

硫系玻璃红外光纤芯料的研究

毛锡贲 杨佩红

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文研究了以硫、硒、碲为基础的部分红外光纤芯料玻璃的组成和性质,比较了它们的优缺点。采用纯化方法,使试样的红外透过曲线上的一些吸收带如 $3\mu\text{m}$ 、 $6.3\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 等消除了。 $11\mu\text{m}$ 左右的吸收带强度有明显降低。

一、引 言

红外光纤的研究早在20多年前就开始了^[1]。但当时的损耗很大,未能受到重视。近年来,用于可见和近红外波段的石英光通信纤维得到了迅速发展,由于羟基的谐波引起 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 波长的吸收,使石英纤维不可能传输 $2\mu\text{m}$ 以上的波长,这促进了红外光纤的研究。人们重视红外光纤的另一个原因是为了传输各种长波长激光,如 CO_2 激光、 CO 激光、 HF 激光等,使这些激光器能更多更好地为发展工农业、医学等国民经济各部门服务。第三个原因,根据玻璃材料的瑞利散射损耗系数关系式: α_s 正比于 λ^{-4} ,故光的波长越长,瑞利散射越小,有利于进一步降低光纤损耗。为此,从1978年起世界各国又积极开展了红外光纤的基础理论和工艺技术的探索^[2~4]。作为红外光纤材料的含锗氧化物玻璃、氟化物玻璃、硫系玻璃和结晶卤化物等也引起大家的关注。硫系玻璃因具有透红外区域宽($0.6\sim 20\mu\text{m}$)、玻璃稳定、成纤能力好等特点,它是制备红外光纤的重要材料。本文报道了红外光纤芯料——硫系玻璃的研制。

二、实 验

1. 玻璃组成的选择

红外材料的透过区域是介于长波限和短波限之间,长波限决定于多声子吸收即晶格振动或玻璃网络振动引起的吸收^[5]。对玻璃而言,它与玻璃的结构、构成玻璃网络的元素的平均原子量和化学键特性有关,亦即依赖于玻璃的组成。A. R. Hilton研究了硫系玻璃中键的拉伸振动^[6]。由于块体玻璃吸收系数的影响,使硫为基础的玻璃透过极限为 $11\mu\text{m}$,以硒为基础的玻璃为 $20\mu\text{m}$,以碲为基础的玻璃是 $30\mu\text{m}$ ^[7]。

本文分别研究了以S、Se、Te及Se-Te为基础的几种玻璃。具体系统为:Ge-As-S、Ge-Ga-S、Ge-As-Se、Ge-Sb-Se、Ge-In-Se、Ge-As-Te、Ge-As-Se-Te等,测定了它们的性质,见表1、图1。测试方法与文献[8]相同。

收稿日期:1985年2月12日;收到修改稿日期:1985年4月27日

表 1 几种玻璃的性质

Table 1 Stretch vibration bands in chalcogenide glasses

编 号	组 成	软化温度 (°C)	热膨胀系数 ($10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$)	密 度 (g/cm^3)	析晶温度 (°C)	折射率 (2μ)	透过区域 (μm)	热稳定性	
I	1	$\text{Ge}_{35}\text{As}_{15}\text{S}_{50}$	420	8.55	3.4276	581	2.27	0.7~10.5	易分相
	2	$\text{Ge}_{35}\text{Ga}_{5}\text{S}_{60}$	335	9.00	3.1608	449		0.6~11	
II	3	$\text{Ge}_{83}\text{As}_{12}\text{Se}_{5}$	395	11.30	4.4015	500	2.70	1~12.5	稳 定
	4	$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$	310	15.10	4.6713		2.62	1~12.5	
	5	$\text{Ge}_{35}\text{In}_{5}\text{Se}_{60}$	291	7.04	4.7520	355 435			
	6	$\text{Ge}_{30}\text{Pb}_{5}\text{Sb}_{5}\text{Se}_{57}$	338	11.80	5.0841		2.70	1~11	
	7	$\text{Ge}_{30}\text{Pb}_{5}\text{As}_{5}\text{Se}_{57}$	364	11.59	4.8966		2.64	1~11.5	
III	8	$\text{Ge}_{27}\text{As}_{25}\text{Te}_{55}$	170	18	5.1510	300	3.40	2~15	易析晶
IV	9	$\text{Ge}_{30}\text{As}_{20}\text{Se}_{20}\text{Te}_{30}$	296	10.08	4.9415	415	2.34	1.5~12	稳 定

