

氢气氛对光纤损耗特性的影响

宁 鼎 胡恺生 傅怀杰

机械电子工业部电子材料研究所,天津,300220

1989 年 3 月 9 日收到

本文测量了 100, 130, 150 和 180℃ 下、1atm 氢气氛中的 MCVD 多模光纤损耗谱的变化。研究了分子氢和氢氧根分别在 1.24 μm , 1.41 μm 引起的损耗增加, 由实验结果推出损耗增加与时间、温度关系的经验公式, 估算了室温下(20℃)20 年后 1.3 μm , 1.55 μm 的损耗增加。

PACC: 4281C; 4281; 6630

引 言

随着信息时代的到来, 光通讯日益广泛地应用于生产和国防建设中, 因此光缆在各种环境中的长期可靠性已成为重要研究课题。

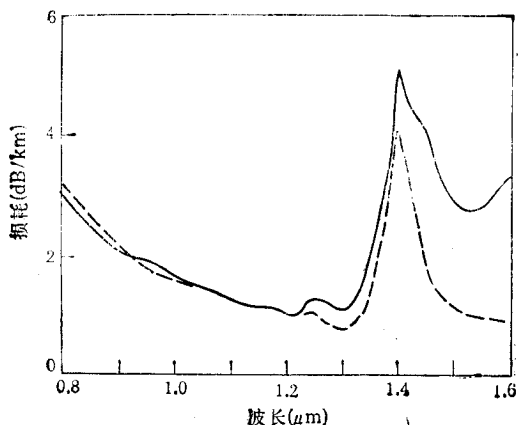


图 1 野外安装光缆损耗增加现象
---为建立时; —为两年后

1982 年以前, 人们一直认为光缆在实际应用中并没有遗留问题了, 但在 1982 年 6 月日本电报电话公司 (NTT) 发现^[1,2]: 两年前建立的光通讯线路, 其损耗谱在红外区产生一种与波长有关的损耗增加现象(如图 1 所示), 并对系统的使用构成一定的影响。大量的研究工作表明^[3]: 造成损耗增加的原因是环境中的氢气, 它们产生于光缆中金属材料的锈蚀、涂敷材料的化学分解和环境中的水汽。氢气对光纤的影响分为两种: 一种是扩散到光纤中的氢分子振动造成的损耗增加^[4-6], 没有化学变化, 因此是可逆的;

另一种是扩散的氢分子与光纤玻璃发生化学反应产生的氢氧根 (OH) 引起损耗增加^[7,8], 是不可逆的, 在很大程度上依赖于掺杂材料。

为了预测光纤使用寿命, 保证通讯线路的长期可靠性, 从理论上阐明环境中氢气引起损耗增加的机理, 定量描述损耗增加与温度、时间的关系, 并预测损耗特性的长期变化是很重要的。已有文献报道损耗增加与掺杂剂种类和掺杂量之间的关系^[9,10], 氢对单模光纤

的影响^[11,12], VAD 光纤损耗增加机理^[13]。本文对本所制备的 MCVD 多模光纤进行了不同温度下氢气氛中光纤损耗增加实验以及空气中自然恢复的观测, 并从理论上分析了氢的扩散机理, 推出 $1.24\mu\text{m}$, $1.41\mu\text{m}$ 损耗增加计算公式, 估计了 $1.3\mu\text{m}$, $1.55\mu\text{m}$ 损耗增加, 为光缆长期可靠性提供了依据。

二、实 验

1. 样品 用 MCVD 工艺制备以少量磷和锗掺杂, 相对折射率差为 1% 的渐变折射率分布的 $\text{GeO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 光纤。外径 $2a$ 和芯径 $2b$ 分别为 $125\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$, 涂有直径约 $400\mu\text{m}$ 硅橡胶和环氧树脂保护层。样品长度为 1km 左右。

2. 实验装置 高温通氢实验装置如图 2 所示。把光纤无张力地绕在直径 20cm 筒上, 放入加热箱内。其输入与输出端从箱内引出, 以便对光纤的损耗增加进行监测。引出处用环氧树脂密封。为保证箱内气压为 1atm , 将排气口插入内装液体石蜡尾气瓶中。用精密温度控制仪控制加热温度, 偏差 $\leq \pm 1^\circ\text{C}$ 。光纤谱损耗测量利用美国 FOA-2000 型光纤分析仪, 波长范围为 $0.8\text{—}1.6\mu\text{m}$, 数据处理快速准确。

