

doi: 10. 3788/gzxb20154410. 1006003

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

廖方兴¹, 王训四¹, 聂秋华¹, 祝清德¹, 程辞¹, 孙礼红¹, 刘硕¹, 潘章豪¹,
张培全¹, 张培晴¹, 刘自军¹, 戴世勋¹, 徐铁峰¹, 陶光明²

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

(2 美国中佛罗里达大学光学中心, 美国 奥兰多 32816)

摘 要:采用化学和物理提纯法制备出透光性较好的高纯度 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ 和 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 玻璃, 分别作为光纤纤芯和包层玻璃基质. 利用硫系玻璃的流变特性和黏度对温度的依赖性, 用平直模具挤压法制备了完整芯包结构、低结构缺陷、椭圆度较好的光纤. 研究表明: 对玻璃进行相应提纯后, 光纤损耗明显降低, 平均损耗为 8.5 dB/m; 在 4.25 μm 处光纤损耗达到最低, 为 6.8 dB/m. 平直模具挤压法克服了 Te 玻璃易析晶的困难, 所得到的 Te 基硫系玻璃光纤芯包层界面清晰、均匀度较好、损耗值较低、满足红外光在理想结构光纤中传输和传感的需求, 在中远红外光学领域有一定的潜在应用价值.

关键词: 红外光纤; 硫系光纤; 芯包结构; 挤压法; 玻璃提纯; Te 玻璃; 低损耗

中图分类号: TQ171.77

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2015)10-1006003-6

Preparation and Properties of Low-loss Core-cladding Structure Ge-Te-Se Fiber Based on the Extrusion Technology

LIAO Fang-xing¹, WANG Xun-si¹, NIE Qiu-hua¹, ZHU Qing-de¹, CHENG Ci¹, SUN Li-hong¹,
LIU Shuo¹, PAN Zhang-hao¹, ZHANG Pei-quan¹, ZHANG Pei-qing¹, LIU Zi-jun¹,
DAI Shi-xun¹, XU Tie-feng¹, TAO Guang-ming²

(1 Laboratory of Infrared Material and Devices, College of Information Science and Engineering, Advanced Technology Research Institute, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

(2 CREOL, The College of Optics & Photonics, University of Central Florida, Orlando, FL 32816 United States)

Abstract: Using chemical and physical purification method, $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ and $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ glasses with high transmittance were prepared, respectively as the core and cladding material. Based on the rheological properties of chalcogenide glass and the dependence of viscosity to temperature, the fibers were prepared with completed core-clad structure, low structure defect and better ovality by flat mould extrusion method. This study shows that fiber loss decreased obviously after glass purification. As a result, the average fiber loss reduces to 8.5 dB/m, and the lowest loss decreases to 6.8 dB/m in 4.25 μm wavelength. Using the flat mould extrusion method, the crystallization tendency of the $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ glass composition could be avoided. The resulting Te fiber with a clear core-cladding interface, good uniformity and low loss value, meets the demand for ideal transmission and sensor of infrared light, and has a potential application value in the far infrared optical field.

Key words: Infrared fiber; Chalcogenide fiber; Core-clad structure; Extrusion method; Glass

基金项目: 国家自然科学基金 (Nos. 61435009, 61177087, 61377099), 国家重点基础研究发展计划 (No. 2012CB722703), 国家科技部重大国际合作 (No. 2011DFA12040), 宁波市自然科学基金 (No. 2013A610118), 教育部新世纪优秀人才 (No. NCET-10-0976)、浙江省 151 人才第三层次、宁波大学王宽诚幸福基金和宁波大学优秀学位论文培育基金 (No. PY2014014) 资助

第一作者: 廖方兴 (1991-), 女, 硕士研究生. 主要研究方向为红外硫系光纤制备及光纤通信相关理论. Email: liaofangxing@qq.com

导师 (通讯作者): 王训四 (1979-), 男, 副研究员, 博士, 主要研究方向为红外光学材料、光纤光学器件等, Email: xunsiwang@siom.ac.cn

