硫系玻璃微纳光器件研究进展

吕社钦 李超然 吴越豪 张培晴 王训四 沈 祥 张 巍 戴世勋 宁波大学高等技术研究院红外材料与器件实验室,浙江宁波 315211

摘要 微纳光器件是指尺寸在微纳米量级的光学器件,具有体积小、可靠性高、耦合效率高、重量轻、设计灵活、易于 集成等优点。硫系玻璃作为一种新型的微纳光器件基质材料,具有优良的红外透过性能、极高的非线性系数、较小的 双光子吸收系数、超短的非线性响应时间以及组分可调等优势。近年来硫系微纳光器件研究备受关注。回顾了硫系 玻璃微纳光器件的研究历程,综述了硫系微纳光纤、微球、光子晶体、微环等几种微纳光器件的研究和发展状况,并对 其发展前景进行了展望。

关键词 光学器件;硫系玻璃;微纳光纤;微球;光子晶体;微环 中图分类号 TN25;O431 文献标识码 A **doi**: 10.3788/LOP51.050001

Research Progress of Micro/nano-Optical Device Based on Chalcogenide Glass

Lü Sheqin Li Chaoran Wu Yuehao Zhang Peiqing Wang Xunsi Shen Xiang Zhang Wei Dai Shixun

Laboratory of Infrared Material and Devices, Institute of Higher Thecnology, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China

Abstract Micro/nano- optical devices are some optical devices which have micro/nano- scale size, and they have some advantages, such as small volume, high reliability, high coupling efficiency, light weight, flexible design and easy integration. As a novel substrate material of micro/nano- optical device, chalcogenide glass possess some unique advantages, such as large infrared transmission window, ultrahigh nonlinear coefficient, smaller two photon absorption coefficient, ultrashort nonlinear response time and tailorable compositions. In recent years, chalcogenide glass micro/nano- optical devices have attracted many attentions. The research progress of chalcogenide glass micro/nano-device is reviewed in terms of chalcogenide glass micro/nano-fiber, microsphere, photonic crystal and microring.Their potential applications and development prospects are also discussed.

Key words optical devices; chalcogenide glass; micro/nano-fiber; microsphere; photonic crystal; microring **OCIS codes** 130.3990; 140.3410; 190.4390

1 引 言

微纳光器件是指尺寸在微纳米量级的光学器件,它具有体积小,可靠性高,耦合效率高,重量轻,设计灵活,可实现阵列化和易于批量制备等优点,同时,由于其制造工艺可方便利用现有半导体生产工艺加以拓展,其光学功能和其他功能可集成在同一流程中完成,或者多个光学功能可集成在同一芯片中完成,因而其 在光子器件,集成光子学,新型光显示,光通信领域有着巨大的前景和研究价值^[1-3]。

硫系玻璃作为一种新型的微纳光器件基质材料,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 μm 到 25 μm 不等)、极高的折射率(2.0~3.5)、极低的声子能量(小于 350 cm⁻¹)、极高的非线性折射率

收稿日期: 2013-11-04; 收到修改稿日期: 2013-12-23; 网络出版日期: 2014-04-01

基金项目:国家自然科学基金青年基金(61307060)、发光材料与器件国家重点实验室开放基金(2014-skllmd-01)、宁波市 新型光电功能材料及器件创新团队(2009B21007)、宁波大学王宽诚幸福基金

作者简介: 吕社钦(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事硫系微纳光器件方面的研究。E-mail: lvsheqin@163.com

导师简介:戴世勋(1974—),男,博士,研究员,主要从事光功能玻璃及器件等方面的研究。

E-mail: daishixun@nbu.edu.cn(通信联系人)

系数 n₂(n₂=2~20×10⁻¹⁸ m²/W,是石英材料的100~1000倍,)、较小的双光子吸收系数 a₂(尤其是S基玻璃,其 光学带隙为2.5 eV,远大于2倍通信波长处对应的光子能量0.8 eV)、超短的非线性响应时间(响应时间小于 200 fs)等独特的光学性能,并且其材料的光学性能可通过玻璃组分调控,并可采用与硅基半导体(CMOS) 制造相兼容的制备工艺^[4-6],因此,基于硫系玻璃光学材料的单元或集成微纳光学功能器件的研究^[7-12],近年 来一直受到人们的极大关注,并在硫系微纳光纤、微球、光子晶体等^[10,13-14]方面取得了系列成果。

