

硫系玻璃光子晶体光纤研究进展

戴世勋 於杏燕 张巍 林常规 宋宝安 王训四 刘永兴 徐铁峰 聂秋华

(宁波大学信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要 硫系玻璃与石英玻璃相比具有折射率高(2.0~3.5)、声子能量低(小于 350 cm^{-1})、优良的中远红外透过性能、较宽的组分可调等特性。近年来,硫系玻璃光子晶体光纤作为一种新型中红外光子晶体光纤备受关注。回顾了硫系玻璃光子晶体光纤研究历程,从玻璃组成选择、光纤制备与损耗的降低、传输特性和结构设计、色散特性及应用等方面总结了硫系光子晶体光纤的研究现状,并对其发展前景进行了展望。

关键词 光纤光学;红外;光纤设计和制备;光子晶体光纤;微结构光纤;硫系玻璃

中图分类号 TN253 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP48.090602

Research Progress of Chalcogenide Glass Photonic Crystal Fibers

Dai Shixun Yu Xingyan Zhang Wei Lin Changgui Song Bao'an

Wang Xunsi Liu Yongxing Xu Tiefeng Nie Qiuhua

(College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract Compared with silica glass, chalcogenide glasses possess some unique advantages, such as high refractive indices (2.0~3.5), low photon energies (lower than 350 cm^{-1}), tailorable compositions, and large infrared transmission window (from 1.0 to 20 mm). As a novel mid-infrared photonic crystal fiber (PCF), chalcogenide glass PCFs have attracted many attention recently. We review the research progress of chalcogenide glass PCFs, in terms of the glass composition design, structure simulation, fiber fabrication, reduction of transmission loss and their special properties, e. g., dispersion properties and high optical nonlinearity. Their potential applications and development prospects are also discussed.

Key words fiber optics; infrared; fiber design and fabrication; photonic crystal fiber; microstructured optical fiber; chalcogenide glasses

OCIS codes 060.2390; 060.2280; 060.5295

1 引言

光子晶体是一种具有光子禁带的周期性电介质结构的新型光学材料。“光子晶体”这一新概念是在1987年,Yablonovitch和John分别在讨论周期性电介质结构对材料中光传播行为的影响时,各自独立地提出的^[1,2]。光子晶体光纤(PCF,又称微结构光纤或多孔光纤)正是基于光子晶体技术发展起来的新一代传输光纤,1996年英国Bath大学的Russell等成功制备出第一根PCF^[3]。与传统光纤相比,PCF包层的特殊结构使得它与传统结构光纤相比具有一些独特的光学特性,如无截止单模、色散可控、高双折射、高非线性、大模场等。从1996年第一根PCF拉制成功至今已经有15年历史,PCF(以石英基质光纤为主)研究从最初讨论其模式特性的理论分析阶段,开始转向理论研究和在非线性光学、光纤激光器、光纤通信、光器件等方面应用并重的阶段,开始向更广阔的领域发展^[4~8]。但是石英基质的PCF工作波长往往受石英材料红外截止波长限制,最长工作波长位于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。而在相对透明的极重要的大气第二窗口 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ (这一波段范围包括了许多重要的分子特征谱线)和第三窗口($8\sim 12\text{ }\mu\text{m}$)区域却无能为力。

收稿日期: 2011-02-28; **收到修改稿日期**: 2011-04-27; **网络出版日期**: 2011-07-28

基金项目: 国家自然科学基金(60878042,60978058)、浙江省杰出青年基金(R1101263)、宁波市新型光电功能材料及器件创新团队项目(2009B21007)、教育部新世纪优秀人才计划项目(NCET-10-0976)和宁波大学王宽诚幸福基金资助课题。

作者简介: 戴世勋(1974—),男,博士,研究员,主要从事光功能玻璃材料及器件等方面的研究。

E-mail: daishixun@nbu.edu.cn

硫系玻璃具有优良的中远红外透过性能(依据组成不同,其透过范围可从 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ 到 $12\sim 25\ \mu\text{m}$),折射率高($2.0\sim 3.5$),极高的非线性折射率系数 n_2 ($n_2=2\sim 20\times 10^{-18}\ \text{m}^2/\text{W}$,是石英材料的 $100\sim 1000$ 倍^[9])。利用其中红外透过性能,硫系基质的 PCF 光纤可应用于中红外激光能量传输、空间消零干涉仪、中红外生物和化学传感器、中红外光纤激光器等领域^[10~12]。利用其极高的非线性特性,可应用于非线性光学(如超连续谱产生)、光器件(如拉曼放大)等领域^[13,14]。因此,近年来硫系玻璃光子晶体光纤(以下简称硫系 PCF)作为一种新型中红外 PCF 备受关注,国际上许多著名光电子研究机构(如美国海军实验室、英国南安普顿大学、法国雷恩第一大学、美国麻省理工学院等)纷纷开展了硫系玻璃 PCF 研究工作。本文回顾了硫系 PCF 10 年的研究历程,从玻璃组成选择、光纤制备与损耗的降低、传输特性和结构设计、色散特性及应用方面总结了硫系 PCF 研究现状,并对其发展前景进行了展望。

