环保砷-硒硫系光纤的挤压制备及其超连续谱产生

钟明辉^{1,2},王弦歌^{1,2},焦凯^{1,2},司念^{1,2},梁晓林^{1,2},徐铁松^{1,2},肖晶^{1,2},刘佳^{1,2},赵浙明^{1,3}, 王训四^{1,2*},张培晴^{1,2},刘永兴^{1,2},戴世勋^{1,2},聂秋华^{1,2}

1宁波大学信息科学与工程学院,高等技术研究院,红外材料与器件实验室,浙江 宁波 315211;

²浙江省光电探测材料及器件重点实验室,浙江 宁波 315211;

³嘉兴学院南湖学院,浙江 嘉兴 314001

摘要为了制备无砷红外硫系光纤,采用熔融-淬冷法和蒸馏提纯工艺熔制了高纯度的 Ge₂₀ Se₇₉ Te₁和 Ge₂₀ Se₈₀ 两种玻璃,基于优化的掏心挤压法制备出具有理想芯包结构的 Ge-Se 光纤预制棒。拉丝后的 Ge-Se 光纤在 7.5~8.7 μm波段的平均损耗为 4.8 dB/m,其中在 7.7 μm 处达到 3.2 dB/m 的最低损耗。利用中红外光参量放大器作为抽运源,抽运 17 cm 长的 Ge-Se 光纤探究谱宽和抽运波长、抽运功率的关系,获得了光谱宽度为 1.5~11.2 μm 的平坦超连续谱。

关键词 光纤光学; 硫系玻璃; 红外光纤; 绿色环保; 光纤损耗; 超连续谱 中图分类号 TN253 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP56.170618

Eco-Friendly Ge-Se Chalcogenide Fiber Extrusion Preparation and Supercontinuum Generation

Zhong Minghui^{1,2}, Wang Xiange^{1,2}, Jiao Kai^{1,2}, Si Nian^{1,2}, Liang Xiaolin^{1,2},

Xu Tiesong^{1,2}, Xiao Jing^{1,2}, Liu Jia^{1,2}, Zhao Zheming^{1,3}, Wang Xunsi^{1,2*},

Zhang Peiqing^{1,2}, Liu Yongxing^{1,2}, Dai Shixun^{1,2}, Nie Qiuhua^{1,2}

¹Laboratory of Infrared Materials and Devices, Research Institute of Advanced Technology, Faculty of Electrical Engineering and Computer Science, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China;

² Key Laboratory of Photoelectric Detection Materials and Devices of Zhejiang Province, Ningbo,

Zhejiang 315211, China;

³ Nanhu College, Jiaxing University, Jiaxing, Zhejiang 314001, China

Abstract In order to fabricate an arsenic-free infrared chalcogenide optical fiber, two kinds of high purity glass samples, i. e., $Ge_{20} Se_{79} Te_1$ and $Ge_{20} Se_{80}$, are prepared by the melt-quenching method and dynamic vacuum distillation purification process. Then a Ge-Se fiber preform with ideal core-clad structure is prepared by an optimized peel-off extrusion method. The drawn Ge-Se fiber has an average loss of 4.8 dB/m in the range from 7.5 to 8.7 μ m, and has a minimum loss of 3.2 dB/m at 7.7 μ m. A flat supercontinuum in the range of 1.5-11.2 μ m is generated by using a 17-cm long fiber which is pumped by an optical parametric amplifier, and the relationship among supercontinuum wide, pumping wavelength, and pumping power is obtained.

Key words fiber optics; chalcogenide glass; infrared fiber; environmental protection; fiber loss; supercontinuum OCIS codes 060.2390; 060.2280; 060.2400

* E-mail: wangxunsi@nbu.edu.cn

收稿日期: 2019-04-11; 修回日期: 2019-04-25; 录用日期: 2019-05-06

基金项目:国家自然科学基金(61875097,61627815,61705091)、浙江省杰出自然科学基金(LR18F050002)、浙江省光电 探测材料及器件重点实验室开放课题(2017004)、宁波市领军和拔尖人才培养工程择优资助、嘉兴市科技局项目 (2017AY13010)、王宽诚幸福基金课题资助

