

高非线性硫系玻璃开发及其理论研究进展

孙礼红 王训四 祝清德 刘 硕 潘章豪 程 辞 廖方兴 陈飞飞 戴世勋

宁波大学高等技术研究院红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211

摘要 早在20世纪50年代开始,硫系玻璃由于具有宽红外透明波段和高折射率的特殊性质而引起了研究者的浓厚兴趣,尤其是含Te元素硫系玻璃的红外透过截止波长可达到18 μm 的远红外区域,开发出的硫系玻璃材料在远红外传感、CO₂激光能量的传输、生物传感、外太空生命探测等方面有了广泛应用。除了在传统红外能量传输及成像等方面的应用,近年来硫系玻璃由于其超高的非线性、超短的响应时间而成为光开关、超连续光源、拉曼增益等非线性光学应用的最佳候选材料。总结了当前主流硫系玻璃的非线性特性及其应用,并在分析玻璃组分与其三阶非线性高低关系基础上比较了当前主流的三个系列硫系玻璃非线性的理论分析和预测模型,介绍了一种最广泛的Z扫描非线性测试方法。对更高非线性硫系材料开发存在的问题及下一步的研究方向进行了展望。

关键词 材料;非线性;硫系玻璃;Z扫描方法;理论分析模型

中图分类号 TN253

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP53.020001

Advance on the Exploration and Evaluation of Highly Nonlinear Chalcogenide Glasses

Sun Lihong Wang Xunsi Zhu Qingde Liu Shuo Pan Zhanghao Cheng Ci

Liao Fangxing Chen Feifei Dai Shixun

Laboratory of Infrared Materials and Devices, College of Advanced Technology,
Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China

Abstract As early as 1950 s, chalcogenide glasses have aroused the interest of researchers for their special properties of broad infrared transmission band and high refractive index, especially the Te-based chalcogenide glasses whose infrared transparent wavelength can reach up to 18 μm . They may be widely applied in far infrared sensor, CO₂ laser energy transmission, biosensor and alien life detection. In addition to the applications in the traditional transmission of infrared energy and infrared imaging, chalcogenide glasses also become the best candidate materials for optical switch, super-continuum sources and Raman gain applications, due to their ultra-high nonlinearity and ultra-short response time. It summarizes the nonlinear properties and applications of the common chalcogenide glasses and compares three theoretical models for chalcogenide glasses nonlinearity analysis. And then describes the most popular test method for chalcogenide glasses nonlinearity, the Z-scanning method. Prospection is given for the exploration of higher nonlinear chalcogenide materials and future directions for research.

Key words materials; nonlinearity; chalcogenide glasses; Z-scanning method; theoretical analysis model

OCIS codes 190.4400; 160.4330; 160.2750

1 引言

传统的非线性光学材料基本局限于晶体,但是随着玻璃形成范围的拓宽,重金属和非氧化物玻璃的发展,重金属和非氧重元素的新型硫系玻璃的出现,其非线性(三阶)参数具有质的提升,也让玻璃材料成为光学非线性

收稿日期: 2015-06-26; 收到修改稿日期: 2015-08-11; 网络出版日期: 2016-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(61377099, 61177087, 61307060)、宁波市自然科学基金(2013A610118)、教育部新世纪优秀人才(NCET-10-0976)、“信息与通信工程”浙江省重中之重学科开放基金(XKXL1318)、宁波大学王宽诚幸福基金

作者简介: 孙礼红(1991—),女,硕士研究生,主要从事硫系玻璃非线性方面的研究。E-mail: 17855847479@163.com

导师简介: 王训四(1979—),男,博士,副研究员,主要从事光纤通信、非线性光学等方面的研究。

E-mail: xunsiwang@siom.ac.cn(通信联系人)

性应用中的新成员。硫系玻璃是指含有一种或多种非氧硫族元素(S、Se、Te)加上其他金属或非金属元素形成的非晶态材料。与传统氧化物玻璃相比,硫系玻璃在远红外波段(8~20 μm)具有高透射率^[1]、较大的密度、较弱的键强、高的线性折射率(在1550 nm为2.03~3.23)、高的非线性折射率系数($1.01 \times 10^{-14} \sim 90 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$,约为石英玻璃的100~10000倍^[2])和超快的响应时间(飞秒到亚皮秒量级)而且在通信波段的双声子吸收可以忽略,是快速光学开关和通讯信号再生的最佳候选材料。此外,硫系玻璃还有较低的转变温度(T_g 为150 $^\circ\text{C}$ ~250 $^\circ\text{C}$)、较好的力学性能、良好的化学稳定性和热稳定性,基于此材料拉制成的硫系玻璃光纤具有较好的机械性能、物理化学稳定性和高非线性等优势,在非线性光学领域具有广阔的应用前景。

