

大数值孔径氟化物玻璃 红外光纤的制备试验

曹 元* 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

摘要——报道了一种新的大数值孔径(N.A.=0.427)氟化物红外玻璃光纤的芯料和皮料的选择方法,介绍了用倾注法等一系列工艺制备具有阶梯型折射率结构的光纤预制棒和光纤,分析了一些影响光纤质量的工艺因素。

一、引 言

氟化物红外玻璃光纤在 $2\sim 5\mu\text{m}$ 之间具有极低的本征传输损耗($<10^{-3}\text{dB/km}$),是一种理想的远距离光通讯媒质,因而受到重视。美国、法国及日本目前都已设立了专门的研究机构从事有关氟化物玻璃光纤的基础和应用研究,并已取得了可喜的进展。据报道,这类红外光纤的最低损耗指标已达 $7\text{dB/km}^{[1]}$,但还不能达到远距离光通讯的实用要求。

氟化物红外玻璃光纤在红外激光传导及红外传感传能等领域亦有广阔的应用前景。作为红外激光导光和传感传能介质的氟化物红外玻璃光纤因使用距离短,对光纤的传输损耗要求不高,现已达到的指标足以满足应用需要,但要求光纤与光源之间有较高的耦合效率,而光纤的耦合效率与其数值孔径(N.A.)的平方成正比^[2]:

$$\eta = P_{\text{fiber}}/P_{\text{source}} = \frac{(n+1)}{2} (\text{N.A.})^2, \quad (1)$$

式中 $(\text{N.A.}) = \sqrt{n_2^2 - n_1^2}$, P_{source} 为光源功率, P_{fiber} 为进入光纤的功率, n 为光源角分布系数, n_2 为光纤芯料折射率, n_1 为光纤皮料折射率。因此,增大光纤的数值孔径显然对传感和传能光纤有重要意义。迄今见诸报道的氟化物红外玻璃光纤的最大数值孔径为 $0.20^{[1]}$ 。

本文报道了一种具有大数值孔径($\text{NA}=0.427$)的氟化物红外玻璃光纤的芯皮料成份选择、预制棒和光纤制备方法及有关性能的初步研究结果。

二、光纤材料成份选择

原料采用上海试剂三厂生产的化学纯 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ 、 NH_4AlF_4 、 LaF_3 、 YF_3 、 BaF_2 、 CaF_2 ,

本文1986年9月30日收到。

* 现在浙江大学研究生院研究中心管理处。

和 LiF, 未作进一步提纯。配合料经研细混匀后, 用铂坩埚在电炉中熔制, 熔制温度为 900~950°C, 高温保持约 30 min 后, 熔体在电炉内停电降温至 650~700°C, 然后用下文所述的浇铸方法制备成光纤预制棒。

玻璃的折射率用阿贝折射仪测定; 色散用 V 棱镜法测定; 玻璃转变温度 T_g 及析晶下限温度 T_c 用 Rigaku-DTA 分析仪测定, 升温速率为 5°C/min; 玻璃热膨胀系数用石英比较法测定, 升温速度为 5°C/min; 玻璃的红外透射光谱用岛津-270 型双光路分光光度计测定并记录, 样品厚度 5 mm。

1. 芯料玻璃的选择

图 1 是 $ZrF_4-BaF_2-(\frac{1}{2}LaF_3+\frac{1}{2}YF_3)$ 准三元系统的玻璃形成区。形成方法是将 900~950°C 高温熔体 (20 g) 倒在室温金属板上, 并迅速以另一金属板将其压成厚 1 mm 的薄片, 用肉眼或低倍显微镜观察成玻情况。图 2 是该系统能得到 $\phi 6 \times 100 \text{ mm}^3$ 棒状样品的成份范围。形成方法是将 650~700°C 熔体浇入预热成 300°C 左右的金属模并退火。

实验表明, 同时含有 YF_3 和 LaF_3 的氟化物四元系统的玻璃形成性能比国外常使用的三元系统 $ZrF_4-BaF_2-LaF_3$ ^[3] 和 $ZrF_4-BaF_2-YF_3$ ^[4] 更稳定, 有较大的玻璃形成区, 并且在一个相当大的成份范围内能得到稳定的块状样品。

