

低损耗硫系红外光纤制备及其应用研究进展

郭海涛^{1*}, 崔健^{1,2}, 许彦涛^{1,2}, 肖旭升¹

¹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;

²中国科学院大学, 北京 100045

摘要 硫系玻璃具有红外透过范围宽、非线性系数高、易光纤化等特点,在中红外光子集成、光纤光源、传感等光学领域极具应用前景。随着红外光学的发展,硫系玻璃及其光纤研究取得了许多进展。为此,综述低损耗硫系玻璃光纤制备及其在光纤器件(耦合器、合束器、传像束和光纤光栅)和光纤光源、光纤传感等方面的研究进展,分析存在的问题,并展望未来发展方向。

关键词 光纤光学; 红外光纤; 硫系玻璃; 低损耗; 光纤器件; 光纤光源

中图分类号 TQ171.1; O432.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.170606

Progress in Preparation and Applications of Low-Loss Chalcogenide Infrared Fibers

Guo Haitao^{1*}, Cui Jian^{1,2}, Xu Yantao^{1,2}, Xiao Xusheng¹

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

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100045, China

Abstract Due to the characteristics of wide mid-infrared transmission range, high non-linear coefficients, and easily fiberized performance, chalcogenide glass has very important applications in mid-infrared photonic integration, optical fiber source, sensing, and other optical fields. In recent years, with further development of the infrared optics, some progresses have been made in the research of chalcogenide glasses and their optical fibers. From this point of view, the research progress of the fabrication of low-loss chalcogenide fiber, and its application fields including fiber devices (couplers, combiners, bundles, and fiber gratings), fiber-based light sources, and optical fiber sensing at home and abroad are summarized in this review. Besides, some existing problems are analyzed and the future development direction is prospected.

Key words fiber optics; infrared fiber; chalcogenide glass; low loss; fiber device; fiber based light source

OCIS codes 060.2390; 160.2750; 160.2290; 060.2340

1 引言

硫系玻璃是以元素周期表中第 VI 主族的 S、Se、Te 元素为主要成分,与 As、Ge、Sb、Ga、P、I 等元素化合而形成的两组分或多组分玻璃。硫系玻璃光纤是由硫系玻璃制成的传光介质。由于硫系玻璃的声子能量超低($300 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$),因此,硫系玻璃光纤的传输范围是所有玻璃光纤中最宽的($1 \sim$

$12 \mu\text{m}$),同时还兼具极高的三阶非线性系数($10^2 \text{ W}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$ 量级,比石英高 2 个数量级,比氟化物高 3 个数量级)^[1]、极高的布里渊散射增益系数 g_B (10^{-9} m/W 量级,比石英高 2 个数量级)^[2],以及极高的拉曼增益系数 g_R (10^{-11} m/W 量级,比石英、氟化物高 2 个数量级)^[3]等特点。硫系玻璃光纤在红外激光传输、红外成像、生物传感、中红外光纤激光等领域有着重要的应用。

收稿日期: 2019-04-30; 修回日期: 2019-06-11; 录用日期: 2019-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(61475189、61935006)、中科院创新交叉团队项目(JCTD-2018-19)、陕西省自然科学基金(2019JM-113,2019JQ-236)

* E-mail: guoht_001@opt.ac.cn

第一根硫系光纤是1965年由美国Optics Technology公司的Kapany等^[4]使用 As_2S_3 玻璃制备得到并报道的。然而,直到20世纪80年代,日本、美国、法国等才开始大规模研究硫系玻璃光纤,并研制出As-S、Ge-As-Se、Ge-S、Ge-As-Se-Te等光纤。目前,全球范围内商业硫系玻璃光纤的制造商仅有加拿大CorActive公司、美国IRFlex公司、德国Art Photonics公司等少数几家,提供的商品硫系光纤主要限于 As_2S_3 和 As_2Se_3 ,最低损耗分别约为

0.05 dB/m和0.20 dB/m(图1),其性能参数如表1所示^[5-7]。所提供的典型多模光纤的纤芯直径为50~500 μm ;典型单模 As_2S_3 光纤的纤芯直径为5~8 μm ,单模截止波长约为2 μm ;典型的单模 As_2Se_3 光纤的纤芯直径为5~8 μm ,单模截止波长在7.4 μm 以上。IRFlex公司在IRF-Se-12的基础上使用 $GeAs_2Se_5$ 包层结构研制出IRF-SeG-12光纤。该光纤具有0.76的超大数值孔径,可用于产生超连续光谱。

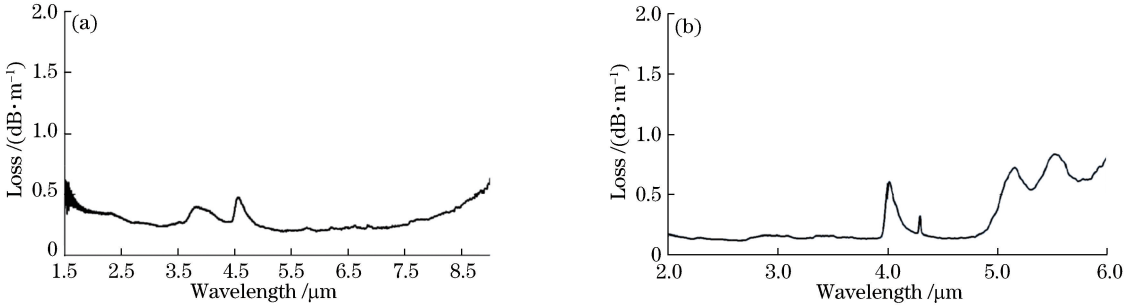


图1 CorActive公司生产的硫系光纤的典型损耗谱^[5]。(a)牌号IRT-SE;(b)牌号IRT-SU

Fig. 1 Typical loss spectra of chalcogenide glass fibers manufactured by CorActive^[5]. (a) IRT-SE; (b) IRT-SU

表1 典型商业硫系光纤产品的性能参数^[5-7]

Table 1 Performance parameters of typical commercial chalcogenide optical fibers^[5-7]

| Index | CorActive | | IRFlex | | | Art Photonics |
|---|------------------------|-------------------------|--------------------|--|-----------------------|----------------------|
| P/N | IRT-SU | IRT-SE | IRF-S | IRF-Se | IRF-SeG | CIR |
| Core/clad | As_2S_3 | As_2Se_3 | As_2S_3 | As_2Se_3 | $As_2Se_3/GeAs_2Se_5$ | As_2S_3 |
| Transmission range / μm | 2-6 | 2-9 | 1.5-6.5 | 1.5-10 | 1.5-9.3 | 1.1-6.5 |
| Core refractive index | 2.4 | 2.7 | 2.4 | 2.7 | 2.7 | 2.42 |
| Numerical aperture | 0.25 | 0.26 | 0.28-0.30 | 0.275-0.350 | 0.76 | 0.25-0.30 |
| Typical loss /($\text{dB} \cdot \text{m}^{-1}$) | 0.15@2.7 μm | 0.20@6 μm | 0.05 | 0.21 | 0.32 | 0.20 |
| | 0.70@4.0 μm | 0.50@4.55 μm | @2.8 μm | @2.59 μm | @2 μm | @2.5-4 μm |
| Core roundness /% | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | — | — |
| Concentricity deviation / μm | < 5 | < 5 | < 3 | < 3 | — | — |
| Tensile strength /kpsi | > 15 | > 15 | > 15 | > 15 | — | > 70 |
| Coating | monolayer acrylate | | | stainless steel/monolayer or multilayer polymers | | bilayer polymer |

注:1 kpsi=6.895 $\times 10^6$ Pa。

相较于石英玻璃光纤成熟的制备和应用,硫系玻璃光纤在前端的损耗控制和后端的器件应用开发方面仍有较大差距。目前,国内外对硫系光纤的研究集中在以下两个方面:

1) 光纤低损耗制备技术研究。目前,硫系玻璃中提纯和光纤损耗控制最好的是 As_2S_3 和 As_2Se_3 ,但受C、H、O、Si等杂质造成散射和吸收等的影响,这两种光纤的背景损耗相较石英光纤仍高了2~3

个数量级,其他组分硫系玻璃光纤的损耗还要高。进一步开发和改进硫系玻璃提纯和光纤制备技术,获得更低损耗的光纤,是当下的重要研究课题之一。

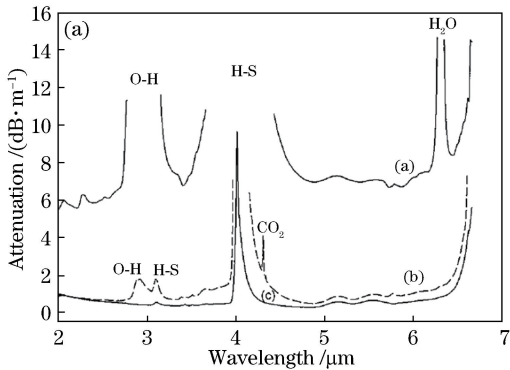
2) 硫系光纤的应用。利用硫系玻璃光纤较宽的红外透过范围、较高的非线性光学系数、较大的拉曼增益和频移等特点,研究人员不断挖掘其在红外光纤耦合器件、光纤传像束、光纤传感器、中红外光纤激光器等方面的应用潜力。

2 低损耗硫系玻璃光纤制备研究进展

2.1 低损耗硫系玻璃光纤制备

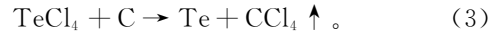
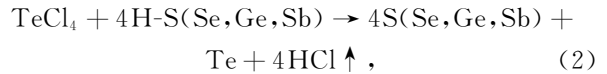
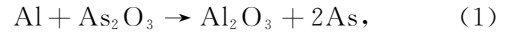
硫系玻璃光纤背景损耗的来源,除了光纤芯包界面缺陷等造成的散射损耗外,最主要的是玻璃中 C、H、O、Si 等杂质造成的吸收损耗,以及金属颗粒和均匀相(包括微晶和密度不稳定性等)造成的散射损耗^[8]。杂质主要来源于三方面:1)原料中存在的 C、H、O,以及部分金属杂质;2)从原料称量到通过火焰将原料真空封闭于石英安瓿的过程中,原料接触环境空气,从而吸附 H₂O 和 CO₂等;3)高温熔制过程中,石英安瓿内壁的 SiO₂ 受到硫系玻璃溶液冲刷侵蚀剥落,同时石英安瓿中的 O-H 也逐渐析出进入到硫系玻璃溶液中,这种剥落与析出的过程与熔制温度、时间呈指数关系^[9-10]。制备高质量的硫系玻璃是制备低损耗硫系玻璃光纤的首要关键。

总体上看,在降低硫系玻璃杂质吸收方面,主要采用的技术路线分为 3 类:1)以 As、Ge、S、Se 等单质为主要原料在石英安瓿中进行高温熔融,在制备过程中通过引入物理和化学除杂工序,结合多次蒸馏方式将玻璃中的杂质去除;2)以 As₄S₄、GeI₄、SbI₃ 等化合物为原料,通过降低熔制温度、缩短熔制时间来降低石英安瓿中的 O-H 和 SiO₂ 进入玻璃溶液的程度,同时减少玻璃中的不均匀包裹体数量;3)以 GeCl₄、H₂S、SeCl₂ 等为原料,使用化学气相沉积的方法制备硫系玻璃。



2.1.1 单质原料高温熔融结合物理、化学除杂法制备

在该工艺中,玻璃以传统的 As、Ge、S、Se 等单质为主要原料,通过在石英安瓿中高温熔融制成。首先,对 As、Ge、S、Se 等单质原料通过真空高温加热的方式除去表面吸附的 H₂O、CO₂等;然后,将 As、S、Se 加热到挥发温度,利用蒸气压差去除其中的 As₂O₃、As₂O₅、C、H₂S 等杂质。为了进一步除去 O 杂质,在玻璃熔融过程中引入 Al 或者 Mg 作为化学除氧剂与玻璃液共熔,O 和 Al、Mg 反应形成低挥发性的化合物 Al₂O₃ 或 MgO,利用它们与硫系玻璃的蒸气压差,采用真空分馏的方式予以分离。为了进一步除去 H、C 杂质,采用 TeCl₄、AlCl₃ 等氯化物作为除氢剂,与 H、C 元素形成高挥发性的 HCl 和 CCl₄,通过真空分馏的方式除去 HCl 和 CCl₄。上述过程涉及的反应方程式为



Nguyen 等^[11-12]采用纯度为 99.9999% (质量分数,下同)的 As 和 S、Se 单质,采用物理、化学除杂工艺制备出背景损耗约为 0.1 dB/m 的 As₃₉S₆₁ 和 As₃₉Se₆₁ 光纤(图 2),光纤在 4 μm 波段的 S-H、Se-H 吸收损耗从 10 dB/m 以上分别降低至 1.5 dB/m @4.03 μm 和 0.2 dB/m @4.57 μm。