非线性光学玻璃根据光频在材料中出现谐振与否分为谐振型和非谐振型光学玻璃,非谐振型玻璃具有较快的响应时间、较低的吸收系数 α ^[3],如高铅高铋氧化物玻璃、硝酸盐玻璃和硫系玻璃等。三阶非线性光学材料在超快全光开关、全光波长转换器^[4]、高速时分复用、光子晶体光纤^[5-6]和超连续谱^[7-8]等领域得到广泛应用。全光网中的全光开关是三阶非线性效应最大的应用方向,利用的是玻璃中的克尔效应,即介质在强光作用下折射率和极化率会发生变化。品质因数(FOM_{2PA}, F_{2PA})可表示为: $F_{2PA} = n_2/\beta_2\lambda$,它描述了双光子吸收引起的非线性相移,式中 β_2 是双光子吸收系数, n_2 是非线性折射率, λ 为波长,由双声子吸收引起并随双声子吸收强度的增加而线性增大。当材料的 $F_{2PA} > 5$ 时才能有效地应用于全光器件。1996年,Asobe等^[9]报道了 As_2S_3 硫系单模光纤通过非线性光纤环境(NOLM)实现了40 GHz的光开关,其门信号频率为4 GHz;2003年,Husakou等^[10]用 $n_2=2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ 的 As_2S_3 硫系光子晶体光纤获得了一个800~1400 nm的超连续谱(SC);2006年,Vahid等^[11]报导了用1 m长的 As_2Se_3 硫系单模光纤实现了40 Gb/s的RZ信号的波长转换,并在波长1550 nm附近得到一个10 nm的转换带宽。

对硫系玻璃材料的三阶非线性研究表明:非线性折射率 n_2 主要依赖于玻璃的组成及其折射率 n ,高折射率、高色散的硫系玻璃具有较大的 n_2 。在玻璃中引入极性更强的元素(Te/Se代替S,Sb代替As,Sn代替Ge等)能够提高玻璃的折射率从而获得较高的玻璃非线性^[12-13]。

2 非线性光学的研究现状

2.1 As-S/Se/Te 硫系玻璃

As_2S_3 玻璃是首先以光纤的形式被用于全光转换器的材料,1992年,Asobe等^[14]拉制出了长度为48 cm的 As_2S_3 单模光纤,其 n_2 达到 $4.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$,成功演示了在1.3 μm 通信波长下开关功率为14 W的全光开关,开关速度达到70 GHz,但它在红外波段容易受到残余光敏性的影响,这就意味着在高能量光束的环境中该波导将会出现不稳定。用Se元素取代 As_2S_3 玻璃中的S元素时将会增加玻璃的折射率、降低其带隙从而提高玻璃的非线性。 As_2Se_3 玻璃在1550 nm处的非线性折射率 $n_2=12.72 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$,大约是 As_2S_3 玻璃的4倍(石英玻璃的400倍)^[11,13],但同时也降低了玻璃的转变温度(T_g),增大了双声子吸收与光敏性。 As_2Te_3 的折射率 $n \approx 3.61$ ^[15],由半经验公式计算得到 As_2Te_3 的非线性折射率 $n_2=151 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$,达到 As_2S_3 玻璃的43倍^[16]。

2.2 Ge-As-S/Se/Te 硫系玻璃

由于 As_2Se_3 玻璃的转变温度较低、机械性能差、玻璃的形成区窄,所以引入Ge元素来提高其 T_g 、扩大成玻区^[17]。2000年,Smektala等^[18]报道了 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{10}\text{Se}_{80}$ 在1.06 μm 的非线性折射率 $n_2=22 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ 。2002年,Jeffrey等^[19]测量显示Ge-As-Se玻璃在1.25 μm 和1.55 μm 处的克尔非线性是石英玻璃的500多倍。2004年,Juliet等^[19]报道了 $\text{Ge}_{35}\text{As}_{15}\text{Se}_{50}$ 在1.54 μm 的非线性折射率是石英玻璃的900倍, T_g 约为380 $^\circ\text{C}$ 。2008年,Prasad等^[20]报道了 $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{(1-x-y)}$ 硫系玻璃的非线性特性,并指出在1550 nm波长处 $x=11$ 的硫系玻璃 n_2 达到 $9.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ (石英玻璃的350倍), T_g 在250 $^\circ\text{C}$ 左右且双声子吸收可忽略不计,适合作为全光器件的基质材料。2008年,Prasad等^[20]分析了 $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{(1-x-y)}$ 的 E_g 、 T_g 、 n_2 ,得出在 $x=11\%$, 12% , 13% 时最适合用作全光器件材料。

2004年,Cherukulappurath等^[21]报道了 $\text{Ge}_{10}\text{As}_{10}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$)在1064 nm波长处的非线性特性,并指出随着Te元素替换Se元素,玻璃的非线性折射率并没有明显的提高,但是其非线性吸收得到很大的提高。2007年,Vigreux等^[22]研究发现 $\text{Ge}_{15}\text{As}_{15}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$ ($x=56, 60, 63$)在1.9~16 μm 内透射率较高,并指出Te含量越高玻璃的转变温度越低、热稳定性越差、折射率越高,在1.8 μm 波长处其折射率值在3.5~3.9

之间。在组分替换方面,2014年,Wang等^[23]指出在Ge-As-S-Se硫系玻璃中,随着Se元素代替S元素在降低硫系玻璃材料的带隙、提高非线性折射率的同时也会降低玻璃的损伤阈值^[24],而且目前Ge_{11.5}As₂₄Se_{64.5}玻璃已经具有优良的热稳定性和高的非线性,因此如果把这些因素都考虑进去Se/Te在硫系玻璃中的引入就会受到限制,需要探索新型低损耗、高热稳定性的Te/Se基硫系玻璃组分。