本文回顾了硫系玻璃微纳光器件的研究历程,从硫系微纳光纤、微球、光子晶体、微环等领域综述了硫 系微纳光器件的研究和发展状况,并对其发展前景进行了展望。

2 研究历程

硫系微纳光器件始于 2000年,以色列班古里昂大学的 Feigel 等^[15]首次采用汽相沉积和激光全息光刻法制 备了三维 As₄₅Se₄₅Te₁₀硫系光子晶体(如图 1 所示),研究表明,可以通过改变入射写入光束的角度来调节该结构 的工作波长。随后有关硫系光子晶体的研究相继被报道^[14,16-17]。2005年,澳大利亚国立大学 Freeman 等^[17]用聚 焦离子束(FIB)刻蚀法在厚度为 300 nm 的 Ge₃₅As₁₂Se₅₅薄膜上制备了二维平面光子晶体,通过测量该结构下的 光响应,发现存在比较清晰的法诺谐振现象。2006年,Grillet等^[14]使用 FIB 法制备了薄膜悬浮型 Ge₃₅As₁₂Se₅₅硫 系光子晶体波导,采用锥腰直径为 800 nm 的石英光纤纳米线进行耦合,其耦合效率高达 98%。2007年以后,硫 系微纳光器件的种类开始多样化,包括微纳光纤^[12-13,18-19]、微球^[10,20-24]、微环谐振腔^[19,25]、微盘等^[26-25]。2000~2007 年间硫系微纳光器件研究主要侧重于光子晶体,尤其是其制备方法的研究^[15,17]。2007年以后,硫系光子晶体研 究延伸到光子晶体光波导^[29-33]、光子晶体结构^[34-35]和光子晶体微纳谐振腔^[30,36-37]等领域。在硫系微球方面,2007~ 2008年间主要侧重于制备方法和耦合特性^[20,21]的研究,2009年以后主要集中在高*Q*值谐振腔^[20]和低阈值激光 器^[10]方面;在硫系微纳光纤方面,主要集中在制备方法^[19]、高非线性效应^[18]和低阈值超连续谱^[13]的研究。此外, 其他种类的硫系微纳光器件,如微盘^[26]、微环^[19,25]和纳米光栅^[28],近几年里也相继被报道。



图1 三维光子晶体电子显微镜图。(a)第一层光子晶体电子显微镜图;(b)四层结构的电子显微镜图 Fig.1 Electron microscope view of the three-dimension photonic crystal. (a) Electron microscope view of the first layer (grating); (b) electron microscope view of the four-layer structure

3 研究热点

3.1 硫系微纳光纤

微纳光纤是指直径在亚微米和纳米级的光纤,与传统光纤相比,微纳光纤的包层一般为空气或者水等 低折射率介质,纤芯和包层折射率差较大,光纤对光场的约束能力很强^[38];与其他种类的微纳光波导(如硅基 平面波导、金属表面等离子体波导)相比,微纳光纤具有极低的耦合损耗、粗糙度极低的波导平面、高折射率 差的强光场限制域、大百分比的倏逝场、极轻的质量和灵活的色散特性等优点,再结合硫系玻璃的极高线性 折射率和非线性折射率、优良的红外透过特性等优点,硫系微纳光纤在光纤光学、近场光学、非线性光学和 量子光学等基础研究和微纳尺度的光传输、耦合、调制、谐振、放大和传感方面都具有重要的潜在应用价值, 近年来引起了研究者广泛的关注。

3.1.1 硫系微纳光纤制备

普通石英光纤通过拉伸熔融软化状态的玻璃材料获得,硫系微纳光纤可进一步通过普通光纤拉锥方式制备(其原理如图2所示^[12]),目前报道的微纳光纤拉制方法包括:两步拉伸法^[39],自调节拉伸法^[40-41],块状玻

激光与光电子学进展

璃拉制^[41],CO₂激光器加热拉制^[42],电极加热拉制^[43],其中,两步拉伸法是第一种被报道的拉制方法,拉制简单 便捷,拉制的微纳光纤最小直径为50 nm;自调节拉伸法在目前的方法中可获得最小直径的微纳光纤,最小 直径为20 nm;由掺杂的块状玻璃棒拉制可获得各种有源微纳光纤,最小直径为50 nm^[41];CO₂激光器加热拉 制可以克服使用火焰加热带来的气流影响,拉制的光纤直径为3000~4000 nm^[42];电极加热拉制,在目前的方 法中可以拉制出长度最长的微纳光纤,最小直径为900 nm,这些方法各有优点,所拉制的微纳光纤在几何参 数和传输模式等方面也有一定的差异。



图2 微纳光纤拉制过程步骤示意图。(a)开始时光纤被夹在光纤拉锥台上;(b)当加热时,光纤被两边对称拉伸;(c)分段标记最终拉制的微纳光纤

Fig.2 Overall schematic of the tapering procedure. (a) Fiber as it looks when initially loaded into the tapering rig; (b) fiber as it is drawn down by heating and pulling apart symmetrically; (c) final device with each section labeled

硫系玻璃微纳光纤制备方法是基于普通光纤拉锥原理,但是与石英光纤拉锥方法不同处在于拉制硫系 微纳玻璃光纤时需要用惰性气体(如氮气)作为保护气氛,避免空气中水气或氧气与软化的硫系玻璃表面发 生反应,从而影响其红外透过特性,拉制时常采用电极加热或者 CO2激光器加热。 3.1.2 超连续谱产生

超连续谱产生是指超短脉冲在介质中传输时由于介质的非线性效应而导致脉冲光谱被极大地加宽的 现象,它在度量学、光谱学以及光学相干层成像技术等领域中有着广泛的应用^[44]。目前已报道的产生超连续 谱的光纤主要有以下几种:色散位移型光纤、色散平坦型光纤、色散渐减型光纤和色散平坦渐减型光纤。对 具有不同色散特性光纤产生超连续谱进行了详细的理论计算和分析,结果表明:在反常色散区和零色散区, 不能产生平坦、宽带的超连续谱,而在正常色散区可以产生更宽更平坦的超连续谱^[45]。

硫系玻璃具有极高的折射率(2.0~3.5)和非线性折射率 n₂(n₂=2~20×10⁻¹⁸ m²/W)^[5-6],选择恰当直径的微 纳光纤可以对其波导色散进行有效调控。通过调控微纳光纤色散,可以降低激发光的阈值功率,减小非线 性相互作用长度等。借助微纳光纤较小的有效模场面积结构,可在硫系微纳光纤中获得极高非线性系数 γ。因此,低阈值超连续谱产生是硫系微纳光纤应用所关注的焦点。

