

# Ge-Sb-Se 硫系玻璃光纤的 CO<sub>2</sub> 激光导能特性

严春阳<sup>1,2</sup> 吴丽华<sup>1,2</sup> 戴世勋<sup>1,2</sup> 张培晴<sup>1,2</sup> 刘自军<sup>1,2</sup> 王训四<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 宁波大学高等技术研究院红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211

<sup>2</sup> 浙江省红外探测材料及器件重点实验室, 浙江 宁波 315211

**摘要** 制备了低杂质吸收的 Ge<sub>20</sub>Sb<sub>15</sub>Se<sub>65</sub> 硫系玻璃并拉制了不同直径的光纤,进行了 10.6 μm CO<sub>2</sub> 激光导能实验。实验结果表明,制备的 Ge<sub>20</sub>Sb<sub>15</sub>Se<sub>65</sub> 硫系玻璃具有良好的抗析晶特性,在 5~11 μm 波段透过率约为 64%。在高功率 CO<sub>2</sub> 激光作用下,Ge<sub>20</sub>Sb<sub>15</sub>Se<sub>65</sub> 玻璃光纤端面会出现熔融损伤,原因在于光吸收产生的热堆积导致光纤端面温度快速升高。当光纤直径为 800 μm、长度为 430 mm、输入端功率为 5267 mW 时,输出功率最大,为 809 mW,输出功率密度为 161 W/cm<sup>2</sup>,传输效率为 16%,实验结果与理论计算结果基本相符。

**关键词** 材料; Ge-Sb-Se 硫系玻璃; 光纤导能特性; CO<sub>2</sub> 激光; 激光损伤

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.0803001

## CO<sub>2</sub> Laser Power Delivery Characteristics of Ge-Sb-Se Glass Fibers

Yan Chunyang<sup>1,2</sup> Wu Lihua<sup>1,2</sup> Dai Shixun<sup>1,2</sup>

Zhang Peiqing<sup>1,2</sup> Liu Zijun<sup>1,2</sup> Wang Xunsi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Infrared Materials and Devices, The Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China

<sup>2</sup>Zhejiang Provincial Key Laboratory of Infrared Photoelectric Materials and Devices, Ningbo, Zhejiang 315211, China

**Abstract** Ge<sub>20</sub>Sb<sub>15</sub>Se<sub>65</sub> chalcogenide glasses with low impurity absorption are prepared and fibers with different diameters are drawn. The power delivery characteristics of CO<sub>2</sub> laser (10.6 μm) through these fibers are experimentally investigated. The experiment results show that the glass prepared has good anti-crystallization property, and the infrared transmission in the 5-11 μm band is about 64%. Under high power CO<sub>2</sub>, heat accumulation caused by the light absorption makes the temperature on the fiber end surface rise rapidly, and the melting damage is observed on the end surface of the Ge<sub>20</sub>Sb<sub>15</sub>Se<sub>65</sub> glass fiber. The maximum output power of 809 mW with the input power of 5267 mW is obtained by using the fiber with a diameter of 800 μm. The output power density is 161 W/cm<sup>2</sup> and the delivery efficiency is 16%. The experimental results are basically consistent with the theoretical calculation results.

**Key words** materials; Ge-Sb-Se chalcogenide glass; power delivery characteristics of fibers; CO<sub>2</sub> laser; laser damage

**OCIS codes** 160.4670; 160.2750; 140.3330

## 1 引 言

硫系玻璃是一种以硫族元素 S、Se、Te 为主并引入一定量其他元素如 As、Ga 等电负性较弱的元素形成的玻璃,具有折射率高(2.0~3.5)、声子能量低(150~380 cm<sup>-1</sup>)、中远红外透过性能良好(0.5~20 μm)等特性。硫系玻璃光纤可以传输红外激光,在医疗和军事领域具有广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。20 世纪 80 年代至 90 年代,

收稿日期: 2016-05-31; 收到修改稿日期: 2016-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(61435009,61377099)、宁波大学王宽诚幸福基金

作者简介: 严春阳(1991—),男,硕士研究生,主要从事红外特种光纤方面的研究。E-mail: 28109225@qq.com

导师简介: 戴世勋(1974—),男,博士,研究员,主要从事红外硫系玻璃及其光纤器件等方面的研究。

E-mail: daishixun@nbu.edu.cn(通信联系人)