1 引 言

中、远红外光谱具有重要的科学和应用价值,在 该光谱范围内的分子振动呈现振动吸收并留下特殊 的光谱指纹^[1-2],基于该指纹区的光谱技术可为快速 精准地检测温室气体(如 CO₂,CH₄等)提供了新方 法。中、红外光谱技术的发展需要开发相应的光纤 或波导基质,当前氟化物玻璃、碲酸盐玻璃以及硫系 玻璃等均可在相应光谱范围作为非通信领域的光谱 传输或激光非线性作用的载体^[3]。硫系玻璃材料具 有中、远红外透过性能优良,声子能量低,非线性折 射率大以及组分可调整等特性^[1],使其在红外镜头、 温度传感、激光功率传输、热成像等方面,具有十分 广泛的应用前景^[2-3],并成为中、远红外光谱区域产 生宽带超连续谱(SC)的最佳材料^[4-7]。

在硫系玻璃光纤的发展过程中,由于受到玻璃 成玻区和光纤制备技术的限制,传统的双坩埚拉丝 法只能局限在组分简单且抗析晶性能强的少数几种 玻璃,当前所报道的商用硫系玻璃光纤绝大多数集 中在传统 As-S 和 As-Se(As:砷,S:硫,Se:硒)玻璃 基质材料中^[8-11],此外,Zhang等^[12-13]也报道了一些 基于 Ge-As-Se(Ge: 锗) 和 Ge-As-Se-Te(Te: 碲)等 组分的新型硫系玻璃光纤,这受益于其中 As 元素 对硫系玻璃成玻性能改善的关键贡献。虽然 As 基 玻璃可以降低玻璃析晶的风险,但 As 的无机/有机 化合物具有致命毒性,对人类及环境具有潜在的危 害,所以制备无 As 环保型玻璃材料日渐成为发展 趋势^[14]。Katsuyama 等^[15]将 Ge-Se 玻璃作为无 As 材料,制备了 Ge20 Se80 光纤裸丝(无芯包结构),在 5.5 μm处损耗达到最低(0.2 dB/m)。Parnell 等^[16] 制备了 Ge-Sb-Se(Sb:锑)光纤裸丝(无芯包结构), 在6.04 μm 处损耗达到 0.6 dB/m,截止波长达到 10 μm。许彦涛等^[17]采用真空高速旋转法制备了芯 包结构的 Ge-Sb-Se 光纤,其平均损耗为 2.2 dB/m; 廖方兴等^[14]采用传统挤压法制备了芯包结构的 Ge-Te-Se 阶跃光纤,在 4.25 μm 处达到最低损耗 (6.8 dB/m),截止波长达到 10 μm。由于光纤制备 工艺水平与国外存在一定差距,国内具有芯包结构 的无 As 红外光纤损耗较大。

在 Ge-Se 玻璃基质中引入 Te 或 Sb 会增大 Ge-Se 玻璃析晶的风险,本文在不易析晶的二元玻璃材料 Ge₂₀ Se₃₀ 的基础上,优化掏心挤压法,制备了 Ge-Se 光纤预制棒,将其拉制成具有理想芯包结构的 Ge-Se 基阶跃光纤,研究 Ge-Se 光纤的光学性能,并