Troles 等^[13]采用类似的方法制备了 GeSe₄ 玻

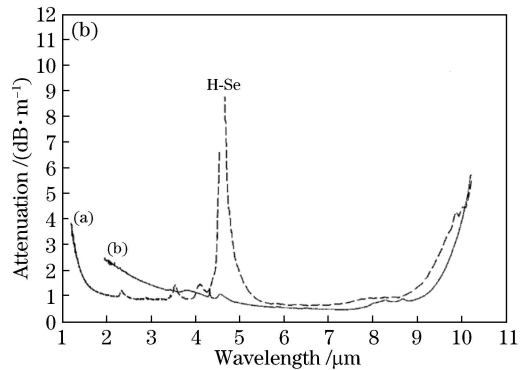


图 2 (a) As₃₉S₆₁ 和 (b) As₃₉Se₆₁ 光纤的损耗谱^[11-12]

Fig. 2 Loss spectra of (a) As₃₉S₆₁ and (b) As₃₉Se₆₁ fibers^[11-12]

璃,不同的是,由于 Ge 原料无法通过真空蒸馏除杂,将原料 Se 蒸馏至放在 Ge 和除氧剂 Mg 的石英安瓿中,先加热熔融成为 GeSe₄ 玻璃,然后再对合成玻璃进行整体蒸馏得到光纤预制棒。制备得到的 GeSe₄ 光纤损耗小于 0.5 dB/m,由 Se-H 吸收造成的 4.5 μm 处的损耗为 2.8 dB/m。

许彦涛等^[14-15]采用反复蒸馏提纯和开放式动态蒸馏相结合的工艺制备高纯硫系玻璃,以 Al 为除氧剂、TeCl₄ 和 Cl₂ 气体为除氢剂,成功制备得到最低损耗分别为 0.2 dB/m @3.8 μm 和 2.2 dB/m @7.0 μm 的 As₂S₃ 和 Ge-Sb-Se 光纤。以 Ge-Sb-Se 光纤为例,采用的石英安瓿和实验流程如图 3 所示。

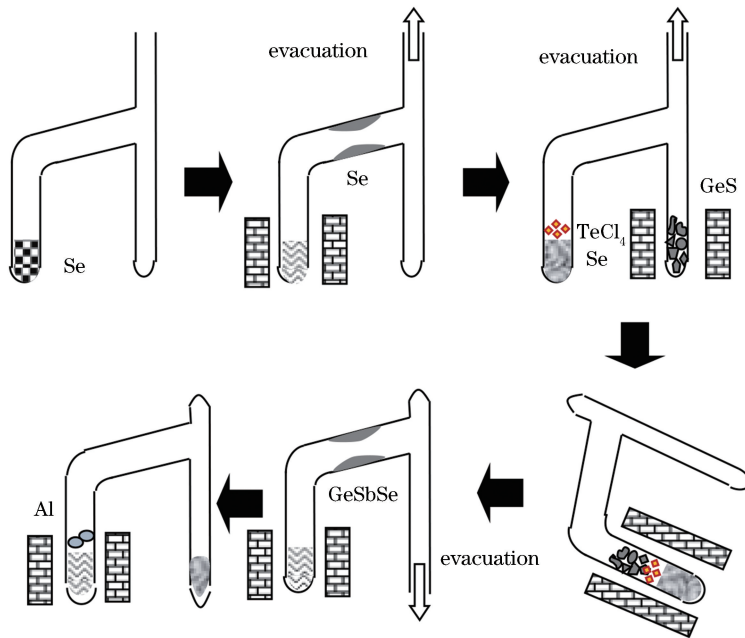


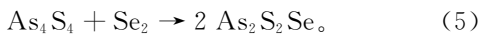
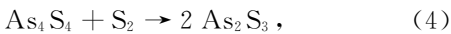
图3 开放式蒸馏制备 Ge-Sb-Se 玻璃的工艺流程图^[15]

Fig. 3 Open-type distilled process flow chart for fabrication of Ge-Sb-Se glass^[15]

由于原料成本相对较低,目前以 As、Ge、S、Se 等单质为主要原料进行高温熔融仍是国内外大多数研究机构所采用的方法,通过引入适当的物理、化学除杂工艺,这种方法制备的 As₂S₃ 等光纤损耗接近 0.1 dB/m,基本可满足使用要求。

2.1.2 以 As₄S₄、GeI₄ 等化合物为原料的低温熔融法制备

在以化合物为原料制备硫系玻璃方面,研究较多的是俄罗斯的高纯物质研究所。2011 年,Churbanov 等^[16] 采用 As₄S₄ 替代单质 As 作为原料,与提纯过的 S 或 Se 混合熔融出 As/S 不同的硫系玻璃,反应式为



As₄S₄ 具有更小的熔体黏度,可以降低玻璃的熔制温度,因此可以减少玻璃中的不均匀包裹体数量,并降低石英安瓿中的 O-H 和剥落的 SiO₂ 进入玻璃溶液的程度。用该方法制备的高纯 As₂S₃ 玻璃,O-H 质量分数低于 1×10⁻⁷ %、S-H 摩尔分数为 75×10⁻⁷ %、Si 的质量分数为 2×10⁻⁵ %,拉制的多模 As₂S₃ 光纤的最低损耗为 12 dB/km@3.0 μm 和 14 dB/km@4.8 μm(图 4^[16]),这是公开报道的硫系玻璃光纤中的最低损耗值。Dianov 等^[17] 和 Lines 等^[18] 推算 As₂S₃ 光纤的理论损耗极限约为 0.08 dB/km@5 μm,考虑到硫系玻璃中存在的同极键等结构缺陷造成的影响,其实际极限损耗约为几个 dB/

km^[19]。Churbanov 等^[16] 制备的多模 As₂S₃ 光纤的最低损耗已经非常接近这一极限值。

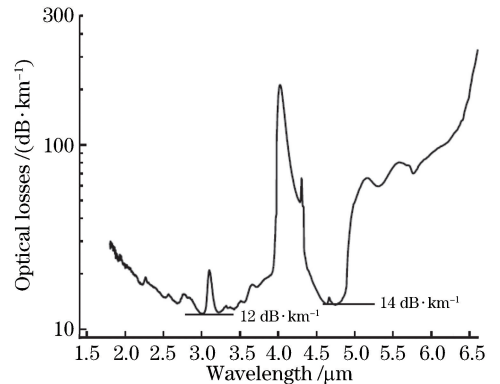
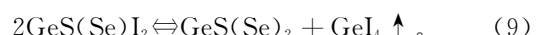


图4 制备的 As₂S₃ 多模光纤的损耗图谱^[16]

Fig. 4 Loss spectrum of prepared As₂S₃ multi-mode fiber^[16]

采用易挥发、低溶解性的碘化物代替单质原料同样可以降低熔制温度,减少熔制时间。Velmuzhov 等^[20-21] 在制备 Ge-Sb-S(Se)-I 玻璃时,使用 GeI₄、SbI₃ 和单质 S、Se 进行熔融。以 Ge 的引入为例,熔融过程的反应式为



在该过程中,为了使反应正向进行,需通过冷凝碘的方式不断移除生成的碘蒸气。通过使用 GeI₄、SbI₃ 原料,这种含 Ge 硫系玻璃的熔融温度从

900 °C 以上降低到了 650 °C (Ge-Sb-S-I 玻璃) 和 600 °C (Ge-Sb-Se-I 玻璃)。Velmuzhov 等^[22] 还使用这种方式制备了 Ge-S-I 玻璃, 并对比了采用不同原料制备出的硫系玻璃在红外波段的吸收系数, 如图 5 所示。图中曲线 1 是通过单质原料直接熔融的方式获得; 曲线 2 是通过 GeI₄ 的方式引入 Ge 获得; 曲线 3、4 是通过 GeI₄、GeS 和 Ge₂S₃ 的方式引入 Ge 和 S 获得; 曲线 5 是通过 Ge₂S₃I₂ 的方式引入 Ge 和 S 获得。可以看到, 以碘化物为原料的方式引入可以有效减少玻璃中的杂质吸收。其原理在于, I 可以与 H 反应生成易挥发的 HI, 部分排出玻璃溶液外, 同时 GeI₄ 可与 H₂O 反应生成 GeO₂ 和 HI, 利用蒸气压差并通过整体蒸馏可以有效除去 O。

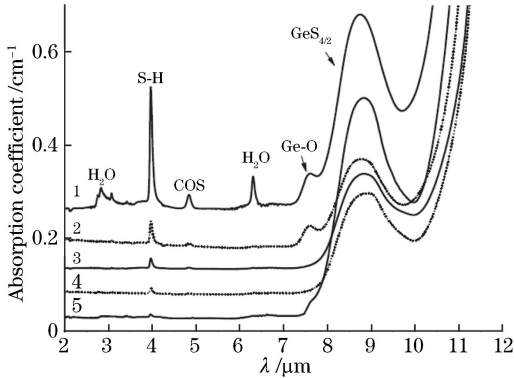


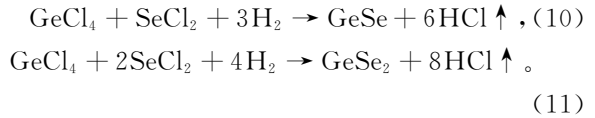
图 5 采用不同方法制备的 Ge-S-I 玻璃的吸收系数^[22]
Fig. 5 Absorption coefficients of Ge-S-I glass synthesized by different methods^[22]

在制备含有 Ga、In 等元素的多元硫系玻璃时, Ga、In 即使在玻璃中, 其蒸气压依然很低, 因此无法通过整体蒸馏的方式进行提纯。Shiryayev 等^[23-26] 发明了一种名为气体输运反应的技术, 即在制备 Ga (In)-Ge-As-Se 和 Ga(In)-Ge-Sb-Se 玻璃的过程中, 先采用蒸馏提纯工艺制备出 Ge-As-Se 和 Ge-Sb-Se 玻璃, 然后将 GaI₃ (InI₃) 加热成蒸气与玻璃进行反应, 以此在玻璃体系中引入 Ga、In, 同时 I 可以与 H 反应生成易挥发的 HI 排出系统。

以化合物为原料制备硫系玻璃, 在实现光纤的低损耗方面展现了巨大的潜力, 特别是俄罗斯高纯物质研究所采用此方法成功制备出目前损耗最低的 As₂S₃ 硫系光纤, 但是其缺点在于价格昂贵, 且相比于纯度普遍在 99.9999% 以上甚至 99.99999% 的单质, 上述化合物的商品化产品的纯度基本上都在 99.99% 甚至 99.9% 以下, 需要对化合物原料进行二次提纯, 实施难度较大。

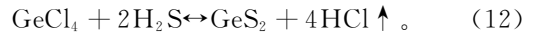
2.1.3 化学气相沉积法制备

早在 1986 年, Katsuyama 等^[27] 就采用化学气相沉积的方法制备硫系玻璃。他们以 GeCl₄、SeCl₂ 为反应气体, 与 H₂、Ar 气体一同充入加热至 800 °C 的石英玻璃管中, 反应生成的 Ge-Se 微颗粒沉积在石英管内表面, 然后将石英管抽真空后密封放入摇摆炉, 加热至 800 °C 熔融 35 h, 通过空气冷却得到厚度为 200~500 μm 的 Ge-Se 玻璃。气体反应式为



为了消除 O, 当 Ge-Se 微颗粒沉积完成后, 通入 NH₃ 或者 CO 气体, 加热到 600 °C 或者 900 °C, 最终制备的玻璃 O 的质量分数低于 10⁻⁶。

基于化学气相沉积方式制备硫系玻璃的技术自发明之后, 由于沉积效率很低, 基本上都用于硫系薄膜制备, 鲜有用于块体玻璃制备的。仅见的报道是 2004 年 Huang 等^[28] 以 GeCl₄ 和 H₂S 为原材料, 不使用 H₂, 在 Ar 气体的输运下在 450~600 °C 进行沉积, 然后熔融制备块体 Ge-S 玻璃, 反应方程式为



所制备的块体 Ge-S 玻璃组成如表 2 所示。可以看到, 多数金属和 C 杂质质量分数较低, 但是 O、Si 质量分数很高, 主要源于所使用的 GeCl₄、H₂S、Ar 气源中的杂质。

表 2 采用化学气相沉积方法制备的 Ge-S 块状玻璃的成分分析结果^[28] (质量分数, %)

Table 2 Composition analysis results of Ge-S bulk glass prepared using chemical vapor deposition method^[28] (mass fraction, %)

| Component | Mass fraction / 10 ⁻⁴ | Component | Mass fraction / 10 ⁻⁴ |
|-----------|----------------------------------|-----------|----------------------------------|
| C | ≤0.600 | V | <0.005 |
| O | ≤460.000 | Cr | <0.005 |
| Na | <0.005 | Mn | <0.010 |
| Mg | 0.020 | Fe | <0.050 |
| Al | 0.170 | Co | <0.005 |
| Si | 4.000 | Ni | <0.050 |
| S | Matrix | Cu | <0.050 |
| Cl | 65.000 | Zn | <0.050 |
| K | <0.050 | Ga | <0.050 |
| Ca | <0.050 | Ge | Matrix |
| Ti | <0.005 | Ce | <0.005 |

采用化学气相沉积制备技术制备的商品化石英光纤的损耗已经低至 $0.2 \text{ dB/km}@1.55 \mu\text{m}$, 然而对于硫系玻璃光纤而言, 由于市场需求量小, 专用的沉积设备和高纯气源缺失, 利用该技术实现低损耗硫系玻璃光纤的制备还有较长的路要走。但是, 随着

