

Ge-Se基硫系玻璃在通信波段的三阶非线性与光谱特性研究*

乔北京 陈飞飞[†] 黄益聪 戴世勋 聂秋华 徐铁峰

(宁波大学高等技术研究院红外材料及器件实验室, 宁波 315211)

(2015年1月23日收到; 2015年4月20日收到修改稿)

在Ge-Se二元体系中引入相同摩尔比的Ga, Sn, Sb, Te四种元素, 使用熔融淬冷法制备了一系列硫系玻璃. 利用吸收光谱获得了不同元素引入下硫系玻璃能带结构的变化, 并结合拉曼光谱详细研究了产生光学特性变化的微观表征. 使用Z扫描方法测试了各个硫系玻璃样品在1550 nm波长下的三阶非线性参数, 发现加入Sn的玻璃的三阶非线性折射率 n_2 最大, 达到了 $6.36 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$, 且其品质因子大于23, 表明Sn引入能够增强硫系玻璃在通信波段的三阶非线性, 这一研究结果为以后的高性能红外器件的设计及制备提供了一种环保且性能优良的候选材料.

关键词: 非线性光学材料, 硫系玻璃, 红外和拉曼光谱

PACS: 42.70.Nq, 64.70.ph, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.64.154216

1 引言

研究强光作用下物质的响应与场强呈现的非线性作用一直是科研人员的研究热点, 而寻找一种具有高性能且适合光学器件制备的非线性光学材料则是各项研究的基础和重点^[1-3]. 随着近年来红外技术在民用市场上的巨大发展, 相关器件的研究逐渐从可见光波段转移至红外波段, 寻找能够在红外波段具有高光学非线性亦具备高光学品质的光学材料成为了目前的研究焦点^[4].

硫系玻璃是由一种或者几种硫族元素(除氧和铕除外)作为结构形成体与其他元素(锑、锡、镓等)反应形成的无定型无机材料. 硫系玻璃由于具有良好的红外透过性能、稳定的化学性能、易于加工处理, 尤其是其具有较高的三阶非线性折射率 n_2 (是石英玻璃的1000倍以上)、较短的响应时间($<200 \text{ fs}$)等独特的光学特性^[5], 使其在军用和民

用器件^[6]方面具有巨大的应用潜力, 受到越来越多的研究者和研究机构的关注^[2,7]. 但是, 由于硫系玻璃样品制备相对复杂, 准确测量材料红外非线性特性的测试条件要求较高(需要高稳定性的红外飞秒脉冲激光光源)以及对红外不可见激光进行高精度光路调整比较难等限制条件的约束, 硫系玻璃在红外通信波段的三阶非线性的研究相对较少. 而已有的研究报道也大多基于同一个玻璃系统(如Ge-As-Se, Ge-Ga-S等)的不同摩尔比例下的硫系玻璃组分对其非线性性能的影响^[8-11], 很少有关关注不同引入元素对于Ge-Se玻璃通信波段三阶非线性特性的影响.

基于目前的研究进展, 本工作对四种不同元素掺杂的Ge-Se基硫系玻璃的光谱特性及其在通信波段下的三阶非线性特性进行了研究. 分析了在相同摩尔比的条件下, 不同元素掺杂对玻璃的线性光学性能的影响以及与玻璃结构之间的内在联系. 各个玻璃样品在通信波段(1550 nm)下的三阶非线性

* 国家自然科学基金(批准号: 61435009, 61308094) 国家重点基础研究发展计划(973计划项目子课题)(批准号: 2012CB722703)和宁波大学王宽诚幸福基金.

[†] 通信作者. E-mail: chencyin@sina.com

参数使用 Z 扫描技术测得, 并通过计算非线性性能品质因数 (figure of merit, FOM) 对不同元素掺杂下 Ge-Se 基硫系玻璃在全光开关器件中的应用价值进行评估.

