

GeS₂-Ga₂S₃-CsCl 玻璃的三阶非线性光学性能研究*李卓斌¹⁾²⁾ 林常规^{1)†} 聂秋华¹⁾²⁾ 徐铁峰¹⁾ 戴世勋¹⁾

1) (宁波大学红外材料及器件实验室, 宁波 315211)

2) (中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

(2011年8月17日收到; 2011年10月8日收到修改稿)

用传统的熔融急冷法制备了组分为 (100-2x) GeS₂-xGa₂S₃-xCsCl ($x = 15, 20, 25$ mol%) 系列硫卤玻璃, 测试了样品玻璃的吸收光谱. 采用 Z-扫描方法测试了样品的三阶非线性光学特性. 分析了激光光子能量与玻璃三阶非线性光学特性的关系, 并研究了组分变化对玻璃的三阶非线性性能的影响. 研究表明, 光子能量的少许改变可以使非线性吸收系数在一个较大的范围内变化, 随着光子能量的增大, 玻璃的非线性吸收系数 β 增大; 当光子能量趋近于 $0.5E_g$ 时, β 值趋近于 0, 玻璃有最佳的品质因子; 玻璃样品中 CsCl 含量的增加使得玻璃的光学带隙 E_g 增大, 短波截止边蓝移, 非线性吸收系数 β 减小. 但是由于结构与带隙对光学非线性的影响相反, 非线性折射率 γ 值变化不大. 该结果表明样品的光学非线性性能由光学带隙和结构两方面因素共同决定, 对今后研究全光开关用硫系玻璃具有一定的指导意义和参考价值.

关键词: 三阶光学非线性, 光学带隙, 硫卤玻璃, Z-扫描

PACS: 42.65.-k

1 引言

近年来, 随着光通信技术的发展, 超快速全光开关器的开发成为热点. 全光开关器是利用材料的三阶非线性性质, 使其在超快飞秒激光脉冲诱导下产生折射率的变化来实现光的开关操作. 这一器件得以实用的一个先决条件是要开发出性能优良的光学非线性材料. 在众多的非线性材料中, 玻璃由于在很宽的波段可透, 而且还有良好的化学稳定性和热稳定性、易于加工等优点, 是一类优良的全光开关用非线性光学材料^[1-3].

与氧化物玻璃相比, 硫系玻璃具有较大的折射率、更强的光学非线性, 引起了人们极大的研究兴趣^[4-7]. 在众多的硫系玻璃中, 研究得较多的是 As₂S₃ 玻璃. 早在 1992 年, Asobe 等^[8] 根据 Kerr 光闸原理用一根长度为 48 cm 的单模 As₂S₃ 基光纤成功地演示了开关功率为 14 W 的超快全光开

关器件. 然而 Tikhomirov 和 Tikhomirova^[9] 研究发现 As₂S₃ 基的硫系玻璃由于在通信波长 (1.3 μm) 处具有较大双光子吸收系数, 会引起较大的光损耗, 这促使人们去寻找吸收边向短波方向移动的其他硫系玻璃, 或者向玻璃中加入卤化物来降低通信波长处的双光子吸收. 在众多的硫系玻璃中, GeS₂-Ga₂S₃ 系列硫系玻璃具有较宽的透过范围、较高的透过率、较好的成玻性能和热稳定性, 短波截止边与 As₂S₃ 基玻璃相比向短波长方向移动^[10]. 卤化物的加入可以使光学带隙变大^[11], 与溴化物和碘化物相比, Cl 的电负性 (3.16) 比 Br(2.96) 和 I(2.66) 的要大, 且比电负性小的 S(2.58) 更容易成键.

本文以 (100-2x) GeS₂-xGa₂S₃-xCsCl ($x = 15, 20, 25$ mol%) 玻璃样品为研究对象, 通过开孔和闭孔的 Z-扫描技术测试了玻璃的透过率曲线, 分析了该系列硫卤玻璃的三阶非线性光学性能随激光光子能量和组分变化的特性.

* 国家自然科学基金 (批准号: 61108057)、浙江省自然科学基金 (批准号: Y4110322)、宁波市自然科学基金 (批准号: 2011A610091) 和宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题.