红外光纤应用的不断发展, 这项技术最终有望成为制备低损耗硫系玻璃光纤的最佳选择。

2.2 硫系玻璃光纤的拉制方法

硫系玻璃光纤的拉制一般采用双坩埚法和预制棒拉制法, 原理如图 6 所示。

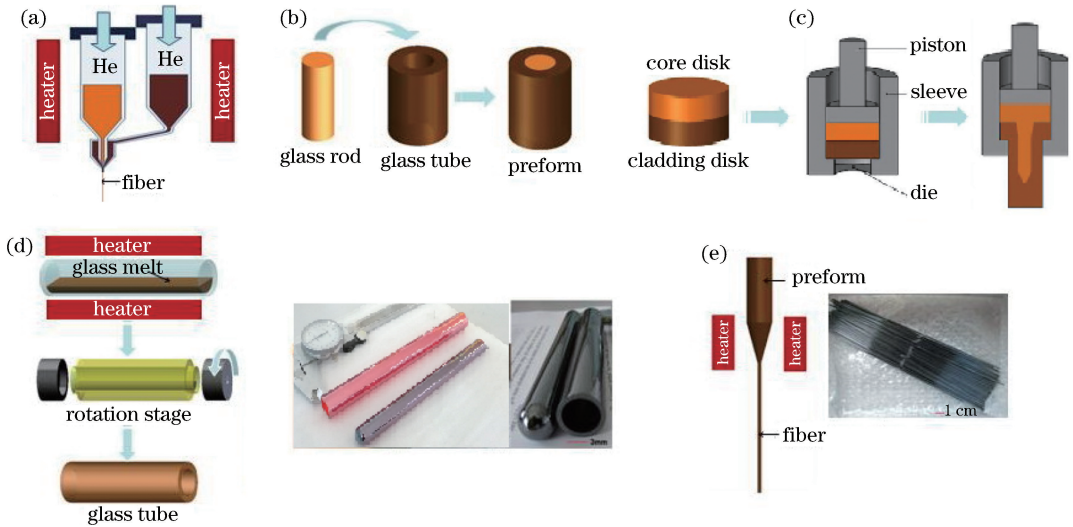


图 6 拉制硫系玻璃光纤的原理示意图。(a) 双坩埚法; (b) 棒管法; (c) 挤压法; (d) 旋管法; (e) 预制棒拉制法
Fig. 6 Schematics of drawing of chalcogenide glass fibers. (a) Double-crucible method; (b) rod in tube method; (c) extrusion method; (d) rotary tube method; (e) drawing fiber from preform

双坩埚法是将预先已经熔制好的、组分不同的纤芯和包层玻璃分别放入内、外两个坩埚中, 加热至熔融态后进行拉丝 [图 6 (a)]。早在 1984 年 Kanamori 等^[19] 就利用双坩埚法拉制出 $\text{As}_{38}\text{S}_{62}/\text{As}_{35}\text{S}_{65}$ 光纤, 其最低损耗为 $197 \text{ dB/km}@2.4 \mu\text{m}$ 。1993 年, Vasil'ev 等^[29] 用双坩埚法制备了最低损耗为 $(23 \pm 8) \text{ dB/km}$ 的 As-S 光纤。Mossadegh 等^[30] 使用双坩埚法制备的 As-S(Se) 基单模光纤, 损耗约为 $0.9 \text{ dB/m}@2.7 \mu\text{m}$ 。Karaksina 等^[31] 使用双坩埚法制备了 Pr^{3+} 掺杂的 $\text{As}_{16}\text{Ge}_{15}\text{Se}_{63}\text{In}_3\text{I}_3/\text{As}_{39}\text{Ge}_2\text{Se}_{59}$ 光纤, 其最小损耗值为 $1 \text{ dB/m}@2.7 \mu\text{m}$ 。目前, 商用硫系玻璃光纤基本都采用双坩埚法拉制, 该方法具有拉丝效率高、成本低、容易形成高质量的芯包界面等优点, 但缺点是对玻璃的热学稳定性(抗析晶性)要求非常高, 只有 As 系硫系玻璃实现了双坩埚法拉制。另外, 相比棒管法, 双坩埚法拉制的光纤芯包结构一致性较差。

另一种最常用的制造硫系玻璃光纤的方法是预制棒拉制法, 又可细分为棒管法 [图 6 (b)] 和挤压法 [图 6 (c)]。预制棒一般由芯棒玻璃插入包层玻璃管构成, 要求包层玻璃的折射率低于芯棒。该方法可将大多数热稳定性较好的硫系玻璃拉制成光纤, 且芯包结构一致性好, 但其难点在于要先制备具有

高光学质量的预制棒。

棒管法是最早用于拉制具有芯包结构光纤的技术。包层套管一般采用旋管法 [图 6 (d)] 和钻孔法得到, 再将尺寸与之相匹配的芯棒插入包层, 在惰性气氛保护下使用管式炉加热直接拉制成纤 [图 6 (e)]。1965 年, Kapany 等^[4] 使用该方法制备了第一根带包层的 As-S 光纤。1989 年, Nishii 等^[32] 利用旋管的原理获得 GeSeTe 组分的空心管, 然后选择合适直径的 GeSeTeI 组分的玻璃棒插入空心管, 获得具有芯包结构的预制棒。1992 年, Nishii 等^[33] 利用棒管法制备出 AsGeSe 光纤, 其最低损耗为 $0.2 \text{ dB/m}@6 \mu\text{m}$ 。2007 年以来, Churbanov 等^[16, 34-35] 使用棒管法制备了一系列的硫系单模或多模光纤, 其中就包括已报道的损耗值最小的 As_2S_3 多模光纤 ($12 \text{ dB/km}@3.0 \mu\text{m}$)。

郭海涛等^[14-15, 36] 在棒管法硫系光纤预制棒的制备和光纤拉制方面, 针对高光学质量玻璃预制棒制备成型和高丝径均匀性光纤制备等技术难题, 发展了高温真空高速旋转预制棒成型和超窄光纤拉丝温区控制等关键技术, 解决了硫系玻璃超高表面质量预制棒成型、超薄壁中空皮管制备、超高丝径均匀光纤制备等多项难题, 制备出 As_2S_3 、 As_2Se_3 、Ge-Sb-Se、Ge-Sb-Se、Ge-Ga-S-Cds (CdI_2) 等多种光纤, 其

中,制备出的 As_2S_3 光纤的最低损耗为 $0.2 \text{ dB/m}@3.8 \mu\text{m}$ ^[14],如图 7 所示。Zhang 等^[37]采用棒管法拉制的阶跃型 As_2S_3 光纤的最低损耗为 0.5 dB/m ,制备的 Ge-As-S 光纤的最低损耗为 1 dB/m ^[38]。

挤压法是将纤芯成分玻璃和包层玻璃片通过设计的模具挤压成预制棒,通过挤压可以得到棒、管,以及其他设计的形状。该技术最早是 Itoh 等^[39]在

氟锗酸盐铝酸盐玻璃中使用的。之后, Furniss 等^[40]通过挤压 Ga-La-S 玻璃,获得了直径为 5 mm 的玻璃预制棒。Sun 等^[41]、Xue 等^[42]和刘硕等^[43]通过设计特殊结构的双层挤压模具,并采用改进的机械挤压方法,制备出了用于红外超连续谱产生的 As_2S_3 、 As_2Se_3 、Ge-As-S、Ge-As-Se 等光纤,其中, As_2Se_3 光纤的最低损耗约为 $0.6 \text{ dB/m}@8.3 \mu\text{m}$ 。

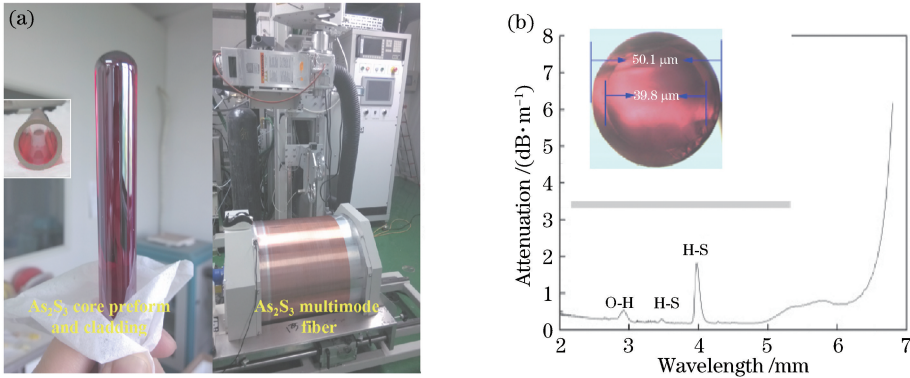


图 7 棒管法制备的 As_2S_3 ^[14]。(a) As_2S_3 硫系光纤预制棒、拉制的 As_2S_3 多模光纤;(b) As_2S_3 光纤损耗谱

Fig. 7 As_2S_3 prepared by rod in tube method^[14]. (a) As_2S_3 chalcogenide glass fiber preforms and As_2S_3 multimode fiber; (b) loss spectrum of As_2S_3 fiber

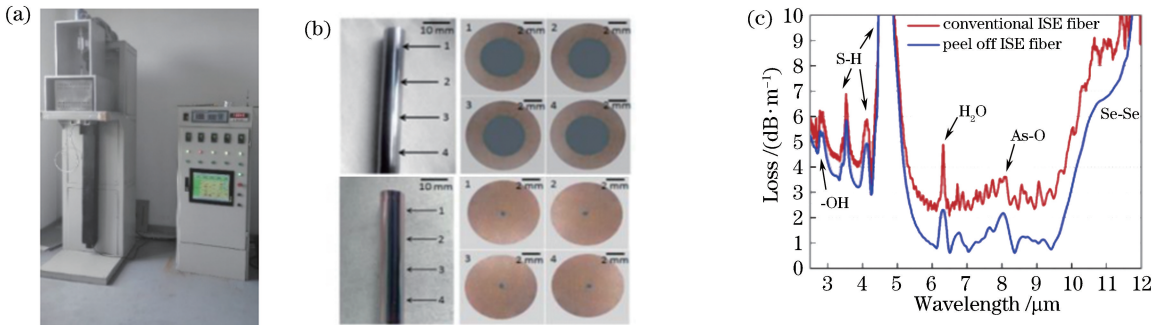


图 8 宁波大学研制的硫系光纤预制棒挤压机、制备的多模及单模光纤预制棒及拉制的单模 As_2Se_3 光纤损耗图^[41-42]。

(a) 光纤预制棒挤压机;(b)多模及单模光纤预制棒;(c)单模 As_2Se_3 光纤损耗图

Fig. 8 Extrusion equipment, chalcogenide glass fiber preforms, and loss spectrum of As_2Se_3 glass fiber prepared by Ningbo University^[41-42]. (a) Extrusion equipment for glass fiber preforms; (b) chalcogenide glass fiber preforms with multi-mode and single-mode; (c) loss spectrum of single-mode As_2Se_3 fiber

3 硫系玻璃光纤的应用研究进展

3.1 硫系玻璃光纤器件

光纤器件是指由光纤加工而成的具有某种功能的光电子器件,主要包括耦合器、合束器、传像束、光纤光栅和滤波器。相比于石英光纤器件,目前基于硫系玻璃光纤的器件尚不成熟,但随着中红外光纤的快速发展,人们在硫系玻璃光纤器件的应用研究方面也取得了一些重要的成果。

3.1.1 耦合器和合束器

光纤耦合器可将输入信号的不同波长成分从不同输出端口分离出来,或将多个不同波长的输入信号

混合成单个输出,其对光场(分束比)的调控由光纤纤芯中传播光之间的模式重叠长度和纤芯间的距离决定。硫系玻璃光纤耦合器在未来的中红外通信、激光、传感等领域均有重要的应用前景。1995 年, Tugendhaft 等^[44]将两根只有纤芯的 As_2Se_3 光纤进行熔融(相互作用距离为 10 cm),首次成功获得分束比为 $15:85$ 的硫系玻璃光纤耦合器,其插入损耗为 0.2 dB 。1997 年, Schaafsma 等^[45]进一步改进了制备技术,通过一个定制的纤维熔接平台,在惰性气氛下精确控制光纤拉锥长度、锥区最小尺寸和张力等参数,成功制得第一个具有芯包结构的中红外硫系玻璃光纤耦合器,其工作波长为 $2.65 \mu\text{m}$,分束比为 $3.3:1$ 。

光纤合束器可将多个光纤耦合光源中的同一波长发射信号合束于单根光纤中,实现具有共同发射孔径的高功率激光输出。该器件对中红外光学窗口的应用特别具有吸引力,因为该波段范围的单个光纤光源功率一般被限制在瓦级水平,而该器件能通过合束,显著提高中红外波段光纤光源的输出功率,从而极大地拓展其应用范围。2013年,Gattass等^[46]基于 As_2S_3 多模光纤,通过精确控制外包层管内多根光纤的加热和拉锥,首次成功制备得到 7×1 型硫系多模光纤合束器(图9),并将其成功应用于多个输出波长为 $2\mu m$ 的掺铥光纤激光器的合束,每个端口的输出率超过76%,损伤阈值功率超过5W。

