

低损耗 As-S 玻璃光纤的制备与应用研究

许彦涛¹, 郭海涛¹, 闫兴涛¹, 陆敏¹, 林傲祥¹, 李福¹, 杨建峰¹, 湛欢^{1,2}

(1. 中国科学院 西安光学精密机械研究所, 西安 710119; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用反复蒸馏提纯技术和开放式动态蒸馏相结合的工艺, 制备了高纯 As-S 玻璃, 基本消除了玻璃在 2.9、4 和 6.3 μm 处的杂质吸收。利用旋转法制备出壁厚均匀、表面质量优异的硫系玻璃套管。采用棒管法拉制出丝径 50 μm , 芯径 40 μm 具有芯包结构的硫系玻璃光纤。拉制的 As-S 光纤机械性能和光学性能优异, 光纤丝径波动小于 1%, 弯曲半径优于 4 mm, 中红外波段损耗基线小于 0.5 dB/m。制备出像元呈正方形排列, 出端规格 64 \times 9, 入端规格 192 \times 3, 用于线-面转换的红外传像束, 像束断丝率为 2.7%。利用该异型传像束成功实现了长线阵的红外推扫成像。

关键词: 硫系玻璃光纤; 光纤传像束; 杂质消除; 红外成像

中图分类号: TN213 文献标识码: A

Preparation and Applications of Low-loss As-S Chalcogenide Glass Fibers

XU Yan-Tao¹, GUO Hai-Tao¹, YAN Xing-Tao¹, LU Min¹, LIN Ao-Xiang¹, LI Fu¹,
YANG Jian-Feng¹, ZHAN Huan^{1,2}

(1. Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: High-purity As-S glasses were prepared by repetitive distillation and open-type dynamic distillation methods. The intensities of impurities' absorptions were obviously reduced at 2.9 μm , 4 μm and 6.3 μm . Chalcogenide glass tubes with precise wall thickness and fine surface properties were prepared by tube-rotating technique and the fibers with core of 40 μm , cladding of 50 μm and error of 1% in diameter were drawn by rod-in-tube method. The fiber had good mechanical and optical performances, which general optical loss was less than 0.5 dB/m and the bending radius was less than 4 mm based on the bending test. The line-plane-switching fiber bundle which format was 64 \times 9 quadrate array to implement 192 \times 3 linear array was made from these chalcogenide glass and long-array infrared push-broom image was successfully demonstrated. The results prove that the fibers and bundle have excellent properties and push-broom infrared system based on the line-plane-switching fiber bundle being feasibility.

Key words: chalcogenide glass fibers; coherent fiber bundle; impurities eliminating; infrared imaging

红外光纤以及用其制备的传像束在空间探测^[1]、红外成像^[2-3]、激光产生和传输^[4-6]、生物传感^[7]、光子探测^[8]以及红外预警^[9]等领域具有重要应用。欧洲宇航局的达尔文计划利用传输波段可达 18 μm 的硫系玻璃光纤, 实现了对外太空类地行星大气中 H₂O、O₃ 和 CO₂ 含量的探测, 借以判断是否存在外

星生命^[10]。Bernier 等^[5]利用一段单模 As₂S₃ 光纤获得了目前在室温下工作波长最长的光纤激光器, 其工作波长在 3.77 μm , 输出功率为 112 mW。美国的红外防御系统, 利用红外光纤传输释放虚假的红外模拟信号, 对敌方卫星及红外制导导弹实施干扰^[9]。法国 MATRA DEFENSE 机构利用 512 元的异型红外光纤

收稿日期: 2014-05-14; 收到修改稿日期: 2014-06-30

基金项目: 国家自然科学基金 (61177084) National Natural Science Foundation of China(61177084)