2.3 Ge-Sb-S/Se/Te 硫系玻璃

由于As元素的剧毒特性,研究人员希望找到一种环境友好型的元素来代替Ge-As-Se硫系玻璃中的As元素。Ge-Sb-Se硫系玻璃的成玻区域不如Ge-As-Se,但Sb元素具有更高的极化率,这将给硫系玻璃带来更高的非线性。2000年,Lenz等^[12]第一次报导了Ge-Sb-Se玻璃的非线性性能,并且指出在波长1550 nm处的非线性比As₂Se₃要高;2009年,Petit等^[25]报导了Ge-Sb-Se玻璃在1064 nm的非线性特性,Ge₁₆Sb₁₄Se₆₀的 n_2 达到 $15 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$;2014年,Olivier等^[26]测量了Ge-Sb-Se玻璃在1550 nm的非线性光学特性,并指出Sb是决定玻璃非线性性能的关键元素;2014年,Wang等^[23]测量了一系列Ge-Sb-Se与Ge-As-Se玻璃的非线性参数,得出分别含有同等量Sb与As元素玻璃中Ge-Sb-Se的非线性要比Ge-As-Se的非线性高;2015年,Dai等^[27]报导了Ge-Sb-Se在中红外波段(2000和2500 nm)的非线性特性,其中Ge₁₅Sb₂₅Se₆₀硫系玻璃在2000 nm波长处的 n_2 达到最大值,约为 $33 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ 。

Petit等^[28]报导了硫系玻璃在1064 nm波长处Ge/Ga-Sb-S/Se的非线性,并指出当Ga取代Ge、Se取代S时,玻璃的非线性得到提高。Ga基硫系玻璃有宽的光学带隙,可以更好地避免通讯波长处产生的双光子吸收,并且具有较高的玻璃转变温度。Sharma等^[29]研究了在Ge-Sb-Se硫系玻璃中掺入Te元素对玻璃的线性及非线性光学特性影响,并指出非线性折射率 n_2 随Te元素含量的增加而变大,其中Ge₉Se_{63.8}Sb_{17.2}Te₁₀的非线性达到 $4.01 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$ 。

3 三阶非线性光学的原理及其理论分析模型

在强入射光的作用下,光电感应的电极化率 \mathbf{P} 与入射光强度 \mathbf{E} 并不是简单地线性关系,还与它的二次项、三次项甚至更高阶的项有关^[30],

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \right], \quad (1)$$

式中 ε_0 是真空介电常数, $\chi^{(i)}$ 是*i*价电极化率。 $\chi^{(1)}$ 是线性电极化率,与线性折射率 n 和线性吸收系数 α 有关;二阶极化率 $\chi^{(2)}$ 只在无中心对称的材料中才存在,因此硫系玻璃中的二阶非线性可以忽略;三阶极化率 $\chi^{(3)}$ 在所有介质中普遍存在,也是硫系玻璃中非线性的主要来源,非线性折射率 $n_2 = R_c(\chi^3)$ 与非线性吸收系数 $\beta = I_m(\chi^3)$ 分别是 $\chi^{(3)}$ 的实部与虚部。

$$n = n_0 + \Delta n = n_0 + n_2 E^2 = n_0 + \gamma I, \quad (2)$$

式中 Δn 表示入射光引起的折射率变化量, \mathbf{E} 是电场强度的峰值, γ 为介质的克尔常数。引起的非线性效应主要有光学克尔效应(Kerr)、三次谐波产生(THG)、四波混频(FWM)、非线性折射率 n_2 。

Sheik等^[31]提出直隙半导体非线性色散的模型,指出在归一化声子能量 $h\nu/E_g = 0.53$ 时,由于接近双声子共振频率从而使 n_2 达到最大值,而在 $h\nu/E_g = 0.7$ 时 β_2 达到最大。Dinu等^[32]提出间隙半导体的非线性模型,指出在 $h\nu/E_g = 0.65$ 时 n_2 达到最大, $h\nu/E_g = 7/6$ 时 β_2 达到最大。由于上述两种模型需要同时测量 E_g 与 n_0 ,因而其应用并不广泛。

相反,半经验-米勒公式被逐渐证明是预测三阶极化率 $\chi^{(3)}$ 最有效的公式^[23],

$$\chi^{(3)} = \frac{n_2 n_0}{0.0395} = \alpha \left[\frac{(n_0^2 - 1)}{4\pi} \right]^4, \quad (3)$$

式中 α 是米勒系数,对于确定的硫系玻璃是常数^[16],一般取值为 2.7×10^{-10} 。在全光进程中,(3)式可以转换成 n_2 与 n_0 的关系式,

$$n_2 = 4.27 \times 10^{-16} \frac{(n_0^2 - 1)^4}{n_0^2}. \quad (4)$$

这样就只需要测量 n_0 就可以计算出 n_2 的值,其误差控制在 $\pm 16\%$ 左右。由半经验公式推算得一些 Te 基硫系玻璃的三阶极化率可以达到 4×10^{-10} esu。

硫系玻璃中三阶非线性研究所依赖的理论主要有:孤电子对理论、能带理论、键型理论和双光子共振等。据此形成了解释硫系玻璃非线性的三类主流理论分析模型。

3.1 孤电子对理论模型

表1 硫系玻璃中的非线性特性与孤电子对总数^[28]

Table 1 Nonlinear characteristics and total number of electronic lone pair of glasses^[28]