收稿日期: 2015-05-14; **录用日期:** 2015-07-21

<http://www.photon.ac.cn>

purification; Te glass; Low-loss

OCIS Codes: 060.2280, 060.2390, 160.2750

0 引言

硫系玻璃具有高的非线性折射率、较好的化学稳定性和力学性能,在中远红外波段具有很宽的透过光谱^[1],在能量传输、热成像、生物传感光纤、空间干涉等方面应用较多^[2-6].波段在 16 μm 以上的红外光探测系统可以通过探测外太空类地行星大气是否含有生命关键所需的 CO_2 、 H_2O 、 O_2 及其相关光谱吸收峰,来判别是否存在外星球的生命迹象.欧洲宇航局的达尔文计划推出了工作波段在 6~18 μm 零位干涉仪,其核心组件是长波硫系玻璃光纤^[7].硫系玻璃具有比其他红外材料更高的红外截止波长,且随着 S、Se、Te 等硫系元素的替换演进,其红外截止波长逐步红移至更长波长^[8].如 Se 基硫系玻璃的红外截止波长为 12~16 μm ,如选用 Te 组分组成硫系玻璃则有望使其截止波长达到 20 μm ^[9].然而,Te 金属性较强,Te 玻璃形成区小,抗热稳定性和机械强度较弱,不能单独成玻^[10],且 Te 基玻璃制备光纤时非常容易析晶^[11].为了抑制 Te 的析晶性,常用 As、Se 等元素配合 Te 成玻成纤.法国第一雷恩大学的 David Le Coq^[12] 和 V. S. Shiryaev 等^[13] 分别在 2003 年和 2006 年采用双坩埚法和浇铸法成功制备了在 3~12 μm 透光的 Te-As-Se 芯包光纤,V. S. Shiryaev 等人制备的光纤在 9~11 μm 波段损耗达到 1~3 dB/m.2014 年,Guangming Tao 等人制备了带有塑料涂覆层的 Ge-As-Te-Se 芯包层光纤,在 9.4 μm 处损耗值为 4 dB/m^[14].As 基硫系玻璃光纤虽具有较低且不易析晶,但其有毒,对人类和环境具有潜在危害,而使用环境友好型的玻璃组分作为光纤制备材料已成为发展趋势.Ge-Te-Se 体系的玻璃作为无毒 Te 玻璃的代表,具有比 Te-As-Se、Ge-As-Te-Se 玻璃更长的红外截止波长,且红外透光性好、成玻性好、热稳定性高等优点^[15],引起了研究者的广泛关注.2010 年 Mauriceon 等^[16] 使用套管法制备了 Ge-Te-Se 芯/包多模光纤,红外透过谱可以达到 15 μm .

然而,套管法制备出的预制棒芯\包界面粗糙,双坩埚法和浇铸法制备过程复杂、得到的预制棒圆度不均匀,不利于降低光纤损耗.挤压法采用高压和在 T_g 附近的低工作温度,可以显著地抑制玻璃的析晶倾向,得到多层结构光纤预制棒,被广泛用于金属性强、易析晶或者玻璃黏度-温度曲线陡(变化快)的玻璃组分^[17-18]中.高压使层与层之间具有理想的光滑界面,并且可以通过调控挤压模具尺寸来精确控制预制棒的纤芯、包层等相关尺寸.

本文选用 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ 组分的玻璃作为纤芯.通过降低玻璃中 Te 的含量以降低玻璃的折射率,选用组分

简单易提纯且不析晶的 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 玻璃作为包层,使用平直模具挤压法进行预制棒的制备.在高温真空条件下,将具备折射率差的多层硫系玻璃进行切块并按照纤芯包层的顺序依次上下堆积,利用特定挤压机进行挤压.相互挤压的层状玻璃在挤压机底端模具出口的限流作用下被挤压形成芯包结构的玻璃预制棒,然后用特种光纤拉丝机进行光纤拉制.

1 实验

1.1 高纯玻璃制备

玻璃除杂可以提高透过率,降低光纤损耗.波长大于 1 μm 后,瑞利散射对光纤透过影响较小,因此,光纤中的信号衰减主要来源于材料的本征吸收损耗.研究表明,硫系玻璃红外本征吸收主要是红外光的频率与玻璃中分子振动的本征频率相同或相近引起共振吸收而产生的,硫系玻璃中的杂质主要有 O、H 和 O、H 与晶格中金属元素反应生成的化合键^[8],以及原料中残留的少量碳.这些杂质在中远红外波段具有很强的吸收带,且在较大波长范围内会产生非选择性散射.因此,在玻璃制备中需增加提纯步骤进行除杂.

