

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G02B 6/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480014548.6

[43] 公开日 2006 年 6 月 28 日

[11] 公开号 CN 1795404A

[22] 申请日 2004.4.12

[21] 申请号 200480014548.6

[30] 优先权

[32] 2003.5.30 [33] US [31] 10/449,969

[86] 国际申请 PCT/US2004/011184 2004.4.12

[87] 国际公布 WO2004/109352 英 2004.12.16

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.28

[71] 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 H·D·布克 M·T·穆塔格
S·森

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 顾 敏

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 11 页

[54] 发明名称

具有减小的粘度失配的光学纤维

[57] 摘要

公开了一种光学纤维，在这种光学纤维的芯区内掺杂了 Cl 和 F，以便减小芯区和相邻的包层区之间的粘度失配。在本发明的一个实施方式中，所述光学纤维是一种单模阶段指数光学纤维，在此光学纤维中掺杂了 Cl 和 F，Cl 和 F 的掺杂量足以有效地使芯区的玻璃化转变温度与相邻包层区的玻璃化转变温度之差小于约 200℃。

- 1.一种光学纤维，其包括：
具有相对于纯二氧化硅的相对折射率 $\% \Delta_1$ 和玻璃化转变温度 T_{g1} 的芯区；
5 沉积在芯区外围且与芯区的外围接触的第一包层段，其中所述第一包层段具有相对于纯二氧化硅的相对折射率 $\% \Delta_2$ 和玻璃化转变温度 T_{g2} ；以及
其中，芯区中掺杂有Cl和F，且所述Cl和F的重量百分数的量能够有效地使 T_{g1} 和 T_{g2} 之差小于约200°C。
- 2.如权利要求1所述的光学纤维，其特征在于，所述芯区还包含约0.1重量
10 %至3重量%的Cl。
- 3.如权利要求2所述的光学纤维，其特征在于，所述芯区中Cl的含量约为0.5重量%至2重量%。
- 4.如权利要求1所述的光学纤维，其特征在于，所述芯区还包含约0.1重量
%至2重量%的F。
- 15 5.如权利要求4所述的光学纤维，其特征在于，所述芯区中F的含量为0.5重量%至1重量%。
- 6.如权利要求1所述的光学纤维，其特征在于，所述芯区中F的含量与Cl的含量之比为约1:2至1:4。
- 7.如权利要求1所述的光学纤维，其特征在于， T_{g1} 与 T_{g2} 之差小于150°C。
- 20 8.如权利要求7所述的光学纤维，其特征在于， T_{g1} 与 T_{g2} 之差小于100°C。
- 9.如权利要求1所述的光学纤维，其特征在于，所述芯区相对于相邻包层段的相对折射率 $\% \Delta_{12}$ 为约0.3%至0.54%。
- 10.如权利要求1所述的光学纤维，其特征在于，所述光学纤维还包括沉积在第一包层段周围，并与第一包层段接触的第二包层段，所述第二包层段具有
25 相对于纯二氧化硅的相对折射率 $\% \Delta_3$ ，其中 $|\% \Delta_1| < |\% \Delta_3| < |\% \Delta_2|$ ，且 $\% \Delta_2$ 、 $\% \Delta_3$ 和 $\% \Delta_1$ 都是负值。
- 11.如权利要求1所述的光学纤维，其特征在于，所述光学纤维还包括沉积在第一包层段周围，并与第一包层段接触的第二包层段，所述第二包层段具有
相对于纯二氧化硅的相对折射率 $\% \Delta_3$ ，其中 $|\% \Delta_3| < |\% \Delta_1| < |\% \Delta_2|$ ，且 $\% \Delta_3$ 和 $\% \Delta_1$
30 是负值。
- 12.一种制造权利要求1所述的光学纤维的方法，所述方法还包括以大于约2米/秒的拉伸速率拉伸所述的光学纤维。

13.如权利要求12所述的制造光学纤维的方法,其特征在于,所述光学纤维是以大于约9米/秒的拉制速率拉伸的。

14.如权利要求1所述的光学纤维,其特征在于,所述光学纤维在1550纳米的衰减小于约0.21分贝/千米。

5 15.一种光学纤维,其包括:

包含具有相对于纯二氧化硅的相对折射率 $\% \Delta_1$ 的芯区的折射率分布;

沉积在芯区外围,并与芯区接触的第一包层段,所述第一包层段具有相对于纯二氧化硅的相对折射率 $\% \Delta_2$;

10 沉积在第一包层段外围,与第一包层段接触的第二包层段,所述第二包层段具有相对于纯二氧化硅的相对折射率 $\% \Delta_3$;并且

其中 $|\% \Delta_1| < |\% \Delta_3| < |\% \Delta_2|$,且 $\% \Delta_1$ 、 $\% \Delta_2$ 和 $\% \Delta_3$ 都是负值。

16.如权利要求15所述的光学纤维,其特征在于,所述芯区中还包含F和Cl。

17.如权利要求16所述的光学纤维,其特征在于,所述Cl的量为0.1至3重量%。

15 18.如权利要求16所述的光学纤维,其特征在于,所述F的量为0.1至2重量%。

具有减小的粘度失配的光学纤维

5

发明背景

发明领域

本发明一般地涉及一种光学纤维，具体地涉及具有减小的芯区(core region)和相邻的包层段(cladding segment)之间的粘度失配的光学纤维。

10

技术背景

常规的单模光学纤维通常具有 SiO_2 (二氧化硅)玻璃芯区，该芯区被适合于提高芯区折射率的掺杂剂所掺杂，并且被纯二氧化硅包层玻璃所包围。一种典型的芯区掺杂剂为 GeO_2 。为了制造光波导，需要芯和包层之间具有不同的折射率，在光波导中，传输光线通常限制在芯区内。常规的芯掺杂的单模芯光学纤维中 GeO_2 的浓度可超过7重量%(wt.%)。由于在光学纤维芯区有高浓度的掺杂剂，光学纤维的光学损失，即衰减要高于纯二氧化硅玻璃中预期的衰减。为了克服包含较高浓度的一种或多种掺杂剂的芯区的光吸收特性，开发了纯二氧化硅芯的光学纤维。即光学纤维的芯区由纯二氧化硅组成。

为了在纯二氧化硅芯的光学纤维中，使芯区和包层区具有不同的折射率，向包层区内加入了一种或多种折射率调节掺杂剂，以便将包层区的折射率减小到低于纯二氧化硅芯区的折射率。例如，氟(F)是一种广泛使用的、用来减小二氧化硅玻璃包层区折射率的掺杂剂。纯二氧化硅芯光学纤维的包层区的折射率被降低到比芯区的折射率低多少，取决于光学纤维结构和所需的光学纤维参数，但是将折射率调节掺杂剂加入包层区、而非加入芯区，消除了由于芯中存在掺杂剂而造成的光学损失。对包层区的掺杂还影响了包层玻璃的粘度。即在向二氧化硅玻璃包层区加入F之类的掺杂剂时，降低了包层区的粘度，导致了纯二氧化硅芯玻璃和掺杂的二氧化硅包层玻璃之间的粘度失配。

在一组给定的拉伸条件下，如果光学纤维中具有粘度低于其它区域的区域，会造成光学纤维中粘度较高的区域承受更多的拉伸张力。对于纯二氧化硅芯光学纤维，这意味着在拉伸处理过程中，光波导芯要承受施加在光学纤维上的拉伸应力。这使得应力会以残余应力的形式保留在光学纤维内。残余应力是

在从拉伸温度冷却时，冻结在纤维内的应力。，这种应力是造成传输损失增加的一个原因。因此，通常以大约1米/秒的极慢拉伸速度对纯二氧化硅芯光学纤维进行拉伸，使残余张力最小。

5 为了降低增加残余张力的可能性，在一个欲使芯玻璃的粘度与包层玻璃的粘度匹配的努力中，在原本纯二氧化硅芯的光学纤维中，曾将少量的氯(Cl)用作芯区掺杂剂。然而，所用的氯通常是低含量的，约等于或小于1重量%，本身不足以使得芯区的粘度与包层区的粘度充分匹配。由于单独的Cl并非有效的粘度调节剂，就需要使用大量的Cl，以便使芯的粘度与包层的粘度充分地匹配。然而，在有些光学纤维制造方法中，例如在采用外部蒸气沉积(OVD)或蒸气轴向沉积(VAD)的方法中，Cl的高挥发性限制了可以加入芯区的Cl的量。由于无法在芯区内掺杂足量的Cl，限制了这种方法的有效性，因此在制造二氧化硅芯光学纤维时，通常仍然需要使用极慢的拉伸速度和很高拉伸炉温，以便避免拉伸引起的缺陷，例如玻璃中的气孔、过多的残余张力和光学纤维衰减的增加。主要是纯二氧化硅芯的现有技术光学纤维中，仍然具有高的残余张力，大约50
15 兆帕至60兆帕。

因此，需要有能够使光学纤维不同区域之间粘度更加充分匹配的方法。

发明概述

在本发明的一个实施方式中，公开了一种光学纤维，该光学纤维具有折
20 率 n_1 ，相对折射率 Δ_1 ，玻璃化转变温度 T_{g1} 的芯区；还具有第一包层段，该包层段位于芯区外围，并与芯区外围接触，所述第一包层段具有折射率 n_2 ，相对折射率 Δ_2 ，玻璃化转变温度 T_{g2} ；芯区掺杂了Cl和F，Cl和F的重量百分数能使 T_{g1} 和 T_{g2} 之差小于大约200℃。