2007年,澳大利亚悉尼大学 Mägi 等^[18]利用长度为18 mm,直径为1.2 μ m的 As₂Se₃硫系微纳光纤,实现了 增强的克尔非线性特性,测得其非线性系数为68.4 W⁻¹·m⁻¹,是标准单模光纤的45000倍。2008年,澳大利亚 悉尼大学的 Yeom 等^[13]采用脉冲能量为2.2 pJ,工作波长为1550 nm 激光抽运直径为0.95 μ m,长度为30 mm 的 As₂Se₃硫系玻璃微纳光纤,首次实现了低阈值超连续谱,其谱宽达500 nm(如图3所示),该光纤有效模场 面积 $A_{\rm eff}$ 为 0.48 μ m²,非线性折射率 n_2 为 1.1×10⁻¹⁷ m²/W,非线性系数 γ 约为 93.4 W⁻¹·m⁻¹,实验中发现双光子 吸收效应对 As₂Se₃微纳光纤超连续谱谱宽影响不大。

2010年复旦大学张启明等^[19]用块状 As₂S₃玻璃加热软化后拉制出了直径为 0.2~2 mm 的 As₂S₃微纳光纤, 并将直径分别为 0.6 μm 和 1 μm 的 As₂S₃微纳光纤制成了长度为 7 cm 的掩埋型硫系波导,测得其传输损耗分 别为 2.5 dB/cm 和 1.1 dB/cm,研究发现,该微纳光纤尺寸越小,损耗越大,因为尺寸越小,倏逝波越强,对表 面的污染引起的损耗越敏感,但其传输损耗远小于其他材质的纳米尺度的光波导。随即又利用直径为



图3 不同峰值功率激光抽运功率下As₂Se₃光纤锥产生的超连续谱

Fig.3 Supercontinuum spectra of As_2Se_3 taper for different pump peak powers

2 μm 的 As₂S₃微纳光纤制备了直径约为600 μm 的微结型谐振腔,测得在波长为1547 nm 下 Q值为3.9×10⁴, 与之前报道的石英光纤微纳结型谐振腔 Q值(5×10⁴)相当^[46]。张启明等还利用直径为1 μm,长度为7 cm 的 As₂S₃微纳光纤在波长为1560 nm 处实现了超连续谱展宽,光谱宽度为500 nm,但其抽运光峰值功率(16 kW) 是 As₂Se₃微纳光纤(7.8 W)^[13]的2000倍,这主要是因为基于As₂Se₃材料非线性折射率高于As₂S₃的四倍。





Fig.4 Supercontinuum spectra of As₂S₃ taper for different pump peak powers

通过理论设计硫系微纳光纤结构使其在特殊波段范围总色散为零,可有效实现更宽范围的超连续谱。 2012年,澳大利亚悉尼大学 Hudson等^[12]理论设计并制备出一种基于As₂S₃硫系微纳光纤,该光纤有效模场 面积为1μm²,在波长为1550 nm 处光纤总色散为零,采用抽运脉冲能量为77 pJ(峰值功率为150 W)的 1550 nm 激光激发直径为1.3μm、长度为50 mm 的As₂S₃微纳光纤,产生的超连续谱范围为970~1990 nm(如 图4所示),研究还表明,随抽运功率的增加超连续谱线变宽,当抽运峰值功率达到824 W时,谱宽已经延展 至中红外区域(λ>2μm)。

3.2 硫系玻璃微球

玻璃微球具有极高的品质因数 Q(理论上可达10¹⁰)和极小的模式体积 V_m,它在低阈值微球激光器、非线性光学、腔量子电动力学效应及量子光学等研究领域引起了广泛的关注^[47]。近年来国外研究者开展了高 Q 值和低阈值激光输出的相关研究。

2007年,英国南安普顿大学 Elliott 等^[20]首次采用高温漂浮熔融法制备了 Ga-La-S硫系玻璃微球,微球直 径范围为 1~450 μm,采用波长为 1550 nm 激光激发直径为 100 μm 的硫系微球,抽运阈值功率为 8 dBm,测得 其品质因数 Q=8×10⁴,比理论计算的 Q值(7×10⁹)低5个数量级,主要归结于材料吸收损耗和微球表面散射损耗, 作者还理论验证了在波长为 3 μm 下微球 Q值高达 4×10¹⁰。

2008年,澳大利亚悉尼大学 Grillet等^[48]用连续激光熔融 As₂Se₃微纳光纤获得了直径为9.2 μm 硫系微球,实验测得其 Q 值高达 2×10⁴(Q 理论值为 1.3×10⁵)。2009年,美国康奈尔大学 Broaddus 等^[22]使用电阻加 热 As₂Se₃光纤锥的方法制备了微球,采用石英纳米线与玻璃微球进行耦合,克服了相位不匹配的难题,测得 波长为 1550 nm 下 Q 值为 2×10⁶,比先前报道硫系微球 Q 值要高出两个数量级。实验中还发现当激光功率超

激光与光电子学进展

过1mW时,As₂Se₃玻璃微球由于材料热稳定性较差其Q值会下降。2012年,英国南安普顿大学Wang等^[49] 采用高温陶瓷表面加热As₂S₃光纤锥新方法制备了直径为74μm的微球,测量其Q值为1.1×10⁵。为了减少 微球与光纤锥耦合不稳定性因素,2013年,Wang等^[24]用聚合物对制备的As₂S₃微球进行了包裹封装,实验测 得在直径为110μm聚合物包裹的微球中也能实现高Q值模式有效激发,其Q值高达1.8×10⁵,比裸球(1.1× 10⁵)高。研究表明聚合物包层不仅增强了微球与光纤锥耦合稳定性,而且还起到了模式滤波器的作用,可以 滤除高阶回廊模式(WGM),并且封装过后其光敏特性仍然可被调制。

