

Te基远红外硫系玻璃光纤的制备及性能分析

吴波 赵浙明 王训四 江岭 密楠 潘章豪 张培晴 刘自军 聂秋华 戴世勋

Investigation on Te-based chalcogenide glasses for far-infrared fiber

Wu Bo Zhao Zhe-Ming Wang Xun-Si Jang Ling Mi Nan Pan Zhang-Hao Zhang Pei-Qing Liu Zi-Jun Nie Qiu-Hua Dai Shi-Xun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 134208 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.134208

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.134208>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I13>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Ge-Sb-Se 硫系玻璃拉曼增益特性研究](#)

[Raman gain of Ge-Sb-Se chalcogenide glass](#)

物理学报.2016, 65(15): 154207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.154207>

[GeS<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 硫系玻璃的物化性质与晶化行为研究](#)

[Physiochemical properties and crystallization behavior of GeS<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glasses](#)

物理学报.2015, 64(5): 054208 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.054208>

[沉积温度对硫化锌 \(ZnS\) 薄膜的结晶和光学特性影响研究](#)

[Investigation of the crystal and optical properties of ZnS thin films deposited at different temperature](#)

物理学报.2013, 62(21): 214211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.214211>

[20GeS<sub>2</sub>□80Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 硫系玻璃的析晶行为及动力学机理研究](#)

[Crystallization behavior and kinetics mechanism of 20GeS<sub>2</sub>□80Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glass](#)

物理学报.2013, 62(18): 184211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.184211>

[GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Csl 硫系玻璃的析晶行为及其组成依赖研究](#)

[Compositional dependence of crystallization behavior in GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Csl chalcogenide glass](#)

物理学报.2012, 61(15): 154212 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.154212>

## Te基远红外硫系玻璃光纤的制备及性能分析\*

吴波<sup>1)2)3)</sup> 赵浙明<sup>4)</sup> 王训四<sup>1)2)3)†</sup> 江岭<sup>1)2)3)</sup> 密楠<sup>1)2)3)</sup> 潘章豪<sup>1)2)3)</sup>  
张培晴<sup>1)2)3)</sup> 刘自军<sup>1)2)3)</sup> 聂秋华<sup>1)2)3)</sup> 戴世勋<sup>1)2)3)</sup>

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

2)(宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

3)(浙江省光电探测材料及器件重点实验室, 宁波 315211)

4)(嘉兴学院南湖学院, 嘉兴 314001)

(2016年12月6日收到; 2017年5月3日收到修改稿)

随着光学技术由可见向中、远红外等长波长领域的发展, 可透远红外的玻璃光纤研究成为近年来光学领域的发展热点之一. 传统含Se的Te基硫系光纤无法工作于12  $\mu\text{m}$ 以上的远红外. 本文研究了新型GeTe-AgI硫系玻璃体系的提纯制备, 利用挤压技术, 制备了阶跃型GeTe-AgI远红外光纤, 其光学损耗为: 15.6 dB/m @10.6  $\mu\text{m}$ , 整体低于24 dB/m @8—15  $\mu\text{m}$ . 在实验过程中, 首先采用传统的熔融-淬冷法和蒸馏纯化工艺制备了GeTe-AgI高纯玻璃样品. 利用差示扫描量热仪、红外椭偏仪、红外光谱仪等测试了玻璃的物理性质和红外透过性能, 分析了提纯工艺、AgI原料纯度对玻璃形成以及透过的影响, 最后采用分步挤压法制备了芯包结构光纤. 实验结果表明: 蒸馏提纯和AgI原料纯度对玻璃的透过性能有着决定性的影响, 同时Te含量的增加影响了玻璃的抗析晶能力, 但新型挤压制备工艺和有效提纯技术共同保障了较低损耗Te基光纤的制备, 所获得的GeTe-AgI光纤具有远红外宽谱应用的潜能(工作波段5.5—15  $\mu\text{m}$ )并且绿色环保, 可以满足CO<sub>2</sub>激光的能量传输和远红外传感应用.