Glass composition	Total electronic lone pairs	$n_2 / (10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W})$
0.9GeS ₂ -0.1Sb ₂ S ₃	5.3×10^{22}	1.84
0.85GeS ₂ -0.15Sb ₂ S ₃	5.34×10^{22}	1.9
Ge ₂₃ Sb ₇ S ₇₀	5.44×10^{22}	1.66
Ge ₂₃ Sb ₇ S ₆₀ Se ₁₀	5.51×10^{22}	1.93
0.6GeS ₂ -0.4Sb ₂ S ₃	5.69×10^{22}	7.42
Ge ₂₃ Sb ₁₂ S ₆₅	5.97×10^{22}	2
Ge ₁₈ Sb ₇ S ₇₀ Ga ₅	1.24×10^{23}	1.96

在 Ge-Sb-Se-S 硫系玻璃中,Se、S 都包含两个孤电子对,Sb 有一个,Ge 没有孤电子对,因而由表 1 中的数据可以看出,随着玻璃中元素含量的变化,玻璃中的孤电子对的含量相应增加,而由 Z 扫描装置测得的相应非线性折射率 n_2 也表现出相应的变化。Petit 等^[25]指出 n_2 的变化与玻璃中的孤电子对数相关。之前的研究表明, n_2 不仅与孤电子对数有关,而且与能隙的位置相关。

3.2 基于能带理论的带隙模型

综合目前的非线性数据可以知道 n_2 随着归一化声子能量 $h\nu/E_g$ 的增加而线性增加,其中 E_g 是玻璃的光学带隙,所以窄带隙的玻璃有较大的非线性折射率。但是当归一化声子能量 $h\nu/E_g > 0.5$ 就会出现双光子吸收(2PA)^[16]。由图 2 可得,在 Ge-Sb-Se 玻璃中 Ge 元素含量相同时,Sb 元素含量越低光学带隙越宽,非线性折射率越低。Sb 含量相同时,Ge 与光学带隙的关系存在明显的阈值:低于阈值时,光学带隙随 Ge 含量的增加而提高,非线性折射率减小;高于阈值时,光学带隙随 Ge 含量的增加而降低,非线性折射率增大。能带理论较为成熟且准确率较高,因此被研究人员广泛用来分析玻璃材料的非线性。

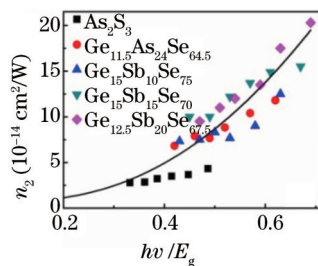


图1 n_2 与归一化声子能量的关系图^[23]

Fig.1 Plot of n_2 versus normalized photon energy for the glasses^[23]

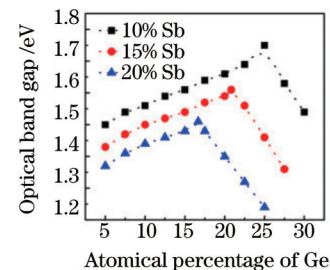


图2 光学带隙与 Ge-Sb-Se 化学组分的关系图^[33]

Fig.2 Optical bandgap as a function of chemical composition of Ge-Sb-Se^[33]

3.3 基于网络堆积和键强的平均配位数模型

硫系玻璃网络结构内的化学键决定其物理特性。平均配位数(MCN, R_{MCN})是硫系玻璃网络结构演变的阈值,影响玻璃的物理特性。 $R_{MCN} < 2.4$ 代表软的、低粘性的网络结构; $R_{MCN} > 2.67$ 则代表紧密、坚硬的网络结构,网络拓扑结构由二维(2D)转变成三维(3D)的紧密相位; $2.4 < R_{MCN} < 2.67$ 区间为中间相的网络结构^[25]。 $R_{MCN}(\text{Ge})=4$, $R_{MCN}(\text{Sb})=3$, $R_{MCN}(\text{Se})=2$, 因此当 Ge 被 Se 取代时 MCN 会降低。由图 3 可以看出 $R_{MCN} < 2.4$ 或 $R_{MCN} > 2.67$ 时,玻璃中共价键数目较多,因此玻璃会得到较大的非线性。但是相同 MCN 不同玻璃组分的网络结构不同,其物理、电子及光学性质也会有所改变。据 Su 等^[34]报道当 $R_{MCN}=2.5$ 时,玻璃的光敏稳定性最强,如已被用来构造高 Q 光子晶体共振器的 Ge_{11.5}As₂₄Se_{64.5} 硫系玻璃。MCN 理论模型可以从玻璃的内部结构

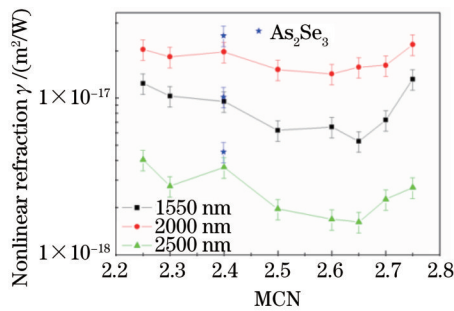


图3 $\text{Ge}_x\text{Sb}_{10}\text{Se}_{90-x}$ ($x=7.5, 10, 15, 20, 25, 27.5, 30, 32.5$) 与 As_2Se_3 玻璃中 MCN 与非线性折射率 γ 的关系图

