

# 近红外低损耗 AgI/Ag 空芯光纤的制作

曾 旋 刘炳红 何宇婧 孙帮山 石艺尉

(复旦大学信息科学与工程学院, 上海 200433)

**摘要** 内面镀有碘化银和银(AgI/Ag)的空芯光纤在中红外波段已有较成熟的制备工艺并得到广泛应用。由于AgI膜厚和表面粗糙度的控制存在较大难度,近红外低损耗的AgI/Ag空芯光纤尚未见报道。通过一系列工艺改进,包括以酒精作为碘的溶剂,在低温中对银膜进行碘化,并采用真空泵提高并稳定碘溶液流速,制备了碘化银膜厚为70 nm的AgI/Ag空芯光纤。实现了AgI/Ag空芯光纤在近红外区域的低损耗传输。采用发光波长为1.064  $\mu\text{m}$ 的二极管抽运固体激光器系统测得长度为1 m、内径为0.7 mm的AgI/Ag空芯光纤损耗约为1.15 dB/m。进一步研究了碘溶液浓度、温度等参数对碘化银膜镀膜工艺的影响,并评价了多种内径AgI/Ag空芯光纤在近红外波段的传输特性和弯曲损耗特性。

**关键词** 光纤光学;光波导;近红外空芯光纤;液相镀膜法;碘化银薄膜

**中图分类号** TN252 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.0306001

## Fabrication of Low-Loss AgI/Ag Hollow Fibers for Laser Light Delivery in the Near Infrared Region

Zeng Xuan Liu Binghong He Yujing Sun Bangshan Shi Yiwei

(School of Information Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract** AgI/Ag hollow fibers have been fabricated and found applications in mid-infrared wavelength regions. However, it is a challenge to fabricate low-loss AgI/Ag hollow fiber in the near infrared region, because it is difficult to control the film thickness and surface roughness. Some improvements, including ethanol as the new iodine solvent, low iodination temperature, and fast flowing rate for the iodine solution with a vacuum pump, are proposed in order to coat a thin and smooth AgI film with a thickness of 70 nm. Low-loss AgI/Ag hollow fibers with various inner diameters are obtained for 1  $\mu\text{m}$  wavelength band. The measured transmission loss is 1.15 dB/m for the 1.064  $\mu\text{m}$  diode pumped solid state laser system. Fabrication parameters including iodine concentration and reaction temperature are discussed in detail. The transmission and bending loss properties of the AgI/Ag hollow fibers with various inner diameters in the near infrared region are evaluated.

**Key words** fiber optics; optical waveguide; near infrared hollow fiber; liquid-phase coating method; AgI film

**OCIS codes** 060.2280; 120.7000; 230.7370; 060.2390

## 1 引 言

空芯光纤是一种具有广阔发展前景的红外激光传输介质。因其具有在红外波段传输损耗低、功率阈值高、柔韧性好和无端面反射等特点,在医疗、化学传感、分光计和高能激光传输等领域已经有了许

多成熟的应用<sup>[1~3]</sup>。内壁镀金属和介质膜的空芯光纤是研究的热点之一,多种介质膜材料如硫化锌(ZnS),碘化铜(CuI),碘化银(AgI)以及许多聚合物材料都在红外空芯光纤中得到成功应用<sup>[4~8]</sup>。AgI/Ag结构的空芯光纤在红外波段具有较高的功

**收稿日期**: 2012-09-26; **收到修改稿日期**: 2012-11-06

**基金项目**: 国家自然科学基金(60971014)资助课题。

**作者简介**: 曾 旋(1989—),女,硕士研究生,主要从事近红外 AgI/Ag 空芯光纤方面的研究。

E-mail: 10210720100@fudan.edu.cn

**导师简介**: 石艺尉(1963—),男,教授,博士生导师,主要从事传能光纤方面的研究。E-mail: ywshi@fudan.edu.cn (通信联系人)

率阈值、平坦的传输特性及相对成熟的制作工艺<sup>[7,9,10]</sup>,因此AgI成为了制作红外光纤备受关注的材料之一。近年来,空芯光纤在近红外高功率超短激光脉冲的传输中表现出极大的潜力,如研究较为成熟的内壁镀有银和环状丙烯酸树脂(COP/Ag)空芯光纤<sup>[11]</sup>及内壁镀有银和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA/Ag)的空芯光纤<sup>[12,13]</sup>。研究表明,COP/Ag空芯光纤可以传输高功率Nd:YAG激光器的皮秒级脉冲,和传统石英光纤的功率阈值相比有显著提高<sup>[14~16]</sup>。而PMMA/Ag空芯光纤可作为优秀的太阳能传输介质<sup>[12,13]</sup>。由于熔点显著高于聚合物材料,以无机物材料如Ge、AgI等作为介质膜的空芯光纤具有传输更高功率激光的潜力。研究表明Ge/Ag涂覆的空芯光纤可传输3 kW的CO<sub>2</sub>激光<sup>[15]</sup>。而由于碘化银可以由碘化一部分银膜而获得,其与银膜间的附着力更大,更有利于降低传输损耗。

