

小芯径硫系玻璃光纤的制备及其非线性光学应用

郭威¹, 张斌¹, 翟诚诚¹, 祁思胜¹, 余懿², 杨安平¹, 李雷¹, 杨志勇¹,
王荣平², 唐定远¹, 陶光明³, Luther-Davies Barry²

(1. 江苏省先进激光材料与器件重点实验室, 江苏师范大学物理与电子工程学院, 徐州 221116; 2. Centre for Ultra-high-bandwidth Devices for Optical Systems (CUDOS), Laser Physics Centre, Research School of Physics and Engineering, Australian National University, Canberra, ACT 2600, Australia; 3. CREOL, The College of Optics & Photonics, University of Central Florida, Orlando, Florida 32816, USA)

摘要: 通过动态蒸馏提纯技术制备了高纯 Ge-As-Se 和 Ge-As-S 硫系玻璃。采用两步棒管法拉制了以 Ge-As-Se 玻璃为纤芯、Ge-As-S 玻璃为包层的小芯径阶跃折射率光纤, 并使用飞秒激光抽运光纤测试了超连续谱的产生。以 Al 和 GaCl₃ 分别作为除氧剂和 C/H 纯化剂可以有效消除玻璃中的 C、H 和 O 杂质。制备的 GeAsSe/GeAsS 光纤在 2~9 μm 波段表现出优异的传输性能, 光纤数值孔径约为 1.3; 采用重复频率为 10.5 MHz、脉冲宽度为 320 fs、中心波长为 4.0 μm、峰值功率为 4.6 kW 激光抽运长度为 22 cm、芯径为 6 μm 的光纤, 获得了覆盖 1.9~8.2 μm、光谱平坦度为±10 dB、平均功率为 4.5 mW 的超连续谱。

关键词: 非线性光学; 硫系玻璃光纤; 中红外; 超连续谱产生

中图分类号: TN213 文献标识码: A

Fabrication and Application of Small Core Chalcogenide Glass Fibers in Nonlinear Optics

GUO Wei¹, ZHANG Bin¹, ZHAI Cheng-Cheng¹, QI Si-Sheng¹, YU Yi², YANG An-Ping¹, LI Lei¹,
YANG Zhi-Yong¹, WANG Rong-Ping², TANG Ding-Yuan¹, TAO Guang-Ming³, LUTHER-DAVIES Barry²

(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices, School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China; 2. Centre for Ultrahigh-bandwidth Devices for Optical Systems (CUDOS), Laser Physics Centre, Research School of Physics and Engineering, Australian National University, Canberra, ACT 2600, Australia; 3. CREOL, The College of Optics & Photonics, University of Central Florida, Orlando, Florida 32816, USA)

Abstract: High purity Ge-As-Se and Ge-As-S chalcogenide glasses were synthesized by a dynamic distillation technique. Small-core step-index fibers with Ge-As-Se glass core and Ge-As-S glass cladding were fabricated through a two-step rod-in-tube approach. Supercontinuum generation was measured using a femtosecond laser as the pump. The impurities associated with C, H and O could be efficiently eliminated when Al and GaCl₃ were used as the oxygen getter and C/H scavenging agent, respectively. The as-fabricated GeAsSe/GeAsS fibers have a numerical aperture of ~1.3, and show good transmitting property in the 2~9 μm spectral range. When a 22 cm long fiber with a core diameter of 6 μm is pumped with 4.6 kW peak power and 320 fs pulses at a repetition rate of

收稿日期: 2015-05-11; 收到修改稿日期: 2015-06-18

基金项目: 国家自然科学基金(61205207, 51303072, 61405080); 江苏省高校自然科学基金(13KJB430013); 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

National Natural Science Foundation of China (61205207, 51303072, 61405080); Natural Science Foundation of Colleges and Universities in Jiangsu Province (13KJB430013); Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions and Jiangsu Collaborative Innovation Centre of Advanced Laser Technology and Emerging Industry

作者简介: 郭威(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: 15205233204@163.com

通讯作者: 张斌, 副教授. E-mail: bzhang@jsnu.edu.cn

10.5 MHz at 4.0 μm , supercontinuum spanning from ~ 1.9 to ~ 8.2 μm is generated with a dynamic range of ± 10 dB and an average power of ~ 4.5 mW.

