

挤压-堆积复合法制备 As_2S_3 红外硫系玻璃光子 晶体光纤及其特性研究

姜 晨, 聂秋华*, 汪 翠, 祝清德, 刘 硕, 廖方兴, 王训四, 戴世勋, 沈 祥

(宁波大学 高等技术研究院红外材料与器件实验室, 浙江 宁波 315211)

摘要: 在利用多极法优化设计光子晶体光纤结构的基础上, 充分结合挤压和堆积两种方法的优点, 提出了基于挤压-堆积的新型硫系光子晶体光纤制备技术, 利用 As_2S_3 硫系玻璃制备了三层孔环结构光子晶体光纤. 通过理论模拟分析得出了该光纤的色散特性和零色散点, 测试了 1 550 nm 近红外光纤激光在该光纤中的传输效果和纤芯光斑能量分布, 利用该光斑测试验证了该光纤在近红外的光能传输局部限制能力和光子晶体的光学初步控制现象.

关键词: 硫系玻璃; 红外; 光子晶体光纤; 结构设计; 光纤制备

中图分类号: TN253

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2015) 03-0078-06

光子晶体光纤(Photonic Crystal Fiber, PCF)是基于光子晶体特性的新型光纤, 它具有独特的传导模式和光纤结构. 折射率引导型光子晶体光纤是一类气孔辅助调节型光纤, 它通过调节包层中气孔的数量和分布来降低包层相对于纤芯的折射率, 实现全内反射传输的条件. 与传统结构光纤相比, 它具有可控模场面积、可控色散、低传输损耗、无截止单模传输及高双折射等独特性质. PCF 近年来正逐步应用于高功率能量传输、光纤放大器^[1]、光纤激光器^[2]等诸多领域.

但是石英基质 PCF 光纤的工作波长会受到石英材料红外截止波长的限制, 最长工作波长仅位于 2 μm , 因而无法满足中红外大气的第二窗口(3~5 μm 的分子特征频率区)和远红外第三窗口(8~12 μm 的分子结构指纹区)以及更远红外区域的应用. 随着红外材料和器件科学技术的发展, 研究者开始探索中远红外基质材料的 PCF, 以拓展光子晶体光纤在更长红外波段的应用领域. 硫系玻璃是以硫属元素为基础(硫、硒、碲)外加砷、锗、镓等元素组成的玻璃, 它在红外波长范围内有优良的

透过性能, 与石英玻璃相比, 它的红外截止波长从 3.5 μm 拓展到了 12~18 μm , 折射率高(2.0~3.5), 声子能量低(<350 cm^{-1}), 这样在石英玻璃不透的红外区域, 硫系玻璃就成为非常理想的红外光纤制备材料^[3].

近年来, 硫系 PCF 作为新型红外光器件备受关注, 美国海军实验室、美国麻省理工学院、法国雷恩第一大学、英国南安普顿大学等著名光电子研究机构纷纷开展了硫系 PCF 的研发工作. Monro 等人(英国南安普顿大学)在 2000 年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. 随后, 美国海军实验室在研究了 As_2Se_3 和 As_2S_3 光子带隙型 PCF 的红外传输特性后, 于 2006 年首次成功制备了光子带隙型硫系 PCF^[4-5]. 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的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, 光纤纤芯由三层空气孔围绕, 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. 同时具有传统石英 PCF 类似的蜂窝状结构、悬吊纤芯结构、六角晶格包层结构、

收稿日期: 2015-03-06.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journallg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(61377099, 61177087); 宁波市自然科学基金(2013A610118); 教育部新世纪优秀人才项目(NCET-10-0976); 浙江省 151 人才(第三层次)项目; 宁波大学王宽诚幸福基金; 宁波大学优秀学位论文培育基金(PY2012015).