2 硫系玻璃 PCF 研究历程

2000 年英国南安普顿大学的 Monro 等^[15]首次报道了第一根基于 Ga-La-S 玻璃体系的折射率引导型硫系 PCF[如图 1(a)所示],其结构较为简单,纤芯为实心玻璃棒,由 6 根空芯玻璃管包围,外围为玻璃套管,拉制的光纤结构很不理想。由于硫系玻璃制备需要真空安瓿熔制的特殊工艺,以及硫系 PCF 预制棒制备的复杂性,以至于在随后的 6 年里,有关硫系 PCF 制备和传输特性的实质性研究报道并未出现。2006 年国际知名的红外材料研究机构美国海军实验室和法国雷恩第一大学率先深入开展了硫系 PCF 制备及传输特性的研究。2006 年法国 Perfos 公司和法国雷恩第一大学联合报道了采用堆积法制备了一种结构相对复杂的折射率引导型 $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 硫系 PCF[如图 1(b)所示]^[16],光纤纤芯由 3 层空气孔围绕($N_r=3$),微孔相对尺寸(d/Λ , Λ 为空气孔间距, d 为空气孔直径)为 0.63。随即 Smektala 等^[19]拉制了第一根无截止单模传输特性的硫系微孔光纤[如图 1(c)所示], d/Λ 为 0.31,模场面积(A_{eff})为 $150\ \mu\text{m}^2$ 。2006 年底美国海军实验室拉制出第一根光子带隙(PBG)硫系 PCF 光纤[如图 1(d)所示]^[17],并获得了中红外超连续谱输出。从 2008 年起硫系 PCF 光纤结构开始多样化,包括:蜂窝状结构[如图 1(e)所示]^[18]、悬吊纤芯结构[如图 1(f)所示]^[19]、六角晶格包层结构和竹笼网眼晶格包层结构[如图 1(g)所示]^[20]等。但总体而言,研究者更多是侧重于折射率引导型结构的硫系 PCF 的研究。从 2006~2008 年,硫系 PCF 研究主要集中在光纤制备、结构设计及传输特性方面。2008 年 Fortier 等^[21]首次测量了 $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{S}_{65}$ 硫系 PCF 的布里渊和拉曼效应,其布里渊系数 g_B 和拉曼增益

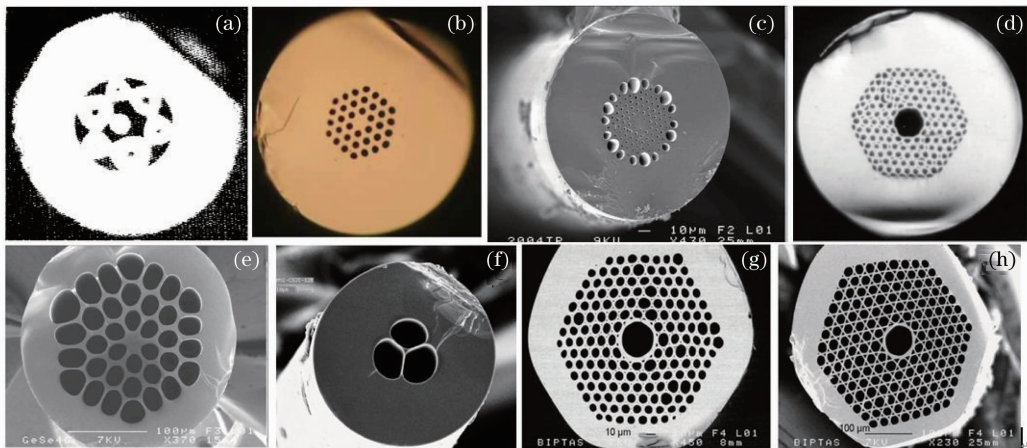


图 1 各种结构的硫系 PCF。(a)第一根硫系 PCF;(b)三角形结构硫系 PCF;(c)第一根无截止单模传输特性的硫系 PCF;(d)第一根 PBG 硫系 PCF;(e)蜂窝状结构硫系 PCF;(f)悬吊纤芯硫系 PCF;(g)六角晶格包层结构硫系 PCF;(h)竹笼网眼晶格包层结构硫系 PCF 光纤

Fig. 1 Chalcogenide glass PCFs of different structures. (a) First chalcogenide glass PCF; (b) a chalcogenide glass PCF with triangular lattice cladding; (c) the first chalcogenide glass PCF with endless single mode; (d) the first photonic bandgap chalcogenide glass PCF; (e) a chalcogenide glass PCF with honeycomb lattice cladding; (f) a suspended core chalcogenide glass PCF; (g) a chalcogenide glass PCF with hexagonal lattice cladding; (h) a chalcogenide glass PCF with kagome lattice cladding

系数 g_R 分别为 8×10^{-10} m/W 和 1.8×10^{-11} m/W, 分别是石英光纤的 100 倍和 180 倍。2008 年以后有关硫系 PCF 色散特性、高非线性特性、以及它在非线性光学^[22,23]、生物传感^[11,18]、中红外光纤放大器^[12,24] 和拉曼放大器^[13] 等方面的探索性应用研究相继被报道。

3 研究要点

3.1 硫系 PCF 的玻璃组成

与石英基质的 PCF 不同, 硫系 PCF 对玻璃组分选择十分关键, 它将直接影响玻璃的形成能力、热稳定性、预制棒拉制成纤特性、稀土离子掺杂浓度等。硫系玻璃是以 S, Se, Te 中的一种或几种为玻璃形成体成分并引入一定量的其他元素如 As, Ga, Ge 之类电负性较弱的元素而形成的无机玻璃。与氧化物玻璃相比, 硫系玻璃具有较大的质量和较弱的键强。因此, 作为光纤材料的硫系玻璃组成首先是其材料的热稳定性要好。材料的热稳定性好坏直接影响拉制的光纤内部损耗。因为光纤拉制时温度一般位于材料软化点 (T_f) 以上, 如果玻璃的析晶温度在这附近, 将会导致玻璃在拉制光纤过程中产生析晶, 导致光纤传输损耗增加。热稳定性常常用玻璃的析晶开始温度 T_x 和玻璃转变温度 T_g 之间的差值 ΔT 大小来衡量, 一般用差示扫描量热仪 (DSC) 或者差热分析仪 (DTA) 来测定。 ΔT 越大, 表示玻璃光纤拉制时不产生析晶的可操作温度范围越广, 其热稳定性越好, 反之, ΔT 差值越小, 玻璃热稳定性越差, 光纤拉制时内部易产生析晶。一般而言, $\Delta T > 100$ °C 时玻璃的热稳定性较好。

