

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G02B 6/00

G02B 6/16



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00807274.4

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1220075C

[22] 申请日 2000.5.8 [21] 申请号 00807274.4

[30] 优先权

[32] 1999.5.7 [33] RU [31] 99109637

[86] 国际申请 PCT/US2000/012550 2000.5.8

[87] 国际公布 WO2000/068718 英 2000.11.16

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.7

[71] 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 A·J·埃利森 K·罗斯季斯拉夫

审查员 崔尚科

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

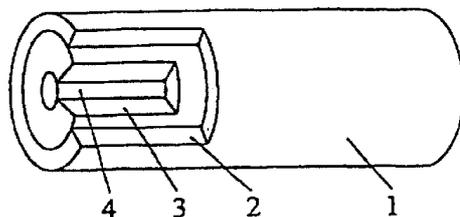
代理人 钱慰民

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称 光纤

[57] 摘要

本发明涉及用作光纤(1)的玻璃制品,其纤芯(4)掺杂了一种可以明显增加折射率的硫族元素。本发明的主题是新颖的、掺杂的二氧化硅纤芯成份,采用等离子体增强化学汽相沉积法(PECVD)将二氧化硅中一部分氧用硫、硒或碲来置换。设计这些组份,使具有高于二氧化硅的折射率、低膨胀系数、高透光性以及适当的粘度和软化点,从而使之成为用作光纤的理想候选品。



ISSN 1008-4274

1. 一种光纤，所述光纤包括纤芯和包裹在所述纤芯周围的包层，其特征在于，至少所述纤芯包含至少 85 mol%的二氧化硅和至少 0.01 mol%的硫属化物，所述纤芯和所述包层的折射率的彼此配置使得纤芯能够导光。

2.如权利要求 1 所述的光纤，其特征在于，所述硫属化物包括硫和硒。

3.如权利要求 1 所述的光纤，其特征在于，所述纤芯至少包括 0.05 mol%的硫。

4.如权利要求 1 所述的光纤，其特征在于，所述纤芯至少包括 0.1 mol%的硫。

5.如权利要求 1 所述的光纤，其特征在于，所述光纤包括至少 0.05mol%的硫。

6.如权利要求 1 所述的光纤，其特征在于，所述光纤还包括选自由磷、铝和硼以及其混合物构成的组的元素。

7.如权利要求 4 所述的光纤，其特征在于，所述光纤还包括选自由磷、铝和硼以及其混合物构成的组的元素。

8.如权利要求 1 所述的光纤，其特征在于，所述光纤还包括选自由锆、钛、锆、镧、砷和铈构成的组的金属离子。

9.如权利要求 4 所述的光纤，其特征在于，所述光纤还包括选自由锆、钛、锆、镧、砷和铈构成的组的金属离子。

10.如权利要求 6 所述的光纤，其特征在于，所述光纤还包括选自由锆、钛、锆、镧、砷和铈构成的组的金属离子。

11.如权利要求 1 所述的光纤，其特征在于，所述光纤的折射率沿其长度有选择地改变。

12.如权利要求 11 所述的光纤，其特征在于，所述光纤被制成选自由放大光纤、传输光纤或激光器构成的组的制品。

光纤

技术领域

本发明涉及用作光纤的玻璃制品,具体地说涉及其纤芯用硫族元素(即,硫,硒)掺杂以提高纤芯折射率的光纤。

背景技术

光波导是低损耗纤丝,近年已开发为高容量光通信系统的传输介质。为高效地获得这种结果,要求光波导具有由式 $NA=(RT_{\text{core}}^2-RI_{\text{clad}}^2)^{1/2}$ 定义的非零的数值孔径(NA)值,式中 RT_{core} 是所关心波长上的纤芯折射率, RI_{clad} 是包层折射率。为得到这些值,上式要求纤芯折射率(RI)大于包层折射率。

而且,光波导通常被集束成光缆或束,以提供容量,每条纤维连结到各自的光源。还能将纤维集束以在断线情况下提供备用,以及用于传输由一个光源产生的更大量的光。

二氧化硅是电信和光学应用中最重要氧化物材料,部分原因是通过化学汽相沉积法能获得特别高的纯度。现有技术的方法一般是在燃料空气或燃料氧气火焰中燃烧前质卤化物或有机金属化合物。所产生的细微粉体被置于基底上并熔凝成大块玻璃。硅中可加入其他成分,只要送入燃烧器的蒸汽压力足够高就可。已知的例子包括磷、硼、锆和钛。每一种情况中,金属与火焰中从氧化剂和周围大气获得的氧结合。也可加入有限量的氟,通常是在熔凝期间将氟吹到微粉体上。但要加入与氟不同的阴离子则极为困难。

二氧化硅中加入金属氧化物以获得新的光学性质。例如加入钛和锆以提高折射率和/或获得写入光栅需要的光折射效果。对掺杂了硅化锆基 1.5 微米钪的放大器玻璃加入铝,以获得更宽、更平坦的增益谱。

