

文章编号: 1672-8785(2014)04-0007-06

碲基硫系长波红外传输 光纤的研究进展

任 和^{1,2} 陶光明^{2*} 杨安平¹ 郭海涛³ 杨 光⁴
许彦涛³ 王训四⁵ 杨志勇^{1*}

- (1. 江苏师范大学物理与电子工程学院, 江苏徐州 221116 ;
2. CREOL, The College of Optics and Photonics, University of Central Florida, Orlando, Florida 32816 ;
3. 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 陕西西安 710119 ;
4. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072 ;
5. 宁波大学高等技术研究院红外材料与器件实验室, 浙江宁波 315211)

摘要: 碲基硫系光纤在 $2 \sim 16 \mu\text{m}$ 光谱范围具有优异的透射性能。近年来, 它们作为长波红外传输介质备受关注。回顾了碲基硫系光纤的研究历史和现状, 分析总结了用双坩埚法、棒管法、堆积挤出法和复合材料棒管挤出法制备碲基硫系光纤的特点, 并对碲基硫系光纤的发展前景进行了展望。

关键词: 硫系玻璃; 红外光纤; 碲化物; 光纤预制棒

中图分类号: TN253 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2014.04.002

Research Progress of Tellurium-based Chalcogenide Long-wave Infrared Transmitting Fibers

REN He^{1,2}, TAO Guang-ming^{2*}, YANG An-ping¹, GUO Hai-tao³, YANG Guang⁴
XU Yan-tao³, WANG Xun-si⁵, YANG Zhi-yong^{1*}

- (1. School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China;
2. CREOL, The College of Optics and Photonics, University of Central Florida, Orlando, Florida 32816, USA;
3. State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China;
4. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;
5. Laboratory of Infrared Material and Devices, Advanced Technology Research Institute, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Tellurium-based chalcogenide fibers have excellent transmission properties in the spectral range from $2 \mu\text{m}$ to $16 \mu\text{m}$. In recent years, they have been paid much attention as the long-wave infrared transmitting materials. The research history and status of tellurium-based chalcogenide fibers are reviewed. The fabrication approaches for fabricating tellurium-based chalcogenide fibers, such as double crucible, rod-in-tube, multi-material stacked coextrusion and multi-material rod-in-tube coextrusion, and

收稿日期: 2014-03-05

基金项目: 国家自然科学基金(61205207; 61177084); 江苏高校优势学科建设工程

作者简介: 任和(1989-), 男, 江苏徐州人, 硕士研究生, 主要从事红外光纤方面的研究。

E-mail: heren1989@gmail.com

* 通讯作者: E-mail: guangmingtao@gmail.com; yangzhiyong@jsnu.edu.cn

their characteristics are analyzed and summarized. The potential applications and prospects of the fibers are discussed.

Key words: chalcogenide glass; infrared fiber; telluride; fiber preform

0 引言

红外传输光纤在红外激光传输、化学和生物传感、热像素传送和空间探测等领域^[1-6] 均具有重要的应用。目前，常用的红外传输光纤主要有氟化物光纤、卤化银光纤、硫系光纤(包括硫化物、硒化物和碲化物光纤)和空心光纤。氟化物光纤^[7,8] 在0.5~5 μm 波段范围的传输性能优异，传输损耗低至0.1 dB/m 以下，但当波长大于5 μm 时，由于多声子吸收效应，光纤损耗会随波长的增加而急剧增大。卤化银光纤^[5,9] 可传输4~16 μm 的红外光，对于10.6 μm 的红外光，传输损耗可低至0.5 dB/m 以下。但此类光纤易老化，且具有光敏性。空心光纤^[10,11] 具有极宽的红外传输波段，激光损伤阈值高，但弯曲损耗也较高，且不易制备长距离的光纤。硫系光纤^[1,12] 由于热稳定性和化学稳定性好，红外传输范围宽，应用范围广和易制备，近年来已成为红外光纤领域的研究热点。

