

3493  
李宝贞  
张英华

860717  
上海交大应用物理系  
中4442 上海硅酸盐研究所

4442 孔凡  
860718  
860731

# 用 Raman 光谱测量光纤坯棒中掺杂物的分布

马光 李郁 王荫庭 蔡英时 高健

(上海科学技术大学物理系)

## Concentration profile of dopants in optical fiber preforms measured with Raman spectra

Ma Guang, Li Yu, Wang Yinting, Cai Yinshi, Gao Jian

(Department of Physics, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai)

**Abstract:** The concentration profile of dopants in optical fiber preforms has been measured with Raman spectra and the results agree quite well with those from scanning electron microscope equipped with energy spectroscopy.

### 一、引言

光纤通常是由光纤坯棒拉制而成,而光纤坯棒的重要指标之一是沿光纤坯棒半径的折射率分布,这一分布又取决于坯棒中掺杂物的浓度分布。

光纤坯棒通常是由气相沉积法制成的,通过改变气态物质的流量、流速来达到合适的掺杂物分布,但实际沉积量很难控制,因而必须经常对坯棒进行掺杂物的分布检测,以指导生产过程。

目前应用于这种检测的实验手段有电子探针、离子探针<sup>[1]</sup>和电镜能谱法等。尽管利用这些实验手段可以给出掺杂物浓度分布的定量结果,但它们还存在一些不足之处:如①样品制备需花费较多时间;②有的方法测量不出较低浓度的掺杂物;③有的方法测量不出原子量较小的元素,例如氟。

我们利用 Raman 探针测量了光纤坯棒中掺杂物在二氧化硅中的分布。光散射工作者已经知道二氧化硅中掺锗时 Raman 位移处在  $675\text{ cm}^{-1}$ 、 $900\text{ cm}^{-1}$ 、 $1000\text{ cm}^{-1}$  和  $1150\text{ cm}^{-1}$ ;在掺磷情况下特征 Raman 位移位于  $1328\text{ cm}^{-1}$ 。

在掺杂物质的浓度不太高的情况下, Raman 散射强度与散射物质的浓度存在线性关系<sup>[2]</sup>。表示为<sup>[3]</sup>:

$$\phi_k = \phi_0 S_k N H L 4\pi \sin(\alpha/2) \quad (1)$$

式中  $\phi_k$  为通过聚焦透镜所收集到的 Raman 散射光

通量;  $\phi_0$  为入射到样品上的光通量;  $S_k$  为 Raman 散射系数;  $N$  为单位体积内的分子数;  $H$  为样品有效长度;  $L$  为考虑到折射率的影响;  $\alpha$  为 Raman 光束在聚焦透镜方向上的半角度。利用上述关系,当入射光强、样品及光谱测量条件不变时,就可以分析物质分子的浓度。

### 二、实验方法

光纤坯棒是由上海科学技术大学光纤所制造的,直径  $10\text{ mm}$ ,其中内蕊直径约为  $5\text{ mm}$ ,外层是石英保护层。将坯棒截成长为  $1\text{ cm}$  的圆柱体,两端面抛光,以减少杂散光。

光谱测试工作是在 SPEX Ramalog 型 Raman 光谱仪上进行的。以  $\text{Ar}^+$  离子激光波长  $514.5\text{ nm}$  做激发线,功率  $500\text{ mW}$ 。为使各测量点的 Raman 散射光的采集不受样品形状和位置的影响,我们采取背散射方式收集散射光。带宽设置为  $2\text{ cm}^{-1}$ ,积分时间为  $1\text{ s}$ ,扫描范围为  $400\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ ,扫描间距为  $2\text{ cm}^{-1}$ ,聚焦物镜焦距为  $2\text{ cm}$ 。

在光纤制备过程中总共约有 80 次组分不同的沉积过程。每一层的厚度约为  $30\text{ }\mu\text{m}$ 。因而要求激光光腰直径  $\ll 30\text{ }\mu\text{m}$ 。我们采用显微物镜作为聚焦镜,用傅科刀口法测量出光腰直径约为  $7\text{ }\mu\text{m}$ ,能满足实验要求。样品放置在三维精密调节架上,可以准确地将样品放置在激光光腰位置上,使样品沿激

