第 XX 卷第 XX 期
XXXX 年 XX 月

红外与毫米波学报
J. Infrared Millim. Waves

Vol. XX, No. XX
XX, XXXX

文章编号:1001-9014(XXXX)XX-0001-11

DOI:10. 11972/j. issn. 1001-9014. XXXX. XX. 001

柔性低损耗高可靠性聚酰亚胺中红外空芯光纤的制备及其CO_2激光传输性能研究

余烁颖[1,2], 祝润苗[1,2], 刘 晟[1,2], 查志鹏[1,2], 张擎天[1,2], 侯广宁[1,2], 费楹迪[1,2], 刘少华[1], 敬承斌[1,2*], 褚君浩[1,2]

(1. 华东师范大学物理与电子科学学院,纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心,上海 200241;
2. 华东师范大学物理与电子科学学院,极化材料与器件教育部重点实验室,上海 200241)

摘要:空芯光纤传输CO_2等中红外激光在传输损耗、弯曲性能和可靠性方面还存在诸多挑战,限制了其在激光医疗、柔性工业加工和气体传感等方面的应用。利用等离子体活化聚酰亚胺(PI)结构管和动态液相沉积工艺研制了PI/Ag/AgI界面结合强度高的柔性低损耗中红外空芯光纤。研究表明,等离子体处理后,PI表面的氮碳键转为氮氧键,并引入羧基等活性基团,在未明显增加表面粗糙度的情况下提高了表面亲水性和PI/Ag/AgI界面结合强度(由0级提升至2级)。所制备的2 mm内直径PI空芯光纤在8~15 μm具有低损耗窗口,传输10. 6 μm波长CO_2激光的直线损耗低至0. 05 dB/m,以20 cm半径弯曲180°时损耗仅上升至0. 55 dB/m。光纤样品在150℃传输30瓦CO_2激光300 s未见损伤,经过400 min抗振动测试以及120 min高低温(150/-196℃)处理后损耗保持稳定,具有实际应用价值。

关 键 词:PI空芯光纤;中红外;等离子体处理;CO_2激光;传输性能

中图分类号:TN252 **文献标识码**:A

Fabrication of flexible, low-loss and high-reliability PI mid-infrared hollow optical fiber and investigation of its CO_2 laser transmission performances

YU Shuo-Ying[1,2], ZHU Run-Miao[1,2], LIU Sheng[1,2], ZHA Zhi-Peng[1,2], ZHANG Qing-Tian[1,2], HOU Guang-Ning[1,2], FEI Ying-Di[1,2], LIU Shao-Hua[1], JING Cheng-Bin[1,2*], CHU Jun-Hao[1,2]

(1. Engineering Research Center for Nanophotonics and Advanced Instrument of Ministry of Education, School of Physics and Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China;
2. Key Laboratory of Polar Materials and Devices, School of Physics and Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: Hollow optic fiber delivery of CO_2 and other mid-infrared lasers still faces several challenges in terms of transmission loss, bending flexibility and reliability, which limits its applications in laser medicine, flexible industrial processing, and intelligent sensing. A flexible, low-loss mid-infrared hollow fiber with enhanced PI/Ag/AgI interfacial bonding strength has been developed by utilizing plasma activation of polyimide (PI) structural tubing and a dynamic liquid-phase deposition process. The results showed that after plasma treatment, the N-C bonds on the surface of PI were converted to N-O bonds and active groups such as carboxyl were formed. This results in enhancement of surface hydrophilicity and the interfacial bonding strength between PI and Ag/AgI layers (from level 0 to level 2) without noticeably increasing surface roughness. The as-fabricated PI hollow fiber (ID=2 mm) exhibited a low-loss transmission window within 8~15 μm wavelength range, achieving a linear transmission loss as low as 0. 05 dB/m at 10. 6 μm. When bent 180° with a radius of 20 cm, the loss increased only to 0. 55 dB/m. The fiber could deliver a 30 W CO_2 laser beam for 300 s at 150° C without damage. After 400 min of vibration testing and 120 min of high-low temperature aging (-196°C/150°C), the transmission loss remained stable, showing its value for practical applications.

基金项目:国家重点研发计划(2024YFB4611400)

Foundation items: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2024YFB4611400)

作者简介(Biography):余烁颖(1999-),女,上海人,硕士研究生,主要研究领域为中红外空芯光纤. E-mail: 821034497@qq. com

[*] **通讯作者**(Corresponding author):(Corresponding author): E-mail: cbjing@ee. ecnu. edu. cn

Key words: PI hollow fiber, mid-infrared, plasma treatment, CO_2 laser, transmission performance
PACS:

引言

中红外光的波长范围是2.5~25 μm,涵盖了多种化学和生物分子的特征吸收峰。其中,波长为10.6 μm的CO_2激光具有功率输出范围大、热效应显著等独特优势,在激光医疗[1,2]、工业加工[3]、气体传感[4,5]、中红外光谱分析[6,7]等领域具有广泛的应用潜力。轻便、灵活的光纤是传输激光的重要手段,也是激光传输技术领域的研究热点之一[8]。

目前,中红外波段的光纤类型主要包括多晶卤化物实芯光纤、硫系玻璃实芯光纤和空芯光纤等。多晶卤化物实芯光纤传输波段范围为3~17 μm,具有低损耗、无毒性等优点,但同时面临耐热性低、原材料成本高等挑战[9]。硫系玻璃实芯光纤在中远红外波段具有高透射率、较好的化学稳定性和结构多样性[10-12],能够传输CO_2激光的硫系玻璃实芯光纤以Te基硫系光纤为主,但是其损耗相对较高,能量损伤阈值较低,这些问题仍亟待解决。空芯光纤以空气为传输介质,具有结构简单、散热性好、无端面反射等优点[13-14],目前空芯反谐振光纤[15,16]和泄漏型空芯光纤[17]在中红外光纤传输领域受到较大的关注。空芯反谐振光纤可设计性强,能量损伤阈值高,展现出超低损耗传输的潜力,但是其结构相对复杂,制备工艺和控制精度要求极高。泄漏型空芯光纤以石英玻璃毛细管内镀Ag/AgI空芯光纤为主,具有成熟的制备工艺和较低的传输损耗,然而石英玻璃具有脆性,内直径超过1 mm的石英玻璃空芯光纤弯曲性能受限,在实际应用中受到了一定限制。

采用价格低廉、易加工、弯曲柔韧性好的聚合物毛细管制备空芯光纤是解决上述问题的一个可行的思路。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(Acrylonitrile Butadiene Styrene,ABS)、聚酰亚胺(Polyimide,PI)和聚醚醚酮(Poly Ether Ether Ketone,PEEK)等塑料被用于制备聚合物/金属内镀层中、远红外/太赫兹空芯光纤[18,19]。由于聚合物与金属表面的物理和化学性质差别较大,光纤聚合物结构管与金属内镀层的界面结合强度不高,通常需要对聚合物管内表面进行活化处理。水合肼溶液化学刻蚀或氯化钯贵金属溶液增敏被用于制备PI毛细管镀银空芯光纤[20,21],该类化学处理手段具有容易增加材料表面粗糙度、降低光纤传输效率及成本较高等不足。等离子体处理被用于制备ABS和PEEK毛细管镀银空芯光纤[22,23],相关研究重在报道等离子体活化对增强毛细管内表面与银金属层之间结合强度的效果,未深入探究等离子体活化提高界面结合强度的具体机理。对于不同的聚合物材质,等离子体活化的具体反应有一定的差异性。此外,基于等离子体处理的PEEK空芯光纤在传输CO_2激光损耗和能量损伤阈值方面与实际应用需求相比还有一定提升的空间,而且其耐高低温及抗振动可靠性等还缺乏系统的研究。