与此同时,稀土掺杂的硫系微球激光输出特性的研究也开始引起注意。2010年,英国南安普顿大学 Elliott等^[10]首次报道了稀土掺杂Ga-La-S硫系玻璃微球激光输出,用808 nm激光抽运直径为100 μm的微 球,在1075~1086 nm 波段获得了单模和多模激光输出(如图5所示)。2012年,意大利巴里理工大学的 Mescia等^[23]用数值模型模拟了基于光纤锥耦合的掺铒硫系玻璃微球放大器可行性,研究了耦合间距、铒离 子掺杂浓度、光纤锥角度以及抽运功率等对微球激光放大特性的影响。表1汇总了近年来已报道硫系微球 的相关参数。



图 5 微球激光输出光谱与抽运功率关系图(内嵌图为抽运阈值功率 80 mW 附近激光输出光谱图),激光峰值表明了模式的变化 Fig.5 Laser peaks, showing the change of mode, movement of peaks and the increase of laser output with increased pump power. Inset shows the output power from the microsphere as the laser threshold (incident power) is crossed

表 1	汇总了	近几	年部分	已报i	首硫系	、玻璃	微球	相关	性能参	*数
-----	-----	----	-----	-----	-----	-----	----	----	-----	----

Glass system	Diameter /µm	Rare earth ions	Pump wavelength /nm	Quality factors Q	Year
Ga-La-S	100	-	1550	8×10^4	2007
As_2Se_3	9.2	-	1619	20000	2008
As_2Se_3	-	-	1550	2×10^6	2009
Ga-La-S	100	\mathbf{Nd}^{3+}	808	-	2010
$Ga_5Ge_{20}Sb_{10}S_{65}$	50	$\mathbf{Er}^{^{3+}}$	980	-	2012
As_2S_3	74	-	1550	$1.1{ imes}10^5$	2012
As_2S_3	110	-	1549.5	$1.8{ imes}10^5$	2013

Table 1 Relevant parameters of reported chalcogenide glass microspheres in recent years

3.3 硫系光子晶体

光子晶体(PC)的概念是1987年由John和Yablonovitch分别提出的^[50-51],它是一种介电常数在空间呈 周期性排布的新型微结构材料。光子晶体由于具有光子带隙结构而被称为光半导体,可用于制作光子晶体 微波天线(PCMA)、光子晶体光纤(PCF)、光子晶体微谐振腔(PCMR)和光子晶体波导(PCW)等^[52-54],在全光 信息处理方面具有广阔的应用前景。与硅基等传统材质光子晶体相比,硫系光子晶体借助硫系玻璃材料本 身的特殊性,它在自相位调制、四波混频和三次谐波等光学非线性效应方面^[31,33,55-56]更具吸引力和优势,近年 来备受研究者关注。

3.3.1 硫系光子晶体制备方法

目前,制备硫系光子晶体的主要方法有两种^[57]:1)传统的光刻或电子束曝光与干刻法结合;2) FIB 刻蚀 法。第一种方法又可分为深紫外(DUV)曝光结合干刻法和电子束曝光(EBL)结合干刻法,DUV结合干刻法 制备二维光子晶体光波导分为三个步骤:1)制备所需图案的掩模版;2)透过掩模版对涂在基底上的光刻胶进行深紫外曝光并进行显影处理,在光刻胶上得到掩模图形;3)利用反应离子束刻蚀(RIE)或电子回旋共振(ECR)等离子体刻蚀或感应耦合等离子体(ICP)刻蚀等干刻法在基底上刻蚀出所需图案结构。这种制备方法具有产量高、便于大规模生产等优点,但工艺繁琐,精度低,成本较高。EBL结合干刻法可分为两步:1)利用EBL直接在光刻胶上刻蚀出掩模图形;2)利用RIE等干刻法在基底上刻蚀所需图案。相对于前者,EBL结合干刻法虽然速度较慢,生产率低,但省去了掩模版制备和显影等操作,步骤简洁有利于降低图形复制过程中的偏差,精度较高,且成本较低,是目前实验室硫系光子晶体通常采取的制备方法。

以上方法主要用来制备二维硫系光子晶体,并且也是报道较多的方法。此外硫系光子晶体的制备方法 还有以下几种:热蒸发沉积技术,全息直写技术,激光直写技术¹¹⁵和化学辅助离子束刻蚀¹⁸⁰等。 3.3.2 特性研究

2000年以色列班古里昂大学的Feigel等¹⁵¹首次提出用热蒸发沉积技术和全息直写技术制备了 As₄₅Se₄₅Te₁₀三维光子晶体[如图1(a)所示],遗憾的是他们并没有对所制备的光子晶体的特性进行深入研究。

2005年,澳大利亚国立大学 Freeman 等^[17]用聚焦离子束刻蚀法在厚度为300 nm的 Ge₃₃As₁₂Se₅₅薄膜上制备了二维平面光子晶体,其晶格周期为500 nm,三角晶格孔直径为300 nm[如图 6(a)所示],通过测量该结构的光响应,发现了比较清晰的法诺谐振现象。2006年,Grillet等^[14]使用 FIB 法制备了薄膜悬浮型 Ge₃₃As₁₂Se₅₅硫系光子晶体波导[如图 6(b)所示],采用锥腰直径为800 nm的石英光纤纳米线进行耦合(如图 7 所示),其耦合效率高达98%,这为今后实现基于全光开关和逻辑门器件的纳米腔提供了一种新的技术途径。