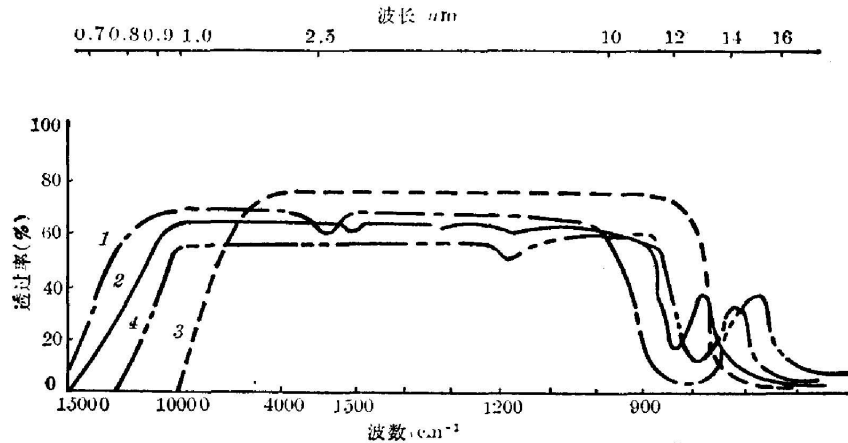


图 1 几种玻璃的红外透过曲线(样品厚 3 mm)

Fig. 1 Infrared transmission curves of some chalcogenide glasses (thickness 3 mm)

1— $\text{Ge}_{35}\text{As}_{15}\text{S}_{50}$; 2— $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{60}$; 3— $\text{Ge}_{25}\text{As}_{25}\text{Te}_{50}$; 4— $\text{Ge}_{30}\text{As}_{20}\text{Se}_{20}\text{Te}_{30}$

从表 2 和图 1 看出: I 组玻璃, S 为无毒元素, 截止波长为 10~11 μm , 玻璃稳定性差, 易分相。II 组玻璃稳定, 长波限在 12 μm 以上。III 组玻璃易析晶, 长波限达 13 μm 。IV 组玻璃稳定, 长波限为 12 μm , 但软化温度低。

从实用的角度即制备难易、性能、应用范围三方面来衡量, 可以认为: I 组玻璃毒性小, 可应用在波长小于 10.6 μm 的区域。II 组玻璃性能稳定(除 Ge-In-Se 外)、软化温度高, 可用于功率稍大的 CO_2 激光传输, 应用范围广。III 组玻璃易析晶且软化温度低, 成纤能力差, 实用意义不大。IV 组玻璃稳定, 成纤能力好, 由于软化温度较低, 有可能用于低功率的激光传输。

2. 玻璃的制备

玻璃的制备采用熔融淬冷法。所用原料的纯度均为 5N~9N。将原料按配方要求配制的混合料装在经过高温处理的石英安瓿瓶中, 抽真空达 10^{-6} mmHg 后封接, 置于高频炉

内边旋转边加热至 800~1000°C, 保持 12~24 小时。熔制后置于空气中冷却, 再从石英安瓿瓶中取出玻璃, 按要求加工成所需的芯棒。

3. 玻璃的纯化

当玻璃的组成选定后, 其红外吸收限主要决定于杂质。根据玻璃的制备程序, 杂质的来源有以下三方面:

(1) 原料中的杂质。杂质中最有害的是氧。在熔融时它与组分元素形成稳定的氧化物, 其氧化物的相对稳定性为: $\text{Si-O} > \text{P-O} > \text{Ge-O} > \text{S-O} > \text{As-O} > \text{Te-O} > \text{Se-O}$ 。这些氧化物在 2.5~25 μm 范围内引起一系列的吸收带^[9]。

本文具体测定了在同样条件下熔制的单质 Se、 As_2Se_3 、 $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{60}$ 三种玻璃的红外透过曲线, 见图 2 及表 2。图 2 说明了高纯原料 Se、As、Ge 中即使含有痕量的杂质氧, 引起的红外吸收也是严重的。这不仅增加吸收带, 而且限制了有效透过范围。如 Ge-As-Se 系统玻璃其正常透过都在 15 μm 以上, 但因痕量的氧化物杂质 As-O、Ge-O 等的影响, 使玻璃的有效透过限制在 12~13 μm 。本文采用了提纯原料的方法, 消除了 11 μm 前面的杂质吸收带。

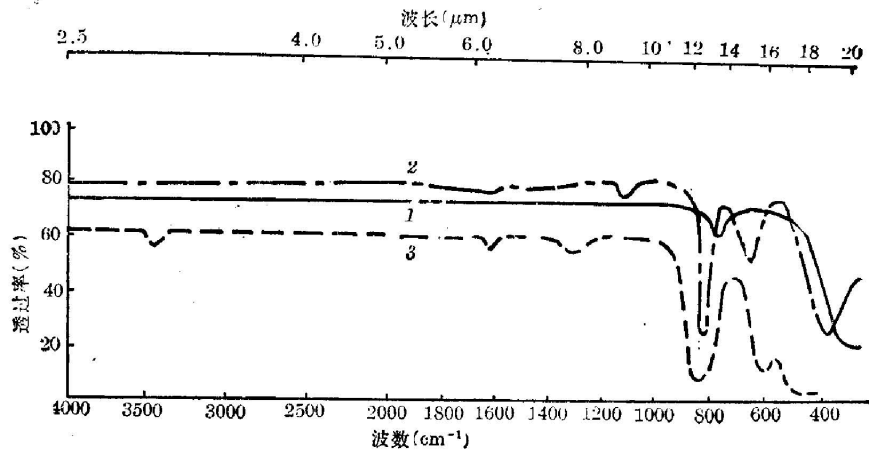


图 2 Se、 As_2Se_3 、 $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{60}$ 的红外透过曲线