25 较佳的是，根据本发明的芯区掺杂了Cl和F，Cl和F的重量百分数能使 T_{g1} 和 T_{g2} 之差小于大约150℃，更佳的是小于大约100℃。

较佳的是，根据本发明的光学纤维中，芯相对于第一包层段的相对折射率约为0.3-0.54%。

较佳的是，所述光学纤维芯区中Cl的掺杂含量为0.1-3重量%，更佳的是约为0.5-2重量%。较佳的是，所述光学纤维芯区中F的掺杂量为0.1-2重量%，更佳的是约为0.5-1重量%。较佳的是，芯区中F浓度与Cl浓度之比约为1:2至1:4。
30

在根据本发明的一个实施方式中，公开了一种具有如下折射率分布的光学纤维，包括芯区，该芯区相对于纯二氧化硅的相对折射率为 Δ_1 ；位于芯区外

围，并与芯区外围接触的第一包层段，该第一包层段相对于纯二氧化硅的相对折射率为 $\% \Delta_2$ ；位于第一包层段外围，并与第一包层段外围接触的第二包层段，该第二包层段相对于纯二氧化硅的相对折射率为 $\% \Delta_3$ ；其中 $|\% \Delta_3| < |\% \Delta_1| < |\% \Delta_2|$ ，更佳的是 $|\% \Delta_1| < |\% \Delta_3| < |\% \Delta_2|$ ， $\% \Delta_1$ 、 $\% \Delta_2$ 和 $\% \Delta_3$ 是负值。

- 5 在又一个实施方式中，公开了一种具有折射率分布的光学纤维，包括芯区，该芯区相对于纯二氧化硅的相对折射率为 $\% \Delta_1$ ；位于芯区外围，并与芯区外围接触的第一包层段，该第一包层段相对于纯二氧化硅的相对折射率为 $\% \Delta_2$ ；位于第一包层段外围，并与第一包层段外围接触的第二包层段，该第二包层段相对于纯二氧化硅的相对折射率为 $\% \Delta_3$ ；其中 $|\% \Delta_3| < |\% \Delta_1| < |\% \Delta_2|$ ， $\% \Delta_1$ 、 $\% \Delta_2$ 和 $\% \Delta_3$ 是负值。

- 10 在另一个实施方式中，公开了一种具有折射率分布的光学纤维，包括芯区，该芯区相对于纯二氧化硅的相对折射率为 $\% \Delta_1$ ；位于芯区外围，并与芯区外围接触的第一包层段，该第一包层段相对于纯二氧化硅的相对折射率为 $\% \Delta_2$ ；位于第一包层段外围，并与第一包层段外围接触的第二包层段，该第二包层段相对于纯二氧化硅的相对折射率为 $\% \Delta_3$ ；其中 $|\% \Delta_3| < |\% \Delta_2|$ ， $\% \Delta_3$ 和 $\% \Delta_2$ 是负值， $\% \Delta_1$ 是正值。

较佳的是，根据本发明的光学纤维的衰减约小于0.21分贝/千米。

较佳的是，对根据本发明的光学纤维的拉伸速度约大于2米/秒，更佳的是约大于9米/秒。

- 20 在下面的详述中将阐明本发明的另一些特点和优点，通过这些描述，部分的特点和优点对本领域的技术人员将是显而易见的，或者他们也可通过包括以下详述、权利要求书和附图在内的本文描述，认识到这些特点和优点。

- 应当理解，在上文的概述和在下文的详述的本发明实施方式，都是为了提供一个综述或构架，以便理解权利要求中所述的本发明特征和特性。附图是用来进一步理解本发明，这些附图结合入说明书内，构成其一部分。附图说明了本发明的各种实施方式，附图和说明书一起对本发明的原理和操作进行了解释。

附图简述

- 30 图1说明根据本发明一个实施方式的折射率分布。
图2显示玻璃的体积与温度的关系，说明了玻璃化转变温度 T_g 的定义。
图3说明包含示例性含量的F或Cl掺杂剂的二氧化硅玻璃中，粘度与温度的

关系。

图4是 T_g 随二氧化硅玻璃中F的重量百分数变化情况的图。

图5说明将玻璃微珠(glass soot)涂层涂布在心轴上。

图6是说明对多孔玻璃预制件进行干燥和掺杂的示意图。

5 图7是多孔玻璃预制件一端的详细图。

图8是固结(consolidated)的玻璃预制件的剖面图。

图9是说明由固结的玻璃预制件拉制成芯棒(core cane)的示意图。

图10说明向芯棒上施涂玻璃包层微玻璃珠涂层。

图11是说明固结炉和固结气氛系统的示意图

10 图12说明根据本发明另一实施方式的折射率分布。

图13说明根据本发明另一实施方式的光学纤维的折射率分布。

图14显示根据本发明的一种光学纤维的折射率分布。

图15显示对本发明一种光学纤维的微探针分析, 显示了光学纤维中F和Cl的重量百分数。

15

优选实施方式详述

在下文中参照附图, 对根据本发明光学纤维的优选实施方式进行详细说明。在附图说明中, 相同的组成部分将用相同的数字或字母来表示, 不在对其进行重复描述。而且附图中的尺寸比例也并非总是符合这些说明。

20 相对折射率 Δ 由以下方程式定义,

$$\Delta = (n_i^2 - n_r^2) / 2n_i^2 \quad (1)$$

式中 n_i 是折射率分布段i的最大折射率, n_r 是参比折射率。参比折射率可以是纯二氧化硅的折射率, 也可以是包层区的折射率。除非另外说明, 在下文中的相对折射率都是相对于纯二氧化硅而言。相对折射率通常表示为百分数的形式,

25 表示为% Δ 。

对于本文所公开的光学纤维, 术语“区”描述了光学纤维的大体结构特征, 例如芯区或包层区。在有些光学纤维结构中, 包层区还可由另外的次级特征组成, 例如折射率提高或折射率降低的区域。在此实施方式中, 各区域包含一个这样的次级特征, 称为环。因此, 例如一个包层区可以具有多个包层段。还可
30 对这些包层段按制造包层段的生产步骤进行区分。例如, 在单个操作步骤中, 通过外部蒸气沉积法沉积出芯玻璃和薄的包层玻璃。在一在以后的操作步骤中, 通过例如蒸汽沉积法或在芯预制件外面套上玻璃包层管, 添加另外的包层

玻璃。在这些实施方式中，可以将包层玻璃的这两个区域看做包层区不同的环。对于本文所述的光学纤维，用符号 Δ_1 描述光学纤维芯区相对于纯二氧化硅的相对折射率；用符号 Δ_2 描述第一包层段的相对折射率，该包层段与芯区相邻并与之接触；用符号 Δ_3 描述第二包层段的相对折射率，该包层段与第一包层段相邻并与之接触，等等。

光学纤维中相对折射率 Δ 随的半径变化的函数图被称为折射率分布。

图1所示折射率分布的本发明光学纤维的一个优选实施方式，包括芯区20，该芯区20的半径为 r_1 ，最大折射率为 n_1 ，($n_1 < n_0$ ， n_0 为纯二氧化硅的折射率)，相对于纯二氧化硅的相对折射率为 Δ_1 ，相对于相邻包层段的相对折射率为 Δ_{12} ，玻璃化转变温度为 T_{g1} 。该光学纤维还包括位于芯区20周围、并且与芯区20接触的一个包层段22，其半径为 r_2 ，最小折射率为 n_2 ($n_2 < n_1$)，相对折射率为 Δ_2 ，玻璃化转变温度为 T_{g2} 。芯区是掺杂了F和Cl的纯二氧化硅玻璃， $|\Delta_1| < |\Delta_2|$ 。在图1中纯二氧化硅由水平轴 $\Delta = 0$ 的位置表示。

通常 T_g 取为这样的温度，即当无定形相材料从液态时的温度冷却至晶态温度时的过程中，材料的热力学性质，例如热膨胀和热容产生不连续性的那个温度。见图2，通常不形成玻璃的液体在冷却时，该液体在熔化温度 T_m 或略低于熔化温度的温度结晶(线28)。如果晶核不足，或者如果粘度过高，使得结晶速率不足，液体会产生过冷。然而，随着温度降低，液体的粘度迅速增大，原子重排的减慢要超过过冷液体通常的情况。产生了图2中线28a和28b所示的对亚稳态平衡曲线的偏离。这种温度斜率的变化是玻璃的特征。结构重排过慢，无法通过实验检测，进一步的体积变化实际上随着连续的冷却是线性的，与任意其它单相固体的冷却相同。冷却速率决定了发生偏离的时间。例如，如果冷却速率较慢(线28b)，与外推液体曲线的偏离较小。图2显示，两条斜线的交点定义了对于给定冷却速率的转化点(玻璃化转变温度) T_g 。对冷却速率的实际限制造成了 T_g 和 T_g' 之间的转化范围，在此温度范围内冷却速率会影响对结构敏感的性质，例如密度、折射率和体积电阻率。在玻璃转化时冻结的结构，在低于 T_g 的所有温度下都得以保持。因此，玻璃具有构型的或虚拟的温度，该温度可与其实温度不同。在此虚拟温度下，玻璃结构应当为平衡结构。它描述了与冷却速率相关的玻璃结构。骤冷玻璃的虚拟温度高于缓慢冷却的玻璃。虚拟温度表示了玻璃内原子排列的混乱度，虚拟温度与光学纤维中Raleigh散射的量成比例。具体来说，随着玻璃内虚拟温度 T_f 降低(混乱度降低)，Rayleigh散射会减小。因此，虚拟温度的降低会使得光学纤维的透射损失变小。二氧化硅玻璃在 T_g 的

