

文章编号:1673-9981(2010)04-0330-04

掺铋锗酸盐玻璃光纤预制棒的化学腐蚀抛光 对芯包界面缺陷的影响*

张伟南, 王建文, 钱 奇, 徐善辉, 杨中民

(特种功能材料教育部重点实验室, 华南理工大学光通信材料研究所, 广东 广州 510640)

摘 要:通过不同溶液对玻璃表面进行清洗腐蚀,并用片状玻璃在马弗炉中模拟拉丝情况实验,研究了掺铋锗酸盐玻璃光纤纤芯和包层界面在不同的溶液清洗腐蚀条件下的界面缺陷.研究表明,用 $\text{pH}=2.5$ 的 HCl 溶液,能够有效溶解残留在玻璃表面的杂质,最大限度的降低芯包界面的缺陷,避免了芯包界面微晶.在此研究基础上,将同组分的锗酸盐玻璃制成预制棒,在拉丝炉上进行拉丝实验,获得了芯包界面良好的掺铋锗酸盐玻璃光纤.

关键词:锗酸盐玻璃; 预制棒; 化学腐蚀; 界面缺陷

中图分类号: TB302.4

文献标识码: A

近年来,由于波长 $2\ \mu\text{m}$ 附近的激光在医疗、生物学研究、遥感和空间光通信、人眼安全激光雷达等方面的重要应用,输出波长 $2\ \mu\text{m}$ 的光纤激光器得到迅猛的发展^[1].在 $2\ \mu\text{m}$ 激光玻璃基质的选择上,锗酸盐玻璃具有一系列的优异性能:宽的成玻范围、较好的成玻性能、良好的拉丝性能和机械性能,其 $900\ \text{cm}^{-1}$ 声子能量与 Tm^{3+} 交叉弛豫能量传递所需声子能量相匹配,利于提高激光器的量子效率^[2-3].然而,多组分锗酸盐玻璃光纤主要采用管棒法制备光纤预制棒,纤芯与包层玻璃的光学加工质量在很大程度上会影响光纤波导结构,产生较大的附加损耗.锗酸盐玻璃经机械加工抛光后,会在表面留下划痕、坑洞等缺陷,严重时会导致在拉丝过程中纤芯和包层界面产生微晶,并成为激光能量的超强吸收点,降低锗酸盐玻璃的激光负载能力.为提高锗酸盐激光玻璃的表面平整度,避免芯包界面处出现微晶,利用酸性腐蚀液进行化学腐蚀是一种潜在的提高玻璃表面质量的途径^[4-5].本文以锗酸盐系统作为研究对象,对锗酸盐玻璃表面的化学腐蚀抛光进行了初步研究,以期得到良好的光学界面所需的最佳腐蚀抛

光溶液以及抛光反应时间.

1 实验方法

为了研究掺铋钽镱锗酸盐玻璃光纤的纤芯玻璃与包层玻璃化学抛光质量对波导结构的影响,选择了物化性质较为匹配的锗酸盐纤芯玻璃和包层玻璃,其性质列于表1.将纤芯玻璃和包层玻璃加工成 $20\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 2\ \text{mm}$ 的玻璃片,试样表面经机械抛光后用于测试.

用高纯水配制合适浓度的 HCl 溶液,王水($\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$)溶液, $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCl}$ 缓冲溶液.腐蚀温度(25 ± 1) $^\circ\text{C}$,进行腐蚀抛光.经过腐蚀后的玻璃样品在XPS-8C型三筒光学显微镜($500\times$)下观察玻璃的表面形貌.样品经腐蚀抛光后,按图1所示叠放,将样品放入马弗炉中在 $890\ ^\circ\text{C}$ 下保温 $10\ \text{min}$,模仿拉丝过程中芯包界面状态的变化.冷却后的样品侧面经研磨抛光处理,用三筒光学显微镜观察纤芯与包层界面状态并在电脑上成像.

收稿日期:2010-10-20

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(60977060,2009.01-2011.12)

作者简介:张伟南(1954—),男,广东广州人,工程师.

