

低散射中长波 As_2Se_3 玻璃的制备与性能方沁楠^{1,2}, 王煜泽^{1,2}, 樊智超^{1,2}, 王雨杨^{1,2}, 朱合盼^{1,2}, 白胜闯^{1,2}, 刘永兴^{1,2}, 王训四^{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)

摘 要: 颗粒引发的散射是影响玻璃透光性的关键因素之一。在红外硫系玻璃的基础组分中, 通常包含单质 S 或 Se。通过在石英安瓿瓶内使用还原金属(Al 或 Mg)进行提纯, 容易引入微米级的金属氧化物颗粒(Al_2O_3 、 MgO)或硅杂质。为了深入探究滤网在微米级颗粒滤除方面的效能, 通过在主动蒸馏过程中装载不同孔径的过滤网, 对比研究了玻璃的光谱和透光率变化情况。研究表明, 使用 $10\text{ }\mu\text{m}$ 孔径滤网过滤后, 玻璃的光学透过率接近不考虑任何散射损失的理论透过率——62%; 同时, 玻璃内的氧杂质(O、H、 H_2O 、Se、O)和异相杂质含量也有了显著下降。在玻璃内部散射降低的前提下, $2\sim 20\text{ mm}$ 厚度不同的样品之间的透过率差不超过 2%, 而制备超低散射的 As_2Se_3 玻璃需要更小滤网孔径的过滤网。本研究为进一步降低硫系玻璃内部散射, 以及制备超低损耗的硫系光纤提供了一种新技术。

关键词: 硫系玻璃; 颗粒散射; 异相杂质; 超低损耗; 三硫化二砷

中图分类号: O433.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-3012-07

网络出版时间: 2024-08-22



随着红外技术的快速发展以及红外光学器件在各个领域的广泛应用, 国内外企业及科研院所对高纯红外光学材料的需求大幅攀升。目前, 研究重点聚焦于氟化物光纤、硫系光纤和碲酸盐光纤等^[1-2]。与石英光纤相比, 此类光纤具有较高的非线性系数、优良的中红外透过率以及较宽的中红外透过范围等特性。硫系玻璃作为硫系光纤的基质材料, 主要由元素周期表中第 VI 主族元素(硫、硒、碲)构成, 并可能含有其他非氧化物元素(锗、砷、碲等), 展示了高折射率($2.0\sim 3.5$)、低声子能量(小于 350 cm^{-1})以及组分可调等特性。然而, 硫系玻璃对难溶性颗粒杂质极其敏感^[3], 微量的杂质颗粒即可产生强烈的散射干扰。因此, 减少杂质含量已成为当前硫系玻璃研究的重点。

采用传统熔融-淬火法制备硫系玻璃时, 透过率损失主要源于溶解在其中的碳、氢、氧和硅杂质的外部吸收以及难溶性纳米包裹物的内部散射^[4]。赵

华等^[5]为了探究硫系玻璃中杂质的去除方法, 设计出一种用于蒸馏的异型管进行原料提纯, 成功消除了颗粒杂质吸收对红外透过的影响。Mochalov 等^[6]提出使用等离子气态蒸馏法(PECVD)来提纯硫系玻璃, 发现与其他制备技术相比, 玻璃样品中的碳杂质含量明显降低, 但是组分损失严重。Nguyen 等^[7]提出了使用金属 Al 和卤化物 TeCl_4 作为除氧剂和除氢剂提纯硫系玻璃, 但是该方法生成了难以通过蒸馏法去除的 Al_2SiO_3 亚微米杂质。Velmuzhov 等^[8]使用二氧化铈(CeO_2)作为催化剂, 将含氢杂质和水转化为硫化氢和二氧化硫, 但无法高效去除其中的微米级包裹物。近期, Velmuzhov 等^[9]报道了使用稀土元素代替金属进行玻璃提纯的实验, 结果表明该方法可以有效去除 $8\sim 16\text{ }\mu\text{m}$ 范围内的杂质吸收带, 但会在 $2.5\sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ 处出现稀土能级吸收带。

为解决上述问题, 本工作采用在多级蒸馏过程中装载过滤网的方式, 以有效去除其中的颗粒杂质,

收稿日期: 2023-10-26。 修订日期: 2023-12-01。

基金项目: 国家自然科学基金(U22A2085, 62205163, 61875097, 61627815, 61705091); 浙江省万人计划; 宁波市自然科学基金(202003N4101); 宁波市领军和拔尖人才培养工程择优资助; 王宽诚幸福基金课题资助。

第一作者: 方沁楠(2000), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王训四(1979), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-10-26. Revised date: 2023-12-01.