采用纯度为 99.9% 的 Ge、Te、Se 为原料,用熔融淬冷法进行玻璃制备.由于 Te 具有很强的金属性,不易形成玻璃,出炉时应使用冰水混合物迅速将石英管淬冷,避免玻璃熔液析晶.等玻璃脱壁后,将石英管置于退火炉退火冷却至室温以消除玻璃内部的应力.

将熔制玻璃的石英管换成高纯石英管(羟基含量低于 30ppm),以减少外来 O、H 对玻璃的影响.在抽真空过程中对原料进行加热以除去游离态水(H_2O).Se-H 键能较强,仅通过加热不能完全除去,故增加一步蒸馏步骤.将 Te、Se 和 500ppm 的 Mg 条置于带弯管的石英安瓿中并在真空 900 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保温 10 h,Te、Se 被蒸馏至石英安瓿下方的石英管内与 Ge 混合.Mg 被氧化后形成高熔沸点的 MgO ,从而成为残留杂质.作为包层的 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 玻璃亦使用类似方法进行提纯.

1.2 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ / $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 预制棒及光纤的制备

选用高度为 15 mm、直径分别为 9 mm 和 15 mm 的 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ 玻璃和 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 玻璃作为纤芯和包层基质.挤压之前将玻璃表面抛光,以保证得到的预制棒有光滑的芯包界面.选用一套表面精抛光的不锈钢材质平直模具,将包层玻璃置于挤压模具底层,纤芯玻璃层叠其上,加热至玻璃软化后进行挤压.

同时,为了避免玻璃在加热条件下被氧化,对挤压机腔体进行抽真空.当腔体内真空度小于 0.1 Pa 时,补充惰性气体至腔内外气压平衡.根据预热模具挤压和退火等分层温控方式进行分层加热,待温度达到设

定值后进行挤压,同时用压力传感器对压力进行监控.挤压压力为 7.5~14.8 kN,温度为 280~300℃.为保证挤压压力在预设值内,实时调整挤压速率,防止压力过大造成玻璃碎裂.挤压完毕后,开启牵引装置进行同步牵引,用牵引钩固定已经挤出的光纤预制棒的一端.挤压中,不需使用脱模剂,用牵引钩对预制棒施加牵引力后,可使其与模具自然分离,同时预制棒的表面是光滑平整的.将牵引出的预制棒置于退火炉中退火 20 h 至室温,以消除玻璃内部的应力.直径为 9 mm 的芯包结构预制棒如图 1.



图 1 挤压法制备的 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}/\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 预制棒
Fig. 1 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}/\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ preform prepared by extrusion method

对光纤预制棒两端进行处理,将其固定在拉丝塔上 5 mm 的加热区域内进行拉丝.由于 Te 玻璃十分容易析晶,拉丝温度应控制在玻璃的软化温度和玻璃的析晶温度之间.同时,需要精确控制拉丝速率,并使用还原性气体 N_2 气氛保护,防止高温下玻璃被氧化.最终得到长约 20 m,直径 300 μm 的红外硫系光纤.

1.3 性能测试

实验样品测试均在常压和室温下进行.用型号为 CRY2 的差热仪(Differential Scanning Calorimeter, DSC)测试玻璃的热稳定性;热膨胀仪测试玻璃样品的膨胀系数 T_p ;Nicolet380 型傅里叶红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)在 400~4 000 cm^{-1} 范围内对块状玻璃样品进行测试,以观察红外透过多声子或氧化物杂质吸收带.

玻璃的折射率 $n(\lambda)$ 与反射系数 $R(\lambda)$ 的关系为^[19]

$$\frac{n(\lambda)}{n_{\text{air}}} = \frac{1 + \sqrt{R(\lambda)}}{1 - \sqrt{R(\lambda)}} \quad (1)$$

式中, λ 是波长, n_{air} 是空气的折射率, $n_{\text{air}} = 1.00030 \pm 0.0003$ ^[20].将玻璃样品切片成厚 1 mm、直径 9 mm 的薄片,表面进行抛光,在光线入射角误差 10° ,透光区域为直径 3 mm 情况下,用 Nicolet5700 型傅里叶红外光谱仪进行红外波段的反射率测试,并用截断法进行光纤损耗测试;用 Keyence VHX1000-E 光学显微镜进行光纤端面成像.