† E-mail: linchanggui@nbu.edu.cn

2 实验

实验采用纯度为 5 N 的 Ge, Ga, S 单质以及 4 N 的 CsCl, 按照 $(100-2x) \text{GeS}_2-x \text{Ga}_2\text{S}_3-x \text{CsCl}$ ($x = 15, 20, 25 \text{ mol\%}$) 玻璃组成精确配置 10 g, 装入预先清洗并烘干的石英管中. 采用德国莱宝 PT50 机械泵和分子泵对石英管进行抽真空, 当真空度达到 10^{-3} Pa 时, 用氢氧焰对石英管进行封接. 将封接好的石英管放入摇摆炉中熔制, 摇摆炉以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 600°C , 保温半小时并接着以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 970°C , 保温 10 h 后取出, 放入冷水中淬冷, 待玻璃与石英管脱离之后马上放入预先升温至 $T_g-30^\circ\text{C}$ 的退火炉中退火 5 h, 再经过 12 h 降至室温. 将制备的玻璃样品切割加工成 $\varphi 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, 两面抛光待测试. 样品的吸收和透过光谱采用 Perkin-Elmer-lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光

度计测试, 红外透过谱采用 Nicolet 380 Fourier 红外光谱仪测试.

样品的三阶非线性折射率采用 Z-扫描法进行测量, 图 1 是 Z-扫描测试的装置示意图, 采用的抽运光源是美国 Coherent 公司的 Ti 宝石激光器, 输出脉宽为 200 fs, 波长调节范围为 700—1010 nm, 功率稳定度为 $\pm 3\%$. 抽运光经过一个宽带全反镜后, 被一个宽带半透半反分光镜 (反射率和透过率分别为 45% 和 55%) 分成两束光, 一束光作为入射功率的参考光源, 由探测器 1 探测, 另一束光经过一个双凸透镜聚焦并照射到玻璃样品上, 透过的光束被探测器 2 接收. 光探测器 1 和 2 分别输入 Coherent 公司 EM2000 型双通道功率计. 实验时通过步进电机调整样品的位置, 记录功率计的读数, 从而得到一组 Z 位置和透过率一一对应的 Z 扫描数据.

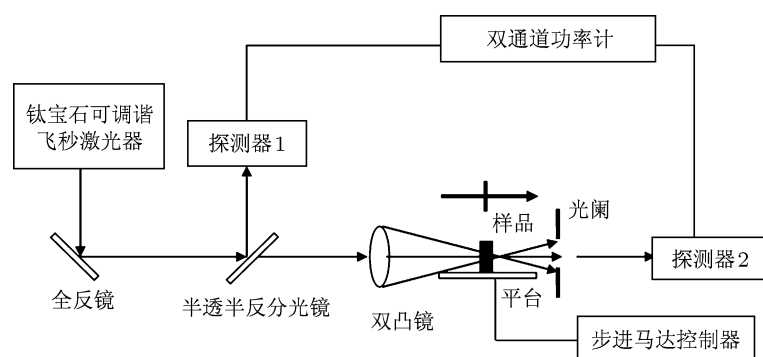


图 1 Z-扫描实验装置示意图

3 结果与讨论

在以往的光学非线性研究中, 大多数研究仅仅只选择了某一特定的波长^[12-16], 对材料的非线性特性与波长的关系研究较少. 为了确定该非线性材料的适用波段, 本实验选取了 $60\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3-20\text{CsCl}$ 玻璃作为研究对象, 测试了该样品在不同波长激光照射下的非线性光学特性. 从图 2 的透过光谱中可以得知该样品的最大透过率 T_{max} 大约为 77%, 透过率为 $1/2 T_{\text{max}}$ 处为玻璃的短波截止边, 大约为 465 nm, 由短波截止边可以确定玻璃的光学带隙 E_g .

