

氟锆酸盐玻璃光纤的研制*

胡和方 裔关宏 林凤英 余尧楚 徐永俊

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文介绍聚全氟乙丙烯包皮的氟锆酸盐 ($ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$) 玻璃光纤的制备方法。研究了各种工艺因素对氟锆酸盐玻璃和光纤散射损耗的影响。结果表明, 选择适当的熔化温度和均化时间, 玻璃熔化和光纤拉制时环境中低的水含量是制得的损耗氟锆酸盐玻璃光纤的关键; 配合料中引入适量 NH_4HF_2 , 选用温度结构合理的拉丝炉及拉丝工艺也有助于降低光纤的损耗。在此工作基础上, 获得了波长 $2.32 \mu m$ 处损耗为 0.24 dB/m 的氟锆酸盐玻璃光纤。

关键词: 光纤, 氟锆酸盐玻璃。

一、前 言

以氟锆酸盐玻璃为代表的重金属氟化物玻璃光纤, 作为新一代的通信光纤和纤维激光器工作物质正在得到各方面的重视。据估算这类光纤在 $2\sim 4 \mu m$ 波段其本征损耗的最小值为 $10^{-2}\sim 10^{-3} \text{ dB/km}$ 。长度大于百米的氟锆酸盐玻璃光纤在 $2.55 \mu m$ 处的损耗已降至 $2.6 \text{ dB/km}^{[1]}$ 。多种稀土离子(如 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 等)掺杂的氟锆酸盐玻璃光纤也获得了激光输出, 波长从 $0.85 \mu m$ 到 $2.7 \mu m$, 其中用 795 nm 半导体二极管光泵的掺铒氟锆酸盐玻璃光纤激光器的量子效率已接近于 $1^{[2]}$ 。众所周知, 影响氟化物玻璃光纤损耗继续下降的主要障碍是来自于光纤中微小结晶, 气泡等产生的散射和由过渡金属, 稀土等阳离子杂质和 OH^- 等阴离子杂质引起的吸收。鉴于大多数氟化物玻璃失透倾向大, 在高温时又易于同水汽发生化学反应, 而目前氟化物玻璃光纤预制棒大多采用熔制——浇注法制备, 因此光纤的制备工艺对光纤损耗的影响极大。本文介绍了以聚全氟乙丙烯塑料包皮的氟锆酸盐玻璃光纤的制备方法, 研究了诸如玻璃熔制工艺, 玻璃熔制和光纤拉制时环境中水含量, 光纤抗制工艺, 及原料类型等对光纤损耗的影响。获得了 $2.32 \mu m$ 处损耗为 0.24 dB/m 的氟化物玻璃光纤。

二、实 验

采用化学组成为 $53 ZrF_4-20 BaF_2-4LaF_3-3 AlF_3-20 NaF$ (ZBLAN) (mol%) 的氟锆酸盐玻璃用于本研究。在研究工艺因素对玻璃散射强度影响时, 采用化学纯的 $(NH_4)_2ZrF_6$, BaF_2 , LaF_3 , NH_4AlF_4 , NaF 和 NH_4HF_2 试剂作原料, 用铂坩埚在通风柜中熔炼。配合料

收稿日期: 1990年3月29日; 收到修改稿日期: 1990年5月18日

* 国家自然科学基金资助的项目。

按要求在高温保持一定时间后, 降温至 650°C 左右浇注, 经退火后磨成 $10 \times 10 \times 20 \text{ mm}$ 四面抛光的样品, 以光学纯苯作标准散射体、 4358 \AA 为测量波长、在光散射系数测量仪上用比较法进行相对测量。

在研究工艺因素对光纤损耗的影响时, 采用了铁含量约 $1 \sim 2 \text{ ppm}$ 的高纯无水氟化物作原料, 用铂坩埚在充以干燥空气的手套操作箱中熔制, 熔化温度约为 900°C , 在此温度下保持一定时间后降温至 650°C 左右, 将玻璃液浇注在预热过的圆柱形金属模中, 退火后可得 $\phi 10 \times 200 \text{ mm}$ 的玻璃棒。玻璃棒再经化学抛光, 配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。用截断法在红外光纤损耗系数测定仪上测定其在 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 范围内的损耗系数, 测量长度 $10 \sim 40 \text{ m}$ 。

