

## 超低损耗硫系光纤制备与中红外激光传输性能

许彦涛<sup>1</sup>, 郭海涛<sup>1\*</sup>, 肖旭升<sup>1</sup>, 李曼<sup>2</sup>, 闫萌萌<sup>2</sup><sup>1</sup>中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 陕西 西安 710119;<sup>2</sup>电磁空间安全全国重点实验室, 天津 300308

**摘要** 硫系玻璃作为一种优秀的红外材料,具有透过范围广、物化性能稳定、易于成纤等特点,是制备红外传能光纤的理想材料之一。从硫系玻璃吸收损耗抑制和散射损耗抑制两方面入手,采用气(氯气)/气(玻璃蒸汽)、固(铝)/液(玻璃熔液)化学反应除杂方式降低光纤吸收损耗,建立了三维激光显微成像系统,检测玻璃及光纤内部的微米和亚微米量级的缺陷,优化制备工艺降低光纤散射损耗,制备出损耗为0.087 dB/m(@4.778 μm)的硫系玻璃光纤。分别利用光纤激光器(波长为2.0 μm)和双波长输出的光学参量振荡器(OPO)激光器(波长为3.8 μm和4.7 μm)进行激光传能实验,在单模光纤和多模光纤中分别实现了6.10 W(@2.0 μm)和6.12 W(@3.8 μm和4.7 μm)激光传输。

**关键词** 材料; 红外光纤; 硫系玻璃; 超低损耗; 激光传输; 激光损伤

**中图分类号** TN213; TN 253

**文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/AOS232009

## 1 引言

随着中红外光电技术的发展,对可用于中红外信号和激光传输的高性能红外光纤的需求日益迫切<sup>[1-3]</sup>。在机载/车载中红外光电系统中,利用光纤柔软易弯曲的特性,可实现高能激光和红外图像的柔性传输,从而大幅降低红外光学系统的体积,提高载荷布局的灵活性<sup>[4-5]</sup>。硫系光纤是由一类基于硫族元素(S、Se、Te)化合物玻璃经加热拉制而成的红外光纤,具有红外透过窗口宽、化学稳定性好等优点,同时其还具有非线性系数高、拉曼增益系数大等特点。自1963年美国Hughes Aircraft公司<sup>[6]</sup>制备出硫系光纤以来,有关硫系光纤的研究一直备受重视。硫系光纤依据硫族元素的不同可分为硫化物光纤、硒化物光纤和碲化物光纤<sup>[7-8]</sup>,其输出窗口范围分别为1.0~6.5 μm、1.5~10.0 μm和3.0~12.0 μm。As-S体系硫化物玻璃(以As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>为代表)作为较早研究的硫系玻璃,具有构成简单、组成元素易提纯、成纤性能优异等特点,其光纤的理论损耗约为0.05 dB/km@5.0 μm<sup>[9]</sup>。目前,商业硫系玻璃光纤制造商主要有美国IRflex公司和德国art photonics公司,提供的As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>光纤损耗分别为0.05 dB/m@2.8 μm<sup>[10]</sup>、0.20 dB/m@2.0~4.0 μm<sup>[11]</sup>。在国内,中国科学院西安光学精密机械研究所、宁波大学和江苏师范大学等开展了低损耗As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>光纤的研究<sup>[12-13]</sup>,得到的光纤损耗约

为0.2 dB/m,与国外研究成果相比尚有不小差距。

硫系光纤损耗的来源较为复杂<sup>[14]</sup>,主要包括:玻璃中的C、H、O等杂质的吸收损耗;玻璃中异相颗粒杂质(包括非金属和金属不溶物)以及不均匀相(包括微晶、分相和条纹等)引起的散射损耗;光纤芯包界面缺陷等造成的散射损耗。相较于石英玻璃光纤成熟的制备技术和损耗控制,硫系光纤在制备技术上存在较大差距。进一步开发和改进硫系玻璃提纯和光纤制备技术以获得损耗更小的光纤,是硫系光纤迈向工程实际应用的重要研究课题之一。

本研究从硫系玻璃除杂、异相颗粒杂质和条纹抑制等方面开展了深入研究,分析了除杂工艺对硫系玻璃中H、O杂质的质量分数和吸收损耗的影响;采用三维激光显微成像技术,分析了制备工艺对硫系玻璃中异相颗粒和条纹数量以及散射损耗的影响。采用棒管法,制备出具有芯包结构的单模、多模光纤,测试了光纤损耗,研究了提纯工艺对光纤散射损耗的影响,分别利用光纤激光器(波长为2.0 μm)和双波长输出的光学参量振荡器(OPO)激光器(波长为3.8 μm和4.7 μm)进行了光纤激光传能实验。

## 2 实验

### 2.1 预制棒制备

光纤芯棒组分为As<sub>40</sub>S<sub>60</sub>,皮管组分为As<sub>39</sub>S<sub>61</sub>。原

收稿日期: 2023-12-28; 修回日期: 2024-01-20; 录用日期: 2024-01-23; 网络首发日期: 2024-02-20

基金项目: 国家自然科学基金(61935006, 62090063)、陕西省杰出青年基金(2023-JC-JQ-31)、陕西省重点研发计划(2023-YB-GY-426)、电磁空间安全全国重点实验室基金

通信作者: \*guoht\_001@opt.ac.cn

料选用高纯单质, As 和 S 的纯度分别为 99.99999%、99.99999%。使用前, 原料先经真空热处理、进行物理提纯, 以除去原料中的 C 和表面吸附的水、空气分子等杂质。温度约为 200 °C 时, 对 S 进行四级蒸馏; 温度约为 350 °C 时, 对 As 进行一次升华。原料按配比称量, 并真空封装在羟基质量分数小于  $5 \times 10^{-4}$ % 的石英管中, 然后将该石英管置于摇摆炉中, 在 750 °C 下熔制 12 h, 后降温出炉淬冷, 获得玻璃熟料。玻璃熟料还需进行二次化学提纯处理, 具体过程分两步: 第一步,

在氮气( $N_2$ )保护下( $N_2$ 流量为 50 ml/min), 在 1 h 内将玻璃熟料的温度升至熔融温度, 接着将高纯氯气( $Cl_2$ )通入石英安瓿中( $Cl_2$ 流量约为 5 ml/min, 时间为 300~600 s), 之后将石英安瓿抽真空并熔封, 再次熔制均匀, 接着边抽真空边蒸馏, H 杂质以 HCl 形式从玻璃熔液中排出, 得到除氢玻璃; 第二步, 在除氢玻璃中引入质量分数为 0.3% 的铝箔, 在 600 °C 下进行熔制, 使铝箔与玻璃熔液中的 O 进行反应, 之后对玻璃熔液进行蒸馏, 获得除氧玻璃, 制备流程如图 1 所示。