国外众多研究机构纷纷开展了硫系玻璃光纤的 CO(5.1  $\mu\text{m}$ )或 CO<sub>2</sub>(10.6  $\mu\text{m}$ )红外激光传输实验,并取得了重大研究进展<sup>[5-6]</sup>。Nishiii 等<sup>[6]</sup>在纤芯/包层直径为 340  $\mu\text{m}$ /440  $\mu\text{m}$ 、长度为 1 m 的 Ge-As-Se 硫系玻璃光纤中实现了 19.4 W 的 10.6  $\mu\text{m}$  CO<sub>2</sub>连续激光传输,输出激光功率密度为 6.7 kW/cm<sup>2</sup>。美国海军实验室在纤芯/包层直径为 162  $\mu\text{m}$  /270  $\mu\text{m}$ 、长度为 1 m 的 Ge-As-Se-Te 硫系玻璃光纤中实现了 0.6 W 的 CO<sub>2</sub>连续激光输出,对应的入射激光功率为 1.73 W<sup>[7]</sup>。Zhang 等<sup>[8]</sup>对拉制的直径为 500  $\mu\text{m}$  的 Te<sub>20</sub>As<sub>30</sub>Se<sub>40</sub>I<sub>10</sub> 光纤进行了 CO<sub>2</sub>连续激光导能实验,光纤的激光损伤阈值为 10 kW/cm<sup>2</sup>。之前报道的激光导能用硫系玻璃光纤主要为含 As 的硫系玻璃基质材料,但含 As 的硫系玻璃光纤在制备和使用过程中存在安全隐患。

Ge-Sb-Se 硫系玻璃是近年来出现的一种新型环保硫系玻璃材料,具有稳定性良好、透光范围广、折射率可调范围大等优点,作为红外光学镜头材料已逐步取代 Ge-As-Se 玻璃得到广泛应用<sup>[9]</sup>。本文在前期 10.6  $\mu\text{m}$ 连续激光对 Ge-Sb-Se 硫系玻璃损伤特性的研究基础上<sup>[10]</sup>,拉制了不同直径的硫系玻璃裸光纤,进行了连续 CO<sub>2</sub>激光导能特性的研究。

## 2 实 验

实验所用 Ge<sub>20</sub>Sb<sub>15</sub>Se<sub>65</sub>(下标为物质的量百分数)硫系玻璃采用蒸馏提纯及均质化摇摆熔制工艺制得。将制备的玻璃样品切成薄片(2 mm),双面抛光后进行性能测试。所有光学测试均在室温下进行,采用美国 TA Q2000 型示差扫描量热仪(DSC)在 N<sub>2</sub>气氛下测试玻璃的热稳定性,升温速度为 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;采用 Nicolet 380 型傅里叶红外光谱仪(FTIR)进行红外透过光谱测试,测试范围为 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ ;采用 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪测量光纤损耗,测试范围为 7000~350  $\text{cm}^{-1}$ 。采用英国 SG 公司的特种光纤拉丝机拉制裸光纤,分别拉制直径为 125,400,600,800  $\mu\text{m}$  的裸玻璃光纤。

自行搭建的光纤 CO<sub>2</sub>激光导能实验装置如图 1 所示,光源采用美国新锐公司 TI100 型连续 CO<sub>2</sub>激光器,工作波长 10.6  $\mu\text{m}$ ,功率连续可调,最大输出功率 100 W,激光功率稳定性 $\pm 7\%$ ;光束强度近高斯分布,束腰半径  $\omega_0=1.0$  mm,光束全角发散角  $2\theta=7$  mrad。激光器发射的激光通过 ZnSe 分束镜分成两束功率相等的光束,一束光进入功率计测量输入功率,一束光继续通过焦距为 5.4 cm 的 ZnSe 物镜进行聚焦,并将光耦合进固定在三维调整架上的光纤,通过安置在光纤尾端的功率计测量光纤的输出功率。