关键词: GeTe-AgI, 硫系玻璃, 远红外光纤, 绿色环保

PACS: 42.70.km, 42.70.-a, 81.05.-t

DOI: 10.7498/aps.66.134208

## 1 引言

硫系玻璃是指以元素周期表VI主族中S, Se, Te为主并引入一定量的其他类金属元素所形成的非晶态无定形材料. 与氧原子相比, 这些元素拥有更大的原子质量, 因此硫系玻璃相较于传统的硅基玻璃拥有更宽的透过窗口, 根据玻璃组分适当地微调可使其透过范围从可见光延伸到中远红外波段. 除此之外, 硫系玻璃还具有许多优良的特性, 如具有较低的声子能量、良好的物理化学稳定性以及极高的线性和非线性折射率等<sup>[1-3]</sup>. 硫系玻璃中的S基玻璃和Se基玻璃有很好的化学稳定性和玻

璃形成能力, 玻璃析晶温度 $T_x$ 和玻璃转变温度 $T_g$ 的差值 $\Delta T$ 也大于100  $^\circ\text{C}$ , 成光纤能力较强, 但S基玻璃的红外截止边在10  $\mu\text{m}$ 左右(光纤截止带在6  $\mu\text{m}$ 附近), Se基玻璃的红外截止边在14  $\mu\text{m}$ 左右(光纤截止带在11  $\mu\text{m}$ 附近). Te基玻璃相比S基和Se基玻璃, 拥有更宽的红外透过范围(红外截止边大于25  $\mu\text{m}$ )<sup>[4]</sup>, 能更好地满足远红外应用. 但是, 由于Te的强金属性不能单独构成稳定的共价键以形成稳定的玻璃态, 热学稳定性差导致易析晶, 成玻能力弱<sup>[5]</sup>. 为了得到稳定的Te基硫系玻璃, 必须引入合适的调节元素. 根据这个原则, Te-As-Se<sup>[6]</sup>, Ge-As-Se-Te<sup>[7]</sup>, Ge-Te-I<sup>[8]</sup>等硫系玻璃组分得到了

\* 国家自然科学基金(批准号: 61377099, 61177087, 61307060, 61627815)、浙江省重中之重学科开放基金(批准号: xkx11508)、教育部新世纪优秀人才(批准号: NCET-10-0976)、浙江省151人才第三层次和宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangxunsi@nbu.edu.cn

广泛研究. 对含Se玻璃而言, 虽然在成玻性能和光纤拉制过程中表现优异, 但是由于Se的引入, 其光纤透过窗口宽度远窄于Te基玻璃, 传统Te基玻璃中添加的As会因为对环境的危害性, 影响其在实际光学器件中的应用, 传统Te-X ( $X$ 为用卤素) 玻璃<sup>[8]</sup>虽然拥有优良的远红外透过性能, 但其软化温度太低导致其无法实用 ( $T_g < 100$  °C); Ge-Te-I玻璃在2—25  $\mu\text{m}$  拥有很好的透过性能, 但是由于碘单质的易挥发性质和含卤素玻璃的易潮解性, 降低了玻璃组分的精确性和纯度<sup>[9]</sup>. 此前本课题组研究发现 GeTe-AgI(GT-AgI) 玻璃体系<sup>[10]</sup>具有良好的远红外性能且热稳定性较好, 是远红外光纤的最佳候选材料. 最为重要的是, 在外太空生命探测领域中,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$  和  $\text{CO}_2$  的探测工作非常重要, 这些分子的红外特征区域分别在6, 10和15  $\mu\text{m}$ <sup>[11]</sup>, 其他种类的玻璃光纤透过范围最多只能达到11  $\mu\text{m}$ . 因此, 对于  $\text{CO}_2$  分子的探测, 要求拥有更宽的透过范围, GeTe-AgI玻璃则成为制备远红外(8—15  $\mu\text{m}$ ) 光纤的首选材料. 目前, GeTe-AgI玻璃光纤损耗研究报道仅见于 Conseil等<sup>[12]</sup>的论文, 其最低损耗为0.25 dB/cm @11  $\mu\text{m}$ (无包层的  $(\text{GeTe}_4)_{90}(\text{AgI})_{10}$  裸光纤). 迄今为止, 国内外尚未见其他更低损耗Te基(不含Se, As)远红外光纤的报道.

本文仔细对比了  $(\text{GeTe}_4)_{90}(\text{AgI})_{10}$ ,  $(\text{GeTe}_{4.3})_{90}(\text{AgI})_{10}$  这两种远红外玻璃的物化性能和红外光学特性, 并对 GeTe-AgI玻璃的制备和提纯工艺进行了研究, 对比了提纯工艺对玻璃红外透过光谱的影响以及 AgI原料的纯度对玻璃物化性质的影响, 然后采用挤压法制备了具有完整芯包结构的 GeTe-

AgI玻璃光纤预制棒, 实现了具有完整多模结构和更低损耗的远红外光纤(15.6 dB/m @10.6  $\mu\text{m}$ )的制备.

