环的手套操作箱中进行.

玻璃棒经化学抛光, 套上上海塑料研究所生产的通用型聚全氟乙丙烯管 (Teflon FEP) 作包皮, 在干燥的氮气下拉制成光纤.

1.3 光纤损耗的测定

光纤在 $1.5 \sim 3.0 \mu m$ 范围内的损耗用截断法在红外光纤损耗谱仪上测定. 根据损耗的大小, 光纤的测量长度从几 m 至 100 m 左右. 光源为 30 W 溴钨灯, 探测器为碲镉汞, 工作温度为 77 K.

2 结果和讨论

氟钨酸盐玻璃光纤芯料玻璃和氟塑料包皮的物理性质见表 1.

氟化物玻璃光纤中的外来损耗有吸收损耗和非固有的散射损耗. 吸收损耗主要有过渡金属元素 (如 Fe、Co、Ni 和 Cu), OH 基团, 以及各种有害的稀土离子 (如 Ce、Pr、Nd、Sm、Eu 和 Dy) 引起. 因此, 超纯无水氟化物原料的获得是制备低损耗氟化物玻璃光纤的前提. 若干无水氟化物原料的铁含量见表 2. 分析和使用表明, 我们精制的高纯氟化物原料无结晶水, 氟化完全.

非固有散射主要来自于各种散射源, 如光纤中的气泡、条纹、结石和以微量氧化物、氧氟化物以及难熔氟化物为核心的微晶等. 这些散射源的形成与氟化物玻璃光纤预制棒制备过程中玻璃熔制时间和温度、熔制时环境中的水含

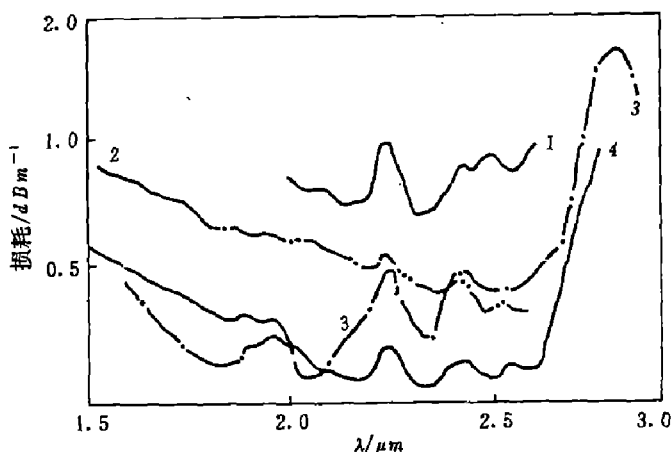


图 1 不同的工艺制备的光纤损耗比较
Fig. 1 The attenuation of glass fibers prepared by different technologies

表 1 ZBLAN 玻璃和 FEP 氟塑料的性质
Table 1 The properties of ZBLAN glass and Teflon FEP

性 质	ZBLAN 玻璃	FEP 氟塑料
密度 (g/cm^3)	4.36	2.14~2.17
折射率	1.499	1.338
转变温度 ($^{\circ}\text{C}$)	265	
软化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	277	
流动温度 ($^{\circ}\text{C}$)		270 \pm 20
热膨胀系数 ($10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$)	162	

表 2 氟化物原料中的铁含量 (ppm)
Table 2 The content of Fe in fluoride materials (ppm)

原料来源	ZrF ₄	BaF ₂	AlF ₃	NaF
自 制	0.5	0.3~0.5	0.7	0.2
英国 BDH 公司	0.5	0.5	0.5	0.1

量和气氛, 以及光纤拉制过程中的温度控制、气氛保护和环境中的水含量有密切关系. 因此预制棒和光纤的制备工艺是制备低损耗氟化物玻璃光纤的关键.

图 1 给出了用不同原料和工艺制得的氟锆酸盐玻璃光纤的损耗谱. 其中光纤 1 是用高纯原料和常用工艺制得的. 其余均采用我们精制原料和改进后工艺制得的光纤. 光纤 2 和 3 是用经真空升华提纯后的 ZrF₄ 作原料; 而光纤 4 是用 ZrF₄ · H₂O 作引入 ZrF₄ 的原料, 在工艺上采用了更严格的除水措施. 由图 1 可见, 采用精制原料和改进后的工艺, 制得的光纤损耗均可降至 0.3 dB/m 左右, 最低已达 0.24 dB/m. 但光纤 4 损耗谱中 OH⁻ 基团引起的吸收带强度仍明显高于其它光纤, 最低损耗波长也由 2.32 μm 移至 2.05 μm 附近. 这说明 ZrF₄ · H₂O 原料中的 H₂O 会使玻璃中 OH⁻ 基团的去除带来新的问题.