2 实验结果分析

2.1 玻璃样品的物理性质和热学特性

$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ 玻璃和 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 玻璃的物理性质和热学性质见表 1. R 为反射系数, n 为玻璃折射率, T_x 为玻璃析晶温度, T_g 为玻璃转变温度, $\Delta T = T_x - T_g$, α 为材料的热膨胀系数.

表 1 玻璃样品的物理性质和热学特性
Table 1 The physical and thermal properties of the glass samples

Sample glasses	Cladding	Core
R (@1550 nm)	0.419 36	0.509 36
n (@1550 nm)	2.444 5	3.492 8
$T_g / ^\circ\text{C}$	154.36	158.42
$T_x / ^\circ\text{C}$	326.84	329.48
$\Delta T / ^\circ\text{C}$	172.48	171.06
$\alpha (\times 10^{-6} \text{K}^{-1}, 120^\circ\text{C})$	25.634	30.217 9

由表 1 可知, $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ 玻璃的折射率略大于 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 玻璃,满足光纤纤芯和包层的折射率关系. ΔT 越大,说明玻璃热稳定性越好,反之则越差.这两种玻璃的 ΔT 均大于 170°C ,具有良好的热稳定性.

同时,两种玻璃的玻璃转变温度 T_g 相近,可以选择合适的温度进行挤压和拉丝,避免因温度不合适造成其中一种玻璃析晶.两种玻璃在 120°C 时的热膨胀系数仅差 $4.587 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,可以减少芯包界面因材料不同而造成的应力,有利于降低光纤损耗.

2.2 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ 玻璃挤压前后透过谱分析

为了评估长时间加热和高压力挤压对玻璃透光性的影响,对比了 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ 玻璃挤压前后的 FTIR 透过谱.挤压前后 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ 玻璃分别用 Sample_A 和 Sample_B 表示.如图 2, Sample_B 的红外透过谱曲线与 Sample_A 基本吻合,在 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ 透过率依然保持在 60% 左右.这说明挤压法对玻璃的透光性影响较小,保留了芯包层玻璃材料的本质,因此采用这种方法制备预制棒是有效的.

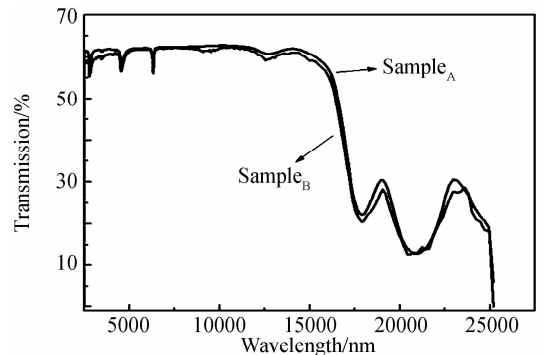


图 2 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ 玻璃挤压前后的透过对比
Fig. 2 The transmission of $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ glass before and after extrusion

2.3 玻璃提纯前后光谱比较

未提纯、经过热处理但未蒸馏以及经过热处理和蒸馏的 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ 玻璃分别 G_1, G_2, G_3 表示, 红外透过光谱见图 3.

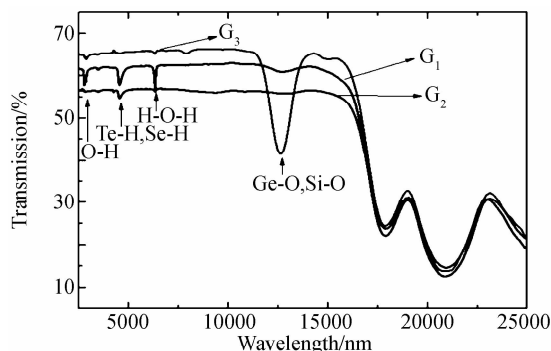
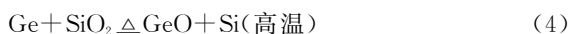


