

Ge-Sb-Se 硫系玻璃拉曼增益特性研究

徐航 彭雪峰 戴世勋 徐栋 张培晴 许银生 李杏 聂秋华

Raman gain of Ge-Sb-Se chalcogenide glass

Xu Hang Peng Xue-Feng Dai Shi-Xun Xu Dong Zhang Pei-Qing Xu Yin-Sheng Li Xing Nie Qiu-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 154207 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.154207

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.154207>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低损耗 Ge-As-Se-Te 硫系玻璃远红外光纤的性能分析

Investigation on Ge-As-Se-Te chalcogenide glasses for far-infrared fiber

物理学报.2016, 65(12): 124205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.124205>

GeS₂-In₂S₃ 硫系玻璃的物化性质与晶化行为研究

Physiochemical properties and crystallization behavior of GeS₂-In₂S₃ 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>

20GeS₂□80Sb₂S₃ 硫系玻璃的析晶行为及动力学机理研究

Crystallization behavior and kinetics mechanism of 20GeS₂□80Sb₂S₃ chalcogenide glass

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

GeS₂-Ga₂S₃-CsI 硫系玻璃的析晶行为及其组成依赖研究

Compositional dependence of crystallization behavior in GeS₂-Ga₂S₃-CsI chalcogenide glass

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

Ge-Sb-Se硫系玻璃拉曼增益特性研究*

徐航¹⁾²⁾ 彭雪峰¹⁾²⁾ 戴世勋^{1)2)†} 徐栋¹⁾²⁾ 张培晴¹⁾²⁾ 许银生¹⁾²⁾
李杏¹⁾²⁾ 聂秋华¹⁾²⁾

1) (宁波大学高等技术研究院红外材料及器件实验室, 宁波 315211)

2) (浙江省光电探测材料及器件重点实验室, 宁波 315211)

(2016年3月29日收到; 2016年5月23日收到修改稿)

本文制备了 As_2S_3 , As_2Se_3 , $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 和 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ (mol%) 四种硫系玻璃, 测试了样品的折射率、红外透过及拉曼光谱. 利用自发拉曼散射理论, 并结合测量的拉曼光谱数据, 通过将硫系玻璃与石英玻璃样品的拉曼光谱作对比的方法计算了四种硫系玻璃的拉曼增益系数 g_R . 结果表明: As_2S_3 玻璃在 340 cm^{-1} 拉曼频移处 g_R 为 $60 \times 10^{-13}\text{ m/W}$, As_2Se_3 玻璃在 230 cm^{-1} 拉曼频移处 g_R 为 $223 \times 10^{-13}\text{ m/W}$, 与文献报道结果基本相符. 与传统光纤拉曼增益系数实验测定法相比, 此方法为探索新型高拉曼增益的硫系玻璃组成提供了极大的便捷. 应用此方法, 计算得出 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 和 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃在 200 cm^{-1} 拉曼频移处的 g_R 值分别为 $215 \times 10^{-13}\text{ m/W}$ 和 $111 \times 10^{-13}\text{ m/W}$. 以上结果表明, 不含有毒 As 元素的 Ge-Sb-Se 硫系玻璃其增益系数可达普通石英玻璃的 200 倍以上, 为环境友好型拉曼光纤激光器基质材料提供了一种全新的可能.

关键词: 硫系玻璃, 自发拉曼散射, 拉曼增益系数, Ge-Sb-Se 玻璃

PACS: 42.70.Km, 42.65.Dr, 42.65.-k

DOI: 10.7498/aps.65.154207

1 引言

拉曼光纤激光器的受激拉曼散射光光束质量好、脉宽窄、转换效率高、光谱范围广(紫外到近红外)、不需要相位匹配, 是非线性光学和光纤激光器领域的研究热点^[1-3]. 其中, $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上的中红外拉曼光纤激光器凭借在国防、医疗、传感以及激光通信等领域的重要应用前景^[1], 成为拉曼光纤激光器发展的一个重要方向. 然而, 传统拉曼光纤激光器的工作物质为石英光纤, 其声子能量高 ($> 1100\text{ cm}^{-1}$), 在长波传输时损耗急剧增大, 很难在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上波长产生有效的受激拉曼效应. 要获得波长大于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的中红外激光, 就要求光纤具有低的声子能量和中红外波段的传输损耗. 因此, 近年来研究者开始尝试将非石英基质的玻璃光纤用于长波段的拉曼光纤激光器^[2], 其中硫系光纤尤其

引人注目.