如电信光纤技术的技术人员所熟知的,纤芯材料的折射率必须高于包层材料的折射率,以支持光信号的传输。如上所述,一般通过掺杂钛和锆这样的材料来完成。已知这些和其他材料可以提高二氧化硅玻璃的折射率,但这些材料不利于其他特性,极难合成一体,或者在诸如电信传输等应用中成本高,尤其是对于不想有的信号吸收或信号固有散射。由于对有用金属掺杂剂和加入阴离

子物质的方法有严格限制，所以妨碍了波导光纤对电信技术的推进。

高质量光波导在进入市场之前必须满足许多严格的要求。其中一些物理要求可包括：传输的光信号具有最小损耗；物理强度较高；以及膨胀系数较低。光波导的制造过程增加了可用材料类型的限制。这种限制包括：严格的粘度范围、掺杂剂挥发性最小、在预制棒和再拉丝操作中保持圆度、纤芯和包层具有相似的膨胀系数、纤芯软化温度低于或接近包层软化温度，以及再拉丝期间较高的抗张强度。

此外，根据对单模或多模波导的需要，针对一特定的纤芯半径，数值孔径(NA)必须具有规定的值。NA 值由涉及纤芯和包层材料折射率的公式导出，所以对 NA 值的限制会限制为纤芯或包层成分选择材料。

对光通信系统中用作传输介质的严格光学要求否定了使用从熔融前质获得的玻璃，因为由散射和不纯度吸收两者引起的衰减显得太高。因此，有待开发独特的方法来制备纤丝形式的、纯度非常高的玻璃。

在理想情况下，熔凝的光纤预制件沿其长度应具有均匀的特性。但实际上发现，熔凝过程会使熔凝预制件沿其长度产生“轴向趋势”，以致从预制件尖端生产的光纤与由预制件中部生产的光纤具有不同的特性。类似地，由预制件中部生产的光纤与手柄端产生的光纤具有不同的特性。诸如锆等金属掺杂剂加剧了这一问题。因此，需要另外的掺杂剂。

从一些设计和工艺限制可见，光纤的成分受严格地限制。强烈希望能认识并利用新的成分和新的生产工艺。

发明内容

本发明的一个方面涉及含有硫属化物(如硫)的百分比至少为 0.01 mol、较好是 0.05 mol 以及最好为 0.1 mol 的光波导。波导较好地还主要地由二氧化硅组成，例如大于 85 摩尔百分比。在较佳实施例中，光波导是含有纤芯和包层的光纤，纤芯和包层的折射率彼此被配置成使得纤芯能够导光。

被加到硅酸玻璃中的较佳的硫族元素包括硫和硒，最好是硫。在最佳的实施例中，波导或光纤至少包含 0.05、较好地大于 0.1 摩尔%的硫。

光纤或其他波导还可包含选自磷、铝和硼以及它们的混合物的元素，以改变材料的折射率或光学特性。同样，波导还可包含选自锆、钛、锆、镧、砷和铋以及它们的混合物的金属离子。

光波导还可包含镧系金属以产生光学活性(如用作放大器或放大器玻璃)。

本发明的另一个方面涉及一种制造含硫光波导预制件的方法。该方法中,在可以有效沉积的条件下,在存在含有前质化合物的硫属化合物和形成前质化合物的二氧化硅的情况下,点燃基管内的等离子体(例如,在等离子体增强化学汽相沉积法),并且将由掺杂了所述硫属化合物材的二氧化硅组成的玻璃沉积物沉积到所述管的内部。

在所述沉积步骤期间,管子被加热至大于 1100°C。沉积步骤最好在有适量的氧化情况下进行,氧气量接近或少于为转变存在于硫属化物二氧化硅玻璃质沉积物中的硅原子量所面的氧气量。这样本发明相当的其他方面涉及的掺杂的二氧化硅成分,其中二氧化硅中一部分氧通过等离子改进型的化学汽相沉积(PECVD)法由硫、硒或碲所置换。这些成分具有比硅高的折射率、低膨胀系数、高透光性、以及适当的粘度和软化点,从而使得它成为用作光波导的理想候选物。

将一种材料沉积于另一种之上已经是产生纤芯一包层玻璃光波导的一种方法。传统上,这用常规汽相沉积技术如内部汽相沉积(IVD)和外部汽相沉积(DVD)来完成。然而这些采用火焰水解工艺的常规技术通常引起反应物材料的不想要的分解,从而在新生玻璃制品中产生副产品或物理缺陷。我们已经发现等离子体增强化学汽相沉积法(PECVD)消除这些问题并允许在特定硫属化物中加上以前不用的材料。

等离子体沉积作用不同于常规的 IVD 或 OVD 方法在于来自各源的反应物(金属离子和阴离子)在等离子中而不是在火焰中结合在一起。此外在固结(烧结)步骤期间材料直接从等离子体进入完全稠密的玻璃中,从而控制从前的易挥发成分的气体逸出。这一能力使得可能由其他阴离子置换氧,以产生新的成分或氧不足的纯二氧化硅。

