

掺氧化硼应力棒的杂质含量研究

胡恺生 林亦珍 李光平
姜春香 李岩松 阎 萍

电子工业部电子材料研究所,天津 300192

1993年6月18日收到

用红外吸收法测量了熊猫光纤掺氧化硼应力棒的 OH 根含量,用 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪测量硼、硅、氧和氮的含量,用扫描电子显微镜测量锗分布、芯/包界面的阴极射线发光 (CL) 等。对 OH 根基波与谐波吸收差别进行了理论分析。

PACC: 4281P; 6170W; 7830

一、引言

保偏光纤由于很少受弯曲、扭曲和环境的影响,信号经长距离传输后仍有很好的保偏特性,因而可应用在光纤陀螺、光纤传感、相干光通信和非线性光学等场合,近年来受到越

来越多的重视。应力型引起的双折射光纤(例如熊猫光纤)具有更高的保偏特性,每公里串光(或消光比)可降到-42dB的水平。但是由于应力施加部分(SAPS)会引起附加损耗,如不很好设计,会使熊猫光纤的损耗显著高于常规的单模通信光纤。因为应力部分掺 B_2O_3 量过高,很容易引起熊猫光纤不对称的形变,同时它含OH过多也会扩散到光纤的传光芯部,使光纤损耗大为增加^[1],因此分析研究 SAPS 的杂质含量是制备性能优良的熊猫光纤的关键之一。

二、实验方法

用 MCVD 法制备了折射率分布如图 1 所示的 SAPS 用的预制件,其中心

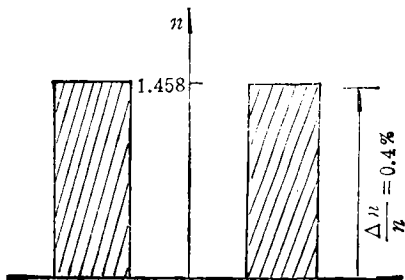
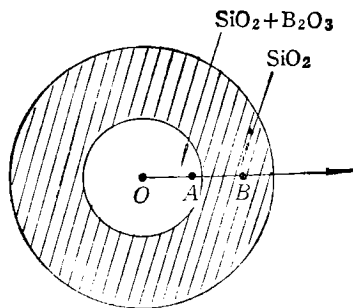


图 1 应力片结构及对应的折射率分布图

部分由掺 B_2O_3 和少量 GeO_2 的石英组成。从外径 $\phi 11mm$ 棒上截下厚度 $l = 3.9mm$ 的样品 (以下称应力片), 经抛光后置于美制 NIC-170SX 型红外傅里叶变换仪上测量 OH 根的红外吸收, 再用美制 PH15300 型 XPS 仪测量硼、氧、硅和氮含量, 然后蒸金后用英制 S-200 型扫描电子显微镜进行二次电子像应力片形貌扫描、锗含量线扫描与 CL 的测量。

三、实验结果

1. OH 根含量测定

为了减少熊猫光纤的吸收损耗, 掺 B_2O_3 应力施加部分的 OH 根应小于 $0.3ppm$, 这样可避免 OH 根过多地扩散到熊猫光纤的中心传光部分, 使传输损耗控制在 $\alpha_{1.39\mu m} \leq 1.7dB/km^{[2]}$ 。

这种掺 B_2O_3 的 SAPS 由于中心应力区折射率低于包层 (见图 1), 不能构成光波导, 因此无法将其拉成光纤后利用测量吸收损耗的方法来估计 OH 根含量。用红外吸收法却可比较容易地测出。

将束斑直径约 $1mm$ 的红外光束分别投射到应力片中心 O 点与边缘 A 点以及包层 B 点 (图 1)。其吸光度与波数关系如图 2 所示。

根据 Beer-Lamber 吸收定律, 可以算出 OH 根浓度。设 P_0 与 P 分别为红外光入射与出射光功率, α 为吸收系数, ΔA 为吸光度, c 为 OH 根浓度, K 为实验确定的常数, 其值为 $39.1^{[3,4]}$, 于是有

$$P = P_0 \exp(-\alpha l), \quad (1)$$

$$\Delta A = \log \frac{P}{P_0} = 0.43\alpha l, \quad (2)$$

$$c = K\alpha(\text{wt-ppm}). \quad (3)$$

OH 根原子密度 n 与浓度 c 的关系为

$$n = \frac{cN}{M} \rho, \quad (4)$$

式中 N 为阿伏伽德罗常数, ρ 为 SiO_2 密度 ($2.2g \cdot cm^{-3}$), M 为 OH 根分子量。吸收系数与吸收截面 σ 、OH 根密度 n 的关系为