硫系光纤的基质材料为硫系玻璃, 它具有优良的红外透过性能(依据组成不同, 其透过范围从 $0.5\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$ 不等)、极高的折射率 n ($2.0\text{--}3.5$)、极低的声子能量(小于 350 cm^{-1})、极高的非线性折射率系数 n_2 (石英光纤的 $100\text{--}1000$ 倍)、较小的双光子吸收系数、超短的非线性响应时间(响应时间小于 200 fs), 且光学和材料性能可通过玻璃组分调控, 是中红外拉曼光纤激光器的优良工作介质. 2002年, 美国海军实验室 Thielen 等^[3] 对 As_2Se_3 硫系光纤进行了受激拉曼效应研究, 发现长度为 1.1 m 光纤在 $1.50\text{ }\mu\text{m}$ 处能够产生频移为 240 cm^{-1} 的拉曼增益峰, 其相应的 g_R 值为 $2.3 \times 10^{-11}\text{ m/W}$, 是石英光纤的 300 多倍. 2006年, 澳大利亚悉尼大学 Jackson 和 Anzueto-Sánchez^[4] 首次在实验上实现了硫系拉曼光纤激光器, 从而真正开启了中红外硫系光纤拉曼激光器研究的热潮. 包括国内外多所知

* 国家自然科学基金(批准号: 61435009)和宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: daishixun@nbu.edu.cn

名研究机构, 如加拿大拉瓦尔大学^[5]、加拿大麦吉尔大学^[6]和国内的电子科技大学^[1,7]等单位, 都对这一类型的新型红外拉曼光纤激光器开展了理论和实验研究, 相继出现了硫系微纳光纤拉曼光纤激光器^[8]和硫系级联拉曼光纤激光器^[9]等新型激光器件.

目前已报道的硫系拉曼光纤激光器均采用 As_2S_3 或 As_2Se_3 材质的硫系玻璃光纤. 但由于 As 元素毒性较高, 该类玻璃制备及后期的光纤拉制、测试、使用等诸多环节都存在着严重的安全隐患, 亟需探索新型的无 As 环保型硫系玻璃拉曼光纤材料. 研究表明, 不含 As 元素的 Ge-Sb-Se 系统硫系玻璃具有优异的红外导波特性和良好的环境友好性, 是一种红外硫系拉曼光纤优良候选基质, 但其拉曼增益特性研究尚未见报道. 拉曼增益系数可通过实验测量和理论分析等方式获得, 其中实验测量方法所需实验设备昂贵, 光路复杂, 且对调节精确度要求较高. 因此, 设计和制备新型高拉曼增益特性硫系玻璃光纤, 首先需要从理论上分析特定组分下硫系玻璃的拉曼增益特性.

本文参考固体拉曼激光器的相关研究, 利用自发拉曼散射理论, 通过对 As_2S_3 , As_2Se_3 , Ge-Sb-Se 两种硫系玻璃样品与标准 SiO_2 样品的拉曼光谱比较分析, 计算了 As_2S_3 , As_2Se_3 玻璃的拉曼增益系数 g_R . 将其与已报道实验测量拉曼增益系数做比较, 验证了理论计算方法的可靠性, 进而采用相同方法计算了 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 和 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃的拉曼增益系数, 分析了增益系数与硫系玻璃网络结构的关系.

2 理论基础

早期的研究表明^[2,12-24], 通过测量材料的拉曼光谱可演推其光纤的拉曼增益特性参数. 通过与标准石英玻璃拉曼光谱比较, 并引入适当的修正项, 可以算得硫系玻璃拉曼增益系数 g_R .

受激拉曼散射的电场由激光入射场和拉曼介质中产生的斯托克斯场构成. 根据经典的电磁波理论, 入射光和散射介质的相互作用可以用麦克斯韦方程组来描述:

$$\begin{cases} \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial(n^2 \mathbf{E})}{\partial t} + \frac{4}{c} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}, \end{cases} \quad (1)$$

其中 \mathbf{B} 和 \mathbf{E} 分别为磁场和电场矢量, \mathbf{P} 是介质的极化强度矢量, n 是介质的折射率, c 是光在真空中的传播速度. 化简方程, 就可以得到描述激光脉冲通过介质与振动模式相互作用的波方程:

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}. \quad (2)$$

将极化强度矢量在简正坐标中按泰勒级数展开, 有

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^L + \mathbf{P}^{\text{NL}} = \alpha \mathbf{E} = \alpha_0 \mathbf{E} + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \mathbf{Q} \mathbf{E}, \quad (3)$$

其中 \mathbf{P}^L 是介质的线性极化强度矢量; \mathbf{P}^{NL} 是介质的非线性极化强度矢量; α_0 是电子线性极化率, Q 为简正坐标, $\partial \alpha / \partial Q$ 是分子极化率相对于简正坐标的导数. α 是极化率, 是抽运光场作用在拉曼介质上产生的电偶极矩, 其产生有两种可能: 1) 抽运光场使得原子核外电子云分布发生变化, 进而产生电偶极矩; 2) 拉曼介质本身的振动模式使得原子核的位置出现周期性变化进而产生的电偶极矩. 对于多组分玻璃, 每一个单独的组分 k , 都有其自身的振动模式和电子态 γ , 在抽运光场 E_j 和 β 模式的拉曼声子 (大小用 Q_β^k 表示) 的共同作用下, 第 i 个分子对应的极化率

$$\alpha_{ij}^k = \sum_{\gamma} \alpha_{ij}^{k,\gamma} (\omega_p - \omega_{k,\gamma}) + \sum_{\gamma} \sum_{\beta} \left\{ \frac{\partial \alpha_{ij}^{k,\gamma} (\omega_p - \omega_{k,\gamma})}{\partial Q_{\beta}^k} \Big|_{Q_{\beta}^k=0} \right\} Q_{\beta}^k,$$

其中 ω_p 和 $\omega_{k,\gamma}$ 分别为抽运光和单色抽运光对应的角频率.