由于本系统玻璃形成区具有良好的抗析晶性能, 因而是较合适的氟化物红外玻璃光纤成份。由图 2 可知, 该系统中折射率随成份的变化相当小, 如果按照目前国外常用的在该系统中通过成份变化或掺“添加剂”的办法选择芯皮料^[5], 显然得不到大数值孔径的光纤。因而本工作仅在该系统的玻璃形成区中选择一个较好的组份作为光纤芯料。经过一系列添加成份试验, 进一步改善其抗析晶性能。确定为光纤芯料的氟化物玻璃成份及其有关物理性质见表 1。

2. 皮料玻璃的选择

图 3 是 $ZrF_4-AlF_3-YF_3-BaF_2-CaF_2-LiF$ 系统的玻璃形成区, 这里, ZrF_4 、 YF_3 和 LiF 的成份分别定为 20 mol%、14 mol% 和 20 mol%。从图 3 可知: 该形成区在一个相当大的成份范围内可以得到厚 6 mm 的块状玻璃样品, 可见其抗析晶性能相当好, 是合适的氟化物红外玻璃光纤材料。

测试数据表明^[6]: $ZrF_4-AlF_3-YF_3-BaF_2-CaF_2-LiF$ 系统具有与 $ZrF_4-BaF_2-LaF_3-YF_3$ 系统相匹配的转变温度 T_g 、软化温度 T_f 和热膨胀系统 α , 但折射率 n_D 比后者低得多, 因而这两个系统可以匹配成大数值孔径的氟化物红外玻璃光纤。我们通过一系列

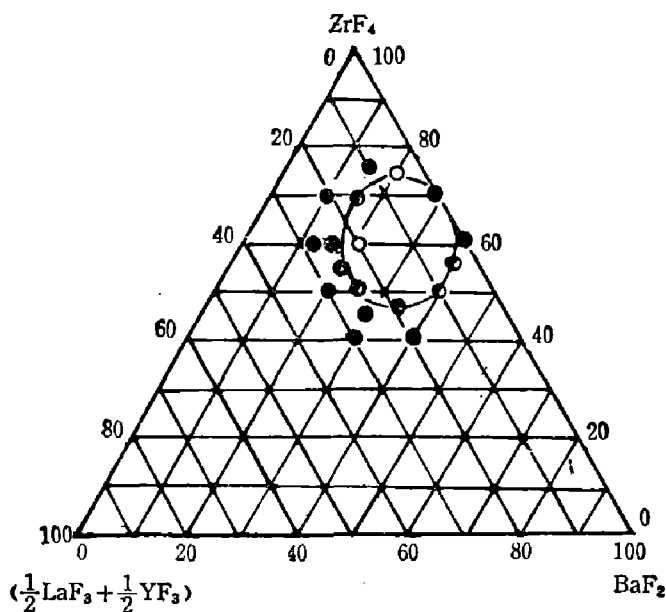


图 1 $ZrF_4-BaF_2-(\frac{1}{2}LaF_3+\frac{1}{2}YF_3)$ 系统的玻璃形成区

● 为失透玻璃 (2mm 厚) ○ 为透明玻璃 (2mm 厚)
◐ 为半透明玻璃 (2mm 厚)

Fig. 1 Vitreous area of $ZrF_4-BaF_2-(\frac{1}{2}LaF_3+\frac{1}{2}YF_3)$ system.