2 实 验

实验制备了摩尔组分为 $\text{Ge}_{20}\text{X}_{10}\text{Se}_{70}$ (X 分别为 Ga, Se, Sn, Sb, Te) 系列玻璃样品, 原料全部选用纯度为 99.999% 高纯单质. 原料按化学比精确称量后放入除杂、干燥的石英管内, 采用德国莱宝 PT50 机械泵和分子泵对石英管进行抽真空至 10^{-5}Pa , 然后用乙炔枪封管, 将封接好的石英管放入摇摆炉中, 按照一定的熔制曲线升温. 在最高温度保温 12 h 然后取出放入水中迅速淬冷, 取出放入退火炉中进行退火, 退火温度比玻璃转变温度低 20°C . 将制备的样品取出后切割、抛光, 最后加工成厚度为 1 mm 的样品.

用 Archimedes 排水法测得了各个样品的密度. 用美国 TAQ2000 差热扫描量热仪 (differential scanning calorimetry, DSC) 测试玻璃样品的转变温度 (T_g). 采用美国 Perkin-Elmer 公司 Lambda950 分光光度计测试样品的可见和近红外吸收光谱, 测试范围为 400—2500 nm. 采用英国 Renishaw in Via 型共聚焦显微拉曼光谱仪测试样品拉曼光谱. 用 Z 扫描方法对样品在通信波段 (1550 nm) 下的三阶非线性性能进行了测量, 激光源采用美国 CALMAR LASER 公司生产的 FPL 型飞秒激光器, 脉宽为 51 fs, 重复率为 50 MHz, 输出功率为 80 mW, 功率稳定度 $\leq 1\%$. 另外需要指出的是, 在进行 Z 扫描实验时, 由于试验条件的不同, 导致在实测激光

光斑半径 (r) 时存在 3%—4% 的误差, 在计算光斑面积 ($A = \pi r^2$) 时会将该误差放大至 6%—8%, 此外曲线拟合以及光功率计各会引入 1% 左右的误差, 因此计算三阶非线性参数 (即非线性折射率 n_2 和双光子吸收系数 β) 总共会引入 10% 左右的误差. 当计算品质因子 FOM 时, 由于计算需要同时涉及到 n_2 与 β , 因此误差将被放大至 20%. 以上所有光学测试均在室温下进行.

3 结果与讨论

通过 DSC 方法获得了各个样品的转变温度 T_g . 如表 1 所示, 可以看到 Ge-Se 玻璃的转变温度随着 Ga, Sn, Sb, Te 四种元素的引入都有了一定程度的提高. 根据光学器件的使用寿命及稳定性的要求, 一般需要玻璃材料的转变温度在 200°C 以上, 因此可以认为异族元素的掺入能够提高材料在制备成器件后的热稳定性.

另一方面, 硫系玻璃的平均配位数 (mean coordinate number, MCN) 可以在一定程度上反映玻璃结构和性能的关系^[12]. 大量的研究结果已经表明, 当玻璃的 MCN 值接近 2.6 或者 2.4 时, 玻璃的结构将发生转变, 对应的一系列特性参数也会发生突变. 对于本次研究的三元玻璃体系 $\text{Ge}_{20}\text{X}_{10}\text{Se}_{70}$ 而言, 其平均配位数 MCN 由以下公式计算得到: $\text{MCN} = [20 \text{CN}_{(\text{Ge})} + 10 \text{CN}_{(\text{X})} + 70 \text{CN}_{(\text{Se})}] / 100$, 其中 Se, Ga, Sn, Sb, Te 原子的配位数 CN 分别为 2, 3, 4, 3, 2. 计算结果如表 1 所示, 纯 Ge-Se 玻璃以及 Te 掺杂玻璃的 MCN 在 2.4, 而 Sn 掺杂玻璃的 MCN 值为 2.6, 均位于结构转变值附近.