表 1 列出了近年来已报道的部分硫系 PCF 的玻璃体系及组成, 可以看出主要集中在 S 基硫系玻璃体系的 Ga-La-S, Ge-Ge-Sb-S, Ge-Sb-S, As-S 和 Se 基硫系玻璃体系的 Ge-Sb-Se, Te-As-Se, Ge-As-Se, As-Se 8 种玻璃系统, 其中 $Ga_5Ge_{20}Sb_{10}S_{65}^{[16]}$ 和 $Ge_{15}Sb_{20}S_{65}^{[25]}$ 两组玻璃没有明显的析晶峰, 具有优良的热稳定性。在硫系 PCF 组成选择时, 还需要考虑某种组成对低损耗硫系玻璃材料制备工艺的难易度影响, 研究者认为在 Ge-Sb-S 玻璃体系中如引入 Ga 组成后, 由于 Ga 蒸气压很低, 如果采用整体提纯的工艺制备玻璃时 Ga 会残留而导致蒸馏提纯不完全^[25]。需要指出的是, 研究者更倾向于选择 S 基玻璃作为硫系 PCF 基质材料, 这是因为这种玻璃在可见光波段具有良好的透射率, 这对后期的光纤端面的缺陷 (析晶、气泡等) 观测和折射率测量更加方便。

表 1 已报道的硫系玻璃 PCF 的基质组成

Table 1 Glass compositions of reported chalcogenide PCFs

Number	Glass system	Mole fraction / %	Number	Glass system	Mole fraction / %
1	Ga-La-S	— ^[15]	5	Ge-Sb-Se	$Ge_{15}Sb_{20}Se_{65}^{[18]}$
2	Ga-Ge-Sb-S	$Ga_5Ge_{20}Sb_{10}S_{65}^{[16]}$	6	Te-As-Se	$Te_{20}As_{30}Se_{50}^{[26]}$
3	Ge-Sb-S	$Ge_{15}Sb_{20}S_{65}^{[25]}$	7	Ge-As-Se	$Ge_{10}As_{23.4}Se_{66.6}^{[27]}$
4	As-S	$As_{40}S_{60}^{[23]}, As_{39}S_{61}^{[28]}$	8	As-Se	$As_{40}Se_{60}^{[30]}, As_{38}Se_{62}^{[22]}, As_{39}Se_{61}^{[28]}$

3.2 光纤制备工艺及损耗降低

根据已报道的研究文献, 硫系 PCF 制备方法有堆积法 (Stacking and drawing method) 和铸造法 (Casting method) 两种, 其中堆积法也是目前石英基质 PCF 最主要的制备方法。

堆积法是将几何尺寸及性质相同的毛细玻璃管按照预先设计形状 (如六角形、网状等) 排列在作为纤芯的毛细管或者实心细棒 (可以掺杂稀土离子作为有源增益介质) 的周围, 然后将这些排列好的毛细管置于内面形状与其匹配的玻璃管中, 在光纤拉制塔上进行拉制, 经过一步或两步复拉伸形成最后所要的 PCF。如果制备光子带隙型 PCF 预制棒, 则将规则排列的毛细管束中间一根或者数根毛细管拿掉, 形成空气孔纤芯, 以构成光子带隙型光子晶体光纤预制棒。图 2 给出了 Brilland 等^[11] 报道的 As_2Se_3 硫系 PCF 的制备过程中相关实物图。采用堆积法制备硫系 PCF, 其工艺存在几点特殊之处: 1) 石英基质的 PCF 制备时采用的多束毛细管往往都是市场购买的商用低损耗石英管加热后拉伸后获得的, 而硫系 PCF 采用的毛细管玻璃往往都需要首先自制硫系玻璃材料, 然后在高温真空的安瓿中采用旋转法制得玻璃管, 再加热拉伸获得, 这首先需

要对原料进行严格的提纯,以确保能制备出低光吸收的玻璃材料^[30];2)硫系玻璃的粘度特性陡斜,光纤拉丝温度工作范围小,需要精确控制拉丝工作温度,还需要独立的压力系统控制毛细管内部和毛细管之间空隙之间的压强,以确保拉丝过程中空气孔不塌陷和变形^[9];3)硫系 PCF 光纤拉制时需要采用严格的惰性气体保护,以防止拉制时空气中的水分对光纤在中红外 3.0~4.0 μm 区域(主要由 S-H 键杂质吸收引起)损耗的影响^[30]。



图 2 堆积法制备硫系 PCF 过程实物图。(a)旋转法获得的玻璃管;(b)毛细玻璃管组合成光纤预制棒;(c)拉制后的光纤端面图

Fig. 2 Progress of making chalcogenide glass PCF using 'Stack & Draw' method. (a) Chalcogenide tube made using 'rotational casting' method; (b) perform composed of capillaries; (c) cross section of the fiber

降低光纤的损耗一直是人们努力的目标。由于其工艺的复杂性,采用堆积法制备硫系 PCF 其损耗普遍较高。2008 年法国 Désévéday 等^[25]首次测量了几种不同结构的 $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{S}_{65}$ 硫系 PCF 损耗,发现制备的块状体玻璃在 1.55 μm 处损耗为 0.39 dB/m,但是拉制成 PCF 后其损耗高达 15~34 dB/m。堆积法制备的硫系 PCF 其损耗主要来源于毛细管集束排列后加热拉伸过程中毛细管内部缺陷(如空气孔塌陷和变形)和毛细管与毛细管界面之间的缺陷(如析晶颗粒、气泡、拉制后残留的空隙等)(如图 3 所示)^[32]。通过不断改进工艺,目前堆积法制备的硫系 PCF 在 1.55 μm 处最低损耗数值为 3~9 dB/m^[13,26]。