鉴于此,本研究工作采用等离子体活化高性能PI毛细管研制柔性低损耗、高可靠中红外空芯光纤,着重探讨了等离子体活化PI提升中红外光纤界面结合力和可靠性的化学价键结构理与效应,研究了其CO_2激光传输性能,尤其是传输损耗和功率、耐高低温和抗振动性能等。结果表明,本研究不仅可以为柔性低损耗聚合物中红外空芯光纤的研制提供选材和活化机理依据,还研制出了具有耐高低温和抗振动的光纤样品,为激光医疗、激光柔性加工、气体传感、空天应用等场景中光纤传输CO_2中红外激光提供了可选择的方案。

1 实验

1.1 光纤结构设计和样品制备

PI/Ag/AgI空芯光纤的结构由外至内分别为PI毛细结构管、Ag反射层、AgI介质层和空气芯。PI管是支撑空芯光纤的主体结构,同时也是光纤的外保护层。Ag对中红外光具有高反射特性,其厚度远大于10.6 μm波长CO_2激光的趋肤深度(30 nm)。AgI介质层具有良好的中红外透过性,耦合进入光纤内的中红外光线会穿透它照射到Ag反射层上。AgI透明介质层的存在可以产生干涉效应,通过控制其厚度能够将光纤的低损耗窗口调节到目标波长范围。PI毛细结构管属于耐高低温和机械强度较高的特种工程塑料,本研究又通过等离子体活化显著提高了其与Ag/AgI层的界面结合强度,而且空气芯也具有一定的散热特性,因此所制备的PI/Ag/AgI空芯光纤具有较高的激光传输鲁棒性。

根据设计的结构管尺寸在江苏君华特塑公司定制了PI毛细管。PI空芯光纤的具体制备工艺主要包括清洗、表面处理、镀银和碘化四步。首先,依

次使用去污剂、去离子水和乙醇冲洗PI管的内表面以洗净灰尘、去除油污。第二步,对清洗后的PI管进行等离子体处理,处理使用的气体为氮气,流速为100 mL/min,射频电源的频率和输出功率分别为13.56 MHz和100 W,处理时间为10 min。第三步,在PI塑料管内表面上镀银。使用蠕动泵向PI管内通入氯化亚锡溶液(浓度5 mmol/L)敏化PI管内表面,然后将银氨溶液(浓度27 mmol/L)和还原液同时泵入PI管中,利用银镜反应在内表面生长一层银膜,所使用的化学试剂的来源均为国药集团或上海泰坦化学公司。最后,对镀银后的PI管进行碘化,即通入碘溶液使之与银发生反应生成碘化银,通过控制时间调控碘化银薄膜的厚度。银镜反应和碘化的原理如下述式(1-2)所示:

$$C_6H_{12}O_6 + 2\left[Ag\left(NH_3\right)_2\right]^+ + 2OH^- \rightarrow 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O + C_5H_{11}O_5COONH_4 \# (1)$$

$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI \# (2)$$

最后通入乙醇冲洗残余的碘溶液,干燥后得到PI空芯光纤样品,如图1(b)所示。

1.2　测试与表征

在测试与表征中,首先探索了等离子体处理对PI表面活化效果的影响。通过接触角测试研究了活化前后PI表面亲水性的变化情况。借助X射线光电子能谱(ESCALAB Xi+, Thermo Scientific)测定了表面元素的组成比例和活性基团的变化。为了更直观地评估PI表面和Ag/AgI层间的结合强度,参照ASTM D3359-09《胶带法测试涂层附着力的标准实验方法》,使用百格刮刀(QFH-A,艾锐普)在Ag/AgI层表面进行十字划格后,贴上特定胶带(Scotch 600,3M)并平稳快速地撕离胶带,通过计算镀层剥落的总面积来评估附着力分级。使用台阶仪(Dektak XT,Bruker)测量了PI表面粗糙度的变化。利用扫描电子显微镜(S-4800,Hitachi)观察了光纤样品的表面及截面形貌。

实验中对光纤样品的CO_2激光传输特性进行了测试。使用DTGS检测器,在傅里叶红外光谱仪(Vertex 70,Bruker)上进行测试并观察光纤样品的低损耗窗口的波长位置。由于样品室的空间有限,截取14 cm长度的光纤样品用于测试。红外光谱仪光源的发散角约为12°,测试中扫描波长1.3~15 μm范围内从光纤样品末端出射的光信号强度,通过数据处理获得其相对损耗谱。本论文采用耦合法测试光纤传输CO_2激光的损耗。选用了波长为10.6 μm的射频CO_2激光器(C30A,Coherent laser)作为光源,选择一根芯径小于待测光纤样品的耦合光纤,将其与激光器的输出端口以及待测光纤的入射端口连接,将耦合光纤输出端检测的功率值作为待测样品的输入功率值。在弯曲损耗测试中,保持光纤两端各有30 cm长度部分为直线状态,弯曲半径设定为20 cm,测试示意图如图2所示。利用功率计记录光纤样品的输入功率和输出功率,使用式(3)计算光纤的损耗:

$$\alpha = 10\frac{\log\left(P_{in}/P_{out}\right)}{L} \# \qquad (3)$$

其中P_{in}是光纤输入端功率,P_{out}是光纤输出端功率,L是光纤的长度。测量过程中,将光纤两个端口分别作为输入端,各测试5次,取平均值计算光纤的传输损耗,测试的均方根误差为±0.02 dB/m。使用光束分析仪(LaserDec CL2000,Cinogy)测试了从PI空芯光纤尾端输出的CO_2激光光斑的能量分布特性,

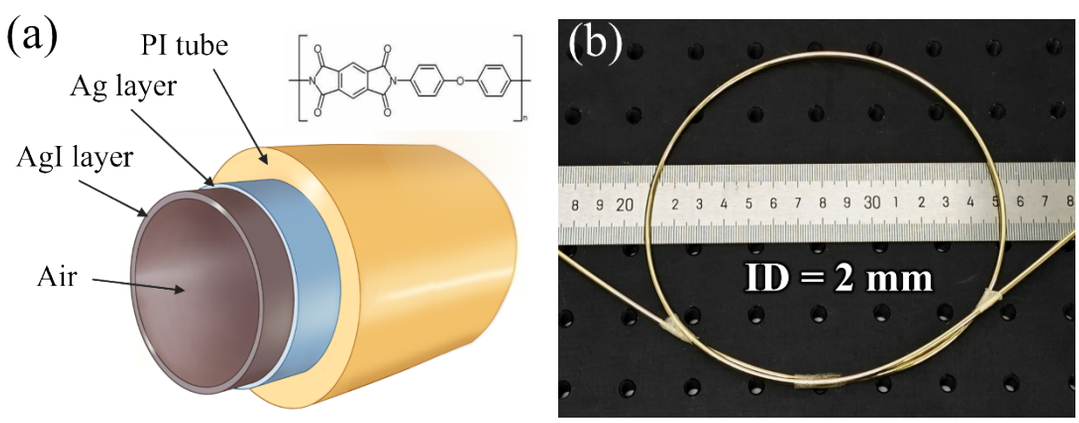

图1　(a)PI空芯光纤结构示意图;(b)PI空芯光纤实物图

Fig. 1　(a) Structural schematic of PI hollow fibers; (b) Digital photograph of a PI hollow fiber sample.