$$\alpha = \sigma \cdot n. \quad (5)$$

由图 2 与各式计算的结果列于表 1。

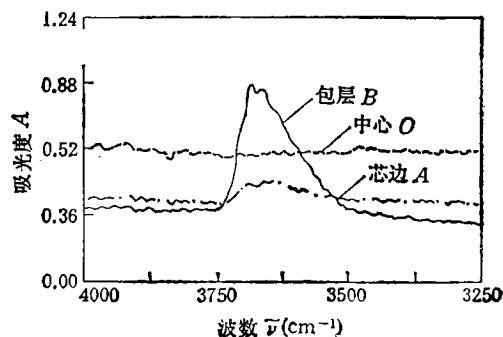


图 2 应力片的红外吸收光谱

位置	参数	ΔA_{\max}	l (mm)	α (cm^{-1})	c (wt-ppm)	n ($\times 10^{19} \text{cm}^{-3}$)	σ ($\times 10^{19} \text{cm}^{-3}$)
	数值						
中心 O		0	3.9	0	0	0	0
芯边 A		0.096	3.9	0.56	22	0.17	0.32
包层 B		0.64	3.9	3.8	149	1.15	3.2

2. 锗含量分布及阴极射线发光

SAPS 棒掺入约 7mol% 的 B_2O_3 会使制备它的温度降低过多,使工艺难以控制.为

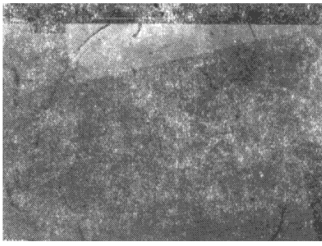


图 3 应力片扫描二次电子像形貌

提高制作温度,在掺 B_2O_3 的同时也掺入少量 GeO_2 . 了解锗掺入情况也很重要.先用扫描电子显微镜对应力片表面进行二次电子像扫描,观察其形貌和芯/包的边界(图 3),然后在相同倍率下进行锗含量线扫描和 CL 测量(图 4).比较两个照片可见,图 4 中的 CL 亮环发生在图 3 的芯/包界面处.这是由于芯/包界面 SiO_2 网络急剧变化引起很强的应力梯度,使一些 Si-O 键断裂而产生不成对的电子跃迁形成的 CL^[4].从

锗的信号峰估计出锗含量为 0.2—0.3 wt%.

3. 硼、氧、硅和氮含量的分析

应力型像偏光纤的偏振性主要是 SAPS 掺 B_2O_3 应力作用引起的, B_2O_3 太多会引起应力过大,甚至龟裂;太少又产生不了合适的应力,不能制出合格的保偏光纤.文献报道掺入 15mol% 的 B_2O_3 较为合适^[5].为了测量硼含量,利用了 XPS 方法,同时还测量了其中硅、氧和氮的浓度.由于硼信号很弱,单独将它放大测出. XPS 图如图 5 和图 6 所示,相应的各元素含量列于表 2.