作者简介: 许彦涛(1983-), 男, 助理研究员. E-mail: xuyantao@opt.ac.cn

通讯作者: 郭海涛, 副研究员. E-mail: guoht_001@opt.ac.cn

传像束进行线-面转换,首次实现了推扫式红外成像试验^[11]。

目前常用的红外光纤主要有硫系玻璃光纤^[12-13]、氟化物光纤^[4]、重金属氧化物光纤、晶体光纤^[14]和空芯波导^[15],其中硫系玻璃光纤因具有较宽的透过光谱、良好的机械性能、稳定的物化性能,而成为目前最受关注的红外光纤。但是硫系玻璃光纤对杂质极其敏感,微量杂质即可产生强烈的吸收^[16]。降低杂质含量和改善光纤损耗是目前硫系玻璃光纤研究的重点。

在硫系玻璃体系中,As-S 玻璃是研究最早也是最为成熟的体系。该系统玻璃具有良好的热稳定性和玻璃形成能力,适于拉制光纤,并且该配方组分简单,元素熔沸点低,有利于玻璃的提纯除杂。国际上许多科研机构对 As-S 光纤的提纯制备技术开展了研究^[16-20]。其中俄罗斯高纯物质研究所制备的 As_2S_3 玻璃光纤,其损耗仅为 $12 \text{ dB/km} (@3.0 \mu\text{m})$ ^[16]。北京玻璃研究院在国内率先开展了 As-S 硫系玻璃光纤的研究,利用双坩埚法制备出直径 $150 \mu\text{m}$ 的 As-S 光纤,损耗为 $1.32 \text{ dB/m} (@2.4 \mu\text{m})$ ^[21],但受制备工艺的限制,光纤芯包比难以精确控制,丝径难以进一步降低,影响传像束的分辨率,并且光纤的损耗还有待进一步改善。

本工作以 As-S 为基质材料,重点研究了硫系玻璃的杂质消除工艺。同时采用对丝径和芯包比更易控制的棒管法,拉制出单丝直径 $50 \mu\text{m}$,具有芯包结构的 As-S 光纤,测试了其机械性能和损耗光谱。利用该光纤制备出用于线-面转换的红外光纤传像束,并进行了光纤传像红外推扫成像实验。

1 实验方法

1.1 实验原料

S 和 TeCl_4 购于阿拉丁试剂(上海)有限公司。As 购于峨眉山嘉美高纯材料有限公司。As 和 S 纯度均为 99.99999%, TeCl_4 纯度为 99.9%。石英管为德国 Heraeus 公司产 HLQ200-V40 型低羟基管(羟基含量小于 1×10^{-6})。使用前按下述工艺进行预处理:首先用质量分数为 25% 的氢氟酸浸泡 20 min,然后用去离子水清洗干净,置于真空干燥箱中,在 200°C 下干燥 10 h。原料称量在高纯氮气保护的手套箱中操作。

1.2 芯棒制备

玻璃芯棒组分选用 $\text{As}_{40}\text{S}_{58}\text{Se}_2$,总重 50 g。所用石英管件结构见图 1。芯棒制备采用反复蒸馏提纯技术和开放式动态蒸馏相结合的除杂工艺,步骤如下:(1)按配方精确称量原料,将 S 和 Se 置于石英管

件左管中,As 置于右管中。同时在右管中引入 200×10^{-6} 的除羟剂 TeCl_4 。对石英管抽真空,真空度达到 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 后加热左管,S 和 Se 蒸发至横梁遇冷凝结。蒸完后加热横梁,S 和 Se 在重力作用下回流至左管,重复该蒸馏操作多次。(2)加热右管中的 As,保温数小时后用甲烷-氧气火焰封口。把 As 和 TeCl_4 转移至左管。将石英管放入摇摆炉中熔制,左管升温至 750°C ,右管端温度为 850°C ,熔制 20 h,之后降温到 650°C 出炉淬冷。(3)将石英管件右管底部破开,抽真空,加热左管使玻璃熔融,进行开放式动态蒸馏。完毕后用甲烷-氧气火焰封口,再次放入摇摆炉中熔制 10 h。之后控制左右两管温度梯度,将玻璃熔液缓慢蒸馏至右管,并在 750°C 熔制均匀。降温至 450°C 出炉,经淬冷、退火得到高纯玻璃芯棒。