## 2 实验

### 2.1 玻璃样品的制备

使用传统的熔融-淬冷法<sup>[13]</sup>制备高纯 GeTe-AgI玻璃. 选用纯度为5 N的 Ge, Te, AgI为原料, Mg为除氧剂, 另外配有纯度4 N的 AgI. 封装用的石英管和蒸馏管先用王水浸泡5 h, 然后用去离子水清洗多次, 干净后置入干燥箱, 在160 °C下干燥8 h. 将原料按所用的化学配比精确称量后放入预处理过的蒸馏纯化装置, 采用德国莱宝PT50机械泵和分子泵对其进行抽真空处理, 同时用电加热炉对整个石英管加热(250 °C)以去除原料表面的杂质水, 真空度低于 $10^{-3}$  Pa时, 用炔氧焰封断后放入管式加热炉进行蒸馏. 蒸馏温度为900 °C(10 h), 蒸馏完成后封断提纯管, 放入摇摆炉中进行高温(850 °C)熔制12 h以上, 蒸馏纯化装置如图1所示. 需要说明的是, 本文所采用的蒸馏提纯方法不能对 AgI 原料进行提纯. 熔制结束后, 迅速将装有玻璃熔体的石英管放入水中淬冷处理, 然后放入退火炉中140 °C保温4 h, 经过10 h降至室温后, 打破石英管即得所需 GeTe-AgI玻璃锭. 将玻璃锭切割、研磨、抛光后用于性能测试. 采用分步挤压法制备了芯包结构光纤预制棒<sup>[14]</sup>, 在特种拉丝塔上完成光纤拉丝.

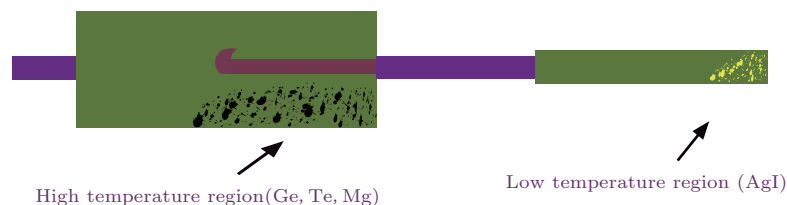


图1 (网刊彩色) 玻璃蒸馏装置示意图

Fig. 1. (color online) Schematic and device of glass distillation.

### 2.2 玻璃样品的测试

玻璃材料的玻璃化转变温度和析晶温度由TA Q2000 差示扫描量热仪(DSC)测定, 测量范围40—350 °C; 玻璃折射率由J. A. Wollam Co公司

的IR-VASE Mark2红外椭偏仪测定; 红外透过光谱用Nicoklet 380傅里叶红外光谱仪测定, 测量范围是400—4000  $\text{cm}^{-1}$ ; 采用截断法测试光纤的传输损耗, 测试仪器为Nicoklet 5700红外光谱仪, 测试范围2.5—15.5  $\mu\text{m}$ .

### 3 结果与讨论

#### 3.1 玻璃的物理性质

实验玻璃样品组分及物理参量列于表 1. 表中给出了不同原料和工艺条件的 GeTe-AgI 玻璃样品编号及其玻璃转化温度 ( $T_g$ )、析晶温度 ( $T_x$ ) 等参数.

图 2 为 G1, G4 玻璃样品的 DSC 曲线图. 由图中可知,  $(\text{GeTe}_4)_{90}(\text{AgI})_{10}$  的  $T_g \approx 145^\circ\text{C}$  和  $T_x \approx 225^\circ\text{C}$ , 而  $(\text{GeTe}_{4.3})_{90}(\text{AgI})_{10}$  的  $T_g \approx 145^\circ\text{C}$  和  $T_x \approx 218^\circ\text{C}$ . Hruby 和 Houserová [15] 指出, 玻璃的热稳定性由其  $\Delta T$  决定的. 从 DSC 曲线可知  $(\text{GeTe}_4)_{90}(\text{AgI})_{10}$  玻璃样品的  $\Delta T \approx 80^\circ\text{C}$ , 略高于  $(\text{GeTe}_{4.3})_{90}(\text{AgI})_{10}$  玻璃的  $\Delta T$  ( $73^\circ\text{C}$ ), 因此随着 Te 含量的增加, 玻璃的热稳定性变差, 更容易析晶. 相比于其他热稳定性更好的玻璃体系如 Ge-As-Se-

Te, GeTe-AgI 玻璃的热稳定性更差, 所以采用传统双坩埚或管棒法无法制备较低损耗的完整芯-包结构远红外光纤.