我们在不同波长的激光照射下对该玻璃样品进行了开孔和闭孔的 Z-扫描测试, 计算拟合得

到的曲线如图 3 所示. 通过 (1) 式和 (2) 式可以计算得到样品的非线性折射率 γ 以及非线性吸收系

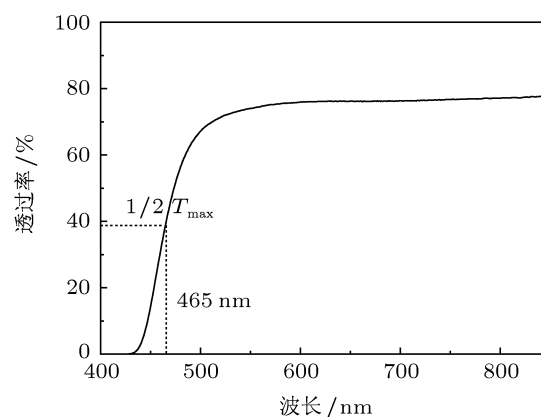
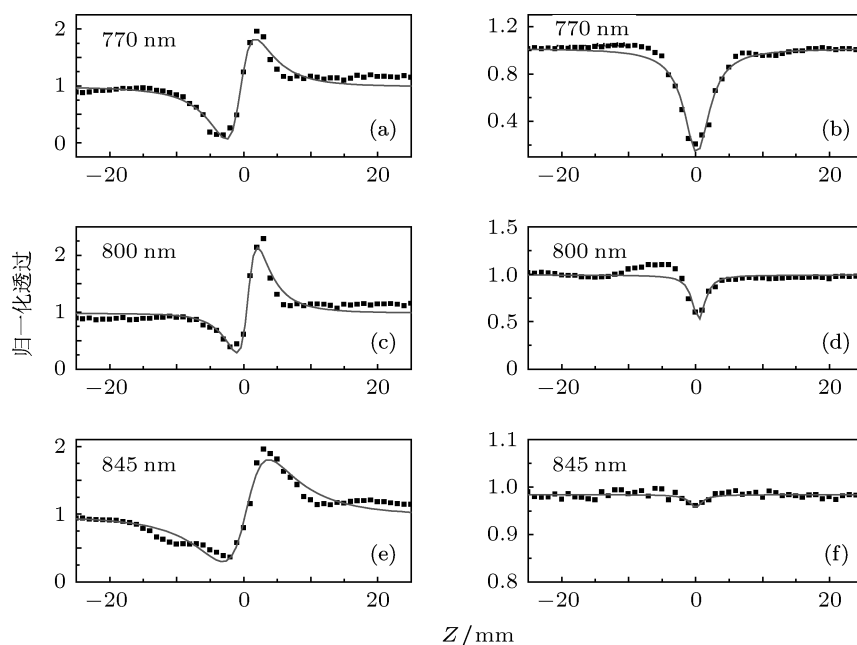


图 2 $60\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3-20\text{Sb}_2\text{S}_3$ 玻璃的透过光谱

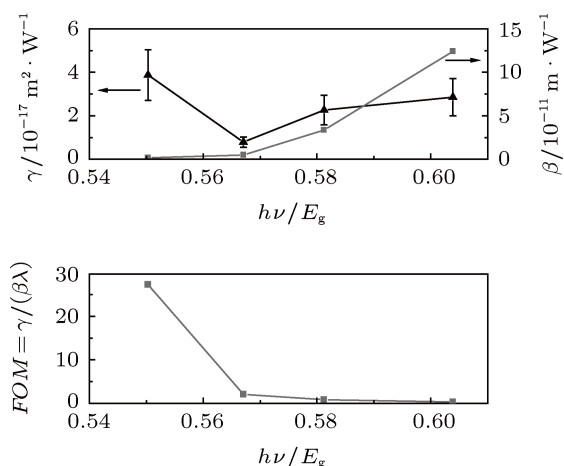

 图3 60GeS₂-20Ga₂S₃-20CsCl 玻璃在不同波长下的 Z-扫描实验数据和拟合曲线 (a), (c), (e) 闭孔; (b), (d), (f) 开孔

数 β ^[17], 计算结果误差大约为 30%.

$$\Delta T_{P-V} \approx 0.406\Delta\phi_0 = 0.406k\gamma I_0 L_{\text{eff}}, \quad (1)$$

$$\Delta T_V = \beta I_0 L_{\text{eff}}/2, \quad (2)$$

其中 $k = 2\pi/\lambda$ 为激光在真空中的波矢, I_0 是激光束腰处光强, $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ 为玻璃样品的有效长度.


