

Ge-Sb-S 硫系玻璃的飞秒激光诱导损伤研究

李铜铜¹, 张鸣杰¹, 田康振¹, 张翔^{2,3}, 袁孝^{2,3}, 杨安平¹, 杨志勇^{1,2,3*}

¹江苏师范大学物理与电子工程学院, 江苏省先进激光材料与器件重点实验室, 江苏 徐州 221116;

²苏州大学光电科学与工程学院, 苏州纳米科技协同创新中心, 江苏 苏州 215006;

³江苏省先进光学制造技术重点实验室和教育部现代光学技术重点实验室, 江苏 苏州 215006

摘要 用超短脉冲抽运高非线性硫系玻璃光波导是产生宽带中红外超连续谱的重要途径, 超连续谱的输出平均功率主要受材料激光损伤阈值(LDT)的限制。为了阐明硫系玻璃的 LDT 与玻璃化学组成的关系, 以及不同重复频率超短脉冲辐照下对应的损伤机理, 以脉冲宽度为 216 fs、中心波长为 1030 nm、重复频率为 1~1000 kHz 的激光为辐照源, 对 Ge-Sb-S 硫系玻璃进行激光辐照, 研究了玻璃的激光损伤特性。结果表明: 玻璃的 LDT 随辐照源重复频率的增大而减小; 具有较高平均键能的玻璃表现出了较高的 LDT, 化学计量配比的玻璃具有最优的抗激光损伤性能; 当辐照脉冲的重复频率在 10 kHz 以下时, 损伤主要由雪崩电离引起; 相比之下, 当辐照脉冲的重复频率超过 10 kHz 时, 热积累变得显著, 会促进玻璃的损伤。

关键词 材料; 硫系玻璃; 激光损伤; 超连续谱

中图分类号 TN213

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.1016001

Femtosecond Laser-Induced Damage on Ge-Sb-S Chalcogenide Glass

Li Tongtong¹, Zhang Mingjie¹, Tian Kangzhen¹, Zhang Xiang^{2,3}, Yuan Xiao^{2,3},
Yang Anping¹, Yang Zhiyong^{1,2,3*}

¹Jiangsu Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices, School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116, China;

²School of Optoelectronic Science and Engineering, Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and Technology, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China;

³Key Lab of Advanced Optical Manufacturing Technologies of Jiangsu Province and Key Lab of Modern Optical Technologies of Education Ministry of China, Suzhou, Jiangsu 215006, China

Abstract The exposure of high-nonlinearity chalcogenide glass fibers to ultrashort pulses is an important approach for achieving broadband mid-infrared supercontinuum (SC). The average output power of a generated SC is mainly limited by the laser damage threshold (LDT) of the material. In this work, the laser damage characteristics of the germanium-antimony-sulfur (Ge-Sb-S) chalcogenide glass are studied using a laser with a pulse width of 216 fs, a central wavelength of 1030 nm, and a repetition rate of 1-1000 kHz to elucidate the composition dependence of the LDT of the chalcogenide glass as well as the mechanisms of damage to the material exposed to irradiation pulses with different repetition rates. Results show that the LDT of the Ge-Sb-S glass decreases with increasing repetition rate of the irradiation pulse. The glass with high average bond energy is found to have a high LDT, and its stoichiometric composition exhibits optimal resistance to optical damage. When the repetition rate of laser irradiation pulse is less than 10 kHz, the glass is observed to be mainly damaged by avalanche ionization. In contrast, thermal accumulation is the dominant factor promoting damage when the repetition rate of the irradiation pulse exceeds 10 kHz.

Key words materials; chalcogenide glass; laser damage; supercontinuum

OCIS codes 060.2290; 160.2290; 160.4670

收稿日期: 2019-05-10; 修回日期: 2019-05-25; 录用日期: 2019-06-03

基金项目: 国家重点研发专项(2016YFF0100903)、国家自然科学基金(61575086, 61775153, 61805109)、江苏高校优势学科建设工程、江苏省先进激光技术与新兴产业协同创新中心资助项目