氟锆酸盐玻璃光纤芯料玻璃和氟塑料包皮的若干物理性质见表 1。

Table 1 Some properties of ZBLAN glass and teflon FEP

Property	ZBLAN glass	Teflon FEP
Density (g/cm^3)	4.36	2.14-2.17
Refractive index, n_d	1.499	1.338
Transformation temperature ($^{\circ}\text{C}$)	265	
Deformation temperature ($^{\circ}\text{C}$)	277	
Flowing temperature ($^{\circ}\text{C}$)		270 ± 20
Thermal expansion coefficient ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	162	

三、结果和讨论

1. 熔化温度和均化时间的影响

熔化温度和均化时间对氟锆酸盐玻璃散射强度的影响如图 1、图 2 所示。由图可见, 在

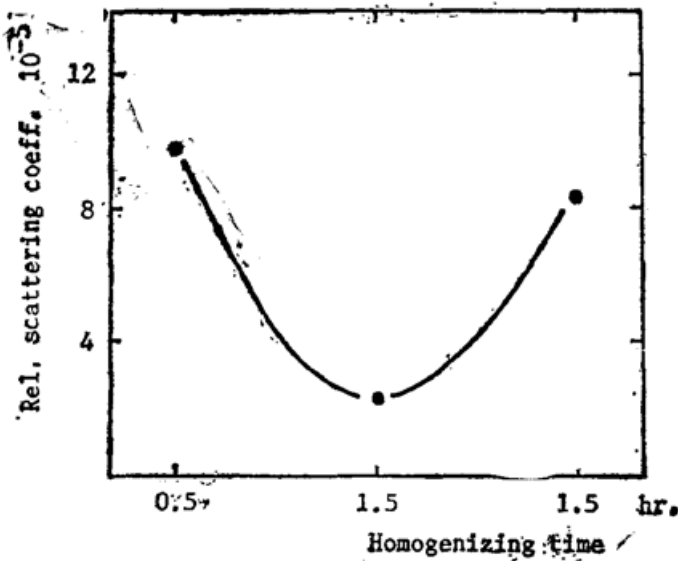


Fig. 1 Scattering intensity of fluorozirconate glass as a function of the glass melting temperature. Homogenizing time: 1.5 hr

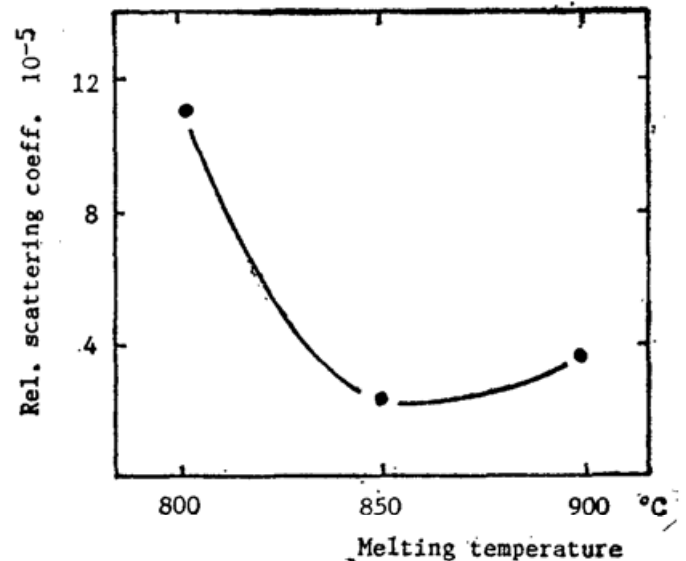
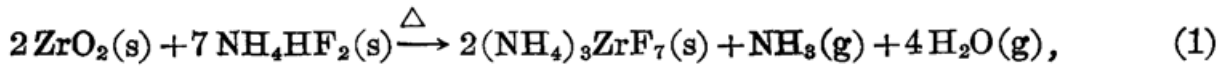