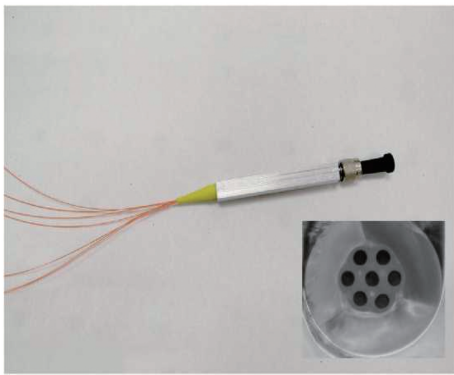


图9 硫系多模光纤合束器实物图(7×1 型)^[46]

Fig. 9 Picture of chalcogenide multi-mode fiber-based combiner (7×1)^[46]

3.1.2 硫系玻璃光纤传像束

光纤传像束是将数目不等的光纤单丝按一定规则排列,实现将图像从一端传输到另一端的一种无源光学器件。传像束继承了光纤体积小、质量轻、易

弯曲的特点,使得光学结构设计的自由度大大提高。另外,通过对端面光纤排列的设计,还可容易实现图像的旋转、缩放、分解和重组。基于硫系玻璃光纤的红外传像束,通过与红外探测器联用,可实现对标的物红外图像的捕获,这在战地态势感知、伪装识别、导弹预警等方面具有重要的应用价值^[47-48]。

硫系玻璃光纤传像束的制备工艺主要有叠片法和复丝法。1999年,美国AMI公司首次采用叠片法制备出了分别基于As-Se-Te和 As_2S_3 材料的硫系玻璃光纤传像束^[49],单丝直径大于 $100\mu m$,包含1000个像元,通过与红外相机联用,可实现红外成像。目前,美国研制的 As_2S_3 光纤阵列已在精密制导方面展示出相当好的性能(像元数2898)。此外,还研制了用于复杂电磁环境工作的 $8\sim 12\mu m$ 波段高性能热像传输光纤(像元数 512×512)。

国内,北京玻璃研究所在“八五”科技攻关项目支持下,也开展了红外光纤传像束的研制,先后制备出As-S和As-Se-Te红外光纤传像束^[50-51],单丝直径小于 $80\mu m$,像元达到1万个,通过与热像仪联用,得到了人体面部的热成像。但由于光纤损耗较高,其温度分辨率受限。

近几年,Zhan等^[52]研制了用于线面转换的红外光纤阵列,与面阵CCD配套使用,可实现线阵推扫成像。在传统叠片法的基础上,通过引入高精度的光栅尺,精确控制每根光纤的位置,制备出像元呈正排列的异型 As_2S_3 光纤传像束,面阵端规格为 128×64 正排列,线阵端规格为 4096×2 正排列,利用该传像束进行红外推扫成像实验,获得了像质良好的红外图像(图10)。

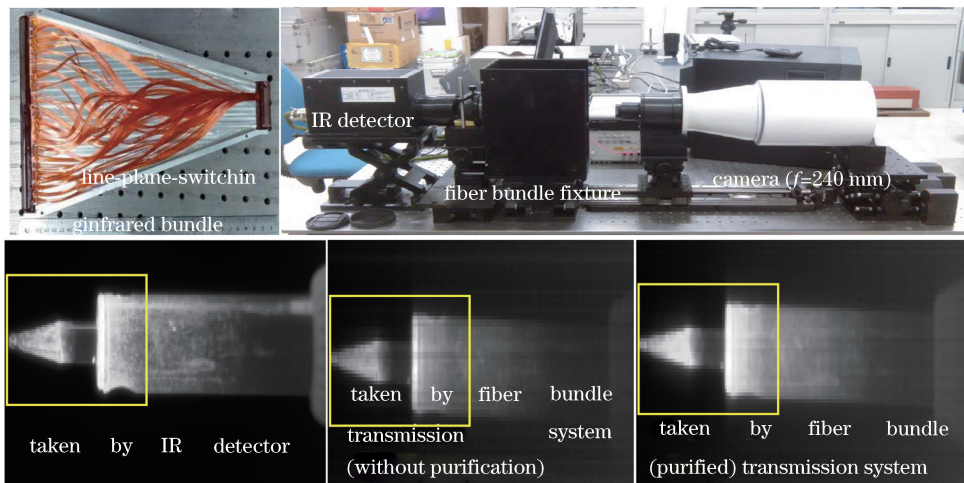


图10 线面转换硫系玻璃光纤阵列、红外推扫实验测试系统,以及获得的目标物红外图像^[52]

Fig. 10 Line-plane-switching chalcogenide fiber array, infrared push-broom experimental system, and obtained infrared images of target^[52]

Zhang 等^[37]借鉴传统多组分玻璃柔性像束酸溶制备工艺,发展了一种硫系玻璃光纤传像束制备技术。采用聚酰亚胺(PEI)替代传统的酸溶玻璃层,用有机溶剂二甲基乙酰胺(DMAC)替代酸溶液,利用多次复丝方法制备出了 81 万个像元的柔性 As₂S₃ 光纤传像束,单丝直径约为 9 μm(图 11)。该方法的优点是容易制备出大像元数传像束,排丝工艺简单,缺点是只能制备像元呈紧密排列的面面传像束,无法制备线面转换等异型传像束。

3.1.3 光纤布拉格光栅

随着中红外传感、激光的不断发展,基于硫系玻璃光纤的光纤布拉格光栅(FBG)研制及应用也取得了一些重要进展,其具体发展历程如图 12 所示。1996 年,Asobe 等^[53]利用输出波长为 633 nm 的 He-Ne 激光器,采用横向全息法,在 As₂S₃ 光纤中首次成功刻写了工作波长为 1550 nm 的 FBG,其反射率大于 90%。在此基础上,美国海军实验室做了相

应的改进。2009 年,Florea 等^[54]采用相位掩模法,利用 633 nm 光源在 As₂S₃ 光纤纤芯中刻写了工作波长为 1545 nm 的 FBG,其线宽为 0.18 nm,反射率提高至 98% 以上,且相较于横向全息法,在稳定性和刻写效率上也有了显著提高。然而,使用的光源波长为近带隙波段,不能高效地进入光纤纤芯中,FBG 的刻写效率和成功率因此受到极大限制。2012 年,Bernier 等^[55]利用 800 nm 的飞秒激光结合相位掩模法首次在单模 As₂S₃ 光纤中成功刻写工作波长为 3440 nm 的 FBG,实现了硫系玻璃光纤中红外波段 FBG 的刻写。FBG 透过光谱如图 13 所示,在经过 300 s 的曝光后,其反射率达到 99%,在 100 °C 下经过 64 min 的退火,反射率依然保持在 90% 左右。2014 年,该课题组在以上工作基础上,采用同样的方法,进一步实现了工作波长为 3766 nm 的 FBG 刻写,其反射率大于 99%,这也是目前报道的 FBG 最长工作波长^[56]。

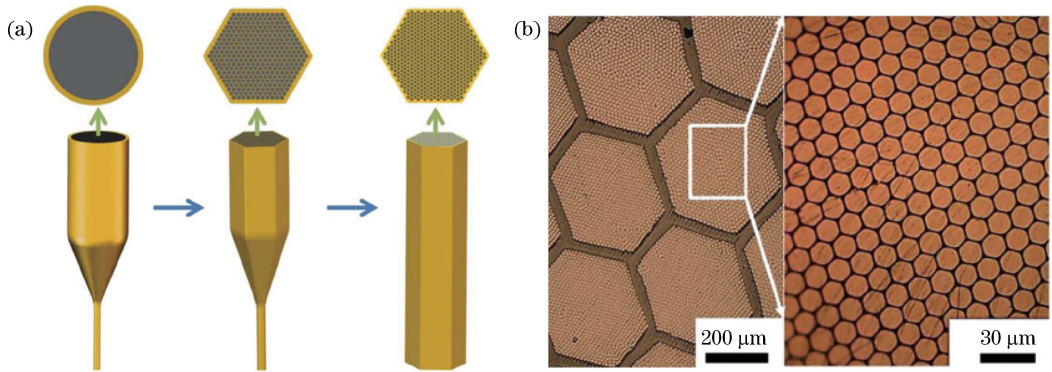


图 11 采用复丝法制备的面面光纤传像束工艺流程图和像束端面显微图^[37]。(a)工艺流程图;(b)像束端面显微图
Fig. 11 Schematics of fabrication process for plane-plane fiber image bundles using stack-and-draw, and micrographs of cross sections of bundles^[37]. (a) Process flow chart; (b) micrographs of cross sections of bundles

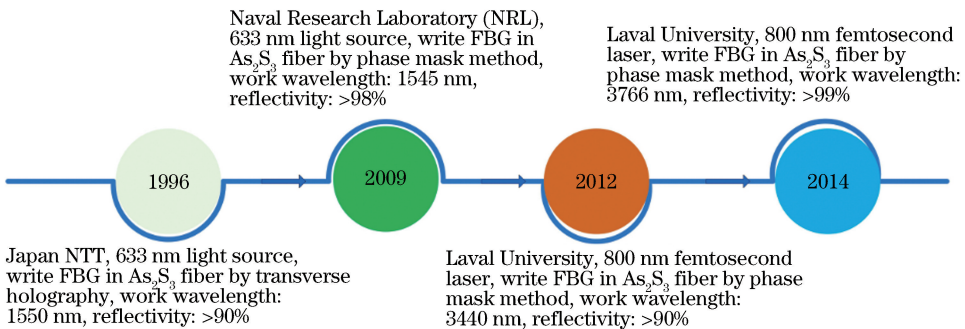


图 12 基于硫系玻璃光纤的 FBG 发展历程

Fig. 12 Developemnt of chalcogenide galss fiber based FBG

3.2 中红外硫系玻璃光纤光源

3.2.1 中红外光纤拉曼激光器

拉曼光纤激光器的原理是利用受激拉曼散射(SRS)效应,即当超过拉曼阈值的强抽运光入

射到光纤中后,由于非线性作用,被称为斯托克斯(Stokes)光的较低频率的成分急剧增加,抽运光的能量大部分转换到斯托克斯光的现象。目前,基于石英光纤的 1~2 μm 波段拉曼光纤激光

器和放大器已得到长足发展和广泛应用。然而，由于石英玻璃材质的声子能量高（大于 1100 cm^{-1} ），当波长大于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 时损耗急剧增大，所以石英光纤无法在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上波长产生有效的 SRS 效应。为了获得波长大于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的中红外激光，就要求光纤具有低的声子能量和大的拉曼增益系数，并在中红外波段传输损耗较小。理论上硫系玻璃光纤是唯一可实现 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上中红外拉曼激光的候选工作介质。

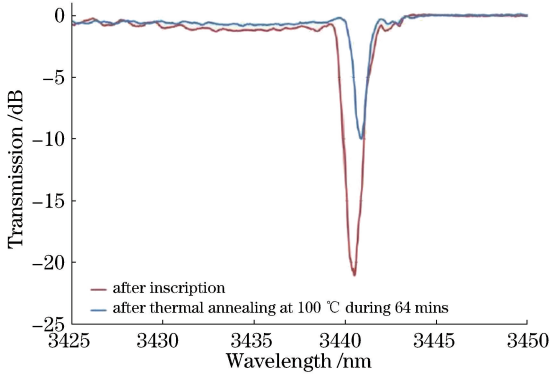


图 13 光纤布拉格光栅透过光谱^[55]

Fig. 13 Transmission spectra of FBG^[55]

硫系拉曼光纤激光器的发展历程如图 14 所示。硫系玻璃的拉曼效应最早是在 1977 年由 Nemanich 等^[57]发现的，但是由于硫系玻璃光纤的制备技术不够成熟，硫系玻璃光纤的 SRS 效应研究延后了几十年。2003 年，Thielen 等^[58]首次数值仿真了 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ 中红外硫系拉曼光纤激光器，研究了不同光纤损耗下非级联硫系光纤激光器的性能。2006 年，Jackson 等^[59]首次实验实现了硫系光纤拉曼激光输出，他们采用 805 nm 激光二极管 (LD) 抽运掺 Tm^{3+} 石英光纤产生功率为 10 W 的 2051 nm 激光，然后再抽运纤芯直径为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 、长度为 4 m 的单模 As_2Se_3 光纤，获得了 2063 nm 一级斯托克斯光和 2074 nm 二级斯托克斯光。

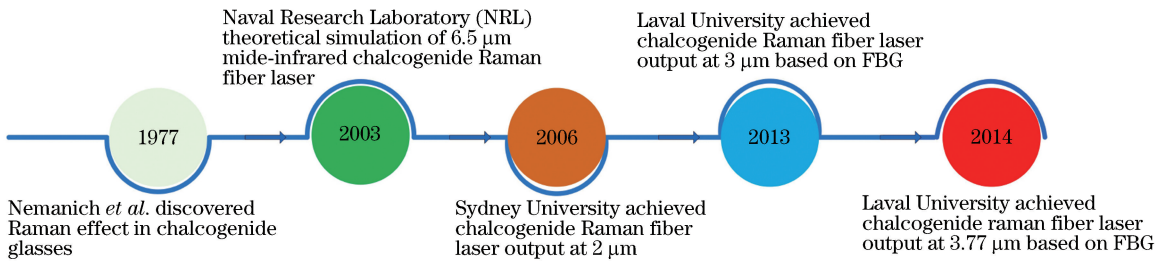


图 14 硫系拉曼光纤激光器发展历程

Fig. 14 Development of chalcogenide Raman fiber lasers

2013 年, Bernier 等^[60]首次报道了由硫系玻璃光纤中刻写的三个 FBG 构成的具有低损耗 F-P 腔的拉曼光纤激光器(图 15), 采用 $3.005\text{ }\mu\text{m}$ 的准连续掺 Er^{3+} 氟化物光纤激光器作为抽运源, 抽运纤芯直径为 $4\text{ }\mu\text{m}$ 、长度为 3 m 的 As_2S_3 单模光纤, 以一对工作波长为 $3.34\text{ }\mu\text{m}$ 、反射率分别大于 99% 和 63% 的 FBG 为斯托克斯光输出腔镜, 以工作波长为 $3.005\text{ }\mu\text{m}$ 、反射率为 95% 的 FBG 作为抽运光的反射腔镜, 获得了最大平均功率为 47 mW 的 $3.34\text{ }\mu\text{m}$ 激光输出, 对应的峰值功率为 0.6 W , 斜率效率为 39% 。