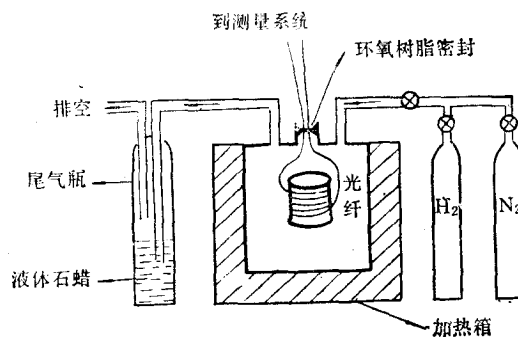


图 2 高温通氢实验装置

3. 实验方法 在 1atm 氢气压下, 分别在 $100, 130, 150$ 和 180°C 四个温度点进行高温通氢实验, 用截短法(符合 CCITT 标准)监测了谱损耗的变化, 然后放置于空气中观察其自然恢复情况。

三、实验结果与分析

实验发现不同温度下光纤谱损耗变化有相同趋势, 以 150°C 的变化为例说明。图 3

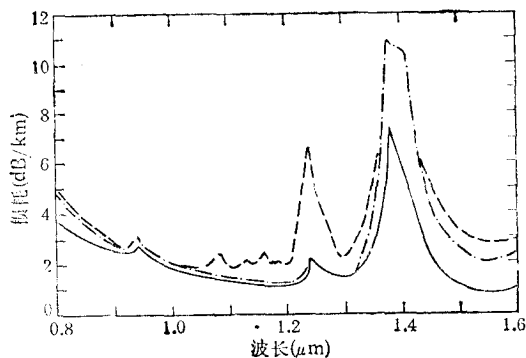


图 3 1atm 氢气中, 150°C 下光纤谱损耗的变化及恢复情况
— 为初始时; --- 为饱和(7h); - · - 为恢复后

示出了实验前光纤谱损耗、 150°C 处理 7h 后损耗增加及空气中自然恢复情况。可以看到在 $0.8\text{—}1.6\mu\text{m}$ 的测量范围内, $1.24\mu\text{m}$, $1.38\mu\text{m}$ 处损耗峰大幅度增加, 并在 $1.08, 1.13, 1.16, 1.19$ 和 $1.41\mu\text{m}$ 产生新的吸收峰。据报道^[5,6]: 扩散到光纤中的氢分子基波振动吸收峰位于 $2.42\mu\text{m}$, 而 $1.24\mu\text{m}$ 峰是其谐波。 $1.08\text{—}1.19\mu\text{m}$ 四个小峰是一次谐波和晶格其他振动的叠加, 1.38 和 $1.41\mu\text{m}$ 峰分别为 Si-OH 和 Ge-OH 键振动吸收。

由图 3 可见,高温通氢处理后的光纤,在空气中放置一段时间后,1.08—1.19 μm 峰消失,1.24 μm 峰恢复原值,这说明扩散到光纤中的氢以分子形式存在时,未参加化学反应,引起损耗增加可以恢复. 1.38 和 1.41 μm 峰没有变化,说明一部份进入光纤的氢分子分解后形成 OH,与结构中 Si, Ge 结合成 Si—OH 和 Ge—OH 键,造成永久性损伤是不可恢复的.

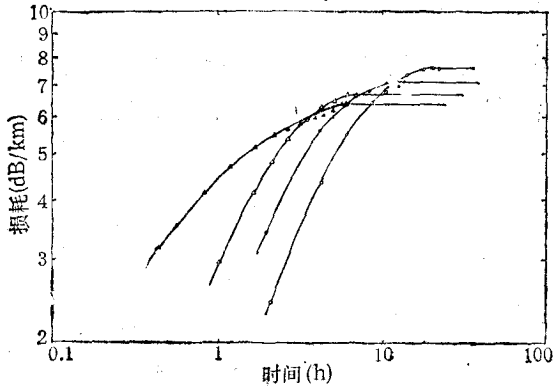


图 4 不同温度下,1.24 μm 损耗随时间变化关系
○为 100 $^{\circ}\text{C}$; ●为 130 $^{\circ}\text{C}$; △为 150 $^{\circ}\text{C}$; ▲为 180 $^{\circ}\text{C}$

1. 氢分子引起损耗增加的分析

图 4 示出了 1atm 氢气中不同温度下,1.24 μm 处损耗增加随时间变化规律. 发现开始时损耗增加较快,逐渐变慢并趋于饱和. 在 100, 130, 150 和 180 $^{\circ}\text{C}$ 下测出饱和损耗值 α_s 分别为 7.6, 7.1, 6.7 和 6.4 dB/km, 对应的饱和时间 t_s 分别为 20, 12, 7 和 6h.