1965年，Kapany等^[13] 制备了世界上第一根红外光纤As₂S₃，它在2~8 μm 范围的传输损耗超过10 dB/m。随后，科研人员开发了多种硫系光纤，并通过各种制备和提纯方法^[14-16] 降低了光纤的传输损耗，提高了光纤的机械强度。目前，As₂S₃光纤在3~5 μm 范围的最低传输损耗为12~14 dB/km，硒化物光纤在2~9 μm 范围的传输损耗水平可低至50~300 dB/km^[12,15]。随着量子级联激光器(QCL)的快速发展和分子传感技术的不断进步，长波红外传输光纤受到了越来越多的关注^[12,16-18]。而且随着各国太空探索计划的逐步实施，2~20 μm 传输光纤的需求强烈^[6,19]。此外，可工作在复杂电磁环境中的高性能8~12 μm 热像传输光纤已被提上日程，如美国海军近期的目标是研制512×512 热像光纤束。碲基硫系玻璃光纤在这些领域显示出了巨大的应用潜力，吸引了众多研究人员的关注。本

文回顾了长波红外传输碲基硫系玻璃光纤的研究进展，总结了碲基硫系光纤的制备方法，并展望了其发展前景。

1 碲基硫系光纤的研究现状

不同体系碲基硫系光纤的性能参数见表1。其中，Ge—Se—Te 是已知最为稳定的碲基硫系玻璃之一。1986年，Katsuyama等^[20] 用Ge₂₂Se₂₀Te₅₈玻璃制备了在10.6 μm 波长处传输损耗为1.5 dB/m 的无包层光纤。随后，Nishii等^[21] 制备了在10.6 μm 处传输损耗为1.7 dB/m 的Ge—Se—Te/Ge—As—Se—Te 纤芯—包层结构光纤。2010年，Maurugeon等^[22] 为实现硫系光纤在远红外波段的应用，制备了富Te的Ge₂₁Se₃Te₇₆/Ge₂₁Se₈Te₇₁光纤，然而由于电导率高会导致光纤损耗很高，该光纤在4~15 μm 处的最低传输损耗大于7 dB/m。

Ge—As—Se—Te 玻璃的转变温度较高，热稳定性较好。1986年，Wehr M等人^[23] 制备了以聚合物为包层的Ge₂₅As₁₃Se₂₇Te₃₅光纤，其在10.6 μm 波长处的吸收损耗为2~3 dB/m。随后，Nishii J等人^[24] 制备了在8.5 μm 损耗为0.6 dB/m 的Ge₂₅As₂₀Se₂₅Te₃₀/Ge₂₀As₃₀Se₃₀Te₂₀光纤。1994年，美国海军实验室(NRL)制备了无包层的Ge₃₀As₁₀Se₃₀Te₃₀光纤^[25]，其在5.25~9.5 μm 和10.6 μm 波长的损耗分别为1 dB/m 和1.88 dB/m。2010年，Yang^[26] 等制备了Ge₂₀As₂₀Se₁₆Te₄₄/Ge₂₀As₂₀Se₁₈Te₄₂单模光纤，该光纤在6~10 μm 波长处的吸收损耗为3~4 dB/m。

Te—X 玻璃是20世纪90年代Zhang等开发的一类长波红外传输硫系卤化物玻璃^[27-29]。他们制备的Te—X光纤在7~10 μm 波段的最低损耗为0.5 dB/m。由于此类玻璃的热学性能较差，化学性质不稳定，后来受到的关注较少。最近，他们又报道了有关(GeTe₄)_{100-x}(AgI)_x玻璃的研