2014 年, Bernier 等^[56]进一步采用级联的 F-P 腔结构在硫系光纤中实现了 $3.766\text{ }\mu\text{m}$ 激光输出, 这是迄今为止在拉曼光纤激光器中获得的最长工作波长。他们采用 980 nm LD 抽运 5.2 m 长的掺 Er^{3+} 氟化物光纤以产生 $3.01\text{ }\mu\text{m}$ 波长激光, 激光通过准直-滤波-耦合系统后进入纤芯直径为 $4\text{ }\mu\text{m}$ 、长度为 2.8 m 的 As_2S_3 硫系光纤, 总的耦合效率为 38% 。在硫系玻璃光纤两端刻写两对工作波长分别为 $3.34\text{ }\mu\text{m}$ 和 $3.766\text{ }\mu\text{m}$ 的 FBG, 分别作为一级和二级斯托克斯光的输入和输出耦合器。当抽运功率达到最大值 371 mW 时, 激光器输出的二级斯托克斯光(波长为 $3.766\text{ }\mu\text{m}$)平均功率为 9 mW , 峰值功率为 112 mW , 斜率效率达到了 8.3% 。

3.2.2 硫系布里渊光纤激光器

布里渊光纤激光是基于光纤中布里渊散射效应而产生的受激发射现象。2004 年, Ogusu 等^[61]通过理论计算, 首次得出 As_2S_3 和 As_2Se_3 玻璃中布里渊频移和增益的系数值, 结果表明, 硫系玻璃的布里渊增益系数约为石英玻璃的 25 倍。2005 年, Abedin^[2]采用输出波长为 $1.55\text{ }\mu\text{m}$ 的连续激光抽运, 首次在单模 As_2Se_3 硫系光纤中观测到强的受激布里渊散射现象。2006 年, Abedin^[62]基于一段 2 m 长的单模 As_2Se_3 硫系光纤, 首次获得输出波长为

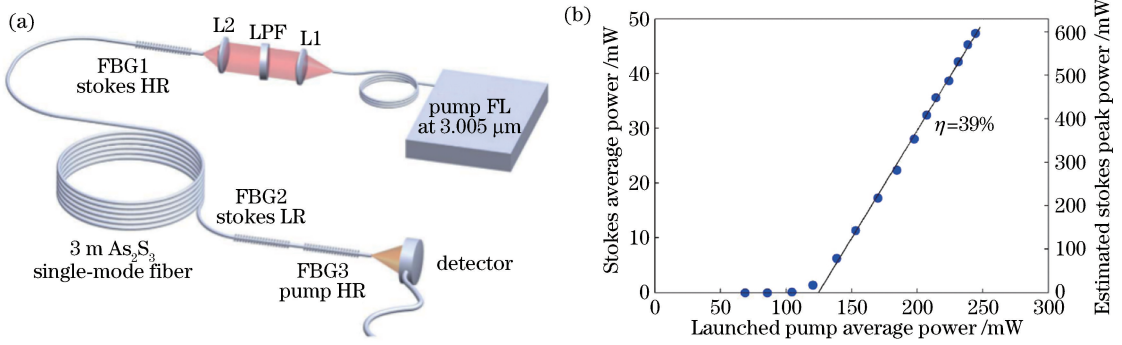


图 15 基于 As_2S_3 光纤的 $3.34 \mu\text{m}$ 级联拉曼激光器^[60]。(a) 示意图；(b) $3.34 \mu\text{m}$ 激光平均输出功率与抽运功率的关系
 Fig. 15 A $3.34\text{-}\mu\text{m}$ cascaded Raman laser based on As_2S_3 fiber^[60]. (a) Diagram; (b) relationship between average output power of $3.34 \mu\text{m}$ laser and pumping power

$1.55 \mu\text{m}$ 的单纵模布里渊激光输出,其激光斜率为 15%。2012 年, Tow 等^[63] 采用新型悬吊芯 As_2Se_3 光纤, 搭建如图 16 所示的激光器, 实现了抽运阈值为 22 mW、激光斜率为 26% 的单频布里渊光纤激光输出。

3.2.3 稀土掺杂硫系玻璃光纤激光器

近年来, 基于 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 等稀土离子掺杂石英光纤的 $1\sim 2 \mu\text{m}$ 波段光纤激光器获得了巨大的成功。稀土掺杂 ZBLAN、 AlF_3 基、 InF_3 基氟化物光纤也在 $2\sim 4 \mu\text{m}$ 波段光纤激光输出方面取得了突破。然而, 要获得 $4 \mu\text{m}$ 以上波段的激光输出, 仍然需要更低声子能的基质材料。

2008 年, Quimby 等^[64] 对基于 Dy^{3+} 掺杂的硫系玻璃光纤激光器进行理论仿真计算, 采用传统的双包层结构增益光纤, 提出级联激光结构, 首次从理论上验证了实现 $4 \mu\text{m}$ 以上波段光纤激光输出的可能性。2010 年, Sujacki 等^[65] 从实验可行性角度出发, 提出基于光纤端面菲涅耳反射的谐振腔结构, 并

在理论上验证了该结构实现 $4 \mu\text{m}$ 以上光纤激光输出的可能性。2016 年, Falconi 等^[66] 提出了基于 Dy^{3+} 掺杂的硫系光子晶体光纤 (PCF) 激光器理论模型, 通过采用 2850 nm 和 4092 nm 的双波长抽运结构, 从理论上验证了实现波长为 4384 nm、功率为 350 mW 的连续光输出的可能性。2018 年, Xiao 等^[67] 基于 Dy^{3+} 掺杂 $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 玻璃光纤建立了 $4.3 \mu\text{m}$ 中红外光纤级联激光器理论模型, 系统地研究了两个抽运波长 (1319 nm 和 1707 nm)、三种抽运结构 (前向抽运、后向抽运和双向抽运)、增益光纤长度和损耗等参数对 $4.3 \mu\text{m}$ 激光输出性能的影响, 并深入探索了 Dy^{3+} 掺杂硫系玻璃光纤中 $4.3 \mu\text{m}$ 激光操作过程中可能出现的激光自终止机理 (图 17)。

上述理论研究都证明, 稀土掺杂硫系玻璃光纤是中红外光纤, 是 $4 \mu\text{m}$ 以上波段最佳的甚至是唯一的选择。因此, 国内外多个研究团队一直致力于在稀土掺杂的有源硫系玻璃光纤上获得突破。早在 20 世纪 90 年代, Wei 等^[68]、Heo 等^[69] 和 Ohishi

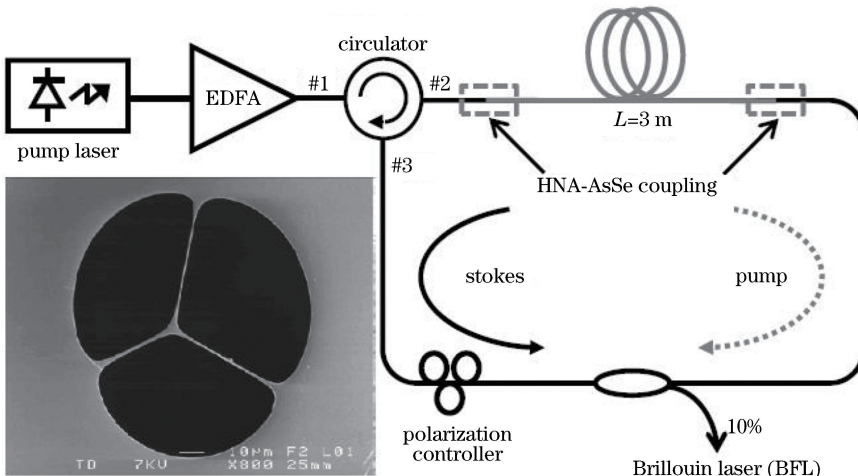


图 16 布里渊光纤激光器结构示意图^[63]
 Fig. 16 Structural diagram of Brillouin fiber laser^[63]

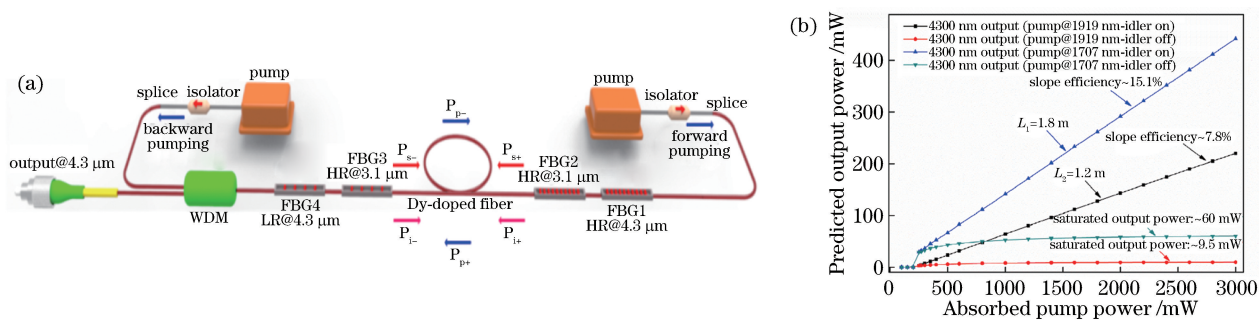


图 17 基于 Dy^{3+} 掺杂 $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 光纤建立的 $4.3\ \mu\text{m}$ 和 $3.1\ \mu\text{m}$ 中红外级联激光器理论模型^[67]。

(a) $4.3\ \mu\text{m}$ 中红外光纤级联激光器理论模型; (b) 激光自终止机理

Fig. 17 Theoretical model of cascaded mid-infrared laser at $4.3\ \mu\text{m}$ and $3.1\ \mu\text{m}$ based on Dy^{3+} ions doped $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ fiber^[67]. (a) Theoretical model of cascaded mid-infrared laser at $4.3\ \mu\text{m}$; (b) laser self-terminating mechanism

等^[70]就试图在 As_2S_3 中掺杂稀土离子(包括 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Dy^{3+})制备硫系增益光纤,然而 As_2S_3 作为典型的二元组分的硫系玻璃,其稀土离子最大溶解度(质量分数)仅为 $0.02\% \sim 0.03\%$,过量的稀土离子会因团聚而造成散射加剧,光纤损耗极剧增大甚至析晶,同时,稀土离子无辐射跃迁增加,浓度淬灭效应明显。为此,研究人员开发出了 Ga-La-S 玻璃,由于稀土离子可以直接替换 La^{3+} ,因此 Ga-La-S 玻璃具有非常好的稀土溶解力(质量分数最高可达 2% 以上)。1997 年, Samson 等^[71]采用 $850\ \text{nm}$ 钛蓝宝石激光器为抽运源抽运 Nd^{3+} : Ga-La-S 光纤,实现了 $1080\ \text{nm}$ 的激光输出,这也是现今唯一报道的稀土掺杂硫系光纤激光器。但是,由于 Ga-La-S 玻璃的析晶温度与转变温度的差值仅为 $40\ ^\circ\text{C}$,为提高其热稳定性,防止成纤过程析晶,在玻璃中掺杂了少量 La_2O_3 。氧的存在造成了多声子耦合效应的提升,导致中红外波段 GaLaS 玻璃的损耗大幅上升^[72],所以稀土掺杂的 Ga-La-S 光纤并未进一步实现中红外波段激光输出。

若想打破稀土掺杂硫系玻璃光纤中红外激光输出的瓶颈,就需要解决硫系玻璃光纤材料的两大核心问题:既要有较高的稀土溶解度和增益特性(大受激发射截面和长寿命),又要有良好的成纤性和低的光纤损耗。

目前,提高稀土掺杂浓度的办法主要是在玻璃体系中引入 Ga。Ga 在硫系玻璃中形成 $[\text{GaS}_{4/2}]$ 四面体结构。由于 Ga 是 IIIA 族元素,在化合物中是三价,因此 $[\text{GaS}_{4/2}]$ 结构带负电,易于吸引稀土离子在周围成键^[73]。2015 年, Tang 等^[74]制备了纤芯直径为 $10\ \mu\text{m}$ 和 $15\ \mu\text{m}$ 的质量分数为 0.05% 的 Pr^{3+} 掺杂的 Ge-As-Ga-Se/Ge-As-Ga-Se-S 阶跃型光纤,得到了 $4.7\ \mu\text{m}$ 的荧光输出。2017 年,该团队又报