* E-mail: yangzhiyong@jsnu.edu.cn

1 引 言

硫系玻璃具有宽的红外透光范围、高的线性和非线性折射率,以及良好的热稳定性,近年来备受关注^[1-12]。其中,利用非线性硫系玻璃光波导(包括光纤和平面波导)产生中红外超连续谱(SC)是研究热点之一^[1,3-4,6,9-10],其主要目的是获得用于光学相干层析、光谱测量、生物医学诊断等领域的高亮度宽带中红外光源。实验证明^[1,3-4],采用超短脉冲抽运硫系光波导是产生宽带中红外超连续谱的有效方法。目前,研究人员已在硫基、硒基和碲基硫系光波导中分别产生了覆盖 $1.5\sim 7\ \mu\text{m}$ ^[13]、 $2\sim 14\ \mu\text{m}$ ^[4]和 $2\sim 16\ \mu\text{m}$ ^[6]的中红外超连续谱,几乎达到了相应波导的传输光谱范围极限。为了获得具有实际应用价值的高亮度中红外超连续谱,非线性硫系光波导须采用高平均功率的光源进行抽运,如高重复频率皮秒/飞秒激光器^[14-15]或高能量超连续谱光源^[10]。迄今为止,在硫基、硒基和碲基硫系光波导中产生超连续谱的最高平均功率分别为 1390 mW、417 mW 和 1 mW^[10,16]。相关实验表明,在硫系光波导中产生超连续谱的输出功率主要受波导材料激光损伤阈值(LDT)的限制。为了揭示相关损伤机理,从而为提高材料的抗激光损伤性能提供指导,近年来研究人员对几种硫系玻璃在飞秒激光辐照下的损伤进行了研究。Messaddeq 等^[17]使用 34 fs 激光脉冲(806 nm, 1 kHz)辐照 $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_1\text{As}_9\text{S}_{65}$ 玻璃,研究了损伤区的表面形貌,结果发现:在损伤初期(脉冲数 ≤ 50),观察到了周期性的表面波纹结构;当脉冲数 > 100 后,热积累效应导致玻璃软化,使得波纹结构逐渐消失。You 等^[18]研究了中红外飞秒激光脉冲($3\sim 5\ \mu\text{m}$, 150 fs, 1 kHz)对 As_2S_3 和 As_2Se_3 玻璃的损伤,认为损伤起初是由导带电子的积累引起的,随后被热积累驱动。Zhang 等^[19]测量了几种化学计量配比的 As_2S_3 - GeS_2 玻璃在 150 fs 激光脉冲($3\ \mu\text{m}$, 1 kHz)辐照下的损伤阈值,发现锗含量较高的玻璃具有较好的抗激光损伤性能。然而,目前的文献还鲜有涉及高重复频率($> 10\ \text{kHz}$)激光飞秒脉冲引起的硫系玻璃的损伤;此外,硫系玻璃的飞秒激光诱导损伤阈值与化学组成的关系尚不明确。

在硫系玻璃中,Ge-Sb-S 玻璃具有较大的玻璃形成区、较高的 LDT、较好的热学和力学性能,且不含有毒元素,被认为是有潜力的非线性光学材料^[20]。本文研究了不同重复频率($1\sim 1000\ \text{kHz}$)飞秒脉冲辐照下多个组成 Ge-Sb-S 玻璃的 LDT,讨论

了相关的损伤机理,并对 LDT 与玻璃化学组成的关系进行了系统研究。

2 实验方法

为了研究 Ge-Sb-S 玻璃的 LDT 与化学组成的关系,设计了两组具有代表性的 Ge-Sb-S 玻璃: $\text{Ge}_x\text{Sb}_{0.1}\text{S}_{(0.9-x)}$,其中 x 为物质的量比, $x = 0.15, 0.2, 0.25, 0.285, 0.3, 0.325$; $\text{Ge}_{0.15}\text{Sb}_x\text{S}_{(0.85-x)}$,其中 $x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.22, 0.25, 0.28$ 。这些玻璃包含了富硫玻璃、化学计量配比玻璃和缺硫玻璃,这里采用 $d_s = (1-x-y) - 2x - 1.5y = 1 - 3x - 2.5y$ 定量表示 $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{S}_{(1-x-y)}$ 偏离化学计量配比的程度。采用真空熔融-急冷法^[21-22]合成具有上述组成的玻璃。在充满干燥氮气的手套箱中称量单质原料锗(5N)、锑(6N)和硫(6N),并将原料装入预先清洗干净的石英管中;将装有配合料的石英管从手套箱中取出,并与真空系统连接,待系统的真空度降至 $< 10^{-3}\ \text{Pa}$ 时用氢氧焰封接石英管;将封接好的石英管放入摇摆炉中加热至 $900\ ^\circ\text{C}$,保温 12 h 使配合料充分反应并均匀化;将炉温降至 $650\sim 700\ ^\circ\text{C}$,取出石英管并放入水中急冷,使管内的熔体形成玻璃;最后将形成的玻璃进行退火处理,以消除其内应力。