1.3 皮管制备

皮管玻璃的组分为 $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$,采用真空高速旋转法制备,见图 2。制管前先按前述熔制工艺制备高纯皮管玻璃熟料,将熟料封入石英管,装入旋转炉。升温并启动可调电机 1、2,使玻璃熔液充分混合均匀。停止可调电机 2,调整旋转炉处于水平状态。可调电机 1 转速调至 3000 r/min ,移开电炉,用水雾喷枪使石英管急速冷却,之后将石英管迅速转移至退火炉中。用氢氟酸将石英管腐蚀溶解,得到玻璃皮管。

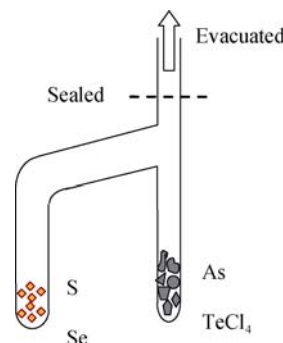


图 1 石英管结构

Fig. 1 Framework of quartz tube

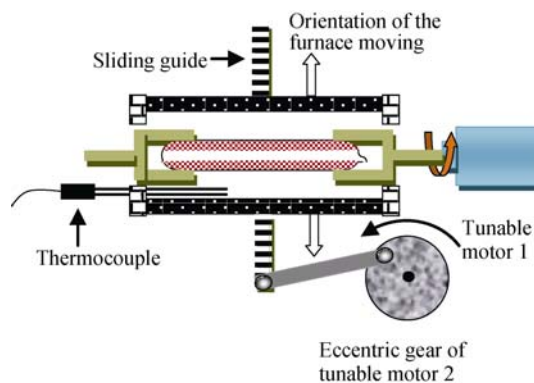


图 2 旋转炉结构示意图

Fig. 2 Framework of rotational machine

1.4 光纤和传像束制备

光纤采用传统棒管法拉制。拉丝塔由英国 SG Control 公司生产。丝径监测系统为瑞士 ZUMBACH ELECTRONIC AG 公司 ODAC18XY 型产品。拉丝全程在高纯氮气保护下进行, 拉丝温度为 320°C , 拉丝速度为 18 m/min 。传像束采用叠片法制备, 共计 576 元, 长约 20 cm, 用金属铝壳铠装。像元呈正方形排列, 入端规格为 192×3 , 出端规格为 64×9 。

1.5 性能测试及表征

采用 BRUKER VERTEX70 型傅里叶光谱仪测试玻璃中远红外光谱, 样品双面抛光, 厚度为 5 mm。采用传统的剪断法测试光纤损耗, 通过与傅里叶光谱仪配套的外接光纤测试系统在室温下进行测试, 所用光纤长约 3 m, 剪断后长度在 1 m 左右。光纤切割使用 PHOTON KINETICS 的光纤切割刀, 断面未进行其它处理。光纤和传像束端面观测采用 OLYMPUS-BX51M 显微镜。采用自行搭建的测试平台测试红外推扫成像^[22], 如图 3 所示, 红外目标经过前置镜头成像至传像束的线阵端, 通过传像束的线-面变换, 由传像束面阵端输出并耦合至探测器。整个测试系统置于单轴转台上, 红外目标固定于转台外, 通过转动平台模拟对红外固定目标的推扫成像。

2 结果与讨论

2.1 玻璃样品中远红外光谱分析

图 4 为 $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ 玻璃样品的中远红外透过光谱。谱线 A 为未采用任何处理工艺直接应用传统熔融-淬冷法制备样品的红外光谱, 可以看出样品在 $2\sim 12\text{ }\mu\text{m}$ 波段主要存在 4 处杂质吸收峰, 分别为 $2.9\text{ }\mu\text{m}$ 处的 O-H 键伸缩振动吸收峰, $4\text{ }\mu\text{m}$ 处 H-S 键振动吸收峰, $6.3\text{ }\mu\text{m}$ 处 H-O-H 弯曲振动吸收峰和 $10.1\text{ }\mu\text{m}$ 处的 As-O 键吸收峰。谱线 B 为采用反复蒸馏提纯技术和开放式动态蒸馏相结合的除杂