第一作者: 姜晨(1988-), 男, 山东德州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 硫系玻璃制备及光纤性能. E-mail: jiangchen2007@163.com

*通信作者: 聂秋华(1954-), 男, 江西南昌人, 教授, 主要研究方向: 光纤通信、红外光学材料及器件等. E-mail: nieqiuhoa@nbu.edu.cn

竹笼网眼晶格包层结构等。

笔者改进了传统的硫系 PCF 制备方法, 充分结合堆积法和挤压法的优势, 制备了一种以 As_2S_3 硫系玻璃为基质的三层孔环光子晶体光纤, 并测试了 1550 nm 近红外激光在该光纤中的传输效果。通过理论模拟分析得出了该光纤的色散特性和零色散点, 通过光斑测试测定了该光纤的近红外导光效果。

1 实验

1.1 玻璃制备

使用传统的熔融-淬冷法制备了 As_2S_3 玻璃。玻璃原料: As 为 99.999%, S 为 99.9%。经过仔细称量后被放入石英安瓿中进行抽真空处理, 待真空度达到 2×10^{-4} Pa 时使用快氧焰封管。然后将含有玻璃原料的石英安瓿置于摇摆炉中在 850 °C 下加热 20 h 以确保玻璃熔体的均匀性。含有玻璃熔体的安瓿经高温熔制结束后在室温下被置于水中淬冷, 然后迅速转入退火炉中退火 8 h 以消除玻璃内部的应力。最后将玻璃锭切割为厚度 2 mm, 直径 16 mm 的薄片, 经双面抛光后进行相关测试。

1.2 挤压法制备 PCF 空心管

制备性能良好的硫系玻璃毛细管是采用堆积法制备硫系玻璃光子晶体光纤的第一步, 其中离心旋转法是制备空心管的最常见方法之一^[6]。旋转法制备硫系玻璃空心管的基本原理: 高温下液态的硫系玻璃随石英管高速旋转, 由于离心力的存在, 密度较大的液态玻璃被挤压到玻璃管内壁上, 密度较小的气体位于玻璃管的中间。随着石英玻璃管外表面温度的下降, 粘度上升, 玻璃逐渐凝固, 形成中空的玻璃管。然后经过退火等工艺得到硫系玻璃管。用这种方法可以制得内外表面都比较光滑的毛细管, 但是玻璃管的壁厚却很难均匀一致。由于玻璃管经拉制后只是按比例缩放并且基本保持原来的结构, 因此不能通过后期的拉制过程改变预制棒的同心度。虽然通过改进离心设备可以减小甚至消除硫系玻璃管的偏心问题, 但是毛细管制备过程中的缺陷却很难消除。因此采用离心法制备毛细管通常会使得硫系玻璃光子晶体光纤的损耗较高。此外玻璃液体从高温到低温的物理转变过程中因为热胀冷缩产生的体积变化

会导致旋转法产生的玻璃管中心孔偏大(中心孔直径比很难小于 1/3)。

针对以上不足, 使用挤压法制备了 As_2S_3 六边形中空毛细管单元。挤压法^[7-9]对具有较陡粘度-温度曲线或较易析晶的硫系玻璃非常适用。在这种方法中, 玻璃组合坯体被放置在挤压筒中并将温度加热至玻璃的软化温度以上, 然后在高压下将玻璃按某一固定的速率通过底部的模具挤出从而得到硫系玻璃空心管。在挤压法中, 较高的压强和较低的挤压温度可以非常有效地降低玻璃的析晶概率, 并且在挤压过程中, 玻璃表面不会受到机械损伤, 所以经挤压制得的硫系玻璃空心管内外表面的光洁程度远高于钻孔法, 而且通过设计各式模具可以挤压出任意内径的空心玻璃管, 这就克服了旋转离心法的尺寸局限性。本研究所设计的模具组合如图 1 所示。使用挤压法我们制得了几何结构规整、内外表面光滑、尺寸严格可控的空心 As_2S_3 玻璃管, 该 As_2S_3 六边形玻璃空心管如图 2 所示, 六面体空心管的孔径为 6 mm。