Key words: nonlinear optics; chalcogenide glass fibers; mid-infrared; supercontinuum generation

硫系玻璃光纤具有中红外(MIR)波段透光性能优异、非线性系数高、色散易调节和制备工艺简单等优点,在非线光学领域具有重要应用,特别是在 MIR 超连续谱(SC)产生领域的应用备受关注^[1-5]。近年来,研究人员在硫系玻璃锥形光纤^[6-8]、微结构光纤^[9-11]和阶跃折射率光纤^[12-14]中获得了宽波段的 MIR SC,相关实验工作主要集中在 As-S 和 As-Se 材料体系。在产生 SC 的研究中所用硫系玻璃光纤通常较短,几厘米长的 As-S 和 As-Se 光纤分别在 1~10 μm 和 1.5~14 μm 波段具有良好的透光性,这些波段是硫化物和硒化物光纤产生超连续谱的极限范围。最近, Petersen 等^[15]用中心波长为 6.3 μm 的 100 fs 脉冲抽运 8.5 cm 长 As-Se/Ge-As-Se 阶跃折射率光纤,获得了覆盖 1.4~13.3 μm 波段的 SC,这是目前报道的最宽的 MIR SC,几乎达到了硒化物光纤的光谱范围极限。但是,As-Se 玻璃在强光甚至普通光照下会出现显著的光致折射率变化^[16],使这种光纤很难获得稳定的 SC 光源。此外,As-Se 基玻璃具有较低的激光损伤阈值,很难产生高亮度 SC。

研究表明,在强光照、热退火或空气中长期存储的情况下,平均配位数(MCN)位于 2.45 左右的 Ge-As-Se 玻璃的折射率变化都非常微小^[17-19],它作为一种稳定的非线性光学材料已在块体玻璃及平面波导中得到应用^[17, 20-21]。本工作以低损耗光稳定的 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ (MCN=2.47) 玻璃作为纤芯,以其特征温度相匹配的低折射率 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{24}\text{S}_{66}$ 玻璃作为包层,采用两步棒管法制备了小芯径阶跃折射率光纤。采用脉冲宽度为 320 fs 的 4.0 μm 激光抽运芯径为 6 μm 的光纤,获得了覆盖 1.9~8.2 μm 波段的高亮度 SC。

1 实验方法

1.1 玻璃与光纤的制备

制备玻璃所用原料为高纯 Ge(99.999%)、As(99.9999%)、Se(99.9999%)和 S(99.9999%)单质。采用传统的熔融-急冷技术制备未提纯玻璃^[22-23]。采用化学蒸馏技术制备高纯玻璃,选用 Al(99.999%)和超干 GaCl_3 (99.999%)分别作为除氧剂和 C/H 纯化剂,通过蒸馏提纯尽可能除去玻璃中的 C、H、O 等杂质,详细制备工艺见文献^[24-25]。制备的 Ge-As-

Se 纤芯玻璃和 Ge-As-S 包层玻璃的尺寸分别为 $\phi 10 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 和 $\phi 15 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 。采用两步棒管法制备 Ge-As-Se/Ge-As-S 光纤,首先使用高精密光纤拉丝塔将 Ge-As-Se 玻璃拉制成 $\phi 2.2 \text{ mm}$ 的细棒;将 Ge-As-S 玻璃棒切割成两段长度为 5 cm 的短棒,沿短棒轴心钻出 $\phi 2.1 \text{ mm}$ 的小孔,并用 Al_2O_3 粉抛光小孔内壁,获得两段内外径分别为 2.2 mm 和 15 mm 的玻璃套管;之后,将 $\phi 2.2 \text{ mm}$ 的 Ge-As-Se 细棒插入一根 Ge-As-S 套管中,共同拉制成 $\phi 2.2 \text{ mm}$ 的二次细棒;最后,再将二次细棒插入另一根 Ge-As-S 套管中,共同拉制成光纤,并对光纤表面进行涂覆以提高其机械强度。

1.2 性能测试及表征

采用美国 TA Q2000 差示扫描量热仪(DSC)测量玻璃的特征温度,将约 15 mg 的玻璃密封于铝坩埚中用于测试,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用德国 Bruker TENSOR 27 傅里叶变换红外光谱仪(FTR)测试双面抛光玻璃片的红外透射光谱。采用截断法测试光纤的损耗,所用仪器为配备外置光纤耦合附件和液氮制冷碲镉汞探测器(MCT)的 FTIR。采用美国 Woollam IR-VASE 红外椭圆偏振仪测试单面抛光玻璃片的折射率,测量角度为 65° 和 70° ,分辨率为 16 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