铸造法是 2010 年由法国雷恩第一大学的 Coulombier 等^[32]发明的一种制备硫系玻璃 PCF 的新工艺,其方法如下(如图 4 所示):在真空高温封闭的石英管中将提纯后的熔融态的硫系玻璃流入由多根石英实心细棒(直径为 490 μm)构筑的石英框架体中,细棒前后端固定在穿孔的石英薄片上,事先将两个石英薄片用氢氧焰加热后与石英管壁粘结,经过高温充分熔制后,将石英管竖起,使玻璃液流入实心棒组成的框架体中,经淬冷后精密退火,将制备好的硫系玻璃棒置入体积分数为 40% 的氢氟酸浸泡,把石英细棒溶解,从而获得硫系 PCF 光纤预制棒,最后在光纤拉丝塔上拉制成相应的光纤。与堆积法相比,铸造法制备工艺简单,能一次性获得结构完美的光纤预制棒,避免了采用堆积法堆积毛细玻璃管排列人为因素引起的排列不精确,可大大降低光纤的损耗。采用铸造法制作硫系玻璃

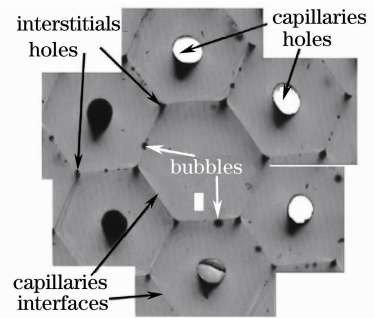


图 3 堆积法制备硫系 PCF 时光纤内部的端面缺陷
Fig. 3 Interface defects in cross section of chalcogenide glass PCF made by 'Stack and Draw' method

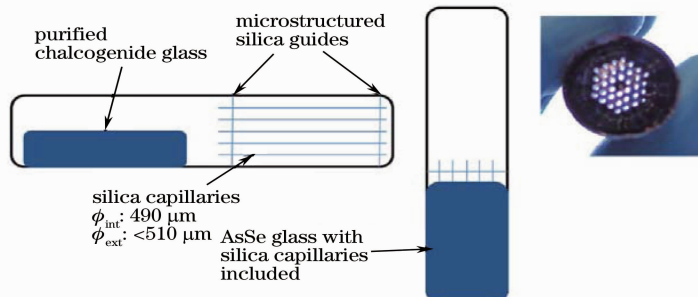


图 4 铸造法制备硫系 PCF 工艺示意图

Fig. 4 Scheme of making chalcogenide glass PCF by casting method

PCF 需控制好石英毛细管尺寸和玻璃熔体温度。用铸造法制备的 As_2Se_3 光子晶体光纤在 $1.6\sim 2.8\ \mu\text{m}$ 区域损耗低于 $1\pm 0.2\ \text{dB/m}$, 在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 区域损耗低于 $0.5\pm 0.1\ \text{dB/m}$ [32]。但是铸造法制备硫系 PCF 光纤也存在一定缺陷, 不能制备芯包层组分不同或纤芯稀土掺杂离子的 PCF 光纤。

总体而言, 无论是堆积法还是铸造法制备硫系 PCF, 其损耗高出目前石英 PCF 损耗 (小于 $1\ \text{dB/km}$) 的 1000 倍。尽管如此, 硫系 PCF 光纤具有独特的中红外传输特性、极大的非线性效应, 如光纤损耗控制在几个 dB/m 以内, 硫系 PCF 光纤在工作介质较短的器件中还是有实用价值的 [13]。

3.3 传输特性和结构设计

PCF 的结构参数包括: 纤芯直径 (D)、微孔直径 (d) 和微孔间距 (Λ)。通过调整结构参数可以制造出不同色散性能、非线性效应、损耗等性能的 PCF 光纤。从 2000 年第一根硫系 PCF 光纤诞生起, 有关硫系 PCF 光纤的传输特性与结构设计的研究一直未停止过。

对于折射率引导型 PCF 而言, 光纤的归一化频率 V_{eff} 定义为 [33]

$$V_{\text{eff}} = 2\pi \frac{\Lambda}{\lambda} (n_{\text{core}}^2 - n_{\text{clad}}^2)^{1/2}, \quad (1)$$

式中 n_{core} 为纤芯有效折射率, n_{clad} 为包层空气填充基模折射率。当 $d/\Lambda < 0.406$ 时, 光子晶体光纤可实现无截止单模传输 [33]。2003 年 Renversez 等 [34] 利用多极法理论计算得出了高折射率材料基质 (如硫系玻璃) 的折射率引导型 PCF 无截止单模传输条件与石英材料相同的结论, 即与材料的折射率基本无关, 只与光纤的结构参数有关。2008 年 Troles 等 [30] 理论计算了折射率引导型 PCF ($n=2.5$) 纤芯周围环绕的空气孔层数 (N_r) 与传输损耗的关系 (如图 5 所示), 可以看出在 $d/\Lambda > 0.3$ 条件下, 当 $N_r=4$ 或 3 时, 光纤的理论传输损耗低于 $1\ \text{dB/m}$ (与目前块状硫系玻璃最低损耗水平相当)。从制备工艺的难易程度来讲, 纤芯周围 3 层空气孔的硫系 PCF 光纤比 4 层空气孔的光纤更容易制备, 这也是目前硫系质 PCF 基本上都是 3 层空气孔层数的原因。

在硫系 PBG-PCF 方面, 2003 年美国海军实验室 Shaw 等 [28] 对 As-S 和 As-Se 玻璃体系的三角形光子带隙光纤 (PBG-PCF) 的中红外传输特性与结构之间关系进行了研究, 结果表明: 当空气填充率大于 40% 时, 存在几处较大的平面外的二维光子带隙区域。当空气填充率在 45%~60% 区间时, 较低的空气填充率下可以获得几个较宽和紧密相连的带隙区域。当空气填充率大于 85% 时, 可极大地增加光纤传输带隙, 这种结构的光纤在宽带红外激光能量传输领域具有很大的潜在应用价值。通过结构理论设计降低硫系 PBG-PCF 损耗也是研究的热点之一。2007 年 Hu 等 [35] 用多极法理论研究了 5 层包层空气孔的硫系 PBG-PCF 的损耗与空气填充率关系 (如图 6 所示), 结果表明当材料折射率为 2.4 时, 中心孔直径和第一层包层孔直径为 $0.08\ \Lambda$, 空气填充率为 0.87, 在波长为 $4\ \mu\text{m}$ 下损耗最小。2010 年 Désévéday 等 [20] 理论设计了一种结构的硫系 PBG-PCF, 其参数为: $d/\Lambda=0.775$, $D\approx 13\ \mu\text{m}$, $N_r=7$, 在 $9.3\ \mu\text{m}$ 处理论损耗为 $0.059\ \text{dB/m}$ 。

