

低损耗芯包结构 Ge-Sb-Se 硫系玻璃光纤的制备与性能研究

许彦涛, 郭海涛, 陆敏, 韦玮, 彭波

(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)

摘要: 为解决锗(Ge)基硫系玻璃光纤损耗相对较高等问题,采用物理和化学除杂相结合的工艺,制备出了高纯 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 硫系玻璃,显著降低了红外波段 C、H、O 杂质吸收。应用真空高速旋转法,制备出了壁厚均匀、光学质量优异的 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{50}\text{S}_2$ 硫系玻璃皮管。采用棒管法拉制出外径 $50\pm 1.5\ \mu\text{m}$ 、具有芯包结构的 Ge-Sb-Se 硫系玻璃光纤,光纤弯曲半径为 5 mm,红外波段吸收基线为 2.2 dB/m(2.87 μm 和 4.5 μm 处除外)。

关键词: 硫系玻璃; Ge-Sb-Se 玻璃; 杂质消除; 棒管法; 光纤

中图分类号: TN213; TQ171.77 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)01-0182-06

Preparation and properties of low-loss core-cladding structural Ge-Sb-Se chalcogenide glass fibers

Xu Yantao, Guo Haitao, Lu Min, Wei Wei, Peng Bo

(State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China)

Abstract: For solving the problems about Ge system chalcogenide glass fiber's relatively high loss, etc, high-purity $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ glass was prepared by chemical and physical methods of purification. The absorptions caused by C, H, O impurities were obviously reduced in IR band. $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{50}\text{S}_2$ chalcogenide glass tube with precision wall and fine optical properties was prepared by means of tube-rotating technique. Fibers with core-cladding structure were drawn by rod-in-tube method. The diameter of the fiber is $50\pm 1.5\ \mu\text{m}$ and the bending test showed the diameter of the circle is 5 mm. The fiber loss is 2.2 dB/m (except those at 2.87 and 4.5 μm).

Key words: chalcogenide glass; Ge-Sb-Se glass; impurities eliminating;
rod-in-tube method; fibers

收稿日期: 2014-05-05; 修订日期: 2014-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(61177084)

作者简介: 许彦涛(1983-), 男, 助理研究员, 硕士, 主要从事特种玻璃及光纤方面的研究。Email: xuyantao@opt.ac.cn

0 引言

近年来,随着红外传输、光信息调制、红外激光产生及放大等应用领域的不断发展,红外介质材料受到越来越多的关注。硫系玻璃因其良好的成玻性能、较宽的红外透过范围、大的非线性折射率、低的声子能量、良好的机械可加工能力而成为红外材料的研究重点^[1-3]。

硫系玻璃光纤除具备硫系玻璃的优点外,还兼具光纤的优良特性,如体积小、易弯曲,利于器件的集成化、小型化。另外还可通过灵活的结构设计制备诸多特殊功能的器件。目前其已在空间探测、红外成像、激光传输、光电子器件等诸多领域获得了应用。美军研制的红外导弹防御系统,将红外激光按照飞机、导弹尾焰的真实比例进行混合模拟,用红外光纤传输至输出端,施放假信号对敌方卫星及红外制导导弹实施干扰^[4]。法国雷恩第一大学为欧洲宇航局的达尔文计划研制在 6~18 μm 窗口具有良好传输性能的单模硫系玻璃光纤,用于探测外太空类地行星大气中 H_2O 、 O_3 和 CO_2 的含量,借以判断是否存在外星生命^[5]。麻省理工学院设计了几种由导体(锡)-半导体(硫系玻璃)-绝缘体(聚合物)三类材料构成的微结构复合光纤,用于光电探测领域^[6]。

硫系玻璃光纤中研究起步最早、最为成熟的是 As-基硫系玻璃体系。国内外许多研究机构对硫系玻璃的提纯技术和光纤的制备工艺进行了研究。2006 年,法国雷恩第一大学采用改进的浇铸法获得了具有包层的光纤预制棒,拉制出具有芯包结构的 Te-As-Se 光纤,在 9~11 μm 间损耗为 1~3 dB/m^[7]。俄罗斯高纯物质研究所系统研究了 As-基硫系玻璃的除杂技术,制