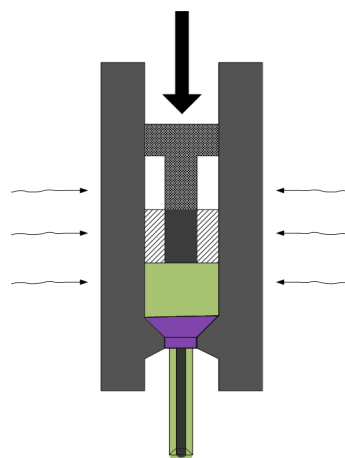


图 1 挤压制备空心管模具

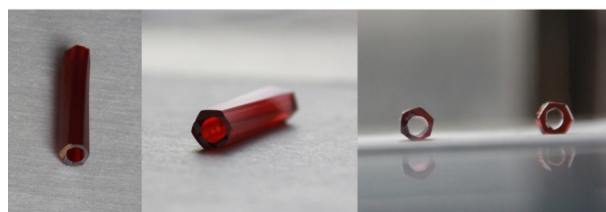


图 2 使用挤压法制备的六面体空心硫系玻璃管

1.3 PCF 的制备

图 3 为具有 3 层空气孔环的折射率引导型 As_2S_3 PCF 堆积结构示意图。在图 3 中纤芯直径为

0.2 mm, 玻璃毛细管的内径 d 为 0.95 mm, 毛细管堆积周期 A 为 1.48 mm, 占空 $R=d/A=0.95/1.48=0.641$.

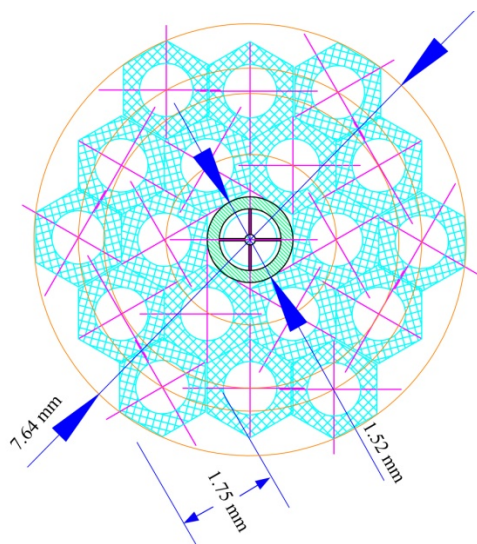


图3 具有3层空气孔环的折射率引导型 As_2S_3 PCF 堆积结构

将经压制得的截面边长为 8 mm 的六面体玻璃管在光纤拉丝塔上进行拉丝，制得了截面边长为 1.75 mm 的玻璃毛细管(图 4)，拉丝温度设定为 335 °C。图 5 展示了 As_2S_3 PCF 预制棒堆积过程：首先将外层带有 4 孔的芯层外面堆积 6 根边长为 1.75 mm 的六面体毛细管，使其形成图 5(b)中所示的双层孔环。按照图 3 中设计的结构，在 2 层孔的外围再次堆积 12 根毛细管(图 5(c))，最终制得如图 5(d)所示的 3 层孔环结构的折射率引导型 As_2S_3 PCF 预制棒。

在拉制 PCF 前，我们对图 5 中堆得的预制棒进行了预处理：首先在预制棒的外表面卷制厚度为 3 mm 的 PES 薄膜并用生料带扎紧固定；然后将其送入真空干燥箱进行抽真空处理，在 315 °C 下加热缩合 10 h；最后退火降至室温得到外表面经 PES 固化的光纤预制棒。这样做的优势是：(1)经真空缩合可以使各毛细管贴合更加紧密。(2)外层 PES 薄膜加

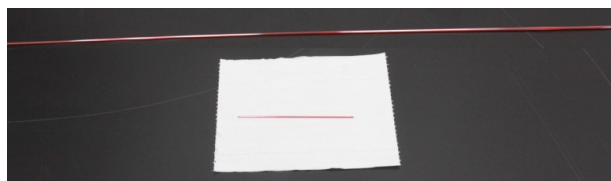


图4 拉制成的毛细管

热固化后可以防止拉丝过程中毛细管移位。(3)外层 PES 薄膜阻止了内部毛细管和空气直接接触，可以防止拉丝加热过程中氧化毛细管。(4)拉丝后 PES 在光纤外面形成涂覆层，可以极大地增强 PCF 的机械强度，从而保护脆弱的多孔 PCF。