First author: FANG Qinnan(2000-), male, Master candidate.

E-mail: 741774613@qq.com

Correspondent author: WANG Xunsi(1979-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangxunsi@nbu.edu.cn

降低含氧吸收杂质。该蒸馏纯化方法不仅有助于减少金属与瓶壁反应时产生的 Si 杂质, 优化金属氧化物在蒸馏环境中的分离系数, 还能大幅度减缓散射杂质和散射源的形成。

1 实验

1.1 传统熔融法制备 As_2Se_3 玻璃

As_2Se_3 玻璃的制备通常采用真空熔融-淬冷法。本实验所使用的玻璃原料中, 单质砷(As, 99.9999%, 江西海宸光电科技有限公司)和单质硒(Se, 99.9999%, 成都无机高纯科技有限公司)保存在氩气氛围的手套箱内, 在王水(体积比为 3:1 的浓盐酸和浓硝酸的混合物)中将所需的石英安瓿瓶浸泡 12 h, 消除瓶内外壁表面金属离子类杂质, 取出之后使用蒸馏水进行多次清洗, 再将其放入烘箱中以 220 °C 烘干 24 h。然后, 按照单质 As 和单质 Se 的摩尔比为 2:3 将进行化学配比, 将精确称量的原料放入安瓿瓶中进行抽真空。当瓶内压强低于 10^{-4} Pa 时, 使用氢氧火焰进行封断。随后, 将封断后的安瓿瓶放入摇摆炉中进行高温(660 °C)熔制, 并匀速摇摆 12 h, 之后在降温至 440 °C 时出炉。出炉后使用压缩机气枪进行风冷脱壁, 并快速转移至退火炉内。最后, 为防止玻璃内部应力集中导致样品碎裂^[10], 样品以 180 °C 退火 12 h。使用传统熔融法制备的玻璃样品标记为 GS1。

1.2 新方法制备 As_2Se_3 玻璃

实验装置如图 1 所示, 采用三段式石英安瓿瓶制备玻璃。首先, 将单质 Se 和金属 Al 放入安瓿瓶中进行抽真空, 并以 350 °C 保温 2 h, 去除 Se 表面的 Se—O 杂质和游离水。当瓶内压强低于 10^{-4} Pa 时, 使用氢氧焰进行封管, 将安瓿瓶放入摇摆炉中以 600 °C 熔制 12 h, 并在 450 °C 时出炉。然后, 将此安瓿瓶(原料管)和第 2 段(过渡管)、第 3 段(反应管)安瓿瓶用氢氧火焰连接在一起, 并在连接管中放置不同孔径大小的滤网。将单质 As 装载到过渡管后, 对三段式石英安瓿瓶进行抽真空, 使用加热炉将原料管在 500~600 °C 蒸馏 4 h, 将 Se 与 Al—O 等不溶性异相杂质分离, Se 被蒸馏并冷凝在单质 As 所在的第 2 段安瓿瓶中, 之后将原料管进行封断处理。随后, 再将加热炉放置在第 2 段安瓿瓶下, 在 500~550 °C 的设定温度下将 As 原料真空升华到反应管, 去除 As 中的碳颗粒以及表面附着的 As—O 和 H_2O 杂质, 高纯的单质 As、Se 都冷凝在反应管。最后, 将反应管封断。

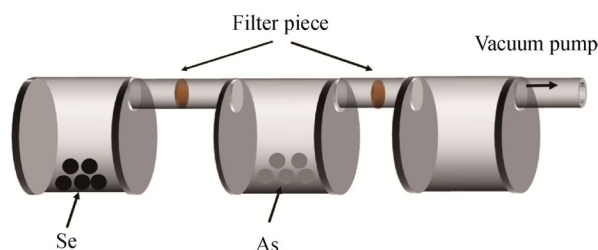


图 1 三级蒸馏装置

Fig. 1 Tertiary distillation unit

将反应管放入摇摆炉中熔制, 在最高温度为 650 °C 时匀速摇摆 12 h, 降温至 450 °C 时出炉。将装有熔融玻璃液的石英管从摇摆炉中取出进行淬冷处理, 待石英管内壁与玻璃完全脱离后, 迅速将其放入提前升温好的退火炉中缓慢退火。先在 180 °C 下保温 3 h, 然后经过 12 h 缓慢降至室温^[11], 得到玻璃样品 GS2、GS3、GS4、GS5, 相对应的滤网孔径分别为 250, 160, 100 μm 和 10 μm 。将所有玻璃样品打磨成不同厚度的玻璃片, 并将上下两面进行抛光处理。