图 2 是原料经提纯和制备工艺经改进后光纤损耗逐年下降的情况. 长度约 40 m 光纤的损耗已降至 100 dB/km 左右, 其中长度 14 m 光纤的最低损耗已降至 75 dB/km. 它们是用铁含量为 0.5 ppm 左右的自制无水氟化物原料, 在水含量小于 10 ppm 手套箱中采用改进后的工艺制得的. 光纤直径约为 300 μm , 芯径约为 250 μm . 从图 2 可见, 随着工艺的改进,

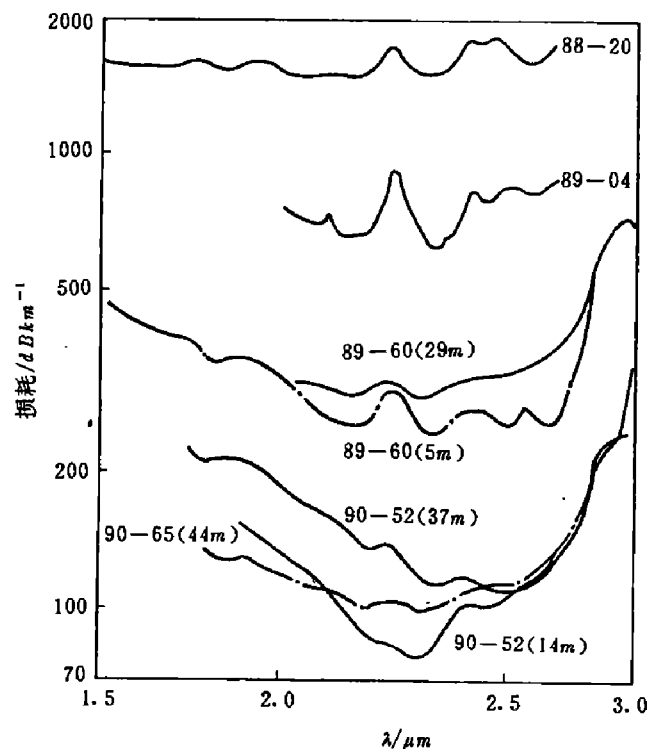


图 2 光纤损耗逐年下降图
Fig. 2 The reduction of attenuation of glass fiber year by year

光纤中 2.24 和 2.42 μm 附近 OH^- 吸收带明显下降; 2.52 μm 处的 Nd^{3+} 吸收带和 2 μm 附近 Pr^{3+} 的吸收带也随原料纯度的提高而减小。从光纤损耗与波长的关系可见, 光纤中的主要散射由尺寸比光波长长得多的大颗粒散射变为尺寸与光波长相近的米氏散射和组份不均匀引起的瑞利散射。据光纤散射初步测定和分析, 散射损耗约占总损耗的 20~30%, 主要由光纤中固体和气体夹杂物、氟塑料包皮和玻璃间界面的不平整, 以及玻璃内部光学不均匀所引起; 吸收损耗占总损耗的 70~80%, 主要来源于玻璃中过渡金属离子、稀土离子及 OH^- 的吸收。目前, 玻璃中铁含量约为 1 ppm 左右, 钴、镍、铜约在 10^{-7} 数量级。此外, 现有光纤的数值孔径较大、光纤结构不合理也使光纤总损耗增加。

3 结语

(1) 采用重结晶、液相萃取及升华等方法制得了含铁量为 0.5 ppm 左右高纯无水氟化物, 分析和使用结果表明, 制得的氟化物中阳离子杂质含量低, 适宜于几百 g 批量的制备。

(2) 获得了损耗为 100 dB/km 的聚全氟乙丙烯塑料包皮的氟锆酸盐玻璃光纤, 长度 14 m 的光纤损耗已降至 75 dB/km。

参考文献

- 1 Kanamori T, Sakaguchi S. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1986,25(6):L468
- 2 Carter SF, Moore MW et al. *Electron. Lett.*, 1990,26:2116
- 3 胡和方, 裔关宏等. *光学学报*, 1990,10(11):1033

PREPARATION OF FLUORIDE GLASS FIBER WITH LOW OPTICAL LOSS*

Hu Hefang, Yi Guanhong, Lin Fengying,
Yu Yaochu, Xu Yongjun, Ye Anmin

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences,
Shanghai 201800, China)

Abstract: This paper presents the preparation of fluoride glass fiber with low optical loss, including high-purity raw material and fiber preparation. Based on these studies, the FEP-cladding fluorozirconate glass fiber with a minimum loss of 75 dB/km at 2.4 μm is obtained.

Key words: IR optical fiber, optical communication, fluoride glass.

* The project supported by the National High-Technology Foundation of China.