将得到的 Ge-Sb-S 玻璃棒切成 2 mm 厚的圆片,按照 20/10 等级(美国标准 MIL-PRF-13830B)进行抛光后用于激光损伤测试。在进行激光损伤测试之前,使用自制的透视成像检测系统观察每个样品,以确保玻璃内部没有宏观缺陷(条纹、气泡、夹杂物等)。用分光光度计(Lambda 950, Perkin Elmer, USA)检测样品,观察玻璃内部没有显著的微观散射缺陷。激光损伤测量实验装置如图 1 所示。辐照光源为飞秒激光器(Pharos, Light Conversion, Lithuania;脉冲宽度为 216 fs,中心波长为 1030 nm,水平偏振),其重复频率在 $1\sim 1000\ \text{kHz}$ 范围内可调;使用分束器将激光分成两束,一束光采用焦距为 100 mm 的 K9 透镜聚焦到样品表面,另一束光作为参考光进入功率计。用衰减器调节激光辐照样品的功率,照射时间为 60 s,用光学显微镜观察辐照过程中样品表面的变化。将样品表面出现可观测损伤时对应的最小平均功率定义为临界功率(P_{cr}),玻璃的 LDT(I_{th})可通过 $I_{\text{th}} = \frac{P_{\text{cr}}}{R\tau\pi r^2}$ 确定^[18,23],其中 R 是激光的重复频率, τ 是脉冲宽度, r 是激光束腰半径。用扫描电子显微镜(SEM;JSM-6510,JEOL,Japan)观察样品损伤区域的形貌;用能谱谱仪(EDS;

X-act, Oxford Instruments, UK)测试损伤区域化学成分的变化,测试时用已知组成的 Ge-Sb-S 玻璃作为标准样品对 EDS 进行校准,该操作可将元素含量(物质的量分数)测量误差降低至 $\pm 0.5\%$ 。

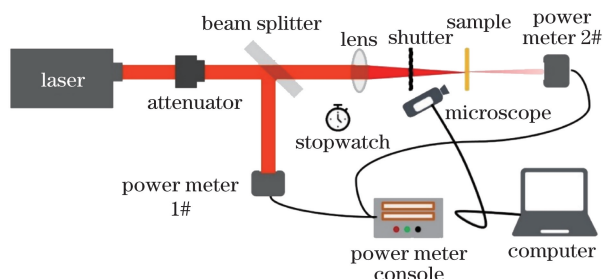


图 1 飞秒 LDT 测试实验装置示意图

Fig. 1 Experimental setup diagram of fs LDT test

3 结果与讨论

表 1 列出了 Ge-Sb-S 玻璃在不同重复频率脉冲激光辐照下的 LDT,图 2(a)绘出了 LDT 与重复频

表 1 Ge-Sb-S 玻璃在中心波长为 1030 nm、脉冲宽度为 216 fs、重复频率为 1~1000 kHz 激光辐照下的 LDTs

Table 1 LDTs of Ge-Sb-S glasses irradiated by laser with central wavelength of 1030 nm, pulse width of 216 fs, and repetition rate of 1-1000 kHz