与现有技术方法相比,本发明有若干优点。例如,这里揭示的成分和方法对用于电信技术中的锗掺杂二氧化硅纤芯玻璃构成的光纤提供一种替代物。

用这里所述的方法,可形成氧化硅玻璃,它具有比二氧化硅更高的折射率,其中所增加的折射率是通过非金属掺杂物硫、硒或碲获得的。最佳的掺杂物是硫。

这种方法及得到的组分有望用作制造光栅和光放大器的光纤。

其纤芯根据本发明用硫掺杂的光敏光纤与现有技术的相比还有下列优点。

低浓度掺杂剂保证红外波段中低的光损耗。根据本发明制成的光纤的波导特性接近标准光波导的特性，从而有利于它们的连结。而且，所述的光波导如实验表明具有在 193nm 波长上高的光灵敏度而无须额外氢处理，氢处理会使记录光致的结构复杂化并有害于其温度稳定性。在紫外线辐射的相对低剂量($D < 1 \text{ kJ/cm}^2$)和能密度($1-100 \text{ mJ/cm}^2$)时获得较好的折射率感生变化($\Delta n > 1 \times 10^{-3}$)。在所述波长上一个光子吸收启动折射率变化的过程，由此，当光学吸收启动折射率变化的过程，由此，当光学感生结构的记录期间对激发激光器辐射的光束的空间均匀性的要求不像根据两个光子吸收的过程时那么高。

本发明的附加特征与优点将在下面的说明中陈述，并且根据包括下面的详细说明、权利要求以及附图的说明或通过实践所述的本发明的认识，对本专利的技术人员是显而易见的。

应该理解上面的一般说明和下面的详细说明均不过是本发明的示例，用来对了解所主张的本发明的特征与性质提供一个综述与框架。附图被包括来提供本发明的进一步了解，并构成本说明书的一部分。附图例示了本发明的各种实施例，并与说明一起用来解释本发明的原理和操作。

附图说明

图 1 示出一光纤。

图 2 描出一装置的框图，用于采用激光紫外辐射调制本发明的光纤的折射率。

图 3 示出采用本发明的光纤制成的布喇格光栅的传输谱。

图 4 示出按本发明制成的光纤的作为 ArF 准分子激光器的辐射剂量的函数的感生折射率。

本发明的详细描述

参照附图所示的例子，详细说明本发明的较佳实施例。在任何可能的地方，在所有图中始终用相同标号来表示相同或相似部件。

图 1 示出了光纤 1 的设计，它包括聚合物保护涂层 2、包层 3 和纤芯 4。

在光波导生产中，纤芯和包层的材料宜用光衰减特性最小的玻璃制成。用使升高折射率或降低折射率的元素掺杂的二氧化硅(即，硅氧化物)是特别适宜的玻璃。

由于纤芯玻璃必须比包层具有较高的折射率，所以对适宜的操作而言，纤芯玻璃可以用与包层玻璃相同类型并掺杂有少量其它材料的玻璃制成，以稍微提高其折射率。例如，如果将纯二氧化硅用作包层玻璃，则纤芯玻璃可以用提高其折射率的材料掺杂二氧化硅。另一种方法是，对包层玻璃掺杂，以相对于纤芯降低其折射率。用传统设计的一个潜在困难是，需要相对较高等级的金属掺杂剂来显著改变硅酸盐玻璃的折射率，另外还影响到玻璃的其他特性。因此，匹配纤芯和包层之间的特性是困难的。

如上所述，在本发明的一个方面，二氧化硅中的至少一部分氧将用提高最终材料折射率的其他阴离子所置换。具体说，本发明利用硫族元素取代更为常用的掺杂剂，如锗。据信本发明是用硫族元素部分置换二氧化硅中的氧。这里，所述硫族元素是包括硫、硒、碲和钋的 VI 族元素。用硫族离子掺杂二氧化硅要求影响折射率所需的量明显小于诸如锗等常规掺杂剂，因此对其他特性的影响将最小化。硫属化物中，较可取的是用硫和硒置换氧，最可取的是用硫。因为氧和硫族元素都属于周期表的 VIB 族，故它们有相同的化合价。因此当用硫属化物置换氧时，置换本质上是在原子基础上一对一的。硫族元素是阴离子含量的 0.05-3 wt%(约 0.1-6 mol%)(即，一个硫族元素置换高至 6 wt%(约 12 mol%)的氧)。用硫置换 1wt%(约 2 mol%)的氧时，Y 值为 0.04；而用碲置换 1wt%(约 2 mol%)的氧时，Y 值为 0.15。可用任何一种或多种硫族元素置换氧。