图 1 给出了 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ 纤芯玻璃和 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{24}\text{S}_{66}$ 包层玻璃的 DSC 曲线,它们的 T_g 分别为 205°C 和 202°C 。图 1 的 DSC 曲线显示,二者在 420°C 前均未出现析晶迹象,有利于拉制低损耗的光纤。选择

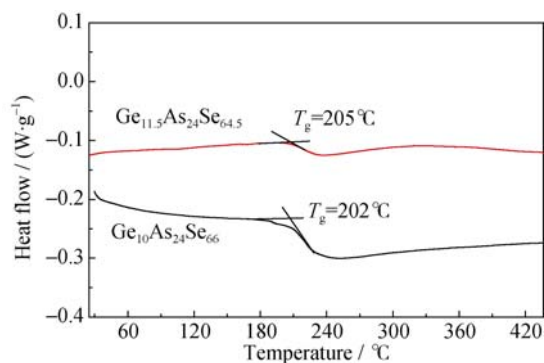


图 1 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ 和 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{24}\text{S}_{66}$ 玻璃的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ and $\text{Ge}_{10}\text{As}_{24}\text{S}_{66}$ glasses

$\text{Ge}_{10}\text{As}_{24}\text{S}_{66}$ 玻璃作为包层材料是因为它具有与纤芯玻璃相近的特征温度,二者可在相同温度下拉制光纤,以硫化物玻璃作为包层还可与硒化物玻璃纤芯形成较大的折射率差,从而获得具有较大数值孔径 (NA) 的光纤。

高纯玻璃是控制低损耗光纤的关键。通过研究发现,以 $50 \times 10^{-6} \text{ g/g Al}$ 和 $200 \times 10^{-6} \text{ g/g GaCl}_3$ (质量比) 分别作为除氧剂和 C/H 纯化剂,可以有效消除玻璃中的 C、H 和 O 杂质,获得高纯玻璃(图 2(a))。本研究选用 GaCl_3 替代常用的 AlCl_3 [26-28] 作为 C/H 纯化剂,因为发现以 AlCl_3 作为 C/H 纯化剂易在提纯后的玻璃中引入微米级包裹体,增大玻璃的散射损耗,这可能是由于在蒸馏过程中残留的 AlCl_3 进入了玻璃,从而形成含 Al 微包裹体。当以 GaCl_3 作为 C/H 纯化剂时,玻璃中未发现微包裹体,这可能与 GaCl_3 在硫系玻璃中的溶解度较高有关。

图 2(b)显示了 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ 和 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{24}\text{S}_{66}$ 玻璃的折射率色散曲线,分别采用 Sellmeier 方程(1)和 (2) 对红外椭圆仪所测数据进行拟合。

$$n(\text{Ge}-\text{As}-\text{Se})^2 = 1 + \frac{5.76160\lambda^2}{\lambda^2 - 0.26115^2} + \frac{1.84710\lambda^2}{\lambda^2 - 51.72200^2} \quad (1)$$

$$n(\text{Ge}-\text{As}-\text{S})^2 = 1 + \frac{4.07080\lambda^2}{\lambda^2 - 0.21642^2} + \frac{0.87816\lambda^2}{\lambda^2 - 28.25800^2} \quad (2)$$

其中, $n(\text{Ge}-\text{As}-\text{Se})$ 和 $n(\text{Ge}-\text{As}-\text{S})$ 分别为 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ 和 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{24}\text{S}_{66}$ 玻璃的折射率, λ 为波长。二者的折射率差约为 0.36, 采用此玻璃组合拉制光纤的 NA 约为 1.3。 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ 纤芯玻璃的零群速度色散(GVD)波长为 $6.7 \mu\text{m}$, 纤芯和包层玻璃间的折射率差大有利于通过减小纤芯直径使零 GVD 波长向短波方向大幅位移 [13, 21], 从而可以采用紧凑型短波长超快激光器抽运此光纤产生宽带超连续谱。