Fig. 2 Scattering intensity of fluorozirconate glass as a function of the glass homogenizing time. Melting temperature: 850°C

本实验条件下为降低玻璃的散射强度,必须选择合适的熔化温度和均化时间。过高或过低的熔化温度,太短或太长的均化时间均会使玻璃的散射增加。作者认为过低的熔化温度和短的均化时间不利组份间化学反应的完全和难熔组份如 LaF_3 等的充分熔化,同时也会使部分气体残留在熔体中形成气泡而使散射增加;而过高的熔化温度和过长的均化时间使氟化锆的挥发增加,加剧了氟化物与环境中的水发生化学反应,从而导致玻璃中固体散射中心的增加。

2. NH_4HF_2 加入量的影响

由于氟化不完全和氟化物表面吸附水的作用,使氟化物原料总是含有一定量的氧化物杂质。氟锆酸盐玻璃中氧化物杂质的存在,会使部分氟化锆转化成氧化锆或氧氟化锆,成了玻璃的析晶中心,从而使氟锆酸盐玻璃在 1350 cm^{-1} 附近产生附加的吸收带^[4]。为使原料中残留的氧化物杂质转化为氟化物,在配合料中引入一定量的 NH_4HF_2 是必要的,它与 ZrO_2 会发生以下反应



同时过量的 NH_4HF_2 在高温下分解成 NH_4F 和 HF 也使炉内造成能防止或减少氟化物与环境中的水反应的保护气氛。不同的 NH_4HF_2 加入量对玻璃散射系数的影响如图 3 所示,从图 3 可以看出,配合料中引入适量的 NH_4HF_2 对降低氟锆酸盐玻璃的散射是有益的。

3. 玻璃熔制和光纤拉制时炉内环境中的水含量的影响

氟锆酸盐玻璃熔制时周围环境中的水含量与光纤损耗的关系如图 4 所示。由图 4 可见,随着环境中水含量由 700 ppm 降低到 40 ppm,光纤的最低损耗由 1.5 dB/m 降至 0.3 dB/m 以下,由 OH^- 基团引起的, 2.42 和 2.24 μm 附近的吸收峰也明显减小,据估计玻璃中 OH^- 含量也由 5 ppm 降至 1 ppm 左右。显微观察表明,随着熔制时环境中水含量的下降,玻璃中散射点的数量有明显的减少,特别是玻璃中微小晶体数量的减少幅度更大。图 5 中给出的几种在不同水含量的气氛中,熔化的氟锆酸盐玻璃在 He-Ne 激光下的散射照片说明了这一点。这表明熔制时环境中水的存在,不仅使玻璃中 OH^- 基团的含量增加,引起在 2.42 和 2.24 μm 附近的强烈吸收,而且在高温下会与氟化物发生化学反应,形成氧化物或氧氟化物微晶,并以此作为其它氟化物晶体生长的晶核而使光纤的散射损耗明显增加。从图 4 还可看到,随着环境中水含量的下降,光纤损耗与波长的关系,也由基本与波长无关转变成与波长平方成反比,即其散射损耗机理由尺寸比光波长大得多的大颗粒散

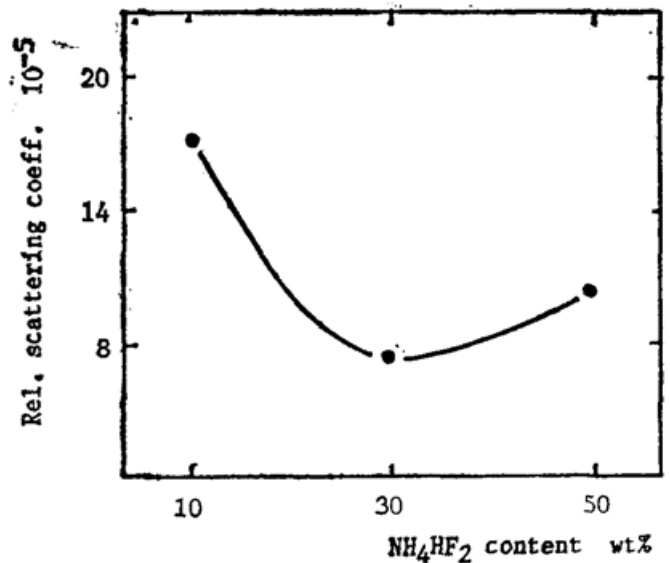


Fig. 3 Scattering intensity of fluorozirconate glass as a function of the NH_4HF_2 content in the batch