AgI/Ag空芯光纤在中远红外波段内已经有了许多成熟的应用。但近红外波段的低损耗传输则要求碘化银膜厚度更小,表面更加平滑,在实验中不易控制;而且此时银膜和碘化银膜的表面粗糙度都将造成更大的附加损耗。因此,近红外波段低损耗传输的AgI/Ag空芯光纤的制备一直未见报道。本文对传统的AgI/Ag空芯光纤制造工艺进行了改进。详细研究了碘溶液浓度、温度等参数对碘化银膜特性的影响,成功制作了近红外低损耗AgI/Ag空芯光纤,并评价了多种内径AgI/Ag空芯光纤在近红

外波段的传输特性和弯曲损耗特性。

## 2 制 作

AgI/Ag空芯光纤的制作过程主要有两个步骤:在基管内壁镀银膜和将银膜碘化。碘化银膜的厚度由目标波长决定,优化在1 μm波长附近的AgI/Ag空芯光纤的碘化银膜厚度约为70 nm<sup>[9,17]</sup>。

首先,利用银镜反应在玻璃毛细管内壁镀一层均匀的银膜获得银管,反应装置如图1(a)所示。反应前,用SnCl<sub>2</sub>溶液对玻璃毛细管进行预处理,可以加强银膜在玻璃表面的附着度,缩短银镜反应的时间,减小银膜表面的粗糙度。随后,使用真空泵将银氨溶液和葡萄糖溶液抽入玻璃基管,使它们充分混合并在基管内反应,被还原的银沉积在玻璃基管内部形成银膜。银膜厚度由反应时间决定。具体工艺参数在文献[18]中已有详细报道。然后,利用碘化反应把银膜表面转换成碘化银膜<sup>[18]</sup>。碘化反应使用图1(b)中的装置,碘的环己烷或四氯化碳溶液流过银管。这种工艺成功用于波长2 μm以上的中远红外波段的AgI/Ag空芯光纤的制作,而在制作近红外波段的AgI/Ag空芯光纤时则遇到了问题。目标波长越短,AgI目标膜厚越小。而前述方法中,70 nm厚度的碘化银膜所需的碘化时间在1 s左右,无法精确控制碘化银膜厚度,且碘化银膜的粗糙度也极大地增加了短波长带的传输损耗。