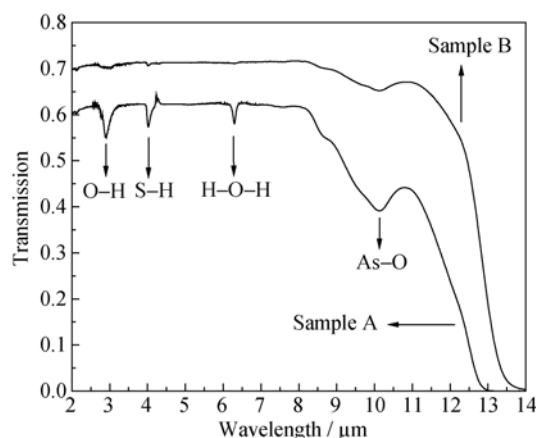


图 4 $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ 玻璃试样中远红外透过光谱

Fig. 4 IR transmission spectra of $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ glasses

A: sample without any pretreatment; B: sample prepared by purification process

工艺所制备试样的光谱, 可以看出 O-H、H-S 和 H-O-H 杂质吸收均得到了有效抑制, $10.1\text{ }\mu\text{m}$ 处的 As-O 键吸收也得到极大的改善, 说明该除杂工艺效果显著。

玻璃样品中 H、O 杂质的来源主要有 As 原料表面的氧化层、原料和石英管吸附的游离水以及石英管内壁中的结构水。在本研究的制备工艺中, 通过对 S 的反复蒸馏和对 As 的热处理, 可有效去除原料和石英管吸附的游离水以及 As 原料表面的氧化层。在玻璃熔制过程中, 引入的 TeCl_4 与玻璃熔液中的 H-S 杂质反应生成 HCl, 并通过开放式蒸馏工艺排出。此为工艺的关键步骤, 对降低 H-S 键吸收至关重要。另外, 通过对比蒸馏前后样品谱线发现, 蒸馏后样品的透过基线明显高于未蒸馏样品。这是由于采用该蒸馏工艺还可将玻璃中的 C 和 SiO_2 等异相颗粒杂质除去, 从而降低玻璃的散射损耗, 提高其透过率。

2.2 光纤性能分析

图 5(a)为制备的 As-S 玻璃芯棒和套管, 可以看出芯棒和套管表面光洁, 呈镜面, 尤其是皮管内壁系玻璃熔液冷却后形成的自然表面, 无缺陷无损伤, 利于光纤损耗的降低。图 5(b)为采用棒管法制备的 As-S 光纤, 光纤表面光亮, 无析晶。图 5(c)为随机选取光纤在显微镜下拍摄的端面图, 光纤丝径为 $50.1\text{ }\mu\text{m}$, 芯径为 $39.8\text{ }\mu\text{m}$, 丝径的整体波动在 $\pm 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 稳定性良好。图 5(d)为裸光纤绕在直径为 7 mm 圆柱上的图片, 可以看出该光纤在未涂覆保护层的情况下依然具有优异的机械性能, 弯曲半径优于 4 mm 。增加涂覆层后, 机械性能可进一步提高。

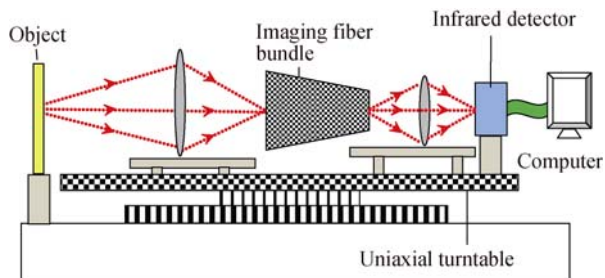


图 3 推扫式红外光纤传像系统实验装置图

Fig. 3 Schematic diagram of the push-broom infrared fiber image transmission system