在综合考虑了材料色散、菲涅耳系数及拉曼散射光探测立体角的影响后, 可推得在入射光强 $I_{\text{in}}(\omega_p)$ 和第 k 组分元素 β 模式振动的影响下, 在立体角 $\Delta \Omega$ 范围内测得的拉曼散射光谱峰值强度可表示为

$$\begin{aligned} & \frac{I_{\beta}^{k,\gamma} (\omega_p - \Omega_{\beta}^k)}{I_{\text{in}}(\omega_p) \Delta \Omega} \\ &= K_{\text{SR}}^{k,\gamma} (\omega_p - \Omega_{\beta}^k)^4 \frac{[1 - R(\omega_p)][1 - R(\omega_p - \Omega_{\beta}^k)]}{[n(\omega_p - \Omega_{\beta}^k)]^2} \\ & \times \left| \frac{\partial \alpha_{ij}^{k,\gamma} (\omega_p - \omega_{k,\gamma})}{\partial Q_{\beta}^k} \right|^2, \end{aligned} \quad (4)$$

拉曼增益系数可表示为

$$\begin{aligned} & g_{\text{RG}\beta}^{k,\gamma} (\omega_p - \Omega_{\beta}^k) \\ &= K_{\text{GR}}^{k,\gamma} \frac{(\omega_p - \Omega_{\beta}^k)}{n(\omega_p - \Omega_{\beta}^k) n(\omega_p)} \left| \frac{\partial \alpha_{ij}^{k,\gamma} (\omega_p - \omega_{k,\gamma})}{\partial Q_{\beta}^k} \right|^2, \end{aligned} \quad (5)$$

其中 $\Omega_{\beta}^k \approx \Omega = \omega_p - \omega_s$ 为拉曼频移; R 为反射系数 $\left(R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2}{[n(\omega) + 1]^2} \right)$; $[n(\omega_p - \Omega_{\beta}^k)]^2$ 为立体角修正项; $K_{\text{SR}}^{k,\gamma}$ 为常系数项, 包含了所有的声子、电磁场系数和波色爱因斯坦热系数. $K_{\text{GR}}^{k,\gamma}$ 为包含了所有的声子、电磁场系数的常系数项. 则拉曼增益系数可由拉曼光谱强度推出, 两者关系有:

$$\begin{aligned} & g_{\text{RG}\beta}^{k,\gamma}(\omega_p - \Omega_{\beta}^k) \\ &= \frac{K_{\text{GR}}^{k,\gamma}}{K_{\text{SR}}^{k,\gamma}} \frac{n(\omega_p - \Omega_{\beta}^k)}{(\omega_p - \Omega_{\beta}^k)^3 n(\omega_p) [1 - R(\omega_p)] [1 - R(\omega_p - \Omega_{\beta}^k)]} \\ & \times \frac{I_{\beta}^{k,\gamma}(\omega_p - \Omega_{\beta}^k)}{I_{\text{in}}(\omega_p) \Delta \Omega}. \end{aligned} \quad (6)$$

因标准石英玻璃拉曼增益系数为固定值, 则在相同实验条件下将测得的硫系玻璃样品拉曼谱与标准石英玻璃拉曼谱相比较, 即可得到硫系玻璃样品拉曼增益与标准石英玻璃拉曼增益的关系:

$$\begin{aligned} & \frac{g_{\text{RG}\beta\text{-sample}}^{k,\gamma}(\omega_p - \Omega_{\beta\text{-sample}}^k)}{g_{\text{RG}\beta\text{-SiO}_2}^{k,\gamma}(\omega_p - \Omega_{\beta\text{-SiO}_2}^k)} \\ &= \frac{(\omega_p - \Omega_{\beta\text{-SiO}_2}^k)^3 n_{\text{SiO}_2}(\omega_p) n_{\text{sample}}(\omega_p - \Omega_{\beta\text{-sample}}^k)}{(\omega_p - \Omega_{\beta\text{-sample}}^k)^3 n_{\text{sample}}(\omega_p) n_{\text{SiO}_2}(\omega_p - \Omega_{\beta\text{-SiO}_2}^k)} \\ & \times \frac{[1 - R(\omega_p)] [1 - R(\omega_p - \Omega_{\beta\text{-SiO}_2}^k)]}{[1 - R(\omega_p)] [1 - R(\omega_p - \Omega_{\beta\text{-sample}}^k)]} \\ & \times \frac{I_{\beta\text{-sample}}^{k,\gamma}(\omega_p - \Omega_{\beta\text{-sample}}^k)}{I_{\beta\text{-SiO}_2}^{k,\gamma}(\omega_p - \Omega_{\beta\text{-SiO}_2}^k)}, \end{aligned} \quad (7)$$