表 1 各个硫系玻璃样品的热学、物理和三阶非线性特性参数
Table 1. Thermal, physical, and third-order nonlinear parameters of all the chalcogenide glasses.

| 样品编号 | 样品组分 | $T_g / ^\circ\text{C} (\pm 1)$ | $E_{\text{opg}} / \text{eV} (\pm 0.001)$ | 摩尔质量 $M / (\text{g/mol})$ | 密度 / $\text{g/cm}^3 (\pm 0.001)$ | 平均配位数 | 三阶非线性折射率 $n_2 / (10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}) (\pm 10\%)$ | 双光子吸收系数 $\beta / (10^{-12} \text{ m/W}) (\pm 10\%)$ | 品质因子 FOM $(\pm 20\%)$ |
|----------|--|--------------------------------|--|---------------------------|----------------------------------|-------|---|---|-----------------------|
| Ge20Ga10 | $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_{10}\text{Se}_{70}$ | 242 | 1.693 | 76.7723 | 4.444 | 2.5 | 2.11 | < 1.33 | > 2.0 |
| Ge20Se10 | $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Se}_{70}$ | 154 | 1.679 | 77.6960 | 4.353 | 2.4 | 27.8 | < 2.00 | > 17.8 |
| Ge20Sn10 | $\text{Ge}_{20}\text{Sn}_{10}\text{Se}_{70}$ | 277 | 1.651 | 81.6710 | 4.499 | 2.6 | 63.6 | < 3.53 | > 23.0 |
| Ge20Sb10 | $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{70}$ | 209 | 1.631 | 81.9760 | 4.609 | 2.5 | 14.0 | < 4.99 | > 3.6 |
| Ge20Te10 | $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{10}\text{Se}_{70}$ | 165 | 1.392 | 82.5600 | 4.551 | 2.4 | 58.7 | < 231.40 | > 0.3 |

各个不同掺杂样品的吸收光谱如图 1 所示. 可以看出, 具有相同摩尔比的玻璃的吸收光谱不尽相同, 掺重元素的短波吸收截止边发生了明显的红移, 其中以掺 Te 玻璃的红移量最大, 而掺 Ga 样品的吸收边则相对于纯 Ge-Se 玻璃而言发生了蓝移, 说明硫系玻璃的近红外吸收截止边的位置与玻璃的摩尔质量有关, 这一点与氧化物玻璃类似.

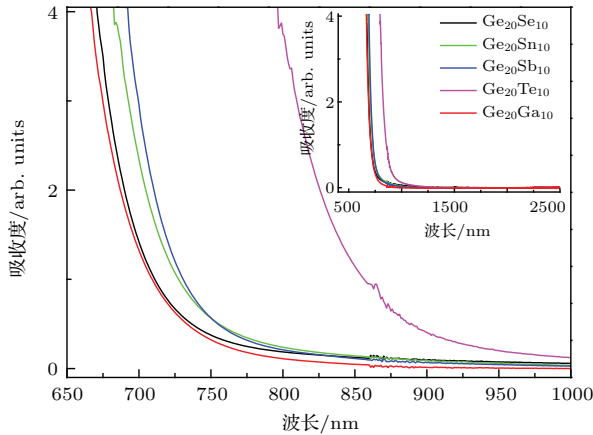


图 1 (网刊彩色) 各个硫系玻璃样品在短波吸收截止边, 插图是它们可见至近红外 (500—2500 nm) 范围内吸收光谱
Fig. 1. (color online) Short wavelength cut-off of the chalcogenide glass samples; inset is the Vis-NIR absorption spectra from 500 to 2500 nm.