道了质量分数为 0.05% 的 Tb^{3+} 掺杂的 Ge-As-Ga-Se 光纤在 $2013\ \text{nm}$ 激光抽运下 $4.7\ \mu\text{m}$ 荧光的发射特性^[75]。2018 年, Chahal 等^[76]制备出质量分数为 0.1% 的 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ 光纤,在 $4.7 \sim 5.7\ \mu\text{m}$ 具有较强的荧光发射,同时,还制备了质量分数为 0.1% 的 Tb^{3+} 掺杂的 $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 光纤,观察到最长 $8\ \mu\text{m}$ 的荧光波长信号输出^[77]。Yang 等^[78]制备了质量分数为 0.05% 的 Dy^{3+} 掺杂的 $\text{Ga}_8\text{Sb}_{28}\text{As}_4\text{S}_{60}/\text{Ga}_8\text{Sb}_{27}\text{As}_5\text{S}_{60}$ 光纤,其中,纤芯和壳层的背景损耗小于 $2\ \text{dB}/\text{m}$,得到了 Dy^{3+} 在 $2.95\ \mu\text{m}$ 和 $4.40\ \mu\text{m}$ 处高量子效率的荧光。2018 年, Cui 等^[79]报道了 Dy^{3+} 掺杂 $\text{Ga}_{0.8}\text{As}_{39.2}\text{S}_{60}$ 玻璃和光纤,该玻璃既能很好地保持原 As_2S_3 玻璃良好的热稳定性 ($\Delta T = 182\ ^\circ\text{C}$),又能有效地提高稀土掺杂能力,其中, Dy^{3+} 的质量分数在块体玻璃中可达 0.5% ,在光纤中可达 0.3% 。在质量分数 0.3% 的掺杂条件下, Dy^{3+} 在 $4.3\ \mu\text{m}$ 处的实际荧光寿命 τ_{mea} 和受激发射截面 σ_{emi} 分别为 $1.60\ \text{ms}$ 和 $1.06 \times 10^{-20}\ \text{cm}^2$ 。基于化学键性对硫系玻璃稀土溶解能力进行研究,发现引入其他低电负性金属元素(Ba、Cd、Sr 等),可提高硫系玻璃化学键的离子性,进一步显著增大玻璃的稀土可掺杂能力^[80]。

在稀土掺杂硫系玻璃增益特性研究方面, Guo 课题组^[80-84]研究发现,在硫系玻璃中引入重金属硫化物(CdS、PbS 等)和碘化物(CdI_2 、 PbI_2 等),通过玻璃网络结构单元的畸变,可以有效调控稀土离子局域配位结构,降低区域声子能量,改变稀土离子的吸收和中红外发光特性。 $72\text{GeS}_2 \cdot 18\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 5\text{PbS} \cdot 5\text{CsI}$ 玻璃 $4.3\ \mu\text{m}$ 处的峰值受激发射截面高达 $2.19 \times 10^{-20}\ \text{cm}^2$, 荧光寿命大于 $1\ \text{ms}$, 增益系数为目前报道中最大^[84]。

相对于普通硫系玻璃光纤而言,稀土掺杂硫系

增益光纤的低损耗制备难度要大得多,特别是 S-H、Se-H 在 4 μm 波段的吸收很难完全去除。目前,在硫系玻璃中消除 S-H、Se-H,最有效的方式是引入 Cl,通过夺取 H 形成 HCl 的形式将其排至玻璃体系外。然而,Cl 与稀土在玻璃中共同存在时,也带来了诸如玻璃析晶、表面质量差等负面影响。对比研究分别以 Dy 单质和 DyCl₃ 作为稀土源掺入 Ge_{16.5}As_{19-x}Ga_xSe_{64.5} (x = 3, 10) 制备的玻璃发现,通过 DyCl₃ 方式掺入时,当掺杂量大于 0.1% (质量分数)时,Dy³⁺ 离子并未融入玻璃网络,而是以变形的 DyCl₃ 晶体形态存在,同时 DyCl₃ 还诱导 α-Ga₂Se₃ 的析出,在 Ga 含量高时此问题尤其严重。同时,稀土 Dy 在高温下(大于 900 °C)可以和石英安瓿发生反应,生成 Dy₂O₃ 和 [≡Si-O-Dy=] 等结构,而 Cl 的存在会导致生成 SiCl₄ 和 HCl,从而进一步加剧对石英安瓿的侵蚀(图 18),DyCl₃ 诱导析出的 α-Ga₂Se₃ 和 Dy₂O₃ 晶格匹配,也会加剧这一过程^[85]。

3.2.4 超连续光源

硫系玻璃具有极宽的透过光谱(0.6~20 μm)、极高的光学非线性(石英玻璃的 1000 倍),是中红外超连续光源理想的候选材料。2005 年,Shaw 等^[86] 基于长度为 1 m 的 As₂Se₃ 光子晶体光纤,采用输出波长为 2500 nm、脉冲宽度为 100 fs、重复频率为

1000 Hz 的 OPA 抽运,首次在硫系玻璃光纤中实现了 2100~3200 nm 的超连续谱输出。2012 年,他们进一步采用全光纤结构(图 19),实现了 2.0~4.8 μm 的超连续谱输出,输出功率达到 565 mW,这是目前基于硫系玻璃光纤的超连续光源报道最高值^[87]。为了进一步拓宽光谱,2014 年,Petersen 等^[88] 采用挤压法制备得到以 As₄₀Se₄₀ 为芯层、Ge₁₀As_{23.4}Se_{66.6} 为包层的超高数值孔径的硫系玻璃光纤,并基于该光纤获得 1.4~13.3 μm 的超连续谱输出,首次实现了“指纹区”光谱的全覆盖。2016 年,Cheng 等^[89] 基于 As₂Se₃ 光纤,通过优化抽运波长和光纤长度等参数,将超连续光谱进一步拓宽至 15.1 μm。2017 年,Zhao 等^[90] 通过挤压法制备得到 (Ge₁₀Te₄₃)₉₀(AgI)₁₀ 单模光纤,采用脉宽为 150 fs、重复频率为 1 kHz 的 7.0 μm 波段抽运,成功实现了 2.0~16 μm 的超连续光谱输出(图 20),该光谱范围为目前所报道的最宽值。

3.3 中红外硫系玻璃光纤传感器

硫系玻璃光纤红外传感器的工作原理主要包括光纤倏逝波(FEWS)和全内反射(TIR)原理。当光纤与待测样品接触时,红外光被相应特征频率的化学键吸收,使得光谱上出现特征吸收峰,这样不仅能检测出待测样品中所含的化学物质及其浓度,而且

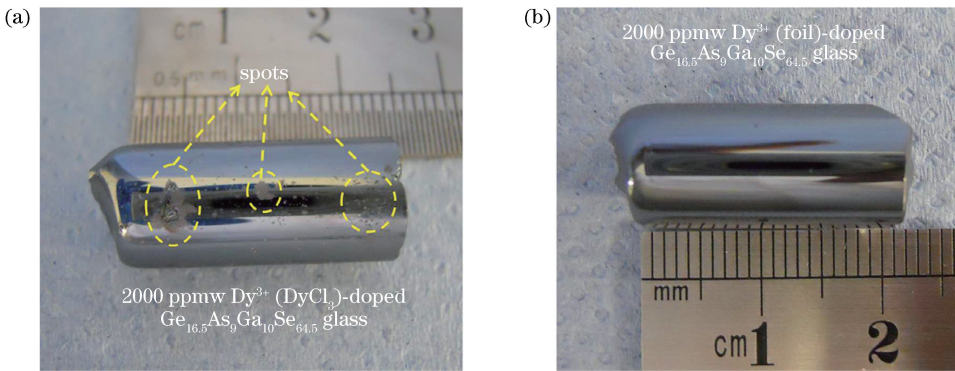


图 18 光纤预制棒表面光学照片^[85]。(a)质量分数 0.2% DyCl₃ 掺杂的 Ge_{16.5}As₉Ga₁₀Se_{64.5} 玻璃; (b)质量分数 0.2% Dy 单质掺杂的 Ge_{16.5}As₉Ga₁₀Se_{64.5} 玻璃

Fig. 18 Optical photographs of surfaces of fiber preforms^[85]. (a) Ge_{16.5}As₉Ga₁₀Se_{64.5} glass doped with 0.2% DyCl₃; (b) Ge_{16.5}As₉Ga₁₀Se_{64.5} doped with 0.2% Dy foil

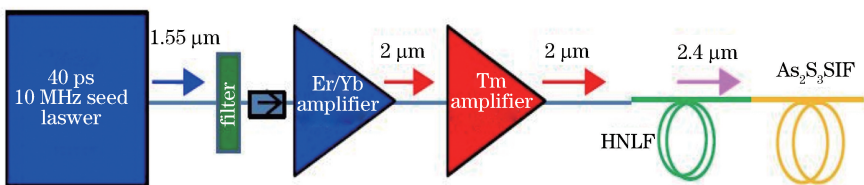


图 19 基于全光纤结构的超连续光源结构图^[87]

Fig. 19 Supercontinuum source based on all-fiber structure^[87]

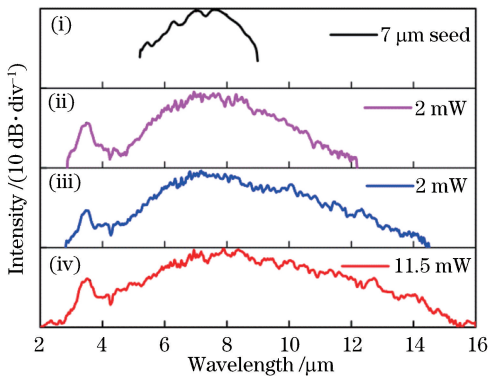


图 20 利用 7 μm OPA 激光抽运 (Ge₁₀Te₄₃)₉₀(AgI)₁₀ 光纤获得的 2~16 μm 中远红外 SC 谱输出^[90]

Fig. 20 2-16 μm mid- and far-infrared supercontinuum spectra based on (Ge₁₀Te₄₃)₉₀(AgI)₁₀ fiber using 7 μm OPA laser as pump source^[90]

能够分析生物组织变化、跟踪化学反应或者生物化学反应。根据这一特性,硫系玻璃光纤红外传感器可用于生物细胞检测、液体污染物检测、气体污染物检测等。

法国雷恩第一大学在中红外硫系玻璃光纤传感器方面做了大量工作。2003 年,Keirsse 等^[91]基于拉锥后的 Te₂As₃Se₅ (TAS) 硫系玻璃光纤、傅里叶红外光谱仪和 Hg-Cd-Te 红外探测器搭建光纤传感装置,利用倏逝波工作原理对在不同新陈代谢(饥饿和正常喂养)条件下的老鼠肝组织进行红外光谱测量(图 21),检测出了病变组织细胞,还联合美国亚利桑那大学用 TAS 光纤构成的装置成功检测了健康人体肺细胞红外特征谱,并跟踪了三重氢核毒剂对健康肺细胞产生影响的光谱特征变化情况^[92]。2014 年,Bureau 等^[93]将硫系玻璃光纤应用于人体血清检测,查看是否含有肝硬化病变特征。

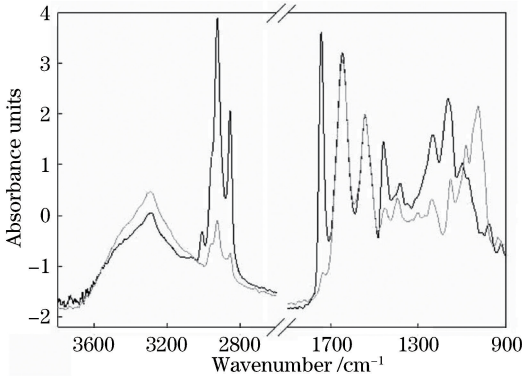


图 21 饥饿和正常喂养的小鼠肝组织红外光谱^[91]

Fig. 21 Infrared spectra of hepatic tissue of hungry and normal mice^[91]

在液体污染物检测方面,2003 年 Michel 等^[94]

利用长度为 20 cm 的 TAS 硫系玻璃光纤成功地在人造蓄水系统中检测到体积分数仅为 1×10^{-6} 的 C₂Cl₄ 有机污染物;2004 年,他们又用该光纤对自然蓄水系统地下水中易挥发的 C₂Cl₄、C₂HCl₃、C₆H₄Cl₂ 等有机污染物的情况进行了实地检测,同样获得了理想效果^[95];2018 年王晓美等^[96]使用拉锥的 Ge₁₅Sb₂₀Se₆₅ 硫系玻璃光纤对乙醇溶液进行检测,最大灵敏度为 1.24,为开发环境友好型拉锥光纤传感器提供了参考。

在气体污染物检测方面,2009 年 Charpentier 等^[97]用两根直径为 400 μm、损耗为 0.5 dB/m 的 GeSe₄ 硫系玻璃光纤检测出体积分数低至 0.5% 的 CO₂ 气体,响应时间和恢复时间均低于 1 min;2011 年 Maurugeon 等^[98]用 Ge₂₁Se₃Te₇₆ 透远红外硫系玻璃光纤成功实现了对 CO₂ 的远程测量。