其中, n_{sample} 和 n_{SiO_2} 分别为样品和标准石英玻璃的折射率; $g_{\text{RG}\beta\text{-sample}}^{k,\gamma}$ 和 $g_{\text{RG}\beta\text{-SiO}_2}^{k,\gamma}$ 分别为样品和标准石英玻璃峰值拉曼增益系数, $\Omega_{\beta\text{-sample}}^k$ 和 $\Omega_{\beta\text{-SiO}_2}^k$ 分别为样品和标准石英玻璃峰值拉曼频移, $I_{\beta\text{-sample}}^{k,\gamma}$ 和 $I_{\beta\text{-SiO}_2}^{k,\gamma}$ 分别为样品和标准石英玻璃拉曼光谱峰值强度.

3 实验

采用熔融淬冷法制备了 As_2Se_3 , As_2S_3 , $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 和 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃, 其制备方法见文献 [25]. 同时, 购置了商用 SiO_2 玻璃棒, 并将所有玻璃加工成尺寸为 $\phi 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 两大面抛光的样品用于各种性能测试. 折射率用美国 J. A. Wollam 公司 IR-VASE Mark II 型红外可变角光谱偏偏仪测量; 透过光谱用美国 Thermo Nicolet 公司 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪和美国 Perkin-Elementer 公司 Lambda 950 UV/VIS/NIR 型

分光光度计测量; 拉曼光谱用英国 Renishaw 公司 In Via 型共聚焦显微拉曼光谱仪测量, 激发波长为 785 nm (785 nm 波长光子能量小于玻璃样品的带隙能量, 能有效避免光暗化). 以上测试均在室温下进行.

4 分析与讨论

4.1 红外透过性能

图 1 为 SiO_2 , As_2S_3 , As_2Se_3 , $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 和 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 五个样品的可见及红外透过光谱图, 它们的透过波段区域分别为 0.3—4.9 μm , 0.59—12.9 μm , 0.8—19 μm , 0.8—17 μm 和 0.8—17.5 μm (在 2.6—2.8 μm 区域存在强烈吸收), 其中由于分光光度计在 0.9 μm 发生光栅转换, 透过光谱会在此处发生跳变. 可以看出硫系玻璃具有极宽的红外透过区域, 但四种硫系玻璃中存在几处明显的杂质吸收峰, 包括 O—H (2.9 μm), Se—H (4.6 μm), S—H (3.6 μm), Ge—H (4.9 μm), As—H (5 μm), H_2O (2.8 μm), Ge—O (12.8 μm), Se—O (10.6 μm) 键振动引起的吸收峰 [26], 这些吸收峰主要由原料中的杂质、吸附在石英管表面的氧化物、残存的羟基或水分、以及高温时石英瓶成分熔入玻璃熔体等方式引入.

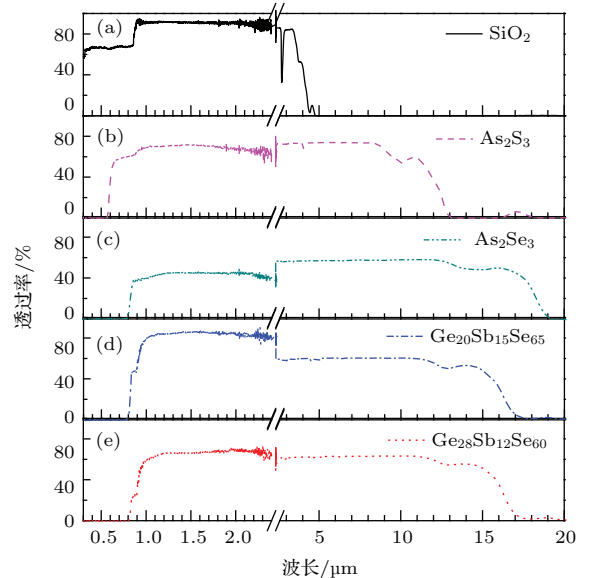


图 1 (网刊彩色) 玻璃样品的透过光谱 (a) SiO_2 ; (b) As_2S_3 ; (c) As_2Se_3 ; (d) $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$; (e) $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$
Fig. 1. (color online) The transmission spectra of glass samples: (a) SiO_2 ; (b) As_2S_3 ; (c) As_2Se_3 ; (d) $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$; (e) $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$.