利用飞秒激光器对 Ge-Se 光纤的非线性性能进行抽运实验,最终在不同的抽运波长和抽运功率下产生超连续谱输出。

2 Ge-Se 光纤的制备

2.1 高纯度的玻璃制备

选用 Ge20 Se80 作为包层玻璃组分,并借助组分 微调技术,将物质的量比为1%的 Se 替换成 Te 元 素,从而实现高折射率的纤芯玻璃组分优化,即选用 Ge20 Se79 Te1为纤芯玻璃组分,使用传统的熔融-淬冷 法[18]制备高纯玻璃。将用于封装原料的石英管和 蒸馏管在王水[浓盐酸(HCl)和浓硝酸(HNO3)按 体积比为 3:1组成的混合物] 中浸泡 9 h,去除石英 管上的悬浮物和金属等杂质,再用去离子水洗净,放 入温度为150℃的烘干箱内,真空干燥去除管壁的 水珠。纯度为 99.999%的 Ge、Se、Te 原料按分子式 Ge20 Se20 Te1 进行化学配比,并将精确称量后的原料 与镁(Mg)放入蒸馏管内抽真空,同时在120 ℃温度 下加热蒸馏管,其中 Mg 用于去除原料中的水和羟 基等杂质,减少氢(H)峰对玻璃的影响。在管内真 空压强低于 10⁻³ Pa 时,利用氢氧焰高温封断后放 入蒸馏箱中进行蒸馏提纯。提纯后的石英玻璃管放 入摇摆炉中高温(750 ℃)熔制 18 h 以上,以保证高 纯原料完全融合,之后降温至 600 ℃。将装有熔融 玻璃液的提纯管采用冷风快速淬冷处理,待玻璃熔体 脱离石英管壁后,将其迅速放入纳博热真空退火炉中 在165 ℃温度下保温,静置3h去除玻璃中的应力 后,最终从石英管中取出纤芯玻璃锭。包层玻璃锭 Ge20 Se80 的制备过程与纤芯玻璃制备过程类似。

2.2 优化的掏心挤压法制备光纤预制棒

取出制备完成的 Ge₂₀ Se₇₉ Te₁和 Ge₂₀ Se₈₀ 玻璃 锭,用氧化铝(Al₂O₃)抛光粉对玻璃锭外表面进行 抛光处理,以减少预制棒芯包界面的缺陷,然后通过 优化的掏心挤压法^[19]制备光纤预制棒。Ge-Se 光纤 预制棒的过程如下:首先将装有 Ge₂₀ Se₇₉ Te₁ 玻璃的 模具挤压到包层 Ge₂₀ Se₈₀ 玻璃中,然后在高压和高 温的作用下,将包层玻璃与去除 2 mm 厚外表面的 纤芯玻璃共同挤压出来,最后取出预制棒进行退火。 在实验中,将装有纤芯玻璃和包层玻璃的模具放入 挤压机的加热炉膛中,同时往加热炉膛中通入氮气 (N₂)或氩气(Ar),防止硫系玻璃在挤压过程发生氧 化。炉膛内的温度升至 310 ℃后保温 3 h,待温度传 导至玻璃内部使玻璃到达软化温度后,将挤压下降速 度设定为 0.07 mm/min,通过调节温度和下降速度来 控制压力的大小,使压力在 90~11 kN 之间保持动态 平衡。对挤压出的预制棒在 165 ℃的温度下进行预 退火,待玻璃被完全挤压出来后,快速取出预制棒,将 其放入纳博热真空退火炉中,设定退火温度为 165 ℃ 后保温 3 h,从而得到 Ge-Se 光纤预制棒成品。

2.3 预制棒拉丝成光纤

为了防止 Ge-Se 光纤在拉丝过程中断裂,制备 出更易保存的光纤,本研究选用聚丙烯(PP)和聚醚 砜树脂(PES)作为光纤的涂覆保护层,将其均匀地 包裹在预制棒周围。在 Ar 或 N₂氛围下,将 Ge-Se 预制棒垂直固定在自制的特种光纤拉丝机中进行加 热(280 ℃)。在前期引丝阶段中,在恒定拉力和拉 丝速度(0.2 mm/min)的作用下实现预制棒的引丝 和预牵引,牵引成功后,通过微调温度、拉丝速度和 预制棒 送 料 速 度 等 参 数,将 预 制 棒 稳 定 (0.15 mm/min)拉制成外径为 500 μ m、长度为20 m 的光纤。

3 光学性能测试及分析

3.1 玻璃红外透过光谱测试

对纤芯 Ge₂₀ Se₇₉ Te₁和包层 Ge₂₀ Se₈₀ 玻璃样品 进行双面抛光处理后,再进行性能测试。玻璃样品 在 400 ~ 2500 nm 的近红外波段光谱由 Perkin-Elmer Lambda 950 分光光度计测定;红外透过光谱 则用傅里叶红外光谱仪(Nicaklet 380)进行测定。 对 2 mm 厚的玻璃样品抛光后进行测定,得到的红 外透过光谱如图 1 所示。



图 1 纤芯 Ge₂₀ Se₇₉ Te₁和包层 Ge₂₀ Se₈₀ 玻璃的红外透过光谱 Fig. 1 Infrared transmission spectra of Ge₂₀ Se₇₉ Te₁ and Ge₂₀ Se₈₀