Composition	$d_s / \%$	LDT / (GW·cm ⁻²)			
		1000 kHz	100 kHz	10 kHz	1 kHz
Ge _{0.15} Sb _{0.1} S _{0.75}	30	21.5	82.6	429.4	2222.0
Ge _{0.2} Sb _{0.1} S _{0.7}	15	22.1	88.3	418.6	2400.6
Ge _{0.25} Sb _{0.1} S _{0.65}	0	31.6	140.8	505.4	2630.5
Ge _{0.285} Sb _{0.1} S _{0.615}	-10.5	10.7	71.8	418.4	1982.3
Ge _{0.3} Sb _{0.1} S _{0.6}	-15	9.9	65.9	370.8	1974.0
Ge _{0.325} Sb _{0.1} S _{0.575}	-22.5	9.7	54.0	284.7	1854.8
Ge _{0.15} Sb _{0.15} S _{0.7}	17.5	21.8	86.6	432.9	2374.1
Ge _{0.15} Sb _{0.2} S _{0.65}	5	22.6	100.0	435.5	2480.9
Ge _{0.15} Sb _{0.22} S _{0.63}	0	24.2	103.5	447.3	2531.3
Ge _{0.15} Sb _{0.25} S _{0.6}	-7.5	11.4	72.2	424.5	2114.3
Ge _{0.15} Sb _{0.28} S _{0.57}	-15	9.8	57.4	290.8	1931.9

图 2(b)和图 2(c)显示了 Ge-Sb-S 玻璃的 LDT 与组成偏离化学计量配比程度 d_s 的关系。LDT 在 $d_s=0$ 处出现最大值,这表明化学计量配比的玻璃具有最优的抗激光损伤性能。与缺硫的玻璃相比,富硫的玻璃表现出较高的 LDT。Ge-Sb-S 玻璃结构的研究^[26-27]表明,在缺硫($d_s < 0$)和富硫($d_s > 0$)的玻璃网络中分别存在大量的 Ge—Ge、Sb—Sb 和 S—S 同极键,而在化学计量配比($d_s=0$)的玻璃网络中基本上只形成 Ge—S/Sb—S 异极键。这些异极键比同极键具有更高的键强^[28-29],因此化学计量

率的典型关系。从图 2(a)可以看出:随着脉冲重复频率从 1 kHz 增大到 10 kHz 时,LDT 急剧下降;随着重复频率从 10 kHz 进一步增大到 1000 kHz,LDT 缓慢减小。这种变化趋势可能与不同重复频率飞秒脉冲辐照下玻璃具有不同的光学损伤机制有关。实验证明^[18,24-25],用超短脉冲激光辐照透明材料时,雪崩电离和热积累都可能导致材料发生光学损伤。当辐照脉冲的重复频率足够低时,损伤通常由雪崩电离(一般由多光子电离诱发)引起;当脉冲重复频率较高时,热积累变得较显著,可能会导致材料熔融^[25]。对于本研究中 Ge-Sb-S 玻璃的光学损伤,笔者认为:当辐照脉冲的重复频率小于 10 kHz 时,雪崩电离导致了玻璃的光学损伤,热积累的贡献不明显;而当重复频率超过 10 kHz 时,热积累逐渐显现,促进了玻璃的损伤,这可以较合理地解释玻璃的 LDT 随辐照脉冲重复频率增大而减小的变化趋势。

配比的玻璃具有比缺硫、富硫的玻璃更高的平均键能,这暗示着玻璃较高的 LDT 可能与其较高的平均键能有关。同理,由于 S—S 键具有比 Ge—Ge、Sb—Sb 键更高的键强,富硫玻璃表现出比缺硫玻璃更高的 LDT。

为了研究不同重复频率脉冲辐照下玻璃的损伤特征,采用 SEM 观察 Ge_{0.3}Sb_{0.1}S_{0.6} 玻璃表面损伤区域的形貌,结果如图 3 所示。当辐照脉冲的重复频率为 1 kHz 和 10 kHz 时,损伤区域形成一个充满周期性波纹的陨坑,相邻波纹间距约为 1.0 μm ,与