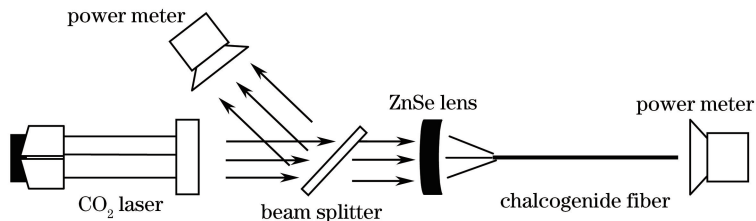


图 1 激光导能实验装置图

Fig. 1 Experimental setup for testing laser power delivery

## 3 结果与讨论

### 3.1 玻璃的抗析晶特性与红外透过性能

玻璃的抗析晶特性可通过  $\Delta T(\Delta T=T_x-T_g)$ ,其中  $T_x$  和  $T_g$  分别为析晶开始温度和转变温度)的大小间接反映,一般认为, $\Delta T>100$   $^{\circ}\text{C}$ 时,玻璃具有良好抗析晶特性,易于光纤拉制<sup>[11]</sup>。图 2 为该组分玻璃的 DSC 曲线,从图中可以看出,采用的 Ge<sub>20</sub>Sb<sub>15</sub>Se<sub>65</sub>玻璃  $T_g$ 约为 280  $^{\circ}\text{C}$ ,没有观察到析晶峰,说明该组分玻璃适合光纤拉制。

图 3 为 2 mm 厚玻璃的红外透过光谱,从图中可看出,该玻璃红外透过区域可达 16  $\mu\text{m}$ ,在 5~11  $\mu\text{m}$  区域的平均透过率约为 64%,在 12  $\mu\text{m}$  以上存在 Ge-O 杂质吸收,在 4.5  $\mu\text{m}$  处的吸收是由于 Se-H 键的存在,样品在 16  $\mu\text{m}$  以上波长区域红外透过率急剧下降的主要原因是 Ge-Se 键的伸缩振动引起多声子吸收<sup>[12]</sup>。

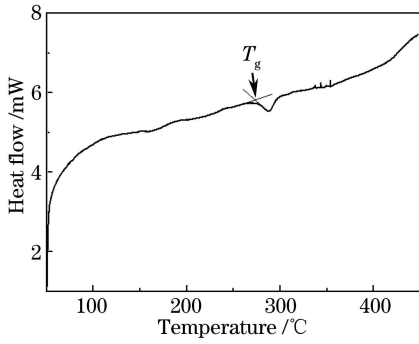


图 2 Ge<sub>20</sub>Sb<sub>15</sub>Se<sub>65</sub>玻璃的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of Ge<sub>20</sub>Sb<sub>15</sub>Se<sub>65</sub> glass sample

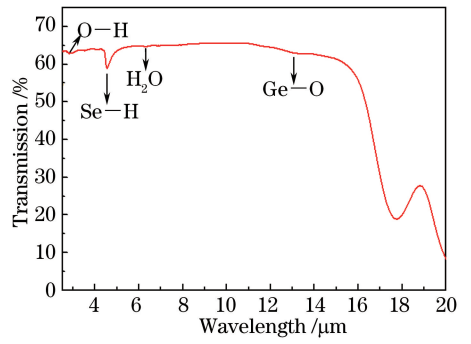


图 3 Ge<sub>20</sub>Sb<sub>15</sub>Se<sub>65</sub>玻璃红外透过光谱

Fig. 3 Infrared transmission spectrum of Ge<sub>20</sub>Sb<sub>15</sub>Se<sub>65</sub> glass

### 3.2 光纤特性

图 4 为直径 125  $\mu\text{m}$  的弯曲裸光纤照片,其弯曲直径可达 2 cm,说明该裸玻璃光纤具有较好的弯曲机械特性。图 5 为直径 800  $\mu\text{m}$  的裸光纤截面,端面平滑光亮,而不平整的端面会造成端面热能分布不均匀,容易导致光纤端面损伤。图 6 为 800  $\mu\text{m}$  的裸光纤侧表面图,可看出光纤表面有一些缺陷(凹坑、划痕等),这些缺陷会使光纤内部光强分布均匀性变差,光吸收转化的热能会造成光纤熔融损伤,降低光纤损伤阈值。图 7 为直径 800  $\mu\text{m}$  的光纤损耗图,在 6  $\mu\text{m}$  处损耗最低,约为 2.2 dB/m,在 10.6  $\mu\text{m}$  处的损耗为 18.17 dB/m。4.5  $\mu\text{m}$  处出现的峰值是由于 Se-H 的存在,在 8~10  $\mu\text{m}$  范围内损耗逐步增加是由于物质本身的本征吸收,是由振动所引起的。光纤在 10.6  $\mu\text{m}$  以上损耗急剧增加主要是由于光纤在 10.6  $\mu\text{m}$  以上存在 Ge-O 吸收峰,吸收光能并转化为热能,造成了光纤损耗的增加,降低光纤中的杂质含量能显著降低光纤的损耗,可采用多次蒸馏提纯,通过高温蒸馏和掺杂 Mg 有效除去玻璃中的杂质及 O 元素<sup>[13]</sup>。