基于两次棒管法最终拉制的 Ge-As-Se/Ge-As-S 光纤的直径约为 $280 \mu\text{m}$, 芯径约为 $6 \mu\text{m}$ 。小芯径光纤传输的光信号非常弱,使用 FTIR 系统很难测试光纤的损耗,因此实验在拉制二次细棒的同时也控制了直径为 $400 \mu\text{m}$ 、芯径为 $60 \mu\text{m}$ 的光纤用于损耗测试。通过截断法对起始长度约为 6 m 的光纤进行测试,测试前先将光纤两端的聚合物涂覆层去除(溶于有机溶剂),然后在两端侧面涂覆一层高折射率的金属镓(Ga)以消除包层模式对损耗的影响。图 3 显示了 Ge-As-Se/Ge-As-S 光纤在 $2 \sim 9 \mu\text{m}$ 波段的衰减曲线,光纤的背景损耗小于 1 dB/m , 最高损耗

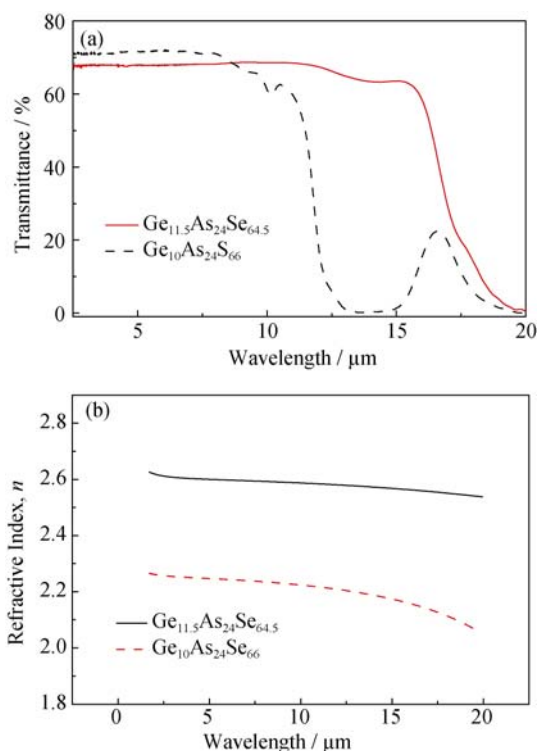


图 2 (a) 提纯后 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ (4.0 mm) 和 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{24}\text{S}_{66}$ (5.3 mm) 玻璃的透过光谱, $50 \times 10^{-6} \text{ g/g Al}$ 和 $200 \times 10^{-6} \text{ g/g GaCl}_3$ 被分别用作除氧剂和 C/H 纯化剂, (b) $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ 和 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{24}\text{S}_{66}$ 玻璃的折射率

Fig. 2 (a) Transmission spectra of purified $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ (4.0 mm) and $\text{Ge}_{10}\text{As}_{24}\text{S}_{66}$ (5.3 mm) glasses and (b) Measured refractive indices of $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ and $\text{Ge}_{10}\text{As}_{24}\text{S}_{66}$ glasses. $50 \times 10^{-6} \text{ g/g Al}$ and $200 \times 10^{-6} \text{ g/g GaCl}_3$ were used as the oxygen getter and C/H scavenging agents, respectively

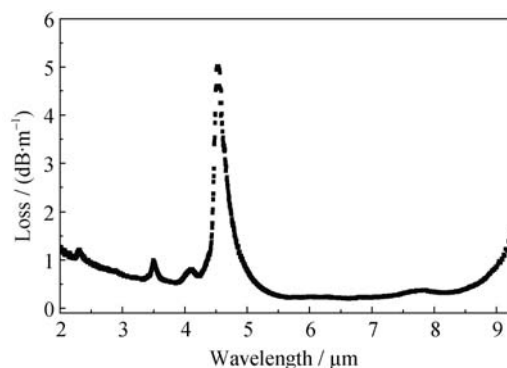


图 3 Ge-As-Se/Ge-As-S 光纤的损耗谱

Fig. 3 Losses of fabricated Ge-As-Se/Ge-As-S core/cladding fiber

约为 5 dB/m , 位于 $4.6 \mu\text{m}$ 附近, 这可归因于玻璃中残余的 Se-H 杂质的吸收。

采用有限元法计算了芯径为 $6 \mu\text{m}$ 的 Ge-As-Se/Ge-As-S 光纤的 GVD 曲线(图 4)。光纤在 $3.5 \mu\text{m}$ 和 $10.0 \mu\text{m}$ 波长的 GVD 为零, 在 $3.5 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 波段表现为反常色散。为了在光纤中产生高亮度宽带 MIR SC, 实验尝试采用高重复频率的超短脉冲在反常色

