

红外光学纤维发展近况

袁启华 张克立 王建何 钟兴厚

(武汉大学化学系)

摘要——本文叙述了红外光学纤维对材料的基本要求。介绍了氧化物、硫族化合物、卤化物红外光学纤维材料的研究情况。讨论了卤化物材料的优越性。在卤化物材料中,由于 ZrF_4 和 AlF_3 系玻璃有较好的物理化学性质,以及极低的固有损耗值,它们被认为是最有希望的红外光学纤维材料,并且已拉制成了几米长的试验纤维。

一、引言

低损耗光学纤维的发展,促进了光传输技术的进步。随着光纤传输特性的深入研究,应用范围不断扩展,对光学纤维的性能要求也愈益增多。在光通信传输中,为了使传输容量增大,传输距离延长,要求有单模、零色散带域宽的长波长光纤。在激光加工熔焊中,需要大功率、高能量光能,要求光纤能传输 $10.6\mu m$ CO_2 激光的红外光波。在计测技术中,为了适应多种用途的计测和传感目的,要求光纤在 $2\sim 40\mu m$ 的波长范围内都具有良好的红外波导性能;只有红外范围的光波导,才可以使材料的瑞利散射(与波长四次方成反比)和杂质吸收降低到最小,才能获得足够低的光损耗来满足这些应用领域的要求。由此,红外光学纤维材料的研究将成为发展第五代光传输技术的基础,引起人们越来越多的注意^[1-5]。

红外透明材料很多,大致可分为:重金属氧化物、硫族化合物、卤化物等。作为红外光学纤维材料,有以下几个要求^[6-9]:

1. 可透过 $2\sim 10.6\mu m$ 或更长的光波,具有低的吸收和散射损耗,对短距离传输,要求吸收系数小于 $10^{-3}cm^{-1}$ 。
2. 材料易精制获得,并能加工成纤维。
3. 稳定性好,对水、大气和特定环境的抗腐蚀性能好。
4. 转变温度适中。过高则加工困难,过低则稳定性能差。

为了获得在大于 $2\mu m$ 波长处透明的红外光纤材料,一方面可以从原有的红外材料中寻找成纤性能良好的材料,另一方面还须广泛地探寻新的红外透光材料,研制新型的红外光学纤维^[10]。

二、氧化物红外光学纤维材料

石英系玻璃是氧化物系玻璃材料之一,虽然在波长 2 微米处仍有透过,但已不适宜在该波长上作为光学纤维材料使用。加入 P_2O_5 、 GeO_2 、 TiO_2 后,使用波长也只能扩展到 $2.2\mu m$ 附近^[5, 5a],要向更长的波长扩展,须使用原子量较大的元素作基体,这意味着使用重金属元素的氧化物玻璃。重金属元素氧化物玻璃,其红外透明区可延伸到 $5\sim 7\mu m$,但金属氧化物原子量越大,其折射率也越大,使材料的散射损耗增加。这可从 Pinnow 等人根据电子波动模型导出的散射损耗关系式看到^[8, 9]:

$$\alpha_{so} = (8\pi/3)n^8\lambda^{-4}p^2k\beta T_g,$$
 (1)

散射损耗与折射率的八次方成正比,在折射率增大时,散射损耗也迅速增加。因此,仅用提高基本原子量的方法来获得低损耗红外纤维显然是不行的。

目前研究得较多的氧化物红外玻璃材料有: 三族的铝、镧系列;四族的锗、铅系列;五族的砷、锑、铋系列;和六族的碲系列,如表 1 所示^[9, 5-7, 11-15]。

表 1 氧化物红外玻璃材料

组 成	透 过 波 长 (μm)	折 射 率	软 化 温 度 ($^{\circ}C$)	损 耗 (dB/km)
Al_2O_3-CaO	0.4~5	1.65	(结晶化)	—
La_2O_3 系	0.4~5	1.79	730	—
SiO_2 系	0.15~4.5	1.468	1670	0.20(1.55 μm)
GeO_2 系	0.4~5.0	1.82	770	0.18(1.7~1.8 μm) ¹⁾
GeO_2-PbO	~5.5	1.91	—	—
$GeO_2-Sb_2O_3$	~5.7	1.72	490	—
$Bi_2O_3-PbO-BaO$ (或 ZnO)	~7.5	2.5	—	—
$Bi_2O_3-PbO-As_2O_3$	~5.7	—	—	—
$Bi_2O_3-Ta_2O_5-ZnO$ (或 PbO)	~6	—	—	1000(2 μm)
$TeO_2-BaO-ZnO$	~6.2	2.0	—	1000(2 μm)
$TeO_2-BaO-WO_3$	~6	—	—	1000(2 μm)