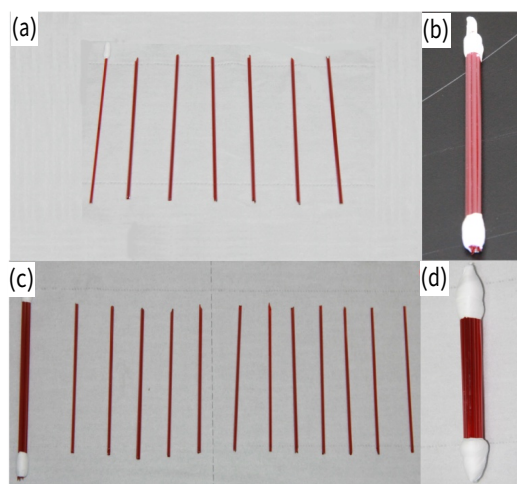


图5 As_2S_3 PCF 预制棒堆积过程

把经过 PES 加热缩合处理的光纤预制棒在自制的光纤拉丝塔上进行拉丝，拉丝塔的加热管为上开口下半开合的石英容器，拉丝的温度经过热电偶传感被电炉始终控制在 335 °C 左右，拉丝速度为 $0.5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ 。拉丝长度为 15 m，光纤直径为 300 μm 。堆积拉丝如图 6 所示，制得的光纤实物如图 7 所示。

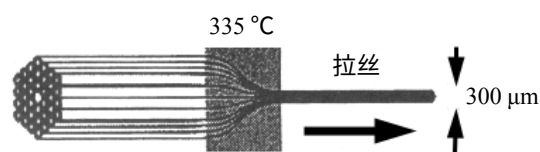


图6 堆积拉丝

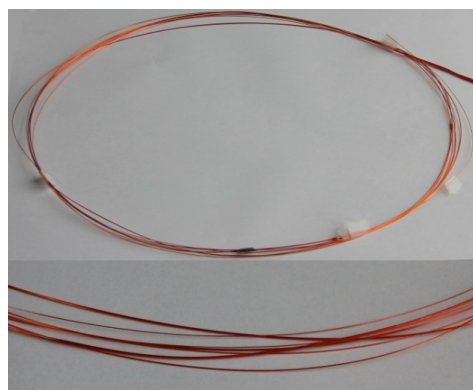


图7 光纤实物

使用二甲基乙酰胺溶液腐蚀掉光纤外面的涂层, 然后使用金刚石光纤切割刀截得光纤端面, 在超景深数码显微镜下观测光纤端面, 如图 8 所示. 图 8 中缺损的气孔和裂痕是在切割过程中玻璃碎裂造成. 用该方法制得的光纤色泽光亮, 未出现高温造成的析晶现象, 气孔基本没有塌陷, 但二三层晶包的移位较为明显, 这是由于拉丝过程中光纤受力不均造成的, 可通过稳定拉丝速度并尽量避免拉丝过程中的扭曲来减轻外层晶包的移位.



图 8 光学显微镜下 3 层孔 As_2S_3 PCF 光纤端面

2 结果及讨论

2.1 红外透过光谱

使用傅立叶红外光谱仪(Nicolet380)测试了 As_2S_3 玻璃样品在 $2.5\sim 25\ \mu\text{m}$ 波长中的红外透过光谱, 如图 9 所示. 样品具有良好的红外透过性能, 在中红外区域最大平均透过率达到 60%, 其红外截止边主要由低能量的多声子吸收所决定, 红外透过截止波长可以达到 $10\ \mu\text{m}$. 在整个红外光透范围内, 透过光谱上存在一些强度较大的吸收峰, 在 $2.9\ \mu\text{m}$ 处的吸收峰是由 OH 造成^[10], 与 S-H 键相对应的吸收峰位于 $4.0\ \mu\text{m}$ 处^[10], $6.3\ \mu\text{m}$ 处的吸收峰是由 H_2O 所引起^[11], 与 As-O 键相对应的吸收峰位于 $10.8\ \mu\text{m}$ 处, 我们可通过蒸馏提纯来有效地去除这些杂质吸收峰. 在玻璃原料中分别加入 200×10^{-6} 的除氧剂 Mg 和除氢剂 AlCl_3 抽真空后对玻璃进行蒸馏提纯, 结果如图 9 所示. 从图 9 可知, 经过提纯消除了大部分由 H_2O 、S-H、OH 所造成的吸收峰, 而且与 As-O 所对应的吸收峰值也在很大程度上有所下降. 经提纯后的 As_2S_3 玻璃在 $2\sim 8\ \mu\text{m}$ 透过率可达 70% (接近理论极限), 这样可非常有效地提高所制 PCF 的透光性.