在有源硫系玻璃光纤气体传感器方面,2015 年 Starecki 等^[99]利用 Dy³⁺ 掺杂的 Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ 光纤,通过 920 nm 的二极管激光器进行抽运,得到了高效的 4.35 μm 荧光,并成功地将应用于井内不同深度的 CO₂ 浓度测量;2017 年 Ari 等^[100]报道了使用 Pr³⁺/Dy³⁺ 共掺杂的 Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ 光纤设计的探测系统(图 22)进行的 CO₂ 气体探测,得到了 CO₂ 体积分数分别为 2×10^{-4} 和 1.5×10^{-3} 的信号(图 23),计算得到的最低探测体积分数可达 1.5×10^{-5} 。

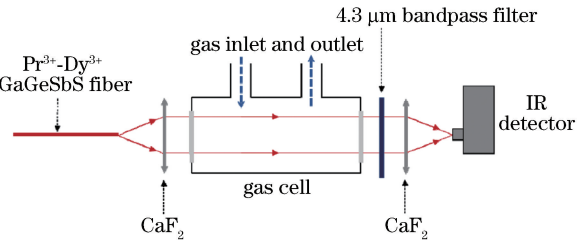


图 22 基于 Pr³⁺/Dy³⁺ 共掺 Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ 光纤的 CO₂ 气体探测器^[100]

Fig. 22 CO₂ gas detector based on Pr³⁺/Dy³⁺ co-doped Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ fiber^[100]

4 存在的问题和发展方向

虽然研究人员在低损耗硫系玻璃光纤制备及其应用研究方面已取得了丰富成果,但总体而言,还存在一些关键科学和技术问题有待深入研究。

1) 高激光损伤阈值的低损耗硫系玻璃光纤制备。低损耗和高激光损伤阈值是硫系玻璃光纤应用于中红外激光传输和增益的基础,然而目前商用的低损耗硫系玻璃光纤仅有 As₂S₃ 和 As₂Se₃,国际上报道的用于中红外激光传输或者拉曼光纤激光输出

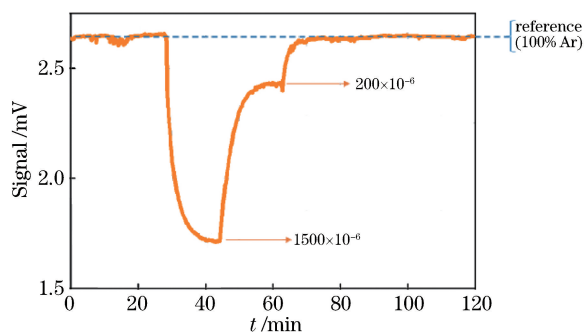


图 23 使用 $\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 掺杂 $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 光纤气体探测器探测的 CO_2 信号^[100]

Fig. 23 Detected CO_2 signal using gas detector based on $\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ fiber^[100]

的硫系玻璃光纤也都局限在这两种上面,其玻璃转化温度低(分别为 $185\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $178\text{ }^\circ\text{C}$),热学稳定性差,激光损伤阈值低。Ge 基硫系玻璃光纤具有更高的激光损伤阈值,但是目前此类光纤的损耗仍相对较大。因此,对于高损伤阈值的低损耗硫系光纤的组成调控和提纯制备仍需进一步深入研究。

2) 双包层等复杂结构的硫系玻璃光纤制备。目前商用无源和已报道的有源硫系玻璃光纤都基于单包层的阶跃型光纤,鲜有涉及双包层等复杂结构的光纤。这主要是因为双包层硫系玻璃光纤预制棒的制备较为困难,通过改良的棒管法和挤压法虽然可以有效解决这个问题,但还需要在芯包界面方面做进一步改进。此外,光纤数值孔径、芯包比例等参数对于光纤性能,特别是有源光纤增益性能的影响等也未见报道,还有待深入研究。

3) 基于硫系玻璃光纤的 FBG 刻写等器件制备技术。高质量的硫系 FBG 对于硫系玻璃光纤在中红外光纤激光器的应用来说非常关键。然而,由于硫系玻璃的光学及物化特性与传统的石英玻璃有很大不同,飞秒激光诱导玻璃折射率变化的机理和调制规律仍不明确,且硫系玻璃具有极高的非线性和较低的激光损伤阈值,因此高光热稳定性的 FBG 制备仍存在巨大的困难。

4) 中红外硫系光纤传感器的小型化、集成化。无源和有源硫系玻璃光纤在多种类型的传感器方面都展现了强大的实用潜力,然而由于需要与红外光源和探测器等其他设备联用,传感器体积普遍庞大,对其系统进行小型化、集成化是接下来要重点解决的问题。

5 结束语

目前,硫系玻璃光纤已经在红外激光传输、红外

成像、生物传感、中红外拉曼光纤激光等方面获得了应用,未来在稀土掺杂中红外全光纤激光器方面也极具应用潜力。发展低损耗无源和有源硫系玻璃光纤具有重要的科学价值和应用前景。

近年来,国内在中红外玻璃光纤及其相关器件的基础研究和应用开发方面取得了长足的进步,但是低损耗红外玻璃光纤(包括无源、有源的氟化物光纤,无源的硫系光纤)仍主要依赖国外进口,关键技术掌握在国外少数几家研究机构和商业公司手中,严重制约了我国中红外光纤器件的应用发展。在硫系玻璃光纤应用方面,国际上许多著名的光电子研究机构,如美国海军实验室、加拿大拉瓦尔大学、澳大利亚悉尼大学、麦考瑞大学等都进行了大量的理论及实验研究,取得了系列先进研究成果,而国内还基本上处于跟跑阶段,需要迎头赶上。

参 考 文 献

- [1] Sanghera J S, Aggarwal I D, Shaw L B, *et al.* Nonlinear properties of chalcogenide glass fibers[J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2006, 8(6): 2148-2155.
- [2] Abedin K S. Observation of strong stimulated Brillouin scattering in single-mode As_2Se_3 chalcogenide fiber [J]. *Optics Express*, 2005, 13 (25): 10266-10271.
- [3] Thielen P A, Shaw L B, Pureza P C, *et al.* Small-core As-Se fiber for Raman amplification[J]. *Optics Letters*, 2003, 28(16): 1406-1408.
- [4] Kapany N S, Simms R J. Recent developments in infrared fiber optics[J]. *Infrared Physics*, 1965, 5 (2): 69-80.
- [5] Coractive. IR fibers [EB/OL]. [2019-4-26]. <http://coractive.com/products/mid-ir-fibers-lasers/ir-fibers/index.html>.
- [6] IRflex. Products [EB/OL]. [2019-4-26]. <https://irflex.com/products/>.
- [7] Art photonics. Chalcogenide IR-fibers-[EB/OL]. [2019-4-26]. <http://artphotonics.com/product/chal-cogenide-ir-fibers/>.
- [8] Snopatin G E, Shiryayev V S, Plotnichenko V G, *et al.* High-purity chalcogenide glasses for fiber optics [J]. *Inorganic Materials*, 2009, 45 (13): 1439-1460.
- [9] Shiryayev V S, Mishinov S V, Churbanov M F. Investigation of adhesion of chalcogenide glasses to silica glass [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, 408: 71-75.

- [10] Mishinov S V, Churbanov M F, Gorokhov A N, *et al.* Adhesion mechanism of destruction of silica-glass surface during the preparation and treatment of optical glassy arsenic chalcogenides [J]. *Inorganic Materials*, 2016, 52(7): 716-720.
- [11] Nguyen V Q, Sanghera J S, Cole B, *et al.* Fabrication of arsenic sulfide optical fiber with low hydrogen impurities [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(8): 2056-2058.
- [12] 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.
- [13] Troles J, Shiryayev V, Churbanov M, *et al.* GeSe₄ glass fibres with low optical losses in the mid-IR [J]. *Optical Materials*, 2009, 32(1): 212-215.
- [14] Xu Y T, Guo H T, Yan X T, *et al.* Preparation and applications of low-loss As-S chalcogenide glass fibers [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, 30(1): 97-101.
许彦涛, 郭海涛, 闫兴涛, 等. 低损耗 As-S 玻璃光纤的制备与应用研究 [J]. *无机材料学报*, 2015, 30(1): 97-101.
- [15] Xu Y T, Guo H T, Lu M, *et al.* Preparation and properties of low-loss core-cladding structural Ge-Sb-Se chalcogenide glass fibers [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(1): 182-187.
许彦涛, 郭海涛, 陆敏, 等. 低损耗芯包结构 Ge-Sb-Se 硫系玻璃光纤的制备与性能研究 [J]. *红外与激光工程*, 2015, 44(1): 182-187.
- [16] 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]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, 357(11/12/13): 2352-2357.
- [17] 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.
- [18] Lines M E. Scattering losses in optic fiber materials. II. numerical estimates [J]. *Journal of Applied Physics*, 1984, 55(11): 4058-4063.
- [19] Kanamori T, Terunuma Y, Takahashi S, *et al.* Chalcogenide glass fibers for mid-infrared transmission [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 1984, 2(5): 607-613.
- [20] Velmuzhov A P, Sibirkin A A, Shiryayev V S, *et al.* Preparation of Ge-Sb-SI glass system via volatile iodides [J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2011, 13(7/8): 936-939.
- [21] Velmuzhov A P, Sibirkin A A, Shiryayev V S, *et al.* Preparation of glasses in the Ge-Sb-Se-I system via volatile iodides [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, 405: 100-103.
- [22] Velmuzhov A P, Sukhanov M V, Shiryayev V S, *et al.* Preparation of special purity Ge-S-I and Ge-Se-I glasses [J]. *Optical Materials*, 2017, 67: 59-63.
- [23] Shiryayev V S, Velmuzhov A P, Tang Z Q, *et al.* Preparation of high purity glasses in the Ga-Ge-As-Se system [J]. *Optical Materials*, 2014, 37: 18-23.
- [24] Karaksina E V, Shiryayev V S, Kotereva T V, *et al.* Preparation of high-purity Pr³⁺ doped Ge-Ga-Sb-Se glasses with intensive middle infrared luminescence [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 170: 37-41.
- [25] Karaksina E V, Shiryayev V S, Kotereva T V, *et al.* Preparation of high-purity Pr³⁺ doped Ge-As-Se-In-I glasses for active mid-infrared optics [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 177: 275-279.
- [26] Shiryayev V S, Karaksina E V, Kotereva T V, *et al.* Preparation and investigation of Pr³⁺-doped Ge-Sb-Se-In-I glasses as promising material for active mid-infrared optics [J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 183: 129-134.
- [27] Katsuyama T, Satoh S, Matsumura H. Fabrication of high-purity chalcogenide glasses by chemical vapor deposition [J]. *Journal of Applied Physics*, 1986, 59(5): 1446-1449.
- [28] Huang C C, Hewak D W. High-purity germanium-sulphide glass for optoelectronic applications synthesised by chemical vapour deposition [J]. *Electronics Letters*, 2004, 40(14): 863-865.
- [29] Vasil'ev A V, Devyatykh G G, Dianov E M, *et al.* Two-layer chalcogenide-glass optical fibers with optical losses below 30 dB/km [J]. *Quantum Electronics*, 1993, 23(2): 89-90.
- [30] Mossadegh R, Sanghera J S, Schaafsma D, *et al.* Fabrication of single-mode chalcogenide optical fiber [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 1998, 16(2): 214-217.
- [31] Karaksina E V, Shiryayev V S, Churbanov M F, *et al.* Core-clad Pr³⁺-doped Ga(In)-Ge-As-Se(I) glass fibers: preparation, investigation, simulation of laser characteristics [J]. *Optical Materials*, 2017, 72: 654-660.
- [32] Nishii J, Yamashita T, Yamagishi T. Chalcogenide