 图4 60GeS₂-20Ga₂S₃-20CsCl 玻璃的非线性折射率 γ 、非线性吸收系数 β 以及品质因子 $FOM = \gamma/(\beta\lambda)$ 随 $h\nu/E_g$ 变化的曲线图

从图4中可以看出, 光子能量的少许改变, 可以使非线性吸收系数在一个较大的范围内变化 (1.68×10^{-12} — 1.24×10^{-10} m/W). 然而, 相对来说非线性折射率变化范围比较小 (3.87×10^{-17} — 7.91×10^{-18} m²/W). 随着光子能量的增加, 玻璃样

品的非线性吸收系数 β 增大. 一般认为玻璃的非线性吸收来源于双光子吸收, 当 $h\nu < 1/2E_g$ 时, 不会产生双光子吸收, 当 $h\nu > 1/2E_g$ 以后, 在一定范围内, 双光子吸收现象会随着激光光子能量的增大而加强, 因此玻璃的非线性吸收系数会增大. 文献 [17—19] 已经对非线性折射率色散光谱进行了描述并且得到了拟合曲线; 一般来说, 对于无间隙态的理想非晶态半导体, 在 $h\nu = 1/2E_g$ 处, $\beta = 0$ 且 γ 达到最大值; 当 $h\nu > 1/2E_g$ 时, 非线性折射率逐渐减小. 但是实验测得的现象与之并不完全符合, 这可能是由于杂质、悬挂键和错键的存在, 会引起间隙态吸收. 通过计算, 我们还得到了样品的品质因子 (FOM), FOM 是确定非线性材料是否可用于实际应用的重要参数, 其表达式为 $FOM = \gamma/(\beta\lambda)$. 从图4中可以明显看出, 当光子能量接近 $0.5E_g$ 时, 玻璃样品的非线性吸收系数 β 接近于0, 此时 FOM 达到最大值. 从以上分析中可以推断出, 对于该玻璃样品, 当光子能量小于 $0.5E_g$ 时, 即波长大于 930 nm 时, 非线性吸收系数 β 值大约为0, 有效地避开了在通讯波长的双光子吸收.

为了研究组分对光学非线性性能的影响, 在 800 nm 的激光照射下对不同组分的玻璃样品进行了开孔和闭孔的 Z-扫描测试. 计算拟合得到的曲线如图5所示, 通过计算还得到了各个样品的三阶非线性光学参量, 计算结果列于表1中.

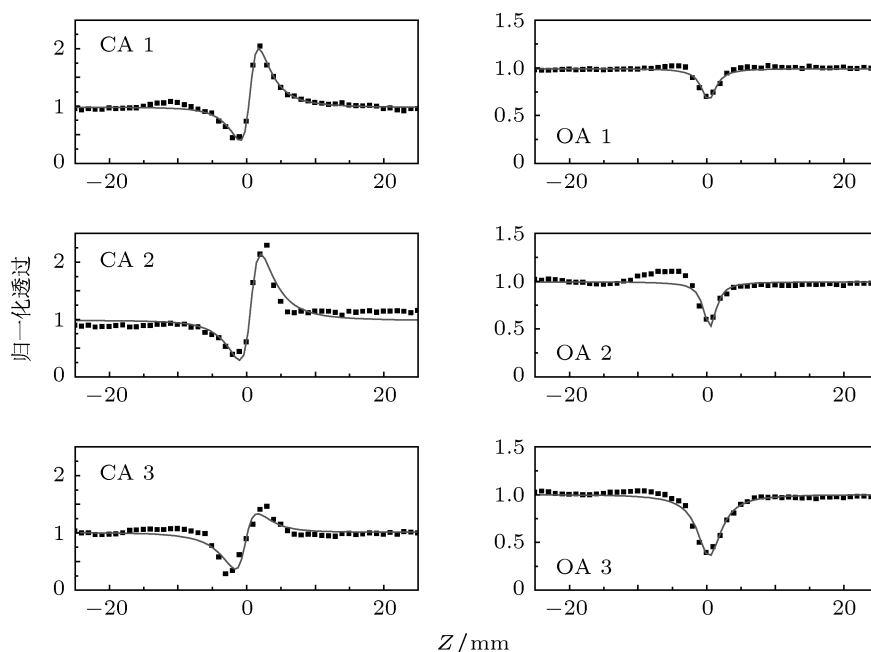


图5 (100-2x) GeS₂-xGa₂S₃-xCsCl (x = 15, 20, 25 mol%) 玻璃在 800 nm 处的 Z-扫描实验数据和拟合曲线 (CA 为闭孔, OA 为开孔, 1, 2, 3 分别代表 x = 25, 20 和 15)