Fig.3 Nonlinear refraction (γ) versus MCN of the $\text{Ge}_x\text{Sb}_{10}\text{Se}_{90-x}$ ($x=7.5, 10, 15, 20, 25, 27.5, 30, 32.5$) and As_2Se_3 glasses

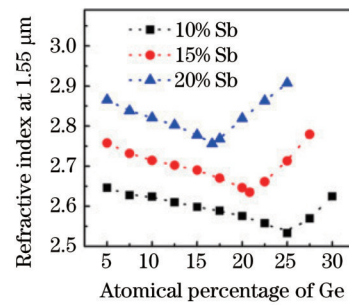


图4 Ge-Sb-Se玻璃在 1.55 μm 的折射率与 Ge 元素含量的关系图^[33]

Fig.4 Refractive index at 1.55 μm as a function of Ge concentration in Ge-Sb-Se glasses^[33]

解释其非线性的变化,但玻璃材料的网络结构变化多样,采用这种理论解释起来较为复杂。

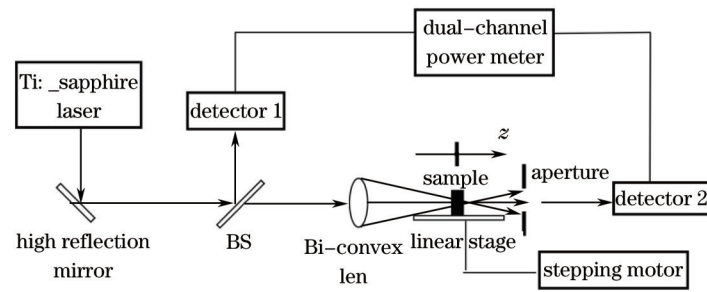
非线性折射率的变化依赖于玻璃结构中极性键和非极性键的数量。若玻璃中含有过量的 Ge 元素,就会形成 Ge-Ge 共价键,而低 Ge 含量的玻璃中过量的 S 或 Se 元素也会形成共价性长键,大多数无机共价键连接形成的玻璃网络都具有相对低的平均配位数。Ge-Sb-Se 玻璃在低 Ge 含量时增加 Ge 的含量首先出现 Sb-Se 键,继续增加 Ge 出现 Ge-Se 键,直到把 Se 耗光出现 Ge-Ge 共价键。Petit 等^[25]应用 X-射线光电子谱与 Z 扫描技术发现,Ge-Se 键含量由 $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 时, n_2 由 $2 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 增加到 $10 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 。 $\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ 、 $\text{Ge}_{17}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{60}$ 、 $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{60}$ 中 Sb 逐渐取代 Ge, n_2 逐渐增加^[27], 所以 Sb-Se 键对 n_2 的影响大于 Ge-Se 键。

总之,这三种理论分析模型并不是孤立的,在同一系统中通常是一种理论模型占主导地位,其他理论模型起辅助作用^[35]。在 Ge-Sb-Se-S 玻璃系统中,玻璃的 n_2 受孤电子数目的影响而发生变化; Ge-Sb-Se 玻璃系统中不同元素对玻璃带隙的影响不同,但是玻璃非线性与归一化声子能量呈正向线性关系; MCN 对玻璃非线性的影响存在明显的阈值, $R_{\text{MCN}} < 2.4$ 或 $R_{\text{MCN}} > 2.67$ 时玻璃会得到较大的非线性,而玻璃的 MCN 受共价键数量的影响。

4 非线性的测量方法

非线性的测量方法有很多,例如:干涉法、三波混频法、光束畸变法、椭圆偏振法、双波耦合法、光克尔门、四波混频、单光束 Z 扫描法。其中的干涉法^[36]光路调节较为复杂,并且测量需要用到条纹相机,测量精度较低,很少有人采用;三波混频法^[37]中的三波混频源于介质的二阶非线性极化,并且实验装置复杂;光束畸变法^[38]的装置简单易操作,但由于临界频率的不确定性测量结果的误差较大;椭圆偏振法^[39]利用的是强单色椭圆偏振光通过待测量材料所产生的椭圆主轴旋转来测量其非线性折射率,这种方法对实验装置的要求很高;双波耦合法^[40]装置简单,但仅适合于谐振型材料的非线性测量;光克尔门法^[41]是利用一束强的抽运光作用于介质引起光双折射,另一束强度较弱的光进行探测,此方法常用于液体介质非线性折射率实部的测量;四波混频法^[42]中的简并四波混频不仅可以研究非线性极化率的大小还可以研究非线性响应时间,并且灵敏度很高,是目前常用的非线性测量方法,但是这种方法不能区分出非线性折射和非线性吸收;Z 扫描法由于其实验装置简单易操作,灵敏度高且能够同时测量材料的非线性折射率 n_2 和非线性吸收系数 β (并且可靠的非线性吸收系数 β 数据只能由 Z 扫描装置测量得出^[23])等特点而受到广泛的关注和应用,其装置图如图 5 所示。

