硫系基质光波导的非线性应用研究进展

张振营 陈 芬 聂秋华 王永辉 陈 昱 沈 祥 戴世勋 宁波大学信息科学与工程学院红外材料与器件实验室,浙江宁波 315211

摘要随着集成化程度的不断提高,对非线性光波导制备的各种集成光电子器件的研究成为了当前热点。然而,传 统基质材料受自身的非线性特性所限,成为制约光波导器件进一步发展的首要问题。介绍了硫系玻璃材料三阶非线 性的研究现状。研究表明,硫系原子在强光作用下容易发生电子云畸变,非线性响应时间可达飞秒数量级,且非线性 折射率与金属共价键有着重要的关联。从基质种类、制备工艺和非线性应用领域等方面回顾了硫系基质光波导的研 究进展。针对目前研究中存在的问题,提出环保型的基质材料、完善的制备工艺和新型的光波导器件将是未来硫系 基质光波导的研究方向。

关键词 集成光学;硫系玻璃;三阶非线性;制备工艺;光波导 中图分类号 O734;TN252 文献标志码 A doi: 10.3788/LOP51.120003

Research Progress on Nonlinear Application of Chalcogenide Optical Waveguide

Zhang Zhenying Chen Fen Nie Qiuhua Wang Yonghui Chen Yu Shen Xiang Dai Shixun

Laboratory of Infrared Material and Devices, College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China

Abstract With the development of integration technology, all kinds of integrated optoelectronic devices based on nonlinear optical waveguide become current research hotspots. However, the low level of nonlinearity characteristics of traditional substrate materials has been the primary problem for the development of optical waveguide devices. The research status of the third- order optical nonlinearity of chalcogencide glasses is introduced, and the research results show that nonlinear response time can be up to femtosecond, which is attributed to the distortion of chalcogencide atoms under bright light, and nonlinear refractive index has significant correlation with homopolar metallic bond. The research progress of chalcogenide optical waveguides is reviewed on substrate classification, manufacture process and nonlinear application. Considering the existent problems in the current research, it is proposed that the environmental substrate material, perfect manufacture process and new-type optical waveguide devices are the directions of the future study.

Key words integrated optics; chalcogenide glasses; third-order nonlinearity; fabrication process; optical waveguides

OCIS codes 160.4330;220.4241;230.7370;310.6845

1 引 言

非线性光学效应是指在强光作用下由于介质的非线性极化而产生的效应,如光学谐波、倍频、受激拉曼 散射、自聚焦等。非线性光学效应自发现以来就得到了广泛的重视和研究,尤其是三阶非线性效应在超快 全光开关、全光波长转换器和高速时分复用等方面的广阔应用前景而更加受到关注。然而,随着通信技术

基金项目:国家科技部重大国际合作项目(211DFA12040)、国家973计划(2012CB722703)、国家自然科学基金(61008041、60978058)、宁波市自然科学基金(2011A610092)、宁波大学刘孔爱菊教育基金

作者简介:张振营(1986—),男,硕士研究生,主要从事光学薄膜及器件的非线性方面的研究。

E-mail: zzy221186@126.com

导师简介: 陈 芬(1973—), 女, 副教授, 主要从事特种光学材料, 光学薄膜及器件等方面的研究。 E-mail: chenfen@nbu.edu.cn(通信联系人)

收稿日期: 2014-05-24; 收到修改稿日期: 2014-06-23; 网络出版日期: 2014-11-15

的快速发展,光通信网络受到了信号切换和电子处理芯片速度的限制。为了实现高速的全光通信网络,必须开发新型的非线性超快全光器件来解决网络的瓶颈问题。由于光波导具有长距离、无辐射、小尺寸、易集成化、规模化生产等优势,因此成为光通信器件的发展方向¹¹⁻³¹。