由于 XPS 测出的是整个应力片($\phi 11\text{mm}$)的平均浓度,实际上硼只掺

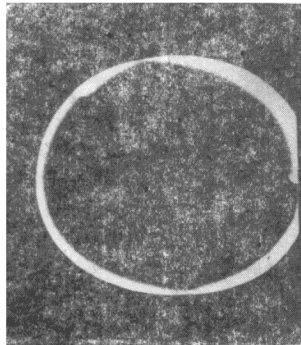


图 4 应力片的锗含量线扫描和 CL 测量

表 2 XPS 分析的硼、氧、硅和氮含量

元 素	原子浓度(%)	B ₂ O ₃ mol(%)
B1s	2.75	6.7
O1s	66.27	
Si2p	26.34	
N1s	4.64	

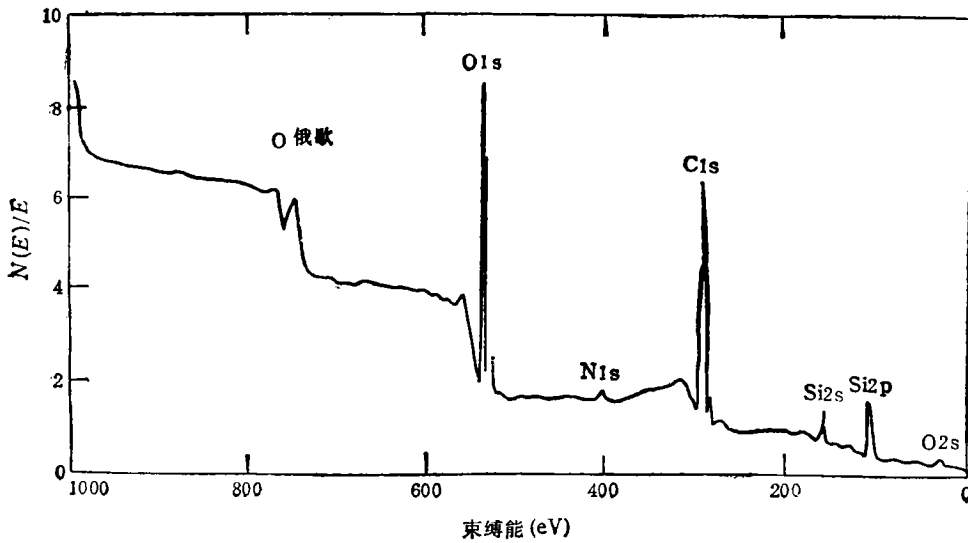


图 5 应力棒的杂质 XPS

在 $\phi 5\text{mm}$ 的中心区,所以硼原子实际浓度应为 $\left(\frac{11}{5}\right)^2 \times 2.75\% = 13.3\%$ 。因 B_2O_3 中有

两个硼原子构成,折算成 B_2O_3 的浓度应为 $6.7\text{mol}\%$ 。从表 2 看出,氧原子是较多的,不符合 SiO_2 与 B_2O_3 的严格化学比。这可能是制棒中通氧引起过多的间隙氧原子或表面吸附的氧化层(因 XPS 是一种表面分析仪器)所致。通氧气中含有氮,因而也出现氮的信号,但含量如此之大,可能还有其他沾污。

四、讨 论

常规通信光纤 1ppm OH 根含量的二次谐波 ($1.39\ \mu\text{m}$) 吸收损耗为

$54\text{dB}/\text{km}^{[6]}$,相应的吸收系数 α' 为 $1.24 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$; 而这里掺 B_2O_3 应力棒中 1ppm OH

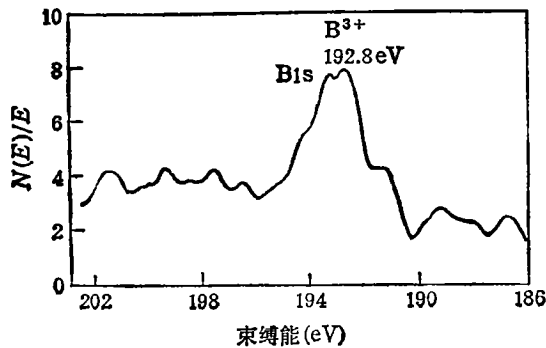


图 6 应力棒硼的 XPS

根基波 (2.73 μm) 的吸收系数从表 1 算出 $\alpha_0 = 2.55 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}$, 其对应的损耗为 $1.1 \times 10^4 \text{dB/km}$, 后者与文献报道的 10^4dB/km 基本相符^[7]. 上述基波与谐波吸收系数之比 $\rho = \frac{\alpha_0}{\alpha'} = 206$ 倍, 可见基波吸收远大于谐波吸收.

红外吸收是振子吸收, 表 1 已算出 OH 根浓度(即振子密度) n . 在光场 $E_0 e^{i\omega t}$ 作用下, 每个振子都应遵循以下的运动方程:

$$m\ddot{X} + R\dot{X} + GX = eE_0 e^{i\omega t}, \quad (6)$$

式中 m, R 与 G 分别为振子的折合质量、阻尼系数和恢复力常数(劲度), 其解为

$$X = X_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos(\omega_0 t - \alpha) + \frac{eE}{m} \frac{\cos(\omega t - \beta)}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}}. \quad (7)$$

在光场作用下振子产生位移所作的功即为吸收损耗, 其值为

$$\varepsilon = e \int_{X(0)}^{X(t)} E_0 e^{i\omega t} \cdot dX. \quad (8)$$

将(6)和(7)式代入(8)式, 积分后得出单位角频率间隔内单位时间振子吸收的能量为^[8]

$$P_\omega = \frac{e^2 E_0^2 \gamma}{8m} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\gamma^2}{4}}, \quad (9)$$

式中 γ 为阻尼常数, 它与光谱宽度 $\Delta\nu$ 的关系为 $\gamma = 2\pi\Delta\nu$ ^[9].