通过该短波吸收边可以获得各个样品的光学带隙 (E_{opg}), 能够更直观地反映该变化趋势, 玻璃 E_{opg} 值的计算采用经典的 Tauc 方程^[13], 如下式所示:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_{\text{opg}})^m, \quad (1)$$

其中 α 是线性吸收系数; B 为与带尾相关的常数, 表征非晶态材料结构有序性程度; m 是与电子跃迁种类有关的系数, $m = 1/2, 2$ 分别是对应直接带间跃迁和间接带间跃迁, 通过以 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图 (如图 2 所示), 发现曲线在高吸收区域 ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) 呈现高度的线性趋势, 可以确定间接带间跃迁是硫系玻璃样品的主要光学吸收机理. 将各个样品的摩尔质量与 E_{opg} 作图 (见图 2 插图), 可以发现 E_{opg} 与玻璃的摩尔质量成反比, 即重元素的引入会减小玻璃能带结构中导带到价带之间的禁带宽度. 对于硫系玻璃而言, 造成短波长吸收的主要原因是其价带中的电子在光子能量激发的过程中跃迁至导带中, 其导带的宽度与玻璃中反成键能带的宽度有关, 而价带与玻璃中硫族元素的孤对电子的数量有关, 因此玻璃组分的变化会影响导带与价带的宽度, 从而影响玻璃的光学带隙. 本次研究的玻璃组分除掺 Te 的和纯 Ge-Se 玻璃除

外, 其余三个样品的 Se 含量均保持一致, 因此可以通过比较 E_{opg} 值来判断出他们的成键能力, 即 $\text{Ga} > \text{Sn} > \text{Sb}$. 掺 Te 的玻璃样品由于 Te 中的孤对电子较 Se 更活跃, 导致其价带被明显加宽, 光学带隙则显著减小. 根据已有文献报道, 由于多光子吸收的存在, 玻璃的三阶非线性性能和与其光学带隙有着一定的联系, 总的趋势是: 光学带隙小的材料会具有较高的三阶非线性性能. 因此, 可以从经验上初步判断掺 Te 玻璃的将具有较高的三阶非线性性能, 这点也与 Te 基玻璃在硫系玻璃中具有较高非线性性能的理论事实基本符合.

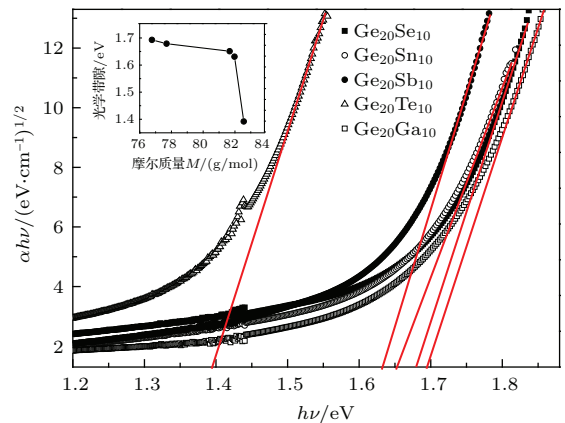


图 2 (网刊彩色) 计算各个硫系玻璃间接光学带隙的 Tauc 曲线, 插图是光学带隙与玻璃摩尔质量之间的关系图
Fig. 2. (color online) Tauc plotting that used to calculate the indirect band gap of the glasses, inset is the relationship between E_{opg} and molar mass of the glasses.

通过闭孔与开孔 Z 扫描的方法分别获得了纯 Ge-Se 玻璃以及各个掺杂样品在 1550 nm 波长下的非线性折射率 n_2 和非线性吸收系数 β . 从图 3 (a) 的闭孔 Z 扫描曲线可以看到, 先谷后峰的曲线形状表明样品在飞秒激光照射下表征出自聚焦的特性, 即其 n_2 值为正. 根据 Sheik-Bahae^[14] 的研究结论, 将测得的闭孔 Z 扫描数据归一化后发现, 峰谷之间的距离等于 $1.7Z_0$ (Z_0 代表聚焦光束的瑞利范围), 由此可以排除在非线性的测试过程中热透镜效应的出现, 如图 3 所示. 根据先前的研究表明, 当激光照射玻璃材料时, 三阶非线性产生的主要原因是双光子吸收产生的载流子和光克尔效应. 但是在测试过程中, 使用的激光的脉冲宽度约为 50 fs, 远远小于自由载流子的结合时间 (通常是 ns 级别), 所以自由载流子对玻璃材料的非线性的影响可忽略不计. 光克尔效应是本次研究的玻璃材料产生三阶非线性的主要机理. 另外, 开孔 Z 扫描表征出单谷的曲线形状, 说明样品存在非线性吸收, 而其主要来源于双光子吸收.