从图 1 中可以看出, $Ge_{20} Se_{79} Te_1 和 Ge_{20} Se_{80} 玻$ $璃具有优良的红外透过性能, <math>Ge_{20} Se_{79} Te_1 玻璃的远$ $红外透过波长可达 17.5 <math>\mu$ m, 在 11 μ m 处透过率达 到最大值(58%); 而 $Ge_{20} Se_{80} 玻璃的远红外透过波$ 长可达 18 μm,在 11 μm 处透过率达到最大值 (58%)。纤芯和包层玻璃的红外光谱上均存在 3 处 较为明显的杂质吸收峰/带:1)4.3 μm 附近 CO₂的 吸收峰;2)4.5 μm 附近 Se—H 键振动的吸收峰;3) 13.0 μm 附近 Ge—O(O:氧)的吸收带^[20]。在 13.0 μm附近,Ge—O 键振动引起的吸收峰增大,这 是因为蒸馏提纯的温度达到 800 ℃时,Ge 在高温蒸 馏的过程中与 H₂ O 和 SiO₂ 反应生成氧化锗 (GeO),反应式为

$$\operatorname{Ge} + \operatorname{H}_2\operatorname{O} \triangleq \operatorname{GeO} + \operatorname{H}_2 \uparrow ,$$
 (1)

$$Ge + SiO_2 \triangleq GeO + Si_{\circ}$$
 (2)

蒸馏中利用了金属 Mg 的强还原性去除 O 和 H,为降低光纤损耗提供了基础,但金属 Mg 会与原 料中的水分子反应,产生 H⁺ 或—H 键,从而出现 Se—H 键振动的吸收峰^[21]。由于玻璃样品中 Se-Se 的多声子作用,透过率在 15 μm 之后快速下降。

3.2 光纤结构性能测试

光纤的结构参数如图 2(a)所示。由红外椭偏 仪(IR-VASE Mark2)测得纤芯 Ge₂₀ Se₇₉ Te₁玻璃的 折射率大于包层 Ge₂₀ Se₈₀ 玻璃,满足全反射条件。 两种玻璃的折射率相近,2~12 μm 波段的折射率分 布在 2.36~2.42 之间,根据数值孔径(NA)计算公 式为

$$NA = \sqrt{n_{\rm core}^2 - n_{\rm clad}^2} , \qquad (3)$$

式中: n_{core} 为纤芯折射率; n_{clad} 为包层折射率。由 (3)式计算得出 NA 的值处于 0.09~0.18 之间,如 图2(a)虚线所示。光纤的归一化频率 $V = \frac{2\pi a}{\lambda} NA$ (a 为纤芯半径, λ 为波长),当 $a = 20 \ \mu m, \lambda =$ 5.4 μm 时,此时 V<2.405,支持单模传输,其归一化 频率曲线如图 2(b)所示。

Ge-Se 光纤的基模色散和材料色散如图 3 所示,可以看出材料色散和基模色散均比较平坦,零色散波长位于长波段(在图 3 中未能显示),且 Ge-Se 光纤为全正色散。

采用截断法测量光纤损耗,其中包含了光纤所 能支持的全部模式[具体见图 2(b)],配合傅里叶红 外光谱仪(Nicolet:5700)可同时测试多个波长的损 耗(傅里叶红外光谱仪输出波长范围为 2.5~ 25 μm)。由于采用宽谱光源,该傅里叶红外光谱仪 测试的损耗具有谱宽优势。但相对于单激光波长而 言,耦合到光纤纤芯中的光强较弱,导致测得损耗误 差略大于单激光波长。截取长度为 1.5 m 的光纤进 行损耗测量,切除 50 cm 后再进行光强度测量,并在



图 2 光纤的折射率、数值孔径及归一化频率分布图。(a) Ge₂₀ Se₇₉ Te₁和 Ge₂₀ Se₈₀ 折射率及数值孔径;(b)归一化频率 Fig. 2 Refractive index, NA, and normalized frequency distribution of fiber. (a) Refractive indexes of Ge₂₀ Se₇₉ Te₁ and Ge₂₀ Se₈₀, and calculated NA; (b) normalized frequency