4.2 As₂S₃ 和 As₂Se₃ 玻璃拉曼增益系数计算

图 2 为 SiO₂, As₂S₃ 和 As₂Se₃ 玻璃样品在相同测量条件下的拉曼光谱图 (由于 SiO₂ 玻璃的拉曼增益系数较小, 在测定其拉曼光谱时, 需要增加其采样时间, 最后进行归一化处理). 为了更直观地比较各样品的拉曼峰, 图中 SiO₂ 玻璃样品拉曼强度被放大了 100 倍. 由图可知, SiO₂, As₂S₃ 和 As₂Se₃ 玻璃的拉曼峰分别位于 440, 340 和 230 cm⁻¹ 附近. 取 SiO₂ 玻璃样品的拉曼峰强度为基数, 对 As₂S₃, As₂Se₃ 玻璃样品的拉曼光谱进行归一化, 可以得到这两种玻璃相对拉曼强度, 如图 3.

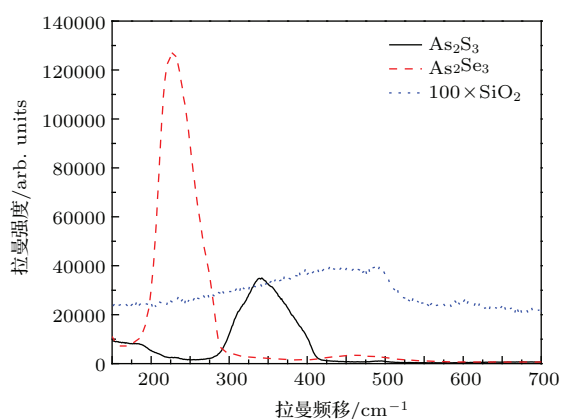


图 2 (网刊彩色) SiO₂, As₂S₃ 和 As₂Se₃ 玻璃样品的拉曼光谱

Fig. 2. (color online) The Raman spectra of SiO₂, As₂S₃ and As₂Se₃ glass samples.

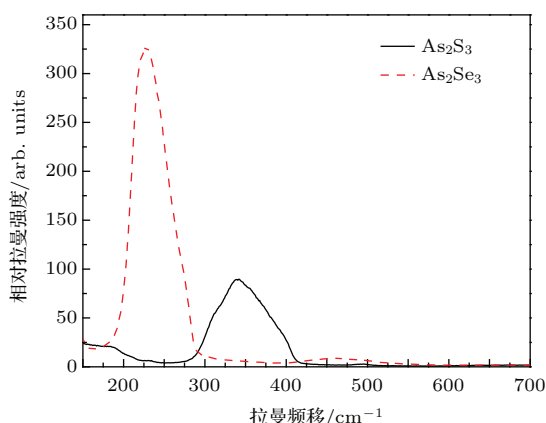


图 3 (网刊彩色) As₂S₃, As₂Se₃ 硫系玻璃样品相对拉曼光谱 (对 SiO₂ 拉曼谱进行归一化)

Fig. 3. (color online) The relative Raman spectra of SiO₂, As₂S₃ and As₂Se₃ glass samples (the Raman spectra of SiO₂ normalized).

根据文献 [12] 报道, 1.064 μm 激光抽运下 SiO₂ 玻璃在拉曼频移 440 cm⁻¹ 处的拉曼增益系数 (g_R)

为 0.89×10^{-13} m/W, 这里将图 3 中两种硫系玻璃与 SiO₂ 玻璃样品的拉曼谱的比值和实验测得的各样品的折射率数据 (如图 4 所示) 代入 (7) 式中, 同时考虑温度对拉曼增益的影响, 引入波色爱因斯坦修正系数项: $F_{BE}(\nu, T) = 1 + [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1}$, 其中 ν 为相对抽运光的拉曼频移, k 为玻尔兹曼常数, T 为实验测试时的绝对温度 (本实验为 298 K). 计算结果如下: 在 0.785 μm 激光抽运, 温度 298 K 条件下, As₂S₃ 在 340 cm⁻¹ 拉曼频移处的拉曼增益 $g_R = 118 \times 10^{-13}$ m/W; As₂Se₃ 在 230 cm⁻¹ 拉曼频移处 $g_R = 436 \times 10^{-13}$ m/W, 不同频移下 As₂S₃, As₂Se₃ 玻璃的增益谱如图 5 所示.

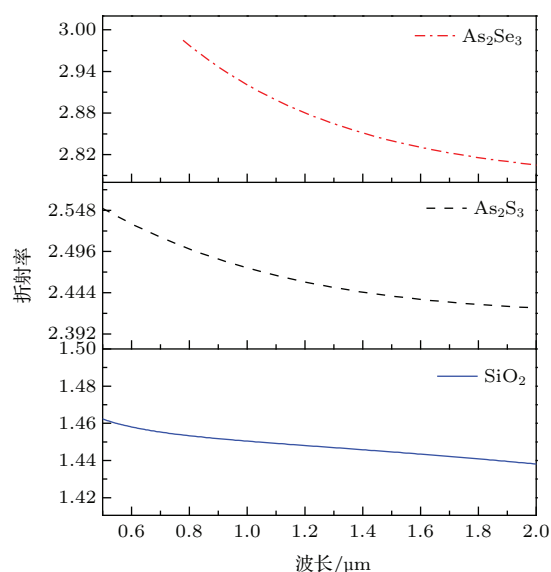


图 4 (网刊彩色) 不同波长下 SiO₂, As₂S₃ 和 As₂Se₃ 玻璃样品的折射率

Fig. 4. (color online) The refractive index of SiO₂, As₂S₃ and As₂Se₃ glass samples at different wavelengths.