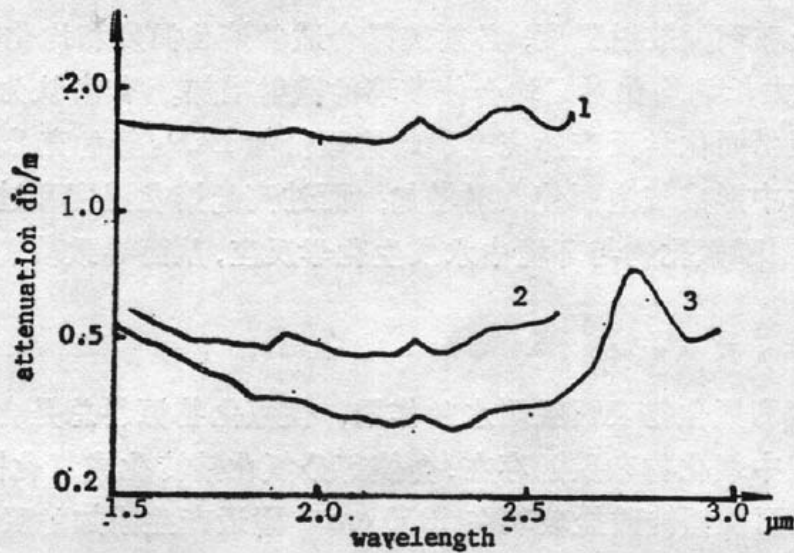


Fig. 4 The attenuation of fluorozirconate glass fiber as a function of the water content in the environment during the glass melting
Water content: 1. 700 ppm; 2. 100 ppm; 3. 40 ppm

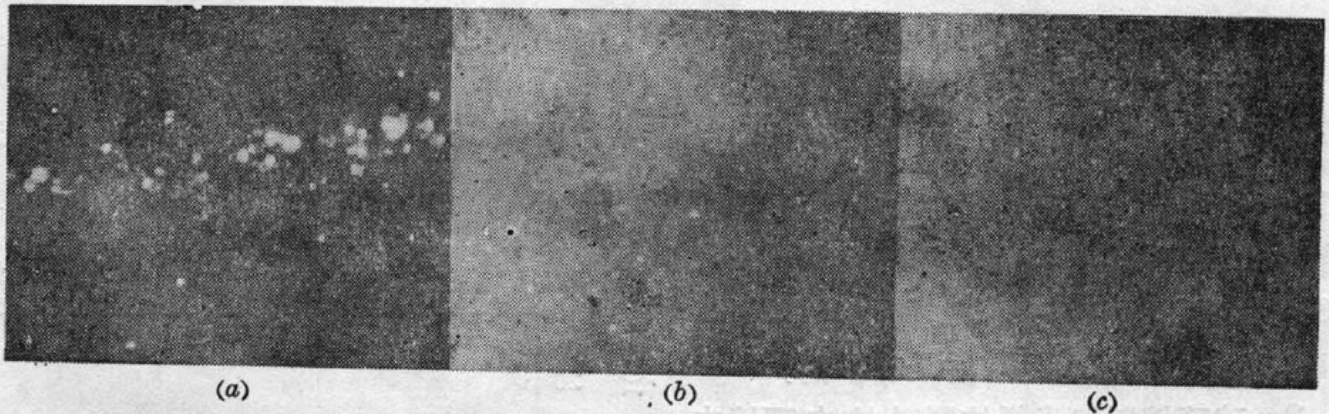


Fig. 5 The scattering of fluorozirconate glasses melted in the environment with different water content under He-Ne laser beam.
Water content: (a) 700 ppm; (b) 100 ppm; (c) 40 ppm