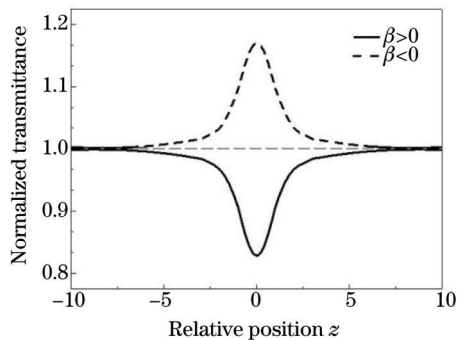
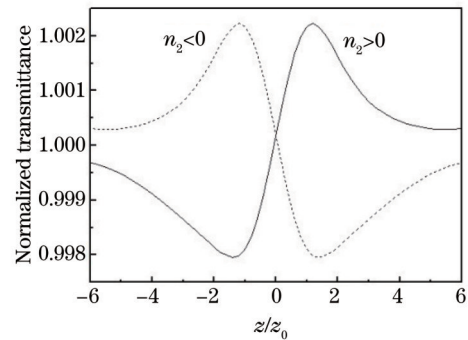
激光器辐射出的高斯光束作为入射光,半反半透镜将入射高斯光束分成两部分,反射的光束由探测器 1 接收用来监测光强的稳定性,透过的光束经过凸透镜聚焦。令待测样品位于凸透镜的聚焦平面处,在步进电机的控制下样品在焦平面前后移动。在远场放置一个合适孔径 S 的光阑,由于介质的非线性和高斯光束的横向空间非均匀性,导致光束的发散或聚焦从而改变远场光场的横向分布。待测样品在不同位置时透过光阑的能量必将有所差异,当样品远离焦平面时,探测器 2 得到的能量几乎不变,为常数 D_0 ;当样品靠近焦平面时,将得到的能量归一化 $T(z) = D(z)/D_0$ 。 $T(z)$ 随样品的位置而发生变化,这种变化就反映出样品的非线性特性,即非线性折射与非线性吸收。

图5 Z扫描装置图^[43]Fig.5 Z-scan experimental setup^[43]

小孔完全打开即 $S=1$ 时,非线性折射率效应消失,得到的结果为非线性吸收效应。对于反饱和吸收 ($\beta > 0$) 和饱和吸收 ($\beta < 0$) 材料的开孔 Z 扫描图线如图 6 所示。

当小孔的孔径较小时为闭孔 Z 扫描。通过闭孔 Z 扫描可以将得到的数据拟合从而分析材料的非线性折射率特性。当折射率为正时,可以将样品等效为聚焦透镜。定义光束的传输方向为正方向,当样品从 $z = -\infty$ 逐渐靠近焦点时,由于其聚焦作用使得远场的光束更加分散,探测器 2 得到的能量降低,在 $z = -z_0/2$ 时, $T(z)$ 达到最小值。当样品继续靠近焦点时 $T(z)$ 急剧上升,在 $z = z_0$ 处, $T(z) = 1$ 。当 $z > z_0$ 时,由于样品对光束的进一步会聚作用使得 $T(z) > 1$,直到 $z = +\infty$ 时,其会聚作用可以忽略不计,此时 $T(z) = 1$ 。因此其透射率随 z 的改变先由常数减小到极小值经过 $z = z_0$ 后跃变至极大值,再回到常数,因此其归一化透射率曲线具有谷-峰结构,如图 7 实线所示。折射率为负的材料结果正好相反,其归一化透射率曲线具有峰-谷结构,如图 7 虚线所示。

2000 年, Smektala 等^[18]用 Z 扫描装置测量了 Ge-Se、Ge-As-Se 硫系玻璃在 1064 nm 处非线性特性,测量的结果与之前的文献中记载的数据误差小于 $\pm 7\%$ 。2014 年, Wang 等^[23]用 Z 扫描装置测试了 Ge-As-Se、Ge-Sb-Se 等共 51 种硫系玻璃的非线性,其实验结果与半经验-米勒公式计算的理论结果的误差小于 $\pm 16\%$ 。在单光束 Z 扫描的基础上,发展出了可以探测材料的简并非线性折射率与非线性吸收系数的双色 Z 扫描方法和能够区分非线性折射与非线性吸收对响应时间影响的双光束时间分辨率 Z 扫描技术。Z 扫描技术除了能够测量非线性,还被用于激光光束质量的检测、材料光电系数的测量、高斯光束的传输特性等研究。

图6 反饱和吸收和饱和吸收材料的归一化透射率曲线^[44]Fig.6 Normalized transmittance curve of anti-saturated absorption and saturated absorbent material^[44]图7 自聚焦和自散焦材料的归一化透射率曲线^[44]Fig.7 Normalized transmittance curve of self-focusing and self-defocusing material^[44]

5 总结与展望

总结了不同 As-S/Se/Te、Ge-As-Se/Te、Ge-Sb-Se/Te 和 Ge-Sn-Se 硫系玻璃的非线性及其应用,并指出在玻璃中引入极性更强的元素会提高玻璃的非线性特性。其中, $\text{Ge}_9\text{Se}_{63.8}\text{Sb}_{17.2}\text{Te}_{10}$ 的理论非线性达到 $4.01 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$, 而且含更重玻璃网络单元 Te 的硫系玻璃具有超宽的透过范围。虽然在玻璃中引入 Se/Te/Sn 等重元素会极大地增加其非线性,但是与其他硫系玻璃相比,它的成玻范围窄、热稳定差、损伤阈值低,这些都给进一步的研究工作带来困难。此外,对玻璃单元中孤电子对、归一化声子能量及平均配位数对硫系玻璃的非线性参数影响进行了系统的分析和总结并归纳出其非线性特性与玻璃材料中的三种关系模型,得出玻