为了验证长时间高温挤压过程对玻璃光透性能的影响, 我们进一步测试了经过挤压后 As_2S_3 的

红外透过光谱, 结果如图 10 所示. 从图 10 可知, 挤压前后玻璃样品的光透特性并无显著变化, 在 $2\sim 8\ \mu\text{m}$ 红外光透范围内, 其红外透过率仍保持在 70% 左右. 据相关研究表明^[12-13], As_2S_3 并无明显的析晶峰值温度, 所以长时间的受热挤压过程并未对玻璃的光透特性造成影响, 这为使用挤压法制备硫系 PCF 提供了重要的依据.

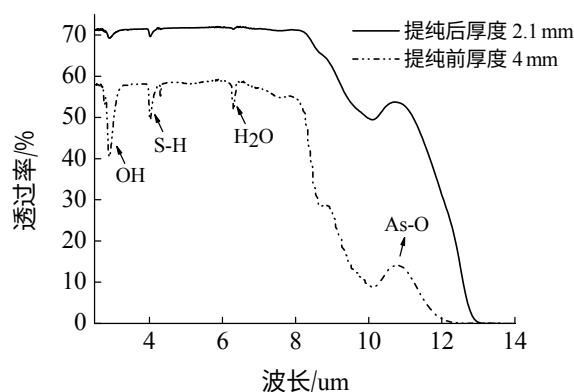


图 9 提纯前后 As_2S_3 玻璃的红外透过光谱

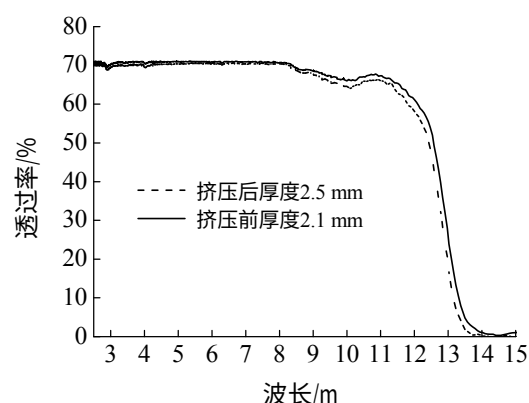


图 10 挤压前后 As_2S_3 的红外光透特性

2.2 理论模拟

使用多极法分析了我们设计的 As_2S_3 折射率引导型 PCF 的色散特性. 多极法是 1892 年由 Rayleigh 提出, 其原理是: 把电场和磁场分量在各圆柱坐标系中表示为 Bessel 函数的形式, 然后利用边界条件求解亥姆赫兹(Helmholtz)方程. 多极法非常适合用来分析具有圆形气孔的 PCF, 并且当气孔数量较少时其计算速度快而且精度高. 我们把模场作 Bessel 函数展开, 第 l 个气孔内的纵向电场极坐标展开式为^[14]:

$$E_z = \sum_{m=-\infty}^{\infty} [A_m^+ J(k_{\perp}^+ r_l) + B_m^+ H_m^l(k_{\perp}^+ r_l)].$$

$$\exp(im\phi)\exp(i\beta_z), \quad (1)$$

而在空气孔周围临近的介质中,其纵向电场可展开为:

$$E_z = \sum_{m=-\infty}^{\infty} [A_m^+ J(k_{\perp}^+ r_l) + B_m^- H_m^I(k_{\perp}^- r_l)] \cdot \exp(im\phi)\exp(i\beta_z), \quad (2)$$

其中: $k_{\perp}^+ = (k_0^2 n_+^2 - \beta^2)^{1/2}$ 和 $k_{\perp}^- = (k_0^2 n_-^2 - \beta^2)^{1/2}$ 分别为圆孔内外的横向波数; n_+ 为孔内的折射率, $n_+ = 1$; n_- 为基质材料的折射率, $n_- = 2.41$; $k_0 = 2\pi/\lambda$ 为自由空间波数. 纵向电场在孔 l 附近的驻波分量为 J_m , 由孔中心向包层散射的倏逝波分量为 H_m . 磁场强度 H_z 的表达式也可使用类似的方程来表达. 使用多极法模拟计算所得的色散特性如图 11 所示. 计算结果表明: $A=1.48$, $d/A=0.64$ 时, $3.6\sim 4.6\ \mu\text{m}$ 内色散绝对值小于 $50\ \text{ps}\cdot(\text{nm}\cdot\text{km})^{-1}$, 色散曲线近零平坦. 该光纤的零色散波长位于 $3.7\ \mu\text{m}$.