备出羟基含量不超过 1 ppb(1 ppb=10⁻⁹)的 As_2S_3 玻璃,获得目前损耗最低的硫系玻璃光纤——12 dB/km (@3.0 μm)^[8]。北京玻璃研究院在国内率先开展了 As-基硫系玻璃光纤的研制。设计了一套独具特色的氩气加压硬质玻璃双坩埚拉丝装置,制备出了具有芯包结构的 As_2S_3 和 As-Se-Te 光纤,其损耗分别为 1.32 dB/m (@2.4 μm)和 0.9 dB/m (@4.55 μm)^[9-10]。

As-基硫系玻璃的缺点在于它转变温度较低,应用受限,并且 As 有剧毒,对人和环境具有潜在危害。Ge-Sb-Se 体系作为另一大类硫系玻璃,具有环境友好无毒、玻璃转变温度高、红外透过范围宽、机械可加工性能好等优点^[11],可广泛应用于中远红外传输、中红外激光产生、红外传感等领域,尤其适用于生物监测和医疗。文中以 $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 为基质材料,针对 Ge-Sb-Se 体系杂质吸收较高、光纤预制棒制备及光纤拉制工艺苛刻等缺点,系统研究其 C、H、O 除杂工艺,探索硫系玻璃旋转制管技术,同时采用对丝径和芯包比更易控制的棒管法,制备具有芯包结构的硫系玻璃光纤,并对光纤性能进行表征。

1 试验

1.1 试验原料及装置

试验原料均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。Ge, Sb, Se, S 纯度为 99.9999%, Al 纯度为 99.99%, TeCl_4 纯度为 99.9%。在高纯氮气保护的手套箱中称量, H_2O 、 O_2 含量小于 2 ppm(1 ppm=10⁻⁶)。称量好的原料放入特殊设计的石英管件中,见图 1。石英管采用国产低羟基管(羟基含量小于等于 3 ppm),使用前按下述工艺处理:首先用浓度为 25% 的氢氟酸浸泡 20 min,之后依次用去离子水、无水乙醇清洗干净,置于真空干燥箱中,在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 10 h。

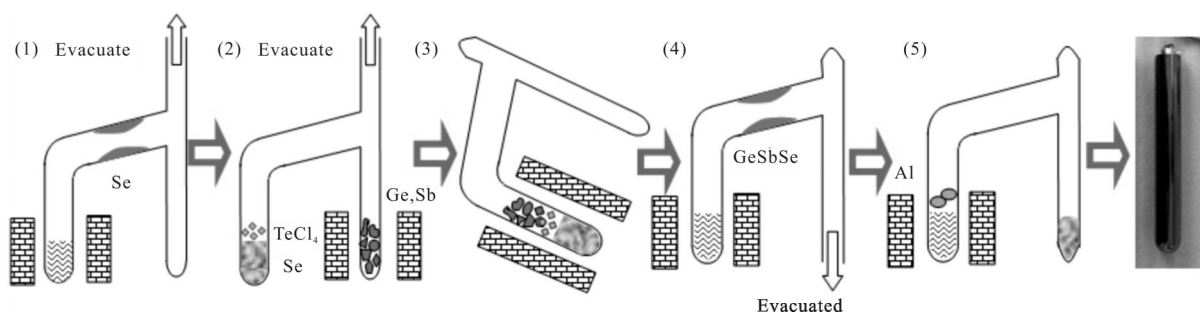


图1 开放式蒸馏工艺流程图

Fig.1 Open-type distilled process flow chart

1.2 制备工艺

1.2.1 芯棒制备

玻璃芯棒组分选用 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$, 总重 80 g。制备采用开放式蒸馏工艺, 步骤如下: (1) 按配方称量 Se, 置于石英管件左管中。用分子泵机组抽真空至 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, 同时加热 Se, 使其缓慢蒸发至横梁位置遇冷凝结。蒸完后加热横梁, Se 在重力作用下回流至左管, 重复该蒸馏操作多次。(2) 称量 Ge, Sb 装入右管中, 左管中引入一定量的 TeCl_4 。抽真空, 同时加热右管。之后用甲烷-氧气火焰将石英管封口, 并将 Ge、Sb 移至左管。(3) 将石英管放入摇摆炉中, 左管升温至 $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 右管端温度为 $950 \text{ }^\circ\text{C}$, 熔制 20 h, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 出炉淬冷。(4) 将石英管右管底部敲开, 接入真空泵。左管置于马弗炉中, 在真空环境下蒸馏, 完毕后加入一定量的 Al, 封口。(5) 石英管再次放入摇摆炉中, 熔制 12 h。之后控制左右两管温度差, 将玻璃熔液缓慢蒸馏至右管。出炉退火, 得到高纯玻璃芯棒。