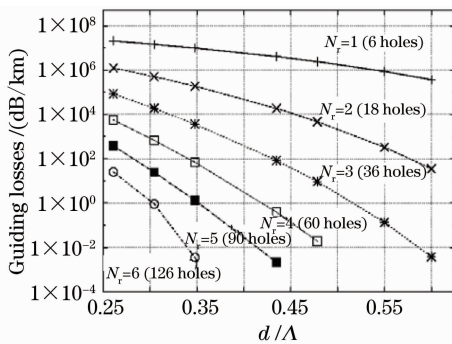


图 5 折射率引导型硫系 PCF ($n=2.5$) 纤芯周围环绕的空气孔层数 (N_r) 与传输损耗的关系

Fig. 5 Fundamental mode losses as a function of the number of air hole ring N_r and the ratio d/Λ for index-guiding chalcogenide glass PCF with $n=2.5$

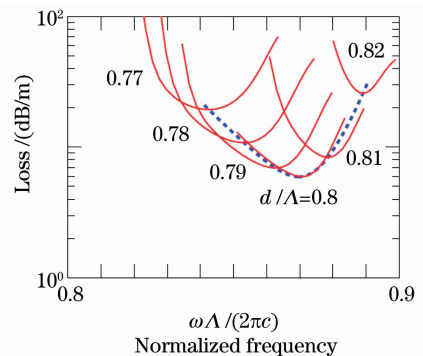


图 6 不同空气填充率下损耗与归一化频率之间的关系
Fig. 6 Leakage loss versus normalized frequency for different air-filling factors

3.4 色散特性

色散是波导的一个重要参数,合理地控制 PCF 的色散对于超连续光谱的产生、孤子传播和谐波获得等非线性光学效应的产生具有重要意义。光纤的色散可以看作由两部分组成,即

$$D \approx D_w + D_m, \quad (2)$$

式中 D_w 为波导色散, D_m 为材料色散。图 7 为 As_2S_3 玻璃材料的折射率和色散与波长变化的关系^[36],可以看出在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 区域 As_2S_3 玻璃材料色散高达 $-2000 \sim -200 \text{ ps}/(\text{nm} \cdot \text{km})$,零色散位置位于 $4 \mu\text{m}$ 以上。通过调整空气孔和包层参数,硫系 PCF 的零色散点可在几千纳米带宽范围内可调^[37]。图 8 为高折射率硫系玻璃材料($n=2.5$)和低折射率($n=1.414$)的 PCF 光纤的波导色散(D_w)大小与 d/Λ 关系图^[30],可以看出对于高折射率硫系 PCF 而言,其波导色散变化数值振幅强度随 d/Λ 比值增加而加剧,零色散点向长波方向移动。因此,可以设计合适的硫系光子晶体光纤结构获得高正值 D_w ,以补偿硫系材料本身的高负值 D_m ,从而使其零色散位置向短波长迁移。

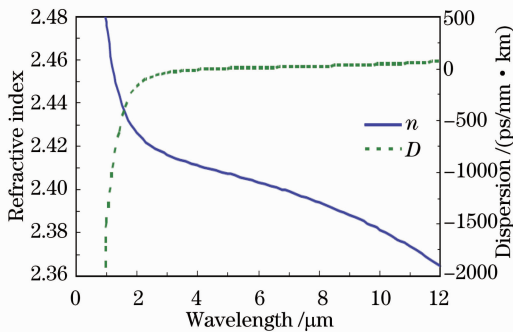


图 7 As_2S_3 玻璃材料折射率和色散与波长的关系

Fig. 7 Refractive index and dispersion versus wavelength for As_2S_3

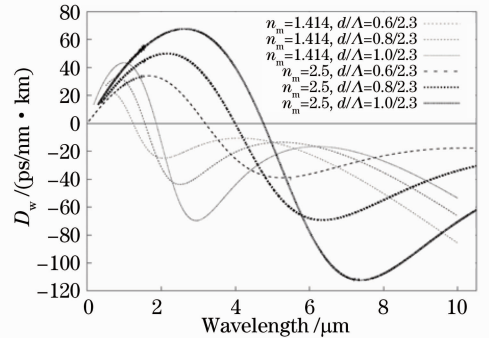


图 8 硫系 PCF 的波导色散与 d/Λ 比值的关系

Fig. 8 Waveguide chromatic dispersion D_w as a function of the wavelength for chalcogenide glass PCF with different d/Λ ratios

2010 年 El-Amraoui 等^[23]设计并制备了一种三角形悬吊芯的 As_2S_3 玻璃光纤结构[如图 1(f)所示],当纤芯直径小于 $2.6 \mu\text{m}$ 时,其零色散位置“蓝移”至 $2.1 \mu\text{m}$,并在反常色散区域采用 $2 \mu\text{m}$ 近红外激光器抽运获得中红外超连续谱。同年 Ung 等^[37]理论设计了一种新型结构的 As_2Se_3 硫系 PCF,使光纤的零色散位置“红移”至 $9.3 \sim 10.6 \mu\text{m}$ 波段,色散曲线平坦,且具有多重零色散点,这为今后探索极宽域波段($5 \sim 12 \mu\text{m}$)超连续谱提供了一种可能性。

3.5 高非线性特性

光纤的非线性系数 γ 定义为

$$\gamma = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{n_2}{A_{\text{eff}}}, \quad (3)$$