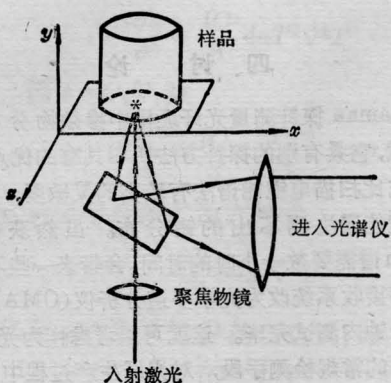


图1 实验光路图

光焦点移动的轨迹为样品的半径，由此获得各层掺杂物质的浓度分布。实验光路如图1所示。

### 三、结果与讨论

每隔 $120\mu\text{m}$ 沿轴向各向测谱，获得一组 Raman 光谱，如图2所示。由于 $\text{SiO}_2$ 本身 Raman 谱复盖区域较广，与部分掺杂物质的 Raman 谱叠加在一

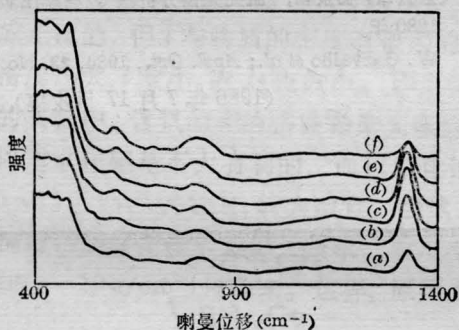


图2 光纤纤棒轴向各点的 Raman 光谱 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f) 各代表距纤棒中心距离分别为 0、480、960、1400、1920、2280 ( $\mu\text{m}$ ) 各点的 Raman 谱

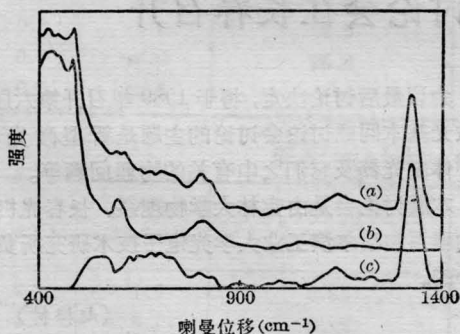


图3 掺锗、磷的 Raman 谱 (a) 与纯  $\text{SiO}_2$  的 Raman 谱 (b) 之差为 (c)

起，因而要获得某一掺杂物对 Raman 光谱的贡献，就必须扣除  $\text{SiO}_2$  对掺杂物 Raman 光谱的贡献。如图3所示。

利用 Raman 光谱仪系统的数据机，以  $\text{SiO}_2$  的  $490\text{cm}^{-1}$  带为基准，减去  $\text{SiO}_2$  的贡献，获得一组掺杂物质的 Raman 光谱。 $1328\text{cm}^{-1}$  峰被指认为磷的特征峰， $1150\text{cm}^{-1}$  峰被指认为锗的特征峰。分别测量了它们的强度。

用化学方法测量了坯棒中  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量为 0.99%， $\text{GeO}_2$  含量为 0.08%。利用以上数据对  $\text{P}_2\text{O}_5$  与  $\text{GeO}_2$  在坯棒中分布进行归一，归一方法如图4所示，将曲线近似分成一段段区域成矩形，矩形高为所测得的光强  $n(\text{cps})$ ，宽是两测量点间的距离  $\Delta r = 120\mu\text{m}$ ， $r$  是测量点到样品中心的距离。假设归一化系数为  $\alpha$ ，则样品掺杂物浓度可以表示为  $\alpha n$ ，整个样品中掺

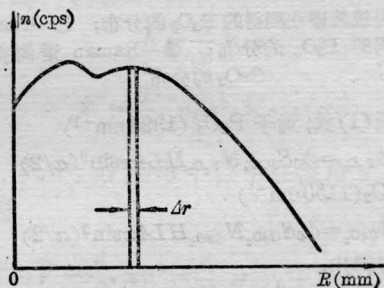


图4 浓度归一化方法

杂物含量百分比可以表示为：

$$\sum_{r=0}^R n \alpha \cdot 2\pi r \cdot \Delta r / \pi R^2$$

式中  $R$  为样品半径。分别使该式等于磷与锗的含量，求出  $\alpha_p = 1.1 \times 10^{-4}$ ， $\alpha_{\text{Ge}} = 5.4 \times 10^{-5}$ ，就可以获得掺杂物浓度分布。在  $\text{P}_2\text{O}_5$  分布中，最大值为 5.4%；在  $\text{GeO}_2$  分布中，最大值为 0.4%。其中  $\text{P}_2\text{O}_5$  浓度分布与用电镜能谱法测得的结果符合较好，如图5所示。由于电镜能谱测量灵敏度为 1%，故探测不出锗的分布。我们用 Raman 光谱给出锗的分布，如图5所示。