1) 理论计算值

在氧化物系列的光学纤维材料中,除原子量较轻的 SiO_2 有较低的损耗外,其余的氧化物材料损耗仍较高,玻璃态的稳定性和成纤性质还存在不少问题,如 Al_2O_3-CaO 已有形成晶体的趋势。较好的 GeO_2 系列在稳定性和折射率上与 SiO_2 相近,有较宽的玻璃区,使用波长可延伸到 $5.7\mu m$,但价格较高。随着金属原子量绝对值的增大,如 $Pb-Bi-Ba$ 系列,其折射率也增大(n 为 2.5),比 SiO_2 系(n 为 1.46)和 Al_2O_3 系(n 为 1.65)大得多,相对的散射损耗也迅速增加。故此重金属氧化物材料的光损耗不会很小,只能适应短距离范围内的传输。如在数米内传导 $2\sim 4\mu m$ 波长的中近红外光波是可能的。要进行长距离的高能量传输,则需要寻求其它的低损耗光纤材料。

三、硫族化合物红外光学纤维材料

硫族化合物包括硫化物、硒化物、碲化物及它们之间的复合物体系(见表 2)。硫族化合物

表2 硫族化合物红外玻璃材料

组 成	透 过 波 长 (μm)	折 射 率	转 化 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	损 耗 (dB/km)
As_2S_3	0.15~12	2.35	180	2×10^4
Ge-S	0.15~11	2.11	370	$360 (2.4 \mu\text{m})$ $10^{-2} (5 \sim 6 \mu\text{m})^{1)}$
$\text{Ge}_{0.33}\text{-As}_{0.12}\text{-S}_{0.55}$	0.8~16	2.49	300	—
$\text{Ge}_{0.20}\text{-P}_{0.05}\text{-S}_{0.75}$	0.55~10.5	2.15	520	$380 (2.5 \mu\text{m})$ $10^{-1} \sim 10^{-2} (5 \sim 6 \mu\text{m})^{1)}$
Zn-Se	0.5~22	2.45	—	—
As_2Se_3	~ 17.8	2.72	~ 202	—
Ge-Se	~ 12	—	—	10,000
$\text{As}_{0.15}\text{-Ge}_{0.30}\text{-Se}_{0.55}$	0.16~16	—	—	10,000 (5.5~7 μm)
Sb-Ge-Se	1~14	2.62	200	—
La-Ga-Ge-Se	~ 17	—	($T_g=400$)	—
$\text{Ge}_{0.10}\text{-As}_{0.20}\text{-Te}_{0.70}$	2~20	3.55	178	—

1) 理论计算值

作为红外材料早已广泛应用,它的透明区波长范围比氧化物宽,在 $2 \sim 9 \mu\text{m}$ 带域范围,有希望获得损耗为 100 dB/km 的材料。许多硫族化合物,如 As-S、Ge-S、As-Se 等系列阴离子变形性大,分子的极化性变大,在形成玻璃态上比卤化物更易。而且玻璃的转变温度低,成纤能力好,这些优点使人们在探索红外光学纤维材料的初期,对它们作了很多研究^[6, 7, 15-20]。早在 1965 年,美国的 Optics Technology 公司即研究了 As_2S_3 玻璃的透光性质。1978 年以来,美国的休斯公司,日本的电报电话公司通信研究所等研究了 As-Se-Te 系列化合物。以五个“九”纯度的锗和硫作原料,合成了 Ge-S 系列玻璃,可拉制成纤维,在波长 $2.5 \mu\text{m}$ 处得到了损耗为 380 dB/km 的样品。随着原料纯度进一步提高,以及 SH、OH、SeH 离子基团和其它杂质的降低,在拉纤技术进一步改善后,可望在 $2 \sim 7 \mu\text{m}$ 处获得 300 dB/km 量级的纤维。对于 Ge-As-Se、Ge-Sb-Se 系列,也可以在 $10.6 \mu\text{m}$ 处得到 $800 \sim 5000 \text{ dB/km}$ 的光纤维,这样就可以用于短程传输。最近,有人计算了 GeS_3 型材料的损耗,认为在 $4.54 \mu\text{m}$ 处有 $1.1 \times 10^{-2} \text{ dB/km}$ 的值^[21],指出了有可能获得低损耗的硫化物红外光学纤维。