根据气体分子扩散模型,可分析氢分子向光纤扩散的过程. 假设光纤中的氢分子浓度为 $c(r, t)$, 满足柱坐标下的扩散方程^[5,13]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] = 0. \quad (1)$$

其中 t 是扩散时间, r 是径向距离, D 是扩散系数. 对于芯径 $2b$, 外径 $2a$ 的光纤, 假定它满足下面初始条件:

$$\begin{cases} c = c_0, & t = 0, & 0 \leq r < a. \\ c = c_s, & r = a, & t \geq 0. \end{cases} \quad (2)$$

其中 c_s 是氢的饱和浓度, c_0 是光纤中初始氢浓度. 求解方程得到

$$c(r, t) = c_s - 2(c_s - c_0) \sum_{i=1}^{\infty} \exp[-D(\lambda_i/a)^2 t] \frac{J_0(\lambda_i r/a)}{\lambda_i J_1(\lambda_i)}. \quad (3)$$

其中 J_0, J_1 是贝塞耳函数(角标 0, 1 是阶数), λ_i 是 J_0 的第 i 个零点值.

如果假设: (a) 氢以分子形式扩散; (b) 损耗正比于氢浓度和光功率分布的乘积在光纤横截面上的积分; (c) 多模光纤折射率分布是抛物线型的; (d) 漏泄模可以忽略. 那么由氢分子引起的 1.24 μm 损耗 $\alpha_{1.24}$ 为

$$\alpha_{1.24} = f \iint c(r, t) [1 - (r/b)^2] d\sigma. \quad (4)$$

其中 f 是单位截面积、单位氢浓度引起的损耗, σ 是光纤横截面. 将 (3) 式代入 (4) 式积分, 得到

$$\alpha_{1.24} = (\alpha_s - \alpha_0) \left\{ 1 - 16(a/b)^2 \sum_{i=1}^{\infty} \exp[-D(\lambda_i/a)^2 t] \frac{J_2(\lambda_i b/a)}{\lambda_i^3 J_1(\lambda_i)} \right\} + \alpha_0, \quad (5)$$

$$\alpha_s = \pi f c_s b^2 / 2, \quad \alpha_0 = \pi f c_0 b^2 / 2. \quad (6)$$

其中 α_s 与 α_0 分别对应于 c_s 和 c_0 , 是饱和损耗和初始损耗。

饱和浓度 c_s (即饱和溶解度) 定义为: 在平衡态条件下, 扩散到光纤单位体积中的氢分子数。由热力学理论导出^[14]:

$$c_s / P = (H^2 / 2\pi M k T)^{3/2} (k T)^{-1} N_s [\exp(-H\nu / 2kT)]^3 / [1 - \exp(-H\nu / kT)]^3 \exp(-E_0 / RT). \quad (7)$$

其中 P 是氢气压力, H 是普朗克常数, M 是氢分子质量, k 是玻耳兹曼常数, T 是绝对温度, N_s 是单位体积中可容纳氢分子的晶格空位数目, ν 是氢分子振动频率, E_0 是氢原子间共价键能, R 是气体常数。现在取 $M = 3.35 \times 10^{-24} \text{g}$, $N_s = 2.22 \times 10^{22} \text{个/cm}^3$, $\nu = 1.22 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$, $E_0 = -3.04 \text{kcal/mol}$, $P = 1 \text{atm}$ 。可以算出 100, 130, 150 和 180°C 的 c_s 分别为: 1.30×10^{18} , 1.04×10^{18} , 9.11×10^{17} 和 $7.65 \times 10^{17} \text{个} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$, 20°C 下的 c_s 为 $2.94 \times 10^{18} \text{个} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$ 。

将饱和浓度的计算值和 $1.24 \mu\text{m}$ 的饱和损耗值一并示于图 5 中。从图中曲线可知: 氢分子浓度达到 10^{18}个/cm^3 时, 产生约 7 dB/km 的损耗。外推到 20°C, $\alpha_s = 9.9 \text{dB/km}$ 。计算出的 c_s 与测得的 α_s 之间很一致, 表明分子氢的吸收有效截面在实验的温度范围内与温度无关, 约为 $1.6 \times 10^{-23} \text{cm}^2/\text{mol}$ 。