图 4 直径 125  $\mu\text{m}$  的弯曲光纤照片

Fig. 4 Photograph of the bending fiber with diameter of 125  $\mu\text{m}$

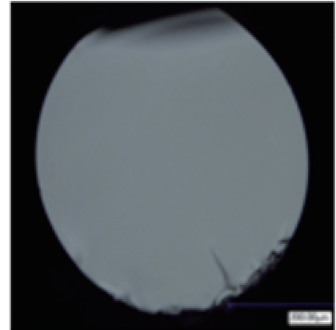


图 5 直径 800  $\mu\text{m}$  的光纤端面

Fig. 5 Input end of the fiber with diameter of 800  $\mu\text{m}$

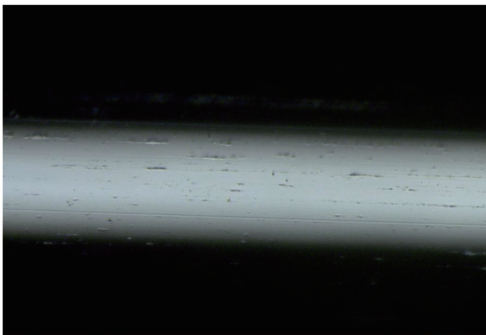


图 6 直径 800  $\mu\text{m}$  的光纤侧表面

Fig. 6 Side surface of the fiber with diameter of 800  $\mu\text{m}$

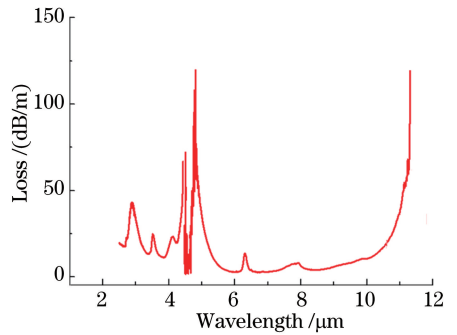


图 7 直径 800  $\mu\text{m}$  的 Ge-Sb-Se 光纤损耗图

Fig. 7 Transmission loss of Ge-Se-Sb glass fiber with diameter of 800  $\mu\text{m}$

### 3.3 激光导能实验

分别对拉制直径较大(400, 600, 800  $\mu\text{m}$ )的硫系光纤进行  $\text{CO}_2$  激光导能实验, 方法如下: 将低功率的激光耦合到光纤输入端后, 缓慢增加  $\text{CO}_2$  激光器输出功率, 稳定 5 s 后记录光纤输出端功率, 重复上述实验操作并记录输出端功率, 直至肉眼观察到光纤出现损伤或热熔气化现象时停止实验。

激光通过 ZnSe 透镜聚焦后, 在焦距 5.4 cm 位置处的光斑直径为 1080  $\mu\text{m}$ , 通过光纤直径与光斑直径的计算可得到耦合进入光纤的输入功率。图 8 为不同直径硫系光纤在出现激光损伤前的  $\text{CO}_2$  激光输入、输出功率曲线。

从图 8 可以看出, 光纤的输出功率随着输入功率的增大基本呈线性增长, 当光纤直径较小时, 光纤的传输效率比较高, 但能承受的最高功率低, 当光纤直径较大时, 光纤的损伤阈值比较高, 同时传输效率较低。表 1 所示为不同直径硫系光纤  $\text{CO}_2$  激光导能实验的具体结果。

表 1 不同直径  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$  光纤的  $\text{CO}_2$  激光导能结果

Table 1 Results of  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$  glass fibers with different diameters for delivery of  $\text{CO}_2$  laser