表1 锗酸盐纤芯和包层玻璃的性能参数

	折射率 n_d	转变温度/°C	软化温度/°C	热膨胀系数/ K^{-1}	拉丝温度/°C
纤芯玻璃	1.732	623	718	60×10^{-7}	890
包层玻璃	1.724	630	725	56×10^{-7}	890



图1 实验样品叠放示意图

2 结果与讨论

2.1 被腐蚀后的玻璃表面

BaO-Ga₂O₃-GeO₂ 系统玻璃是由 Ge⁴⁺ 和 Ga³⁺ 离子与氧离子形成四配位的多面体, Ba²⁺ 离子作为网络修饰体存在于网络空隙中, 对 [GaO₄]⁻ 四面体进行电荷补偿. 用化学腐蚀液对锗酸盐玻璃进行腐蚀时, 腐蚀液中的水分子可能会与玻璃反应, 破坏玻璃体的网络结构. 所以, 首先选取玻璃在高纯水中的腐蚀情况, 以排除水分对玻璃腐蚀的影响.

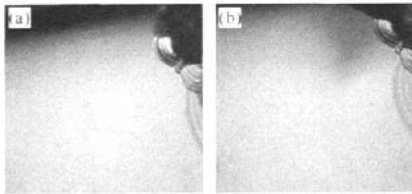


图2 玻璃在高纯水中的腐蚀效果
(a) 腐蚀前; (b) 浸泡腐蚀 6 h 后

玻璃在高纯水中的腐蚀效果如图 2 所示. 由图 2 可见, 经 6 h 浸泡腐蚀后, 玻璃在高纯水中并未发生明显变化. 因此, 在实验中, 在短时间化学腐蚀的情况下, 可以不考虑水的影响. 玻璃经不同腐蚀溶液和腐蚀时间的腐蚀效果列于表 2.

玻璃在酒精、缓冲溶液和王水中腐蚀后效果如图 3 所示. 由图 3 可知, 酒精溶液及 pH=5.6 的 NH₄Cl-HCl 缓冲溶液对玻璃样品的化学腐蚀作用不强, 在 30 min 内, 玻璃的表面未发生明显的变化, 而在王水溶液中玻璃腐蚀较快, 1 min 后即可在其表面出现白色覆盖层.

表2 不同腐蚀溶液及腐蚀时间的腐蚀效果

化学溶液	pH	腐蚀时间 /min	腐蚀效果
酒精	7.0	30	未腐蚀
HCl	2.5	5	腐蚀
HCl	2.5	15	腐蚀
HCl	2.5	30	严重腐蚀
王水	—	5	严重腐蚀
NH ₄ Cl-HCl 缓冲溶液	5.6	5	未腐蚀
NH ₄ Cl-HCl 缓冲溶液	5.6	15	未腐蚀
NH ₄ Cl-HCl 缓冲溶液	5.6	30	弱腐蚀

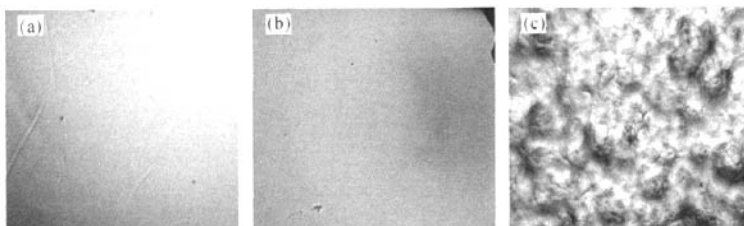


图3 玻璃在酒精、缓冲溶液和王水中腐蚀后效果图
(a) 酒精溶液腐蚀 30 min; (b) NH₄Cl-HCl 腐蚀 30 min; (c) 王水腐蚀 1 min

由图 4 可知在 HCl 溶液中腐蚀较快, 效果明显. 实验结果显示, 通过控制 HCl 溶液的 pH 和腐

蚀时间, 可以得到理想的光滑洁净表面, 并腐蚀出新鲜表面.

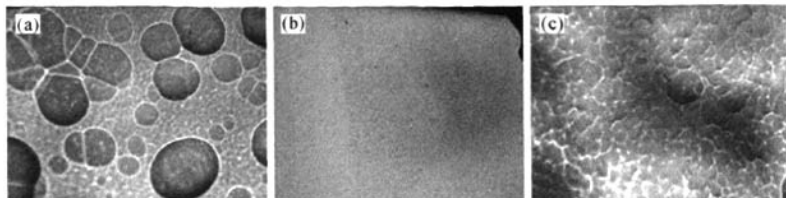


图4 玻璃在 HCl 溶液中腐蚀效果图
(a) 5 min (b) 15 min (c) 30 min

2.2 热处理后芯包界面的状况

在马弗炉中热处理后芯包界面的图像如图 5 所示。由图 5 可知,用酒精和缓冲溶液浸泡清洗后,芯包玻璃经过热处理后,在芯包界面处会产生一层不透明的乳浊状物质,在显微镜下观察,芯包界面不透明。这主要是由于,酒精和缓冲溶液清洗后,玻璃表