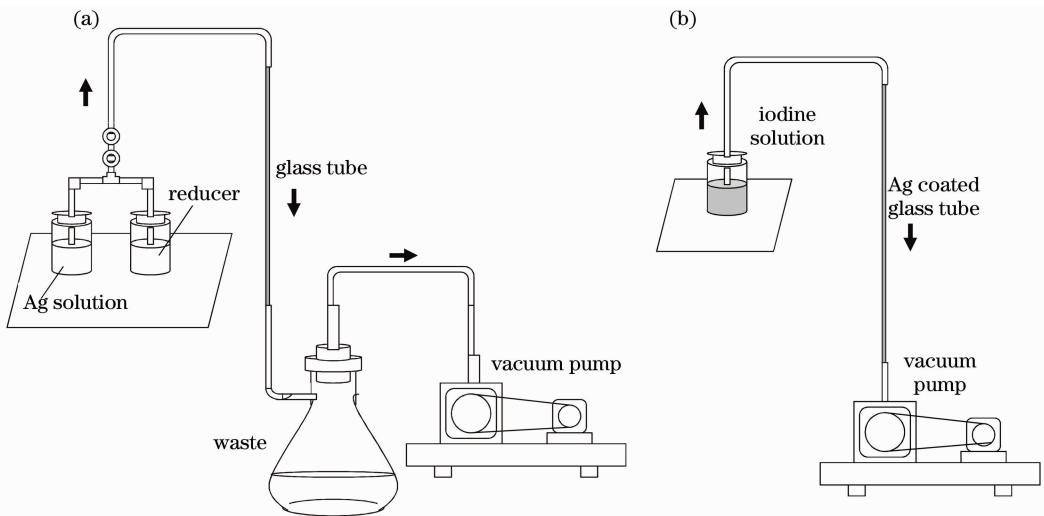


图1 (a)银镜反应镀银示意图;(b)碘化银薄膜制备示意图

Fig. 1 Experimental setup for depositing (a) Ag layer and (b) AgI layer

使用酒精作为碘的溶剂,并降低反应温度。酒精作为碘化反应中的溶剂可以有效地降低碘化反应的速度。同时,由于酒精的凝点较低,因此可以将碘

溶液保持在比较低的温度(实验制作中最低温度为-20 ℃)进行反应,也有助于降低反应速度。这种工艺解决了由于反应太快而无法获得较小厚度的碘

化银膜的问题。通过这两种改进措施,碘化反应速度降低,膜厚控制变得更精准,碘化银膜的粗糙度也有了改善。

### 3 传输特性

图2为使用改进后的工艺制备的 AgI/Ag 空芯光纤的损耗谱,图中加入了 COP/Ag 空芯光纤的损耗谱以便比较。两根光纤均在  $1\ \mu\text{m}$  处有低损耗窗口,内径  $\phi$  均为  $0.7\ \text{mm}$ ,长度均为  $1\ \text{m}$ 。图中显示两种光纤在  $1\ \mu\text{m}$  波段的损耗几乎相同。传输损耗主要受内部碘化银膜的粗糙度影响,干涉峰的尖锐程度主要受碘化银膜的均匀度影响;低损耗表明光纤内壁的碘化银膜粗糙度小,非常光滑,而在  $0.65\ \mu\text{m}$  处尖锐的干涉峰表明银膜上形成的碘化银膜在整个光纤内壁表面的分布比较均匀<sup>[17]</sup>。图2中的插图对应内径分别为  $320\ \mu\text{m}$  和  $530\ \mu\text{m}$  的 AgI/Ag 空芯光纤,可以看到这两种内径的光纤也在  $1\ \mu\text{m}$  波段具有低损耗特性。

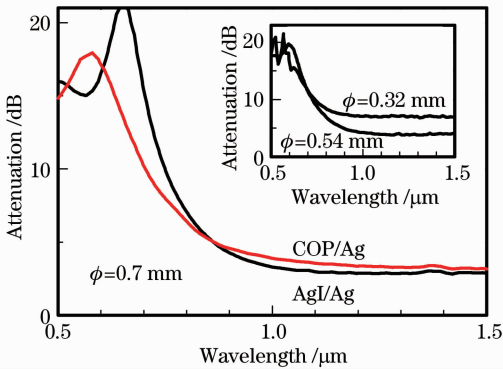


图2 AgI/Ag 和 COP/Ag 空芯光纤损耗谱。插图是内径分别为  $0.32\ \text{mm}$  和  $0.54\ \text{mm}$  的 AgI/Ag 空芯光纤的损耗谱

Fig.2 Loss spectra of the AgI/Ag hollow fiber and the COP/Ag hollow fiber. Inset is the loss spectra for AgI/Ag hollow fibers with smaller inner diameters

弯曲损耗是空芯光纤的另外一项重要的性能参数。采用输出波长为  $1.064\ \mu\text{m}$  的二极管抽运固体激光器(DPSSL)系统对空芯光纤的弯曲损耗进行测量。测量时,将光纤两端的  $15\ \text{cm}$  长度部分保持平直,中间的  $70\ \text{cm}$  部分以一定的弯曲半径均匀弯曲成不同的角度。

图3显示了 AgI/Ag 空芯光纤的弯曲损耗测量结果。以对应的 COP/Ag 空芯光纤测量结果作为对照,弯曲半径  $R$  分别为  $10\ \text{cm}$  和  $15\ \text{cm}$ 。图中显示 AgI/Ag 空芯光纤的损耗与 COP/Ag 空芯光纤

基本一致。弯曲半径很小时,大角度的弯曲将会引起较大的附加损耗。光纤以  $10\ \text{cm}$  为半径弯曲到  $90^\circ$  时,光纤的传输损耗约为  $1.15\ \text{dB}$ 。图4为内径分别为  $0.32, 0.54, 0.7\ \text{mm}$  的 AgI/Ag 空芯光纤在相同条件下的弯曲损耗。结果与图3中的结果基本一致,且符合之前的研究结果:相同条件下内径更小的空芯光纤有更高的损耗;大角度的弯曲将产生较大的附加损耗,且内径越小的光纤附加损耗越小。此外可以发现,AgI/Ag 空芯光纤的损耗特性和之前报道的 COP/Ag 空芯光纤的损耗特性基本一致。