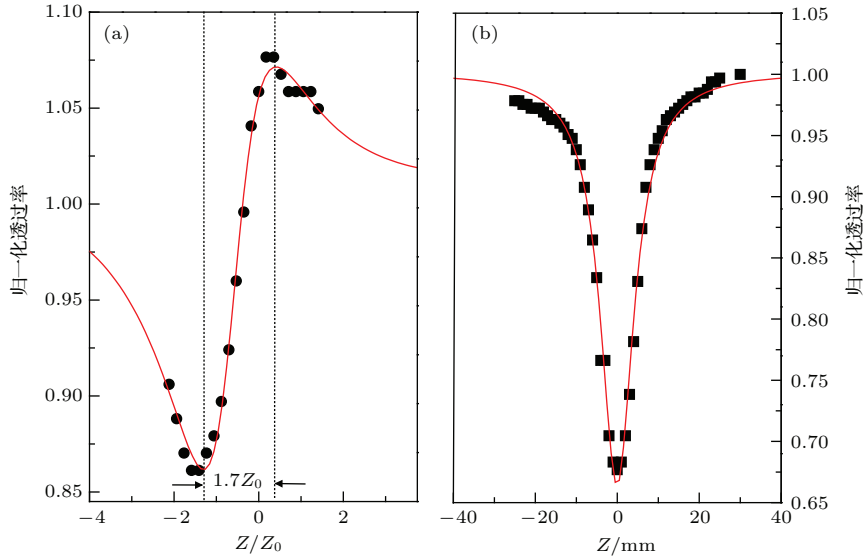


图3 (网刊彩色) 玻璃样品 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{70}$ 在 1550 nm 波长下的 Z 扫描曲线 (a) 闭孔曲线; (b) 开孔曲线
 Fig. 3. (color online) Z-scan curves of $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{70}$ samples at the wavelength of 1550 nm: (a) closed-aperture; (b) open-aperture.

利用经典的三阶非线性理论公式来对所测得的闭孔与开孔 Z 扫描曲线进行拟合^[14,15], 得到各个玻璃的非线性折射率 n_2 与双光子吸收系数 β , 拟合公式如下式所示:

$$T_{\text{OA}} = 1 - \frac{1}{\sqrt{2}(x^2 + 1)} \Delta\Psi_0, \quad (2)$$

$$T_{\text{CA}} = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Phi_0 - \frac{1}{\sqrt{2}(x^2 + 1)} \Delta\Psi_0, \quad (3)$$

其中 $\Delta\Psi_0 = \beta I_0 L_{\text{eff}}/2$, $\Delta\Phi_0 = \kappa n_2 I_0 L_{\text{eff}}$, $x = z/z_0$, $z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$, $\kappa = 2\pi/\lambda$, $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$, z_0 代表光束衍射长度, ω_0 代表束腰半径, κ 代表波矢, λ 代表激光波长, L_{eff} 代表样品的有效长度, α 代表样品的线性吸收系数. 在此需要提出的是, 最近的研究报道^[5] 发现在用开孔 Z 扫描测试样品的双光子吸收系数的时候, 由于所使用的高强度的超短脉冲有可能会产生比较宽的红外超连续谱, 因此通过拟合得到的双光子吸收系数实测值要略高于实际硫系玻璃的 β 值, 而本工作也只给出了各个样品 β 值的一个范围. 另一方面, 根据公式 $\text{FOM} = 2n_2/\lambda\beta$ 获得了在 1550 nm 波段下各个玻璃样品的品质因子 FOM, 用于评估在通信波段下全光开关的性能. 各个样品的最终计算结果如表 1 所示, 可以看到掺 Sn 玻璃样品的 n_2 值最高, FOM 值也是最高的, 因此可以认为掺 Sn 的硫系玻璃是一种制备光学器件优良选料. 掺 Te 玻璃样品