Fig. 3 Simulated dispersion curves of Ge-Se fiber

光学显微镜(keyence:vhx-1000)下观察切割光纤的端面,结果如图 4(a)所示。在端面平整度基本一



致的情况下尽量减少手动切割光纤端面不一致性的 影响。光纤损耗(L_{Loss})为

$$L_{\rm Loss} = \frac{10}{L} \lg \left(\frac{P_{\rm i}}{P_{\rm o}} \right), \qquad (4)$$

式中:L 为被切除光纤的长度; P_i 为光纤输入功率; P_o 为光纤输出功率。取多次截断测量结果的平均 值,得到阶跃 Ge-Se 光纤的损耗谱如图 4(b)所示。 对照纤芯 Ge₂₀ Se₇₉ Te₁和包层 Ge₂₀ Se₈₀ 玻璃红外透 过光谱(图 1),光纤在 4.5 μ m 附近有 Se—H 吸收 峰,在 10.5 μ m 附近受到 Ge—O 吸收峰的影响。在 短波范围,受限于 Se 原子的本征声子振动引起的多 声子吸收和 Ge—O 吸收峰, L_{Loss} 有所增加,其波长 可达 10.5 μ m。虽然 Ge-Se 光纤在 3.0~10.0 μ m 波 长范围的平均损耗达 8.9 dB/m,但在 7.5~8.7 μ m 波



图 4 光纤的端面及损耗图谱。(a) Ge-Se 结构光纤端面;(b) Ge-Se 光纤损耗图谱 Fig. 4 Cross-sectional image and loss of fiber. (a) Cross-sectional image of the Ge-Se fiber; (b) measured loss in the Ge-Se fiber

长范围的损耗均小于 5 dB/m,其中在 7.7 μm 处达到最 低损耗(3.2 dB/m),已初步具备后续应用的可能性。

4 超连续谱的产生

Ge-Se 光纤在传输红外光时,会受到自相位调

制(SPM)、交叉相位调制(XPM)、四波混频(FWM) 和受激拉曼散射(SRS)等多种非线性效应和群速度 色散(GVD)的影响,产生新的光脉冲频率,并产生 超连续谱。利用掺钛蓝宝石锁模激光器(Coherent Mira 900)作为激光光源,通过光参量放大器(OPA) 对光纤进行抽运实验,脉冲宽度为 150 fs、重复频率 为 1 kHz 的中红外脉冲入射到长度为 17 cm 的 Ge-Se光纤中,出射的红外光经镀金反射抛物镜面后 入射到单色仪中。为了消除 O₂、H₂O 和 CO₂等气 体对接收超连续谱信号的干扰并提高探测器的灵敏 度,在此采用液氮制冷的红外阵列式光电探测器 (HgCdTe)。

图 5 为长度为 17 cm 的 Ge-Se 光纤在抽运功率 为 40 mW,抽运波长分别为 4,5,6,7 μm 情况下输 出的超连续谱(其中探测器检测到的超连续谱光子 信号强度以相对单位 dB 表示)。脉冲强 SPM 通过 自陡峭和三阶色散导致激光脉冲分裂,同时展宽光 谱。而在抽运波长 4~7 μm 中,耦合不稳定造成光 谱展宽的趋势逐渐减弱,射入纤芯的光逐渐发散,能 量逐步转向高阶模部分,从而抑制了超连续光谱的 展宽^[22]。由于 4 μm 附近损耗会受到 Se-H 峰的 影响,为了避免这个影响,可选择 4 μm 作为抽运波 长。从图 5 中可以看出,在抽运波长 4 μm 处,可获 得最宽(1.5~11.2 μm)的超连续光谱。

为了研究抽运功率与超连续谱宽度的关系,抽运长度为17 cm的 Ge-Se 光纤,分别在10,20,30,40 mW 抽运功率下产生超连续谱,如图 6 所示。当抽运功率为10 mW、光强为-10 dB 时,光谱宽度为 $3\sim6 \mu m$ 。随着抽运功率的增大,非线性效应影响程度加深,光谱向长波范围扩展。当抽运功率为40 mW、光强为-10 dB 时,光谱宽度增加至2.0~8.5 μm ,并获得平坦的超连续谱。