面的杂质粒子仍会遗留在玻璃表面上,从而导致了芯包界面的缺陷——微晶化。而用 HCl 和王水腐蚀清洗后,芯包界面缺陷少,无不透明层状物质,这主要是由于杂质粒子在酸蚀的作用下得以溶解,玻璃表面裂纹锐度减弱,从而得到较好的表面状态。

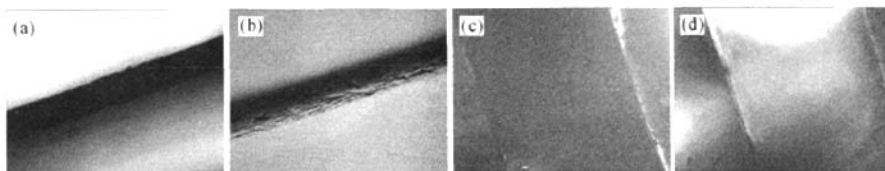


图5 在马弗炉热处理后界面图像
(a) 酒精溶液清洗;(b)缓冲溶液清洗;(c) pH=2 的 HCl 清洗 10 min;(d) 王水清洗 1 min

根据上述实验结果,将同组分的锗酸盐玻璃制成预制棒,玻璃经机械抛光后,用 pH=2.5 的 HCl 溶液清洗 10 min,并在拉丝塔上拉丝。拉丝后的光纤端面如图 6 所示。由图 6 可知,芯包界面良好,没有黑色薄层,缺陷较少,可以预测在这种情况下光纤的波导结构会比较完整。

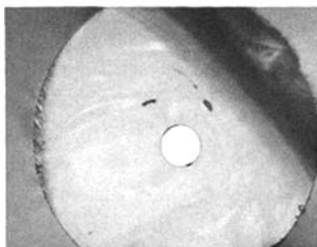


图6 光纤的端面

3 结论

对锗酸盐纤芯玻璃和包层玻璃进行化学腐蚀抛光,以及马弗炉中模拟拉丝过程的研究表明,用 pH=2.5 的盐酸溶液对玻璃进行化学腐蚀抛光,能够有效溶解残留在玻璃表面的杂质,去除尖锐的裂纹,最大限度地降低芯包界面的缺陷。而用王水溶液腐蚀抛光,虽然也能有效溶解残留在玻璃表面的杂质,但由于王水对玻璃的腐蚀严重,不易控制腐蚀程度,在很短的时间就能使玻璃表面出现白色覆盖层,造成芯棒尺寸不匹配,不宜用于光纤预制棒的清洗抛光。酒精溶液和缓冲溶液对玻璃表面的残留杂质粒子起不到溶解消除的作用,因此也不适用于光纤预制棒的清洗。

参考文献:

- [1] BARNES N P, WALSH B M, REICHLER D J, et al. Tm: fiber lasers for remote sensing[J]. *Opt Mater*, 2009, 31: 1061-1064.
- [2] WU J F, YAO Z D, ZONG J, et al. Highly efficient high-power thulium-doped germanate glass fiber laser [J]. *Opt Lett*, 2007, 32: 638-640.
- [3] YU Shenlei, YANG Zhongmin, XU Shanhui. Judd-Ofelt and laser parameterization of Tm^{3+} -doped barium gallo-germanate glass fabricated with efficient dehydration methods[J]. *Opt Mater*, 2009, 31: 1723-1728.
- [4] 冯正蓉. 光纤强度与预制棒表面处理技术[J]. *光纤与电缆及其应用技术*, 1996(2): 45-49.
- [5] 林达愿, 杨钢锋, 邓再德. 玻璃加工质量对有源光纤芯包界面缺陷的影响[J]. *武汉理工大学学报*, 2006, 28(1): 4-6.

Effect of chemical polishing on interface defects in Tm^{3+} -doped germanate glass fiber perform

ZHANG Wei-nan, WANG Jian-wen, QIAN Qi, XU Shan-hui, YANG Zhong-min

(Key Lab of Special Functional Materials, Ministry of Education, and Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Chemical polishing with different solutions and imitating fiber drawing with glass sheets were adopted, the effect of chemical polishing quality on defects of interface in Tm^{3+} -doped germanate glass fiber perform was investigated. The results show that HCl with $pH=2.5$ can dissolution impurities efficiently. According to the analyses, the germanate glass fiber perform was made to draw glass fibers with little defects between core and cladding.

Key words: germanate glass; perform; chemical polishing; interface defects