粘度通常为 10^{13} 至 $10^{13.6}$ 泊。

图3显示对于F或Cl掺杂的二氧化硅玻璃测得的粘度/温度曲线。向二氧化硅玻璃中加入掺杂剂通常会降低玻璃的粘度。图3表明，向二氧化硅玻璃中加入掺杂剂时，二氧化硅玻璃粘度/温度曲线上的任意给定点都会降低。为了简便起见，可将玻璃化转变温度 T_g 时的玻璃粘度选作参照粘度点，但是对本领域技术人员来说很明显，也可采用其它参照点。在本文中，将 $10^{13.6}$ 泊的粘度作为参照粘度 T_g 。

再来看图3，从表示纯二氧化硅的粘度/温度关系的曲线24和表示约3重量% F掺杂的二氧化硅玻璃的粘度/温度关系的曲线26之间的温度差可以看出，在二氧化硅玻璃中掺杂约3重量%(wt%)的F，会使 T_g 降低约400°C。在另一个例子中，通过对比曲线24和曲线30显示，在二氧化硅玻璃中掺杂约0.2重量%F会使 T_g 降低约100°C，曲线30表示掺杂了约0.2重量%F的二氧化硅玻璃的粘度/温度关系。因此，应当注意，加入F对二氧化硅玻璃 T_g 造成的变化并不恒定。即尽管3重量%F造成的 T_g 变化约为100°C，但是3重量%F造成的 T_g 变化(ΔT_g)仅约为400°C。 T_g 变化与重量%F之间的关系通过实验测定，如图4中的曲线31所示，进一步由图4中的拟合曲线32表示。曲线34近似地由以下方程式表示

$$T_{gF} = 104 * [F] + 94 \quad (2)$$

式中 T_{gF} 是F掺杂的二氧化硅玻璃的玻璃化转变温度，单位为°C，[F]是F的重量百分数。

为了抵消由于加入F在进一步降低芯的粘度的同时造成的折射率变化，向芯区内加入Cl。要将二氧化硅玻璃的 T_g 降低约100°C，需要加入约1重量%的Cl。比较图3中曲线24和曲线34的温度差可以很明显看出这一点，曲线34表示包含约1重量%Cl的二氧化硅玻璃的粘度/温度曲线。假定对于给定Cl重量百分数， T_g 的变化是恒定的。

尽管F和Cl都能够降低二氧化硅玻璃的 T_g ，但是在给定重量%下，F的效果更大。F会对玻璃的折射率的影响也与Cl不同。在二氧化硅玻璃中掺杂F会降低玻璃的折射率。在二氧化硅玻璃中掺杂Cl会提高玻璃的折射率。1重量%的氯会使二氧化硅玻璃的相对折射率($\% \Delta$)提高约0.08%，1重量%的氯会使二氧化硅玻璃的相对折射率($\% \Delta$)降低约0.27%。因此，也可以芯内掺杂Cl而部分抵消由于加入F造成的芯区折射率的变化。例如，对于在与1300纳米窗口(1300-1400纳米) (例如常规的纯二氧化硅芯纤维)中操作最优化的单模跃迁折射率型匹配包层的光学纤维，相对于相邻包层段的芯区相对折射率 $\% \Delta_{12}$ 约为0.35%。通过

在包层段中掺杂约1.3重量%的F能达到该相对折射率。相对于纯二氧化硅芯区，包层段中 T_g 的变化约为 -260°C 。在光学纤维的芯区内掺杂适量的F和Cl，能够将芯区的玻璃化转变温度 T_{g1} 调节到包层玻璃化转变温度 T_{g2} 所需的范围之内。较佳的是在芯区中掺杂的F和Cl量，能够有效地使 T_{g1} 和 T_{g2} 之间的温差小于约 200°C ，更佳的是小于约 150°C ，最佳的是小于约 100°C 。下表1中提供了可以加入光学纤维的芯区、使芯和包层之间的 T_g 具有所需的差值的、F和Cl的合适量的例子。在表1中，假定包层中掺杂了F， ΔT_{g12} 表示预计的芯区和相邻包层段之间 T_g 的绝对差值， $\% \Delta_{12}$ 表示预计的相对于相邻的包层段的芯区相对折射率。[F]表示加入芯区或包层区(依照说明)的F的量，其单位为重量%，[Cl]表示加入芯区的Cl的量，其单位为重量%。

[F](重量%) 芯	[Cl](重量%) 芯	比值(F:Cl)	[F](重量%) 包层	$\Delta T_{g12}(^{\circ}\text{C})$	$\% \Delta_{12}(\%)$
2.04	0.51	4:1	3	92.6	0.3
1.33	0.44	3:1	2.5	138.3	0.351
0.6	0.3	2:1	2	199.1	0.402
0.8	0.2	4:1	2	100.3	0.34
1.2	2.4	1:2	3	147.8	0.3
0.47	0.94	1:2	3	183.3	0.38
0.66	1.98	1:3	2	98.8	0.52
0.1	0.3	1:3	2	147.4	0.537
0.34	0.11	3:1	1.6	199.9	0.349

由于本发明光学纤维的芯区缺少可测量到的Ge，芯区可以在不产生伴随高Ge浓度（例如约高于7重量%的浓度）带来的高散射损失的情况下，达到更高的 $\% \Delta_{12}$ 。

较佳的是本发明光学纤维芯区中F的掺杂量约为0.1-2重量%，更佳的是约为0.4-1.5重量%，最佳的是约为0.5-1重量%。较佳的是芯区中Cl的掺杂量约为0.1-3重量%，更佳的是约为0.5-2.5重量%，最佳的是约为0.5-2重量%。对于有些光学纤维结构，需要包层中F的含量尽量小，这样就会要求包层相对于纯二氧化硅的 $\% \Delta_1$ 变化尽量小（即将 $\% \Delta_1$ 保持尽可能小）。这就需要使加入F造成的 $\% \Delta_1$ 变化和加入Cl造成的 $\% \Delta_1$ 变化达到平衡。可以将F与Cl的量的比值较佳的是设定为约1:2至1:4，更佳的是约为1:3，从而达到这种平衡。较佳的是，根据本发明的 $\% \Delta_{12}$ 约为0.30-0.54%。

如同在1310纳米操作窗中有零值色散波长的其它单模光学纤维，期望本发明的光学纤维在1550纳米波长处的衰减约小于0.25分贝/千米，更佳的是约小于0.21分贝/千米，最佳的是约小于0.18分贝/千米。所述光学纤维在1550纳米波长

的模场直径为8-12微米，有效面积约为70-100平方微米。另外，该光学纤维在1550纳米波长的总色散应当约为16ps/nm/km至20ps/nm/km，在1550纳米波长的色散斜率（dispersion slope）应当约为0.05ps/nm²/km至0.07ps/nm²/km。

5 可以用本领域技术人员已知的任意方法对本发明的光学纤维进行掺杂。例如，可以使光学纤维的任意部分形成多孔的涂层或结构，然后在固结处理结束之前使该涂层或结构在高温下处于含F和Cl的气氛下，使得这个部分被F和Cl掺杂，所述固结处理则将多孔的涂层或结构转化为密实的玻璃涂层或结构。这种方法的一个例子可见图5至图9和图11至图12。

10 可以根据图5所示的方法形成圆状对称的多孔预制件。在图5所述的实施方式中，使用与美国专利第4486212号（Berkey）中所述的方法类似的方法先制造纤芯预制件。见图5，将锥形心轴36直径较大的一端插入玻璃管38中，下文称其为柄38，这个柄38具有环形凸起40。可以如美国专利第4289517号所述，用薄垫片（未显示）将柄38固定在心轴36上。可在心轴上添加一层炭黑，以便除去微玻珠（soot）预制件。心轴相对于美国专利第4165223号所述类型的燃烧器
15 42发生旋转和移动。使用气源（未显示）向燃烧器42提供燃料气体和氧气或空气。该混合物燃烧，从燃烧器42放出火焰。一种气体-蒸气混合物在火焰内发生氧化，形成朝向心轴36的微玻珠流44。适合将气体-蒸气混合物输送至燃烧器42的装置在本领域是众所周知的；例如美国专利第3826560号、4148621号和4173305号描述了一些这样的装置。可以使用一个或多个辅助燃烧器（未显示），
20 在沉积过程中将火焰导向多孔微玻珠预制件的一端或两端，以防发生破裂；美国专利第4810276号（Gilliland）讲述了辅助燃烧器的使用。

燃烧器通常在一定的条件下运作，使其能够提供可接受的高沉积速率和效率，同时又能使得在其正面上的微玻珠沉积量最少。在这种条件下，从燃烧器喷嘴喷出的气体和反应物的流量、这些喷嘴的尺寸和位置及其轴向取向，都要
25 能够将燃烧器42中喷出的气流充分地聚集朝向心轴36。另外，在离燃烧器正面不远的位置放置圆柱形护罩（未显示），保护微玻珠流，以防其与周围环境的空气流接触，另外还善层流情况。使心轴36相对于燃烧器42通过多次，沉积许多层的二氧化硅微玻珠，从而形成多孔微玻珠芯预制件46。所述移动，可以是使燃烧器42沿旋转着的心轴36来回移动，或者也可将燃烧器42和心轴36的移动
30 结合起来。芯预制件可仅包含芯玻璃，或者芯预制件也可包含至少一部分的包层玻璃。沉积产生了微玻珠芯预制件46之后，从其中抽出心轴36，通过柄38除去心轴，在多孔的预制件中留下纵向的孔48，如图6所示，干燥和/或掺杂用的

气体50可以从这个孔流过。凸起40使预制件46粘合在柄38上；柄38在随后的加工过程中支撑着预制件46。干燥气体通常是 Cl_2 。然而 SiCl_4 也是一种令人满意的干燥气体，使用 SiCl_4 可以有益地提高预制件内Cl的掺杂量。因此，尽管优选 Cl_2 作为干燥气体， SiCl_4 是一种更优选的选择。