理论上，以硫、硒或碲置换会影响二氧化硅材料的 3 种特性。其一是提高折射率。一般说，当小的、不可极化的离子(例如，Si)被大的、可极化的离子(如，Ge)置换时，玻璃的折射率增大。然而，由于大多数价电子密度驻留在阴离子上或接近于阴离子，故阴离子的极化性倾向大于阳离子的极化性。根据各种成对的氧化物与相关的硫属化物类似物，显然凡存在玻璃硫化物和氧化物类似物时，硫化物玻璃具有高得多的折射率：例如 GeO_2 和 $\text{GeS}_{2.01}$ 的折射率分别为 1.6 和 2.2。这是由于硫比氧有更高的极化性。因此，用硫置换氧可得到适宜长距离或其他类型电信光纤使用的纤芯材料。

其次，掺硫属化物的二氧化硅的又一个重要特性是一种加强的光折射效应，其中折射率的改变是通过暴露于次能带隙光(例如，193 nm ArF 准分子激光器产生的)而产生的。这一效应在用化学汽相沉积工艺获得常规 SiO_2 时几乎没有。纯硫化物玻璃的吸收限远离氧化物类似物的吸收限的红色端。例如，虽然 GeO_2 在白光中是无色的，但 $\text{GeS}_{(2+x)}$ (x 约 0.01~0.03)是淡黄色的。理论上并

不支持，吸收限偏移的原因不清楚，但据认为是由少量 S-S 和 M-M 型键(M 是阳离子) 与常规 M-S 键一起存在的缺陷机理所引起的。这种键合结构被认为应对 SiO₂ 中极弱的光折射效应以及在掺锗二氧化硅中观察到的稍大效应负责。所述缺陷被认为存在于极低浓度中。这种特性使得掺硫二氧化硅材料可用于在掺硫二氧化硅光纤和平面型光纤面板器件中写入布喇格光栅和波导。

导致新应用的掺硫属化物的二氧化硅的第三个重要特性是，为光学活性掺杂剂创造了一新的环境。这些掺杂剂包括镧系金属离子，包括铈、镨、钕、钷、铽、镱、铕、镱、镱、铽、镱和镱，以及光学活性纳米相材料，诸如锌、镉和铅的硫化物或硒化物。当加入光波导的纤芯中时，可以在玻璃内获得这些金属离子高达 10,000ppm 的掺杂浓度，且无过分的缺陷。较佳的浓度范围为 100 和 5000 ppm 之间，最佳的在 100 和 2000 ppm 之间，S 的量较好是大于 0.01 mol%，更好是大于约 0.2 mol%。金属离子最好均匀地分布于整个纤芯上。

如上所述，通过在低压下利用射频感生的辉光放电，等离子体增强汽相沉积法(PECVD)允许在适度的热条件下，将能量转移到反应物气体，从而使基质保留在比常规工艺更低的温度上。PECVD 的讨论可参看 D.Pavy、M.Moisan、S.Saada、P.Chollet、P.Leprince、J.Marec 的“Fabrication of optical fiber preforms by a new surface-plasma CVD process” (ECOC' 86,pp19-22 页, 1986)，其内容引入此处作为参考。申请人已经能够用 PECVD 实现以硫属化物对二氧化硅掺杂。用 PECVD 工艺，通过在富氧火焰中燃烧诸如八甲基环四硅烷或四氯化硅等非氧化物前质，来实现对二氧化硅的汽相沉积。在有四氯化硅和氧(任选)的环境中，用二氧化硫来掺杂硫。用二氧化硒或二氧化碲分别掺入硒或碲。通过使用各种各样的挥发性掺杂物前质(如氯化物和氧化物)，可以用同样的方法对二氧化硅有选择地掺杂锗、硼、磷。

在约 1200℃上使用 PECVD 对二氧化硅掺硫，得到固态透明的玻璃。当氧的浓度下降时，硫的加入量可提高至 1 wt%。在此过程中，不形成微粉体，并且不需要烧结步骤。

在一种按照本发明形成适合于制造光波导的预制件的方法中，提供一纯二氧化硅基管，并且用 PECVD 在基管的内表面上沉积掺硫的二氧化硅，以形成初始预制件的纤芯区。在一个实施例中，采用减压的等离子体放电。基准石英管的直径为 20mm、壁厚为 2mm，将其加热至 1300℃。在 1 mmHg 全压力下，将具有 SiCl₄+SO₂ 组分的混合物提供给基准管。SHF 功率在 1-5kW 内变化。每

单位时间进入反应器的二氧化硫的量为 2.5×10^{-3} mol/min。

用获得的预制件，制作标准尺寸的光敏光纤，它含硫 0.4wt%(约 0.8 mol%)。然后，将基管和经沉积的掺杂二氧化硅加热到约 2000°C，使管形结构塌缩成圆柱形玻璃预制件。纤芯的径向厚度由化学和物理测量结构确定为约 1mm。预制件可以被选择制成光纤或平面型波导。

在一个实施例中，可有选择地将本发明的光纤暴露于足以使光纤其沿长度改变折射率的辐射中，从而形成一光栅。例如，用纤芯中有 4wt%硫的上述光纤，以下述的方式生成光栅。图 2 示出用激光器紫外辐射调制折射率的装置的框图。用于记录光致结构的装置包含紫外线 ArF 准分子激光器 5，其辐射照在光掩模 6 上，其中为增加掩模 6 表面上辐射密度而附加的辐射聚焦由圆柱透镜 7 来实现。光敏光纤 1 位于掩模 6 后面 +1 和 -1 阶衍射光束的干涉区中。作为光致结构所需参数之函数的记录时间可在几秒到几分钟的范围内改变。