硫系玻璃是无机非氧化物玻璃材料中的一大类,以第 VI 主族的 S、Se、Te 为主要成分,结合 As、Ge、P、Sb、AI、Si 等元素化合形成玻璃态物质;另外,还可以引入卤素形成硫卤化物玻璃。与传统的氧化物玻璃相比,硫系玻璃具有相对较弱的键能和较大的原子质量,并且硫系原子在高于带隙能量的光辐照下易于激活位于价带顶部的孤对电子,使得硫系玻璃在非线性材料研究中占据重要地位。作为一种比较新型的红外光学玻璃,硫系玻璃除了具有普通光学玻璃的优点和优良的中远红外透过性能(依据组成不同,其透过范围可从 0.5~1 μm 到 12~25 μm⁽⁴⁾)之外,还具有极高的非线性折射率 n₂[n₂=(2~20)×10⁻¹⁸ m²/W,是石英材料的 100~1000倍^[5]]。利用其优良的红外透过特性,硫系基质光波导器件被广泛应用于中红外激光能量传输、中 红外生物、医学和化学传感器等领域^[6]。利用其极高的非线性特性,可应用于产生超连续谱、波长转换、光复用技术等领域^[7-10]。因此,硫系玻璃材料已成为未来光波导器件首选膜层基质材料之一。

本文综述了硫系玻璃材料三阶非线性的研究现状,总结了硫系基质光波导的研究历程,指出了其在非 线性方面的应用前景,最后对其发展方向进行了展望。

2 硫系玻璃材料的三阶非线性研究

早期研究的硫系玻璃是由单一或两种硫族元素形成的无定形态,结构呈环状或链状,结构不稳定,因此 该类玻璃的光学和机械性能较差。然而,引入Ge、Sb等其他主族元素可与硫族元素形成较稳定的四面体结 构的多元系统,具有较强的机械性能^[11];同时,该多元系统元素半径较大,减弱了玻璃网络间的键能,促使吸 收边红移,延长了透过区域,显示出较好的光学特性^[12-13]。由于硫系材料所表现出的较大的三阶非线性极化 率(χ⁽³⁾),硫系玻璃材料的三阶非线性特性成为了当前的研究热点。1990年 Nasu等^[14]利用 Nd:YAG 调 Q 激 光器产生波长为2.0 μm,持续时间为5.5 ns,重复频率为10 Hz 的脉冲抽运光,并根据组分为As-S-Se 玻璃 中产生的三次谐波实验得出:1)相比于传统的氧化物玻璃,硫系玻璃具有较大的三阶非线性系数;2) χ⁽³⁾随 着 Se 元素的含量增加而增大;3) χ⁽³⁾随着玻璃密度的增大而增大。1993年日本 NTT 光电实验室的 Kobayashi等^[10]根据 As₂S₃块状玻璃中的三次谐波(THG)实验测出,三阶非线性系数预估高达1.0×10⁻¹¹ esu,是 二氧化硅玻璃的300倍。之后,他们又通过飞秒光开关(OKS)运算计算出 n₂=6.8×10⁻¹⁸ m²/W,成功验证了三 次谐波实验数据的准确性。1997年 Kanbara等^[10]对三次谐波(THG)、飞秒光开关(OKS)以及简并四波混频 (DFWM)技术进行研究发现,THG 所测的非线性系数对边缘吸收表现出较强的依赖性,并随着吸收边缘的 红移而增加;THG和OKS 所测的非线性系数之比小于0.3;DFWM实验表明硫系玻璃可以获得超快响应时间。

由于以上实验装置复杂,测试灵敏度低或无法判定非线性系数正负等缺点,研究人员开始采用一种应用于非线性测量的Z扫描技术。2001年Quémard等^[17]采用Z扫描技术对二元Ge-Se和三元Ge-Se-As玻璃分别进行测量,结果表明非线性折射率和玻璃的结构有着重要的关联,经计算在波段1.43 μm 处,该玻璃组分的品质因数(FOM)是二氧化硅玻璃品质因数的800倍。