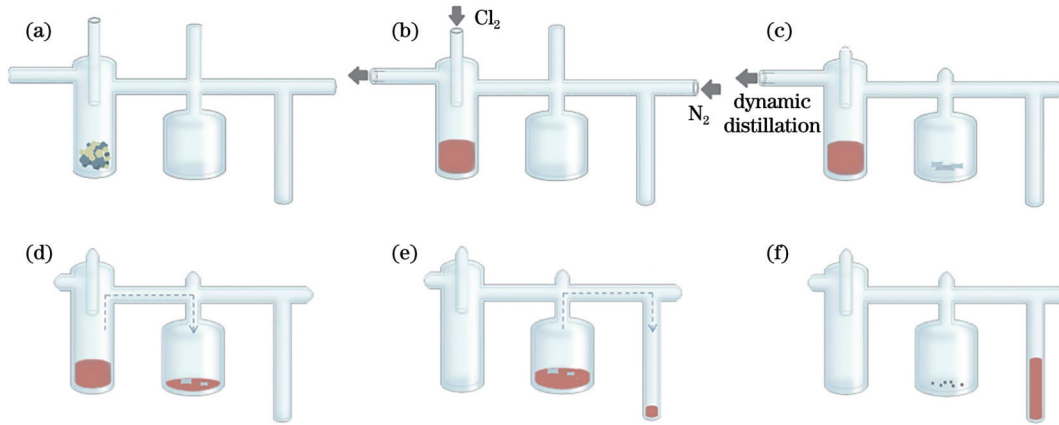


图 1 硫系玻璃提纯流程示意图。(a)玻璃熟料制备;(b)氯气除氢;(c)动态蒸馏;(d)整体蒸馏;(e)铝除氧提纯;(f)整体蒸馏  
Fig. 1 Schematic diagram of chalcogenide glasses purification process. (a) Preparation of glass clinker; (b) chlorine gas dehydrogenation; (c) dynamic distillation; (d) integral distillation; (e) aluminum deoxygenation and purification; (f) integral distillation

## 2.2 光纤制备

光纤采用棒管法拉制, 芯棒淬冷采用风冷工艺, 皮管采用高速旋转法制备, 芯棒和皮管的折射率色散曲线及光纤的数值孔径(NA)见图 2。多模光纤制备采用一步拉丝法, 所用芯棒直径为 11.0 mm, 皮管内径为 11.4 mm、外径为 14.0 mm, 皮管外层套聚醚酰亚胺(PEI)管作为光纤的保护层, 拉制出芯包直径为 200  $\mu$ m/250  $\mu$ m 的多模光纤。单模光纤采用两步拉丝法, 先用直径为 6.0 mm 的芯棒和内径为 6.5 mm、外径为 14.0 mm 的皮管组合拉制出外径为 2.5 mm 的细棒, 再

将细棒和内径为 2.8 mm、外径为 17.0 mm 的皮管以及 PEI 管组合, 拉制出芯包直径为 9  $\mu$ m/140  $\mu$ m 的单模光纤, 该光纤可以在 3~5  $\mu$ m 中红外波段实现单模传输, 光纤制备流程图如图 3 所示。拉丝塔为 SG Control 公司生产, 丝径检测仪为 Zumbach 公司 ODACXY 型号产品。拉丝工艺在惰性气体保护下进行, 拉丝温度约为 320 °C。

## 2.3 性能测试及表征

玻璃红外吸收光谱测试采用 Bruker Vertex 70 型红外傅里叶光谱仪 (FTIR), 样品双面抛光, 厚度为 5 mm, 分辨率为 2  $cm^{-1}$ 。微区成分检测利用电子探针显微分析仪 (EPMA) 进行测试, 型号为 Jeoljxa-8230, 测试电压为 20 kV, 电流为 10 nA, 光斑直径为 10  $\mu$ m, 微量元素测试精度为 5%。采用传统的截断法测试光纤损耗, 分别采用 4.3  $\mu$ m 可调谐量子级联激光器 (Daylight 公司, 型号 TLS-SK-41043-MHF)、4.778  $\mu$ m 半导体激光器 (中国科学院半导体研究所生产) 和红外傅里叶光谱仪进行测试, 该测试在室温下进行。用激光器测试光纤损耗时, 所用光纤长度为 20.5 m, 截断后长度为 1.0 m; 利用光谱仪测试时所用的光纤长度为 1.2 m, 截断后长度 0.2 m。采用 Olympus-BX51M 显微镜观测光纤端面。图 4 所示为自行搭建的三维激光散射显微成像系统, 用于检测玻璃及光纤内部的微纳缺陷, 光源为 980 nm 半导体激光器, 其功率为

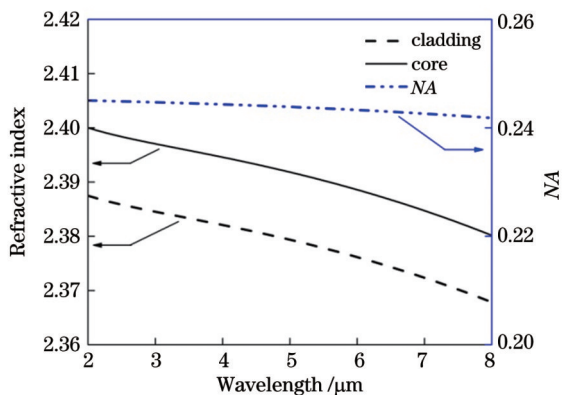


图 2 芯棒和皮管的折射率色散曲线及光纤数值孔径  
Fig. 2 Refractive index curves of core rod and skin tube and numerical aperture of fiber

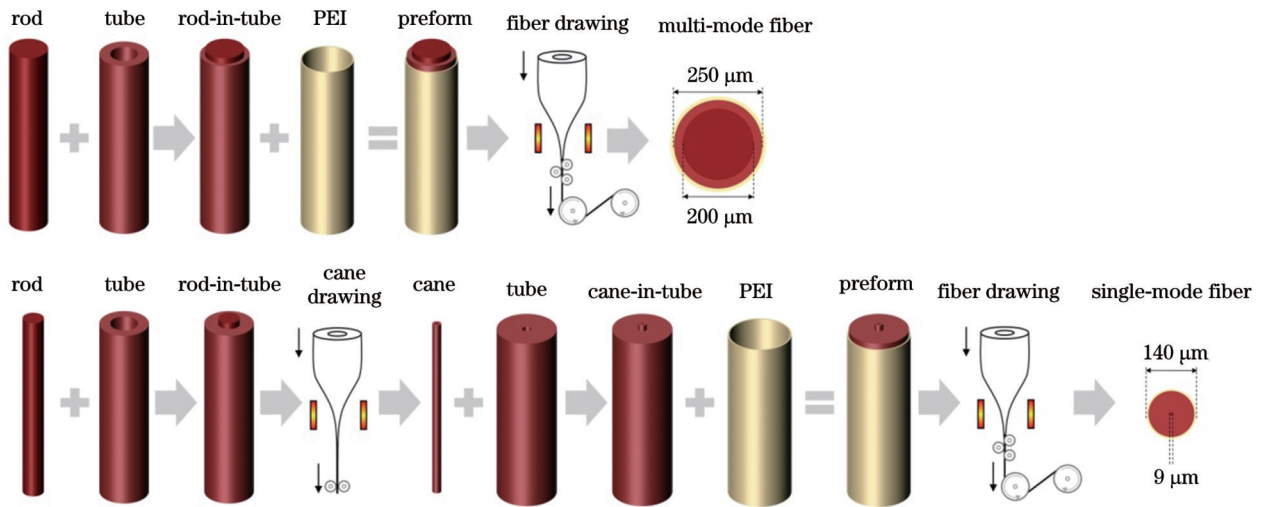


图 3 多模和单模硫系玻璃光纤制备流程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of multi-mode and single-mode chalcogenide glass fibers preparation process