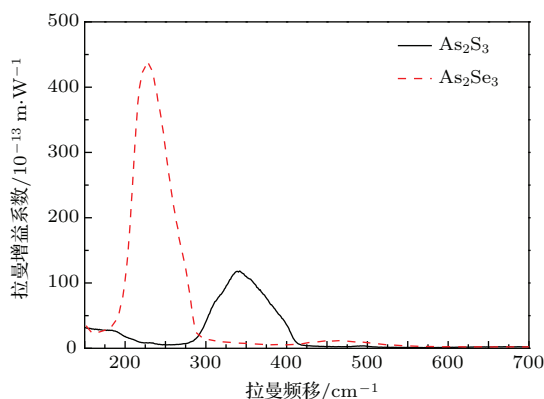


图 5 (网刊彩色) As₂S₃, As₂Se₃ 玻璃样品的拉曼增益谱

Fig. 5. (color online) The Raman gain spectra of As₂S₃, As₂Se₃ glass samples.

根据拉曼增益系数与抽运波长成反比例的关系, 我们计算了不同抽运波长条件下 As_2S_3 和 As_2Se_3 材料的拉曼增益系数, 得到在 $1.55 \mu\text{m}$ 抽运条件下, As_2S_3 在 340 cm^{-1} 拉曼频移处的 $g_R = 60 \times 10^{-13} \text{ m/W}$, As_2Se_3 在 230 cm^{-1} 拉曼频移处的 $g_R = 223 \times 10^{-13} \text{ m/W}$. 美国密歇根大学 Kulkarni 等^[27] 和日本 NIT 光电实验室 Asobe 等^[28] 报道了 As_2S_3 玻璃光纤在 $1.5 \mu\text{m}$ 处 g_R 值分别为 $57 \times 10^{-13} \text{ m/W}$ 和 $44 \times 10^{-13} \text{ m/W}$, 美国海军实验室 Thielen 等^[3]、澳大利亚悉尼大学 Tuniz 等^[29] 和国内电子科技大学 Li 等^[1] 报道了 As_2Se_3 玻璃光纤在 $1.5 \mu\text{m}$ 处 g_R 值均为 $230 \times 10^{-13} \text{ m/W}$. 我们计算的结果与文献报道基本相符, 验证了本文理论计算方法的可靠性.

4.3 Ge-Sb-Se 硫系玻璃拉曼增益特性研究

在相同实验条件下, 测试了 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 和 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃样品的拉曼光谱, 如图 6 所示, 两个拉曼主峰分别位于 165 和 200 cm^{-1} , 其中 165 cm^{-1} 拉曼峰归属于 Ge—Ge 同极键振动, 200 cm^{-1} 拉曼峰归属于共顶点 $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体结构中的 Ge—Se 键振. $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 较 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃样品在 200 cm^{-1} 处拉曼峰强得多, 且只有一个主峰, 主要可能由于 Ge-Sb-Se 玻璃体系中 Se 会优先与 Ge, Sb 成键, $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃中的 Se 已经被耗尽, 而 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 中 Se 的摩尔百分比更大, 结合网络结构中所有的 Ge, 能形成更多的 Ge—Se 键, 从而 200 cm^{-1} 的拉曼峰增强; 同时, $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 中剩余的 Ge 自身成键, 形成 Ge—Ge

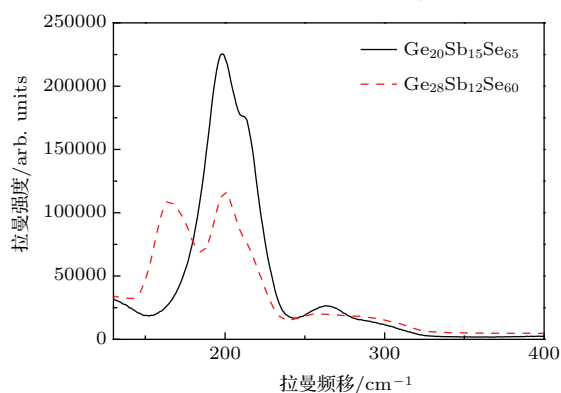


图 6 (网刊彩色) $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$, $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃样品的拉曼光谱

Fig. 6. (color online) The Raman spectra of $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$, $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ glass samples.

同极键, 出现 165 cm^{-1} 处的拉曼峰^[25,30]. 利用本节增益系数的计算理论和方法, 可算得 $1.55 \mu\text{m}$ 抽运时, $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 玻璃在 200 cm^{-1} 拉曼频移处的 g_R 为 $215 \times 10^{-13} \text{ m/W}$; $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃在 165 和 200 cm^{-1} 拉曼频移处的 g_R 分别为 $90 \times 10^{-13} \text{ m/W}$ 和 $111 \times 10^{-13} \text{ m/W}$. 可以发现, 在 200 cm^{-1} 拉曼频移处, $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 的拉曼增益系数大于 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃, 这是因为 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 玻璃拥有更多的 Ge—Se 键. 通过进一步优化 Ge-Sb-Se 硫系玻璃中各组分比例, 可在特定频移处获得更高的拉曼增益系数.