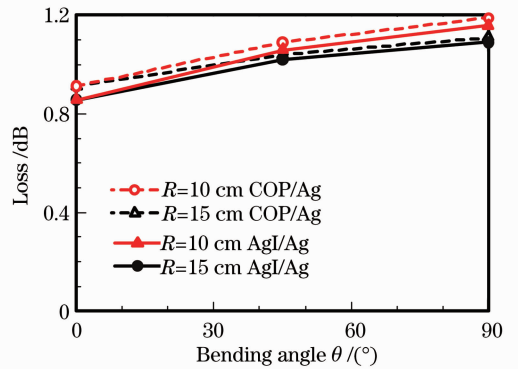


图3 AgI/Ag 和 COP/Ag 空芯光纤的弯曲损耗  
Fig.3 Measured bending loss of the AgI/Ag and COP/Ag hollow fibers

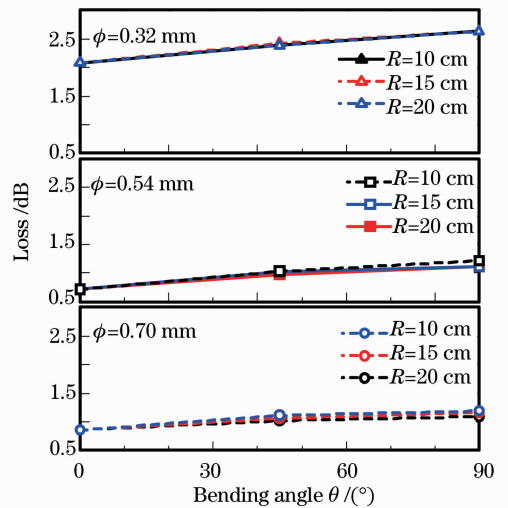


图4 不同内径的 AgI/Ag 空芯光纤的弯曲损耗  
Fig.4 Measured bending loss of AgI/Ag hollow fibers with different inner diameters

### 4 制作参数优化

研究表明<sup>[7]</sup>,碘化银膜的厚度与碘化时间、碘溶液浓度相关,膜厚的增长速度应满足

$$d = At^m, \quad (1)$$

式中  $d$  为碘化银膜的厚度 (nm),  $t$  为碘化时间 (s),  $A, m$  为常量<sup>[9,19]</sup>。

根据实验结果,反应温度为 7 °C 时膜厚随着碘化时间的增长规律如图 5 所示。通过曲线拟合,得到  $m=0.38$ <sup>[20]</sup>;最佳膜厚为 70 nm 时,对应不同的碘溶液浓度的  $A$  值和所需要的碘化时间如表 1 所示。而根据已有 AgI/Ag 光纤研究制作结果报道<sup>[18]</sup>,使用环己烷作为溶剂时,获得 70 nm 的膜厚需要的碘化时间为 1 s,这在实际制作中是很难实现膜厚的准确控制。

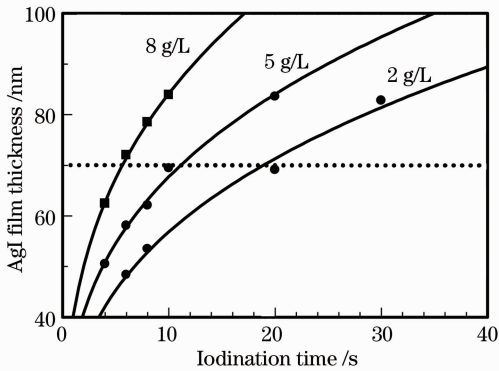


图 5 不同碘溶液浓度下碘化银膜厚与碘化时间的关系  
Fig. 5 Thickness of AgI film versus iodination time for iodine ethanol solution with different concentrations

表 1 不同浓度碘溶液中膜厚增长规律的  $A$  值和碘化时间  
Table 1 Values of  $A$  and iodination time corresponding to different concentrations

$m$	$A$	Iodine concentration / (g/L)	$t$ / s
	22.46	2	19
0.38	26.65	5	12
	33.64	8	6