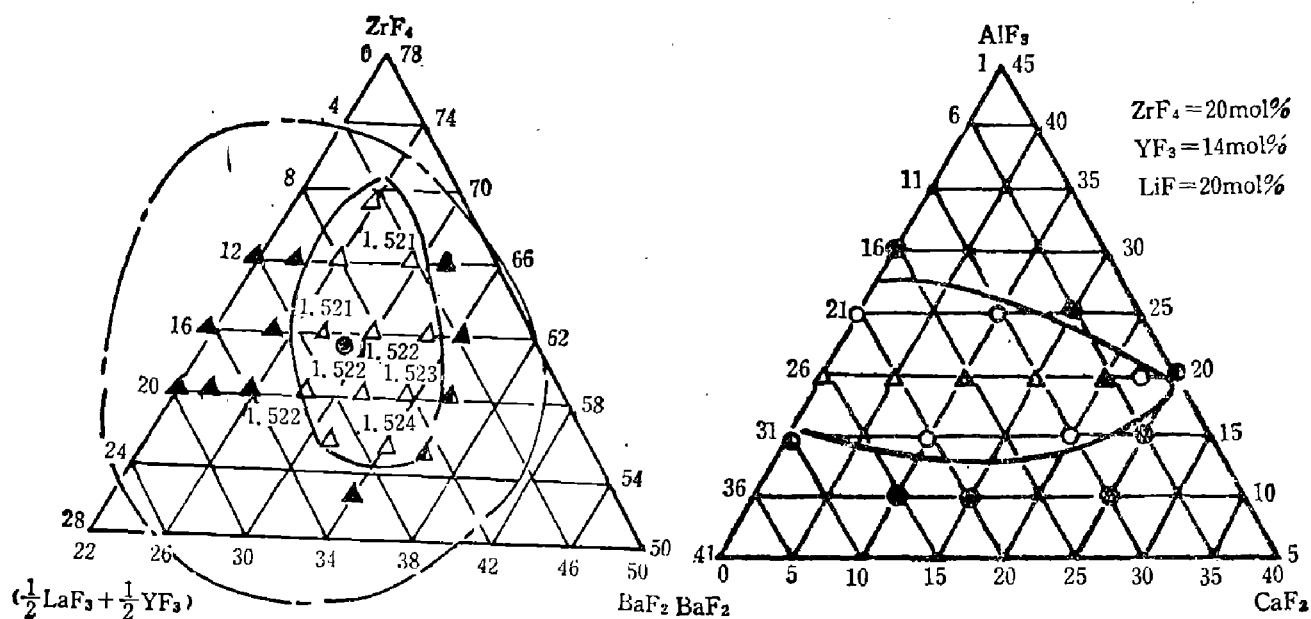


图2 $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-}\left(\frac{1}{2}\text{LaF}_3+\frac{1}{2}\text{YF}_3\right)$

成棒区及折射率随成份的分布

○ 为透明玻璃(2mm厚), ● 为失透玻璃(2mm厚),
△ 为透明玻璃(5mm厚), ▲ 为失透玻璃(5mm厚),
▲ 为半失透玻璃(5mm厚)

Fig. 2 $\phi 6\text{mm}$ preform-obtainable area and composition dependence of refractive index (n_D)

for $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-}\left(\frac{1}{2}\text{LaF}_3+\frac{1}{2}\text{YF}_3\right)$ system.

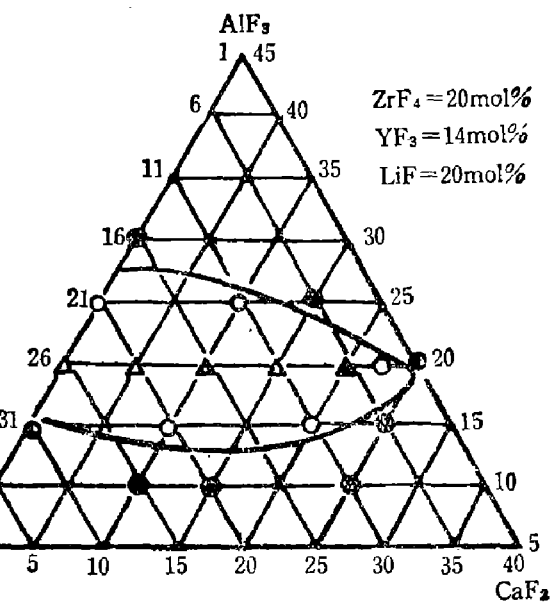


图3 $\text{ZrF}_4\text{-AlF}_3\text{-YF}_3\text{-BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-LiF}$ 系统玻璃形成区

○ 为透明玻璃(2mm厚), ● 为失透玻璃(2mm厚), ⊙ 为半透明玻璃(2mm厚),
△ 为透明玻璃(5mm厚), ▲ 为失透玻璃(5mm厚)

Fig. 3 Vitreous area of $\text{ZrF}_4\text{-AlF}_3\text{-YF}_3\text{-BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-LiF}$ system.