- 5 可以通过在多孔预制件孔与柄38相反的另一端54插入毛细管52的一段，以促进对芯预制件进行干燥，并且促进Cl和F的掺杂。干燥气体50经过柄38流入孔48，经过毛细管52流出。毛细管52最初使得一些干燥气体从预制件的中心区域冲出水分。当多孔预制件被插入固结炉时，毛细管的孔发生闭合，此后所有的干燥和/或掺杂气体都流过预制件的孔隙。图7显示了端54的详细情况。
- 10 一旦完成了对芯预制件的干燥和/或Cl掺杂后，便通过柄38向孔48内通入含F气体，干燥气体和/或氯掺杂气体和含氟气体就同时流过。可使用 C_2F_6 、 $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ 、 CF_4 、 SiF_4 和 SF_6 之类的任意合适化合物气体来提供F。若采取本领域所知的合适的防护措施，可以使用氟气(F_2)。也可将含Cl和含F气体通入固结炉，使得这些气体能够通过预制件的外表面渗透进入芯预制件。在含Cl和含F的气流中，
- 15 使预制件进入固结炉的加热区，使芯预制件开始固结。美国专利第4165223号和4741748号公开了合适的固结炉的例子。美国专利第4741748号公开了扫描式固结炉，这种固结炉的优点在于炉中线圈产生的热源扫描过预制件。通过将线圈缓慢地沿预制件移动，可以产生强烈加热区；也可以使线圈快速地来回运动，从而对预制件进行等温加热。另外，扫描固结炉的温度易于调节。在含Cl和含
- 20 F的气体连续流过的同时对芯预制件进行固结或烧结，有助于Cl和F掺杂剂在芯预制件中的保留。

固结之后，由于毛细管塞52的存在，如图8所示，固结的芯预制件48的一端54将被封闭。如果不使用该塞，整个孔将保持敞开。在此情况下，固结之后可对端54进行加热和挤压使其封闭。

- 25 对于一些纯二氧化硅的微玻璃珠组合物，在固结过程中，常规的微玻璃珠沉积技术会在所得玻璃预制件的孔形成表面上形成失透的层。如果预制件中存在这种失透的层，要通过腐蚀将其除去，以防在所得的纤维中形成晶种。如果在固结过程中毛细管孔闭合，必须将端54切断，以便酸洗液能够自由地流过孔48，从而有效地除去失透的层。然后对孔进行滴洗和干燥，对端54进行加热将其密封。
- 30 封。

美国专利第4453961号公开了一种优选的形成二氧化硅微玻璃珠预制件的方法，这种方法能够防止孔形成表面在固结过程中发生失透。这种方法包括以足

够低的沉积速率将第一多层玻璃微玻珠沉积在心轴上，沉积速率使得在沉积的微玻珠上看不到螺旋花纹。通过极大地减少燃烧器42中的反应物流，可以在心轴36上沉积细的无螺旋花纹的涂层。由于燃烧器不是发出高速的反应物蒸气流，就会产生散焦的微玻珠流44，这种微玻珠流44无法沉积成密度变化足以显示5 出螺纹的微玻珠涂层。沉积了许多层之后，细微的玻珠流变得连续。当散焦微玻珠流的使用时间足以形成连续层之后，将燃烧器的反应物流增至常规速率，在正常的高沉积速率情况下对预制件46的剩余部分进行沉积。

对图8的固结芯预制件46进行腐蚀，除去薄的表面层，所述预制件46形成制得的纤维的芯区。然后将芯预制件拉伸成中等的大直径纤维或芯棒，然后在10 其上面施加氟掺杂的包层。

所述芯棒可以在常规的拉伸炉内形成，将固结预制件的要拉伸成芯棒的一端加热至某一温度，此温度略低于将预制件拉制成光学纤维的温度。对于二氧化硅预制件，适宜的温度约为1900℃。图9显示了一种适于形成芯棒的方法。用轭56将预制件46安装在常规的拉伸炉内，此时将柄38固定在轭56内，用电阻15 加热器58对芯棒的尖端进行加热。在柄38上连接真空连接器60，将预制件孔48抽成真空。用马达驱动的牵引器64对固定在预制件46底部的玻璃棒62进行牵拉，以合适的速率拉伸芯棒66。发现15-23厘米/分钟的速率是足够的。在拉伸芯棒的过程中，由于孔48内的压力低于环境压力，该孔很容易地闭合了。将要用作心轴，在其上沉积包层微玻珠的芯棒，其直径优选为4-10毫米。

20 如图10所示，将芯棒66安装在一车床上，相对于燃烧器42旋转并移动。由二氧化硅微玻珠构成的多孔涂层68就在芯棒66的表面沉积形成复合预制件70。涂层68至少形成光学纤维包层的一部分。根据本发明的方法，在该涂层的固结过程中，向多孔二氧化硅涂层68中加入氟。

在固结包层涂层的过程中，在多孔包层68中至少掺杂F，并在固结炉内烧25 结。图11显示了一种典型的固结炉。用高二氧化硅含量的管状炉衬76将高二氧化硅含量的耐火材料炉壁72与加热元件74分隔开。在本文中，术语“高二氧化硅含量”是指纯熔融石英或硼硅酸盐玻璃之类的高二氧化硅含量玻璃。多孔二氧化硅涂层68通常会在1470℃固结。然而，在固结过程中向二氧化硅内扩散F，使得能够在较低温度下固结。例如，在包层区掺杂约1重量%的F，便可以在约30 1400℃固结。如果多孔包层玻璃中F的浓度更高，便可在更低的温度下固结。由于这种较低的固结温度，可以使用高二氧化硅含量玻璃耐火材料炉壁72。炉衬76环绕着与加热元件74邻近的耐火材料炉壁72，用来保护耐火材料炉壁72，

以防其受到环绕加热元件的炉砖（未显示）产生的难熔颗粒的损害。

通过固定在耐火材料炉壁72底部的锥形部件78，向耐火材料炉壁72底部输入包含一种或多种掺杂气体的炉气80。二氧化硅耐火材料炉壁72的顶端被一个环82固定着，以便为耐火材料炉壁的中段提供另外的支撑，该中段在固结温度下会发生凹陷。用环形支架84支撑锥形部件78。

炉气80可包含氦气、氧气和Cl，Cl的量足够从多孔预制件中除去氢氧离子。根据本发明的方法，也向耐火材料炉壁72的底部提供F。可以使用任意合适的化合物，例如 C_2F_6 、 $C_2F_2Cl_2$ 、 CF_4 和 SF_6 。通过采取本领域所知的合适的预防措施，可以使用氟气（ F_2 ）。

10 较佳的是，将本发明的固结光学纤维预制件拉制成光学纤维的速率大于约2米/秒，更佳的是大于约5米/秒，最佳的是大于约9米/秒。

在本发明的另一个实施方式中，如图12所示，光学纤维包括半径为 r_1 ，最大折射率 n_1 （ $n_1 < n_0$ ），相对折射率 $\% \Delta_1$ ，相对于相邻包层段的负的相对折射率 $\% \Delta_{12}$ ，玻璃化转变温度 T_{g1} 的芯区20。该光学纤维还包括包层区，该包层区具有内包层段86和外包层段88，用掺杂剂对内包层段86进行掺杂，以减小该环的折射率。内包层段86沉积在芯区20周围，并与芯区20接触，内包层段具有半径 r_2 ，最小折射率 n_2 （ $n_2 < n_1$ ），相对于纯二氧化硅的负的相对折射率 $\% \Delta_2$ ，和玻璃化转变温度 T_{g2} 。较佳的是，在内包层段86中掺杂F。外包层段88沉积在内包层段86周围，并与内包层段86接触，外包层段88具有半径 r_3 ，最大折射率 n_3 （ $n_0 \geq n_3 > n_2$ ），相对于纯二氧化硅的负的相对折射率 $\% \Delta_3$ ，和玻璃化转变温度 T_{g3} 。较佳的是用掺杂剂对外包层段88进行掺杂，使得 $\% \Delta_3$ 没有 $\% \Delta_2$ 那么负，而且如88的虚线所示， $|\% \Delta_3| < |\% \Delta_1| < |\% \Delta_2|$ ，更佳的是如88的实线所示， $|\% \Delta_1| < |\% \Delta_3| < |\% \Delta_2|$ 。

本实施方式的光学纤维的芯区，是掺杂了F和Cl的纯二氧化硅玻璃，F和Cl的掺杂量要能够使 T_{g1} 和 T_{g2} 之间有效地产生差值，该差值较佳的是小于约200℃，更佳的是小于约150℃，最佳的是小于约100℃。较佳的是，光学纤维的芯区中F的掺杂量约为0.1-1.3重量%，更佳的是约为0.2-1重量%，最佳的是0.5-1重量%。较佳的是，芯区中Cl的掺杂量约为0.1-3重量%，更佳的是约为0.5-3重量%，最佳的是约为0.5-2.5重量%。较佳的是，氟的浓度与氯的浓度之比约为1:2至1:4，更佳的是约为1:2.5至1:3.5。较佳的是，根据本发明的 $\% \Delta_{12}$ 约为0.30-0.54%，更佳的是约为0.32-0.38%，最佳的是约为0.34-0.36%。

在另一个实施方式中，如图13所示，光学纤维包括半径为 r_1 ，最大折射率 n_1 （ $n_1 < n_0$ ），正的相对折射率 $\% \Delta_1$ ，相对于最内包层段的负的相对折射率 $\% \Delta_{12}$ ，