随着通信技术的快速发展,小型化全光开关起到了至关重要的作用。由于光开关需要更大的非线性,因此研究人员将飞秒激光脉冲与非线性光克耳效应结合,光开关的响应时间可达亚皮秒级水平。2010年Guo等^[18]制备了非线性折射率 n₂=5.63×10⁻¹⁴ cm²/W,品质因数 F=2.51的Ge-Sb-S-Cd玻璃,并利用Z扫描和飞秒时间分辨光克尔技术证明较大的非线性折射率和电子之间的非极性共价键、极性共价键有关。之后他们又利用Z扫描技术对品质因数2.76、无毒的80GeS₂20Sb₂S₃玻璃研究发现,弱的极性和非极性金属共价键有助于提高非线性折射率^[19],相比之前的研究成果,很少有研究人员注意到非线性折射率与非极性金属键有着重大关联。2012年Rani等^[20]采用不同波长对硫系玻璃进行表征,由于双光子吸收的缘故,硫系玻璃表现出较好的非线性响应。

硫系基质材料熔点低、质地柔软、内部结构蓬松的特性,使得其在连续高频率脉冲激光下可以及时地散 发出内部热量,不仅避免了热效应对硫系基质材料本身非线性的影响,而且进一步证实了其较高的非线性 来自材料本身,为硫系基质材料非线性光器件在未来全光信号处理领域的应用提供了坚实的基础。

3 硫系基质光波导的制备及性能表征

1974年,Klein^[21]首次报道将As₂S₃薄膜沉积到铌酸锂晶体上所形成的硫系基质光波导。然而硫系基质 光波导的制备直到21世纪初才引起广泛的重视。之前报道制备光波导的方法大多采用湿刻技术,但由于湿 刻技术难于进行工艺控制,可溶于碱性光刻胶显影剂等缺点,抑制了硫系基质光波导湿刻工艺精密性的发 展。目前制备光波导常见的方法有干法、剥离、热压印、激光直写等。

不同的组分、环境、机械装置都会对波导产生相应的影响。然而,研究人员关注的不仅是波导的光学和 机械性能,更为重要的是传输损耗,损耗是波导的重要参数,也是判定波导性能优劣的主要指标。

3.1 干法刻蚀及波导性能

近年来研究人员开始采用干法刻蚀技术制备硫系基质光波导(如图1所示)。干法刻蚀包括离子铣刻 蚀、等离子刻蚀和反应离子刻蚀三种主要方法。2009年Anne等^[23]在磁控溅射沉积的Ge-Sb-Se薄膜上采用 反应离子刻蚀(RIE)技术,制备了宽度为2 μm,厚度为4 μm的Y形波导,且在1550 nm波长处的传输损耗 为2~3 dB/cm[如图1(a)所示]。为了获得更理想的波导结构,研究人员开始采用等离子刻蚀技术:电子回旋 共振(ECR)等离子技术和感应耦合(ICP)等离子技术。2004年Ruan等^[23]采用电子回旋共振等离子体[图1 (b)]和感应耦合等离子体干刻技术[图1(c)]刻蚀了As₂S₃脊形光波导,脊宽为3 μm的光波导在波段1550 nm 处的传输损耗为0.5 dB/cm,脊宽为4 μm和5 μm的光波导在波段1550 nm处的传输损耗仅为0.25 dB/cm; 2013年Mushahid等^[24]在热蒸发沉积的As₂₄S₃₈Se₃₈薄膜上采用ECR等离子体技术刻蚀成5 cm长的光波导, 通过法布里-珀罗技术研究发现,在波段1300 nm处的光传输损耗仅为0.35 dB/cm。



图1 各种干法刻蚀技术制备的硫系光波导。(a)反应离子刻蚀技术;(b)电子回旋共振等高子体技术; (c)感应耦合等离子体技术;(d)剥离技术;(e)热压印技术;(f)激光直写技术

Fig.1 Chalcogenide waveguides made by all kinds of dry etching methods. (a) Reactive ion etching;

(b) electron cyclotron resonance; (c) inductive coupling; (d) lift-off; (e) hot embossing; (f) laser direct writing **3.2** 剥离刻蚀及波导性能