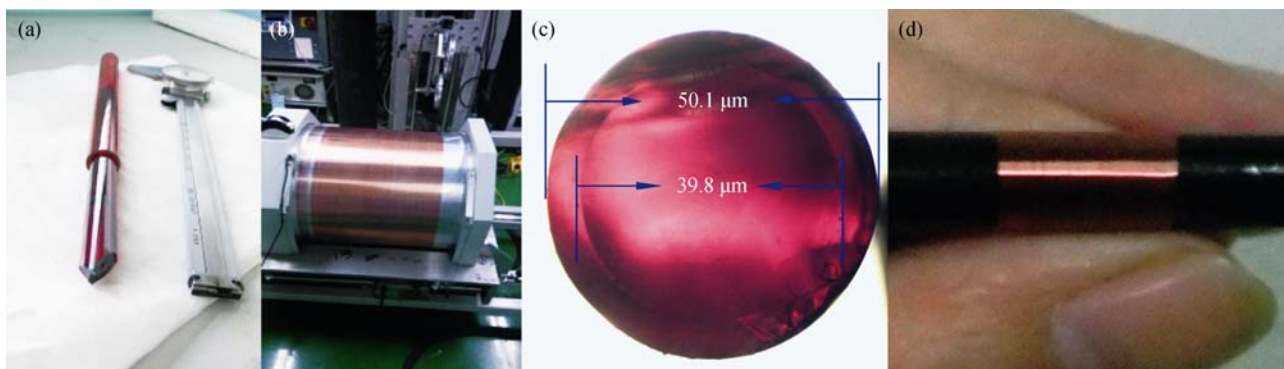


图 5 As-S 玻璃预制棒、光纤实物图以及光纤直径、弯曲性能测试

Fig. 5 Images of the As-S glass preform, fiber and the measurement of the fiber diameter and bending test
(a) As-S glass rod and tube; (b) Image of As-S fiber without coating; (c) Cross section microscopy graph of fiber; (d) Bending test

图 6 为光纤的红外损耗光谱,可以看出光纤在中红外波段吸收基线小于 0.5 dB/m ,表明光纤的光学性能良好。但与图 4 相比, $4 \mu\text{m}$ 处的 H-S 键吸收更为明显,达 1.8 dB/m 。这是由于光信号经光纤长距离传输后,残留的 H-S 杂质吸收得到了放大,因此呈现出显著的吸收峰。H-S 键在 $4 \mu\text{m}$ 处的消光系数为 $2.5 \text{ dB}/(\text{m}\cdot\text{ppm})^{[16]}$,由此可计算出玻璃中的 H-S 杂质含量为 0.72×10^{-6} 。本实验所用石英管的羟基含量为 1×10^{-6} ,说明石英管对羟基含量的影响已不能忽略。因此进一步降低玻璃 H、O 杂质,需要选用羟基含量为 1×10^{-9} 量级的光纤级超低羟基石英管,并选择杂质含量更低、纯度更高的原料。

2.3 传像束性能分析

图 7(a)为传像束出射端端面局部显微照片,可以看出像元呈正方形排列,排列比较规整。图 7(b)为传像束出射端端面的红外图像,光纤阵列总计 576 元,断丝 16 根,断丝率为 2.7%。由图 7 可知,传像束中间部位断丝较少,主要集中在两端部位。这