玻璃化转变温度 T_{g1} 的芯区。该光学纤维还包括包层区，该包层区具有与芯区相邻的内包层段和外包层段，用掺杂剂对内包层段进行掺杂，以减小该环的折射率。内包层段沉积在芯区周围，并与芯区接触，内包层段具有半径 r_2 ，最小折射率 n_2 ($n_2 < n_1$)，负的相对折射率 $\% \Delta_2$ ，和玻璃化转变温度 T_{g2} 。较佳的是，在内包层段中掺杂F。外包层段沉积在内包层段周围，并与内包层段接触，外包层段具有半径 r_3 ，最大折射率 n_3 ($n_0 \geq n_3 > n_2$)，负的相对折射率 $\% \Delta_3$ ，和玻璃化转变温度 T_{g3} 。本实施方式的光学纤维具有正的 $\% \Delta_1$ ，负的 $\% \Delta_2$ ，负的 $\% \Delta_3$ ，并且 $|\% \Delta_3| < |\% \Delta_1|$ 。芯区中的掺杂浓度应与前面的实施方式的掺杂浓度相一致。

如上所述，芯和包层之间允许的失配取决于纤维结构和功能。有些纤维结构可以对芯区和包层区之间的 T_g 之差更敏感或更不敏感。尽管上面的讨论主要围绕着主要含有二氧化硅芯的光学纤维，在更加复杂的光学纤维，包括具有多环芯区的光学纤维中加入Cl和F也同样有效。

实施例

以下的一些具体实施例将说明可以使用本发明方法，制造单模光学波导纤维的方法，该光学波导纤维具有掺杂了Cl和F的二氧化硅芯和掺杂了氟的二氧化硅包层。使用了美国专利第4289522号中所公开类型的整体柄。将氧化铝心轴36插入柄38中，最终要沉积微珠粒的中心区域呈截锥形的直径从5.5毫米逐渐变为6.5毫米。

液态 SiCl_4 保存在 37°C 的容器内。燃烧器42在25秒内沿心轴36长49厘米的部分移动。在燃烧器过程中，首先用支撑在燃烧器42上的乙炔焰在心轴36上沉积碳颗粒。在接下来的30分钟中，使氧气以0.05 标准升/分钟的流量通过 SiCl_4 容器，所得的混合物流入燃烧器。所得的细微珠流形成了一层约1毫米厚的二氧化硅微珠层。在接下来的6.5小时内，流入 SiCl_4 容器的氧气流量增至1.4标准升/分钟，在此期间二氧化硅微珠沉积形成微珠预制件，该预制件的外部直径为70毫米。

从车床上取下微珠芯预制件46，从其上取下心轴36，而整体柄38保持在其一端。将毛细管52的一小段插入孔48与柄38相反的一端。然后根据美国专利第4,125, 388号所述同时对芯预制件46进行干燥和固结。使包含5体积 $\% \text{Cl}_2$ 、用氮气平衡的干燥气体流过柄38，流入芯预制件的孔48。一部分这种干燥气体起初流过毛细管52中的孔，带走水蒸气和干燥反应的反应产物。将芯预制件46降低进入固结炉，氮气吹洗气体流过该固结炉，毛细管52中的孔53被密封住，对芯

预制件进行梯度固结。

预制件46是在大约1450°C的峰值温度进行固结。在固结过程中，有包含50体积%Cl₂和4体积%CF₄的混合物流入固结炉。使芯预制件46以6毫米/分钟的速度降入固结炉内。

- 5 芯预制件46固结好后，将二氧化硅棒62熔融在固结预制件的端部，然后将固结的预制件插入拉伸炉内。通过在柄38的端部安装的真空连接器60，将预制件孔48抽空。将预制件加热至约1900°C，并以约15cm/mm的比率向下拉。所得芯棒66的直径约为5毫米。当芯棒被拉至约91厘米长时，将其从预制件上折断。

- 10 将芯棒66支撑在车床上，作为沉积包层微珠的心轴。使氧气以1.6 标准升/分钟的流量流过SiCl₄容器，并在燃烧器42中燃烧，产生SiO₂微珠。燃烧器42以大约2厘米/秒的速率沿心棒移动。持续进行此操作，直至沉积了一层SiO₂层，形成外部直径约为60毫米的多孔包层预制件68为止。

- 15 将多孔微珠包层预制件放入图11的固结炉内，对其进行干燥、F掺杂和固结。炉的耐火材料炉壁72由152厘米长的二氧化硅圆筒，该圆筒的内径为14.6厘米，外径为15.2厘米。长61厘米、内径18.1厘米、外径18.7厘米的二氧化硅炉衬76将耐火材料炉壁72与加热元件74隔开。首先对多孔微珠包层预制件进行干燥。在干燥阶段，令包含2体积%Cl₂的气体混合物流过固结炉。在二氧化硅衬垫外面测得的固结炉的峰值温度为1450°C。接下来使预制件以大约12毫米/分钟的速率进入炉内，同时向耐火材料炉壁72的底部通入5标准升/分钟（slpm）的SiF₄和12.25标准升/分钟的He，从而对预制件进行掺杂和固结。

20 所得已固结的光学纤维预制件的直径约为35毫米，将此预制件插入拉伸炉内，在拉伸炉内将预制件的端部加热至约2100°C。以3米/秒的拉伸速率将预制件拉制成芯直径约为8微米的跃迁折射率型单模光学波导纤维。

- 25 测量了光学纤维的折射近场(RNF)，得到了图14所示的图。光学纤维的包层区具有一个环，该环掺杂了大约1.8重量%的F，相对折射率 $\Delta_2 = -0.48\%$ ，计算得的玻璃化转变温度 T_{g2} 相对于纯二氧化硅降低了大约282°C。光学纤维预制件的芯区掺杂了大约0.2重量%的Cl和大约0.6重量%的F。计算得到的芯区的玻璃化转变温度 T_{g1} 相对于纯二氧化硅降低了大约175°C。计算得到，预期的 T_{g1} 和 T_{g2} 之差为107°C。

30

实施例 2

在第二实施例中，用上面的实施例所述的方法制造光学纤维。图15所示的对该纤维的微探针分析显示了F的重量%(曲线86)和Cl的重量%(曲线88)随纤维

半径位置上改变的关系。曲线显示，在光学纤维的芯区20内F的平均重量%约为0.6重量%，芯区20内Cl的平均重量%约为0.2重量%。包层区22内F的平均重量%约为1.6重量%。预期图15所示光学纤维的芯相对折射率 Δ_1 约为-0.146%， T_{g1} 约为176.9C。预期包层区的 Δ_2 约为-0.432%， T_{g2} 约为261.3°C。计算得到，预期的 T_{g1} 和 T_{g2} 之差为84.4°C。

对本领域的技术人员很明显，可以在不背离本发明精神和范围的基础上，对其进行各种改变和修改。因此本发明将包括这些改变和修改，只要它们是在所附的权利要求书及其等价内容的范围之内。