表1 大数值孔径光纤芯料和皮料的成份及其有关物理性质

Table 1 Compositions and physical properties of core and cladding glasses of optical fibers with high numerical aperture.

成份	转变温度 $T_g(^{\circ}\text{C})$	软化温度 $T_s(^{\circ}\text{C})$	热膨胀系数 $\alpha \times 10^6/^{\circ}\text{C}$	折 射 率 n_D	色散系数 Abbe	数 值 孔 径 N. A.
芯料 60 ZrF_4 -30 BaF_2 -6 LaF_3 -3 YF_3 -1 AlF_3	306	383	175	1.524	75	0.427
皮料 18 ZrF_4 -20 AlF_3 -14 YF_3 -13 BaF_2 -15 CaF_2 -20 LiF	297	325	175	1.463	77	

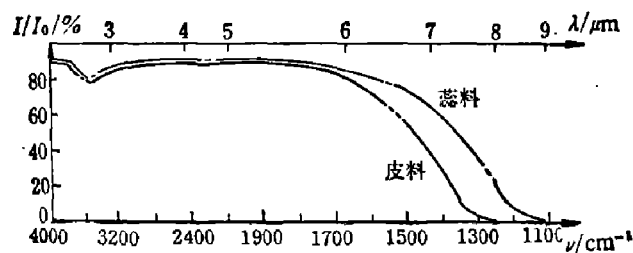


图4 芯料和皮料的红外透射光谱

Fig. 4 Infrared transmission spectra for core and cladding glasses.

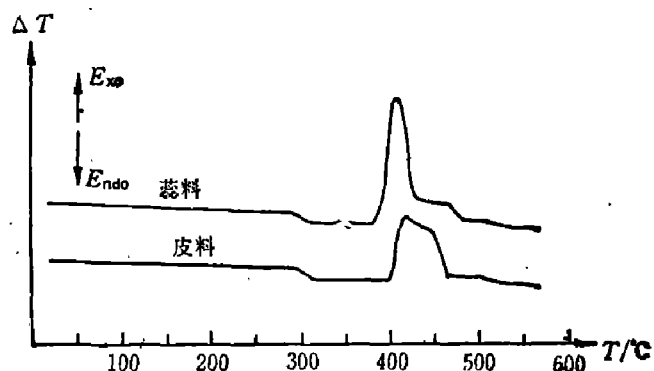


图5 芯料和皮料的定量 DTA 热谱

Fig. 5 Quantitative DTA curves for core and cladding glasses.

的成份试验,选定了光纤的皮料成份。确定为大数值孔径光纤芯料和皮料的氟化物玻璃成份及其有关物理性质数据见表1。表1表明芯皮料匹配得较好。

图4是芯料和皮料的红外透射光谱,由图4可知皮料的红外透过性能比芯料差,这是因为皮料含分子质量较小的氟化物如 AlF_3 、 LiF 等,因而基团振动频率较高。图5是芯料和皮料的定量差热分析(DTA)热谱曲线,两者有均等的析晶峰面积,因而有较均衡的析晶性能。

三、光纤的制备

本工作用预制棒法制备氟化物红外玻璃光纤,光纤预制棒采用倾注法制备^[7]。首先将 $650\sim 700^\circ\text{C}$ 的皮料熔体倾入预热至 300°C 左右的柱状金属模,使熔体在金属模中驻留 $3\sim 5\text{s}$ 后,迅速翻转模子倾出中部未凝固部分,再注入芯料熔体;在马福炉中退火至室温,即得到 $\phi 10\times 100\text{mm}^3$ 的具有阶梯型折射率结构的光纤预制棒。预制棒在拉丝装置中拉制成光导纤维,拉丝温度为 $360\sim 370^\circ\text{C}$,拉丝速度为 10m/min ,得到最长为 20m 的光纤样品。