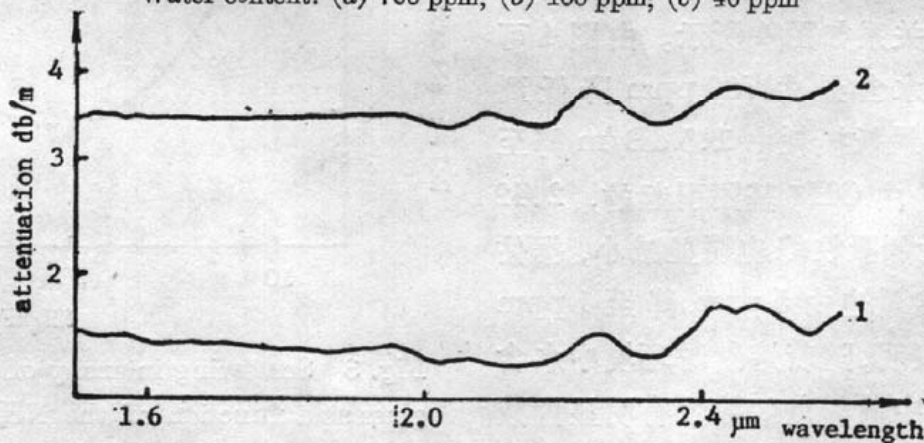


Fig. 6 The attenuation of fluorozirconate glass fiber drawn with (1) and without (2) N_2 protection

射为主转变成尺寸与光波长相近的米氏散射为主。

图 6 比较了拉丝炉内充干燥氮气保护与不充氮气保护条件下拉制出的光纤的损耗。这说明光纤拉制时拉丝炉内的水汽同样会与光纤预制棒表面反应,产生附加的损耗。

4. 拉丝炉结构的影响

图 7 比较了用同一坩玻璃在两种具有不同炉温分布的拉丝炉拉制出的光纤的损耗谱。

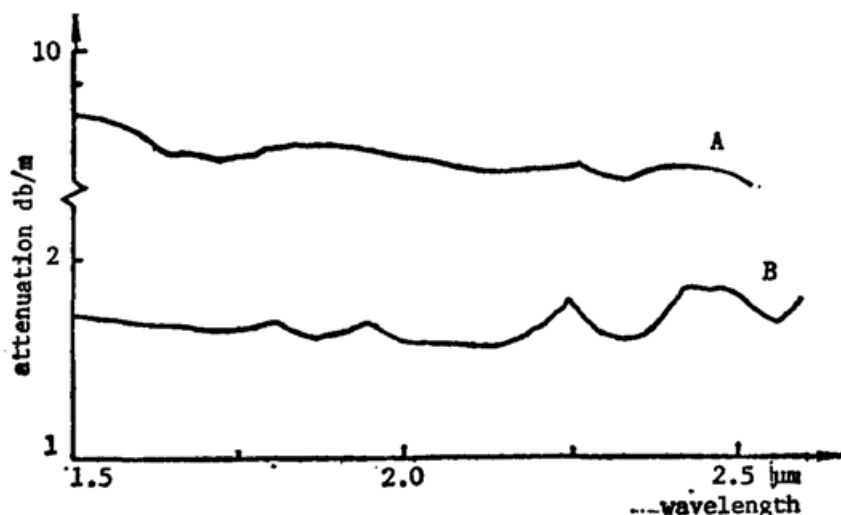


Fig. 7 The attenuation of fluorozirconate glass fiber drawn in the furnace with different temperature distribution

中 *A* 是在高温区约 4 cm 左右的电阻丝炉中拉制的, 而 *B* 是在高温区长度约 1 cm 的电阻丝炉中拉制。结果表明, 前一种炉子结构是不适宜于氟锆酸盐玻璃光纤的拉制, 较平缓的温度梯度和较长的高温区会使玻璃有足够的时间生长出对散射损耗产生明显影响的晶体, 而导致损耗的增加。