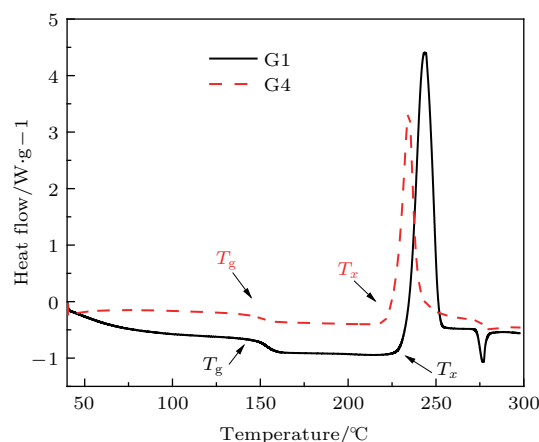


图 2 GT-AgI 玻璃的 DSC 图

Fig. 2. Differential scanning calorimetry pattern of GT-AgI glass samples.

表 1 GT-AgI 玻璃样品的组分及物理参数

Table 1. Physical and thermal properties of GT-AgI glass samples.

Glass sample	Composition	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_x / ^\circ\text{C}$	Thick /mm	Purified	AgI
G1	$(\text{GeTe}_4)_{90}(\text{AgI})_{10}$	145	225	2	Yes	5 N
G2	$(\text{GeTe}_4)_{90}(\text{AgI})_{10}$	145	225	2	No	5 N
G3	$(\text{GeTe}_4)_{90}(\text{AgI})_{10}$	145	225	2	Yes	4 N
G4	$(\text{GeTe}_{4.3})_{90}(\text{AgI})_{10}$	145	218	3	Yes	5 N

#### 3.2 玻璃的红外透过光谱分析

图 3 为  $(\text{GeTe}_4)_{90}(\text{AgI})_{10}$ ,  $(\text{GeTe}_{4.3})_{90}(\text{AgI})_{10}$  玻璃的红外透过光谱. 可以看出 GeTe-AgI 玻璃红外截止波长均超出  $25\ \mu\text{m}$ , 拥有优异的远红外透

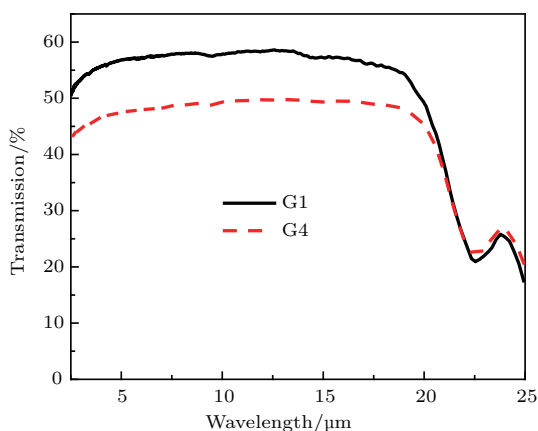


图 3 芯-包 GT-AgI 玻璃的红外透过光谱

Fig. 3. Transmission of GT-AgI bulk glasses for core and cladding.

过性能, 这大大拓宽了远红外光纤光谱透过范围, 但因该玻璃的折射率在 3.5 左右, 具有很高的表面反射率, 所以最高透过率只有 58% 左右 (2 mm 厚度). 两个样品的透过率差异源于玻璃样品的厚度 (2/3 mm) 不同和表面抛光程度的波动.

#### 3.3 提纯工艺对玻璃红外透过光谱的影响

图 4 给出了玻璃样品提纯前后的红外光谱. 未提纯的玻璃样品在红外透过光谱上存在几个较明显的杂质吸收峰和一个强吸收带:  $2.9\ \mu\text{m}$  和  $6.3\ \mu\text{m}$  处的短波吸收边带由 OH 键振动以及各类杂质微晶颗粒引起,  $11.6\ \mu\text{m}$  处的吸收峰由 Si—O, Ge—O 键振动引起的 [16],  $13.6\ \mu\text{m}$  处的吸收峰由 Te—O 键振动引起的 [17]. 因此, 由 Si—O, Ge—O, Te—O 等单键或组合键的复合吸收构成了  $13\text{--}15\ \mu\text{m}$  处的强烈光吸收带和,  $22\ \mu\text{m}$  的吸收则为 Te—Te 键多声子吸收引起 [18], 长波吸收限基本



保持在 25 μm 处不变, 这是由 Ge—Te 键多声子吸收引起的 [19,20]. 通过抽真空过程中加热去除容易挥发的氧化物杂质以及添加 Mg 作为金属还原剂, 然后将玻璃原料整体蒸馏纯化, 玻璃的透过率明显上升, 且基本消除了上述几种杂质吸收, 而 10—15 μm 之间的杂质吸收带则完全被消除, 获得了平坦、高透过率玻璃透光曲线.