也包括在光纤尾端集成微型聚焦透镜后输出光斑的能量分布情况。

最后，对光纤样品在多种复杂环境下的可靠性进行了验证。参照IEC 60068-2-6《振动测试标准》测试了光纤样品的抗振动性能。振动测试频率范围为10~500 Hz，每次振动时长为20 min，总计进行了10次循环。在每两次振动循环后测试分析光纤在直线和弯曲状态下传输损耗的变化情况。在直线和弯曲（弯曲半径20 cm，弯曲角度90 ）两种条件下，将光纤样品连接到二氧化碳激光器和功率探测器上。为了评估样品在高功率条件下的长期传输可靠性，在10 ~ 30 W的功率范围内进行了持续的激光传输测试，并分析其输出功率的变化情况。为了探究光纤样品的耐高/低温性能，分别将样品静置于150℃的烘箱和-196℃的液氮中60 min后取出测试分析其传输损耗的变化情况。此外，通过在光纤外表面缠绕硅胶加热带，进一步探究了光纤在不同温度和输出功率下的传输稳定性。

2 结果与讨论

2.1 等离子体处理效果

PI结构管尺寸过小且截面呈弧形，不便于部分表面表征测试分析的要求，因此在探究等离子体处理改性效果的实验中，使用相同材质的PI片进行替代实验。图3展示了PI表面在等离子体处理前后与水的接触角变化情况。如图所示，经过等离子体处理后，PI表面的接触角从47.0°降低至36.7°，PI表面的亲水性得到改善，有利于其与Ag/AgI层的结合。

利用XPS分析了PI片材在等离子体处理前后的表面元素含量和基团的变化情况。PI表面主要由碳（C）、氮（N）和氧（O）三种元素组成。根据XPS的测试结果，经过等离子体处理后，碳元素的占比从77.01%降低至71.10%，而氮元素的占比从7.06%增加至7.48%，氧元素的占比从15.93%提升至21.43%。图4给出了等离子体处理前后PI表面C1s和N1s的分峰拟合谱图。在等离子体处理之前，C1s谱图中主要检测到三个峰，分别对应于C-C、C-O和C=O，表明PI表面主要的碳化学键为C-C和C-O。经过等离子体处理后，C-C的含量大幅降低，C-O键消失的同时产生了大量O-C=O，表明生成了大量活性基团羧基。在N1s谱图中，等离子体处理使得表面的主要氮化学键由N-C转变为N-O，这表明等离子体处理过程中，PI表面的N-C断裂并

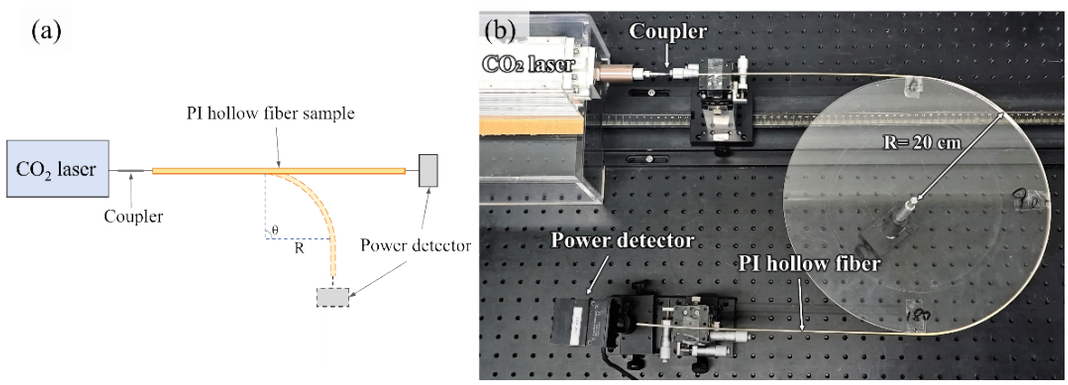

图2 光纤样品的测试系统（a）示意图；（b）实物图

Fig. 2 （a）Schematic and（b）Physical image of the fiber samples experimental system

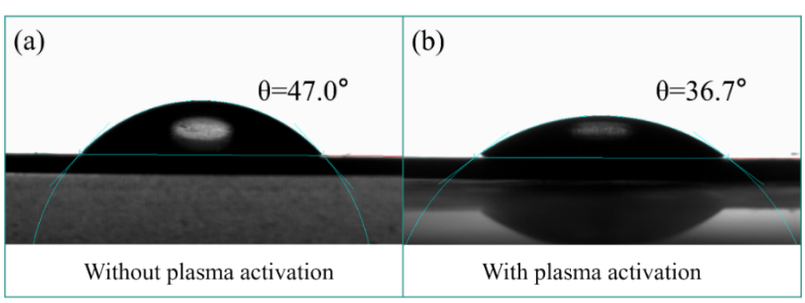

图3 接触角测试（a）等离子体活化前；（b）等离子体活化后

Fig. 3 Contact angle measurement（a）before plasma activation；（b）after plasma activation

重新组合生成了N-O。值得注意的是，PI的酰亚胺环结构（-CO-NR-CO-）是维持其分子链强相互作用的重要因素，从而导致较差的界面粘附性能[24]，因此，PI表面N-C的断裂能够减少分子链强相互作用，增强表面粘附性能，有效改善界面的结合力。综上所述，经过等离子体活化后，PI表面的N-C键断裂生成N-O键，部分C-C键和C-O键转变成了O-C=O键。这些含氧基团的生成改善了PI表面的亲水性，有利于液相沉积溶液充分润湿PI表面，析出的银原子团簇可以紧密接触并附着在PI表面上生长，显著提高金属化成膜质量和界面结合强度。