在干刻技术中,气体分子基团会在表面附近反应,使波导界面更为粗糙^[25-26],因此研究人员采用剥离技 术来制备条形或者脊形光波导。2010年 Richardson等^[27]在热蒸发沉积的 Ge₂₃Sb₇S₇₀薄膜上采用剥离技术制 备了脊形波导,该波导的侧壁粗糙度为11±2 nm,且在波段1550 nm处的传输损耗非常小[如图1(d)所示]; 2013年 Lin 等^[28]采用剥离技术制备了脊宽为2.5 μm,脊高为1.1 μm,芯层为As₂Se₃的中红外硫系脊形光波 导,该波导在5.2 μm 波段处的固有品质因数为2×10⁵,这和0.7 dB/cm 的低传输损耗相对应。

3.3 热压印刻蚀及波导性能

由于采用剥离技术需要复杂的机械、电气和真空装置,制备的流程时间太长,不利于大规模工业化的生产,于是研究人员开始将制备技术转向操作更为简单、高效、成本低的热压印技术。2009年Lian等^[29]采用Si 模具压印成了硫系基质光波导[如图1(e)所示],测试显示出在波段1.55 μm 处的传输损耗为2.9 dB/cm,虽 损耗较高,但是具有良好的近场光强分布,表现出较好的光学特性。2010年Han等^[30]利用 PDMS 软模对 As₂₄Se₃₈S₃₈薄膜进行热压印制备了脊形单模光波导,其中4 μm (脊宽)×1 μm (脊高)在1.55 μm 波段处 TM 模 和TE模的损耗分别为0.24 dB/cm和0.29 dB/cm。

3.4 激光直写刻蚀及波导性能

目前制备光波导的技术对制备环境、刻蚀工艺要求比较严格,无法实现器件的高集成度,光波导的应用范围也局限于二维平面波导,为此研究人员开始转向其他方式无法完成的三维沟道波导制备技术——激光直写。2001年 Efimov等^[31]采用 850 nm 的飞秒脉冲直写 As40S60 玻璃成功制备了光波导,并通过微拉曼光谱指出,由于 As-S键的断裂和 As-As和 S-S键的形成导致了光学特性的变化。2008年 Osellame 等^[32]利用飞秒激光直写技术制备了有源光波导,该波导和单模光纤的耦合时损耗为 0.1 dB,传输损耗为 0.4 dB/cm;2011年 Huang等^[33]通过改变飞秒激光器的能量和速度在熔融的硅基质上书写出不同的光波导[如图 1(f)所示]。 2012年 Sabapathy等^[34]采用真空密封热淬火技术制备了掺杂铒离子的 Ge-Ga-Sb 玻璃,并利用超快激光直写刻蚀成长为 4 mm 的光波导,且在 1600 nm 波段处无源光纤-光纤插入损耗为 2.58±0.02 dB/cm,其中传输损耗为 1.6±0.3 dB/cm。

从工艺要求来看,前两者需要复杂的机械和电气装置,工艺繁琐;后两者操作却相对简单。从制备环境 和性能来看,前两者刻蚀过程中产生的分子基团相互反应,降低了波导的精密性,对材料有较高的要求;后 两者对环境具有较高的要求,致使波导的精密度较高,材料不再需要具有特殊的光敏性。在刻蚀光波导过 程中,可根据实验材料的组分和参数要求选择不同的制备方法。

综上所述,非平面型硫系波导结构,有助于形成稳定的结构,具有较强的机械稳定性能、较大的截面面 积等,同时易于获得较大模场面积,实现可调控近光场分布,表现出了较好的光学特性,尤其是硫系脊形光 波导,在单模传输条件下,色散引起的损耗较小^[23,28,30],已成为目前广泛研究的硫系波导类型。

4 硫系基质光波导的非线性应用

尽管硫系基质光波导器件的研究历史并不长,由于自身较高的非线性效应,使得硫系基质光波导器件 在非线性光信息处理、生物化学、中红外激光传输等应用领域更具有优势。目前文献已报道的硫系基质光 波导的非线性应用主要有超连续谱的产生、波长转换等。