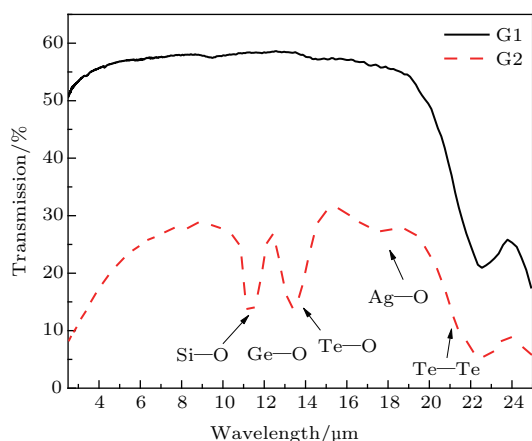


图4 GT-AgI 玻璃样品的红外透过光谱 (提纯前后对比)  
Fig. 4. Transmission of GT-AgI glass bulk (purified and un-purified).

### 3.4 AgI 原料的纯度对于玻璃的影响

图5给出了不同AgI纯度玻璃红外透过光谱图. 其中G1是采用了Alfa aesar公司生产的AgI(99.999%), G3采用的是阿拉丁试剂公司生产的AgI(99.99%). 从图谱中可以明显看出, 由于AgI原料纯度的不同, 采用相同方式制备出的玻璃透过率差异很大. 多次重复实验证明, 采用高纯度的

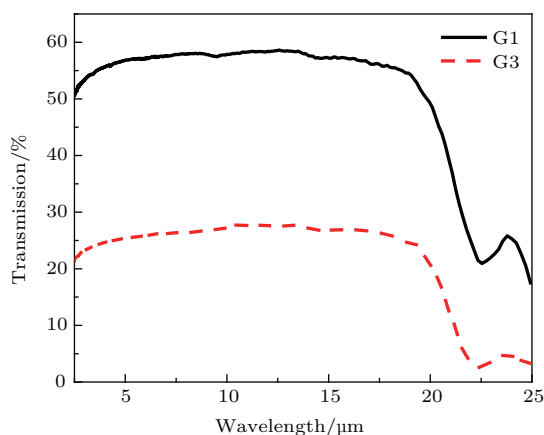


图5 GT-AgI 玻璃样品的红外透过光谱 (AgI 纯度不同)  
Fig. 5. Transmission of GT-AgI glass bulk (AgI for 5 N and 4 N).

AgI原料, 对玻璃的形成能力以及抗析晶能力都有很大提升. 图6给出了两种玻璃样品的实物照片, 从照片中也可以看出高纯度AgI玻璃(G1)的表面光亮且呈现金属亮光泽, 相反, 低纯度AgI玻璃(G3)的表面粗糙黯淡, 这些表征差异都是AgI的纯度不同而引起的. 低纯度的AgI中存在更多分解后的金属Ag, 考虑到实际的玻璃熔制温度仅850 °C, 金属Ag无法融入Ge—Te玻璃网络中, 团簇后增加了对光的背景散射, 因此大幅降低了玻璃的整体透过率; 另外, 低纯度AgI原料中部分游离I或其他非光敏杂质与石英管内表面产生热化学反应生成了非玻璃态杂质, 导致了玻璃样品表面粗糙黯淡.

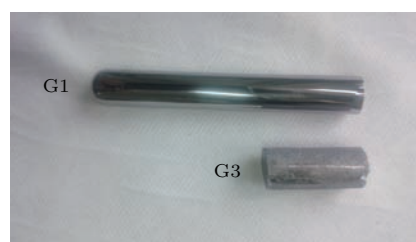


图6 GT-AgI 玻璃样品的实物图 (AgI 纯度不同)  
Fig. 6. GT-AgI glass bulk (AgI for 5 N and 4 N).