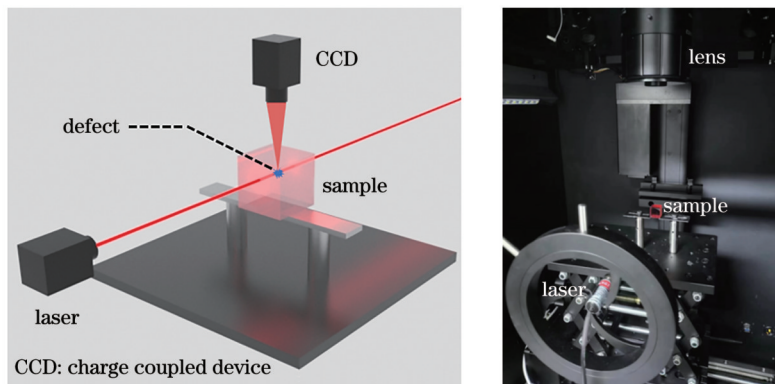


图 4 三维激光散射显微成像系统示意图及实物图

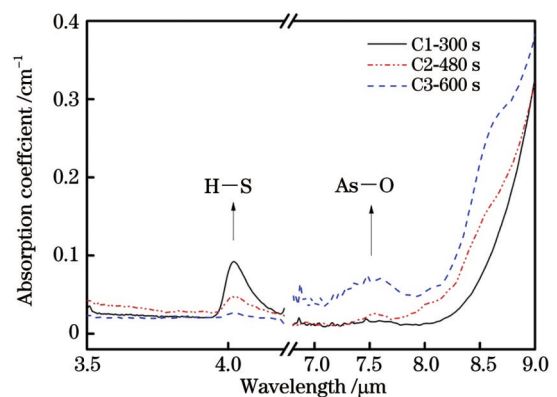
Fig. 4 Schematic and physical diagram of three-dimensional laser scattering microscopy imaging system

50 mW, 光斑直径为 1 mm, 虽然光斑直径越大, 可探测范围也越大, 但增大光斑直径也会导致散射光斑产生重叠现象, 影响结果分析。探测器为 First Light 公司生产的 C-RED 2 型高灵敏度 InGaAs 探测器, 可实现准微米尺度缺陷的检测。激光传能测试采用 NPI Lasers 公司光纤激光器 (波长为  $2.0 \mu\text{m}$ ) 和双波长输出的光学参量振荡器 (OPO) 激光器 (波长为  $3.8 \mu\text{m}$  和  $4.7 \mu\text{m}$ ) 作为光源, 经透镜耦合至光纤中, 用光功率计 (Thorlabs 公司, 型号 PRM1-Z7) 检测输出功率。

### 3 结果与讨论

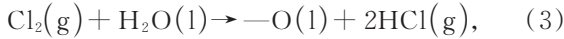
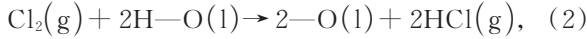
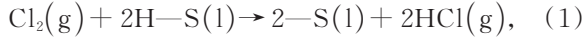
#### 3.1 玻璃红外光谱与氧质量分数分析

图 5 所示为采用除氢工艺制备的一组  $\text{As}_{10}\text{S}_{60}$  玻璃的归一化红外吸收光谱,  $\text{Cl}_2$  通入时间分别为 300、480、600 s, 样品分别记为 C1、C2、C3。可以看出, 随着  $\text{Cl}_2$  通入量的增加,  $4.1 \mu\text{m}$  处的吸收强度显著降低, 但是  $7.6 \mu\text{m}$  处的吸收强度则逐渐增大。  $4.1 \mu\text{m}$  处的吸收是由 H—S 杂质引起的<sup>[15]</sup>, 在玻璃中引入  $\text{Cl}_2$  后,  $\text{Cl}_2$  与 H—S 反应生成 HCl, 随后在抽真空蒸馏过程中, HCl 气

图 5 不同  $\text{Cl}_2$  通入量制备玻璃的红外吸收光谱Fig. 5 Infrared absorption spectra of glass prepared with different  $\text{Cl}_2$  input volume

体从玻璃熔液中排出, 因此  $4.1 \mu\text{m}$  处的吸收强度显著降低。而  $7.6 \mu\text{m}$  处的吸收是由 As—O 杂质引起的<sup>[16]</sup>,  $\text{Cl}_2$  具有强烈的吸水特性, 随着  $\text{Cl}_2$  通入量的增加, 水杂质的质量分数亦逐渐增加, 其中的  $\text{H}^+$  与  $\text{Cl}^-$  相结合, 通过动态蒸馏从玻璃熔液中排出, 而  $\text{O}^{2-}$  则留在玻璃中,

与  $As^{3+}$  结合形成  $As-O$  键,使  $7.6 \mu m$  处的吸收强度增加,反应过程如下:



在 C3 除氧玻璃的基础上,对玻璃进行进一步化学除氧,样品记为 C3A,其红外波段吸收光谱如图 6 所示。对比 C3 和 C3A 样品的光谱,在铝除氧提纯后,玻璃在  $7.6 \mu m$  处的吸收强度明显降低。通过 EPMA 测试,氧的质量分数由  $1.55\%$  降至  $0.22\%$ 。铝常在 Se—基、Te—基硫系玻璃提纯中作为除氧剂<sup>[17-19]</sup>,但在硫化物玻璃中,由于硫与氧的电负性较为接近,所以高温下铝会与硫单质发生反应,不可避免地将微量的铝引入到玻璃中,形成  $Al_2O_3$  异相散射颗粒杂质,严重时还会使玻璃析晶失透。为了减弱铝与硫单质的剧烈反应,本研究将玻璃熟料放置于  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  的较低温下与铝箔进行反应,此时铝箔仍为固体,通过这种新的固-液反应形式,一方面可使铝与玻璃熔液中的氧进行反应,达到除氧目的,另一方面可避免硫单质与铝的直接接触反应,减少铝的残留。

图 7 为采用不同熔制工艺制备玻璃样品的氧的质量分数与  $7.6 \mu m$  处吸收系数的关系,可以看出,二者

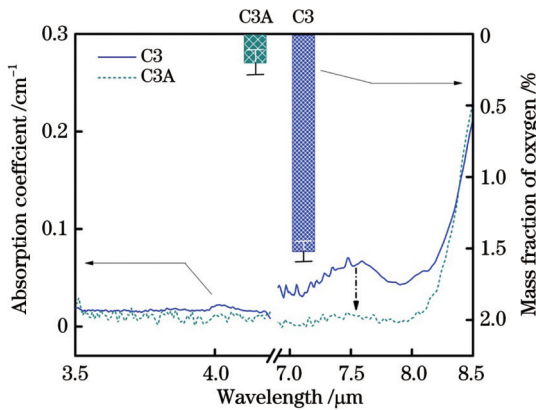


图 6 C3 和 C3A 样品的红外吸收光谱及氧的质量分数  
Fig. 6 Infrared absorption spectra and mass fraction of oxygen for C3 and C3A samples