四、氟化物红外玻璃光纤的性能

图6是光纤截面的形貌显微照片,可以看出光纤芯皮料间有较好的匹配。图7是厚度为 $200\mu\text{m}$ 并经二面抛光的光纤切片在PREVAL相衬干涉显微镜下拍摄的干涉显微照片,可定性地看出光纤截面的折射率分布。图8示出光纤内部气泡的存在对光纤质量的影响,气泡来源是光纤预制棒浇铸过程中由于紊流而引起的空气泡,可通过适当提高芯料浇铸温度和改善芯料浇铸方式而使之减少直至消除。图9表示光纤内部存在的杂质,这是由于原料的杂质和熔制工艺不够完善所致。从图10所示的光纤散射照片可明显地看出由杂质和微晶引起的一系列散射点及光纤直径不均匀性对光纤散射的作用。

影响光导纤维损耗的因素很多,主要可归纳为本征吸收损耗、瑞利散射损耗、杂质吸收损耗及宏观缺陷散射损耗等。对于本试验使用的重金属氟化物红外玻璃光纤,由于其红外透射波长长,且折射率不高,因而本征吸收损耗和瑞利散射损耗都很小,光纤的主要损耗来

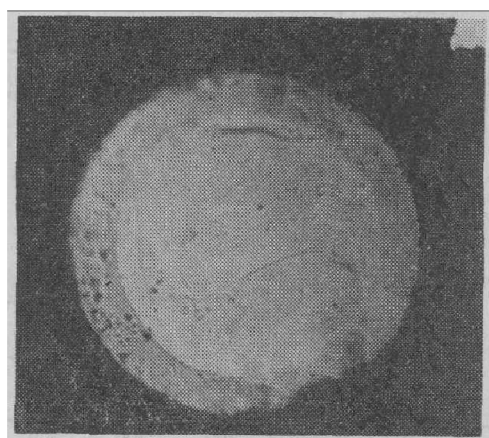


图6 光纤截面形貌显微照片($\times 200$)
Fig. 6 Topographic microphoto of cross-section of optical fiber($\times 200$).

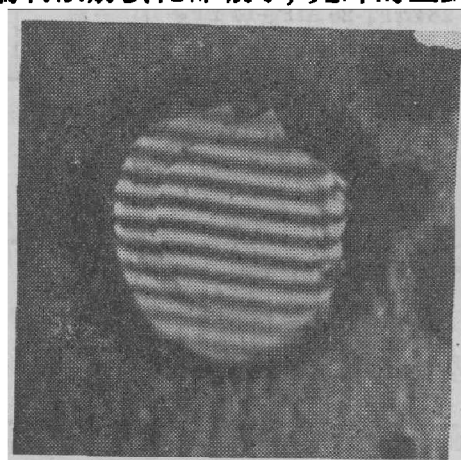


图7 光纤截面干涉显微照片($\times 200$)
Fig. 7 Interference microphoto of cross-section of optical fiber($\times 200$).

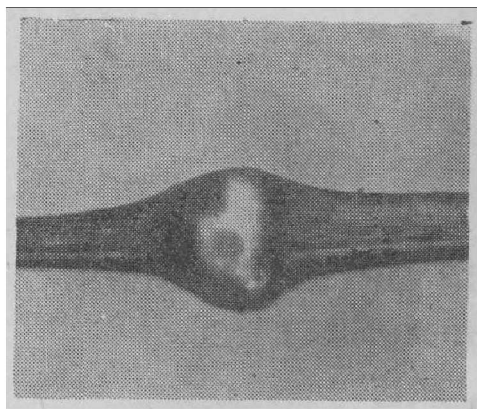


图8 气泡对光纤质量的影响($\times 50$)

Fig. 8 Influence of bubbles on the quality of optical fiber($\times 50$).