为了直观展示等离子体处理对PI表面改性的成效，使用锋利的刀片对经过和未经过等离子体活化的PI空芯光纤样品进行了斜向剖切并观察Ag/AgI层的脱落情况。在图5(a)和(b)中可以发现，没有进行表面活化样品的剖切口Ag/AgI层出现了大量的碎裂脱落；而经过等离子体活化的光纤样品其内表面的Ag/AgI膜层与PI管之间结合紧密。随后，对两种光纤样品分别以较小的5 cm半径进行反复弯曲10次，如图5(c)所示。透过半透明的PI毛细管可以直接观察到，未经过等离子体活化的光纤样品内表面上的Ag/AgI层出现大规模碎裂现象。而经过等离子体活化的光纤样品的镀层外观光亮、致密且完整。此外，在两块PI片材表面采用相同的液相沉积工艺镀制了Ag/AgI膜层，两者制备过程中的区别在于是否进行等离子体处理。随后，使用ASTM D3359-09胶带法，对PI片材表面和Ag/AgI层间的结合强度进行了测试，测试结果如图5(c)和(d)所示。未经等离子体活化的PI片材表面上的Ag/AgI层大部分被剥离，脱落面积约为89%，界面结合强度为0级；而经过等离子体活化的PI片材表面上Ag/AgI层的脱落面积仅约17%，界面结合强度定为2级。上述研究结果表明，等离子体处理可以有效减少PI空芯光纤在使用或弯曲过程中产生的膜层碎裂损坏，将PI塑料结构管与Ag/AgI光学反射层间的界面结合强度由0级显著提升至2级，从而可以确保光纤在使用过程中的传输可靠性。

2.2　传输特性

空芯光纤的传输性能与介质层的均匀性及厚度密切相关。由于AgI薄膜层所产生的干涉效应，光纤的传输损耗会随AgI膜厚度的变化呈现周期性变化趋势。通过调整AgI膜的厚度，能够有效地调控空芯光纤的低损耗传输窗口位置[25]。在达到最佳膜厚的条件下，CO_2激光的传输损耗会降至最低。可以利用式(4)确定光纤传输CO_2激光的最佳AgI膜厚d：

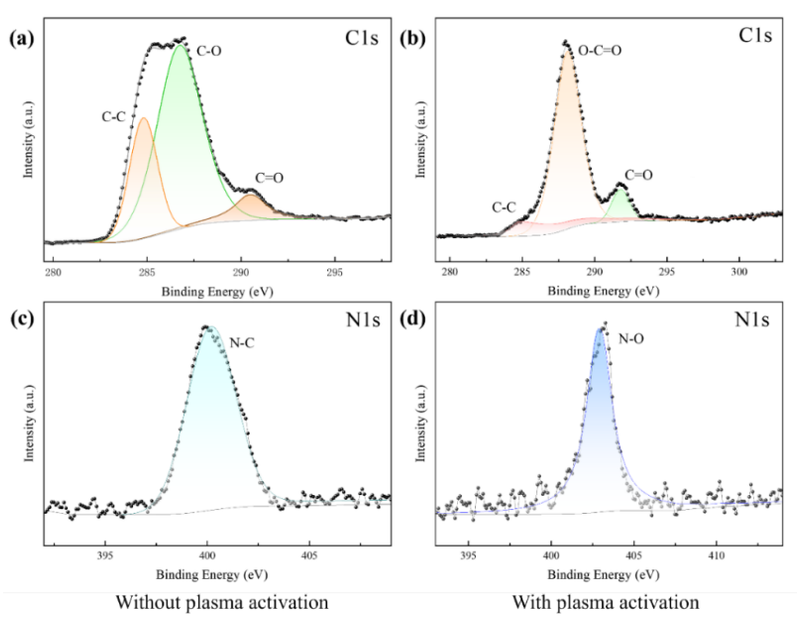

图4　XPS测试结果：PI表面等离子体活化前的(a)C1s和(c)N1s谱图；PI表面等离子体活化后的(b)C1s和(d)N1s谱图

Fig. 4　XPS results: (a) C1s and (c) N1s spectra of the PI surface before plasma activation; (b) C1s and (d) N1s spectra of the PI surface after plasma activation

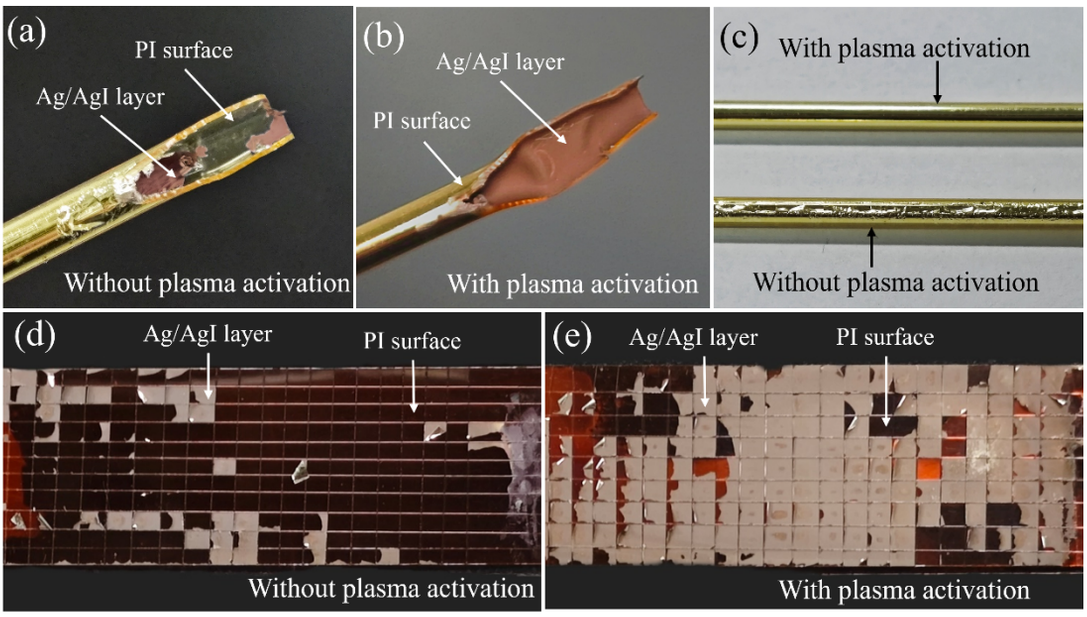

图5 (a)未经和(b)经过等离子体活化的PI空芯光纤样品斜剖口的照片；(c)未经和经过等离子体活化的PI空芯光纤样品以较小的5 cm半径反复弯曲10次后的照片；(d)未经和(e)经过等离子体活化的PI/Ag/AgI片材通过胶带剥离测试后样品的照片

Fig. 5 Photographs of oblique sections of PI hollow fiber samples prepared (a) without and (b)with plasma activation; (c) Photograph of PI hollow fiber samples prepared without and with plasma activation after repeated bending 10 times at a small radius of 5 cm; Photographs of the tape test results of the Ag/AgI coated PI panels (d) without and (e) with plasma activation

$$d = \frac{\lambda_0}{2\pi\sqrt{n_{AgI}^2 - 1}}\tan^{-1}\left[\frac{n_{AgI}}{\left(n_{AgI}^2 - 1\right)^{\frac{1}{4}}}\right] \quad (4)$$