4.1 超连续谱产生

超连续谱在波形和群速度色散测量、超高速通信光源和全光解复用、脉冲压缩、光学相干层析技术 (OCT)等领域中有着广泛的应用。硫系波导材料具有较高的非线性、更好的中红外透过光谱,这些特点将超 连续谱的展宽范围延伸到了2μm,为科学应用提供了更广泛的范围^[35-36]。

2006年白俄罗斯国家科学院和德国波恩研究所^[87]依据微结构光纤中产生超连续谱的原理,提出在脊形 波导中也可以实现超连续谱,并用实验实现频谱的展宽,且宽度是原来谱宽的两倍。2008年Psaila等^[88]利用 超快激光直写技术对 Ge-S薄膜制备了较宽的波导结构,并利用工作波长 800 nm、70 fs 的蓝宝石激光器 (1 mJ)抽运以 Ge-S为组分的 8 mm长的硫系波导,产生了 1320~1920 nm 波段的平滑超连续谱,且整个频谱 相邻的最大峰值之间的偏差为 1.7 dB,表现出了较宽的平滑性。2010年 Pant等^[89]利用波长 1544 nm、脉宽 715 fs、峰值功率 88 W的持续脉冲抽运 6 cm 长的 As₂S₃硫系波导,获得了谱宽为 324 nm 的平坦超连续谱(如 图 2 所示)。2012年 Gai等^[40]利用波长 3.26 μm、7.5 ps 的持续脉冲抽运 6.6 cm 长的 As₂S₃硫系脊形波导,产生



图2 As₂S₃硫系波导产生的超连续谱

Fig.2 Supercontinunm spectrum generated from As₂S₃ chalcogenide waveguide

了2.9~4.2 μm 波段的中红外超连续谱。

4.2 波长转换

随着信息科技的发展,全光波长转换技术克服了传统光-电-光波长变换电子瓶颈的限制,实现了光控 光的波长转换。波长转换技术主要利用各种光学非线性效应实现快速的波长转换,目前所研究的波长转换 技术主要包括:1)基于四波混频(FWM)的高非线性光纤的全光波长转换技术;2)基于交叉增益调制(XGM)、 交叉相位调制(XPM)以及FWM的半导体光放大器的全光波长转换技术。

2007年Lamont等^[41]在长5 cm、低损耗的硫系平面波导上根据 FWM 效应实现了带宽 25 nm 的波长转换;随后,他们又将 22.5 cm 长的 As₂S₃的蛇形波导压制在7 cm 的芯片上,该芯片在 1550 nm 波段的传输损耗 (2为 0.05 dB/cm,非线性系数为 2080 (W⁻¹·km⁻¹),并根据 XPM 和 FWM 效应分别实现了可应用于 40 Gb/s 信号和高性能 160 Gb/s 信号时分复用的宽带波长转换器,相比于之前的研究成果,处理信号的速率提高了 4倍, 信号占空比提高了 8倍,转换带宽也达到了 40 nm^[23]。2010年 Pelusi等^[42]首次利用连续抽运激光抽运 7 cm 长的高非线性 As₂S₃色散位移脊形波导,根据 FWM 效应使得速率为 40 Gb/s 的差分相移键控(DPSK)和速率 为 160 Gb/s 的开关键控(OOK)信号的转换带宽分别为 33 nm 和 15 nm(如图 3 所示)。2012年 Huang等^[43]利用 1 W 的高功率抽运 As₂Se₃波导拉曼波长转换器,产生 5.5 dB 的斯托克斯对反斯托克斯的转换率,比硅基中的转换率高 10 dB。



(c) 160 Gb/s 的信号开关键控(OOK)系统表征

Fig.3 Experimental setup for (a) optical-chip-based AOWC and system demonstration with (b) 40-Gb/s RZ-DPSK and (c) 160-Gb/s RZ-OOK signals