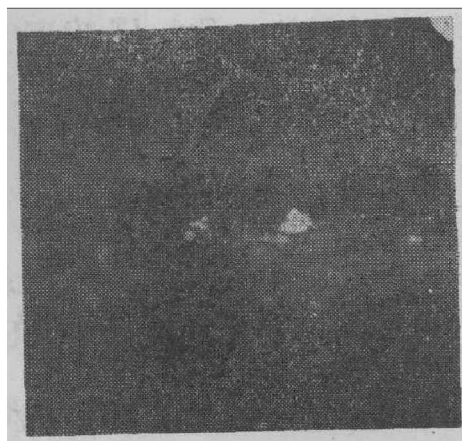


图9 光纤内部的杂质($\times 100$)

Fig. 9 Impurities inside the optical fiber($\times 100$).

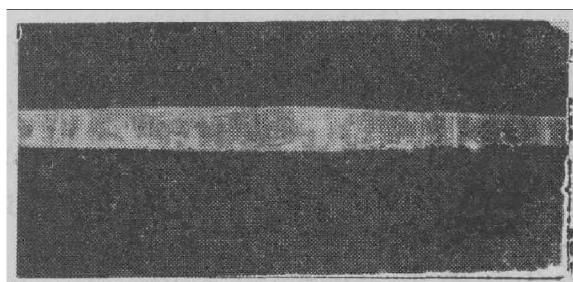


图10 散射颗粒及直径不均匀性引起的光纤散射点($\times 25$)

Fig. 10 Scattering spots in the optical fiber induced by scattering grains and diametric fluctuation($\times 25$).

源为宏观缺陷散射和杂质吸收: (1)由于采用的原料没有经过专门提纯,杂质含量很高(过渡金属离子含量为 $10^2 \sim 10^3$ ppm 数量级); (2)熔制和浇铸过程中未进行严格的气氛保护,从图4可明显看出 OH^- 引起的吸收峰; (3)从光纤的显微照片中可看到散射粒和气泡是熔制过程中的缺陷,另外,芯皮料界面的不规态也是引起光传输损耗的因素。所以,要得到具有较低散射和吸收损耗的实用性氟化物红外玻璃光纤,还有待于改进各种制备工艺。

五、结 论

1. 以 $60\text{ZrF}_4 - 30\text{BaF}_2 - 6\text{LaF}_3 - 3\text{YF}_3 - 1\text{AlF}_3$ 为芯料,以 $18\text{ZrF}_4 - 20\text{AlF}_3 - 14\text{YF}_3 - 13\text{BaF}_2 - 15\text{CaF}_2 - 20\text{LiF}$ 为皮料,可得到 $\text{NA}=0.427$ 的大数值孔径光纤材料。
2. $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-YF}_3$ 系统和 $\text{ZrF}_4\text{-AlF}_3\text{-YF}_3\text{-BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-LiF}$ 系统都有稳定的玻璃形成区。
3. 用倾注法可制备阶梯型结构的光纤预制棒,拉制成长达 20 m 的光纤样品,制备工艺尚待进一步改善。

参 考 文 献

- [1] Tran D. O. et al., *Electron Letts.*, **18**(1982), 657.
- [2] Barnoski M. K., *Appl. Opt.*, **14**(1975), 2571.
- [3] Lecoq A. and Poulain M., *J. Non-cryst. Solids.*, **34**(1979), 101.
- [4] Lecoq A. and Poulain M., *J. Non-cryst. Solids.*, **41**(1980), 209.

- [5] Tran D. C., *J. Lightwave Tech.*, **LT-2**(1984), 566.
[6] 曹元, 干福熹, 硅酸盐学报, 待发表,
[7] Mitachi S. et al., *Electron Letts.*, **17**(1981), 128.

PREPARATION OF FLUORIDE IR OPTICAL FIBERS WITH HIGH NUMERICAL APERTURE

CAO YUAN*, GAN FUXI

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

ABSTRACT

To prepare fluoride IR optical fibers with high numerical aperture ($N.A. = 0.427$), a new approach of selecting the compositions of core and cladding glasses is presented. Preforms with step-structured refractive indices are prepared. Optical fibers are drawn in a conventional furnace. Factors affecting the quality of optical fibers are analysed based on the experimental measurements.

* Cao Yuan works now at the Graduate School, Zhejiang University.