图 6 (a)二维硫系光子晶体结构; (b)硫系玻璃光子晶体波导结构

Fig.6 (a) Structure of two dimension chalcogenide photonic crystal; (b) structure of photonic crystal waveguide made of chalcogenide glass



图7 石英纳米线与硫系光子晶体波导的倏氏波耦合原理

Fig.7 Principle for evanescent coupling from silica nanowire tochalcogenide photonic crystal waveguide

2007年,澳大利亚悉尼大学的Lee 等^[20]首次对 Ge₃₃As₁₂Se₅₅光子晶体波导的感光特性进行了研究,其波导 宽度为1 µm,在功率密度为1.3 W/cm³,波长为633 nm 的激光照射下,波导的模式色散发生改变,并且耦合 谐振波长产生5 nm 偏移。2007年2月澳大利亚阿得雷德大学的 Ruan 等^[50]用电子束刻蚀与化学辅助离子束 刻蚀法制备了高Q值的 Ge₃₅As₁₂Se₅₅硫系光子晶体谐振腔,并用锥形光纤倏逝场进行耦合,得到谐振腔在 1550 nm 处的Q值为1×10⁴。2008年澳大利亚斯温伯尔尼理工大学的 Nicoletti等^[50]首次在As₂S₃三维硫系光 子晶体中观察到了近红外高阶禁带,表明高非线性高折射率的硫系光子晶体可用于通信波段光子器件。2009年,日本横滨国立大学的 Suzuki等^[51]用电子束曝光和 ICP 刻蚀方法制备了薄膜悬浮型掺 Ag 的 As₂Se₃二 维光子晶体波导(如图 8 所示),在长度为 400 µm 波导中,非线性相位改变 1.5π 所需的 1550 nm 抽运光峰值 功率为 0.78 W,其有效非线性系数为 2.6×10⁴ W⁻¹·m⁻¹。随即,Suzuki等^[30]又设计并制备了 Ag-As₂Se₃慢光二 维光子晶体波导,并研究了其自相位调制和四波混频等非线性效应,性能均优于硅基线波导,且非线性相位 改变 1.5π 所需抽运光入射峰值功率仅为 0.42 W,比之前报道的要低,波导的有效非线性系数为 6.3×10⁴ W⁻¹·m⁻¹,比已报道的 As₂Se₃ 脊型波导的有效非线性系数高 4000 多倍。同年,澳大利亚悉尼大学的 Lee 等^[30]首次 研究了 Ge₃₃As₁₂Se₅₅硫系光子晶体谐振腔在 1.5 µm 通信波段的光敏特性和热非线性效应,指出具有低双光子吸收效益和高结构稳定性的硫系玻璃基质材料是硫系光子晶体谐振腔非线性应用的关键。



图8 Ag掺杂As₂Se₃硫系玻璃光子晶体波导结构

Fig.8 Structure of photonic crystal waveguide made of chalcogenide $glass(Ag-As_2Se_3)$

2011年,Spurny等^[68]制备了不同晶格常数的Ge₃₃As₁₂Se₅₅二维光子晶体光波导,在波长1.5 μm最低损耗为21 dB/cm,该数值与常规硅基二维光子晶体光波导相当。同年澳大利亚悉尼大学的Monat等^[68]研究了色散调节型慢光Ge₃₃As₁₂Se₅₅硫系光子晶体光波导的三次谐波特性。由于在慢光区域(群速度为*c*/30)其损耗和色散比较低,再结合基质材料的高非线性,三次谐波转换效率高达1.4×10⁻⁸ W⁻²,是同种结构Si基二维光子晶体光波导的30倍。与此同时,澳大利亚斯温伯尔尼理工大学的Nicoletti等^[69]用激光直写技术制备了As₂S₃基质的三维硫系玻璃光子晶体微腔,研究表明,平面谐振微腔的长度可以通过激光的功率来控制并且可以用于调制缺陷模式。伊朗沙赫尔库尔德大学的Ebnali-Heidari等^[50]也在同一年报道了Ge₃₃As₁₂Se₅₅硫系光子晶体光波导中四波混频现象的产生。

为了克服有限折射率的限制,2012年,澳大利亚国立大学的Gai等^[11]设计制备了Ge_{11.5}As₂₄Se_{64.5}二维硫系 光子晶体异质结构谐振腔,并将该谐振腔完全掩埋于折射率为1.44的包层中,由于折射率差为1.21,基于W1 波导的异质结构腔无法获得高Q值的谐振模式。研究表明,减小波导的宽度可以提高光的限制能力,从而 可以在异质结构腔中获得高Q值的谐振模式,并测得该谐振腔的Q值为7.5×10⁵。随后,印度国立邓巴学院 的Suthar等^[60]研究了As₂S₃一维硫系光子晶体光子带隙的调制特性。研究表明渐变堆积的光子晶体结构既 可以用来拓宽光子带隙又可以调制光子带隙,该结构既可以用来设计满足频率要求的一维光子晶体结构, 也可以用来设计宽带反射器,谐振腔等光子器件。