当光纤中心浓度 ($r = 0$) 达到饱和浓度一半时, 即 $c(0, t') = c_s/2$, 对应时间为 t' , 按照文献[3]给出的 t' 计算公式

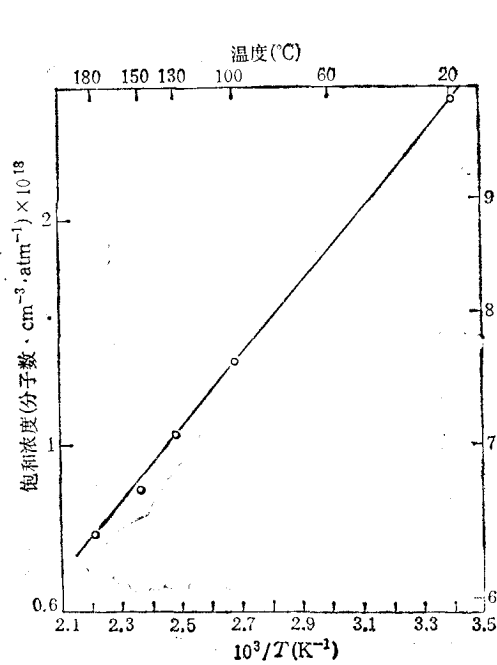


图 5 氢分子对二氧化硅扩散饱和浓度和饱和损耗随温度的变化关系
——为饱和浓度计算值; ○为饱和损耗测量值(外推到 20°C)

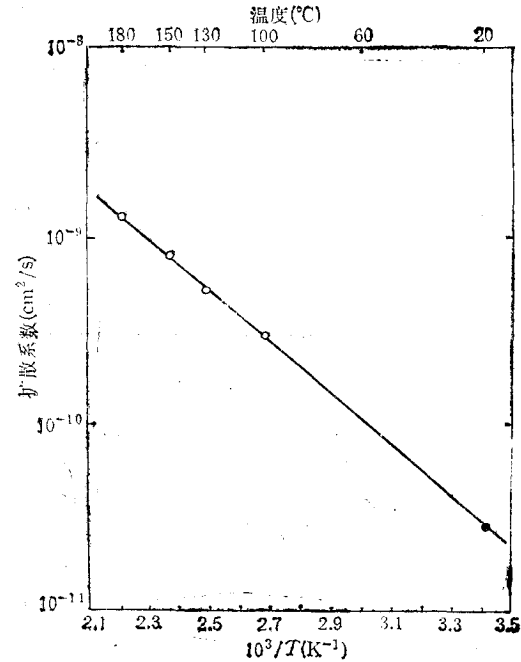


图 6 扩散系数与温度关系
○为测量值; ●为外推到 20°C

$$i' = 0.20 \frac{a^2}{D} \quad (8)$$

其中 $a = 62.5 \mu\text{m}$, 是光纤外半径。从图 4 和图 5 曲线估算出了 100, 130, 150 和 180°C 下, 对应于 $c_s/2$ 的损耗 α' 分别为 6.1, 5.6, 5.4 和 5.1 dB/km, i' 分别为 7.4, 4.2, 2.8 和 1.7 h。利用 (8) 式计算出 D 值分别为 2.9×10^{-10} , 5.2×10^{-10} , 8.0×10^{-10} 和 $12.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

根据熔融石英稳态气体扩散实验^[5], 扩散系数 D 与温度关系为

$$D = A \exp(-E/RT) \quad (9)$$

其中 A 是频率因子, E 是氢扩散到光纤的激活能。以计算的 D 值作出与 $10^3/T$ 关系曲线, 如图 6 所示。该拟合曲线近于直线, 由此外推到室温 20°C, 得到 $D = 2.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。从直线的斜率和截距推出 A 和 E 分别为 $1.26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 6.22 kcal/mol, 与文献[3]给出数值的偏差, 可能是样品光纤不同造成的。于是有

$$D = 1.26 \times 10^{-6} \exp(-6.22/RT) \quad (10)$$

已知 1km 长光纤体积约为 1.96 cm^3 , 由于不同温度下 c_s, α_s 不同, 因此可推出在 100, 130, 150 和 180°C 下, 造成 $1.24 \mu\text{m}$ 处 1dB 损耗的氢分子数分别为: 3.36×10^{17} , 2.88×10^{17} , 2.67×10^{17} 和 2.35×10^{17} 。