在实验中，光电倍增管暗计数约为 10cps，经过光滑处理后做减法，可基本扣除暗计数的贡献。在图5中，我们已经探测到的最低的锗的浓度为 0.08%（相应于 16cps），故可以认为探测灵敏度优于 0.1%。将激光功率由 500 mW 提高到 1.5 W，聚焦物镜焦距由 2 cm 减少到 1 cm，采取重复扫描累加的方法，还可期望探测灵敏度提高到 0.01%。

利用以上的结果，还可以给出在  $\text{SiO}_2$  中的  $\text{P}_2\text{O}_5$  与  $\text{GeO}_2$  的 Raman 散射系数之比。

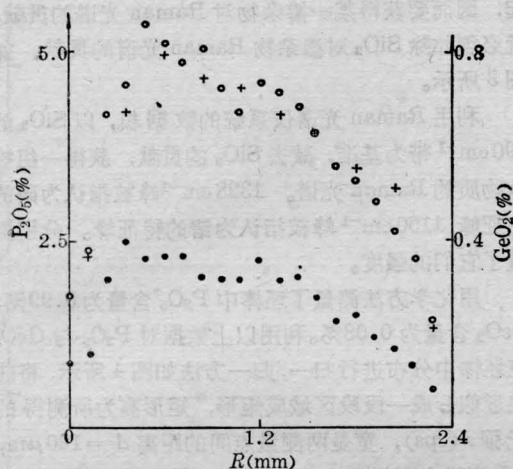


图5 利用 Raman 光谱测得的结果与用电  
镜能谱测得结果的比较

+—电镜能谱法测得的  $P_2O_5$  的分布; ○—Raman  
谱测得的  $P_2O_5$  的分布; ●—Raman 谱测得的  
 $GeO_2$  的分布

利用(1)式,对于  $P_2O_5$  ( $1328\text{ cm}^{-1}$ )

$$\phi_{P_2O_5} = \phi_0 S_{P_2O_5} N_{P_2O_5} H L A \sigma \sin^2(\alpha/2)$$

对于  $GeO_2$  ( $1150\text{ cm}^{-1}$ )

$$\phi_{GeO_2} = \phi_0 S_{GeO_2} N_{GeO_2} H L A \sigma \sin^2(\alpha/2)$$

可以得出:

$$\frac{S_{P_2O_5}(1328\text{ cm}^{-1})}{S_{GeO_2}(1150\text{ cm}^{-1})} = 0.47$$

#### 四、讨 论

Raman 探针测量光纤坯棒中掺杂物分布是一种尝试,它具有别的探针方法所不具有的优点,实验证明它比扫描电镜能谱法有较高的灵敏度,可以给出电镜能谱法测不出的错分布。虽然获得一组 Raman 谱需要数十小时的时间,会带来一些不便,但如果将接收系统改为光学多道分析仪(OMA),则可在数分钟内测试完毕。这就可以考虑作为光纤坯棒生产中的常规检测手段,对光纤生产过程中的质量检查和控制将有一定的直接指导作用,是有应用前景的测试方法。

#### 参 考 文 献

- [1] F. Maurice *et al.*; "Microanalysis and Scanning Electron Microscopy", Editions de Physiques Orsay, 1979.
- [2] D. A. Long; "Raman Spectroscopy", Mc Graw-Hill, 1977.
- [3] 朱贵云, 杨景和; "激光光谱分析法", 科学出版社, 1980年。
- [4] W. Garvalho *et al.*; *Appl. Opt.*, 1984, **23**, No. 23. (1986年7月17日收稿)

简 讯

3917 870806 同文  
编辑部 中国激光 870807

### 全国第5届激光基本问题讨论会在长春召开

中国光学学会于1987年7月26日至29日在长春召开第5届激光基本问题讨论会。各高等院校和研究所40多个单位约110人参加了这次讨论会。会议安排了激光不稳定性、激光混沌态、新型激光器、色心激光器和固体激光器进展等方面的综述评论性专题报告,然后就有关问题分组发言和讨论。向会议提交的中心发言稿约有80余篇。

会议最后讨论决定,将于1989年召开第六届全国激光基本问题讨论会讨论的主题是新型激光器、半导体激光器及它们之中有关的物理问题等。

本届讨论会是由吉林大学物理系、长春光机学院物理系和哈尔滨工业大学光电子技术研究所负责筹办的。

(赵梅村)