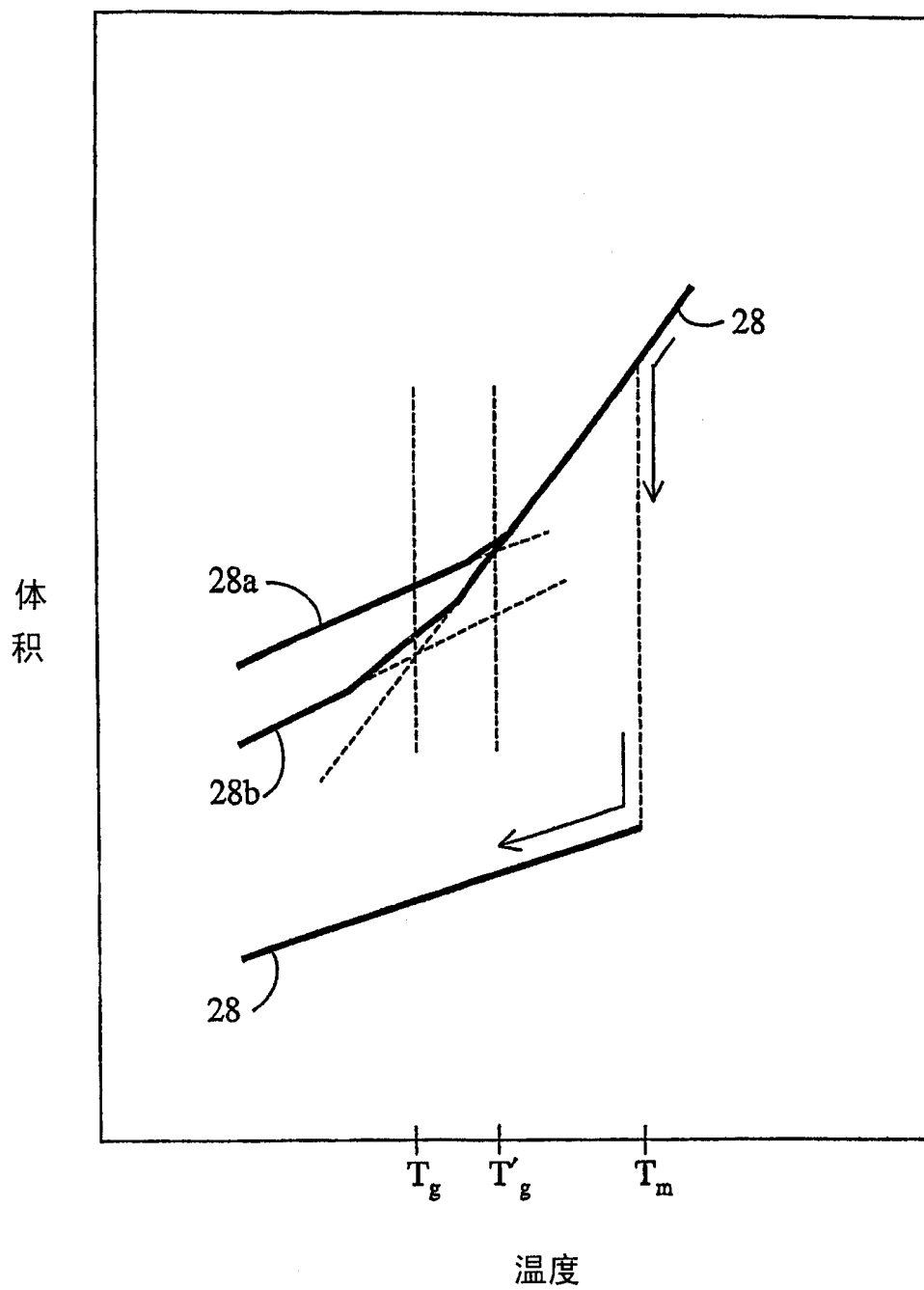


图 2

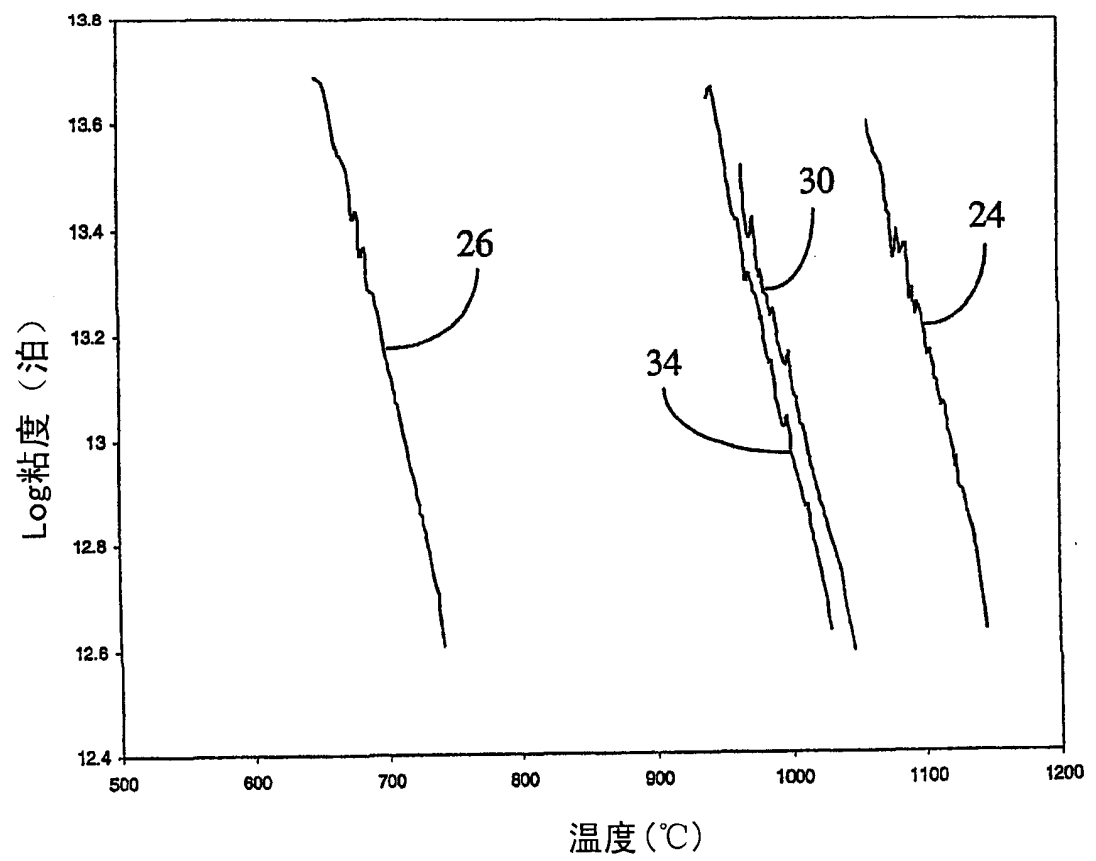


图 3

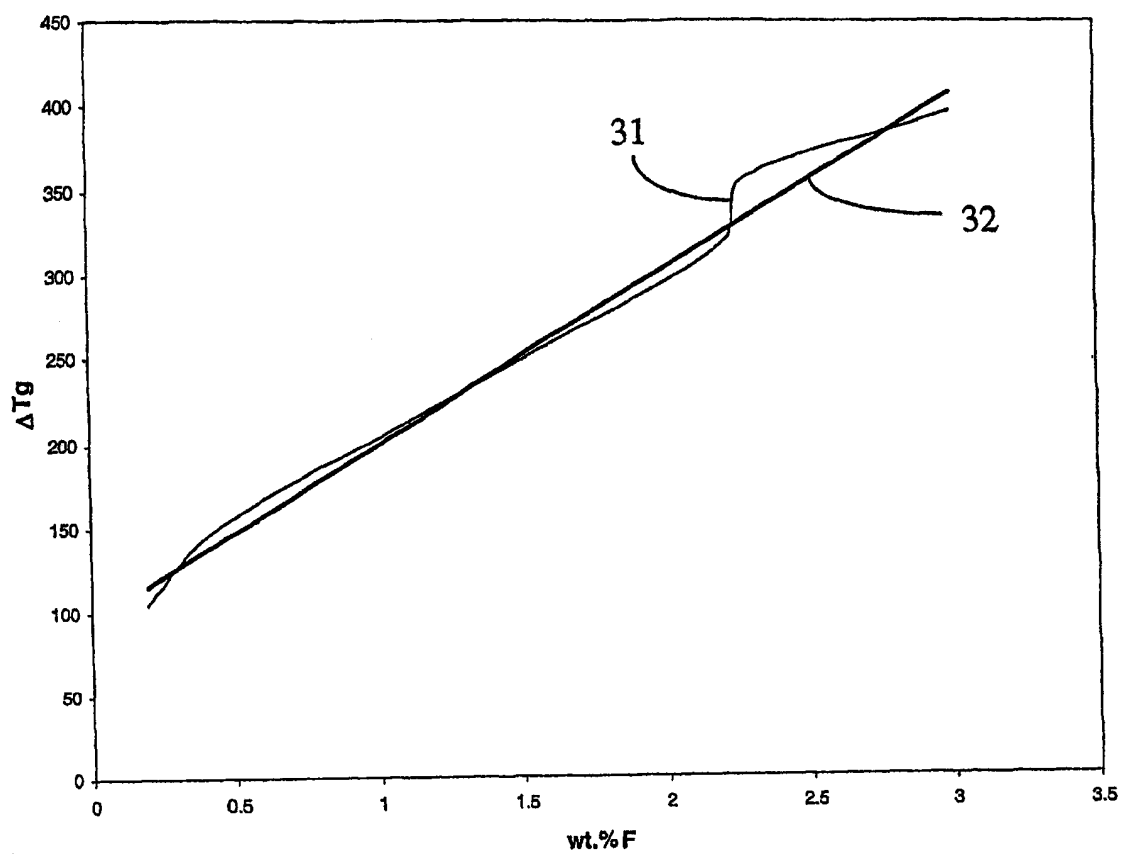


图 4

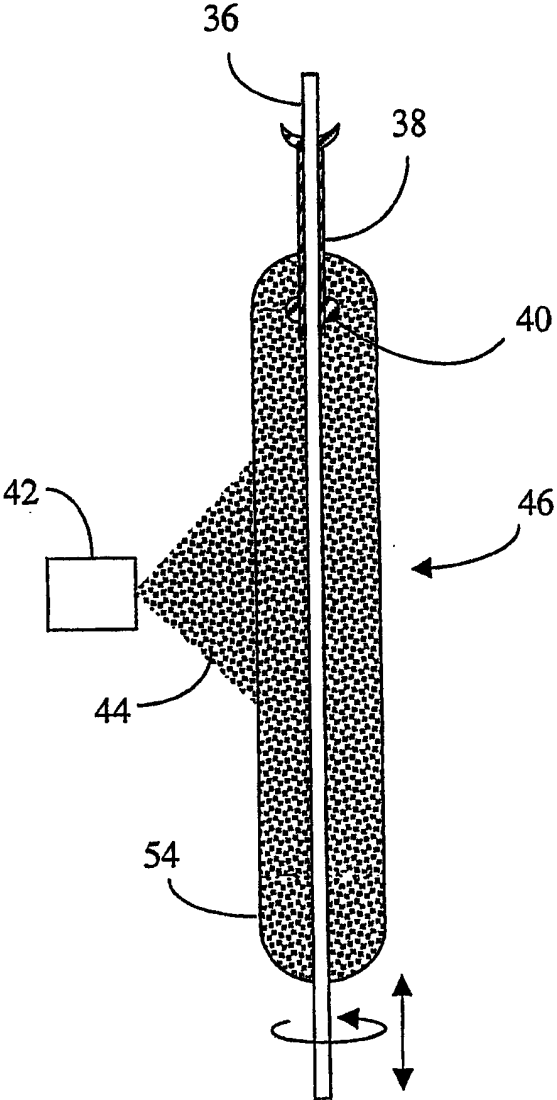


图 5