1.3 玻璃样品的测试方法

采用 Fourier 红外光谱仪(Nicolet 380, Thermo Electron Corporation, America)测量玻璃样品的透过率, 该仪器的输出光波长范围为 2.5~25.0 μm ; 使用 DinoCapture 红外相机(AM4113ZT, China)观察玻璃样品的内部颗粒情况; 使用 CO_2 (10.6 μm) 激光器(IR-S15002a, America)测试玻璃样品的激光损伤性能。

2 结果与讨论

2.1 杂质的种类及其去除方法

玻璃中的杂质可分为可溶性吸收杂质(如 O—H、Se—H 等)和不溶性颗粒杂质(如原料中的 C、Si 杂质以及金属氧化物杂质)。使用金属 Al 提纯的方法具有降低含氧杂质含量、提高玻璃透光性等优点。但是, 随着 Al 含量的增加, 会出现 Al—O 吸收带(14.3 μm)^[12]。同时, 金属 Al 和石英安瓿瓶表面反应的产物(Al_2SiO_3)难溶于硫系玻璃中, 导致纳米包裹物杂质的形成, 降低了玻璃透光性。纳米级包裹物对光学损耗的影响主要取决于它的尺寸大小。据报道, 直径超过 100 nm 的二氧化硅颗粒浓度超过 10^9 cm^{-3} 时, 在 1~7 μm 光谱范围内会产生 $1 \text{ dB} \cdot \text{m}^{-1}$ 的光学损耗^[13]。Se—H 杂质一方面来源于 Se 原料, 使用金属提纯玻璃, 在去除氧杂质的同时, O—H 和 H_2O 中的氢会被释放出来与 Se 结合; 另一方面, 石英管表面含有 Si—OH 吸收, 高温下 O—H 杂质会被释放

出来,进而部分转换为 Se—H 吸收^[14]。

使用静态蒸馏提纯法时,微量的碳和 Al—O 颗粒会被原料蒸汽带入纯化后的玻璃之中,虽然可以去除 O—H 和 H₂O 以及氧化物杂质,但是无法高效去除其中的异相夹杂物,而采用两步动态蒸馏法可以解决上述问题。

2.2 不同滤网孔径对透过率的影响

根据 Fourier 红外光谱仪的测试结果,观察到不同孔径的过滤网对最终样品的透过率具有显著影响。鉴于物质的分离系数以及性质之间的差异,使用大孔径滤网难以有效过滤直径更小的颗粒杂质,故使用更精细的过滤网来去除。由表 1 可知,

在 2.5~12.0 μm 范围内,滤网孔径与玻璃透过率呈反比关系。在 10.6 μm 处,使用孔径为 250 μm 的过滤网得到的玻璃样品的透过率仅为 43%,而使用孔径为 160 μm 的过滤网得到的玻璃样品的透过率提升至 57%;当进一步缩小过滤网孔径为 100 μm 时,透过率达到了 59%;最终,当孔径为 10 μm 时,透过率达到最高,为 62%,在不考虑任何散射损失的情况下接近理论最高值,即根据菲涅尔反射定理得到玻璃的最高透过率——62.22%。由于 250 μm 的过滤网无法去除小颗粒杂质,同时过滤片也会引入外来杂质,导致 GS2 比 GS1 的透过率低。

表 1 不同孔径过滤网对玻璃透过率的影响

Table 1 Effect of Different Aperture Filter Nets on Glass Transmittance

Samples	Screen aperture/μm	Sample thickness/mm	Actual transmittance/%	Theoretical transmittance/%
GS1		15	45	
GS2	250	15	43	62.22
GS3	160	15	57	
GS4	100	15	59	
GS5	10	15	62	

GS1 was prepared by direct melt quenching, whereas GS2-GS5 were prepared by adding filters of different pore sizes during dynamic distillation.