式中 n_2 是材料的非线性折射率系数, A_{eff} 为光纤的有效模场面积, λ 是真空中波长。由于硫系玻璃具有极高的折射率($2.0 \sim 3.5$),其非线性折射率 n_2 ($n_2 = 2 \sim 20 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$)是石英玻璃材料的 $100 \sim 1000$ 倍^[9]。利用硫系玻璃材料本身极高的非线性特性,再借助通过设计 PCF 光纤结构,即减小包层空气孔距离和提高包层空气填充率,可以有效地减小纤芯区面积,从而减小有效模场面积,可以获得极高非线性系数 γ 的硫系 PCF。2007 年 Smektala 等^[38]制备了纤芯模场面积为 $13 \mu\text{m}^2$ 的 $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{65}$ 硫系 PCF。2009 年 Fatome 等^[14]制备了 3 种极高非线性系数 [$227 \sim 2000 (\text{W} \cdot \text{km})^{-1}$] 的三角形且空气包层为 3 层结构的硫系 PCF(其特性参数如表 2 所示),其中 $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ 光纤的孔间距 Λ 为 $7 \mu\text{m}$,空气孔直径与孔间距比值(d/Λ)为 0.42 ,有效模场面积为 $21 \mu\text{m}^2$,光纤在 $1.55 \mu\text{m}$ 的损耗为 $10 \text{ dB}/\text{m}$,其非线性系数 γ 高达 $2000 (\text{W} \cdot \text{km})^{-1}$,这也是迄今为止获得的最高非线性系数 γ 的光纤。

表 2 三种高非线性系数 γ 的硫系光子晶体光纤参数Table 2 Measured optical properties of three chalcogenide glass PCFs with high nonlinear coefficient γ

Parameter	Fiber		
	Ge ₁₅ Sb ₂₀ S ₆₅ /%	Ge ₁₅ Sb ₂₀ S ₆₅ /%	As ₄₀ Se ₆₀ /%
$\Lambda/\mu\text{m}$	9	13, 25	7
d/Λ	0.31	0.31	0.42
$A_{\text{eff}}/\mu\text{m}^2$	22	50	21
$\alpha/(\text{dB}/\text{m})$	5	5.5	10
$D/\text{ps}/(\text{nm}\cdot\text{km})$	-421	-406	-760
$S/\text{ps}/(\text{nm}^2\cdot\text{km})$	0.9	1.1	2.7
DGD/(ps/m)*	5.5	0.8	1.24
$n_2/(\text{m}^2/\text{W})$	2.8×10^{-18}	2.8×10^{-18}	2.8×10^{-18}
$\gamma/(\text{W}\cdot\text{km})^{-1}$	517	227	2000

* DGD: differetial group delay

4 硫系 PCF 的应用

由于硫系玻璃具有优良的中红外传输性能和极高的非线性特性,因而 PCF 在中红外超连续谱、中红外生物传感等方面有着广阔的应用前景。

4.1 超连续谱的产生

超连续谱产生是指超短脉冲在介质中传输时由于介质的非线性效应而导致脉冲的光谱被极大地加宽的现象。它在度量学、光谱学以及光学相干层成像技术等领域中有着广泛的应用。通过调整光纤结构设计不同的色散曲线从而获得中红外区域的超连续谱是当前硫系 PCF 在非线性光学应用研究的热点。2006 年底美国海军实验室 Sanghera 等^[17]利用波长为 $2.5\ \mu\text{m}$ 的 100 fs 脉冲(脉冲能量 100 pJ)激光抽运 As₂Se₃ PBG-PCF,得到了 $2.1\sim 3.2\ \mu\text{m}$ 波段的超连续谱。2009 年 Traynor 等^[13]利用 $1.064\ \mu\text{m}$ 的 1 ns 脉冲激光器抽运 As₂S₃ 硫系 PCF,得到了 700~1700 nm 波段的超连续谱。2009 年 Fatome 等^[14]利用 $1.55\ \mu\text{m}$ 的 10 ps 脉冲激光器抽运 Ge₁₅Sb₂₀S₆₅ 硫系 PCF,得到了 1100~2200 nm 波段的超连续谱。2010 年 El-Amraoui 等^[10]利用工作波长为 $1.55\ \mu\text{m}$,脉宽为 400 fs,峰值功率为 5.6 kW 的激光器抽运光纤长度为 68 cm 的三角形悬吊芯 As₂S₃ 硫系 PCF[如图 1(f)所示],获得了 $1.0\sim 2.6\ \mu\text{m}$ 波段范围的超连续谱。2010 年日本丰田工业大学 Yan 等^[39]利用工作波长为 2000 nm,脉宽为 200 fs,峰值功率为 1000 W 的脉冲激光器抽运长度为 0.1 m 的 As₂S₃ 硫系 PCF,获得了 $1.4\sim 3.1\ \mu\text{m}$ 波段范围的超连续谱,且光谱平坦度低于 4 dB(如图 9 所示)。Ung 等^[37]数值模拟证实了用 0.9 nJ 皮秒脉冲 $10.5\ \mu\text{m}$ 波长抽运 As₂Se₃ 硫系玻璃光子晶体光纤能产生从 $8.5\sim 11.6\ \mu\text{m}$ 波段的近 3100 nm 极宽范围的远红外超连续谱。

4.2 气体传感与检测

利用 PCF 对气体进行传感、检测研究,主要是让被检测气体扩散到光纤的气孔里,通过分析从光纤中输出气体吸收谱的特征来确定气体的种类,根据吸收强度获得气体的浓度。硫系 PCF 具有优良的中红外透过性能,而中红外 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段范围包括了许多重要的分子特征谱线。传统的阶跃型结构的硫系玻璃光纤作为探针已被验证可用于倏逝波气体或生物传感器上,在水质监测、食品生物、化学分子和生物战剂检测等方面有着巨大的应用潜力。如 Sanghera 等^[40]采用硫系玻璃光纤作为探头制作了倏逝波化学传感器,成功用于检测有毒的氯化烃和苯及其衍生物,灵敏度可达到 10^{-6} 级。PCF 特殊的结构,通过空气孔里的倏逝波增