散区抽运光纤。使用的抽运波长 λ 为 $4.0\ \mu\text{m}$, $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ 纤芯玻璃在此波长的非线性折射率 n_2 约为 $2.4 \times 10^{-14}\ \text{cm}^2/\text{W}$ ^[29-30], 根据公式 $\gamma = 2\pi n_2 / (\lambda A_{\text{eff}})$ (A_{eff} 为有效模场面积)求得光纤的非线性系数 γ 为 $0.13/(\text{W} \cdot \text{m})$, 实验使用了与文献[30]中所述相同的测试系统和耦合方案。将光学参量放大器(OPA)产生的脉冲通过一个 $\text{NA}=0.57$ 的 ZnSe 透镜耦合进光纤, 在光纤输出端放置一个 $\text{NA}=0.52$ 的反射型显微镜物镜收集产生的 SC, 成像在一台 Newport Cornerstone 260 1/4 m 单色仪的入射狭缝处, 然后在单色仪输出端放置一个液氮制冷 HgCdTe 探测器对 SC 进行探测。单色仪配备了多个光栅, 可探测 $1\sim 12\ \mu\text{m}$ 的红外光。通过两个 CaF_2 全息线栅偏振器调节抽运光的强度, 并借助 Xenics InSb 红外相机对光路进行调整和优化。为了消除环境对探测信号的影响, 采用了锁相放大技术。当将重复频率为 $10.5\ \text{MHz}$ 、脉冲宽度为 $320\ \text{fs}$ 、峰值功率为 $4.6\ \text{kW}$ 的脉冲耦合进长度为 $22\ \text{cm}$ 的光纤时, 获得了覆盖 $1.9\sim 8.2\ \mu\text{m}$ 、光谱平坦度为 $\pm 10\ \text{dB}$ 、平均功率为 $4.5\ \text{mW}$

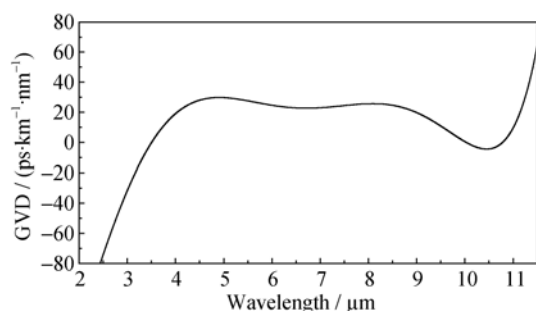


图4 芯径为 $6\ \mu\text{m}$ 的 Ge-As-Se/Ge-As-S 光纤的群速度色散曲线

Fig. 4 GVD curve of the Ge-As-Se/Ge-As-S fiber with a core diameter of $6\ \mu\text{m}$

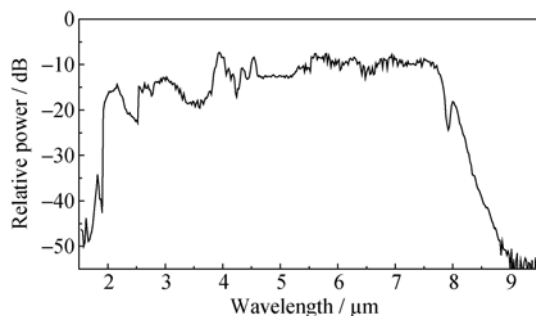


图5 长度为 $22\ \text{cm}$ 的 Ge-As-Se/Ge-As-S 光纤中产生的 SC。耦合进光纤的抽运激光的重复频率为 $10.5\ \text{MHz}$ 、脉冲宽度为 $320\ \text{fs}$ 、波长为 $4.0\ \mu\text{m}$ 、峰值功率为 $4.6\ \text{kW}$

Fig. 5 Supercontinuum generated in a $22\ \text{cm}$ long Ge-As-Se/Ge-As-S fiber with a core diameter of $6\ \mu\text{m}$

320 fs pulses at $10.5\ \text{MHz}$ repetition rate at $4.0\ \mu\text{m}$ was coupled in the fiber, and the peak power was $4.6\ \text{kW}$