5 结论与展望

硫系基质光波导在近红外和中红外区域具有优良的红外透过性能和高非线性特性,使得硫系基质光波 导在超连续谱、全光开关、波长变换、波分复用器等方面有着广阔的应用前景。尽管硫系基质光波导器件在 高非线性数据处理、传感器检测、全光开关等方面已有相当多的研究报道,但是和硅基质光波导器件丰富的 理论和应用研究成果相比,仍然还存在着明显的不足:1)硫系基质光波导器件基质种类相对比较单一,目前 主要采用含有有毒成分As基质的材料;2)硫系基质光波导的制备技术仍然不成熟,有待研究者设计出新的 制备技术或改进制备工艺来不断改善波导制备过程中产生的膜层和侧壁粗糙、不均匀等问题;3)硫系基质 光波导在非线性应用方面的研究领域有限,还需要开发新型器件以拓宽硫系基质光波导器件的应用领域。 总之,对于硫系玻璃材料及其光波导应用还需进一步的深入探索与研究,通过选取无毒、环保的基质材料, 改进光波导制备工艺,开发研制新型波导光器件以进一步拓展硫系基质光波导在非线性方面的应用领域。 随着理论研究的不断深入和工艺技术的不断改进,硫系基质光波导器件在未来的光通信领域必将发挥更大的作用。

参 考 文 献

¹ Chen Yu, Shen Xiang, Xu Tiefeng, *et al.*. Research progress of chalcogenide glass waveguide[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2011, 48(11): 111301.

陈 昱, 沈 祥, 徐铁峰, 等. 硫系玻璃光波导研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2011, 48(11): 111301.

2 Zhang Liang, Zhang Wei, Nie Qiuhua, *et al.*. Research progress of two-dimensional photonic crystal waveguides [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(3): 030008.

章 亮,张 巍,聂秋华,等.二维光子晶体波导研究进展[J].激光与光电子学进展,2013,50(3):030008.

3 Liu Shan, Shen Xiang, Xu Tiefeng, *et al.*. Dispersion characteristics of Ge₂₀Sb₁₅Se₅₅ chalcogenide rib waveguides [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(5): 0513001.

刘 珊, 沈 祥, 徐铁锋, 等. Ge20Sb15Se55硫系脊形光波导的色散特性[J]. 光学学报, 2013, 33(5): 0513001.

4 Wu Ligang, Li Zupan, Wang Xunsi, *et al.*. Internal macroscopic defects perspective inaging detection system for infrared chalcogenide glasses[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(1): 0108001.

吴礼刚,李祖盼,王训四,等.红外硫系玻璃内部宏观缺陷透视成像检测系统[J].中国激光,2012,39(1):0108001.

- 5 Cao Fengzhen, Zhang Peiqing, Dai Shixun, *et al.*. Research progress of high-nonlinearity photonic crystal fiber based on chalcogenide glass[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(6): 060003.
- 曹凤珍,张培晴,戴世勋,等.高非线性硫系玻璃光子晶体光纤研究进展[J].激光与光电子学进展,2013,50(6):060003.
- 6 J Hu, C R Menyuk, L B Shaw, *et al.*. Maximizing the bandwidth of supercontinuum generation in As₂Se₃ chalcogenide fibers[J]. Opt Express, 2010, 18(7): 6722–6739.
- 7 M R E Lamont, L D Barry, D Y Choi, *et al.*. Supercontinuum generation in dispersion engineered highly nonlinear ($\gamma = 10/W/m$) As₂S₃ chalcogenide planar waveguide[J]. Opt Express, 2008, 16(19): 14938–14944.
- 8 F Luan, M Pelusi, M R Lamont, *et al.*. Dispersion engineered As₂S₃ planar waveguides for broadband four-wave mixing based wavelength conversion of 40 Gb/s signals[J]. Opt Express, 2009, 17(5): 3514–3520.
- 9 M Galili, J Xu, Hans C H Mulvad, *et al.*. Breakthrough switching speed with an all-optical chalcogenide glass chip: 640 Gbit/s demultiplexing[J]. Opt Express, 2009, 17(4): 2182–2187.
- 10 H C H Mulvad, L K Oxenlwe, M Galili, et al.. 1.28 Tbit/s single-polarisation serial OOK optical data generation and demultiplexing[J]. Electron Lett, 2009, 45(5): 280-281.
- 11 A K Varshneya, D J Mauro. Microhardness, indentation toughness, elasticity, plasticity, and brittleness of Ge Sb Se chalcogenide glasses[J]. J Non-Cryst Solides, 2007, 353(13–15): 1291–1297.
- 12 Sue Xueqiong, Wang Li, Wang Rongping. Research on photostability for infrared thin films of chalcogenide glasses[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(s1): s116002.