1.2.2 皮管制备

硫系玻璃皮管采用真空高速旋转法制备得到。旋转炉设备及工作原理示意图见图 2。电热炉分为上、下两部分, 可沿导轨上下单独移动。皮管玻璃的组分为 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{36}\text{S}_2$ 。制管前先按前述熔制工艺制备高纯皮

管玻璃熟料, 将熟料封入石英管, 装入旋转炉。升温并启动可调电机 1、2, 使玻璃熔液充分混合均匀。停止可调电机 2, 调整旋转炉处于水平状态。可调电机 1 转速调至 3000 rad/min 。移开电炉, 用水雾喷枪使石英管急速冷却, 之后将石英管迅速转移至退火炉中。用氢氟酸将石英管腐蚀溶解, 得到玻璃皮管。

1.2.3 光纤制备

光纤采用棒管法制备, 见图 3。拉丝全程在高纯氮气保护下进行, 拉丝温度 $390 \text{ }^\circ\text{C}$, 拉丝速度 5 m/min , 光纤丝径 $50 \text{ }\mu\text{m}$ 。在拉丝过程中保持芯棒和皮管间为负压。

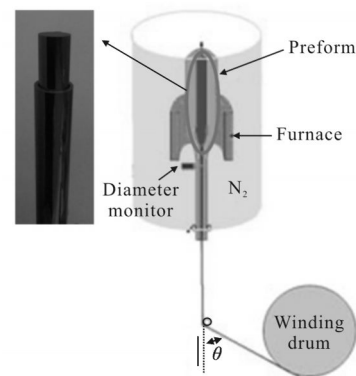


图 3 棒管法拉丝原理图

Fig.3 Schematic graph of rod-in-tube process for drawing fibers

1.3 性能测试及表征

X 射线光谱分析利用荷兰菲利普 PW-3040 型 X 射线衍射仪。玻璃中远红外光谱测试采用 BRUKER VERTEX70 型傅里叶光谱仪, 样品双面抛光, 厚度 5 mm 。DSC-TG 曲线采用耐驰 Netzsch STA 449c 综合热分析仪测试得到, 精度 $\pm 1 \text{ K}$, 升温速率 10 K/min 。折射率测试采用西安应用光学研究所的 R198A 型折射率测量仪, 测试样品为 20° 楔形试样。光纤损耗测试采用传统的剪断法在室温下进行, 通过与傅里叶光谱仪配套的外接光纤测试系统进行测试, 所用光纤长度为 1 m , 剪断后长度在 $0.3 \sim 0.5 \text{ m}$ 之间, 光纤切割使用 PHOTON KINETICS 的光纤切割刀, 端面未处理。光纤直径测试采用 OLYMPUS-BX51M 显微镜, 测试前光纤端面经过抛光。

2 试验结果与分析

2.1 玻璃性质分析

图 4(a) 为 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃的 XRD 谱线, 由图 4(a)

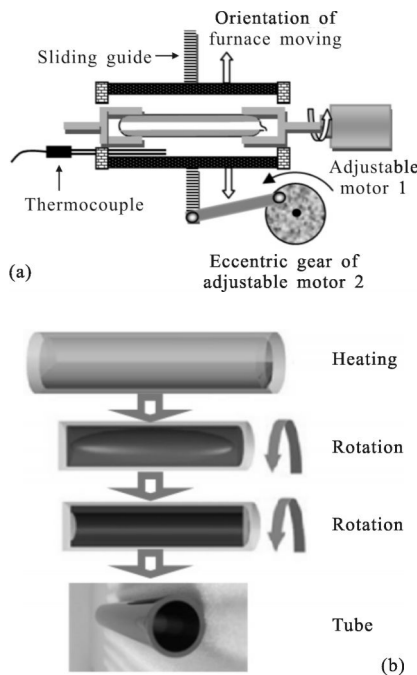


图 2. 旋转炉结构及工艺原理

Fig.2 Framework of rotational machine and schematic graph of preparation tube

可以看出, XRD 谱线为宽泛的衍射峰, 呈典型的玻璃态衍射特征。图 4(b) 为红外相机拍摄的玻璃样品的红外热像图, 热源为 100 W 白炽灯, 其表面的文字经样品后可清晰成像, 表明制备的芯棒内部均匀, 没有明显的气泡、结石和条纹等缺陷。图 4(c) 为 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃的 DSC-TG 曲线, 测得玻璃的转变温度 T_g 和析晶起始温度 T_x 分别为 308.3 °C 和 483.9 °C, 析晶起始温度 T_x 和转变温度 T_g 的差值 ΔT 约为 175 °C, 表明该组分玻璃具有优异的热稳定性, 利于制备光纤。