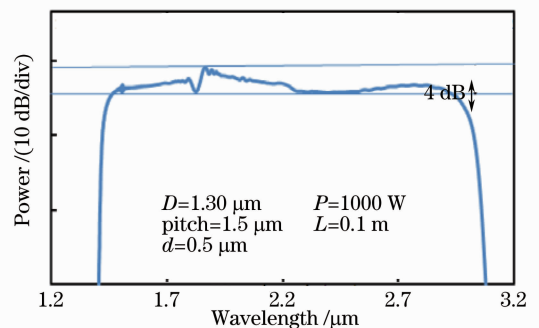


图 9 As₂S₃ 硫系 PCF 产生的超连续谱
Fig. 9 Supercontinuum spectrum generated from a As₂S₃ chalcogenide glass PCF

强光与气体分子之间的相互作用,从而使被监测气体的特征吸收峰强度增强,增加了传感器的灵敏度。2009年法国雷恩第一大学的 Brilland 等^[11]在倏逝波实验中采用 $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ 硫系 PCF 验证了探测 CO_2 气体(其特征吸收峰位于 $4.2\ \mu\text{m}$)的可能性。Charpentier 等^[18]制备了蜂窝状结构[如图 1(e)所示]硫系 PCF 成功应用于 CO_2 气体光纤传感器,探测灵敏度体积分数为 0.5%。

5 存在的问题

虽然硫系 PCF 研究已有 10 年历史,但是总体水平还处于理论研究和试验起步阶段,和石英基质 PCF 丰富的理论和应用研究成果相比,存在明显的不足,有许多问题尚待解决:1) 硫系 PCF 的最低损耗高于石英基质 PCF 近 1000 倍,有待研究者发明新的预制棒制备技术或改进制备工艺、以及设计新型的光学结构来不断降低其损耗水平;2) 有关硫系 PCF 传输模型、光纤新结构、光纤特性(如弯曲损耗、高双折射等)等相关理论需要深入研究和完善;3) 新型硫系 PCF 光子器件(包括硫系 PCF 光纤激光器、放大器、光开关、滤波器、波长转换器、孤子发生器及光纤偏振器等)基本尚无实质性应用报道,需要开展研究硫系 PCF 与普通光纤耦合技术,拓展硫系 PCF 的应用领域。

6 结 论

硫系 PCF 由于采用了具有中远红外优良的透过性能和高非线性的硫系玻璃基质材料,加上 PCF 光纤结构可调的优势,使其具有许多独特的性质,在中红外区域的超连续谱、激光导能、生物传感、光纤激光器和放大器等方面有着广阔的应用前景。虽然硫系 PCF 研究已有 10 年历史,但是总体水平还处于理论研究和试验阶段,随着相关制作工艺、传输理论、性能测试和器件耦合技术的不断改进和完善,硫系 PCF 作为 PCF 种类中的新成员和有益补充,相信未来在一些特殊领域必将有其实际用武之地。

参 考 文 献

- 1 S. John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(23): 2486~2489
- 2 E. Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(20): 2059~2062
- 3 J. C. Knight, T. A. Birks, P. S. J. Russell *et al.*. All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding[J]. *Opt. Lett.*, 1996, **21**(19): 1547~1549
- 4 Wang Wei, Hou Lantian. Present situation and future development in photonic crystal fibers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, **45**(2): 43~58
王 伟, 侯蓝田. 光子晶体光纤的现状和发展[J]. 激光与光电子学进展, 2008, **45**(2): 43~58
- 5 Fang Xiaohui, Wang Qingyue, Liu Junjie *et al.*. Experimental research on the 3.95 W high power supercontinuum generation[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(6): 1585~1588
方晓惠, 王清月, 刘俊杰 等. 3.95 W 高功率超连续光谱产生的实验研究[J]. 中国激光, 2010, **37**(6): 1585~1588
- 6 Chen Shengping, Chen Hongwei, Hou Jing *et al.*. 30 W picosecond pulsed fiber laser and high power supercontinuum generation[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 1943~1949
陈胜平, 谌鸿伟, 侯 静 等. 30 W 皮秒脉冲光纤激光器及高功率超连续谱的产生[J]. 中国激光, 2010, **37**(8): 1943~1949
- 7 Luo Tao, Gu Zhengtian. Progress of biological and chemical sensors based on long period grating in photonic crystal fiber [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2009, **46**(11): 34~40
罗 涛, 顾铮先. 光子晶体光纤光栅在生物和化学传感器领域研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2009, **46**(11): 34~40
- 8 Hu Minglie, Song Youjian, Liu Bowen *et al.*. Development and advanced applications of femtosecond photonic crystal fiber laser technique[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(7): 1660~1670
胡明列, 宋有建, 刘博文 等. 光子晶体光纤飞秒激光技术研究进展及其前沿应用[J]. 中国激光, 2009, **36**(7): 1660~1670
- 9 F. Smektala, L. Brilland, T. Chartier *et al.*. Recent advances in the development of holey optical fibers based on sulfide glasses[C]. *SPIE*, 2006, **6128**: 61280M