苏雪琼, 王 丽, 王荣平. 红外硫卤玻璃薄膜的光稳定性[J]. 光学学报, 2013, 33(s1): s116002.

13 He Yuju, Nie Qiuhua, Wang Xunsi, et al.. Optical properties of Ge-Te-Ag far infrared chalcogenide glasses[J]. J Optoelectronics · Laser, 2012, 23(6): 1109-1113.

何钰钜, 聂秋华, 王训四, 等. 远红外 Ge-Te-Ag 硫系玻璃的光学性能研究[J]. 光电子·激光, 2012, 23(6): 1109-1113.

- 14 H Nasu, K Kubodera, M Kobayashi, et al.. Third-harmonic generation from some chalcogenide glasses[J]. J Am Ceramic Society, 1990, 73(6): 1794-1796.
- 15 H Kobayashi, H Kanbara, M Koga, *et al.*. Third-order nonlinear optical properties of As₂S₃ chalcogenide glass[J]. J App Phys, 1993, 74(6): 3683–3687.
- 16 H Kanbara, S Fujiwara, K Tanaka, et al.. Third-order nonlinear optical properties of chalcogenide glasses[J]. App Phys Lett, 1997, 70(8): 925–927.
- 17 C Quémard, F Smektala, V Couderc, *et al.*. Chalcogenide glasses with high non linear optical properties for telecommunications[J]. J Phys and Chem Solids, 2001, 62(8): 1435–1440.
- 18 Guo Haitao, Hou Chaoqi, Gao Fei, *et al.*. Third-order nonlinear optical properties of GeS₂-Sb₂S₃-CdS chalcogenide glasses[J]. Opt Express, 2010, 18(22): 23275-23284.
- 19 Guo Haitao, Chen Hongyan, Hou Chaoqi, *et al.*. The third- order optical nonlinearities of Ge- Ga- Sb(In)- S chalcogenide glasses[J]. Mater Res Bulletin, 2011, 46(5): 765-770.
- 20 S Rani, D Mohan, N Kishore, *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearity in amorphous chalcogenide materials in nanosecond regime[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, 93: 135–139.
- 21 R Klein. Chalcogenide glasses as passive thin film structures for integrated optics[J]. J Elec Mat, 1974, 3(1): 79–99.
- 22 M L Anne, J Keirsse, V Nazabal, *et al.*. Chalcogenide glass optical waveguides for infrared biosensing[J]. Sensors, 2009, 9(9): 7398-7411.
- 23 Y Ruan, W Li, R Jarvis, et al.. Fabrication and characterization of low loss rib chalcogenide waveguides made by dry

etching[J]. Opt Express, 2009, 12(21): 5140-5145.