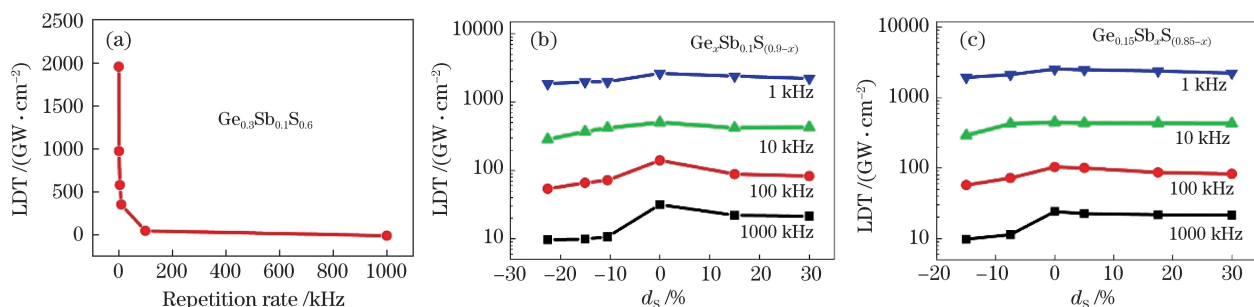


图 2 Ge-Sb-S 玻璃的 LDT 演变。(a) Ge_{0.3}Sb_{0.1}S_{0.6} 玻璃的 LDT 与辐照脉冲重复频率的关系;

(b) Ge_xSb_{0.1}S_{0.9-x} 玻璃的 LDT 与化学组成的关系;(c) Ge_{0.15}Sb_xS_{0.85-x} 玻璃的 LDT 与化学组成的关系

Fig. 2 Evolution of LDT of Ge-Sb-S glass. (a) Correlation between LDT of Ge_{0.3}Sb_{0.1}S_{0.6} glass and repetition rate of irradiating pulse; (b) correlation between composition and LDT of Ge_xSb_{0.1}S_{0.9-x} glass; (c) correlation between composition and LDT of Ge_{0.15}Sb_xS_{0.85-x} glass

辐照激光波长相近。研究人员普遍认为这种周期性波纹结构产生的机理是入射光与沿样品表面散射的电磁波之间的光学干涉^[17]。这种现象被认为是雪崩电离光学损伤的一个特征^[17-18]。当辐照脉冲的重复频率为 100 kHz 时,损伤区域同时出现周期性波纹和平滑的熔化特征,这意味着雪崩电离和热积累对损伤均有明显贡献。当辐照脉冲的重复频率增至 1000 kHz 时,在损伤区域只能观察到平滑的熔化特征,这表明热积累已相当显著,对损伤有重要贡献。此外,当辐照脉冲重复频率为 1 kHz 或 10 kHz 时,损伤区域的直径小于聚焦光斑的直径($d \approx 43 \mu\text{m}$),这与辐照光束的高斯光强分布有关,它仅使辐照区域中部的光强达到材料的 LDT。相比之下,当辐照脉冲重复频率超过 100 kHz 时,损伤区域的直径大于聚焦光斑的直径,并且其中心出现相对较深的损伤部分,表明该区域可能发生严重的材料挥发,这是激光诱导熔化的典型特征^[18,24],意味着产生了显著的热效应。

为了研究玻璃表面损伤区域化学组成的变化,采用 EDS 进行元素分析,表 2 列出了损伤区域和未损伤区域各元素物质的量分数。与未损伤区域相比,当辐照脉冲的重复频率为 1 kHz 和 10 kHz 时,整个损伤区中硫的物质的量分数降低了 4.1%~6.4%,同时在损伤位置出现相当数量的氧,而锗和锑的含量几乎保持不变;当辐照脉冲的重复频率大于 10 kHz 时,整个损伤区域中硫的物质的量分数降低了 7.6%~11.0%,氧的物质的量分数升高了 7.7%~11.1%,锑的物质的量分数降低了 1.3%~2.0%,而锗的物质的量分数增加了 1.4%~1.9%。在 Ge-Sb-S 玻璃的光学损伤过程中,多光子电离将导致化学键断裂,电离元素可能捕获周围环境中的

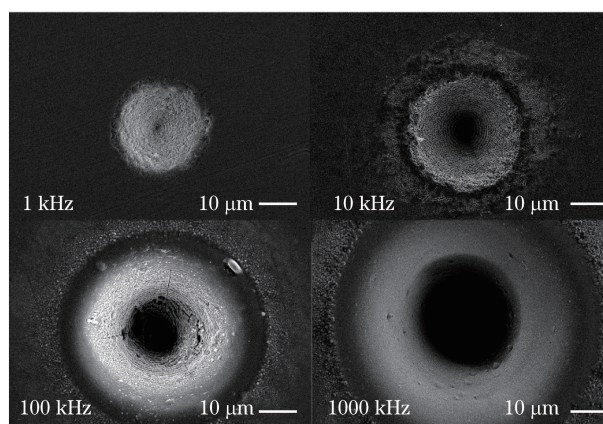


图 3 不同重复频率飞秒脉冲辐照下 Ge_{0.3}Sb_{0.1}S_{0.6} 玻璃表面损伤区域的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of damaged areas on Ge_{0.3}Sb_{0.1}S_{0.6} glass irradiated by fs-pulses with different repetition rates