表 1 碲基硫系光纤及性能参数

Fiber	Glass composition	Spectral Range (μm)	Loss (dB/m) Wavelength (μm)	Fiber type	References
Ge–Se–Te	Ge ₂₂ Se ₂₀ Te ₅₈	2.0–10	1.5 (10.6)	core only	[20]
	Ge ₂₇ Se ₁₈ Te ₅₅	3.0–12	0.6/1.5 (9/10.6)	core only	[21]
	Ge _{25–35} Se _{15–25} Te _{45–60/} Ge _{10–25} As _{10–35} Se _{20–40} Te _{20–45}	4.0–12	0.2–0.7/1.7–1.8 (8/10.6)	core/cladding	[21]
Ge–As–Se–Te	Ge ₂₁ Se ₃ Te _{76/} Ge ₂₁ Se ₈ Te ₇₁	4.0–15	20 (4.0–15)	core/cladding	[22]
	Ge ₂₅ As ₁₃ Se ₂₇ Te _{35/} polymer	6.0–11	0.2–3 (6–11)	core/cladding	[23]
	Ge ₂₅ As ₂₀ Se ₂₅ Te _{30/} Ge ₂₀ As ₃₀ Se ₃₀ Te ₂₀	3.0–12	0.6 (8.5)	core/cladding	[24]
Te-based halide	Ge ₃₀ As ₁₀ Se ₃₀ Te ₃₀	3.0–11	0.11 (6.6)	core only	[25]
	Ge ₂₀ As ₂₀ Se ₁₆ Te _{44/} Ge ₂₀ As ₂₀ Se ₁₈ Te ₄₂	5.0–12	3–4 (6–10)	core/cladding	[26]
	Te-X	3.0–13	0.5 (9.0–10)	core/cladding	[27]
As–Se–Te	Te ₂ Se ₄ As ₃ I	3.0–13	<1 .0 (5.0–9)	core only	[28]
	Se _{3.9} As _{3.1} Te ₂ I/ Se ₄ As ₃ Te ₂ I	3.0–13	1 (9)	core/cladding	[28]
	Se _{4.6} As _{2.9} I _{0.5} Te _{2/} Te ₂ Se ₅ As _{2.5} I _{0.5}	3.0–13	—	core/cladding	[29]
Ge–Ga–Te	(GeTe ₄) ₉₀ (AgI) ₁₀	4–15	—	core only	[18]
	As ₃ Se _{4.5} Te _{2.5/} As ₃ Se ₅ Te ₂	2.0–12	1.7 (6.5–9.5)	core/cladding	[30]
	As ₄₀ Se ₃₅ Te ₂₅	2.0–12	0.07 (7.3)	core only	[31]
As–Se–Te	As ₅₀ Se ₂₀ Te ₃₀	2.0–12	0.04 (6.7)	core only	[31]
	As ₃₉ Se _{42.4} Te _{18.6/} As ₃₉ Se _{42.7} Te _{18.3}	2.5–12	0.33 (7.5)	core/cladding	[32]
	Ge ₁₅ Ga ₁₀ Te ₇₅	—	—	core only	[19]

究^[18], 并将(GeTe₄)₉₀(AgI)₁₀玻璃拉成了光纤, 但未给出光纤的传输损耗。

As–Se–Te 玻璃具有良好的抗析晶能力。2003 年, Coq 等^[30]制备了具有纤芯 / 包层结构的

As–Se–Te 光纤, 其在 6.5~9.5 μm 波长处的最低损耗为 1.7 dB/m。随后, Shiryaev 等^[31]通过多次物理和化学提纯方法制备了玻璃, 降低了光纤的传输损耗。无包层 Te₃₀As₅₀Se₂₀ 玻璃光纤在 6.7 μm

波长处的最低传输损耗为 0.04 dB/m，具有纤芯 / 包层结构的 $\text{As}_{39}\text{Se}_{42.4}\text{Te}_{18.6}/\text{As}_{39}\text{Se}_{42.7}\text{Te}_{18.3}$ 单模光纤在 7.5 μm 波长处的最低传输损耗为 0.33 dB/m^[32]。