碘化反应中,温度是另一个重要的参数。相同条件下,降低温度可以适当延长碘化反应时间,从而实现对碘化反应时间更精确的控制<sup>[18,21]</sup>。酒精的凝固点远低于环己烷(凝固点为 6.5 °C),因此温度低至 0°甚至零下的碘化反应都可能存在。图 6 对应 3 种浓度的碘溶液在不同的温度下得到目标膜厚 70 nm 所需的碘化反应时间。

对实验结果进行曲线拟合,可得到在一定碘溶液浓度下,70 nm 目标膜厚所需碘化时间与反应温度的关系为

$$t = a \exp(b/T), \quad (2)$$

式中  $t$  是碘化时间 (s),  $T$  为反应温度 (K),  $a$  和  $b$  为常量,  $a = 3.8 \times 10^{-4}$ , 对应不同浓度的  $b$  值如表 2 所示。图 6 和图 5 的结果有一些误差,这是由碘溶

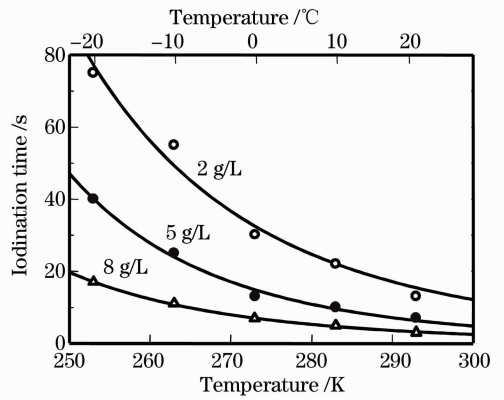


图 6 不同碘溶液浓度下碘化时间与反应温度的关系

Fig. 6 Iodination time versus temperature for different concentrations

液浓度、控制和流速等误差导致的。

表 2 不同浓度碘溶液中的碘化常数  $b$

Table 2 Values of  $b$  corresponding to different concentrations

$a$	$b$	Iodine concentration / (g/L)
	3096	2
$3.8 \times 10^{-4}$	2916	5
	2702	8

由于碘溶液浓度和反应温度这两个变量都会对成膜速度有重要影响,实际制作中需要通过大量的实验确定反应时间。而通过以上经验公式可以方便地估算出在一定碘溶液浓度和反应温度时,获得 70 nm 的 AgI 膜厚所需的时间。

改进的第三项参数是碘化反应中碘溶液的流速。图 2 中损耗谱对应的 AgI/Ag 空芯光纤是在 7 °C 的温度中采用 2 g/L 的碘溶液反应 18 s 得到的,其中使用真空泵保持流速在 30 mL/min,而以往研究中常用蠕动泵将流速控制在 5~10 mL/min<sup>[9]</sup>。碘溶液快速而稳定地流过银管,获得的碘化银膜更加光滑而均匀,可以大大降低表面粗糙带来的附加散射损耗。

## 5 结 论

采用酒精作为溶剂,同时采用低温碘化,降低了 AgI 成膜速度,有效地实现了对碘化银膜厚的精确控制。采用高流速碘化条件,减低表面粗糙度,从而减低短波长带的散射损耗,实现了在近红外波长带的低损耗。改进的工艺克服了以往工艺制作短波长光纤的困难,并通过优化碘溶液浓度、反应温度、反应时间和流速等参量,制作出在 1 μm 近红外波长带的低损耗 AgI/Ag 空芯光纤。该光纤在传输损耗、弯曲损耗等方面均与传统的聚合物/金属空芯光