3.4 其他硫系微纳器件

除上文提及的硫系微纳光纤、微球和光子晶体外,研究者对其他类型的硫系微纳器件(如纳米光栅、微盘、微环等)也进行了相关研究。

2008年,美国麻省理工学院的Hu等^[25]采用磁控溅射和剥离技术制备出As₂S₃硫系玻璃跑马场型微谐振

腔,如图9所示,尺寸为0.012 mm×0.012 mm,腔Q值高达10000,消光比为32 dB,该谐振腔对周围折射率变化超敏感(可探测 Δn 为4.5×10⁻⁶±10%),可用于生物传感集成芯片领域。随即,2009年,Hu等^[20]在制备了Ge₂₃Sb₇S₇₀平面硫系微盘基础上,利用腔增强红外吸收光谱原理成功探测甲基苯氨化学分子,不仅探测极限为0.02 cm⁻¹(高出单直波导谐振腔3倍),且器件的长度缩小40倍,可适用于传感芯片的领域。



图 9 制备的谐振腔图片,内嵌图为总线型波导与跑马场谐振腔的耦合区域 Fig.9 Optical micrograph of a fabricated resonator device. Inset is the coupling region between the coupling (bus) waveguide and the racetrack

2010年,复旦大学张启明等^[28]利用飞秒激光对As₂S₃玻璃体材料进行烧蚀,在其表面上制备了由直径为200 nm 纳米洞构成、间隔周期为180 nm 的纳米光栅。随后张启明等^[19]采用熔融拉锥法制备出直径为2 μm 的As₂S₃玻璃微纳光纤,将其打结形成直径为600 μm 的结形微腔。利用532 nm 连续激光抽运实现了波长可 调节结形微腔共振,其波长调节范围约为1.5 nm,微腔Q值为3.9×10⁴,与石英光纤结形微腔Q值(5×10⁴)相 当。2010年,美国克莱姆森大学的Carlie等^[7]利用As₂S₃玻璃的光敏特性对制备的环形谐振腔的缺陷进行补偿,即用硫系玻璃的光敏特性调制环形谐振微腔的谐振波长。2011年,美国麻省理工学院Tal等^[27]对铒离子 掺杂的Ga-La-S硫系玻璃微盘性能模拟表明,在800 nm 激光抽运下,直径为80 μm,厚度为0.6 μm 的微盘 中可实现4.5 μm 波段激光输出。

4 存在问题

虽然硫系微纳光器件在高非线性、低阈值激光、光敏特性等方面已有相当多的研究报道,但对于硫系微 纳光器件的研究还存在很多问题:1)某些硫系微纳光器件研究的领域比较单一,例如玻璃微球仅限于高 Q 值特性研究和激光输出研究,微纳光纤基本仅限于高非线性方面,光子晶体也仅限于光敏特性和高非线性 方面;2)硫系微纳光器件基质玻璃种类单一,目前主要是以As₂Se₃、As₂S₃、GLS、Ga₅Ge₂₀Sb₁₀Se₅、Ge₃₃As₁₂Se₅为 基质;3)硫系微纳光器件的集成与封装方面尚需努力;4)对于硫系微纳光器件的实际应用报道很少,绝大部 分还处在实验研究阶段。针对以上存在的问题,硫系微纳光器件的研究应该拓宽基质玻璃种类,深入开展 非线性研究,为器件实用化做出努力。

5 结束语

由于硫系玻璃具有许多优良的特性(优良的红外透过性能、极高的折射率、极低的声子能量、极高的非 线性系数、较小的双光子吸收系数、超短的非线性响应时间以及较宽的组分可调范围),利用硫系玻璃制成 的微纳光器件在低阈值激光器、超连续光源、非线性光学、全光开关、生物传感等领域有着广阔的应用前 景。随着硫系玻璃微纳光器件研究范围的拓宽,制备工艺的成熟,相信硫系玻璃微纳光器件在未来全光通 信的时代必将大有用武之地。

参 考 文 献

2 P B Catrysse, W Suh, S Fan, et al.. One-mode model for patterned metal layers inside integrated color pixels [J]. Opt

¹ Y Cho, Y Choi, S Sohn. Optical properties of neodymium-containing polymethylmethacrylate films for the organic light emitting diode color filter [J]. Appl Phys Lett,2006, 89(5): 051102.

Lett, 2004, 29(9): 974-976.