硫族化合物材料存在毒性大等缺点,有些材料在空气中化学稳定性不够好,而且硫族化合物在精制提纯上还较困难,玻璃久置会明显失透,因此在目前要获得低损耗样品还不容易。

四、卤化物红外光学纤维材料

卤化物是重要的红外材料,与氧化物、硫族化合物材料相比,它在内在结构因素上更有利于得到低的光损耗。在散射损耗式(1)中, $n^2 p^2$ 因素项可由已知的经验式求出:

$$n^2 p^2 \propto B^2 Z_o^2 / E_o^4, \quad (2)$$

其中, E_o 为玻璃的平均能隙值, Z_o 是阴离子的氧化态, B 是由 $B = N_A d^3$ 给出的无单位结

构因素项。这里, N_A 是阴离子的堆积密度, d 为第一相邻键长度。由式(1)和(2)得:

$$\alpha_{sc} \propto (8\pi/3)\lambda^{-4}\beta T_g B^2 Z_a^2/E_0^4, \quad (3)$$

由于卤化物具有比氧化物(如 SiO_2) 更低的转变温度 T_g , B 值小, 且阴离子氧化数(卤化物为 -1 , 氧、硫化物为 -2) 之平方项 Z_a^2 比氧、硫化物小几倍, 所以, 卤化物可望获得更低的散射损耗。

最早研究的 BeF_2 玻璃, 就是一种在晶体结构上类似于 SiO_2 的玻璃, 在 $1.05\mu\text{m}$ 处有良好的透光性质和很小的散射系数, 且透过波长比 SiO_2 更宽, 在 $0.15\sim 4\mu\text{m}$ 都有良好的透过性。但 BeF_2 容易潮解失透, 并且铍的毒性大, 在实用上并不理想。近年来利用氟和氧在结晶构造上比其它卤素更为相似的性质, 发展了一系列氟化物玻璃。这类玻璃不但使红外透明性向更远的波长延伸, 而且不溶于水、稳定性好、玻璃转化温度适中, 成为十分有前途的红外光学纤维材料。1978 年, 贝尔实验室对 ZnCl_2 进行了研究, MacChesney 和 Grodkiewicz 等人制成了光学纤维并进行了评价, 认为在 $3\sim 4\mu\text{m}$ 范围内有优良的导光特性, 光损耗低达 10^{-3}dB/km 。 TlBr 和 TlBr-TlI 、 TlBr-TlCl 系列的红外透明性也十分优良, 由可见光区到 $35\mu\text{m}$ 波长范围内都能很好地透光, 在 $4\sim 5.5\mu\text{m}$ 处有极低的损耗, 预计在 $10^{-2}\sim 10^{-5}\text{dB/km}$ 。目前已能制成多晶形态和单晶形态的纤维^[9, 22, 23]。

卤化物红外纤维材料种类很多, 大致可分为两大类: 氟化物系列和重卤素(氯、溴、碘)化合物系列。随着红外光学纤维应用的扩展, 对卤化物(尤其铊的卤化物)及氟化合物玻璃的研究越来越多, 下面较为详细地作一介绍。

1. 氟化合物红外光学纤维材料

与其它卤化物不同, 氟化物的化学稳定性好, 不溶解吸潮。氟的电负性大, 离子体积小, 在极化性质和结晶化学性质上与氧相似, 能够形成一系列玻璃型式的化合物。最早研究的氟化铍玻璃, 就有与二氧化硅相似的性质。它们的半径比($R_{\text{Be}^{2+}}/R_{\text{F}^-}=0.26$, $R_{\text{Si}^{4+}}/R_{\text{O}^{2-}}=0.29$) 都接近于 0.30 , 按照 Goldschmidt V. M. 的观点, 这是最易形成玻璃的重要条件^[24]。实际上, BeF_2 在熔融后易过冷成玻璃态, 并且和 SiO_2 一样, 也可衍生出多种络合氟化物玻璃。氟化铍玻璃折射率为 1.27 , 比氧化硅的折射率 1.46 低, 故在短波侧的散射损耗比石英还小, 损耗的理论值为 10^{-2}dB/km 。而在长波侧, 无 Si-O 键的振动影响, 故透过波长比纯石英宽, 由 $0.15\mu\text{m}$ 延伸到约 $4\mu\text{m}$ 范围。但是由于铍有毒性且溶于水, 故尚没有制成实用的光学纤维的报道^[7, 8, 20]。较有发展前途的氟化物红外光纤材料为氟锆系列和氟铝系列的含氟玻璃。这种玻璃是以锆、钽等四价金属氟化物或铝、镧等三价金属氟化物为基体, 以二价金属氟化物为网络调节剂, 用一价或三价金属氟化物为组成调节剂构成的^[25-32](见表 3)。