图 2 给出了 GS1、GS2、GS3、GS4、GS5 等 5 种玻璃样品的透过谱,从 GS1 可以发现,由于颗粒杂质的散射,导致未提纯过的玻璃在 2.5~12.0 μm 处的光谱相较于其他曲线略微倾斜。同时,在 2.90 μm 和 6.30 μm 处出现了短波吸收峰,这是由 O—H、H₂O 振动引起的,而 4.57 μm 波长附近的吸收峰是由 Se—H 键振动引起的。经过提纯, O—H、H₂O 等杂质吸收峰大幅降低^[15],最终获得了光谱平坦且透过率较高的 As₂Se₃ 玻璃,其中在 6.31 μm 处存在微量的 H₂O 是由石英安瓿瓶或原料中存在的微量水杂质导致的。

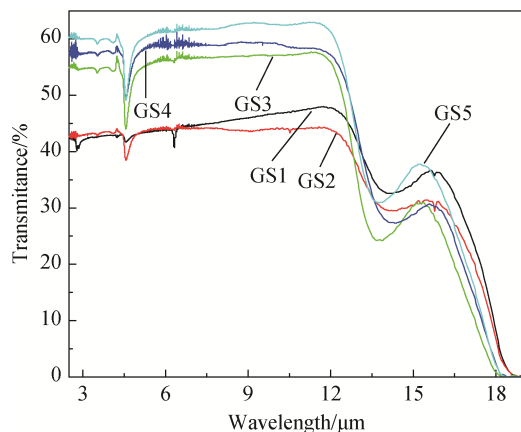


图 2 As₂Se₃ 样品的透过率

Fig. 2 Transmittance of As₂Se₃ samples

2.3 滤网孔径对玻璃中颗粒杂质的影响

在 DinoCapture 近红外相机下(波长为 940 nm),不同滤网孔径制备的玻璃样品成像照片如图 3 所示。相比较其它样品,图 3a 是通过直接熔融淬火法制备的玻璃样品在红外相机下的成像照片。通过直接熔融法制备的玻璃样品存在大量颗粒,而通过不同滤网孔径的过滤网制备的玻璃样品中颗粒现象得到了明显改善。

由 Sanghera 等^[16]提出的散射理论得出,光对于颗粒的散射取决于 3 个因素,即光的波长 $\lambda(\mu\text{m})$ 、颗粒大小 $a(\mu\text{m})$; 相对折射率 m 。具体公式如下:

$$x = 2\pi a n_0 / \lambda \quad (1)$$

$$m = n_1 / n_2 \quad (2)$$

$$Q = \left(\frac{8}{3}\right) x^4 (m^2 - 1)^2 / (m^2 + 2)^2 \quad (3)$$

式中: Q 为散射效率; x 为相对体积的量度; n_0 为玻璃给定波长下的折射率; n_1 、 n_2 为颗粒在给定波长下的折射率。

在蒸馏过程中,散射颗粒会被带入到玻璃中并造成玻璃内非本征吸收,所以决定玻璃透过率高低的因素之一是散射颗粒的含量。当散射颗粒减少时,散射效率降低,玻璃的透过率提高。