- 10 M. El-Amraoui, G. Gadret, J. C. Jules *et al.*. Microstructured chalcogenide optical fibers from As_2S_3 glass: towards new IR broadband sources[J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(25): 26655~26665
- 11 L. Brilland, F. Charpentier, J. Troles *et al.*. Microstructured chalcogenide fibers for biological and chemical detection: Case study: A CO_2 sensor[C]. *SPIE*, 2009, **7503**: 750358
- 12 F. Prudeniano, L. Mescia, L. Allegretti *et al.*. Simulation of mid-IR amplification in Er^{3+} -doped chalcogenide microstructured optical fiber[J]. *Opt. Mater.*, 2009, **31**(9): 1292~1295
- 13 N. J. Traynor, A. Monteville, L. Provino *et al.*. Fabrication and applications of low loss nonlinear holey fibers[J]. *Fiber and Integrated Optics*, 2009, **28**(1): 51~59
- 14 J. Fatome, C. Fortier, T. N. Nguyen *et al.*. Linear and nonlinear characterizations of chalcogenide photonic crystal fibers [J]. *J. Lightwave Technol.*, 2009, **27**(11): 1707~1715
- 15 T. M. Monro, Y. D. West, D. W. Hewak *et al.*. Chalcogenide holey fibres[J]. *Electron. Lett.*, 2000, **36**(24): 1998~2000
- 16 L. Brilland, F. Smektala, G. Renversez *et al.*. Fabrication of complex structures of holey fibers in chalcogenide glass[J]. *Opt. Express*, 2006, **14**(3): 1280~1285
- 17 J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, L. B. Shaw *et al.*. Nonlinear properties of chalcogenide glass fibers[J]. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2006, **8**(6): 2148~2155
- 18 F. Charpentier, V. Nazabal, J. Troles *et al.*. Infrared optical sensor for CO_2 detection[C]. *SPIE*, 2009, **7356**: 735610
- 19 M. El-Amraoui, J. Fatome, J. C. Jules *et al.*. Experimental observation of infrared spectral enlargement in As_2S_3 suspended core microstructured fiber[C]. *SPIE*, 2010, **7714**: 771409
- 20 F. Désévéday, G. Renversez, J. Troles *et al.*. Chalcogenide glass hollow core photonic crystal fibers[J]. *Opt. Mater.*, 2010, **32**(11): 1532~1539
- 21 C. Fortier, J. Fatome, S. Pitois *et al.*. Experimental investigation of Brillouin and Raman scattering in a 2SG sulfide glass microstructured chalcogenide fiber[J]. *Opt. Express*, 2008, **16**(13): 9398~9404
- 22 J. Troles, Q. Coulombier, G. Canat *et al.*. Low loss microstructured chalcogenide fibers for large non linear effects at 1995 nm[J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(25): 26647~26654
- 23 M. El-Amraoui, J. Fatome, J. C. Jules *et al.*. Strong infrared spectral broadening in low-loss As-S chalcogenide suspended core microstructured optical fibers[J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(5): 4547~4556
- 24 M. De Sario, L. Mescia, F. Prudeniano *et al.*. Feasibility of Er^{3+} -doped, $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ chalcogenide microstructured optical fiber amplifiers[J]. *Opt. Laser Technol.*, 2009, **41**(1): 99~106
- 25 F. Désévéday, G. Renversez, L. Brilland *et al.*. Small-core chalcogenide microstructured fibers for the infrared[J]. *Appl. Opt.*, 2008, **47**(32): 6014~6021
- 26 F. Désévéday, G. Renversez, J. Troles *et al.*. Te-As-Se glass microstructured optical fiber for the middle infrared[J]. *Appl. Opt.*, 2009, **48**(19): 3860~3865
- 27 Z. G. Lian, Q. Q. Li, D. Furniss *et al.*. Solid microstructured chalcogenide glass optical fibers for the near-and mid-infrared spectral regions[J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2009, **21**(24): 1804~1806
- 28 L. Shaw, J. Sanghera, I. Aggarwal *et al.*. As-S and As-Se based photonic band gap fiber for IR laser transmission[J]. *Opt. Express*, 2003, **11**(25): 3455~3460
- 29 J. S. Sanghera, L. B. Shaw, I. D. Aggarwal. Chalcogenide glass-fiber-based mid-IR sources and applications[J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2009, **15**(1): 114~119
- 30 J. Troles, L. Brilland, F. Smektala *et al.*. Chalcogenide microstructured fibers for infrared systems, elaboration modelization, and characterization[J]. *Fiber and Integrated Optics*, 2009, **28**(1): 11~26
- 31 L. Brilland, J. Troles, P. Houizot *et al.*. Interfaces impact on the transmission of chalcogenides photonic crystal fibres[J]. *J. Ceram. Soc. Jpn*, 2008, **116**(1358): 1024~1027
- 32 Q. Coulombier, L. Brilland, P. Houizot *et al.*. Casting method for producing low-loss chalcogenide microstructured optical fibers[J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(9): 9107~9112
- 33 J. Le Person, F. Smektala, T. Chartier *et al.*. Light guidance in new chalcogenide holey fibres from GeGaSbS glass[J]. *Materials Research Bulletin*, 2006, **41**(7): 1303~1309
- 34 G. Renversez, F. Bordas, B. T. Kuhlmeier. Second mode transition in microstructured optical fibers: Determination of the critical geometrical parameter and study of the matrix refractive index and effects of cladding size[J]. *Opt. Lett.*, 2005, **30**(11): 1264~1266
- 35 J. Hu, C. R. Menyuk. Leakage loss and bandgap analysis in air-core photonic bandgap fiber for nonsilica glasses[J]. *Opt.*

Express, 2007, **15**(2): 339~349

- 36 V. Ta'eed, N. J. Baker, L. Fu *et al.*. Ultrafast all-optical chalcogenide glass photonic circuits[J]. *Opt. Express*, 2007, **15**(15): 9205~9221
- 37 B. Ung, M. Skorobogatiy. Chalcogenide microporous fibers for linear and nonlinear applications in the mid-infrared[J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(8): 8647~8659
- 38 F. Smektala, F. Desevedavy, L. Brilland *et al.*. Advances in the elaboration of chalcogenide photonic crystal fibers for the mid infrared[C]. *SPIE*, 2007, **6588**: 658803
- 39 X. Yan, C. Chaudhari, G. Qin *et al.*. Ultraflat supercontinuum generation in an As₂S₃-based chalcogenide core microstructured fiber[C]. *SPIE*, 2010, **7598**: 75981M
- 40 J. S. Sanghera, F. H. Kung, L. E. Busse *et al.*. Infrared evanescent absorption spectroscopy of toxic chemicals using chalcogenide glass fibers[J]. *J. Am. Cer. Soc.*, 1995, **78**(8): 2198~2202