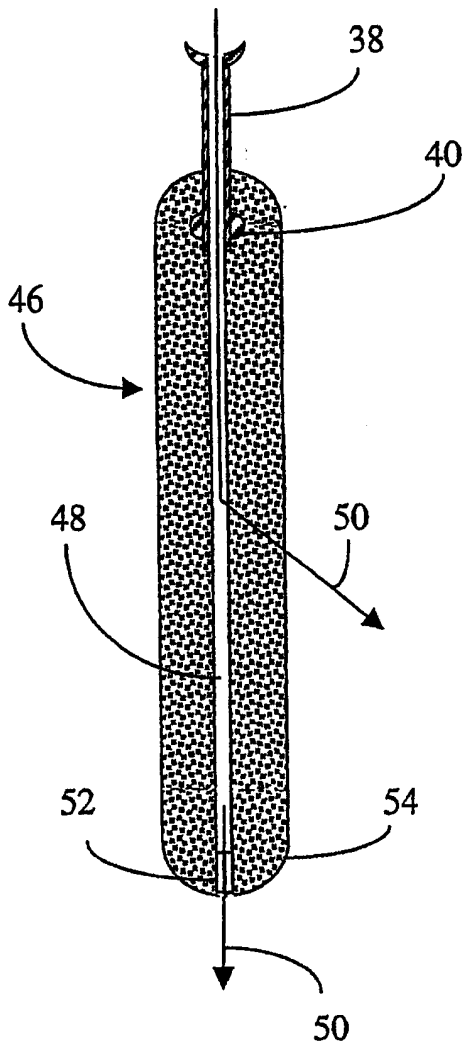


图 6

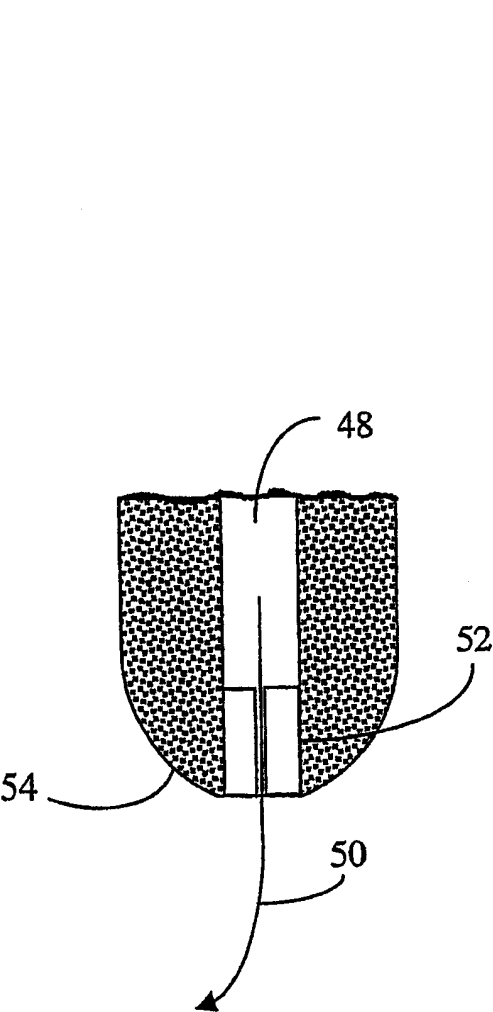


图 7

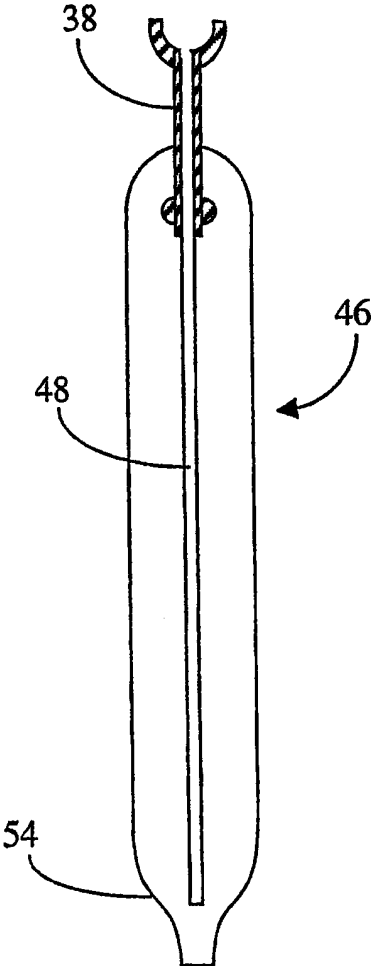


图 8

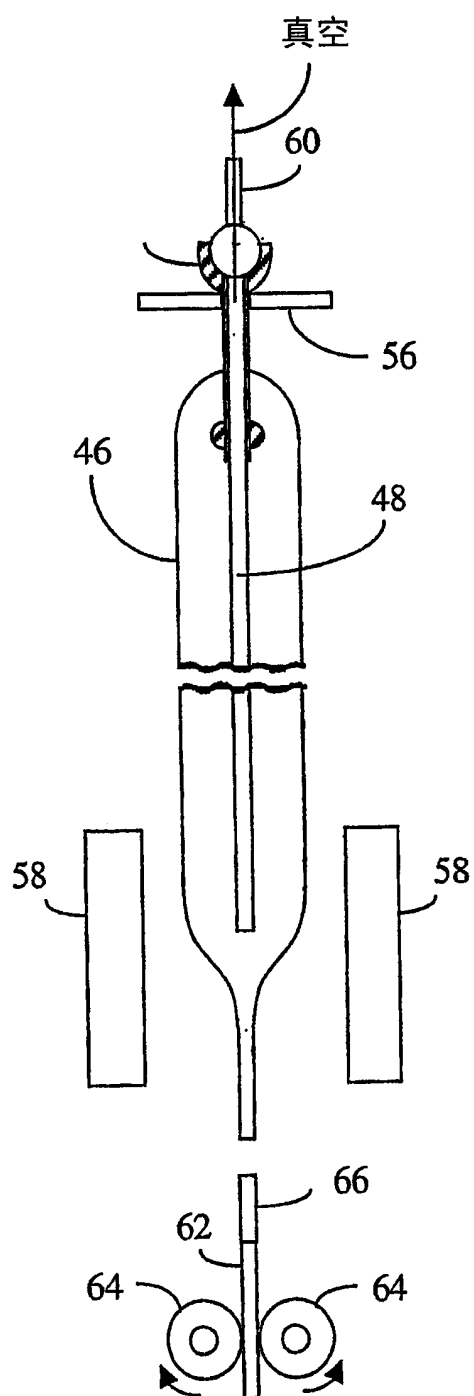


图 9

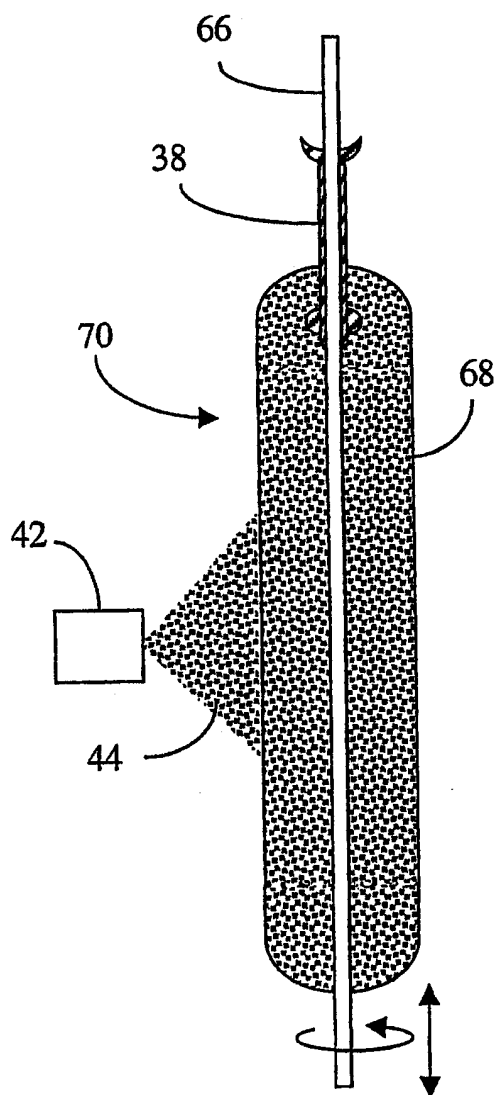