表 1 各个样品的三阶光学非线性参量

玻璃样品	λ/nm	$h\nu/E_g$	$\gamma/10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$	$\beta/10^{-11} \text{ m} \cdot \text{W}^{-1}$
50GeS ₂ -25Ga ₂ S ₃ -25CsCl	800	0.569	1.84	2.88
60GeS ₂ -20Ga ₂ S ₃ -20CsCl	800	0.581	2.26	3.36
70GeS ₂ -15Ga ₂ S ₃ -15CsCl	800	0.594	1.26	8.63

图 6 为玻璃样品的吸收光谱. 随着 CsCl 含量的增加, 玻璃的短波截止边逐渐蓝移, 即光学带隙 E_g 增大. 这主要是因为 S 的电负性 (2.58) 比 Cl 的电负性 (3.16) 弱, 随着 CsCl 含量的增加, 使得阳离子对电子的束缚能力减弱, 所需的电子跃迁的能量也相应增大, 禁带宽度增加, 从而使截止边移向短波长. 从表 1 中可以看出, 随着 CsCl 含量的增加, 玻璃样品的非线性吸收系数逐渐减小, 这是由于玻璃的光学带隙 E_g 增大, 从而减小了双光子吸收.

然而, 随着光学带隙的增大, 玻璃的非线性折射率却变化不大, 这是由于结构对非线性性能的影响与光学带隙相反, 二者之间为博弈关系. GeS_{4/2} 四面体单元有着较高的超极化率, 它对玻璃的三阶非线性有着很强的增强作用 [20], 随着 CsCl 含量的增加、GeS₂ 含量的减少, 四面体 [GeS₄] 通过“桥硫”以共顶或共边的方式形成的无规则网络结构被打破, Cs⁺ 进入玻璃网络与 S²⁻ 连结产生

类似硅酸盐玻璃结构中的“非桥氧”和“非桥硫”现象, 使得三阶非线性效应降低. 结构与带隙的这种综合作用使得样品的非线性折射率变化并不大.

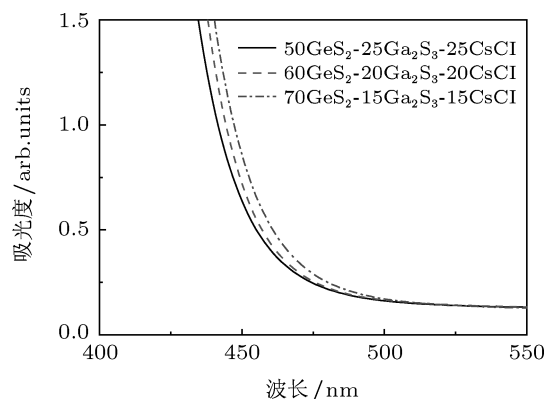


图 6 (100-2x) GeS₂-xGa₂S₃-xCsCl (x = 15, 20, 25 mol%) 玻璃的吸收光谱

4 结论

采用 Z -扫描的方法测试了 $(100-2x)\text{GeS}_2-x\text{Ga}_2\text{S}_3-x\text{CsCl}$ ($x = 15, 20, 25 \text{ mol}\%$) 系列硫卤玻璃的三阶非线性光学特性, 研究了 $60\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3-20\text{CsCl}$ 玻璃的非线性特性与激光光子能量的关系. 研究表明, 样品的非线性吸收系数 β 随着光子能量的增大而增大, 这是由于光子能量的增大使得

双光子吸收增强, 当光子能量 $h\nu$ 趋近于 $0.5E_g$ 时, β 值趋近于 0, 此时有最佳的品质因子. 我们还研究了玻璃样品成分变化对非线性光学特性的影响. 计算结果表明: 随着 GeS_2 的减少、 CsCl 的增多, 样品的光学带隙加大, 从而使得非线性吸收系数 β 减小, 然而由于 $\text{GeS}_{4/2}$ 四面体结构单元减少, 玻璃的非线性性能减弱, 带隙与结构共同作用使得非线性折射率 γ 值变化不大.