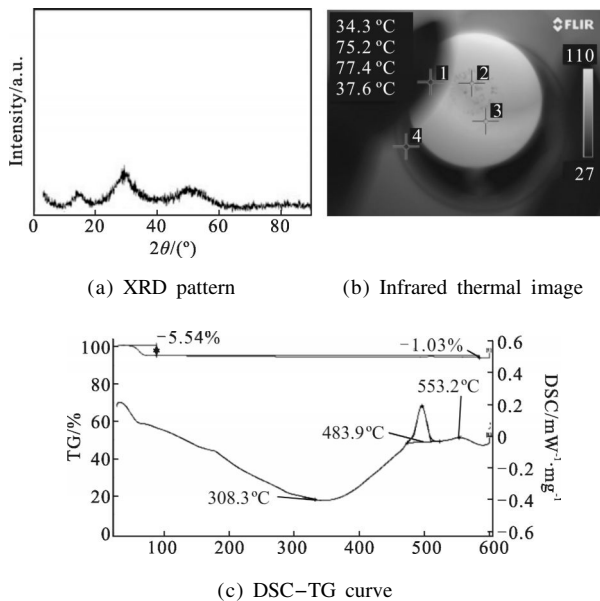


图 4 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃的 XRD 谱线、热成像图和 DSC-TG 曲线
Fig.4 XRD pattern, infrared thermal image and DSC-TG curve of $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ glasses

图 5 为玻璃样品的中远红外透过光谱。A 谱线为未采用任何处理工艺直接应用传统熔融-淬冷法制备的样品光谱。可以看出, 样品 A 在 2~16 μm 波段主要存在 6 处杂质吸收峰, 分别为 2.87 μm 处的 O-H 键伸缩振动吸收峰、4.5 μm 处的 Se-H 键振动吸收峰、4.95 μm 处的 C 吸收峰、6.3 μm 处的 H-O-H 弯曲振动吸收峰和 7.9 μm 及 12.8 μm 处的 Ge-O 键吸收峰; B 谱线为开放式蒸馏工艺制备试样的光谱。样品 B 中 O-H、Se-H、C、 H_2O 以及 7.9 μm 处的 Ge-O 杂质吸收均得到了有效消除, 12.8 μm 处的 Ge-O 键吸收也得到极大的改善。

玻璃样品中的 C 杂质主要来源于 Se 原料中的碳氢化合物^[21]。H、O 杂质的来源主要为原料表面的氧化层和吸附水以及石英管壁中的结构水。文中通过设计采用合适的制备工艺可有效消除杂质: 在步

骤(2)对 Se 的反复蒸馏过程中, Se 原料表面的氧化层和吸附的游离水得到了有效去除。在步骤(4)中, 引入的 TeCl_4 与玻璃熔液中的 H 杂质反应生成 HCl, 并经步骤(5)的开放式蒸馏工艺排出。此为该工艺的关键步骤, 可有效降低玻璃中 H 杂质含量。为了消除 O 杂质, 引入了除氧剂 Al。Al 与 O 反应生成稳定的 Al_2O_3 , 最后在步骤(6)的整体蒸馏过程中, Al_2O_3 和 C 等杂质由于饱和蒸汽压小而留在左管, 右管中得到高纯玻璃。

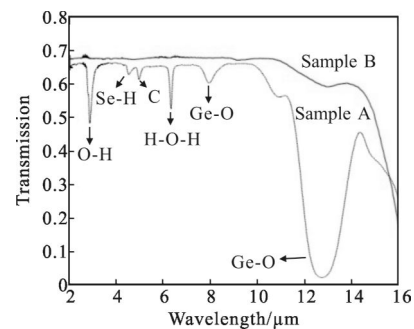


图 5 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃试样中远红外透过光谱
Fig.5 IR transmission spectra of $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ glasses