2. 氢氧根引起损耗增加分析

由于光纤中 OH 的形成伴有化学反应, 对它引起的损耗增加进行定量分析是很复杂的。为了简单适用, 我们以实验数据为基础, 建立了损耗增加的经验公式。

图 7 示出了暴露于 1atm 氢气氛中, 加热温度分别为 100, 130, 150 和 180°C 时, OH

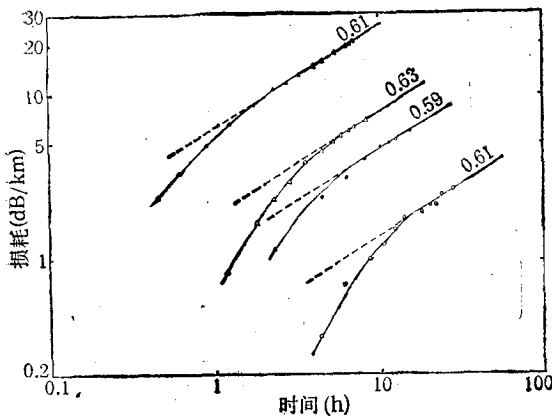


图 7 不同温度下, $1.41 \mu\text{m}$ 损耗增加随时间变化关系
○为 100°C; ●为 130°C; △为 150°C; ▲为 180°C

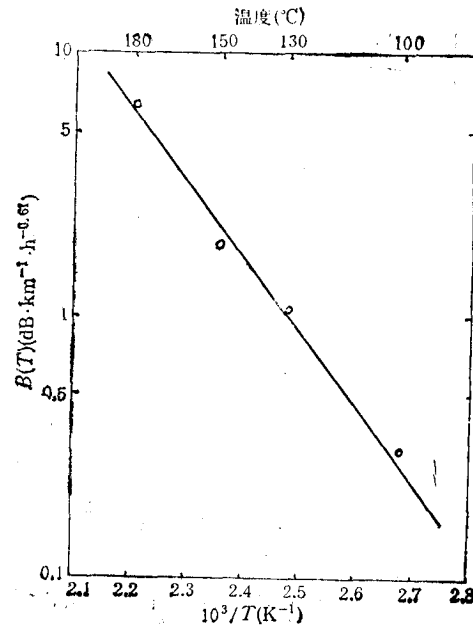


图 8 $B(T)$ 与温度的关系
○为测量值

在 $1.41\mu\text{m}$ 引起损耗增加随时间的变化曲线。发现经过足够长的暴露时间后,各曲线趋于直线。对于 MCVD 光纤来说,这些直线有几乎相同的斜率: 0.61, 0.59, 0.63 和 0.61, 平均值为 0.61。直线方程形式如下:

$$\log \Delta\alpha_{1.41} = 0.61 \log t + \log B(T), \quad (11)$$

即

$$\Delta\alpha_{1.41} = B(T)t^{0.61}. \quad (12)$$

其中 $\Delta\alpha_{1.41}$ 是 $1.41\mu\text{m}$ 损耗增加值, t 是暴露时间。当氢气压一定时, $B(T)$ 只是温度的函数,数值上等于直线截距,它反映了产生的 OH 数量,其量纲为 $\text{dB} \cdot \text{km}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.61}$ 。假定 $B(T)$ 有如下形式:

$$B(T) = A' \exp(-E'/RT). \quad (13)$$

其中 A' 是频率因子, E' 是激活能。

由图 7 估算出各温度条件下的 $B(T)$ 值分别为 0.31, 1.07, 1.88 和 $6.33\text{dB} \cdot \text{km}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.61}$, 它与 $10^3/T$ 的关系如图 8 所示,拟合线是条直线,对于 MCVD 光纤通过外推可求得各温度下的 $B(T)$ 值。经计算得到(13)式中 A' 和 E' 分别为: $1.38 \times 10^7\text{dB} \cdot \text{km}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.61}$ 和 13.12kcal/mol 。由(12),(13)式得到计算 $1.41\mu\text{m}$ 损耗增加的经验公式为

$$\Delta\alpha_{1.41} = 1.38 \times 10^7 \exp(-13.12/RT)t^{0.61}. \quad (14)$$

利用(14)式计算出光纤在 20°C , 1atm 氢气环境中经过 20 年,由 OH 造成损耗增加为 3.64dB/km 。由实验数据估计,在 1.3 和 $1.55\mu\text{m}$ 的损耗增加大约为 $1.41\mu\text{m}$ 损耗增加的 12% 和 38%。因此在上述条件下, 1.3 和 $1.55\mu\text{m}$ 损耗增加约为 0.44 和 1.4dB/km , 与文献[3]推出结果相近。