- glass fiber with a core-cladding structure [J]. Applied Optics, 1989, 28(23): 5122-5127.
- [33] Nishii J, Morimoto S, Inagawa I, *et al.* Recent advances and trends in chalcogenide glass fiber technology: a review[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992, 140: 199-208.
- [34] Shiryaev V S, Churbanov M F, Snopatin G E, *et al.* Preparation of low-loss core-clad As-Se glass fibers[J]. Optical Materials, 2015, 48: 222-225.
- [35] Churbanov M F, Shiryaev V S, Suchkov A I, *et al.* High-purity As-S-Se and As-Se-Te glasses and optical fibers [J]. Inorganic Materials, 2007, 43 (4): 441-447.
- [36] Wang Z X, Guo H T, Xiao X S, *et al.* Synthesis and spectroscopy of high concentration dysprosium doped $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdI}_2$ chalcogenide glasses and fiber fabrication [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 692: 1010-1017.
- [37] Zhang B, Zhai C C, Qi S S, *et al.* High-resolution chalcogenide fiber bundles for infrared imaging[J]. Optics Letters, 2015, 40(19): 4384-4387.
- [38] Zhang B, Guo W, Yu Y, *et al.* Low loss, high NA chalcogenide glass fibers for broadband mid-infrared supercontinuum generation[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(5): 1389-1392.
- [39] Itoh K, Miura K, Masuda I, *et al.* Low-loss fluorozirco-aluminate glass fiber[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994, 167(1/2): 112-116.
- [40] Furniss D, Seddon A B. Extrusion of gallium lanthanum sulfide glasses for fiber-optic preforms [J]. Journal of Materials Science Letters, 1998, 17 (18): 1541-1542.
- [41] Sun Y N, Dai S X, Zhang P Q, *et al.* Fabrication and characterization of multimaterial chalcogenide glass fiber tapers with high numerical apertures[J]. Optics Express, 2015, 23(18): 23472-23483.
- [42] Xue Z G, Li Q L, Chen P, *et al.* Mid-infrared supercontinuum in well-structured As-Se fibers based on peeled-extrusion [J]. Optical Materials, 2019, 89: 402-407.
- [43] Liu S, Tang J Z, Liu Z J, *et al.* Fabrication and properties of low-loss chalcogenide optical fiber based on the extrusion method [J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(10): 1006002.
刘硕, 唐俊州, 刘自军, 等. 低损耗硫系玻璃光纤的挤压制备及其性能研究[J]. 光学学报, 2016, 36 (10): 1006002.
- [44] Tugendhaft I, Bornstein A, Weissman Y, *et al.* Directional multimode fiber couplers in the mid-infrared[J]. Optical Engineering, 1995, 34(10): 2846-2849.
- [45] Schaafsma D T, Moon J A, Sanghera J S, *et al.* Fused taper infrared optical fiber couplers in chalcogenide glass [J]. Journal of Lightwave Technology, 1997, 15(12): 2242-2245.
- [46] Gattass R R, Shaw L B, Kung F H, *et al.* Infrared fiber $N \times 1$ multimode combiner [J]. IEEE Photonics Journal, 2013, 5(5): 7100905.
- [47] Daniels A, Liepmann T W. Fiber optically coupled infrared focal plane array system for use in missile warning receiver applications [J]. Proceedings of SPIE, 1999, 3701: 118-130.
- [48] Li L B, Feng Y T, Wang S, *et al.* Four dimensional spectral imager with integral field fiber bundle[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(5): 0511004.
李立波, 冯玉涛, 王爽, 等. 光纤视场合成四维光谱成像仪[J]. 光学学报, 2014, 34(5): 0511004.
- [49] Hilton A R. Infrared imaging bundle development at amorphous materials [J]. Proceedings of SPIE, 1999, 3849: 60-66.
- [50] Lü B Y, Yang K W, Xue H K, *et al.* 2 meter length IR coherent bundle of As-Se-Te glass fibers [J]. Infrared and Laser Engineering, 2001, 30(5): 357-360.
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.
- [51] Yang K W, Wei G S, Wu P L. Image bundle of As-S glass infrared fibers [J]. Journal of Applied Optics, 1999, 20(1): 32-35.
杨克武, 魏国盛, 吴佩兰. As-S 玻璃红外光纤传像束[J]. 应用光学, 1999, 20(1): 32-35.
- [52] Zhan H, Yan X T, Guo H T, *et al.* Line-plane-switching infrared bundle for push-broom sensing fiber imaging[J]. Optical Materials, 2015, 42: 491-494.
- [53] Asobe M, Ohara T, Yokohama I, *et al.* Fabrication of Bragg grating in chalcogenide glass fibre using the transverse holographic method [J]. Electronics Letters, 1996, 32(17): 1611-1613.
- [54] Florea C, Sanghera J S, Shaw B, *et al.* Fiber Bragg gratings in As_2S_3 fibers obtained using a 0/-1 phase mask[J]. Optical Materials, 2009, 31(6): 942-944.
- [55] Bernier M, El-Amraoui M, Couillard J F, *et al.* Writing of Bragg gratings through the polymer

- jacket of low-loss As_2S_3 fibers using femtosecond pulses at 800 nm [J]. *Optics Letters*, 2012, 37 (18): 3900-3902.
- [56] Bernier M, Fortin V, El-Amraoui M, *et al.* 3.77 μm fiber laser based on cascaded Raman gain in a chalcogenide glass fiber [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(7): 2052-2055.
- [57] Nemanich R J. Low-frequency inelastic light scattering from chalcogenide glasses and alloys [J]. *Physical Review B*, 1977, 16(4): 1655-1674.
- [58] Thielen P A, Shaw L B, Sanghera J S, *et al.* Modeling of a mid-IR chalcogenide fiber Raman laser [J]. *Optics Express*, 2003, 11(24): 3248-3253.
- [59] Jackson S D, Anzueto-Sánchez G. Chalcogenide glass Raman fiber laser [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(22): 221106.
- [60] Bernier M, Fortin V, Caron N, *et al.* Mid-infrared chalcogenide glass Raman fiber laser [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(2): 127-129.
- [61] Ogusu K, Li H P, Kitao M. Brillouin-gain coefficients of chalcogenide glasses [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2004, 21(7): 1302-1304.
- [62] Abedin K S. Single-frequency Brillouin lasing using single-mode As_2Se_3 chalcogenide fiber [J]. *Optics Express*, 2006, 14(9): 4037-4042.
- [63] Tow K H, Léguillon Y, Besnard P, *et al.* Relative intensity noise and frequency noise of a compact Brillouin laser made of $\text{As}_{38}\text{Se}_{62}$ suspended-core chalcogenide fiber [J]. *Optics Letters*, 2012, 37 (7): 1157-1159.
- [64] Quimby R S, Shaw L B, Sanghera J S, *et al.* Modeling of cascade lasing in Dy^{3+} chalcogenide glass fiber laser with efficient output at 4.5 μm [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2008, 20(2): 123-125.
- [65] Sujecki S, Sójka L, Beres-Pawlik E, *et al.* Modelling of a simple Dy^{3+} doped chalcogenide glass fibre laser for mid-infrared light generation [J]. *Optical and Quantum Electronics*, 2010, 42(2): 69-79.
- [66] Falconi M C, Palma G, Starecki F, *et al.* Design of an efficient pumping scheme for mid-IR $\text{Dy}^{3+}:\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ PCF fiber laser [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(18): 1984-1987.
- [67] Xiao X S, Xu Y T, Guo H T, *et al.* Theoretical modeling of 4.3 μm mid-infrared lasing in Dy^{3+} -doped chalcogenide fiber lasers [J]. *IEEE Photonics Journal*, 2018, 10(2): 1501011.
- [68] Wei K. Synthesis and characterization of rare-earth doped chalcogenide glasses [D]. New Jersey: The State University of New Jersey, 1994.
- [69] Heo J, Shin Y B. Absorption and mid-infrared emission spectroscopy of Dy^{3+} in Ge-As (or Ga)-S glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 196: 162-167.
- [70] Ohishi Y, Mori A, Kanamori T, *et al.* Fabrication of praseodymium-doped arsenic sulfide chalcogenide fiber for 1.3- μm fiber amplifiers [J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(1): 13-15.
- [71] Samson B N, Schweizer T, Moore R C, *et al.* Neodymium doped chalcogenide glass fibre laser [C]//Technical Digest CLEO/Pacific Rim'97 Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, July 14-18, 1997, Chiba, Japan. New York: IEEE, 1997: 51-52.
- [72] Shephard J D, Kangley R I, Hand R J, *et al.* Analysis of oxide content in gallium lanthanum sulphide (GLS) glasses by infrared absorption spectroscopy [J]. *Physics and Chemistry of Glasses*, 2003, 44(4): 267-271.
- [73] Seddon A B, Tang Z Q, Furniss D, *et al.* Progress in rare-earth-doped mid-infrared fiber lasers [J]. *Optics Express*, 2010, 18(25): 26704-26719.
- [74] Tang Z Q, Furniss D, Fay M, *et al.* Mid-infrared photoluminescence in small-core fiber of praseodymium-ion doped selenide-based chalcogenide glass [J]. *Optical Materials Express*, 2015, 5(4): 870-886.
- [75] Sojka L, Tang Z, Furniss D, *et al.* Mid-infrared emission in Tb^{3+} -doped selenide glass fiber [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2017, 34(3): A70-A79.
- [76] Chahal R, Starecki F, Doualan J L, *et al.* $\text{Nd}^{3+}:\text{Ga-Ge-Sb-S}$ glasses and fibers for luminescence in mid-IR: synthesis, structural characterization and rare earth spectroscopy [J]. *Optical Materials Express*, 2018, 8(6): 1650-1671.
- [77] Starecki F, Abdellaoui N, Braud A, *et al.* 8 μm luminescence from a $\text{Tb}^{3+}:\text{GaGeSbSe}$ fiber [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(6): 1211-1214.
- [78] Yang A P, Qiu J H, Zhang M J, *et al.* Mid-infrared luminescence of Dy^{3+} ions in modified Ga-Sb-S chalcogenide glasses and fibers [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 1237-1242.
- [79] Cui J, Xiao X S, Xu Y T, *et al.* Mid-infrared emissions of Dy^{3+} doped Ga-As-S chalcogenide

- glasses and fibers and their potential for a 4.2 μm fiber laser[J]. *Optical Materials Express*, 2018, 8(8): 2089-2102.
- [80] Tao G M, Guo H T, Feng L, *et al.* Formation and properties of a novel heavy-metal chalcogenide glass doped with a high dysprosium concentration [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(10): 2226-2229.
- [81] Guo H T, Liu L, Wang Y Q, *et al.* Host dependence of spectroscopic properties of Dy^{3+} -doped and Dy^{3+} , Tm^{3+} -codoped Ge-Ga-S-CdI_2 chalcogenide glasses[J]. *Optics Express*, 2009, 17(17): 15350-15358.
- [82] Chen H Y, Cui X X, Guo H T, *et al.* Mid-infrared luminescence of Pr^{3+} -doped $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-PbI}_2$ bulk chalcogenide glasses [J]. *Science of Advanced Materials*, 2017, 9(3/4): 353-358.
- [83] Meng W, Xu Y T, Guo H T, *et al.* Investigation of mid-IR luminescence properties and energy transfer in Dy^{3+} -doped and Dy^{3+} , Tm^{3+} -codoped chalcogenide glasses [J]. *Optical Materials*, 2013, 35(8): 1499-1503.
- [84] Guo H T, Xu Y T, Chen H Y, *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.
- [85] Tang Z Q, Furniss D, Neate N C, *et al.* Dy^{3+} -doped selenide chalcogenide glasses: influence of Dy^{3+} dopant-additive and containment [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(7): 2283-2291.
- [86] Shaw L B, Nguyen V Q, Sanghera J S, *et al.* IR supercontinuum generation in As-Se photonic crystal fiber[C]//Advanced Solid-State Photonics (TOPS), February 6-9, 2005, Vienna, Austria. Washington, DC: OSA, 2005: 864-868.
- [87] Gattass R R, Shaw L B, Nguyen V Q, *et al.* All-fiber chalcogenide-based mid-infrared supercontinuum source[J]. *Optical Fiber Technology*, 2012, 18(5): 345-348.
- [88] Petersen C R, Møller U, Kubat I, *et al.* Mid-infrared supercontinuum covering the 1.4-13.3 μm molecular fingerprint region using ultra-high NA chalcogenide step-index fibre[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(11): 830-834.
- [89] Cheng T L, Nagasaka K, Tuan T H, *et al.* Mid-infrared supercontinuum generation spanning 2.0 to 15.1 μm in a chalcogenide step-index fiber [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(9): 2117-2120.
- [90] Zhao Z M, Wu B, Wang X S, *et al.* Mid-infrared supercontinuum covering 2.0-16 μm in a low-loss telluride single-mode fiber [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2017, 11(2): 1700005.
- [91] Keirsse J, Boussard-Plédel C, Loréal O, *et al.* IR optical fiber sensor for biomedical applications [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2003, 32(1): 23-32.
- [92] Bureau B, Zhang X H, Smektala F, *et al.* Recent advances in chalcogenide glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 345/346: 276-283.
- [93] Bureau B, Boussard C, Cui S, *et al.* Chalcogenide optical fibers for mid-infrared sensing [J]. *Optical Engineering*, 2014, 53(2): 027101.
- [94] Michel K, Bureau B, Pouvreau C, *et al.* Development of a chalcogenide glass fiber device for *in situ* pollutant detection [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 326/327: 434-438.
- [95] Michel K, Bureau B, Boussard-Plédel C, *et al.* Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004, 101(1/2): 252-259.
- [96] Wang X M, Yang C F, Dai S X, *et al.* Spectroscopic analysis of ethanol solution detection with $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{65}$ chalcogenide glass tapered fiber [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(6): 0606001. 王晓美, 杨晨风, 戴世勋, 等. 拉锥 $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{65}$ 硫系玻璃光纤对乙醇溶液检测的光谱分析研究 [J]. *光学学报*, 2018, 38(6): 0606001.
- [97] Charpentier F, Bureau B, Troles J, *et al.* Infrared monitoring of underground CO_2 storage using chalcogenide glass fibers [J]. *Optical Materials*, 2009, 31(3): 496-500.
- [98] Maurice S, Bureau B, Boussard-Plédel C, *et al.* Selenium modified GeTe_4 based glasses optical fibers for far-infrared sensing [J]. *Optical Materials*, 2011, 33(4): 660-663.
- [99] Starecki F, Charpentier F, Doualan J L, *et al.* Mid-IR optical sensor for CO_2 detection based on fluorescence absorbance of $\text{Dy}^{3+}:\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ fibers [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 207: 518-525.
- [100] Ari J, Starecki F, Boussard-Plédel C, *et al.* Rare-earth-doped chalcogenide glasses for mid-IR gas sensor applications [J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10100: 101000Q.