的 SC, 如图 5 所示。所述峰值功率 $4.6\ \text{kW}$ 的抽运光对应的平均功率为 $15.5\ \text{mW}$, 为估算扣除耦合损耗后进入光纤的功率, 采用光功率计在光纤输出端直接测得 SC 平均功率。在 SC 的产生及传输过程中, 量子亏损及光纤的传输损耗会造成能量损失, 主要以热的形式耗散, 使最终获得的 SC 转换效率约为 29% 。该实验表明, Ge-As-Se/Ge-As-S 光纤有望作为高性能非线性介质用于制作实用型宽带高亮度 MIR SC 光源。

3 结论

以 Al 和 GaCl_3 分别作为除氧剂和 C/H 纯化剂可以有效去除 Ge-As-Se (S) 玻璃中的 C 、 H 、 O 杂质。以 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ 和 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{24}\text{S}_{66}$ 玻璃分别作为纤芯和包层材料, 通过两步棒管法可制备具有小芯径和大 NA 的阶跃折射率光纤。直径和芯径分别为 400 和 $60\ \mu\text{m}$ 的 Ge-As-Se/Ge-As-S 光纤在 $2\sim 9\ \mu\text{m}$ 波段的背景损耗小于 $1\ \text{dB/m}$, 最高损耗约为 $5\ \text{dB/m}$ ($4.6\ \mu\text{m}$)。当采用重复频率为 $10.5\ \text{MHz}$ 、脉冲宽度为 $320\ \text{fs}$ 、峰值功率为 $4.6\ \text{kW}$ 的 $4.0\ \mu\text{m}$ 激光抽运长度为 $22\ \text{cm}$ 、芯径为 $6\ \mu\text{m}$ 的光纤时, 可获得覆盖 $1.9\sim 8.2\ \mu\text{m}$ 、光谱平坦度为 $\pm 10\ \text{dB}$ 、平均功率为 $4.5\ \text{mW}$ 的超连续谱。 Ge-As-Se/Ge-As-S 光纤有望作为高性能非线性介质用于制作实用型宽带高亮度 MIR SC 光源。

参考文献:

- [1] SZPULAK M, FEVRIER S. Chalcogenide As_2S_3 suspended core fiber for mid-ir wavelength conversion based on degenerate four-wave mixing. *IEEE Photonic Tech. L*, 2009, **21**(13): 884–886.
- [2] SANGHERA J S, SHAW L B, PUREZA P, *et al.* Nonlinear properties of chalcogenide glass fibers. *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 2010, **1**(3): 296–308.
- [3] EGGLETON B J, LUTHER-DAVIES B, RICHARDSON K. Chalcogenide photonics. *Nat. Photonics*, 2011, **5**(3): 141–148.
- [4] EL-AMRAOUI M, GADRET G, JULES J C, *et al.* Microstructured chalcogenide optical fibers from As_2S_3 glass: towards new IR broadband sources. *Opt. Express*, 2010, **18**(25): 26655–26665.
- [5] WANG YI, DAI SHI-XUN, ZHANG PEI-QING, *et al.* Research progress of infrared supercontinuum generation in chalcogenide glass fibers. *Laser&Optoelectronics Progress*, 2015, **52**(3): 030001–1–9.
- [6] RUDY C W, MARANDI A, VODOPYANOV K L, *et al.* Octave-spanning supercontinuum generation *in situ* tapered As_2S_3 fiber pumped by a thulium-doped fiber laser. *Opt. Lett.*, 2013,