虽然也具有很大的 n_2 , 但是由于其双光子吸收系数较大, 导致其较低的 FOM. 纯 Ge-Se 玻璃虽然也具有较高的 n_2 值以及较高的 FOM 值, 但是由于其玻璃转变温度较低, 因此也不适合制备光学器件.

另外, 从表 1 中数据可以看出, 各个硫系玻璃样品的 n_2 值并没有严格按照随光学带隙的减小而表征出增大的趋势, 特别是掺 Sb 硫系玻璃样品的 n_2 值远小于除掺 Ga 玻璃外其他样品的 n_2 值. 而且, 需要指出的是, Sn 和 Sb 两种元素在元素周期表中相邻, 引入 Ge-Se 体系后玻璃的线性光学性能也接近, 但是它们的三阶非线性性能差异很大. 一般来说, 对于玻璃材料而言, 其内部的网络结构与其三阶光学非线性性能是相关联的. 对于本文所研究的掺杂 Ge-Se 玻璃而言, 其三阶非线性主要来自于光电效应 (即光克尔效应和双光子吸收), 因此可以通过拉曼光谱, 从玻璃网络结构的角度来讨论这一反常现象产生的机理.

如图 4 所示, 掺 Sb, Sn 以及纯 Ge-Se 玻璃的拉曼光谱中均有三个主峰: A 峰在 195 cm^{-1} 附近、B 肩峰在 216 cm^{-1} 附近、C 峰在 260 cm^{-1} 附近. 需要指出的是位于 130 cm^{-1} 的峰大部分贡献来自于仪器所用激光器的信号, 因此在本文中不对其作讨论. 随着 Sb, Sn 被引入 Ge-Se 玻璃后, 可以看到这三个主峰位置与强度均表现出明显的变化. 与纯 Ge-Se 玻璃相比, 掺 Sb 玻璃的最大峰 A 位置从 195 cm^{-1} 移动了 197 cm^{-1} , B 峰强度有了明显的提高, C 峰却出现了非常明显的减弱. 这主要是因

为配位数为3的Sb的引入,形成了三角锥结构的 $[\text{SbSe}_{3/2}]$ 单元(194 cm^{-1})^[16],导致原来富Se状态下的共顶点连接的 $[\text{GeSe}_{4/2}]$ 四面体(195 cm^{-1})^[17]减少,形成了更多的共边连接的 $[\text{Ge}_2\text{Se}_2\text{Se}_{4/2}]$ 四面体(216 cm^{-1})^[18],导致 216 cm^{-1} 的拉曼峰增强,由于这三个基团的相互作用,导致最强的拉曼峰的位置向高振动频率的方向移动. Sb的引入也导致了二聚体形式出现的Se-Se同极性键^[19]的减少,位于 260 cm^{-1} 的C峰明显的减小. 由于Sb, Ge, Se不同的配位数导致形成了不同的结构单元,使整个玻璃网络结构更加的致密,宏观表现为玻璃样品的密度比含Sn样品的密度大. 而对于掺Sn的玻璃样品而言,同样可以看到C峰强度的减弱,即Se-Se链键数量的减少. 但是,由于Ge和Sn具有相同的配位数,形成了共顶点连接的 $[\text{GeSe}_{4/2}]$ 四面体(195 cm^{-1})和共顶点连接的 $[\text{SnSe}_{4/2}]$ 四面体(187 cm^{-1})^[20],这两个四面体均表征出较强的拉曼信号,且它们的信号相互叠加,因此在A峰位置形成了更强的一个拉曼峰,拉曼信号明显向低频率移动. 所以可以认为,由于在掺Sn玻璃网络结构中有共边连接的 $[\text{GeSe}_{4/2}]$ 或者 $[\text{SnSe}_{4/2}]$ 四面体这些稳定的网络结构体的存在,导致了其具有较强的三阶非线性. 而对于掺Sb玻璃而言,则表现出截然相反三阶非线性特性.