Ge–Ga–Te 玻璃的抗析晶能力较弱。Danto 等对该玻璃体系做了系统的研究^[19]，发现了组成为 $\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{Te}_{15}$ 的稳定玻璃，并将其拉制成了光纤，但未报道光纤的传输损耗。

在过去二十多年里，红外传输碲基硫系光纤的研究主要涉及了玻璃体系的优化、材料的纯化、制备工艺的改进、新型碲基玻璃的探索、长波红外传输波段的延伸和光纤应用的拓展。目前，碲基硫系多模光纤的最低传输损耗为 0.04 dB/m(在 6.7 μm 波长处)，单模光纤的最低传输损耗为 0.33 dB/m(在 7.5 μm 波长处)。光纤可应用的波段范围为 2~16 μm，相关研究主要集中以下几个方面：(1) 光纤在分子传感和空间探测方面的应用^[6,12,17,22,26]；(2) 低损耗、高机械性能光纤的制备途径^[16,26,33]；(3) 空心微结构光纤的制备技术^[12,34]。

2 碲基硫系光纤的制备工艺

目前碲基硫系光纤的制备方法有双坩埚法^[21,35]、棒管法、堆积挤出法^[36~38]和复合材料棒管挤出法^[33]，在不同条件下它们各有优势。

2.1 双坩埚法

双坩埚法制备光纤的装置由 2 个石英坩埚组成，如图 1(a) 所示。纤芯和包层材料分别放在 2 个坩埚中，通过调节坩埚的出口尺寸和气体压力拉制不同芯包比的光纤。用此方法制备的光纤纤芯与包层间散射缺陷少，有利于制备低损耗光纤，但对于设备要求很高，要求纤芯和包层材料具有极好的抗析晶能力。由于纤芯包层比率很难达到均匀，因此它不适用于制备复杂结构光纤。目前仅 Nishii^[21] 和 Neindre^[29] 等分别利用该方法制备了 GeSeTe/GeAsSeTe 和 AsTeSeI 碲基硫系光纤。

2.2 棒管法

棒管法把纤芯玻璃棒直接插进包层玻璃管中形成光纤预制棒，然后拉制成光纤，如图 1(b) 所示。与双坩埚法相比，此方法易于控制光纤丝径的均匀性和芯包比。但该方法的难点在于须先制备出具有较高光学质量的芯棒和套管。直径不小于 10 mm 的高光学质量纤芯玻璃棒可采用熔融–淬冷法直接获得，无需后续加工。制备单模光纤通常需要较小的芯包比，制备预制棒一般用小直径(2~5 mm)的芯棒配合内外径比小的包层套管，而小直径的芯棒则常采用浇筑法、拉棒法或钻棒法制备。

浇铸法通过将大直径石英管中熔制均匀的玻璃液倒入细管中成型以得到所需尺寸的芯棒，如图 1(c) 所示。该方法工艺简单，但制备的玻璃棒芯径通常不小于 3 mm。拉棒法是在惰性气体保护下将大直径的玻璃芯棒拉成所需尺寸的细棒，如图 1(d) 所示。该方法产率高，对制备芯径小于 3 mm 的细棒尤其有利。钻棒法利用空心钻在大尺寸玻璃棒上钻取所需尺寸的玻璃棒，抛光后可得到表面良好的芯棒，但由于硫系玻璃的机械强度小、硬度低，因此对钻棒技术和抛光技术要求苛刻，成品率较低。