氟化锆系列玻璃中, 四价的金属除锆外, 还有钽、铪、铀等。玻璃的折射率与氧化硅系玻璃接近, 为 1.52 , 而与氧化硅系相比有较低的转变温度和熔点, 转变温度在 $300\sim 450^\circ\text{C}$ 之间。低的熔点为玻璃的合成和成纤加工带来了方便, 但较狭窄的转变温度区域对玻璃化不利^[31]。

美国休斯公司, 日本电报电话公司等对锆氟系列玻璃的研究表明, ZrF_4 系列玻璃稳定性好, ZrF_4 在 60% 克分子比时, 可以形成玻璃。二元氟化物虽然存在能生成玻璃的区域, 但在加工时需要迅速冷却而引起反玻璃化, 析出结晶。加入碱金属氟化物和氟化铝、镧等成分时, 玻璃化性质可以改善, 扩大了成玻璃的范围。氟锆玻璃在 $0.2\sim 7\mu\text{m}$ 范围内有较好的透光性, 最低的固有吸收损耗为 $1\times 10^{-3}\text{dB/km}(3.4\mu\text{m})$ ^[21, 26, 27, 33-39]。为使吸收向更长

表3 重要的氟化物红外玻璃材料

组 成	透 过 波 长 (μm)	折 射 率	转 变 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	损 耗 (dB/km)
$\text{ZrF}_4^{1)}\text{-BaF}_2\text{-GdF}_3(\text{YF}_3)$	0.3~8	1.52	303	300~480(3.59 μm) 20 (0.65 μm) 10^{-3} (3.4~4 μm) ⁴⁾
$\text{ZrF}_4^{1)}\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3$	0.25~7	1.52	310	—
$\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4$	0.3~7	1.53	395	2,000(3.8 μm) 5×10^{-3} (3~5 μm) ⁴⁾
$\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-UF}_4$	0.2~9	1.6~1.7	250~400	—
$\text{ZrF}_4\text{-MF}_2^{2)}\text{-AlF}_3$	0.2~9	1.6~1.7	250~400	—
$\text{ZrF}_4\text{-MF}_2^{2)}\text{-M'F}^{3)}$	0.2~9	1.6~1.7	250~400	—
$\text{AlF}_3\text{-PbF}_2$	3~4	1.66	280~330	—
$\text{AlF}_3\text{-PbF}_2\text{-GdF}_3$	0.3~9	1.6	—	10^{-2} (~3 μm) ⁴⁾
$\text{AlF}_3\text{-BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-YF}_3$	0.23~7	1.43	430	8,000(3.39 μm) 10^{-2} (2.7~3 μm) ⁴⁾
$\text{AlF}_3\text{-MF}_2^{2)}\text{-ZrF}_4$	~12	—	250~450	10^{-2} (2~4 μm) ⁴⁾
BeF_2	0.15~4	1.27	—	10^{-2} (1.05 μm) ⁴⁾

¹⁾ ZrF_4 可用 HfF_4 取代; ²⁾ M 可为 Ca、Sr、Ba、Pb; ³⁾ M' 可为 Li、Na、K、Rb、Cs; ⁴⁾ 理论计算值

波段移动, 罗姆航空发展中心和美国天主教大学研究所以原子量较大的铪、钍、铀代替锆或部分代替锆^[26]。由于铀有放射性, 而常以铪、钍代替锆更多。铪的原子量为 178.4, 比锆原子量 91.22 几乎大一倍, 对获得更长波长的红外透过是有利的。表 4 为一些典型的氟锆和氟铪系列玻璃^[28, 29, 38]。这些玻璃的转变温度为 315~340 $^{\circ}\text{C}$, 结晶温度为 390~450 $^{\circ}\text{C}$ 。

表4 氟锆和氟铪系列玻璃的组成(克分子百分数 %)

材料名称	组 成								
	ZrF_4	HfF_4	ThF_4	BaF_2	LaF_3	NaF	KF	RbF	CsF
ZBT	58	—	9	33	—	—	—	—	—
HBT	—	58	9	33	—	—	—	—	—
HBL	—	58	—	33	9	—	—	—	—
HZBT	29	29	9	33	—	—	—	—	—
HBLC	—	62	—	23	5	—	—	—	10
HBTLNRC	—	53	8	22	4.25	4.25	—	4.25	4.25
ZBTKLRC	53	—	8	22	4.25	—	4.25	4.25	4.25