纤相似,并在传输大功率及超短激光脉冲方面有着更大的应用潜力。

### 参 考 文 献

- 1 J. A. Harrington. A review of IR transmitting, hollow waveguides [J]. *Fiber and Integrated Optics*, 2000, **19**(3): 211~227
- 2 Zhou Jiaqi, Lu Weijia, Sun Bangshan *et al.*. Optimization of hollow fiber as absorption cell for gas sensing[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(2): 0222008  
周佳琦, 陆维佳, 孙帮山等. 空芯光纤气体传感气室的优化设计[J]. *光学学报*, 2012, **32**(2): 0222008
- 3 Zhu Tao, Xu Min, Rao Yunjiang *et al.*. Miniature humidity sensor based on all-fiber Fabry-Pérot interferometer formed by hollow core fiber [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(6): 1592~1596  
朱涛, 徐敏, 饶云江等. 基于空芯光纤的集成式全光纤法珀干涉式湿度传感器[J]. *光学学报*, 2010, **30**(6): 1592~1596
- 4 Y. Matsuura, M. Miyagi. Er-YAG, CO<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub>-laser delivery by ZnS-coated Ag hollow waveguides [J]. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(33): 6598~6601
- 5 R. George, J. A. Harrington. Cu/CuI-coated hollow glass waveguides for delivery of infrared radiation [J]. *Opt. Eng.*, 2006, **45**(5): 055004
- 6 Y. W. Shi, Y. Wang, Y. Abe *et al.*. Cyclic olefin polymer-coated silver hollow glass waveguides for the infrared [J]. *Appl. Opt.*, 1998, **37**(33): 7758~7762
- 7 M. Alaluf, J. Dror, R. Dahan *et al.*. Plastic hollow fibers as a selective infrared radiation transmitting medium [J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**(9): 3878~3883
- 8 N. Croitoru, J. Dror, I. Gannot. Characterization of hollow fibers for the transmission of infrared radiation [J]. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(12): 1805~1809
- 9 R. George, J. A. Harrington. Infrared transmissive, hollow plastic waveguides with inner Ag-AgI coatings [J]. *Appl. Opt.*, 2005, **44**(30): 6449~6455
- 10 N. Croitoru, J. Dror, E. Goldenberg *et al.*. Use of metallic and dielectric films for hollow fibers [J]. *Fiber and Integrated Optics*, 1987, **6**(4): 347~361
- 11 H. Jelínková, J. Šulc, P. Černý *et al.*. High-power Nd:YAG laser picosecond pulse delivery by a polymer-coated silver hollow-glass waveguide [J]. *Opt. Lett.*, 1999, **24**(14): 957~959
- 12 Chen Hongping, Han Jianjun, Zhao Xiujian. Ag/PMMA hollow waveguides for solar energy [J]. *Laser & Infrared*, 2007, **37**(3): 255~258  
陈红萍, 韩建军, 赵修建. 传输太阳能用 Ag/PMMA 空芯光纤的制备 [J]. *激光与红外*, 2007, **37**(3): 255~258
- 13 He Lan, Jianjun Han, Hongping Chen *et al.*. Ag/PMMA hollow waveguide for solar energy transmission [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2011, **5**(3): 303~307
- 14 A. Hongo, K. Morosawa, K. Matsumoto *et al.*. Transmission of kilowatt-class CO<sub>2</sub> laser light through dielectric-coated metallic hollow waveguides for material processing [J]. *Appl. Opt.*, 1992, **31**(24): 5114~5120
- 15 Zhao Xinghai, Hu Jianping, Gao Yang *et al.*. Experiment on delivery of megawatt Nd:YAG laser pulses by large-core optical fibers [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 1934~1938  
赵兴海, 胡建平, 高杨等. 大芯径光纤传输兆瓦级 Nd:YAG 激光脉冲实验 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 1934~1938
- 16 Y. Matsuura, K. Hanamoto, S. Sato *et al.*. Hollow-fiber delivery of high-power pulsed Nd:YAG laser light [J]. *Opt. Lett.*, 1998, **23**(23): 1858~1860
- 17 Sui Kerong, Zhu Xiaosong, Tang Xiaoli *et al.*. Study on material dispersion of dielectric layer in hollow fiber [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(11): 2062~2066  
隋可融, 朱晓松, 汤晓黎等. 空芯光纤中介质层材料色散的研究 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(11): 2062~2066
- 18 Sui Kerong, Tang Xiaoli, Zhu Xiaosong *et al.*. Infrared Ag/AgI hollow waveguides with high performance [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(11): 2186~2190  
隋可融, 汤晓黎, 朱晓松等. 高性能 Ag/AgI 红外空芯光纤的研究 [J]. *光子学报*, 2008, **37**(11): 2186~2190
- 19 K. Matsuura, Y. Matsuura, J. A. Harrington. Evaluation of gold, silver, and dielectric-coated hollow glass waveguides [J]. *Opt. Eng.*, 1996, **35**(12): 3418~3421
- 20 G. Campbell, F. Lincoln, I. Ritchie. The chemical iodination of silver [J]. *Australian J. Chemistry*, 1986, **39**(6): 827~837
- 21 R. Dahan, J. Dror, N. Croitoru. Characterization of chemically formed silver iodide layers for hollow infrared guides [J]. *Materials Research Bulletin*, 1992, **27**(6): 761~766

栏目编辑: 王晓琰