图3 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ 玻璃提纯前后透过对比
Fig. 3 The transmission of $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ glass with different treatment

由图 3 可知, G_1 玻璃的红外透过率约为 61%, 截止波长可以达到 $16 \mu\text{m}$, 在 $2.75 \mu\text{m}, 4.52 \mu\text{m}, 6.32 \mu\text{m}, 12.69 \mu\text{m}$ 处存在四处明显吸收峰, 分别由 O-H 基团伸缩振动、Se-H 键振动、 H_2O 弯曲振动^[20] 和 Ge-O 键振动引起^[21]. 玻璃样品中的 H、O 来源于石英玻璃管壁中所含的少量化合物或羟基, 空气中的 O、 H_2O 以及原料表面的氧化层.

将普通石英管换成高纯石英管进行玻璃熔制, 并加入热处理过程, 得到 G_2 玻璃, 可见 O-H 基团和 H_2O 引起的吸收峰得到有效去除, $12.69 \mu\text{m}$ 处由 Ge-O 键引起的吸收峰也得到明显减小. 然而 $4.52 \mu\text{m}$ 处由 Se-H 键引起的吸收峰仅减少一半, 并未完全消除. Se 具有熔点低的特性(为 $217.0 \text{ }^\circ\text{C}$), 少量 Se 在真空热处理时成为蒸气被真空泵抽走. 由于 Se 含量减少, 玻璃中 Ge、Te、Se 比例发生改变, 透过率由提纯前的 61.4% 降低至 56.4%.

为了进一步除去由 Se-H 引起的吸收峰, 并改善透过率降低的问题, 在制备 G_2 玻璃的基础上增加一步蒸馏, 制备出 G_3 玻璃. 如图 3 所示, $2.75 \mu\text{m}, 6.32 \mu\text{m}, 4.52 \mu\text{m}$ 处吸收峰基本平滑, 透过率提升至 65%. 然而, $12.69 \mu\text{m}$ 处由 Ge-O 键振动引起的吸收峰明显增大. 这是因为蒸馏时温度达到 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 高温条件下 Ge 与原料中所含游离水及石英管壁中的 SiO_2 会发生反应, 同时当温度高于 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 石英管中的 SiO_2 会溶解到玻璃中. 高温蒸馏过程中发生的反应为



经过热处理和蒸馏两步反应, 玻璃中 Se、Te 比例均会略微下降, Ge 的比例增加, 玻璃的红外透过率从 61.4% 升高至 65%.

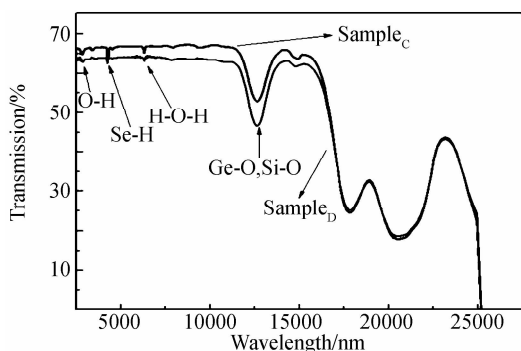


图4 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 玻璃提纯前后透过对比
Fig. 4 The transmission of $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ glass with and without purification

包层玻璃 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 也通过热处理和蒸馏两步进行除杂. Sample_C 和 Sample_D 分别表示未提纯和已提纯的玻璃. 如图 4 所示, 除杂之后, O-H、Se-H 及 H_2O 所引起的吸收峰基本被除去, 然而 Ge-O 和 Si-O 引起的吸收峰增大, 同时由于热处理和蒸馏中会损失一部分 Se, 所含 Se 比例减少, 玻璃透过率降低至 63.6%.

2.4 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}, \text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 光纤性能分析

如图 5 所示, 使用提纯后的玻璃拉制出长 20 m, 外径 $300 \mu\text{m}$ 的光纤. 在显微镜下观察到, 光纤端面结构均匀、芯/包层界面清晰, 无明显结构变形或缺陷. 同时, 此光纤表面光亮, 无明显析晶现象. 由反射率计算得到的包层和纤芯在 1550 nm 处折射率分别为 2.444 5、3.492 8, 光纤数值孔径为 2.494 8, 说明此光纤具有较好的接受入射光的能力.