2.4 不同玻璃厚度的透过率

本工作还研究了在相同制备工艺条件下不同厚度玻璃的透过率, 发现当玻璃达到一定纯度时,

厚度对玻璃的透过率几乎没有影响。使用孔径为 $10\ \mu\text{m}$ 的过滤网制备的玻璃(GS5)的透过谱如图 4 所示。

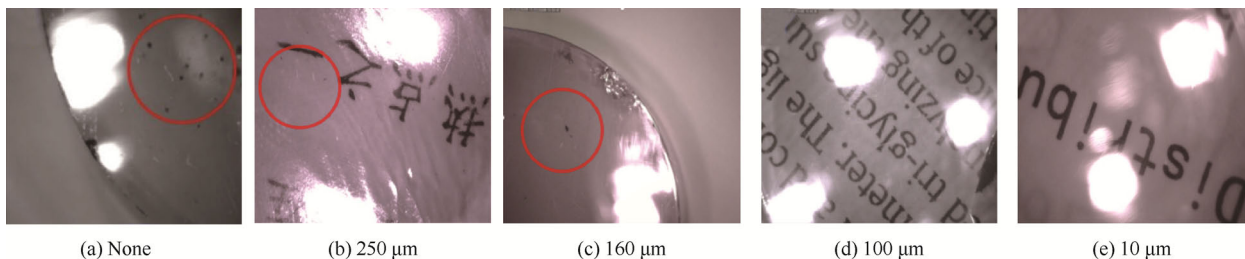
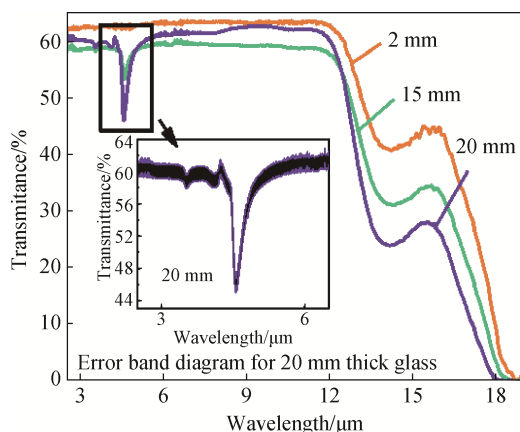
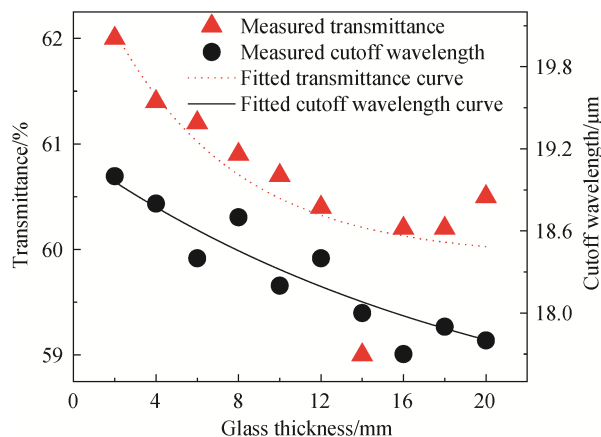


图 3 不同滤网孔径制备的玻璃成像图

Fig. 3 Imaging images of glass made of different filter aperture



(a) Transmission spectra of different thicknesses of glass using a $10\ \mu\text{m}$ filter aperture, the wavelength and transmittance



(b) Plot of glass thickness versus cut-off wavelength is an error guide for 20 mm thick glass

图 4 玻璃厚度与截止边波长、透过率的关系以及使用 $10\ \mu\text{m}$ 滤网孔径后不同厚度的玻璃的透过率

Fig. 4 Transmission spectra of glass with different thicknesses after using $10\ \mu\text{m}$ filter aperture and the glass thickness in relation to cutoff wavelength and transmittance

由图 4a 可见, 内插图是将使用 $10\ \mu\text{m}$ 滤网孔径后的样品磨成厚度为 $20\ \text{mm}$ 的玻璃后使用 Fourier 红外光谱仪测试了 5~6 次, 绘制的误差带图, 存在 $\pm 1\%$ 的误差。 $4.57\ \mu\text{m}$ 处的吸收峰($\text{Se}-\text{H}$)随着玻璃厚度的增大而增强, 表明杂质吸收峰强度和玻璃厚度成正比关系; 在 $14.30\ \mu\text{m}$ 处出现了 $\text{Al}-\text{O}$ 的吸收峰, 这是因为原料中加入 Al 后, 在熔融过程中一部分 $\text{As}-\text{O}$ 、 $\text{Se}-\text{O}$ 被还原成 As 和 Se , 而 Al 被氧化成 $\text{Al}-\text{O}$ 。考虑到金属 Mg 和 Al 的差异, 选用融入性较强的金属 Al 作为还原剂, 利用当金属 Al 被氧化为 $\text{Al}-\text{O}$ 后, 大部分会熔入玻璃内, 不会形成不溶性颗粒杂质这个优势^[17]。此外, 由于玻璃样品中 $\text{Se}-\text{Se}$ 的多声子作用, 透过率在 $15\ \mu\text{m}$ 之后快速下降。图 4b 是玻璃厚度与截止边波长、透过率的关系图, 受玻璃抛光、研磨等不确定因素的影响, 个别数据点出现了偏离现象, 但不影响曲线总体变化趋势。随着玻璃厚度的减小, 本征吸收逐渐减弱, 透