硫系玻璃包层套管一般采用旋转法和打孔法获得。旋转法是利用高速旋转物体的离心效应制作玻璃管，如图 1(e) 所示。在高温下，将装有适量玻璃熔液的密闭石英管取出并安装到旋转装置中，通过高速旋转使石英管内的玻璃熔液形成空心管。为保证玻璃管壁厚的均匀性，高速旋转时需始终保持石英管水平，同时保证旋转装置的轴心与石英管的轴心高度重合。图 1(f) 给出了 Xu 等^[39] 采用旋转法制备的硫系玻璃管样品。旋转法的优点是得到的玻璃管内壁光滑，无损伤和划痕，无需后续加工；缺点是很难制备内外径比小于 0.3 的玻璃管。打孔法是通过用钻孔机在玻璃棒上打孔得到光纤包层玻璃管的。此方法可在同一尺寸的玻璃棒上得到不同内径的玻璃管，易控制光纤芯包比。然而由于硫系玻璃机械性能较差，对打孔技术要求高；且得到的玻璃管内壁粗糙，需对其进行精密抛光；另外该方法不易制备内外径比大于 0.6 的玻璃管。最近，

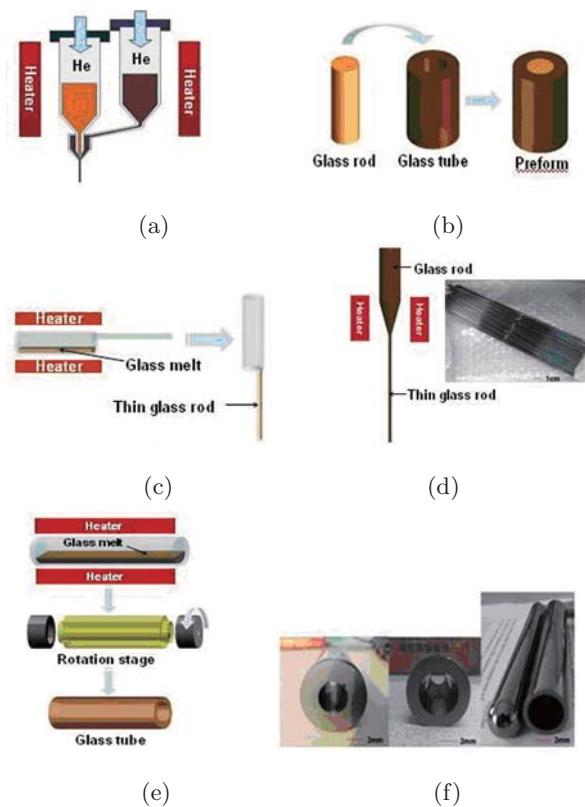


图 1 (a) 双坩埚法示意图 (b) 棒管法示意图
(c) 浇铸法制备细玻璃棒示意图 (d) 拉棒法制备细玻璃棒示意图, 插图为制备的细玻璃棒 (e) 旋转法制备玻璃管示意图 (f) 采用旋转法制备的不同内外径比的玻璃管

Yang 等^[26] 利用该方法得到了包层玻璃管, 并制备了碲基硫系单模光纤。

2.3 堆积挤出法

堆积挤出法利用模具通过活塞的压力迫使加热到软化态的玻璃从模具出口挤出从而得到光纤预制棒的, 如图 2(a) 所示。挤压过程中, 下层玻璃会自然包裹在外层, 上层玻璃被包在内层, 形成光纤预制棒。该方法对玻璃的预处理要求简单, 且纤芯和包层玻璃在挤压过程中粘合良好, 无气泡。采用不同模具可得到各种形状的玻璃棒, 也可用合适模具得到包层玻璃管。由于芯包比是通过被挤压的两种玻璃的厚度粗略调节的, 操作时不易精确控制。值得注意的是, 文献 [37] 和 [38] 使用具有与玻璃类似热性能的高分子材料与玻璃共同挤压, 首次在单一挤压过程中得到了多种材料结构的光纤预制棒。