由于比较振子基波与谐波吸收应在相同的光强下进行, 故可令

$$\frac{e^2 E_0^2}{8m} = K \text{ (常数)},$$

再用波数表示(9)式得

$$P_{\tilde{\nu}} = K \frac{\Delta\tilde{\nu}}{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^2 + \frac{\Delta\tilde{\nu}^2}{4}}. \quad (10)$$

在基波吸收时 $\tilde{\nu} = \nu_0, \Delta\nu = \Delta\tilde{\nu}_0$, 得

$$P_{\tilde{\nu}_0} = \frac{4K}{\Delta\nu_0}. \quad (11)$$

基波与谐波吸收之比 ρ' 为

$$\rho' = \frac{4 \left[(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^2 + \frac{\Delta\tilde{\nu}^2}{4} \right]}{\Delta\tilde{\nu}_0 \cdot \Delta\tilde{\nu}}. \quad (12)$$

由图 2 得出红外峰基波波数 $\tilde{\nu}_0 = 3676 \text{cm}^{-1} (2.73 \mu\text{m})$, $\Delta\tilde{\nu}_0 = 250 \text{cm}^{-1}$. 用 OTDR 测试常规通信光纤吸收损耗谱曲线, 可得出在 $\tilde{\nu} = 7194 \text{cm}^{-1} (1.39 \mu\text{m})$ 二次谐波吸收峰宽度 $\Delta\tilde{\nu} = 668 \text{cm}^{-1}$. 将各值代入(12)式得

1) 文献[9]中 $\Delta\nu$ 为光谱半宽度. 这里认为光谱所以展宽是因振子受阻尼而损耗能量引起, γ 应对应最大与最小能量之差(光谱宽度)更为合理.

$$\rho' = 299. \quad (13)$$

可见 ρ' 与 ρ 值(206)有一些差别,但较为接近。这种差别是可以理解的,因为通信光纤是 $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$ 为基的,与本文中 $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$ 不完全相同。文献中报道过 Si—OH ($1.39\mu\text{m}$) 与 Ge—OH ($1.41\mu\text{m}$) 的吸收损耗可相差一倍多,前者为 67dB/km ,后者仅为 33dB/km ^[9]。这里掺 B_2O_3 较多 ($\sim 6.7\text{mol}\%$),可形成 B—OH 的振子吸收,显然这种 $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$ 应力片中的 OH 根基波吸收与 $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$ 中的 OH 根谐波吸收的比值会偏离理论预计的数值。

五、结 束 语

本文对保偏光纤应力棒所含杂质作了分析测量。得出应力棒中心 O 点 OH 根含量 $< 1\text{ppm}$, 边缘 A 点为 22ppm , 包层 B 点为 149ppm 。显然要降低熊猫光纤的 OH 根吸收,还要进一步降低包层 OH 根含量。用红外吸收法测得 1ppm 的 OH 根基波的吸收损耗为 $1.1 \times 10^4\text{dB/km}$, 不仅与文献报道的 $1.0 \times 10^4\text{dB/km}$ 很一致,而且它的基波与谐波比值也与理论分析的比值接近,这说明所测的 OH 根浓度是可靠的。用 XPS 测出 B_2O_3 浓度为 $6.7\text{mol}\%$, 与用折射率分布仪所测 $\Delta n/n = 0.4\%$ 的结果也能对应。用扫描电子显微镜测锆浓度也符合预期结果。这说明上述方法是分析研究光纤杂质较好的方法。

- [1] F. P. Kapron *et al.*, OFC/IOCC (1987), 187.
- [2] N. Kawakami *et al.*, OFC/IOCC (1987), 186.
- [3] J. P. Williams, *Ceramic Bulletin*, 55(1976), 524.
- [4] 李光平等,光学与光谱技术,6(1985),54。
- [5] G. R. Atkins, *Electron Lett.*, 27(1991), 1432.
- [6] P. Kaiser *et al.*, *J. Opt. Soc. Amer.*, 63(1973), 1141.
- [7] 中原基博,应用物理,50(1981),1006.
- [8] M. 伽本尼,光学物理,科学出版社,北京,(1976),第 87 页。
- [9] 内田直也,电子通信学会誌,68(1985),157.

INVESTIGATION OF IMPURITIES IN THE STRESS AP- PLYING PARTS (SAPS) DOPED WITH B₂O₃ FOR POLARIZATION-MAINTAINING FIBERS

HU KAI-SHENG LIN YI-ZHEN LI GUANG-PING JIANG

CHUN-XIANG LI YAN-SONG YAN PING

Institute of Electronic Material, Ministry of Electronic Industry, Tianjin 300192

(Received 18 June 1993)

ABSTRACT

OH-radical concentration in the (SAPS) doped with B₂O₃ for PANDA fibers is measured by infrared absorption method. B, Si, O and N in SAPS are analysed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The Ge distribution in the core and the cathod luminescence at core-cladding interface of SAPS are measured by scanning electron microscopy. The ratio of absorption coefficient between the fundamental stretching vibration and its first overtone of OH bond is explained theoretically by using a vibrator model.

PACC: 4281P; 6170W; 7830