过截止边开始红移; 此外, 由于玻璃的杂质含量和玻璃厚度成正比关系, 不同厚度的玻璃存在 2% 的透过率差。

2.5 玻璃抗激光损伤能力

排除外界因素的影响, 玻璃的抗激光损伤能力与玻璃组分以及夹杂物浓度有关, 在玻璃组分确定的前提下, 须通过减少玻璃内部颗粒来提升激光阈值。Kamensky 等^[18]指出, 损伤阈值和夹杂物浓度有关, 和吸收系数无关。在高功率密度的 CO_2 ($10.6\ \mu\text{m}$) 连续激光作用下, 由于杂质吸收过程引起的热积累作用导致样品表面温度急剧升高, 使得玻璃中熔点较低的 Se 元素组分气化蒸发, 引发玻璃材料烧蚀, 样品会出现细微裂纹和空洞击穿等损伤特征^[19]。而玻璃样品中颗粒杂质含量的减少会导致热积累作用变小、升温速率降低, 进而使得玻璃的抗激光损伤性能提升。由于 As_2Se_3 在 $1\ \mu\text{m}$ 左右存在短波截止边, 玻璃所能承受的功率不高, 据 McElhenny^[20]等报道,

As₂Se₃ 玻璃最高可承受 1.07 μm 激光器的功率为 9.7 W(功率密度 1.793 kW·cm⁻²), 而在 10.6 μm 处不受上述影响, 端面承受功率或输出功率密度更高。由表 2 可知, 随着滤网孔径的减小, 其最大可承受激光功率的能力也相应提高。玻璃可承受的 10.6 μm

CO₂ 激光功率从 7.65 W 提高到 16.09 W, 功率密度从 15.61 kW·cm⁻² 提高到 32.83 kW·cm⁻² (光斑直径 0.025 cm)。以上研究表明, 通过减少玻璃中的散射颗粒数量, 可为未来中红外高激光损伤阈值光学器件发展提供重要参考。

表 2 不同滤网孔径对玻璃抗激光损伤能力的影响
Table 2 Effect of Different Filter Apertures on the Laser Damage Resistance of Glass

Screen aperture/μm	Laser operating wavelength/μm	Laser power/W	Watt density/(kW·cm ⁻²)	Reference
None	1.07	9.7	1.79	[20]
None	10.6	7.65	15.61	This work
250	10.6	12.76	26.04	This work
160	10.6	13.08	26.69	This work
100	10.6	15.31	31.24	This work
10	10.6	16.09	32.83	This work

3 结论

在多级石英安瓿瓶中使用不同孔径的过滤网制备了高纯度的 As₂Se₃ 玻璃, 测试并对比分析了相关的光学数据, 研究了杂质含量以及颗粒引发的散射对玻璃透过率的影响。实验结果表明, 使用金属 Al 提纯的方法可以有效去除玻璃中的含氧杂质; 采用孔径为 10 μm 的过滤网大幅去除了熔体中的颗粒物, 降低了散射源形成的概率, 得到了光谱平坦且透过率高达 62% 的玻璃, 接近光学材料端面反射的理论极限, 同时使得玻璃从 2~20 mm 厚度透过率差不超过 2%; 玻璃纯度的提高也使其可承受的最大 10.6 μm 激光器功率密度达到 32.83 kW·cm⁻², 大幅提高了抗激光损伤的能力。该低散射硫系玻璃的研制为未来超低颗粒散射的 As₂Se₃ 玻璃及光纤的发展提供了材料基础和技术参考。

参考文献:

[1] WANG Y Z, JIAO K, LIANG X L, et al. Fabrication of mid-IR As-Se chalcogenide glass and fiber with low scattering loss[J]. J Light Technol, 2024, 42(9): 3338–3345.

[2] CHEN P, XUE Z G, TIAN Y M, et al. Ge-Ga-Se-CsI chalcoholide with low zero dispersion wavelength[J]. ACTA PHOTONICA SINICA, 2018, 47(8): 816002.

[3] XU Y T, GUO H T, YAN X T, et al. Preparation and applications of low-loss As-S chalcogenide glass fibers[J]. J Inorg Mater, 2015, 30(1): 97.

[4] SHIRYAEV V S, CHURBANOV M F, SNOPTIN G E, et al. Preparation of low-loss core-clad As-Se glass fibers[J]. Opt Mater, 2015, 48: 222–225.

[5] 赵华, 张祎祎, 祖成奎, 等. 长波红外硫系玻璃制备技术的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(11): 3719–3732.