氧^[18-19],从而导致损伤区域出现氧元素。实验表明^[17],在高辐照通量下,辐照区域的局部温度会显著升高,甚至导致材料软化或熔化。本研究认为,硫和锑的损失与辐照区域形成的显著热积累有关。当辐照脉冲的重复频率为 1 kHz 和 10 kHz 时,热积累可能导致中等温升,这足以引起高挥发性硫的损失,但不足以导致较低挥发性锑的损失。当辐照脉冲的重复频率大于 10 kHz 时,热积累显著增加,可能引起更高的温升,会导致锑挥发,锑的损失将直接导致 Ge-Sb-S 玻璃中锗含量增加,如表 2 所示。

4 结 论

当使用脉冲宽度为 216 fs、中心波长为 1030 nm、重复频率为 1~1000 kHz 的激光辐照 Ge-Sb-S 样品时,LDT 随脉冲重复频率的增加而降低,这种变化趋势与不同重复频率飞秒脉冲辐照下玻璃具有不同的光学损伤机理有关。化学计量配比的玻璃具有最

表 2 不同重复频率飞秒脉冲辐照下 $\text{Ge}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{S}_{0.6}$ 玻璃表面损伤区域的化学组成

Table 2 Composition of damaged area on $\text{Ge}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{S}_{0.6}$ glass surface exposed to fs-pulses with different repetition rates

Repetition rate /kHz	Position	Molar fraction /%			
		Ge	Sb	S	O
1	Damaged	30.2	10.1	55.4	4.3
	Undamaged	30.2	10.3	59.5	0
10	Damaged	31.0	9.9	52.9	6.2
	Undamaged	30.4	10.3	59.3	0
100	Damaged	31.6	8.9	51.8	7.7
	Undamaged	30.2	10.2	59.4	0
1000	Damaged	32.1	8.1	48.7	11.1
	Undamaged	30.2	10.1	59.7	0

优的抗激光损伤性能,这可能与其较高的平均键能有关。当辐照脉冲的重复频率为 1 kHz 和 10 kHz 时,损伤主要由雪崩电离引起;当脉冲的重复频率大于 10 kHz 时,热积累变得显著,促进了玻璃的损伤,同时损伤区域的硫和锑出现不同程度的损失,进一步表明热积累在损伤中的显著贡献。本研究的结果有助于非线性光学中材料成分的选择和抽运方案的设计。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] Yu Y, Gai X, Ma P, *et al.* Experimental demonstration of linearly polarized 2-10 μm supercontinuum generation in a chalcogenide rib waveguide[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(5): 958-961.
- [4] 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.
- [5] Wang X F, Yang J F, Yan X T, *et al.* Fabrication and optical performances measurements of flexible chalcogenide imaging fiber bundles [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2017, 25(12): 3137-3144.
王彤峰, 杨建峰, 闫兴涛, 等. 柔性硫系玻璃红外光纤传像束的制备与性能测试 [J]. *光学精密工程*, 2017, 25(12): 3137-3144.
- [6] 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.
- [7] Qi S S, Zhang B, Zhai C C, *et al.* High-resolution chalcogenide fiber bundles for longwave infrared imaging[J]. *Optics Express*, 2017, 25(21): 26160-26165.
- [8] Wang X G, Jiao K, Chen P, *et al.* Preparation of wide-band gap Ge-Se chalcogenide glass and its fiber properties [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(4): 0406001.
王弦歌, 焦凯, 陈朋, 等. 宽带隙 Ge-Se 基硫卤玻璃的制备及其光纤性能 [J]. *光学学报*, 2019, 39(4): 0406001.
- [9] Mo K D, Zhai B, Li J F, *et al.* Numerical investigation on broadband mid-infrared supercontinuum generation in chalcogenide suspended-core fibers [J]. *Chinese Physics B*, 2017, 26(5): 054216.
- [10] Martinez R A, Plant G, Guo K W, *et al.* Mid-infrared supercontinuum generation from 1.6 to $> 11 \mu\text{m}$ using concatenated step-index fluoride and chalcogenide fibers [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(2): 296-299.
- [11] Zhou T F, Zhu Z C, Liu X H, *et al.* A review of the precision glass molding of chalcogenide glass (ChG) for infrared optics [J]. *Micromachines*, 2018, 9(7): 337.
- [12] 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.
- [13] Wang Y Y, Dai S X, Li G T, *et al.* 1.4-7.2 μm broadband supercontinuum generation in an As-S chalcogenide tapered fiber pumped in the normal dispersion regime [J]. *Optics Letters*, 2017, 42(17): 3458-3461.
- [14] Gattass R R, Brandon Shaw L, Nguyen V Q, *et al.* All-fiber chalcogenide-based mid-infrared supercontinuum source [J]. *Optical Fiber Technology*, 2012, 18(5): 345-348.
- [15] Kedenburg S, Steinle T, Mörz F, *et al.* High-power mid-infrared high repetition-rate supercontinuum source based on a chalcogenide step-index fiber [J]. *Optics Letters*, 2015, 40(11): 2668-2671.