### 3.5 光纤结构参数及损耗图

基于分步挤压法, 制备了芯包结构预制棒, 然后在自制拉丝塔上进行拉丝. 预制棒的挤压温度是250 °C, 光纤拉丝温度是210 °C, 整个拉丝过程通以惰性气体保护. 所制备预制棒的包/芯直径比为2:1, 纤芯组分为 $(\text{GeTe}_{4.3})_{90}(\text{AgI})_{10}$ , 包层组分为 $(\text{GeTe}_4)_{90}(\text{AgI})_{10}$ . 光纤的结构参数如图7所示. 根据归一化频率公式  $V = \frac{\pi d}{\lambda} \sqrt{n_{\text{core}}^2 - n_{\text{clad}}^2}$  (其中,  $d$  为纤芯直径,  $n_{\text{core}}$  和  $n_{\text{clad}}$  分别为芯、包折射率), 当  $d = 200 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$  时, 计算可得  $V = 15.11$ , 该光纤支持多模模式传输, 若  $d = 30 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$  时, 计算可得  $V = 2.27$ , 即能达到单模传输条件.

图8为GeTe-AgI芯-包结构光纤的端面图, 放大倍率为500倍 (VHX-1000E, 日本Keyence). 图9为采用截断法测得的光纤损耗图 (光纤长度为1.3 m). 从图中可见, 该光纤的工作波段可达5.5—15 μm, 其中短波附近由于X-H类杂质 (X表示Te, Ge或其他元素) 吸收而增大了光纤在短波红外的光学损耗; 另外, 曲线在14.5 μm附近有个尖峰

随后又下落, 这是材料的多声子振动(Ge—Te, Te—Te)吸收引起的. 除此之外, 几乎没有其他杂质吸收峰, 也没有石英管壁带来的Si—O问题, 其

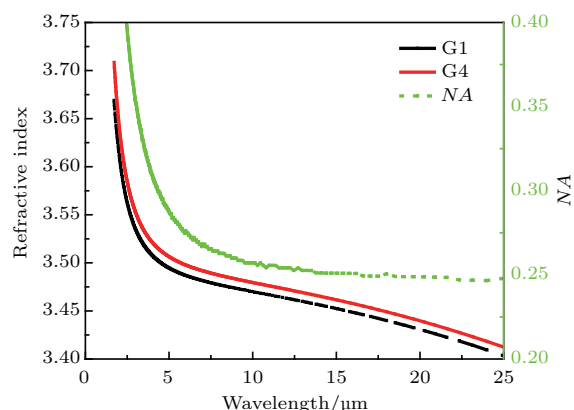


图7 (网刊彩色) GT-AgI 芯-包玻璃光纤的折射率及数值孔径  
Fig. 7. (color online) Measured refractive indices of the fiber core and cladding glasses, and the calculated NA.

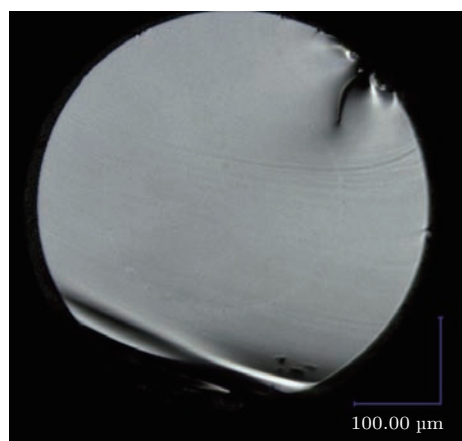


图8 GT-AgI 光纤端面图(500×)

Fig. 8. Cross-section of GT-AgI fiber (500×).

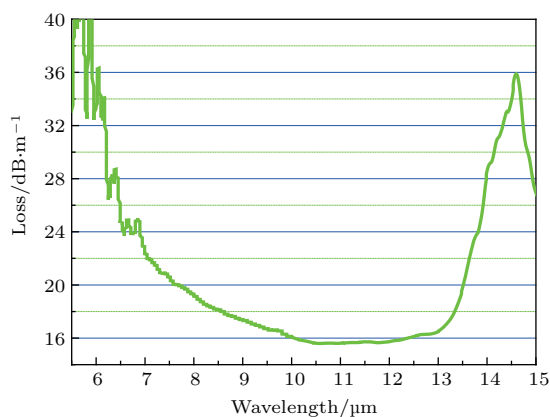


图9 GT-AgI 光纤损耗图(GeTe<sub>4.3</sub>)<sub>90</sub>(AgI)<sub>10</sub>/包(GeTe<sub>4</sub>)<sub>90</sub>(AgI)<sub>10</sub>

Fig. 9. Attenuation of GT-AgI fiber (GeTe<sub>4.3</sub>)<sub>90</sub>(AgI)<sub>10</sub>/cladding (GeTe<sub>4</sub>)<sub>90</sub>(AgI)<sub>10</sub>.

损耗为15.6 dB/m @10.6 μm, 整体低于24 dB/m @8—15 μm. 这是迄今为止国内外公开报道的远红外Te基(不含Se, As)硫系光纤的最低损耗.