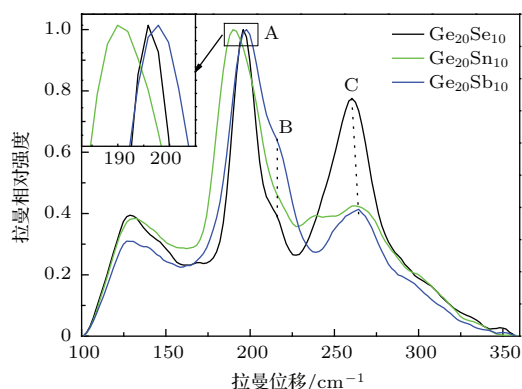


图4 (网刊彩色) $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{20}\text{Sn}_{10}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{70}$ 玻璃样品的拉曼光谱

Fig. 4. (color online) Raman spectra of glass samples $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$, $\text{Ge}_{20}\text{Sn}_{10}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{70}$.

4 结 论

通过在Ge-Se玻璃中加入相同摩尔比的Ga, Sn, Sb, Te四种元素,获得了该一系列硫系玻璃的物理以及光学性能. 研究发现,掺杂后的玻璃较纯Ge-Se玻璃的转变温度有了一定的提高,而且随着玻璃摩尔质量的增加,它们的光学带隙逐渐减

小. 用飞秒激光Z扫描方法获得了各个玻璃样品在1550 nm波长下的三阶非线性特性. 结果表明,Ge-Se玻璃在引入Sn后的非线性折射率 n_2 达到最大,高达 $6.36 \times 10^{-17}\text{ m}^2/\text{W}$,而且其同时具有较高的品质因子FOM. 最后,利用拉曼光谱从玻璃网络结构的角度的角度分析了各个硫系玻璃三阶非线性特性差异的原因,研究结果表明玻璃中共边四面体单元的数量是决定其三阶非线性性能的主要原因.

参考文献

- [1] Romanova E A, Kuzyutkina Y S, Konyukhov A I, Abdel-Moneim N, Seddon A B, Benson T M, Guizard S, Mouskeftaras A 2014 *Opt. Eng.* **53** 1
- [2] Ren J, Li B, Wagner T, Zeng H, Chen G 2014 *Opt. Mater.* **36** 911
- [3] Chen F F, Dai S X, Lin C G, Yu Q S, Zhang Q 2013 *Opt Express* **21** 24847
- [4] Chen F, Yu Q, Qiao B, Xu T, Dai S, Ji W 2015 *J. Non-Cryst. Solids.* **412** 30
- [5] Wang T, Gai X, Wei W, Wang R, Yang Z, Shen X, Madden S, Luther-Davies B 2014 *Opt Mater Express* **4** 1011
- [6] Yang P L, Dai S X, Yi C S, Zhang P Q, Wang X S, Wu Y H, Xu Y S, Lin C G 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 014210 (in Chinese) [杨佩龙, 戴世勋, 易昌中, 张培晴, 王训四, 吴越豪, 许银生林常规 2014 物理学报 **63** 014210]
- [7] Yu Y, Gai X, Wang T, Ma P, Wang R, Yang Z, Choi D Y, Madden S, Luther-Davies B 2013 *Opt. Mater Express* **3** 1075
- [8] Guo H, Chen H, Hou C, Lin A, Zhu Y, Lu S, Gu S, Lu M, Peng B 2011 *Mater. Res. Bull.* **46** 765
- [9] Hou Y, Liu Q, Zhou H, Gao C, Qian S, Zhao X 2010 *Solid State Commun.* **150** 875
- [10] Petit L, Carlie N, Chen H, Gaylord S, Massera J, Boudebs G, Hu J, Agarwal A, Kimerling L, Richardson K 2009 *J. Solid State Chem.* **182** 2756
- [11] Dong G, Tao H, Chu S, Xiao X, Wang S, Zhao X, Gong Q 2008 *J. Non-Cryst. Solids.* **354** 440
- [12] Fayek S A 2005 *Infrared Phys. Techn.* **46** 193
- [13] Tauc J, Menth A 1972 *Journal of Non-Crystalline Solids* **8** 569
- [14] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei TH, Hagan D J, Van Stryland E W 1990 *IEEE J. Quantum Electron* **26** 760
- [15] Yin M, Li H, Tang S, Ji W 2000 *Appl. Phys. B* **70** 587
- [16] Baeck J H, Kim T H, Choi H J, Jeong K H, Cho M H 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 13462
- [17] Holomb R, Mitsa V, Akalin E, Akyuz S, Sichka M 2013 *J. Non-Cryst. Solids.* **373** 51
- [18] Jackson K, Briley A, Grossman S, Porezag D V, Pederson M R 1999 *Phys. Rev. B: Condens.* **60** R14985
- [19] Han X, Tao H, Pan R, Lang Y, Shang C, Xing X, Tu Q, Zhao X 2013 *Physics Procedia* **48** 59
- [20] Adam A B 2009 *Journal of King Saud University-Science.* **21** 93