ZHAO Hua, ZHANG Huihui, ZU Chengkui, et al. Bull Chin Ceram

Soc, 2022, 41(11): 3719–3732.

[6] MOCHALOV L A, LOBANOV A S, NEZHDANOV A V, et al. Influence of the preparation technique on the optical properties and content of heterophase inclusions of As₂S₃ chalcogenide glasses[J]. Opt Mater Express, 2016, 6(11): 3507.

[7] NGUYEN V Q, DRAKE G, VILLALOBOS G, et al. Effect of aluminum and tellurium tetrachloride addition on the loss of arsenic selenide optical fiber[J]. Opt Mater, 2017, 64: 327–333.

[8] VELMUZHOV A P, SUKHANOV M V, CHURBANOV M F, et al. Sulfur as the source of hydrogen impurity and heterogeneous inclusions in the Ge–Ga–S glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2020, 545: 120237.

[9] VELMUZHOV A P, SUKHANOV M V, TYURINA E A, et al. Rare-earth metals as effective getters for purification of germanium telluride glasses from oxygen impurities[J]. J Non Cryst Solids, 2023, 603:122112.

[10] 王煜泽, 汪俊, 焦凯, 等. 微量氧化物对 Se 基硫系玻璃中 H–Se 杂质的影响[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(4): 943–949.

WANG Yuze, WANG Jun, JIAO Kai, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(4): 943–949.

[11] WANG J, WU G L, FENG Z, et al. Se–H-free As₂Se₃ fiber and its spectral applications in the mid-infrared[J]. Opt Express, 2022, 30(13): 24072–24083.

[12] FENG Z, WANG J, WU G L, et al. Arsenic-free low-loss sulfide glass fiber for mid-infrared supercontinuum generation[J]. Infrared Phys Technol, 2021, 113: 103618.

[13] SHIRYAEV V S, KETKOVA L A, CHURBANOV M F, et al. Heterophase inclusions and dissolved impurities in Ge₂₅Sb₁₀S₆₅ glass[J]. J Non Cryst Solids, 2009, 355(52–54): 2640–2646.

[14] FENG Z, WANG J J, WU G L, et al. Low-loss single-mode Ge–As–S–Se glass fiber and its supercontinuum generation for mid-infrared[J]. Opt Commun, 2022, 515: 128189.

[15] LIU J, JIAO K, XU T S, et al. Iodine-doped Ge–As–Se glasses with high purity and low dispersion[J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2020, 229: 117885.

[16] SANGHERA J S, BUSSE L E, AGGARWAL I D. Effect of scattering centers on the optical loss of As₂S₃ glass fibers in the infrared[J]. J

- Appl Phys, 1994, 75(10): 4885–4891.
- [17] SUN W L, LIANG X L, SHENG J K, et al. Suppression of impurities absorption and heterophase inclusions in Ge–As–S glasses[J]. Infrared Phys Technol, 2022, 127: 104419.
- [18] KAMENSKY V A, SCRIPACHEV I V, SNOBATIN G E, et al. High-power As–S glass fiber delivery instrument for pulse YAG: Er laser radiation[J]. Appl Opt, 1998, 37(24): 5596.
- [19] 吴丽华, 戴世勋, 张培晴, 等. 10.6 μm 连续激光对 Ge–Sb–Se 硫系玻璃损伤特性的研究[J]. 中国激光, 2015, 42(7): 706005.
- WU Lihua, DAI Shixun, ZHANG Peiqing, et al. Chin J Lasers, 2015, 42(7): 706005.
- [20] MCELHENNY J E, BAMBHA N K. Continuous wave laser-induced damage threshold of Schott IRG-24, IRG-25, and IRG-26 at 1.07 microns[C]//Laser-induced Damage in Optical Materials 2019. Broomfield (Boulder area), USA. SPIE, 2019, 11173: 113–125.