日本电报电话公司茨城通信研究所研究了 $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-GdF}_3$ 系列和相应的 $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-RF}_3$ 稀土元素氟化物系列玻璃, 在克分子百分数为 $57\% \leq \text{ZrF}_4 \leq 69\%$, $28\% \leq \text{BaF}_2 \leq 38\%$, $2\% \leq \text{GdF}_3 \leq 7\%$ 时, 能形成良好的玻璃态, 并可制成直径为数毫米的胚棒。在 400 $^{\circ}\text{C}$ 拉制成 $\phi 150 \sim 520 \mu\text{m}$, 长 100 m 的纤维, 拉制速度为 30 m/min, 在 3~4 μm 处有 300 dB/km 的光损耗值。理论计算表明, ZrF_4 系列玻璃有 10^{-3} dB/km 的极低损耗。目前损耗

高的主要原因是杂质吸收和拉丝技术不完善。因此,如果采用高纯度原料,并在合成方法、拉丝技术改进后,可以获得低损耗的红外氟化物纤维。在加入第四组分如碱金属、铝、稀土元素氟化物时,可以使纤维折射率改变,散射损耗降低,使纤维性能更好^[27, 33]。美国汉斯科姆空军基地电子技术中心在 $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4$ 和 $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3$ 系玻璃中,加上(克分子比) 10% CsF , 15% RbF , 5% KF 和 4% LnF_3 , 制成了直径 4cm 的块体,在 $5.5\mu\text{m}$ 处的吸收系数为 0.1cm^{-1} ^[28]。休斯研究所实验室在 $10.6\mu\text{m}$ 处得到的吸收系数为 $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{cm}^{-1}$, 在 $3.8\mu\text{m}$ 处为 $2\times 10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ^[36]。

氟锆系列玻璃已进行了导光传输试验,获得了较好的效果。以铪代锆的玻璃被认为有更多的优点,在 $2\sim 5\mu\text{m}$ 的中近红外区是有可能获得实用的^[28, 38-40]。

以氟化铝为基体的玻璃研究也进行过许多工作。日本电报电话公司茨城通信研究所对于 $\text{AlF}_3\text{-PbF}_2$ 组成的玻璃进行了研究,认为其玻璃区的范围比氟锆系宽,在克分子百分数 $30\%\leq \text{AlF}_3\leq 60\%$ 时,都可形成玻璃。玻璃的转变温度为 $250\sim 350^\circ\text{C}$, 折射率为 1.66, 透过波长可伸展到 $5.2\mu\text{m}$ 。为了提高玻璃的结晶化温度,可加入不同的组分来扩大玻璃形成区域。如在 $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-YF}_3\text{-AlF}_3$ 玻璃中,当 BaF_2 、 CaF_2 、 YF_3 、 AlF_3 的克分子百分数分别为 15~27、13~25、6~28、37~50 时,都可形成玻璃,组成为 $\text{BaF}_2(22\%)\text{-CaF}_2(22\%)\text{-YF}_3(16\%)\text{-AlF}_3(40\%)$ 的玻璃,其转变温度为 430°C , 结晶温度为 535°C , 熔点为 710°C , 折射率为 1.44, 可透过 $0.23\sim 5.2\mu\text{m}$ 的光波,这对制造红外光学纤维是十分有利的^[36, 41]。

2. 重卤素化合物及其晶体红外光学纤维

氯、溴、碘的原子量比氟大得多,化合物的红外吸收端显著地移向长波段一侧,在中远红

表 5 重要的氯、溴、碘化合物红外光学材料

组 成	透 过 波 长 (μm)	折 射 率	转 变 温 度 ($^\circ\text{C}$)	损 耗 (dB/km)
NaCl 单晶 多晶	0.2~15	1.52	600	4,200($10.6\mu\text{m}$)
KCl 、 KBr 、 KI 单晶 多晶	~15	1.57~1.63	600~750	4,200($10.6\mu\text{m}$)
CsBr 、 CsI 单晶 多晶	0.2~40	1.67~1.74	—	5,000~8,000($10.6\mu\text{m}$)
AgBr 、 AgCl 单晶 多晶	~10.6	—	—	2,500~8,000($10.6\mu\text{m}$) $10^{-3}(5\mu\text{m})^1$
ZnCl 玻璃	2~35	—	—	$10^{-3}(3.5\sim 4\mu\text{m})^1$
TlBr-TlI 单晶 多晶 (KRS-5)	2~40	2.61	415	300($10.6\mu\text{m}$) $10^{-2}\sim 10^{-5}(4\sim 5.5\mu\text{m})^1$
TlBr-TlCl 单晶 多晶 (KRS-6)	2~35	2.2	423	$10^{-2}\sim 10^{-5}(4\sim 5.5\mu\text{m})^1$
TlBr	2~35	—	—	430($10.6\mu\text{m}$) $10^{-2}\sim 10^{-5}(4\sim 5.5\mu\text{m})^1$