其中λ_0是光的波长，n_{AgI}是AgI的折射率[22]。利用式(4)计算得到传输波长10.6 μm光时的最佳AgI膜厚为0.91 μm。图6为PI空芯光纤表面和横截面的SEM形貌图。从图中可以观察到AgI层表面平整且颗粒分布均匀致密，Ag、AgI层与PI管之间结合紧密，根据样品截面Ag和I的元素分布图可以观察到AgI层的厚度约为0.86 μm，与理论最佳膜厚(0.91 μm)相接近。Ag层的厚度约为0.25 μm，大于传输CO_2激光所需的趋肤深度(30 nm)。使用台阶仪测试了等离子体处理对PI管内表面粗糙度的影响，测得仅经过溶剂清洗处理的PI管表面粗糙度为σ_{rms}=2.0 nm左右。测得等离子体处理过后的PI管内表面粗糙度为σ_{rms}=2.4 nm左右。这证明等离子体处理后PI管内表面的粗糙度的增加可几乎忽略不计，避免了传统化学刻蚀法活化塑料光纤结构管引起的粗糙度上升，从而导致传输损耗增加的问题。

当光纤半径远远超过光纤传输的波长时，可以利用几何光学射线模型来模拟理论传输损耗。功率衰减常数α可以通过式(5)计算出：

$$2\alpha = \frac{1 - R(\theta)}{2r\cot\theta} \# (5)$$

其中，r为光纤的半径，θ为入射光的角度。R为通过菲涅耳公式由折射率和薄膜厚度计算得到的反射系数。输出光束的功率P由式(6)计算：

$$P(z) = \int_0^{\theta_{max}} P_0(\theta) exp\left[-\frac{1 - R(\theta)}{2r\cot\theta} z\right] sin\theta d\theta \# (6)$$

其中，z为光纤的长度，$P_0(\theta)$为入射光束强度的分布，θ_{max}为最大入射角[26]。基于上述理论模型，代入半径、入射角、AgI的折射率等参数模拟，可以发现所设计的PI空芯光纤在波长10.6 μm处存在低损耗窗口，并计算得到0.02 dB/m的理论传输损耗值。图7(a)给出了利用傅里叶红外光谱测试得到的PI空芯光纤的红外损耗谱和利用射线模型模拟得到的理论损耗谱。模拟中设置光纤内直径2 mm、半发散角6°等参数。结果表明，实验和理论损耗谱拥有相同的低损耗窗口位置，且两者都在相同的波长处出现了明显的干涉峰，表明所制备光纤样品的AgI介质层厚度比较均匀。根据损耗谱中干涉峰的顺序、波长和折射率参数，可以由式(7)[22]计算出AgI

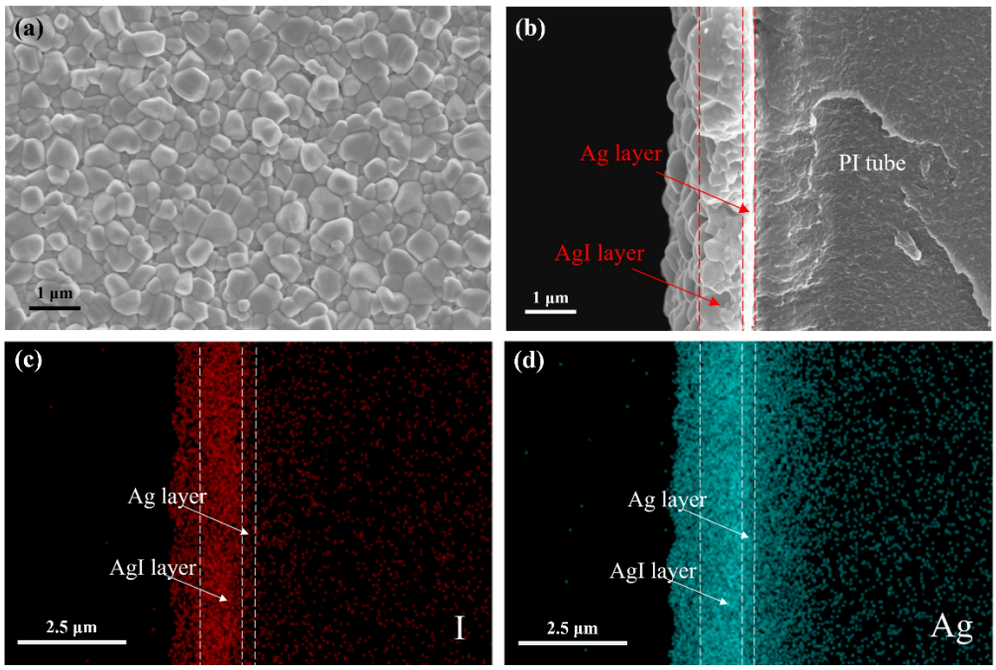

图6　PI空芯光纤样品的SEM形貌图：(a) 表面，(b) 截面；(c)和(d) 为截面上Ag和I的元素分布图

Fig. 6　SEM morphology of the PI hollow fiber sample：(a) surface，(b) cross-section；(c) and (d) elemental distribution of Ag and I on the cross-section

膜的厚度d：

$$d = \frac{m\lambda_m}{4\sqrt{n_{AgI}^2 - 1}} \tag{7}$$

其中m为干涉峰对应的位置阶数，λ_m为干涉峰所在位置的波长。计算得到光纤样品的AgI膜厚度为0.855 μm，与理论计算的最佳膜厚结果比较接近。

分别测试了经过和未经过等离子体处理的PI空芯光纤，在直线和弯曲状态下的CO_2激光传输损耗，结果如图7(b)所示。测试结果显示，经过等离子体处理的PI空芯光纤样品在直线条件下的传输损耗为0.05 dB/m。理论损耗与实际损耗的差异(0.02 dB/m vs. 0.05 dB/m)归因于模拟计算中默认光纤具有理想的光纤结构，比如光纤芯径和反射层厚度均匀等。然而在实际PI毛细结构管和光纤的制备过程中，PI管的芯径、壁厚以及Ag/AgI反射层的厚度均难以做到完全均匀。此外，在测试过程中不可避免地会产生一定的耦合损耗，也会产生附加损耗，这些因素可能引起理论和实测损耗存在差异。空芯光纤弯曲时，膜层会受到拉升或压缩应力导致局部折射率分布改变[27]。此外，弯曲导致的几何不对称性会激发更多高阶模[28]，从而并产生附加损耗，空芯光纤的弯曲程度越大，传输损耗越高，且传输损耗与弯曲角度近似于线性关系。在弯曲半径为20 cm时，随着弯曲角度从0°增加到180°，经过等离子体处理的PI空芯光纤样品的损耗从0.05 dB/m增加到了0.55 dB/m，损耗随弯曲角度呈现线性增长的规律。未经等离子体处理的PI空芯光纤直线损耗为0.18 dB/m，随着弯曲程度的增加损耗快速上升，弯曲180°时损耗上升至1.29 dB/m，远高于经过活化处理的PI空芯光纤样品。通过等离子体处理，一方面能够利用化学和物理作用去除表面可能阻碍涂层与衬底有效接触的残留污染物，另一方面有效增强了PI结构管与Ag/AgI薄膜之间的结合力。等离子体活化制得的Ag/AgI薄膜具有更高的质量和更好的均匀性，显著减少了弯曲过程中反射膜层发生局部碎裂或剥离的可能性。因此经过等离子体处理的光纤样品的直线和弯曲损耗都远小于未等离子体处理的光纤样品。