璃的非线性受孤电子对数目、能隙位置及平均配位数影响而且随归一化声子能量的增加均呈现线性递增趋势。最后在对比目前常用的几种非线性测量方法基础上,重点介绍了其中的单光束Z扫描法,因为其装置简单易操作并且能够同时测量 n_2 和 β 而得到广泛应用。

参考文献

- 1 Sun Jie, Nie Qiuhua, Wang Xunsi, *et al.*. Research on thermal and optical properties of novel Ge-Te-Se-Sn far infrared transmitting chalcogenide glasses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(11): 1116003.
孙杰, 聂秋华, 王训四, 等. 新型远红外 Ge-Te-Se-Sn 硫系玻璃的热学与光学性质研究[J]. *光学学报*, 2011, 31(11): 1116003.
- 2 Feng X, Poletti F, Camerlingo A, *et al.*. Dispersion controlled highly nonlinear fibers for all optical processing at telecoms wavelengths[J]. *Optical Fiber Technology*, 2010, 16(6): 378-391.
- 3 Chen Feifei, Dai Shixun, Xu Tiefeng, *et al.*. Research progress in third-order nonlinear properties of nonresonant-type optical glasses[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2007, 29(E01): 5-11.
陈飞飞, 戴世勋, 徐铁锋, 等. 非谐振型光学玻璃的三阶非线性的研究进展[J]. *武汉理工大学学报*, 2007, 29(E01): 5-11.
- 4 Cao Fengzhen, Zhang Peiqing, Dai Shixun, *et al.*. Research progress of high-nonlinearity 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.
- 5 Han Jintao, Zhang Wei, Wei Fengjuan, *et al.*. Investigation of wideband slow light in $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ photonic crystal slab waveguides[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(6): 0606002.
韩金涛, 张巍, 魏凤娟, 等. $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 硫系光子晶体平板波导的宽带慢光特性研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(6): 0606002.
- 6 Wang Xianwang, Zhang wei, Wei Fengjuan, *et al.*. Investigation of structure design and transmission characteristic of GeSbSe photonic crystal waveguides[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(1): 0105001.
王贤旺, 张巍, 魏凤娟, 等. GeSbSe 光子晶体波导结构设计及传输特性研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(1): 0105001.
- 7 Wang Cui, Dai Shixun, Zhang Peiqing, *et al.*. Research progress of infrared supercontinuum generation in Chalcogenide glass fibers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(3): 030001.
汪翠, 戴世勋, 张培晴, 等. 基于硫系玻璃光纤的红外超连续谱的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(3): 030001.
- 8 Cheng Ci, Wang Xunsi, Xu Tiefeng, *et al.*. Research on preparation and optical properties of far infrared Ge-Te-I chalcogenide glasses with high halogen[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, 44(2): 0216002.
程辞, 王训四, 徐铁锋, 等. 远红外 Ge-Te-I 高卤素硫系玻璃的制备及其光学性能的研究[J]. *光子学报*, 2015, 44(2): 0216002.
- 9 Asobe M, Ohara T, Yokohama I, *et al.*. Low power all-optical switching in a nonlinear optical loop mirror using chalcogenide glass fibre[J]. *Electron Lett*, 1996, 32(15): 1396-1397.
- 10 Roy S, Roy C P. Supercontinuum generation in visible to mid-infrared region in square-lattice photonic crystal fiber made from highly nonlinear glasses[J]. *Opt Commun*, 2009, 282(17): 3448-3455.
- 11 Ta'eed V G, Fu L, Pelusi M, *et al.*. Error free all optical wavelength conversion in highly nonlinear As-Se chalcogenide glass fiber[J]. *Opt Express*, 2006, 14(22): 10371-10376.
- 12 Lenz G, Zimmermann J, Katsufuji T, *et al.*. Large Kerr effect in bulk Se-based chalcogenide glasses[J]. *Opt Lett*, 2000, 25(4): 254-256.
- 13 Harbold J M, Ilday F Ö, Wise F W, *et al.*. Highly nonlinear As-S-Se glasses for all-optical switching[J]. *Opt Lett*, 2002, 27(2): 119-121.
- 14 Asobe M, Kanamori T, Kubodera K. Ultrafast all-optical switching using highly nonlinear chalcogenide glass fiber[J]. *Photonics Technology Lett*, 1992, 4(4): 362-365.
- 15 Závětová M, Velický B, Vorlíček V. Index of refraction of the glassy $\text{As}_x\text{Te}_{100-x}$ system[J]. *Solar Energy Materials*, 1982, 8(1): 33-39.
- 16 Ticha H, Tichy L. Semiempirical relation between non-linear susceptibility (refractive index), linear refractive index and optical gap and its application to amorphous chalcogenides[J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2002, 4(2): 381-386.
- 17 Zha C, Wang R, Smith A, *et al.*. Optical properties and structural correlations of GeAsSe chalcogenide glasses[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2007, 18(S1): 389-392.
- 18 Smektala F, Quemard C, Couderc V, *et al.*. Non-linear optical properties of chalcogenide glasses measured by Z-scan[J].