¹⁾ 理论计算值

外波段($10\sim 30\ \mu\text{m}$)也有很好的透明性。如 TlBr 的红外吸收限约在 $35\ \mu\text{m}$ 。 TlI 、 CsI 等约在 $40\ \mu\text{m}$ 。主要的重卤素红外光学纤维材料的性能见表 5^[2, 6-10, 23]。

ZnCl_2 有很好的玻璃特性,在中近红外波段是一种很好的导光材料,如在 $3.5\sim 4\ \mu\text{m}$ 处有低的光吸收损耗,其值为 $10^{-3}\ \text{dB/km}$ 。但 ZnCl_2 易潮解失透,要制成适用的光学纤维必须外加妥善的保护包层。若加入碱金属卤化物,可改善其稳定性。美国贝尔实验室为防止 ZnCl_2 光学纤维的吸湿潮解,使用 In-Ga-Sn 合金作成包层,制得了可供应用的红外光纤,在 $4.5\ \mu\text{m}$ 处获得了 $100\ \text{dB/km}$ 的损耗值^[13, 50]。

对铊的卤化物红外光学纤维材料研究较早,已有很多报道。铊的原子量大,红外透过范围可延伸得更远。卤化铊熔点较低,在 $200\sim 350^\circ\text{C}$ 温度下具有很好的塑性,这对制成光学纤维是很有利的条件。美国休斯公司、日本电信研究所、KDD 公司等都进行过研究。铊的卤化物常做成复合物的形式,如称为 KRS-5 的晶体是由 60% 的 TlBr 和 40% 的 TlI 组成, KRS-6 则由 60% 的 TlBr 和 40% 的 TlCl 组成,它们和 TlBr 一样都被很好地研究过,已制成多晶态和单晶态形式的纤维。KRS-5 多晶纤维在 $10.6\ \mu\text{m}$ 已制得 $300\sim 460\ \text{dB/km}$ 损耗值的样品,1980 年最低损耗达到了 $100\ \text{dB/km}$ 。采用多晶挤压法,在 $200\sim 350^\circ\text{C}$ 制成的直径为 $500\sim 1000\ \mu\text{m}$,长为数米的纤维,在 $10.6\ \mu\text{m}$ 处透过率达到 90%,可以用作大功率的激光光能传输。如用 1.2 m 长的 KRS-5 纤维已可长时间传送 20 W 的 CO_2 激光。日本电总研堀场制作所现已制成长 3 m,直径 0.7 mm,最小弯曲半径为 15 cm 的红外光学纤维商品在市场出售^[2, 9, 32, 42-46]。

和铊一样,银的卤化物也是很好的红外透光材料,玻璃化的性能也很好。理论计算表明, AgX 在直到 $5\ \mu\text{m}$ 处有约 $10^{-3}\ \text{dB/km}$ 的损耗值。现已制得 $\text{AgCl}(\text{Br})$ 多晶纤维,在 $10.6\ \mu\text{m}$ 处有 $3600\ \text{dB/km}$ 的损耗。 AgBr 已能拉制成单晶纤维,直径为 $0.35\sim 0.7\ \text{mm}$,长 2 m,可透过 $10.6\ \mu\text{m}$ 的红外光波,都可作大功率激光传输。卤化银材料如通过区域熔炼法去除杂质,可使纯度提高 2~4 个数量级,光纤损耗将会大幅度降低。卤化银材料的缺点是有感光性,因此,外层必须很好地进行屏蔽,以防止可见光及紫外光的影响^[2, 43, 47-49]。