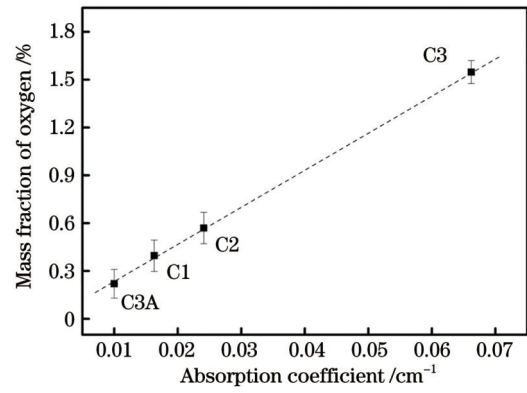


图 7  $As_{40}S_{60}$  玻璃中  $7.6 \mu m$  处的吸收系数与氧的质量分数的关系  
Fig. 7 Relationship between absorption coefficient and mass fraction of oxygen for  $As_{40}S_{60}$  glass at  $7.6 \mu m$

基本呈线性关系,其关系式为

$$C_o = 1.01 \times 10^{-4} + 23.39\alpha_{7.6}, \quad (5)$$

式中:  $C_o$  为氧的质量分数;  $\alpha_{7.6}$  为玻璃在  $7.6 \mu m$  处的吸收系数。可通过  $7.6 \mu m$  处的吸收系数来计算,反映玻璃中氧杂质的质量分数,从而为除杂效果的评估提供指导。

### 3.2 玻璃缺陷抑制研究

玻璃是由高温熔融液体经急速冷却而形成的非晶态固体物质,在由液体冷却到固体的过程中,出炉温度对玻璃内部条纹和微纳米缺陷产生有重要影响。图 8 对比了  $400$ 、 $450$ 、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$  等不同出炉温度下  $As_{40}S_{60}$  玻璃的内部条纹。可以看出,出炉温度为  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  的样品存在密集的细微平行条纹,出炉温度为  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  的样品主要有两条不规则的粗大条纹,出炉温度为  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  的样品条纹则不明显。图 9(a)~(c) 为采用三维激光显微成像系统测得的玻璃的散射成像图,散射光路宽约为  $1 \text{ mm}$ 、长约为  $15 \text{ mm}$ ,为了更清晰地看到散射光路,图 9(d)~(f) 为添加伪彩后的图像。光路的灰度值与玻璃的均匀性相关,均匀性越差,散射越强,则光路的灰度值越大,光路中的亮斑可能是由玻璃中的微气泡、异相散射颗粒等缺陷的散射造成的。出炉温度为  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  的样品中存在大量的亮斑,表明玻璃内部的微气泡、异相散射颗粒等缺陷较多,同时还出现了一条伴生的光路,这主要是由粗条纹的散射、折射所导致的。出炉温度为  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  的样品中虽也存在条纹,但并未出

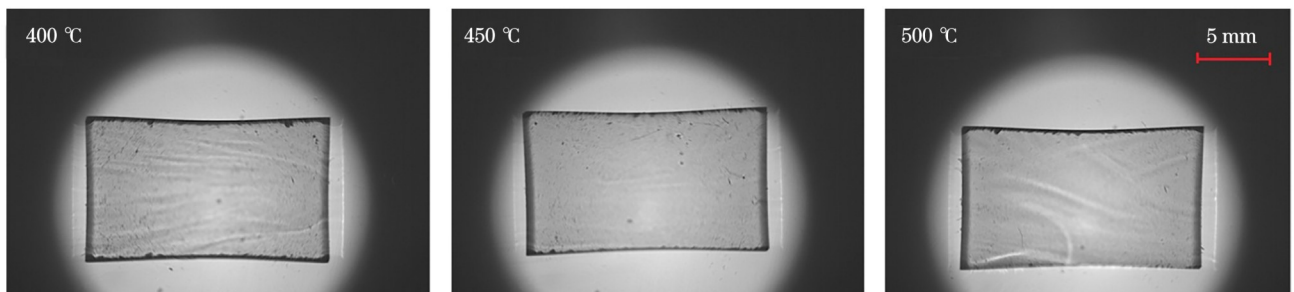


图 8 不同出炉温度下  $As_{40}S_{60}$  玻璃的内部条纹对比  
Fig. 8 Comparison of internal stripes of  $As_{40}S_{60}$  glasses under different discharge temperatures