- 3 Y Kanamori, M Shimono, K Hane. Fabrication of transmission color filters using silicon subwavelength gratings on quartz substrates [J]. IEEE Photon Technol Lett, 2006, 18(20): 2126–2128.
- 4 B J Eggleton. Chalcogenide photonics: fabrication, devices and applications introduction [J]. Opt Express, 2010, 18 (25): 26632-26634.
- 5 A Seddon. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications [J]. J Non-cryst Solids, 1995, 184: 44-50.
- 6 A Zakery, S Elliott. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review [J]. J Non-Cryst Solids,2003, 330(1): 1-12.
- 7 N Carlie, J D Musgraves, B Zdyrko, *et al.*. Integrated chalcogenide waveguide resonators for mid–IR sensing: leveraging material properties to meet fabrication challenges [J]. Opt Express, 2010, 18(25): 26728–26743.
- 8 C Tsay, Y Zha, C B Arnold. Solution- processed chalcogenide glass for integrated single- mode mid- infrared waveguides [J]. Opt Express,2010, 18(25): 26744-26753.
- 9 K Richardson, L Petit, N Carlie, *et al.*. Progress on the fabrication of on-chip, integrated chalcogenide glass (ChG)based sensors [J]. J Nonlinear Opt Phys, 2010, 19(1): 75–99.
- 10 G R Elliott, G S Murugan, J S Wilkinson, *et al.*. Chalcogenide glass microsphere laser [J]. Opt Express,2010, 18(25): 26720-26727.
- 11 X Gai, B Luther-Davies, T P White. Photonic crystal nanocavities fabricated from chalcogenide glass fully embedded in an index-matched cladding with a high *Q*-factor (>750,000) [J]. Opt Express, 2012, 20(14): 15503-15515.
- 12 D D Hudson, E C Mägi, A C Judge, *et al.*. Highly nonlinear chalcogenide glass micro/nanofiber devices: design, theory, and octave-spanning spectral generation [J]. Opt Commun, 2012, 2(85): 4660–4669.
- 13 D-I Yeom, E C Mägi, M R Lamont, *et al.*. Low-threshold supercontinuum generation in highly nonlinear chalcogenide nanowires [J]. Opt Lett,2008, 33(7): 660-662.
- 14 C Grillet, C L C Smith, D Freeman, *et al.*. Efficient coupling to chalcogenide glass photonic crystal waveguides via silica optical fiber nanowires [J]. Opt Express,2006, 14(3): 1070–1078.
- 15 A Feigel, Z Kotler, B Sfez, *et al.*. Chalcogenide glass-based three-dimensional photonic crystals [J]. Appl Phys Lett, 2000, 77(20): 3221-3223.
- 16 B Luther- Davies, D Freeman, Y Ruan, et al.. Chalcogenide glass photonic devices [C]. Lasers and Electro-Optics Society, 2004 LEOS 2004 The 17th Annual Meeting of the IEEE, 2004, 2: 921–922.
- 17 D Freeman, S Madden, B Luther- Davies. Fabrication of planar photonic crystals in a chalcogenide glass using a focused ion beam [J]. Opt Express, 2005, 13(8): 3079-3086.
- 18 E C Mägi, L Fu, D-I Yeom, *et al.*. Enhanced kerr non-linearity in sub-wavelength diameter As₂Se₃ chalcogenide fibre tapers [J]. Opt Express, 2007, 15(16): 10324–10329.
- 19 Q Zhang, M Li, Q Hao, et al.. Fabrication and characterization of on-chip optical nonlinear chalcogenide nanofiber devices [J]. Opt Lett, 2010, 35(22): 3829–3831.
- 20 G R Elliott, D W Hewak, G S Murugan, *et al.*. Chalcogenide glass microspheres; their production, characterization and potential [J]. Opt Express, 2007, 15(26): 17542–17553.
- 21 C Grillet, S N Bian, E C Mägi, *et al.*. Fiber taper coupling to chalcogenide microsphere modes [J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(17): 171109.
- 22 D H Broaddus, M A Foster, I H Agha, *et al.*. Silicon-waveguide-coupled high-Q chalcogenide microspheres [J]. Opt Express, 2009, 17(8): 5998-6003.
- 23 L Mescia, P Bia, M De Sario, et al.. Design of mid-infrared amplifiers based on fiber taper coupling to erbium-doped microspherical resonator [J]. Opt Express, 2012, 20(7): 7616–7629.
- 24 P Wang, M Ding, T Lee, *et al.*. Packaged chalcogenide microsphere resonator with high *Q*-factor [J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(13): 131110.
- 25 J Hu, N Carlie, L Petit, et al.. Demonstration of chalcogenide glass racetrack microresonators [J]. Opt Lett, 2008, 33(8): 761–763.
- 26 J Hu, N Carlie, L Petit, *et al.*. Cavity- enhanced IR absorption in planar chalcogenide glass microdisk resonators: experiment and analysis [J]. J Lightwave Technol,2009, 27(23): 5240-5245.

- 27 F Al Tal, C Dimas, J Hu, et al.. Simulation of an erbium-doped chalcogenide micro-disk mid-infrared laser source [J]. Opt Express, 2011, 19(13): 11951–11962.
- 28 Q Zhang, H Lin, B Jia, *et al.*. Nanogratings and nanoholes fabricated by direct femtosecond laser writing in chalcogenide glasses [J]. Opt Express, 2010, 18 (7): 6885-6890.
- 29 M W Lee, C Grillet, C L Smith, *et al.*. Photosensitive post-tuning of chalcogenide photonic crystal waveguides [J]. Opt Express, 2010, 15(3): 1277-1285.
- 30 C Smith, C Grillet, S Tomljenovic-Hanic, *et al.*. Characterisation of chalcogenide 2D photonic crystal waveguides and nanocavities using silica fibre nanowires [J]. Physica B,2007, 394(2): 289–292.
- 31 K Suzuki, Y Hamachi, T Baba. Fabrication and characterization of chalcogenide glass photonic crystal waveguides [J]. Opt Express, 2009, 17(25): 22393–22400.
- 32 B Suthar, A K Nagar, A Bhargava. Slow light transmission in chalcogenide photonic crystal waveguide [J]. J Electronic Science and Technology, 2010, 8(1): 39–42.
- 33 K Suzuki, T Baba. Nonlinear light propagation in chalcogenide photonic crystal slow light waveguides [J]. Opt Express, 2010, 18(25): 26675–26685.
- 34 D Freeman, C Grillet, M W Lee, et al.. Chalcogenide glass photonic crystals [J]. Photonic Nanostruct, 2008, 6(1): 3-11.
- 35 E Nicoletti, G Zhou, B Jia, *et al.*. Observation of multiple higher-order stopgaps from three-dimensional chalcogenide glass photonic crystals [J]. Opt Lett, 2008, 33(20): 2311-2313.
- 36 Y Ruan, M-K Kim, Y-H Lee, et al.. Fabrication of high-Q chalcogenide photonic crystal resonators by e-beam lithography [J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(7): 071102.
- 37 M W Lee, C Grillet, C Monat, *et al.*. Photosensitive and thermal nonlinear effects in chalcogenide photonic crystal cavities [J]. Opt Express, 2010, 18(25): 26695-26703.
- 38 Wu Pinghui, Cheng Bo, Liu Yanping, et al.. Research progress on optical microfibers and nanofibers [J]. Optical Communication Technology, 2012, 36(10): 32-34.