图8(a)和(b)分别为PI空芯光纤在直线状态下输出光斑的二维和三维能量分布图。当金属/介质空芯光纤孔径超过其传输光波波长的20倍时，传输的模式通常支持高阶模[29]。PI空芯光纤的内直径(2 mm)远大于所传输的CO_2激光波长(10.6 μm)，因此表现为多模传输，但整体以基模传输为主，输出的能量相对集中。为了进一步缩小输出光斑大小和集中能量，对光纤样品输出端进行了光束整形。设计了一种与光纤输出端连接的铜制耦合器

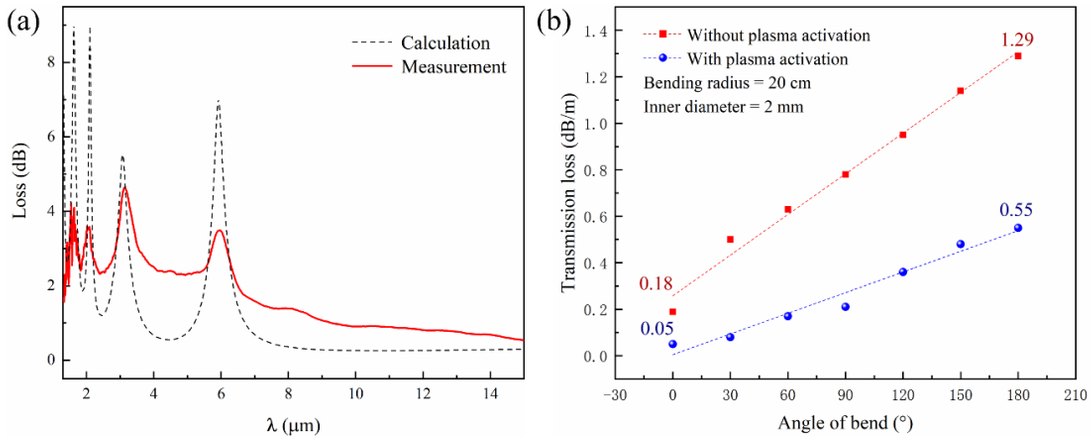

图7 (a)PI空芯光纤的计算和实测损耗谱;(b)经过和未经过等离子体活化的PI空芯光纤的弯曲损耗

Fig. 7 (a) Calculated and measured loss spectra of the PI hollow fiber; (b) Bending losses of PI hollow fibers with and without plasma activation

件,内部嵌有聚焦透镜,透镜的焦距为13 mm。对整形后的光束进行了能量分布测试,二维和三维结果如图(c)和(d)所示,输出光斑的尺寸有效缩小,能量更加集中并呈类高斯分布,集中的高能量密度有利用实际使用中的激光切割、消融等应用。

2.3 传输可靠性

在对PI空芯光纤的传输可靠性的测试过程中,首先测试了PI空芯光纤的抗振动性能。如图9所示,光纤以盘曲状态(弯曲半径20 cm)被固定在振动测试平台表面上,进行扫频振动循环测试,每两次循环后对样品的直线和弯曲(R=20 cm,θ=180°)损耗分别进行检测。经过累计10次循环测试后,未观察到光纤样品的Ag/AgI膜层有碎裂脱落的现象,光纤的传输损耗无明显的变化。这进一步验证了等离子体处理有效增强了Ag/AgI薄膜与PI结构管之间的结合强度,赋予了所制备PI空芯光纤良好的抗振动性能。

本研究还测试了PI空芯光纤传输较高CO_2激光功率的能力。本实验所使用的射频CO_2激光器最大输出功率为30 W左右。在光纤传输高功率激光的过程中,激光的热量会随着传输时间的增加而在光纤两端不断累积,光纤端口,尤其是输入端,将面临熔融损毁的风险。表1列出了同一根PI空芯光纤在直线和弯曲条件下传输高功率激光时的测试结果,功率测试的均方根误差为±0.5 W。所制备的PI空芯光纤在直线和弯曲(R=20 cm,θ=90°)条件下分别可以传输30与28 W的CO_2激光,且持续时间达到1200 s。值得注意的是,测试样品在输出功率为30 W时依旧完好,且能维持较长时间的传输,表明PI空芯光纤的能量损伤阈值至少高达30 W。该传输功率能够满足柔性光纤CO_2激光医疗手术消融或切割以及一般塑料与木质材质的激光柔性加工需要。PI塑料的化学结构中含有大量芳杂环,芳杂环的共轭效应使PI塑料本身具有出色的耐热性和热稳定性,使所制备PI空芯光纤具有稳定传输高功率CO_2激光的能力。上述研究结果表明,PI空芯光纤具有

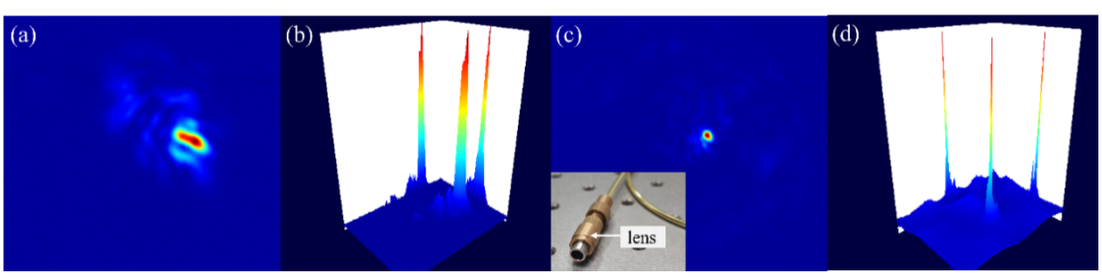

图8 光纤样品输出CO_2激光光束光斑的(a)二维和(b)三维能量分布图;在光纤尾端集成5 mm直径微聚焦透镜后输出光斑的(c)二维和(d)三维能量分布图

Fig. 8 (a) 2D and (b) 3D energy distributions of the output CO_2 laser beam profile of the fiber sample; (c) 2D and (d) 3D energy distributions of the output profile after integrating a 5-mm-bore microfocusing lens at the end of the sample