- [1] Asobe M 1997 *Opt. Fiber Tech.* **3** 142
- [2] Harbold J M, Ilday F Ö, Wise F W, Sanghera J S, Nguyen V Q, Shaw L B, Aggarwal I D 2002 *Opt. Lett.* **27** 119
- [3] Oprea I I, Hesse H, Betzler K 2004 *Opt. Mater.* **26** 235
- [4] Tao H Z, Lin C G, Xiao H Y, Wang Z W, Chu S S, Wang S F, Zhao X J, Gong Q H 2006 *J. Mater. Sci.* **41** 6481
- [5] Pelusi M D, Luan F, Madden S, Choi D Y, Bulla D A, Luther-Davies B, Eggleton B J 2010 *Photon. Technol. Lett.* **22** 3
- [6] Zakery A, Elliott S R 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **330** 1
- [7] Monat C, Spurny M, Grellet C, O'Faolain L, Krauss T F, Eggleton B J, Bulla D, Madden S, Luther-Davies B 2011 *Opt. Lett.* **36** 2818
- [8] Asobe M, Kanamori T, Kubodera K 1993 *IEEE J. Quantum Elect.* **29** 2325
- [9] Tikhomirov V K, Tikhomirova S A 2001 *J. Non-Cryst. Solids* **284** 193
- [10] Bindra K S, Bookey H T, Kar A K, Wherrett B S 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1939
- [11] Wang G X, Nie Q H, Wang X S, Xu T F, Dai S X, Shen X, Zhu M X 2010 *Acta Photon. Sin.* **39** 460 (in Chinese) [王国祥, 聂秋华, 王训四, 徐铁峰, 戴世勋, 沈祥, 朱明星 2010 光子学报 **39** 460]
- [12] Lorenc D, Aranyosiova M, Buczynski R, Stepień R, Bugar I, Vincze A, Velic D 2008 *Appl. Phys. B* **93** 531
- [13] Dong G P, Tao H Z, Xiao X D, Lin C G, Gong Y Q, Zhao X J, Chu S S, Wang S F, Gong Q H 2007 *Opt. Express* **15** 2398
- [14] Smektala F, Quemard C, Couderc V, Barthélémy A 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **274** 232
- [15] Troles J, Smektala F, Boudebs G, Monteil A, Bureau B, Lucas J 2004 *Opt. Mater.* **25** 231
- [16] Ganeev R A, Rysanyansky A I, Kodirov M K, Usmanov T 2002 *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **4** 446
- [17] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, Hagan D J, van Stryland E W 1990 *IEEE J. Quantum Elect.* **26** 760
- [18] Falcão-Filho E L, Bosco C A C, Maciel G S, Acioli L H, de Araújo C B, Lipovskii A A, Tagantsev D K 2004 *Phys. Rev. B* **69** 134204
- [19] Lin C G, Calvez L, Ying L, Chen F F, Song B A, Shen X, Dai S X, Zhang X H 2011 *Appl. Phys. A* **104** 615
- [20] Wang X F, Wang Z W, Yu J G, Liu C L, Zhao X J, Gong Q H 2004 *Chem. Phys. Lett.* **399** 230

Study on third-order optical nonlinearity of GeS₂-Ga₂S₃-CsCl chalcocalide glasses*

Li Zhuo-Bin¹⁾²⁾ Lin Chang-Gui^{1)†} Nie Qiu-Hua¹⁾²⁾

Xu Tie-Feng¹⁾ Dai Shi-Xun¹⁾

1) (Laboratory of Infrared Material and Devices, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

2) (Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

(Received 17 August 2011; revised manuscript received 8 October 2011)

Abstract

Chalcocalide glasses with compositions of $(100-2x)$ GeS₂- x Ga₂S₃- x CsCl ($x = 15, 20, 25$) are synthesized by the conventional melt-quenching method. Third-order optical nonlinearities of these glasses are studied using the Z -scan technique. The relationship between photon energy and optical nonlinearity is analyzed. Moreover, the effect of glass composition on the third-order nonlinearity is investigated. The results show that just a small variation of the excitation photon energy causes the β value of samples to change in a large range. The β value increases with the enhancement of excitation photon energy. When the photon energy is close to $0.5 E_g$, the β value is close to 0 and the factor of quality of the glass reaches an optimal value. The increase of CsCl content enlarges the optical band gap E_g , which leads to the blue-shift toward the short edged wavelength, and lowers the β value. However, the γ value varies little because of the opposite effect on the optical nonlinearity between the structure and the band gap E_g . In this work, the optical nonlinearity is shown to be dependent on band gap and structure, and the results have a certain directive significance and reference value for future research.

Keywords: third-order optical nonlinearity, optical band gap, chalcocalide glass, Z -scan

PACS: 42.65.-k

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61108057), Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Y4110322), the Natural Science Foundation of Ningbo, China (Grant No. 2011A610091) and the K.C. Wong Magna Foundation of Ningbo University.

† E-mail: linchanggui@nbu.edu.cn