## 4 结 论

通过对比制备芯-包玻璃组分以及不同工艺条件的GeTe-AgI硫系玻璃, 发现了该玻璃系统具有非常宽的红外透过窗口(2.5—25 μm)、较高的透过率以及较好的玻璃热稳定性和成纤维性, 是远红外窗口(8—15 μm)工作波段的理想光纤材料, 尤其是突破了传统含Se玻璃光纤12 μm的限制. 然后, 通过金属还原剂的除氧和玻璃整体蒸馏等提纯处理, 研究了O, H等杂质及AgI原料纯度对玻璃的红外透过和光纤损耗的影响, 开发出了高纯Te基远红外硫系玻璃制备工艺, 获得了高纯的GeTe-AgI硫系玻璃. 基于挤压技术, 实现了具有完整芯包结构的Te基远红外光纤的突破, 其最低损耗为: 15.6 dB/m @10.6 μm, 整体低于24 dB/m @8—15 μm, 远低于文献报道的单折射率光纤损耗0.25 dB/cm @11 μm. 此外, 随着玻璃提纯工艺(尤其是AgI原料的提纯)的进一步改善, GeTe-AgI远红外光纤的损耗有望进一步降低, 从而为实现远红外光纤的应用奠定坚实的材料和技术基础.

## 参考文献

- [1] Sun J, Nie Q H, Wang G X, Wang X S, Dai S X, Zhang W, Song B A, Shen X, Xu T F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 114212 (in Chinese) [孙杰, 聂秋华, 王国祥, 王训四, 戴世勋, 张巍, 宋保安, 沈祥, 徐铁峰 2011 物理学报 **60** 114212]
- [2] Zhao Z M, Wang X S, Dai S X, Pan Z H, Liu S, Sun L H, Zhang P Q, Liu Z J, Nie Q H, Shen X, Wang R P 2016 *Opt. Lett.* **41** 5222
- [3] Barh A, Ghosh S, Varshney R K, Pal B P 2013 *Opt. Express* **21** 9547
- [4] Xiong C, Magi E, Luan F, Tuniz A, Dekker S, Sanghera J S, Shaw L B, Aggarwal I D, Eggleton B J 2009 *Appl. Opt.* **48** 5467
- [5] Danto S, Houizot P, Boussard-Pledel C, Zhang X H, Smehtala F, Lucas J 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 1847
- [6] Shiryaev V S, Adam J L, Zhang X H, Boussard-Pledel C, Lucas J, Churbanov M F 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **336** 113
- [7] Zhao Z M, Wu B, Liu Y J, Jiang L, Mi N, Wang X S, Liu Z J, Liu S, Pan Z H, Nie Q H, Dai S X 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 124205 (in Chinese) [赵浙明, 吴波, 刘雅洁, 江岭, 密楠, 王训四, 刘自军, 刘硕, 潘章豪, 聂秋华, 戴世勋 2016 物理学报 **65** 124205]

- [8] Zhang X H, Ma H L, Blanchetiere C, Le Foulgoc K, Lucas J, Heuze J, Colardelle P, Froissard P, Picque D, Corrieu G 1994 *Int. Soc. Opt. Photon.* **2131** 90
- [9] He Y J, Nie Q H, Sun J, Wang X S, Wang G X, Dai S X, Shen X, Xu T F 2011 *Acta Photon. Sin.* **40** 1307
- [10] Wang X S, Nie Q H, Wang G X, Sun J, Song B A, Dai S X, Zhang X H, Bureau B, Boussard C, Conseil C 2012 *Spectrochim. Acta Part A: Molecul. Biomolecul. Spectrosc.* **86** 586
- [11] Vigreux-Bercovici C, Bonhomme E, Pradel A, Broquin J E, Labadie L, Kern P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 1
- [12] Conseil C, Bastien J C, Boussard-Plédel C, Zhang X H, Lucas P, Dai S X, Lucas J, Bureau B 2012 *Opt. Mater. Express* **2** 1470
- [13] Nie Q H, Wang G X, Wang X S, Xu T F, Dai S X, Shen X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7949 (in Chinese) [聂秋华, 王国祥, 王训四, 徐铁峰, 戴世勋, 沈祥 2010 物理学报 **59** 7949]
- [14] Jiang C, Wang X S, Zhu M M, Xu H J, Nie Q H, Dai S X, Tao G M, Shen X, Cheng C, Zhu Q D, Liao F X, Zhang P Q, Zhang P Q, Liu Z J, Zhang X H 2016 *Opt. Eng.* **55** 056114
- [15] Hrubý A, Houserová J 1972 *Czechoslovak J. Phys.* **22** 89
- [16] Savage J A, Nielsen S 1965 *Infrared Phys.* **5** 195
- [17] Chen G R, Cheng J J 1998 *B. Chin. Ceram. Soc.* **4** 63
- [18] He Y J, Nie Q H, Wang X S, Wang G X, Dai S X, Xu T F, Zhang P Q, Zhang X H, Bureau B 2012 *J. Optoelect. Laser* **23** 1109
- [19] Maurugeon S, Bureau B, Boussard-Plédel C, Faber A J, Zhang X H, Geliesen W, Lucas J 2009 *J. Non-Cryst. Solids* **355** 2074
- [20] Dai S X, Wang G X, Nie Q H, Wang X S, Shen X, Xu T F, Ying L, Sun J, Bai K, Zhang X H 2010 *Infrared Phys. Techn.* **53** 392