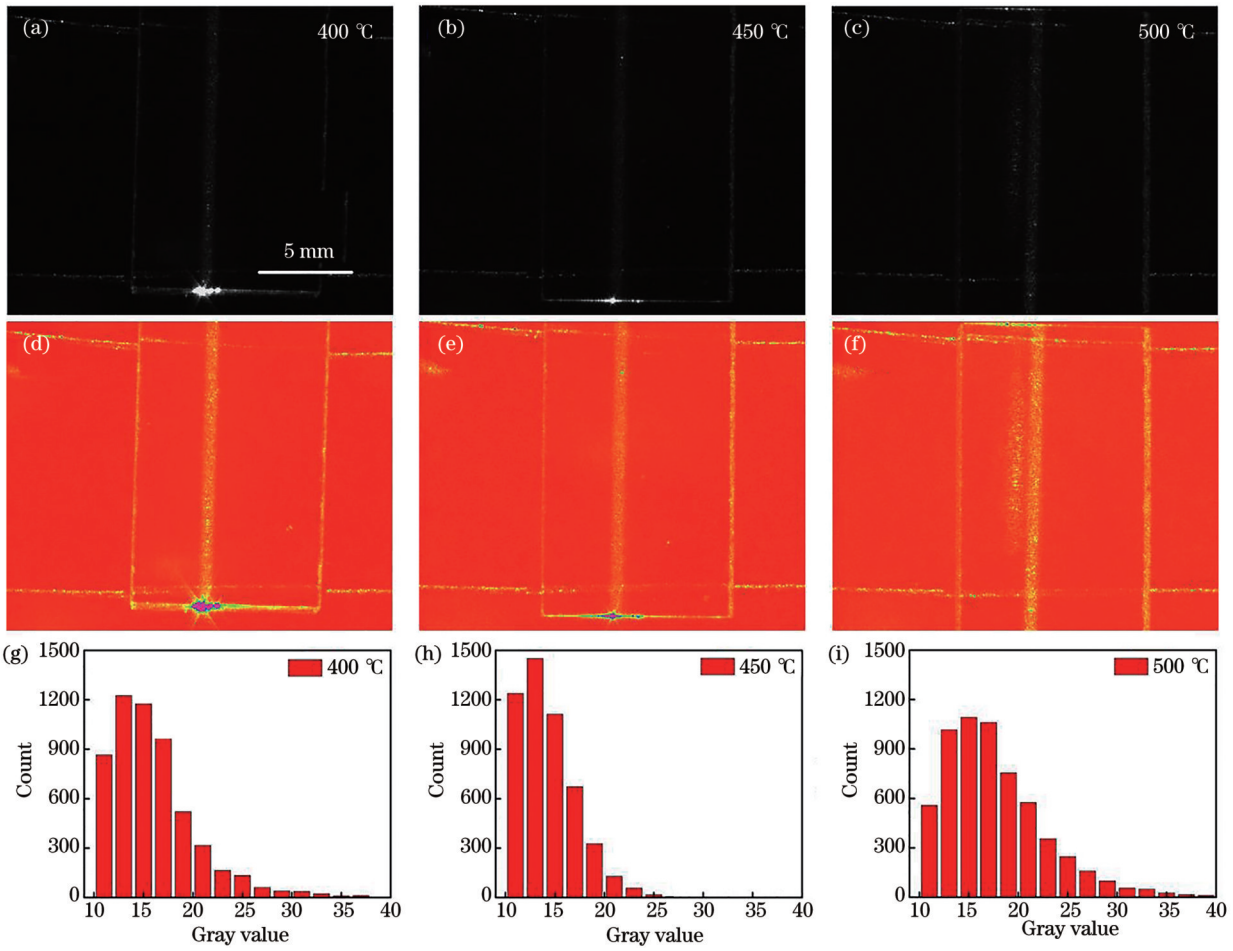


图 9 不同出炉温度下  $As_{40}S_{60}$  玻璃的散射成像、添加伪彩后的图像及灰度值分布。(a)(d)(g) 400 °C; (b)(e)(h) 450 °C; (c)(f)(i) 500 °C

Fig. 9 Scattering imaging, image after adding false color and gray value distribution for  $As_{40}S_{60}$  glasses under different discharge temperatures. (a)(d)(g) 400 °C; (b)(e)(h) 450 °C; (c)(f)(i) 500 °C

现伴生光路,说明细条纹对散射的影响远小于粗条纹。图 9(g)、(h)为 MATLAB 软件统计的像素灰度值分布图,出炉温度为 450 °C 的样品的像素灰度值分布更集中于低灰度值区域,而在出炉温度分别为 400 °C 和 500 °C 的样品中,高灰度值的数量明显更多,也说明在 450 °C 出炉时具有较低的背景散射强度。

出炉温度影响硫系玻璃的黏度和热交换速率。在高温条件下,玻璃黏度较低,淬火时热交换剧烈,玻璃

内部容易产生粗大的对流条纹和微纳米气孔缺陷。在低温条件下,玻璃黏度增大,热交换速率降低,对流条纹得到一定程度的抑制,但是玻璃熔液中由振动、移动等产生的折叠条纹因黏度较大而不易消除,从而产生细密的平行条纹。对于  $As_{40}S_{60}$  玻璃,在 450 °C 出炉时,玻璃熔液具有适宜的黏度和温度,制备的样品具有最少的条纹和内部散射。

图 10(a)为在 700 °C 下进行铝除氧提纯制备的

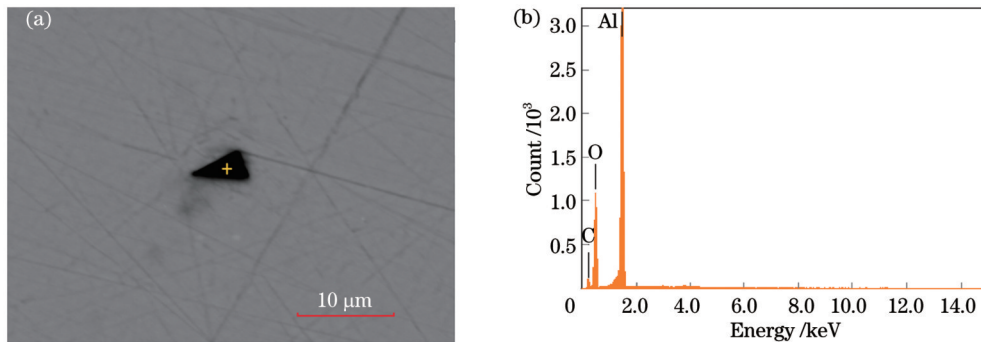


图 10 SEM 测试结果。(a)C3A700 玻璃样品的 SEM 图像;(b)异相颗粒成分测试

Fig. 10 SEM test results. (a) SEM image of C3A700 glass; (b) composition testing of heterogeneous particles

As<sub>40</sub>S<sub>60</sub>玻璃(记为C3A700)的扫描电子显微镜(SEM)图像,可以看出玻璃中存在微米级的异相颗粒杂质。由图10(b)的电子能谱分析可得,该异相颗粒杂质成分主要是铝的氧化物,质量分数约0.015%。在600℃下进行铝除氧提纯时,玻璃中未检测到氧化铝异相颗粒杂质,说明采用固-液反应形式可有效避免铝杂质的引入,有利于减少光纤中的散射损耗。

### 3.3 光纤性能分析

图11为分别采用C3和C3A制备得到的硫系光纤的损耗光谱。在4.778 μm处测得C3光纤的损耗约为0.15 dB/m, C3A光纤的损耗为0.087 dB/m。通过光谱对比可以看出, C3光纤中存在有2.9 μm和6.3 μm的水分子吸收,由Cl<sub>2</sub>除氢过程中引入的水杂质所造成。采用铝除氧提纯后,在C3A光纤中2.9 μm和6.3 μm的水分子吸收得到消除,且6.8 μm处的As—O吸收强

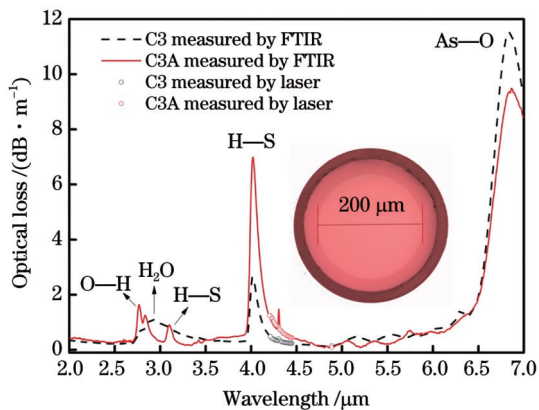


图11 C3和C3A光纤的损耗光谱(插图为多模光纤的端面图)  
Fig. 11 Loss spectra for C3 and C3A fibers (inset is end surface of multi-mode fiber)

度下降,说明玻璃中氧的质量分数在减少。但新产生了2.77 μm和2.84 μm处的羟基吸收峰,说明残存的氧部分以O—H形式存在。相比于C3光纤, C3A光纤在4.1 μm处的H—S键吸收也出现增强,同时还在3.1 μm处出现了H—S吸收的伴峰,这是因为随着玻璃中氧质量分数的减少,原来与氧结合的氢与硫相结合,形成H—S,因此导致4.1 μm处吸收强度增强,其反应过程为



另外, C3A光纤中5.2 μm和5.6 μm处的小吸收峰也得到了改善,这两个峰的归属尚未报道,考虑到与氧质量分数相关,推测是由As—O键在6.8、7.6、8.6 μm处吸收峰的伴峰所致。