Fig. 2 Infrared transmission curves of Se, As_2Se_3 and $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{60}$

1—Se (3.4 mm); 2— As_2Se_3 (2.2 mm); 3— $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{60}$ (3 mm)

表 2 三种材料的吸收带及可能的键振动

Table 2 Properties of some glasses

曲 线	材 料 组 成	吸 收 带 (μm)	可 能 的 键 振 动
1	Se	13.5(W), 20(s)	Se—O
2	As_2Se_3	6.4(W), 13.5(m), 20(s)	Se—O, As—O
3	$\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{60}$	6.4(W), 8(W), 12(s)	Se—O, As—O, Ge—O

(2) 石英安瓿瓶引入的杂质。除原料引入杂质外, 作为熔制玻璃的容器——石英安瓿瓶也是引入杂质的因素。石英管壁存在着吸附水, 内部有结构水。在熔融温度时, 它们与组分元素形成稳定的氧化物, 故石英安瓿瓶必须进行高温处理^[10]。

(3) 封接时, 由于真空度不够, 存有残余气体。

综上所述,为制备高纯玻璃,我们采用了制备高纯原料、石英安瓿瓶高温处理、高真空封接等措施,结果使玻璃样品的红外透过曲线上原有的一些杂质吸收带如 $3\mu\text{m}$ (O—H)、 $6.5\mu\text{m}$ (As—O)、 $8\mu\text{m}$ (Ge—O)消除了。 $11\mu\text{m}$ (As—O、Se—O、Oe—O)的吸收带强度有明显降低(见图3)。

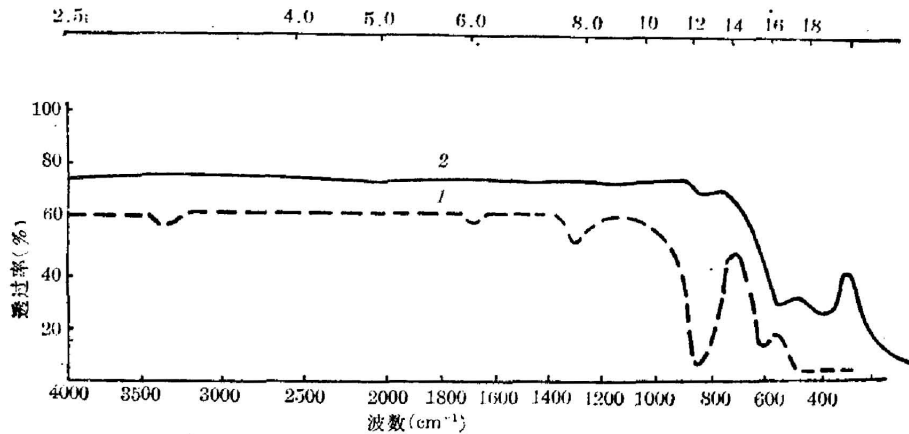


图3 玻璃纯化前后的红外透过曲线

Fig. 3 Infrared transmission curves of glass samples before and after purifying process

1—glass sample before purifying (thickness 2.5 mm),
2—glass sample after purifying (thickness 3 mm)

上海建筑材料专科学校毕业生黄志清同学曾参与部分工作。

参 考 文 献

- [1] T. Miyashta, T. Manabe; *IEEE J. Q. E.*, 1982, **QE-18**, No. 10 (Oct), 1432.
- [2] Shuich. Shibata, Yukio. Temnuma *et al.*; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1980, **19**, No. 10 (Oct), 603.
- [3] A. M. Андриеш, Ю. А. Быковеский; *Квантовая электроника*, 1982, **9**, №. 1, 25.
- [4] J. P. Parant, C. L. Sergent *et al.*; *Glass Technology*, 1983, **24**, No. 3 (Jun), 161.
- [5] 真锅惇;《赤外線技術》, 1979, No. 4, 2.
- [6] 友泽实, R. H. Doremus;《玻璃与电磁辐射的相互作用》,(中国建筑工业出版社, 1981), 81.
- [7] A. R. Hilton; *J. Non-Crystalline Solids*, 1970, **2**, No. 1 (Jan), 28.
- [8] 毛锡贵, 杨佩红;《光学学报》, 1984, **4**, No. 4 (Apr), 348.
- [9] A. R. Hilton, C. E. Jones; *Phys. and Chem. of Glasses*, 1966, **7**, No. 4 (Aug), 112.
- [10] 毛锡贵, 杨佩红;《硅酸盐通报》, 1985, **4**, No. 2 (Apr), 1.

Study on chalcogenide glasses as cores of infrared optical fibers

MAO XILAI AND YANG PEIHONG

(Shanghai Institute Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 12 February 1985; revised 27 April 1985)

Abstract

Compositions and properties of some core materials based on S, Se, and Te have been investigated with their advantages and disadvantages compared.

We adopted a method of purifying glass with results showing that some absorption bands (at $3\mu\text{m}$, $6.3\mu\text{m}$, $8\mu\text{m}$ etc.) were eliminated and the absorption band at $11\mu\text{m}$ was decreased markedly on infrared transmitting curves.