图 10

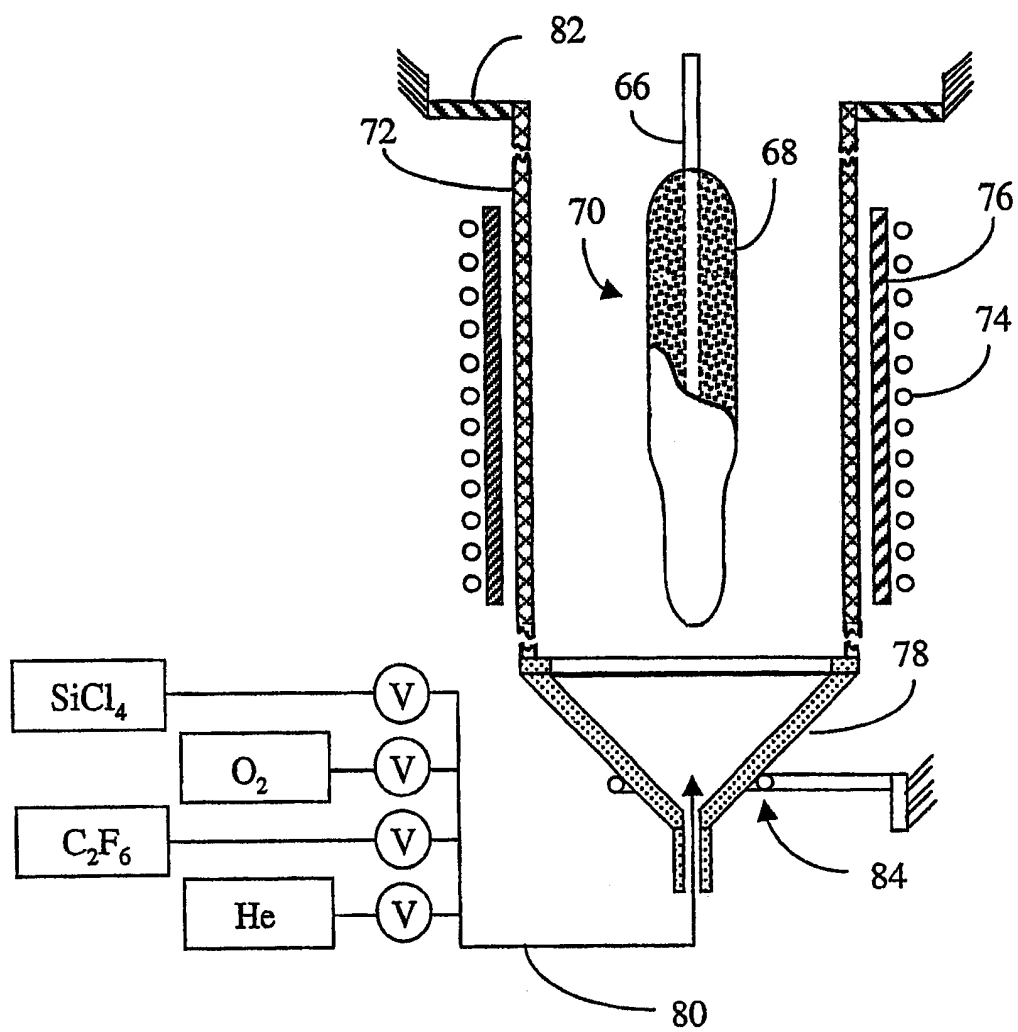


图 11

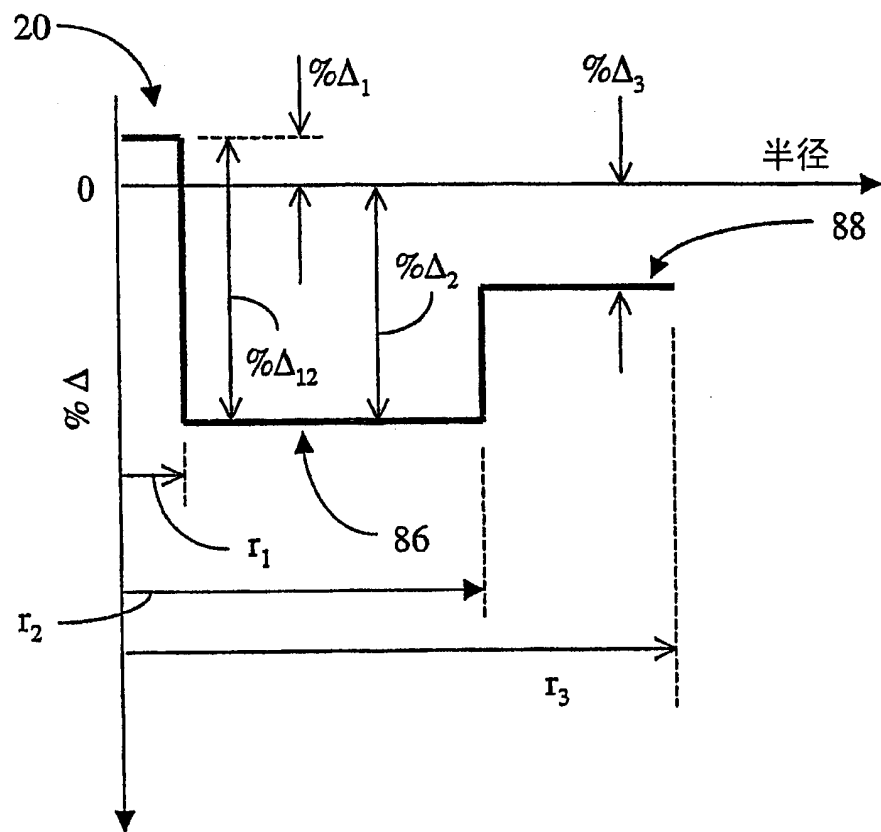


图 13

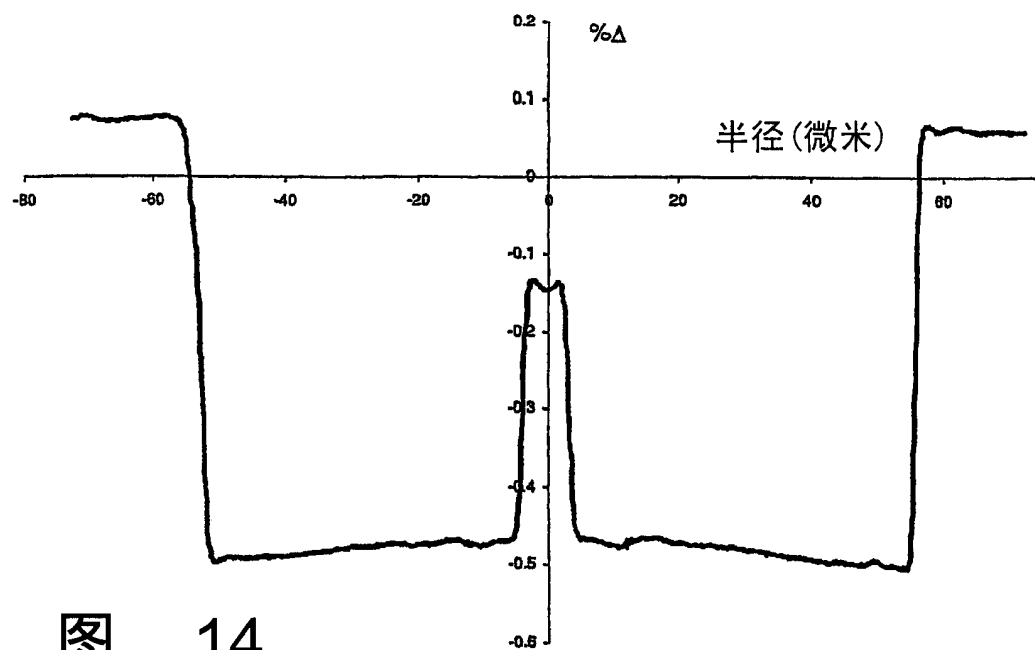


图 14

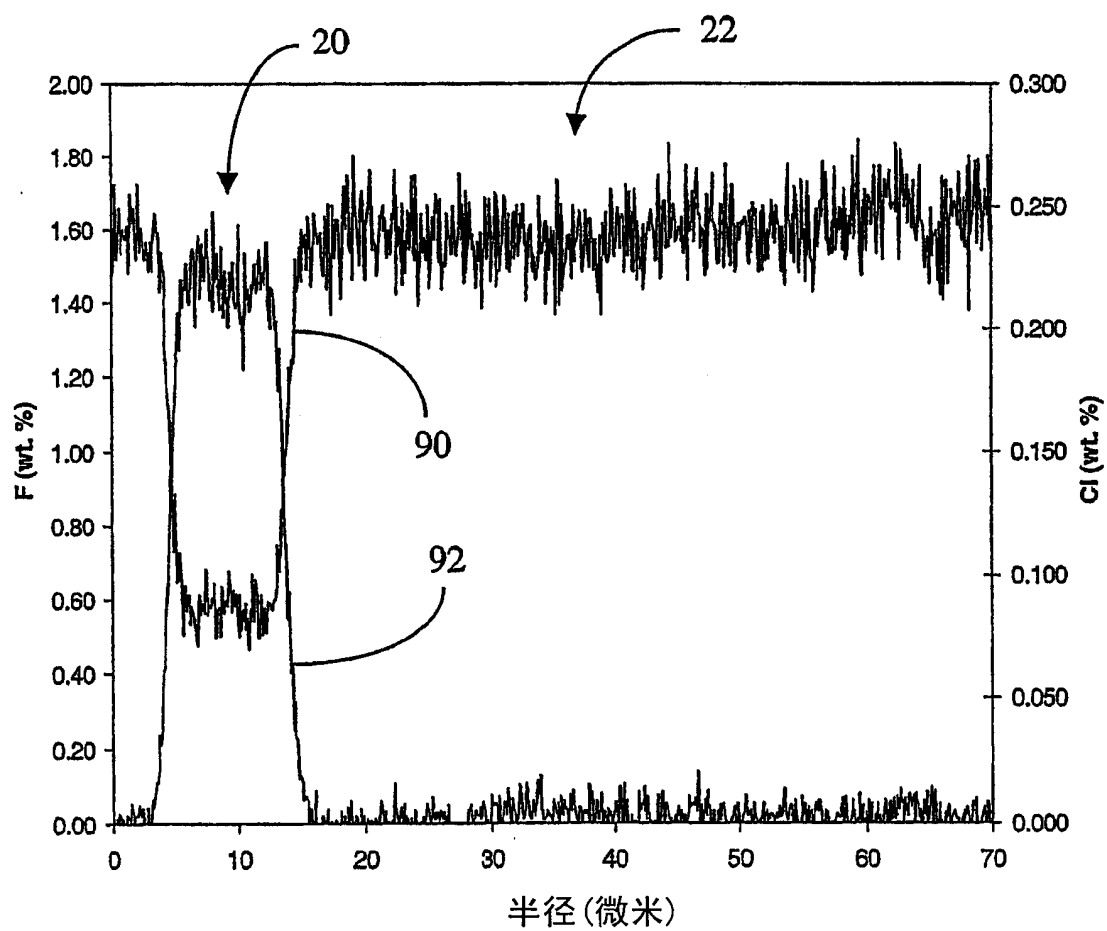


图 15