吴平辉,程 波,刘燕萍,等.微纳光纤的研究进展[J].光通信技术,2012,36(10):32-34.

- 39 L Tong, R R Gattass, J B Ashcom, et al.. Subwavelength-diameter silica wires for low-loss optical wave guiding [J]. Nature,2003, 426(6968): 816-819.
- 40 L Tong, J Lou, Z Ye, *et al.*. Self-modulated taper drawing of silica nanowires [J]. Nanotechnology, 2005, 16(9): 1445-1448.
- 41 L Tong, L Hu, J Zhang, et al.. Photonic nanowires directly drawn from bulk glasses [J]. Opt Express, 2006, 14(1): 82-87.
- 42 J M Ward, D G OShea, B J Shortt, *et al.*. Heat-and-pull rig for fiber taper fabrication [J]. Rev Sci Instrum, 2006, 77(8): 083105.
- 43 L Shi, X Chen, H Liu, et al.. Fabrication of submicron-diameter silica fibers using electric strip heater [J]. Opt Express, 2006, 14(12): 5055-5060.
- 44 Dai Shixun, Yu Xingyan, Zhang Wei, *et al.*. Research progress of chalcogenide glass photonic crystal fiber [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2011, 48(9): 090602.

戴世勋,於杏燕,张 巍,等.硫系玻璃光子晶体光纤研究进展[J].激光与光电子学进展,2011,48(9):090602.

45 Chen Yongzhu, Xu Wencheng, Cui Hu, *et al.*. The effect of fiber dispersion on generation of supercontinuum [J]. Acta Optica Sinica, 2003, 23(3): 297-301.

陈泳竹,徐文成,崔 虎,等.光纤色散对超连续谱产生的影响[J].光学学报,2003,23(3):297-301.

- 46 G Vienne, A Coillet, P Grelu, *et al.*. Demonstration of a reef knot microfiber resonator [J]. Opt Express, 2009, 17(8): 6224-6229.
- 47 Dai Shixun, Lu Laiwei, Tao Guangming, et al.. Research progress of glass microspheres for optical microcavity [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(8): 080001.

戴世勋, 路来伟, 陶光明, 等. 用于光学微腔的玻璃微球研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(8): 080001.

- 48 C Grillet, S Ning Bian, E Magi, et al.. Laser induced generation of chalcogenide microspheres and their characterisation [C]. Opto-Electronics and Communications Conference and the Australian Conference on Optical Fibre Technology. 2008. 1–2.
- 49 P Wang, G S Murugan, G Brambilla, *et al.*. Chalcogenide microsphere fabricated from fiber tapers using contact with a high-temperature ceramic surface [J]. IEEE Photon Technol Lett, 2012, 24(13): 1103–1105.

- 50 S John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices [J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(23): 2486-2489.
- 51 E Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics [J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(20): 2059–2062.
- 52 Kuai Sulan, Zhang Yuzhi, Hu Xingfang. Band structure, application and preparation of photonic crystal [J].Journal of Inorganic Materials,2001, 16(2): 193-199.

快素兰, 章俞之, 胡行方. 光子晶体的能带结构、潜在应用和制备方法[J]. 无机材料学报, 2001, 16(2): 193-199.

53 P S J Russell, T A Birks, J C Knight. Photonic crystal fibers: U. S, 6243522 [P]. 2001-06-05.

- 54 R D Meade, A Devenyi, J Joannopoulos, *et al.*. Novel applications of photonic band gap materials: low-loss bends and high *Q* cavities [J]. J Appl Phys, 1994, 75(9): 4753-4755.
- 55 M Ebnali-Heidari, H Saghaei, C Monat, *et al.*. Four-wave mixing based mid-span phase conjugation using slow light engineered chalcogenide and silicon photonic crystal waveguides [C]. Lasers and Electro- Optics Europe (CLEO EUROPE/EQEC), 2011 Conference on and 12th European Quantum Electronics Conference, IEEE, 2011. 1
- 56 C Monat, M Spurny, C Grillet, *et al.*. Third-harmonic generation in slow-light chalcogenide glass photonic crystal waveguides [J]. Opt Lett, 2011, 36(15): 2818-2820.
- 57 Zhang Liang, Zhang Wei, Nie Qiuhua, *et al.*. Research progress of two-dimension photonic crystal waveguide [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.

- 58 M Spurny, L O'Faolain, D A Bulla, et al.. Fabrication of low loss dispersion engineered chalcogenide photonic crystals [J]. Opt Express,2011, 19(3): 1991–1996.
- 59 E Nicoletti, D Bulla, B Luther-Davies, *et al.*. Planar defects in three-dimensional chalcogenide glass photonic crystals [J]. Opt Lett, 2011, 36(12): 2248-2250.
- 60 B Suthar, V Kumar, K S Singh, *et al.*. Tuning of photonic band gaps in one dimensional chalcogenide based photonic crystal [J]. Opt Commun, 2012, 285(6): 1505-1509.