Fiber diameter / $\mu\text{m}$	Fiber length / mm	Input power / mW	Output power / mW	Power density / ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )
800	430	5267	809	161
600	370	2222	480	169
400	350	724	263	398

从表 1 可以看出, 当光纤直径为 800  $\mu\text{m}$ , 长度为 430 mm 时, 光纤最大  $\text{CO}_2$  激光输出功率为 809 mW。当光纤直径为 400  $\mu\text{m}$  时, 光纤端面承受的激光功率密度增加, 容易造成热损伤。当光纤直径分别为 600  $\mu\text{m}$  和 800  $\mu\text{m}$  时, 光纤的功率密度约为 160  $\text{W}/\text{cm}^2$ 。光纤直径为 800  $\mu\text{m}$  时, 光纤的传输效率最低, 约为 16%, 直径为 600  $\mu\text{m}$  时, 光纤的传输效率为 22%。因此, 光纤直径过大或者过小都不利于能量在光纤中的传递。根据损耗系数公式

$$a = \frac{10}{L} \log \frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}}, \quad (1)$$

式中  $a$  为损耗系数(单位为  $\text{dB}/\text{m}$ ),  $L$  为光纤长度,  $P_{\text{out}}$  和  $P_{\text{in}}$  分别为激光输出、输入功率, 可获得  $\text{CO}_2$  激光输出功率的理论值。图 9 为直径 800  $\mu\text{m}$  的光纤通过(1)式计算得到的理论输出功率与实际输出功率结果, 理论值斜率约为 16.5%, 略高于实验结果, 两者数据基本吻合。

图 10 为直径 800  $\mu\text{m}$  硫系光纤激光导能后输入端的损伤图, 可以看出当输入激光功率增加到一定数值后, 由于光吸收引起端面温度的升高, 极易产生热堆积, 光纤的热导率也会随温度的增加而降低, 从而易造成光纤端面的熔融损伤, 同时伴随黄烟出现。硫系玻璃的折射率随温度变化大 ( $5.8 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), 易导致热透镜引起的自聚焦效应<sup>[14]</sup>, 这也容易造成光纤内部和输出端面的损伤。

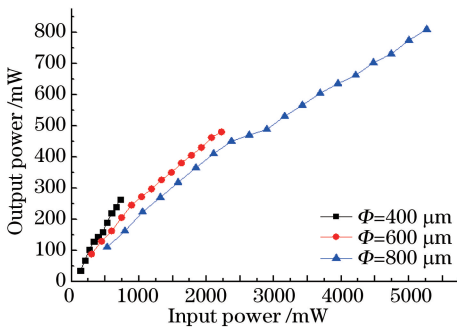


图 8 不同直径  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$  玻璃光纤对连续  $\text{CO}_2$  激光的传输特性

Fig. 8 Delivery characteristics of  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$  glass fibers with different diameters for continuous-wave  $\text{CO}_2$  laser

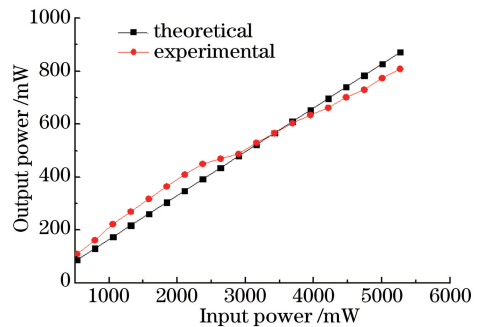


图 9 直径 800  $\mu\text{m}$  的  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$  玻璃光纤对  $\text{CO}_2$  激光的传输结果对比

Fig. 9 Comparison of theoretical and experimental results of  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$  glass fiber with diameter of 800  $\mu\text{m}$  for delivery of  $\text{CO}_2$  laser