# Investigation on Te-based chalcogenide glasses for far-infrared fiber\*

Wu Bo<sup>1)2)3)</sup> Zhao Zhe-Ming<sup>4)</sup> Wang Xun-Si<sup>1)2)3)</sup>† Jang Ling<sup>1)2)3)</sup> Mi Nan<sup>1)2)3)</sup>  
 Pan Zhang-Hao<sup>1)2)3)</sup> Zhang Pei-Qing<sup>1)2)3)</sup> Liu Zi-Jun<sup>1)2)3)</sup>  
 Nie Qiu-Hua<sup>1)2)3)</sup> Dai Shi-Xun<sup>1)2)3)</sup>

1) (*Laboratory of Infrared Material and Devices, Advanced Technology Research Institute, Ningbo University, Ningbo 315211, China*)

2) (*Faculty of Electrical Engineering and Computer Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China*)

3) (*Key Laboratory of Photoelectric Materials and Devices of Zhejiang Province, Ningbo 315211, China*)

4) (*Nanhu College, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China*)

( Received 6 December 2016; revised manuscript received 3 May 2017 )

## Abstract

When infrared (IR) is over 12  $\mu\text{m}$ , conventional chalcogenide (ChG) fibers are confused by the multiphonon absorption of Se, and novel glass materials for far-IR have become one of hot research points in recent years. Here, a novel ChG glass and fiber for far-IR without containing Se/As is well investigated. The glasses GeTe-AgI are purified by distillation and synthesized by melt-quenching method. The thermal properties and the infrared transmissions are reported. The step-index fiber, fabricated via a novel extrusion method, exhibits excellent transmission at 8–15  $\mu\text{m}$ : < 24 dB/m in a range of 8–15  $\mu\text{m}$  and 15.6 dB/m at 10.6  $\mu\text{m}$ . The influences of oxygen contaminant and the purity of AgI on the glass transmission and fiber attenuation are discussed. Structural and physical properties of GeTe-AgI glass system are studied with differential scanning calorimetry and ellipsometer instrument. Optical spectra of GeTe-AgI glass system are obtained by spectrophotometer and infrared spectrometer. Main purification process with oxygen-getters (magnesium) is disclosed. The fiber attenuation is measured by the cut-back method with a Fourier transform infrared spectrometer. The lowest loss of this fiber can be reduced to 15.6 dB/m at 10.6  $\mu\text{m}$ . The results show that these glasses are well transparent in a wide IR window from 1.7 to 25  $\mu\text{m}$ , and these glass fibers can transmit light up to 15  $\mu\text{m}$ , thus the GeTe-AgI glass system is one of good candidates for far-IR. The fiber attenuation can be reduced effectively by the reasonable purification and novel extruded-processing. These environment friendly fibers are suited for far-IR applications, such as greenhouse gas sensing and the power delivery of CO<sub>2</sub> laser.

**Keywords:** GeTe-AgI, chalcogenide glass, far-infrared, environment friendly

**PACS:** 42.70.km, 42.70.-a, 81.05.-t

**DOI:** 10.7498/aps.66.134208

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61377099, 61177087, 61307060, 61627815), the Opened Key-Subject Construction Fund of Zhejiang Province, China (Grant No. xkx11508), the Teaching and Research Award Program for Outstanding Young Teachers in Higher Education Institutions of MOE, China (Grant No. NCET-10-0976), the 151talents in Zhejiang Province, China, and the K. C. Wong Magna Fund of Ningbo University, China.

† Corresponding author. E-mail: wangxunsi@nbu.edu.cn