图 3 示出用本发明光纤制成的布喇格光栅的最后传输光谱特性图，光栅的周期为 535 nm，长度 3 mm。在能量密度 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、激光器辐射脉冲重复频率 10Hz，曝光时间 15 min 的条件下，实行光栅的记录。

图 4 示出作为 ArF 准分子激光器辐射剂量之函数的感生折射率曲线。这一关系通过分析光栅的传输光谱(图 3)得到。在波长为 193nm、脉冲能量密度为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的 ArF 准分子激光器辐射的影响下，产生稳定的感生折射率 $\Delta n \approx 1 \times 10^{-3}$ ，其中 $\Delta n = (n_0^2 - n_c^2) / 2n_c^2$ 。曝光条件是：曝光持续期间为 15min，脉冲宽度为 20nsec，脉冲频率 $f = 10\text{Hz}$ ，辐射剂量 $D = 1 \text{kJ}/\text{cm}^2$ 。在这种光波导上记录了布喇格光栅，其中采用了周期为 $1070\mu\text{m}$ 的相位掩模以及按照下文中的方法抑制零阶光；D.D.Hill、B.Malo、F.Bilodeau、D.C.Johnson、J.Albert“Bragg grating fabricated in monomode photosensitive optical fiber by UV exposure through a phase mask”(Appl.Phys. Lett., Vol.62, No.10. pp.1035-1037, 1993)。实验测得 3mm 长光栅的传输谱(图 3)证实了感生折射率是 1×10^{-3} 。可通过改变辐射剂量来改变它的值(图 4)。

光波导的外包层至少包括一部分前质基管，这也在本发明的范围内，外包层可以是纯二氧化硅或二氧化硅，或者可以包含其他氧化物，如氧化磷、氧化硼和氧化铝。这些被允许以包层的折射率小于纤芯材料的折射率为条件。通过提供适当组分的基质玻璃管来达到这一点。加入玻璃制造业内使用的包层组分常用掺杂物，如氟、二氧化钛、磷等，也属本发明范围之内。如上所指出的，

对这种掺杂的唯一限制在于，最终经掺杂的包层的折射率必须小于纤芯的折射率。

除了二氧化硅以外，本发明还允许纤芯包含氧化物成分。它们包括氧化锗、五氧化磷、氧化硼、或氧化铝以及它们的混合物。

在本发明范围之内的是指用已知的折射率改良剂，如多价金属氧化物或卤化物，进一步掺杂经硫属化物置换的二氧化硅玻璃的能力。改良剂的例子包括(但不限于)锗、磷、铋、钛、锆、镧、砷和镧系元素。本发明中最有用的卤素包括氟或氯，其他卤素也可在适当条件下使用。由于使用卤代的原材料，故卤素也可加入所发明的掺硫属化物的硅化玻璃中。在本发明的范围内，约达5wt%(约10 mol%)的玻璃可包括卤素。最可取的卤素是氯。

二氧化硅具有优良的光传输质量(光的吸收和固有的散射因而特别低)。但是，为达到所需 RI 目标而过量加入上述多价金属氧化物掺杂剂材料将使光能吸收以及光的固有散射到达不希望的程度。另一方面，金属氧化物掺杂剂是一种用于制备光纤时使用的、花费较多的原材料成分，故重要的是最小量地使用掺杂剂并且以最小浪费将其有效地加到预制件中。

也在本发明范围之内的是，考虑以镧系金属和选自各族 IB、IIB、IIIA 和 B、IVA 和 B、VB、VIB 和 VIIB 金属离子的光学活性离子，附加地掺杂已掺杂硫属化物的纤芯。较佳的掺杂剂包括：铈、镨、钕、钷、钐、铈、钆、铽、镱、铟、铊、镱和镱，光学活性离子有铈、镨、钐和铈(III)。其量达到0.5wt%(约1.0 mol%)也不对发明材料造成缺陷。一般可对纤芯加入高达4000ppm的浓度，以提供有益的效应而无有害的影响。其他阴离子成分也可加到玻璃纤芯或包层中。一般可用氟、硼、磷和锗而不对发明的玻璃设计有害。

如上所述，将这些材料用作电信中的光波导，要求纤芯具有比外周包层更高的折射率(RI)。在本发明的光波导玻璃设计中，纤芯和包层之间的折射率差可以在约0.3%至约2%(绝对值0.005至0.025之差)范围内。当在钠-D线波长上测量时，用硫属化物掺杂的纤芯可以有折射率约在1.45至1.49范围内。