Third-order optical nonlinearity at communication wavelength and spectral characteristics of Ge-Se based chalcogenide glasses*

Qiao Bei-Jing Chen Fei-Fei[†] Huang Yi-Cong Dai Shi-Xun Nie Qiu-Hua Xu Tie-Feng

(Laboratory of Infrared Materials and Devices, The Research Institute of Advanced Technologies,
Ningbo University, Ningbo 315211, China)

(Received 23 January 2015; revised manuscript received 20 April 2015)

Abstract

A series of Ge-Se chalcogenide glasses incorporated with same molar percentage of Ga, Sn, Sb and Te are synthesized by melt-quenching method. The variations of optical band gaps doped with different elements are investigated by absorption spectra, and the relationship of optical band gap with glass network structure is studied by Raman spectra. The results show that the doping of heavy metallic elements (except Ga) could reduce the optical band gap of the Ge-Se glass due to the decrease of the number of Se-Se chains or ring bonds. Third-order optical nonlinearities of the glasses are studied by femtosecond Z-scan method at a telecom wavelength of 1550nm. The results show that the performance of third-order optical nonlinearity of the Ge-Se glass could be improved by doping the above-mentioned elements. By comparison, the Sn-doped Ge-Se glass has a maximum nonlinear refraction index (n_2) of $6.36 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$ and a figure of merit of over 23. By combining the experimental results from Raman spectra, the enhancement of third-order optical nonlinearity after the introduction of Sn can be ascribed to the formation of $\text{Sn}(\text{Se}_{1/2})_4$ tetrahedra that enters into the main frame of Ge-Se glass and results in a stable Ge-Sn-Se network. Te doping could also remarkably enhance the n_2 value of the Ge-Se glass, however, it could cause large two-photon absorption, leading to a poor value of figure of merit. The research result shows that chalcogenide glass in Ge-Sn-Se ternary system is an ideal candidate material for designing and fabricating infrared devices with high performance and environmental friendness.

Keywords: nonlinear optic materials, chalcogenide glasses, infrared and Raman spectra

PACS: 42.70.Nq, 64.70.ph, 78.30.-j

DOI: [10.7498/aps.64.154216](https://doi.org/10.7498/aps.64.154216)

* Project partially supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61435009, 61308094) National Program on Key Basic Research Project (973 Program) (Grant No. 2012CB722703), and K. C. Wong Magna Fund in Ningbo University.

[†] Corresponding author. E-mail: chencyin@sina.com