利用三维激光散射显微成像系统对光纤内部的缺陷进行检测。图12(a)、(b)分别是采用C3A700和C3A工艺制备的芯棒拉制而成的光纤的散射成像,光纤的亮度反映了单位体积内缺陷的数量,亮度越高,说明缺陷数量越多,则光纤的散射损耗越高。图12(a)中光路出现不均匀的亮点,说明该光纤中存在大量的缺陷散射源。图12(b)中光路的亮度均匀,灰度值低,说明主要为背底散射。对图像光路中的灰度值分布进行统计分析,结果如图12(c)所示。可以看出, C3A光纤中的灰度值分布集中在低灰度值区间,主要由光纤中折射率分布不均引起的。C3A700光纤中的灰度值分布偏向高灰度值区间,结合图10的SEM测试结果可知, C3A700玻璃中存在铝的异相颗粒杂质,使光纤内部发生强散射。采用600℃低温固-液反应形式,可有效减少光纤中的异相散射颗粒,有利于获得低损耗的硫系玻璃光纤。

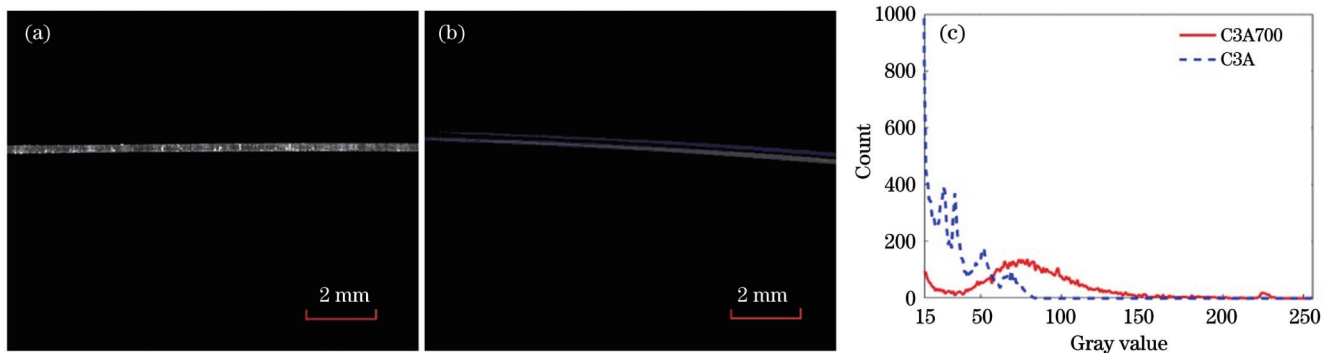


图12 光纤散射测试结果。(a)C3A700光纤的散射图像;(b)C3A光纤的散射图像;(c)散射图像的灰度值分布  
Fig. 12 Scattering test results of fibers. (a) Scattering image of C3A700 fiber; (b) scattering image of C3A fiber; (c) gray value distribution of scattering image

图13展示了光纤的输出功率 $P_{\text{out}}$ 与输入功率 $P_{\text{in}}$ 的关系。光纤两端用切割刀切成平面,端面未镀透膜,光纤也未进行任何冷却处理。用双波长输出的OPO光源(3.8 μm和4.7 μm)对多模光纤进行激光传输测试,光纤长度约为1 m,对应工作波段总的吸收损耗约

为0.25 dB。当激光器输出功率为10.20 W时,光纤尾端获得了6.12 W的激光输出,传输效率约为59%,受限于光源功率,光纤端面未损伤。用2 μm光纤激光器对单模光纤进行传能测试,所用光纤长度约为54 cm,对应2 μm测试波段的吸收损耗约为0.18 dB。在输

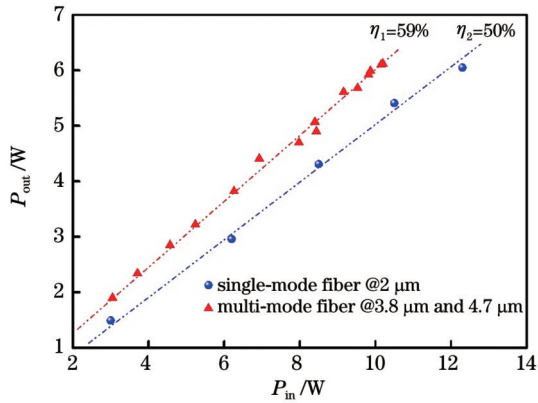
图 13 光纤中输出功率  $P_{out}$  与输入功率  $P_{in}$  的关系

Fig. 13 Relationship between output power  $P_{out}$  and input power  $P_{in}$  in fiber

入功率为 12.30 W 时, 获得了 6.10 W 的激光功率输出, 传输效率约 50%。当功率进一步增加时, 光纤出现了明显的弯曲现象, 入射端面出现损伤, 这是因为热效应造成光纤膨胀, 光纤的膨胀位移使光纤端面产生耦合失焦现象, 从而产生损伤。通过增加热管理系统

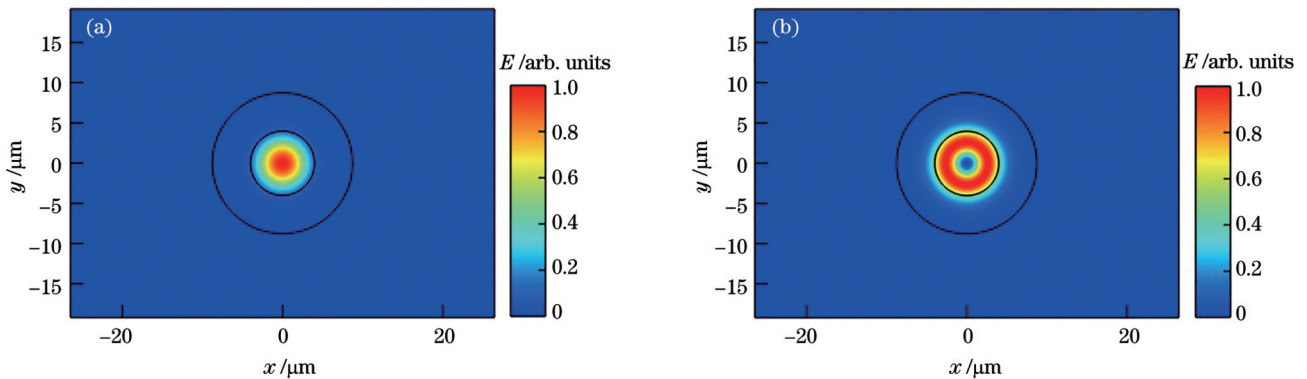
图 14 单模光纤在 2  $\mu\text{m}$  处的模场分布。(a) LP01 模; (b) LP11 模

Fig. 14 Mode field distribution of single-mode fiber at 2  $\mu\text{m}$ . (a) LP01 mode; (b) LP11 mode