当将发明的预制件拉成玻璃纤维时，一般纤芯的较佳半径值介于1.5至约3.5 μm 之间，更佳是介于约2至约30 μm 之间。在发明的玻璃纤维设计中包层的半径值一般介于30至约150 μm 之间，较佳的半径值介于约40至约62.5 μm 之间。

取决于光纤类型和具体应用所要求的性能特性，横过光纤面的折射率径向

分布可简单或复杂。例如，单模光纤一般具有简单阶跃的折射率分布，即纤芯内大体上均匀的折射率并在纤芯-包层界面处折射率急剧下降。另一方面，为产生高带宽多模光纤要求纤芯中接近抛物线形径向折射率分布以使模间色散为最小。参阅 R.Olshansky “Propagation in Glass Optical Waveguides” (Review Modern Physics, Vol.51, NO.2, April, 1979, pp341-367)。

在本发明的一个实施例中，纤芯与包层之间的折射率差不需要是从高值到低值的阶跃函数下降，而可以采取沿径向分级改变，只要中央纤芯值大于最远径向的外包层的值就可。在纤芯具有阶跃型折射率的光波导情况下，包层可以是纤芯的外部，或者它可以是其折射率比相邻纤芯材料的折射率低这样一个量的层，即在纤芯-包层界面处存在折射率的急剧改变的量。

在本发明的另一实施例中，纤芯内的面积可包括邻接于有较小半径的具有较低折射率部分的高折射率玻璃的带，但须较高折射率带低于中央纤芯的值，且纤芯具有比外部包层更高的折射率。

在一个较佳实施例中，纤芯折射率从芯中央到芯边缘是分级；而包层具有低于纤芯边缘的、固定的折射率。

在另一个较佳实施例中，纤芯折射率相对恒定，而包层折射率也恒定但低于纤芯的。

在本发明的另一实施例中，包层可以是其折射率以下降方式连续改变的层，事实上包层包含一个区，该区中折射率高于邻接的较小半径的层的折射率但低于纤芯的折射率。

等离子体反应物流中存在的氧的浓度影响着加入到经沉积掺杂的二氧化硅中的硫层化物的水平。当在经沉积掺杂的二氧化硅层的等离子体增强汽相沉积期间存在较高水平的氧时，被结合的硫属化物的水平较低。硫层化物结合的最高水平发生在反应物流缺氧时，因此近期形成的纤芯中由于氧量的增加而降低预制件纤芯中硫掺杂物的水平。在缺氧时可观察到在离开杆形预制件的中心 0.4mm 处高达 0.5wt% 的硫，与当以流速 0.015slm 的等离子体反应物流中有氧时的 0.05wt% 的硫形成对比。理论上认为沉积期间氧与沉积的硫起反应生成的氧化物被挥发。氧看来不影响氯的沉积分布，氯是由于四氯硅烷反应物生成的副产品而作为掺杂剂出现的。通过与微量水或氢氧离子的反应，氯的存在起到有价值的作用，防止了光学透明性的下降。

在完成纤芯材料的等离子体增强化学汽相沉积之后，最好将管形结构加热

至约 2000℃并使之塌缩而得到实心棒(即预制件)。实心棒纤芯厚度约 3mm。为最终产生高质量光纤,纤芯玻璃软化温度约 50℃为好,低于包层玻璃的软化点,从而在固结步骤和随后的光纤形成工艺中纤芯玻璃更容易流动并闭合其孔。

当塌缩管子时,重要的是保持圆度,由于任何的偏离将影响最后拉成的纤维的圆度,因此不利于它的光学传输特性。为保持塌缩的管子的圆度,一般在塌缩时在管内保持少量的压力。压力的大小是中心孔直径的函数。除了在中心孔被闭合后保持圆度之外,在紧接加热区之后沿塌缩管通过冷却区。

一般可通过小孔吹出空气或氧气流对管子施加压力。气体可包括原始反应物及载有四氯化硅的氧气、二氧化硫和其它任选汽体成分。例如高氧氯化磷的气流可防止更易挥发的五氧化磷的损失。管子的一端连接到小孔的内侧,而另一端被封。这种方法的优点在于当管内的气体被加热并膨胀时内压基本不变。加热区从封闭端以适当速度沿管子横越。冷却区包括位于紧接气体燃烧器后面的一列喷嘴,并将在压力下导出一气流馈送到经加热的、塌缩的管子。可方便地调节气体使塌缩发生点非常接近冷空气流区。这样,可获得内压力化的效果直到中心孔消失且玻璃被立即冷却而仍有大体上理想的圆形的最后可能时刻。加热和冷却区可沿管子横过几次以分阶段塌缩它。

塌缩管子的另一方法是将它通过一加热的模子。模子的尺寸可以是使管孔完全闭合以形成杆或挑选模子以在管中心留下小孔。在拉纤维操作时孔被消除。另一个塌缩管子的方法是将管子通过热区并转动管子,同时对其侧面施用石墨工具,在热区之后缓慢移动该工具。