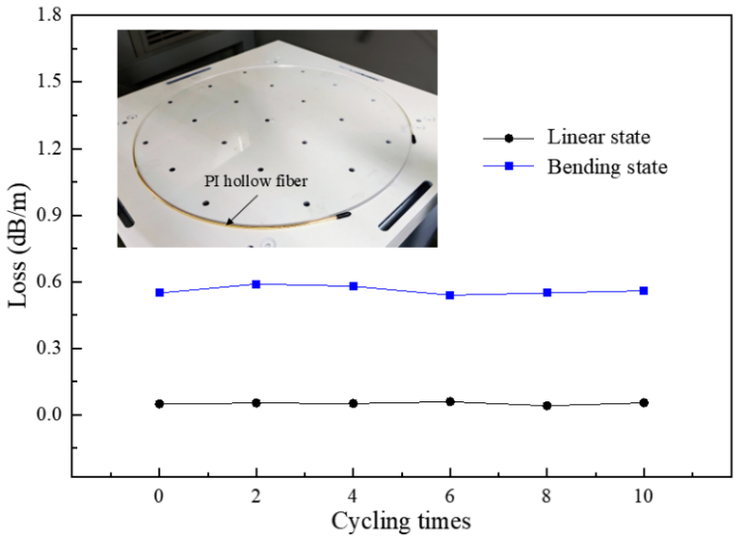

图9　PI空芯光纤的损耗随振动循环次数的变化

Fig. 9　Variation of losses of PI hollow fibers with the vibration cycles number

较高的能量损伤阈值和出色的高功率激光传输稳定性，具有实用价值，尤其是在激光消融、微创手术等领域，在这些场景中通常柔性光纤传输5~10 W的CO_2激光就可以满足大部分的激光能量需求[30]。

表1　PI空芯光纤传输较高功率CO_2激光的测试条件及结果

Table 1　Test conditions and results of high power CO_2 laser transmission by PI hollow fibers

弯曲角度（°）	输出功率（W）	传输时间（s）
0	30	1200
90	28	1200

PI空芯光纤在高低温环境中的耐受性是衡量其传输可靠性的关键指标之一。将所制得的光纤样品先后静置于-196℃的液氮和150℃的烘箱中60 min，静置前后测试样品传输损耗。结果发现，静置前后样品本身没有出现明显的损伤变形现象，样品传输损耗数值保持不变，表明上述高低温环境未对PI空芯光纤本身造成破坏。为进一步验证PI空芯光纤在高温环境下传输高功率CO_2激光的可靠性，将硅胶加热带缠绕在待测样品外表面上，分别在100、125、150℃的温度环境下记录了样品在线传输CO_2激光束时输出功率随时间的变化情况，结果如图10所示。图中输出功率的微小波动主要源于激光器作为一种光源在工作状态时的自然波动。由图可见，在高达150℃的温度环境中，PI空芯光纤仍能够稳定传输近30 W的CO_2激光，具有良好的高温传输可靠性，具有应用于部分极端高温环境场景中的潜力。

表2列出了几种基于聚合物结构管的Ag/AgI空芯光纤的性能对比，在内直径均为2 mm的情况下，本研究中所制备的PI空芯光纤的传输损耗较低，传输的功率也较高。在结构管均为PI毛细管的情况下，本研究制备的PI空芯光纤传输损耗有效降低。这与本研究中通过等离子体活化处理PI光纤结构管密切相关。等离子体处理在增强了PI与Ag/AgI层之间的界面结合强度的同时几乎没有增加表面粗糙度，为光纤呈现较低的损耗和较高的传输可靠性提供了保障。此外，本研究增加了对PI空芯光纤的传输可靠性探究，所制备的PI空芯光纤具有出色的柔韧性、耐温性能和抗振动性能，实用性更强，预计其在激光医疗、气体传感、激光柔性加工等众多领域具有广阔的应用前景。

3　结论

本研究使用氮气等离子体活化替代传统碱溶液刻蚀和贵金属增敏活化PI塑料毛细管内表面，研制出了芯径2 mm、壁厚0.25 mm、长度1.2 m的柔性低损耗、高可靠PI/Ag/AgI中红外空芯光纤。接触角、XPS和界面结合强度测试表明，等离子体活化提高了PI表面的亲水性（水接触角降低了10°），使PI表面N-C键断裂生成N-O键，C-C键和C-O键转变为O-C=O键，在未明显增加表面粗糙度的情况下将界面结合强度提高了3级。所制备光纤的低损耗窗口包括10.6 μm CO_2激光波长，且与理论模拟结果一致。光纤传输CO_2激光的直线损耗低至0.05 dB/

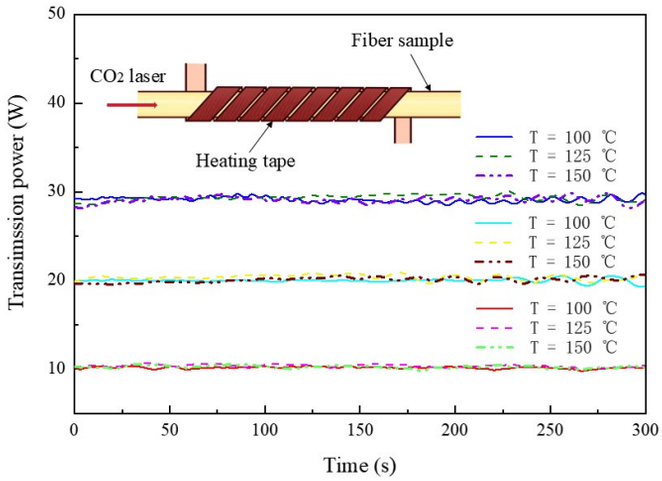

图10 PI空芯光纤在不同高温和输入高功率条件下输出功率随时间的变化曲线

Fig. 10 The output power curve of the PI hollow fibers as a function of time at different high temperature and high input power

表2 聚合物Ag/AgI中红外空芯光纤传输CO_2激光的性能对比

Table.2 Performance comparison of polymer Ag/AgI mid-infrared hollow fibers for CO_2 laser transmission

结构管材料	内直径（mm）	直线损耗（dB/m）	能量损伤阈值（W）	耐温性（℃）	Ref.
PEEK	2	0.10	≥27	≤120	[22]
ABS	1.25	0.74	≥5	/	[18]
PI	1	0.80	≥25	/	[20]
PI	2	0.74	/	/	[21]
PI	**2**	**0.05**	**≥30**	**≤150**	**This work**

m，以20 cm半径弯曲180°时损耗仅增加至0.55 dB/m。光纤呈现多模传输特性，通过在尾端集成微透镜可以获得更小光斑。光纤经过10次循环扫频（10~500 Hz）抗振动测试和150/-196℃的高/低温处理后传输损耗基本保持不变，具有高于30 W的能量损伤阈值，可以在150℃高温环境中在线稳定传输30 W左右的CO_2激光持续至少300 s。本研究为柔性低损耗、低成本和高可靠中红外空芯光纤的研制提供了新的方案，有望应用于激光医疗、激光智能制造和气体传感等领域。

References

[1] TAO Guang-Ming, ZOU Yu-Qi, LIU Chao, et al. Research progress and perspective of clinically promising flexible CO_2 laser delivery mediums [J]. Laser and Optoelectronics Progress, 2024, 61 (1): 0117001.

[2] HUANG Xing-Hao, WANG Qi-Liang, MAO Mao, et al. Serum species identification using mid-infrared and far-infrared spectroscopy combined with neural network algorithms [J]. Microchemical Journal, 2024, 206: 111417.

[3] Nguyen T D, Vu T T, Vu T T, et al. Optimization of CO_2 laser engraving parameters for SiO_2-based ceramic materials: simulation and experimental investigation [J]. International Journal of Industrial Engineering: Theory, Applications and Practice, 2024, 31 (4): 923-933.