图 6 为 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60-x}\text{S}_x$ ($x=0, 1, 2$) 玻璃在 4 μm 处的折射率测试结果。可以看出, 折射率随着 S 的摩尔含量增加而降低, 二者近似满足线性关系。拟合得到折射率 n 与 S 的摩尔含量 x 间的关系为:

$$n = -0.0044x + 2.6233 \quad (1)$$

这一结果可为包层材料折射率的设计提供依据。

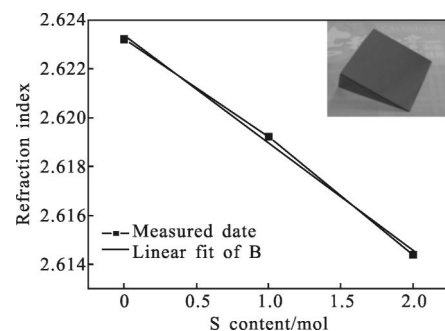


图 6 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60-x}\text{S}_x$ ($x=0, 1, 2$) 玻璃在 4 μm 处的折射率(内图为测试用楔形样)
Fig.6 Refraction indices of $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60-x}\text{S}_x$ ($x=0, 1, 2$) glasses at 4 μm wavelength(the inset is a picture of wedge-shaped sample)

2.2 光纤性能分析

图 7(a) 为制备的 Ge-Sb-Se 玻璃光纤的实物图。芯棒和皮管在 4 μm 处的折射率分别为 2.623 2、2.614 4, 计算得到光纤的数值孔径(NA)为 0.21。制备

的棒管表面光洁完好,呈镜面,尤其是皮管内壁系玻璃冷却后形成的自然表面,无缺陷、无损伤,利于光纤损耗的降低。采用棒管法连续拉制出外径 $50\ \mu\text{m}$ 、芯径 $40\ \mu\text{m}$ 、长 $2\ \text{km}$ 的光纤,其表面光亮,无析晶现象。由图 7(b)可以看出,该光纤在未涂覆保护层的情况下依然具有优异的机械性能,测得弯曲半径为 $5\ \text{mm}$ 。增加涂覆层后,机械性能可进一步提高。选取光纤不同位置,利用显微镜测得光纤端面直径的分布,结果见图 7(c)(内图为显微镜下的光纤截面)。光纤丝径波动范围为 $50\pm 1.5\ \mu\text{m}$,稳定性很好。通过提高拉丝炉温区的稳定性以及拉丝机械控制系统的精度可进一步提高丝径的稳定性。

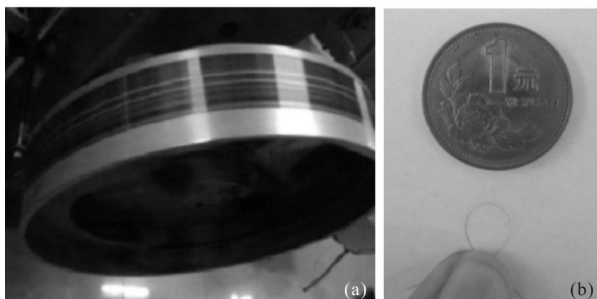


图 7 Ge-Sb-Se 玻璃光纤实物图、弯曲性能及光纤直径测试

Fig.7 Images of Ge-Sb-Se glass fiber, bending test and measurement of fiber diameter

图 8 为 Ge-Sb-Se 光纤的吸收损耗谱。与图 5 中 B 谱线相比,O-H、Se-H 和 Ge-O 3 个吸收峰重新出现。这是由于该图谱是用长度差大于 $500\ \text{mm}$ 的光纤测得的,光程是前者的 100 多倍,微量杂质吸收经放大后呈现出显著的吸收峰。

光纤损耗基线约为 $2.2\ \text{dB/m}$,O-H 键和 Se-H 键吸收峰的损耗分别为 $4.5\ \text{dB/m}$ 和 $3.25\ \text{dB/m}$ 。根据 O-H 键和 Se-H 键的消光系数(分别为 $10\ \text{dB}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{ppm}^{-1}$ 、 $1\ \text{dB}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{ppm}^{-1[8]}$),计算得光纤中 O-H 和 Se-H 杂质的浓度分别为 $0.45\ \text{ppm}$ 和 $3.25\ \text{ppm}$ 。试验所用石

英管的羟基含量为 $3\ \text{ppm}$,对玻璃中羟基含量的影响已不能忽略,因此进一步降低玻璃 H、O 杂质需选用羟基含量小于 $0.2\ \text{ppm}$ 的光纤级超低羟基石英管,并选择杂质含量更低、纯度更高的原料。