用任一上述方法形成所塌缩的管子专业中称为预制件。预制件可以是玻璃或者波导例如光纤的微粉体前质。从塌缩的管子形成预制件之后,在拉丝机上将它拉成光纤。例如从对应长度的管子得到的 50cm 长的预制件可拉成 1.2km 长度的光纤。

电信应用的光波导一般在波长约 900 至 1750nm 之间,较好地 1250 至 1750nm 之间是有用的。为使市场接受,在工作波长包括 1250 至 1700nm,更好地包括 1400 至 1650nm 上这种光纤一般衰减小于 100dB/km,较好小于 50dB/km,最好小于 25dB/km。由于已经按照本发明生产具有在 1250 至 1750nm 间衰减小于 25dB/km 的光纤,故它们作为光通信系统中的光传播媒质是有用的。

光波导纤维按照不同设计参数之需既可以是单模,又可以是多模的。本发明中当至少一条纤芯的直径为 3-8 μm 且光纤的直径为 80-125 μm 时获得单模

传输。当所述纤芯直径为 3—70nm 且光纤的直径为 80—125nm 时获得多模传输。

例子

本发明进一步由下列作为本发明示例的各例来说明。

通过等离子体增强化学汽相沉积工艺，将本发明的纤芯成份沉积到玻璃管内表面上。如业内所熟知，这一沉积技术使用射频引起的辉光放电，将能量转移到反应物气体上。对硫属化物玻璃进行 PECVD 的典型工艺参数是最大功率为 5kW 的 2.45 GHz 发生器提供的微波能量。沉积时，总气压约 0.5 torr。在室温下，从各种液体中蒸发出源材料(SiCl_4 , SO_2 , CS_2)，并通过质量流控制器将其以汽态形式提供给反应器。基管温度由红外高温计监测。在每个例子中，先进行几次沉积(起始沉积)，以沉积未掺杂的二氧化硅，为沉积掺硫二氧化硅提供一干净的界面，其后进行掺杂的二氧化硅沉积(纤芯沉积)。

例子 1-

基质是一根 Heraeus WG 二氧化硅管， $18 \times 2(\text{OD} \times \text{ID})\text{mm}$

A. 起始沉积：

O_2 流速 = 0.15 slm

SiCl_4 流速 = 0.034 slm

温度 $\approx 1230^\circ\text{C}$

过渡时间 = 10 分钟

B. 纤芯沉积

O_2 流速 = 0 slm

SO_2 流速 = 0.032 slm

SiCl_4 流速 = 0.034 slm

温度 $\approx 1260^\circ\text{C}$

纤芯沉积时间 = 37 分钟

对得到的二氧化硅玻璃进行掺杂，掺硫的平均量约 0.3wt%(0.6 mol%)，在中心线附近的最大量约 0.45wt%(0.9 mol%)。

例子 2-纤芯玻璃沉积

Heraeus F300 二氧化硅管 20×2(OD×ID)mm

A. 起始沉积:

O₂ 流速=0.15 slm

SiCl₄ 流速=0.034 slm

温度≈1230℃

过渡时间=20 分钟

B. 纤芯沉积

O₂ 流速=0 slm

SO₂ 流速=0.036 slm

CS₂ 流速=0.009

SiCl₄ 流速=0.034 slm

温度≈1270℃

纤芯沉积时间=42 分钟

对得到的二氧化硅玻璃进行掺杂，掺硫的平均量约 0.55wt%(1.1 mol%)，在中心线附近的最大量约 0.7wt%(1.4 mol%)。

例子 3-(纤芯玻璃沉积)

Heraeus F300 管,20×2(OD×ID)mm

A. 起始沉积: 同例 2

过渡时间=15 分钟

B. 纤芯沉积

O₂ 流速=0 slm

SO₂ 流速=0.024 slm

SiCl₄ 流速=0.034 slm

温度≈1270℃

纤芯沉积时间=48 分钟

对得到的经沉积的二氧化硅玻璃进行掺杂，掺硫的平均量约 0.45wt% (0.9 mol%)，近中心线的最大量约 0.65wt%(1.3 mol%)。

例子 4-(纤芯玻璃沉积)

下列条件导致在整个纤芯截面上形成红玻璃：

O₂ 流速 = 0-0.015 slm

SO₂ 流速 = 0.1-0.06 slm

SiCl₄ 流速 = 0.034 slm

在作测量的基管中心处，典型的温度摆动为 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ 。以约 2cm/s 的速度沿基管扫描等离子弧柱的前部。

例子 5-(光纤形成)

在专用车床上用半圆形氧—丙烷燃烧器进行塌缩。在塌缩期间，管内保持干燥氧气稍微过压。

将一含掺硫纤芯的预制件拉丝光纤，其中所述掺硫纤芯是按上述例 3 用等离子体增强化学汽相沉积法 (PECVD) 得到的。最后得到的纤芯半径约 9 mm。预制件中纤芯与包层之间的折射率差异约 0.07%，这是通过纤芯中存在约 0.6 wt%(约 1.2 mol%)的硫得到的。