- 24 H Mushahid, R Swati. Chalcogenide glass optical waveguides for optical communication[J]. Adv Matet Res, 2013, 679: 41-45.
- 25 M D Pelusi, V G Ta'eed, L Fu, *et al.*. Applications of highly-nonlinear chalcogenide glass devices tailored for highspeed all-optical signal processing[J]. IEEE J Sel Top Quantum Electron, 2008, 14(3): 529-539.
- 26 D Y Choi, S Madden, D Bulla, *et al.*. Thermal annealing of arsenic tri-sulphide thin film and its influence on device performance[J]. J Appl Phys, 2010, 107(5): 053106.
- 27 K Richardson, K Petit, N Carlie, *et al.*. Progress on the fabrication of on-chip, integrated chalcogenide glass(ChG)based sensors[J]. J Nonlinear Opt Phys & Mater, 2010, 19(1): 75-99.
- 28 H T Lin, L Li, Y Zou, *et al.*. Demonstration of high-Q mid-infrared chalcogenide glass-on-silicon resonators[J]. Opt Lett, 2013, 38(9): 1470-1472.
- 29 Z G Lian, W Pan, D Furniss, *et al.*. Embossing of chalcogenide glasses: monomode rib optical waveguides in evaporated thin films[J]. Opt Lett, 2009, 34(8): 1234–1236.
- 30 T Han, S Madden, D Bulla, et al.. Low loss chalcogenide glass waveguides by thermal nano-print lighography[J]. Opt Express, 2010, 18(18): 19286-19291.
- 31 O M Efimov, L B Glebov, K A Richardson, *et al.*. Waveguide writing in chalcogenide glasses by a train of femtosecond laser pulses[J]. Opt Mater, 2001, 17(3): 379–386.
- 32 R Osellame, G D Valle, N Chiodo, *et al.*. Lasing in femtosecond laser written optical waveguides[J]. App Phys A, 2008, 93(1): 17–26.
- 33 H Huang, L M Yang, L Jian, *et al.*. Femtosecond fiber laser direct writing of optical waveguide in glasses[C]. SPIE, 2011, 8164: 81640B.
- 34 T Sabapathy, A Ayiriveetil, A K Kar, *et al.*. Direct ultrafast laser written C-band waveguide amplifier in Er-doped chalcogenide glass[J]. Opt Mater Express, 2012, 2(11): 1556-1561.
- 35 J S Sanghera, L B Shaw, P Pureza, *et al.*. Nonlinear properties of chalcogenide glass fibers[J]. Appl Glass Sci, 2006, 1 (3): 296–308.
- 36 J Fatome, C Fortier, T N Nguyen, et al.. Linear and nonlinear characterizations of chalcogenide photonic crystal fibers [J]. J Lightwave Technol, 2009, 27(11): 1707–1715.
- 37 O Fedotova, A Husakou, J Herrmann. Supercontinuum generation in planar rib waveguides enabled by anomalous dispersion[J]. Opt Express, 2006, 14(4): 1512-1517.
- 38 N D Psaila, R R Thomson, H T Bookey, *et al.*. Waveguide fabrication and supercontinuum generation in an ultrafast laser inscribed chalcogenide glass waveguide[C]. CLEO/QELS, 2008. CMDD.
- 39 R Pant, C Xiong, S Madden, *et al.*. Investigation of all-optical analog-to-digital quantization using a chalcogenide waveguide: a step towards on-chip analog-to-digital conversion[J]. Opt Commum, 2010, 283(10): 2258-2262.
- 40 X Gai, D Y Choi, S Madden, *et al.*. Supercontinuum generation in the mid-infrared from a dispersion-engineered As₂S₃ glass rib waveguide[J]. Opt Lett, 2012, 37(18): 3870-3872.
- 41 M R E Lamont, V G Ta'eed, M A F Roelens, *et al.*. Error-free wavelength conversion via cross-phase modulation in 5cm of As₂S₃ chalcogenide glass rib waveguide[J]. Electron Lett, 2007, 43(17): 945-947.
- 42 M D Pelusi, F Luan, S Madden, *et al.*. Wavelength conversion of high-speed phase and intensity modulated signals using a highly nonlinear chalcogenide glass chip[J]. IEEE Photon Tech Lett, 2010, 22(1): 3-5.
- 43 Y Huang, P P Shum, F Luan, et al.. Raman-assisted wavelength conversion in chalcogenide waveguides[J]. IEEE J Sel Top Quantum Electron, 2012, 18(2): 646-653.