Preparation and Performance of Low-Scattering Mid-to-Long Wave Infrared As_2Se_3 Glass

FANG Qinnan^{1,2}, WANG Yuze^{1,2}, FAN Zhichao^{1,2}, WANG Yuyang^{1,2}, ZHU Hepan^{1,2},
BAI Shengchuang^{1,2}, LIU Yongxing^{1,2}, WANG Xunsi^{1,2}

(1 Laboratory of Infrared Materials and Devices, Research Institute of Advanced Technology,
College of Information, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China;

2 Zhejiang Key Laboratory of Photoelectric Materials and Devices, Ningbo 315211, Zhejiang, China)

Extended Abstract

Introduction Chalcogenide glasses are primarily composed of elements from group VI of the periodic table, such as sulfur, selenium, and tellurium, and may include other non-oxide elements like germanium and arsenic. These glasses exhibit properties such as high refractive index (2–3.5), low phonon energy ($<350\text{ cm}^{-1}$), and tunable performance. As the most popular chalcogenide glasses, As–Se and As–S glasses are widely used in the fields of mid- and far-infrared imaging, supercontinuum generation, infrared laser power transmission, etc. However, the soluble impurity absorption and insoluble particle impurities inside the glass lead to a lot of trouble. In particular, particle-induced scattering is one of the key factors for the decrease of the glass transmittance. Such particles may be sourced from various conditions, such as the original presence of raw materials and introduction during glass preparation. So, it is urgent to find the real source and remove these impurities. For example, Nguyen et al. prepared As_2Se_3 fiber with the lowest loss below 1 dB/m, but found that there are a large number of submicron particles- Al_2SiO_3 -inside the fiber, which enhances the scattering loss of the glass. To address this challenge, this work investigated the optical properties of glass by adding deoxidizers and filter sheets to the dynamic distillation process.

Methods The glass was prepared using three-stage quartz ampoules. Filters with apertures of 250 μm , 160 μm , 100 μm and 10 μm were added to the multi-stage dynamic distillation process for removing particulate impurities from the glass. Metal Al as a deoxidizer was loaded in the ampoule during the distillation process for removing oxide impurities such as H_2O , O–H, etc. After the glass was ground and polished, the particles inside the glass samples were observed using a Dino Capture infrared camera and analyzed in the context of scattering theory to determine how the particles affect the transmittance of the glass; Then, transmittance maps were plotted to analyze the relationship between particles and transmittance of the glass prepared with different filter apertures.

The glass prepared using the same filter aperture was ground into thin slices of different thicknesses ranging from 2–20 mm to research the relationship between glass thickness, transmittance and cut-off wavelength. At the same time, As_2Se_3 glass with the highest purity in this study was loaded on the newly constructed CO_2 laser experimental platform for testing, and the relationship between the content of particles inside the glass and the CO_2 laser damage threshold of the glass was investigated.

Results and discussion High-purity, low-scattering As_2Se_3 glasses were prepared by adding filters as well as deoxidizers to the multistage dynamic distillation process. The transmittance of the glass samples obtained with a 250 μm pore size filter was only 43 % at 10.6 μm , while the transmittance obtained with a 160 μm pore size filter was increased to 57 %. When the pore size of the filter was further reduced to 100 μm , the transmittance reached to 59 %, and finally, the transmittance reached the highest level of 62 % at a pore size of 10 μm .

Additionally, the content of oxygen impurities (O–H, H_2O , Se–O) and heterogeneous impurities inside the glass was significantly reduced after purification. The difference in transmittance between samples with different thicknesses (from 2 to 20 mm) was not more than 2 %, suggesting that the glass has a high degree of homogeneity and reduced internal particle scattering.

Excluding the influence of external factors, the resistance of glass to laser damage is related to the glass component and the concentration of inclusions, under the premise of determining the glass component, it is necessary to improve the laser threshold by

reducing the internal particles of the glass. The absorption of heat by particulate impurities within the glass affects its laser threshold, so the increase of the glass purity also increases the CO₂ laser damage threshold of the glass, specifically to 32.83 kW cm⁻² (Spot diameter of 0.025 cm).

Conclusions The results of this study showed that the optical transmittance of the glass after filtration with a 10 μm pore size screen was close to the theoretical transmittance – 62.22 % - without taking into account any scattering losses. Meanwhile, the content of oxygen impurities (O—H, H₂O, Se—O) and heterogeneous impurities inside the glass has been significantly reduced. The difference in transmittance between samples with different thicknesses from 2 to 20 mm is not more than 2% with the reduced scattering inside the glass, while the preparation of ultra-low-scattering As₂Se₃ glass requires filters with smaller filter apertures. In summary, this study provides a new technique to further reduce the internal scattering of sulfur-based glass and to prepare ultra-low-loss sulfur-based optical fibers.

Keywords chalcogenide glass; particle scattering; heterogeneous impurities; ultra-low loss; arsenic trisulfide