显然，对本专业中的技术人员来说，可对本发明作各种修改和变化而不偏离本发明的精神和范围。因此，本发明试图涵盖这些修改和变化，只要它们处于所附权利要求及其等效技术方案的范围内。

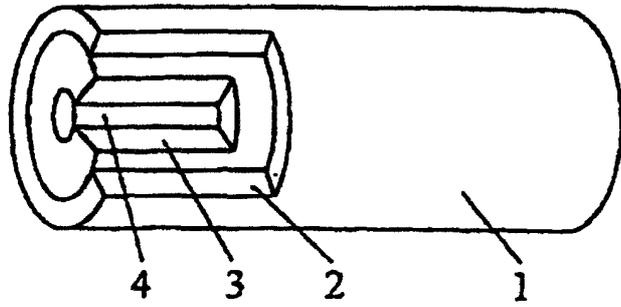


图 1

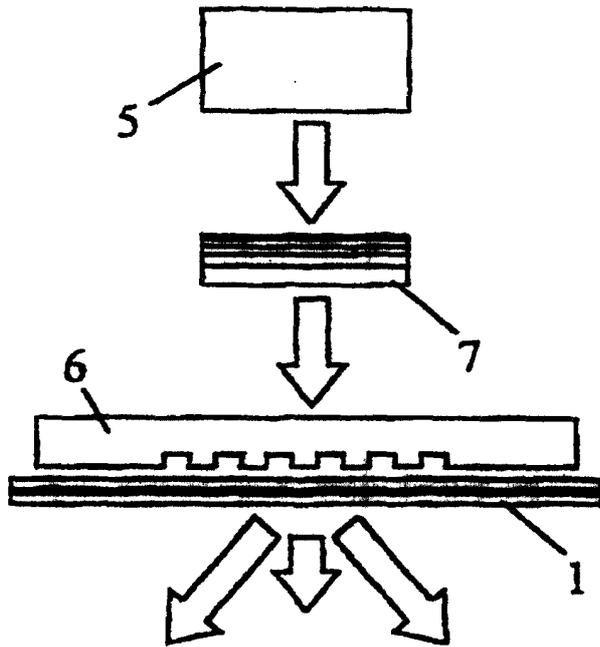


图 2

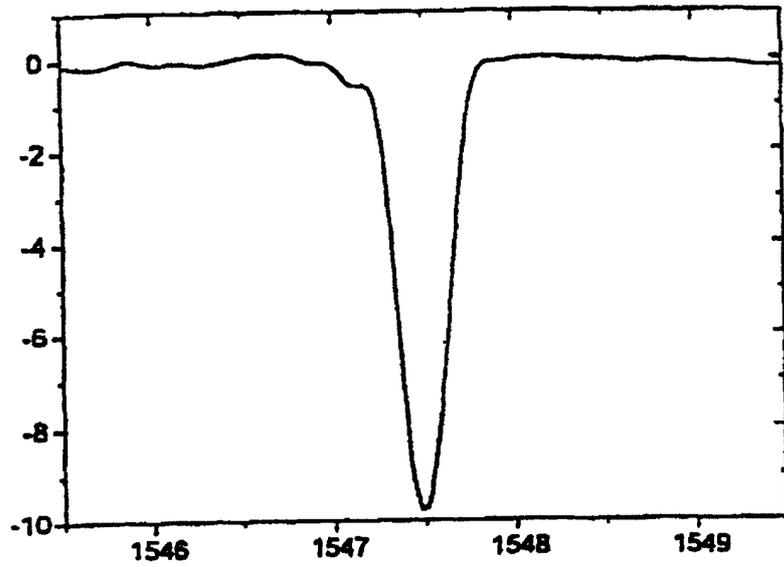


图 3

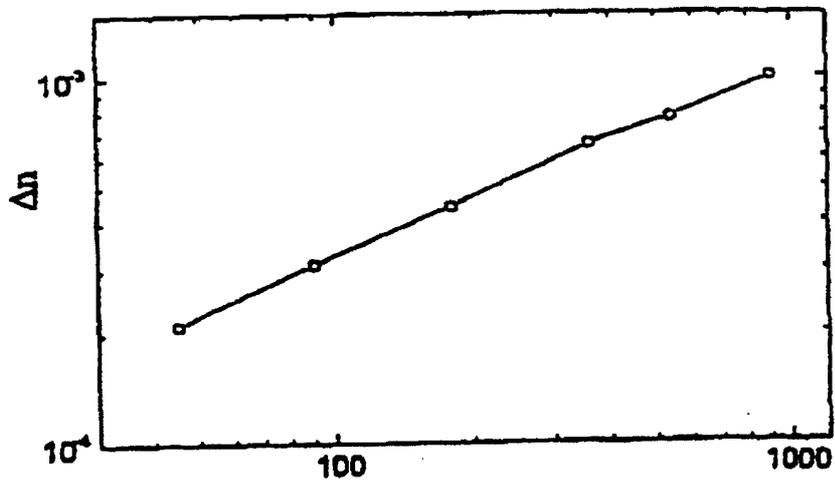


图 4