碱金属卤化物 NaCl 、 KCl 、 KBr 、 KI 、 CsBr 、 CsI 等都有良好的红外透过性质。但这些化合物大都是离子性强的典型晶体。溶解度大、吸湿性强,无延展性。因此,要制成纤维是困难的。为了克服这些化合物难以成纤的缺点,最近发展了一种挤压方法,把晶体物质在加热软化后,挤压成多晶纤维。多晶光纤易制作,速度快,对解决晶体成纤提供了办法。但在多晶纤维中,由于晶粒间存在界面,散射损耗很大,因此制成的纤维光损耗高,要获得低光损耗的红外纤维是困难的。为此,美国贝尔实验室、休斯公司、日本茨城通信研究所、KDD 等利用半导体单晶生长技术的类似方法,分别制得了单晶体光学纤维,改善了纤维的均匀性,避免了散射光损耗。单晶纤维生长目前采用三种方法: EFG 法(Edge Defined Film Fed Growth), MPD 法(Modified Pulling Down Method)和 Bell 法(熔体气压法)^[42] 利用单晶生长技术已制得 CsI 和 CsBr 单晶纤维,生长速度 $5\sim 10\ \text{mm/min}$,纤维直径为 1 mm,长度为 1.5 m,损耗分别为 8000 和 5000 dB/km 。直径为 1.2 mm,长 0.4 m 的 CsBr 和 CsI 单晶纤维可传输 CO_2 激光,功率可达 4.5 W 和 3.1 W。KRS-5 的单晶纤维也已制得,生长速度较快,约为 $3\ \text{cm/min}$,纤维直径为 $0.4\sim 1.0\ \text{mm}$,长度为 1.5 m。 AgBr 单晶纤维在 $10.6\ \mu\text{m}$ 处有 8000 dB/km 的光损耗。单晶纤维中 CsBr 和 CsI 的单晶纤维易于制作,强度好,并有较好的稳定性,是目前较为理想的单晶光学纤维^[32, 42]。但是,由于单晶拉

制的条件研究尚不够,单晶光纤的直径小,温度场的控制困难,因此制得的纤维表面缺陷多、粗糙不均匀,使纤维的导光性质不好,光损耗还很高。但是,经过研究和改进后,可望获得低于 1000 dB/km 的能提供应用的单晶纤维。挤压多晶和单晶生长的光纤制造方法,为红外光学纤维制造提供了重要的手段,对发展红外光纤传输将起重要的作用。

五、结 语

红外光学纤维的研究从 1978 年开始到现在还处于开发阶段。还有赖于激光通信、红外物理、电子技术和材料化学等方面的研究人员共同努力,去研究和合成新的红外光纤材料,探索新的成纤技术。对各类材料的理化性质,损耗发生的原因和消除方法,以及测试技术等也还要进行深入的基础研究,以加快红外光学纤维开发的进程。

卤化物红外光学纤维材料相对于氧化物、硫化物来说,固有损耗低,可供选择的化合物多,透光区域宽。而氟化合物材料更有化学稳定性好、不溶解吸潮、毒性小,可形成均相的复合物等特点,对制成玻璃态十分有利。因此,氟化物玻璃红外纤维的研究受到普遍的重视。目前已获得的 ZrF_4 系列和 AlF_3 系列的含氟玻璃,制成纤维后,光损耗比理论计算值还高 4~6 个数量级。高的损耗主要来源于杂质吸收,含氧和氢化合物等。若应用精制的原料(如使某些卤化物固熔体通过区域熔炼纯化和氟化物的无水合成),那么低损耗的红外光学纤维是可能获得的。

在成纤技术上,应用半导体单晶生长技术,从熔体中生长单晶纤维,解决了结晶性高的化合物的成纤问题,并且可以降低纤维的晶界散射损耗,为获得缺陷少、波导结构均匀的优良光学纤维创造了条件。此方法与挤压多晶纤维法相比,成纤的速度慢是其缺点。还期望有更更新的成纤技术出现。

参 考 文 献

- [1] 末松安晴, 電子通信学会誌, (1980), 11, 1027.
- [2] 伏木薫, 日経エレクトロニクス, (1980), 253, 140.
- [3] 荒井久, 日経エレクトロニクス, (1979), 220, 84.
- [4] 加藤大典, エレクトロニクス, (1980), 7, 727; (1980), 10, 1081.
- [5] 島田禎吾, 日経エレクトロニクス(1979), 222, 114.
- [5a] 中原基博等, 応用物理, 50(1981), 10, 1006.
- [6] Артюшенко В. Г., Кван. Электр. 8(1981), 2, 398.
- [7] 真鍋豊孝, O plus E, (1980), 11, 41.
- [8] Van Uitert L. G. et al., Appl. Phys. Lett., 33(1978), 1, 57.
- [9] Pinnow D. A. et al., Appl. Phys. Lett., 33(1978), 1, 28.
- [10] 真鍋 惇, 赤外線技術, (1979), 4, 2.
- [11] Hilton A. R., J. Elec. Mat., (1973), 2, 221.
- [12] Donald I. W. et al., J. Mat. Sci., (1978), 13, 2301.
- [13] Donald I. W. et al., J. Mat. Sci., (1978), 13, 2151.
- [14] Savage J. A. et al., Appl. Opt., 16(1977), 11, 2938.
- [15] Kapany N. S. et al., Infrared Phys., (1965), 5, 60.
- [16] Savage J. A. et al., Infrared Phys., (1965), 5, 195.
- [17] Shibata S. et al., Jan. J. Appl. Phys., 19(1980), 10, L603.
- [18] Goodman C. H. L., Solid-State and Electron Devices, 2(1978), 5, 129.