## 4 结 论

设计了基于气(氯气)/气(玻璃蒸汽)反应的硫系玻璃除氢技术, 通过引入强氧化剂氯气来去除硫系玻璃中的氢杂质, 随着氯气引入量的增加, 4.1  $\mu\text{m}$  处的 H—S 吸收强度逐渐降低, 但 7.6  $\mu\text{m}$  处的 As—O 吸收强度逐渐增大, 且吸收系数与氧的质量分数呈线性正比关系。设计了基于固(铝)/液(玻璃熔液)反应的除氧提纯技术, 通过引入还原剂铝, 将玻璃中的氧杂质的质量分数由 1.55% 降至 0.22%。建立了用于检测红外玻璃和光纤内部散射缺陷的三维激光显微成像系统, 探究不同出炉温度、提纯方法对玻璃中条纹、异相颗粒杂质数量的影响, 通过优化工艺有效抑制了玻璃中的散射, 制备出损耗为 0.087 dB/m (@4.778  $\mu\text{m}$ ) 的硫系玻璃光纤。开展了激光传能测试, 多模光纤在 3.8  $\mu\text{m}$  和 4.7  $\mu\text{m}$  波段的传输效率为 59%, 单模光纤在输入功

数量, 可减少光纤热膨胀位移量, 可进一步增大激光传输功率。

硫系光纤两端的端面反射损耗约为 30%<sup>[13]</sup>, 测试用的多模光纤和单模光纤的吸收损失分别约为 5.5%、4.0%, 考虑到多模光纤的传输效率  $\eta_1$  为 59%、单模光纤的传输效率  $\eta_2$  为 50%, 说明多模光纤中有约 5.5% 的能量以及单模光纤中约有 16.0% 的能量进入到包层中。与多模光纤相比, 从单模光纤中泄漏到包层中的能量多了 10.5 百分点, 用 COMSOL 软件计算了单模光纤在 2  $\mu\text{m}$  处的模场分布, 其中  $E$  为模场强度,  $x$ 、 $y$  为模场分布横纵坐标, 如图 14 所示。对于基模约有 9.0% 的能量进入到包层中, 对于高阶模 LP11 模, 约有 30.0% 的能量进入了包层中, 由于该单模光纤的单模工作波段是在 3  $\mu\text{m}$  之后, 因此实际在 2  $\mu\text{m}$  波段处进行的是少模传输, 存在一定数量的高阶模。综合来说, 最终有 16.0% 的能量进入到包层中, 这些能量最终被包层吸收掉并转换成热能, 使光纤在高功率激光传输时出现热膨胀。通过设计光纤的结构可减少工作波段包层中的能量泄漏, 提高单模光纤传输功率。

率为 12.30 W 时, 获得了 6.10 W 的 2.0  $\mu\text{m}$  激光输出, 传输效率约为 50%, 热应力导致的光纤位移失焦是制约光纤传输功率的重要因素, 通过增加光纤冷却系统以及减少包层中的能量泄漏, 可进一步提升光纤的传输功率。

## 参 考 文 献

- [1] Shabahang S, Tan F A, Perlstein J D, et al. Robust multimaterial chalcogenide fibers produced by a hybrid fiber-fabrication process[J]. Optical Materials Express, 2017, 7(7): 2336-2345.
- [2] Liang X L, Zhong M H, Xu T S, et al. Mid-infrared single-mode Ge-As-S fiber for high power laser delivery[J]. Journal of Lightwave Technology, 2022, 40(7): 2151-2156.
- [3] Sincore A, Cook J, Tan F, et al. High power single-mode delivery of mid-infrared sources through chalcogenide fiber[J]. Optics Express, 2018, 26(6): 7313-7323.
- [4] Sanghera J S, Busse L E, Aggarwal I D, et al. Infrared fibers for defense against MANPAD systems[J]. Proceedings of SPIE, 2005, 5781: 7-14.

- [5] 孙宏宇, 谢欣, 卢鑫. 基于光纤传输的柔性红外光学成像系统设计[J]. 光电技术应用, 2021, 36(3): 11-14.  
Sun H Y, Xie X, Lu X. Design of flexible infrared optical imaging system based on optical fiber transmission[J]. Electro-Optic Technology Application, 2021, 36(3): 11-14.
- [6] Standel R R, Hendrickson R E. Infrared fiber optics techniques [J]. Infrared Physics, 1963, 3(4): 223-227.
- [7] 杨克羽, 孙伟路, 盛俊凯, 等. 基于补偿层叠挤压的全固态硫系布拉格光纤[J]. 中国激光, 2024, 51(2): 0206006.  
Yang K Y, Sun W L, Sheng J K, et al. All solid-state chalcogenide Bragg fiber based on compensated-stacking extrusion[J]. Chinese Journal of Lasers, 2024, 51(2): 0206006.
- [8] 张豪, 郭海涛, 许彦涛, 等. 用于红外激光传输的硫系玻璃光纤研究进展[J]. 中国激光, 2022, 49(1): 0101007.  
Zhang H, Guo H T, Xu Y T, et al. Research progress in chalcogenide glass fibers for infrared laser delivery[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(1): 0101007.
- [9] Dianov E M, Petrov M Y, Plotnichenko V G, et al. Estimate of the minimum optical losses in chalcogenide glasses[J]. Soviet Journal of Quantum Electronics, 1982, 12(4): 498-499.
- [10] art photonics GmbH. Art photonics datasheet mid-IR-Chalcogenide-fiber[EB/OL]. [2024-01-17]. <https://artphotonics.com/product/chalcogenide-mid-ir-fibers/>.
- [11] Corporation IRflex. IRflex-IRF-S-Series-MWIR-fiber-datasheet [EB/OL]. (2023-07)[2024-01-17]. <https://irflex.com/products/irf-s-series/>.
- [12] He C J, Xiao X S, Xu Y T, et al. Numerical and experimental investigations on the propagation property of a mid-infrared  $7 \times 1$  multimode fiber combiner[J]. Optics Express, 2023, 31(13): 22113-22126.
- [13] Qi S S, Li Y B, Huang Z X, et al. Flexible chalcogenide glass large-core multimode fibers for hundred-watt-level mid-infrared  $2-5 \mu\text{m}$  laser transmission[J]. Optics Express, 2022, 30(9): 14629-14644.
- [14] Shiryaev V S, Churbanov M F. Recent advances in preparation of high-purity chalcogenide glasses for mid-IR photonics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 475: 1-9.
- [15] Churbanov M F, Skripachev I V, Snopatin G E, et al. The problems of optical loss reduction in arsenic sulfide glass IR fibers [J]. Optical Materials, 2020, 102: 109812.
- [16] Devyatikh G G, Churbanov M F, Scripachev I V, et al. Middle infrared As-S, As-Se, Ge-As-Se chalcogenide glass fibers[J]. International Journal of Optoelectronics, 1992, 7(2): 237-254.
- [17] Nguyen V Q, Sanghera J S, Pureza P, et al. Fabrication of arsenic selenide optical fiber with low hydrogen impurities[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(11): 2849-2851.
- [18] Wu Z H, Xu Y S, Qi D F, et al. Progress in preparation and applications of Te-As-Se chalcogenide glasses and fibers[J]. Infrared Physics & Technology, 2019, 102: 102981.
- [19] Velmuzhov A P, Sukhanov M V, Zernova N S, et al. Preparation of  $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$  glasses with low hydrogen and oxygen impurities content for middle IR fiber optics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 521: 119505.