5. 原料类型和工艺的综合影响

图 8 中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 1 号光纤是用普通高纯原料和改进前工艺制得的, 其余均采用精制原料和改进后工艺制得的光纤, 光纤 2 和光纤 3 是用经真空升华提纯后的 ZrF_4 作原料, 而光纤 4 是用 $ZrF_4 \cdot H_2O$ 作引入 ZrF_4 的原料, 在工艺上采用了更严格的除水措施。由图 8 可见, 采用上述的高纯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 4 号光纤损耗谱中 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

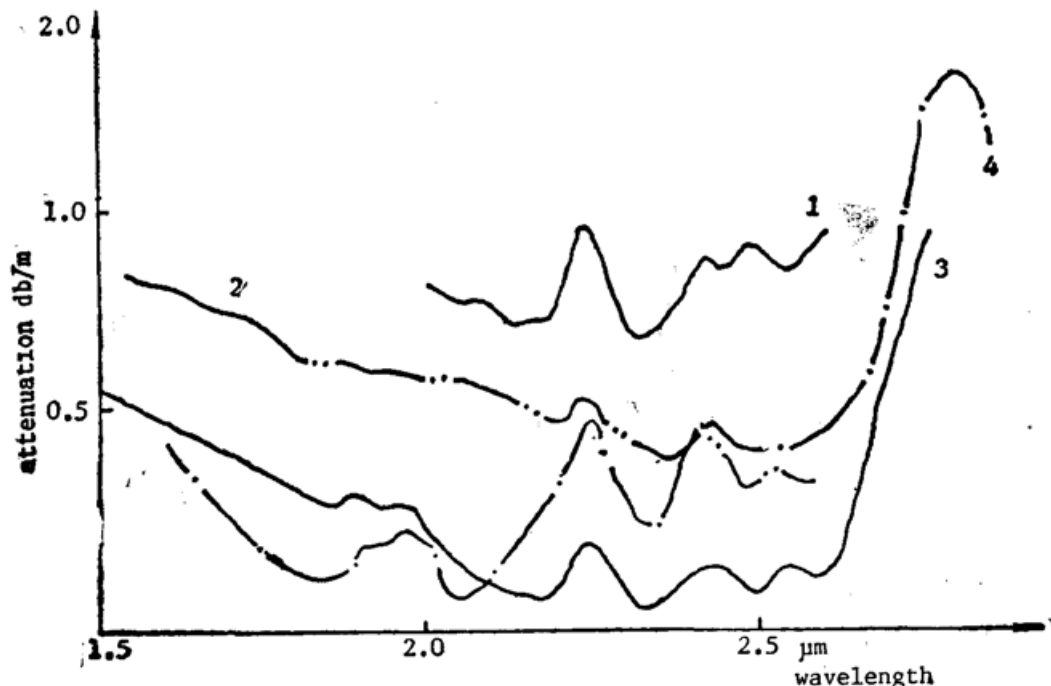


Fig. 8 The attenuation of fluorozirconate glass fibers prepared by different techniques

2.05 μm 附近。这说明 $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 原料中的 H_2O 会使玻璃中 OH^- 基团的去除带来新的问题。

从上述光纤损耗谱中可见,大部分光纤最低损耗位于 2.32 μm 附近,由 OH^- 离子引起的位于 2.24 μm 、2.42 μm 和 2.8 μm 附近的吸收带还很明显,也存在着由 Nd^{3+} 离子在 2.52 μm 和 Pr^{3+} 离子在 2 μm 附近的吸收带,它们的浓度据估计约为 2 ppm 左右,玻璃中铁、钴、镍和铜的含量也在 ppm 数量级,这些杂质离子的存在均使光纤的吸收损耗增加,并使最低损耗波长短于 2.55 μm 。此外,这些光纤损耗基本上与波长平方成反比,说明光纤中散射损耗是由几何尺寸与波长相近的散射源产生的米氏散射,这些散射源主要是微小的折晶和剩留的气泡,以及由氟塑料管中的杂质和内表面不平而产生。因此降低上述杂质离子含量,清除和减少散射源将是进一步降低光纤损耗的关键。