根据文献[16]的工作, MCVD 光纤 $1.41\mu\text{m}$ 损耗增加与氢压成正比,光缆中实测氢压为 10^{-3}atm 数量级,此时 1.3 和 $1.55\mu\text{m}$ 损耗主要受 OH 吸收峰的影响。这样可以估计出: 光缆使用 20 年后,由 H_2 和 OH 造成的 1.3 和 $1.55\mu\text{m}$ 损耗增加约为 4.4×10^{-4} 和 $1.4 \times 10^{-3}\text{dB/km}$ 。

四、结 论

本文研究了氢气氛对 MCVD 工艺制备光纤的损耗特性的影响。实验证明 $1.24\mu\text{m}$ 出现的损耗峰是扩散到光纤中的氢分子振动吸收引起,经自然恢复后消失,是可逆的。得出 $100, 130, 150$ 和 180°C 下的饱和损耗及饱和时间,外推 20°C 得到 $\alpha_s = 9.9\text{dB/km}$; $c_s = 2.94 \times 10^{18}$ 个 $\cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$; $D = 2.9 \times 10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$; 氢分子浓度达到 10^{18} 个 $/\text{cm}^3$ 时,产生约 7dB/km 损耗。

在 1.38 和 $1.41\mu\text{m}$ 处的损耗增加分别由 Si—OH, Ge—OH 键振动吸收引起,对光纤造成永久性损伤,是不可逆的。导出了 $1.41\mu\text{m}$ 损耗增加的经验公式,预计在 20°C 下、 1atm 氢压环境中 20 年后, $\Delta\alpha_{1.41} = 3.64\text{dB/km}$, 1.3 和 $1.55\mu\text{m}$ 的损耗增加约为: 0.44 和 1.4dB/km 。光缆中实际氢压一般远低于 1atm ,所以这是光缆损耗增加的上限,因此在正常使用条件下,氢气氛引起损耗增加对通讯光缆不会有显著影响。

- [1] N. Uchida *et al.*, *J. Lightwave Technol.*, 4(1986), 1132.
- [2] T. Tanifuji *et al.*, *Electron. Lett.*, 20(1984), 13.
- [3] K. Noguchi *et al.*, *J. Lightwave Technol.*, 3(1985), 133.
- [4] K. Mochizuki *et al.*, *Electron. Lett.*, 19(1983), 743.
- [5] K. J. Beales, *Electron. Lett.*, 19(1983), 917.
- [6] K. Noguchi *et al.*, *Electron. Lett.*, 19(1983), 1045.
- [7] Y. Ohmori *et al.*, *Electron. Lett.*, 19(1983), 1006.
- [8] H. Itoh *et al.*, *J. Lightwave Technol.*, 4(1986), 116.
- [9] H. Itoh *et al.*, *J. Lightwave Technol.*, 3(1985), 1100.
- [10] N. Uesugi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 43(1983), 327.
- [11] N. J. Pitt *et al.*, *Electron. Lett.*, 20(1984), 512.
- [12] A. Tomita *et al.*, *Electron. Lett.*, 21(1985), 71.
- [13] M. Fox *et al.*, *Electron. Lett.*, 19(1983), 916.
- [14] J. F. Shackelford *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 43(1972), 1619.
- [15] R. W. Lee, *J. Chem. Phys.*, 38(1963), 448.
- [16] J. D. Rush, 10th ECOC, 108.

EFFECTS OF HYDROGEN ATMOSPHERE ON LOSS CHARACTERISTICS OF OPTICAL FIBER

NING DING HU KAI-SHENG FU HUAI-JIE

Institute of Electronic Material, Ministry of Mechanical and Electronic Industry, Tianjin, 300220.

(Received 9 March 1989)

ABSTRACT

Spectrum attenuation changes for MCVD optical fiber exposed to a hydrogen atmosphere at 100, 130, 150 and 180 °C are measured. The loss increases at 1.24 μm and 1.41 μm due to molecular hydrogen and hydroxyl respectively are investigated. The empirical formula for time and temperature dependence of the loss increase are obtained from the experimental results. The loss increase at 1.3 μm and 1.55 μm , at room temperature are estimated.

PACC: 4281C; 4281; 6630