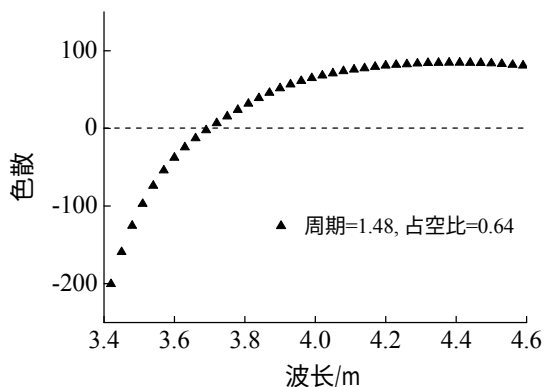


图 11 As_2S_3 PCF 的色散特性

2.3 导光效果

使用 $1550\ \text{nm}$ 激光对该 PCF 进行了导光效果测试. 实验所测得的光斑效果如图 12 所示. 由图 12 可见, 光线基本上被限制在纤芯中传输, 基模在纤芯中传输, 高阶模由于在包层中的传输损耗较大, 虽然在包层中有部分泄漏但不明显.

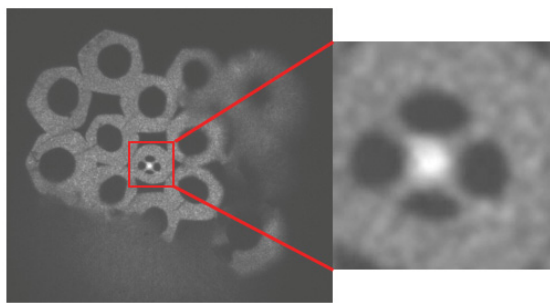


图 12 光纤光斑

图 13 是图 12 中光纤截面上的光强分布曲线, 横坐标零点表示纤芯位置. 从图 13 可知, 注入到纤芯的能量经过光纤传输, 在输出端测定的纤芯光强远大于包层中的光强. 整条曲线基本上呈高斯分布, 光能集中于纤芯中传输, 在第一层气孔处有部分光能泄露, 但 $50\ \mu\text{m}$ 外的二三层气孔中的光能就非常微弱了.

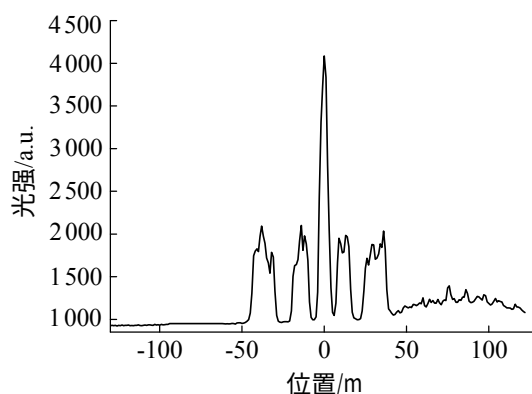


图 13 PCF 近场光强分布

3 结论

利用熔融淬冷法制备了 As_2S_3 硫系玻璃, 并研究其红外透过光谱. 在经过蒸馏提纯后该玻璃样品的红外透过率可以达到 70%. 以此为基质材料, 采用新型的挤压-堆积复合法制备了一种 3 层孔环的 As_2S_3 硫系玻璃光子晶体光纤. 该光纤直径为 $300\ \mu\text{m}$, $A=1.48$, $d/A=0.64$, 在 $3.6\sim 4.6\ \mu\text{m}$ 内色散绝对值小于 $50\ \text{ps}\cdot(\text{nm}\cdot\text{km})^{-1}$, 色散曲线近零平坦, 光纤零色散波长位于 $3.7\ \mu\text{m}$. 经实验测定, 近红外光在该光纤中传输效果良好, 基本符合预期的设计效果.