表 1 列出在光强-10 dB 的平坦度条件下,无 As 的光纤中部分超连续光谱的谱宽数据。相比之 下,硫系光纤具有普遍的谱宽优势,尤其是本文的无 As 环保型 Ge-Se 光纤,其在光强-10 dB 的平坦度 条件下,具有最宽的带宽(6.4 μm)。



图 5 抽运波长分别为 4,5,6,7 μm 情况下输出的超连续谱

Fig. 5 Supercontinuum spectra with pump wavelengths of 4, 5, 6, and 7 μm

表 1	尤 As 光纤的超连续谱对比

Table 1 Comparison of supercontinuum spectra of arsenic-free fiber

Type of arsenic-free fiber	Pump wavelength / Spectral range /		Spectral range at $-10~\mathrm{dB}$ /	Ref No
	$\mu \mathrm{m}$	$\mu\mathrm{m}$	$\mu \mathrm{m}$	Kei. No
GeTe-AgI	7.0	2.0-16.0	5.9-10.2	[23]
Ge-Sb-Se	6.0	1.8-14.0	5.7-9.8	[24]
$TeO_2BaF_2Y_2O_3/TeO_2$	2.3	0.9-3.9	1.1-3.4	[25]
$\rm YAG/SiO_2$ (yttrium aluminum garnet)	1.4	1.2-1.6	1.3-1.6	[26]
$Er:ZBLAN+InF_3$	2.8	2.6-5.4	3.5-3.8	[27]
Ge-Se	4.0	1.5-11.5	2.2-8.6	This work

5 结 论

通过优化的掏心挤压法,制备了具有理想芯包

结构的低损耗单模 Ge-Se 光纤,其在 7.5~8.7 μm 波段的平均损耗为 4.8 dB/m,在 7.7 μm 处达到最 低损耗(3.2 dB/m),刷新了芯包结构 Ge-Se 光纤损





耗参数指标。该 Ge-Se 光纤分别在不同的抽运波 长、抽运功率下,获得了由三阶非线性效应产生的超 连续谱输出,在抽运波长为 4 μm、抽运功率为 40 mW的激光作用下获得了 1.5~11.2 μm 波长范 围的超连续谱输出。在光强为一10 dB 的平坦度条 件下,获得了 2.2~8.6 μm 的谱宽。该 Ge-Se 光纤 产生的具有高平坦度、超宽超连续谱输出,可覆盖温 室气体分子的指纹区,在高相干性的宽谱光源领域 具有广泛的应用前景。

参考文献

- Schliesser A, Picqué N, Hänsch T W. Mid-infrared frequency combs[J]. Nature Photonics, 2012, 6(7): 440-449.
- [2] Allen M G. Diode laser absorption sensors for gasdynamic and combustion flows [J]. Measurement Science and Technology, 1998, 9(4): 545-562.
- [3] Szpulak M, Fevrier S. Chalcogenide As₂S₃ suspended core fiber for mid-IR wavelength conversion based on degenerate four-wave mixing [J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2009, 21(13): 884-886.
- Li Y, Liao M S, Xue T F, et al. Research progress of mid-infrared supercontinuum in soft glass fiber[J].
 Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55 (8): 080001.

黎宇,廖梅松,薛天锋,等.软玻璃光纤中红外超连 续谱研究进展[J].激光与光电子学进展,2018,55 (8):080001.

[5] Yin K, Zhang B, Cai Z, et al. Fiber-optic pumping 2.0-5.5 μm spectral flat mid-infrared supercontinuum source[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(12): 1215001. 股科,张斌,蔡振,等.光纤抽运 2.0~5.5 μm 光谱 平坦型中红外超连续谱光源[J].中国激光,2016, 43(12):1215001.