5 结 论

本文通过修正自发拉曼散射相关理论, 建立了通过将硫系玻璃与普通石英样品的拉曼光谱做对比的方式计算硫系玻璃拉曼增益系数方法, 采用该方法对制备的 As_2S_3 , As_2Se_3 玻璃拉曼增益系数进行了计算, 验证了该方法的可行性. 本方法的建立为评定特定组分下硫系玻璃光纤的拉曼增益特性提供了一种便捷的方法, 最后分析计算了 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 和 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 两种 Ge-Sb-Se 硫系玻璃的拉曼增益性能, 分析了组分及硫系玻璃网络结构对其样品拉曼增益谱与增益系数的影响.

参考文献

- [1] Li J F, Chen Y, Chen M, Chen H, Jin X B, Yang Y, Dai Z, Liu Y 2011 *Opt. Commun.* **284** 1278
- [2] Kohoutek T, Yan X, Shiosaka T W, Yannopoulos S N, Chrissanthopoulos A, Suzuki T, Ohishi Y 2011 *J. Opt. Soc. Am. B.* **28** 2284
- [3] Thielen P A, Shaw L B, Pureza P C, Nguyen V Q, Sanghera J S, Aggarwal I D 2003 *Opt. Lett.* **28** 1406
- [4] Jackson S D, Anzueto-Sánchez G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 221106
- [5] Fortin V, Bernier M, El-Amraoui M, Messaddeq Y, Vallee R 2013 *IEEE Photon. J.* **5** 1502309
- [6] Ahmad R, Rochette M 2012 *Opt. Lett.* **37** 4549
- [7] Li J F, Chen Y, Chen M, Chen H, Jin X B, Liu Y, Liu Y Z 2010 *J. Light Scattering* **22** 220 (in Chinese) [李剑峰, 陈玉, 陈明, 陈昊, 敬雪碧, 刘永, 刘永智 2010 光散射学报 **22** 220]
- [8] Ahmad R, Rochette M 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 101110
- [9] Bernier M, Fortin V, El-Amraoui M, Messaddeq Y, Vallee R 2014 *Opt. Lett.* **39** 2052

- [10] Liu Y X, Zhang P Q, Xu Y S, Dai S X, Wang X S, Xu T F, Nie Q H 2012 *Acta Photon. Sin.* **5** 4 (in Chinese) [刘永兴, 张培晴, 许银生, 戴世勋, 王训四, 徐铁峰, 聂秋华 2012 光子学报 **5** 4]
- [11] Cao Y, Nie Q H, Xu T F, Dai S X, Shen X, Wang X S 2010 *Acta Photon. Sin.* **39** 7 (in Chinese) [曹莹, 聂秋华, 徐铁峰, 戴世勋, 沈祥, 王训四 2010 光子学报 **39** 7]
- [12] Stegeman R, Stegeman G, Delfyett P, Petit L, Carlie N, Richardson K, Couzi M 2006 *Opt. Express* **14** 11702
- [13] Dai G, Tassone F, Russo V, Bottani C, Amore F 2004 *IEEE Photon. Tech. Lett.* **16** 1011
- [14] O'Donnell M, Richardson K, Stolen R, Rivero C, Cardinal T, Couzi M, Furniss D, Seddon A 2008 *Opt. Mater.* **30** 946
- [15] Ren J H, Shong P, Wu Y G, Xiao H F, Duan G Y, Wu W 2004 *J. Quantum Elect.* **21** 665 (in Chinese) [任建华, 宋鹏, 吴永刚, 肖鸿飞, 段高燕, 吴炜 2004 量子电子学报 **21** 665]
- [16] Rivero C, Richardson K, Stegeman R, Stegeman G, Cardinal T, Fargin E, Couzi M, Rodriguez V 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **345** 396
- [17] Plotnichenko V, Sokolov V, Koltashev V, Dianov E, Grishin I, Churbanov M 2005 *Opt. Lett.* **30** 1156
- [18] Černý P, Zverev P G, Jelínková H, Basiev T T 2000 *Opt. Commun.* **177** 397
- [19] McClung F, Weiner D 1964 *J. Opt. Soc. Am.* **54** 641
- [20] Guery G, Fargues A, Cardinal T, Dussauze M, Adamietz F, Rodriguez V, Musgraves J D, Richardson K, Thomas P 2012 *Chem. Phys. Lett.* **554** 123
- [21] Rivero C, Stegeman R, Couzi M, Talaga D, Cardinal T, Richardson K, Stegeman G 2005 *Opt. Express* **13** 4759
- [22] Jackson J, Smith C, Massera J, Rivero-Baleine C, Bungay C, Petit L, Richardson K 2009 *Opt. Express* **17** 9071
- [23] Stegeman R, Rivero C, Richardson K, Stegeman G, Delfyett J P, Guo Y, Pope A, Schulte A, Cardinal T, Thomas P 2005 *Opt. Express* **13** 1144
- [24] Demos S G, Raman R N, Yang S T, Negres R A, Schaffers K I, Hennesian M A 2011 *Opt. Express* **19** 21050
- [25] Chen Y, Shen X, Wang R P, Wang G, Dai S X, Xu T F, Nie Q H 2013 *J. Alloy. Compd.* **548** 155
- [26] Snopatin G, Shiryaev V, Plotnichenko V, Dianov E, Churbanov M 2009 *Inorganic Mater.* **45** 1439
- [27] Kulkarni O P, Xia C, Lee D J, Kumar M, Kuditcher A, Islam M N, Terry F L, Freeman M J, Aitken B G, Currie S C 2006 *Opt. Express* **14** 7924
- [28] Asobe M, Kanamori T, Naganuma K, Itoh H, Kaino T 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 5518
- [29] Tuniz A, Brawley G, Moss D J, Eggleton B J 2008 *Opt. Express* **16** 18524
- [30] Wang R P, Yan K, Yang Z, Luther-Davies B 2015 *J. Non-Cryst. Solids* **427** 16