- [16] Zhao Z M, Wang X S, Dai S X, *et al.* 1.5-14 μm midinfrared supercontinuum generation in a low-loss Te-based chalcogenide step-index fiber [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(22): 5222-5225.
- [17] Messaddeq S H, Vallée R, Soucy P, *et al.* Self-organized periodic structures on Ge-S based chalcogenide glass induced by femtosecond laser irradiation[J]. *Optics Express*, 2012, 20(28): 29882-29889.
- [18] You C Y, Dai S X, Zhang P Q, *et al.* Mid-infrared femtosecond laser-induced damages in As_2S_3 and As_2Se_3 chalcogenide glasses[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 6497.
- [19] Zhang Y, Xu Y S, You C Y, *et al.* Raman gain and femtosecond laser induced damage of Ge-As-S chalcogenide glasses[J]. *Optics Express*, 2017, 25(8): 8886-8895.
- [20] Choi J W, Han Z H, Sohn B U, *et al.* Nonlinear characterization of GeSbS chalcogenide glass waveguides[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 39234.
- [21] Yang Y, Chen Y X, Liu Y H, *et al.* Tailoring structure and property of Ge-As-S chalcogenide glass [J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 65(12): 127801.
杨艳, 陈云翔, 刘永华, 等. Ge-As-S 硫系玻璃的结构与性能调控 [J]. *物理学报*, 2016, 65 (12): 127801.
- [22] Zhang B, Yu Y, Zhai C C, *et al.* High brightness 2.2-12 μm mid-infrared supercontinuum generation in a nontoxic chalcogenide step-index fiber[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99 (8): 2565-2568.
- [23] Schaffer C B, Brodeur A, Mazur E. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses [J]. *Measurement Science and Technology*, 2001, 12(11): 1784-1794.
- [24] Lenzen M, Krüger J, Sartania S, *et al.* Femtosecond optical breakdown in dielectrics[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 80(18): 4076-4079.
- [25] Qiu J R. Femtosecond laser processing technology: fundamentals and applications[M]. Beijing: Science Press, 2018: 23-34.
邱建荣. 飞秒激光加工技术: 基础与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2018: 23-34.
- [26] Vahalová R, Tichý L, Vlček M, *et al.* Far infrared spectra and bonding arrangement in some Ge-Sb-S glasses[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2000, 181(1): 199-209.
- [27] Li Z B, Lin C G, Qu G S, *et al.* Phase separation in nonstoichiometry Ge-Sb-S chalcogenide glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(3): 793-797.
- [28] Yao Y B, Xie T, Gao Y M. Handbook of chemistry and physics[M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1985: 105-112.
姚允斌, 解涛, 高英敏. 物理化学手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985: 105-112.
- [29] Luo Y R. Handbook of chemical bond energy [M]. Beijing: Science Press, 2005: 263-302.
罗渝然. 化学键能数据手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 263-302.