- 38(15):** 2865–2868.
- [7] SHABAHANG S, TAO G M, KAUFMAN J J, *et al.* Dispersion characterization of chalcogenide bulk glass, composite fibers, and robust nanotapers. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2013, **30(9)**: 2498–2506.
- [8] MARANDI A, RUDY C W, PLOTNICHENKO V G, *et al.* Mid-infrared supercontinuum generation in tapered chalcogenide fiber for producing octave-spanning frequency comb around 3 μm . *Opt. Express*, 2012, **20(22)**: 24218–24225.
- [9] CHERIF R, SALEM A B, ZGHAL M, *et al.* Highly nonlinear As_2Se_3 -based chalcogenide photonic crystal fiber for midinfrared supercontinuum generation. *Opt. Eng.*, 2010, **49(9)**: 095002–1–6.
- [10] SALEM A B, CHERIF R, ZGHAL M. Soliton-self compression in highly nonlinear chalcogenide photonic nanowires with ultralow pulse energy. *Opt. Express*, 2011, **19(21)**: 19955–19966.
- [11] MONRO T M, EBENDORFF-HEIDEPRIEM H. Progress in microstructured optical fibers. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2006, **36**: 467–495.
- [12] KUBAT I, AGGER C S, MØLLER U, *et al.* Mid-infrared supercontinuum generation to 12.5 μm in large NA chalcogenide step-index fibres pumped at 4.5 μm . *Opt. Express*, 2014, **22(16)**: 4887–4892.
- [13] SHAW L B, GATTASS R R, SANGHERA J, *et al.* All-fiber mid-IR supercontinuum source from 1.5 to 5 μm . *Proc. SPIE*, 2011, **7914**: 79140P-1–79141P-5.
- [14] THEBERGE F, THIRE N, DAIGLE J F, *et al.* Multioctave infrared supercontinuum generation in large-core As_2S_3 fibers. *Opt. Lett.*, 2014, **39(22)**: 6474–6477.
- [15] 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. *Nat. Photonics*, 2014, **8(11)**: 830–834.
- [16] PETKOV K, TODOROV R, TASSEVA J, *et al.* Structure, linear and non-linear optical properties of thin $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ films. *J. Optoelectron Adv. M.*, 2009, **11(12)**: 2093–2101.
- [17] BULLA D A P, WANG R P, PRASAD A, *et al.* On the properties and stability of thermally evaporated Ge-As-Se thin films. *Appl. Phys. A*, 2009, **96(3)**: 615–625.
- [18] PRASAD A, ZHA C J, WANG R P, *et al.* Properties of $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ glasses for all-optical signal processing. *Opt. Express*, 2008, **16(4)**: 2804–2815.
- [19] SU X Q, WANG R P, LUTHER-DAVIES B, *et al.* The dependence of photosensitivity on composition for thin films of $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ chalcogenide glasses. *Appl. Phys. A*, 2013, **113(3)**: 575–581.
- [20] YU Y, GAI X, WANG T, *et al.* Mid-infrared supercontinuum generation in chalcogenides. *Opt. Mater. Express*, 2013, **3(8)**: 834–840.
- [21] YU Y, GAI X, MA P, *et al.* A Broadband, quasi-continuous, mid-infrared supercontinuum generated in a chalcogenide glass waveguide. *Laser Photonics Rev.*, 2014, **8(5)**: 792–798.
- [22] WANG R P, ZHA C J, RODE A V, *et al.* Thermal characterization of Ge-As-Se glasses by differential scanning calorimetry. *J. Mater. Sci.*, 2007, **18(1)**: 419–422.
- [23] YANG Z, GULBITEN O, LUCAS P, *et al.* Long-wave infrared-transmitting optical fibers. *Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94(6)**: 1761–1765.
- [24] TAO G, SHABAHANG S, REN H, *et al.* Multimaterial rod-in-tube coextrusion for robust mid-infrared chalcogenide fibers. *Proc. SPIE*, 2014, **8982**: 898223-1-8.
- [25] ZHANG BIN, YANG ZHI-YONG, REN HE, *et al.* Preparation Method of a High Purity and Low Loss Chalcogenide Glass. China, CN201310219609.3, 2013-10-2.
- [26] XU YAN-TAO, GUO HAI-TAO, YAN XING-TAO, *et al.* Preparation and applications of low-loss As-S chalcogenide glass fibers. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(1)**: 97–101.
- [27] CHURBANOV M F, SHIRYAEV V S, SUCHKOV A I, *et al.* High-purity As-S-Se and As-Se-Te glasses and optical fibers. *Inorg. Mater.*, 2007, **43(4)**: 441–447.
- [28] DANTO S, THOMPSON D, WACHTEL P, *et al.* A comparative study of purification routes for As_2Se_3 chalcogenide glass. *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 2013, **4(1)**: 31–41.
- [29] WANG T, GAI X, WEI W, *et al.* Systematic z-scan measurements of the third order nonlinearity of chalcogenide glasses. *Opt. Mater. Express*, 2014, **4(5)**: 1011–1022.
- [30] YU Y, ZHANG B, GAI X, *et al.* 1.8–10 μm mid-infrared supercontinuum generated in a step-index chalcogenide fiber using low peak pump power. *Opt. Lett.*, 2015, **40(6)**: 1081–1084.