Raman gain of Ge-Sb-Se chalcogenide glass*

Xu Hang¹⁾²⁾ Peng Xue-Feng¹⁾²⁾ Dai Shi-Xun^{1)2)†} Xu Dong¹⁾²⁾ Zhang Pei-Qing¹⁾²⁾
 Xu Yin-Sheng¹⁾²⁾ Li Xing¹⁾²⁾ Nie Qiu-Hua

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

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

(Received 29 March 2016; revised manuscript received 23 May 2016)

Abstract

Previously reported chalcogenide glass Raman fiber lasers are made of glass compositions such as As_2S_3 or As_2Se_3 . However, due to the high toxicity of the element arsenic, there is a potential risk in the glass preparation, fiber drawing, and testing processes. Therefore, we need to explore new environmentally friendly chalcogenide glasses that do not contain As for Raman fiber lasers. Studies have shown that the chalcogenide glasses of Ge-Sb-Se system have excellent infrared transmissions and good environmental friendliness, and thus they are excellent candidates for chalcogenide glass Raman fiber lasers. However, their Raman gains have not been reported. Then Raman gain coefficients can be obtained by experimental measurements and theoretical analyses. The experimental method requires expensive laboratory equipments, a complex optical path, and precision adjustments. Therefore, the design and preparation of new chalcogenide glass fiber with high Raman gain require the theoretical analysis of the Raman gain characteristics in a particular glass component glass. In this work, four chalcogenide glasses, respectively, with compositions of As_2S_3 , As_2Se_3 , $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ and $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ (mol%) are prepared. Refractive indices, infrared transmission and Raman spectra of these glass samples are measured. By using spontaneous Raman scattering theory combined with the measured Raman spectral data, the values of Raman gain coefficient g_R of the chalcogenide glasses are calculated and calibrated by a quartz glass sample. Results show that the g_R of As_2S_3 glass is 60×10^{-13} m/W at 230 cm^{-1} Raman shift and the g_R of As_2Se_3 glass is 223×10^{-13} m/W at 340 cm^{-1} Raman shift, which are consistent with the experimental results reported in the literature. Compared with the traditional method, the present method used for calculating the fiber Raman gain coefficient provides great convenience for exploring new chalcogenide glasses with high Raman gain. By using this method, we obtain the g_R values of $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ and $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ glasses at 200 cm^{-1} Raman shift, which are 215×10^{-13} m/W and 111×10^{-13} m/W respectively. Meanwhile, we analyze the effects of composition and network structure of chalcogenide glass samples on the Raman gain coefficient and gain spectrum. There are two Raman peaks at 165 cm^{-1} and 200 cm^{-1} Raman shift, which are attributed to Ge—Ge bond vibration and Ge—Se bond vibration of common apex $\text{GeSe}_{4/2}$ tetrahedral structure respectively. It could be found that the Raman gain coefficient of $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ glass is bigger than that of $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ glass at 200 cm^{-1} Raman shift because of more Ge—Se bonds. By further optimizing the ratio of components of Ge-Sb-Se chalcogenide glass, we could obtain higher Raman gain coefficient at a particular frequency shift. These results show that the Raman gain coefficient of Ge-Sb-Se chalcogenide glass without poisonous element is up to over 200 times that of the ordinary quartz glass, which provides a new possibility for environment-friendly Raman fiber laser material.

Keywords: chalcogenide glass, spontaneous Raman scattering, Raman gain coefficient, Ge-Sb-Se glass

PACS: 42.70.Km, 42.65.Dr, 42.65.-k

DOI: 10.7498/aps.65.154207

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61435009) and the K. C. Wong Happy Foundation of Ningbo University, China.

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