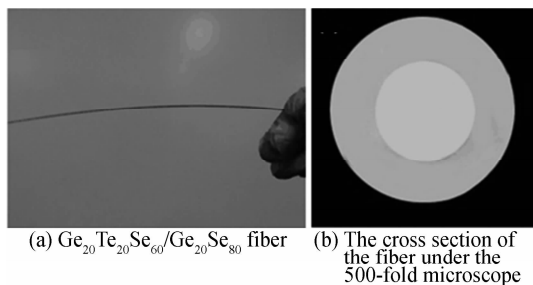


图5 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}/\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 光纤实物及其端面
Fig. 5 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}/\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ fiber and its cross section

用截断法对 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}/\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 光纤进行损耗测试. 以 G_1 玻璃和 G_3 玻璃为纤芯, 分别配合未提纯和已提纯的 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 玻璃拉制成光纤, 损耗谱如图 6.

由图 6 可知, 提纯前的光纤损耗很大, O-H 键和 Se-H 键吸收峰损耗分别为 139.25 dB/m 和 149.12 dB/m , 提纯后的光纤 O-H 键和 Se-H 键吸收峰损耗降低为 58.22 dB/m 和 8.35 dB/m . 根据 O-H 和 Se-H 的消光系数(分别为 $10 \text{ dB} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$ 、 $1 \text{ dB} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$) 可知, 经过提纯, 光纤中 O-H 杂质浓度从 13.92 ppm 降低至 5.822 ppm , Se-H 杂质浓度从 149 ppm 降低至 8.35 ppm . $7 \mu\text{m}$ 之后, 提纯光纤损耗大于未提纯光纤的损耗, 是因为提纯之后的纤芯玻璃中由 O 引起的吸收

峰增强,因此,需要改进提纯方法降低纤芯玻璃中 O 杂质的含量,使这种光纤在中远红外波段达到较低损耗值。

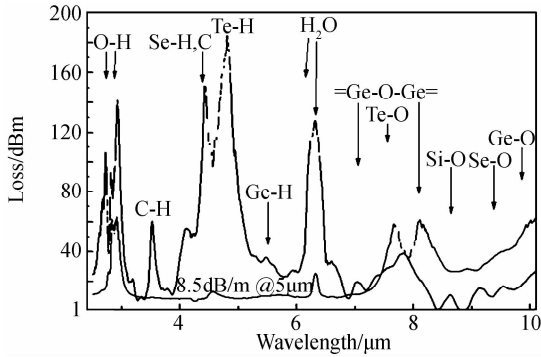


图 6 提纯前后的 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}/\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 光纤损耗谱
Fig. 6 The loss spectra of $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}/\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ fiber before and after purification

3 结论

本文采用化学和物理提纯法制备出透光性较好的高纯度 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}$ 和 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 玻璃,最大限度地利用了硫系玻璃优良的流变特性和黏度对温度的良好依赖性,采用平直模具挤压法进行预制棒的制备,克服了 Te 玻璃易析晶的困难,得到芯包层界面清晰、均匀度较好、且损耗值较低的芯/包理想结构的 Te 基硫系玻璃光纤。这种损耗较低、结构较好的 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{20}\text{Se}_{60}/\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 芯包光纤,满足了红外光在理想结构光纤中传输和传感的需求,为 Te 玻璃光纤的制备提供了参考,并在中远红外光学领域有一定的潜在应用价值。

参考文献

[1] SU Yu-huan, BI Shu-he, REN Xue-min, *et al.* The properties and application research of chalcogenide glass infrared optical fibers[J]. *Optical Fiber & Electrical Cable and Their Apply*, 2000, **5**: 3-8.
苏宇欢,毕叔和,任学民等. 硫系玻璃红外光纤的特性和应用研究[J]. *光纤与电缆及其应用技术*, 2000, **5**: 3-8.

[2] CANCIAMILLA A, GRILLANDA S, MORICETTI F, *et al.* Photo-induced trimming of coupled ring-resonator filters and delay lines in As_2S_3 chalcogenide glass[J]. *Optics Letters*, 2011, **36**(20): 4002-4004.