- Journal of Non Crystalline Solids, 2000, 274(1): 232–237.
- 19 Gopinath J T, Soljačić M, Ippen E P, *et al.*. Third order nonlinearities in Ge–As–Se–based glasses for telecommunications applications[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(11): 6931.
- 20 Prasad A, Zha C J, Wang R P, *et al.*. Properties of Ge_xAs_ySe_{1-x-y} glasses for all-optical signal processing[J]. Opt Express, 2008, 16(4): 2804–2815.
- 21 Cherukulappurath S, Guignard M, Marchand M, *et al.*. Linear and nonlinear optical characterization of tellurium based chalcogenide glasses[J]. Opt Commun, 2004, 242(1): 313–319.
- 22 Vigreux B C, Bonhomme C, Pradel A. Te-rich Ge–As–Se–Te bulk glasses and films for future IR-integrated optics[J]. Journal of Non Crystalline Solids, 2007, 353(13): 1388–1391.
- 23 Wang T, Gai X, Wei W, *et al.*. Systematic Z-scan measurements of the third order nonlinearity of chalcogenide glasses[J]. Optical Materials Express, 2014, 4(5): 1011–1022.
- 24 Wu Lihua, Dai Shixun, Zhang Peiqing, *et al.*. Study on damaging characteristic of 10.6 μm CW laser to Ge–Sb–Se Chalcogenide glass[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(7): 0706005.
吴丽华, 戴世勋, 张培晴, 等. 10.6 μm 连续激光对 Ge–Sb–Se 硫系玻璃损伤特性的研究[J]. 中国激光, 2015, 42(7): 0706005.
- 25 Petit L, Carlie N, Chen H, *et al.*. Compositional dependence of the nonlinear refractive index of new germanium-based chalcogenide glasses[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182(10): 2756–2761.
- 26 Olivier M, Tchahame J C, Nèmec P, *et al.*. Structure, nonlinear properties, and photosensitivity of (GeSe₂)_{100-x}(Sb₂Se₃)_x glasses [J]. Optical Materials Express, 2014, 4(3): 525.
- 27 Dai S, Chen F, Xu Y, *et al.*. Mid-infrared optical nonlinearities of chalcogenide glasses in Ge–Sb–Se ternary system[J]. Opt Express, 2015, 23(2): 1300–1307.
- 28 Petit L, Carlie N, Richardson K, *et al.*. Nonlinear optical properties of glasses in the system Ge/Ga–Sb–S/Se[J]. Opt Lett, 2006, 31(10): 1495–1497.
- 29 Sharma N, Sharda S, Katyal S C, *et al.*. Effect of Te on linear and non-linear optical properties of new quaternary Ge–Se–Sb–Te chalcogenide glasses[J]. Electronic Materials Letters, 2014, 10(1): 101–106.
- 30 Agrawal G. Nonlinear Fiber Optics[M]. Boston: Academic Press, 2013: 15–25.
- 31 Sheik B M, Hagan D J, Van S E W. Dispersion and band-gap scaling of the electronic Kerr effect in solids associated with two-photon absorption[J]. Physical Review Letters, 1990, 65(1): 96–99.
- 32 Dinu M. Dispersion of phonon-assisted nonresonant third-order nonlinearities[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 2003, 39(11): 1498–1503.
- 33 Wei W H, Wang R P, Shen X, *et al.*. Correlation between structural and physical properties in Ge–Sb–Se glasses[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(32): 16571–16576.
- 34 Su X, Wang R, Luther D B, *et al.*. The dependence of photosensitivity on composition for thin films of Ge₂As_ySe_{1-x-y} chalcogenide glasses[J]. Applied Physics A, 2013, 113(3): 575–581.
- 35 Xu Yantao, Guo Haitao, Lu Min, *et al.*. Research progress of chalcogenide glasses with large optical nonlinearities[J]. Materials Review, 2010, 24(10): 49–53.
许彦涛, 郭海涛, 陆敏, 等. 高非线性硫系玻璃的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(10): 49–53.
- 36 Olbright G R, Peyghambarian N. Interferometric measurement of the nonlinear index of refraction, n₂, of CdS_xSe_{1-x}-doped glasses[J]. Applied Physics Letters, 1986, 48(18): 1184–1186.
- 37 Adair R, Chase L L, Payne S A. Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing[J]. Journal of the Optical Society of America B, 1987, 4(6): 875–881.
- 38 Williams W E, Soileau M J, Van Stryland E W. Optical switching and n₂ measurements in CS₂[J]. Opt Commun, 1984, 50(4): 256–260.
- 39 Owyong A. Ellipse rotation studies in laser host materials[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1973, 9(11): 1064–1069.
- 40 Kramer M A, Tompkin W R, Boyd R W. Nonlinear-optical interactions in fluorescein-doped boric acid glass[J]. Physical Review A, 1986, 34(3): 2026–2031.
- 41 Shimizu F, Stoicheff B. Study of the duration and birefringence of self-trapped filaments in CS₂[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1969, 5(11): 544–546.
- 42 Fehn T, Vogtmann T, Hübner J, *et al.*. Anisotropy of the nonlinear optical susceptibility χ⁽³⁾ in polydiacetylene single crystals [J]. Applied Physics B, 1994, 59(2): 203–209.

- 43 Chen Y, Nie Q, Xu T, *et al.*. A study of nonlinear optical properties in Bi_2O_3 - WO_3 - TeO_2 glasses[J]. *Journal of Non Crystalline Solids*, 2008, 354(29): 3468-3472.
- 44 Yang Yongxing. Measurement of Third-Order Nonlinear Optical Properties of Chalcogenide Glasses by Z Scan Method[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008: 18-30.
杨永兴. Z扫描方法测量硫系玻璃三阶光学非线性[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008: 18-30.

栏目编辑: 张浩佳