## Fabrication and Mid-Infrared Laser Transmission Performance of Ultra-Low Loss Chalcogenide Glass Fibers

Xu Yantao<sup>1</sup>, Guo Haitao<sup>1\*</sup>, Xiao Xusheng<sup>1</sup>, Li Man<sup>2</sup>, Yan Mengmeng<sup>2</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics of Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, Shaanxi, China;

<sup>2</sup>National Key Laboratory of Electromagnetic Space Security, Tianjin 300308, China

### Abstract

**Objective** With the continuous development of infrared optics, the demand for infrared laser transmission in such fields as national defense and security, biomedicine, and advanced manufacturing is becoming increasingly urgent, and therefore infrared energy transmission fibers are receiving increasing attention. The chalcogenide glass, as an excellent infrared material, features a wide transmission range, stable physic-chemical properties, and easy fiber formation, which makes it an ideal material for infrared energy transmission fibers. The high optical loss of domestically produced chalcogenide glass fibers currently limits their widespread applications. The origin of the optical loss for chalcogenide glass fibers mainly includes the absorption loss of C, H, O, and other impurities; scattering loss caused by heterogeneous particle impurities and striae; scattering loss caused by the interface defects between the core and cladding. For suppressing the absorption loss and scattering loss in chalcogenide glasses and obtaining ultra-low loss fibers, gas (chlorine gas)-gas (glass vapor) and solid (aluminum)-liquid (glass melt) chemical reactions are employed to reduce the absorption loss of fibers. A three-dimensional laser microscopic imaging system is established and adopted to detect micron- and submicron-sized defects inside the glass and fiber, and the preparation process is correspondingly optimized to reduce the scattering loss of fibers. The laser energy transmission experiments of fiber laser (wavelength is  $2.0 \mu\text{m}$ ) and dual wavelength optical parameter oscillator (OPO) laser (wavelength is  $3.8 \mu\text{m}$  and  $4.7 \mu\text{m}$ ) are also carried out.

**Methods** High purity S and As elements are utilized to prepare rod ( $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ ) and tube ( $\text{As}_{39}\text{S}_{61}$ ). S distilled at  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  and As sublimed at  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  are encapsulated in the ampoule and then melted at  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  for 12 h to obtain preform glasses.



Further, hydrogen impurities with the high purity  $\text{Cl}_2$  are eliminated.  $\text{Cl}_2$  is introduced into the molten glass and the quantity of flow is 5 ml/min for 300–600 s. The glass is melted again to allow a reaction between the  $\text{Cl}_2$  and hydrogen ions. Then the melted product is distilled under a dynamic vacuum to eliminate any gaseous byproducts from the reaction with  $\text{Cl}_2$ . The third step is to eliminate oxygen impurities with elemental aluminum. Al foils with a mass fraction of 0.3% are introduced into the glass and melted at 600 °C. Oxygen impurities react with Al foils to form  $\text{Al}_2\text{O}_3$  which is left on the surface of Al foils, thus obtaining high-purity glasses. The optical fiber is prepared by the rod-in-tube method. The core and cladding diameters are 200  $\mu\text{m}$ /250  $\mu\text{m}$  for multi-mode fiber and 9  $\mu\text{m}$ /140  $\mu\text{m}$  for single-mode fiber, respectively. The single-mode fiber can maintain single-mode transmission in the 3–5  $\mu\text{m}$  band. The fiber is drawn at about 320 °C in a nitrogen-protected environment. The optical fiber loss is measured by the cutback technique and the scattering intensity of the chalcogenide glasses and fibers are examined by a highly sensitive InGaAs detector from the direction perpendicular to the light path (Fig. 4).

**Results and Discussions** The additive amounts of  $\text{Cl}_2$  are 300, 480, and 600 s, and the samples are recorded as C1, C2, and C3, respectively. The absorption spectra of C1, C2, and C3 samples show that with the increasing  $\text{Cl}_2$ , the absorption intensity at 4.1  $\mu\text{m}$  decreases significantly while the absorption intensity rises gradually at 7.6  $\mu\text{m}$  (Fig. 5). Hydrogen impurities are effectively removed when  $\text{Cl}_2$  is employed to purify the chalcogenide glasses for reducing the H—S absorption at 4.1  $\mu\text{m}$ . However, more oxygen impurities are also introduced into the glass due to the hydrophilicity of  $\text{Cl}_2$ , which enhances the absorption intensity of As—O impurities at 7.6  $\mu\text{m}$ . For further elimination of oxygen impurities, aluminum is introduced into the C3 glass, with the sample signed as C3A. The absorption intensity at 7.6  $\mu\text{m}$  decreases significantly and the mass fraction of oxygen impurities reduces from 1.55% to 0.22% (Fig. 6). There is a linear relationship between the mass fraction of oxygen and absorption coefficient at 7.6  $\mu\text{m}$  in chalcogenide glasses (Fig. 7). The striae of the glass is compared for three samples quenched from three different temperatures of 400, 450, and 500 °C, and the results show that the sample quenched at 450 °C has the best uniformity (Fig. 8). The scattering intensity of these three samples also confirms the above conclusions. The gray values of the scattering image for samples quenched at 450 °C are more concentrated in the low grade region, which means that the background scattering intensity at 450 °C is the lowest (Fig. 9). The fiber attenuation is 0.150 dB/m, 0.087 dB/m at 4.778  $\mu\text{m}$  for C3 and C3A samples respectively (Fig. 11). A laser power output of 6.10 W is obtained in a single-mode fiber when the input power is 12.30 W at 2.0  $\mu\text{m}$  wavelength. The transmission efficiency is about 50%. The output power of 6.12 W is obtained in a multi-mode fiber when the input power is 10.20 W at 3.8  $\mu\text{m}$  and 4.7  $\mu\text{m}$  wavelength. The transmission efficiency is about 59% (Fig. 13).

**Conclusions** The purification technique of chalcogenide glasses is studied.  $\text{Cl}_2$  is introduced in chalcogenide glasses to eliminate the hydrogen impurities, and the absorption caused by hydrogen impurities decreases with the  $\text{Cl}_2$  input volume. However, the As—O absorption intensity rises gradually at 7.6  $\mu\text{m}$ , and the absorption coefficient is linearly proportional to the mass fraction of oxygen. The mass fraction of oxygen impurity in the glass is reduced from 1.55% to 0.22% by introducing the reducing agent aluminum. A detection system is set up for examining the defects in the glass using the scattering technique. The glass quenched at 450 °C has the least defects. The glass fiber with a loss of 0.087 dB/m (@4.778  $\mu\text{m}$ ) is prepared. The output power of 6.10 W is obtained when the input power is 12.30 W at 2.0  $\mu\text{m}$  wavelength for single-mode fiber, and the transmission efficiency is about 50%. Meanwhile, the transmission efficiency is about 59% for multi-mode fiber at 3.8  $\mu\text{m}$  and 4.7  $\mu\text{m}$  wavelength. The laser damage of the end face is mainly caused by the position deviation generated by thermal expansion, which restricts the transmission power of optical fibers. The transmission power of optical fibers is expected to be further improved by adding a fiber cooling system and reducing energy penetration.

**Key words** material; infrared fiber; chalcogenide glass; ultra-low loss; laser transmission; laser damage