参考文献:

- [1] Limpert J, Liem A, Reich M, et al. Low-nonlinearity single-transverse-mode ytterbium-doped photonic crystal fiber amplifier[J]. Optics Express, 2004, 12(7):1313-1319.
- [2] Limpert J, Schreiber T, Nolte S, et al. High power air clad large mode area photonic crystal fiber laser[J]. Optics Express, 2003, 11(7):818-823.
- [3] 戴世勋, 於杏燕, 张巍, 等. 硫系玻璃光子晶体光纤研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2011, 48(9):1-10.
- [4] Shaw L, Sanghera J, Aggarwal I, et al. As-S and As-Se based photonic band gap fiber for IR laser transmission[J].

- Optics Express, 2003, 11(25):3455-3460.
- [5] Sanghera J S, Shaw L B, Pureza P, et al. Nonlinear properties of chalcogenide glass fibers[J]. International Journal of Applied Glass Science, 2010, 1(3):296-308.
- [6] Brilland L, Smektala F, Renversez G, et al. Fabrication of complex structures of holey fibers in chalcogenide glass [J]. Optics Express, 2006, 14(3):1280-1285.
- [7] Lee E, Taylor E. Two-die assembly for the extrusion of glasses with dissimilar thermal properties for fibre optic preforms[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 184(1):325-329.
- [8] Savage S D, Miller C A, Furniss D, et al. Extrusion of chalcogenide glass preforms and drawing to multimode optical fibers[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2008, 354(29):3418-3427.
- [9] Tao G, Shabahang S, Banaei E H, et al. Multimaterial preform coextrusion for robust chalcogenide optical fibers and tapers[J]. Optics Letters, 2012, 37(13):2751-2753.
- [10] Lafond C, Couillard J, Delarosbil J, et al. Recent improvements on mid-IR chalcogenide optical fibers[J]. Proceedings of SPIE 9070 Infrared Technology and Applications, 2014, 9(7):601-606.
- [11] Katsuyama T, Satoh S, Matsumura H. Scattering loss characteristics of selenide-based chalcogenide glass optical fibers[J]. Journal of Applied Physics, 1992, 71(9): 4132-4135.
- [12] Snopatin G E, Shiryaev V S, Plotnichenko V G, et al. High-purity chalcogenide glasses for fiber optics[J]. Inorganic Materials, 2009, 45(13):1439-1460.
- [13] Churbanov M F. High-purity chalcogenide glasses as materials for fiber optics[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1995, 184:25-29.
- [14] 易昌申, 戴世勋, 张培晴, 等. 新型单模大模场红外硫系玻璃光子晶体光纤设计研究[J]. 物理学报, 2013, 62(8):84206-84216.

Fabrication of Infrared Photonic Crystal Fiber Based on As_2S_3 Chalcogenide Glass Extrusion and Stack: Research

JIANG Chen, NIE Qiu-hua*, WANG Cui, ZHU Qing-de, LIU Shuo, LIAO Fang-xing,
WANG Xun-si, DAI Shi-xun, SHEN Xiang

(Lab of Infrared Material & Devices, Reaserch Institute of Advanced Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Photonic Crystal Fiber (PCF) is currently popular for their superiority of high power laser transmission, fiber amplifier, fiber laser and so on. Chalcogenide glass is a new kind of infrared (IR) glass fitting for IR fiber application, which possesses the good transparence in IR (1-20 μm), high refractive index, high non-linearity, low phonon energy, adjustable components and good glass stability. Multi-pole method is first utilized to optimize the structure and properties of the PCF, then a combined fiber fabricating method is adopted based on extruding and stacking of the As_2S_3 chalcogenide glass. With this novel technique, a faviform PCF is obtained with three-layered circle-holes. The dispersion property and zero-dispersion spot are calculated and simulated on the basis of the multi-pole theory, and a near IR CCD is applied to observe the real type of the laser light transmission in the PCF with a wavelength of 1 550 nm. The size of the mode field and energy distribution in the fiber core are recorded and analyzed in a detail manner. The overall results may be of good help in validating the photon controlling theory and uncovering the truth of IR light transmitting effect in the IR PCF.

Key words: chalcogenide glass; infrared; photonic crystal fiber; structure design; fiber fabrication

(责任编辑 史小丽)