[3] HUBERT M, DELAIZIR G, MONNIER J, *et al.* An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range [J]. *Optics Express*, 2011, **19**(23): 23513-23522.

[4] EGGLETON B J, LUTHER-DAVIES B, RICHARDSON K, *et al.* Chalcogenide photonics[J]. *Nature Photonics*, 2011, **5** (3): 141-148.

[5] ELLIOTT G R, HEWAK D W, MURUGAN G S, *et al.* Chalcogenide glass microspheres; their production, characterization and potential[J]. *Optics Express*, 2007, **15** (26): 17542-17553.

[6] TROLES J, COULOMBIER Q, CANAT G, *et al.* Low loss microstructured chalcogenide fibers for large non linear effects at 1995 nm[J]. *Optics Express*, 2010, **18**(25): 26647-26654.

[7] FRIDLUND C V M, Darwin-the infrared space interferometry mission[J]. *ESA Bulletin-European Space Agency*, 2000, **103** (3): 20-25.

[8] CHENG Ci, WANG Xun-si, XU Tie-feng, *et al.* Research on preparation and optical properties of far infrared Ge-Te-I chalcogenide glasses with high halogen[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **44**(2): 0216002.
程辞,王训四,徐铁峰,等. 远红外 Ge-Te-I 高卤硫系玻璃的制备及其光学性能的研究[J]. *光子学报*, 2014, **44**(2): 0216002.

[9] NIE Qiu-hua, WANG Guo-xiang, WANG Xun-si, *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 系玻璃光学性能的影响[J]. *物理学报*, 2010, **59**(11): 7949-7955.

[10] DANTO S, HOUZOT P, BOUSSARD-PLÉDEL C, *et al.* A family of far-infrared-transmitting glasses in the Ga-Ge-Te system for space applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, **16**(14): 1847-1852.

[11] MAURUGEON 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.

[12] COQ D L, BOUSSARD-PLÉDEL C, FONTENEAU G, *et al.* A new approach of preform fabrication for chalcogenide fibers[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2003, **326**: 451-454.

[13] SHIRYAEV V S, BOUSSARD-PLÉDEL C, HOUZOT P, *et al.* Single-mode infrared fibers based on Te-As-Se glass system[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2006, **127**(2): 138-143.

[14] TAO G M, SHABAHANG S, REN H, *et al.* Robust multimaterial tellurium-based chalcogenide glass fibers for mid-wave and long-wave infrared transmission [J]. *Optics Letters*, 2014, **39**(13): 4009-4012.

[15] SUN Jie, WANG Xun-si, NIE Qiu-hua, *et al.* Far-infrared optical glasses and fibers based on Ge-Te-Se glass system[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*. 2012, **40**(007): 1006-1010.
孙杰,王训四,聂秋华,等. 远红外 Ge-Te-Se 硫系玻璃与光纤 [J]. *硅酸盐学报*, 2012, **40**(007): 1006-1010.

[16] MAURUGEON S, BOUSSARD-PLÉDEL C, TROLES J, *et al.* Telluride glass step index fiber for the far infrared[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2010, **28**(23): 3358-3363.

[17] TAO G M, 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.

[18] LEE E T Y, TAYLOR E R M, 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.

- [19] NIJNATTEN P A V, Accurate measurement of absorption spectra and refractive index of glass by spectrophotometry [J]. *Glass Science and Technology-Glastechnische Berichte*, 2004, **77C**: 136-148.
- [20] XU Yan-tao, GUO Hai-tao, LU Min, *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.
- [21] SANGHERA J S, AGGARWAL I D. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications; a review [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, **256**: 6-16.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (Nos. 61435009, 61177087, 61377099), the National Program on Key Basic Research Project (No. 2012CB722703), the International Science & Technology Cooperation Program of China (No. 2011DFA12040), the Natural Science Foundation of Ningbo (No. 2013A610118), the Teaching and Research Award Program for Outstanding Young Teachers in Higher Education Institutions of MOE(No. NCET-10-0976), the Zhejiang province 151 level third talents, K. C. Wong Magna Fund of Ningbo University, the Outstanding (Postgraduate) Dissertation Growth Foundation of Ningbo University (No. PY2014014)