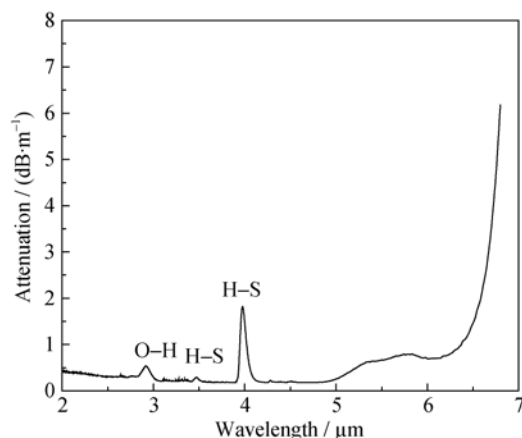


图 6 As-S 无涂覆光纤的损耗光谱

Fig. 6 Optical attenuation of the As-S fiber without coating

是由于在铠装过程中,两端受到挤压造成的。通过改进铠装工艺可以进一步降低断丝率。

图 8(a)为以电烙铁作为红外目标,用红外传像推扫系统获取的图像。图 8(b)为用红外探测器直接拍摄的电烙铁图像。对比图 8(a)、(b)可以发现,基于红外传像束的推扫系统成像质量良好,细节分辨清晰,电烙铁的几何形状和温度分辨率得到有效保证,传像束质量满足实验要求,表明基于异型红外传像束获取长线阵红外探测器实现推扫成像技术方案是可行的。但是图像的对比度及信噪比不如探测器直接成像。这主要是由于引入传像束后,增加了光学系统的复杂度,降低了系统的透过率,同

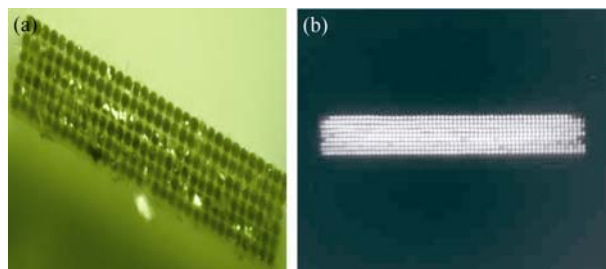


图 7 传像束端面显微照片(a)及红外图像(b)

Fig. 7 Cross-section microscopy graph (a) and illuminated cross-section (b) of fiber bundle

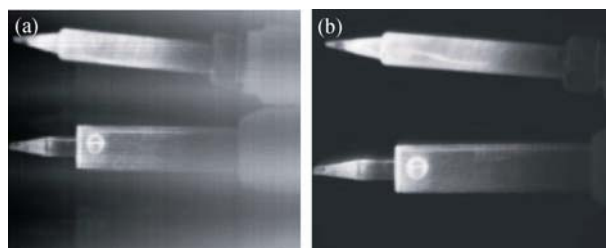


图 8 用红外推扫系统(a)和红外探测器(b)获得的电烙铁图像

Fig. 8 Sealing iron imagery taken with push-broom infrared fiber transmission system (a) and IR detector (b) directly

时传像束自身还存在红外背景辐射, 因此导致了对比度及信噪比的降低。通过传像束端面镀膜、局部制冷以及图像算法优化等技术来提高图像的对比度和信噪比是下一步的研究重点。

3 结论

1) 采用反复蒸馏提纯技术和开放式动态蒸馏相结合的工艺, 制备了高纯 As-S 玻璃。H-S 杂质含量为 0.72×10^{-6} 。制备的光纤在中红外波段的损耗基线小于 0.5 dB/m。

2) 制备出入端规格为 192×3 , 出端规格为 64×9 , 像元呈正方形排列的异型传像束。像元排列规整, 断丝率为 2.7%。

3) 进行了基于红外传像束的长线阵推扫成像实验。获得了像质良好的红外推扫图像, 表明制备的线-面转换传像束可以满足红外推扫成像系统应用, 为实现特殊结构红外推扫成像系统的研究奠定了基础。

参考文献:

- [1] HOUZOT P, BOUSSARD-PLEDEL C, FABER A J, *et al.* Infrared single mode chalcogenide glass fiber for space. *Optics Express*, 2007, **15**(19): 12529–12538.
- [2] VEENA G, JAMES A, ALON G, *et al.* Coherent hollow-core waveguide bundles for infrared imaging. *Opt. Eng.*, 2004, **43**(5): 1195–1199.
- [3] HIROSHI SSUTO. Chalcogenide fiber bundle for 3D spectroscopy. *Infrared Physics & Technology*, 1997, **38**: 93–99.
- [4] ORI H S, JESPER M, DAVID J O. Mid-infrared fiber lasers at and beyond 3.5 μm using dual-wavelength pumping. *Opt. Lett.*, 2014, **39**(3): 493–496.
- [5] MARTIN B, VINCENT F, MOHAMMED E, *et al.* 3.77 μm fiber laser based on cascaded Raman gain in a chalcogenide glass fiber. *Opt. Lett.*, 2014, **39**(7): 2052–2055.
- [6] BERNIER M, FORTIN V, CARON N, *et al.* Mid-infrared chalcogenide glass Raman fiber laser. *Opt. Lett.*, 2013, **38**(2): 127–129.
- [7] BRUNO B, CATHERINE B, SHUO C, *et al.* Chalcogenide optical fibers for mid-infrared sensing. *Opt. Eng.*, 2014, **53**(2): 027101.
- [8] MEHMET B, FABIEN S, AYMAN F A, *et al.* Metal-insulator-semiconductor optoelectronic fibres. *Nature*, 2004, **431**(14): 826–829.
- [9] SANGHERA J S, BUSSE L E, AGGARWAL I D, *et al.* Infrared fibers for defense against MANPAD systems. *Proc. of SPIE*, 2005, **5781**: 7–14.
- [10] SYLVAIN D, PATRICK H, CATHERINE B, *et al.* A family of far-infrared-transmitting glasses in the Ga-Ge-Te system for space applications. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**: 1847–1852.
- [11] JOEL B, PATRICK P, DOMINIQUE B. Infrared pushbroom camera breadboard using the shelf 2D array of detector. *SPIE*, 1994, **2209**: 262–274.
- [12] DAN HEWAK. The promise of chalcogenides. *Nature Photonics*, 2011, **5**: 474.
- [13] NEERAJ M, ASHOK K. Recent advances in chalcogenide glasses for multifunctional applications in fiber optics. *Recent Patents on Materials Science*, 2013, **6**(1): 59–67.
- [14] GAO JIAN-PING, BIAN BEI-YA, ZHANG YI, *et al.* Hot extrusion of polycrystalline silver halide fiber. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, **16**(3): 541–544.
- [15] WEN TIAN-FA, GAO JIAN-PING, BIAN BEI-YA, *et al.* Preparation and IR transmission properties of Ag/AgI hollow glass waveguides. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, **16**(5): 965–968.
- [16] CHURBANOV M F, SNOPTIN G E, SHIRYAEV V S, *et al.* Recent advances in preparation of high-purity glasses based on arsenic chalcogenides for fiber optics. *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, **357**: 2352–2357.
- [17] VINH Q NGUYEN, J S SANGHERA, BRIAN COLE, *et al.* Fabrication of arsenic sulfide optical fiber with low hydrogen impurities. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**(8): 2056–2058.
- [18] SHIRYAEV V S, CHURBANOV M F. Trends and prospects for development of chalcogenide fibers for mid-infrared transmission. *J. Non-cryst. Solids*, 2013, **377**(1): 225–230.
- [19] MOSSADEGH R, SANGHERA J S, SCHAAFSMA D, *et al.* Fabrication of single-mode chalcogenide optical fiber. *Journal of Lightwave Technology*, 1998, **16**(2): 214–217.
- [20] DEVYATYKH G G, CHURBANOV M F, SCRIPACHEV I V, *et al.* Middle infrared As-S, As-Se, Ge-As-Se chalcogenide glass fibers. *Int. J. Optoelectron.*, 1992, **7**(2): 237–254.
- [21] YANG KE-WU, WU PEI-LAN, WEI GUO-SHENG. As-S infrared glass fiber with a core-cladding structure. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1993, **21**(1): 66–69.
- [22] ZHAO YI-YI, YANG JIAN-FENG, YAN XING-TAO, *et al.* Study of push-broom infrared fiber image transmission system. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(2): 45–49.