- [19] O, Bryan H. M. et al., *Ceram. Bull.*, **58**(1979), 11, 1098.
- [20] Baidwin C. M. et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **31**(1979), 441.
- [21] Shibata S. et al., *Elec. Lett.*, **17**(1981), 21, 775.
- [22] Harrington J. A., *SPIE Meeting, Washington D. C.* (1980).
- [23] Mimura Y. et al., *Jan. J. Appl. Phys.*, **19**(1980), 5, L269.
- [24] Weyl W. A., *Fluorine Chemistry*, N. Y.: Academic Press, Vol.I, Chapter XVI(1950).
- [25] Aliaga N. et al., *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **3**(1978), 51.
- [26] Lecoq A. et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **34**(1979), 101.
- [27] Mitachi S. et al., *Jan. J. Appl. Phys.*, **19**(1980), 6, L313.
- [28] Drexhage M. G. et al., *Mat. Res. Bull.*, **15**(1980), 2, 213.
- [29] Sun K. H., *Glass Technology*, **20**(1979), 1, 37.
- [30] Gannon, J. R. *Elec. Lett.*, **17**(1981), 5, 184.
- [31] Poignant, H. et al., *Elec. Lett.*, **17**(1981), 8, 295.
- [32] 桜木史郎, *O plus E*, (1980), 11, 49.
- [33] Mitachi, S. et al., *Jan. J. Appl. Phys.*, **20**(1981), 5, L337.
- [34] Mitachi, S. et al., *Elec. Lett.*, **17**(1981) 3, 128.
- [35] Poulain, M. et al., *Mat. Res. Bull.*, **13**(1978), 13, 1039.
- [36] Robinson, M. et al., *Mat. Res. Bull.*, **15**(1980), 735.
- [37] Shibata, S. et al., *Mat. Res. Bull.*, **15** (1980), 129.
- [38] Drexhage, M. G. et al., *Amer. Ceram. Soc., 82nd Annual Meeting, August, 1980.*
- [39] Ohishi, Y. et al., *Jan. J. Appl. Phys.*, **20**(1981), 3, L191.
- [40] Mitachi S. et al., *Elec. Lett.*, **17**(1981), 17, 591.
- [41] Kanamori T. et al., *Jan, J. Appl. Phys.*, **20**(1981), 5, 326.
- [42] 三村栄記, *O plus E*, (1980), 11, 46.
- [43] Bridges T. J. et al., *Opt. Lett.*, **15**(1980), 3, 85.
- [44] Kamura, Y. O. et al., *Jan. J. Appl. Phys.*, **19**(1980), 10, L649.
- [45] Mimura Y. et al., *Jan. J. Appl. Phys.*, **20**(1981), 1, 17.
- [46] *O Plus E*, (1981), 24, 34.
- [47] Garfunkel J. H. et al., *IEEE/OSA, 1979 CLEA, Digest of Technical Papers* 8, **1**(1979).
- [48] Taugonan G. et al., *Appl. Opt.*, **12**(1973), 6, 1110.
- [49] Donald E. M., *Appl. Opt.*, **6**(1967), 11, 1896.
- [50] *U. S. Patent 4189208, Appl*, Feb 19, 1980.

RECENT DEVELOPMENTS OF INFRARED OPTICAL FIBERS

YUAN QIHUA, ZHANG KELI, WANG JIANHE, ZHONG XINGHOU

(Department of Chemistry, Wuhan University)

ABSTRACT

The basic requirements for infrared transmitting fiber materials are described. A survey is made of researches in infrared optical fiber materials, i.e. oxides, chalcogenides and halides. Advantages of halide materials are discussed, among which the ZrF_4 and AlF_3 glass systems are thought to be the most promising ones, because of their better physical and chemical properties and the extremely low intrinsic loss value. These glasses have been drawn into trial fibers of a few meters length.