- [6] Gao P F, Li X H, Luo W F, et al. Numerical simulation of effect of pump wavelength on mid-infrared supercontinuum [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(7): 0703223.
 高鹏飞,李晓辉,罗文峰,等. 抽运波长对中红外超 连续谱影响的数值模拟[J]. 中国激光, 2017, 44 (7): 0703223.
- [7] Xue Z G, Chen P, Tian Y M, et al. Fabrication of single-mode As-Se infrared glass fiber and its performance[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45 (7): 0706001.
 薛祖钢,陈朋,田优梅,等.单模 As-Se 红外玻璃光 纤的制备及其性能研究[J].中国激光, 2018, 45 (7): 0706001.
- [8] Churbanov M F, Snopatin G E, Shiryaev 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.
- [9] El-Amraoui M, Fatome J, Jules J C, et al. Strong infrared spectral broadening in low-loss As-S chalcogenide suspended core microstructured optical fibers[J]. Optics Express, 2010, 18(5): 4547-4556.
- [10] Théberge F, Thiré N, Daigle J F, et al. Multioctave infrared supercontinuum generation in large-core As₂S₃ fibers [J]. Optics Letters, 2014, 39 (22): 6474-6477.
- [11] Cheng T L, Nagasaka K, Tuan T H, et al. Midinfrared supercontinuum generation spanning 2.0 to 15.1 μm in a chalcogenide step-index fiber[J]. Optics Letters, 2016, 41(9): 2117-2120.
- [12] 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.
- [13] Petersen C R, Møller U, Kubat I, et al. Midinfrared 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.
- [14] Liao F X, Wang X S, Nie Q H, et al. Preparation and properties of low-loss core-cladding structure Ge-Te-Se fiber based on the extrusion technology [J]. Acta Photonica Sinica, 2015, 44(10): 1006003.
 廖方兴, 王训四, 聂秋华, 等. 基于挤压技术的 Ge-

Te-Se 低损耗芯-包结构光纤的制备及其性能[J].光 子学报, 2015, 44(10): 1006003.

- [15] Katsuyama T, Ishida K, Satoh S, et al. Low loss Ge-Se chalcogenide glass optical fibers [J]. Applied Physics Letters, 1984, 45(9): 925-927.
- [16] Parnell H, Furniss D, Tang Z Q, et al. Compositional dependence of crystallization in Ge-Sb-Se glasses relevant to optical fiber making [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101 (1): 208-219.
- [17] 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.
- [18] Nie Q H, Wang G X, Wang X S, et al. Effect of Ga on optical properties of novel Te-based far infrared transmitting chalcogenide glasses [J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59(11): 7949-7955.
 聂秋华,王国祥,王训四,等.Ga 对新型远红外 Te 基硫系玻璃光学性能的影响[J].物理学报, 2010, 59(11): 7949-7955.
- [19] 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.
- [20] Sun J, Nie Q H, Wang X S, et al. Reaserch on thermal and optical properties of novel Ge-Te-Se-Sn far infrared transmitting chalcogenide glasses [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(11): 1116003.
 孙杰,聂秋华, 王训四,等. 新型远红外 Ge-Te-Se-

Sn 硫系玻璃的热学与光学性质研究[J].光学学报, 2011, 31(11): 1116003.

- [21] Zhao Z M, Wu B, Liu Y J, et al. Investigation on Ge-As-Se-Te chalcogenide glasses for far-infrared fiber [J]. Acta Physica Sinica, 2016, 65 (12): 124205.
 赵渐明, 吴波, 刘雅洁, 等. 低损耗 Ge-As-Se-Te 硫 系玻璃远红外光纤的性能分析[J]. 物理学报, 2016, 65(12): 124205.
- [22] Frosz M H. Validation of input-noise model for simulations of supercontinuum generation and rogue waves [J]. Optics Express, 2010, 18 (14): 14778-14787.
- [23] 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.
- [24] Ou H Y, Dai S X, Zhang P Q, et al. Ultrabroad supercontinuum generated from a highly nonlinear Ge-Sb-Se fiber [J]. Optics Letters, 2016, 41(14): 3201-3204.
- [25] Yao C F, Jia Z X, Li Z R, et al. High-power midinfrared supercontinuum laser source using fluorotellurite fiber[J]. Optica, 2018, 5(10): 1264-1270.
- [26] Li X, Li J, Cheng T L, et al. Coherent supercontinuum in a silicate glass composite fiber with all-normal dispersion [J]. Proceedings of SPIE, 2017, 10100: 101001I.
- [27] Gauthier J C, Robichaud L R, Fortin V, et al. Midinfrared supercontinuum generation in fluoride fiber amplifiers: current status and future perspectives[J]. Applied Physics B, 2018, 124(6): 122.