四、结 论

(1) 为降低氟锆酸盐玻璃的散射,必需选择适当的熔化温度和合理的均化时间。在配料中引入适量的氟化剂—— NH_4HF_2 也是十分必要的。

(2) 玻璃熔制和光纤拉制时炉内气氛中的水含量,拉丝炉内温度分布,及原料的类型等工艺因素对氟锆酸盐玻璃光纤的损耗均有很大的影响。

(3) 获得了波长 2.32 μm 附近、最低损耗为 0.24 dB/m 的聚全氟乙丙烯塑料包皮的氟锆酸盐玻璃光纤。

参 考 文 献

- [1] J. R. Williams, S. F. Carter *et al.*; *Proc. 6th International Symp. on Halide Glasses*, (Clausthal-Zellerfeld, FRG, 1989, Oct.), 521~525.
- [2] P. W. France; *Proc. 6th International Symp. on Halide Glasses*, (Clausthal-Zellerfeld, FRG, 1989, Oct.), 51~56.
- [3] 上海塑料研究所产品简介。
- [4] Hu Hefang, J. D. Mackenzie; *J. Non-Cryst. Solids*, 1986, **80**, No. 1~3 (Mar), 495~502.

Preparation of fluorozirconate glass fiber

HU HEFANG, YI GUANHONG, LIN FENGYING, YU YAOCHU AND XU YONGJUN

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

(Received 29 March 1990; revised 18 May 1990)

Abstract

Heavy metal fluoride glass fiber, such as fluorozirconate glass fiber, has attracted considerable attention as a new generation of optical fiber for telecommunication and as a new fiber laser material. This paper presents the preparation techniques of infrared transmitting fiber with $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ (ZBLAN) glass as the

core and with teflon FEP as the cladding. The effect of technological parameters on the scattering loss of fluorozirconate glass fiber is studied. It is shown that the glass-melting temperature, the homogenizing time, and the water content in the environment during the glass-melting and the fiber-drawing process are very important technological parameters in order to reduce the scattering loss. Moreover, the NH_4HF_2 content in the batch, the temperature distribution in the fiber-drawing furnace, and fiber drawing technology also have influence on the scattering loss of the fiber. Based on these studies, the FEP-cladding fluorozirconate glass fiber with a minimum loss of 0.24 dB/m at $2.32\mu\text{m}$ is obtained.

Key words: optical fiber; fluorozirconate glass.

《光学学报》办刊十周年纪念会暨第三届编委会呼和浩特会议纪要

1990年7月25日~26日,借全国第十届激光学术会议之便,在内蒙古呼和浩特市召开《光学学报》办刊十周年纪念会暨第三届编委会会议。

出席这次纪念会的二、三届编委共十一名,编辑部人员和来宾共二十二名。会议由三届副主编陈星旦教授主持,他在会上宣布了王大珩教授等对《光学学报》办刊十周年的题词,章志鸣教授等对会议的祝贺信和贺电。责任编辑沃新能同志向编委们汇报了十年来《光学学报》编辑部的工作情况及存在的问题。会上分发了“《光学学报》工作条例修改草案讨论稿”以及“《光学学报》征稿简则”,提请编委们讨论修改。

编委们肯定了《光学学报》编辑部的工作成绩,也肯定了《光学学报》的水平和质量。不少编委提出应尽快出英文版《光学学报》;有的编委提出《光学学报》今后要增加实验性方面的文章,或实验与理论相结合的论文;大篇幅理论性的文章不应过多。编委们还提出,《光学学报》排列参考文献的格式,应与国内、外一类刊物同步。

纪念会还举行了小型学术报告会,共宣讲了六篇论文,听众踊跃,座无虚席。听讲的代表一致认为报告的内容丰富,水平与“学报”相称,受到普遍欢迎。

代表们一致认为这次会议开得既隆重、充实,又紧凑、高效。

《光学学报》编辑部

1990年7月