2.4 复合材料棒管挤出法

复合材料棒管挤出法^[33] 是通过将棒管法与挤压法相结合制备预制棒的。如图 2(b) 所示, 将芯棒插入包层管中, 然后再将包层管插入聚合物圆筒中得到坯料, 随后将坯料放入模具中加热至材料软化, 通过活塞对材料施压得到复合材料预制棒。该方法可消除纤芯与包层材料间的缝隙, 减少界面缺陷; 由于聚合物的保护, 光纤拉制过程中几乎不会被污染, 同时聚合物可极大增强玻璃光纤的机械强度, 使得光纤的拉制过程变得十分顺利。此方法的局限在于要求所用聚合物的软化温度与玻璃的软化温度相匹配。

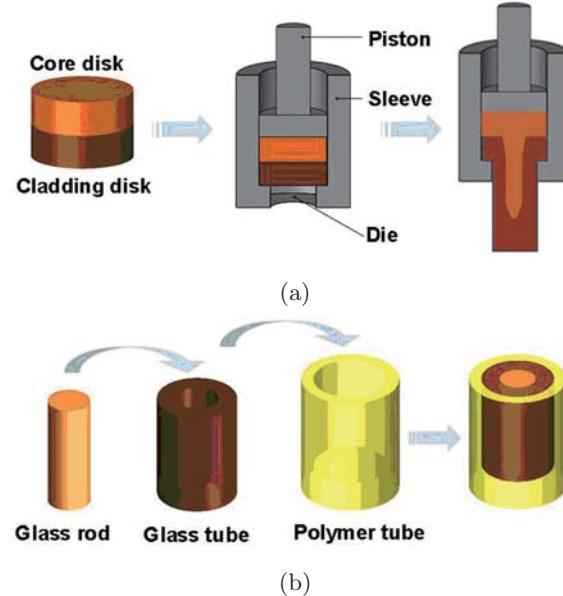


图 2 (a) 堆积挤出法制备光纤预制棒示意图 (b) 复合材料棒管挤压法中坯料制备示意图

3 展望

近年来, 长波红外传输光纤受到了越来越多关注。目前, 碲基硫系玻璃光纤面临的挑战主要有: (1) 如何获得在 5~15 μm 波段传输性能优异的低损耗光纤。针对此方面, 科研人员正在通过优化玻璃组成研制新配方玻璃以及平衡 Te 基玻璃电导率与低损耗波长范围^[17,18,42,43]。 (2) 如何获得光纤间无串扰的高性能光纤束。以此为目的, 科研人员正在单丝间引入缓冲层、制备方形光纤和提高光纤占空比^[4] 等方面进行尝试。 (3) 如何获得高机械性能低损耗的单模光纤。科

研人员正在提纯方法、预制棒制备和拉丝途径、引入高机械性能聚合物保护层^[26,32,33,38]等方面做出努力。另外,太空领域应用对玻璃材料的要求非常严格,除了热稳定性和机械强度等性能指标外,还要求具有优良的耐 γ 射线辐射性能。而目前对于硫系玻璃耐辐照性能还缺乏系统性研究,特别是在碲基硫系玻璃耐辐照性能研究方面仍处于空白^[44]。