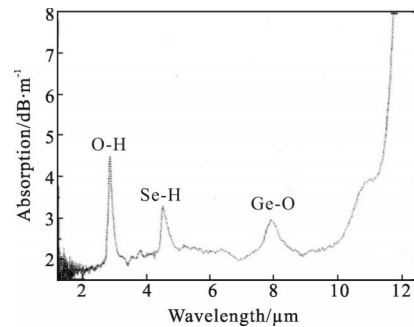


图 8 Ge-Sb-Se 无涂覆光纤的损耗光谱

Fig.8 Optical attenuation of the Ge-Sb-Se fiber without coating

3 结论

通过上述分析,可以得出以下结论:

(1) 采用开放式蒸馏工艺制备出高纯 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 硫系玻璃芯棒。O-H 和 Se-H 杂质的浓度分别为 $0.45\ \text{ppm}$ 和 $3.25\ \text{ppm}$; 利用旋转制管技术制备出壁厚均匀的 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{38}\text{S}_2$ 玻璃皮管,皮管内壁系玻璃熔液冷却后形成的自然表面,无缺陷无损伤,光学质量优异。

(2) 应用棒管法拉制出丝径 $50\ \mu\text{m}$ 的光纤。该光纤机械性能优异,弯曲半径为 $5\ \text{mm}$ 。中红外波段的吸收基线为 $2.2\ \text{dB/m}$ 。

(3) 进一步降低 H、O 杂质可从两方面着手:选用纯度更高的原料;选用羟基含量小于 $0.2\ \text{ppm}$ 的光纤级超低羟基石英管。

参考文献:

- [1] Dai Shixun, Chen Hui Guang, Li Maozhong, et al. Chalcogenide glasses and their infrared optical applications [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41 (4): 847-852. (in Chinese)
戴世勋, 陈惠广, 李茂忠. 硫系玻璃及其在红外光学系统中的应用. *红外与激光工程*, 2012, 41(4): 847-852.
- [2] Guo Haitao, Hou Chaoqi, Gao Fei, et al. Third-order nonlinear optical properties Ge-Sb-Cd-S chalcogenide glasses[J]. *Optics Express*, 2010, 18: 23275-23284.
- [3] Guo Haitao, Xu Yantao, Chen Hongyan, et al. Near-and

- mid-infrared emissions of Dy^{3+} doped and $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped lead cesium iodide modified chalcogenide glasses [J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 148: 10–17.
- [4] Sanghera J S, Busse L E, Aggarwal I D, et al. Infrared fibers for defense against MANPAD systems[C]//SPIE, 2005, 5781: 7–14.
- [5] Sylvain Danto, Patrick Houizot, Catherine Boussard-Pledel, et al. A family of far-infrared-transmitting glasses in the Ga-Ge-Te system for space applications [J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1847–1852.
- [6] Sorin F, Abouraddy A F, Orf N, et al. Multimaterial photodetecting fibers—a geometric and structural study [J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 3872–3877.
- [7] Shiryayev V S, Boussard-Pledel C, Houizot P, et al. Single-mode infrared fibers based on Te-As-Se glass system [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2006, 127: 138–143.
- [8] Churbanov M F, Snopatin G E, Shiryayev V S, et al. Recent advances in preparation of high-purity glasses based on arsenic chalcogenides for fiber optics[J]. *J Non-cryst Solids*, 2011, 351: 2352–2357.
- [9] Yanh Kewu, Wu Peilan, Wei Guosheng. As-S infrared glass fiber with a core-cladding structure [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1993, 21(1): 66–69. (in Chinese) 杨克武, 吴佩兰, 魏国盛. 具有芯皮结构的 As-S 玻璃红外光纤[J]. 硅酸盐学报, 1993, 21(1): 66–69.
- [10] Lv Buyun, Yang Kewu, Xue Hongkui, et al. 2 meter length IR coherent bundle of As-Se-Te glass fibers [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2001, 30(5): 357–360. (in Chinese) 吕步云, 杨克武, 薛洪逵, 等. 2 m 长 As-Se-Te 玻璃红外光纤传像束[J]. 红外与激光工程, 2001, 30(5): 357–360.
- [11] Abdel-Rahim M A, Moharram A H, Dongol M, et al. Experimental studies of the Ge-Sb-Se system [J]. *J Phys Chem Solids*, 1990, 51(4): 355–359.
- [12] Devyatikh G G, Churbanov M F, Scripachev I V, et al. Heterophase impurity inclusions in chalcogenide glass optical fibers [C]//SPIE, 1990, 1228: 116–126.