[4] WEI Jing-Yi, WEI Yu-Qing, ZHU Xiao-Song, et al. Miniaturization of hollow waveguide cell for spectroscopic gas sensing [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 243: 254-261.

[5] Kudo Y, Kino S, Matsuura Y. Vacuum ultraviolet absorption spectroscopy analysis of breath acetone using a hollow optical fiber gas cell [J]. Sensors, 2021, 21 (2).

[6] Nakagawa H, Tsukada S, Katagiri, et al. Mid-infrared laser heterodyne spectrometer by hollow optical fiber and its newly designed coupler [J]. Applied Optics, 2023, 62 (6): 31-36.

[7] CHEN Wei-Peng, QIAO Shun-Da, LANG Zi-Ting, et al. Hollow-waveguide-based light-induced thermoelastic spectroscopy sensing [J]. Optics Letters, 2023, 48 (15): 3989-3992.

[8] CHANG Yan-Jie, ZHANG Hao, XU Yan-Tao, et al. Low-loss nodeless hollow-core anti-resonant soft glass fiber for the 4 μm mid-infrared spectral range [J]. Optics Express, 2024, 32 (12): 23712-23721.

[9] Markham S K, Mani A, Korsakova E A, et al. Polarisation changes in guided infrared thermography using silver halide poly-crystalline mid-infrared fibre bundle [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, 142 (4): 1115-1122.

[10] ZHANG Hao, GUO Hai-Tao, XU Yan-Tao, et al. Re-

search progress in chalcogenide glass fibers for infrared laser delivery [J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49 (1): 0101007.
(张豪, 郭海涛, 许彦涛, 等.用于红外激光传输的硫系玻璃光纤研究进展[J]. 中国激光), 2022, 49 (1): 0101007.

[11] SU Jing-Xiang, DAI Shao-Cong, JIANG Li, et al. Fabrication and bending strength analysis of low-loss $Ge_{15}As_{25}Se_{40}Te_{20}$ chalcogenide glass fiber: a potential mid-infrared laser transmission medium [J]. Optical Materials Express, 2019, 9 (7): 2859-2869.

[12] CHU Yi-Qi, XU Zhi-Yu, LI Chu-Chen, et al. Numerical simulation of ultrawideband supercontinuum generation covering a 2 - 20 μm waveband in cascaded all-soft-glass fiber [J]. Applied Optics, 2024, 63 (9): 2187-2194

[13] FU Xiao-Hong, LI Gui-Shun, ZHANG Wen-Qian, et al. Transmission behaviors of metallic ATR mid-infrared hollow waveguide at low temperature and performance improvement [J]. Optics Communications, 2020, 458: 124821.

[14] XIE Guo-Xing, ZHONG Yi, LI Gui-Shun, et al. 300 GHz bending transmission of silver/polypropylene hollow terahertz waveguide [J]. Results in Physics, 2020, 19: 103534.

[15] ZHANG Yi-Fan, HONG Yi-Feng, SHENG Yu-Lin, et al. Mid-infrared hollow-core fiber technology: status and development trend (invited) [J]. Infrared and Laser Engineering, 2023, 52 (5): 51-61.
(张一凡, 洪奕峰, 盛钰霖, 等. 中红外空芯光纤技术现状与发展趋势(特邀)[J]. 红外与激光工程), 2023, 52 (5): 51-61.

[16] ZHU Jun, FENG Shao-Hua, LIU Cheng-Zhen, et al. Design and fabrication of a tellurite hollow-core anti-resonant fiber for mid-infrared applications [J]. Optics Express, 2024, 32 (8): 14067-14077.

[17] Harrington J A. Infrared fiber optics and their applications [M]. SPIE Press, 2004.

[18] YU Shuo-Ying, CAI Yi-Cheng, LIU Sheng, et al. Structural design and fabrication of hollow optical fiber for transmitting mid-infrared and visible light [C]// Earth and Space from Infrared to Terahertz (ESIT 2022). Nantong: SPIE, 2023: 125050F.

[19] LIU Sheng, XIE Guo-Xing, LI Gui-Shun, et al. A robust PEEK/silver-coated hollow waveguide for terahertz bendable transmission in hot and cold environments [J]. Results in Physics, 2022, 35: 105395.

[20] Inberg A, Oksman M, Ben-David M, et al. Hollow waveguide for mid and thermal infrared radiation [J]. Journal of Clinical Laser Medicine and Surgery, 1998, 16 (2): 127.

[21] George R J, Harrington J A. Hollow plastic waveguides for sensor applications [C]// Fiber Optic Sensor Technology II. 2001, 4204: 230-237.

[22] YU Shuo-Ying, LIU Sheng, ZHU Yi-Zhen, et al. Fabrication of PEEK Ag/AgI mid-infrared hollow fiber and transmission reliability study for CO_2 laser radiation [J]. Infrared Physics and Technology. Boston, 2024, 136: 105082.

[23] LIU Sheng, SHEN Yuan-Jie, HOU Guang-Ning, et al. Preparation of flexible low-loss ABS/Ag-coated terahertz hollow waveguide by plasma treatment and study on its transmission reliability [J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2024, 43 (4): 533-540.
(刘晟, 沈圆杰, 侯广宁, 等. 等离子体处理制备柔性低损耗ABS/Ag太赫兹空芯波导及其传输可靠性研究[J]. 红外与毫米波学报), 2024, 43 (4): 533-540.

[24] LIU Yuan-Qing, JIA Feng-Feng, TIAN Cui-Yu, et al. Progress on interfacial activation and chemical grafting of polyimide materials [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2022, 38 (5): 182-190.
(刘远清, 贾峰峰, 田萃钰, 等. 聚酰亚胺材料界面活化及化学接枝研究进展[J]. 高分子材料科学与工程), 2022, 38 (5): 182-190.

[25] ZHU Yi-Zhen, LI Gui-Shun, LIU Sheng, et al. Hollow waveguide CO_2 laser sensing system for rapid detection of trace sulfur hexafluoride (SF_6) gas [J]. Infrared Physics and Technology, 2024, 136: 105045.

[26] Matsuura Y, Saito M, Miyagi M, et al. Loss characteristics of circular hollow waveguides for incoherent infrared light [J], Journal of the Optical Society of America A, 1989, 6 (3): 423-427.

[27] Dorer D, Frosz M H, Haze S, et al. Hollow-core fiber for single-mode, low loss transmission of broadband UV light [J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2024, 30 (6): 1-6.

[28] Bledt C M, Harrington J A, Kriesel J M. Loss and modal properties of Ag/AgI hollow glass waveguides [J]. Applied Optics, 2012, 51 (16): 3114-3119.

[29] WANG Xu, GUO Hong, WANG Lin, et al. Preparation and transmission characteristics of a mid-infrared attenuated total reflection hollow waveguide based on a stainless steel capillary tube [J]. Applied Optics, 2016, 55 (23): 6404-6409.

[30] Matsuura Y, Abel T, Harrington J A. Optical properties of small-bore hollow glass waveguides [J]. Applied Optics, 1995, 34 (30): 6842-6847.