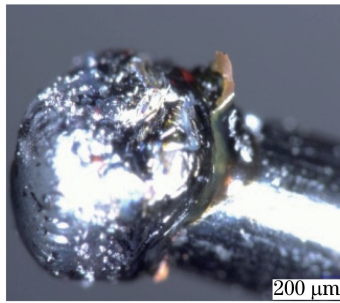


图 10 激光导能后光纤输入端的损伤照片

Fig. 10 Damage on input surface of fiber after power delivery

## 4 结 论

拉制了损耗较低的  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$  玻璃光纤并进行了  $\text{CO}_2$  激光导能实验。当光纤直径为  $800\ \mu\text{m}$ 、长度为  $430\ \text{mm}$ 、光纤输入功率为  $5267\ \text{mW}$  时, 光纤输出端激光功率最高, 为  $809\ \text{mW}$ , 输出功率密度为  $161\ \text{W}/\text{cm}^2$ , 光纤直径过大或过小都会降低  $\text{CO}_2$  激光在光纤中的传输效率。下一步工作拟在 Ge-Sb-Se 玻璃中引入 Te 等声子能量更低的组分, 使玻璃及光纤的多光子吸收区域向长波长方向进一步迁移, 从而降低其在  $10.6\ \mu\text{m}$  处的本征损耗, 在此基础上, 对玻璃原料进行多次和多级提纯以降低杂质含量, 处理好光纤的两个端面使其平整光洁, 优化光纤端面的冷却降温性能, 以此提升光纤的激光损伤阈值, 提高其对  $\text{CO}_2$  激光的传输功率。

## 参 考 文 献

- Zakery A, Elliott S R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: A review [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 330(1): 1-12.
- Sanghera J S, Aggarwal I D. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: A review [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 256: 6-16.
- Zhang X H, Ma H A, Adam J L, *et al.* Thermal and optical properties of the Ga-Ge-Sb-Se glasses [J]. Materials Research Bulletin, 2005, 40(10): 1816-1821.
- Sanghera J S, Shaw L B, Aggarwal I D, *et al.* Applications of chalcogenide glass optical fibers [J]. Comptes Rendus Chimie, 2002, 5(12): 873-883.
- Nishii J, Morimoto S, Inagaw I, *et al.* Recent advances and trends in chalcogenide glass fiber technology: A review [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992, 140: 199-208.
- Shunichi S, Kaoru I, Manabu T, *et al.* Multihundred-watt CO laser power delivery through chalcogenide glass fibers [J]. Applied Physics Letters, 1993, 62(7): 669-671.
- Busse L E, Sanghera J S. Midinfrared power delivery through chalcogenide glass-clad optical fibers [C]. SPIE, 1996, 2714: 211-221.
- Zhang X H, Ma H A, Lucas J. Evaluation of glass fibers from the Ga-Ge-Sb-Se system for infrared applications [J]. Optical Materials, 2004, 25(1): 85-89.
- Dai Shixun, Chen Huiguang, Li Maozhong, *et al.* Chalcogenide glasses and their infrared optical applications [J]. Infrared and Laser Engineering, 2012, 41(4): 847-852.  
戴世勋, 陈惠广, 李茂忠, 等. 硫系玻璃及其在红外光学系统中的应用 [J]. 红外与激光工程, 2012, 41(4): 847-852.
- Wu Lihua, Dai Shixun, Zhang Peiqing, *et al.* Study on damaging characteristic of  $10.6\ \mu\text{m}$  CW laser to Ge-Sb-Se chalcogenide glass [J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(7): 0706005.  
吴丽华, 戴世勋, 张培晴, 等.  $10.6\ \mu\text{m}$  连续激光对 Ge-Sb-Se 硫系玻璃损伤特性的研究 [J]. 中国激光, 2015, 42(7): 0706005.
- Hrubý A, Houserova J. Glass forming region in the Cd-Ge-As ternary system [J]. Czechoslovak Journal of Physics B, 1972, 22(1): 89-92.
- Yin Dongmei, Tu Deyang, Che Bingchen, *et al.* Effect of Sn addition on the structure and optical properties of Ge-Se-Te chalcogenide glasses [J]. Journal of Inorganic Materials, 2014, 29(3): 279-283.  
尹冬梅, 屠德阳, 车丙晨, 等. Sn 对 Ge-Se-Te 玻璃结构与光学特性的影响 [J]. 无机材料学报, 2014, 29(3): 279-283.
- Troles J, Shiryaev V, Churbanov M, *et al.*  $\text{GeSe}_4$  glass fibres with low optical losses in the mid-IR [J]. Optical Materials, 2009, 32(1): 212-215.
- Arai T, Kikuchi M. Carbon monoxide laser power delivery with an  $\text{As}_2\text{S}_3$  infrared glass fiber [J]. Applied Optics, 1984, 23(17): 3017-3019.