参考文献

- [1] Sanghera J S, Shaw L B, Aggarwal I D. Applications of Chalcogenide Glass Optical Fibers [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2002, **5**(12): 873–883.
- [2] Sanghera J S, Shaw L B, Aggarwal I D. Chalcogenide Glass-fiber-based Mid-IR Sources and Application [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2009, **15**(1): 114–119.
- [3] Lavi Y, Millo A, Katzir A. Thin Ordered Bundles of Infrared-transmitting Silver Halide Fibers [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(24): 241122.
- [4] Shaw B, Gibson D, Nguyen V, et al. IR Imaging Bundles for HWIL Testing [C]. *SPIE*, 2011, **8015**: 801503.
- [5] Raichlin Y, Katzir A. Fiber-optic Evanescent Wave Spectroscopy in the Middle Infrared [J]. *Applied Spectroscopy*, 2008, **62**(2): 55–72.
- [6] Bureau B, Maurugeon S, Charpentier F, et al. Chalcogenide Glass Fibers for Infrared Sensing and Space Optics [J]. *Fiber and Integrated optics*, 2009, **28**(1): 65–80.
- [7] Zhu X, Peyghambarian N. High-power ZBLAN Glass Fiber Lasers: Review and Prospect [J]. *Advances in Optoelectronics*, 2010, **10**: 501956.
- [8] Bei J F, Monro T M, Hemming A, et al. Reduction of Scattering Loss in Fluoroindate Glass Fibers [J]. *Optical Materials Express*, 2013, **3**(9): 1285–1301.
- [9] 高建平, 卞蓓亚, 陈惠民, 等. 卤化银多晶光纤传输 CO₂ 激光性能的研究 [J]. *无机材料学报*, 2000, **15**(1): 119–123.
- [10] Harrington J A. A Review of IR Transmitting Hollow Waveguide [J]. *Fiber and Integrated Optics*, 2000, **19**(3): 211–227.
- [11] Harrington J A. Infrared Hollow Waveguides: An Update [C]. *SPIE*, 2008, **6852**: 68520M.
- [12] Shiryaev V S, Churbanov M F. Trends and Prospects for Development of Chalcogenide Fibers for Mid-infrared Transmission [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, **377**: 225–230.
- [13] Kapany N S, Simms R J. Recent Developments of Infrared Fiber Optics [J]. *Infrared Physics*, 1965, **5**(2): 69–75.
- [14] Churbanov M F. High-purity Chalcogenide Glasses as Materials for Fiber Optics [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, **184**: 25–29.
- [15] Snopatin G E, Shiryaev V S, Plotnichenko V G. High-purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics [J]. *Inorganic Materials*, 2009, **45**(13): 1439–1460.
- [16] Conseil C, Shiryaev V S, Cui S, et al. Preparation of High Purity Te-rich Ge-Te-Se Fibers for 5~15 μm Infrared Range [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2013, **31**(11): 1703–1707.
- [17] Zhang S, Zhang X, Barillot M, et al. Purification of Te75Ga10Ge15 Glass for Far Infrared Transmitting Optics for Space Application [J]. *Optical Materials*, 2010, **32**: 1055–1059.
- [18] Conseil C, Bastien J C, Boussard-Pledel C, et al. Te-based Chalcogenide Glasses for Far-infrared Optical Fiber [J]. *Optical Materials Express*, 2012, **2**: 1470–1477.
- [19] Danto S, Houizot P, Boussard-Pledel C, et al. A Family of Far-Infrared-Transmitting Glasses in the Ga-Ge-Te System for Space Applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, **16**(14): 1847–1852.
- [20] Katsuyama T, Matsumura H. Low loss Te-based Chalcogenide Glass Optical Fibers [J]. *Applied Physics Letters*, 1986, **49**(1): 22–23.
- [21] Nishii J, Yamashita T, Yamagishi T. Chalcogenide Glass Fiber with a Core-cladding Structure [J]. *Applied Optics*, 1989, **28**(23): 5122–5127.
- [22] Maurugeon S, Boussard-Pledel C, Troles J, et al. Telluride Glass Step Index Fiber for the Far Infrared [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2010, **28**(23): 3358–3363.
- [23] Wehr M, Le Sergent C. Properties of Telluride Based Chalcogenide Glass Fibers for Thermal Infrared Transmission [C]. *SPIE*, 1986, **618**: 130–134.
- [24] Nishii J, Yamashita T, Yamagishi T. Low Loss Chalcogenide Glass Fiber with Corecladding Structure [J]. *Applied Physics Letters*, 1988, **53**(7): 553–554.
- [25] Sanghera J S, Nguyen V Q, Pureza P C, et al. Fabrication of Low-Loss IR-Transmitting Ge₃₀As₁₀Se₃₀Te₃₀ Glass Fibers [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 1994, **12**(5): 737–741.

(下转第 30 页)